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

独立行政法人日本原子力研究開発機構

本報告書は,経済産業省資源エネルギー庁からの委託事業として,独立 行政法人 日本原子力研究開発機構が実施した平成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」の成果を取りまとめ たものである。

目次

第1章	緒言1-1
1.1	研究目的1-1
1.2	全体概要及び計画1-1
1.2.1	セメント影響評価技術の概念 1-1
1.2.2	全体工程1-2
1.2.3	実施内容1-3
1.3	本年度の実施概要1-4
第2章	個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備 2-1
2.1	セメント変質評価モデルの開発 2-1
2.1.1	目的
2.1.2	平成 24 年度の成果 2-2
2.1.3	セメント系材料の化学反応モデルの開発 2-7
2.1.4	セメント系材料の物質輸送特性評価モデルの開発 2-37
2.1.5	化学反応-物質輸送連成解析への個別モデルの反映 2-51
2.2	緩衝材/岩石変質挙動評価モデル開発 2-60
2.2.1	目的
2.2.2	平成 24 年度の成果 2-60
2.2.3	緩衝材変質挙動評価技術開発 2-61
2.2.4	岩石変質挙動評価技術開発 2-90
2.2.5	化学反応-物質輸送連成解析モデルの構築 2-110
2.3	バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発 2-129
2.3.1	目的
2.3.2	長期力学解析コード MACBECE の改良 2-131
2.3.3	TRU 廃棄物処分施設を対象とした長期力学挙動解析 2-134
2.3.4	セメント系材料を対象とした破壊解析モデルの開発 2-153
2.3.5	緩衝材とセメントの境界層におけるテクスチャーの変化の反映方法の検討. 2-171
2.4	地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学/速度論データの整備 2-177
2.4.1	目的
2.4.2	平成 24 年度の成果 2-177
2.4.3	地球化学計算のための熱力学データの整備 2-177
2.4.4	鉱物の溶解・生成反応速度データの整備 2-202
2.4.5	熱力学データベース/速度論的データセットの妥当性検討 2-219
2.5	放射性同位元素に関するアルカリ性条件での核種移行データの取得
	及びモデル整備
2.5.1	目的

2.5.2	既往文献の調査に基づく課題設定 2-235
2.5.3	高アルカリ水溶液中カルシウム共存下における 4 価金属イオンの
	溶解度測定 2-240
参考文献	(第2章) 2-257
第3章	複合現象評価手法の開発 3-1
3.1	目的3-1
3.2	複合現象評価フレームワークの構築 3-1 3-1
3.2.1	マルチスケールシミュレーション 3-2
3.2.2	連成解析システムに求められる要件 3-3
3.3	連成解析システムの基本設計 3-4
3.3.1	離散的な時間点での連成解析による問題点とその解決方法 3-6
3.3.2	解析コード間における異なる空間離散化での相互の情報授受 3-8
3.4	連成解析システムの作成 3-9
3.4.1	ミドルウェア及びプラグインの開発 3-9
3.4.2	連成解析システムの効率化
3.4.3	連成解析システムの汎用性と柔軟性の確保 3-14
3.5	連成解析システムの試解析 3-15
3.5.1	試解析の目的
3.5.2	多成分反応移動問題についての試解析 (レベル1) 3-16
3. 5. 3	連成解析システムを用いたマルチスケールシミュレーションの試行
	(レベル2) 3-36
3.5.4	現象間やスケール間の整合性の改良(レベル 3)
3.6	今後の課題及び対処方策
3.6.1	連成解析システムの基本設計に対する課題と対処方策 3-64
3.6.2	連成解析システムの試解析結果を踏まえた課題と対処方策 3-65
参考文献	(第3章) 3-67
第4章	性能評価モデル開発
4.1	目的
4.1.1	研究の背景
4.1.2	本章の目的
4.2	ニアフィールドにおける場の状態変遷を反映できる核種移行評価モデルの
	構築
4.3	ニアフィールドにおける環境変遷を考慮した核種移行評価の解析的検討 4-5
4.3.1	3 次元核種移行モデルによる試解析の実施 4-5
4.3.2	3次元核種移行評価の結果を反映した1次元核種移行解析の試行 4-13
4.3.3	ニアフィールドにおける詳細な場の状態変遷を反映できる性能評価システム

	の開発	に向けた課題	•••••	 •••••	 4-16
参考文献	(第4章)		•••••	 •••••	 4-18

第5章	結言	5-1
5.1	平成 25 年度における主な成果	5-1
5.1.1	個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備	5-1
5.1.2	複合現象評価手法開発	5-6
5.1.3	性能評価モデル開発	5-7
5.2	おわりに-事業成果の取りまとめに向けて	5-7
付録-1	フライアッシュの反応特性に関する実験的検討 付	1-1
付録−2	フライアッシュの溶解特性の pH 依存性に関する実験的検討 付	2-1
付録-3	材料の化学的変質に伴う力学物性の変化 付	3-1

付録-4 セメント材料影響評価技術高度化開発における実施内容の海外レビュー ... 付 4-1

図目次

図 1.2.1-1	セメント影響を反映した性能評価の構造	. 1-2
⊠ 2.1.2-1	アルカリ成分の吸着を反映させた水和物溶解沈殿モデルによる pH の	
	解析の結果と実験結果	. 2-3
⊠ 2.1.2-2	Shrinking Core モデルによる HFSC 中フライアッシュの反応率の評価結果	. 2-5
⊠ 2.1.2-3	通水実験により得られた HFSC 硬化体の間隙率と透水係数の関係	. 2-6
⊠ 2. 1. 3−1	バッチ式浸漬実験の方法	. 2-9
⊠ 2.1.3-2	HFSCにおける液相 pH および元素濃度の実験結果と解析結果の比較	2-14
⊠ 2.1.3-3	HFSC-人工海水系の生成鉱物相の解析結果	2-15
⊠ 2.1.3-4	OPC における液相 pH および元素濃度の実験結果と解析結果の比較	2-17
図 2.1.3-5	改良後の水和物溶解沈殿モデルによる液相の解析結果と実験結果(HFSC系)	2-24
⊠ 2.1.3-6	改良後の水和物溶解沈殿モデルによる液相の解析結果と実験結果(OPC系).	2-26
⊠ 2.1.3-7	Shrinking Core モデルにおける粒子の反応の概念図	2-28
図 2.1.3-8	水和反応モデルによる HFSC 中シリカフュームおよびフライアッシュの	
	反応率の評価結果	2-35
⊠ 2.1.3-9	水和反応モデルによる HFSC 水和物相の評価結果	2-36
図 2.1.3-10	水和反応モデルによる HFSC の間隙水の pH および元素濃度の評価結果	2-36
⊠ 2.1.4-1	通水試験装置の概略	2-38
⊠ 2.1.4-2	通水実験に用いた装置の概観	2-39
⊠ 2.1.4-3	積算液固比の変化による透水係数の変化	2-41
⊠ 2.1.4-4	XRD による通水試料の鉱物同定結果	2-41
⊠ 2.1.4-5	通水試料の間隙系分布の測定結果	2-42
⊠ 2.1.4-6	積算液固比による間隙率の変化	2-42
⊠ 2.1.4-7	EPMA による通水前後試料の化学成分濃度の分析結果 (W/C=0.75)	2-43
⊠ 2.1.4-8	HFSC 硬化体の XRD による鉱物同定結果	2-46
図 2.1.4-9	HFSC 硬化体の間隙径分布の分析結果	2-47
図 2.1.4-10	HFSCの間隙率と透水係数の関係	2-49
図 2.1.4-11	HFSC 硬化体と OPC 硬化体の間隙径分布の比較	2-50
⊠ 2.1.4-12	₩/C の変化による HFSC 硬化体の間隙径分布の変化	2-50
図 2.1.5-1	化学反応-物質輸送連成解析の体系	2-52
⊠ 2.1.5-2	積算液固比の変化による通水液元素濃度変化の実験結果と解析結果	2-55
⊠ 2.1.5-3	変質領域の実験結果と解析結果の比較	2-57
図 2.1.5-4	積算液固比の変化による透水係数変化の実験結果と解析結果	2-58
⊠ 2.2.3-1	脱イオン水を用いた生成 K 型スメクタイトの透水係数測定値の時間変化	2-64
⊠ 2.2.3-2	0.3M-KC1 水溶液を用いた精製 K 型スメクタイトの透水係数測定値の時間変化	2-64
⊠ 2.2.3-3	KOH 通水実験後の固相試料の底面間隔測定結果	2-68
⊠ 2.2.3-4	KOH 水溶液通水実験前後における固相試料の AFM 画像	2-69

図 2.2.3-5	KOH 通水実験前後における粒子の(001)方向高さ	2-69
図 2.2.3-6	バッチ式反応実験前後における粒子の(001)方向高さ	2-70
図 2.2.3-7	バッチ式反応実験前後における粒子の底面の長軸及び短軸長さの分布	2-70
図 2.2.3-8	KC1 通水実験開始後 29 日の供試体	2-71
図 2.2.3-9	KC1 通水実験における供試体の変位	2-71
図 2.2.3-10	KC1 通水実験における供試体の X-CT 画像	2-73
⊠ 2.2.3-11	透水係数の経時変化(乾燥密度 0.9 Mg/m³)	2-76
⊠ 2.2.3-12	模擬セメント反応水を用いて高温で変質させた Na 型ベントナイトの透水	
	係数測定值	2-79
⊠ 2.2.3-13	精製Κ型スメクタイトの透水係数測定値と間隙割合の関数(ε3/(1-ε)2)	
	との関係	2-80
⊠ 2.2.3-14	精製 Κ 型スメクタイトの透水係数測定値と間隙割合(ε)との関係	2-80
⊠ 2.2.3-15	圧縮ベントナイトの間隙構造概念図	2-81
図 2.2.3-16	Na 型スメクタイトの透水係数の算出値と実測値の比較	2-86
図 2.2.3-17	Ca 型スメクタイトの透水係数の算出値と実測値の比較	2-86
図 2.2.3-18	Na 型スメクタイトの透水係数実測値の NaN03 水溶液濃度依存性と N を変	
	化させた透水係数算出値の比較	2-87
⊠ 2.2.3-19	Na 型スメクタイトの透水係数実測値の NaN03 水溶液濃度依存性と N を変	
	化させた透水係数算出値の比較	2-88
⊠ 2.2.4-1	通水実験に用いた試料(G1 から G8)	2-93
⊠ 2.2.4-2	通水実験に用いた試料(C1からC4及びM1)	2-94
⊠ 2.2.3-3	合成 CSH ゲル硬化体試料の FESEM-EDS 分析結果(a: C/S = 0.7, b: C/S = 1.5)	
		2-95
⊠ 2.2.4-4	合成 C-S-H ゲル被覆花崗岩試料	2-96
⊠ 2.2.4-5	通水実験装置の概要	2-97
図 2.2.4-6	通水実験装置に組み込んだ通水セル	2-97
⊠ 2.2.4-7	マイケルソン干渉計と自動ステージによる全表面形状測定	2-99
⊠ 2.2.4-8	粗面の高さ存在曲線に対する Spk, Sk, Svk の概念	2-99
⊠ 2.2.4-9	人工亀裂形状の考え方	2-100
⊠ 2.2.4-10	花崗岩試料の透水量係数測定結果	2-102
⊠ 2.2.4-11	合成 C-S-H ゲル硬化体試料の透水量係数測定結果	2-103
⊠ 2.2.4-12	花崗岩試料の表面形状測定とラフネス解析の結果の例	2-104
⊠ 2.2.4-13	レーザー顕微鏡による合成 CSH 硬化体試料の表面形状測定	2-105
⊠ 2.2.4-14	通水測定後の花崗岩試料(G1)の高さ像	2-106
⊠ 2.2.5-1	解析体系	2-113
⊠ 2.2.5-2	ケース1の解析結果	2-114
⊠ 2.2.5-3	ケース2の解析結果	2-116
図 2.2.5-4	ケース3の解析結果	2-117

図 2.2.5-5	ケース4の解析結果	2-118
⊠ 2.2.5-6	トルネミア粘土質岩でみられた二次鉱物の分布	2-120
⊠ 2.2.5-7	解析体系	2-121
⊠ 2.2.5-8	ケース1における鉱物組成	2-126
図 2.2.5-9	ケース1における間隙水組成	2-126
図 2.2.5-10	ケース 2 における鉱物組成(解析開始 15 年後)	2-128
⊠ 2.2.5-11	ケース 2 における間隙水組成	2-128
図 2.3.2-1	改良前後の腐食膨張モデルの概念	2-132
⊠ 2.3.2-2	改良前後の解析フローの比較	2-133
⊠ 2.3.3-1	緩衝材を想定する場合の解析メッシュ	2-135
⊠ 2.3.3-2	解析ステップ	2-136
図 2.3.3-3	変形図(倍率4倍)	2-145
図 2.3.3-4	体積ひずみコンター	2-146
図 2.3.3-5	せん断ひずみコンター	2-147
図 2.3.3-6	ベントナイト系材料の要素状態図	2-148
図 2.3.3-7	セメント系材料の要素状態図	2-149
図 2.3.3-8	ひび割れ幅コンター	2-150
図 2.3.3-9	透水係数(対数) コンター	2-151
⊠ 2.3.3-10	緩衝材の透水係数の変化	2-152
⊠ 2.3.4-1	MACBECE による長期力学解析の解析メッシュ	2-154
⊠ 2.3.4-2	DEM の解析対象として選定した部位	2-155
⊠ 2.3.4-3	MACBECE で計算されたひび割れの進展挙動	2-156
図 2.3.4-4	二種類の連成手法の検討	2-158
図 2.3.4-5	DEM により解析を行う MACBECE の解析要素の決定	2-159
図 2.3.4-6	一軸圧縮試験および一軸引張試験のシミュレーションにおける亀裂分布	2-160
図 2.3.4-7	MACBECEの解析モデルの一要素に対する DEM モデルの作成手順	2-162
図 2.3.4-8	実際のコンクリートの粗骨材粒径を考慮した場合の DEM モデル	2-163
図 2.3.4-9	粒子数(粒子半径分布)の異なる DEM モデルの例	2-164
図 2.3.4-10	ModelA グループにおける亀裂発生分布	2-165
図 2.3.4-11	ModelB グループにおける亀裂発生分布	2-166
図 2.3.4-12	ModelC グループにおける亀裂発生分布	2-166
図 2.3.4-13	応力および亀裂発生数の経時変化	2-167
⊠ 2.3.4-14	異なる粒子数(粒子半径分布)による応力の経時変化	2-168
図 2.3.4-15	連続亀裂の導入による亀裂の連続性の評価の概念	2-170
図 2.3.4-16	ModelA1 における連続亀裂の最大開口幅分布	2-170
⊠ 2.3.5-1	フレーム解析の検討の手順	2-171
⊠ 2.3.5-2	境界条件として入力する変位の最終形状	2-173
⊠ 2.3.5-3	境界条件として入力する内空変位の経時変化	2-174

図 2.3.5-4	軸応力コンター図	2-175
⊠ 2.3.5-5	軸応力分布図	2-176
図 2.4.3-1	TDB の開発手順	2-179
図 2.4.4-1	石英の溶解速度	2-206
図 2.4.4-2	石英の溶解反応における活性化エネルギー	2-206
図 2.4.4-3	曹長石及び灰長石の溶解速度	2-208
図 2.4.4-4	カリ長石の溶解速度	2-209
図 2.4.4-5	白雲母の溶解速度	2-211
図 2.4.4-6	方沸石の溶解速度	2-214
図 2.4.4-7	曹長石の溶解速度のΔGr 依存性	2-218
図 2.4.5-1	TDB に取り込まれた C-S-H ゲルの水和数、モル体積及び密度とそれぞれの	
	測定値との比較	2-220
⊠ 2.4.5-2	GWB を用いた 25℃における C-A-S-H の安定相図	2-221
⊠ 2.4.5-3	THERMODDEM(v107)と JAEA-TDB_2014-βの沸石類の平衡定数	2-222
⊠ 2.4.5-4	異なる石英の飽和度条件における鉱物の安定領域図	2-224
図 2.4.5-5	ケース1の溶液組成と鉱物組成	2-232
⊠ 2.4.5-6	ケース2の溶液組成と鉱物組成	2-233
図 2.4.5-7	ケース3の溶液組成と鉱物組成	2-234
図 2.5.2-1	セメントと接触する地下水の pH 変化	2-235
⊠ 2.5.2-2	本レビューによってデータの信頼性の観点から特に見直しが必要である	
	と思われた元素と被ばく線量評価から見たデータ取得の優先度との関係	2-238
⊠ 2.5.3-1	ジルコニウムの溶解度実験試料の例	2-242
⊠ 2.5.3-2	21 週間後の Ca 溶解度の pH 依存性	2-243
図 2.5.3-3	Ca 溶解度の熱力学計算結果	2-244
図 2.5.3-4	Ca 共存下([Ca] _{ini} = 0.2 M)における Zr 溶解度	2-245
図 2.5.3-5	21 週間後の Zr 溶解度の pH 依存性	2-246
図 2.5.3-6	Zr 溶解度の Ca 濃度依存性(15 週間後)	2-246
図 2.5.3-7	水酸化カルシウム(Ca(OH) ₂ (s)の TG/DTA 曲線	2-247
図 2.5.3-8	水酸化ジルコニウム(Zr(OH) ₄ (s))の TG/DTA 曲線	2-247
図 2.5.3-9	ジルコニウム-カルシウム沈殿固相の TG/DTA 曲線	2-248
図 2.5.3-10	ジルコニウム溶解度([Ca] _{ini} = 0)の熱力学計算比較	2-251
⊠ 2.5.3-11	Ca 共存下([Ca] _{ini} = 0.2 M)における Zr 溶解度の熱力学計算比較	2-252
⊠ 2.5.3-12	ジルコニウム溶解度([Ca] _{ini} = 0.2 M)の熱力学計算比較	2-253
⊠ 2.5.3-13	ジルコニウム溶解度([Ca] _{ini} = 0.3 mM)の熱力学計算比較	2-254
⊠ 2.5.3-14	ジルコニウム溶解度([Ca] _{ini} = 0.03 mM)の熱力学計算比較	2-255
図 3.2.1-1	セメント影響のマルチスケール性概念図	. 3-2
⊠ 3.2.1-2	セメント影響のマルチフィジックス性の例	. 3-3
⊠ 3.2.1-3	化学-輸送-力学連成システム概念図	. 3-4

⊠ 3.3.1-1	連成アプローチにおける時間的挙動の不連続性に係る問題点	3-6
⊠ 3.3.1-2	制御アプリケーションによるタイムステップ計算法	3-8
⊠ 3.4.1-1	処分坑道断面における放射状のモニタラインの生成及び領域区分の概念	3-10
図 3.4.1-2	割れ目に対応する1次元連続体モデルの生成	3-11
図 3.4.1-3	割れ目に対応する準2次元の二重空隙媒体モデルの生成	3-12
⊠ 3.4.1-4	放射状モニタライン間の空間的内挿・補間において異なるスキームを	
	適用する領域の分割	3-13
図 3.4.1-5 彡	ズミー関数を用いて内挿・補間を行ったテストケースの結果	3-13
⊠ 3.5.2-1	施設変遷の状態設定	3-17
⊠ 3.5.2-2	処分坑道周辺の地下水流の概念図	3-17
⊠ 3.5.2-3	注目する局所スケールでの多成分移動問題	3-18
⊠ 3.5.2-4	健全部の解析に用いる1次元反応輸送モデル	3-19
⊠ 3.5.2-5	ひび割れ近傍の解析に用いる二重空隙媒体モデル	3-19
⊠ 3.5.2-6	拡散場のベントナイト・コンクリート共存系の解析に用いる1次元モデル	3-20
⊠ 3.5.2-7	地下水水質を FRHP とした場合の健全部のコンクリート	3-27
⊠ 3.5.2-8	ケース 0-4(地下水水質 FRHP、割れ目開口幅 0.3mm、割れ目内地下水流速	
	100m/y) における pH 分布の時間変化	3-29
⊠ 3.5.2-9	地下水水質 FRHP、割れ目開口幅 0.3mm、割れ目内流速 100m/y のコンクリ	
	ート (0-4) における鉱物組成の変遷	3-30
⊠ 3.5.2-10	流速による pH 変遷挙動の変化	3-33
⊠ 3.5.2-11	Case 1(坑道支保外側が地下水水質 FRHP で濃度一定境界の場合)の間隙	
	水中 pH 分布の時間変化	3-34
⊠ 3.5.2-12	Case 1(坑道支保外側が地下水水質 FRHP で濃度一定境界の場合)の鉱物	
	分布の時間変化	3-34
図 3.5.2-13	ベントナイト-コンクリート共存系において坑道支保外側が地下水水質	
	FRHP で濃度一定境界の場合	3-35
⊠ 3.5.3-1	グループ 3/4 の坑道形状	3-36
⊠ 3.5.3-2	MACBECE によるグループ 3/4 についての力学解析結果	3-38
⊠ 3.5.3-3	グループ 3/4 についてのレベル 2 試解析における連携ルール	3-39
⊠ 3.5.3-4	グループ 3/4 についてのレベル2連成解析結果(6000年)	3-40
⊠ 3.5.3-5	グループ 3/4 についてのレベル2連成解析結果(8000年)	3-41
⊠ 3.5.3-6	グループ 3/4 についてのレベル2連成解析結果(8950年)	3-41
図 3.5.3-7	レベル2におけるマルチスケールの出力情報	3-42
図 3.5.3-8	繰り返し計算の回数と坑道の引張破壊時期の関係(グループ 3/4 レベル 2)	3-43
図 3.5.3-9	化学解析から力学解析へのフィードバックの有無による解析結果(割れ目	
	開口幅及び平均 Ca 溶脱率分布)の比較	3-43
図 3.5.3-10	グループ 1/2 の坑道形状	3-44
図 3.5.3-11	施設変形	3-46

⊠ 3.5.3-12	グループ 1/2 についてのレベル 2 試解析における連携ルール	3-46
⊠ 3.5.3-13	モニタラインに沿った QPAC の局所スケール解析結果の例	3-48
⊠ 3.5.3-14	内挿・補間によって得られたマクロスケールの結果 (Na 型モンモリロナ	
	イトの割合)	3-49
図 3.5.3-15	内挿・補間によって得られたマクロスケールの結果(Ca 成分溶脱率)	3-50
図 3.5.3-16	内挿・補間によって得られたマクロスケールの結果(スメクタイト部分	
	密度)	3-51
図 3.5.3-17	連成の有無による解析結果(施設変形及びせん断ひずみ)の比較	3-52
図 3.5.4-1	5m 下流側の坑道断面における連成解析結果(6,000 年後)	3-53
図 3.5.4-2	5m 下流側の坑道断面における連成解析結果(8,000年後)	3-54
図 3.5.4-3	5m 下流側の坑道断面における連成解析結果(10,000年後)	3-54
図 3.5.4-4	5m 下流側の坑道断面における連成解析結果(引張破壊時点(10,800年後)).	3-55
図 3.5.4-5	10m 下流側の坑道断面における連成解析結果(6,000 年後)	3-55
図 3.5.4-6	10m 下流側の坑道断面における連成解析結果(8,000 年後)	3-56
図 3.5.4-7	10m 下流側の坑道断面における連成解析結果(10,000 年後)	3-56
図 3.5.4-8	10m 下流側の坑道断面における連成解析結果(12,000 年後)	3-57
図 3.5.4-9	10m 下流側の坑道断面における連成解析結果(計算発散時点(13,450 年後)).	3-57
図 3.5.4-10	収斂計算の回数と坑道の引張破壊開始時期の関係(グループ 3/4 レベル 3).	3-59
⊠ 3.5.4-11	劣化が顕著となり始めた時点での Ca 溶脱率分布の比較	3-59
図 3.5.4-12	テストケースの解析体系及び境界条件	3-60
図 3.5.4-13	強連成の高解像度での化学解析結果	3-60
図 3.5.4-14	内挿方法に応じたモニタラインの配置	3-61
⊠ 3.5.4-15	内挿方法に応じた力学解析結果(1 万年後の変形量)の比較	3-61
⊠ 3.5.4-16	内挿方法に応じた力学解析比較(時間に対する最大変位量の変化)	3-62
図 3.5.4-17	内挿方法に応じた力学解析結果(1 万年後の応力分布)の比較	3-62
図 3.5.4-18	溶存ケイ酸濃度分布の時間変化	3-63
図 3.5.4-19	手法③における誤差要因の概念	3-63
図 3.6.1-1	前処理系における化学勾配に応じた可変グリッドの概念	3-64
図 3.6.2-1	割れ目内の pH 分布時間変化	3-66
⊠ 3.6.2-2	割れ目内の鉱物分布時間変化	3-66
図 3.6.2-3	割れ目直近メッシュ内の鉱物分布時間変化	3-66
図 4.1.1-1	第2次TRUレポートにおける核種移行モデルの概念	. 4-2
図 4.2-1 二	-アフィールド環境変遷を考慮した核種移行解析モデルの構造	. 4-4
図 4.3.1-1	3次元解析体系の全体像	. 4-6
図 4.3.1-2	3次元解析モデルにおける坑道の断面	. 4-6
図 4.3.1-3	3次元水理解析の有限要素分割の例	. 4-9
図 4.3.1-4	3次元核種移行解析により求められた粒子の軌跡と対数速度分布	4-11
図 4.3.1-5	核種移行率の時間依存性	4-12

図 4.3.2-1	3次元核種移行解析と1次元核種移行解析による人工バリア出口における	
	核種移行率の比較	4-14
⊠ 4.3.2-2	1 次元核種移行評価モデルの概念	4-15
図 4.3.2-3	人工バリア出口の核種移行率のフィッティング結果	4-15

表目次

表 1.2.2-1	セメント材料影響評価技術高度化開発の全体工程	1-3
表 2.1.3-1	HFSC 硬化体および OPC 硬化体の作製に用いた材料の化学組成	2-8
表 2.1.3-2	フライアッシュの鉱物組成	2-8
表 2.1.3-3	浸漬実験に用いた硬化体	2-8
表 2.1.3-4	浸漬実験に用いた HFSC 硬化体のシリカフューム及びフライアッシュ反応率	2-8
表 2.1.3-5	浸漬実験の水準	2-9
表 2.1.3-6	浸漬実験に用いた人工海水の化学成分	2-9
表 2.1.3-7	HFSCの初期水和物量を求める際に用いた反応に寄与する化学成分 2	2-10
表 2.1.3-8	解析に使用した水和物溶解沈殿モデル 2	2-11
表 2.1.3-9	C-S-Hの吸着サイト数及び比表面積の設定値 2	2-12
表 2.1.3-10	改良後の水和物溶解沈殿モデル 2	2-19
表 2.1.3-11	アルカリ成分の吸着平衡定数の設定値 2	2-21
表 2.1.3-12	Atkinson モデルから導いた C-S-Hの log K 値 2	2-22
表 2.1.3-13	フライアッシュおよびシリカフュームの水和反応モデルにおける	
	各定数値の設定2	2-31
表 2.1.3-14	初期状態として与えた HFSC の水和物組成と水和反応解析における鉱物の設定 2	2-33
表 2.1.4-1	HFSC 硬化体に用いた材料 2	2-37
表 2.1.4-2	通水実験における透水係数変化の測定結果 2	2-40
表 2.1.4-3	実験に用いた HFSC 硬化体の水準 2	2-44
表 2.1.4-4	HFSC 硬化体の結合水量の分析結果 2	2-46
表 2.1.4-5	HFSC 硬化体の間隙率および透水係数の測定結果 2	2-47
表 2.1.5-1	化学反応-物質輸送連成解析における初期水和物量の設定 2	2-53
表 2.2.3-1	精製 K 型スメクタイトの透水係数測定条件 2	2-62
表 2.2.3-2	精製 K 型スメクタイトの透水係数測定結果 2	2-64
表 2.2.3-3	通水式変質実験条件(低乾燥密度条件) 2	2-66
表 2.2.3-4	浸出陽イオン量の測定結果(通水液:0.3M-KC1水溶液) 2	2-67
表 2.2.3-5	浸出陽イオン量の測定結果(通水液:KOH水溶液) 2	2-67
表 2.2.3-6	通水式変質実験条件(高乾燥密度条件)2	2-74
表 2.2.3-7	スメクタイトスタックの積層数 2	2-83
表 2.2.3-8	スメクタイトスタックの積層数 2	2-72
表 2.2.4-1	実験条件 2	2-91
表 2.2.4-2	合成 C-S-H ゲル硬化体試料の調合 2	2-94
表 2.2.4-3	表面形状測定によって求められたラフネス係数 2-	-107
表 2.2.4-4	ラフネス係数と透水量係数のスピアマン検定結果 2-	-109
表 2.2.5-1	平成 23 年度に実施した圧縮 Na 型スメクタイトの通水実験条件 2-	-110
表 2.2.5-2	解析ケース 2-	-113

表 2.2.5-3	トルネミア粘土質岩とコンクリートの接触事例でみられた鉱物変化	2-121
表 2.2.5-4	拡散係数の設定値	2-122
表 2.2.5-5	鉱物の設定値	2-123
表 2.2.5-6	15℃における初期間隙水の設定値	2-124
表 2.2.5-7	モンモリロナイトのイオン交換選択係数の設定値	2-124
表 2.3.3-1	解析ステップ番号と人工バリアのモデル化の対応関係	2-137
表 2.3.3-2	化学的変遷指標	2-138
表 2.3.3-3	ベントナイト系材料の仕様	2-139
表 2.3.3-4	セメント系材料の仕様	2-139
表 2.3.3-5	緩衝材の解析用物性値(弾性体)	2-139
表 2.3.3-6	緩衝材の解析用物性値(弾粘塑性体)	2-140
表 2.3.3-7	セメント系材料の解析用物性値(非線形弾性体、ひび割れ考慮)	2-141
表 2.3.3-8	セメント系材料の解析用物性値(非線形弾性体、ひび割れ及び Ca 溶出考慮)	2-142
表 2.3.3-9	金属部材(腐食膨張要素)の腐食速度、弾性係数、ポアソン比、	
	最大体積ひずみ	2-143
表 2.3.3-10	岩盤の解析用物性値(非線形粘弾性体)	2-143
表 2.3.4-1	決定された入力パラメータおよびキャリブレーションの結果	2-161
表 2.3.4-2	DEM 解析ケース	2-164
表 2.3.5-1	トラス要素の物性値	2-172
表 2.4.3-1	JAEA-TDB_2014-β に収録されたセメント鉱物の化学量論と熱力学特性	2-182
表 2.4.3-2	JAEA-TDB_2014-β に収録された C-S-H ゲルの化学量論、logK 値及びモル体積	2-186
表 2.4.3-3	JAEA-TDB_2014-β に収録された粘土鉱物の化学量論と熱力学特性	2-187
表 2.4.3-4	JAEA-TDB_2014-β に収録された沸石類の化学量論と熱力学特性	2-189
表 2.4.3-5	JAEA-TDB_2014-β に収録された造岩鉱物の化学量論と熱力学特性	2-191
表 2.4.3-6	JAEA-TDB_2014-β に収録された造岩鉱物データの化学量論、各温度での	
	logK 値、モル体積	2-195
表 2.4.3-7	JAEA-TDB_2014- eta に収録された液相種(H $_2$ O を含む)の化学量論と	
	HKF 式の係数	2-196
表 2.4.3-8	JAEA-TDB_2014-β に収録された液相種の化学量論、各温度での logK 値	2-200
表 2.4.3-9	JAEA-TDB_2014-β に収録された気体の熱力学特性	2-201
表 2.4.5-1	マカーリンにおける地下水測定値の概要	2-225
表 2.4.5-2	ケース1の実験条件	2-226
表 2.4.5-3	ケース2及び3の実験条件	2-226
表 2.4.5-4	花崗岩の組成	2-227
表 2.4.5-5	BET 比表面積測定結果	2-227
表 2.4.5-6	花崗岩の鉱物組成設定値	2-227
表 2.4.5-7	各ケースの初期溶液組成	2-228
表 2.4.5-8	解析で用いられた鉱物の比表面積	2-228

表 2.5.2-1	三原(2006)の溶解度設定値に対する懸念事項と対処方法案	2-237
表 2.5.2-2	三原(2006)の収着分配係数設定値に対する懸念事項と対処方法案	2-238
表 2.5.2-3	Ca-M(III/IV)-OH 錯体の平衡定数の報告値	2-239
表 2.5.2-4	Ca-M(III/IV)-OH 錯体の寄与を調べるためのジルコニウム、トリウムおよび	
	アメリシウムの予備的熱力学計算結果	2-240
表 2.5.3-1	ジルコニウムの加水分解および錯生成反応の熱力学データ	2-249
表 3.5.2-1	ベントナイト・コンクリート共存系の解析モデルにおけるメッシュのサイズ.	3-20
表 3.5.2-2	緩衝材の仕様	3-21
表 3.5.2-3	ベントナイトの鉱物組成	3-21
表 3.5.2-4	緩衝材初期鉱物組成	3-21
表 3.5.2-5	モンモリロナイトのイオン交換選択係数	3-21
表 3.5.2-6	OPC の化学成分	3-22
表 3.5.2-7	OPC の初期水和物量	3-22
表 3.5.2-8	地下水の組成	3-22
表 3.5.2-9	緩衝材の初期間隙水組成	3-23
表 3.5.2-10	コンクリートの初期間隙水組成(セメントが OPC の場合)	3-23
表 3.5.2-11	セメント系材料の溶解・変質に伴う初期水和物と二次鉱物	3-24
表 3.5.2-12	緩衝材の溶解・変質に伴い生成する二次鉱物	3-24
表 3.5.2-13	コンクリート及びベントナイト中の実効拡散係数	3-25
表 3.5.2-14	初期の間隙割合及び実効拡散係数	3-25
表 3.5.2-15	移流場のコンクリートの解析のための解析ケース	3-26
表 3.5.2-16	拡散場のベントナイトとコンクリートの共存系解析のための解析ケース	3-26
表 3.5.3-1	各モニタラインにおける構成要素の厚さ	3-47
表 4.3.1-1	3次元定常水理解析の計算条件	. 4-8
表 4.3.1-2	I-129 の初期インベントリー・半減期・溶解度	4-10
表 4.3.1-3	3次元核種移行解析の計算条件	4-10
表 4.3.2-1	1 次元核種移行解析の計算条件	4-13

第1章 緒言

1.1 研究目的

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

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

1.2 全体概要及び計画

1.2.1 セメント影響評価技術の概念

本事業では、セメント系材料がニアフィールドのバリア性能に与える影響を評価し、そ の性能変化を反映した核種移行解析ができるシステムの開発を行う。このような一連の性 能評価は図 1.2.1-1 に示すようなヒエラルキー構造を持つと考えられる。ヒエラルキーの 底辺を成すのは個別現象の評価であり、それぞれの現象に応じた個別現象評価モデルが準 備され、評価に用いられる。しかし地層処分システムへのセメント影響現象には複数のバ リア材料に跨るマルチフィジックス性のフィードバックループが内在しており、このフィ ードバックループが顕在化する場合には、バリアシステムは、バリア材同士及び個別現象 同士が互いに影響を与え合いながら変化していく非線形のシステムとなる。このような場 合には、個別のバリアの個別現象評価の結果を集めてもシステム全体の挙動を知ることは できない。このような状況に対処するためには、フィードバックループを適切に表現でき るように個別現象モデル群を連成させ、評価を行う必要がある。このような評価は、図 1.2.1-1 に示すヒエラルキーピラミッドの中層を構成するものであり、複合現象評価と呼 ぶ。フィードバックループが内在するシステムの挙動を記述した方程式は非線形となるた め、通常、解析的に解くことはできない。このため複合現象評価においては複数の個別現 象モデルを連成させた非線型方程式群を数値解析により求解することになる。この複合現 象評価により得られる情報は、核種移行の場の時空間的変化である。この情報を基に時空 間的に変化する場での核種移行解析を行い TRU 廃棄物の地層処分システムの性能を評価す ることになる。しかし、複合現象評価の結果与えられる核種移行の場の時空間的変化の情 報を適切に反映して核種移行評価を行うためには、従来の様式化された1次元の核種移行 解析コードでは不十分であり、より時空間的分解能を高めた核種移行解析コードが必要と なる。また、これらの解析を実施するためには、図1.2.1-1の左側に記載したような、そ れぞれの階層の評価に用いられるデータ・パラメータ群が必要とされる。



図 1.2.1-1 セメント影響を反映した性能評価の構造

1.2.2 全体工程

本研究は、上記の評価に必要とされる評価技術(評価手法及び評価システム(評価モデル 及びデータベース))の確立を目指し、平成23年度から4ヵ年の予定で実施する。その全体 工程を表1.2.2-1に示す。

事業項目	平成23年度	平成24年度	平成25年度	平成26年度	備考		
1. 個別要素評価モデル開発/基盤的データ 整備	個別モデ	レ開発 /基盤的 ラ	ータ整備	補完的モデル改良 データ取得	•		
①評価モデル・データの体系化手法の開発	調査·計画策定	進	捗に応じて見直し				
②セメント変質評価モデルの開発	<u>データ</u>	₽₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩)			
③ 緩衝材/岩石変質挙動評価モデル開発	- モデル	開発・パラメータの	定式化				
④バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発			Í	補完的なモデル改 良・データ取得及			
⑤地球化学元素に関するアルカリ条件で の熱力学/速度論データの整備	溶存化学種及 整備/鉱物の溶 ◀	び鉱物に関する熱 解・沈殿反応速度	カ学データの データの整備	びデータベース化			
⑥放射性同位元素に関するアルカリ条件での 核種移行特性データ取得及びモデル整備	放射性核種 データ(錯体	の移行現象に関す 形成・溶解沈殿・4	るモデル・ Z着等)の整備				
2. 複合現象評価手法開発	評価:	フレーム・ツール・ノ	『ラメータ整備	_ 連成・補完的 モデル改良			
①連成解析ツール開発	計算ツール開き メータの定式化	発・現象の因果関係 ・フレーム構築・個	に基づくパラ 別モデル実装 🕶	連成・補完的モデル改 良・プロトタイプ完成			
3.性能評価モデル開発		評価システムの	フレーム構築	評価システムのプ ロトタイプ作成			
①評価システム構築		複合現象語 価システム	価を反映した評 のフレーム構築	✓試解析・システム改良 プロトタイプ完成			
4.情報収集及び委員会設置・運営	委員会		委員会		適宜関連機関 と情報交換		

表 1.2.2-1 セメント材料影響評価技術高度化開発の全体工程

NUMO、原環センター、JAEA合同ワークショップによるレヴュー

表1.2.2-1 に示すように、「1.⑥放射性同位元素に関するアルカリ性条件での核種移行 特性データ取得及びモデル整備」以外の「1.個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備」 に含まれる事業項目を平成23年度から平成25年度までの3ヵ年で実施する計画である。 1.⑥については平成25年度に実施する。「2.複合現象評価手法開発」及び「3.性能評価モ デル開発」は、「1.個別現象評価モデル開発/基盤的データ整備」の成果を踏まえつつ、相 互に連携させて実施する必要があるため、後半の平成25年度から平成26年度の2ヵ年で 実施する。

1.2.3 実施内容

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

1.3 本年度の実施概要

(1) 個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備

①評価モデル・データの体系化手法の開発

平成 23 年度に策定した、セメント影響に係る個別要素評価モデル開発及び基盤的デー タ整備についての課題に対する対処方策及びこれらモデル・データの体系化方策に関して、 研究の進捗により改訂の必要が生じた場合には、これを実施する。

②セメント変質評価モデルの開発

・セメント系材料の化学反応モデルの開発

化学反応モデルのうち、水和物溶解沈殿モデルについては、平成24年度までに得られた 低アルカリ性セメントの人工海水系バッチ式浸漬実験の結果を活用し、人工海水系にも適 用可能な低アルカリ性セメントの水和物溶解沈殿モデルを検討する。水和反応モデルにつ いては、平成24年度までに得られた低アルカリ性セメント硬化体の水和反応分析の結果等 に基づいて、低アルカリ性セメントの化学反応-物質輸送連成解析における水和反応モデ ルを作成する。

・セメント系材料の物質輸送特性評価モデルの開発

低アルカリ性セメントの化学的特性と物質輸送特性の関係定式化を目的に、通水試験等 により低アルカリ性セメントの間隙率や物質輸送特性に関するデータを取得する。これら のデータ等に基づき、低アルカリ性セメントの間隙構造と物質輸送特性との関係を表す評 価モデルを構築する。

③緩衝材/岩石変質挙動評価モデル開発

緩衝材や岩石の変質挙動について、平成24年度までに検討された鉱物の溶解・生成に 関する地球化学モデル及び変質に伴う物質輸送特性変化の評価式を組み込んだ化学反応-物質輸送連成解析モデルを構築する。また、この化学反応-物質輸送連成解析モデルを用い て、緩衝材/岩石の変質実験事例等を対象とした解析を実施し、化学反応-物質輸送連成解 析モデルの妥当性を確認するとともに課題を抽出する。さらに、化学反応-物質輸送連成解 析モデル作成及び妥当性検討に必要となる補完的実験データ(鉱物組成の変化、間隙や亀 裂の物理的形状変化など)を取得する。

④バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発

平成 24 年度までに実施した力学挙動解析コードによる金属部材の腐食膨張とセメント 系材料のひび割れを考慮した長期力学挙動評価結果から抽出された課題の解決に向けたコ ードの改良を実施する。また、以上の改良を行った上で、平成 24 年度と同様の金属部材の 腐食膨張を考慮した処分施設の長期力学解析をパラメータの設定を見直して実施し、化学 反応-物質輸送-力学挙動の連成解析に向けたさらなる課題抽出を行う。 さらに、セメント系材料のひび割れの評価方法について、個別要素法による破壊力学評 価モデルの開発と力学挙動解析コードへの適用性を検討する。

⑤地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学/速度論データの整備

平成 24 年度までに検討・整理された造岩鉱物、人工バリア構成鉱物(セメント鉱物、 ベントナイト含有鉱物)、アルカリ変質に関する二次鉱物(粘土鉱物類、沸石類、長石類等) 等に関する地球化学熱力学データ/速度論的データに基づき、化学反応-物質輸送連成解析 モデルに組み込めるデータセットを整備する。また、これを用いて実験事例のシミュレー ション等を行い、データセットの妥当性の検討と課題の抽出を行う。

⑥放射性元素に関するアルカリ条件での核種移行データ取得及びモデル整備

セメントが放射性核種の移行挙動に与える影響因子として、高濃度の水酸化カルシウム が存在することによる高 pH 条件、高カルシウム濃度、あるいは高 pH 条件での鉱物の溶 解による高シリコン濃度が考えられる。これらの影響因子は、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ることから、溶解度等の核種移行データの取得を行 う。

(2) 複合現象評価手法開発

本事業では、上記において開発するモデル群を基本的な構成要素としつつ、これらのモ デルに関する今後の改良版や国内外における関連分野の研究グループの使用している他の モデルも適宜取り込んで解析を行うことが可能な、柔軟性のあるフレームワークを持つ複 合現象評価手法を開発する。また、開発してプロトタイプを本事業で別途開発しているモ デル群に適用することによって解析システムを構築し、試解析を行うこととする。なお、 この試解析を通じて、各分野の既存モデルとの連携に必要なプラグインの要件について整 理するとともに、他のモデルにも適用可能なより汎用性と柔軟性のあるシステムの開発に 向けた課題を整理する。

(3) 性能評価モデル開発

ニアフィールド環境変遷問題に対して複合現象評価手法を適用することにより予測さ れる人工バリアや岩盤の割れ・変形とこれらに伴う水理・物質輸送特性の変化、及び化学 的変質に伴う核種移行特性への影響(分配係数の変化)等を総合的に考慮することの可能 な性能評価モデルを開発する。また、これに加えて、人工バリアシステムとその直近の岩 盤から成る坑道スケールにおける割れや変形等に伴い新たに生ずる不均質性に対して、3 次元パーティクルトラッキング法を複数の時間断面について適用することにより、これに 対応した水理・物質輸送特性の変化を考慮した核種移行場を想定する手法の開発を行う。

(4) 情報収集及び委員会の設置・運営

本事業の実施に当たり、国内外の関係機関や大学等との間で情報交換等を実施し、関連 技術等についての最新情報を入手するとともに、成果の普及に努める。また、外部の専門 家・有識者等で構成される委員会を設置し、研究計画、実施方法、結果の評価等に関する 審議・検討を行い、成果報告書を取りまとめる。

第2章 個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備

2.1 セメント変質評価モデルの開発

2.1.1 目的

再処理工場や MOX 燃料加工工場から発生する TRU 廃棄物の地層処分施設には、充填材や 構造材などにセメント系材料が使用されることが想定される。この処分施設に用いられる セメント系材料は、長期的にセメント水和物が地下水に溶解するとともに、二次鉱物が沈 殿することによって変質する。また、セメント系材料から溶出したアルカリ成分や水酸化 物イオンが、周辺の緩衝材・岩石の鉱物組成や間隙水組成に影響を及ぼす可能性がある。 こうした化学的場の状態の変化が廃棄体領域や緩衝材、周辺岩盤における核種の移行挙動 に影響を及ぼす可能性があることから、TRU 廃棄物の核種移行評価の信頼性を向上させる ためには、セメント系材料について、それ自体の長期的な変質や間隙水組成の変化を評価 するための技術開発が必要である。

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

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

化学反応-物質輸送連成解析により HFSC の変質評価を可能とするためには、初期のセメ ント系材料の組成である「初期水和物組成」の設定を含め、鉱物の溶解・生成による鉱物 組成の変化や間隙水組成の変化を化学平衡計算で求めるための「①水和物溶解沈殿モデル」 が必要となる。また、HFSC の長期的な水和の進行に伴う水和物組成の変化を反映させるた めの「②水和反応モデル」、鉱物変化や間隙率変化に伴う物質の移行速度の変化を解析に反 映させるために必要な「③間隙構造と透水係数の関係評価モデル」および「④間隙構造と 拡散係数の関係評価モデル」が必要となる。このうち、④については、既往の研究(三原 ほか、2009)にて検討がなされており、間隙率と見かけの拡散係数についての関係評価式 が示されている。したがって、HFSC の変質評価を可能なものとするためには、①~③のモ デルの構築を進めていくことが必要である。

以上を踏まえ、本節では主に HFSC を対象として、変質評価モデルの構築に必要な実験デ ータの取得や現象の理解を行うとともに、それらの結果を活用し上記①~③の各個別モデ ルの構築を図っていくこととした。

2.1.2 平成 24 年度の成果

(1) セメント系材料の化学反応モデルの開発

1) 低アルカリ性セメントの水和物溶解沈殿モデルの開発

これまで日本原子力研究開発機構(以下、原子力機構)では、低アルカリ性セメント(HFSC) の水和物溶解沈殿モデルの開発に関する取り組みとして、HFSCの低アルカリ性発現機構の 解明とそれを反映した水和物溶解沈殿モデルの検討を行ってきた(亀井ほか、2012;日本 原子力研究開発機構、2011;日本原子力研究開発機構、2012)。従来、HFSCの接触液のpH が OPC に比べて低くなる理由については、HFSC では OPC とは異なり、硬化体中に水酸化物 イオンの供給源である Ca(OH)₂が存在しないためと説明されてきた(電気事業連合会・核 燃料サイクル開発機構、2005b)。しかしながら、既往のバッチ式浸漬実験の結果(亀井ほ か、2012)から、アルカリ成分の溶解が接触液のpH に対して支配的となる Region I の領 域においても、HFSC の接触液はより低い pH を示すことが確認され、この点の解明が望ま れた。

こうした背景のもと、平成23年度にはPHREEQCによる解析により、特にHFSCのRegion Iにおける低アルカリ性の発現機構について検討を行った。その結果、HFSCはOPCに比べ てカルシウムサルフォアルミネート水和物の生成量が少なく、余剰したSO4²⁻が液相中に存 在し、これがNa⁺やK⁺、Ca²⁺などの陽イオンのカウンターイオンとして作用するものと推察 された。これにより、硬化体中にRegion I 接触液中のOH⁻濃度(pH)が低くなることも、 HFSCの低アルカリ化の主たる機構であるものと推察された。

この推察に基づけば、HFSCの Region I 領域における接触液の低アルカリ化は、主に液 相中への S0₄²⁻の溶解によるものであり、仮に硬化体中に S0₃が存在しないケースでは、OPC と同様に OH⁻が陽イオンのカウンターイオンとなり、pH は OPC と同様に高い値を示すと考 えられた。そこで、この解析による推察を検証するため、S0₃ 含有量の多寡を変化させた S0₃低含有/含有 HFSC のイオン交換水へのバッチ式浸漬実験を行った。また、既往の水和物 溶解沈殿モデル(亀井ほか、2012)により、同実験を模擬した解析を行った。その結果、 S0₃低含有 HFSC の実験結果では、前記の推定と同様に pH の増大がみられ、先に述べた S0₄²⁻ の溶解析出挙動が低アルカリ性の発現機構として寄与していることが示された。しかしな がら、この S0₄²⁻の溶解析出挙動のみでは HFSC の低アルカリ化を完全には説明することが できず、更にアルカリ成分の吸着も寄与している可能性が示唆された。

そこで、平成24年度はアルカリ成分(Na、K)の吸着モデルを作成し、これを水和物溶 解沈殿モデルに組み込んだ。アルカリ成分の吸着モデルでは、C-S-H のシラノール基(∋

2 - 2

SiOH)を吸着サイトとした表面錯体モデルを用い、また C-S-H のシラノール基サイト密度 および比表面積については既往の知見を元に Ca/Si 比の関数として与えた。

このアルカリ成分の吸着を反映した水和物溶解沈殿モデルにより、SO₃低含有/含有 HFSC のバッチ式浸漬実験の解析を行った(図 2.1.2-1)。その結果、吸着モデルを反映すること により解析結果は実験結果を再現するようになり、HFSC の低アルカリ性発現機構にはアル カリ成分の吸着も寄与していることが示された。以上の結果より、特に Region I における HFSC の低アルカリ性発現機構は、従来からの知見である Ca(OH)₂が存在せず、かつ Ca/Si 比の低い難溶性の C-S-H が生成すること(植田ほか、2008)に加え、SO₄²⁻の溶解析出挙動 とアルカリ成分の吸着にも起因していることが示された。また、同時にアルカリ成分の吸 着を反映させた水和物溶解沈殿モデルを構築した。

今後は、HFSC-イオン交換水系を対象として構築したアルカリ成分の吸着を反映した水和 物溶解沈殿モデルについて、更に広範な地下水組成やセメント種にも適用すべく、人工海 水系や OPC 系への適用性を確認することが課題として挙げられた。





(実 HFSC は、市販の研究用普通セメントを用いた HFSC)

2) 低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発

HFSC は多量のフライアッシュを含み、これらが水和した際には、少なくとも数年~数十年の時間スケールの範囲では完全に水和するまでには至らず、一部が未水和の状態で残存する。この未水和のフライアッシュは、長期的に反応が進行することが考えられることから、化学反応-物質輸送連成解析における HFSC の変質評価に際しては、長期にわたるフライアッシュの水和を含め、HFSC の水和反応をどのように扱うかを検討しておく必要がある。

これまで原子力機構では、HFSC 中のフライアッシュについて、材齢5年までの反応率変 化に関する実験データを取得してきた(亀井ほか、2012;日本原子力研究開発機構、2011; 日本原子力研究開発機構、2012)。その結果、水セメント質量比(以下、W/C)^(※)=0.5 お よび1.2のHFSC424硬化体(OPC:シリカフューム:フライアッシュの質量混合割合が40: 20:40のHFSC)、W/C=1.2のHFSC226硬化体では、いずれも材齢182日前後にかけて、反 応率にしてそれぞれ0.1、0.1~0.18、0.05~0.1前後まで反応が進行し、それ以降は反応 の進行が非常に緩慢になることが示された。

平成24年度には、セメントの水和反応モデルのひとつとして提案されているShrinking Coreモデル(友澤、1974。後述の式(2.1.3-13)参照)を用いて、実験で得られたHFSC中 フライアッシュの水和の進行を評価することで、同モデルのフライアッシュへの適用性を 検討した。同モデルの変動可能なパラメータを変化させることにより、フライアッシュの 水和の進行を評価した結果(図2.1.2-2(a))、反応率の評価結果は実験結果に比べて、水 和後の早い段階では低く、その段階を過ぎると次第に大きく評価する傾向が認められた。 そして長期にわたっては、更に乖離が大きくなるものと推測され、Shrinking Coreモデル をHFSC中フライアッシュの水和反応評価に適用するためには、更にフライアッシュ特有の 水和反応機構を新たなパラメータとして組み入れるなどの検討が必要であると考えられた。

HFSC 中のフライアッシュの反応は、例えば、水和反応の進行に伴う間隙水 pH の低下な どにより、次第に水和反応速度が減衰していく可能性も考えられる。そこで、既往の Shrinking Core モデルに対し、経時的に反応速度係数が低下していく現象を付加するため、 仮想的に反応速度の減衰項をモデル中に与え、HFSC 中フライアッシュの水和反応の進行を 評価した(図 2.1.2-2(b))。その結果、モデルによる評価結果は実際の反応を再現する方 向に向かい、このような HFSC 中フライアッシュに特有の現象をモデルとして組み入れるこ とで、フライアッシュの水和の進行をより適切に再現できる可能性があることが示された。

今後は、HFSC におけるフライアッシュの水和反応機構を考慮し、それを Shrinking Core モデルに付加することなどによって、HFSC 中フライアッシュの水和反応モデルを構築する ことが課題として挙げられた。

^(**) HFSC については、OPC、シリカフューム及びフライアッシュの部分をセメント(C)とみなした。



(a) Shrinking Core モデルによる HFSC424(W/C=0.5)
 中フライアッシュの反応率の評価結果

(b) 反応速度の減衰項を仮想的に設定した モデルによる評価結果

図 2.1.2-2 Shrinking Core モデルによる HFSC 中フライアッシュの反応率の評価結果 (日本原子力研究開発機構、2013)

(2) セメント硬化体の変質に伴う物質輸送特性データの取得

化学反応-物質輸送連成解析では、変質に伴う物質輸送特性の変化を反映しながら解析 を実施するため、間隙構造などに基づいて透水係数を与えるための評価式が必要となる。 これまで、OPC については、例えば安田ら(2002)や三原ら(2003)が、モルタルやセメ ントペーストの間隙率と透水係数の関係を評価し、これらを基に第2次TRUレポートでは 間隙率と透水係数の関係評価式が示された(図2.1.2-3)。

一方、これまで原子力機構では、W/C=1.2の HFSC424 硬化体についてイオン交換水や人 工海水を通水する実験を行い、通水による間隙率や透水係数の変化に関するデータを取得 している(亀井ほか、2010、2011)。しかし、この検討では、比較的通水が容易な W/C が 1.2 と高い硬化体のみについてデータを取得している。実際の処分場では、これより W/C の低い HFSC が用いられると想定されることから(松田ほか、2008)、今後は W/C や間隙率 の低いより現実的な条件に近い硬化体についても、間隙率や透水係数のデータを取得して いくことが必要と考えられた。また、これまでに得られた実験結果から、幅広い W/C や間 隙率の範囲を対象に、間隙構造と透水係数の関係評価式を構築していくことが必要と考え られた。

以上の背景のもと、平成24年度は、W/C=0.5、0.6、0.75のHFSC硬化体についてイオン 交換水を用いた通水実験を行い、積算液固比が10 dm³/kg程度までの範囲において、通水 過程における硬化体特性や透水係数変化に関するデータを取得した。また、このW/Cおよ び積算液固比の範囲において、間隙率と透水係数の関係を評価した(図2.1.2-3)。その結 果、HFSCでは0PCに比べて同一間隙率における透水係数が2~3桁程度低いことが示され た。また、これは0PCに比べてHFSCのほうが、間隙が微細であることに起因している可能 性が高いことが示された。 今後は、更に積算液固比の高い範囲のデータを取得するとともに、これまでに得られた 実験結果も活用した上で、HFSCにおける間隙率と透水係数の関係を評価することが課題と して挙げられた。また、これら関係に基づいて、化学反応-物質輸送連成解析に適用する ための HFSC の透水係数評価式を提示することが課題として挙げられた。



図 2.1.2-3 通水試験により得られた HFSC 硬化体の間隙率と透水係数の関係 (日本原子力研究開発機構、2013)

2.1.3 セメント系材料の化学反応モデルの開発

(1) セメント系材料の水和物溶解沈殿モデルの開発

2.1.2 (1) 1) 項で示した通り、HFSCの水和物溶解沈殿モデルをより広範な地下水組成 やセメント種に対応したモデルとして適用していくためには、人工海水系や OPC 系への適 用性を確認しておくことが必要である。そこで本年度は、平成 24 年度に取得したバッチ式 浸漬実験のデータを用い、これまで HFSC-イオン交換水系を対象に構築したアルカリ成分 の吸着を反映した水和物溶解沈殿モデル及びアルカリ吸着モデルについて、人工海水系や OPC 系への適用性を検討した。また、この検討結果に基づき、これまでの水和物溶解沈殿 モデルにおいて更に改良の必要が認められた点について改良を行った。さらに、改良した 水和物溶解沈殿モデルや、後述の 2.4 節にて開発した熱力学データベースを反映させた解 析を行い、再度 HFSC および OPC 系バッチ式浸漬実験の結果と比較を行うことで、本年度ま でに作成したモデルの適用性を評価した。

1) H24 年度に開発した水和物溶解沈殿モデルの人工海水系および OPC 系への適用性評価

(a) 検証用バッチ式浸漬実験の概略

実験データには、平成23年度および24年度に実施したHFSC硬化体、0PC硬化体のイオン交換水及び人工海水へのバッチ式浸漬実験の結果を用いた。なお、HFSC-イオン交換水系については、平成23年度に行った実HFSCの実験結果を用いた。以下、バッチ式浸漬実験の概略を示す。

硬化体の作製には、表 2.1.3-1 に示す化学組成の OPC (セメント協会製研究用普通ポル トランドセメント)、シリカフューム (エルケム社製マイクロシリカ 940-U)、フライアッ シュ (中部電力(株)碧南火力発電所産)を用いた。また、フライアッシュの鉱物組成は表 2.1.3-2 の通りであった。

浸漬実験に用いた硬化体を表 2.1.3-3 に示す。硬化体には、水セメント質量比(W/C) = 0.5の 0PC 硬化体、及び 0PC、シリカフューム、フライアッシュの質量混合割合を 40:20:40 とし W/C を 0.5 とした HFSC424 硬化体を用いた。0PC 硬化体、HFSC 硬化体は、いずれも 20℃ で 6 ヶ月間封かん養生して作製した。作製した硬化体の Ca(0H)₂含有量を別途測定したと ころ、0PC が 21.1%、HFSC が 0%であった。また、HFSC 硬化体中のシリカフューム及びフラ イアッシュの反応率は、表 2.1.3-4 に示す通りであり、それぞれ 76.4%及び 10.4% であった。

	ig.loss	SiO_2	$A1_{2}0_{3}$	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	Ca0	MgO	SO_3	Na ₂ 0	K ₂ 0
OPC	0.73	21.57	5.30	2.76	64.30	1.95	1.95	0.26	0.46
シリカフューム	2.31	92.80	0.69	1.43	0.44	0.77	<0.01	0.24	1.23
フライアッシュ(※)	3.00	55.9	26.3	4. 75	4.34	0.92	0.21	0.63	0.69

表 2.1.3-1 HFSC 硬化体および OPC 硬化体の作製に用いた材料の化学組成 (単位:wt%)

表 2.1.3-2 フライアッシュの鉱物組成 (単位:wt%)

ガラス相	クオーツ	ムライト	マグネタイト	ig.loss
74.50	7.56	16.20	—	1.74

表 2.1.3-3 浸漬実験に用いた硬化体

No.	硬化体名	OPC:SF:FA 質量混合割合(※)	水セメント比 (W/C)	養生温度 及び期間
1	HFSC硬化体	40 : 20 : 40	0.5	·養生温度:20℃
2	OPC硬化体	100 : 0 : 0	0.5	・養生期間:6ヶ月

(※) OPC:SF:FA=普通セメント:シリカフューム:フライアッシュ

表 2.1.3-4 浸漬実験に用いた HFSC 硬化体のシリカフューム及びフライアッシュ反応率

	硬化体	シリカフューム 反応率(%)	フライアッシュ 反応率(%)	ポゾラン反応率 (%)
J	HFSC 硬化体	76.4	10.4	32.4

バッチ式浸漬実験の水準を表 2.1.3-5 に、方法の概略を図 2.1.3-1 に示す。浸漬実験に は、鋼鉢と乳鉢を用いて目開き90μmのふるいを全通するように粉砕した硬化体を用いた。 浸漬実験では硬化体を、それぞれ液固比=2、5、10、30、100、300、1000 dm³/kg の条件 でイオン交換水及び人工海水(八洲薬品(株)社製アクアマリン。化学成分は表2.1.3-6の 通り)に4週間浸漬した。浸漬期間中は、できるだけ浸漬溶液が均一になるように、1~5 日に1回の頻度で容器を手で振とうした。浸漬は、浸漬溶液と大気との接触を防ぐためア ルゴンガス雰囲気に調整したグローブボックス内で行った。浸漬温度は20℃とした。

浸漬後の試料は、pHの測定を行った後、0.45 µmのメンブランフィルターを用いて吸引ろ 過し、液相を採取した。その後、得られた液相について、誘導結合プラズマ発光分光分析 装置 (ICP-AES) によりCa、Si、A1、Mg、Na、K濃度の測定を行った。

NT		词法必法	浸漬条件			
No.	硬化14	没 俱俗被	液固比(dm ³ /kg)	期間	温度	
1	山下らの西仏体	イオン交換水				
2	HF3U 硬化14	人工海水	2, 5, 10, 30, 100,	4 週间 (化学平衡に 達するまで)	20°C	
3	ODC 再化休	イオン交換水	300, 1000		20 C	
4	UPU 100 114	人工海水				

表 2.1.3-5 浸漬実験の水準



図 2.1.3-1 バッチ式浸漬実験の方法

表 2.1.3-6 浸漬実験に用いた人工海水の化学成分

	化合物濃度	元素	濃度	
化合物	濃度(mg/dm ³)	濃度(mol/dm³)	イオン種	濃度(mo1/dm³)
NaC1	24530	4.20 $\times 10^{-1}$	Na	4.80 $\times 10^{-1}$
KC1	695	9.32×10 ⁻³	К	1.02×10^{-2}
$MgC1_2 \cdot 6H_2O$	10400	5. 12×10^{-2}	Са	1.05×10^{-2}
$CaCl_2$	1160	1.05×10^{-2}	Mg	5. 12×10^{-2}
$SrCl_2$	25	1.6×10^{-4}	C1	5. 52×10^{-1}
${ m NaHCO}_3$	201	2.39×10 ⁻³	С	2.39 $\times 10^{-3}$
KBr	101	8.5 $\times 10^{-4}$	S	2.88 $\times 10^{-2}$
H_3BO_3	27	4.4 $\times 10^{-4}$	В	4. 4×10^{-4}
NaF	3	7. 1×10^{-5}	F	7.1 × 10 ⁻⁵
Na_2SO_4	4090	2.88×10^{-2}	Br	8.5 $\times 10^{-4}$
		Sr	1.6×10^{-4}	

(b) 水和物溶解沈殿モデルと解析の方法

a) 解析に用いた水和物溶解沈殿モデル

水和物溶解沈殿モデルには、平成24年度までに構築したアルカリ成分の吸着を反映した 水和物溶解沈殿モデルを用いた。その概略を以下に示す。

OPC 硬化体の初期水和物量は、表 2.1.3-1 に示す OPC の化学組成をもとに、既往の報告 (増田ほか、2008)に従って化学量論的に求めた。HFSC 硬化体の初期水和物量は、構成材 料である OPC、シリカフューム及びフライアッシュの化学組成をもとに、化学量論的に求 める方法を用いた。計算では、HFSC 硬化体中のシリカフューム及びフライアッシュについ ては、既往の報告(亀井ほか、2008)で得られた反応率の分析結果を踏まえ、それぞれ 80 wt%及び 10 wt%が水和するものとした。また、未水和のシリカフューム及びフライアッシ ュについては、HFSC 硬化体中にそのまま残存するものとし、後の化学平衡計算においては 反応しない鉱物として扱うこととした。

初期水和物量の算定では、実験で用いた材料の化学組成として、表 2.1.3-1 に示す OPC、 シリカフュームおよびフライアッシュの化学組成を用いた。これら材料の化学組成を元に、 それぞれの材料の混合率を乗じるとともに、シリカフュームとフライアッシュについては 更に水和反応率を乗じ、それらを加算することにより、反応に寄与する化学成分を求めた。 その結果得られた反応に寄与する化学成分は表 2.1.3-7 の通りとなった。なお、既報(亀 井ほか、2011)におけるフライアッシュの反応性に関する検討では、アルカリ性溶液との 反応によりフライアッシュ中のガラス相は反応するが、結晶鉱物相であるクオーツ、ムラ イトはほとんど反応しないことが示されている。このように鉱物間による反応性の違いは あるものの、ここでは、フライアッシュに含まれる全ての化学成分がフライアッシュの反 応率に応じて調和的に反応に寄与する成分として作用するものとした。

ig.loss	SiO_2	$A1_{2}0_{3}$	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	Ca0	MgO	SO_3	Na_20	K_2O	Total
0.78	25.71	3.28	1.52	25.96	0.94	0.79	0.17	0.41	59.56

表 2.1.3-7 HFSCの初期水和物量を求める際に用いた反応に寄与する化学成分(単位:wt%)

HFSC硬化体の初期水和物組成は、表 2.1.3-7 に示した反応に寄与する化学成分をもとに、 既往の検討(日本原子力研究開発機構、2013)で示している手順に従って化学量論的に算 出した。

以上より求めた OPC 硬化体および HFSC 硬化体の初期水和物組成を表 2.1.3-8 に示す。また、本表には解析における二次鉱物の設定についても併せて示す。解析では、水和物溶解 沈殿モデルとして、これら鉱物の設定を用いた。

如曲水 和 枷	水和物量(mo	1/kg-硬化体)	一 yhe 会te Hen
初朔小和初	HFSC	OPC	
$Ca(OH)_2$	—	2.810	 初期水和物 3.3.1(1,1) 4.5.1(1,0)
C-S-H(1.8)	—	5.220	• $C-S-H(0, 1) \sim C-S-H(1, 8)$ • C_4AH_{13}
C-S-H(1.0)	3.634	—	• C ₄ AH ₁₉
C-S-H(0.9)	0.3649	—	・フリーテル氏温 ・C ₂ ASH ₈ (ゲーレナイト水和物)
モノサルフェート	0.09295	—	• C ₃ ASH ₄
エトリンガイト	—	0.06559	・ローモンタイト ・カオリナイト
C ₃ AH ₆ (ハイト゛ロカ゛ーネット)	-	0.1401	・パイロフィライト
ブルーサイト	0.2202	0.3909	・セビオフィト ・ハイドロタルサイト
NaOH	0.05105	0.06778	・カルサイト
КОН	0.08186	0.07891	・アナルサイム

表 2.1.3-8 解析に使用した水和物溶解沈殿モデル

b) アルカリ吸着モデル

前項の鉱物の設定に加え、解析には平成24年度にHFSC-イオン交換水系を対象に構築し たアルカリ成分の吸着モデルを組み入れた。以下にその概略を示す。アルカリ成分の吸着 は、セメント硬化体中の主要水和物であるC-S-Hに対して起こるものとした。また、アル カリ成分の吸着は、C-S-Hの結晶端のシラノール基(∋SiOH)をアルカリ成分の吸着サイ トとした表面錯体モデル(Dzombak et al., 1990)により設定した。

吸着に伴うシラノール基の酸解離反応式、アルカリ成分との吸着反応式は、既往の文献 (Terrisse et al., 2001;細川ほか、2006)に基づき以下の式の通り与えた。このうち式 (2.1.3-1)に示す反応の吸着平衡定数の対数値 log K_{SiOH}には、既往の知見(Terrisse et al., 2001)をもとに-12.3を与えた。また式(2.1.3-2)、(2.1.3-3)の反応の平衡定数対数値 log K_{Na}、log K_Kについては、平成 24 年度の検討において SO₃ 低含有 HFSC の実験結果をフィッ ティングすることによって決定した値 (log K_{Na}=1.1、log K_K=1.9)を与えた。

\ni SiOH \Leftrightarrow	\ni SiO ⁻ + H ⁺	$\log K_{SiOH} = -12.3$	(2.1.3-1)
∋Si0 ⁻ +	$Na^+ \Leftrightarrow \exists SiONa$	log $K_{Na} = 1.1$	(2.1.3-2)
∋Si0- +	$K^{\scriptscriptstyle +} \Leftrightarrow \exists {\tt SiOK}$	$\log K_{\rm K} = 1.9$	(2.1.3-3)

C-S-H のシラノール基のサイト密度には、Dolado et al. (2008)によって示される Ca/Si 比とシラノール基サイト密度の関係を元に、これを直線近似することによって作成した式 (2.1.3-4)を用いた。 $A = -0.3102 \cdot [C-S-H \mathcal{O} Ca/Si \texttt{k}] + 0.6866 \qquad (2.1.3-4)$

ここで、A:吸着サイト密度 [Si-OH/Si] (mol/mol)

また、C-S-H の比表面積については、佐々木ら(2007)が中村ら(1999)や Beudom et al. (1990)の結果も参照して示した Ca/Si 比と比表面積の関係を元に、これを直線近似する ことによって作成した式(2.1.3-5)を用いた。

$$S = -66.758 \cdot [C-S-H \mathcal{O} C_{a}/Si \mathbb{H}] + 132.58 \qquad (2.1.3-5)$$

ここで、S:比表面積 (m²/g)

以上のモデルに従い、各 Ca/Si 比の C-S-H の吸着サイト数と比表面積を表 2.1.3-9 の通り設定した。

会亡 <i>世</i> 加	組成式	分子量	比表面積(※)		吸着サイト数(※)			
¥945 177		(g/mol)	(m^2/g)	$(m^2/mo1)$	(mol/mol)			
C-S-H(1.8)	CaSi _{0.556} 0 _{2.112} •1.047H ₂ 0	108.35	12.4	1345	0.0713			
C-S-H(1.7)	CaSi _{0.588} 0 _{2.176} •1.049H ₂ 0	110.30	19.1	2106	0.0936			
C-S-H(1.6)	CaSi _{0.625} 0 _{2.250} •1.053H ₂ 0	112.60	25.8	2900	0.119			
C-S-H(1.5)	CaSi _{0.667} 0 _{2.334} •1.056H ₂ 0	115.18	32.4	3737	0.148			
C-S-H(1.4)	CaSi _{0.714} 0 _{2.428} •1.060H ₂ 0	118.07	39.1	4618	0.180			
С-S-H(1.3)	CaSi _{0.769} 0 _{2.538} •1.065H ₂ 0	121.47	45.8	5562	0.218			
C-S-H(1.2)	CaSi _{0.833} 0 _{2.666} •1.070H ₂ 0	125.40	52.5	6579	0.262			
C-S-H(1.1)	CaSi _{0.909} 0 _{2.818} •1.076H ₂ 0	130.08	59.1	7694	0.314			
C-S-H(1.0)	CaSiO _{3.000} •1.084H ₂ O	135.69	65.8	8931	0.376			
C-S-H(0.9)	CaSi _{1.111} 0 _{3.222} •1.093H ₂ 0	142.52	72.5	10331	0.453			
С-S-Н(0.83)	Ca _{0.833} SiO _{2.833} •0.917H ₂ O	123.32	77.0	9492	0.428			
C-S-H(0.8)	Ca _{0.8} SiO _{2.8} •0.881H ₂ O	120.82	79.2	9564	0.438			
C-S-H(0.7)	Ca _{0.7} SiO _{2.7} •0.771H ₂ O	113.23	85.8	9721	0.469			
C-S-H(0.6)	Ca _{0.6} SiO _{2.6} •0.661H ₂ O	105.64	92.5	9773	0.500			
C-S-H(0.5)	Ca _{0.5} SiO _{2.5} •0.550H ₂ O	98.03	99.2	9725	0.532			
C-S-H(0.4)	Ca _{0.4} SiO _{2.4} •0.440H ₂ O	90.44	105.9	9576	0.563			
C-S-H(0.3)	Ca _{0.3} SiO _{2.3} •0.330H ₂ O	84.61	112.6	9523	0.594			
C-S-H(0.2)	Ca _{0.2} SiO _{2.2} •0.220H ₂ O	78.78	119.2	9393	0.625			
C-S-H(0.1)	Ca _{0.1} SiO _{2.1} •0.110H ₂ O	72.95	125.9	9185	0.656			

表 2.1.3-9 C-S-Hの吸着サイト数及び比表面積の設定値

※ 比表面積、吸着サイト数は、本表に示す組成の C-S-H 1mol に対する値

c) 地球化学計算コードによる解析

上記の水和物溶解沈殿モデルを用いて、地球化学計算コード「PHREEQC」(Parkhurst et al., 1999) により、2.1.3 (1) 1) (a) 項に示した HFSC/OPC 硬化体のイオン交換水/人工海 水系バッチ式浸漬実験の解析を行った。

ここでの解析における熱力学データベースには、「JNC-TDB.TRU」(Arthur et al., 2005) を用いた。C-S-H の熱力学データには、Atkinson モデル(Atkinson et al., 1987)に基づ き、「JNC-TDB.TRU」の端成分(Ca(OH)₂、Tobermorite及び SiO₂(am))の標準生成自由エネ ルギーを用いて算定した値(加藤ほか、2004)を用いた。

(c) 評価結果

a) HFSC-人工海水系への適用性評価結果

HFSC における液相の pH および各元素濃度について、実験結果と解析結果を比較した結 果を図 2.1.3-2 に示す。図中の実験結果は全て平成 24 年度までに取得されたデータ(日本 原子力研究開発機構、2013)である。イオン交換水系については、pH の解析結果は液固比 2 dm³/kg から 1000 dm³/kg の範囲において、実験結果と同様に 11.1 から 11.6 の範囲で変 化するという結果が得られ、実験結果の再現性は良好であった。液相の元素濃度について も、解析結果は実験結果と比較して、少なくとも 1 桁以内の乖離の範囲内にあり、アルカ リ成分の吸着を反映した水和物溶解沈殿モデルによる解析結果は、実験結果を良好に再現 することが示された。

一方、人工海水系では、実験結果は液固比 2 から 100 dm³/kg にかけて pH は徐々に低下 し、その後液固比 100 dm³/kg 以上ではほとんど変化が無くなった。一方、解析結果は、液 固比 100 dm³/kg までは pH が 10.7~11.2 に維持され、その後液固比が 80 dm³/kg になると pH は 9.1 まで急激に低下した。これは、図 2.1.3-3 の固相鉱物相の解析結果に示されるよ うに、液固比 100 dm³/kg までは C-S-H が存在しており、液相中の pH はこの C-S-H によっ て決まっていたのに対し、液固比 100 dm³/kg 以上では C-S-H が消失しその結果 pH は急激 に低下したためと考えられる。解析結果は、特に液固比 10 から 100 dm³/kg 程度にかけて pH が徐々に低下する挙動を忠実には再現できておらず、この点について更なるモデル改良 の余地があることが確認された。また、Si 濃度についても特に液固比が 100 dm³/kg 以上 の高い範囲において、実験結果と解析結果の乖離が大きくなる傾向があり、この点に更な る改善の余地があることも確認された。

一方、Ca、Mg 濃度については、解析結果は実験結果を再現しており、特に液固比 100 dm³/kg 以上の範囲で認められた Mg 濃度の上昇も再現されていた。Na、K 濃度についても、人工海 水系の解析結果は実験結果を適切に再現できており、アルカリ成分の吸着モデル自体は HFSC-人工海水系にも対応しうるものであることが示された。

pHの変化について、解析結果と実験結果の間に乖離がみられた理由については、今後更なる検討を行う必要がある。







図 2.1.3-3 HFSC-人工海水系の生成鉱物相の解析結果

b) OPC 系への適用性評価結果

OPCにおける液相 pH および元素濃度の実験結果と解析結果を図 2.1.3-4 に示す。pH については、イオン交換水系の実験結果では、2 dm³/kg のときに 12.8 となり、その後液固比の増大に従い pH は緩やかに低下した。これに対し、解析結果は液固比 10 dm³/kg 程度以上の範囲では、pH の変化を再現したが、液固比が 10 dm³/kg 以下の範囲では、実験結果に比べて低くなっていることが確認された。

人工海水系では、実験結果は液固比2 dm³/kg のときに pH が 13.0 となり、その後 pH は 液固比が 30 dm³/kg にかけて緩やかに低下した後、液固比 300 dm³/kg にかけて大きく低下 した。これに対し、解析結果は、液固比 30 dm³/kg 程度以上の範囲では pH の変化を再現し たが、それよりも液固比が低い範囲では、実験結果に比べて低く、実験結果との乖離が生 じていることが確認された。

Ca 濃度については、実験結果はイオン交換水系、人工海水系ともに、液固比 2 dm³/kg から 100 dm³/kg 前後の範囲にかけて増大した後、その後液固比の増大とともに低下した。 これに対し、解析結果は、イオン交換水系、人工海水系ともに液固比が数 10dm³/kg よりも 大きい範囲では、実験結果を適切に再現できたが、それ以下の範囲では、実験結果に比べ て大きく、再現が得られていない結果となった。

Na および K 濃度の結果を見ると、イオン交換水系、人工海水系ともに、液固比が 10dm³/kg 程度よりも低い範囲において、解析結果は実験結果を低く見積もっていることがわかる。 これは、2.1.3 (1)1)(b)り項にて設定したアルカリ吸着モデルは HFSC を対象に構築し たものであるが、実際の OPC におけるアルカリ成分の吸着は HFSC に比べて少ないものであ
り、このアルカリ成分の吸着モデルは OPC に対しては吸着量を過大に見積もるものとなっ ているためと考えられた。解析における液相のアルカリ成分濃度が実験結果を再現するよ うに増大する場合には、そのカウンターイオンとして OH-濃度も増大し、pH が増大する方 向に向かう可能性もある。

以上より、前述の pH、および Ca 濃度において、特に低液固比領域で解析結果が実験結 果を再現しなかったのは、アルカリ成分の吸着が OPC 系では適切に再現できていないため であり、HFSC を対象に構築した現行のアルカリ吸着モデルは、OPC 系にはそのままの形で は適用できず、更なる改良を行うことが必要であると考えられた。



(A1、Mg 濃度については、検出限界以下の実験結果を含むため、y 軸を正規スケールとした)

2) 水和物溶解沈殿モデルの適用性拡大に関する検討

(a) 水和物溶解沈殿モデルの改良

a) HFSC の初期水和物組成の算定方法の改良

これまで用いてきた HFSC の初期水和物の設定では、SO₃はモノサルフェートとして、ま た MgO はブルーサイトとして配分していた。しかしながら、図 2.1.3-3 に示される通り、 初期水和物としてはモノサルフェート、ブルーサイトを設定しているものの、PHREEQC に よる平衡計算の結果ではこれら鉱物の生成は検出されず、モノサルフェートおよびブルー サイトは理論上、直ちにエトリンガイトやハイドロタルサイトに変化する。そこで、これ まで初期水和物量の算定において設定してきたモノサルフェートおよびブルーサイトを、 PHREEQC による解析結果とも整合するように、エトリンガイトとハイドロタルサイトに修 正した。この点を踏まえ、初期水和物組成の算定方法を下記の通り修正した。

〔HFSC の初期水和物組成の算定方法〕

- ① 初期水和物としては、C-S-H、エトリンガイト、ハイドロタルサイト、NaOH、KOH を想 定する。Ca(OH),は、実際の硬化体の分析結果に基づき生成しないものとする。
- ② SO₃の全量をエトリンガイトとして配分する。
- ③ Mg0の全量を、ハイドロタルサイトとして配分する。
- ④ HFSC 硬化体の反応に寄与する Ca0 量及び Al₂0₃量(表 2.1.3-7)から、エトリンガイト およびハイドロタルサイトとして消費された Ca0 量及び Al₂0₃量を差し引く。
- ⑤ Si02 量及び残りの Ca0 量に対し、これら両成分が完全に消費されるような2 種類の連続 した Ca/Si 比を持つ C-S-H を設定する。なお、今回解析を行った HFSC 硬化体では、Ca/Si 比 1.1 及び 1.0 の C-S-H が生成するものと算定された。
- ⑤ ④にて得られた残りのAl₂0₃量からC-S-Hに取り込まれるAl₂0₃量を式(2.1.3-6)(Honda et al., 2009)に従って差し引く。その後、Al₂0₃が更に余剰するようであれば、残りのAl₂0₃をAl(OH)₃(ギブサイト)として配分する。

 $A1_20_3$ をエトリンガイトおよびハイドロタルサイトとして配分した後、式(2.1.3-6) から求まる C-S-H に取り込まれる $A1_20_3$ 量が残りの $A1_20_3$ 量より多く見積もられる場合 には、残りの $A1_20_3$ の全量が C-S-H に取り込まれる量となり、 $A1_20_3$ はこの過程で完全に 消費されるものとする。その際、 $A1(OH)_3$ は生成しないものとし、また平衡計算上も $A1(OH)_3$ は鉱物として設定しないこととする。なお、今回解析を行った HFSC 硬化体で は、 $A1(OH)_3$ の設定は必要ないものと算定された。

⑥ Na₂0、K₂0は、それぞれ NaOH、KOH として配分する。

C-S-H に取り込まれる Al 量の算定式 (Honda et al., 2009):

[A1/Ca モル比] = 0.2723 × [Si/Ca モル比] - 0.0692 (2.1.3-6)

各材料の化学成分や、それを元に求めた反応に寄与する化学成分は 2.1.3 (1) 1) (a) ~(b) 項と同一とし、上記の算定方法により求めた HFSC 硬化体の初期水和物組成を表 2.1.3-10 に示す。本表には、解析における二次鉱物の設定についても併せて記載した。また、次項で示す通り、解析における熱力学データベースを、本年度新たに開発したデータベースへと移行したことから、新規熱力学データベースにおける鉱物名も併せて記載した。 以降の解析では、改良後の水和物溶解沈殿モデルとして、これら鉱物の設定を用いた。

	A1.47 Fr	新規熱力学データ	水和物量(mo	1/kg-硬化体)	
	鉱物名	ベースでの鉱物名	HFSC	OPC	
	Ca (0H) ₂	Portlandite	—	3.412	
初	C-S-H(1.7)	—	—	4.914	
	C-S-H(1.1)	—	1.589	—	
期	C-S-H(1.0)	—	2.569	—	
水	エトリンガイト	Ettringite-Al	0.03079	0.06536	
和	C ₃ AH ₆	Katoite-Al	—	0.03227	
物	ハイドロタルサイト	Hydrotalcite-Al	0.05470	0.09740	
	NaOH	—	0.05073	0.06755	
	КОН	—	0.08134	0.07864	
	初期水和物	—		/	
	$C-S-H(0.1) \sim C-S-H(1.8)$	—			
	モノサルフェート	Monosulfate-Al	/		
	C_4AH_{13}	C4AH13	C4AH13		
	C_4AH_{19}	C4AH19			
	C_2ASH_8	Stratlingite-Al			
	C_3ASH_4	Katoite-AlSi080			
_	フリーデル氏塩	Friedel_Salt-Al			
次	ブルーサイト	Brucite]	/	
鉱	ローモンタイト	Laumontite	1 /		
物	カオリナイト	Kaolinite] /		
	パイロフィライト	Pyrophyllite			
	セピオライト	Sepiolite] /		
	カルサイト	Calcite			
	カルシウムアルミネートモノカーボネート	Monocarbonate-Al	7 /		
	カルシウムアルミネートヘミカーボネート	Hemicarbonate-Al			
	二水セッコウ	Gypsum			
	アナルサイム	Analcime-I	γ		

表 2.1.3-10 改良後の水和物溶解沈殿モデル

b) OPC の初期水和物組成算定方法の改良

従来の OPC における初期水和物の設定(電気事業連合会,核燃料サイクル開発機構、2005:増田ほか、2008)では、MgO は、HFSC と同様にブルーサイトとして配分するものとしている。しかしながら、図 2.1.3-3 に示される通り PHREEQC による平衡計算の結果では、ブルーサイトの存在は検出されず、ハイドロタルサイトに変化する。そこで、OPC についても HFSC と同様に、化学成分の MgO はハイドロタルサイトとして配分することとした。また、それ以外の他の初期水和物種の設定や初期水和物量の算定方法については、既往の報告(増田ほか、2008、Honda et al., 2009)の通りとした。この修正後の算定方法に従って算出された OPC の初期水和物組成は、表 2.1.3-10 の通りとなった。

c) 吸着モデルの改良

HFSC のみを対象として構築した現行のアルカリ成分の吸着モデルでは、Na の吸着平衡定 数対数値である log K_{Na}を一定値としている。また、シラノール基のサイト密度や比表面 積を、Ca/Si 比の関数として与えている(Ca/Si 比が高くなるほど吸着量は小さくなる)。 しかしながら、2.1.3 (1) 1) (c) b)項で示されたように、このモデルでは、OPC におけ るアルカリ成分の吸着量を過大に見積もるものとなっていた。そこで、アルカリ成分の吸 着平衡定数も Ca/Si 比によって変化すると考えて、以下に示す通りモデルの改良を行った。

Na の吸着平衡対数値については、まず昨年度の HFSC における検討で得られた log K_{Na} の値 (-1.1) を、HFSC 中に最も多く存在する (表 2.1.3-10) Ca/Si 比の C-S-H(1.0)の log K_{Na}値として与えることとした。また、OPC における Na 濃度の実験結果(図 2.1.3-4(f)) をフィッティングすることにより、OPC における log K_{Na}値 (-0.70) を導出し、これを OPC 中に最も多く存在する C-S-H(1.7)の log K_{Na} 値として与えることとした。これら、Ca/Si 比における log K_{Na} 値を基にして、一次関数(式(2.1.3-11)) で内外挿することにより、 各 Ca/Si 比における log K_{Na} 値を与えることとした。

log K_K値についても、log K_{Na}値と同様に、まず C-S-H(1.0)に対しては HFSC の検討で得 られた-1.9を与えるとともに、C-S-H(1.7)には図 2.1.3-4(g)をフィッティングすることに よって得た-0.7を与えた。その後、これらの値を元に一次関数(式(2.1.3-12))で内外挿 することにより各 Ca/Si 比における log K_K値を与えた。その結果得られた、各 Ca/Si 比の C-S-H に対するアルカリ成分の吸着平衡定数の設定値を表 2.1.3-11に示す。log K_{Na}、log K_K とも Ca/Si 比の低下に従って、その値は増大するものとなった。

また、これまで開発を行った吸着モデルは、シラノール基の酸解離反応式とアルカリ成 分(Na、K)の吸着反応のみが考慮されているが、アルカリ成分のみならず、Ca も C-S-H のシラノール基に吸着することが既往の文献(H. V. Terrisse, 2001)で示されている。 そこで、この既往の知見に従って、シラノール基(∋SiOH)へのCaの吸着反応についても 式(2.1.3-8)の通り与えるものとした。

なお本年度は、Na および K の吸着平衡対数値(log K_{Na}、log K_K)については、 Ca/Si

比=1.0 および 1.7 の値のみから一次関数を与え、これにより各 Ca/Si 比の吸着平衡定数 の対数値を与えたが、今後は更に広範囲の Ca/Si 比の吸着平衡定数を考慮した上で、各 Ca/Si 比の吸着平衡定数を与えることも検討する必要がある。また、既往の実験結果など に基づいて、今回設定した値の適切性を確認することも課題として挙げられる。

\exists SiOH \Leftrightarrow \exists	\ni SiO ⁻ + H ⁺	$\log K_{SiOH} = -12.3$	(2.1.3-7)
∋SiOH + C	$a^{2^+} \Leftrightarrow \exists SiOCa^+ + H^+$	$\log K_{Ca} = -9.4$	(2.1.3-8)
\ni SiO ⁻ + N	$\mathrm{Ma^+} \Leftrightarrow \exists \mathrm{SiONa}$	log K _{Na} :下記にて設定	(2.1.3-9)
\ni SiO ⁻ + K	$X^+ \Leftrightarrow \exists SiOK$	log K _K :下記にて設定	(2.1.3-10)
$\log K_{\rm Na}$ = -	-1.286 • [Ca/Si 比] + 2.386		(2.1.3-11)
$\log K_{\rm K} = -$	-1.857 • [Ca/Si 比] + 3.757		(2.1.3-12)

鉱物名	組成式	$\log~K_{ m Na}$	log K _K
C-S-H(1.7)	CaSi _{0.588} 0 _{2.176} •1.049H ₂ 0	0.20	0.60
C-S-H(1.6)	CaSi _{0.625} 0 _{2.250} •1.053H ₂ 0	0.33	0.79
C-S-H(1.5)	CaSi _{0.667} 0 _{2.334} •1.056H ₂ 0	0.46	0.97
C-S-H(1.4)	CaSi _{0.714} 0 _{2.428} •1.060H ₂ 0	0.59	1.16
C-S-H(1.3)	CaSi _{0.769} 0 _{2.538} •1.065H ₂ 0	0.71	1.34
C-S-H(1.2)	CaSi _{0.833} O _{2.666} •1.070H ₂ O	0.84	1.53
C-S-H(1.1)	CaSi _{0.909} 0 _{2.818} •1.076H ₂ 0	0.97	1.71
C-S-H(1.0)	CaSiO _{3.000} •1.084H ₂ O	1.10	1.90
C-S-H(0.9)	CaSi _{1.111} 0 _{3.222} •1.093H ₂ 0	1.23	2.09
C-S-H(0.83)	Ca _{0.833} SiO _{2.833} ·0.917H ₂ O	1.31	2.21
C-S-H(0.8)	$Ca_{0.8}SiO_{2.8}$.0.881H ₂ O	1.36	2.27
C-S-H(0.7)	Ca _{0.7} SiO _{2.7} •0.771H ₂ O	1.49	2.46
C-S-H(0.6)	Ca _{0.6} SiO _{2.6} •0.661H ₂ O	1.61	2.64
C-S-H(0.5)	Ca _{0.5} SiO _{2.5} ·0.550H ₂ O	1.74	2.83
C-S-H(0.4)	Ca _{0.4} SiO _{2.4} •0.440H ₂ O	1.87	3. 01
С-S-H(0.3)	Ca _{0.3} SiO _{2.3} •0.330H ₂ O	2.00	3.20
С-S-H(0.2)	Ca _{0.2} SiO _{2.2} •0.220H ₂ O	2.13	3.39
C-S-H(0.1)	Ca _{0.1} SiO _{2.1} •0.110H ₂ O	2.26	3.57

表 2.1.3-11 アルカリ成分の吸着平衡定数の設定値

d) 熱力学データベースの変更

PHREEQC での解析における熱力学データベースには、昨年度までは「JNC-TDB.TRU」 (Arthur et al., 2005)を用いたが、本報では2.4節で新たに開発した「JAEA-TDB_2014β」を用いるものへと変更した。この熱力学データベースには、現在開発中のC-S-Hゲル の熱力学データも含まれている。しかし、C-S-Hの熱力学データについては、今後更なる 改良または他のモデルへの変更を行う可能性もあることから、ここではC-S-Hの熱力学デ ータのみについては、昨年度までと同様にAtkinson (1987)らのモデルから得られた値を 用いた。

e) C-S-H の熱力学データの修正

昨年度まで用いてきた C-S-H の log K 値には、元の文献(Atkinson, 1987) に則って更 に値を精査することが適切な部分がみられたため、当該文献に従って再度 C-S-H の log K 値を求めた。修正後の C-S-H の log K 値を表 2.1.3-12 に示す。本項の解析では、C-S-H の 熱力学データとして、本表の値を用いた。

鉱物名	乖離式	log K
$Ca(OH)_2$	$Ca(0H)_2 = Ca^{2+} + 2H_20 - 2H^+$	22.710
С-S-H(1.7)	$Ca_{1.\ 000}Si_{0.\ 588}O_{2.\ 176} \cdot 1.\ 049H_20 = 1.\ 000Ca^{2+} + 0.\ 588H_4SiO_4 + 0.\ 873H_2O - 0.\ 200H^+$	17.543
C-S-H(1.6)	$Ca_{1.000}Si_{0.625}O_{2.250} \cdot 1.053H_20 = 1.000Ca^{2+} + 0.625H_4SiO_4 + 0.803H_2O - 0.200H^{+}$	17.221
C-S-H(1.5)	$Ca_{1.000}Si_{0.667}O_{2.334} \cdot 1.056H_20 = 1.000Ca^{2+} + 0.667H_4SiO_4 + 0.722H_2O - 0.200H^{+}$	16.870
C-S-H(1.4)	$Ca_{1.000}Si_{0.714}O_{2.428} \cdot 1.060H_20 = 1.000Ca^{2+} + 0.714H_4SiO_4 + 0.632H_2O - 0.200H^{+}$	16.487
C-S-H(1.3)	$Ca_{1.000}Si_{0.769}O_{2.538} \cdot 1.065H_20 = 1.000Ca^{2+} + 0.769H_4SiO_4 + 0.527H_2O - 0.200H^{+}$	16.068
C-S-H(1.2)	$Ca_{1.000}Si_{0.833}O_{2.666} \cdot 1.070H_20 = 1.000Ca^{2+} + 0.833H_4SiO_4 + 0.404H_20 - 0.200H^{+}$	15.612
C-S-H(1.1)	$Ca_{1.000}Si_{0.909}O_{2.818} \cdot 1.076H_20 = 1.000Ca^{2+} + 0.909H_4SiO_4 + 0.258H_2O - 0.200H^{+}$	15.117
C-S-H(1.0)	$Ca_{1.000}Si_{1.000}O_{3.000} \cdot 1.084H_20 = 1.000Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 + 0.084H_2O - 0.200H^{+}$	14.589
С-S-H(0.9)	$Ca_{1.000}Si_{1.111}O_{3.222} \cdot 1.093H_20 = 1.000Ca^{2+} + 1.111H_4SiO_4 - 0.129H_2O - 0.200H^{+}$	14.050
C-S-H(0.83)	$Ca_{0.833}Si_{1.000}O_{2.833} \cdot 0.917H_20 = 0.833Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 - 0.250H_2O - 1.666H^{+}$	11.436
C-S-H(0.8)	$Ca_{0.800}Si_{1.000}O_{2.800} \cdot 0.881H_2O = 0.800Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 - 0.319H_2O - 1.600H^{+}$	10.819
С-S-H(0.7)	$Ca_{0.700}Si_{1.000}O_{2.700} \cdot 0.771H_2O = 0.700Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 - 0.529H_2O - 1.400H^{+}$	9.045
C-S-H(0.6)	$Ca_{0.600}Si_{1.000}O_{2.600} \cdot 0.661H_20 = 0.600Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 - 0.739H_2O - 1.200H^{+}$	7.312
C-S-H(0.5)	$Ca_{0.500}Si_{1.000}O_{2.500} \cdot 0.550H_2O = 0.500Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 - 0.950H_2O - 1.000H^+$	5.601
C-S-H(0.4)	$Ca_{0.400}Si_{1.000}O_{2.400} \cdot 0.440H_20 = 0.400Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 - 1.160H_2O - 0.800H^{+}$	3.907
С-S-H(0.3)	$Ca_{0.300}Si_{1.000}O_{2.300} \cdot 0.330H_20 = 0.300Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 - 1.370H_2O - 0.600H^{+}$	2.227
С-S-H(0.2)	$Ca_{0.200}Si_{1.000}O_{2.200} \cdot 0.220H_20 = 0.200Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 - 1.580H_2O - 0.400H^{+}$	0.565
C-S-H(0.1)	$Ca_{0.100}Si_{1.000}O_{2.100} \cdot 0.110H_20 = 0.100Ca^{2+} + 1.000H_4SiO_4 - 1.790H_2O - 0.200H^{+}$	-1.071
$SiO_2(am)$	$\mathrm{SiO}_2(\mathrm{am}) = \mathrm{H}_4 \mathrm{SiO}_4 - 2\mathrm{H}_2 \mathrm{O}$	-2.639

表 2.1.3-12 Atkinson モデルから導いた C-S-Hの log K 値

(b) 改良したモデルによる HFSC および OPC 系バッチ式浸漬実験の解析結果

HFSC について、改良後の水和物溶解沈殿モデルによる液相の解析結果と実験結果を図 2.1.3-5 に示す。本図には、比較のため改良を行う前の解析結果についても点線で併記し た。pH については、イオン交換水系、人工海水系ともに改良前の結果と比べても大きな変 化はなく、イオン交換水系については実験結果を再現するものとなっていた。一方、人工 海水系については、改良前と同様に、実験で見られた液固比 10 dm³/kg から 100 dm³/kg に かけて pH がなだらかに低下する現象を再現できなかった。昨年度得られた HFSC-人工海 水系バッチ式浸漬実験における固相の分析結果(日本原子力研究開発機構、2013)では、 M-S-H ゲルが生成していることが確認されている。しかし、M-S-H ゲルの熱力学データは現 状では提供されておらず、現行の水和物溶解沈殿モデルでは、セピオライトやハイドロタ ルサイト、ブルーサイトを Mg のシンクとして用いている。これらの鉱物は、必ずしも M-S-H ゲルの溶解析出挙動の忠実な代替鉱物となるものではなく、その結果解析結果と実験結果 の pH 変化に相違が生じた可能性が考えられる。

Ca 濃度の解析結果は、イオン交換水系の液固比 30 dm³/kg 以下の範囲において、改良前 より僅かに低下し、実験結果との整合性が向上する傾向が見られた。また Si 濃度について は、特に人工海水系において、解析で得られた濃度が1桁程度増加し、実験結果に近づく 傾向が認められた。その他、Mg、Na、K については、大きな変化は認められなかった。



図 2.1.3-5 改良後の水和物溶解沈殿モデルによる液相の解析結果と実験結果(HFSC 系) (A1、Mg 濃度については、検出限界以下の実験結果を含むため、y 軸を正規スケールとした)

OPC について、改良後の水和物溶解沈殿モデルによる液相の解析結果と実験結果を図 2.1.3-6 に示す。本図には比較のため、改良を行う前の解析結果についても点線で記載し た。イオン交換水系における解析結果については、液固比の低い領域で pH を低く見積もる 傾向が見られていたが、モデルの改良により実験結果との整合が向上した。これは、HFSC を対象に構築したこれまでのアルカリ吸着モデルでは、OPC 系に対してはアルカリ成分の 吸着を多く見積もっていたのに対し、アルカリ成分の吸着平衡対数値 (log K_{Na}、log K_K) に C-S-H の Ca/Si 依存性を与えることで、アルカリ成分の吸着量が減少して液相中の濃度 が増加し (図 2.1.3-6(f) (g)参照)、これにより pH が高くなったためと考えられる。また、 アルカリ成分の吸着モデルを改良したことにより、改良前に比べて特に Na、K 濃度の整合 が得られるようになったとともに、これと同時に Ca 濃度についても、整合が得られたもの へと改良された。Si 濃度については非常に低いため、実験結果が得られなかった分析点も 多く、判断が困難であった。

改良後のモデルでは、OPC-イオン交換水系については、いずれの液相元素濃度について も整合が得られたものとなっており、同系に対しては適用可能な水和物溶解沈殿モデルと なっていることが示された。

人工海水系については、アルカリ成分の吸着モデルを改良したことにより、Na、K 濃度 の再現性が向上した。しかしながら、pH に対しては、このアルカリ成分の吸着を改良した ことによる影響があまり反映されておらず、液固比が 10 dm³/kg 以下の低い範囲において も、改良前からの変化がほとんど認められないものとなった。また、Ca 濃度についても pH と同様に改良前からの変化が小さく、改善の余地があることが確認された。以上の結果か ら、OPC-人工海水系では、特に低液固比における再現性の改善が今後の課題として考えら れた。

以上の結果から、改良後のモデルは、イオン交換水系に対しては、HFSC、OPC ともに適 用可能なモデルであると考えられた。一方、人工海水系に対しては、HFSC では液固比 10 から 100 dm³/kg 付近の pH の挙動、OPC では低液固比領域における pH および Ca の挙動な どの再現性が低く、さらにモデルを改良することが必要であると考えられた。



(A1、Mg 濃度については、検出限界以下の実験結果を含むため、y 軸を正規スケールとした)

(2) 低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発

HFSCは、フライアッシュやシリカフュームなどのポゾラン材料を多量に混合することに より、間隙水や接触液のpHを低アルカリ性化したセメントである。2.1.2 (1)2)項で示 した通り、HFSC硬化体では、少なくとも数年程度の時間スケールでは、未水和のフライア ッシュが残存するが、放射性廃棄物処分場の安全評価が対象とするような長期の時間スケ ールでは、これが次第に反応していく可能性も考えられる。したがって、化学反応一物質 輸送連成解析における HFSC の長期的な変質評価や影響評価に際しては、フライアッシュの 長期的な反応をモデルとして反映させる必要がある。

これまで HFSC 中フライアッシュの水和反応モデルに関する検討では、2.1.2 (1) 2) 項 で示したとおり、セメントの水和反応を対象とした既存の Shrinking Core モデルを用い、 HFSC 中フライアッシュの水和反応をモデル化する検討を行った。その結果、平成 24 年度 の検討では、例えばフライアッシュの水和の進行に伴い、HFSC の間隙水 pH が低下し、こ れによりフライアッシュの水和の進行が減衰するなど、HFSC 中フライアッシュに特有の現 象を Shrinking Core モデルに付加することにより、フライアッシュの水和の進行を再現で きる可能性があることが示された。

一方、これまでのHFSC 中フライアッシュの水和反応モデルに関する検討では、フライア ッシュの水和の進行のみを対象に、モデルの検討や評価を行ってきた。しかし、HFSC の変 質評価や周辺環境への影響評価といった観点からは、フライアッシュのみならず、シリカ フュームや OPC も含めた HFSC としての水和の進行を評価可能なモデルとして構築しておく 必要がある。また、HFSC の変質評価や周辺環境への影響評価は、化学反応-物質輸送連成 解析によって行われることが想定されため、HFSC や HFSC 中フライアッシュの水和反応は、 化学反応-物質輸送連成解析で評価可能なものとしておくことが必要とされる。

以上を踏まえ、本年度は、まず HFSC 中フライアッシュに特有の現象を Shrinking Core モデルに反映したフライアッシュの水和反応モデルを検討することとした。さらに、この フライアッシュの水和反応モデルをシリカフュームの水和反応に対しても展開することに よってシリカフュームの水和反応モデルも作成するとともに、これらポゾランの水和反応 を反映させた HFSC の水和反応モデルを検討することとした。この HFSC の水和反応モデル を化学反応-物質輸送連成解析に反映できるよう地球科学計算コード (PHREEQC) に組み込 み、これにより HFSC の水和反応を評価した。

1) 評価に用いた実験結果

実験結果には、H23 年度の報告書(日本原子力研究開発機構、2012)に記載した、W/C=0.5 のHFSC424における材齢5年までのフライアッシュおよびシリカフューム反応率の結果を 用いた。なお、HFSC424は、OPC、シリカフューム、フライアッシュの質量混合割合が40: 20:40のHFSCである。

2) HFSC の水和反応モデル

(a) Shrinking Core モデルの概要

友澤(1974)は、Shrinking Core モデルを適用したセメントの水和反応モデルとして、 図 2.1.3-7に示す粒子の反応を想定した式(2.1.3-13)~(2.1.3-16)を提案している。なお、 上記の文献では未反応率をαとした式で示されているが、ここでは反応率をαとした式に 変換した。このモデルは、付加的、補正的なパラメータや項が少なく、基本的な水和反応 のモデルに則っていることが特徴として挙げられる。従って、本検討ではこれを基本モデ ルとして用いることとした。



図 2.1.3-7 Shrinking Core モデルにおける粒子の反応の概念図(友澤、1974)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{v\rho_c r_0^2} \left(\frac{1}{\frac{1}{k_d r_0} + \frac{(1-\alpha)^{-1/3} - (1+\alpha)^{-1/3}}{De} + \frac{1}{k_r r_0 (1-\alpha)^{2/3}}} \right)$$
(2. 1. 3-13)

- *C*_{w∞}: 水の存在濃度 (=1.0)
- ν : 水とセメントの反応の化学量論比(セメントでは 0.12)
- ρ_c: 未反応セメントの比重(セメントでは 3.15)
- r₀ : 反応開始前の未水和セメントの粒子半径 (cm)
- *k_d*:物質移動係数(cm/hour)
- k_r: 反応面単位面積あたりの反応速度係数(cm/hour)
- De: 水和生成物相中の水の有効拡散係数(cm²/hour)

また、式(2.1.3-13)中の K_a De については反応率 αの関数として次のように与えている。

$$k_{d} = \frac{B_{d}}{\alpha} + C_{d} \alpha^{2}$$

$$(2. 1. 3-14)$$

$$De = D_{E} \left(\ln \frac{1}{\alpha} \right)^{2}$$

$$(2. 1. 3-15)$$

ここで、 k_{d} 、*De* は温度 θ の影響を反映させたものとし、式(2.1.3-14)、式(2.1.3-15) の各係数については、式(2.1.3-16)の通り与えている。下式の係数において、20の添え字 があるものは、温度 20℃におけるそれぞれの値である。

$$B_{d} = B_{d20} \sqrt{\theta/293}$$

$$C_{d} = C_{d20} \cdot \exp\{-\beta_{1}(1/\theta - 1/293)\}$$

$$k_{r} = k_{r20} \cdot \exp\{-\beta_{2}(1/\theta - 1/293)\}$$

$$D_{E} = D_{E20} \cdot \exp\{-\beta_{3}(1/\theta - 1/293)\}$$
(2. 1. 3-16)

また、文献では、実験結果とのフィッティングによって得られた値として、式(2.1.3-16) の各定数値に以下の値を与えている(友澤ら、1974)。

$$\begin{split} B_{d20} &= 0.\ 7 \times 10^{-8} \ \text{cm/hour} \\ C_{d20} &= 1.\ 0 \times 10^{-2} \ \text{cm/hour} \\ k_{r20} &= 0.\ 8 \times 10^{-5} \ \text{cm/hour} \\ D_{E20} &= 0.\ 18 \times 10^{-9} \ \text{cm}^2/\text{hour} \\ \beta_1 &= 0.\ 3 \times 10^4 \\ \beta_2 &= 0.\ 42 \times 10^4 \\ \beta_3 &= 0.\ 40 \times 10^4 \end{split}$$

(b) フライアッシュの水和反応モデル

式(2.1.3-13)に示す既存のモデルでは、Kr (反応粒子界面における反応面単位面積あた りの反応速度係数)を含む項には、水和反応の進行に伴って変動するようなパラメータは 含まれておらず、温度を固定すると Kr は一定値となる。一方、付録-2に示すフライアッ シュ溶解速度の pH 依存性に関する実験的検討では、フライアッシュの溶解速度は pH に対 する依存性を持ち、溶液の pH が低くなるほど溶解速度は低下することが示されている。そ こで、ここではフライアッシュやシリカフュームの水和の進行による間隙水 pH の低下によ り、フライアッシュの反応速度は低下するものと考え、この現象をモデル中に与えること とした。

ここでは、間隙水 pH の変化によるフライアッシュ反応速度の変化を反映させるため、式

(2.1.3-13)中の K_r に対し、 K_r が a_{H^+} 濃度によって変化することを付与するための係数を与えることとした。この係数には、 $A \cdot 10^{\circ} \cdot (a_{H^+})^{\circ}$ とする関数を与え、反応率に関するモデル関数を式(2.1.3-17)の通り与えることとした。ただし、本年度のモデルでは a_{H^+} 濃度の変化による反応速度の変化を $A \cdot 10^{\circ} \cdot (a_{H^+})^{\circ}$ との形で組み込んだものとしたが、今後は更にフライアッシュの反応機構や鉱物の溶解現象なども考慮したより論理的なモデルへと改良していく必要があるものと思われる。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{v\rho_c r_0^2} \left(\frac{1}{\frac{1}{k_d r_0} + \frac{(1-\alpha)^{-1/3} - (1+\alpha)^{-1/3}}{De} + \frac{1}{A \cdot 10^b \cdot (a_{H+})^c \cdot k_r r_0 (1-\alpha)^{2/3}}} \right)$$
(2.1.3-17)

ここで、a_{II+}:水素イオンの活量,

A, b, c: 定数

本報では、定数 c の値を変動させることで実験結果との比較を行った。また、ここでの 係数項である $A \cdot 10^{b} \cdot (a_{H+})^{\circ}$ については、初期硬化体の間隙水 a_{H+} において 1 となるように 設定することとし、またこれに基づき A および b の値を設定することとした。これまでに 得られたフライアッシュ反応率との整合を考慮した結果、ここではフライアッシュの c に は-3.2 を与え、A、b にはそれぞれ 1.148×10⁻³²、-14.5 を与えた。

また、本報のフライアッシュのモデルでは、式(2.1.3-13)中のvには、HFSC の結合水量の値(表 2.1.4-4 参照)を代用し 0.12 を、 ρ_o には本報で用いたフライアッシュの分析結果に基づき 2.19 を、 R_o には 0.0005 (cm)を用いた。また、誘導期を表記するための定数である式(2.1.3-16)中の B_{d20} 、 C_{d20} には、実験結果との整合から得られた値として、それぞれ 1.0×10⁻⁵ cm/hour、1.0×10⁻⁷ cm/hour を与えた。

(c) シリカフュームの水和反応モデル

シリカフュームについても、フライアッシュと同様に前項の式(2.1.3-17)に示される反応速度の関数を適用し、これを水和反応解析に組み込んだ。

シリカフュームについては、これまで得られた HFSC 中における反応率変化の実験結果を 元に、そのフィッティングから得た値を用いた。ここでは、式(2.1.3-14)~式(2.1.3-17) 中の定数として、表 2.1.3-13 に示す値を用いた。シリカフュームの水和反応モデルでは、 材料の特性値を与える定数である ρ_o (材料粒子の比重)、 r_o (反応開始前の粒子半径)と、 誘導期の挙動を表現するためのパラメータである B_{d20} 、 C_{d20} について、フライアッシュと は異なる値を設定した。

定数	シリカ フューム	フライ アッシュ	定数	シリカ フューム	フライ アッシュ
$C_{_{W^{\infty}}}(-)$	1.0	1.0	B _{d20} (cm/hour)	4. 0×10^{-11}	1.0×10^{-5}
ν (-)	0.12	0.12	C _{d20} (cm/hour)	1.0×10^{-6}	1. 0×10^{-7}
$\rho_c(-)$	2.22	2.19	$\beta_{I}(-)$	0.3×10^{4}	0.3×10^{4}
r ₀ (cm)	0.00001	0.0005	$\beta_2(-)$	0.42×10 ⁴	0. 42×10^4
k _{r20} (cm/hour)	0.8 × 10 ⁻⁵	0.8 × 10 ⁻⁵	$\beta_{3}(-)$	0.40×10 ⁴	0. 40×10^4
D_{E20} (cm ² /hour)	0. 18×10^{-9}	0.18×10^{-9}	b (-)	-14.5	-14.5
			c (-)	-2.8	-3.2

|表 2.1.3-13 フライアッシュおよびシリカフュームの水和反応モデルにおける各定数値の設定

(d) PHREEQC を用いた HFSC の水和反応評価

前項のシリカフュームおよびフライアッシュの水和反応モデルを PHREEQC に組み込むことにより HFSC の経時的な水和反応挙動の解析を行えるようにした。

HFSC 中 OPC の水和反応については、シリカフュームやフライアッシュと同様に、水和初 期の段階から水和反応モデルとして与え、経時的な水和反応挙動を再現することもひとつ の手法として考えられる。しかしながら、例えば材齢6ヶ月のHFSC 硬化体について X 線回 折を行った後述の図 2.1.4-8 に示されるように、HFSC 中の OPC は少なくとも材齢6ヶ月ま でには、その多くが水和して水和物に変化している。また、HFSC の変質評価や影響評価で は、材齢初期の水和反応挙動よりもむしろ長期的な水和反応挙動のほうがより重要なもの と考えられる。従って、本年度はより単純な水和反応モデルとすることなどを考慮し、HFSC 中の OPC については、水和反応の開始段階(材齢0日)から水和した状態にあるものと仮 定し、水和物として与えることとした。

解析は、実験と同様の W/C=0.5 の HFSC424 を対象に行った。解析における OPC、シリカフュームおよびフライアッシュの化学成分には表 2.1.3-1 に示す組成を用いた。OPC の初期水和物組成の算定は、表 2.1.3-1 に示す OPC の化学組成に、その含有率である 40%を乗じた化学成分量を元に行った。OPC の初期水和物量は、2.1.3 (1) 2) (a) b)項に示す OPC 硬化体の初期水和物量の算定方法と同様に化学量論的に求めた。その結果、HFSC の初期状態として、OPC 起源の水和物の組成には表 2.1.3-14 に示す組成を与えた。

また、シリカフュームおよびフライアッシュについては、表 2.1.3-1の化学組成から算 定した式(2.1.3-18)、式(2.1.3-19)の左辺に示す組成式(Siのモル量を1として設定)を 与えるとともに、式(2.1.3-18)、式(2.1.3-19)の反応式を設定した。表 2.1.3-1に示す実 際のシリカフュームおよびフライアッシュ中には Fe の含有も認められるが、現状の水和物 溶解沈殿モデルでは、Fe の溶解析出反応は考慮しないものとしていることから、これらの 組成式には Fe は含まれないものとして与えた。シリカフュームとフライアッシュの反応は 式(2.1.3-17)から求まる水和反応速度によって速度論的に進行するものとし、解析におけ る平衡定数には、便宜的に十分に大きな値(ともに log K=100)を設定した。なお、フラ イアッシュについては、実際には式(2.1.3-19)に示すような単一の組成を持つ鉱物からで はなく、表 2.1.3-2に示されるように、ガラス相、クオーツ、ムライトなどの鉱物から成 っている。従って、実際の現象をより忠実に再現するといった観点からは、これら各鉱物 に対してモデルを設定するのが好ましいとも考えられるが、ここではより簡便化されたモ デルであること、また概略的な HFSC の水和反応評価が可能であることなどを踏まえ、フラ イアッシュを単一相とみなした評価とした。

水和反応の評価には、2.1.3 (1) 2) (a) 項に示す水和物溶解沈殿モデル(表 2.1.3-10) と同一の表 2.1.3-14 に示す鉱物の設定、および吸着モデルを用いた。また、解析における 熱力学データベースおよび C-S-H の熱力学データについても 2.1.3 (1) 2) (a) 項と同一 とした。

シリカフュームの反応式

Si₁Al_{0.01487}Ca_{0.00474}Mg_{0.0083}Na_{0.00517}K_{0.02651}O_{2.051185} + 1.948815H₂0 + 0.10237H⁺ = (2.1.3-18) H₄SiO₄ + 0.01487A1³⁺ + 0.00474Ca²⁺ + 0.00830Mg²⁺ + 0.00517Na⁺ + 0.02651K⁺ フライアッシュの反応式

$$\begin{split} &\mathrm{Si_1A1_{0.94097}Ca_{0.07764}Mg_{0.01646}S_{0.00376}Na_{0.02254}K_{0.02469}O_{3.54045} + 0.47459H_20 + 3.05082H^{+} = } \\ &\mathrm{H_4SiO_4} + 0.94097A1^{3+} + 0.07764Ca^{2+} + 0.01646Mg^{2+} + 0.00376SO_4^{2-} + 0.02254Na^{+} + \\ &\mathrm{0.02254Na^{+}} \end{split} \tag{2.1.3-19}$$

以上の条件のもと、シリカフュームおよびフライアッシュの水和反応モデルを付与した HFSCの水和反応モデルを PHREEQC に実装し、HFSC の水和反応評価を行った。

		鉱物名	新規熱力学データ ベースでの鉱物名	初期状態として与えた HFSCの水和物量 (mol/kg-硬化体)	
	Ο	Ca (0H) 2	Portlandite	4.24064	
	Р	C-S-H(1.7)	_	6.10668	
初	C ta	エトリンガイト	Ettringite-Al	0.08124	
期	距 酒	C_3AH_6	Katoite-Al	0.04011	
水	7水	ハイドロタルサイト	Hydrotalcite-Al	0.12105	
和	和	NaOH	_	0.08396	
物	物	КОН	—	0.09773	
		シリカフューム		7.66006	
		フライアッシュ	_	7.76888	
		初期水和物	_		
	$C-S-H(0, 1) \sim C-S-H(1, 8)$		_] /	
	モノサルフェート		Monosulfate-Al	7 /	
	C ₄ AH ₁₃		C4AH13	7 /	
	C_4AH_{19}		C4AH19] /	
	C ₂ ASH ₈		Stratlingite-Al	- /	
	C ₃ ASH ₄		Katoite-AlSi080		
<u> </u>	フリーデル氏塩		Friedel_Salt-Al	7 /	
一次		ブルーサイト	Brucite	7 /	
鉱		ローモンタイト	Laumontite	7 /	
物	カオリナイト		Kaolinite	7 /	
		パイロフィライト	Pyrophyllite	7 /	
	セピオライト		Sepiolite	7 /	
	カルサイト		Calcite	7 /	
	ナ	コルシウムアルミネートモノカーボネート	Monocarbonate-Al	1 /	
	ナ	カルシウムアルミネートヘミカーボネート	Hemicarbonate-Al	1 /	
		二水セッコウ	Gypsum	1/	
		アナルサイム	Analcime-I	7/	

表 2.1.3-14 初期状態として与えた HFSC の水和物組成と水和反応解析における鉱物の設定

3) 水和反応モデルによる HFSC の水和反応評価結果

水和反応モデルによる HFSC 中シリカフュームおよびフライアッシュの反応率の評価結 果を図 2.1.3-8 に示す。シリカフュームやフライアッシュの反応が緩慢になる材齢 365 日 前後以降から 1825 日 (5 年)までの範囲では、評価結果は実験結果をおおよそ再現できて いることが確認された。一方、材齢 365 日以内の範囲では、シリカフューム反応率の評価 結果は、特に材齢 50 日までの水和初期において、実験結果よりも反応率の上昇を速く評価 した。また、フライアッシュの評価結果は、水和開始後直ちに反応率が 8%に達し、その後 は大きな変化が見られなくなった。フライアッシュ反応率の評価結果は、実験結果と比較 すると材齢 91 日以降ではよく再現できていたものの、材齢 91 日以前では徐々に反応率の 上昇が見られた実験結果と比較すると、反応の進行を著しく速く評価した。シリカフュー ムやフライアッシュの反応率の評価結果は、特に水和開始後の初期において水和の進行を 速く評価するものとなっていた。

水和反応モデルによるHFSC水和物相の評価結果を図2.1.3-9に示す。水和物相としては、 材齢の早い段階からCa/Si=1.0のC-S-Hが生成するとともに、Ettringite-A1(エトリン ガイト, 3Ca0・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂O)、Katoite-AlSi (3Ca0・Al₂O₃・SiO₂・4.4H₂O)、 Hydrotalcite-A1(ハイドロタルサイト, 4Mg0・Al₂O₃・10H₂O)の生成が認められた。また、 材齢 10日以降ではAnalcime(アナルサイム, NaAlSi₂O₆(H₂O))の生成が認められ、材齢 80 日以降ではSepiolite(セピオライト, 4Mg0・6SiO₂・7H₂O)の生成も認められた。

水和反応モデルによる HFSC の間隙水 pH および元素濃度の評価結果を図 2.1.3-10 に示す。 pH は、水和開始後 2 日以内に 13 から 11.8 まで低下し、その後材齢 20 日程度にかけて 11.2 まで低下した後、材齢 2000 日までは 11.2 で一定となった。付録-1 の付録図 1-1 に示さ れるように、実際の HFSC 硬化体の分析結果では、材齢 28 日時点においては硬化体中にポ ルトランダイトが存在しており、その後材齢 91 日以降でポルトランダイトは消失している ことが確認されている。すなわち、実際の HFSC 硬化体では、材齢 28 日程度では間隙水の pH は、少なくともポルトランダイトの溶解平衡 pH である 12.5 以上の値を示し、その後ポ ルトランダイトの消失に伴い pH は次第に 12.5 より低くなるものと推測される。図 2.1.3-10 に示される pH の変化は、実際の現象として推定される pH の変化に比べると、非 常に速いものになっていると推測された。

他の化学成分濃度の評価結果については、材齢 90 日前後にかけて変化した後、その後材 齢 2250 日まではほとんど変化が認められなかった。また、化学成分濃度のうち Na 濃度の 評価結果は、水和開始後から低下し、材齢 90 日以降では 1.5×10⁻³ mol/dm³となった。し かしながら、前述の図 2.1.3-5 に示される HFSC のバッチ式浸漬実験の結果(間隙水の液固 比としては 0.36 dm³/kg に相当)から推定されるように、実際の間隙水の Na 濃度は 1~2 ×10⁻² mol/dm³ 前後となることが想定される。Na 濃度の評価結果が、実際の濃度よりも低 くなったのは、図 2.1.3-9 に示されるように固相鉱物相として Analcime が生成し、これが Na を固相中に捕捉したことによる。しかし、例えば後述の図 2.1.4-8 の X 線回折の測定結 果に示されるように、実際の HFSC 硬化体では Analcime の生成は認められない。すなわち、 評価結果では実際には生成しない Analcime が生成したことによって Na 濃度の乖離が生じ ており、この点の改善も今後の課題として挙げられた。

以上、本項では Shrinking Core モデルを用いたシリカフュームやフライアッシュの水和 反応モデルを作成するとともに、そのモデルを用いることにより HFSC の水和の進行を地球 科学計算コード (PHREEQC) で評価した。その結果、シリカフュームやフライアッシュの水 和反応モデルを反映させた HFSC の水和反応評価を地球化学計算コードによって行える見 通しを得た。これにより、HFSC の水和に伴う経時的な鉱物相の変化や間隙水組成の変化が 評価可能なものになると考えられた。

一方、現状の水和反応モデルや解析手法では、特に水和開始後の経時変化の結果が、実際の現象を適切には再現していないことが確認された。これは、シリカフュームやフライ アッシュの水和開始直後の反応挙動を適切に再現できていないことが原因と考えられた。

今回の解析では、シリカフュームやフライアッシュの水和反応モデルには、式(2.1.3-17) を用いた。このモデルでは、特に水和開始初期の評価結果に影響を与える関数として、誘 導期を付与するための関数である式(2.1.3-14)が挙げられる。また、水和開始初期の評価 結果とともに、長期的な反応の経時変化にも影響を与える項として、今回 a_{H^+} の依存項を付 与した式(2.1.3-17)中の $\frac{1}{A\cdot 10^b \cdot (a_{H^+})^c \cdot k_r r_0(1-\alpha)^{2/3}}$ 項が挙げられる。前者においては、誘導

期を表現するための関数がシリカフュームやフライアッシュなどの反応には適していない 可能性が考えられる。また、後者に関しては a_Hの依存項が必ずしも適切なものとはなって いない可能性が考えられる。



図 2.1.3-8 水和反応モデルによる HFSC 中シリカフュームおよびフライアッシュの 反応率の評価結果



図 2.1.3-9 水和反応モデルによる HFSC 水和物相の評価結果



図 2.1.3-10 水和反応モデルによる HFSC の間隙水 pH および元素濃度の評価結果

2.1.4 セメント系材料の物質輸送特性評価モデルの開発

2.1.2 (2) 項で示した通り、H24 年度はHFSC 硬化体の物質輸送評価モデルの構築に必要な実験データを得ることを目的に、イオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験を行った。H24 年度の通水実験では、W/C=0.5、0.6、0.75 の3 水準の HFSC 硬化体について、それぞれ積算液固比 1.4、2.6、7.6 dm³/kg までの範囲についてデータを取得した。そこで本年度は、これら硬化体のうち、通水による積算液固比の増加が速く、高い積算液固比までのデータ取得が期待できる W/C=0.75 の硬化体について、継続して通水実験を行い、更に液固比の高い範囲について通水過程における間隙率や透水係数の変化などに関するデータを取得することとした。

また、この通水実験と併せて、これまでデータを取得していない間隙率の範囲について も、HFSC 硬化体の特性や物質輸送特性に関する実験データを補完するため、W/C を変化さ せた HFSC 硬化体の間隙率や透水係数等の実験データも取得することとした。

以上の実験から得られた結果を元に、HFSCの化学反応-物質輸送連成解析に適用するための間隙率と透水係数の関係評価式を構築することとした。

(1) HFSC 硬化体の通水実験

1) 実験概要

(a) HFSC 硬化体

HFSC 硬化体の作製は、平成 24 年度の報告書(日本原子力研究開発機構、2013)に記載 の通り行った。すなわち、HFSC 硬化体の作製には表 2.1.4-1 に示す OPC、シリカフューム、 フライアッシュを用いた。通水実験には、本年度は W/C=0.75 の HFSC424 (OPC:シリカフ ューム:フライアッシュの質量混合割合が 40:20:40 の HFSC) ペースト硬化体のみを用 いた。ペーストの練り混ぜでは、一定の時間が経過した後、再度練り返しを行う操作を何 度か繰り返し、材料が分離しない程度の粘性になった時点でポリプロピレン製の養生用容 器に流し込んだ。その後、密封して 24 時間水和させた後、供試体が乾燥するのを防止する ため、表面に少量のイオン交換水を注ぎ入れ、再度密封して練り混ぜから 9 ヶ月間 20℃で 養生した。硬化体は養生後、通水実験に必要な大きさに切断した後、7 日間真空乾燥を行 い、通水実験に供した。

普通ポルトランドセメント (OPC)	セメント協会製 研究用普通ポルトランドセメント
シリカフューム (SF)	エルケム社製 マイクロシリカ 940-U
フライアッシュ (FA)	中部電力 碧南火力発電所産

表 2.1.4-1 HFSC 硬化体に用いた材料

(b) 通水実験の方法

通水実験装置の概略を図2.1.4-1及び図2.1.4-2に示す。通水実験には、直径2.85cm×厚 さ1cmに切断した硬化体を用いた。また、通水液にはイオン交換水を用いた。通水実験は、 透水係数測定用として1系統、液相分析用として1系統、通水の途中および終了段階での固 相分析用として2系統の計4系統で行った。

平成24年度は、透水係数測定用の系統については、積算液固比7.6 dm³/kgまで通水を行っており、本年度はその後50.8 dm³/kgまで通水を行った。また、固相分析用の系統については、透水係数測定用の系統に比べると通水速度が遅く、積算液固比=23.5および32.3 dm³/kgの実験結果となった。

通水実験では、イオン交換水を4.56 kgf/cm²の圧力で加圧し、試験体上部から下部へ透 過させた。試験体内を透過した液は、炭酸化を防ぐためアルゴンガス雰囲気のグローブボ ックス内に設置したボトルに集め、定期的に採取した。試験体を透過した液は、後述の液 相分析に供した。また、固相分析用の系統から、実験期間内に1回と終了時点において固相 試料を採取した。採取した固相試料は、分析の必要に応じ、適宜粉砕や切断及び乾燥を行 った後、次項に示す分析を行った。



図 2.1.4-1 通水実験装置の略図



図 2.1.4-2 通水実験に用いた装置の外観

(c) 通水実験の分析および測定項目

a) 透水係数

試験体内を透過した通水液を定期的に採取し、その質量を測定した。この質量より単位 時間あたりの通水液の流出量を求め、試験体内の動水勾配を一定と仮定し、透水係数を式 (2.1.4-1)より算出した。

$$k = \frac{q \times L}{A \times h} \tag{2.1.4-1}$$

k:透水係数 (m/sec)

- q:単位時間あたりの液相の流出量〔通水速度〕 (m³/sec)
- *L*:試験体長さ(m)
- A: 試験体の断面積 (m²)
- *h*: 圧力水頭(m)(h=通水圧力(kgf/m²)/水の単位体積重量(kgf/m³))

b) 固相の分析

固相分析用の系統から採取した通水後の硬化体について、以下の分析を行った。

XRD による鉱物の同定

XRDにより硬化体中に含まれる鉱物の同定を行った。測定用の試料には、通水後、3日間 デシケータ内で真空乾燥した試料を用いた。測定には、パナリティカル社製 X'Pert PRO MPD_pを用い、ターゲット:Cu、管電圧:45 kV、管電流:40 mA、走査範囲:5~60 °の条 件で測定を行った。

② 間隙径分布

間隙径分布の測定には、3~5mm角程度に切断し、これを1日間真空乾燥させた後、7日間 D-Dry(-79℃の氷の飽和水蒸気圧下で乾燥)を行った試料を用いた。測定では、水銀圧入 式ポロシメータ(マイクロメリティクス社製 オートポアIV9500)を用い、約3nm~300 µm の範囲の間隙径分布を測定した。

c) 通水液の分析

透水係数測定用の系統から採取した液相について以下の項目の分析を実施した。

① pH

通水液のpHをガラス電極により測定した。

② 化学成分分析

液相を孔径0.45μmのメンブレンフィルターでろ過後、これを硝酸で酸性に調製するとと もに適宜希釈し、ICP-AESにより、液相のCa、Si、A1、S、Na、K濃度を測定した。

2) 通水実験結果

通水実験における透水係数変化の測定結果を表 2.1.4-2 に示す。また、積算液固比の変 化による透水係数の変化を図 2.1.4-3 に示す。本図には、昨年度得られた W/C=0.5、0.6 の結果についても参考として記載した。W/C=0.75 の硬化体における通水開始直後の透水係 数は、6.51×10⁻¹² m/s であり、その後積算液固比 7.6 dm³/kg までは同程度の値を保った後、 積算液固比 50.8 dm³/kg にかけて透水係数は 2.09×10⁻¹² m/s まで低下した。

		試料					通水実験	結果		
試料	系統	重量 (g)	断面積 (cm ²)	厚さ (cm ²)	測定 時期	付加圧力 (kgf/cm ²)	積算 通水量 (cm ³)	積算 液固比 (dm ³ /kg)	通水 速度 (cm ³ /sec)	透水 係数 (m/sec) 6.51E-12 5.77E-12 6.29E-12 6.39E-12 4.69E-12 4.27E-12
					開始時		14.13	2.23		
	1 6.34 6			01 0.9775	0	4.59	19.41	3.06	1.95 E-05	6.51E-12
					1	4.59	25.04	3.95	1.73 E-05	5.77E-12
					2	4.59	36.55	5.76	1.88 E-05	6.29E-12
W/C=0.75		6.34	6.34 6.3601		3	4.59	48.43	7.64	1.91 E-05	6.39E-12
				4	4.59	145.3	22.9	1.40 E-05	4.69E-12	
				5	4.59	204.5	32.3	1.28 E-05	4.27E-12	
				6	4.59	268.8	42.4	8.30 E-06	2.77E-12	
					7	4.59	322.1	50.8	6.20 E-06	2.09E-12

表 2.1.4-2 通水実験における透水係数変化の測定結果



図 2.1.4-3 積算液固比の変化による透水係数の変化

XRD による通水試料の鉱物同定結果を図 2.1.4-4 に示す。いずれの積算液固比において も、硬化体中には、セメント水和物である C-S-H に加え、フライアッシュに含まれる鉱物 であるクオーツ、ムライトが認められた。また、通水前と比較して、いずれの積算液固比 においてもプロファイル自体に大きな変化は認められず、今回通水を行った積算液固比の 範囲では、硬化体中の鉱物相に顕著な変化は認められなかった。



図 2.1.4-4 XRD による通水試料の鉱物同定結果(図中の L/S は積算液固比)

通水試料の間隙径分布の分析結果を図 2.1.4-5 に示す。またこの分析結果をもとに得た 積算液固比による間隙率の変化を図 2.1.4-6 に示す。本図には昨年度得られた W/C=0.5、 0.6 の硬化体についても参考として記載した。W/C=0.75 の硬化体では、積算液固比 23.5 dm³/kg 以降には、それ以前に比べて間隙が微細化している結果が認められた。ただし、こ の間隙径分布の差異については、有意なものか、実験上の誤差によるものかは判断できな かった。

W/C=0.75の硬化体における初期の間隙率は 0.52 であり、その後の通水によって間隙率 は 0.50 まで低下した後、積算液固比 32 dm³/kg まではほとんど変化が認められなかった。



図 2.1.4-5 通水試料の間隙径分布の測定結果



EPMA による通水前後試料の化学成分濃度の分析結果を図 2.1.4-7 に示す。なお、図中の 分析試料の大きなひび割れや網目状の細かいひび割れについては、通水実験終了後、通水 試験用セルから試料を取り出す際や、分析の前処理として真空乾燥処理を行った際に生じ たものと思われる。積算液固比 23.5 dm³/kg の結果から、通水により硬化体の CaO 濃度が やや低下している傾向が見られた。SiO₂、Al₂O₃については通水による明確な濃度の変化は 認められなかった。SO₃ 濃度については、積算液固比 23.5 dm³/kg において、硬化体全体に わたって濃度が増加しているように見えた。しかしながら、イオン交換水での通水では SO₃ の供給源がないことこと、また CaO や SiO₂などの主要成分において顕著に溶脱した形跡は なく硬化体成分の溶脱による相対的な SO₃ 濃度の上昇も考えにくいことから、この SO₃ 濃度 の結果については、測定上の誤差または画像表示上の誤差である可能性が高いと考えられ る。



図 2.1.4-7 EPMA による通水前後試料の化学成分濃度の分析結果 (W/C=0.75) (画像の上から下に向かって通水)

Na₂O 濃度については、積算液固比の増加に従い、硬化体全体にわたって低下している結 果が認められた。K₂O 濃度については、積算液固比 5.9 dm³/kg の硬化体では、特に硬化体 内部に比べて上流側(写真上部)表層部近傍における濃度の低下が大きく、積算液固比 23.5 dm³/kg では、積算液固比 5.9 dm³/kg と比べると硬化体全体にわたって濃度が低下している 傾向が認められた。

(2) 水セメント比を変化させた HFSC 硬化体の特性と透水係数のデータ取得

ここでは、前項および既往の通水実験(亀井ほか、2012)において、間隙率や透水係数 のデータを得ていない間隙率の範囲(0.55~0.60および 0.3以下)についてデータを補完 するため、W/Cを変化させた HFSC 硬化体を作製し、その間隙径分布や透水係数の測定を行 うこととした。

1) 実験方法

(a) 実験に用いた硬化体およびその作製方法

HFSC 硬化体の作製に用いた材料および HFSC 硬化体の作製は 2.1.4 (1) 1) (a) に示す 通水実験用の硬化体と同様とした。ただし、ここでの硬化体の養生期間は 6 ヵ月間とした。 実験に用いた HFSC 硬化体の水準を表 2.1.4-3 に示す。実験には、W/C=0.3、0.4、0.85、 1.0の4種類の HFSC424 硬化体を用いた。W/C=0.3 および 0.4の硬化体については、練り 混ぜ水のみでの練り混ぜが困難であったことから、硬化体の練り混ぜおよび成形において 必要な粘性が得られるよう、高性能 AE 減水剤 (BASF ポゾリス社製 SP-8LS) をそれぞれ 2.0% および 1.0%添加した。作製した硬化体は、分析の必要に応じ切断および粉砕を行った後、 真空乾燥を行い、以下の測定および分析を行った。

		硬化体 0		
No.	硬化体W/C	OPC:SF:FA 質量混合割合	養生条件	備考
1	0.3			SP-8LS:2.0%添加
2	0.4	40 00 40	・温度:20℃	SP-8LS:1.0%添加
3	0.85	40:20:40	・期間:6ヶ月	
4	1.0			

表 2.1.4-3 実験に用いた HFSC 硬化体の水準

(b) 測定および分析項目と方法

前項で作製した HFSC 硬化体について以下の分析および測定を行った。

① 鉱物の同定

XRDにより硬化体中に含まれる鉱物の同定を行った。測定には、パナリティカル社製
 X'Pert PRO MPD_pを用い、ターゲット: Cu、管電圧:45 kV、管電流:40 mA、走査範囲:5
 ~60 °の条件で測定を行った。

② 熱重量-示差熱分析

熱重量-示差熱分析装置(以下、TG-DTA。リガク社製 TG8101C。)により、結合水量の測 定を行った。測定は、20 ℃/minの昇温速度で室温から1000℃まで行い、100℃~1000℃ま での質量減少量を結合水量として評価した。なお、今回分析を行ったHFSC硬化体では、 Ca(0H)₂の脱水およびCaC0₃の脱炭酸による質量減少は認められていなかった。

③ 間隙径分布

間隙径分布の測定には、3~5 mm 角程度に切断し、これを 1 日間真空乾燥させた後、7 日間 D-Dry(-79℃の氷の飽和水蒸気圧下で乾燥)を行った試料を用いた。測定では、水銀 圧入式ポロシメータ(マイクロメリティクス社製 オートポアIV9500)を用い、約 3 nm~ 300 µmの範囲の空隙径分布を測定した。

④ 透水係数

透水係数の測定には、直径 3 cm ϕ × 高さ 1 cm の硬化体を用いた。透水係数の測定は 2.1.4 (1) 1) (b) 項と同様の装置および方法により行い、式(2.1.4-1)から透水係数を求めた。

2) 実験結果

W/C=0.3~1.0のHFSC硬化体のXRDによる鉱物同定結果を図2.1.4-8に示す。W/C=0.85、 1.0の硬化体では、セメント水和物であるC-S-H、エトリンガイトに加え、フライアッシュ に含まれる鉱物であるクオーツ、ムライトの存在が認められていた。W/C=0.4の硬化体で は、C-S-H、エトリンガイト、クオーツ、ムライトに加えモノサルフェートの存在が認めら れており、またW/C=0.3の硬化体ではこれら鉱物に加え更にポルトランダイトの存在が認 められていた。W/C=0.3の硬化体では、他の硬化体に比べると間隙水の量に乏しく、その 結果HFSC中のポルトランダイトと、フライアッシュ、シリカフュームの間で生じるポゾラ ン反応が進行しくにくい状態にあり、ポルトランダイトが残存しているものと推測される。

HFSC 硬化体の結合水量の分析結果を表 2.1.4-4 に示す。結合水量は、いずれの W/C でも 12~13 %とほぼ同様なものとなっていた。

間隙径分布の分析結果を図 2.1.4-9 に、また本結果より得られた間隙率を表 2.1.4-5 に示す。W/C=0.3 と 0.4 の硬化体を比較すると、W/C=0.3 の方が、間隙が微細なものとなって

おり、また間隙率も低くなっていることが確認された。W/C=0.85 と 1.0 の硬化体を比較すると、いずれも間隙径の立ち上がりは 1 µm となっており、また W/C=1.0 に比べて W/C=0.85 の方が間隙率が低くなっていることが確認された。

各 W/C の硬化体について、透水係数の測定結果を表 2.1.4-5 に示す。W/C=0.85、1.0 の 硬化体の透水係数は、それぞれ 2.79×10⁻¹¹ m/s、4.35×10⁻¹⁰ m/s であった。また、W/C=0.3、 0.4 の硬化体については通水液が透過せず、透水係数の値が得られなかった。



図 2.1.4-8 HFSC 硬化体の XRD による鉱物同定結果

No.	硬化体W/C	結合水量 (%)
1	0.3	12.70
2	0. 4	12.69
3	0.85	12.66
4	1.0	12.95

表 2.1.4-4 HFSC 硬化体の結合水量の分析結果



図 2.1.4-9 HFSC 硬化体の間隙径分布の分析結果

No.	硬化体W/C	間隙率 (-)	透水係数 (m/s)
1	0.3	0.242	測定不可
2	0.4	0.310	測定不可
3	0.85	0.564	2.79×10 ⁻¹¹
4	1.0	0.595	4.35 $\times 10^{-10}$

表 2.1.4-5 HFSC 硬化体の間隙率および透水係数の測定結果

(3) HFSC 硬化体の透水係数評価式

以上の「2.1.4 (1)」、「2.1.4 (2) HFSC 硬化体の透水係数データの取得」および既往の報告(亀井ほか、2010)に示される実験結果から、HFSC の間隙率と透水係数の関係を評価した。HFSC の間隙率と透水係数の関係を図 2.1.4-10 に示す。また、本図には第 2 次 TRUレポート(TRU-2)に示される OPC 硬化体の関係についても併せて示した。

通水実験の結果については、昨年度得られた結果は、透水係数測定用の系統と固相分析 用の系統で、同一の測定時期における積算液固比がおおよそ同程度のものとなっていたこ とから、同一測定時期に得られた間隙率と透水係数を対応させてプロットした。また、本 年度得られた結果については、2.1.4 (1) 1) (b) 項で示した通り、透水係数測定用の系 統と固相試料分析用の系統では、測定は同一の経過時間で行ったものの、それぞれの積算 液固比には違いが認められていた。そこで、本年度得られた結果については、固相の分析 を行った積算液固比(=23.5 および 32.3) と同一の積算液固比における透水係数を対応さ せることで、間隙率と透水係数の関係をプロットした。 HFSC 硬化体では、間隙率が 0.52 までの範囲では、同一間隙率における透水係数が OPC に比べて 2 桁程度低くなった。また、間隙率がそれより大きい 0.52 から 0.6 程度の範囲に かけては、間隙率の増大に従って透水係数は大きく増大し間隙率が 0.6 程度になると透水 係数は OPC とほぼ程度の値を示すような関係が認められた。

本結果を検討するため、同一の間隙率をもつ HFSC 硬化体と OPC 硬化体の間隙径分布を比較した。間隙率がともに約 0.5 となる硬化体として、通水実験に用いた W/C=0.75 の HFSC 硬化体と別途測定した W/C=0.85 の OPC 硬化体の間隙径分布を図 2.1.4-11 (a)に示す。また、間隙率がともに約 0.6 の硬化体として、W/C=1.2 の HFSC 硬化体と、別途測定した W/C=1.05 の OPC 硬化体の間隙径分布を図 2.1.4-11 (b)に示す。間隙率が約 0.5 の HFSC 硬化 体では、間隙径 0.04 µ m 以上の間隙がほとんどなく、OPC 硬化体と比較して間隙が微細なものとなっていることが示された。一方、図 2.1.4-10 において透水係数が OPC と同程度の値を示した間隙率が約 0.6 の HFSC 硬化体では、間隙率が 0.5 の HFSC 硬化体と比較すると、間隙が粗大なものとなっていることがわかる。また、HFSC における間隙は 1µm 以下のものから成っており、これは OPC の間隙径分布と類似したものであることがわかる。

この間隙径分布の結果に従えば、図 2.1.4-10 において間隙率が約 0.5 以下の範囲では、 HFSC の透水係数は OPC と比較して小さなものとなっていたが、これは HFSC では OPC と比 較して間隙径が微細なものとなっていることに起因すると考えられる。また、間隙率が約 0.6 以上の範囲では HFSC は OPC と同様に粗大な間隙径分布となっていることから透水係数 も OPC と同様のものになっていると考えられる。更に、図 2.1.4-12 には、W/C の変化によ る HFSC 硬化体の間隙率の変化を示すが、間隙率が 0.5 前後を示す W/C=0.75 と、それ以上 の W/C の間では、間隙の微細さが特に大きく変化していることが示されていた。

以上の検討結果を踏まえ、図 2.1.4-10の実験結果を元に HFSC の透水係数評価式を作成 した。透水係数評価式には、第2次TRUレポートと同様にコゼニーカルマン式(式(2.1.4-2)) を基本式として用いた。透水係数評価式は、間隙率が約 0.5 以下の範囲では OPC と比較し て透水係数は低く、また間隙率が約 0.5 から 0.6 程度の範囲にかけては透水係数が大きく 増大することを反映させたものとし、式(2.1.4-2)中のA に対し、式(2.1.4-3)に示すシグ モイド関数を与えることでこれに対応するものとした。また、間隙率が約 0.6 以上の範囲 では、OPC の透水係数評価式に近似するものとした。

間隙率が低い範囲については、透水係数は、図 2.1.4-10 における間隙率 0.52 以下の HFSC 硬化体の実験結果を最小二乗法でフィッティングすることにより A_0 の値を決定した。その 結果、 A_0 には 1.22 ×10⁻¹¹ (m/s)を与えることとした。

また、式(2.1.4-3)中の定数 a については、間隙率が 0.6 以上の範囲において、既存の OPC における透水係数評価式に漸近するよう、その値として 2.55 を与えた。以上の条件の もと、図 2.1.4-10 に示される HFSC の実験結果全体を、再度、最小二乗法で近似すること により、式(2.1.4-3)の定数 b、c をそれぞれ、53.4 および 0.57 と決定した。以上より、HFSC の透水係数式は、式(2.1.4-4)の通りとなった。

$$K = A \cdot \theta^3 \cdot (1 - \theta)^{-2}$$
(2. 1. 4-2)

$$A = A_0 \cdot 10^{a \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(-b \cdot (\theta - c))}\right)}$$
(2. 1. 4-3)

$$K = 1.30 \times 10^{-11} \cdot 10^{2.52 \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(-54.4 \cdot (\theta - 0.571))}\right)} \cdot \theta^3 \cdot (1 - \theta)^{-2}$$
(2. 1. 4-4)

ここで、
$$A_0 = 1.30 \times 10^{-11}$$
 (m/s), $a = 2.52$, $b = 54.4$, $c = 0.571$



図 2.1.4-10 HFSC の間隙率と透水係数の関係





図 2.1.4-11 HFSC 硬化体と OPC 硬化体の間隙径分布の比較



図 2.1.4-12 W/C の変化による HFSC 硬化体の間隙径分布の変化

2.1.5 化学反応 – 物質輸送連成解析への個別モデルの反映

2.1.3 項のセメント系材料の化学反応モデルの開発および 2.1.4 項のセメント系材 料の物質輸送特性評価モデルの開発では、化学反応-物質輸送連成解析によるセメント系 材料の変質評価で必要となる「水和物溶解沈殿モデル」や「透水係数評価式」の検討を行 った。その結果、水和物溶解沈殿モデルについては、HFSC、OPC ともに、イオン交換水系 に対しては再現性の得られたモデルとなっていることが確認された。また、透水係数評価 式については、通水実験などの結果を元に、HFSC の間隙率と透水係数の関係を示した式を 提示した。

本項では、これまでに開発した各個別モデルを化学反応-物質輸送連成解析に組み込み、 HFSC の変質評価解析を行うこととした。各個別モデルとしては、2.1.3 (2)項の水和反応モデルについては更なる改良の余地もあることから、本年度は解析には組み込まないものとし、ここでは水和物溶解沈殿モデルと透水係数評価式のみを反映させた解析を行うこととした。

(1) 解析の対象とした実験データ

解析は、既往の報告(亀井ほか、2011)に示されるイオン交換水を用いた HFSC 硬化体の 通水実験を対象に行った。本通水実験では、硬化体には十分に水和した W/C=1.2の HFSC424 を直径 4 cm×厚さ 4 cm に成形したセメントペースト硬化体が用いられている。通水実験 用の装置には、図 2.1.4-1、図 2.1.4-2 と同一の装置が用いられており、積算液固比 500 dm³/kg までの通水実験結果が得られている。通水実験は、通水開始直後から積算液固比が 16 dm³/kg までは 0.03 MPa、積算液固比が約 16 dm³/kg から約 48 dm³/kg までは 0.02 MPa、 積算液固比が約 48 dm³/kg 以上は 0.01 MPa の通水圧力で行われている。通水実験の結果と しては、通水過程における透水係数および液相元素濃度の連続的な変化と、所定の液固比 における固相の分析結果(EPMA による元素濃度のマッピング結果など)などが得られてい る。

(2) 解析方法

解析は、平成24年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成コード(日本原子力研 究開発機構、2013)により行った。解析の体系を図2.1.5-1に示す。セメント硬化体部分 には、幅0.2 cmのセルを20セル設定した。通水液には、イオン交換水を模擬しpH=7の 化学成分を設定していない水を用いた。通水液の通水圧は、実験では積算液固比48 dm³/kg までは0.03~0.02 MPa、その後48 dm³/kg~500 dm³/kgの期間では0.01 MPa としているが、 解析では、これら通水圧のうち多くの期間に用いた0.01 MPa を全期間に対して与えた。通 水の最下流部におけるセルについては、拘束条件を与えず自由端とし、通水後の液相の化 学成分についてはこの最下流部のセルにおける液相元素濃度の結果を用いた。また、ここ で用いた解析コードは、解析を実施する期間や物質の輸送状態を考慮して、最適なタイム
ステップを自動で決定しながら解析を行う機能を有しているが、本解析でもその機能を用 い、タイムステップの設定は自動とした。また解析は、積算液固比が実験を超えるまでを 目安に、積算液固比=600 dm³/kg 程度まで行った。

解析に用いた初期水和物量の設定を表 2.1.5-1 に示す。初期水和物量の算定では、2.1.3 (1) 2) (a) a) 項の水和物溶解沈殿モデルの検討と同様に、表 2.1.3-1 に示す各材料の化学 成分を元に、2.1.3 (1) 2) (a) 項に示す初期水和物量の算定方法に従って化学量論的に 算出した。なお、本表における初期水和物量は、解析コードでの入力形式に従い、単位硬 化体体積あたりの鉱物量として求めた。また、二次鉱物の設定についても、表 2.1.3-10 と同一の設定を用いた。HFSC 中のシリカフューム、フライアッシュについては、初期水和 物量を求める段階で、その反応率に応じて初期水和物の生成に寄与するものとしているが、 それ以外の硬化体中に残存したシリカフュームおよびフライアッシュについては、その後 の通水解析では反応しない鉱物として扱った。

また、2.1.3 (1)2)(a)項の検討では、水和物溶解沈殿モデルとしてアルカリ成分の 吸着も反映させたモデルとしているが、アルカリ成分の吸着については、今後更なる改良 を行う可能性も考えられることから、本解析では反映させないものとした。



図 2.1.5-1 化学反応-物質輸送連成解析の体系

鉱物名	新規熱力学データ ベースでの鉱物名	硬化体単位体積 あたりの水和物量 (mo1/dm ³ -硬化体)	体積占有率 (-)
C-S-H(1.1)	_	1.05874	0.0685179
C-S-H(1.0)	_	1.71229	0.113884
エトリンガイト	Ettringite-Al	0.0205169	0.0148855
C ₃ AH ₆	Katoite-Al	—	—
ハイドロタルサイト	Hydrotalcite-Al	0.0364517	0.00808007
NaOH	_	0.05073 (🔆)	_
КОН	—	0.08134 (🔆)	—
未水和シリカフューム	_	_	0.0112632
未水和フライアッシュ	_	_	0.102758
間隙率	_	_	0.680611
Total	_	_	1.000

表 2.1.5-1 化学反応 – 物質輸送連成解析における初期水和物量の設定

(※) 固相中の含有量に相当する量を液相成分として設定。

解析における熱力学データベースおよび C-S-H の熱力学データには、2.1.3 (1) 2) (a) 項と同様に、本年度 2.4 節にて開発した「JAEA-TDB_2014- β 」、および表 2.1.3-12 に示す Atkinson モデルによる C-S-H の log K 値を用いた。なお、「JAEA-TDB_2014- β 」中にも C-S-H ゲルの熱力学データが設定されているが、本年度はこれまでの水和物溶解沈殿モデルにお ける検討実績を踏まえ Atkinson モデルを用いた。

三原ら(2008)は、HFSCにおける塩化物イオンの見掛けの拡散係数について検討を行い、 HFSCの間隙率と塩化物イオンの見掛けの拡散係数の関係について式(2.1.5-1)の関係を示 している。

$$Da = \frac{\phi^n}{\phi + (1 - \phi)\rho K_d} D^*$$
(2.1.5-1)

ここで、

Da: 見掛けの拡散係数 (m²/s)

D*:自由水中でのイオンの拡散係数(ここでは、1.9×10⁻⁹m²/s)

ρ:HFSCの真密度(文献では、2.2 g/cm³を設定)

K_d: 塩化物イオンの固相への収着量(-)

ここでは、HFSC 中の物質の有効拡散係数については、収着がない状態のものとして k_d を 0 とし、また *D**には自由水中におけるトリチウム水の拡散係数(25°C)である 2.272× 10⁻⁹ m²/s を与えた式(2.1.5-2)を用いた。

$$De = 2.272 \times 10^{-9} \cdot \phi^{5.84}$$

(2.1.5-2)

ここで、De:物質の有効拡散係数(m²/s)

また、透水係数についても間隙率の関数として与えることとし、その評価式には 2.1.4 (3) 項の検討にて得た式(2.1.5-3)に示す HFSC の透水係数評価式を適用した。

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

ここで、*K*:透水係数 (m/s)、 θ:間隙率 (-)

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

(3) 解析結果

積算液固比の変化による通水液元素濃度変化の実験結果と解析結果を図 2.1.5-2 に示す。 なお、通水実験は同一の条件で4系統行っており、本図では、それぞれの系統で得られた 通水液元素濃度の結果を通水系統1~4 として記した。また、これは以降も同様とした。

pHは、実験では通水開始直後(積算液固比0付近)に11.8を示した後、積算液固比100 dm³/kg 程度にかけて11.2 まで低下し、その後積算液固比500 にかけては緩やかに低下した。一方、pHの解析結果は、通水開始直後には11.9を示し、その後短時間のうちに11.5 まで低下し、その後はpH=11.6 から11.2 の間で推移した。pH については、実験では積算液固比100 dm³/kg にかけて徐々に低下したのに対し、解析では通水開始直後に瞬時に低下するなど、通水開始直後のpHの低下挙動に若干の相違が見られた。しかしながら、実験結果全体にわたっては、実験結果と解析結果は、おおむね0.5 以内の乖離の範囲内で整合的なものとなっていることが示された。

Ca、Si 濃度については、通水開始直後から積算液固比 200 dm³/kg の範囲にかけて、解 析結果と実験結果で若干の乖離が認められるが、その乖離もほぼ1桁以内の範囲内に有る ことがわかる。また、その後積算液固比 200 dm³/kg 以上では、解析結果は実験結果をよく 再現していることが示された。A1 についても通水開始後から積算液固比 200 dm³/kg にか けては解析結果と実験結果で1桁前後以内の乖離が認められているが、その後液固比 200 dm³/kg 以上では、解析結果は実験結果をよく再現した。

Na、K 濃度については、実験では通水開始後から積算液固比の増加に従って、濃度が徐々 に低下したのに対し、解析では通水開始直後の段階で大きく低下した。これは、実際の硬 化体では、セメント水和物に吸着した Na および K が通水に伴って徐々に通水液中に入り込 み、硬化体外に流出してくるのに対し、解析ではこのアルカリ成分の吸着を無視している ため、間隙水中のNaとKが通水によって早期に流出するためと考えられる。この解析にお けるアルカリ成分の流出挙動は、pHの通水開始からの解析結果にも影響をおよぼしている ものと考えられる。従って、通水開始直後におけるアルカリ成分の浸出挙動を、より実際 の現象に即したものへと改善することにより、pH や他の化学成分の浸出挙動についても、 より再現性のあるものへと改善できる可能性が考えられる。



図 2.1.5-2 積算液固比の変化による通水液元素濃度変化の実験結果と解析結果

変質深さの実験結果と解析結果の比較として、通水実験での積算液固比 500 dm³/kg にお ける EPMA の分析結果と、積算液固比 455 dm³/kg における硬化体中の鉱物分布の解析結果 を図 2.1.5-3 に示す。なお、実験データとしては積算液固比 500 dm³/kg の結果を得ている が、解析結果として得たこれと最も近い液固比が 455 dm³/kg であったことから、これらの 液固比において比較を行った。

実験結果では、セメント硬化体の主要成分である Ca、Si 濃度から変質深さを判断したと ころ、硬化体上流部の表層から約 0.6 cm の範囲にかけて濃度が低下している部分が見られ ていた。これに対し、解析結果では、上流側から約 1.1 cm の範囲にかけて C-S-H が低 Ca/Si 比化した領域が認められ、これが変質深さであるものと判断された(初期の C-S-H の Ca/Si 比は 1.0 で上流側からの距離によらず同一体積で分布)。すなわち、深さ方向への変質速度 としては、実験結果に比べて解析結果のほうが、1.8 倍程度速く見積もるものとなってい た。一方、実験結果では、Ca や Si 濃度の低下は認められるものの、図(a)に示されるよう に硬化体自体は 4 cm×4 cm の初期の形状を保っていることが見て取れる。これに対し、解 析結果における鉱物分布の結果を見ると、上流側表層部において、C-S-H が溶解して消失 した部分も見られている。従って、変質領域としては 1.8 倍程度の差異ではあるものの、 化学成分の溶出量としては、この差異よりも大きく見積もっていることも推定される。解 析結果が実験結果よりも変質の速度を大きく見積もっている理由の一つとして、実際には C-S-H などの鉱物は一定の溶解速度で溶解しているのに対し、解析では鉱物の溶解を瞬時 平衡として扱っていることが考えられる。



(a) 通水実験での EPMA による元素濃度分布の分析結果 (積算液固比=500 dm³/kg)



図 2.1.5-3 変質領域の実験結果と解析結果の比較

積算液固比の変化による透水係数変化の実験結果と解析結果を図 2.1.5-4 に示す。本図 には、参考として間隙率および有効拡散係数の解析結果についても併せて示した。実験で は、通水開始直後に透水係数が僅かに上昇した後、その後大きな変化はなく通水液固比の 増大によっても透水係数は 1×10⁻⁸ m/s でほぼ一定なものとなっていた。ただし、実験で 通水開始直後に見られた透水係数の上昇は、通水開始後から通水の状態が安定するまでに 要した期間とも考えられ、この点を踏まえると透水係数は全積算液固比の範囲にわたって、 ほぼ一定の値で推移していると解釈できる。

これに対し、解析結果は実験でみられた透水係数の挙動を非常によく再現できているこ とがわかる。解析においてこの透水係数値を得る際には、2.1.4 (3)項にて作成した HFSC の透水係数評価式を用いているが、少なくとも今回の解析の範囲では、この透水係数評価 式も適切なものとなっていることが示された。



図 2.1.5-4 積算液固比の変化による透水係数変化の実験結果と解析結果

以上本項では、これまで本事業にて開発した HFSC の水和物溶解沈殿モデルや透水係数評 価式などの個別モデルを組み込んだ化学反応-物質輸送連成解析により、イオン交換水を 用いた HFSC の通水実験の解析を行った。その結果、pH および Ca、Si、A1 などの液相の主 要成分の濃度においては、全体的には一定の再現性が得られたものとなっていることが示 された。また、その中において、通水開始後(解析開始後)からの初期の段階については、 液相元素濃度の変化すなわち化学成分の浸出挙動について、更なる再現性向上の余地があ ることも示された。

化学成分の移行については、解析では実験に比べて化学成分量の溶出速度を速く見積も っていることが示唆された。また、透水係数変化については、本検討の範囲内では、解析 結果は実験結果をよく再現しており、2.1.4 (3) にて提案した HFSC の透水係数評価式も 適切なものとなっていることが示された。

2.2 緩衝材/岩石変質挙動評価モデル開発

2.2.1 目的

TRU廃棄物の地層処分においては、可溶性・貧収着性の放射性核種(I-129、C-14等)が最 大線量を支配するため、天然バリア及び人工バリアに期待される物質輸送(移流・分散及 び拡散)を抑制する機能が重要となる。緩衝材及び多孔質岩盤の物質輸送特性は透水係数 及び拡散係数によって表され、また、亀裂性岩盤の物質輸送特性は透水量係数及び岩石基 質部の拡散係数によって表される。セメント系材料由来の高アルカリ性条件では、緩衝材 及び周辺岩盤の鉱物組成や間隙水組成(以下、化学的状態という)に変化が生じ、これに 伴い緩衝材や周辺岩盤における物質輸送特性にも変化が生じる。したがって、緩衝材や周 辺岩盤の変質挙動評価では、高アルカリ性条件における緩衝材/周辺岩盤の化学的状態変 化と物質輸送特性変化との関係を定式化し、これを反映させながら評価を行う技術が必要 となる。

こうした背景に基づき、本事業では、緩衝材変質評価技術と周辺岩盤の変質評価技術(以 下、岩石変質評価技術という)の高度化を目的とし、現象理解に基づく化学-物質輸送連成 評価技術の開発を行っている。平成25年度は、緩衝材/岩石の化学的変質に伴う物質輸送 特性変化に関する実験データ取得と評価式の提案を行った。また、物質輸送特性変化の評 価式と、化学的変質に関する地球化学モデルを組み込んだ化学反応-物質輸送連成解析モデ ルの構築を行った。さらに、本モデルを用いて緩衝材/岩石の変質に関する実験事例等を 対象とした解析を実施し、モデルの妥当性確認と緩衝材/岩石変質挙動評価に用いる上で の課題抽出を行った。

2.2.2 平成 24 年度の成果

(1) 緩衝材変質挙動評価技術開発

緩衝材の化学的変質とこれによる透水性変化の検討では、セメント間隙水に高濃度で含 まれる KOH の影響を明らかにするため、KOH と反応させたスメクタイト試料の原子間力顕 微鏡観察、KOH 水溶液を用いた Na 型スメクタイトへの通水実験、精製 K 型スメクタイトを 用いた基本特性データの取得を行った。この結果、KOH との反応によって Na 型スメクタイ トが K 型化すること、及び K 型化したスメクタイトは Na 型や Ca 型のスメクタイトに比べ て膨潤力が低く、透水係数が高いことが確認された。もう一つの KOH の影響として、高 pH 条件 (pH>13, 298K)では、60℃において、KOH 濃度の上昇に伴いスメクタイトのイライト化 率が上昇することが確認された。化学的変質に伴う透水係数変化を評価する上では、スメ クタイトの K 型化やイライト化の影響を定式化する必要がある。

主要鉱物の溶解・生成に関する地球化学モデルの検討では、緩衝材の性能に与える影響 が最も大きいと考えられるスメクタイトの溶解速度について、Caの影響および凝集するこ との影響を明らかにすることを試みた。この検討では、CaCl₂と Ca(OH)₂を用いた Ca-C1-OH 系の水溶液を用いた Ca型スメクタイトの分散系通水式溶解実験および Na-OH系の水溶液を 用いた Na 型ベントナイト凝集系通水式溶解実験を行った。また、これまでに Na-OH 系かつ 分散系で決定された経験的スメクタイト溶解速度式を用いて、これらの実験結果の解析を 行った。その結果、モデルによる解析結果は実験結果を再現しており、Ca 系では二次的な CSH ゲルの生成によってスメクタイト溶解反応の化学親和度が変化し、これによってスメ クタイトの溶解速度が影響を受けることが示された。また、ベントナイトを用いた凝集系 においては、随伴鉱物である玉髄の溶解によって上記化学親和度が顕著に小さく維持され、 これによってスメクタイトの溶解が抑制されることが示された。

(2) 岩石変質挙動評価技術開発

岩石の化学的変質とこれによる透水性変化の検討では、平行平板の花崗岩人工亀裂を作 製し、セメント系材料由来の高アルカリ性水溶液(以下、セメント反応水とする)を模擬 した模擬セメント反応水の通水実験を実施した。人工亀裂の底面は研磨して平滑にした花 崗岩であり、厚さ50μmのテフロンシートのスペーサーを介して、上面には透明で平滑な サファイア結晶を用いた。80℃の温度条件下で30日間の通水を実施した結果、透水量係数 は3乗則に基づく評価値よりも1桁以上低い値を示した。透水量係数を変化させる要因を 明らかにするために、レーザー変位計を用いて通水実験前、中、後における花崗岩通水面 の表面形状測定を行ったところ、開口幅は時間とともに減少する傾向にあることが示され た。しかし、開口幅変化を過大に見積もった場合でも一桁以上の透水量係数の低下を説明 することはできなかった。一方、SEM-EDS/WBS および EPMA による表面観察および化学成分 分析の結果、通水面の下流部に C-S-H が多量に生成していることが認められた。研磨した 合成 C-S-H を平滑な底面とした人工亀裂の透水量係数は、未変質の花崗岩人工亀裂と比べ て低い傾向にあったことから、同じ平滑面であっても C-S-H が被覆することによって透水 量係数に影響を与える可能性があり、これが通水実験で見られた花崗岩人工亀裂の透水量 係数低下の原因と考えられた。したがって、化学的変質に伴う透水係数変化を評価する上 では、流路面の材質(C-S-H 被覆)による影響の理解を深め、定式化へ反映することが必 要と考えられた。

2.2.3 緩衝材変質挙動評価技術開発

緩衝材の有する低透水性は、TRU 廃棄物の地層処分システムにおいて、比較的地下水流 動の大きい条件においても人工バリア内での地下水の流れを制限し、核種移行場を拡散支 配とする重要な安全機能である。このため、緩衝材変質挙動評価ではセメント反応水によ る緩衝材の透水性変化を評価する技術が重要となる。本項では、こうした緩衝材の透水性 変化を評価する上で必要となる、セメント反応水によるベントナイトの化学的状態変化と 透水性変化との関係を、透水係数評価式として定式化することとした。

平成24年度までの検討(日本原子力研究開発機構、2012;2013)において、KOHやNaOH を高濃度で含む模擬セメント反応水によってベントナイトやベントナイトの主要鉱物であ

るスメクタイトの透水係数が変化するが、こうした透水係数変化は、既往の知見(伊藤・ 三原、2005)だけでは説明できないことが示された。伊藤・三原(2005)では、緩衝材の候 補材料であるベントナイトの透水係数が、スメクタイト間隙比(間隙とスメクタイトの体 積比)、スメクタイトの交換性 Na 含有割合(以下、ESP という)及び浸潤する溶液中に含 まれる陽イオンの当量濃度(以下、陽イオン当量濃度という)に依存することが示されて いた。しかし、こうしたベントナイトの化学的状態と透水係数との関係は、主に Na 型ベン トナイト及び Ca 型ベントナイトと蒸留水、人工海水及び CaCl₂水溶液等の組み合わせによ る実験データを対象にして導かれたものであり、KOH や NaOH が高濃度で含まれる系への適 用性は検討されていなかった。これらのことから、KOH や NaOH との反応によってスメクタ イト間隙比、ESP 及び陽イオン当量濃度以外の因子が変化し、それがベントナイトの透水 係数に影響を与えた可能性があるとされ、そうした因子の一つとしてスメクタイトのK型 化が挙げられた。そこで、本年度は、平成24年度に引き続き、スメクタイトの化学的状態 や透水係数に及ぼす KOH の影響を把握することを目的として、①K 型スメクタイトの透水 係数測定、及び②Na 型スメクタイトの K 型化に伴う透水性変化に関するデータ取得を行っ た。また、それらの実験結果と平成24年度までの成果を用いて、透水係数評価式の検討を 行った。

(1) ベントナイト緩衝材の透水性変化に関する実験的検討

1) K型スメクタイトの透水係数測定

K型スメクタイトの透水係数データ拡充を目的とし、精製されたK型スメクタイトを用いた透水係数測定を実施した。

a. 測定方法

測定方法は、ガス圧により水頭を高めた定圧式透水試験法とした。測定条件を表2.2.3-1 に記す。乾燥密度(ρ_d)は、スメクタイト間隙比依存性を確認するために、平成24年度に 実施した精製K型スメクタイトの透水係数測定条件(0.7、0.9 Mg/m³)より高い1.1、1.3 Mg/m³ とした。また、通水液には、陽イオン当量濃度依存性を確認するために、脱イオン水と0.3 mo1/dm³のKC1水溶液(以下、mo1/dm³をM、0.3 mo1/dm³のKC1水溶液を0.3M-KC1水溶液という) を用いた。

項目	条件
固相試料	精製K型スメクタイト(クニミネ工業株式会社)
乾燥密度	1.1 , 1.3 Mg/m^3
通水液	脱イオン水、0.3M-KC1 水溶液
供試体寸法	$50 \mathrm{mm} \phi \times 21 \mathrm{mmH}$
差圧	0.01~0.09 MPa
温度	15°C

表 2.2.3-1 精製 K 型スメクタイトの透水係数測定条件

b. 結果及び考察

脱イオン水を用いた精製K型スメクタイトの透水係数測定値の時間変化を図2.2.3-1に 示す。脱イオン水条件で測定した透水係数の時間変化は、測定開始後の低い値から一度上 昇し、通水開始10日以降にほぼ定常となった。この間の変動は約一桁の範囲であった。一 般的に、ベントナイトの透水係数測定ではこのような挙動がみられることが多い。

0.3M-KC1水溶液を用いた精製K型スメクタイトの透水係数測定値の時間変化を図2.2.3-2 に示す。乾燥密度が1.1 Mg/m³の供試体では、いずれの通水圧でも、透水係数は測定開始か ら40日程度にかけて10⁻⁸ m/sから10⁻¹⁰~10⁻¹¹ m/sまで低下した。乾燥密度が1.3 Mg/m³の供 試体では、通水圧が0.02M Pa以上の条件では、測定開始から時間の経過に伴って透水係数 は10⁻⁸ m/sから10⁻¹² m/s程度まで低下した。一方、通水圧が0.01 MPaの条件では、透水係 数は時間変化があるものの10⁻¹⁰ m/sの桁の範囲内であり、脱イオン水条件における透水係 数の時間変化と似ていた。

脱イオン水、KC1水溶液を用いたいずれの透水係数も伊藤・三原(2005)の評価式によっ て得た透水係数計算値よりも高かった。

また、0.3M-KC1水溶液条件では通水圧が高いほど透水係数は振動が激しく、より低い値にまで低下する傾向が見られた。透水係数に振動がみられた要因としては、通水圧が膨潤 圧を超えたために固相に変位が生じたり水路が形成されたりしたことが考えられる。後者 の場合は通水圧が高いほど透水係数が高くなると考えられる。0.3M-KC1水溶液条件及び乾 燥密度1.3 Mg/m³の供試体では、通水圧0.01 MPaを除いて、後者が原因で初期の透水係数が 高くなった可能性はあるが、その後の透水係数の低下の傾向とは一致しない。固相に変位 が生じる場合の影響については、一つの可能性として、圧力によって圧縮され、密度が高 くなることにより透水係数が低くなることが考えられる。本測定条件では、そのような変 位に係る粒子の移動や間隙構造変化が遅く、比較的長い時間にわたって徐々に密度変化が 生じて透水性に影響した可能性がある。しかし、K型の膨潤圧に関する知見は見当たらなか ったため、通水圧と膨潤圧とを比較することはできなかった。今後、K型の膨潤特性等を把 握し、測定条件や測定方法に反映することが必要と考える。ここでは、0.3M-KC1水溶液条 件及び乾燥密度1.3 Mg/m³の供試体では、通水圧0.01 MPaの条件を除き、通水圧による圧縮 が生じたと仮定し、0.3M-KC1水溶液条件における乾燥密度1.3 Mg/m³での透水係数には、通 水圧0.01 MPaの条件で得られたデータを用いることとした。

以上より、透水係数を表2.2.3-2のように決定した。乾燥密度1.1 Mg/m³の値には、通水 圧0.01MPaの条件における最初の1点を除く初期の6点の平均値を、乾燥密度1.3 Mg/m³の値 には、通水圧0.01 MPaの条件における最後の4点の平均値を用いた。表2.2.3-2には、参考 として平成24年度の測定結果を併せて記した。



図2.2.3-1 脱イオン水を用いた精製K型スメクタイトの透水係数測定値の時間変化



(a)乾燥密度: 1.1 Mg/m₃

(b) 乾燥密度: 1.3 Mg/m₃

図2.2.3-2 0.3M-KCI水溶液を用いた精製K型スメクタイトの透水係数測定値の時間変化 (図中の評価値は、伊藤・三原(2005)式による透水係数計算値。)

表 2.2.3-2 精製 K 型スメクタイトの透水係数測定結果

通水液	測定值[m/s]	参考值[m/s] (平成24年度測定結果)		
脱ノナンナ	$ ho d = 1.1 [Mg/m^3]$; 5.45×10 ⁻¹¹	$ ho d=0.7[Mg/m^3]$; 2.67×10 ⁻¹⁰ *1		
脱イオン水	$ ho d = 1.3 [Mg/m^3]$; 1.91×10^{-11}	$ ho d = 0.9 [Mg/m^3]$; 1.76×10^{-10} *1		
0.3M-KC1水	$\rho d = 1.1 [Mg/m^3]$; 3.12×10^{-10}	$\rho d = 0.7 [Mg/m^3]$; 2.24×10^{-7} *1		
溶液	$ ho d = 1.3 [Mg/m^3]$; 1.92×10^{-10}	$ ho d = 0.9 [Mg/m^3]$; 4.8×10^{-9} *1		

*1 測定によるばらつきが大きく、最大値を示した。

2) Na 型スメクタイトの K 型化に伴う透水性変化に関するデータ取得

a. 乾燥密度 0.6-0.8 Mg/m³での通水実験実験

Na 型スメクタイトの K 型化に伴う透水性変化に関するデータ取得として、圧縮 Na 型ベ ントナイトへの KC1 水溶液の通水実験を行い、通水実験後の供試体について X 線コンピュ ータ断層撮影(以下、X-CT 撮影という)を実施した。また、この結果に基づいて、K 型化 に伴うスメクタイトの間隙構造変化について考察した。さらに、圧縮 Na 型ベントナイトへ の KOH 水溶液の通水実験を行い、高アルカリ性条件では K 型化と同時に生ずる可能性のあ るスメクタイトの溶解とイライト化(日本原子力研究開発機構、2013)とこれに伴うスメ クタイトの間隙構造変化を調べることとした。

(a) 実験方法

通水実験の条件を表 2.2.3-3 に示す。固相試料には、Na 型ベントナイトとして、クニゲル V1®(クニミネ工業株式会社)を用いた。乾燥密度は、X-CT 観察に適した条件とするために、後述する精製 Na 型スメクタイトを用いた通水実験条件(0.9 Mg/m³)より低い 0.6、0.8 Mg/m³ とした。このときのスメクタイト部分密度は 0.33 Mg/m³、0.45 Mg/m³に相当する。また、通水液には、0.3M-KC1 水溶液あるいは 0.3M-KOH 水溶液を用いた。KC1 水溶液を用いた実験(以下、KC1 通水実験という)では、粒子の溶解等が生じないように室温条件とした。また、KOH 水溶液を用いた実験(以下、KOH 通水実験という)では、K型化と同時に生ずる可能性のある粒子の溶解や結晶学的変化の透水性に及ぼす影響を調べることを目的とし、粒子の溶解とイライト化が確認された、Na 型スメクタイトと KOH 水溶液とのバッチ式反応実験(日本原子力研究開発機構、2013)(以下、平成 24 年度バッチ反応実験という)と同じ 60℃の条件とした。

通水実験の方法は、ガス圧により水頭を高めた定圧式透水試験法とした。実験後の Na 型ベントナイト供試体を非破壊で X-CT に供するために、供試体を保持する試料ホルダ(試 料の直径 20 mm、長さ 30 mm)の材質をアクリル樹脂とした。試料ホルダの通水出入口には 100 メッシュのステンレス鋼製フィルタ及びメンブランフィルタを付して、ベントナイト の試料ホルダ外への流出を防いだ。通水液の供給圧は、選択的流路が発生しない程度の圧 力として、Na 型ベントナイト乾燥密度と膨潤圧との関係を念頭に、0.1 MPa とした。

以上の実験条件を表 2.2.3-3 にまとめた。

通水実験の手順は、試料ホルダに所定の乾燥密度となるようNa型ベントナイトを圧縮充 填し、試料ホルダを恒温槽内に固定した後、通水溶液を加圧して通水を開始した。後述の ように、通水に伴い上流側で供試体の変位が生じたため、この変位をノギスで計測した。

X線-CT装置(東芝 IT コントロールシステム株式会社製、TOSCANER 3300mC3)を用いて、 実験後の供試体の撮影(管電圧 130 kV、管電流 62 mA、画像サイズ 1024×1024 ピクセル、 ピクセルサイズ 4×4μm²、設定スライス 36μm あるいは 11μm)を行った。撮影の面分解 能は 4μm×4μm、深さ方向の分解能は 20μm であり、上流側 0~3mm に位置する高さ 3mm、 直径 6mmの円柱状の部分について X-CT 画像を取得した。

X線-CT撮影終了後、供試体を通水方向に 14 分割し、分割した固相試料の分析を行った。 KC1 通水実験では、層間イオンの同定を目的とし、分割した固相試料を通水方向に 4 つの グループにまとめ、それぞれについて浸出陽イオン量測定を行った。浸出陽イオン量測定 の手順はクニミネ工業標準試験方法(KIP-B-112-1998)に準拠した。KOH 通水実験では、 スメクタイトの変質の確認及び層間陽イオンの同定を目的とし、エチレングリコール処理 のみを施した試料、層間陽イオンをストロンチウム(Sr)に置換した後にエチレングリコ ール処理をした試料のそれぞれに対して相対湿度制御による粉末 X線回折分析(以下、XRD という)を行った。また、KOH 通水実験では、スメクタイトの溶解とイライト化を調べる ため、分割された固相試料の原子間力顕微鏡観察(以下、AFM という)及びメチレンブル ー(以下、MB)吸着量測定を行った。さらに、先に述べた 60℃における平成 24 年度バッ チ反応実験によって得られた試料についても AFM 観察を実施し、本実験試料との比較を行 った。AFM 観察の手順は平成 24 年度の方法(日本原子力研究開発機構、2013)と同じとし た。MB 測定は、日本ベントナイト工業会標準試験方法(JBAS-107-91)に準拠した。

項目	条件
固相試料	Na 型ベントナイト(クニゲル V1®、クニミネ工業株式会社)
乾燥密度	0.6 , 0.8 Mg/m^3
通水液	0.3M-KC1 水溶液、0.3M-KOH 水溶液、3.0M-KOH 水溶液
供試体寸法	20 mm $\phi \times 30$ mmH
通水液供給圧	0.1MPa
実験温度	室温(KC1 通水実験)、60℃(KOH 通水実験)
	最大 60 日
通水期間	通水液の保管及び通水(加圧容器内): 窒素ガス雰囲気
雰囲気	試料充填・圧縮成型、通水実験後の固相試料のスライス、洗
	浄及び遠心分離:大気雰囲気

表 2.2.3-3 通水式変質実験条件(低乾燥密度条件)

(b) 結果及び考察

a) 浸出陽イオン量の変化

KC1 通水実験後の固相試料の浸出陽イオン量測定結果を表 2.2.3-4 に示す。乾燥密度 0.6 Mg/m³での実験後の試料は、全領域で Na と K の浸出イオン量はほぼ同等となった。より長く通水させた乾燥密度 0.8 Mg/m³の実験後の試料では、浸出イオン量は全領域で Na よりも K が約 7 倍多くなった。これより KC1 水溶液の通水によって、K 型化が進行したことがわかる。Mg や Ca については、乾燥密度や部位による顕著な相違はなかった。

b) MB 吸着量の変化

60℃における KOH 通水実験後の固相試料の MB 吸着量測定結果を表 2.2.3-5 に示す。全ての試料で 80 mmo1/100g 前後の値となった。実験に用いた Na 型ベントナイトの MB 吸着量は 70 mmo1/100g 前後であることから、KOH との反応によって若干増加したように見える。KC1

水溶液を用いた実験と同様に試料の K型化が進んだと考えられるが、Na型スメクタイトと K型スメクタイトの MB 吸着量はいずれも 140 mmol/100g であることから、イオン型の変化 が MB 吸着量変化の要因ではない。高アルカリ性における反応によって、随伴鉱物の選択的 溶解に伴うスメクタイト重量分率の増加や、スメクタイトの結晶学的変化が生じ、これら によって MB 吸着量が増加した可能性がある。

条件	乾燥密度 0.6 Mg/m ³ 、通水開始後 29 日			乾燥密度 0.8 Mg/m ³ 通水開始後 60 日				
入水側から の位置[mm]	0-7.5	7.5-15	15-22.5	22.5-30	0-7.5	7.5-15	15-22.5	22.5-30
Na	33.5	31.6	32.2	33.8	10.9	9.1	9.0	10.6
К	48.1	42.7	34.8	33.3	75.4	68.0	66.7	69.6
Mg	1.4	1.5	1.6	1.7	1.2	1.1	1.2	1.4
Са	15.3	15.8	14.8	15.3	13.8	13.0	15.5	17.6
Total	98.2	91.6	83.4	84.1	101.3	91.3	92.4	99.2

「単位:meg/100g]

表 2.2.3-4 浸出陽イオン量の測定結果 (通水液:0.3M-KCI水溶液)

表 2.2.3-5	MB 吸着量の測定結果	(通水液:KOH 水溶液)

条件	濃度 0.3 M、通水開始後 29 日			濃度 3.0 M、通水開始後 29 日		
入水側からの 位置[mm]	0-9	9-21	21-30	0-9	9-21	21-30
MB吸着量 [mmo1/100g]	81	80	81	79	75	80

c) 鉱物学的変化

KOH 通水実験後の固相試料の XRD 分析結果より、鉱物の同定を行った。本実験に用いた 試料はスメクタイト族のモンモリロナイトである。モンモリロナイトは、層間陽イオンが Na イオンである場合、エチレングリコール処理によって層間にエチレングリコールが2層 入り、底面間隔が17 Åに固定される。一方、層間陽イオンがKイオンである場合には、 エチレングリコール処理をしても層間にエチレングリコールが1層しか入らないため、底 面間隔は13Åにしかならない。この違いから、実験後の試料のイオン型について調べた。 また、層間がKイオンのモンモリロナイトでは、SrとKとのイオン交換が生じるが、イラ イトであればSrとKとの交換は生じない。この性質を利用して、Sr置換後のピーク変化 から、実験後の試料のイライト化について調べた。

この結果、0.3M-KOHを用いた実験では供試体のほぼ全領域でK型化の影響がみられ、その影響は上流側で顕著であった(図2.2.3-3(a))。3.0M-KOHを用いた実験でも同様に、全領域でK型化の影響がみられ、その影響は上流側の方が大きいが、0.3M-KOHの場合に比べ

ると、底面間隔は全体的に大きく K 型化が抑制されているようにみえる。Sr 置換後のピーク変化からは、どちらの実験においてもイライト化は認められなかった。



図 2.2.3-3 KOH 通水実験後の固相試料の底面間隔測定結果

(x軸は0を通水入口とした通水方向の位置を表す。)

未反応の固相試料及び KOH 通水実験後の固相試料の AFM 観察像を図 2.2.3-4 に、100 粒子の AFM 観察結果に基づき算出された粒子の(001)方向高さの分布を図 2.2.3-5 に示す。AFM 観察像から、実験後ではスメクタイトの粒子が小さく丸みを帯びており(図 2.2.3-4)、モンモリロナイトが結晶端から溶解したことがわかる。粒子の(001)方向高さについては、殆ど変化が見られなかった(図 2.2.3-5)。イライト化が生じた場合には(001)方向高さが増加することから、本実験ではイライト化は生じていないと判断できる。

図 2.2.3-6~2.2.3-7 には、60℃における平成 24 年度バッチ反応実験より得られた実験 後固相試料の AFM 観察結果に基づき算出された粒子の(001)方向高さ並びに底面の長軸及 び短軸の長さの分布をそれぞれ示す。平成 24 年度バッチ式反応実験では KOH 水溶液の濃度 をパラメータとしており、ここでは 3.0M-KOH 水溶液を用いた実験後の試料について示した。 図 2.2.3-6 に示した(001)方向高さについては、60℃及び濃度 3.0 M という条件では、反応 開始1日後で 2 nm 以上の高さがみられる。その後、2 nm の高さの頻度は一定となり、3 nm 以上の高さの頻度は 42 日を境に一度減少し、再び増加するように見える。2 nm 以上の高 さはイライト成分を含む混合層が生じたことを意味することから、平成 24 年度バッチ式実 験では反応開始1日後でイライト成分が生じた可能性がある。この結果は、イライト化が 生じていなかった本通水実験結果と異なる。また、図 2.2.3-7 に示した粒子の底面の大き さについては、長軸1 μ m及び短軸0.5 μ mの範囲に広く分布していた反応前の形状から、 反応開始1日後で長軸0.6 μ m及び端軸0.3 μ mの範囲にまで狭まり、その後、より狭い 範囲へ、長軸と短軸との差が小さくなるように変化している。この様子は、スメクタイト の粒子が小さく丸みを帯びるように変化した本通水実験結果と一致する。

以上により、本 KOH 通水実験では、反応によるスメクタイトの K型化と結晶端からの溶

解が確認されたが、イライト化は確認されなかった。KOH 水溶液濃度と温度が同じ条件で ある平成24年度バッチ式反応実験では、反応開始後1日でイライト化が確認されており、 固液比条件によってイライト化の進行が異なることが示された。



(a)未反応試料(クニゲル V1®)
 (b) 0. 3M-KOH 通水実験後
 (c) 3. 0M-KOH 通水実験後
 図 2. 2. 3-4
 KOH 水溶液通水実験前後における固相試料の AFM 画像



図 2.2.3-5 KOH 通水実験前後における粒子の(001)方向高さ



図 2.2.3-6 バッチ式反応実験前後における粒子の(001)方向高さ (反応溶液: 3.0M-KOH 水溶液)



図 2.2.3-7 バッチ式反応実験前後における粒子の底面の長軸及び短軸長さの分布 (反応溶液:3.0M-KOH 水溶液)

d) 間隙構造変化

乾燥密度 0.6 Mg/m³での KC1 通水実験において、29 日間通水させた直後の供試体の写真 を図 2.2.3-8 に示す。下方が入水側であり、空間が生じているのがわかる。乾燥密度 0.6 及び 0.8 Mg/m³の KC1 通水実験において生じた空間の通水方向の高さ(以下、変位とする) を図 2.2.3-9 に示す。図 2.2.3-9 には、NH₄C1 水溶液を用いた同様の実験による参考値(日 本原子力研究開発機構、2014)を併せて示した。図に記した縦線は、通水圧を 0.1 MPa か ら 0 MPa に変化させた時点を表す。乾燥密度 0.6 Mg/m³については 2 試料の実験結果を示 してある。乾燥密度 0.6 Mg/m³では、通水開始後 29 日で生じた変位は 2~3 mm であった。 このうち 3 mm の変位を示した試料は、通水圧解放後に変位が 1 mm に変化し、その後徐々 に減少するものの、解放後数十日を経ても 0 mm に達することはなかった。2 mm の変位を 示した試料は、通水圧解放直後に X-CT 測定に供し、その後の変位測定は行わなかった。参考までに示した NH₄C1 水溶液を用いた実験でも、同じ乾燥密度 0.6 Mg/m³の KC1 通水実験 と同様の傾向がみられている。NH₄型スメクタイトは K 型と同様に膨潤性に乏しいことが知 られている。これより、KC1 水溶液や NH₄C1 水溶液を通水する事によって、Na 型スメクタ イトの K 型化や NH₄型化が生じため膨潤力が低下し、通水圧が膨潤圧を上回ったことによ り圧縮されて非可逆的な変位が生じたと考えられる。一方、乾燥密度 0.8 Mg/m³の KC1 通 水実験では、通水開始後 60 日で変位は 0.5 mm と乾燥密度 0.6 Mg/m³よりも小さく、通水 圧を解放することによって速やかに 0 mm に変化した。



図 2.2.3-8 KCI 通水実験開始後 29 日の供試体 (乾燥密度 0.6 Mg/m³)





(縦軸は入水側に生じた空間の通水方向長さを表す;凡例にある NH₄C1 は、NH₄C1 水溶液を用 いた同様の実験による参考値(日本原子力研究開発機構、2014);縦線は通水圧を 0.1 MPa か ら 0 MPa に変化させた時間を表す。)

乾燥密度 0.6 Mg/m³での KC1 通水実験において、29 日間通水させた直後の供試体の X-CT 画像を図 2.2.3-10 に示す。X 線-CT 画像では、密度が高いものほど明るい輝度で撮影され る。Na 型ベントナイトの主要鉱物であるスメクタイト(比重約2.7)は水を含んで膨潤す るため、スメクタイト-水複合体としての密度は低く、暗い輝度の灰色の面として撮影され、 随伴鉱物類の密度(石英の比重 2.65、玉髄の比重 2.55~2.63 、斜長石の比重 2.62~2.76 等、地学団体研究会、1996) はスメクタイト-水複合体部分よりも高く、明るい輝度の白い 粒状の部分として撮影される(日本原子力研究開発機構、2012)。図 2.2.3-10 の右下には、 供試体の通水方向に並行な断面図を示した。Output side と記載した下流側には随伴鉱物 とみられる白い粒状の部分と、スメクタイト-水複合体部分とみられる灰色の面とが写って いる。Input side と記載した上流側 1 mm 以下の範囲において他の部分と比較して色が濃 くなっていることがわかる。これは、上流側では下流側に比べて密度が低くなっているこ とを示している。また、図 2.2.3-10 には、供試体の通水方向に垂直な断面図を示した。各 画像の下側の数字は上流側からの距離を表す。上流側から 0.66 mm、0.88mm の部分では、 2.2 mmの部分に比べて、密度の低い色の濃い面がまだらに広がっており、色の濃い面では 白い粒状の部分がみられないことがわかる。このことは、供試体の上流側 0.88 mm 以内の 領域では、密度が不均一となっていることを意味する。乾燥密度 0.8 Mg/m³での KC1 通水 実験については、再膨潤後の供試体の撮影を実施したが、上で述べたような色の濃い部分 は観察されなかった。

図 2.2.3-8~9 に示したように、本実験では通水によって供試体が圧縮されていた。また、 撮影された乾燥密度 0.6 Mg/m³の供試体は通水圧解放後直後の、再膨潤期間を経ていない 状態ではあった。図 2.2.3-9 より 1 mm に及ぶ再膨潤には数十日の時間を要することからす ると、撮影時の供試体は圧縮されたままの状態と考えられる。しかし、入水側直近の部分 (0 mm)で全体的に密度が低くなっていたことからすると、限定的な再膨潤が生じた可能 性が高い。一部のスメクタイト-水複合体のみが自由端である上流側へ膨潤又は流動したと 推察される。一方、図 2.2.3-10 にみられた密度の不均一性は約 1 mm に及んでいる。これ が、先に述べた限定的な再膨潤に関係しているのか、通水実験中に生じたものであるのか については判断できなかった。

乾燥密度 0.6 Mg/m³に比べてより K 型化が進んでいた乾燥密度 0.8 Mg/m³の方が変位は小 さく、また回復可能であったことは、交換性陽イオン組成と密度の組み合わせによって膨 潤性特性が異なることを示唆する。

2-72



図 2.2.3-10 KCI 通水実験における供試体の X-CT 画像 (乾燥密度:0.6 Mg/m³、通水開始 29 日後)

b. 乾燥密度 0.9 Mg/m³での通水実験

ここでは、2.2.3(1)2)aの条件よりも高い乾燥密度 0.9 Mg/m³の条件において、Na型ス メクタイトのK型化に伴う透水性変化に関するデータを取得した。平成24年度に実施した 同様の圧縮Na型スメクタイト(乾燥密度 0.7 Mg/m³)への0.3M-KOH水溶液通水実験(日 本原子力研究開発機構、2013)(以下、乾燥密度 0.7 Mg/m³での既往研究という)では、通 水液の供給圧の設定を、選択的流路が発生しない程度の圧力として、Na型ベントナイト乾 燥密度と膨潤圧との関係を念頭に、0.2 MPaで一定としていた。その実験では、通水開始 後34~35日に通水量の急激な増加が見られ、その時点でのスメクタイトの層間を占めるK の当量分率は約90%であった。通水量の急激な増加は、K型化に伴う透水係数の増大と考 えられたが、2.2.3(1)1)で述べたように、K型化に伴い膨潤圧が低下したために通水圧が 膨潤圧を上回り、選択的流路が生じた可能性がある。そこで、本年度は、供給圧を変えた 条件下で圧縮Na型ベントナイトへのKC1水溶液の通水実験を行い、供給圧による透水係数 測定値への影響を調べることとした。

(a) 実験方法

高い乾燥密度条件での通水実験の条件を表 2.2.3-6 に示す。Na 型スメクタイトにはクニ ピア®-F(クニミネ工業株式会社)を用いた。通水実験の方法は、ガス圧により水頭を高め た定圧式透水試験法とした。実験装置には、平成 24 年度に実施した圧縮 Na 型スメクタイ トへの KOH 水溶液通水実験と同一の装置を用いた。本実験装置では、高い圧力に耐えられ るように試料セルの材質をステンレスとしているため、2.2.3(1)2)aのような供試体の X-CT 測定はできない。主な実験操作手順についても平成 24 年度の実験と同様である。通 水液の供給圧は、初期に 0.2 MPa とし、K 型化が進んだと推定される時点で 0.02MPa にま で低下させ、供給圧による通水量変化を確認した。また、K 型化へ及ぼす通水液の K 濃度 の影響を調べるために、通水溶液には 0.03M-KC1 水溶液と、0.3M-KC1 水溶液の 2 種類を設 定した。

条件
Na 型スメクタイト(クニピア®-F、クニミネ工業株式会社)
$0.9 Mg/m^{3}$
0.3M-KC1 水溶液、0.03M-KC1 水溶液
$50 \mathrm{mm} \phi \times 5 \mathrm{mmH}$
0.2MPa、0.02MPa
室温
最大 208 日
通水液の保管及び通水(加圧容器内): 窒素ガス雰囲気
透過液採取、通水量測定(通水液受容器を置いたボックス
内):窒素ガス雰囲気
試料充填・圧縮成型、通水実験後の固相試料のスライス、エ
タノール洗浄及び遠心分離:大気雰囲気

表 2.2.3-6 通水式変質実験条件(高乾燥密度条件)

0.3M-KC1水溶液を用いた実験は4つの供試体について実施し、一部の供試体については、 短期間で実験を終了させ、実験後の供試体を通水方向に3分割し、分割した固相試料につ いて浸出陽イオン量測定を行った。これにより、通水中のイオン交換の程度を確認した。 通水中の浸出陽イオン量測定の手順はクニミネ工業標準試験方法(KIP-B-112-1998)に準 拠した。

(b) 結果及び考察

定期的に採取した透過液の重量測定結果より、単位時間当たりの通水量を求めた。透水 係数は、供試体内の水頭勾配を一定とし、単位時間当たりの通水量、供試体の寸法及び通 水液供給圧よりダルシー則に基づき算出した。

透水係数の経時変化を図 2.2.3-11 に示す。0.3M-KC1 水溶液を用いた実験において、赤と 黒の〇で表した 2 つの実験は、通水開始 26 日後及び 32 日後に実験を終了させ、実験後の 固相について浸出陽イオン量測定を行ったものである。測定された K の当量分率は 26 日後 で 53 %、32 日後で 65 %であった。通水開始前は 1%程度であるので、この間の K の当量 分率は時間に線形に増加していることがわかった。乾燥密度 0.7 Mg/m³ での既往研究では、 K の当量分率が 90 %になると、急激な通水量の増加がみられた。本結果において、当量分 率の増加率は通水圧に比例する仮定すると、既往の研究で急激な通水量の増加がみられた K の当量分率 90 %には、通水開始から 120 程度で達していると推察された。

図 2.2.3-11(a)において水色と緑で示した実験(以下、凡例に従ってそれぞれを実験(4) と(3)という)では、通水開始後22日、44日、63日後に、通水圧を0.2MPaから0.1、0.05、 0.02 MPa へと変化させている。水色で示した実験(4)をみると、通水圧の減少に伴いわず かに透水係数が上昇し、70~80日頃から少し低下するが150日から166日にかけて再び上 昇しているように見える。40~50日程度以降には既に K 型化が進行していると考えられる ため、2.2.3(1)1)で述べたように、通水圧による圧縮の影響があった可能性があり、その 場合には、2.2.3(1)1)に示したように測定値の変動や通水圧による測定値の相違がみられ ると考えられる。しかし、本実験(4)では、通水圧を変化させた時の透水係数の変化は小さ く、また、測定値に大きな変動もなく10⁻¹² m/sの桁の範囲内であった。これより、本実験 (4)では、通水圧による圧縮の影響は顕著ではないと考えた。伊藤・三原(2005)の評価式 による当該条件における透水係数計算値と比較すると、通水開始後初期の測定値は、ESP = 1(Naの当量分率が100%であることを意味する)での評価値に近い値であった。その後、 Kの当量分率が90%以上となったと考えられる120日以降においても、ESP = 0.1での評 価値である 5×10⁻¹¹ m/s にまで上昇することはなく、10⁻¹² m/s のままであった。なお、伊 藤・三原(2005)の評価式は Na 型ベントナイトと Ca 型ベントナイトの透水係数データに 基づくものであるため、ESP = 0.1 での評価値は Ca 型ベントナイト (例えば、ESP = 0.12 (伊藤・三原、2005))の透水係数に相当する。また、精製 K 型スメクタイトの乾燥密度 0.9 Mg/m³、0.3M-KC1 水溶液条件における透水係数は 10⁻⁹ m/s の桁であり(表 2.2.3-2)、 本実験結果とは大きく異なる。これより、室温での KC1 通水により K 型化させた圧縮スメ クタイトの透水係数は、精製 K 型スメクタイトの測定値や、Na の当量分率を 10 %とした 評価値よりも低いことがわかった。

一方、同じ条件で実施した実験(3)では、通水圧を 0.1 MPa から 0.05 MPa へ変化させた 頃から急激に透水係数が低下し、振動が大きくなるようにみえる。この要因として、上で 述べたように、K型化に伴う膨潤圧低下による圧縮の影響により、透水係数が振動し、ま た低下した可能性がある。通水圧を 0.05 MPa に変化させた 44 日時点の K の当量分率は、 上で述べた方法によれば 66 %程度と推測され、K型化が進行していたと考えられる。しか し、実験(4)ではそのような現象が生じていないことからすると、実験途中で通水圧を下げ た際に実験装置上のトラブルがあった可能性も否定できない。

0.03M-KC1 水溶液を用いた実験(図 2.2.3-11(b))では、通水量が少なく、通水開始 50 日程度まで通水液を回収することができなかった。50 日以降の透水係数は、一度急激に低 下するものの 100 日前後で上昇し、その後 208 日まで 10⁻¹³ m/s 前後であり大きな変動はな かった。100 日までの急激な透水係数低下の要因はわからなかった。伊藤・三原(2005) の評価式による透水係数計算値と比較すると、全体的に ESP=1 での評価値に近い値を示し ていた。濃度 0.3M での実験に比べて K型化の進行は遅く、200 日後の K 当量分率は最大で も 40%程度と推定される。この状態では、Na 型スメクタイトの膨潤性や透水性と大きく変 わらなかったと考えられた。



図 2.2.3-11 透水係数の経時変化(乾燥密度 0.9 Mg/m³) (図中のK/LCはKの当量分率[%]。評価値は伊藤・三原(2005)による当該条件での透水係 数計算値。)

以上より、室温での KC1 水溶液通水により K 型化させた圧縮スメクタイトの透水性は、K 型化の進行程度に依らず、初期の Na 型の特性と大きく変わらないという傾向が示された。 また、このような方法で K 型化させた圧縮スメクタイトの透水係数は、精製 K 型スメクタ イトや Ca 型ベントナイトの透水係数測定値あるいは評価値に比べて、低いということがわ かった。 KC1 水溶液通水により K 型化させた圧縮スメクタイトの透水係数が精製 K 型スメ クタイトのそれより低いことについては、本実験条件が加速条件ではあるものの実環境に 比較的近い条件であることから、重要な知見であると考える。今後は、この要因を検討す るとともに、より長期の実験による検証、K 型化に伴う膨潤性変化についての知見拡充と これによる実験条件の適正化等が課題である。

(2) 緩衝材変質評価に適用する透水係数評価式の検討

圧縮ベントナイトが低透水性を有するのは、膨潤性粘土鉱物であるNa型スメクタイトを 高密度で含有するためである。(1)及び平成24年度までの検討(日本原子力研究開発機構、 2012;2013)では、セメント反応水によって生ずるベントナイトの化学的状態変化として、 スメクタイトの溶解によるスメクタイト含有量の減少、二次的な生成によるイライト等の 非膨潤性鉱物の含有量の増加及びスメクタイトのK型化が確認されている。こうした化学的 状態変化が緩衝材に生じると、Na型スメクタイトが高密度で含まれるという状態が維持さ れなくなるため、透水性に影響すると考えられる。したがって、緩衝材変質評価に用いる 透水係数評価式は、少なくともスメクタイト含有量の減少、非膨潤性鉱物の含有量の増加、 及びスメクタイトのイオン型変化の影響を表わせるように適切に定式化される必要がある。

以上を踏まえつつ、本項(2)では、緩衝材の透水係数評価式として提案された伊藤・三原 (2005)による経験的透水係数評価式、及び多孔質媒体の透水係数評価式として広く適用 されている Kozeny-Carman 式(例えば Bear、1972)について、緩衝材変質挙動評価に用い る上での適用性を検討した。

1) 透水係数評価式(伊藤・三原、2005)の適用性検討

本項の冒頭で述べたように、伊藤・三原(2005)は、ベントナイトの飽和透水係数とスメ クタイト間隙比、ESP 及び陽イオン当量濃度との関係を、経験的評価式として定式化して いる。本経験的評価式を用いることにより、緩衝材変質評価に用いる上で必要となる、ス メクタイト含有量の減少、非膨潤性鉱物の含有量の増加、及びスメクタイトの Ca 型化の影 響を評価できると考えられる。しかし、スメクタイトの K 型化の影響については評価でき ない。そこで、本経験的評価式を、スメクタイトの K 型化の影響を評価できるように改良 することとした。

2.2.3(1)では、精製スメクタイトの透水係数と、室温で通水させながら K型化させた場合の圧縮スメクタイトの透水係数とは異なる可能性があることを示した。また、前者は伊藤・三原(2005)の評価式による予測値よりも高く、後者はそれより低いという傾向がみ

られた。また、模擬セメント反応水を用いて高温で変質させた Na 型ベントナイト(以下、 模擬セメント反応水加速変質試料という)の透水係数測定値(日本原子力研究開発機構、 2012)は、伊藤・三原(2005)の評価式による予測値よりも高いと評価されている(日本 原子力研究開発機構、2013)。この模擬セメント反応水加速変質試料では、固相分析結果 からスメクタイト含有量の低下と二次鉱物(イライトやカリ長石)の生成が確認されてお り、また、スメクタイトのKの当量分率はおよそ75%と推定されている。ここでは、伊 藤・三原(2005)の評価式による予測値よりも高い、精製スメクタイトや模擬セメント反 応水加速変質試料の透水係数を対象に、スメクタイトのK型化の影響評価手法を検討する。

K型スメクタイトは、他のイオン型に比べてスメクタイト層間に水が入りにくく(Sato et al., 1992; Tamura et al., 2000 等)、膨潤性が著しく低い(日本原子力研究開発機構、2013)という特徴をもつ。そこで、K型スメクタイトを疑似的な非膨潤性鉱物とみなすこととした。つまり、スメクタイト間隙比の計算において、K型スメクタイトの体積分をスメクタイト以外の固相の体積に含めることとした。このためには、K型スメクタイトの嵩密度を仮定することが必要である。K型スメクタイトの嵩密度は、層間を1-水分子層が占めた状態(Tamura et al., 2000)を仮定し、(2.2.3-1)式によって求めることとした。

$$\rho_{k-sme} = \frac{n t_{lamel} \ \rho_{sme-th} + (n-1) t_{int} \ \rho_{w}}{n t_{lamel} + (n-1) t_{int}}$$
(2.2.3-1)

ここで、 ρ_{k-sme} は K 型スメクタイトの嵩密度 [Mg/m³]、 ρ_{sme-th} はスメクタイトの真密度 [Mg/m³]、 ρ_{w} は層間水の密度 [Mg/m³]、 t_{lamel} は本項(2)b.にて後述するスメクタイト単位層 (ラメラ)の厚さ[m]、 t_{int} は1-水分子層の状態にある層間距離[m]、n はラメラの積層数 [-]である。

(2.2.3-1)式により求めた K 型スメクタイトの嵩密度は、積層数 2~500 の範囲で 2.4~ 2.3 Mg/m³ であった。よって、K 型スメクタイトの嵩密度は 2.3~2.4 Mg/m³ の範囲である と仮定した。本手法を用いて、模擬セメント反応水加速変質試料のスメクタイト間隙比を 計算し、そのスメクタイト間隙比と当該実験条件とを伊藤・三原(2005)の評価式に代入 して透水係数を求めた結果を図 2.2.3-12 に示す。本結果より、本手法によって測定値を再 現できることがわかった。



図 2.2.3-12 模擬セメント反応水を用いて高温で変質させた Na 型ベントナイトの透水 係数測定値(日本原子力研究開発機構、2012)と本研究における計算値の比較

以上の方法では、スメクタイトの全量が K 型化した場合、スメクタイト間隙比は無限大 となる。伊藤・三原(2005)の評価式は、スメクタイト間隙比が無限大となれば、透水係 数も無限大となる関数であるが、上限として砂質土の透水係数である 10⁻⁵ m/s が与えられ ている。これは、スメクタイト間隙比が 7 を上回ると、混在するスメクタイト以外の固相 (ケイ砂や礫等)の影響が大きくなることから、最大で砂質土の透水係数 10⁻⁵ m/s まで上 昇すると考えたことによる。一方、本項(1)で検討したように、精製された K 型スメクタイ トの透水係数は、脱イオン水条件でも 10⁻¹⁰ m/s 以下、0.3M-KC1 水溶液条件でも 10⁻⁷ m/s 以 下と考えられることから、上限値を見直す必要がある。

図 2.2.3-13 に、2.2.3(1)1)で得られた精製 K 型スメクタイトの透水係数測定値と間隙割 合 ϵ の関数 $\frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2}$ との関係を示す。この関数は、後述する Kozeny-Carman 式 ((2.2.3-2) 式)の ϵ に関する因子である。脱イオン水条件における透水係数では、この ϵ の関数の 1.05 乗であることから、ほぼ比例関係にあるといえる。この関係は、Kozeny-Carman 式におい て、固体の単位体積当たりの表面積 S_{ν} を一定とみなした場合に相当する。一方 0.3M-KC1 水溶液条件における透水係数は、 ϵ の関数の 2.72 乗であり、Kozeny-Carman 式を適用する と S_{ν} が ϵ によって変化することとなった。



図 2.2.3-13 精製 K 型スメクタイトの透水係数測定値と間隙割合の関数(ε³/(1-ε)²) との関係

図2.2.3-14に精製K型スメクタイトの透水係数測定値とεとの関係を示す。透水係数は、 脱イオン水条件ではεの5.88 乗、0.3M-KC1水溶液条件ではεの14.9 乗となった。

透水係数評価式として、図 2.2.3-13(b)のような ϵ の関数の 2.72 乗を与えることに利点 はないので、より単純な ϵ の累乗関数で表すこととし、図 2.2.3-14 に示した回帰式を K 型化に係る透水係数上限値とした。ここで、それぞれの ϵ の累乗関数の指数部分に物理的 な意味はない。





2) 透水係数評価式(Kozeny-Carman式)の適用性検討

Kozeny-Carman 式を用いる場合、イオン型変化や密度変化及び陽イオン当量濃度変化等 に応じて(2.2.3-2)式(Bear、1972)中の各パラメータを導出できるようにしておく必要が ある。

$$K = c \cdot \frac{1}{S_v^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{\rho g}{\mu}$$
(2.2.3-2)

ここで、K は透水係数[m/s]、 ϵ は間隙割合 [-]、 S_v は固体の単位体積当たりの表面積 $[m^2/m^3]$ 、 μ は流体の粘性係数 $[mPa \ s]$ 、 ρ は流体の密度 $[g/m^3]$ 、gは重力加速度 $[m/s^2]$ 、c は Kozeny 係数である。

E縮ベントナイトの場合、間隙は大きく分けて二種類の状態で存在すると考えられる (Pusch、1994)。一つは、スメクタイト単位層(以下、ラメラという)の積層体(以下、 スタックという)の内部に存在する層間間隙であり、もう一つはスタック間間隙である(図 2.2.3-15)。E縮ベントナイト中に浸透した水は層間に取り込まれ、層間間隙では層間陽 イオンに水和した水の分子層が形成する。スタック間間隙では、含水に伴いスタックから 剥離したラメラのゲルが形成される。このゲルで埋められたスタック間間隙は、スタック 及びスタック凝集体が占める領域に比べて密度が低く、連結して連続的なチャンネルを形 成している(以上、Pusch and Weston, 2003; Tomioka et al., 2010)。Pusch and Weston

(2003)によれば、このスタック間間隙によって系全体の透水性が決定される。ここでは、 Pusch and Weston (2003)の考えを反映しつつ、Kozeny-Carman 式の適用性を検討するこ ととした。



図 2.2.3-15 圧縮ベントナイトの間隙構造概念図(Pusch, 1994 より加筆)

a. 間隙構造の考察

圧縮ベントナイト中における仮想的な流路として、層間間隙及びスタック間間隙を考える。それぞれに存在する流体に対する見掛けの透水係数、*K_{int}*及び*K_{ex}*を(2.2.3-3)式で表すこととする。ここで、見掛けの透水係数とは、当該流路のみの寄与による流体の移動速

度を、媒体のダルシー速度とみなし、媒体中の水頭勾配を一定として求められる透水係数 とする。

$$K_{int} = c \frac{1}{S_{\nu_{int}}^2} \frac{(\varepsilon p_{int})^3}{(1-\varepsilon p_{int})^2} \frac{\rho g}{\mu}$$
(2.2.3-3a)

$$K_{ex} = c \frac{1}{S_{v_ex}^2} \frac{(\varepsilon p_{ex})^3}{(1 - \varepsilon p_{ex})^2} \frac{\rho g}{\mu}$$
(2.2.3-3b)

ここで、 p_{int} 及び p_{ex} はそれぞれ全間隙に対する層間間隙及びスタック間間隙の割合 [-]、 $S_{v_{-int}}$ 及びは $S_{v_{-ex}}$ はそれぞれ層間間隙及びスタック間間隙における流体に対する固体の単位体積当たりの表面積 $[m^2/m^3]$ である。

 p_{int} 及び p_{ex} は(2.2.3-4)式 (Holmboe et al., 2012) より求めることとする。

$$t_{int_max} = \frac{\varepsilon \rho_{W}}{\frac{SA_{basal} Ws}{2}} = \frac{2 e_{s} \rho_{W}}{SA_{basal} \rho_{sme_th}}$$

$$p_{int} = \frac{t_{int_av}}{t_{int_max}} = \frac{t_{int_av} SA_{basal} \rho_{sme_th}}{2 e_{s} \rho_{W}}$$
(2. 2. 3-4)

$p_{ex} = 1 - p_{int}$

ここで、 t_{int_max} は理論上とり得る層間距離の最大値[m]、 t_{int_av} は層間距離の平均値[m]、 e_s はスメクタイト間隙比[-]、 SA_{basa1} はラメラ底面の比表面積[m²/g]、 W_s は媒体の単位体積 当たりのスメクタイトの重量[g/m³]である。 SA_{basa1} は、スメクタイト粒子のアスペクト比が 380(鈴木ほか、2012)と非常に大きいことから、スメクタイト粒子の全比表面積、例えば 700 m²/g(Kozaki et al., 1999)と同等であると考えられる。(2.2.3-4)式に基づけば、 p_{int} 及び p_{ex} は、 t_{int_av} 及び e_s で決定される。

 $S_{v_{int}}$ は、ラメラの単位体積当たりの底面の面積として考えることができる。この場合、 $S_{v_{int}}$ は SA_{basal} と ρ_{sme-th} の積として求まる。 $S_{v_{ex}}$ は、スタックもしくは後述するスタック凝集のの見掛けの単位体積当たりの外部表面積として考えることとする。この場合、 $S_{v_{ex}}$ を 算出するためには、ラメラの底面の大きさ、スタックの積層数及びスタックの凝集の程度 を知る必要がある。クニピア®-Fのラメラ底面の大きさは、円相当直径で 0.391 μ m と報告されている(鈴木ほか、2012)。

以上より、 K_{int} 及び K_{ex} を求めるためには、 $t_{int_{av}}$ 並びにスタックの積層数及び凝集の程度を定量化する必要がある。以下に、これら因子の定量化の方法を述べる。

b. スタックの積層数及び凝集

スタックを構成する積層数及び凝集の程度は条件によって異なると考えられる。既往の 知見に基づき、スメクタイトのスタックを構成する積層数の情報を表2.2.3-7にまとめた。 Na型の場合、低電界質濃度条件で1~5程度であり、電界質濃度が高くなると増大する傾向 が見られる。Ca型やMg型では、電解質濃度が明確ではないが、7~50程度の範囲にある。こ のように、電解質濃度が高くなると、Na型の積層数は、Ca型やMg型の値に近づくように見 える。Cs型の場合、積層数は他のイオン型に比べて極端に大きく、マイクロオーダーの凝 集体を形成する。スタックの凝集については、スメクタイト圧縮体のX-CT画像より推定さ れた間隙構造の情報(日本原子力研究開発機構、2013b; Tomiokaet al., 2010; Takahashi et al., 2010)から、以下のような傾向が示唆された。Na型の場合、電解質濃度が高くな るとスタック間間隙が大きくなると同時に、スタックまたはスタック凝集体とスタック間 間隙との密度差が大きくなる。これは、電解質濃度の増加に伴いスタックの凝集の程度が 大きくなること、スタック間間隙を埋めているゲル濃度が低下したためと考えられる。Cs 型では、含水飽和前のスメクタイト粒子に近い形態を示したことから、スタックの凝集の 程度が非常に大きいと考えられる。K型については、積層数や凝集についての情報は得られ なかったが、他のイオン型に比べてスメクタイト層間に水が入りにくいこと(Sato et al., 1992; Tamura et al., 2000等)や膨潤性が著しく低いこと(日本原子力研究開発機構、 2013)からすると、Cs型に近い状態になる可能性がある。

層間の イオン型	積層数	含水させた水溶液 の電界質濃度	参考文献	
Na	$5 \sim 10$	0.001M		
Na	$40 \sim 60$	0.1M	T_{accien} (1000)	
Са	10~60	確認由	Tessier (1990)	
Mg	40 - 80	化低 可心 丁		
Na	$3 \sim 5$	記載なし	Busch (2002)	
Ca	$10 \sim 20$	記戦なし	Fuscii (2002)	
Na	1~5(部分的に5~10)	0.01M		
Са	$7\!\sim\!50$	0.1M	Mallian at al. (2000)	
Cs	100以上(2µmの凝集 体を形成)	0.1M	meikior et al. (2009)	

表 2.2.3-7 スメクタイトスタックの積層数

b. 層間距離

Na型スメクタイトの層間は、含水量に応じて段階的に1、2、3及び4-水分子層の水和状態 をとる(以下、結晶性膨潤という)。以下、0~4-水分子層の水和状態をそれぞれ0~4Wと 記す。1~4Wにある層間距離(底面間隔からラメラの(001)方向高さを除いた値とする)は、 既往の報告値の平均的な値からすると、それぞれ0.295、0.595、0.925、1.225 nm である。 ラメラの(001)方向高さは0.955 nm (Tournassat et al., 2003)と報告されている。含水 飽和した圧縮Na型ベントナイト及び圧縮Na型スメクタイトの場合、異なる水和状態にある 層間が混在し、スメクタイトゲル密度(間隙とスメクタイトの体積の和に対するスメクタ イトの重量の比)に応じてそれらの比率を連続的に変化させる(Holmboe et al., 2012) と考えられる。クニピア®-Fの場合、スメクタイトゲル密度が1.6~1.8 Mg/m³の範囲では 2Wが、1.0~1.3 Mg/m³の範囲では3Wが支配的となる(鈴木ほか、2001)。この関係は、含 水に用いた水溶液の電解質濃度を人工海水程度にまで上昇させても変わらない(鈴木ほか、 2001; 菊池ほか、2003) ことから、電解質濃度に依存しないと考えられる。また、1.0 Mg/m³ 以下になると、低電界質濃度条件では、浸透膨潤状態(Holmboe et al., 2012)に当たる水 和状態が表れる(鈴木ほか、2001)。このとき、層間距離は、3Wの0.925 nm から、4Wを経 ることなく、2.6 nm 前後へと急増する。(なお、ワイオミングベントナイトMX-80を用い た場合では、4Wまでの状態を経て後、浸透膨潤状態に変化する(Holmboe et al., 2012)。) この浸透膨潤状態は、電解質濃度が高くなるとみられなくなる(鈴木ほか、2001; Holmboe et al., 2012)。これは、浸透膨潤状態がスメクタイト粒子間の反発力に起因しており、 電解質濃度の上昇に伴い粒子間の反発を誘発する静電的な斥力が弱まるためと考えられて いる。

一方、Na型以外のスメクタイトについては、Ca型スメクタイトの場合は3Wを、K型スメク タイト及びCs型スメクタイトの場合は1Wを上限として水和が制限されることが知られて いるが、スメクタイトゲル密度や電解質濃度との関係についての詳細な情報は得られなか った。なお、K型スメクタイトが2Wまで水和するという報告(Sato et al., 1992)もある。

以上に基づき、層間距離を定量化する上で考慮すべき情報として以下を抽出した。

・Na型スメクタイトの層間距離は、スメクタイトゲル密度の低下に伴い1W~3Wに相当する0.295~0.925 nm へと変化し、この関係は電解質濃度条件に依存しない。

・低電界質濃度条件では、スメクタイトゲル密度1.0 Mg/m³以下になると浸透膨潤状態 を有する部分が表れる。この、浸透膨潤状態はNa型のみが有する特徴であり、スメクタイ トゲル密度0.8~1.0 Mg/m³では、2.6 nm前後の層間距離を示す。電解質濃度が0.3M以上に なると、浸透膨潤状態は表れない。

・スメクタイトゲル密度はスメクタイト間隙比の逆数の関数であることから、以上のスメクタイトゲル密度依存性は、スメクタイト間隙比依存性としてみなすことができる。

・Na型以外のスメクタイトについては、Ca型スメクタイトの場合は3Wを、K型スメクタイト及びCs型スメクタイトの場合は1Wを上限として水和が制限される。

c. Kozeny-Carman式のパラメータの決定

本項(2)1)(a)の検討を踏まえ、(2.2.3-3)式及び(2.2.3-4)式で必要となるパラメータを 以下のように決定した。

層間距離については、層間距離の平均値 t_{int_av} がスメクタイト間隙比 e_s の変化に伴い連続的に変化するとみなすこととした。これによって、結晶性膨潤状態の連続的変化に加え、浸透膨潤状態の寄与が含められると考える。クニゲルV1またはクニピア®-Fに対する主要層間距離測定値(Kozaki et al., 2005;菊池ほか、2003;鈴木ほか、2001)に基づいて、主要層間距離とスメクタイト間隙比との関係を経験式として(2.2.3-5)式の通り求め、これを t_{int_av} とした。

 $t_{int_{av}} = 0.195 \ln(e_s) + 0.785$

(2.2.3-5)

(2.2.3-5)式は電解質濃度に依らず有効であると仮定し、一方、電解質濃度が0.3 M 以上 になると浸透膨潤状態の寄与が見込まれないことから3Wに相当する0.925 nm を上限とす る制約を与えることとした。また、(2.2.3-5)式はNa以外のイオン型にも適用可能とするが、 Ca型の場合は3Wに、K型の場合は1Wに相当する層間距離を上限として与えることとした。 t_{int_av}をe_sの関数としたことにより、(2.2.3-4)式に基づくp_{int}及びp_{ex}はe_sとイオン型で決定 されることになる。

スタックの積層数nは、低電界質濃度条件ではNa型に1~5、Ca型に7~50、K型に10以上の 範囲で与えることとした。また、電解質濃度の上昇に伴い、スタックの凝集の程度(Nとす る)が上昇し、凝集体を構成する積層数が増加すると仮定した。スタックの凝集は、仮想 的に、ラメラの底面同士が近づくことによって積層方向に重なることとし、低電界質濃度 条件における積層数nをN倍することで凝集体の積層数を仮定した。

以上のパラメータは、スメクタイト及びベントナイトに適用可能であるとした。

d. 透水係数の算出

(2.2.3-3)式及び(2.2.3-4)式に本項(2)2)(b)で決定したパラメータを代入し、Na型ベントナイトあるいはCa型ベントナイトの K_{int} 及び K_{ex} を計算した。また、スタック間間隙とスタック及びスタック凝集体とは、それぞれが連結しているものと仮定し、 $K_{int} \geq K_{ex}$ を足し合わせることで媒体の透水係数を算出した。図2.2.3-16及び図2.2.3-17に、低電界質濃度条件を対象としたNa型スメクタイト及びCa型スメクタイトの透水係数算出結果を示した。 それぞれの図には、実測値(JAEA基本特性データベース;戸井田ほか、2005;前田ほか、1998)と伊藤・三原(2005)の経験的評価式より求めた評価値を共に示した。本検討に基づく計算値は、伊藤・三原(2005)による評価値と同等に、Na型の場合はn=3~5、Ca型の場合はn=8~20の範囲を仮定することで実測値を再現できることがわかる。また、図 2.2.3-18には、電解質濃度条件としてNaNO₃水溶液濃度を変化させた本検討による透水係数算出値を示した。実測値が電解質濃度の上昇に伴い10⁻¹⁴ m/sの桁から1×10⁻¹² m/s 近くまで上昇するのに対して、本検討に基づく計算値(n=3)は、Nを1から10まで変化させることで実測値と同様の上昇を表すことができている。このことから、電解質濃度依存性をNの関数として経験的に表すことが可能と考える。



図 2.2.3-16 Na 型スメクタイトの透水係数の算出値と実測値の比較 (黒い線は本研究における計算値、n は積層数、青い破線は伊藤・三原(2005)の評価式に よる計算値)



図 2.2.3-17 Ca 型スメクタイトの透水係数の算出値と実測値の比較 (黒い線は本研究における計算値、n は積層数、青い破線は伊藤・三原(2005)の評価式に よる計算値)



図 2.2.3-18 Na 型スメクタイトの透水係数実測値の NaNO₃水溶液濃度依存性と N を変化 させた透水係数算出値の比較

(黒い線は本研究における計算値、nは積層数、Nは凝集の程度を表す指標)

同様の方法により、K型スメクタイトの透水係数を計算し、2.2.3(1)1)で得られた透水係 数データとの比較を行った。図2.2.3-19に、脱イオン水条件及び0.3M-KC1水溶液条件にお けるK型スメクタイトの透水係数算出結果及び実測値を示した。本検討に基づく算出値は、 脱イオン水条件では、Na型の場合はn=10~20の範囲を仮定することで実測値を再現できる ことがわかる。

ー方、0.3M-KC1水溶液条件における e_s が2.0以下の条件では、実測値が脱イオン水条件に 比べて一桁上昇するのに対して、本検討に基づく計算値 (n=10~20) は、Nを3~5まで変 化させることで実測値と同様の上昇を表すことができている。しかし、 e_s が2.0を超えた条 件における実測値は10⁻⁷ m/sであり、計算値がこのような高い値となるためには1 μ m級の スタック凝集体相当のパラメータを与える必要があった。Cs型スメクタイトでは積層と凝 集の程度が大きく μ m級の凝集体となり得る (表2.2.3-8) ことから、高電解質濃度条件で は、K型スメクタイトはCs型に近い状態にあった可能性がある。


図 2.2.3-19 Na 型スメクタイトの透水係数実測値の NaNO₃水溶液濃度依存性と N を変化 させた透水係数算出値の比較

(各破線は本研究における計算値、nは仮定された積層数、Nは凝集の程度を表す指標、 d=1micronはスタック凝集体の底面の直径と高さをそれぞれ1μmと仮定した場合の計算値)

以上のように、本検討により、イオン型の均質なベントナイト及びスメクタイトの透水 係数評価に Kozeny-Carman 式が適用できる見通しが得られた。今後、本検討に従って Kozeny-Carman 式を緩衝材変質評価に適用していくには、緩衝材の化学的変質過程では層 間陽イオン組成や電解質濃度が時空間的に変化すると考えられるため、その様な不均質な 状態における間隙構造の情報に応じたパラメータ設定が必要となる。その結果、上で決定 したような比較的単純なパラメータでは対処できず、より複雑な経験式(例えば n や N の 値が ESP と電解質濃度の双方に依存する等)を導入が必要となる可能性がある。一方、本 検討で得られた知見は、緩衝材の透水係数が e_s、ESP 及び陽イオン当量濃度で表されると いう伊藤・三原(2005)の結論を支持するものであった。伊藤・三原(2005)の経験的評 価式が上で述べたような不均質な状態にも適用可能であることからすると、伊藤・三原 (2005)の経験的評価式を緩衝材変質評価に用いることは妥当と考える。

3) 緩衝材変質評価に用いる上での透水係数評価式の課題

以上のように、伊藤・三原(2005)による透水係数評価式とK型スメクタイトの嵩密度の 式((2.2.3-1)式)及びK型化に係る透水係数上限値(図2.2.3-14に示した回帰式)によっ て、スメクタイト間隙比の変化、陽イオン当量濃度変化、K型を含めたスメクタイトのイオ

ン型変化の影響を透水性の評価に反映できるようになったと考えられる。一方、平成24年 度に行った高い温度条件でのNa型スメクタイトへのNaOH水溶液通水実験(日本原子力研究 開発機構、2013)では、変質によってスメクタイト間隙比が初期の4~5倍近くに変化した が、透水係数の上昇は3倍程度であることが示された。伊藤・三原(2005)に従えば、この ようなスメクタイト間隙比の増加は透水係数を二桁上昇させる評価結果となるが、この評 価結果は実験結果と一致しないものであった。実験では、スメクタイト間隙比の増加にも かかわらず、透水係数にさほどの上昇が見られなかったが、これはスメクタイトの溶解に よる粒子の微粒化や微細な二次鉱物の生成によって間隙構造が変化し、透水性がその影響 を受けたためと考えられた。一般的に、土の透水係数が粒子径に関係することは知られて いる。Kozeny-Carman式においても、球形粒子を仮定すれば透水係数は粒子径の2乗に比例 する。スメクタイトについて、本項(2)b. で検討したスメクタイトスタック凝集体のみかけ の外部比表面積が粒子の微細化によって増大することが示されれば、上記実験でみられた 透水係数上昇の抑制を説明できると考えられる。スメクタイトスタック凝集体のみかけの 外部比表面積が増大するのは、本項(2)で述べたように、ラメラの底面方向の大きさ(円相 当直径に当たる)が減少する場合や、積層数及び凝集の程度等が減少する場合である。ス メクタイトの溶解は結晶端面で生じる(Yokoyama et al., 2005) ことからすると、溶解に 伴いラメラの底面方向の大きさが減少すると考えることができる。平成23年度に実施した 実験的検討及び本項(1)2)a.においても、溶解に伴いスメクタイト粒子の長径(底面方向) が減少したことが確認されている(日本原子力研究開発機構、2013)。しかし、積層数や凝 集の程度が、粒子の微細化と共にどのように変化するのかについては不明である。今後、 溶解に伴う粒子の微細化と間隙構造との関係を理解し、透水係数評価式へ反映する必要が ある。加えて、本項(1)2)b.では、室温でのKC1水溶液通水によりK型化させた圧縮スメクタ イトの透水性は、K型化の進行程度に依らず、初期のNa型の特性と大きく変わらないという 傾向が示された。今後、この要因の理解に基づき透水係数評価式の改良を重ねる必要があ る。

2.2.4 岩石変質挙動評価技術開発

岩石の物質輸送特性変化の検討においては、造岩鉱物の溶解・二次鉱物の生成に伴う 亀裂性状(形状及び材質)変化と透水係数変化の関係を把握することが必要となる。 2.2.2で述べたように、これまでに花崗岩への模擬セメント反応水の通水実験では、花崗 岩の亀裂表面にC-S-Hゲルが沈殿することにより亀裂の透水性が低下した可能性が示され ているが、この機構は明らかにされていない。平成25年度は、花崗岩亀裂のC-S-Hゲル沈 殿に伴う透水性低下の要因を調べるため、C/S比を変えた合成C-S-Hゲルを塗布した花崗岩 試料(以下、合成C-S-Hゲル被覆花崗岩試料という)を用いた人工亀裂の通水実験を実施 した。また、比較のために、C/S比を変化させた合成C-S-Hゲル硬化体試料、及びカルサイ トを主成分とする高Ca含有岩石試料を使用した通水実験を実施し、亀裂性状や材質と透水 性との関係を考察した。さらに、この結果に基づき、花崗岩の化学的変質に伴う透水量係 数変化についての評価手法を提案した。

(1) 岩石/セメントの透水性変化に関する実験的検討

1) 実験概要

本検討では、花崗岩、合成C-S-Hゲル被覆花崗岩、合成C-S-Hゲル硬化体及び高Ca含有 岩石を用いた人工亀裂の通水実験を行った。人工亀裂の流路となる面はできるだけ平滑な 面とし、ほぼ同一の表面形状条件において実験を実施することによって、材質による透水 性への影響を調べることとした。また、同じ材質の条件において表面形状による透水性へ の影響を確認するために、粗めに研磨して表面形状を変化させた花崗岩試料を用いた実験 を実施し、平滑面を有する試料との比較を行った。さらに、合成C-S-Hゲル被覆花崗岩試 料の表面形状に影響すると考えられるC-S-Hゲル形成処理後の乾燥過程を変化させた試料 についても実験を行った。

実験に用いた花崗岩は、スイスのグリムゼル実験場より採取された花崗岩であり、亀 裂を含まない健全部を使用した。また、できるだけ試料間で鉱物組成や鉱物組織が同一な ものとなるよう試料を選定した。高Ca含有岩石には、市販の大理石を使用した。合成C-S-Hゲル被覆花崗岩試料及び合成C-S-Hゲル硬化体の作製方法は本項(1)1)(b)及び(c)に記し た。

試験の温度、通水溶液、人工亀裂の状態、流量、開口幅の実験条件は表2.2.4-1に示す とおりである。

試料番号	温度	通水液*1	人工亀裂の状態	流量 (µ1/min)	開口幅 (µm)
G1 (花崗岩)	24.0	Region-I	ダイヤモンドペー スト研磨	16-162	25, 50, 100
G2(花崗岩)	24.4	Region-I	ダイヤモンドペー スト研磨、含水飽 和無	8-75	25, 50, 100
G3 (花崗岩)	24.5	エタノール	ダイヤモンドペー スト研磨	22-222	25, 50, 100
G4 (花崗岩)	24.0	Region-I	C-S-H ゲル形成処理 有り、Ca/Si=1.5	16-176	25, 50, 100
G5 (花崗岩)	25.3	Region-I	C-S-H ゲル形成処理 有り、Ca/Si=0.83	15-176	25, 50, 100
G6(花崗岩)	25.3	Region-I	C-S-H ゲル形成処理 有り、Ca/Si=0.7	12-112	25, 50, 100
G7(花崗岩)	25.1	Region-I	C-S-H ゲル形成処理 有り、Ca/Si=0.7、 乾燥有	7-175	25, 50, 100
G8(花崗岩)	25.1	Region-I	粗めに研磨	15-81	25, 50, 100
C1(合成 C-S-H ゲル硬化体)	25.8	Region-I	Ca/Si=1.5 、ダイ ヤモンドペースト 研磨	2-92	25, 50, 100
C2(合成 C-S-H ゲル硬化体)	24.5	Region-I	Ca/Si=0.7 、ダイ ヤモンドペースト 研磨、含水飽和無	10-60	25, 50, 100
C3(合成 C-S-H ゲル硬化体)	25.1	Region-I	Ca/Si=0.7 、ダイ ヤモンドペースト 研磨	10-75	25, 50, 100
C4(合成 C-S-H ゲル硬化体)	25.1	エタノール	Ca/Si=0.7 、ダイ ヤモンドペースト 研磨	3-167	25, 50, 100
M1 (高 Ca 含有 岩石)	24.5	Region-I	ダイヤモンドペー スト研磨	15-78	25, 50, 100

表 2.2.4-1 実験条件

*1 Region-I は、NaOH が 0.2M, KOH が 0.3M で、 Ca(OH)₂が飽和となるように調整した水 溶液を表す。エタノールは、水よりも極性の小さい溶液として、極性の影響を調べるために 選定された。

(a) 試料の前処理方法

花崗岩試料及び高 Ca 含有岩石試料は、粒度 400、800、1200 及び 2000 番のバフを用い て研磨を行った後、平均粒度 3 μ m 及び 1 μ m のダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨を 行った。合成 C-S-H ゲル硬化体試料は強度が低く、ダイヤモンドペースト研磨に適さなかったため、粒度 2000 番のバフ研磨のみを行った。試料番号 G8 の花崗岩試料は、表面粗さの影響を調べることを目的に、粗めに研磨することとし、一旦鏡面研磨したものに、再度800 番バフ研磨を施した。

花崗岩試料 G1、G3~G8、及び高 Ca 含有岩石試料 M1 については、純水を用いた含水処 理を行った。含水処理は、後述する通水装置に試料を設置する上で、通水装置をゆるく組 み立てた後に水の通水を行い、装置のすき間から水があふれてくる状態を数十秒程度継続 させ、その後速やかに装置を組み立てることで行った。

試料 G4~G6 については、C-S-H ゲル形成処理後、速やかに各測定に供することとし、 試料 G7 については C-S-H ゲル形成処理後に一定条件下で乾燥させた後、各測定に供する こととした。

試料 C1、C3 及び C4 については、実験中に硬化体内部間隙に存在し発生する可能性のあ る気泡を除去するために、試料表面や表面近傍を通水液に用いる試験溶液で飽和させる含 水処理を行った。含水処理では、テフロン容器が内蔵された高圧チャンバーに試料片を試 験溶液とともに封じ、HPLC ポンプにて送液加圧し 5 MPa で 30-60 min 保持させるという 方法をとった。気泡の影響を確認するため、比較のために試料 C2 については上記の含水 処理を行わずに実験に供した。

以上の操作を、研磨操作を除き、大気中の炭酸ガスの混入を避けることのできる雰囲気 制御条件下で実施した。

通水試験に用いた試料の外観を図 2.2.4-1 及び図 2.2.4-2 に示す。

Sample ID	Description	Photograph (65x30 mm)
G1	花崗岩 鏡面研磨処理 加圧含水飽和処理	
G2	鏡面研磨処理 加圧含水飽和処理 無	A Color
G3	鏡面研磨処理 EtOH通水	ARE
G4	CSHゲル形成処理 Ca/Si = 1.5	
G5	CSHゲル形成処理 Ca/Si = 0.83	
G6	CSHゲル形成処理 Ca/Si=0.7	
G7	CSHゲル形成処理 Ca/Si=0.7 50℃乾燥	
G8	粗面処理	

図 2.2.4-1 通水実験に用いた試料(G1からG8)

Sample ID	Description	Photograph (65x30 mm)
C1	SF-CHセメント Ca/Si=1.5 加圧含水飽和処理	11 - 11 - 11
C2	SF-CHセメント Ca/Si=0.7 含水飽和処理無	
C3	Ca/Si=0.7 加圧含水飽和処理	
C4	Ca/Si=0.7 EtOH通水	
M1	大理石	11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

図 2.2.4-2 通水実験に用いた試料(C1からC4及びM1)

(b)合成 C-S-H ゲル硬化体の製作

合成 C-S-H ゲル硬化体試料の調製は、以下の手順に従った。2 種類の Ca/Si モル比とな るようにシリカフューム (マイクロシリカ、940-U) 、水酸化カルシウム及び脱イオン水 を、表 2.2.4-2 に示した調合率で混合し、2 分間、4000rpm でミキサー混合を行った。続 いて、2 分間バイブレーション処理によって気泡を除去し、ペーストにした。このペース トをポリプロピレン製バットに入れて形を整えた後、密封して 50℃の恒温槽に入れ、32 日間養生した。養生後の硬化体を、タイヤモンドカッターにより幅 3cm、長さ 6.5cm、高 さ 2cm に切断して供試体とした。供試体は、タイヤモンドカッターによる切断後速やかに 粒度 2000 番のバフで研磨を行い、脱イオン水を含ませた不織物ワイパーで覆って、密閉 性のある袋に入れて保管した。養生後の試料の FESEM-EDS による分析結果を図 2.2.4-3 に 示す。

C/S	$Ca(OH)_2$ (g)	${\operatorname{SiO}_2} $ (g)	H_2O (g)	水粉体比
0.70	221.00	254.80	856.44	1.8
1.50	315.00	170.00	873.00	1.8

表 2.2.4-2 合成 C-S-H ゲル硬化体試料の調合



図 2.2.4-3 合成 C-S-H ゲル硬化体試料の FESEM-EDS 分析結果 (a: C/S = 0.7, b: C/S = 1.5)

(c) 合成 C-S-H ゲル被覆花崗岩試料の製作

鏡面研磨した花崗岩表面に被覆する C-S-H ゲルは、1.0M CaCl₂と 1.0M Na₂SiO₃の 2 液混 合によって合成した。C-S-H ゲルの C/S 比は 1.5、0.83、0.7 とした。22℃において一晩 放置した混合溶液を、遠心分離機を用いて固相分離し、C-S-H ゲルを回収した。回収した C-S-H ゲルはエタノール洗浄を 3 回行った後、エタノール中に分散させた。この分散液 1 m1 をピペットを用いて花崗岩試料の表面に滴下し、テフロンシートで均一に延ばした後、 ハンドピッチによって余分な C-S-H ゲルを除去した。合成 C-S-H ゲルを塗布した花崗岩試 料を風乾によって乾燥させ、表面に生じた白色の固形物を脱イオン水を用いて洗い流し、 再度乾燥させたものを合成 C-S-H ゲル被覆花崗岩試料(図 2.2.4-4) とした。



図 2. 2. 4-4 合成 C-S-H ゲル被覆花崗岩試料 (a: 被覆前;b: 被覆後)

(d)実験方法と実験装置

実験方法は、一定流量の変水位透水試験法とした。通水実験装置の概要を図 2.2.4-5 に、 通水実験装置に組み込んだ通水セルを図 2.2.4-6 に示した。通水セルへの通水はプランジ ャー式の HPLC ポンプにより、一定流量条件(3 条件以上)で行った。本装置では、通水 セルの排出ポートにガラスキャピラリーを配管し、ガラスキャピラリー中の流体の移動速 度を読み取ることにより流速を測定できるものとした。差圧の変動は、最大検出圧力が 5 kPaのブルドン管式微圧計によって測定した。

通水セルでは、流路にあたる窓を開けた厚さ 25μm、50μm、100μm の PET シートスペ ーサーを、試料とアクリル板とで挟み込むことにより、開口幅の異なる平行平板亀裂を構 成した。これにより形成された人工亀裂の流路形状は W10mm×L31.3mm×H0.025~0.1mm で ある。





図 2.2.4-6 通水実験装置に組み込んだ通水セル(寸法の単位は mm)

(e)透水量係数の算出方法

ダルシーの法則により、透水係数 k[m/s]は(2.2.4-1)式~(2.2.4-2)式のように表される。

$$k = \frac{F}{i \cdot A} \tag{2. 2. 4-1}$$

$$i = \frac{\Delta h}{L}$$

(2.2.4-2)

ここで、F は流量[m³/s]、i は動水勾配[-]、A は亀裂の断面積[m²]、Δh は水頭[m]、L は 亀裂の長さ[m]である。

透水量係数 T[m²/s]は、k に亀裂開口幅 d[m]をかけたものであり、(2.2.4-3)式のように 表される。

$$T = \frac{F}{i \cdot W} \tag{2. 2. 4-3}$$

ここで、Wは亀裂の幅[m]である。

実験で用いた人工亀裂は、L = 0.0313 m、亀裂幅 W = 0.01 m であり、これらの値と測 定した流量及び差圧を(2.2.4-2)式及び(2.2.4-3)式に代入することで透水量係数を求めた。

(f)表面形状測定方法

平成24年度の検討(日本原子力研究開発機構、2013)により、レーザー顕微鏡を用い た表面形状測定は、石英などの透明鉱物を含んだ花崗岩では、透過光の屈折によって測定 のエラーを招くことがわかった。そこで、本年度は、白色光の光干渉法を採用した垂直走 査干渉計と自動ステージとを併用した全表面測定を実施し、取得データを topoStich ソフ トウェアを用いたオフライン処理により全表面起伏データとする手法を取り入れた。垂直 走査干渉計と自動ステージの外観を図 2.2.4-7 に示す。また、汎用 PC でも処理可能な画 像枚数とするために、干渉光学系の倍率が5倍の対物レンズを有するマイケルソン干渉計 を用いた。この場合、1視野あたりのサイズは、1.88 mm x1.41 mm である。自動ステー ジによって、ΔX = 1.7 mm、ΔY= 1.3 mmの一定間隔で XY 走査を行い、連続的に 26x10 回 測定することで、流域を含む試料表面の表面形状データを取得した。さらに、この全表面 形状データを用いて、3 次元画像処理ソフト (SPIP、Image Metrology 社) を利用して、 表面の粗さを表すラフネス係数を求めた。ラフネス係数としては、粗面の主要なラフネス 深度である Sk (Core roughness depth)、粗面の代表深さである Svk (Reduced valley depth)、粗面の代表高さである Spk (Reduced summit height)及び粗面の傾斜の二乗平均 平方根である Sdq (Root mean square gradient)の4種について評価した。粗面高さ存 在曲線に対する Spk、Sk、Svk の概念を図 2.2.4-8 に示す。



図 2.2.4-7 マイケルソン干渉計と自動ステージによる全表面形状測定



図 2.2.4-8 粗面の高さ存在曲線に対する Spk, Sk, Svk の概念(3次元画像処理ソフト SPIP(Image Metrology 社)マニュアルより)

これらのラフネス係数を用いると、人工亀裂の形状を図 2.2.4-9 のように模式的に表 現することができる。以下の検討では、鉱物の溶解、沈殿によって代表高さ Spk が変化し、 スペーサーの厚み(以下、dsp とする)によって作り出された開口空間が変化する可能性 を考慮し、dsp+Sk+Svk-Spk を平均的な開口幅の目安として考えることとした。



図 2.2.4-9 人工亀裂形状の考え方

2) 実験結果及び考察

(a)透水量係数測定結果

花崗岩試料(G1~G3、G8)、合成 C-S-H ゲル被覆花崗岩試料(G4~G7)及び高 Ca 含有岩 石試料(M1)を用いた人工亀裂の透水量係数測定結果を図 2.2.4-10 に示す。それぞれの 図では、スペーサー厚さを開口幅とし、三乗則(Snow、1968)を適用して求めた透水量係 数理論値を x に、測定値を y に与えた。よって、測定値が理論値と一致する場合には y=x の直線上にプロットされる。開口幅 25、50、100 µ m に対する理論値は、それぞれ約 10⁻⁸、 10⁻⁷、10⁻⁶ m²/s である。また、それぞれの図には、平成 24 年度に実施した花崗岩試料を 用いた人工亀裂の透水量係数測定結果(日本原子力研究開発機構、2013)を合わせて示し た。平成 24 年度の花崗岩試料は、測定前の含水飽和は実施しておらず、本実験における G2 あるいは C2 と同じ条件である。

高 Ca 含有岩石試料を用いた測定(図 2.2.4-10(a); M1)では、3 点の透水量係数測定値 うち、100µmの開口幅の場合の1 点でのみ理論値の約 1/5 という値が得られた。後述す るように M1 試料の表面は極めて平滑であり、また開口幅が 25µm や 50µm の場合には理 論値に近い値が得られたことから、M1 試料を用いた人工亀裂の透水性にラフネスや表面 の影響があるとは考えにくい。よって、100µmの開口幅の場合に見られた M1 の測定値と 理論値との差は、測定上のばらつきの範囲と考えるのが妥当と思われる。

花崗岩試料を用いた測定(図 2.2.4-10(a); G1~G8)では、G1とエタノールを通水させた G3 を除いて、透水量係数測定値と理論値は上で述べたばらつきの範囲内でほぼ一致していた。平成 24 年度の花崗岩試料を用いた測定(図 2.2.4-10(c))でも、測定値は理論値のばらつきの範囲内であった。開口幅 25μm での G1 の透水量係数測定値は、他の試料に比べて低く、理論値の約 1/7 であった。また、エタノールを通水させた G3 では、同じ開口幅条件の他の試料に比べて透水量係数測定値が高くなる傾向が見られた。

合成 C-S-H ゲル被覆花崗岩試料(G4~G7)を用いた測定(図 2.2.4-10(b))では、透水 量係数測定値は、C/S 比や試料の乾燥過程の有無によらず、ばらつきの範囲内で理論値と ほぼ一致していた。

合成 C-S-H ゲル硬化体試料を用いた人工亀裂の透水量係数測定結果を図 2.2.4-11 に示

す。合成 C-S-H ゲル硬化体試料を用いた測定では、通水装置に組み上げた際にスペーサー 部分の試料表面にへこみが確認された。そこで通水後の各試料のへこみの高さを測定し、 スペーサー厚さから差し引いた値を実際の開口幅とし、この値を用いて三乗則より透水量 係数理論値を計算した。このため、合成 C-S-H ゲル硬化体試料を用いた測定結果を示す図 2.2.4-11(a)では、スペーサー厚さ 25、50、100 μ m に対する理論値は、それぞれ 10⁻¹⁰、 10⁻⁸、10⁻⁷ m²/s となっている。C1 及び C2 の透水量係数測定値は、上で述べたばらつきの 範囲内で理論値とほぼ一致していた。エタノールを通水させた C4 の透水量係数測定値は、 岩石試料と同様に、同じ開口幅条件の他の試料に比べて高くなる傾向が見られた。C3 の 透水量係数測定値は、明らかに理論値よりも低かった。また、C2、C3 及び C4 での 25 μ m のスペーサーを用いた測定では、有意な通水が見られず、透水量係数を測定することがで きなかった。この原因としては、上で述べたへこみが 25 μ m 近くに達していたため、流路 の殆どが潰されてしまったためと考えられた。

C2 と同じ前処理条件であった平成 24 年度の合成 C-S-H ゲル硬化体試料の透水量係数測 定値(図 2.2.4-11(b))は、開口幅 $50 \mu m$ 、 $75 \mu m$ の場合では理論値からのばらつきの範 囲内であるが、 $25 \mu m$ ではばらつきの範囲を超えて低いように見える。しかし、平成 24 年度の測定では、通水装置組み上げに際しての試料表面のへこみについての確認を実施し ていなかたため、測定されたデータはへこみの影響を受けていた可能性がある。

以上をまとめると、G1 及び C3 を除く全ての測定で、測定値はばらつきの範囲内で理論 値と一致したと考えられる。



図 2.2.4-10 花崗岩試料の透水量係数測定結果

((a)花崗岩試料及び高 Ca 含有岩石試料、(b)合成 C-S-H ゲル皮膜花崗岩試料、(c)花崗 岩試料を用いた平成 24 年度の取得データ)



図 2.2.4-11 合成 C-S-H ゲル硬化体試料の透水量係数測定結果

((a) 合成 C-S-H ゲル硬化体試料、(b)合成 C-S-H ゲル硬化体試料を用いた平成 24 年度の

取得データ)

(b)表面形状測定結果

花崗岩試料 G1 の表面形状測定とラフネス解析の結果を図 2.2.4-12 に例示する。ベアリ ング曲線より求められた平均的な凹凸を表す Sk の値は 1.5μm 程度であり、比較的良好な 平滑面が得られていることがわかる。凹部分は主に黒雲母の鉱物組織によって形成されて いると考えられる。



図 2.2.4-12 花崗岩試料の表面形状測定とラフネス解析の結果の例
 (試料番号 G1、a 高さ像、b 高さの分布、c 高さ存在曲線)

合成 C-S-H ゲル硬化体試料の表面ではマイケルソン干渉計では干渉縞が得られなかった。 本試料は多孔質であり、花崗岩試料に比べて間隙率が高いために含水量が多く、水膜が原 因となって白色光の反射率が低下したためと考えられた。また、本試料を乾燥させるとひ び割れが生じてしまうため、水膜を取り除くことは困難であった。そこで、本試料につい てはレーザー顕微鏡を用いた表面形状測定を実施した。レーザー顕微鏡による合成 C-S-H ゲル硬化体試料の表面形状の測定結果を図 2.2.4-13 に例示した。合成 C-S-H ゲル硬化体 試料へのレーザー顕微鏡の適用性については、合成 C-S-H ゲル硬化体試料には石英のよう な半透明の鉱物が存在しないため花崗岩で生じたような問題(本項(1)1)(f)参照)はない と考えられた。これを確認するため、レーザー顕微鏡と干渉計の両方を用いて、セメント 試料と同じく透明な部分が無いと考えられるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シート の表面を測定し比較した。その結果、干渉計では表面加工の跡を観察できたが、レーザー 顕微鏡では表面加工の跡を観察することができず、またレーザー顕微鏡による測定は干渉 計による測定よりも全体的にラフネスを大きくに評価する傾向があることがわかった。干 渉計のほうが表面の微細な構造をより正確に測定できており、ラフネス測定結果もより正 確であると考えられる。よって、合成 C-S-H ゲル硬化体試料についても、レーザー顕微鏡 による表面形状測定結果は補正する必要がある。ここでは、PTFE シートのレーザー顕微 鏡測定結果と干渉計測定結果との関係が合成 C-S-H ゲル硬化体試料についてもあてはまる と仮定し、レーザー顕微鏡によるラフネス測定値に対する干渉計によるラフネス測定値の 比を求め、これを合成 C-S-H ゲル硬化体試料のレーザー顕微鏡によるラフネス測定値に乗 ずることで補正を行った。



図 2.2.4-13 レーザー顕微鏡による合成 CSH 硬化体試料の表面形状測定
 (試料番号 C1、a 高さ像、b 高さの分布、c 高さ存在曲線)

全ての試料について、通水測定前後の表面形状測定結果を表 2.2.4-3 にまとめた。花 崗岩試料 G2~G3 では、Sk+Svk-Spk の値は 0.6~0.9µm の範囲であった。こうしたばらつ きは、花崗岩に存在する粒界や鉱物組織の不均質性に起因していると考えられる。また、 G1 のラフネスの値が G2~G3 に比べて大きいのは、試験の過程で試料に亀裂が生じた結果 と考えられる。図 2.2.4-14 に通水測定後の G1 試料の高さ像を示した。試験過程で発生し た亀裂が明瞭にみてとれる。通水前にも弱線が見えており、これがラフネスの値が高い要 因と考えられる。通水後には、この亀裂による試料の歪みも確認された。

花崗岩試料 G8 のラフネス係数は、通水前後で大きく異なっていた。通水前では粗面研

磨したにも関わらず鏡面研磨した花崗岩試料 G2~G3 と大差はないようにみえるが、通水 後では、通水前に比べて明らかに大きい。この要因としては以下のように考えられた。表 面が粗く隣合うピクセル間で高さが大きく異なる場合、干渉計像の結像ができない void pixel が多くなる。本測定におけるデータ処理では、大量の void pixel を含む画像は void pixel interpolation 法によって隣のピクセルから類推し補間する一種のスムージ ングが行われる。そのために、実際のラフネスが平均化されているため、表面の粗い試料 のラフネスは低く見積もられる場合が生ずる。その補間処理が毎回の測定で一定ではない ため、通水前後の測定結果にばらつきが生じたと考えられる。G8 試料は、物理的に粗面 処理を実施していることから、通水後の測定結果の方が通水前の測定結果よりの適切な値 であると考えられた。

合成 C-S-H ゲル被覆花崗岩試料 G4~G7 については、ラフネス係数の値は 0.8~1.4μm の範囲であり、G2~G3 よりやや高いものの G8 の通水後の値よりは低かった。これより、 堆積した CSH 被覆が薄膜状態にあったと考えられる。皮膜形成処理後の乾燥過程の有無 (G6 と G7) も影響していないように見える。

合成 C-S-H ゲル硬化体 C1~C4 の補正後のラフネス係数値は、合成 C-S-H ゲル被覆花崗 岩試料 G4~G7 と同じ程度であった。

大理石を用いた高 Ca 含有岩石試料 M1 のラフネス係数は、他の試料に比べて極めて小 さいものであった。



図 2.2.4-14 通水測定後の花崗岩試料(G1)の高さ像

			Sal(nm)	Sk(mm)	Sul(mm)	
	12-1-4	Saq(nm)			SVK(nm)	<u>3K+3VK-3PK(nm)</u>
<u>G-1</u>	<u> </u>	0.03	4/4	967	1,397	1,890
	通水後	0.06	1,203	1,143	1,512	1,451
G-2	通水前	0.03	335	591	681	938
	通水後	0.04	409	627	670	888
G-3	通水前	0.02	383	492	503	612
	通水後	0.04	331	449	547	666
G-4	通水前	0.04	520	669	1,128	1,277
	通水後	0.06	820	878	1,333	1,391
G-5	通水前	0.03	485	645	906	1,065
	通水後	0.08	1,198	900	1,119	822
G-6	通水前	0.04	583	599	1,015	1,031
	通水後	0.11	2,149	823	1,210	0
G-7	通水前	0.04	526	492	1,186	1,151
	通水後	0.09	1,320	645	1,545	871
G-8	通水前	0.05	484	170	871	557
	通水後	0.13	1,028	1,220	2,695	2,887
M-1	通水前	0.00	241	135	181	74
	通水後	0.02	565	123	264	0
C-1	通水前	0.04	919	1,131	891	1,103
	通水後	0.05	1,376	1,273	1,284	1,181
C-2	通水前	0.04	618	1,094	955	1,430
	通水後	0.03	674	719	880	924
C-3	通水前	0.05	952	1,367	1,002	1,417
	通水後	0.04	885	1,111	1,286	1,512
C-4	通水前	0.04	912	1,062	567	718
	通水後	0.02	416	943	1,098	1,625

表 2.2.4-3 表面形状測定によって求められたラフネス係数

(2) 岩石変質評価に適用する透水量係数評価式の検討

ここでは、本項(1)における検討結果に基づき、模擬セメント反応水の影響を受けた花 崗岩通水面の性状(表面形状及び材質)と透水量係数との関係について考察した。

一般に、亀裂の透水量係数と開口幅には相関があり、平行平板を仮定した亀裂の透水量
 係数は 3 乗則 (Snow, 1968) に従うことが知られている。Witherspoon et al. (1980)は、
 亀裂表面の粗さの影響を考慮し、補正係数 f により 3 乗則を除した修正 3 乗則 ((2.2.4-4)式)を提案している。

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

(2.2.4-4)

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

ここで、Q は流量[m³/s]、f は補正係数[-]、L は流路長さ[m], W は流路幅(奥行き)

[m]、dは開口幅[m]、 μ は流体の粘性係数[g/m/s]、 ρ は流体の密度 $[g/cm^3]$ 、gは重力加 速度 $[m/s^2]$ 、 Δh は全水頭[m]、 ϵ は表面の粗さを表すラフネス[m]である。

このとき、透水量係数 T[m²/s]は(2.2.4-5)式となる。

$$T = \frac{d^3 \rho g}{12\mu f} \tag{2.2.4-5}$$

(2.2.4-5)式は、(2.2.4-4)式における補正係数の定義から、ラフネスが増大すると補 正係数が 1 以上となり、透水量係数が低下することを表している。また、(2.2.4-4)式に おける補正係数の定義式の第2項の係数6.0は、文献によって異なり、17.0 (Lomize、 1951)、8.8 (Louis、1969) といった報告もある。粗面処理を実施した花崗岩試料 G8 での ラフネスは約 3μm と見なせるので、(2.2.4-4)式より補正係数は開口幅 25μm に対して 1.30~1.7、50µmに対して 1.1~1.3、100µm では 1.0~1.1 と計算される。本測定に用 いた試料の中では G8 のラフネスが最も大きい値であることから、全試料に対する表面の 粗さの影響は最大でも透水量係数理論値を 1/1.7 に変化させる程度であり、本項(1)で述 べた透水量係数測定ばらつきの範囲内であるといえる。つまり、本測定結果は表面粗さの 影響を大きくは受けていないと考えられる。このことを確認するために、透水量係数と表 2.2.4-3 に示す各ラフネス係数との関係性を評価することとし、エタノールを通水させた G3 を除いた G1 から G8 及び M1 の透水量係数測定値と各ラフネス係数とのスピアマン検定 を行った。結果を表 2.2.4-4 に示す。n 数が 8 であるので、スピアマン検定表から判定す ると、相関性がないとする確率が 5%未満となる最小の順位相関係数は 0.738 である。つ まり、水量係数測定値とラフネス係数のそれぞれの組み合わせについて求められた順位相 関係数の絶対値が 0.738 より大きい場合に、透水量係数とラフネス係数とに相関性がある と判断することができる。表 2.2.4-4 に示される順位相関係数の絶対値は、全て 0.738 よ り小さいため、透水量係数とラフネス係数とには相関性は無いと判断された。

また、花崗岩試料と合成 C-S-H ゲル被覆試料とで透水量係数に差が表れなかったこと から、合成 C-S-H ゲルによる被覆は、表面粗さの点でも表面の材質変化という点でも、透 水性に与える影響は大きくないと考えられた。

G1 の透水性が低かったことは、試験の過程で生じた試料の亀裂とこれに伴う歪みが影響したともの推測される。

以上に基づき、平成23年度及び24年度に実施した80℃条件における花崗岩への模擬セ メント反応水の通水実験で見られた顕著な透水係数低下の要因を考察した。花崗岩表面に 沈殿したC-S-Hゲルが数μm程度のラフネスを有する薄膜で、本測定で合成したものと同じ 性状である場合には、C-S-Hゲルが沈殿することによる表面粗さや表面の材質変化の影響 ではないと考えられる。可能性のある要因としては、レーザー顕微鏡では測定できなかっ た、本測定条件を超える表面形状変化が生じ、開口幅やラフネスが変化したことが挙げら れる。また、80℃の条件における通水実験では、差圧の不連続な振動がみられており、通 水面に沈殿した二次生成物による閉塞と、差圧がスレッショルド圧以上に上昇した際に二 次生成物をブレイクすることで起きる振動現象と考察されている(日本原子力研究開発機 構、2013)。こうした現象が継続し、二次生成物の量が増加することで開口幅やラフネス に影響し、透水性低下に至った可能性がある。しかし、差圧の変動を生じさせた二次生成 物の沈殿及び移動を観察することはできておらず、通水後の流路表面の正確な形状測定も 含め今後の課題である。一方、C/S比の低い合成C-S-Hゲル硬化体試料を用いた人工亀裂の 測定結果から、試験溶液への含水飽和による前処理過程の有無によって透水性が大きく異 なる可能性が示された。この要因についてはわかっていないが、C/S比の低い合成C-S-Hゲ ル硬化体表面が、前処理過程において模擬セメント反応溶液と30~60分接することにより 表面が変質し、これによって透水性が低下したという可能性がある。前処理した同試料に 対して、エタノールを通水させた場合には、そのような透水性変化は見られなかったこと から、変質後の表面と通水する水溶液との相互作用が示唆される。今後は、通水によって 変質した花崗岩流路の詳細な表面形状測定と、沈殿するC-S-Hゲルの性状等を詳しく調べ る必要があると考えられる。表面形状の影響である場合には、(2.2.4-4)式の補正係数に 落とし込める可能性がある。

	スピアマン検定の順位相関係数			
比較したグループ	25μmのスペーサー の測定結果	50µmのスペーサ 一の測定結果	100μmのスペーサー の測定結果	
dsp+Sk+Svk-Spk と透 水量係数との関連性	-0.19	-0.31	0.24	
Sk と透水量係数との 関連性	0.19	0.21	0.36	
Svk と透水量係数との 関連性	0.21	0.17	0.62	
Spk と透水量係数との 関連性	0.33	0.52	0.45	

表 2.2.4-4 ラフネス係数と透水量係数のスピアマン検定結果

2.2.5 化学反応-物質輸送連成解析モデルの構築

本項では、本事業でこれまでに得られた知見に基づき、緩衝材や粘土質岩等を対象に、 化学的変質に関する地球化学モデルと化学的変質に伴う物質輸送特性変化の評価式を組み 込んだ化学反応-物質輸送連成解析モデルの構築を行った。具体的には、圧縮スメクタイト への高アルカリ性水溶液通水実験、及び粘土質岩とセメント系材料とが隣接して置かれた フィールド事例を対象とした化学反応-物質輸送連成解析を通して、モデルの構築、妥当性 確認、及び緩衝材/岩石変質挙動評価に用いる上での課題抽出を行った。

(1) Na 型スメクタイトへの NaOH 水溶液通水実験の解析

平成23年度に実施した圧縮Na型スメクタイトへの0.3mol/dm³-NaOH水溶液通水実験(日本原子力研究開発機構、2012)を対象とし、化学反応-物質輸送連成解析モデルを構築し、 解析を実施した。

1) 平成23年度通水実験の概要

通水実験の方法は、2.2.3(1)3)と同じくガス圧により水頭を高めた定圧式透水試験法で ある。用いた実験装置も2.2.3(1)3)と同じであるが、圧縮スメクタイト供試体を保持する 試料セルの寸法のみが異なっている。平成23年度の通水実験に用いられた試料セルは、供 試体の直径が20 mm、高さが5 mmとなるように設計されている。実験条件は表2.2.5-1の通 りである。通水実験では、透水係数の時間変化と、通水期間57日後及び153日後の固相試料 の重量測定、X線回折による鉱物同定、スメクタイト含有率の定量分析、及び試料セルから 排出された通水液(以下、「透過液」という)の元素濃度分析が行われた。

表2.2.5-1 平成23年度に実施した圧縮Na型スメクタイトの通水実験条件(日本原子カ 研究開発機構、2012)

ベントナイト	クニピア®-F(クニミネ工業株式会社)
乾燥密度	0.9 Mg/m^3
供試体寸法	直径20 mm、高さ5 mm
反応温度	90°C
通水液	0.3 mol/dm ³ -NaOH水溶液
通水液供給圧	0.2 MPa
通水時間	最大153日

実験の結果、透水係数は、通水開始初期から73日後まで時間変化は見られず3×10⁻¹² m/s でほぼ一定となり、その後上昇して153日後には9×10⁻¹² m/sとなった。スメクタイト含有率は、実験開始前で98 wt%、通水開始57日後で51 wt%(上流側の部位)、50 wt%(中間の部位)、

53 wt%(下流側の部位)、153日後で18 wt%(上流側の部位)、20 wt%(中間の部位)、22 wt%(下 流側の部位)であった。これより、スメクタイト含有率は、時間の経過に伴って減少するこ と、また同じ時間では上流側の方がスメクタイト含有率の減少が大きくなっていたことが 示された。二次鉱物としては全領域で方沸石の生成が確認されていた。二次鉱物の定量は できなかったが、X線回折ピークや電子顕微鏡観察像の結果の範囲では、上流側から下流側 までの部位で顕著な結果の相違は認められていなかった。また、固相試料の重量変化は通 水期間153日まで認められなかった。

2) 解析の概要

解析には、平成24年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成解析コード(日本原 子力研究開発機構、2013)を用いた。解析体系を図2.2.5-1に示す。本解析では、物質輸送 を1次元の移流と拡散で与え、また解析体系は供試体の高さ5mmを通水方向に均等に30分割 した解析セルで表現した。

透水係数については、2.2.3(2)で述べたように、本実験系については、(2.2.3-2)式に 示す既往の透水係数評価式(伊藤・三原、2005)を適用することができないため、透水係 数実測値を2期間(通水開始後~73日後、73日~153日後)に分けて、それぞれの期間につ いて時間の線形関数として回帰式((2.2.5-1)式)を求め、これを全ての解析セルに与えた。

$$\begin{split} K &= 3.05 \times 10^{-11} \quad (0 \le t \le 6.32 \times 10^6) \\ K &= 2.29 \times 10^{-11} \times (t - 6.32 \times 10^6) + 3.05 \times 10^{-11} \quad (6.32 \times 10^6 \le t) \quad (2.2.5 - 1) \end{split}$$

ここで、Kは透水係数[m/s]、tは通水時間[s]である。

実効拡散係数については、圧縮ベントナイト中のトリチウムの実効拡散係数測定結果に 基づき、間隙割合 ε [-]とスメクタイトの含有割合fs[-]の関数として求められた経験式

(Mihara and Sasaki, 2005) ((2.2.5-2)式)を用いることとし、鉱物の溶解・生成に伴う & 及びfsの変化を実効拡散係数に反映させながら解析を行った。また、トリチウムの実効拡散係数は、Csなどの一部の陽イオンを除く他のイオンと比較して数倍~2桁程度高い値である(核燃料サイクル開発機構、1999)。したがって、解析では(2.2.5-2)式より求められるトリチウムの実効拡散係数に係数0.1あるいは0.01を乗じた値を与えた解析ケースを設定した。

 $D_e = D_0 \, \varepsilon^{(2.22 \text{ fs}^{0.13} + 1)} \tag{2.2.5-2}$

ここで、Deは実効拡散係数[m²/s]、Doは自由水中での実効拡散係数[m²/s]である。Doに は90℃における水の自己拡散係数を与えた。

化学反応については以下のような仮定を導入した。 スメクタイトの初期鉱物組成は、小田・柴田(1999)に基づき、Na型スメクタイト 98wt%、 石英 0.5wt%、方解石 0.5wt%、可溶性塩(NaS04 及び NaCl) 1wt%とした。また、二次鉱物に

2 - 111

は実験で確認された方沸石と、高アルカリ性条件で生成する可能性があるブルーサイトを 与えた。以上の鉱物の溶解・生成反応は全て可逆反応とした。このうち、ブルーサイトに は瞬時化学平衡を与え、またその他の鉱物には溶解・生成反応速度を与えた。反応速度に は 2.4 節で整備したデータセットを用いた。方沸石の溶解・生成反応速度については、そ の不確実性を考慮し、瞬時化学平衡を与えた解析ケースも併せて設定した。さらに、スメ クタイトについては、スメクタイトの結晶学的に溶解しやすい部分や微小な粒子などの急 速な溶解(Yokoyama et al., 2005)を考慮し、溶解が2桁速くなるような溶解速度をスメ クタイトの一部(以下、「weak smectite」という)に割り当てることとした。スメクタイ トの陽イオン交換反応については、小田・柴田(1999)に基づき設定した。

スメクタイトの比表面積には、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 である(2.2.5-3)式(0da et al., 2014)を与えた。方沸石の比表面積については、以下の ように求めた。解析対象とした通水実験における通水期間57日及び153日後の固相試料の走 査型電子顕微鏡観察結果に基づき、各時間における粒子サイズの分布は一様であると仮定 し、粒子サイズの時間変化を求めた。このときの粒子形状には、観察結果に基づき立方体 とした、。粒子サイズは単位体積当たりの表面積(m²/m³)に変換し、これを比重2.27 Mg/m³ で除することによって比表面積(m²/g)を表す経験式((2.2.5-4)式)を得た。解析では、 (2.2.5-4)式を方沸石の比表面積として与えた。

 $A = 2.45 \times (\frac{M}{M_0})^{-0.59}$

 $A = 7.1352 \times D^{-0.517}$

(2.2.5-4)

(2.2.5-3)

ここで、Aは比表面積[m^2/g]、Mはモンモリロナイトの現存量[mo1]、 M_0 はモンモリロナイトの初期量[mo1]、Dは時間[日]を表す。

熱力学データベースには、2.4節で開発したJAEA-TDB_2014- β を用いた。スメクタイト の化学式にはNaモンモリロナイトの理想化学式を、二次鉱物である方沸石の化学組成には、 理想化学式(Si/(Si+A1)=0.67)あるいは理想化学式よりもSiに乏しい化学組成(Si/(Si+A1) =0.65)を選択した。これは、沸石の化学組成には溶液のpHが関係することが知られており、 pH が上昇するとSi/A1が低下する (Mariner and Surdam, 1970; Oda et al., 2014)可能 性があるためである。

以上に基づき、解析ケースを表2.2.5-2のように設定した。



図2.2.5-1 解析体系

表2.2.5-2 解析ケース

解析ケース名	実効拡散	方沸石の化学組成	方沸石の速度式	weak smectite ${\cal O}$
	係数			含有率
1	$De \times 0.01$	Si/(Si+A1)=0.67	(2.4.4-16)式	5 wt%
2	De imes 0.1	Si/(Si+A1)=0.67	(2.4.4-16)式	5 wt%
3	De×0.01	Si/(Si+A1)=0.65	(2.4.4-16)式	5 wt%
4	$\text{De} \times 0.01$	Si/(Si+A1)=0.67	瞬時平衡	5 wt%

3) 結果

実効拡散係数を0.01倍、方沸石の化学組成を理想化学式とした解析ケース1の結果を図 2.2.5-2に示す。鉱物組成(体積分率)の時間変化(図2.2.5-2(a)(b))については、スメク タイトとして与えたNaモンモリロナイトの溶解と方沸石の生成、及び少量のブルーサイト の生成が見られた。解析期間153日後までに、上流側0.8 mmの領域では、Naモンモリロナイ トの溶解が卓越し、方沸石が生成しないため間隙率が増大した。Naモンモリロナイトの重 量分率と、固相の総重量を表したのが図2.2.5-2(c)(d)である。実験では供試体を3分割し、 分割した固相分析を実施したため、これとの比較を容易にするため、解析結果についても3 領域に分割し、それぞれの領域内の平均値を表示した。固相の初期の総重量は1.4gであり、 3分割すると約0.47gとなる。固相の総重量の時間変化をみると、通水開始153日後には上流 側の1/3の領域において初期の約2/3まで減少することとなり、顕著な重量変化がみられな かった実験結果とは異なっていた。Naモンモリロナイトの重量分率についても、計算結果 は57日後で70%以上、153日後で40~50%となり、57日後で50%程度、153日後で20%程度 であった実験結果に比べて高い値となっていた。透過液のNa濃度及びSi濃度の時間変化(図 2.2.5-2(e))については、測定値と解析結果で比較的良い一致を示すものの、A1濃度につ いては時間変化の傾向は一致するが値としては一桁の差が生じるという結果になった。



(a) 57日後の体積分率



(b) 153日後の体積分率





図2.2.5-2 ケース1の解析結果

実効拡散係数を0.1倍とした解析ケース2の結果を図2.2.5-3に示す。このケースでは、 解析ケース1に比べてNaモンモリロナイトの溶解量が大きく、上流側約1mmではNaモンモリ ロナイトは殆ど消失していた(図2.2.5-3(a)(b))。また、方沸石が生成するのは下流側2.5 mm内の領域に限られていた。その結果、153日後には、上流側1/3の領域において総重量は0 に近い値となり、中央部でも初期量の約半分となった(図2.2.5-3(c)(d))。こうした変化 は実験結果と大きく異なるものであった。透過液の濃度変化については、解析ケース1と異 なり、Si濃度については若干低く計算するものの、A1濃度については比較的よく一致して いた(図2.2.5-3(e))。

解析ケース1から方沸石の組成を変更したケース3(図2.2.5-4)では、ケース1とほぼ同 じ傾向を示すが、方沸石の生成に相違が見られた。鉱物組成(体積分率)(図2.2.5-4(a)(b)) を見ると、ケース1に比べて、方沸石が生成しない領域が上流側の約0.5mmに狭まり、生成 量も増加した。その結果、上流側での総重量の変化もケース1よりも小さくなり、Naモンモ リロナイトの重量分率もより実験値に近い値となった(図2.2.5-4(c)(d))。透過液の濃度 変化については、ケース1同様に、NaとSi濃度は測定値と解析結果でよい一致を示した。し かし、A1濃度における測定値と解析値の乖離は大きくなった(図2.2.5-4(e))。

解析ケース1から方沸石の反応速度式を瞬時平衡に変更したケース4(図2.2.5-5)では、 ケース1とほぼ同じ傾向を示すが、方沸石の生成量が少し多く(図2.2.5-5(a)(b))、上流 側1/3の領域における総重量も大きくなっていた(図2.2.5-5(c)(d))。透過液の濃度変化 についても、ケース1と顕著な相違はないものの、A1濃度のかい離はやや大きくなっていた (図2.2.5-5(e))。



(a) 57日後の体積分率







図2.2.5-3 ケース2の解析結果



(e) 透過液組成

図2.2.5-4 ケース3の解析結果





100%

80%

60%

40%

20%

0%

0

1

wt%



(b) 153日後の体積分率、

重量分率と試料総重量



重量分率と試料総重量



図2.2.5-5 ケース4の解析結果

4) 考察

拡散係数をトリチウムの拡散係数より一桁小さくした解析ケース2では、スメクタイト として与えたNaモンモリロナイトの溶解を過大に、方沸石の生成を過小に評価することと なり、総重量やNaモンモリロナイトの重量分率は実験値とのかい離が大きくなった。これ は、本解析条件では化学反応に比べて物質輸送速度が大きいためである。この場合、実験 値に近づくためには、Naモンモリロナイトの溶解速度と方沸石の生成速度を大きくするこ とが考えられる。仮にNaモンモリロナイトの溶解速度を低下させてしまうと、方沸石の生 成量がより少なくなり、Naモンモリロナイトの重量分率が実験値からさらにかい離するこ とになる。また、2.4節で整備した方沸石の反応速度式を用いた解析ケース1の結果と、瞬 時平衡仮定を与えた解析ケース4の結果が大きく変わらなかったことから、解析ケース2に おいても瞬時平衡仮定に近い条件となっていたと考えられる。さらに、Naモンモリロナイ トの溶解速度を大きくする根拠は見当たらない。これより、解析ケース2では実験結果を説 明することはできないと考えられた。

拡散係数をトリチウムの拡散係数より二桁低くした解析ケース1、3、4では、解析ケース2に比べて実験結果の再現性が高かった。透過液のA1濃度の再現に課題があるものの、解 析ケース3では、153日後の総重量やNaモンモリロナイトの重量分率を過大評価していた。 また、上流側での局所的なNaモンモリロナイトの変解に伴う間隙上昇がみられており、そ の結果、上流側での固相の総重量を過小評価する傾向がみられた。Naモンモリロナイトの 溶解に伴う間隙率の上昇は、方沸石の生成による間隙補填によって抑制されているが、上 流側では方沸石に対して未飽和な状態が続くため、方沸石が生成できなかったと考えられ る。このように、実験結果を再現するためには、固相総重量を低下させることなく、Naモ ンモリロナイトの重量分率を低下させるよう解析モデルを改善する必要がある。また、本 解析結果のように局所的に密度の低い部分が生じた場合、通水圧より膨潤圧が勝っている 限りにおいて、間隙を塞ぐように膨潤する可能性があるが、そのような挙動は本解析では 取り扱うことができない。

以上より、圧縮スメクタイトの通水実験を対象とした化学反応-物質輸送連成解析モデ ルは、仮想的なパラメータ調整をすることなく、実験結果を全体的によく再現することが できた。一方、透過液のA1濃度を過小評価すること、スメクタイトとして与えたNaモンモ リロナイトの重量分率を過大評価すること、上流側での局所的な間隙割合の上昇がみられ ること等の改善が、今後さらに検討を要する課題として挙げられた。

(2)フィールド事例の解析

仏国のマッシフサントラル山地南部にあるトルネミアサイトにおいて、トルネミア粘土 質岩と、調査ボアホールの埋め戻しに用いられたコンクリート及びモルタルが約15年間に わたって反応した事例を対象とし、化学反応-物質輸送連成解析モデルを構築し、解析を実 施した。

1) フィールド事例の概要

トルネミア粘土質岩の主要な構成鉱物は、イライト・スメクタイト混合層鉱物やカオリ ナイトなどの粘土鉱物類、及び雲母類などであり、アルミノ珪酸塩鉱物とセメント系材料 との相互作用に関するインダストリアルアナログと見なすことができる。コンクリートと 接触していたトルネミア粘土質岩では、コンクリートとの接触部(以下、界面という)か ら1~2cm程度におよぶ変質層が形成されている(図2.2.5-6)。この領域では、初生鉱物で ある粘土鉱物、石英及び苦灰石の溶解や、石こう、エトリンガイト、方解石、粘土鉱物(混 合層鉱物)、Na-沸石及びカリ長石等の二次的な生成が確認されている(De Windt et al., 2008; Tinseau et al., 2008; Techer et al., 2012)。既往研究より抽出した界面近傍に おける鉱物反応、間隙率変化およびその位置に関する情報を表2.2.5-3にまとめた。

2) 解析の概要

解析には、本項(1)と同様に、平成24年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成 解析コード(日本原子力研究開発機構、2013)を用いた。本解析では、物質輸送には1次 元の拡散のみを考慮した。解析体系(図2.2.5-7)は、ボアホールの中心から36 cmの領 域を対象とし、コンクリート/粘土質岩接触部近傍の15 mmを均等に30分割したケース1 と3分割したケース2の2種類を設定し、それ以外の部分を5 mm間隔あるいは20 mm間隔 で分割した。両ケースともコンクリートの領域は55 mm、粘土質岩の領域は305 mmである。



領域 界面からの距離	観察結果
コンクリート -510 mm	ポルトランダイトの溶解、C-S-HのC/S比の低下、間隙率の上昇 (Gaboreau et al., 2011) カルサイトの生成、間隙率の増加(Tinseau et al., 2008)
境界面 0 ± 1.5 mm(界面に 位置する3 mm分)	アラゴナイト/カルサイト、C-S-H, エトリンガイトの生成(De Windt et al., 2008) 粘土鉱物とクオーツの含有量低下(De Windt et al., 2008);後年 の研究では見られていない。 ジプサムの生成(Tinseau et al., 2008)
粘土質岩 1.5 - 4.5 mm (或いは~6 mm)	バライト、粘土鉱物 (鉱物名は特定されていない)、カルサイトの 生成(De Windt et al., 2008) 微小亀裂中でセレスタイトの生成(Techer et al., 2012) イライトの生成 (Bartier et al., 2013)
粘土質岩 4.5 — 7.5 mm (或いは~11 mm)	カルサイトの生成 (De Windt et al., 2008) 0~10mm;C-S-H、C-A-S-H、エトリンガイト、ジプサム、カルサイ トの生成(Tinseau et al., 2008) 0~10mm;間隙率の低下(Tinseau et al., 2008)
粘土質岩 10 mm — 30 mm	カルサイトの生成、K長石の成長(Tinseau et al., 2008) Na-ゼオライトの生成 (Tinseau et al., 2006);後年の研究では見 られていない。

表 2.2.5-3 トルネミア粘土質岩とコンクリートの接触事例でみられた鉱物変化

ケース1



ケース2



図 2.2.5-7 解析体系(上図:ケース1、下図:ケース2)

拡散係数は、鉱物の溶解生成による間隙割合変化に伴う拡散係数変化を考慮し、
 (2.2.5-5)式(Motellier et al., 2007; De Windt et al., 2008)に従うものとした。

$$\operatorname{De}(\varepsilon) = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^3 \times \operatorname{De}(\varepsilon_0)$$

(2.2.5-5)

ここで、 $De(\epsilon)$ は実効拡散係数 $[m^2/s]$ 、 ϵ は間隙率[-]、 $De(\epsilon_0)$ は初期実効拡散係数 $[m^2/s]$ 、 ϵ_0 は初期間隙率[-]を表わす。初期実効拡散係数及び初期間隙率の設定を表 2.2.5-4にまとめた。

	De(ϵ_0) [m ² /s]	ε [-]	文献
粘土質岩	2.7 \times 10 ⁻¹¹	0.095	(Motellier et al., 2007)
コンクリート	3.0×10^{-12}	0.13	(De Windt et al., 2008)

表 2.2.5-4 拡散係数の設定値

コンクリートおよび粘土質岩の初期鉱物組成(表 2.2.5-5)には、既往の研究(De Windt et al., 2008)で示される組成を用いた。De Windt et al. (2008)では、粘土質岩に含ま れる粘土鉱物としてイライト、カオリナイト及びモンモリロナイトが与えられている。モ ンモリロナイトの各イオン型の割合は、後述する粘土質岩の初期間隙水組成及びイオン交 換選択係数を用いてイオン交換反応平衡計算により決定した。その結果、Ca モンモリロナ イトの割合が最も大きくなり、既往の研究(De Windt et al., 2008; Beaucaire et al., 2008) と一致した。二次鉱物には、C-S-H ゲル、C-A-S-H 鉱物、ブルーサイト、石こう及び方沸石 を仮定した(表 2.2.5-5)。また、C-S-H ゲルは C/S を 0.1 刻みで設定した。

鉱物	Wt %	組成式		
粘土質岩の初生鉱物				
方解石	16.0	CaCO ₃		
苦灰石	1.0	$CaMg(CO_3)_2$		
イライト	32.0	$K_{0.6}Mg_{0.25}A1_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$		
カオリナイト	6.5	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		
カリ長石	11.0	KAlSi ₃ O ₈		
Na モンモリロナイト		$Na_{0.33}Mg_{0.33}A1_{1.67}Si_4O_{10}(OH)_2$		
Kモンモリロナイト	7 5	$K_{0.33}Mg_{0.33}A1_{1.67}Si_4O_{10}(OH)_2$		
Ca モンモリロナイト	7.5	$Ca_{0.165}Mg_{0.33}A1_{1.67}Si_4O_{10}$ (OH) $_2$		
Mg モンモリロナイト		$Mg_{0.495}A1_{1.67}Si_4O_{10}$ (OH) 2		
石英	26.0	SiO ₂		
	コンクリ	ートの初生鉱物		
方解石	66.5	CaCO ₃		
ポルトランダイト	7.0	Ca (OH) ₂		
C-S-H(1.6)	23.0	$CaSi_{0.625}O_{2.25} \cdot 1.053H_2O$		
エトリンガイト	3.0	$Ca_{6}A1_{2}(SO_{4})_{3}(OH)_{12} \cdot 26H_{2}O$		
ハイドロタルサイト	0.5	$Mg_4A1_2H_{20}O_{17}$		
	-	二次鉱物		
C-S-H(1.5-0.5)	_			
加藤石-A1	_	Ca ₃ A1 ₂ (OH) ₁₂		
加藤石-A1Si080	_	$Ca_{3}A1_{2}(Si0_{4})_{0.8}(OH)_{8.8}$		
ブルーサイト	_	Mg (OH) 2		
方沸石	_	NaAlSi ₂ O ₆ :H ₂ O		
石こう	-	A1 (OH) 3		

表 2.2.5-5 鉱物の設定値

粘土質岩における初期間隙水組成(表 2.2.5-6)は、トルネミアサイトにおける地下水の測定値(Beaucaire et al.,2008)と粘土質岩との平衡水組成を計算し、それを用いた。 また、その粘土質岩間隙水とコンクリートを平衡にする事で、コンクリートの初期間隙水 組成(表 2.2.5-6)を設定した。平衡計算における温度条件は15℃(De Windt et al.,2008) とした。なお、これらの初期間隙水組成の平衡計算には地球化学計算コード PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999)を用いた。
元素	粘土質岩	コンクリート		
рН	7.66	13.713		
Na	18.63	158.2		
К	0.22	224.3		
Са	1.79	1.09		
Mg	0.11	4.67 \times 10 ⁻⁶		
С	3.44	0.13		
S	6.77	13.6		
C1	5.78	5.86		
A1	9.08 \times 10 ⁻⁶	1.13×10^{-3}		
Si	6.19×10^{-2}	1.49×10^{-2}		

表 2.2.5-6 15℃における初期間隙水の設定値

(単位:mmol/kg)

鉱物の溶解・生成反応速度については以下のような仮定を導入した。

C-S-Hゲル、ポルトランダイト、CASH系鉱物、ハイドロタルサイト、ブルーサイト及び 石こうの溶解・生成反応には瞬時化学平衡を与え、その他の鉱物の溶解・生成反応速度に は2.4節で整備したデータセットを用いた。カリ長石を除く初生鉱物の溶解・生成反応は可 逆反応とした。ただし、カリ長石については、アルカリ性条件での熱力学的安定性が高く、 適切な生成速度を与えられないために生成反応を過大評価する可能性があること、及び、 観察結果においても初生のカリ長石のわずかな成長がみられたのみであったことから、溶 解反応のみを考慮することとした。モンモリロナイトのイオン交換反応については、トル ネミア粘土質岩のイオン交換選択係数実測値(Beaucaire et al., 2008)に基づき設定し た(表2.2.5-7)。

イオン交換反応	Log K
$Na^+ + X^- = NaX$	0.00
$Ca^{2+} + 2X^{-} = CaX_2$	0.69
$\mathbf{K}_{+} + \mathbf{X}_{-} = \mathbf{K}\mathbf{X}$	1.50
$Mg^{2+} + 2X^{-} = MgX_2$	0.55

表 2.2.5-7 モンモリロナイトのイオン交換選択係数の設定値

3) 結果及び考察

a. ケース1

解析の空間解像度を細かく設定したケース1の解析で得られた鉱物組成の計算結果を図 2.2.5-8に、間隙水組成の計算結果を図2.2.5-9にそれぞれ示す。解析時間1年後では、コン クリート間隙水中のNa、K、Caイオンは、粘土質岩に比べて高いため、濃度勾配により粘土 質岩に拡散し、それに伴い粘土質岩側でも境界面付近ではpHが高くなった。コンクリート の鉱物変化では、境界面から1mm以内の領域で、ポルトランダイト及びハイドロタルサイト の溶解、並びにエトリンガイトの生成が見られた。また、C-S-HゲルのC/Sは1.6から1.5に 低下した。コンクリート側では、このポルトランダイト溶解を主な要因として、間隙率は 13%から19%に上昇した。粘土質岩の鉱物変化では、境界面から5mm以内の領域で、モンモ リロナイト及び苦灰石の溶解と、エトリンガイト、ハイドロタルサイト及びC-S-Hゲルの生 成が見られた。ごく僅かではあるが石英の溶解も認められた。C-S-Hゲルは、境界面で C/S=1.3であるが、それ以遠ではC/S=0.9前後であった。また、モンモリロナイトは、コン クリート側からのKの拡散によって、K濃度が上昇するとともに初期のCa型からK型に変化し た。粘土質岩側では、境界面近傍でのエトリンガイトとCSH(1.3)の生成により間隙率が 9.5%から2.2%へ低下した。

解析時間 15 年後では、コンクリートの間隙水中に存在していた Na、K イオンの多くは粘 土質岩へ拡散した。コンクリート中の鉱物変化は、境界面から 1.5mm の領域に拡がり、ポ ルトランダイトやハイドロタルサイトの溶解とエトリンガイトの生成が進行した。コンク リート側の間隙率は、境界面から 1.5 mm の領域で 17~18%であった。一方、粘土質岩で は、鉱物変化が見られる領域が 1 年後に比べて狭まり、境界面から 1.5mm の領域に限られ た。また、境界面近傍において、モンモリロナイトやエトリンガイトが溶解し、加藤石 (Ca₃Al₂(SiO₄)_{0.8}(OH)_{8.8})や C-S-H ゲルが生成した。少量の石英とカオリナイトの溶解も認め られた。粘土質岩におけるモンモリロナイトのイオン型は境界面近傍でのみ K 型で、それ 以遠は初期と同じく Ca 型が卓越している。ごく僅かであるが境界面から 4.5 mm の領域で は方解石の生成も起きていた。境界面から 0.5mm の領域における間隙率は 0.5%であり、 間隙閉塞が見られた。

このように、ケース1の解析では、コンクリート側では主にポルトランダイトの溶解及 びエトリンガイトの生成、並びにこれらに伴う間隙率の上昇がみられ、また、粘土質岩側 では主にモンモリロナイトナイト等粘土鉱物類の溶解及び C-S-H ゲルの生成、並びにこれ らに伴う間隙率低下が見られた。粘土質岩側では、境界面近傍で C/S=1.3の C-S-H ゲルと 共にエトリンガイトが生成するが、生成した C-S-H ゲルの C/S 比は 15 年までに 0.9 に低下 し、またエトリンガイトは消失して CASH 系鉱物である加藤石に置き換わった。また、1 年 後にまでに K 型化したモンモリロナイトは、15 年までには大半が初期の Ca 型へ戻った。 粘土質側の間隙率低下は、15 年までに間隙閉塞に至った。









b. ケース 2

解析の空間解像度を粗く設定したケース2の解析で得られた鉱物組成の計算結果を図 2.2.5-10に、間隙水組成の計算結果を図2.2.5-11に示す。ケース2の解析でみられた鉱物変 化の傾向はケース1とほぼ同じであった。大きな相違は、境界面近傍における鉱物の変化が 小さかったことである。粘土質岩では、境界面から5 mmの領域において、ケース1と同様に 間隙率の低下が見られたが、解析開始15年後でも間隙閉塞には至っていない。このため、 コンクリート間隙水中に存在していたNa、Kイオンの殆どが粘土質岩へ拡散し、コンクリー ト間隙水中のNa、K濃度は粘土質岩中のそれと同じオーダーとなった。また、解析開始15 年後で、コンクリート側でのポルトランダイトの溶解とエトリンガイトの生成が生じた領 域や、粘土側でC-S-Hゲルや加藤石が生成した領域は、それぞれ境界面に接する最初の解析 セル幅である5 mmに限られていた。

c. 解析結果と観察結果との比較

解析ケース 1、2 で得られた解析結果を表 2.2.5-3 にまとめた観察結果 (De Windt et al., 2008; Tinseau et al., 2008; Marsal and Tinseau, 2011) と比較すると、どちらのケー スでも、観察で見られた粘土質岩側での粘土鉱物(ここではモンモリロナイト)の溶解と C-S-H、C-A-S-H系鉱物、エトリンガイトの生成は再現することができた。解析では、方解 石の生成量は少なかったが、他の二次鉱物よりも広い範囲に生成することは観察結果と一 致する。C-S-H、C-A-S-H系鉱物、エトリンガイトの生成が境界面から1.5 mm 程度の領域 で集中して生じることについても、観察結果とケース1の解析結果との一致がみられる。 一方、石英の溶解や、一部で観察された石こう、混合層鉱物(ここではイライト)、Na-沸 石(ここでは方沸石)等の生成は再現できなかった。コンクリート側では、観察で見られ たポルトランダイトの溶解とエトリンガイトの生成は再現された。観察では C-S-H の C/S 比の低下が報告されているが、解析では、1 年後ではその傾向が見られたが、15 年後には C/S 比は初期と同じ 1.6 に戻ることとなった。一度低下した C/S 比が、再び上昇したのは、 間隙閉塞によってコンクリート領域が閉鎖系となり、1 年後では低下していた境界面近傍 における Ca 濃度が上昇したためである。 間隙率変化については、 観察では粘土質側での低 下とコンクリート側での増加が報告されており、解析結果と観察結果は一致した。本解析 対象としたコンクリートと粘土質岩の接触事例では、間隙率変化についての定量的な情報 は得られなかった。しかし、同じトルネミアサイトにおいてモルタルと粘土質岩が接触し ている部分についての詳細な間隙率測定結果(Gaboreau et al., 2011)によると、モルタ ルに接触した粘土質岩の間隙率は、境界面から 0.2~0.3 mm あるいは 0.5 mm の領域で 0 となっていた。本解析はコンクリートを対象としており、Gaboreau et al. (2011) が対象 とした系と異なるが、コンクリートでもモルタルでも粘土質岩で生ずる反応はほぼ同様で あると考えられる。よって、本解析ケース1でみられた 0.5mmの間隙閉塞は、Gaboreau et al. (2011) の報告と整合的である。

以上より、本研究で構築した粘土質岩とコンクリートの接触事例を対象とした化学反応-物質輸送連成解析モデルは、主要な鉱物反応及びそれに伴う間隙率変化について、観察結 果を全体的によく再現することができた。石英の溶解や二次鉱物(沸石類、粘土鉱物相、 カリ長石)の生成については、完全には再現することができなかった。しかし、これらの 生起については報告によっても異なり(表 2.2.5-3)、本モデルを否定するものではない と考える。今後は、より長期の事例等を対象にモデルの妥当性確認と改良を実施していく ことが望ましいと考えられる。



図 2.2.5-10 ケース2における鉱物組成(解析開始 15 年後)



図 2.2.5-11 ケース 2 における間隙水組成

2.3 バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発

2.3.1 目的

研究の背景

TRU 廃棄物の地層処分において、深部地下環境由来のバリア材料(緩衝材・岩石・セメント系材料)が変質すると、これらの剛性や強度などの力学的特性も変化し、坑道の長期 力学的挙動に影響を与える可能性がある。第2次TRUレポートでは、セメント系材料から のCa 溶出による剛性・強度の低下、及び緩衝材のCa 型化による膨潤性能の変化等、バリ ア材料の化学的変質挙動を考慮に入れて、ニアフィールドの長期力学的挙動が評価されて いる。

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

(2) 平成 24 年度の成果

平成24年度は、前年度に開発した力学モデルを組み込んだ力学評価ツールMACBECE (Mechanical Analysis considering Chemical transition of BEntonite and Cement materials(日本原子力研究開発機構、2012))を用いて、廃棄体や支保工に含まれる金属 材料の腐食膨張により、周辺のセメント系材料に引張応力が加わり、ひび割れが発生する ことを考慮に入れて、TRU廃棄物処分施設の長期力学解析を行った。廃棄体パッケージや支 保工については、第2次TRUレポートに示されている概念的な設計を想定した場合と、放射 線の遮蔽や操業時の作業性を考慮して廃棄体パッケージの鋼製容器の厚みを10cmとする設 計を想定した場合の2種類の解析モデルを作成し評価を行った。腐食膨張パラメータについ ては、余裕深度処分等の既往の検討事例を参考に設定した。その結果、特に、後者の放射 線の遮蔽・操業時の作業性を考慮した設計において、廃棄体領域の金属材料の腐食膨張に よってセメントにひび割れが発生すると共に、坑道径が増加する傾向が得られたが、腐食 速度と腐食生成物の弾性係数として標準的な値を用いて計算をすると(腐食速度0.02 µ m/y、 弾性係数 2.5×10² MPa)、処分施設の安定性や遮水性に深刻な影響を及ぼすことはないと の結果が得られた。一方、これらのパラメータとして標準的な値より大きな値を用いて解 析を行うと(例えば、腐食速度0.5 µ m/y、弾性係数1×10⁵ MPa)、計算が10万年経過以前に 発散し停止した。これに対処するためには、入力用物性値の妥当性を評価すること、及び プログラムを改良することの両面からの検討が必要と考えられた。また、より現実的な評 価を行うには、腐食速度などの時間変化を考慮する機能を追加することが必要と考えられ た。

上記のMACBECEによるバリア材料の化学的変質を考慮した力学評価モデルでは、化学反 応-物質輸送解析から一方通行的にデータを受け取って力学解析を行うことが想定されて おり、化学反応-物質輸送-力学挙動間のフィードバックループを反映した連成解析を行 うための課題の抽出が必要であると考えられた。そこで、まず連成挙動において着目すべ き現象や現象間の相互作用をストーリーボードにて抽出し、力学評価ツールとしてMACBECE を用いてこれらの現象を対象とした評価を行うための課題を抽出した。その結果、ベント ナイトとセメントの界面における物質移動問題に密接に関連する、変質層の変形・破壊挙 動を想定したモデル化がMACBECEでは行われていないことや、セメント材料に発生するひび 割れとそれに伴う局所的な透水性の変化がMACBECEのひび割れモデルでは過度に保守的な 評価となり得るなどの課題が抽出された。局所的な領域で生ずるにも関わらず、バリア材 料の全体挙動に対する無視できない影響を及ぼし得るこのような現象について、性能評価 の場の状態を評価するという観点で、MACBECEの力学モデルは必ずしも十全な機能を備えて いないことが示されると共に、①力学解析結果に基づき変形量に相当する固相の移動を化 学反応-物質輸送解析に反映する際の異なる空間離散化の間での内挿等の方法の具体化、② 離散的な時間点において行う力学解析と連続的な時間に沿って行う化学-物質輸送解析間 のデータ授受の方法の明確化、③力学的変形によるひび割れなどの局所的な流路形成を化 学反応・物質輸送に反映するための方法の具体化、の3つの技術的課題に取り組むことが重 要であることが示された。

さらに、上記③の課題に対する検討の一環として、ミクロスケールの破壊解析を粒状体 個別要素法(Distinct Element Method:以下、DEMと記す(Cundall et al., 1979))で 行い、マクロスケールの構造力学ー化学反応-物質輸送連成解析を補完する手法の検討を、 試解析を含め行った。今後、化学-物質輸送解析、連続体モデルによる力学解析、及びDEM による破壊解析の間でやり取りするデータの種類、頻度等の検討を含む連携の構造を具体 化することが必要であると考えられた。

(3) 本節の目的

本項(2)で示したように、金属材料の腐食膨張によるセメントでのひび割れの発生を考 慮した力学解析をMACBECEで実行すると、計算が収束せずに途中で発散するケースが見られ たことから、本年度においては、解析の収束性向上を目的としたプログラムの改良を行う と共に、実際の腐食膨張挙動を想定した評価を行うための腐食膨張モデルの改良を行った。

以上の改良を行った上で、後述の第3章の複合現象評価において、TRU廃棄物処分施設を 対象とした化学-物質輸送解析との連成解析を行うことを想定した長期力学解析を行った。

上記(2)で示した、平成24年度に抽出された、化学-物質輸送解析との連成解析を行う ための課題に対する取り組みのうち、本項(2)で示した①、②の技術的課題に対しては、第 3章において後述する。ここでは、③の技術的課題への取り組みの一環として、セメント材 料に発生するひび割れとそれに伴う局所的な透水性の評価の解像度を向上させることを目 的とし、DEMによる破壊解析モデルのMACBECEによる構造解析への適用性を検討した。また、 ベントナイトとセメントの界面における変質層の変形・破壊現象がバリア材料全体の性能 に及ぼす影響を評価する取り組みの一環として、当該領域のみを脆性材料としてモデル化 したフレーム解析を行った。

2.3.2 長期力学解析コード MACBECE の改良

(1) 腐食膨張要素の改良

1) 水平方向と鉛直方向の歪みを個別に設定できる機能の追加

既往の MACBECE においては、金属材料の腐食膨張により周辺のセメント系材料にひび割 れが発生する現象を考慮した力学評価を行うことを目的として、膨張応力と等価な節点荷 重を載荷する方法により、時間経過に伴い膨張する要素が評価モデルに組み込まれている (日本原子力研究開発機構、2012:2013)。この腐食膨張要素においては、図 2.3.2-1の左 図に示す通り、金属材料が等方的に膨張すると想定されている。要素の腐食膨張をコント ロールするパラメータとして、年間の体積ひずみ増分 $\Delta \epsilon_x$ を与えることにより、鉛直・ 水平方向のひずみ増分 $\Delta \epsilon_x$ 、 $\Delta \epsilon_y$ と要素の変位量 Δu_x 、 Δu_y は次式により算出される。 $h_x と h_y$ はそれぞれ腐食前の金属材料の厚さと長さである。

$$\Delta \varepsilon_x = \frac{\Delta \varepsilon_v}{2}, \quad \Delta \varepsilon_y = \frac{\Delta \varepsilon_v}{2} \qquad (2.3.2-1)$$
$$\Delta u_x = \frac{\Delta \varepsilon_v}{2} h_x, \quad \Delta u_y = \frac{\Delta \varepsilon_v}{2} h_y \qquad (2.3.2-2)$$

このようなモデルでは、膨張量が元の金属部材の厚さ(長さ) h に依存するために、金属材料の表面において発生する実際の腐食現象に対して、長手方向の膨張量を過大に見積

る傾向がある (図 2.3.2-1 左図)。そこで、水平方向と鉛直方向に異なる腐食膨張量を設定 する機能を追加することとし、要素の腐食膨張をコントロールするパラメータとして、直 接、年間の水平ひずみ増分 $\Delta \epsilon_x$ と鉛直ひずみ増分 $\Delta \epsilon_y$ を与えることとした。要素の変位 量 uは、式 (2.3.2-3) に示す通り、鉛直・水平方向のそれぞれのひずみ増分に各方向の要 素長 hを乗じることにより得られるものとした。改良後の腐食膨張要素の概念を図 2.3.2-1 の右図に示す。

$$\Delta u_x = \Delta \varepsilon_x h_x, \quad \Delta u_y = \Delta \varepsilon_y h_y \qquad (2.3.2-3)$$



図 2.3.2-1 改良前後の腐食膨張モデルの概念(左:改良前、右:改良後)

2) 腐食膨張パラメータの時間依存性を考慮するためのプログラムの改良

2.3.1 で示した通り、金属材料の腐食速度などの MACBECE の腐食膨張モデルに関わるパ ラメータは、時間と共に変化することが想定されることから(村松ほか、2009)、MACBECE の腐食膨張をコントロールするパラメータ(腐食膨張要素の年間の水平ひずみ増分、年間 の鉛直ひずみ増分、最大体積ひずみ、ポアソン比、ヤング率)が時間と共に変化すること を想定した解析が行えるようにプログラムの改良を実施した。

(2) サブステップ設定機能の追加

MACBECE のような強非線形解析では、時間増分を細かく設定することにより計算誤差が 軽減し、解析精度や安定性が向上することが知られている。しかし、現状の MACBECE では、 時間増分を細かく設定した場合に出力データサイズが大きくなり、結果を整理する効率が 悪くなるという課題があった。その対策として、通常の増分計算と出力に対応したループ の内側に、時間増分の細分化のみに対応したサブループを設定できるように、MACBECE を 改良した。

図 2.3.2-2 に従来の MACBECE の解析フローとサブステップ機能を追加した MACBECE の解

析フローを示す。サブステップ機能を追加した MACBECE の解析フローは、通常の増分計算 のループの内側にサブループを設定している。これにより、出力データサイズを増やさず に細かい増分の解析を実施することが可能となった。



図 2.3.2-2 改良前後の解析フローの比較(左:改良前、右:改良後)

(3) 材料の物性パラメータの見直しによる影響

上記(1)(2)の改良を実施した MACBECE を用いて、TRU 廃棄物処分施設を対象とした長期 力学解析を実施した。解析モデル、解析ステップ、解析条件については平成 24 年度(日本 原子力研究開発機構、2013)と同様とした。但し、放射線の遮蔽や操業時の作業性を考慮 し、廃棄体パッケージの鋼製容器の厚みを10cmとしたモデルを用いて解析を行った。平成 24 年度の解析では、セメント系材料の物性値のうち、Ca が 100%溶出した時の強度低下率 を 1/100 としたが、2.3.1 で示した通り、腐食速度と腐食膨張要素の弾性係数として標準 的な値より大きな値を用いて解析を行うと、計算が 10 万年経過以前に発散し停止したため、 セメント系材料の応力再配分計算の収束性向上のため、強度低下率をより現実的な値であ る 1/10 に変更して解析を実施した。その結果、強度低下時の応力再配分計算の負荷が軽減 されて解析に要する時間が半分程度に短縮されたものの、解析は 10 万年後に至る以前に発 散し、収束しなかった。このような腐食が生じる場合の計算の収束性の向上には、セメン ト系材料の構成モデルそのものを改良することが必要となる可能性があり、化学・物質輸 送との連成解析を行う上で必要となるリスタート機能の追加などの改良を行うと共に、計 算の収束性向上に関する課題に対しても引き続き検討を進めていくことが必要である。

2.3.3 TRU 廃棄物処分施設を対象とした長期力学挙動解析

前項で示した、改良した MACBECE を用いて、TRU 廃棄物処分施設を対象とした化学-物質 輸送解析との連成解析を行うことを想定した長期力学解析を実施した。解析モデルについ ては、第2次 TRU レポートのレファレンスケースの設計条件を対象として構築し、人工バ リアに緩衝材を設けるグループ 1、2(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構、2005) と、緩衝材を設けないグループ 3、4(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構、2005) を想定して解析を実施した。

(1) 解析体系の設定

平成 24 年度に実施した長期力学解析のモデル(日本原子力研究開発機構、2013)を参 考に解析体系を構築した。一例として、緩衝材を想定する場合の解析メッシュを図 2.3.3-1 に示す。第 2 次 TRU レポートの設計を参考に、50mm 厚の鋼製構造躯体の中に廃棄体が定置 されることとし、構造躯体と廃棄体パッケージの炭素鋼製の容器、及び、ドラム缶容器を 腐食膨張要素としてモデル化した。廃棄体パッケージの炭素鋼容器の厚さは 5mm、ドラム 缶の厚さは 1.6mm とした。緩衝材を想定しない場合については、構造躯体と緩衝材の部分 がコンクリート材料であるものとし、坑道の形状は緩衝材を想定する場合と共通とした。



図 2.3.3-1 緩衝材を想定する場合の解析メッシュ (図中、赤い部分は腐食膨張要素)

(2) 解析ステップの設定

平成 24 年度に実施した長期力学解析(日本原子力研究開発機構、2013)における解析 ステップと同様とした。長期力学解析の解析ステップと各ステップにおける人工バリアの モデル化の概要を図 2.3.3-2 と表 2.3.3-1 にそれぞれ示す。





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

表 2.3.3-1 解析ステップ番号と人工バリアのモデル化の対応関係

(3) 人工バリアと岩盤の物性値の設定

1) 化学的変遷指標

MACBECE では、セメント系材料の化学的変質に伴う剛性・強度の変化については、Ca 溶 出率に対する一軸圧縮強度の関係式によってモデル化されている(電気事業連合会・核燃 料サイクル開発機構、2005b)。但し、Mohr-Coulombの破壊基準を規定する内部摩擦角は0 度とし、せん断強度は一軸圧縮強度の1/2とされている。弾性係数については一軸圧縮強 度との関係式(日本建築学会、1999;戸井田ほか、2005;奥津ほか、2005)によりモデル 化されている。また、ベントナイト系材料の化学的変質に伴う剛性・強度の変化について は、スメクタイト密度、間隙率、当量イオン濃度、および交換性 Na 率に対する膨潤指数と 膨潤圧の関係式によってモデル化されている(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構、 2005b)。圧縮指数と限界状態パラメータについては化学変質によらず一定とされている(詳 細については付録-3を参照のこと)。

ここでは、平成 24 年度に実施した長期力学解析(日本原子力研究開発機構、2013)に おける化学変遷指標の設定値と同様とし、セメントの Ca 溶出とベントナイトの Ca 型化に 伴い、Ca 溶出率、間隙率、交換性 Na 率が 10 万年後に至るまで時間に対して線形に変化す ると仮定して、材料の化学的変質により材料の剛性と強度が変化することを考慮に入れた 長期力学解析を行った。設定した化学変遷指標を表 2.3.3-2 に示す。

	部位	Ca 溶出率	間隙率	スメクタイト密度(Mg/m ³) スメクタイト間隙比	交換性 Na 率
71	支保工	$0.0 \rightarrow 0.5 \rightarrow 1.0$	0. 13→0. 23→0. 33		
イン	レバート	$0. 0 \rightarrow 0. 5 \rightarrow 1. 0$	0. 13→0. 23→0. 33	_	
Ŕ	爰衝材	_	$0. 4 \rightarrow 0. 4 \rightarrow 0. 4$	$\begin{array}{c} 0. \ 92 \rightarrow 0. \ 92 \rightarrow 0. \ 92 \\ 1. \ 94 \rightarrow 1. \ 94 \rightarrow 1. \ 94 \end{array}$	$0.85 {\rightarrow} 0.5 {\rightarrow} 0.15$
廃	充填 モルタル	$0.\ 0 {\rightarrow} 0.\ 125 {\rightarrow} 0.\ 25$	0. 19→0. 215→0. 24	_	_
本体	ドラム缶 内部	$0. 0 \rightarrow 0. 0 \rightarrow 0. 0$	0. 19→0. 19→0. 19	_	_

表 2.3.3-2 化学的変遷指標(表中の数値は左から初期、中間、最終状態での値を指す)

2) 人工バリアの仕様の想定

解析用の物性値については、平成24年度の長期力学解析(日本原子力研究開発機構、2013)を参考に設定した。ベントナイト系材料とセメント系材料の仕様をそれぞれ表2.3.3-3と2.3.3-4に示す。

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

表 2.3.3-3 ベントナイト系材料の仕様

表 2.3.3-4 セメント系材料の仕様

如告	乳中生生	再十步	胆险态	真密度	圧縮強度*1
百四亿		月初平	间原平	(g/cm^3)	(MPa)
支保工(円形)					
インバート	(W/C-4EV)	67vo1%	13%	2.62	43
埋め戻し材	(\\/C-45%)				
威索比 公 黑如※2	モルタル	E 4 mo 10/	1.00/	9 59	25
廃 栗仲 正 直 部 ²²³	(W/C=55%)	04001%	19%	2. 08	30

※1:解析の初期値であり、閉鎖後の値を想定して設定した。

※2:廃棄体定置部の物性は、充填材として用いられるモルタルの値とした。

3) ベントナイト系材料の入力物性値

平成 24 年度に実施した長期力学解析(日本原子力研究開発機構、2013)における設定 値と同様とした。表 2.3.3-5 と表 2.3.3-6 にベントナイトの物性値を示す。ベントナイトの 構成モデルとして、弾粘塑性構成モデルである EC モデルを使用した(大野ら、2006;大野、 2006;0hno et al., 2007)。但し、降伏曲面形状パラメータ n_Eを 1.79 とした(亀井ほか、2011)。

表 2.3.3-	5 緩衝材の解析用物性値	(弾	性体)	
				Ĩ

	緩衝材	備考
単位体積重量 γ_t (kN/m ³)	18.0	付録表 3-4 より
ヤング率 E (MPa)	39.0	付録表 3-4 より
ポアソン比 v	0. 42	付録表 3-4 より
有効上載圧 σ _{vi} '	自重計算による	
現在の静止土圧係数 K _i	自重計算による	
せん断弾性係数G(MPa)	自動計算による	
初期膨潤圧 P _{bal} (MPa)	0.49	付録表 3-4 より

	緩衝材	備考
ダイレイタンシー係数 D	0.10	₩1
非可逆比 Λ	0.90	※ 1
限界状態パラメータ M	0.45	付録表 3-5 より
有効ポアソン比ν'	0.42	付録表 3-5 より
先行土被り圧 o _{v0} '	σ_{v0} '= σ_{v1} '	付録表 3-5 より
正規圧密状態における静止土圧係数 K ₀	$K_0 = K_i$	付録表 3-5 より
有効上載圧 σ _{vi} ,	自重計算による	
現在の静止土圧係数 K _i	自重計算による	
初期間隙比 e ₀	0.69	付録表 3-5 より
初期膨潤指数 κ ₀	0.0086	付録表 3-5 より
二次圧密係数 α	0.002	付録表 3-5 より
初期体積ひずみ速度 \dot{v}_0 (1/h)	1. 1×10^{-8}	付録表 3-5 より
初期ケイ砂混合割合 C _{s0}	0.3	表 2.3.3-3 より計算
初期乾燥密度 ρ _{d0} (Mg/m ³)	1.6	表 2.3.3-3 より計算
透水係数の補正係数 α_{perm}	1.0	₩2
スメクタイトの比重 G _{sme}	2.7	*2
随伴鉱物の比重 G _x	2.7	₩2
ケイ砂の比重 G _{ss}	2.7	₩2

表 2.3.3-6 緩衝材の解析用物性値(弾粘塑性体)

※1 付録表 3-5 の式で計算。

※2 文献値より引用(三原ほか、2010)。

4) セメント系材料の入力物性値

平成 24 年度に実施した長期力学解析(日本原子力研究開発機構、2013)における設定 値と同様とした。但し、Ca 溶出率が100%であるときのセメント系材料の強度低下率として、よ り現実的な値である 1/10 を採用した。表 2.3.3-7 と表 2.3.3-8 にセメント系材料の物性値を 示す。

	支保工(円形) インバート	廃棄体定置部	備考	
単位体積重量 γ_t (kN/m ³)	24. 1	38.5	付録表 3-2	
ヤンガ家 F (MPa)	4.80×10 ³ : 若材齢値	1.75×10^4	若材齢値:※1	
	3.04×10 ⁴ :通常值	1.75×10	上記以外:付録表 3-2	
ポアソン比ν	0.2	0.2	付録表 3-2	
有効上載圧σ _{vi} '	自重計算による			
現在の静止土圧係数 K _i	自重計算に	こよる		
せん断弾性係数 G(MPa)	自動計	算	$G = E / 2(1+\nu) $	
初期膨潤圧 P _{bal} (MPa)				
己	4.3:若材齡時	土老虐	* 2	
51 成 知 皮 (MF a)	4.3:通常時	个与愿	* 2	
ひび割れ後の剛性低下率	1/100	未考慮	*3	

表 2.3.3-7 セメント系材料の解析用物性値(非線形弾性体、ひび割れ考慮)

※1: 文献値より引用(三原ほか、2010)

※2:コンクリート標準示方書[ダムコンクリート編](土木学会、2002)を参考に設定

※3: 文献値より引用(日本原子力研究開発機構、2012)

	支保工 インバート	廃棄体定置部	備考
初期ヤング率 E_0 (MPa)	3. 04×10^4	1. 75×10^4	表 2.3.3-7 と同様
ポアソン比 ν[降伏前]	0.20	0.20	表 2.3.3-7 と同様
[降伏後]	0.45	0.45	付録表 3-3 より
有効上載圧 σ _{vi} '	自重計算	による	
現在の静止土圧係数 K _i	自重計算	による	
初期せん断弾性係数 G ₀ (MPa)	自動語	計算	$G_0 = E_0 / 2(1+\nu) $ ×1
如期料美力。(MD。)	21 5	17 5	付録表 3-3 の粘着力の
	21.5	17.5	式により計算
初期内部摩擦角 ϕ (deg)	0	0	付録表 3-3 より
初期圧縮強度 σ_{c0} (MPa)	43	35	表 2.3.3-4 より
最小圧縮強度 σ_{cmin} (MPa)	4. 3	3.5	※ 4
水セメント比 W/C (%)	45	55	表 2.3.3-4 より
骨材容積割合 Vc(%)	67	54	表 2.3.3-4 より
気乾単位容積重量γ(kN/m ³)	22.8	—	付録表 3-3 より
引張強度(MPa)	4.3	3.5	*2
ひび割れ後の剛性低下率	1/100	1/100	表 2.3.3-7 と同様
水の動粘性係数(m²/s)	1. 0×10^{6}	1.0×10^{6}	
要素幅(1要素当り,m)	0.10	0.10	メッシュサイズ より決定
ひび割れ本数(1要素当り)	1.0	1.0	※ 3
透水係数の補正係数 α _{perm}	1.0	1.0	*1
圧縮強度の補正係数 α _{strength}	1.0	1.0	*1
弾性係数の補正係数 $a_{\text{elasticity}}$	1.0	1.0	*1

表 2.3.3-8 セメント系材料の解析用物性値(非線形弾性体、ひび割れ及び Ca 溶出考慮)

※1: 文献値より引用(三原ほか、2010)。

※2:コンクリート標準示方書[ダムコンクリート編](土木学会、2002)を参考に設定。

※3:昨年度の長期力学解析と同様に設定(日本原子力研究開発機構、2012)

※4: Ca 溶出率が 100%であるときのセメント系材料の強度低下率として、より現実的な値である 1/10 を採用。

5) 金属材料の入力物性値

平成 24 年度に実施した、長期力学解析(日本原子力研究開発機構、2013)における腐 食膨張要素の物性値を参考に設定した。金属部材の物性値を表 2.3.3-9 に示す。

表233-9	金属部材	(腐食膨張要素)	の腐食速度	弾性係数 .	ポアソン比	最大体積ひずみ
12 2.0.00	亚西山州				1 / / / / / / / /	

腐食速度	緩衝材を想定する	1.0
(μ m/y)	緩衝材を想定しない	0.02
腐食要素の弾性係数 (MPa)		2. 5×10^2
腐食要素のポアソン比		0.333
最大体積ひずみ(%)		157.8

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

6) 岩盤の入力物性値

平成24年度の解析(日本原子力研究開発機構、2013)と同様に、第2次TRUレポート における軟岩(SR-C)の物性値を使用した。岩盤の構成モデルは、昨年と同様に大久保モ デル(非線形粘弾性体)とした(大久保ほか、1987;大久保、1992)。

	岩盤	備考	
	戦石 (31-6)		
単位体積重量 γ_{t} (kN/m ³)	22.0		
一軸圧縮強度 q _u (MPa)	15.0		
引張強度σ _t (MPa)	2.1		
初期ヤング率 E_0 (MPa)	3. 50×10^3		
初期ポアソン比 ν₀	0.30		
延性のパラメータ m	5.0		
時間依存性のパラメータ n _o	20.0		
ピーク強度到達時間 t_0 (s)	120.0		
初期上載圧 σ _{vi} (MPa)	11.0	*1	
側圧係数 K _i	1.066	※ 2	

表 2.3.3-10 岩盤の解析用物性値(非線形粘弾性体)

※1:深度 500m を想定し、単位体積重量から算出した。

※2: 側圧係数は、深度 500m を想定し、H12 レポート(核燃料サイクル開発機構、1999)と 同様の算出式を用いて決定した。

(4) 解析結果

緩衝材を想定した場合と、緩衝材を想定せずにコンクリート製の埋め戻し材を想定した 場合について、坑道の変形挙動と透水性の解析結果を以下に示す。後者に対しては、処分 後1万年程度が経過した時点で局所的に過大な変形が生じて数値解析が発散したため、発 散するまでの解析結果について記載する。なお、2.3.2(2)(3)で示したように、このような 計算の収束性の向上にはセメント系材料の構成モデルそのものを改良することが必要とな る可能性があり、今後の課題である。

1) 処分施設の変形

坑道断面の変形図、体積ひずみコンター、せん断ひずみコンター、ベントナイト系材料 の要素状態図、セメント系材料の要素状態図、及び、ひび割れ幅コンターをそれぞれ図 2.3.3-3、図 2.3.3-4、図 2.3.3-5、図 2.3.3-6、図 2.3.3-7 および図 2.3.3-8に示す。緩 衝材を想定する場合の方が、腐食速度の設定値が緩衝材を想定しない場合に比べて大きく、 構造躯体や廃棄体容器の腐食による膨張が顕著に生ずるものの、岩盤クリープによる圧縮 の方が優勢となり、10万年後の処分坑道の鉛直内空変位と水平内空変位は、初期状態に比 べてそれぞれ 5.0 cm、2.7 cm の圧縮を示した。これに対して、緩衝材を想定しない場合では、 10万年後の処分坑道の鉛直内空変位と水平内空変位は、初期状態に比べてそれぞれ 1.7 cm、 2.5 cm の膨張を示した。

緩衝材を想定しない場合においては、埋戻し材、支保、及び、インバートという広範囲 にわたってひび割れが発生する結果が得られた。とくに、廃棄体の隅角部(処分施設の 2 時及び4時の方向)に対応する部分の埋戻し材や支保に局所的に変形が生じ、開口幅の大 きなひび割れが発生する傾向が得られた。

2) 処分施設の透水性

坑道断面の透水係数コンターを図 2.3.3-9 に、緩衝材部分の透水係数の経時変化を図 2.3.3-10 に示す。緩衝材がある場合の緩衝材部分の透水係数については、処分後 2 万年後 までは、廃棄体領域の金属の腐食膨張や岩盤クリープで圧縮し密度が上昇することにより、 やや減少するが、腐食膨張の上限に達した 2 万年後以降は、Ca型化による影響が優勢とな り、緩やかに増加する結果が得られた。

緩衝材がない場合における埋め戻し材の部分の透水係数については、上記で示したひび 割れ要素状態図とひび割れ幅コンターの結果と対応して、処分施設の2時と4時の方向に おいて、透水係数が高い領域が現れ、埋め戻し材として使用されるコンクリート材におい て卓越した水の流路が形成される可能性が示唆された。

※破線円は坑道の初期形状を表す



図 2.3.3-3 変形図(倍率 4 倍) (上:緩衝材を想定する場合、下:緩衝材を想定しない場合)



図 2.3.3-4 体積ひずみコンター (上:緩衝材を想定する場合、下:緩衝材を想定しない場合)







図 2.3.3-6 ベントナイト系材料の要素状態図



図 2.3.3-7 セメント系材料の要素状態図 (上:緩衝材を想定する場合、下:緩衝材を想定しない場合)



図 2.3.3-8 ひび割れ幅コンター (上:緩衝材を想定する場合、下:緩衝材を想定しない場合)



図 2.3.3-9 透水係数(対数) コンター (上:緩衝材を想定する場合、下:緩衝材を想定しない場合)



図 2.3.3-10 緩衝材の透水係数の変化

2.3.4 セメント系材料を対象とした破壊解析モデルの開発

前項で示した MACBECE における覆工及び構造躯体等のコンクリートのひび割れに伴う透水性上昇の評価では、要素に割れが発生した場合に横断割れ目数を保守的に1と仮定することにより、当該要素の歪みと等しい値として割れの開口幅が求められる。さらに Snow の三乗則(Snow, 1965)によって開口幅に相当する割れ目の透水量係数を算出して、これと透水係数の等しい(水理学的に等価な)等方的な連続体モデルとして当該要素の水理特性が表現される。

実際に要素内に発生する横断割れ目数をNとし、歪みに相当する要素内の割れ目開口幅 の総和を1で規格化すると(開口幅の平均値はN⁻¹)、割れ目1本あたりの透水量係数はN⁻³ に比例し、要素全体としての透水量係数はN⁻²に比例する。したがって、上記に示すよう に要素内の横断割れ目数を1と仮定する場合には、透水係数はN²倍に過大評価されること が指摘されている(日本原子力研究開発機構、2013)。

こうした観点から、本項では、TRU 廃棄物処分坑道を対象とした、セメント系材料にお けるひび割れの発生を考慮した連続体モデルでの構造力学解析を、DEM による破壊解析で 補完し、現実的な透水特性の設定に必要な亀裂情報を算定するための技術的検討の一環と して、MACBECE による力学解析と整合性を持たせた解析を実施するための具体的な手法を 検討した。

(1) ニアフィールドにおける連続体モデルによる力学挙動評価

MACBECE に組み込まれているひび割れを考慮できる連続体モデルを用いて、TRU 廃棄物処 分施設を対象としてセメント材料にひび割れが発生することを考慮に入れた長期力学解析 を実施した。解析ステップについては図 2.3.3-2 と表 2.3.3-1 と同様とした。また、バリ ア材料の化学変遷に係る解析条件と材料の物性値については、表 2.3.3-2~表 2.3.3-10 に 示すものと同様とした。但し、鉄の腐食速度を 0.02 µ m/y、腐食膨張要素の弾性係数を 1.0 ×10⁵ MPa、セメント材料の最小圧縮強度を初期圧縮強度の 1/100 とした。解析メッシュに ついては昨年度の検討と同様に、廃棄体パッケージの鋼製容器の厚みを 10 cm とした(日本 原子力研究開発機構、2013)。解析メッシュを図 2.3.4-1 に示す。

図 2.3.4-1 に示す MACBECE の解析体系全体を対象として DEM による破壊解析を行うこと は、解析に要する時間が長期に及び現実的ではないため、本検討に適した部位として、発 生するひび割れの密度が大きい支保工とインバートの境界付近を抽出し、この部分を対象 として、MACBECE の変位情報を境界条件として反映させ、DEM による解析を行うこととした。 対象とした部位と、MACBECE の解析結果のうちひび割れ発生状況を示した図を、図 2.3.4-2 と図 2.3.4-3 にそれぞれ示す。図中のステップ番号は表 2.3.3-1 に示すものと同じもので ある。





2 - 154



図 2.3.4-2 DEM の解析対象として選定した部位



(処分後、3312.5 年後~3937.5 年後)



図 2.3.4-3 MACBECE で計算されたひび割れの進展挙動(2/2) (処分後、4562.5年後~6437.5年後)

(2) 連続体モデルによる構造力学解析を DEM による破壊解析で補完する手法の検討

1) MACBECE と DEM の連携手法の検討

MACBECE による解析で求められる変位量を DEM モデルへ反映させる手法として、ひび割 れが発生したステップにおける当該要素の変位量のみを DEM 粒子に与える手法と、ひび割 れが発生したステップに至るまでの各ステップにおける変位量を順番に DEM 粒子に与えて いく手法が考えられる。前者の手法では、MACBECE での解析ステップ数にかかわらず、1 ステップにおける変位量のみを DEM で再現することになるので、計算負荷が低い利点があ るが、破壊に至るまでの応力の変遷を無視してしまうことが、結果に対して無視できない 影響を及ぼす可能性がある。したがって、ここでは後者の手法を採用し、MACBECE での解 析開始からひび割れ発生にいたるまでの要素内の応力履歴を逐次追跡していき、DEM での 応力状態の変化と比較することで MACBECE による力学解析と整合性のある解析を実施する ものとした。

DEM の解析対象となるひび割れ発生領域の抽出方法としては、図 2.3.4-4 に示すような 二種類の手法が考えられる。



図 2.3.4-4 二種類の連成手法の検討

手法 1: 個々の MACBECE の要素に対して一つずつ DEM モデルを割り当て、それぞれ個別 に計算する(計算負荷が小さく、計算要素数が多くても対応可能だが、貫通す るひび割れが存在する場合など、隣り合う要素間の連携の考慮が困難)。

手法 2:複数の MACBECE の要素に対して、一つの DEM モデルを割り当て、一度に計算する(隣り合う要素間の連携、例えば亀裂の貫通などを考慮することができる。 要素数が多い場合は計算負荷が大きい。要素間の境界の変位を正しく表現することが困難)。

MACBECE で求められるひび割れに関する情報を DEM で補完することで、要素内のひび割 れ頻度、方向、開口幅を反映した、より現実的な透水場を設定して化学-物質輸送解析に 反映させるためには、貫通するひび割れの表現に有利な手法 2 を用いることが望ましいが、 ここでは、MACBECE の要素に対する DEM の適用性について基礎的な検討を行うことを優先 し、より単純な手法である手法 1 (MACBECE の要素に対して一つずつ DEM モデルを割り当 てる手法)を採用した。

なお、DEM の解析においては、既往の検討結果(日本原子力研究開発機構、2013)と同様に、破壊条件を満たした場合に任意の二粒子間において発生する微小亀裂と、6)で後述する連続亀裂を区別して扱うものとし、以降、特に断らない場合は、微小亀裂を「亀裂」として表現するものとする。

上記の方針に従い、DEM の解析対象とする MACBECE の解析モデルにおける要素を選定した。選定した要素を図 2.3.4-5 に示す。なお、MACBECE では処分後 10 万年後に至るまでの長期間を想定した解析が可能であるが、対象要素において、処分後 3937.5 年後(555 ステップ)で亀裂が発生していることから、ここでは、その前後の期間を抽出し、処分直後(492 ステップ)から 6,750 年後(600 ステップ)までを対象として DEM による解析を行った。



図 2.3.4-5 DEM により解析を行う MACBECE の解析要素の決定 (右図は、図 2.3.4-2 で示した MACBECE の解析モデルの拡大図)
2) 入力パラメータの決定

コンクリート供試体に対して一軸圧縮試験と一軸引張試験のシミュレーションを繰り 返し行うことにより、DEM の解析における入力パラメータを決定した(キャリブレーショ ン)。シミュレーションにより得られた亀裂発生分布の例を図 2.3.4-6 に、求められた入力 パラメータを表 2.3.4-1 に示す。なお、キャリブレーションの目標値であるコンクリート の物性値(一軸圧縮強度、一軸引張強度、ヤング率、ポアソン比)としては、表 2.3.3-8 に示されている、MACBECE の解析における支保工とインバートに対する初期ヤング率、降伏前の ポアソン比、初期圧縮強度、および、引張強度の値を採用した。粒子の数については、既往の 検討(Koyama and Jing, 2007;清水ほか, 2010)を参考に、解析結果にばらつきが生じな いように設定した。



図 2.3.4-6 一軸圧縮試験および一軸引張試験のシミュレーションにおける亀裂分布 (赤:引張亀裂、青:せん断亀裂)

キャリブレーション用モデルデータ		
粒子数:		8,873
最大粒子半径:		1.0 mm
最小粒子半径:		0.5 mm
平均粒子半径:	().75 mm
キャリブレーション用モデルの幅:		100 mm
キャリブレーション用モデルの幅:		200 mm
決定された入力パラメータ		
粒子密度:	26	520 kg/m^3
粒子のヤング率(E_p):	5	5.0 GPa
粒子間摩擦係数 $(\tan \phi_p)$:		0.5
縦横ばね定数比(S):		0.38
粒子間結合のせん断強度 (τ_c) :	8	3.0 MPa
粒子間結合の引張強度(σ_c):	1	4.0 MPa
キャリブレーションの結果	目標値	計算結果
モデルの一軸圧縮強度:	43.0 MPa	42.6 MPa
モデルの一軸引張強度:	4.3 MPa	4.2 MPa
モデルのヤング率:	30.4 GPa	29.4 GPa
モデルのポアソン比:	0.2	0.2

表 2.3.4-1 決定された入力パラメータおよびキャリブレーションの結果

3) 解析モデルの作成手順

MACBECE の解析モデルの一要素を対象として、以下に示す手順により DEM モデルを作成 した。DEM モデルの作成手順を図 2.3.4-7 に示す。

初めに、対象となる MACBECE の一要素よりも大きな範囲に DEM 粒子を配置することにより初期コンクリートモデルを作成した(図 2.3.4-7 左上)。

次に、上記のモデルの四辺を剛体壁で囲み、図 2.3.4-7 右上に示すように、剛体壁を移 動させることでモデルを強制的に変形させ、MACBECE で計算された所定の応力状態を再現 した。さらに、MACBECE の要素に対応する範囲に含まれる全ての粒子の応力値の平均値を 算出した。具体的には、応力の平均値が、目標値となる MACBECE の解析で求められた応力 値に対して誤差約 0.1%以内になり、全ての DEM 粒子が静止状態になるまで計算を繰り返し 行った。MACBECE の解析結果から、今回のシミュレーションでは初期 x方向応力を8.13MPa、 初期 y方向応力を7.42MPa、初期せん断応力を4.47MPa とした。

続けて、上記の手順で求められる応力状態を保持したまま、解析対象の MACBECE の要素の形状に応じてモデルを切り抜いた。対象範囲外の DEM 粒子は消去されるが、DEM では粒

子同士の接触量により応力が計算されるため、残った粒子の粒子間距離を変化させない限 り応力状態は切り抜く前のまま保存されることになる。このとき、図 2.3.4-7 右下に示す ように、MACBECE 要素境界上に相当する粒子を、強制変位を与える粒子として選択した。 この状態を DEM 解析の初期状態とする。

上記の手順で選択された粒子に強制変位を与えることで亀裂発生シミュレーションを行った。図 2.3.4-7 左下に示すように、MACBECE で計算された変位データは、MACBECE の要素 に対応する範囲の角に位置する節点にのみ与えられる。それ以外のモデル境界を構成する 辺上の粒子に与える変位量については、MACBECE による節点変位データが与えられた 2 節 点間で線形補間を行うことで決定した。このとき、図 2.3.4-7 左下に示すように、当該要 素自体の平行・回転移動を抑制するために、要素の左端に位置する節点を固定点とした。



図 2.3.4-7 MACBECE の解析モデルの一要素に対する DEM モデルの作成手順 (図中の矢印の方向は各選択粒子に与えられる強制変位の方向を表し、矢印の大きさは変位量を表す)

4) 解析ケースの設定

既往の検討では、コンクリートの粗骨材そのものを DEM 粒子として想定したモデルが構築されている(日本原子力研究開発機構、2013)。コンクリートの粗骨材の粒子半径(2.5 ~

10 mm(青柳, 1983))をそのまま DEM 粒子の半径として作成した DEM モデルの例を図 2.3.4-8 に示す。このようなモデルでは、粒子数が少なく、解析結果がばらつくなど粒子配置の影響が大きくなり、再現性のある結果が得られないことが予想されるため、実際の粗骨材の 粒径に関わらず、粒子半径の範囲を変更して粒子数を変えた複数のモデルを作成し、粒子 数や粒子配置の影響を確認した。

ここでは、異なる粒子半径分布を持つ3種類のDEMモデルをそれぞれ4つずつ作成した。 解析ケースを表 2.3.4-2 に示す。Model A グループは最も小さい粒子半径分布を持ってお り、最も粒子数の多いモデルである。要素形状に切り抜いた後の粒子数は約 16,000 個であ る。Model B グループは中程度の粒子半径分布を持っており、要素形状に切り抜いた後の 粒子数は約 4,000 個である。Model C グループは最も大きい粒子半径分布を持っており、 最も粒子数の少ないモデルとなっている。要素形状に切り抜いた後の粒子数は約 1,000 個 である。一例として、ModelA1、ModelB1、ModelC1 それぞれの、強制変位を与える前の初 期状態での粒子配置を図 2.3.4-9 に示す。



図 2.3.4-8 実際のコンクリートの粗骨材粒径を考慮した場合の DEM モデル

モデル 名称	初期粒子数 (切抜き前)	初期 モデルサイズ <i>W</i> × <i>H</i> (mm)	粒子数 (切抜き後)	最大 粒子半径 (mm)	最小 粒子半径 (mm)	平均 粒子半径 (mm)
Model A1	39,718	150×150	16,275	0.5	0.25	0.376
Model A2	39,645	150×150	16,193	0.5	0.25	0.376
Model A3	39,715	150×150	16,300	0.5	0.25	0.376
Model A4	39,771	150×150	16,241	0.5	0.25	0.375
Model B1	17,664	200×200	4,188	1.0	0.5	0.750
Model B2	17,593	200×200	4,203	1.0	0.5	0.753
Model B3	17,604	200×200	4,180	1.0	0.5	0.752
Model B4	17,681	200×200	4,173	1.0	0.5	0.750
Model C1	4,391	200×200	1,127	2.0	1.0	1.504
Model C2	4,469	200×200	1,123	2.0	1.0	1.491
Model C3	4,472	200×200	1,134	2.0	1.0	1.490
Model C4	4,447	200×200	1,102	2.0	1.0	1.494

表 2.3.4-2 DEM 解析ケース



(a) ModelA1





(c) ModelC1 図 2.3.4-9 粒子数(粒子半径分布)の異なる DEM モデルの例

5) 解析結果

(a) 粒子半径分布の影響

Model A グループ、Model B グループ、Model C グループについて、600 ステップまで DEM 解析を行った時の亀裂の発生状況を、それぞれ図 2.3.4-10、図 2.3.4-11、図 2.3.4-12 に 示す。赤い線分は引張亀裂であり、青い線分はせん断亀裂である。粒子半径分布の異なる いずれのグループにおいても、亀裂が連なることにより、要素を貫通する亀裂(貫通亀裂) が、モデルの左上から右下へ一本ないし二本形成された。粒子の配置の異なるモデルの間 で貫通亀裂が発生する傾向は変わらなかった。シミュレーションで発生した貫通亀裂の方 向は強制変位の与え方から予測される方向と整合的であった。このように、モデル内部に おいて引張亀裂の発生が支配的であったことは、図 2.3.4-7 左下図に示す、モデル境界を 構成する粒子への強制変位の与え方から、妥当な結果であると考えられる。



図 2.3.4-10 ModelA グループにおける亀裂発生分布(赤:引張亀裂、青:せん断亀裂)



図 2.3.4-11 Model B グループにおける亀裂発生分布(赤:引張亀裂、青:せん断亀裂)



図 2.3.4-12 ModelC グループにおける亀裂発生分布(赤:引張亀裂、青:せん断亀裂)

DEM 解析により得られた、モデル内部の応力の経時変化とそれぞれのステップにおける 亀裂の発生数を図 2.3.4-13 に示す。いずれの結果も、初期状態で圧縮状態であった応力状 態が、モデル境界の粒子に強制変位が加わることで徐々に低下していき、MACBECE でひび 割れが発生した 555 ステップ付近で急激に変化し、その後は大きな応力が働かない状態が 維持された。また、いずれのケースにおいても 555 ステップ付近で亀裂の発生数がピーク に近い値となり、要素を貫通する亀裂が形成されたことから、DEM 解析による貫通亀裂の 形成時期は、MACBECE の解析結果と調和的であることが確認できた。

DEM 解析の結果、モデル境界上での亀裂密度が他の部位と比較して大きくなる傾向が得られたが、実際には、貫通亀裂が発生した部位に応力が集中し、さらに大きく開口する現象が起こると考えられる。本解析では、モデル境界上の粒子にのみ強制変位が与えられたことから、貫通亀裂近傍の変位量が変化せずに、均一に引張応力が作用したモデル境界近傍で引張亀裂が集中的に発生したと考えられる。

上記の解析結果から、今後、MACBECE でひび割れが発生した要素より十分大きい領域を DEM の解析対象とすることにより、境界近傍に亀裂が集中的に発生する影響を抑制するな ど、貫通亀裂が発生した後の変位の偏りを考慮できる手法を検討することが必要である。



図 2.3.4-13 応力および亀裂発生数の経時変化(縦軸の+方向は圧縮方向を示す)

(b) MACBECE と DEM の解析結果の比較

ModelA1、ModelB1、ModelC1 について、x方向の応力、y方向の応力、せん断応力のそれ ぞれの応力のモデル全体の平均値と、MACBECE の解析により求められた応力を比較した結 果を図 2.3.4-14 に示す。対象要素にひび割れが発生するステップ 555 付近までの x方向と y方向の応力については、MACBECE と DEM の解析結果はほぼ一致した。それ以降においては、 DEM では応力はほぼ 0 のまま推移し、MACBECE と異なる結果が得られた。この原因は以下の ように考えられる。

MACBECE では、ひび割れ発生後に当該要素の剛性を低下させることにより破壊現象を表 現しており、破壊後においても変位に対して応力の変化が継続すると考えられる。一方、 DEM では、亀裂が発生すると当該粒子間に引張応力が作用しなくなる。貫通するまで亀裂 が進展するとモデルが完全に分断され、それらの間に応力が作用しなくなるため、モデル 全体の平均応力が0に近い値となる。このため、微小要素において亀裂が発生した場合の 応力評価については、DEM と MACBECE で値が異なり、DEM モデルの結果の方が現実に即した 計算結果であると考えられる。

一方、せん断応力については DEM の結果が MACBECE の結果よりも小さな値となった。2) で示した通り、解析で用いた DEM の入力パラメータは、一軸圧縮試験と一軸引張試験のシ ミュレーションを行い、モデルのマクロな圧縮強度、引張強度、ヤング率、ポアソン比に ついてキャリブレーションを行うことにより求められたが、モデルのせん断剛性について はこのような処理を行わなかったことがこの原因として挙げられる。



なお、粒子の配置が異なる他のケースにおいても同様の傾向を示した。

図 2.3.4-14 異なる粒子数(粒子半径分布)による応力の経時変化

6) 亀裂形状の考察

2.3.1 項で示した通り、本項では、セメント系材料にひび割れが発生することに伴う局 所的な透水性変化の評価の解像度を向上させることを目的として、MACBECE と DEM の解析 を連携させる手法を検討しているが、こうした透水性の評価においては、5)までで述べた 粒子間に発生する微小亀裂そのものではなく、複数の微小亀裂が連結することにより、バ リアを貫通する亀裂が発生するかどうかが問題となる。そこで、以下に示す「連続亀裂」 の概念(日本原子力研究開発機構、2013)を導入し、5)で示した DEM の解析結果における 微小亀裂の連結状態を評価した。既往の検討における亀裂の連続性の評価の概念を図 2.3.4-15 に示す。

結合状態にある粒子の中心間を直線で結ぶことにより、モデル全体を多数の閉鎖された 多角形領域に分割することができる。これらの領域のうち、微小亀裂を一つ以上含むもの が連続亀裂として定義される。連続亀裂の開口幅を表す指標として、内包される微小亀裂 の開口幅の最大値を代表値として採用した。一例として、ModelA1の解析結果における連 続亀裂の最大開口幅の分布を図 2.3.4-16に示す。連続亀裂の概念を導入することにより、 当該要素を貫通する亀裂が1本発生したと判断され、開口幅分布を定量的に評価すること ができた。

本項の冒頭で示した通り、MACBECE による解析では、要素内の横断割れ目数を保守的に 1と仮定することにより、歪みに相当する割れ目開口幅が算出されるが、MACBECE の解析結 果を DEM による解析で補完する手法を適用することにより、貫通する亀裂の本数と開口幅 の解像度を高めることができると考えられる。一方で、最大開口幅による評価では、開口 幅を過剰に大きく評価してしまう可能性もあるため、連続亀裂が内包する微小亀裂の開口 幅の平均値や最小値を代表値とする手法も含めて、MACBECE の解析結果を DEM 解析で補完 する手法について検討を進めることが重要であり、今後の課題である。



図 2.3.4-15 連続亀裂の導入による亀裂の連続性の評価の概念 (日本原子力研究開発機構、2013)



図 2.3.4-16 ModelA1 における連続亀裂の最大開口幅分布

2.3.5 緩衝材とセメントの境界層におけるテクスチャーの変化の反映方法の検討

ベントナイト-セメント界面に形成される変質層の変形・破壊現象がバリア材料全体の 性能に及ぼす影響を評価する取り組みの一環として、当該領域のみを脆性材料としてトラ ス要素(曲げ剛性を持たない線要素)でモデル化し、MACBECE を用いて行った長期力学挙 動評価により得られた、セメントと緩衝材の境界部分における変位を強制変位として与え ることによりフレーム解析を行った。フレーム解析の手順を図 2.3.5-1 に示す。弾性解析 を行ったため、解析結果として得られる梁要素に発生する断面力を引張強度もしくは圧縮 強度と比較することにより、構造安定性を評価した。透水性については、軸力が引張応力 を超えた場合にひび割れが発生するものとし、三乗則により透水係数を導出した。



比較し、構造安定性と透水性の変化を評価

図 2.3.5-1 フレーム解析の検討の手順

(1) 解析モデルの構築と解析条件の設定

1) 解析モデルの構築

ベントナイトとセメントの界面に形成される変質層をトラス要素(軸方向(圧縮・引張) の剛性は持つが、曲げ剛性を持たない線要素)としてモデル化した。本手法は、山岳トン ネルにおける吹付けコンクリート支保のモデル化などで一般的に用いられる手法である (鹿島建設土木設計本部編、鹿島出版会、2003)。

2) 物性値

処分施設の長期力学挙動解析におけるセメント系材料(モルタル)と同等の物性を想定 する。設定した力学物性値を表 2.3.5-1 に示す。

ヤング率	(MPa)	1.75×10^{4}
圧縮強度	(MPa)	35.0
引張強度	(MPa)	3.5

表 2.3.5-1 トラス要素の物性値

ただし、フレーム解析自体は弾性解析とするため、圧縮強度及び引張強度は、解析では 使用せず、解析結果の評価(応力照査)の際に使用した。また、トラス要素の厚みについ ては、変質層の厚さに関する十分な知見が無いことから、本解析においては 1cm と仮定し た。

3) 脆性領域の透水係数の算出方法

ひび割れが発生しない健全な部分の透水係数については、長期力学解析におけるセメン ト系材料(モルタル)の初期透水係数(8.88×10⁻¹⁰ m/s)の値を用いて解析を行った。

フレーム解析において、軸力が引張強度を超えた場合、ひび割れが発生したと判定されることとなる。ひび割れが発生したと判定された要素の透水係数は、以下の MACBECE の等価連続モデルにおける透水係数の評価式を用いることとする。

$$k = \frac{gb^3}{12avD}$$
 (m/s) (2.3.5-1)

ここで、g: 重力加速度(m/s²)、a: ひび割れの曲がりや表面の粗さを表す係数、v: 水の動 粘性係数(m²/s)、b: ひび割れ幅(m)、D: ひび割れ間隔(m)である。本検討においては、 MACBECE での設定と同様に、g=9.8(m/s²)、a=1.0、v=1.0×10⁻⁶(m²/s)とし、b、Dの算定は MACBECE と同様に以下の通りとした(日本原子力研究開発機構、2012)。

$$b = \frac{h \times \varepsilon_n}{n}, \qquad D = \frac{h}{n} \qquad (2.\ 3.\ 5-2)$$

ここで、h: 要素幅(本検討では 0.2m とした)、n: ひび割れ本数(1 本と仮定)、 ϵ_n : 軸 方向ひずみ(解析により算出される値)である。

4) 境界条件として入力する変位

2.3.3 項のうち緩衝材があることを想定したケースの解析で求められた変位を境界条件 として採用した。入力する変位の最終形状を図 2.3.5-2 に、内空変位の経時変化を図 2.3.5-3 に示す。



図 2.3.5-2 境界条件として入力する変位の最終形状(10 万年後)



図 2.3.5-3 境界条件として入力する内空変位の経時変化

(2) 解析結果

処分後1万年後から10万年経過後までの軸応力の変遷を図2.3.5-4に示す。図2.3.5-2 と図2.3.5-3に示すように、坑道は時間と共に圧縮するため、トラス要素に発生する応力 はほぼ全面にわたって圧縮応力となり、時間の経過とともに増加した。軸応力の分布図を 図2.3.5-5に示す。6万年後以降から天端及び底部と側部の境界付近において圧縮強度を 超え始め、それ以降、徐々に圧縮破壊領域が拡がっていくことが分かった。透水係数につ いては、本検討では引張応力が発生したときのみ透水性が増加するとして評価しているた め、ほぼ全域に渡って健全状態のまま変化しなかった。

脆性領域において圧縮破壊が発生している箇所ではせん断帯による「水みち」が形成される可能性があるため、今後、圧縮破壊が生じた場合の透水性の評価について検討を進めることが必要となる可能性がある。





図 2.3.5-5 軸応力分布図(上:5万年後まで、下:5万年後以降)

2.4 地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学/速度論データの整備

2.4.1目的

緩衝材や周辺岩盤の構成鉱物の多くが高アルカリ性のセメント反応水とは非平衡状態にあ るため、緩衝材や周辺岩盤にセメント反応水が浸入した場合には、初生鉱物の溶解反応・二 次鉱物の生成反応が進行し熱力学的安定状態に向かって変化していくと考えられる。このた め、緩衝材や処分施設周辺岩盤の変質挙動評価では、高アルカリ性条件での鉱物の溶解・生 成反応に関する地球化学計算が必要となる。本項では、高アルカリ性条件における鉱物の溶 解・生成反応に関する地球化学計算に用いるための、鉱物や液相種の熱力学データ及び反応 速度データの整備を行う。

平成25年度は、平成24年度までに検討・整理された知見に基づき、最新の知見を取り込み つつ、造岩鉱物、人工バリア構成鉱物、及びアルカリ変質に関する二次鉱物等に関する熱力 学データベースの開発及び鉱物の溶解・生成反応速度データセットの作成を行った。

2.4.2 平成 24 年度の成果

平成24年度は、地球化学計算のための熱力学データ整備に着手した。造岩鉱物、人工バリ ア構成鉱物(セメント鉱物、ベントナイト含有鉱物)、アルカリ変質に関する二次鉱物(粘 土鉱物類、沸石類、長石類等)等について、最新の熱力学データベース(以下、TDBという) の調査を行った。この結果、わが国のTRU廃棄物の地層処分の評価用に開発されたTDB(JNC-TDB_TRU; Arthur et al., 2005)、米国の使用済み燃料の地層処分の評価用に開発された TDB (data0. ymp. R5; Wolery and Jove-Colon, 2007)、仏国の地質調査所で開発されている TDB (THREMODDEM; Blanc et al., 2012)が緩衝材/岩石変質挙動評価に必要な熱力学データ を網羅していることがわかった。また、JNC-TDB-TRUとTHREMODDEMでは、緩衝材の変質評価に 与える影響が最も大きいと考えられるモンモリロナイトの溶解・生成反応の平衡定数に1桁以 上の違いが認められた。二次鉱物として生成する可能性の高い沸石類についても、TDB間によ って、同じ種類の沸石でも組成や平衡定数が異なることが確認された。各TDBに含まれる熱力 学データの妥当性を評価した結果、モンモリロナイト及び沸石類の選定の点からはJNC-TDB-TRUに含まれるデータセットが適当と考えられた。ただし、JNC-TDB-TRUは、25℃の平衡定数 を中心に整備されており、今後、温度依存性を取り入れることが課題として挙げられた。

2.4.3 地球化学計算のための熱力学データベース開発

本節では、ニアフィールドの長期変質挙動に係る地球化学反応を、その温度依存性を含め て信頼性高く評価するために必要となるTDBの開発を目的とし、岩石構成鉱物、人工バリア構 成鉱物(セメント水和物及びベントナイト構成鉱物)、アルカリ性条件で生成する二次鉱物 (粘土鉱物、沸石類、長石類等)及びアルカリ性条件における液相種の熱力学データ整備を 行った。この結果を基に、地球化学計算コードとして広く使われているSUPCRT 92 (Johnson et al., 1992)、GWB (Bethke, 1994)、及びPHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999)のそ れぞれで利用可能な形式とした3種類の熱力学データベースを作成した。また、本熱力学デー タベースを用いて、天然事例を対象とした地球化学計算を実施し、その結果に基づき本デー タベースの妥当性を検討した。

(1) 熱力学データベース開発の進め方

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

- 鉱物、液相種、気体の熱力学特性の主要な情報源として、既に十分な見直しや検証を 受けたTDBであるJNC-TDB_990900 (Arthur et al., 1999)を用いることとし、TDB開発 の継続性を維持する
- JNC-TDB_990900公開以降の新規かつ矛盾しない熱力学データを用いて、関連するすべてのセメント系鉱物類、粘土鉱物類、沸石類の熱力学特性を更新する
- 鉱物の溶解・生成反応、液相種の加水分解反応及び錯形成反応、並びに気体の分解反応について、全ての平衡定数に温度依存性を含める
- 熱力学特性及び算出手段は熱力学の法則に矛盾しない事を保証する
- 全ての鉱物、液相種、気体を表現するのに必要な元素(A1, C, Ca, C1, Fe, H, K, Mg, Na, 0, S及びSi)と、海水で見られる主要な元素(B, F, I, N, P及びSr)を含める。
- 酸化還元反応を起こしやすい液相種については、とり得る酸化状態(C(-4,+4), Fe(+2,+3), H(0,+1), I(-1,-0.33,+1,+5,+7), N(-3,0,+3,+5), 0(0,-2)およびS(-2,+2,+3,+4,+5,+6,+7,+8))を全て含める。
- 3種類の地球化学計算コードの形式に沿って作られた3種類のTDB間において、データ (液相種の活量補正等を含む)、鉱物名、反応の記述の全てを同一とする。親化学種 (basis species)は、A1³⁺、HCO₃⁻、Ca²⁺、C1⁻、F⁻、e⁻(PHREEQC形式のみ)、Fe²⁺、H⁺、 I⁻、K⁺、Mg²⁺、NH_{3(aq)}、Na⁺、H₂O、 HPO₄²⁻、SO₄²⁻、 H₄SiO_{4(aq)}及びSr²⁺とする。

(2) 熱力学データベースの作成

1) TDB の開発手順

TDB開発の手順を図2.4.3-1に示した。上で述べた方針に沿って、JNC-TDB_990900に含められた主な鉱物、液相種及び気体の熱力学特性を基礎とし、後述するセメント系鉱物類、粘土鉱物類、沸石類の熱力学特性を更新した。収集・更新された熱力学特性(生成自由エネルギー $\Delta_f G^0$ 、生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ 、絶対エントロピーS⁰、定圧熱容量 C_p 、モル体積(ただし、鉱物のみ)、Maier-Kelley 係数)を基に、地球化学計算コードSUPCRT 92を用いて、鉱物、

液相種及び気体を含む地球化学反応の平衡定数(log K)を温度の関数として算出した。以上の情報を用いて、最終的には235種の鉱物、123種の液相種(PHREEQC形式は、e⁻を加えているため124種)、及び10種の気体を含めたSUPCRT 92、GWB及びPHREEQC形式の3種類のTDB (JAEA-TDB_2014-β)を作成した。



図 2.4.3-1 TDB の開発手順

2) 熱力学特性

(a) 固相

a)セメントおよびセメント関連鉱物

JNC-TDB_2014- β に含まれる87種のセメントおよび関連鉱物の熱力学特性を表2.4.3-1に示 す。この表には、未水和のセメントクリンカー鉱物、水和鉱物、セメント混合物の構成物及 びセメントの変質による生成物が含まれている。熱力学特性は、主にセメント系鉱物の熱力 学データベースCEMDATA07v2の整備に用いられた文献(Babushkin et al., 1985; Hummel et al., 2002; Lothenbach et al., 2008; Lothenbach and Winnefeld, 2006; Matschei et al., 2007; Möschner et al., 2008; Möschner et al., 2009; Thoenen and Kulik, 2003) から抽出した。また、CEMDATA07v2の公開以降に更新された情報やCEMDATA07v2の整備では用 いられなかった情報(Babushkin et al., 1985; Balonis et al., 2011; Dilnesa, 2011; Lothenbach et al., 2012; Pokrovskii and Helgeson, 1995; Robie and Hemingway, 1995; Robie et al., 1978)から抽出した熱力学的特性を反映させた。以上の文献で不足していた鉱物のモル体積については、公開されている密度もしくは単位格子のデータを基に、Balonis and Glasser (Balonis and Glasser, 2009)の方法を用いて計算した。

C-S-Hゲルについては、Ca/Si比を0.5から1.6まで0.1刻みで表した固相として表し、それぞ れの溶解反応に対する平衡定数を、Lothenbach et al. (2008)の理想固溶体モデルを用いて 計算した(表2.4.3-2)。端成分には、Lothenbachらのモデルに従い、(1)SiO_{2(am)}と Tobermorite-I(gel)、(2)Tobermorite-II(gel)とJennite(gel)を与えた。また、それぞれ のC-S-Hゲルの水和数とモル体積/密度については、水和したC₃Sペーストに含まれているC-S-Hゲルや合成されたC-S-Hゲルについての報告値(Allen et al., 2007; Beaudoin et al., 1990; Cong and Kirkpatrick, 1996; Daimon et al., 1977; Feldman and Ramachandran, 1974; Francis Young and Hansen, 1986; Fujii and Kondo, 1981; Garbev et al., 2008a; Garbev et al., 2008b; Sasaki and Saeki, 2007)より決定した。

b)粘土鉱物(スメクタイト)

スメクタイトグループに属する30種類の粘土鉱物類の熱力学特性を表2.4.3-3に示す。他の 粘土鉱物グループ (カオリナイト、クロライトおよびイライト) や2:1型粘土鉱物は造岩鉱 物として表2.4.3-5に記載した。粘土鉱物の種類は、3-八面体であるサポナイト(Wolery, 1978)、2-八面体であるバイデライト、モンモリロナイト及びノントリロナイトとし、いずれ の鉱物にも4つの端成分を表す理想的な化学組成式と、天然でみられる平均的な化学組成式 (Arthur et al., 2012)を与えた。モンモリロナイトには、実験試料として広く普及している クニピア®-FやMX-80も含めた。3-八面体サポナイトの熱力学特性はWolery (1978)から採用 し、その他すべての2-八面体スメクタイトの熱力学特性はArthur et al. (2012)の手法を用 いて計算した。Arthur et al. (2012)の手法では、 $\Delta_{\rm f}$ G⁰の計算に、粘土鉱物を水酸化物成分 が凝縮された共重合体であると考えるポリマーモデル (Mattigod and Sposito, 1978)が用 いられている。

c)沸石類

JNC-TDB_2014- β に含まれる26種の沸石類の熱力学的特性を表2.4.3-4に示す。天然に産す る沸石類の種類は多様であり、同じ種類の沸石でも生成環境により様々な組成を取り得る。 JNC-TDB_2014- β では、JNC-TDB_TRUに取り込まれていたアルカリ湖や堆積岩の続成作用の環 境で生成した沸石類の種類及び組成式及び理想的化学組成式を選定した。理想的組成式の濁 沸石の熱力学的特性は、Helgeson et al. (1978)から採用した。その他の沸石類の $\Delta_{\rm f}$ G⁰及び $\Delta_{\rm f}$ H⁰は、改良ポリマーモデル (Arthur et al., 2011)を用いて算出した。エントロピーは $\Delta_{\rm f}$ G⁰及び $\Delta_{\rm f}$ H⁰を基にギブスーヘルムホルツ式より求めた。改良ポリマーモデルは、粘土鉱物 類の熱力学的特性の計算に用いたポリマーモデルと同じ概念及び手法であり、経験的に導出 される補正係数のみ沸石類特有の値に変更したものである。沸石類鉱物のモル体積は、 Helgeson et al. (1978)及びChipera and Apps(2001)から抽出し、不足するものについては、 Armbruster and Gunter (Armbruster and Gunter, 2001)のデータを基に、Balonis and Glasser (Balonis and Glasser, 2009)の方法を用いて計算した。

d)造岩鉱物

JNC-TDB_2014- β に含まれる造岩鉱物92種(主にケイ酸塩鉱物、炭酸塩鉱物、酸化物及び水酸化物)の熱力学特性を表2.4.3-5に示す。これらの熱力学特性の出典は、Helgeson et al. (1978)、Pokrovskii and Helgeson(1995), Sverjensky et al. (1991), Wolery (1978), Robie et al. (1978) 及びHemingway(1990)であり、JNC-TDB_990900に既に取り込まれていたものをそのまま使用した。これらに、表2.4.3-6に示した2種類の鉄水酸化物 (Fe(OH)₂(cr)及び針鉄鉱)と亜塩素酸塩鉱物 (リピドライト-7Å)を加えた。

(b) 液相種

液相種の熱力学特性を表2.4.3-6及び表2.4.3-7に示す。表2.4.3-6には18種の親化学種、 17種類の酸化還元対、その他83種の液相種が含まれている。液相種の熱力学特性は全てJNC-TDB_990900に既に取り込まれていたものをそのまま用いた。唯一の例外は、FeO₂-の Δ_{f} H⁰の値 を、本TDBに取り込まれていた Δ_{f} G⁰及びS⁰を用いてギブスーヘルムホルツ式により-443.751 kJ/molと求め直し、既存の値-463.169 kJ/mol (Shock et al., 1997)から更新した点である。

(c) 気体

気体10種の熱力学特性を表2.4.3-8に示す。これらの気体は、本TDBに含まれる鉱物や液相 種の元素成分で構成され、298.15 K、1.013 barsで自然に存在しているもしくは安定である ものである。これら気体の熱力学特性の出典はWagman et al.(1982)及びKelley(1960)であ り、液相種と同様、全てJNC-TDB_990900に既に取り込まれていたものをそのまま用いた。

表 2.4.3-1 JAEA-TDB_2014-βに収録されたセメント鉱物の化学量論と熱力学特性(1/3)

	Mineral names			٨.G ⁰	۸.H ⁰	٥ ٥	V ⁰	Maier-Kelley Coefficients"		ст		
No.	(A-Z)	Stoichiometry	(-)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol)	(cm³/mol)	a (J/mol/K)	b ×10 ³ (J/mol/K ²)	c ×10 ^{−5} (JK/mol)	(K)	Ref.
1	Afwillite	Ca ₃ Si ₂ O ₄ (OH) ₆	60.045	-4405.543	-4783.149	312.126	129.567	341.163	188.698	-61.379	NR	85Bab
2	AI(OH)3(am)	AI(OH) ₃	9.128	-1147.059	-1284.527	70.986	31.956	36.192	190.790	0	425	CEM07
3	AI(OH)3(mic)	AI(OH) ₃	8.218	-1152.254	-1268.893	140.846	32.000	36.200	191.000	0	333	12Lot
4	Anhydrite	CaSO ₄	-4.358	-1322.122	-1434.520	106.968	45.940	70.207	98.742	0	1453	CEM07
5	Aragonite	CaCO ₃	1.993	-1128.354	-1207.214	90.207	34.150	84.224	42.844	-13.975	600	78Hel
6	Brucite	Mg(OH) ₂	16.83	-832.282	-923.332	63.124	24.630	101.031	16.788	-25.564	900	CEM07
7	C2AH75	Ca ₂ Al ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) _{2.5}	59.962	-4703.318	-5284.874	451.567	180.000	322.600	728.000	-3.264	323	12Lot
8	C2AH8	Ca ₂ Al ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₃	60.195	-4820.579	-5439.802	441.860	183.860	346.177	739.394	-7.424	323	CEM07
9	C2FH8	Ca ₂ Fe ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₃	36.649	-3917.301	-4525.513	476.750	193.590	329.439	805.416	12.784	323	CEM07
10	C2S-beta	Ca ₂ SiO ₄	38.329	-2194.575	-2309.753	125.989	51.790	151.670	36.945	-30.292	1200	CEM07
11	СЗА	Ca ₃ Al ₂ O ₆	116.761	-3390.220	-3567.901	200.886	89.217	260.580	19.163	-50.585	1800	CEM07
12	C3S	Ca₃SiO₅	73.157	-2785.745	-2931.915	166.205	73.180	208.572	36.066	-42.468	1800	CEM07
13	C4AF	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	122.902	-4794.238	-5087.415	319.967	130.202	374.426	72.802	0	1333	CEM07
14	C4AH13	$Ca_4AI_2(OH)_{14}(H_2O)_6$	104.729	-7332.228	-8307.563	702.092	274.000	619.998	1096.859	-14.848	323	12Lot
15	C4AH19	Ca ₄ Al ₂ O ₇ (H ₂ O) ₁₉	104.289	-8757.828	-10025.364	1121.605	371.000	1072.098	1096.859	-14.848	323	12Lot
16	C4FH13	Ca ₄ Fe ₂ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₆	79.592	-6438.033	-7431.019	640.847	286.000	603.298	1163.259	5.351	323	11Dil
17	CAH10	CaAl ₂ (OH) ₈ (H ₂ O) ₆	38.157	-4630.763	-5295.431	611.793	193.000	332.003	1013.282	29.697	323	12Lot
18	Calcite	CaCO ₃	1.849	-1129.178	-1207.302	92.676	36.934	104.516	21.924	-25.941	1200	78Hel
19	Ettringite-Al	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	56.838	-15213.809	-17542.086	1903.929	707.030	1939.120	789.000	0	333	CEM07
20	Ettringite-CO3	Ca ₆ Al ₂ (CO ₃) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	86.225	-14573.514	-16799.318	1860.951	650.400	2042.050	558.500	-77.822	333	CEM07
21	Ettringite-Fe	Ca ₆ Fe ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	38.233	-14282.333	-16599.627	1938.723	717.560	1922.380	855.000	20.209	333	CEM07
22	Fe(OH)3(am)	Fe(OH) ₃	-3.465	-700.100	-832.076	88.387	34.306	27.824	52.091	0	423	CEM07
23	Fe(OH)3(mic)	Fe(OH) ₃	-4.973	-708.706	-840.921	87.584	34.000	28.000	52.000	0	323	11Dil
24	Foshagite	Ca ₄ Si ₃ O ₉ (OH) ₂ (H ₂ O) _{0.5}	65.921	-5639.614	-6024.542	330.327	154.100	367.983	16.527	-56.400	NR	85Bab
25	Friedel_Salt-Al	Ca ₄ Al ₂ (OH) _{12.05} Cl _{1.95} (H ₂ O) ₄	74.754	-6822.474	-7632.272	680.737	265.093	583.203	843.163	-6.352	358	10Bal

表 2.4.3-1 JAEA-TDB_2014-βに収録されたセメント鉱物の化学量論と熱力学特性(2/3)

	Mineral names		log K ^{0 i}	۸.G ⁰	۸.H ⁰	S ⁰	V ⁰	Maier-Kelley Coefficients		СТ		
No.	(A-Z)	Stoichiometry	(-)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol)	(cm ³ /mol)	a (.l/mol/K)	b ×10 ³ (.l/mol/K ²)	c ×10⁻⁵ (.IK/mol)	(K)	Ref.
26	Friedel_Salt-Fe	Ca ₄ Fe ₂ (OH) ₁₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₄	53.63	-5900.077	-6527.926	1286.136	277.853	566.203	914.264	13.787	323	11Dil
27	Gibbsite	AI(OH) ₃	7.756	-1154.889	-1293.128	68.450	31.956	54.697	170.272	-12.217	600	95Pok
28	Gypsum	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	-4.581	-1797.763	-2023.280	194.083	74.690	91.379	318.000	0	473	CEM07
29	Gyrolite	Ca ₂ Si ₃ O ₇ (OH) ₂ (H ₂ O) _{1.5}	22.91	-4542.360	-4919.756	267.776	137.340	332.502	151.879	-73.429	NR	85Bab
30	Hemicarbonate-Al	Ca ₄ Al ₂ (CO ₃) _{0.5} (OH) ₁₃ (H ₂ O) _{5.5}	91.774	-7343.874	-8277.309	714.807	284.515	618.938	1039.379	-20.424	373	CEM07
31	Hemicarbonate-Fe	Ca ₄ Fe ₂ (CO ₃) _{0.5} (OH) ₁₃ (H ₂ O) _{3.5}	70.563	-5952.906	-6580.965	1270.480	273.000	489.403	1101.682	20.617	353	11Dil
32	Hemihydrate	CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5}	-3.592	-1436.341	-1575.194	134.867	61.730	124.100	0.000	0	423	CEM07
33	Hillebrandite	Ca ₂ SiO ₃ (OH) ₂ (H ₂ O) _{0.17}	36.819	-2480.694	-2665.836	160.666	70.469	173.218	93.722	-30.962	NR	85Bab
34	Hydrotalcite-Al	$Mg_4AI_2(OH)_{14}(H_2O)_3$	73.715	-6402.488	-7203.666	550.752	220.200	337.267	1362.789	-82.966	373	CEM07
35	Hydrotalcite-CO3	$Mg_4AI_2CO_3O_6(H_2O)_9$	60.933	-6588.024	-7381.720	553.480	220.400	318.790	1398.489	-77.268	303	CEM07
36	Hydrotalcite-Fe	$Mg_4Fe_2(OH)_{14}(H_2O)_3$	50.229	-5498.872	-6289.066	585.551	232.400	320.532	1428.888	-62.758	373	CEM07
37	Jennite(gel)	Ca _{1.6667} SiO _{3.6667} (H ₂ O) _{2.1}	29.042	-2482.364	-2724.743	141.193	78.400	209.531	120.069	-30.690	373	CEM07
38	K2O	K ₂ O	84.122	-321.937	-363.349	93.040	40.380	74.500	39.650	-2.346	2273	95Rob
39	K2SO4	K ₂ SO ₄	-1.857	-1319.983	-1438.141	175.418	65.500	120.370	99.580	-17.820	1129	95Rob
40	Katoite-Al	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	81.238	-5016.074	-5544.618	423.647	150.000	290.000	644.000	-32.480	393	12Lot
41	Katoite-AlSi041	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.41} (OH) _{10.36}	74.475	-5201.888	-5724.804	343.075	151.000	272.375	555.816	2.196	333	11Dil
42	Katoite-AlSi080	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.8} (OH) _{8.8}	68.348	-5376.886	-5863.266	371.020	143.348	254.171	550.959	4.277	363	CEM07
43	Katoite-AlSi084	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.84} (OH) _{8.64}	71.348	-5374.127	-5875.313	311.658	142.000	252.379	550.437	4.446	333	11Dil
44	Katoite-Fe	Ca ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂	57.083	-4116.273	-4639.577	439.178	155.287	275.354	627.024	20.209	423	11Dil
45	Katoite-FeSi095	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{0.95} (OH) _{8.2}	45.292	-4524.669	-4855.100	855.653	156.000	409.667	704.132	-48.412	333	11Dil
46	Katoite-FeSi152	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{1.52} (OH) _{5.92}	40.85	-4754.684	-5045.776	849.339	161.000	490.267	750.371	-22.239	333	11Dil
47	Kuzel_Salt	Ca ₄ Al ₂ (SO ₄) _{0.5} Cl(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆	73.231	-7541.173	-8594.254	438.157	287.734	599.602	1116.582	-3.126	358	10Bal
48	Lime	CaO	32.566	-604.082	-635.132	40.024	16.764	48.827	4.519	-6.527	2000	CEM07
49	Magnesite	MgCO ₃	2.041	-1029.276	-1112.845	65.848	28.020	82.554	52.463	-19.866	1000	CEM07
50	Monocarbonate-Al	$Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}(H_2O)_5$	80.603	-7345.334	-8257.257	659.147	261.958	617.903	981.553	-25.941	353	CEM07

	Mineral names			ι K ^{0 i} Δ _f G ⁰ Δ _f l		0 0	V ⁰	Maier-K	elley Coeffi	cients	ст	
No.	(A-Z)	Stoichiometry	(-)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol)	(cm³/mol)	a (.l/mol/K)	b x10 ³ (.l/mol/K ²)	c ×10 ⁻⁵ (.JK/mol)	(K)	Ref.
51	Monocarbonate-Fe	Ca ₄ Fe ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆	57.978	-6673.979	-7484.913	1229.083	292.000	612.000	1160.000	-5.730	323	11Dil
52	Mononitrite-Al	Ca ₄ Al ₂ (NO ₂) ₂ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₄	-18.446	-6616.002	-7548.359	643.450	274.734	604.869	968.085	-15.873	383	11Bal
53	Mononitrate-Al	Ca ₄ Al ₂ (NO ₃) ₂ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₄	-50.160	-6780.481	-7771.305	652.398	296.685	625.236	1004.311	-17.140	383	11Bal
54	Monosulfate-Al	Ca ₄ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆	72.484	-7786.378	-8757.238	823.625	309.030	594.180	1168.000	0	353	CEM07
55	Monosulfate-Fe	Ca ₄ Fe ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆	50.677	-6873.178	-7662.494	1430.484	321.000	577.000	1234.000	20.200	353	11Dil
56	Mullite	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	52.069	-6429.940	-6797.895	306.800	134.600	480.252	43.277	-152.371	2073	95Rob
57	Na2O	Na₂O	67.321	-376.675	-414.809	77.274	25.880	67.863	32.831	-7.548	1273	95Rob
58	Na2SO4	Na ₂ SO ₄	-0.24	-1269.590	-1388.131	147.377	53.330	57.580	214.099	5.294	723	78Rob
59	Okenite	CaSi ₂ O ₄ (OH) ₂ (H ₂ O)	10.382	-2871.898	-3139.255	171.126	92.214	187.485	78.241	-43.304	NR	85Bab
60	Periclase	MgO	21.613	-567.799	-600.570	25.313	11.250	45.360	7.749	-9.233	2773	CEM07
61	Portlandite	Ca(OH) ₂	22.79	-897.068	-984.719	83.446	33.056	95.998	27.949	-14.849	700	CEM07
62	Pyrite	FeS ₂	215.083	-173.451	-184.795	53.342	23.940	74.810	5.523	-12.761	1000	CEM07
63	Siderite	FeCO3	-0.54	-681.524	-751.771	105.069	29.370	48.660	112.131	0	885	CEM07
64	SiO2(am)	SiO ₂	-2.714	-848.903	-893.190	75.425	29.000	46.945	34.309	-11.297	622	CEM07
65	Stratlingite-Al	$Ca_2AI_2SiO_2(OH)_{10}(H_2O)_3$	49.643	-5714.220	-6368.460	548.380	216.110	393.122	773.703	-18.721	373	CEM07
66	Stratlingite-Fe	Ca ₂ Fe ₂ SiO ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₃	26.139	-4810.702	-5453.958	583.178	227.000	376.387	839.725	1.488	353	CEM07
67	Sulfur	S	84.524	0	0	32.054	15.511	14.979	26.108	0	369	CEM07
68	Syngenite	$K_2Ca(SO_4)_2(H_2O)$	-7.2	-2884.913	-3171.919	326.310	127.540	201.163	307.951	-17.820	373	CEM07
69	Thaumasite	$Ca_6Si_2O_6(SO_4)_2(CO_3)_2(H_2O)_{30}$	18.41	-15131.079	-17375.011	1885.900	663.428	1950.232	653.347	-24.565	303	CEM07
70	Tobermorite-11A	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ (H ₂ O) _{4.5}	65.612	-9880.307	-10695.559	611.492	300.804	462.750	790.776	0	NR	85Bab
71	Tobermorite-14A	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ (H ₂ O) _{9.5}	63.845	-11076.303	-12180.670	808.140	372.555	553.125	1129.680	-61.379	NR	85Bab
72	Tobermorite-9A	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂	69.08	-9267.560	-9937.000	513.168	242.901	600.613	312.545	-87.111	NR	85Bab
73	Tobermorite-I(gel)	Ca ₂ Si _{2.4} O _{6.8} (H ₂ O) _{3.2}	26.198	-4189.574	-4600.891	192.715	140.800	203.175	384.090	0	363	CEM07
74	Tobermorite-II(gel)	Ca _{0.8333} SiO _{2.8333} (H ₂ O) _{1.3333}	10.96	-1745.367	-1916.701	80.333	58.700	84.656	160.038	0	363	CEM07
75	Xonotlite	Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂	91.827	-9453.330	-10027.793	507.519	264.212	553.334	272.797	-76.776	NR	85Bab

表 2.4.3-1 JAEA-TDB_2014-βに収録されたセメント鉱物の化学量論と熱力学特性(3/3)

ⁱ H₂0, Al³⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Fe²⁺, H⁺, HCO₃⁻, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, NH_{3 (aq)}, O_{2 (aq)}, SO₄²⁻, H₄SiO_{4 (aq)}で書かれた 25℃における溶解反応における log K⁰ ⁱⁱ 273.16K から最大値 C_p T_{max} (K)における定圧熱容量 C_p = a + bT + cT⁻²の計算で使用

名称の留意点(am) = amorphous, (mic) = microcrystalline, A = Å (angstrom)

参考文献: 85Bab (Babushkin et al., 1985), CEMO7 = CEMDATA07v2 (Babushkin et al., 1985; Hummel et al., 2002; Lothenbach et al., 2008; Lothenbach and Winnefeld, 2006; Matschei et al., 2007; Möschner et al., 2008; Möschner et al., 2009; Thoenen and Kulik, 2003), 11Dil (Dilnesa, 2011), 11Bal (Balonis et al., 2011), 12Lot (Lothenbach et al., 2012), 79Rob (Robie et al., 1978), 95Rob (Robie and Hemingway, 1995), 10Bal (Balonis et al., 2010), 95Pok (Pokrovskii and Helgeson, 1995)., 78Hel (Helgeson et al., 1978) NR: Not reported.

No	Minoral name	eral name Stoichiometry		Log I	< (-) ⁱ		V ⁰	т (к)	Bof ⁱⁱ
NO.		Stolemometry	(0.01 °C)	(25 °C)	(60 °C)	(100 °C)	(cm³/mol)		Rel.
	CSH167	(CaO) _{1.6667} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.4334}	31.1120	29.0420	26.4990	24.1310	89.929	363	08Lot
76	CSH16	(CaO) _{1.6} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.3667}	29.4134	27.4744	25.0812	22.8493	87.900	363	08Lot
77	CSH15	(CaO) _{1.5} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.2667}	26.9509	25.2083	23.0399	21.0121	84.858	363	08Lot
78	CSH14	(CaO) _{1.4} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.1667}	24.5297	22.9835	21.0399	19.2162	81.817	363	08Lot
79	CSH13	(CaO) _{1.3} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.0667}	22.1377	20.7880	19.0691	17.4496	78.775	363	08Lot
80	CSH12	(CaO) _{1.2} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.9667}	19.7715	18.6182	17.1241	15.7086	75.733	363	08Lot
81	CSH11	(CaO) _{1.1} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.8667}	17.4308	16.4740	15.2046	13.9933	72.692	363	08Lot
82	CSH10	(CaO) _{1.0} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.7667}	15.1195	14.3591	13.3145	12.3073	69.650	363	08Lot
83	CSH09	(CaO) _{0.9} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.6667}	12.8495	12.2855	11.4657	10.6626	66.609	363	08Lot
	CSH083-II	(CaO) _{0.8333} (SiO ₂)(H2O) _{1.6}	11.3930	10.9600	10.2900	9.6230	64.580	363	08Lot
	CSH083-I	(CaO) _{0.8333} (SiO ₂)(H2O) _{1.6}	11.3438	10.9158	10.2500	9.5883	64.580	363	08Lot
84	CSH08	(CaO) _{0.8} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.5760}	10.7091	10.3124	9.6814	9.0502	63.537	363	08Lot
85	CSH07	(CaO) _{0.7} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.5040}	8.9004	8.5973	8.0706	7.5310	60.403	363	08Lot
86	CSH06	(CaO) _{0.6} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.4320}	7.1346	6.9250	6.5028	6.0546	57.270	363	08Lot
87	CSH05	(CaO) _{0.5} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.3600}	5.3918	5.2758	4.9579	4.6013	54.137	363	08Lot
	SiO _{2(gel)}	(SiO ₂)(H ₂ O)	-3.066	-2.714	-2.51	-2.409	38.470	363	08Lot

表 2.4.3-2 JAEA-TDB_2014-βに収録された C-S-H ゲルの化学量論、logK 値及びモル体積

ⁱ Lothenbach et al. (2008)の C−S−H ゲル理想固溶体モデルを採用。ただし、化学量論の水和数、モル体積 V⁰を変更している。 ⁱⁱ H₂0, Ca²⁺, H⁺, H₄SiO_{4 (ao)} で書かれた溶解反応における各温度の log K。

ⁱⁱⁱ これらの C-S-H ゲル (C/S=1.67, 0.833) 及び SiO₂(gel)は、Lothenbach et al. (2008)の C-S-H ゲル理想固溶体モデルに従って各 C-S-H ゲルの熱力学特性を算 出する際の端成分をして使われている。本表には参考として示しているが、本 TDB には含めていない。

^{vi} C-S-HO.83-IとC-S-HO.83-IIは、Lothenbach et al. (2008)のC-S-Hゲル理想固溶体モデルにおけるTobermorite-I(gel)、Tobermorite-II(gel)(本文参照)に 相当。ただし、化学量論の水和数を変更している。

表 2.4.3-3 JAEA-TDB_2014-βに収録された粘土鉱物の化学量論と熱力学特性(1/2)

Mineral names					۸.LI ⁰	c 0	V ⁰	Maier-Ke	lley Coeffi	cients"	ст	
No	(A-Z)	Stoichiometry	(-)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	J/mol)	(cm ³ /mol)	a (I/mol/K)	b ×10 ³	c ×10 ⁻⁵	(K)	Ref.
1	Beidellite-Ca	Ca _{0 165} Al _{2 33} Si _{3 67} O ₁₀ (OH) ₂	2.46	-5377.197	-5746.912	263.412	129.530	310.825	285.550	-76.253	520	12Art
2	Beidellite-Ca(avg)	Ca _{0.23} Fe _{0.02} Al _{2.48} Si _{3.51} O ₁₀ (OH) ₂	4.405	-5417.096	-5787.953	264.077	129.530	316.674	281.650	-78.785	520	12Art
3	Beidellite-K	K _{0.33} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	1.988	-5381.896	-5753.255	272.387	133.700	315.549	290.775	-75.785	520	12Art
4	Beidellite-K(avg)	K _{0.46} Fe _{0.02} Al _{2.48} Si _{3.51} O ₁₀ (OH) ₂	3.755	-5423.598	-5796.735	276.588	133.700	323.256	288.934	-78.132	520	12Art
5	Beidellite-Mg	Mg _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	2.197	-5362.394	-5732.302	261.299	123.190	309.796	286.006	-76.199	520	12Art
6	Beidellite-Mg(avg)	Mg _{0.23} Fe _{0.02} Al _{2.48} Si _{3.51} O ₁₀ (OH) ₂	4.05	-5396.398	-5767.514	261.132	123.190	315.239	282.286	-78.709	520	12Art
7	Beidellite-Na	Na _{0.33} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	2.76	-5370.695	-5741.686	269.199	130.540	315.331	288.169	-77.166	520	12Art
8	Beidellite-Na(avg)	Na _{0.46} Fe _{0.02} Al _{2.48} Si _{3.51} O ₁₀ (OH) ₂	4.83	-5407.996	-5780.614	272.194	130.540	323.005	285.315	-80.065	520	12Art
9	Montmor-Ca	Ca _{0.165} Mg _{0.33} Al _{1.67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	1.737	-5327.797	-5695.294	269.161	133.264	299.913	297.001	-65.450	520	12Art
10	Montmor-Ca(avg)	Ca _{0.135} Mg _{0.32} Fe _{0.16} Al _{1.63} Si _{3.9325} O ₁₀ (OH) ₂	0.997	-5263.393	-5630.446	271.052	133.264	300.256	300.261	-64.567	520	12Art
11	Montmor-K	K _{0.33} Mg _{0.33} Al _{1.67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	1.265	-5332.495	-5701.641	278.119	137.432	304.612	302.223	-64.978	520	12Art
12	Montmor-K(avg)	K _{0.27} Mg _{0.32} Fe _{0.16} AI _{1.63} Si _{3.9325} O ₁₀ (OH) ₂	0.617	-5267.196	-5635.593	278.395	137.432	304.118	304.537	-64.183	520	12Art
13	Montmor-Kunipia	Na _{0.49} Mg _{0.34} Fe _{0.09} Al _{1.72} Si _{3.85} O ₁₀ (OH) ₂	3.396	-5327.696	-5697.746	280.253	138.186	311.415	299.867	-67.626	520	12Art
14	Montmor-Mg	Mg _{0.495} Al _{1.67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	1.475	-5312.994	-5680.688	267.031	131.247	298.863	297.453	-65.392	520	12Art
15	Montmor-Mg(avg)	$Mg_{0.135}Mg_{0.32}Fe_{0.16}AI_{1.63}Si_{3.9325}O_{10}(OH)_2$	0.797	-5251.192	-5618.397	269.320	131.247	299.415	300.633	-64.521	520	12Art
16	Montmor-MX80	K _{0.026} Na _{0.435} Ca _{0.01} Mg _{0.228} Fe _{0.222} AI _{1.981} Si _{3.623} O ₁₀ (OH) ₂	4.416	-5315.797	-5686.487	280.566	140.211	318.114	295.851	-71.505	520	12Art
17	Montmor-Na	Na _{0.33} Mg _{0.33} Al _{1.67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	2.037	-5321.295	-5690.064	274.964	134.271	304.432	299.629	-66.367	520	12Art
18	Montmor-Na(avg)	Na _{0.27} Mg _{0.32} Fe _{0.16} Al _{1.63} Si _{3.9325} O ₁₀ (OH) ₂	1.256	-5257.995	-5626.083	275.813	134.271	303.972	302.411	-65.316	520	12Art
19	Nontronite-Ca	Ca _{0.165} Fe ₂ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-18.731	-4460.479	-4818.646	300.106	131.100	286.428	356.473	-40.870	520	12Art
20	Nontronite-Ca(avg)	Ca _{0.13} Mg _{0.39} Fe _{1.06} Al _{0.62} Si _{3.98} O ₁₀ (OH) ₂	-8.576	-4842.285	-5203.896	288.244	131.100	287.483	334.214	-46.861	520	12Art
21	Nontronite-K	K _{0.33} Fe ₂ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-19.204	-4465.182	-4824.989	309.080	135.270	291.152	361.698	-40.400	520	12Art
22	Nontronite-K(avg)	K _{0.26} Mg _{0.39} Fe _{1.06} Al _{0.62} Si _{3.98} O ₁₀ (OH) ₂	-8.949	-4845.988	-5208.888	295.315	135.270	291.202	338.331	-46.493	520	12Art
23	Nontronite-Mg	Mg _{0.165} Fe ₂ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-18.977	-4445.579	-4803.939	297.993	129.760	285.399	356.929	-40.815	520	12Art
24	Nontronite-Mg(avg)	Mg _{0.52} Fe _{1.06} Al _{0.62} Si _{3.98} O ₁₀ (OH) ₂	-8.777	-4830.587	-5192.344	286.579	129.760	286.671	334.574	-46.819	520	12Art

	Minoral names	Stoichiometry		$\Delta_{\rm f} {\rm G}^0$	۸ LI ⁰	e 0	V ⁰	Maier-K	elley Coeffi	cients"	ст	
No.	(A-Z)		(-)	⊿ _f G (kJ/mol)	⊿ _f ⊓ (kJ/mol)	s (J/mol)	(cm³/mol)	a (J/mol/K)	b ×10 ³ (J/mol/K ²)	c ×10 ^{−5} (JK/mol)	(K)	Ref.
25	Nontronite-Na	Na _{0.33} Fe ₂ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-18.414	-4453.881	-4813.311	305.930	132.110	290.972	359.104	-41.788	520	12Art
26	Nontronite-Na(avg)	Na _{0.26} Mg _{0.39} Fe _{1.06} Al _{0.62} Si _{3.98} O ₁₀ (OH) ₂	-8.326	-4837.085	-5199.691	292.830	132.110	291.060	336.285	-47.585	520	12Art
27	Saponite-Ca	Ca _{0.165} Mg ₃ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	26.290	-5627.898	-6010.128	262.086	135.680	356.648	165.477	-58.953	600	78Wol
28	Saponite-K	K _{0.33} Mg ₃ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	26.007	-5631.513	-6015.312	271.332	139.850	362.498	170.749	-58.534	600	78Wol
29	Saponite-Mg	Mg _{3.165} Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	26.252	-5611.811	-5994.551	258.906	133.660	355.640	165.937	-58.911	600	78Wol
30	Saponite-Na	Na _{0.33} Mg ₃ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	26.346	-5622.790	-6006.375	267.567	136.690	361.192	170.749	-59.873	600	78Wol

表 2.4.3-3 JAEA-TDB_2014-βに収録された粘土鉱物の化学量論と熱力学特性(2/2)

ⁱ H₂0, Al³⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Fe²⁺, H⁺, HCO₃⁻, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, O_{2(aq)}, SO₄^{2−}, H₄SiO_{4(aq)}で書かれた 25℃における溶解反応における log K⁰ ⁱⁱ 273.16K から最大値 C_p T_{max} (K)における定圧熱容量 C_p = a + bT + cT⁻²の計算で使用

名称の留意点(avg) = averaged.

参考文献: 12Art (Arthur et al., 2012) 78Wol (Wolery, 1978)

表 2.4.3-4 JAEA-TDB_2014-βに収録された沸石類の化学量論と熱力学特性

	Minoral namos		log K ^{0 i} Δ _f G ⁰	٥. ٤	c 0	V ⁰	Maier-K	Celley Coeff	icients"			
No.	(A-Z)	Stoichiometry	(-)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol)	(cm ³ /mol)	a (J/mol/K)	b ×10 ³ (J/mol/K ²)	c ×10 ⁻⁵ (JK/mol)	(K)	Ref.
1	Analcime-I	NaAlSi ₂ O ₆ (H ₂ O)	5.526	-3096.323	-3311.955	242.207	97.100	157.479	239.731	-18.395	500	11Art
2	Analcime-II	Na _{10.2} AI _{10.2} Si _{25.8} O ₇₂ (H ₂ O) ₁₂	40.394	-36601.016	-39181.528	2820.796	1168.100	1776.379	3128.882	-236.938	500	11Art
3	Analcime-SiR06	$Na_2Al_2Si_3O_{10}(H_2O)_2$	14.010	-5342.351	-5719.267	442.847	167.721	291.457	374.961	-27.790	500	14Oda
4	Chabazite(alk)	K _{0.9} Na _{4.9} Ca _{0.8} Al _{7.4} Si _{28.6} O ₇₂ (H ₂ O) ₃₆	-3.501	-41492.437	-45239.914	4294.020	1498.000	2153.890	5200.626	-271.984	500	11Art
5	Chabazite(dia)	Na _{3.7} K ₂ Ca _{1.20} Al _{8.1} Si _{27.9} O ₇₂ (H ₂ O) ₃₆	3.222	-41761.630	-45510.096	4323.568	1498.000	2171.384	5243.619	-265.904	500	11Art
6	Chabazite-Ca	Ca ₆ Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ (H ₂ O) ₃₆	55.792	-43082.487	-46986.000	3721.010	1491.797	2461.086	4126.278	-232.643	500	11Art ⁱⁱ
7	Clinoptilolite(alk)	Na _{1.7} K _{2.3} Ca _{1.4} Al _{6.8} Si _{29.2} O ₇₂ (H ₂ O) ₂₆	-16.573	-39007.187	-42265.751	3548.570	1264.100	1842.198	4796.042	-273.753	500	11Ar
8	Clinoptilolite(dia)	Na _{0.4} K _{0.8} Ca _{2.8} Al _{6.8} Si _{29.2} O ₇₂ (H ₂ O) ₂₆	-15.407	-39010.298	-42319.313	3273.870	1264.100	1876.958	4492.967	-274.241	500	11Ar
9	Clinoptilolite-Ca	Ca ₃ Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ (H ₂ O) ₂₀	-25.346	-37320.915	-40348.257	2748.514	1257.605	1701.541	4076.729	-279.111	500	11Art ⁱⁱ
10	Dachiardite-Ca	Ca ₂ Al ₄ Si ₂₀ O ₄₈ (H ₂ O) ₁₈	-16.897	-25987.462	-28232.750	2158.544	824.550	1246.356	3027.196	-187.916	500	11Art ⁱⁱⁱ
11	Epistilbite	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ (H ₂ O) ₅	3.383	-8643.821	-9354.448	633.402	273.090	433.182	830.418	-56.379	500	11Ar
12	Erionite(alk)	K _{2.8} Na _{3.4} Ca _{0.8} Al _{7.8} Si _{28.2} O ₇₂ (H ₂ O) ₃₀	-2.328	-40257.932	-43694.939	3986.523	1344.000	1989.689	5029.774	-266.115	500	11Art
13	Erionite(dia)	K ₃ Na _{1.2} Ca ₂ Al _{8.2} Si _{27.8} O ₇₂ (H ₂ O) ₃₀	0.844	-40434.952	-43901.053	3842.724	1344.000	2009.176	4935.218	-263.012	500	11Ar
14	Gismondine	Ca ₄ Al ₈ Si ₈ O ₃₂ (H ₂ O) ₁₆	60.858	-20021.839	-21800.147	1588.933	629.977	1260.732	1384.492	-79.937	500	11Art ⁱⁱⁱ
15	Heulandite	K _{0.4} NaCa _{3.3} Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ (H ₂ O) ₂₆	1.962	-39385.979	-42716.293	3239.523	1266.100	1961.705	4236.859	-263.622	500	11Art
16	Laumontite	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ (H ₂ O) ₄	13.667	-6681.107	-7232.730	485.762	207.550	515.469	186.062	-68.743	1000	78Hel
17	Laumontite(dia)	K _{0.6} Na _{0.6} Ca _{5.4} Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ (H ₂ O) ₂₄	55.396	-40233.490	-43531.966	2997.839	1219.200	2159.225	3454.245	-227.694	500	11Art
18	Mordenite	K _{0.9} Na _{2.1} Ca _{1.5} Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ (H ₂ O) ₂₂	-24.888	-37767.649	-40845.731	3148.074	1273.500	1729.192	4428.737	-279.340	500	11Art
19	Mordenite-Ca	Ca ₄ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ (H ₂ O) ₂₈	-33.795	-50077.464	-54178.794	3757.886	1678.004	2300.720	5524.032	-372.674	500	11Art ⁱⁱⁱ
20	Phillipsite(alk)	Na _{3.2} K _{2.8} Ca _{0.8} Al _{7.6} Si _{24.4} O ₆₄ (H ₂ O) ₂₄	6.623	-35372.006	-38298.898	3391.332	1218.200	1739.099	4242.016	-229.546	500	11Art

	Minoral names				۸ LI ⁰	c 0	V ⁰	Maier-M	Celley Coeffi	icients"	ст	
No	(A-Z)	Stoichiometry	(-)	(kJ/mol)	_f п (kJ/mol)	(J/mol)	v (cm³/mol)	a (J/mol/K)	b ×10 ³ (J/mol/K ²)	c ×10 ^{−5} (JK/mol)	(K)	Ref.
21	Phillipsite(dia)	Na _{1.4} K _{1.2} Ca _{2.4} Al _{7.4} Si _{24.6} O ₆₄ (H ₂ O) ₂₄	4.800	-35317.836	-38300.392	3073.454	1218.200	1763.499	3940.677	-231.910	500	11Art
22	Phillipsite-Ca	Ca ₃ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂ (H ₂ O) ₁₂	33.812	-18417.558	-19968.683	1357.968	604.679	1039.549	1456.369	-95.953	500	11Art ⁱⁱ
23	Scolecite	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ (H ₂ O) ₃	12.257	-5618.572	-6068.842	368.900	172.265	314.684	384.328	-28.589	500	11Ar
24	Stilbite	NaCa ₂ Al ₅ Si ₁₃ O ₃₆ (H ₂ O) ₁₄	15.250	-20245.219	-21973.724	1677.145	665.500	1072.340	1994.952	-123.337	500	11Ar
25	Wairakite	$CaAl_2Si_4O_{12}(H_2O)_2$	9.299	-6231.684	-6687.647	340.567	186.870	314.185	422.533	-37.195	500	11Art
26	Yugawaralite	$CaAl_2Si_6O_{16}(H_2O)_4$	3.383	-8406.639	-9068.610	563.502	265.850	409.183	764.123	-55.984	500	11Ar

ⁱ H₂0, Al³⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Fe²⁺, H⁺, HCO₃⁻, K⁺, Na⁺, H₄SiO_{4(aq)}で書かれた 25℃における溶解反応における log K⁰ ⁱⁱ 273.16K から最大値 C_p T_{max} (K) における定圧熱容量 C_p = a + bT + cT⁻²の計算で使用

ⁱⁱⁱ Athur et al. (Arthur et al., 2011)の手法により算出

名称の留意点(alk) = アルカリ性湖環境で形成, (dia) = 続成環境で形成., -Ca =端成分を Ca で理想化

参考文献: 11Art (Arthur et al., 2011), 78Hel (Helgeson et al., 1978), 140da (Oda et al., 2014).

表 2.4.3-5 JAEA-TDB_2014-βに収録された造岩鉱物の化学量論と熱力学特性(1/4)

	Minoral names				A. LI ⁰	S^0 V^0	V ⁰	Maier-K	elley Coeff	icients ⁱⁱ	ст	
No.	(A-Z)	Stoichiometry	(-)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol)	(cm³/mol)	a (J/mol/K)	b ×10 ³ (J/mol/K ²)	c ×10 ^{−5} (JK/mol)	(K)	Ref.
1	Akermanite	Ca₂MgSi₂O ₇	45.319	-3679.251	-3876.463	209.326	92.810	251.417	47.698	-47.698	1700	78Hel
2	Albite	NaAlSi₃O ₈	2.764	-3708.313	-3931.621	207.150	100.250	258.153	58.158	-62.802	1200	78Hel
3	Albite-high	NaAlSi₃O ₈	4.083	-3700.786	-3920.617	218.823	100.430	258.153	58.158	-62.802	1400	78Hel
4	Albite-low	NaAlSi₃O ₈	2.764	-3708.313	-3931.621	207.150	100.070	258.153	58.158	-62.802	1400	78Hel
5	Alunite	$KAI_3(OH)_6(SO_4)_2$	-0.348	-4659.302	-5169.750	328.026	293.600	642.035	0	-229.911	650	78Hel
6	Analcime(dehyd)	NaAlSi ₂ O ₆	11.655	-2824.154	-2990.213	175.310	89.100	176.105	101.002	-37.154	1000	78Hel
7	Andalusite	Al ₂ SiO ₅	15.944	-2429.176	-2576.783	92.885	51.530	172.845	26.328	-51.848	1043	78Hel
8	Andradite	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	16.355	-5425.891	-5775.363	293.424	131.850	475.018	65.421	-129.240	1100	78Hel
9	Annite	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	29.469	-4799.701	-5155.504	398.317	154.320	445.303	124.558	-80.793	1000	78Hel
10	Anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	26.578	-3991.862	-4215.598	205.434	100.790	264.893	61.898	-64.601	1700	78Hel
11	Anthophyllite	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	66.797	-11361.359	-12086.526	538.062	264.400	755.973	253.442	-160.925	1800	78Hel
12	Antigorite	Mg ₄₈ Si ₃₄ O ₈₅ (OH) ₆₂	477.194	-66140.756	-71424.608	3603.930	1749.130	5139.835	2149.572	-1199.469	1000	78Hel
13	Artinite	$Mg_2(OH)_2(CO_3)(H_2O)_3$	19.656	-2568.620	-2920.612	232.923	96.900	296.520	115.729	-31.087	1000	78Hel
14	Boehmite	AlO₂H	7.564	-918.802	-996.796	37.196	19.535	53.982	51.969	-13.506	900	95Pok
15	Celadonite	K(MgAI)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	7.458	-5463.865	-5836.257	313.382	157.100	335.766	105.855	-77.571	1000	78Wol
16	Celestite	SrSO ₄	-5.677	-1340.700	-1453.103	117.152	46.250	91.211	55.647	0	1500	78Hel
17	Chalcedony	SiO ₂	-3.728	-854.691	-909.108	41.338	22.688	46.944	34.309	-11.297	848	78Hel
18	Chamosite-7A	Fe ₂ AIAISiO ₅ (OH) ₄	32.842	-3464.461	-3775.654	270.705	106.200	355.263	106.274	-78.534	1000	78Wol
19	Chrysotile	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	31.125	-4037.020	-4364.427	221.334	108.500	317.231	132.214	-73.555	1000	78Hel
20	Clinochlore-14A	Mg ₅ Al(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₈	67.239	-8207.765	-8857.377	465.261	207.110	696.636	176.146	-156.774	900	78Hel
21	Clinochlore-7A	Mg ₅ Al(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₈	70.612	-8188.511	-8841.616	445.596	211.500	681.239	211.794	-171.042	900	78Hel
22	Clinozoisite	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	43.257	-6482.020	-6877.580	295.558	136.200	443.998	105.495	-113.575	700	78Hel
23	Coesite	SiO ₂	-3.189	-851.616	-906.313	40.376	20.641	46.024	34.309	-11.297	2000	78Hel
24	Cordierite	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	52.304	-8624.391	-9134.505	407.229	233.220	601.785	107.947	-161.502	1700	78Hel
25	Cordierite(hyd)	$Mg_2AI_4Si_5O_{18}(H_2O)$	49.824	-8875.728	-9437.748	466.223	241.220	649.482	107.947	-161.502	1700	78Hel

表 2.4.3-5 JAEA-TDB_2014-βに収録された造岩鉱物の化学量論と熱力学特性(2/4)

	Minoral namos				<u>л п</u> о	c 0	V ⁰	Maier-K	ст			
No.	(A-Z)	Stoichiometry	(-)	⊿ _f G (kJ/mol)	_f п (kJ/mol)	(J/mol)	(cm³/mol)	a (J/mol/K)	b ×10 ³ (J/mol/K ²)	c ×10 ^{−5} (JK/mol)	(K)	Ref.
26	Corundum	Al ₂ O ₃	18.312	-1582.251	-1675.692	50.919	25.575	122.679	6.878	-50.237	1200	95Pok
27	Cristobalite-alpha	SiO ₂	-3.449	-853.097	-906.903	43.396	25.740	58.492	13.975	-15.941	1000	78Hel
28	Cristobalite-beta	SiO ₂	-3.005	-850.565	-902.384	50.053	27.380	72.760	1.297	-41.380	2000	78Hel
29	Daphnite-14A	Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	50.365	-6491.677	-7098.537	596.220	213.420	737.263	183.092	-141.503	1000	78Wol
30	Daphnite-7A	Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	55.655	-6461.481	-7068.885	581.158	221.200	721.866	218.740	-155.770	1000	78Wol
31	Diaspore	AIO(OH)	7.16	-921.108	-999.658	35.338	17.760	51.350	54.685	-12.146	900	95Pok
32	Diopside	CaMg(SiO ₃) ₂	20.964	-3028.296	-3202.342	143.093	66.090	221.208	32.803	-65.856	1600	78Hel
33	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	2.513	-2166.308	-2328.944	155.185	64.365	173.874	100.215	-41.355	1000	78Hel
34	Dolomite(dis)	CaMg(CO ₃) ₂	4.058	-2157.492	-2316.698	166.691	64.390	187.071	74.387	-45.806	1000	78Hel
35	Dolomite(ord)	CaMg(CO ₃) ₂	2.513	-2166.308	-2328.944	155.185	64.340	187.071	74.387	-45.806	1000	78Hel
36	Enstatite	MgSiO ₃	11.327	-1459.923	-1546.766	67.781	31.276	102.717	19.832	-26.276	1800	78Hel
37	Epidote	Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ (OH)	24.44	-6070.591	-6460.063	314.972	139.200	492.130	53.622	-133.319	1100	78Hel
38	Epidote(ord)	Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ (OH)	24.44	-6070.591	-6460.163	314.637	139.200	476.056	61.463	-121.001	1100	78Hel
39	Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	19.111	-1381.695	-1481.634	148.323	46.390	152.758	39.162	-28.033	1490	78Hel
40	FeO	FeO	13.532	-251.446	-272.044	60.752	12.000	50.718	8.669	-3.138	1600	78Hel
41	Ferrosilite	FeSiO ₃	7.447	-1119.588	-1195.193	90.500	32.952	110.834	21.213	-23.221	1400	78Hel
42	Fluorite	CaF ₂	-10.037	-1173.583	-1225.912	68.576	24.542	59.831	30.460	1.966	1424	78Hel
43	Forsterite	Mg ₂ SiO ₄	27.863	-2056.704	-2175.680	95.186	43.790	149.829	27.363	-35.648	1800	78Hel
44	Gehlenite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	56.3	-3778.771	-3979.925	201.250	90.240	266.688	33.472	-63.262	1800	78Hel
45	Graphite	С	64.173	0	0	5.740	5.298	16.862	4.770	-8.535	2500	78Hel
46	Greenalite	Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	22.67	-2997.840	-3296.046	303.758	115.000	341.624	136.398	-64.392	1000	78Wol
47	Grossular	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	51.923	-6260.548	-6622.172	254.680	125.300	435.207	71.182	-114.299	1000	78Hel
48	Halite	NaCl	1.585	-384.120	-411.120	72.132	27.015	45.940	16.318	0	1073	78Hel
49	Halloysite	$AI_2Si_2O_5(OH)_4$	8.266	-3780.780	-4101.553	203.008	99.300	304.470	122.173	-90.040	1000	78Rob
50	Hedenbergite	CaFe(SiO ₃) ₂	19.606	-2673.568	-2837.907	170.289	68.270	229.325	34.183	-62.802	1600	78Hel

表 2.4.3-5 JAEA-TDB_2014-βに収録された造岩鉱物の化学量論と熱力学特性(3/4)

	Minoral names	Stoichiometry			۸ LI ⁰	c 0	V ⁰	Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ			ст	
No.	(A-Z)		(-)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol)	(cm³/mol)	a (J/mol/K)	b ×10 ³ (J/mol/K ²)	c ×10 ^{−5} (JK/mol)	(K)	Ref.
51	Hematite	Fe ₂ O ₃	-16.871	-745.401	-827.260	87.613	30.274	98.282	77.822	-14.853	1800	78Hel
52	Huntite	CaMg ₃ (CO ₃) ₄	10.301	-4203.707	-4529.598	299.533	122.900	352.167	179.326	-85.521	1000	78Hel
53	Hydromagnesite	$Mg_{5}(OH)_{2}(CO_{3})_{4}(H_{2}O)_{4}$	30.854	-5864.658	-6514.865	541.326	208.800	591.869	273.132	-90.667	1000	78Hel
54	Illite	K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂	9.026	-5455.815	-5835.462	266.061	138.940	360.008	161.377	-74.559	600	78Wol
55	Iron	Fe	59.032	0	0	27.280	7.092	12.719	31.715	2.510	1812	78Rob
56	Jadeite	NaAl(SiO ₃) ₂	8.389	-2842.798	-3021.333	133.470	60.400	201.501	47.781	-49.664	1400	78Hel
57	Kalsilite	KAISiO ₄	10.899	-2015.642	-2131.363	133.260	59.890	123.135	72.634	-22.259	1800	78Hel
58	Kaolinite	$AI_2Si_2O_5(OH)_4$	7.013	-3789.089	-4109.613	203.050	99.520	304.470	122.173	-90.040	1000	78Hel
59	K-Feldspar	KAISi ₃ O ₈	-0.448	-3747.232	-3972.390	213.928	108.870	320.566	18.037	-125.290	1400	78Hel
60	Kyanite	Al ₂ SiO ₅	15.674	-2430.720	-2581.097	83.680	44.090	173.189	28.520	-53.899	466	78Hel
61	Lawsonite	CaAl ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ (H ₂ O)	22.213	-4491.139	-4845.507	233.467	101.320	342.251	97.738	-68.032	1000	78Hel
62	Leucite	KAISi ₂ O ₆	6.188	-2875.939	-3038.705	200.204	88.390	148.369	134.306	-21.577	955	78Rob
63	Magnetite	Fe ₃ O ₄	-6.508	-1014.930	-1118.174	145.729	44.524	91.546	201.669	0	1800	90Hem
64	Margarite	CaAl ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	41.066	-5833.124	-6216.600	266.939	129.400	428.860	68.408	-117.361	1000	78Hel
65	Maximum_Microcline	KAISi ₃ O ₈	-0.448	-3747.232	-3972.390	213.928	108.741	267.065	53.974	-71.337	1400	78Hel
66	Merwinite	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	68.514	-4336.825	-4563.890	253.132	104.400	305.306	50.041	-60.417	1700	78Hel
67	Minnesotaite	Fe ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	13.981	-4477.081	-4825.683	349.364	147.860	369.489	178.280	-46.652	800	78Wol
68	Monticellite	CaMgSiO ₄	29.585	-2145.677	-2262.707	110.458	51.470	154.055	22.343	-33.472	1400	78Hel
69	Muscovite	KAI ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	14.05	-5588.431	-5973.262	292.880	140.710	408.191	110.374	-106.441	1000	91Sve
70	Nepheline	NaAlSiO ₄	13.801	-1978.496	-2093.008	124.348	54.160	150.239	27.020	-30.660	1500	78Hel
71	Nesquehonite	MgCO ₃ (H ₂ O) ₃	4.996	-1723.954	-1977.258	195.644	74.790	-6588.980	16314.140	-1746.088	340	78Hel
72	Paragonite	NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	17.522	-5548.034	-5928.573	277.818	132.530	407.647	102.508	-110.625	1000	78Hel
73	Pargasite	NaCa ₂ Mg ₄ Al ₃ Si ₆ O ₂₂ (OH) ₂	101.994	-11910.710	-12621.555	669.440	273.500	861.067	174.305	-210.079	1000	78Hel
74	Phlogopite	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	37.267	-5842.634	-6227.060	318.402	149.660	420.952	120.416	-89.956	1000	91Sve
75	Prehnite	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	32.931	-5816.166	-6199.219	271.960	140.330	383.254	158.239	-82.006	1000	78Hel

表 2.4.3-5 JAEA-TDB_2014-βに収録された造岩鉱物の化学量論と熱力学特性(4/4)

	Minoral names	Stoichiometry			۸ LI ⁰	c 0	V ⁰	Maier-K	Cn Tmax			
No.	(A-Z)		(-) (kJ/mol)		(kJ/mol)	(J/mol)	(cm³/mol)	a (J/mol/K)	b ×10 ³ (J/mol/K ²)	c ×10 ^{−5} (JK/mol)	(K)	Ref.
76	Pyrophyllite	$AI_2Si_4O_{10}(OH)_2$	0.44	-5255.091	-5628.790	239.325	126.600	332.343	164.071	-72.308	800	78Hel
77	Pyroxene-CaAl	CaAl ₂ SiO ₆	35.976	-3104.808	-3279.390	146.440	63.500	226.480	26.861	-62.342	1400	78Hel
78	Pyrrhotite	FeS	134.598	-100.767	-100.416	60.291	18.200	21.715	110.458	0	1468	78Hel
79	Quartz	SiO ₂	-3.999	-856.239	-910.648	41.338	22.688	46.944	34.309	-11.297	2000	78Hel
80	Sanidine-high	KAISi ₃ O ₈	0.751	-3740.387	-3961.302	228.154	109.008	267.065	53.974	-71.337	1400	91Sve
81	Sepiolite	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆	30.444	-9251.627	-10116.912	613.374	285.600	660.737	436.391	-78.157	800	78Hel
82	Sillimanite	Al₂SiO₅	16.308	-2427.101	-2573.574	96.776	49.900	167.460	30.922	-48.844	1200	78Hel
83	Spinel	MgAl ₂ O ₄	37.63	-2163.153	-2288.008	80.626	39.710	153.857	26.842	-40.622	2000	78Hel
84	Strontianite	SrCO ₃	-0.314	-1152.566	-1232.606	97.069	39.010	98.408	26.443	-21.255	1197	78Hel
85	Sylvite	KCI	0.846	-408.923	-436.684	82.550	37.524	41.380	21.757	3.222	1043	78Hel
86	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	21.138	-5523.667	-5903.289	260.831	136.250	345.105	174.113	-55.823	800	78Hel
87	Tremolite	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	61.237	-11590.705	-12317.855	548.899	272.920	787.521	239.718	-187.535	800	78Hel
88	Wollastonite	CaSiO ₃	13.761	-1544.837	-1630.045	82.006	39.930	111.462	15.062	-27.280	1400	78Hel
89	Zoisite	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	43.302	-6481.765	-6877.203	295.976	135.900	443.998	105.495	-113.575	700	78Hel

ⁱ H₂0, Al³⁺, Ca²⁺, Cl⁻, F⁻, Fe²⁺, H⁺, HCO₃⁻, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, O_{2 (aq)}, SO₄²⁻, H₄SiO_{4 (aq)}, Sr²⁺で書かれた 25°Cにおける溶解反応における log K⁰

ⁱⁱ 273.16K から最大値 C_p T_{max} (K) における定圧熱容量 C_p = a + bT + cT⁻²の計算で使用

名称の留意点(dehyd) = dehydrated, (hyd) = hydrous, (dis) = disordered, (ord) = ordered

参考文献: 78Hel (Helgeson et al., 1978), 95Pok (Pokrovskii and Helgeson, 1995), 78Wol (Wolery, 1978), 91Sve (Sverjensky et al., 1991), 78Rob (Robie et al., 1978), 90Hem (Hemingway, 1990)

表 2.4.3-6 JAEA-TDB_2014-βに収録された造岩鉱物データの化学量論、各温度での logK 値、モル体積

No.	.Mineral name	Stoichiometry			V ⁰	т (И)	Def						
			(0.01 °C)	(25 °C)	(60 °C)	(100 °C)	(150 °C)	(200 °C)	(250 °C)	(300 °C)	(cm³/mol)	I _{max} (K)	Ref.
90	Fe(OH)2(cr)	Fe(OH) ₂	15.4363	13.9045	12.1560	10.5781	9.0375	7.8144	6.7914	5.8837	26.430	NR	82Wag
91	Goethite	FeO₂H	-9.1885	-8.5789	-7.8439	-7.1345	-6.4034	-5.8162	No data	No data	20.820	473	94Dia
92	Ripidolite-7A	Mg ₃ Fe ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	73.4185	64.3371	53.3326	43.1102	32.9604	24.7746	17.7889	11.4271	215.380	NR	78Wol

ⁱ H₂O, H⁺, Al³⁺, Fe²⁺, O_{2(aq)}, Mg²⁺, H₄SiO_{4(aq)} で書かれた溶解反応における各温度の log K。 参考文献: 82Wag (Wagman et al., 1982), 94Dia (Diakonov et al., 1994), 78Wol (Wolery, 1978)
表 2. 4. 3-7 JAEA-TDB_2014- β に収録された液相種(H₂0 を含む)の化学量論と HKF 式の係数(1/5)

	Revised H-K-F equation-of-state coefficients												
No.	Species (A-Z) [']	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol/K)	a₁ × 10	$a_2 \times 10^{-2}$	a ₃	$a_4 \times 10^{-4}$	C 1	$C_2 \times 10^{-4}$	ω × 10 ⁻⁵	Charge	Ref.
					(J/mol/bar)	(J/mol)	(JK/mol/bar)	(JK/mol)	(J/mol/K)	(JK/mol)	(J/mol)		
1		-487.616	-538.401	-338.067	-13.976	-71.592	62.725	-8.668	44.769	-33.723	12.013	+3	95Pok
2	AI(OH)₂ ⁺	-901.506	-1011.796	-71.128	14.644	-10.293	26.359	-11.757	195.393	-6.276	3.384	+1	95Pok
3	$AIO_{2}^{-}(+2H_{2}O = AI(OH)_{4}^{-})$	-831.361	-929.179	-29.288	15.598	16.652	-6.347	-12.316	79.914	-25.941	7.362	1	95Pok
4	AIOH ²⁺	⁻ 696.502	-774.442	-195.895	1.079	-40.570	40.166	-10.781	158.992	-10.878	7.391	+2	95Pok
5	B(OH) _{3,aq}	⁻ 968.763	-1074.535	162.297	33.472	31.380	62.760	-26.945	167.360	28.660	0.188	0	95Pok
6	B(OH) ₄ ⁻	⁻ 1153.152	-1344.026	102.508	23.096	26.485	15.899	⁻ 13.598	188.280	-80.877	3.766	⁻ 1	95Pok
7	BF ₄ ⁻	-1486.994	-1574.858	179.912	33.387	48.964	4.813	⁻ 13.652	49.765	⁻ 17.469	4.092	-1	88Sho
8	$CaHSiO_{3}^{+} (+ H_{2}O = CaH_{3}SiO_{4}^{+})$	-1574.435	-1686.608	-8.326	4.455	~21.668	32.545	-10.732	128.887	15.321	2.440	+1	97Sve
9	Ca ²⁺	-552.790	-543.083	⁻ 56.484	⁻ 0.815	-30.342	22.161	-10.373	37.656	-10.552	5.174	+2	88Sho
10	CaCl⁺	⁻ 682.410	⁻ 705.452	18.828	11.359	-4.810	25.919	⁻ 11.428	87.378	2.193	2.034	+1	97Sve
11	CaCl _{2,aq}	⁻ 811.696	-883.075	25.104	26.019	30.986	11.850	⁻ 12.908	100.253	13.690	⁻ 0.159	0	97Sve
12	CaCO _{3,aq}	-1099.764	-1202.440	10.460	⁻ 1.635	-36.537	38.389	-10.116	⁻ 48.245	-37.924	⁻0.159	0	97Sve
13	CaF⁺	⁻ 838.432	⁻872.782	⁻37.656	0.656	-30.944	36.191	-10.348	126.249	12.957	2.892	+1	97Sve
14	CaHCO₃⁺	-1145.705	-1231.560	66.944	13.352	0.044	24.041	⁻ 11.629	177.211	35.798	1.290	+1	97Sve
15	CaOH⁺	716.719	⁻ 751.446	28.033	11.398	-4.729	25.923	⁻ 11.432	46.562	-11.503	1.881	+1	97Sho
16	CaSO _{4.aq}	-1309.299	-1447.246	20.920	10.075	-7.946	27.152	-11.298	-35.540	-34.004	-0.004	0	97Sve
17	CH _{4,aq}	⁻ 34.451	-87.906	87.822	28.291	36.518	9.712	⁻ 13.137	176.122	43.809	-1.330	0	90Sho
18	CI⁻	⁻ 131.290	-167.080	56.735	16.870	20.087	23.276	-11.912	-18.410	-23.907	6.092	-1	88Sho
19	CN⁻	172.381	150.624	94.140	22.892	23.352	14.852	⁻ 12.592	32.122	-27.782	5.397	-1	97SHo
20	CO _{2.ag}	⁻ 385.974	⁻ 413.798	117.570	26.136	31.259	11.772	-12.920	167.496	36.821	-0.084	0	89Sho
21	CO ₃ ²⁻	⁻527.983	⁻ 675.235	-49.999	11.934	-16.671	26.837	-10.938	⁻ 13.893	-71.930	14.190	-2	88Sho
22	F ⁻	-281.751	-335.348	-13.180	2.874	5.685	31.812	-11.862	18.661	-31.330	7.477	-1	88Sho
23	Fe ²⁺	⁻ 91.504	⁻ 92.257	-105.855	-3.292	-40.572	39.948	-9.950	61.865	-19.429	6.017	+2	97Sho
24	Fe ³⁺	⁻ 17.238	-49.580	-277.399	-10.149	-57.304	46.501	⁻ 9.258	79.688	-28.549	10.800	+3	97Sho
25	FeCl⁺	⁻221.878	⁻256.312	⁻ 42.091	8.982	-10.614	28.201	-11.188	103.308	4.861	2.930	+1	97Sve
26	FeCl ²⁺	⁻ 156.975	⁻212.631	-178.824	-2.997	-39.864	39.697	-9.979	99.642	-9.825	7.118	+2	97Sve
27	FeCl _{2,aq}	-307.440	-328.402	179.912	23.036	23.702	14.713	-12.607	95.937	12.190	-0.159	0	97Sve

Revised H-K-F equation-of-state coefficients d₊H⁰ S⁰ d₄G⁰ $c_2 \times 10^{-4} \omega \times 10^{-5}$ Charge Ref. No. Species (A-Z) ⁱ a₂ × 10⁻² a₁ × 10 a_3 a₄ × 10⁻⁴ C₁ (kJ/mol) (kJ/mol) (J/mol/K) (J/mol/bar) (J/mol) (JK/mol/bar) (JK/mol) (J/mol/K) (JK/mol) (J/mol) 28 FeF⁺ ⁻424.475 ⁻87.529 -36.871 97Sve 381.401 -1.772 38.521 -10.103 110.368 5.063 3.633 +1 29 FeF²⁺ -364.598 -107.529 ⁻67.580 -6.187 97Sve 8.833 100.334 6.057 333.235 -14.349 50.591 +2 30 FeO_{aq} (+ H₂O = Fe(OH)₂) 212.212 ~263.383 -41.840 -2.104 -37.678 38.824 -10.069 24.644 -12.696 -0.126 0 97Sho 31 FeO^+ (+ H₂O = Fe(OH)₂⁺) -46.442 -222.170 -255.224 -15.530 -70.462 51.712 ⁻8.714 ⁻64.426 -53.691 3.009 +1 97Sho ⁻368.192 $32 |FeO_2^-| (+ 2H_2O = Fe(OH)_4^-)$ -1 97Shoⁱⁱ -443.751 44.350 9.973 -8.201 27.272 ⁻11.288 -55.734 -60.680 6.135 33 FeOH⁺ ~275.516 -326.687 -41.840 -1.072 -35.162 37.847 ⁻10.173 89.577 0.087 2.930 97Sho +1 34 FeOH²⁺ 292.880 106.274 241.835 -4.838 -44.354 41.454 -9.793 61.129 6.017 97Sho -19.685 +2 35 H⁺ 88Shoⁱⁱ 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 +1 36 H_{2,aq} 17.723 ⁻4.184 57.739 19.982 16.204 ⁻12.453 115.583 21.309 -0.874 89Sho 21.517 0 37 H₂PO₄⁻ 1130.266 1296.287 33.721 -1 88Sho 90.374 27.144 10.804 ⁻13.021 58.758 -18.663 5.440 38 H₂S_{ag} 89Sho -27.920 -37.660 125.520 27.237 28.336 24.956 ⁻12.799 135.143 19.790 -0.418 0 39 H₂S₂O_{3.aq} -535.552 629.274 188.280 7.013 ⁻13.417 -1.429 97Sho 31.063 43.301 80.070 10.741 0 $40 H_2S_2O_{4 ag}$ 616.722 733.455 213.384 36.202 55.841 2.102 -13.935 100.844 $^{-}1.809$ 97Sho 19.179 0 41 H₃PO_{4.aq} 1142.650 1288.337 158.992 34.613 51.958 3.636 ⁻13.775 75.190 7.417 -0.920 89Sho 0 42 $|HAIO_{2,aq}(+H_2O = AI(OH)_3)|$ -868.180 -965.374 ~27.196 22.075 ⁻11.836 163.176 10.460 1.255 95Pok 15.400 5.045 0 43 HClag -127.240 -126.712 1.761 67.602 ⁻47.828 -193.245 -9.638 194.437 -22.096 0.000 97Tag 0 44 HCO_3^- -586.940 -689.933 98.450 31.640 4.814 5.166 ⁻11.826 54.139 -19.907 5.327 -1 88Sho 45 HF_{ag} -299.834 -321.478 14.541 2.946 22.900 ⁻11.749 89Sho 94.140 60.102 -0.765 -0.003 0 46 HF_{2}^{-} -1 -578.061 -649.943 92.466 21.867 20.835 15.869 ⁻12.489 ⁻5.753 -40.992 5.412 88Sho -525.929 -1 47 $HFeO_2^{-}$ (+ H₂O = Fe(OH)₃⁻) 399.154 ⁻62.760 2.624 26.125 34.269 -10.547 151.303 97Sho 6.053 7.767 423.002 -503.335 92.885 -4.563 -11.438 -158.281 76.276 97Sho 48 $HFeO_{2 ag}$ (+ $H_2O = Fe(OH)_3$) 11.465 25.847 ⁻0.126 0 7.261 97Sho 49 HIO_{aq} ⁻99.161 -138.072 95.395 16.309 ⁻11.927 3.038 ~20.537 -0.022 0 21.210 50 HIO₃ 132.633 211.292 166.942 28.596 37.259 9.427 ⁻13.167 -1.105 97Sho 62.205 3.497 0 51 HNO₂ 27.861 97Sho -50.626 -119.244 135.562 24.749 13.129 -12.779 -6.986 -0.631 36.422 0 52 HNO₃ -103.470 -189.995 178.657 8.103 97Sho 29.967 -13.306 58.119 0 40.611 2.644 $^{-1.283}$ 53 HPO42-1089.137 1292.082 -33.472 4.543 22.273 ⁻11.815 -62.385 13.959 -2 88Sho 15.194 11.446 54 HS⁻ ⁻16.108 68.199 20.970 20.836 14.546 ⁻12.489 14.309 26.234 6.029 -1 88Sho 11.966 55 HS₂O₃-532.205 643.918 127.612 25.926 30.757 11.945 -12.898 79.389 -9.714 4.885 97Sho -1

表 2.4.3-7 JAEA-TDB_2014-βに収録された液相種(H₂0を含む)の化学量論とHKF 式の係数(2/5)

Revised H-K-F equation-of-state coefficients d₊H⁰ S⁰ d₄G⁰ No. Species (A-Z) $c_2 \times 10^{-4} \omega \times 10^{-5}$ Charge Ref. a₂ × 10⁻² a₁ × 10 a_3 a₄ × 10⁻⁴ C₁ (kJ/mol) (kJ/mol) (J/mol/K) (J/mol/bar) (J/mol) (JK/mol/bar) (JK/mol) (J/mol/K) (JK/mol) (J/mol) 56 HS₂O₄⁻ 749.354 152.716 45.247 97Sho -614.630 31.865 6.278 -13.498 100.134 -1.276 4.502 -1 57 $HSiO_3^{-}$ (+ $H_2O = H_3SiO_4^{-}$) 2.168 ⁻11.537 -1 97Sve ⁻1015.879⁻1145.880 34.095 -30.595 6.490 20.920 12.441 24.881 -1 58 HSO3 527.728 626.219 139.746 28.039 35.905 9.946 ⁻13.112 -13.890 4.700 88Sho 65.667 755.756 -889.100 125.520 59 HSO4-29.199 38.740 8.832 ⁻13.229 84.082 -8.180 4.915 -1 88Sho 60 HSO5 37.401 -1 637.516 775.630 212.129 58.756 0.983 -14.056 149.475 18.752 3.603 97Sho 61 I[−] -1 ⁻51.923 56.902 106.692 32.477 34.628 6.112 -13.059 -26.234 20.686 5.412 88Sho 62 $|_3^-$ 51.463 239.325 ⁻51.463 41.212 68.072 ⁻2.697 -14.441 87.325 -1.532 3.192 -1 88Sho 63 IO⁻ -38.493 -107.529 -5.858 2.565 -26.258 34.302 -10.542 -42.185 6.916 -1 97Sho 4.674 64 IO_3^- -1 88Sho -128.030 221.334 118.407 23.911 25.826 13.908 ⁻12.695 32.339 -26.504 5.022 65 IO₄[−] -58.576 ⁻151.461 221.752 62.269 ⁻14.201 -14.401 -1 97Sho 38.840 -0.390 52.752 3.458 66 K⁺ 252.170 101.044 -282.462 14.891 ⁻6.163 22.740 ⁻11.347 30.962 -7.494 0.806 +1 88Sho 67 $KAIO_2$ (+ 2H₂O = KAI(OH)₄) 1106.170^{-1150.525} 149.369 97Pokb 25.133 28.810 12.734 ⁻12.819 5.832 5.071 -0.209 0 68 KClag 403.756 407.522 163.594 30.286 41.391 7.789 -13.339 25.234 97Poka -6.000 -0.126 0 69 KHSO_{4, aq} 1018.386 1118.802 230.120 38.169 60.653 0.190 ⁻14.134 167.297 36.497 -0.004 97Sve 0 70 Kl_{aq} -325.264 -300.533 205.853 41.158 67.951 -2.679 -14.436 11.386 -17.640 -0.021 97Sve 0 71 KOH_{aq} -434.621 469.043 117.152 15.400 5.045 22.075 ⁻11.836 -2.042 2.728 -0.209 0 97Pokb 72 KSO₄⁻ 1031.942 1158.884 146.440 24.856 28.147 12.966 ⁻12.791 41.459 21.987 4.601 -1 97Sve 73 MgHSiO₃⁺ (+ H₂O = MgH₃SiO₄⁺) 1477.057 1613.769 -99.496 2.631 -26.120 34.295 ⁻10.547 97Sve 153.922 19.540 3.840 +1 74 Mg²⁺ -453.985 -465.960 -138.072 -3.438 -35.978 35.104 -10.000 87.027 -24.652 6.432 +2 88Sho 75 MgCl⁺ -584.505 -631.504 79.496 9.301 ⁻9.834 ⁻11.221 119.669 8.611 97Sve 27.894 3.535 +1 76 MgCO_{3 ag} -998.972-1132.065 -100.416 -3.077 -40.060 ⁻9.971 -42.851 97Sve 39.774 -36.049 -0.159 0 77 MgF⁺ -1.245 97Sve 743.455 798.935 117.445 -35.585 38.015 -10.156 159.092 20.628 4.061 +1 78 MgHCO₃⁺ 1046.837 1153.738 11.368 -4.799 11.429 205.043 90Sve -12.552 25.944 41.585 2.504 +1 79 MgOH⁺ -8.939 97Sho -624.483 -639.964 79.914 9.667 -11.257 133.891 13.554 3.535 27.542 +1 80 N_{2,aq} 18.188 -10.439 89Sho 95.814 25.960 11.941 -12.902 149.750 -1.451 30.830 35.031 0 81 Na⁺ 261.881 -240.300 58.409 -9.560 13.623 ⁻11.406 -12.473 1.383 95Pok 7.694 76.065 +1 82 NaAlO_{2.ag} (+ $2H_2O = NaAl(OH)_4$) 1088.999 1160.052 19.933 2.029 53.007 20.491 135.687 15.899 -0.418 95Pok 46.442 0 83 NaB(OH)_{4 aq} 1416.619 1584.941 164.013 26.192 31.422 11.715 -12.929 307.524 79.078 0.000 0 95Pok

表 2.4.3-7 JAEA-TDB_2014-βに収録された液相種(H₂0を含む)の化学量論と HKF 式の係数(3/5)

Revised H-K-F equation-of-state coefficients d₊H⁰ S⁰ d_fG⁰ No. Species (A-Z) ⁱ $a_2 \times 10^{-2}$ $c_2 \times 10^{-4} \, \omega \times 10^{-5} \, Charge$ $a_4 \times 10^{-4}$ a₁ × 10 a_3 C₁ Ref. (kJ/mol) (kJ/mol) (J/mol/K) (J/mol/bar) (J/mol) (JK/mol/bar) (JK/mol) (J/mol/K) (JK/mol) (J/mol) 84 NaClag -388.735 402.333 117.152 -0.159 95Pok 21.072 19.818 14.290 -12.447 45.187 -5.439 0 85 NaFag ⁻6.662 -3.151 97Sve -537.937 -568.438 26.647 -11.352 51.800 -0.159 50.208 10.601 0 86 NaHSiO_{3 ag} (+ H₂O = NaH₃SiO₄) 1288.212 1397.012 41.840 14.614 3.138 22.796 ⁻11.757 84.682 8.278 -0.159 97Sve 0 87 Nalag -305.014 289.119 157.737 32.003 45.597 6.107 -13.512 50.627 -4.054 -0.004 0 97Sve 95Pok 88 NaOH_{aq} -414.613 -472.487 25.104 6.140 -17.565 30.962 -10.901 92.048 12.552 -3.012 0 89 NaSO₄⁻ 1011.608 1152.608 85.521 19.874 16.025 -11.422 88.073 -8.452 5.481 -1 95Pok 17.782 90 NH_{3.aq} 26.706 81.337 107.822 21.301 11.703 84.935 -4.895 -0.209 89Sho 36.086 -12.111 0 91 NH4⁺ 79.454 -133.260 111.169 16.218 35.817 -12.033 73.011 88Sho 9.811 -0.088 0.628 +1 92 NO₂⁻ 88Sho -32.217 -104.600 123.010 23.373 24.514 14.423 -12.641 14.334 -32.555 4.957 -1 93 NO₃ 28.378 88Sho -110.905 206.811 146.942 30.611 -19.597 -12.801 32.217 -28.137 4.593 -1 94 O_{2 ag} 89Sho 16.544 -12.134 108.951 24.221 26.583 13.610 ⁻12.726 147.917 35.031 -1.650 0 95 OH⁻ -157.297 230.024 10.711 5.241 -1 88Sho 0.309 7.708 -11.640 17.364 -43.288 7.216 96 PO₄³⁻ 1018.804 1277.375 221.752 2.200 -37.897 38.881 -10.060 63.429 -118.890 23.478 -3 97Sho 97 S₂²⁻ 79.496 30.125 28.451 23.345 -12.638 -14.015 ⁻68.180 13.005 -2 88Sho 24.445 14.450 98 S₂O₃²⁻ 522.582 -648.520 27.901 52.279 -32.334 -13.788 -0.241 -61.532 12.424 -2 88Sho 66.944 99 S₂O₄²⁻ ⁻2 600.404 753.538 92.048 27.942 35.681 10.007 -13.102 13.855 -55.396 12.038 97Sho 100S₂O₅²⁻ 790.776 ⁻970.688 104.600 30.802 42.654 7.286 -13.390 16.617 -53.861 11.859 ⁻2 97Sho 101 S₂O₆²⁻ -966.504-1173.194 125.520 34.416 51.486 -51.305 -2 97Sho 3.802 -13.755 21.058 11.542 $102 S_2 O_8^{2-}$ ⁻1115.036⁻1344.738 244.346 55.907 103.953 -15.925 54.238 -34.004 9.741 -2 88Sho -16.800 $103 S_3^{2-}$ -2 88Sho 25.941 66.107 36.566 -13.139 -1.504 62.044 12.447 73.638 28.309 9.686 $104S_{3}O_{6}^{2-}$ 958.136 1167.336 138.072 23.716 11.352 -2 97Sho 35.210 53.426 3.041 -13.836 -49.770 105 S₄^{2−} -2 88Sho 23.012 103.345 33.213 48.539 4.980 -13.634 10.912 11.878 69.036 -55.907 $106S_4O_6^{2-}$ 1040.561 1224.238 257.316 42.958 72.342 -4.394 48.970 -35.197 9.542 -2 97Sve -14.618 107S₅²⁻ 60.519 -2 65.689 21.338 140.582 38.119 0.272 ⁻14.129 -49.856 11.318 88Sho 23.163 108S₅O₆²⁻ -958.136-1175.704 167.360 37.123 -2 97Sho 58.076 1.249 -14.028 29.947 46.191 10.910 109SCN 92.717 76.442 144.348 44.942 -20.878 4.633 -1 97Sho 29.390 39.199 8.664 -13.247 110SiF₆^{2–} 2199.529 2389.064 122.173 35.694 17.142 -52.839 ⁻2 88Sho 54.598 2.599 -13.885 11.596 $111SiO_{2}aq$ (+ 2 H₂O = H₄SiO₄) -833.411 -877.699 75.312 7.950 7.113 83.680 -11.297 121.754 214.221 0.540 89Sho 0

表 2.4.3-7 JAEA-TDB_2014-βに収録された液相種(H₂0を含む)の化学量論とHKF 式の係数(4/5)

		4.C ₀	4.H ₀	0	Revised H-K-F equation-of-state coefficients								
lo.	Species (A-Z) [′]	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol/K)	$a_1 \times 10$	$a_2 \times 10^{-2}$	a ₃	$a_4 \times 10^{-4}$	C ₁	$C_2 \times 10^{-4}$	ω × 10 ⁻⁵	Charge	Ref.
					(J/mol/bar)	(J/mol)	(JR/moi/bar)	(JK/mol)	(J/moi/K)	(JK/MOI)	(J/mol)		
12	SO _{2,aq}	⁻ 301.164	-322.980	161.921	29.080	38.447	8.947	⁻ 13.217	130.583	27.019	⁻ 1.030	0	89Sho
13	SO3 ²⁻	-486.599	-635.550	-29.288	10.306	~7.402	26.984	⁻ 11.321	⁻ 11.701	-70.226	13.895	-2	97Sho
14	SO4 ²⁻	-744.459	⁻ 909.602	18.828	34.733	-8.304	-25.992	⁻ 11.284	6.862	⁻ 75.304	13.164	-2	88Sho
15	Sr ²⁺	⁻563.836	⁻550.907	⁻31.506	2.959	⁻ 42.471	29.299	⁻ 9.872	44.958	⁻ 21.262	4.754	+2	88Sho
16	SrCl⁺	⁻ 693.707	⁻ 710.401	46.024	11.598	⁻ 4.228	25.691	⁻ 11.452	69.623	⁻ 2.605	1.605	+1	97Sve
17	SrCO _{3,aq}	⁻ 1108.174	⁻ 1207.586	35.564	⁻ 1.394	-35.950	38.158	-10.141	⁻54.376	-40.055	⁻ 0.159	0	97Sve
18	SrF⁺	-846.381	-881.443	-25.941	0.977	-30.159	35.882	-10.381	90.251	1.034	2.708	+1	97Sve
19	SrOH⁺	725.087	753.120	61.086	11.975	-3.315	25.349	-11.490	19.906	-19.174	1.383	+1	97Sve

表 2.4.3-7 JAEA-TDB_2014-βに収録された液相種(H₂0を含む)の化学量論とHKF 式の係数(5/5)

ⁱ括弧内に標記した水分子との会合反応について、全温度で logK=0 とすることができる。ⁱⁱGibbs-Helmholtz equation との整合性により、FeO₂のd_fH⁰はShock ら (Shock et al., 1997)の -463.169 kJ/mol (-110700 cal/mol)から-443.751 kJ/mol へ変化している。ⁱⁱⁱH+ = 0の全特性は慣例による 文献: 95Pok (Pokrovskii and Helgeson, 1995), 88Sho (Shock and Helgeson, 1988), 97Sve (Sverjensky et al., 1997), 97Sho (Shock et al., 1997), 90Sho (Shock and Helgeson, 1990), 89Sho (Shock et al., 1989), 97Tag (Tagirov et al., 1997), 97Poka (Pokrovskii and Helgeson, 1997a), 97Pokb (Pokrovskii and Helgeson, 1997b)

表 2.4.3-8 JAE	EA-TDB_2014-	βに収録され	と液相種の化学量論、	各温度での	logK 値
---------------	--------------	--------	------------	-------	--------

Na	Species				Lo	og K ⁱ				т (к)	Pof
INO.	Species	(0.01 °C)	(25 °C)	(60 °C)	(100 °C)	(150 °C)	(200 °C)	(250 °C)	(300 °C)	I _{max} (r .)	Rei.
120	e ^{- ii}	0	0	0	0	0	0	0	0		
121	$H_2SiO_4^{2-}$	24.2687	22.9987	21.7670	20.9039	20.3883	20.3197	20.5853	21.1149	NR	99Art
122	NaCO₃ [−]	9.8150	9.8144	10.0745	10.6485	11.5684	12.6320	13.7927	14.9187	NR	82Wag
123	NaHCO₃	-0.3734	-0.1541	0.1098	0.4108	0.7926	1.2130	No data	No data	473	82Wag

ⁱH₂0, e⁻, H⁺, Na+, HCO₃⁻, H₄SiO_{4(aq)} で書かれた溶解反応における各温度の log K。

文献: 82Wag (Wagman et al., 1982), 94Dia (Diakonov et al., 1994), 78Wol (Wolery, 1978)。 ^{**}溶存電子(e⁻)は PHREEQC 形式にのみ含まれる。GWB 形式ではプログラムに組み込まているため溶存電子(e⁻)の定義は不要。

表 2.4.3-9 JAEA-TDB_2014-βに収録された気体の熱力学特性

		Δ,G ⁰	∆₄H₀	S ⁰	V ⁰	Maier-K	elley Coeff	icients ⁱ	C ⁰ Tmax	
No.	Gases (A-Z)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol)	(cm ³ /mol)	a (J/mol/K)	b ×10 ³ (J/mol/K ²)	c ×10 ^{−5} (JK/mol)	(K)	Ref.
1	CH ₄	-50.720	-74.810	186.263	0	23.640	47.865	-1.925	1500	82Wag/60Kel
2	CO ₂	-394.359	-393.509	213.740	0	44.225	8.786	-8.619	2500	82Wag/60Kel
3	H₂O	-228.132	-242.400	187.288	0	52.989	-43.531	0.055	2523	82Wag/60Kel
4	H ₂	0.000	0.000	130.683	0	27.280	3.264	0.502	3000	82Wag/60Kel
5	H₂S	-33.560	-20.631	205.790	0	32.677	12.385	-1.925	2300	82Wag/60Kel
6	N ₂	0.000	0.000	191.610	0	28.577	3.766	-0.502	3000	82Wag/60Kel
7	NH_3	-16.451	-46.112	192.464	0	29.748	25.104	-1.548	1800	82Wag/60Kel
8	O ₂	0.000	0.000	205.137	0	29.957	4.184	-1.674	3000	82Wag/60Kel
9	S ₂	79.299	128.369	228.195	0	36.484	0.669	-3.766	3000	82Wag/60Kel
10	SO ₂	-300.194	-296.830	248.237	0	46.191	7.866	-7.699	2000	82Wag/60Kel

ⁱ273.16Kから最大値 C_p T_{max} (K)における定圧熱容量 C_p = a + bT + cT⁻²の計算で使用。 文献:82Wag (Wagman et al., 1982), 60Kel (Kelley, 1960)

2.4.4 鉱物の溶解・生成反応速度データの整備

本項では、ニアフィールドの長期変質挙動に係る地球化学反応を、その温度依存性を含め て信頼性高く評価するために必要となる鉱物の溶解・生成反応速度データの整備を目的とし、 岩石構成鉱物、人工バリア構成鉱物(セメント水和物及びベントナイト構成鉱物)、及びア ルカリ性条件で生成する二次鉱物(粘土鉱物、沸石類、長石類等)を対象とした溶解・生成 反応速度データの調査を行った。この結果を基に、緩衝材/岩石変質評価における地球化学計 算に用いる反応速度データセットを作成した。また、この反応速度データセットを用いて、 実験事例を対象とした地球化学計算を実施し、本データセットの妥当性を検討した。

(1) 溶解・生成反応速度データ整備の手順

鉱物の反応速度データセットは以下の手順で作成した。

- ✓ H23 年度に実施した文献調査結果(日本原子力研究開発機構、2013)を活用しつつ、 鉱物の溶解反応速度に関するレビュー文献(Palandri & Kharaka, 2004; Brantley, 2008; Bandtra & Brantley, 2008)及びそれらの引用文献、並びに最新知見を調査し、 緩衝材/岩石変質評価に用いる鉱物の溶解・生成反応速度データを抽出する。
- ✓ この結果に基づき、反応速度の pH、温度依存性について定式化する。
- ✓ 溶解反応速度については、連続式反応容器を用いて溶液濃度をコントロールし、定常 状態を確認した実験(以下、連続式実験という)によって得られた速度データを優先 して選択することとする。
- ✓ 反応表面積について、実測値を用いて得られた速度データを優先する。
- ✓ 100℃未満の温度条件(以下、低温条件という)における速度データを優先する。
- ✓ 単位反応表面積当りの溶解・生成応速度の単位には、元素のモル数ではなく、鉱物の モル数で表す。
- ✓ pH、温度以外の影響因子についての知見をまとめ、本データセットを地球化学計算に 用いる上での補助情報として提示する。

(2) 溶解反応速度データの pH、温度依存性

緩衝材/岩石変質評価では、緩衝材の候補材料であるベントナイト、結晶質岩盤の代表と して花崗岩を対象とし検討を進めている。文献調査では、ベントナイトと花崗岩の主要構成 鉱物であり、多孔質岩盤である粘土質岩等にも多く含まれるフィロアルミノケイ酸塩鉱物

(スメクタイト、イライト、カオリナイト、雲母類)、炭酸塩鉱物(方解石、苦灰石)、ケ イ酸塩鉱物(玉髄、石英)、テクトアルミノケイ酸塩鉱物である長石類について、溶解速度 反応速度のpH 依存性及び温度依存性について調べた。溶解反応速度の定式化には、一般的な 鉱物の反応速度式((2.4.4-1)式)を適用した。

$$\mathbf{r} = \Sigma \mathbf{K}_{0i} \cdot \exp\left(\frac{-\mathbf{E}_{ai}}{\mathbf{R}T}\right) \cdot (\mathbf{a}_{H+})^{ni} = \Sigma \mathbf{K}_{298.15K\,i} \cdot \exp\left(\frac{-\mathbf{E}_{ai}}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (\mathbf{a}_{H+})^{ni}$$
(2. 4. 4-1)

ここで、r は溶解速度[mol/m²/s]、K は速度定数[mol/m²/s]、Ea はみかけの活性化エネル ギー[J/mol]、(a_{H+})は溶液中のプロトンの活量、n は定数である。(2.4.4-1)式は、酸性/中 性/アルカリ性条件において支配的となるそれぞれの反応過程における速度を表す項を含む ものであり、i はそれぞれの反応過程を表す。

1) 石英

石英の溶解速度はアルカリ性条件で比較的早く、花崗岩の溶解・変質挙動を評価する上で 極めて重要である。また、石英の溶解速度を調べた文献は豊富にあり、詳細な分析が可能で ある。アルカリ性条件、25℃及び70℃の条件における石英の溶解速度について、実験値及び 溶解反応速度式から求めた計算値(Wollast & Chou, 1988; Knauss & Wolery, 1989; Brady & Walther, 1990; House & Orr, 1992; Tester et al., 1994; Bennett et al., 1988; Palandri & Kharaka, 2004; Bandstra & Brantley, 2008; Bickmore et al., 2006)を図 2.4.4-1 に示した。図 2.4.4-1 では、文献に記載された溶解速度式を用いた計算値を線で、 流動系反応容器を用いた実験値をプロット(●; Δ ; \Diamond)で、バッチ式反応容器を用いた実 験値(以下、バッチ式実験という)をプロット(×)で表した。また、実験値(Wollast & Chou, 1988)については、後述する補正値をプロット(○)で表した。

25℃の溶解速度(図 2.4.4-1(a))において、実験値でばらつきが見られるのは溶解速度が 試料の前処理方法に影響されること(Tester et al.,1994)、比表面積の与え方が異なるこ と(Brady and Walther, 1990)等によると考えられる。Palandri & Kharaka (2004)(以下、 P&K04 という)の溶解速度式は、酸性/中性/アルカリ性条件での速度を表す3つの項で構成 される。中性条件における速度項はTester et al. (1994)の実験値から求められており、ア ルカリ性条件における速度項は、Knauss & Wolery (1987)(以下、K&W87 という)が評価し た 2.4.4-1式における K_{base} (25℃)、Ea 及び n_{base}の値がそのまま用いられている。このため、 図 2.4.4.1(a)では、P&K04 と K&W87 によるそれぞれの溶解速度計算値は殆ど同じであり、重 なって見える。K&W87 の評価では、70℃の実験値(図 2.4.4-1(b))から求められた n_{base} と、 25℃における既往の溶解速度報告値(Rimstidt & Barnes, 1980; Van Lier et al., 1960; Stober, 1967)から推定された pH 依存性が一致することから、70℃と 25℃に同じ n_{base}の値 を与えている。しかし、Van Lier et al. (1960)のデータには疑問点があり(K&W87)、 K&W87 が評価した 25℃での n_{base} については見直されるべきと考えた。 Bandstra & Brantley (2008) (以下、B&B08 という)による 25℃の溶解速度式は、酸性/ アルカリ性条件での速度を表す 2 つの項で構成される。B&B08 の溶解速度式は、連続式実験で 得られた実験値 (Wollast & Chou, 1988) 及びバッチ式実験で得られた実験値 (Brady & Walther, 1990) 等から求められている。そこで用いられた Wollast & Chou (1988) の速度 データは、後述する補正前の値 (図 2.2.4-1(a): ●) である。Brady & Walther (1990) のデ ータはバッチ式実験で得られたものであるが、平衡から離れた条件であることや溶液組成が コントロールされていること等が確認されており、信頼性は高いと判断した。実際に、図 2.4.4.1(a)を見ると、流動式実験による Wollast & Chou (1988) の補正後のデータ (○) と よく一致していることがわかる。この補正値は、Wollast & Chou (1988) が反応表面積とし て幾何学的形状からの推定値を与えているのに対し、実測される反応表面積は幾何学的形状 から推定される値の 5.3 倍であると仮定して、その比率を Wollast & Chou (1988) の速度デ ータに乗じた (Brady & Walther, 1990) ものである。本研究では、Wollast & Chou (1988) のデータの補正値と、Brady & Walther(1990) データを選択することとし、これらデータに 対して K_{base} (25℃) 及び n_{base}を線形回帰によって求め、25℃における溶解速度式として (2.4.4-2)式を決定した。

 $r = 4.34 \cdot 10^{-12} \cdot (a_{H+})^{0.3} + 7.20 \cdot 10^{-15} \cdot (a_{H+})^{-0.3}$ (2. 4. 4-2)

(2.4.4.2)式では、酸性条件での速度を表す項に、B&B08のk(25℃)及びn_{asid}の値をそのまま用いた。(2.4.4.2)式は、アルカリ性条件における溶解反応速度のpH依存性が、
 B&B06の勾配-0.4、P&K04やK&W87の勾配-0.5に比べて、より穏やかな勾配であることを示している。

アルカリ性条件、低温条件における溶解速度データは、上で述べた 25℃以外の条件では少ない。図 2.4.4-1(b)には、上で述べた 70℃での K&W87 の実験値と、これに基づき求められた P&K04 及び K&W87 の溶解速度式を用いた計算値、及び Bickmore et al. (2006)の溶解速度式 による計算値を示した。Bickmore et al. (2006)の溶解速度式による計算値は、P&K04 及び K&W87 の溶解度速度式による計算値に比べて、pH 依存性を示す勾配は少し小さいが、大きさ ではほぼ一致している。そこで、本研究では、P&K04 による 70℃での溶解速度式と(2.4.4-2) 式を用いて溶解速度の温度依存性を決定することとした。

P&K04 による 70℃での溶解速度式は(2.4.4-3)式である。

 $r = 1.053 \cdot 10^{-12} + 1.584 \cdot 10^{-14} \cdot (a_{H+})^{-0.5}$ (2. 4. 4-3)

(2.4.4-2)式及び(2.4.4-3)式がアルカリ性条件の低温条件で適用可能であるとすると、
 n_{base}は温度に依存することとなる。これは、Ea が pH に依存することと等価である。そこで、
 (2.4.4-1)~(2.4.4-3)式を用いて各 pH における Ea を求め、Ea と pH との関係について線形
 回帰を行うと、(2.4.4-4)式が得られた。

 $Ea = 1000(8.66 \cdot pH + 16.17) \qquad (2. 4. 4-4)$

(2.4.4-4)式で表された Ea の値を既往の文献値とともに図 2.4.4-2 を示す。本研究で求められた Ea は既往の文献値の平均的な値であった。

以上より、石英の溶解速度式を(2.4.4-5)式のように決定した。

$$r = 4.34 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H+})^{0.3} + 7.20 \cdot 10^{-15} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H+})^{-0.3}$$

$$(2. 4. 4-5)$$

ここで Ea は(2.4.4-4)式である。ただし、先に述べたように、Bickmore et al. (2006) の溶解速度式による計算値は、P&K04 及び K&W87 の溶解度速度式による計算値に比べて pH 依 存性を示す勾配が小さく、70°C、pH \geq 10 の条件では(2.4.4-5)式より計算される溶解速度よ りも低くなる可能性がある。これについては、(2.4.4-4)式で表される Ea の値の上限を 100 kJ/mol 程度とすることで、Bickmore et al. (2006)の溶解速度式による計算値を再現するこ とができる。(2.4.4-5)式及び Ea の値の妥当性については、2.4.5 項で述べる。



図 2.4.4-1 石英の溶解速度

((a) 25℃; (b)70℃;各線は文献に記載された溶解速度式を用いた計算値;プロット(●;△;◇)
 は流動系反応容器を用いた実験値;プロット(○)は実験値(Wollast & Chou, 1988)の補正値(本文参
 照);プロット(×)はバッチ式反応容器を用いた実験値;赤い線は本研究で求めた回帰式)





(赤い線:本研究で求められた活性化エネルギーの pH 依存性)

2) 斜長石

長石類の溶解速度は、花崗岩の溶解・変質挙動を評価する上で、反応系における A1 の主た る供給源となるため極めて重要である。アルカリ性条件、25℃及び 70℃の条件における曹長 石、亜灰長石、灰長石の溶解速度(Chou & Wollast, 1985; Knauss & Wolery, 1986; 2-206 Amrhein & Suarez, 1992; P&K04; B&B08; JAEA, 2009)を図2.4.4-3に示す。図2.4.4-3 において、線は曹長石の溶解速度式を用いた計算値、プロットは曹長石、亜灰長石、灰長石 の溶解速度実験値であり、その内、バッチ式実験によって得られたものは×で表した。また、 凡例の Ab-An は亜灰長石の、ab は曹長石の、an は灰長石のデータであることを示している。

曹長石の溶解速度式について、P&K (2004)は25℃の実験値(Chou & Wollast, 1985;以下
Chou85という)と、100℃~300℃の実験値(Hellman, 1984)を用いて酸性/中性/アルカリ
性の3領域におけるそれぞれのk(25℃)、Ea及びnを求めている。Knauss & Wolery
(1986)(以下、K&W86という)の曹長石の溶解速度式は、25℃及び70℃の溶解速度実験値

(K&W86)に基づいている。B&B08 の 25℃における曹長石の溶解速度式は、P&K04 あるいは K&W86 が用いたのと同じ K&W86 と Chou85 の双方のデータに基づき求められたものである。

図 2.4.4-3(a)に示すように、25℃における曹長石の溶解速度については、K&W86の実験値 と Chou85の実験値はよく一致していて、これらに基づく P&K04 と K&W86の溶解速度式を用い た計算値もほぼ一致する。同じデータを用いているにも係らず、B&B08 の n_{base}は-0.3 であり、 P&K04 及び K&W86 における n_{base}の値(-0.5)とは異なる。これは B&B08 が酸性/アルカリ性 の 2 領域を対象に速度式を求めているため、モデルの相違に起因するものであると考えられ る。

図 2.4.4-3(b)に示すように、70℃における曹長石の溶解速度については、P&K04の溶解速 度式は実測値(K&W86)に比べてアルカリ性条件における溶解速度を過大評価する傾向が見ら れた。よって、アルカリ性条件、低温条件に適用する曹長石の溶解速度式はK&W89による速 度式((2.4.4-6)式)が妥当と考えられる。

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

$$(2. 4. 4^{-6})$$

ここで Ea_neutral は 56.63 kJ/mol、Ea_base は 34.82 kJ/mol である。モル数は 0_8 単位 とする。

アルカリ性条件における灰長石の溶解速度については、データが少ないために定式化され ていない。酸性領域では、斜長石の溶解速度は、灰長石成分含有量の増加に伴いに増加する ことが知られている。一方、アルカリ性条件における亜灰長石の溶解速度実験値(日本原子 力研究開発機構、2009)や灰長石の溶解速度実験値(Amhein & Suarez, 1992)は、上で述 べた曹長石の溶解速度実験値に比べて同等か低い傾向にあることがわかる(図 2.4.4-3 (a) (b))。Amhein & Suarez (1992)の25℃における溶解速度が非常に低い値であることは、 バッチ式反応容器を用いた実験により求められているため、後述するように化学親和度の影響を受けていた可能性がある。連続式実験により求められた日本原子力研究開発機構(2009)の亜灰長石の30℃及び70℃の溶解速度が曹長石の25℃及び70℃の溶解速度と同等であることからすると、少なくとも斜長石の曹長石成分については、アルカリ性条件における溶解速度は曹長石と同等と考えることができる。

以上より、K&W89 による曹長石の溶解速度式(2.4.4-6 式)を斜長石の溶解速度式とした。



図 2.4.4-3 曹長石及び灰長石の溶解速度

((a) 25 °C; (b) 70 °C;各線は文献に記載された曹長石の溶解速度式を用いた計算値;プロット(白抜き)は流動系反応容器を用いた実験値;プロット(×)はバッチ式反応容器を用いた実験値;凡例のAn-Ab は亜灰長石を、an は灰長石を、ab は曹長石のデータを表す。)

3) カリ長石

アルカリ性条件、低温条件におけるカリ長石の溶解速度についての知見は少ない。25℃及び70℃の条件におけるカリ長石の溶解速度(Tan, 1980; Helgeson et al., 1984; Bevan & Savage, 1989; Schweda, 1989; Knauss & Copenhaver, 1995; P&K04)を図 2.4.4-4 に示す。

P&K04の溶解速度式を用いた計算値と、25℃、70℃の条件における実験値との相違は、一 桁以内である。これより、P&K04の速度式(2.4.4-7式)をカリ長石の溶解速度式とした。

$$r = 3.89 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{-E_{a_neutral}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) + 6.31 \cdot 10^{-22} \exp\left(\frac{-E_{a_base}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H+})^{-0.5}$$

$$(2. 4. 4^{-7})$$

ここで Ea_neutral は 38.0 kJ/mol、Ea_base は 94.1 kJ/mol である。モル数は 0₈単位と する。



図 2.4.4-4 カリ長石の溶解速度

(a) 25℃; (b) 70℃; 破線は P&K (2004) に記載されたカリ長石の溶解速度式を用いた計算値; プロット
 は連続式実験による実験値

4) 黒雲母

既往のデータを見る限りにおいて、アルカリ性条件における雲母類の溶解速度は、長石類 に比べて遅い。アルカリ性条件、低温条件における黒雲母の溶解速度については、平成 23 年 度の本事業における検討結果(日本原子力研究開発機構、2012)より新たな情報は得られな かった。平成 23 年度の検討結果に基づくと、低温条件(25℃もしくは 22~25℃)における 溶解速度は、pH 依存性が不明瞭であり、 10^{-14} ~ 10^{-10} mol/m²/s(0_{10} 単位)の範囲でばらついて いた。中性領域を対象とした溶解速度式(P&K04)に基づけば、25℃では 5.6E-13 mol/m²/s、 70℃では 1.8E-12 mol/m²/s(0_{10} 単位)と計算されるが、上で述べた実験値はこれより高い値 を示す傾向にあった。ここでは、平成 23 年度の検討結果に基づき(2.4.4-8)式を黒雲母の溶 解速度式とした。

$$r = 2.0 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H+})^{0.011}$$
(2. 4. 4-8)

ここで Ea は 28.7 kJ/mol である。モル数は 0₁₀ 単位とする。

5) 金雲母

アルカリ性条件、低温条件における金雲母の溶解速度についての情報は得られなかった。 酸性領域での金雲母の溶解速度は、黒雲母とほぼ同等か若干低いことが示されている

(kalinowski & Schweda, 1996)。ここでは、黒雲母の溶解速度式(2.4.4-8式)を黒雲母の溶解速度式として代用することとした。

6) 白雲母

アルカリ性条件、低温条件での白雲母の溶解速度についての知見は少ない。ここでは、酸 性条件を含め、25℃及び70℃における白雲母の溶解速度(Knauss & Wolery, 1989; Nagy,1995; kalinowski & Schweda, 1996; P&K04; Oelker et al., 2008)を図 2.4.4-5 に示す。

Nagy (1995)は、25℃の実験値 (Nickel, 1973; Stumm et al., 1987)及び70℃の実験値 (Knauss & Wolery, 1989)に基づき、25℃、pH5 での溶解速度と Ea を評価している。P&K04 の溶解速度式は、この Nagy (1995)が評価した pH5 での溶解速度と Ea と、70℃における実験 値から得られた n_{acid} 、 n_{base} (Knauss & Wolery, 1989)を用いて求められたものである。 P&K04 の溶解速度式を用いた 25℃での溶解速度計算値と 25℃でのアルカリ性条件における唯 一の実験値 (Nickel, 1973)とは一致している (図 2.4.4-5 (a))。また、P&K04 の溶解速 度式を用いた 70℃での溶解速度計算値と 70℃でのアルカリ性条件における実験値との比較に おいては、溶解速度評価に用いられた Knauss & Wolery (1989)だけでなく、他の実験値 (Oelker et al., 2008)とも整合的である。以上より、P&K04 の速度式 (2.4.4-9 式)を斜

長石の溶解速度式とした。

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

(2.4.4-9)

ここで Ea は 22.0 kJ/mol である。モル数は 020 単位とする。



図 2.4.4-5 白雲母の溶解速度

((a) 25℃; (b)70℃;各線は文献に記載された白雲母の溶解速度式を用いた計算値;プロット(○、◇、
 □)は流動系反応容器を用いた実験値(Nickel, 1973 及びStumm et a;., 1987 の値は Nagy, 1995 に掲載された図よりの読み取り値);プロット(△)は評価値(Nagy, 1995))

7) スメクタイト・イライト・カオリナイト

スメクタイトの溶解速度は、緩衝材の主要鉱物であることから、緩衝材の変質評価上極め て重要である。スメクタイトの溶解速度については、既往の知見のレビューと連続式実験に よる最新の実験結果に基づき決定された、低温条件、アルカリ性条件に適用可能な溶解速度 式が提案されている(小田ほか、2013)。小田ほか(2013)は、スメクタイトの溶解速度デ ータからは、溶解速度のpH 依存性と、溶解速度に及ぼす化学親和度の影響との分離が困難で あるとし、双方の影響を化学親和度の影響として見なすことで溶解速度式を(2.4.4-10)式 にように表した。

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

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

$$E_{app} = 38.731 \times 10^3 \qquad (2. 4. 4-10)$$

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

$$p = 3$$

(2.4.4-10)式は、25-80℃、pH7-13の条件範囲における既往の実験値をほぼ説明できて いることから、これをスメクタイトの溶解速度式として用いることとした。 一方、低温条件、アルカリ性条件におけるイライト及びカオリナイトの溶解速度について の知見は少なく、存在するイライトの溶解速度実験値(Köhler et al., 2003)及びカオリナ イトの溶解速度実験値(Carroll and Walther, 1990)はバッチ式実験によって得られたデ ータである。よって、化学親和度の影響があったと考えられる(Köhler et al., 2003)。し かし、他に利用可能なデータが存在しないことから、ここではこれらの実験値に基づき決定 された(2.4.4-11)式(Köhler et al., 2003)及び(2.4.4-12)式(P&K04)を用いること とした。

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

$$(2. 4. 4 - 11)$$

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

$$(2. 4. 4 - 12)$$

8) 玉髄

玉髄の溶解速度については、利用できる唯一のアルカリ性条件におけるアモルファスシリ カの溶解速度実験値(Plettick et al., 1994)に基づき決定された(2.4.4-13)式 (Plettick et al., 1994)を用いることとした。ただし、実験データは25℃の条件に限られ ているため、温度依存性についての知見はない。

$$r = 10^{-10.73} a_{H^+}^{0.74} + 10^{-14.51} a_{H^+}^{-0.52}$$
 (2. 4. 4-13)

9) 方解石・苦灰石

一般的に、方解石及び苦灰石の溶解は速いことが知られており(B&B08)、地球化学計算で は瞬時平衡仮定が与えられることが多い。しかし、緩衝材や岩石の変質評価で考慮すべき間 隙閉塞の問題等の観点から、速い反応についても可能な限り速度論を取り入れる事が大切で あると考える。一方、方解石及び苦灰石の溶解速度についての文献は豊富にあり、これらの レビューによって決定され、また地球化学分野で頻繁に用いられてきた P&K04 の溶解速度式 (方解石; (2.4.4-14)式、苦灰石; (2.4.4-15)式)を用いることが適切と考える。

$$Rate = \left(10^{-5.81} \exp\left(\frac{-23500}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) + 10^{-3.48} p_{co2} 1.0 \exp\left(\frac{-35400}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right)\right)$$
(2. 4. 4–14)
$$Rate = \left(10^{-7.53} \exp\left(\frac{-52200}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) + 10^{-5.11} p_{co2}^{-0.5} \exp\left(\frac{-34800}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right)\right)$$
(2. 4. 4–15)

ここで、P_{c02}は炭酸分圧である。

(3) 生成反応速度データの pH、温度依存性

鉱物の生成反応速度については、アルカリ性条件における鉱物反応過程で生ずる二次鉱物 (セメント系鉱物及び沸石類)についてまとめた。

1) 沸石類

セメント反応水と緩衝材あるいは岩石と反応過程で生ずる可能性のある沸石の種類は多種 多様である(例えば、小田ほか、2005)。しかし、沸石類の溶解・生成反応速度に関する知 見は少ない。その中でも、アルカリ性条件で生成する可能性の高い方沸石については2件の 報告(Savage et al., 2001; Wilkin & Barnes, 2000)がある。図 2.4.4-6 に、方沸石の成 長速度評価値(Savage et al., 2001)、並びに、溶解速度式(Savage et al., 2001)及び 成長速度式 (Wilkin & Barnes, 2000) を用いた低温条件における溶解速度及び成長速度算出 値を示す。Savage et al. (2001)は、25℃~90℃、pH 8~13の条件で連続式溶解実験及びバ ッチ式溶解実験を実施し、溶液濃度変化から溶解速度式を導出している。また、70℃、pH 10 の条件で連続式成長実験及びバッチ式成長実験を実施しているが、有意な溶液濃度変化が見 られなかったため、溶液濃度測定の分析精度から成長速度の最大値を評価している。Wilkin & Barnes (2000)では、125℃~225℃、pH 9.2-10.7の条件での連続式成長実験を行い、固相 のサイズ変化から成長速度を求めている。Wilkin & Barnes (2000)の成長速度は、70℃、pH 12 の条件でも適用できることが示唆されている(Oda et al., 2014)。同じ条件(70℃、pH 10) で比較すると、成長速度評価値 (Savage et al., 2001) は Wilkin & Barnes (2000)の 成長速度式を用いた計算値よりも一桁低い。これは、Savage et al. (2001)において溶液濃度 変化から見積もられた成長速度が、核生成速度や成長に伴う比表面積変化の影響を考慮され ていないことに関係すると考えられる。ここでは、Wilkin & Barnes (2000)の成長速度式 ((2.4.4-16)式)を方沸石の生成反応速度とした。

$$r = 3.91 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right)$$
(2. 4. 4-16)
2-213

ここで Ea は 77.1 kJ/mol である。モル数は 0_6 単位とする。適用可能範囲は pH 9~12 程 度のアルカリ性条件とする。ただし、本成長速度を地球化学計算に用いる上では、成長に伴 う比表面積変化の与え方に留意する必要がある。一つの方法として、Wilkin & Barnes (2000)が提示した核生成速度、成長速度及びモル体積を併せて用いることが考えられる。し かし、Wilkin & Barnes (2000)の提示する核生成速度は、70℃、pH 12 の条件における核生 成速度を過小評価する可能性があることが示唆されている(Oda et al., 2014)。高アルカ リ性条件における鉱物の生成反応のモデル化は今後の課題である。



図 2.4.4-6 方沸石の溶解速度

(各線は文献に記載された溶解速度式あるいは成長速度式を用いた計算値;プロット(○)は実験結果に基づく評価値(Savage et al, 2001))

2) セメント系鉱物

セメント鉱物の溶解速度については、C-S-H ゲル (C/S=1.7) の溶解速度については、 Matschei & Glasser (2007)では $10^{-9.5}$ mol/m²/s (Schweizer, 1999)、及び後述する Bauer et al. (2004)では $10^{-10.5}$ mol/m²/day (Schweizer, 1999)という値が記載されているが、こ れらの原典 (Schweizer, 1999)は入手できなかった。後者については、文脈からすると mol/m²/s の誤植ではないかと推測される。Bauer et al. (2004)によると、Schweizer (1999)のデータは連続式溶解実験により平衡から離れた条件で取得されている。pH 条件は 12 である。 セメント鉱物の溶解・生成反応速度についてのほぼ唯一の論文(Baur et. al., 2004)に よると、化学平衡に近い条件におけるエトリンガイト、モノサルフェート、C-S-H ゲル (C/S=1.0)の溶解・生成反応速度は、それぞれ(2.4.4-17)~(2.4.4-19)式で表される。

$$r = 10^{-11.5} \sim 10^{-12.3} \tag{2.4.4-17}$$

 $r = 10^{-11..1} \sim 10^{-11.3} \tag{2.4.4-18}$

 $r = 10^{-11.5} \sim 10^{-11.6} \tag{2.4.4-19}$

なお、上記速度データが取得された pH 条件は、エトリンガイト、モノサルフェート、CSH ゲルについてそれぞれ 11.02、11.69、11.76、速度式の算出に用いられた比表面積は 9.8、 5.7、41.0 m²/g である。

(4) 溶解反応速度データの pH、温度以外の影響因子依存性

一般的な鉱物の溶解反応速度式は(2.4.4-20)式で表される.

$$r = k_0 \cdot e^{\frac{E_{app}}{RT}} \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot f(\Delta G_r)$$
(2.4.4-20)

ここで、 k_0 は単位表面積当たりの速度定数 (mol/m/²/s)、 a_i は反応を促進あるいは抑制 する溶存化学種 i の活量、ni は溶存化学種 i の反応次数である。反応を促進する因子がプロ トンあるいは水酸化イオンである場合には、(2.4.4-20)の右辺の $k_0 \cdot e^{-\frac{E_{app}}{RT}} \cdot \prod_i a_i^{n_i}$ は1 反応過程に対する(2.4.4-1)式に相当する。また、f(Δ Gr)は化学親和度の影響を表す因数で あり、反応のギブス自由エネルギー、 Δ Gr (J mol-1) ((2.4.4-21)式)の関数として表され る。

 $\Delta G_r = RT \ln \left(\frac{IAP}{K}\right) \qquad (2.4.4-21)$

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

素反応の場合であれば f (ΔGr) は遷移状態理論(以下、TST という)に基づき(2.2.5-22) 式で表される.

$$f(\Delta G_r) = \left(1 - exp\left[\frac{\Delta G_r}{\sigma RT}\right]\right)$$
(2. 4. 4-22)

ここで、 σ は定数である。(2.4.4-22)式に基づくと、 $\Delta Gr \rightarrow 0$ の条件では $f(\Delta Gr)$ が0に 近づき、 $|\Delta Gr|$ が大きくなると1に近似される。すなわち、平衡に近い条件では溶解速度は ΔGr に依存し、平衡から離れた条件では依存しないこととなる。

アルカリ性条件における石英の溶解・生成反応速度は (2.4.4-22) 式で説明されることが 多い (Rimstidt and Barnes, 1980; Shiraki and Brantley, 1995)。一方、近年の研究 (Dove et al., 2005; Davis et al., 2011) によると、平衡に近い条件と離れた条件では、 溶解のメカニズムが異なるために Δ Gr 依存性も異なることが示されている。ここでいう平衡 に近い条件とは、例えば 1.4 kJ/mol (573 K; Brantley et al., 1986)、0.02~0.9 kJ/mol (473~398K; Davis et al., 2011) である。これは、25℃条件で水に石英を溶解さ せた場合、石英の溶解速度は、溶解平衡となる Si 濃度の 67%程度の濃度に上昇するまでは TST に基づく (2.4.4-22)式に従うということを意味する。また、石英の溶解速度は、イオン 強度や A1 (0H) - 濃度に依存する。Dove & Nix (1997)によると、NaC1 濃度が 0.01M から 0.05M に上昇すると、平衡から離れた条件における石英の溶解速度は 1.5 桁上昇する(Davis et al., 2011)。Bickmore et al. (2006)は、アルカリ性条件における石英の溶解速度への A1 (0H) - 濃 度の影響について、 (2.4.4-23) 式のように定式化している。

 $\log r = \log ro + \log (1-\theta_{A1})$

 $1/\theta_{A1} = 1/(b C_{A1(OH)} - \theta_{max}) + 1/\theta_{max}$

b = -3000 pH + 39700 (2.4.4-23)

 $\theta_{\text{maz}} = -0.196 \text{ pH} + 2.94$

ここで、ro は A1 濃度の影響がない場合の溶解速度(mo1/m²/s)、C_{A1(OH)}-は水溶液中の A1(OH) ⁻濃度である。C_{A1(OH)}-の単位は記載されていなかった。(2.4.4-23)式は 59、75 及び 89℃で得られた速度データに基づいているので、60~90℃程度の温度条件に適用可能である。

アルカリ性条件におけるスメクタイトの溶解速度は、pH や温度に加えて、Si 濃度や A1 濃 度、あるいは Δ Gr に依存する (Cama et al., 2000; Marty et al., 2011; Oda et al., 2014)。よって、スメクタイトの溶解速度を (2.4.4-20)式のように表すためには、pH、温度、 Si や A1 による抑制効果及び Δ Gr の影響を正しく理解する必要があるが、これらの影響は重 畳し易く厳密に区別して決定することは難しい(小田ほか、2013)。一方、溶解速度の経験 的速度式として(2.4.4-10)式のように表すと、pH、温度、Si 濃度、Al 濃度、ΔGr の異なる 種々の条件で取得された速度データをおよそ説明できることが示されている。

アルカリ性条件における長石類や雲母類の溶解速度については、150℃、pH 9 の条件での 曹長石及びカリ長石の溶解速度への A1 の抑制効果がみられる (Oelkers et al., 1994: Gautier et al., 1994)。灰長石の溶解速度については、60℃、酸性条件で A1 の抑制効果 は見られていない(Oelkers et al., 1995)が、アルカリ性条件での知見はない。また、 150℃、pH 9 の条件では、白雲母の溶解速度への A1 と Si による抑制効果が見られる

(0elkers et al., 2008)。Shott et al. (2009)は、これらの溶解速度について、反応 過程のモデルとそれに基づく速度式を提案している。この提案では、長石や雲母の溶解速度 に対する、結晶構成主要金属の濃度と溶解を促進するプロトン等の濃度の影響を、化学反応 速度論の立場から、反応素過程群として表現される反応スキームに及ぼす影響として解釈す ることができるとされた。しかし、高アルカリ性条件や低温条件への適用性は検討されてい ない。一方、150℃或いは 80℃、pH9 前後の条件における曹長石の溶解速度は、初期の A1 濃 度を 0 とする条件では、 Δ Gr の関数として(2.4.4-24)式あるいは(2.4.4-25)式で表すこ とができる(Burch et al., 1993; Hellmann & Tisserand, 2006)。

$$r = k_1 \left(1 - exp \left[-m \left\{ \frac{|\Delta G_r|}{RT} \right\}^{n_1} \right] \right) + k_2 \left(1 - exp \left[-\frac{|\Delta G_r|}{RT} \right] \right)^{n_2}$$
(2.4.4-24)
$$r = k \cdot \left(1 - exp \left[-m \cdot \left\{ \frac{|\Delta G_r|}{RT} \right\}^n \right] \right)$$
(2.4.4-25)

ここで、m、n、n1、n2 は経験的パラメータである。

(2.4.4-25) 式は、(2.4.4-10) 式において pH を及び温度を一定とした場合と同じである。 (2.4.4-10)、(2.4.4-24)、(2.4.4-25) 式で計算される溶解速度を、平衡から離れた条 件における溶解速度(上式では速度定数 k₁及び k が相当する)で除した規格化溶解速度の Δ Gr 依存性を図 2.4.4-7 に示す。 Hellmann & Tisserand (2006)は、150℃、pH 9 の条件 における実験結果を(2.4.4-24)式でも(2.4.4-25)式でも説明できるとしている。図 2.4.4-7 でも、(2.4.4-24)式あるいは(2.4.4-25)式を用いたHellmann & Tisserand (2006)の計算値(2種類の黒い破線;凡例の p が(2.4.4-24)式、s が(2.4.4-25)式を用 いたことを表す)は重なっている。一方、Burch et al. (1993)は、80℃、pH 8.8 の条件に おける実験結果を(2.4.4-24)式で説明している。(2.4.4-24)式を用いたBurch et al. (1993)の計算値(黒い実線)は、規格化速度が-40~-30 kJ/mol 程度の Δ Gr を境に急激に低 下しており、150℃の条件における計算値と明らかに異なる。この要因として、Burch et al. (1993)では、 Δ Gr に依存しなくなる平衡から離れた条件での溶解速度を決定するために必要 となるデータが十分には得られておらず(Hellmann & Tisserand; 2006)、(2.4.4-24)式 における速度定数 k₁を過小評価したために生じている可能性がある。また、先に述べた Shott et al.,(2010)のモデルによれば、アルカリ長石の溶解速度は、同じ Δ Gr の値であっ ても Al 濃度によって異なるため、そうしたことが影響している可能性もある。長石、雲母類 の溶解速度への促進・抑制因子及び Δ Gr の影響のモデル化は今後の課題である。

以上で述べた Hellmann & Tisserand (2006)及び Burch et al. (1993)の溶解速度式は 高アルカリ性条件や低温条件への適用性は検討されていないことから、種々の化学的条件に おける長石類や雲母類の溶解速度の Δ Gr 依存性を検討するための対処方法としては、 (2.4.4-10)式を目安として用いることが考えられる。図 2.2.4-7 には、上で述べた Hellmann & Tisserand (2006)及び Burch et al. (1993)の計算値に加えて、150℃、pH 9 の条件及び 80℃、pH 9 の条件に(2.4.4-10)式を適用した場合の計算値 (それぞれ青い破線、 赤い実線)を示した。150℃の条件については、(2.4.4-10)式と Hellmann & Tisserand (2006)の計算値とは同じ様なシグモイド曲線を描いている。しかし、80℃の条件については、 (2.4.4-10)式と Burch et al. (1993)の計算値とは明らかに異なっているため、2.4.5項に おいて、(2.4.4-10)式を曹長石等に適用することの妥当性を検討した。

アルカリ性条件におけるカオリナイトやイライトの溶解速度については、なお、酸性領域 におけるカオリナイトの溶解速度への Δ Gr の影響についての報告がある (Devidal e al., 1997; Yang & Steefel, 2008)。



図 2.4.4-7 曹長石の溶解速度の ∆Gr 依存性

```
(速度は速度定数で規格化している。凡例に記した p は(2.2.4-24) 式、s は(2.2.4-10) 式或いは
(2.2.4-25) 式であることを表す)
```

2.4.5 熱力学データベース/速度論的データセットの妥当性検討

(1) 熱力学データベースの妥当性検討

本事業で整備したTDB(JAEA-TDB_2014-β)を用いて、実験事例や天然事例を対象とした解 析を実施し、TDBの妥当性検討及び課題抽出を行った。

1) C-S-H ゲル

C-S-Hゲルは、セメント系材料の重要な構成要素であると同時に、緩衝材/周辺岩盤の変質 過程において生ずる可能性の高い代表的な二次固相である。このため、ニアフィールドの変 質挙動評価において、C-S-Hの溶解・生成挙動を信頼性高く予測することが重要である。また、 C-S-Hの溶解・生成はその場の間隙率変化とこれに伴う物質輸送特性変化に係るという点で、 C-S-Hのモル体積を適切に評価する必要がある。ここでは、本TDBに取り込んだC-S-Hゲルの水 和数及びモル体積と、2.4.3項で述べた水和したC₃Sペースト合成されたC-S-Hゲルのモル体積 /密度測定値との比較を行った。

2.1節におけるセメント水和物の化学モデルの検討で用いたC-S-Hゲルの熱力学データ(表 2.1.3-12)は、Atkinsonらの固溶体モデル(Atkinson et al., 1987)に従って求めたもの である。Atkinsonらの固溶体モデルでは、例えばC/S比が0.8333の場合の化学組成式は Ca_{0.8333}SiO_{2.8333}(H₂O)_{0.917}である。これに対して、2.4.3項で述べたLothenbachらの固溶体モデ ルではCa_{0.8333}SiO_{2.8333}(H₂O)_{1.333}、本TDBではCa_{0.8333}SiO_{2.8333}(H₂O)_{1.6}である。このような水和数 の相違はモル体積にも影響する。Lothenbachらのモデル及び本TDBでは、上記組成のC-S-Hゲ ルのモル体積としてそれぞれ58.70、64.58 cm³/molが与えられている。

本TDBに取り込まれたC-S-Hゲルの水和数、モル体積及び密度の値と、既往のC-S-Hゲル、ト バモライト及びジェナイトの水和数、モル体積及び密度の報告値を図2.4.5-1に示す。図 2.4.5-1より、合成C-S-Hゲルの水和数報告値はばらつきが大きく、またC₃Sペーストに含まれ るC-S-Hゲルの水和数報告値は合成C-S-Hゲルに比べて低いことがわかる。また、モル体積や 密度についても、合成C-S-Hゲルの報告値に比べてC₃Sペーストに含まれるC-S-Hゲルの報告値 は低い値である。このことは、C-S-Hゲルの水和数やモル体積/密度が、ゲルの生成条件や測 定条件等によって変化し得ることを示唆している。本TDBに取り込まれた水和数及びモル体積 /密度は、これら報告値の平均的な値であり、C-S-Hゲルのモル体積/密度を生成条件によって は過小評価あるいは過大評価する可能性がある。今後、セメント系材料に含まれるC-S-Hゲル や、緩衝材や岩石の化学的変質過程で生ずるC-S-Hゲルのモル体積等に関する知見が得られれ ば、それに基づき本TDBの妥当性を判断し、必要に応じて改良していく。



図 2.4.5-1 TDB に取り込まれた C-S-H ゲルの水和数、モル体積及び密度とそれぞれの測定値 との比較

(a)水和数[-]、(b)モル体積[cm³/mo1]、(c)密度[g/cm³];凡例の Model は JAEA-TDB_2014-βに取り込まれた値を示す。その他の凡例は測定値を表し、それぞれの参考文献は以下である。07A (Allen et al., 2007)、90B (Beaudoin et al., 1990)、07S (Sasaki and Saeki, 2007)、08G (Garbev et al., 2008a; Garbev et al., 2008b)、05B (Bonaccorsi et al., 2005)、04B (Bonaccorsi et al., 2004)、74F (Feldman and Ramachandran, 1974)、77D (Daimon et al., 1977)、81F (Fujii and Kondo, 1981)、86F (Francis Young and Hansen, 1986)、96C (Cong and Kirkpatrick, 1996)。

2) Ca0-A1203-Si05-H20 系鉱物

セメント系材料に由来する高 pH プルームは、緩衝材や母岩等との反応によって、時間や場 所と共に変化すると考えられる。初期の高い pH や Ca 濃度は低下し、初期の低い A1 や Si 濃 度は上昇すると考えられる。その結果、熱力学的に安定な CaO-A1₂0₃-Si0₂-H₂0 系の鉱物は、 セメント系鉱物→沸石類→粘土鉱物類と変遷すると考えられる(以上、Savage et al., 2007)。 ポルトランダイト平衡にある化学的条件における鉱物の安定領域図を図 2.4.5-2 に示す。図 の作成には地球化学計算コード GWB を用いた。JAEA-TDB_2014- β を適用した結果を図 2.4.5-2(a) に示す。また、比較のために THERMODDEM (v107) TDB (Blanc and Lassin, 2006; Piantone et al., 2006)を適用した結果を図 2.4.5-2(b) に示す。どちらの結果もほぼ同じ領 域で、同様なセメント・沸石類・粘土鉱物が見られた。これらの結果は上で述べた鉱物変遷 と調和的であり、どちらの TDB についても、CaO-A1₂0₃-Si0₂-H₂0 系鉱物の熱力学データの妥当 性を支持するものであると考える。しかし、沸石類の安定性には TDB による相違が見られる。 Ca 沸石の平衡定数は、化学組成の A1/Si 比に対してほぼ比例関係にあることがわかる。JAEA-TDB_2014- β に取り込まれた沸石類の平衡定数は、その化学組成に応じてポリマーモデルに従 って求めたものであり、必ずしも A1/Si 比に比例とはならない。THERMODDEM (v107)の沸石類 の熱力学データの導出方法については、関連する文献(例えば Blanc et al., 2010)に記載が ないか、文献そのもの(Blanc et al., 2009)が入手できないことから、その妥当性を検討す ることはできなかった。



図 2.4.5-2 GWB を用いた 25°Cにおける C-A-S-Hの安定相図 (a) JAEA-TDB_2014-β(b) THERMODDEM(v107)



図 2.4.5-3 THERMODDEM(v107)と JAEA-TDB_2014-β の沸石類の平衡定数

1 Dachiardite (JAEA TDB only); 2 Mordenite; 3 Clinoptilolite; 4 Phillipsite; 5 Chabazite; 6 Scolecite; and 7 Zeolite P (THERMODDEM(v107) TDB のみ); 丸印 (1,5,6)は図 2.4.5-2 の安定領域図に表れている沸石である

3) マカーリン天然事例における沸石類の形成

ヨルダンのマカーリンに天然セメントと母岩および地下水との反応事例がある (Alexander & Smellie, 1998)。この事例は、スメクタイトが出発物質ではないが、pHが12を超える高 アルカリ性水溶液とアルミノ珪酸塩鉱物(イライト、イライト・スメクタイト混合層鉱物、 カオリナイトなどを含む)との相互作用に関する数少ないナチュラルアナログである。天然 セメントと地下水によって作り出された高アルカリ性プルームの組成は、母岩や亀裂充填鉱 物との反応によって変化し、それらは二次鉱物の生成に直接影響する。マカーリンの事例で は、非常に複雑な二次鉱物の生成状況が観察されているが、Alexander & Smellie (1998) によれば、セメントゾーンの近く、あるいは、プルームに対する母岩の化学的緩衝能が劣化 したような場所では、主に C-S-H系の鉱物やゲルが生成し、母岩のアルミノ珪酸塩との反応 によって A1 濃度が上昇すると C-A-S-H 系の鉱物やゲルが生成している。母岩との反応によっ て pH が低下したプルームの先端には沸石様のゲルや沸石がみられる。Savage(1996)によれ ば、マカーリンの地下水組成は Ca イオンや SO₄²⁻イオンに富む高アルカリ性であるが、そこで 観察されたゼオライトが生成した環境はより Si 濃度が高く、低アルカリ性であったとみなさ れる。マカーリンで観察された沸石の種類としては、Caを含むモルデン沸石,ダキアルディ 沸石および菱沸石、Caを主要な陽イオン型とするワイラケ沸石、剥沸石、湯河原沸石および 濁沸石である。また、これらの多くは石英の溶解度に対して過飽和条件あるいは飽和条件に ある溶液中で生じることが知られている(Smellie, 1998)。ここでは、JAEA-TDB_2014- β

を用いて、本項(1)2)と同様にポルトランダイト平衡にある化学的条件における鉱物の安定領 域図を作成した。pHは12.5に固定し、A1濃度はCaモルデン沸石の飽和溶解度で決定される とした。Si濃度については、マカーリンの高pHの地下水(表2.4.5-1)と母岩との反応によ って変化することを想定し、アモルファスシリカ(SiO_{2(an}))あるいは石英の飽和溶解度で決 定される場合と、石英の飽和溶解度より未飽和な状態である場合を与えた。未飽和状態では、 飽和指数を-1あるいは-4.84とした。-4.84はマカーリンの地下水組成(表2.4.5-1)より求 めた値である。得られた7種類の安定領域図を図2.4.5-4に示す。各図(a)~(g)は、それぞ れSi濃度、あるいは/及び、反応系から除外した鉱物種が異なる。長石類については、全て の図において反応系から除外した。また、図にはマカーリンのサンプリングサイトM1~ 6(Milodowski et al., 1998a)で測定された地下水組成(表2.4.5-1)を合わせて記した。

図 2.4.5-4(a)~(c)は SiO_{2(an)}平衡条件における鉱物の安定領域図であり、マカーリンの地 下水組成に対して熱力学的に安定な鉱物は、順に、ダキャルディ沸石、モルデン沸石、Ca 斜 プチロル沸石であることを表している。本計算結果は、これらの沸石が石英の溶解度に対し て過飽和条件で生成し (Smellie, 1998)、またマカーリンで生成したという観察結果と一致 していた。ただし、石英の溶解度に対して過飽和条件で生成し、マカーリンでもみられた湯 河原沸石は安定領域図に現れず、観察結果とは異なっていた。図 2.4.5-4(d)~(e)は石英平 衡条件における安定領域図であり、マカーリンの地下水組成に対して濁沸石や剥沸石が安定 であることを表している。濁沸石や剥沸石は石英と平衡な地下水で生成する典型的な沸石で あり (Smellie, 1998)、マカーリンでも観察されている。マカーリンで観察され、石英の溶解 度に未飽和な条件で生ずる菱沸石 (Smellie, 1998)も、図 2.4.5-4(f)に安定な鉱物として表 されている。Si 濃度をさらに低く設定した図 2.4.5-4(g)では、沸石に替って C-A-S-H 系鉱物 (ここでは加藤石で代表させた)が安定な鉱物となっており、マカーリンでの観察結果と整 合的であった。

以上より、JAEA-TDB_2014-βを用いた鉱物の安定性についての計算結果は、観測結果とよ く一致しており、本 TDB を高アルカリ性溶液とアルミノ珪酸塩鉱物との反応系に適用するこ との妥当性を示すことができた。



図 2.4.5-4 異なる石英の飽和度条件における鉱物の安定領域図

(a)~(c) SiO_{2(am)}平衡条件、(d)~(e)石英平衡条件、(f)石英未飽和条件(飽和度指数=-1)、
 (g)石英未飽和条件(飽和度指数=-4.84)、青いプロットはM1~6の地下水組成を表す

	単位	M1	M2	M3	M4	M5	M6
рН	рН	12.74	12.42	12.66	7.84	12.92	7.22
Ca	ppm	674	427	804	78.2	1120	75.3
Mg	ppm	0.01	0.01	0.01	4.1	0.01	5.43
Na	ppm	47.2	51.2	46.6	43.2	136	12.4
К	ppm	9.88	14.6	19.8	12.1	526	3.6
С	ppm	37.5	22.5	29.5	129.5	37.5	217.1
S	ppm	305	273	289	85.5	1580	9.82
C1	ppm	52.4	67.9	72.3	67	46.6	20.9
Si	ppm	0.02	0.41	0.09	28.4	0.07	13.3
A1	ppm	0.14	0.18	0.15	0.03	0.14	0.02
SI Quartz	(-)	-5.59	-3.87	-4.84	1	-5.35	0.68
Ca ²⁺	activity	4.31E-03	3.72E-03	5.57E-03	1.22E-03	4.87E-03	1.30E-03
K^+	activity	1.97E-04	3.05E-04	3.96E-04	2.80E-04	9.63E-03	8.45E-05
Na ⁺	activity	1.60E-03	1.83E-03	1.59E-03	1.70E-03	4.28E-03	4.94E-04
$\log (K^{+2}/Ca^{2+})$	activity ratio	-5.05	-4.60	-4.55	-4.19	-1.72	-5.26
log (Na ⁺² /Ca ²⁺)	activity ratio	-3.23	-3.05	-3.34	-2.63	-2.42	-3.72

表 2.4.5-1 マカーリンにおける地下水測定値の概要(Milodowski et al., 1998a)

(飽和指数・活量・活量比は JAEA-TDB_2014-βと GWB を用いて算出した。)

(2) 鉱物の溶解・生成反応速度データセットの妥当性検討

本事業で整備したTDB(JAEA-TDB_2014-β)及び反応速度データセットを用いて、実験事例の解析を実施し、データセットの妥当性検討及び課題抽出を行った。解析の対象は、日本原子力研究開発機構で平成18年度及び平成19年度に実施した鉱物のバッチ式溶解実験とした。本実験結果はこれまで未公開であった。

1) 実験概要

鉱物のバッチ式溶解実験は、90℃、80℃、40℃の3条件で行われた。以下、90℃、80℃及び 40℃における実験をケース1、ケース2、及びケース3と称する。実験に用いた試料は、市販の 単体鉱物である石英、石英、曹長石、灰長石及び黒雲母、並びに2.2.4項で用いた花崗岩試料 である。ケース2では、灰長石の実験は実施されていなかった。単体鉱物は、花崗岩の主要な 構成鉱物として選ばれている。実験の方法はバッチ式反応実験であった。ケース1、並びにケ ース2及びケース3における実験条件と実験後の固相の観察結果をそれぞれ表2.4.5-2及び表 2.4.5-3にまとめた。

実験に用いられた花崗岩試料の組成は、モード分析により求められた。分析で求められた 主要鉱物組成を表2.4.5-4に示す。この他に、微量成分としてゆうれい石等が測定されていた。 ケース1では粉砕後の各鉱物試料についてBET法による比表面積測定が実施された。表2.4.5-5 に比表面積測定結果を記す。

試料	単体鉱物:石英、曹長石、灰長石、黒雲母
	実岩試料:花崗岩
試料調整方	250µm未満に粉砕、脱イオン水に分散後させ、上澄み液を破棄
法	石英のみ、フッ化水素酸による表面処理を追加
試験溶液	・Region1 相当の模擬セメント水
	0.05M NaOH+ 0.05M KOH + Ca(OH)₂飽和水溶液
液固比	10m1/g
試験温度	90°C
試験雰囲気	N2 ガス密閉
試験期間	44 日
液相分析の前処 理方法	孔径 0.45µmのメンブランフィルタでろ過
実験後固相*の処	ろ過後の固相をイオン交換水およびエタノールで洗浄
理方法	
XRD 分析	何れの実験においても、結晶性二次鉱物の生成は見られない

表 2.4.5-2 ケース1の実験条件

(*ケース1では、SEM 観察及び EDS 測定等は実施していない)

表2.4.5−3 ケース2及ひ3の実験:

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

鉱物	割合[wt%]
石英	19.09
曹長石	14.76*
灰長石	14.76*
カリ長石	23.51
金雲母	15.19

表 2.4.5-4 花崗岩の組成

*分析結果からは長石が29.52%と測定されており、ここでは曹長石と灰長石に等分して示した。

試料	比表面積 [m ² /g]
石英	0.40
曹長石	0.84
黒雲母	2.08
花崗岩	0.70

表 2.4.5-5 BET 比表面積測定結果

2) 解析条件

解析条件は表 2.4.5-2~表 2.4.5-4 に従った。ただし、TDB には黒雲母が与えられていない ため、解析では黒雲母を金雲母として扱った。表 2.4.5-4 に記載した主要鉱物以外は、解析 では反応に寄与しない鉱物として扱った。花崗岩の鉱物組成設定値を表 2.4.5-6 に示す。ま た、設定された各初期溶液組成を表 2.4.5-7 に示す。

鉱物	割合[wt%]
石英	19.09
曹長石	14.76
灰長石	14.76
カリ長石	23.51
金雲母	15.19
白雲母	5.35
その他	7.34

表 2.4.5-6 花崗岩の鉱物組成設定値

	ケース1 (90℃)	ケース 2 (80℃)	ケース 3 (40°C)	参考(定量下限	
				值)	
рН	11.302	12.093	13.049	_	
Na	0.05	0.199	0.199	4.35E-4	
К	0.05	0.305	0.305	2.56E-4	
Ca	0.00397	0.00025	0.00025	1.25E-4	
C1	_	0.0005	0.0005	_	
A1	_	_	_	3.71E-5	
Si	_	_	_	3.56E-5	
Mg	_	-	-	2.06E-6	

表 2.4.5-7 各ケースの初期溶液組成 (単位: [mol/kg])

二次鉱物には、高アルカリ性条件で熱力学的に安定な C-S-H ゲル(C/S=1.6-0.5)と方沸石 を設定した。各鉱物の溶解・生成反応速度には、2.4.4項で整備した速度データセットを用い た。C-S-H ゲルの溶解・生成反応は瞬時平衡を仮定した。また、石英には 2.4.4(2)で述べた ように、(2.4.4-4)式における Eaの値の上限を 100 kJ/mol とし、また 2.4.4(3)で述べたよ うに A1 の抑制効果を考慮することとして(2.4.4-23)式を与えた。さらに、長石類には化学 親和度の影響を考慮することとし、2.4.4(3)で述べたように(2.4.5-10)式のΔGrの非線形 関数を与えることとした。初生鉱物の比表面積については、ケース1では表 2.4.5-5 に示す 測定値を用いた。灰長石の比表面積は曹長石と同値とした。ケース2及び3では比表面積が 測定されていなかったため、これらの比表面積についてはケース1の比表面積を基に粒度の 差を考慮して算出した。比表面積設定値をまとめたのが表 2.4.5-8 である。二次鉱物の比表 面積には、CSH ゲルには 10 m²/g を、方沸石は 0.02 m²/g を仮想的に与えた。

熱力学データには 2. 4. 3 項で作成した JAEA-TDB_2014-βを用い、解析コードには平成 24 年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成解析コード(日本原子力研究開発機構、2013)

> 表 2.4.5-8 解析で用いられた鉱物の比表面積 (単位 $[m^2/g]$)

	ケース1	ケース2	ケース3
石英	0.4	0.222	0.222
曹長石	0.84	0.47	0.47
灰長石	0.84	-	-
金雲母	2.08	1.16	1.16
花崗岩	0.7	0.037	0.037

3)解析結果及び考察

を用いた。

ケース1(90℃)、ケース2(40℃)及びケース3(80℃)の解析結果を、それぞれ図 2.4.5-5~2.4.5-7に示す。

ケース1における90℃での石英の溶解実験(図2.4.5-5;最上段)では、反応開始後に速や かな溶液中のSi濃度の上昇とCa濃度の減少が見られ、その後数日のうちにSi濃度はほぼ定 常となり、Ca濃度は定量下限値以下となった。Ca濃度の定量下限値は1.25×10⁻⁴ mol/kgで あり、図中では定量下限値であったデータを1.25×10⁻⁴ mol/kgとして示してある。Na、K濃 度に顕著な変化はみられなかった。これに対して解析結果では、溶液組成の時間変化につい て実験結果と同様の傾向を再現できていた。しかし、Si濃度はほぼ1日で石英の飽和溶解度 に達しており、濃度の上昇率が実験でみられたよりも速かった。また、解析では、二次鉱物 として C/S 比の低い C-S-H ゲルが生成した。C-S-H ゲルの C/S 比は5日までは0.8、5日以降 は0.7 であった。90℃の実験では二次鉱物の生成は確認されていないが、80℃の実験では Si を主成分とする二次固相の生成がみられており、また、Si濃度の上昇に伴いCa濃度が低下し たことから、C-S-H ゲルが生成していた可能性がある。

ケース1における90℃での曹長石及び灰長石の溶解実験(図2.4.5-5;それぞれ上から2段 目及び3段目)では、時間とともに溶液中のSi濃度とA1濃度が上昇し、Ca濃度が低下した。 それらの時間変化は石英の反応系に比べて穏やかであった。曹長石と灰長石では、Si濃度と A1濃度の高低が逆転しており、これは化学組成の相違によるものと考えられる。解析結果で は、溶液組成変化についてどちらの鉱物の反応系に対してもSi、A1、Ca濃度の時間変化の傾 向を再現している。しかし、Ca濃度を高く、Si濃度を低く評価する傾向も見られた。また、 解析では、どちらの鉱物の反応系についても、二次鉱物としての方沸石の沈殿は生じず、C-S-H ゲルのみが生成した。生成した C-S-H ゲルの C/S 比は、曹長石では初期に1.5 であり、 時間と共に低下して10日後には1.1、44日後には1.0に変化した。また、灰長石の反応系に 生じた C-S-H ゲルの C/S 比は、曹長石の反応系よりも高めの値を示し、25日後以降は1.2 と なった。

ケース1における90℃での黒雲母の溶解実験(図2.4.5-5;上から4段目)では、Si 濃度 及びAl 濃度の10⁻³ mol/kg 程度までの上昇、並びにCa 濃度の低下が見られた。黒雲母に含 まれるMgについては定量下限値(2.06×10⁻⁶ mol/kg)以下であった。図中では定量下限値 であったデータを2.06×10⁻⁶ mol/kgとして示してある。解析では、初期の数時間で溶液は 黒雲母として与えた金雲母に対して飽和状態となり、それ以降は溶解しなかった。このとき のSi 濃度は10⁻⁷ mol/kg であり、実験結果とは異なっていた。

ケース1における90℃での花崗岩の溶解実験(図2.4.5-5;最下段)におけるSi、A1、Ca 濃度の時間変化は、曹長石の反応系とほぼ同じであった。解析では、実験結果よりもSi 濃度 が速く上昇し、数日程度で石英に対してほぼ飽和状態となった。また、A1 濃度につついては、 上昇率が実験結果より遅しものの、44日後には同等の値となった。Ca 濃度が速やかに定量下 限値となり、Mg は全期間で定量下限値であったことは実験結果と整合的であった。

ケース2では、ケース1よりも長期の実験を実施している。ケース2における80℃での石 英、曹長石、黒雲母及び花崗岩の溶解実験(図 2.4.5-6)で見られた溶液組成の時間変化は、 44 日までのケース1での実験結果とほぼ同じであった。44 日以降については、60 日頃から 曹長石の A1 濃度が 10⁻³ から 10⁻⁴ mol/kg に低下した。また、黒雲母に含まれる Mg について、 黒雲母と花崗岩の溶解実験で、最初のサンプリングである反応開始3日後に 10⁻⁵ mol/kg と測 定されたが、それ以降は定量下限値(2.06×10⁻⁶ mol/kg)以下であった。これに対して解析 結果では、石英、曹長石及び花崗岩の反応系についてはケース1と同様に、石英の反応系に おける Si 濃度の上昇率を実験より速く見積もる傾向や、曹長石の反応系における Si 濃度を 過小評価する傾向がある等の実験結果との相違がみられるものの、おおむね良く再現できて いた。特に、花崗岩の実験結果に対する再現性はケース1よりも高かった。ただし、80℃の 曹長石の反応系では、60 日頃からの A1 濃度の低下については、解析上は A1 を含む二次鉱物 が生成しなかったため、再現できなかった。黒雲母の反応系についてはケース1と同様に、 代替として与えた金雲母の溶解が殆ど進行せず、実験結果と異なっていた。

ケース3における40℃での石英の溶解実験でみられたSi、Ca 濃度(図2.4.5-7;最上段) 及び花崗岩の溶解実験(図2.4.5-7;最下段)で見られたSi、A1、Ca、Mg 濃度の時間変化は、 ケース2と比べて上昇、低下の傾向は同じであるが、大分穏やかであった。曹長石の溶解実 験(図2.4.5-7;上から2段目)で見られたSi 濃度の上昇及びCa 濃度の低下についてもケ ース2と同じ傾向にあり、それより穏やかであった。一方、曹長石の溶解実験におけるA1 濃 度については10⁻⁴ mol/kgの範囲内で少しずつ上昇し、ケース2で見られた60日頃からの 10⁻³から10⁻⁴ mol/kgへの低下は、85日の実験期間内では見られなかった。黒雲母の溶解実 験結果は、ケース1及び2とほぼ同じであった。これに対して解析では、石英の反応系では、 ケース1やケース2と同様に、Si 濃度の上昇率とこCa 濃度の低下率を実験より速く見積もる 傾向が見られた。曹長石及び花崗岩の反応系における溶液組成変化についてはよく再現でき ていた。黒雲母の反応系についてはケース1、2と同様に、代替として与えた金雲母の溶解が 殆ど進行せず、実験結果と異なっていた。

以上より、解析に用いた石英の溶解速度は、40℃~90℃の条件における石英の溶解挙動を 実験結果に比べて過大評価することがわかった。本解析では、2.4.4(2)で述べたように、高 アルカリ性条件では、溶解速度のpH 依存性が穏やかになる可能性があったため、(2.4.4-4) 式における Ea の値の上限を 100 kJ/mol とし、高アルカリ性条件で過度に大きい溶解速度と ならないように配慮した。しかし、それにも係らず、実験結果を過大評価していた。この要 因については判らなかった。溶解速度に及ぼす影響因子としては、試料に混在する微量の可 溶性成分、微粒子あるいは結晶学的に溶解しやすい面の急速な溶解や、イオン強度等が考 えられる。本実験における鉱物試料の電子顕微鏡観察結果から、粉砕・前処理後の試料には、 メッシュサイズに近い粒子の他に、微粒子が多数存在していたため、これらが溶解挙動に影 響した可能性はあるが、その場合は見掛け上溶解が速くなることとなる。言い換えると、解 析に用いた溶解速度は、実験系における微粒子の存在を考慮すると、溶解挙動をより過大評 価したということになる。また、2.4.4(2)で述べたように、イオン強度が高いと溶解速度が 上昇する可能性がある。この影響を考慮すると、やはり解析に用いた溶解速度は溶解挙動を 過大評価するということが確からしくなる。

解析に用いた曹長石の溶解速度は、80℃~90℃の条件における曹長石及び灰長石の溶解挙 動を、実験結果に比べて過小評価するが、40℃の条件における曹長石の溶解挙動を再現する 事が出来ている。解析では、長石類には化学親和度の影響を考慮することとし、2.4.4(3)で 述べたようにモンモリロナイトの溶解速度への化学親和度の影響を表す(2.4.5-10)式のΔ Gr の非線形関数を目安として用いた。図 2.4.4-6 に示したように、白雲母の溶解速度へ及ぼ す化学親和度の影響は、150℃や80℃の条件ではモンモリロナイトに比べて小さいと考えられ る。このため、(2.4.5-10)式のΔGr の非線形関数を用いた本解析結果が、80℃~90℃での 曹長石及び灰長石の溶解挙動を過小評価した可能性がある。一方、40℃での実験結果の再現 性が良いことから、当該関数が低温条件では適用できる可能性がある。今後、化学親和度の 影響についての知見拡充が必要である。

黒雲母については、実験では有意な溶解が見られているのに、解析では代替として用いた 金雲母のわずかな溶解で速やかに飽和状態となり、殆ど溶解しなかったことから、溶解度が 実験結果に比べて低いということが考えられる。また、黒雲母に含まれる金雲母以外の端成 分が実験結果に影響している可能性がある。しかし、実験結果の溶液組成は、時間変化が殆 どなく、また温度による影響も見られていないことから、黒雲母の速度論的溶解挙動ではな く、試料に混在する微量の可溶性成分、微粒子あるいは結晶学的に溶解しやすい面の急速 な溶解の影響が支配的であった可能性が高い。

花崗岩については、解析では上で述べた種々の単一鉱物の混合系として表現した。解 析では、Si 濃度の上昇率は最も速い石英の溶解によって決定されると考えられる。また、 花崗岩の反応系では溶液中へのA1の供給があるため、石英の溶解速度に与えたA1の抑 制効果が機能することとなる。90℃でSi 濃度を実験結果より過大評価する傾向は抑制さ れていないものの、80℃と40℃ではSi 濃度の上昇率のみならず全ての元素濃度について はよく再現できたことから、2.4.5(4)及び2.4.5(4)で検討された鉱物の溶解速度、石英 の溶解挙動に対するA1抑制効果、及び長石類の溶解挙動に対する化学親和度の影響、C-S-H ゲルの生成に瞬時平衡を仮定することについてのモデル化はおおむね妥当であると考 える。課題としては、石英の溶解速度の信頼性向上、スメクタイト以外の鉱物の溶解速度 に及ぼす促進・抑制因子及び化学親和度の定式化、鉱物の生成速度についての知見拡充が 挙げられる。


図 2.4.5-5 ケース1の溶液組成と鉱物組成

(左列;溶液組成、右列;鉱物組成、上から;石英、曹長石、灰長石、黒雲母、花崗岩)



図 2.4.5-6 ケース 2 の溶液組成と鉱物組成

(左列;溶液組成、右列;鉱物組成、上から;石英、曹長石、黒雲母、花崗岩)





(左列;溶液組成、右列;鉱物組成、上から;石英、曹長石、黒雲母、花崗岩)

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

2.5.1 目的

セメントが放射性核種の移行挙動に与える影響因子として、高濃度の水酸化カルシウム が存在することによる高 pH 条件、高カルシウム濃度、あるいは高 pH 条件での鉱物の溶 解による高シリコン濃度が考えられる。これらの影響因子は、元素によっては放射性核種 の溶解度及び溶存化学種の変化をもたらす可能性があり、セメントによる影響を考慮しな い場合に比べて安全評価上の影響が大きくなる可能性が生じる。平成25年度は、既往の文 献を基に、安全評価上の重要元素の溶解度や収着分配係数に及ぼすセメント影響の調査状 況を把握するとともに、調査結果から抽出された課題の一部について実験データの取得を 行うことを目的としている。

2.5.2 既往文献の調査に基づく課題設定

(1) 第2次 TRU レポートにおける核種移行パラメータ設定値のレビュー

セメント系材料は、地下水との接触によりその可溶性成分が溶脱し、水和物組成が変化 するとともに地下水の組成やpHを変化させる。第2次TRUレポート(TRU-2)では、図2.5.2-1 に示したセメントペースト硬化体の浸出試験結果(三原ら、1997)や、Bradbury and Sarott

(1995)による収着分配係数データセット整備の考え方に基づき、地下水の pH 変化を Regions I~IVの4つの領域に分割し、各領域における核種移行パラメータを設定した(三 原、2006)。



1kgの水和セメントに対する浸出液量(dm³)

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

三原(2006)は、地層処分第2次取りまとめ(H12)(核燃料サイクル開発機構、1999) のモデル地下水である、降水系還元性高pH型(FRHP)及び海水系還元性高pH型(SRHP) の地下水について、熱力学計算により各領域の地下水組成を導出した上で、溶解度、圧縮 ベントナイト等に対する実効拡散係数、及び、圧縮ベントナイトやセメントモルタル、地 質媒体に対する収着分配係数を設定している。三原(2006)において、溶解度については、 核燃料サイクル開発機構熱力学データベース(JNC-TDB)(Yui et al., 1999)を用いた熱 力学計算結果を中心に設定されているものの、JNC-TDBで整備されていない元素について は実験値や化学的類似性を基に設定されている。また、収着分配係数については、緩衝材 (圧縮ベントナイト)や地質媒体に対する値をH12の設定値から、セメントモルタルに対 する値を実測値から設定している。

本調査では、三原(2006)の設定値についてレビューを実施し、懸念事項を抽出した。 高 pH 条件(Regions I~III)における溶解度設定値の懸念事項を表 2.5.2-1に示す。設定 値が概ね妥当であると思われる元素が多い一方で、特に Regions I および II といった高 pH 条件において溶解度制限固相や溶存化学種が変化する場合に対応していない設定値も 見受けられる。溶解度の場合は過大評価が安全評価上保守側となるので、安全評価に影響 を及ぼさなければ過大評価を是正する必要はない。逆に、過小評価は安全評価上問題とな り得るので、対処が必要である。表 2.5.2-1に示した溶解度設定値に対する懸念事項の中 で、過小評価のおそれがあるのは、Sm, Ac, Am および Cm において M(OH)₃(aq)(M: Sm, Ac, Am, Cm)の寄与が考慮されていないことと、Zr, Sm およびアクチニド(III/IV)における Ca-M(III/IV)-OH(M: Zr, Sm, Ac, Th, U, Np, Pu, Am, Cm)錯体の寄与が考慮されていな いことである。このうち、 $M(OH)_3(aq)$ の寄与については、熱力学計算で考慮すればよいだ けなため容易に解決可能である。その一方で、Ca-M(III/IV)-OH 錯体の寄与については、 単一の研究グループによる報告であること、pH \geq 12における実験値が報告されていないこ とから、セメント影響の有無を詳細に確認する必要があると考えられる。

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

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

元素 (雰囲気)	懸念事項	対処方法案
Sm, Ac, Am および Cm	高 pH 条件では M(OH) ₃ (aq) (M: Sm, Ac, Am, Cm) の 寄 与 が 高 く な る と 思 わ れ る が 、 設 定 値 に は M(OH) ₃ (aq) の寄与が含まれていないように見える。 これは、JNC-TDB における M(OH) ₃ (aq) の熱力学デー タが上限値であるためと考えられるが、安全評価上 は過小評価と考えられる。	M(OH) ₃ (aq) (M: Sm, Ac, Am, Cm) の 寄与を含めて熱力学計算を実施す る。
Zr, Sm および アクチニド (III/IV)	近年、Zr やアクチニド (III/IV) に Ca ²⁺ と水酸化物 イオン (OH ⁻) の両方が配位する錯体種 (たとえば Ca[Zr (OH) ₆] ²⁺) の寄与が報告されている (Altmaier et al., 2008; Rabung et al., 2008; Neck et al., 2009; Fellhauer et al., 2010) が、JNC-TDB (Yui et al., 1999) で熱力学データが選定されていないた め、このような錯体種の寄与が含まれていない。 Ca-M(III/IV)-OH 錯体は高 pH 側で顕著な寄与を示す ことから、溶解度設定値が過小評価となっているお それがある。特に、実測値が報告されていない pH ≥ 12 での実測データによる確認が必要と考えられる。	Regions I および II に相当する pH ≥ 12 での溶解度データを取得する。ま た、Zr とアクチニド (IV) の間の錯 体種の系統性について調査する。
Pd	設定値が「可溶性」となっている。溶解度制限固相 を Pd0(cr)としたときに熱力学計算が収束しなかっ たためとのことであるが、実測値(Wood, 1991; Oda et al., 1996)と一致しておらず、過大評価の可能 性がある。	JAEA-TDB (Kitamura et al., 2012) で選定されている Pd(OH) ₂ (s)を溶解 度制限固相として熱力学計算を実施 する。
Sn	Rai et al. (2011) によれば、pH > 11.7 において 溶解度が一定となることが報告されている。しかし ながら、三原 (2006) の熱力学計算では高 pH (> 11.7) 条件でも溶解度制限固相を SnO ₂ (am)、溶存化学種を Sn (OH) ₆ ²⁻ としており、pH の増大とともに溶解度も増 大していく。したがって、過大評価となっている可 能性がある。	Rai et al. (2011)に基づき、pH > 11.7 では溶解度制限固相を Na ₂ Sn (OH) ₆ (s) に、溶存化学種を Na ₂ Sn (OH) ₆ (aq)に 設定する。ただし、JAEA-TDB (Kitamura et al., 2012)ではこの 溶解度制限固相および溶存化学種を 取り扱うことができないため、実測 値を基に設定する。
Nb	JNC-TDB では溶存化学種が Nb (OH) ₅ (aq) と Nb (OH) ₆ ⁻ し か設定されていないうえ、溶解度実測値が pH \leq 11 でしか報告されていない。一方、Andra が採用して いる"Thermochimie" (Duro et al., 2012) では、 Nb (OH) _n ⁽⁵⁻ⁿ⁾⁺ (n: 3, 4, 7) が選定されている。した がって、設定値が過小評価となっているおそれがあ る。その一方で、セメント環境では CaNb ₄ O ₁₁ ·8H ₂ O (hochelagaite) が溶解度を制限し、JAEA-TDB や "Thermochimie" による熱力学計算値が過大評価と なる可能性も指摘されている (Talerico et al., 2004)。	詳細なデータ取得を実施する。
U (酸化)	Yamamura et al. (1998) によれば、高 pH 条件 (pH \geq 12) では U(VI)の溶解度制限固相が Na ₂ U ₂ O ₇ · xH ₂ O(s) になると報告されている。しかしながら、三原(2006) の熱力学計算では高 pH 条件でも UO ₃ · 2H ₂ O(cr)の溶解 度制限固相を設定しているもようで、過大評価となっている可能性がある。	Yamamura et al. (1998) に基づき、 高 pH条件では Na ₂ U ₂ O ₇ · xH ₂ O(s)を溶解 度制限固相に設定して溶解度計算を 行う。

元素 (雰囲気)	懸念事項	対処方法案
Cs, Sr	CsよりSrのK _d が高く設定されている条件あり。 経験的には考えにくい。Sr の過大評価か Cs の 過小評価のおそれがある。	実測値に基づくだけでなく、収着の系統性 についても検討を行う。
Мо	Mo の $K_d \varepsilon$ Se と同じものに設定している。Se が SeO ₄ ²⁻ (or SeO ₃ ²⁻) ならまだ理解できるが、還元 条件では HSe ⁻ と思われ、MoO ₄ ²⁻ の $K_d \varepsilon$ 過大評価 しているおそれがある。	Moの収着データの取得を検討する。
Nb	三原(2006)でセメントモルタルに対する K _d が 報告されているものの、値のばらつきが大きく 信頼性が低い。	データ取得を実施したいものの、困難が予 想される。
Pa	Th の K _d と同じ値を設定しているが、根拠が弱い。	データ取得を実施したいものの、困難が予 想される。

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

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

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



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

(2) 既往の文献値を用いた予備的な熱力学計算と課題設定の具体化

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

$$M^{3+} + m \operatorname{Ca}^{2+} + n \operatorname{H}_2O(1) \rightleftharpoons \operatorname{Ca}_m[\operatorname{M}(\operatorname{OH})_n]^{(3+2m-n)+} + n \operatorname{H}^+$$
(2. 5. 2-1)
$$M^{4+} + n \operatorname{OH}^- + m \operatorname{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \operatorname{Ca}_m[\operatorname{M}(\operatorname{OH})_n]^{(4+2m-n)+}$$
(2. 5. 2-2)

これらの平衡定数を JAEA-TDB (Kitamura et al., 2012) に追加 (一部はすでに選定済) して熱力学計算を実施した。計算ツールには、米国地質調査所 (USGS) が公開している汎 用地球化学計算コード PHREEQC (Ver. 3) を使用した。水溶液は、FRHP 地下水についてセ メント影響を考慮し、Regions I~IV の組成を PHREEQC で導出した組成のものとした。ア クチニド (III) についてはアメリシウムのみ計算を行い、その平衡定数は表 2.5.2-3 に示 したネオジムおよびキュリウムと同じであると仮定した。溶解度制限固相は、暫定的にア メリシウムに対しては AmCO₃OH (am) (am は非晶質であることを示す)を、4 価金属イオン に対しては MO₂ (am) (M: Zr, Th, U, Np, Pu) を設定した。

元素	錯体種	log K°	文献
M(III)	$Ca[M(OH)_3]^{2+}$	-26.3 ± 0.5	Rabung et al. (2008) (Cm)
(Nd, Cm)	$\operatorname{Ca}_{2}[\operatorname{M}(\operatorname{OH})_{4}]^{3+}$	-37.2 ± 0.6	Neck et al. (2009) (Nd)
	$Ca_{3}[M(OH)_{6}]^{3+}$	-60.7 ± 0.5	
Zr(IV)	$Ca[Zr(0H)_6](aq)$	59.4 \pm 0.3 *	Altmaier et al. (2008)
	$Ca_{2}[Zr(0H)_{6}]^{2+}$	61.4 ± 0.3	
	$Ca_{3}[Zr(0H)_{6}]^{4+}$	60.8 ± 0.3	
M(IV)	$Ca_{4}[Th(0H)_{8}]^{4+}$	48.5 ± 1.0	Fellhauer et al. (2010)
(Th, U, Np, Pu)	$Ca_{4}[U(OH)_{8}]^{4+}$	52.5 \pm 1.0 *	
	$Ca_{4}[Np(0H)_{8}]^{4+}$	55.1 \pm 0.6	
	$Ca_{4}[Pu(0H)_{8}]^{4+}$	55.0 ± 0.4	

表 2.5.2-3 Ca-M(III/IV)-OH 錯体の平衡定数の報告値

*文献にて推定値として報告されている。

結果の例として、FRHP 地下水 (Region II; pH = 12.5, [Ca²⁺] = 1.9×10⁻² mol/kg) に おけるジルコニウム、トリウムおよびアメリシウムの溶解度および溶存化学種の寄与を表 2.5.2-4 に示す。トリウムとアメリシウムについては、Ca-M(III/IV)-OH 錯体の寄与が全濃 度に対して 1%未満であることから、その影響が顕著ではないことがわかる。その一方で、 ジルコニウムについては、高 pH 条件で Ca-Zr (IV)-OH 錯体の寄与が全濃度に対して 10 %以 上になっていることから、その影響が無視できないことがわかる。さらに、表 2.5.2-4 に 示した溶存化学種のうち、Zr₄(OH)₁₆(aq)および Zr (OH)₄(aq) については、溶解度の実測値 (Sasaki et al., 2006) と一致しないことから、その信頼性が疑われている。したがって、 Ca-Zr (IV)-OH 錯体が支配溶存化学種となる可能性がある。

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

Zr		Th		Am	
Zr (total)	1.34×10 ⁻⁴	Th (total)	7.91×10 ⁻⁹	Am (total)	5.32 $\times 10^{-10}$
Zr ₄ (OH) ₁₆ (aq)	2.66×10 ⁻⁵	Th(OH) ₄ (aq)	7.90×10^{-9}	Am(OH) ₃ (aq)	4.95×10 ⁻¹⁰
$Ca_{2}[Zr(0H)_{6}]^{2+}$	1.40×10^{-5}	$Ca_{4}[Th(OH)_{8}]^{4+}$	3.06 $\times 10^{-12}$	Am (OH) $_2^+$	2.51×10 ⁻¹¹
Ca[Zr(0H) ₆](aq)	9.19×10 ⁻⁶	$ThCO_{3}(OH)_{4}^{2+}$	5.65 $\times 10^{-13}$	Ca[Am(OH) ₃] ²⁺	6.11×10 ⁻¹²
$\operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_4(\operatorname{aq})$	3.67×10 ⁻⁶	Th(OH) ₃ (H_3SiO_4) ₃ ²⁻	1.85×10^{-17}	Ca ₂ [Am(OH) ₄] ³⁺	4.43×10 ⁻¹²
Ca ₃ [Zr(OH) ₆] ⁴⁺	2.70×10 ⁻⁷			Ca ₃ [Am(OH) ₆] ³⁺	9.05×10 ⁻¹³
Zr(OH) ₆ ²⁻	1.21×10^{-7}				

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

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

2.5.3 高アルカリ水溶液中カルシウム共存下における4価金属イオンの溶解度測定 (1) はじめに

前項で述べたとおり、核種移行パラメータ設定に及ぼすセメント影響の最重要課題は、 高アルカリ水溶液中における4価金属イオンの溶解度に及ぼすカルシウムの影響と考えら れる。対象とする4価金属イオンとしてはジルコニウムおよびアクチニド(IV)が有力で あるが、今年度は放射性同位元素を用いる必要のないジルコニウムについて実験データの 取得を行うこととした。

表 2.5.2-1 に示したとおり、ジルコニウムの溶解度に及ぼすカルシウムの影響について は Altmaier et al. (2008) が報告しており、熱力学データも導出している。Altmaier ら は、Zr0₂· xH₂O(s) (s は固相(結晶質か非晶質かが区別できない)であることを示す)を出 発物質とした不飽和溶解度実験を行っており、pH_m(H⁺の重量モル濃度の負の対数)を 2~ 12 に、カルシウム濃度を 0.10~2.11 mol/kg に変化させて溶解度データを取得している。 特に pH_m≧9 において、ジルコニウムの溶解度がカルシウム濃度の増大とともに高くなる傾 向が示されている。この際、カルシウム濃度が 0.2 mol/kg 以下では Ca₂[Zr(OH)₆]²⁺が、0.2 mol/kg 以上では Ca₃[Zr(OH)₆]⁴⁺が支配溶存化学種であると報告されている。しかしながら、 pH_m = 12 でカルシウム濃度が飽和に達し水酸化カルシウムの沈殿が生成するため、pH_m を 12 以上に設定することはできなかったとのことである。本調査での対象 pH は 13.2 (Region I)、12.5 (Region II) および 11.4 (SRHP では 11.6) (Region III) における溶解度設定 値が重要な意味を持つ。したがって、これらの pH 領域を包含するよう実験条件を設定し、 この pH 領域でジルコニウム溶解度のカルシウム濃度依存性などの実験データを取得する こととした。

(2) 実験

溶解度実験は、塩化ジルコニウム (ZrCl₄(cr)) (cr は結晶質固相であることを示す) お よび塩化カルシウム (CaCl₂(cr))を二段蒸留水に溶解させた母液を出発物質としたバッチ 式の過飽和法で実施した。試料中の目標 pH は 8.5 および 11.4~13.5、初期カルシウム濃 度は 0~10⁻³ M (mo1/dm³)、初期ジルコニウム濃度は 10⁻³ M (一部ブランク試料として 0 M) とした。塩濃度は特に調整せず、pH およびカルシウム濃度調整に使用した塩の添加量を塩 濃度導出で考慮した。試料は適宜手で振とうを行い、7,11,15 および 21 週間経過後に水 溶液の pH 測定と溶存カルシウムおよびジルコニウム濃度の定量を行った。溶存濃度の定量 前の固液分離には、孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターおよび分面分子量 10⁴ (10 kDa) の限外ろ過フィルターの 2 種類を用い、コロイド生成の有無を確認した。溶存カルシウム およびジルコニウム濃度の定量には、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS;パーキン エルマージャパン製 ELAN DRC2)を使用した。試料への炭酸ガス等の混入を防ぐため、ICP-MS 測定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。また、既往の 文献値 (Altmaier et al., 2008)の再現性確認を目的として、初期カルシウム濃度を 0.2 M とした試料についても、実験開始から 5 週間経過後の pH 測定および溶存カルシウムおよ びジルコニウム濃度の定量を実施した。実験試料の例を図 2.5.3-1 に示す。

実験後の沈殿物の分析について、上澄み液を除去し沈殿を乾燥させたのち、熱分析装置 (DTG-60,島津製作所社製)により熱重量分析および示差熱分析を行った。比較のため、 水酸化カルシウム(Ca(OH)₂(s))および水酸化ジルコニウム(Zr(OH)₄(s))についても同 様の分析を行った。

2 - 241





(a) $[Ca]_{ini} = 1 \text{ mM}$

(b) $[Ca]_{ini} = 200 \text{ mM}$

図 2.5.3-1 ジルコニウムの溶解度実験試料の例

(3) 結果と考察

1) 溶存カルシウム濃度

21 週間後におけるカルシウム溶解度の pH 依存性を図 2.5.3-2 に示す。カルシウム溶解 度の値は概ね 11 週後から安定したことから、カルシウムの溶解平衡反応が定常状態に到達 したものと考えられる。カルシウム初期濃度が高い場合([Ca]_{ini} > 0.3 mM)、pH 11~12 では、カルシウムはほぼ全溶解している一方、pH 12 以上においては急激に低下しており、 pH 12 以上の領域では水酸化カルシウム沈殿の生成が起こっていることを示唆している。 また、カルシウム溶解度について、10 kDa フィルターでろ過後の値と 0.45 µm のフィル ターでろ過後の値を比較すると、ほぼ同じであった。

高 pH条件下では、カルシウムイオン(Ca²⁺)は、加水分解種(CaOH⁺)および水酸化カル シウム沈殿固相(Ca(OH)₂(s))を形成することが知られている。Altmaier et al. (2008)の 研究によれば、 0.1 M以上の塩化カルシウム溶液に水酸化カルシウム沈殿を飽和させた場 合、pH は 12 以上に上がらないことが報告されている。水酸化カルシウム沈殿が存在する 場合において、溶存カルシウム濃度を一定に保つと、水酸化物イオン濃度は溶解度積の値 により制限されるためである。本研究では、pH 12 以上の高アルカリ性条件を実現するた め、過飽和法により試料溶液を調製し、水酸化ナトリウム溶液を試料溶液に滴下すること により pH を調整した溶解度試験を行った。このとき、pH 12 以上では、水酸化カルシウム の沈殿が生成し、pH の上昇に伴い溶存カルシウム濃度は低下すると考えられる。本節では、 カルシウム溶解度の熱力学計算を行い、溶解度の実験値と比較した。



図 2.5.3-2 21 週間後の Ca 溶解度の pH 依存性(左:10 kDa ろ過 右:0.45 µm ろ過)

水酸化カルシウムの溶解反応、カルシウムイオンの加水分解反応およびそれぞれの熱力 学データ(イオン強度 *I* = 0)(Smith, 1988)は下記のように表される。

$$Ca^{2+} + 2 OH^{-} \rightleftharpoons Ca(OH)_{2}(s), \log K^{\circ}_{sp} = -5.29$$

$$(2. 5. 3-1)$$

$$Ca^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons CaOH^{+}, \log \beta^{\circ}_{2,1,1} = 1.30$$

$$(2. 5. 3-2)$$

ここで、溶存ジルコニウム濃度に対して、カルシウム濃度が十分大きければ、カルシウムの溶解度([Ca]_{tot})は以下のような式で表される。

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

イオン強度 Iを 0.1 とし、初期カルシウム濃度([Ca]_{ini})を 1 mM とした場合におけるカル シウム溶解度の熱力学計算の結果を図 2.5.3-3(左)に示す。高 pH 領域では、カルシウム 溶解度の実験値はジルコニウムの添加の有無に関わらず、熱力学計算により予測される溶 解度曲線(カルシウム全量濃度である 10⁻³ M)より 0.5 桁程度低いことがわかった。また、 カルシウム初期濃度が低い場合(([Ca]_{ini} < 0.1 mM)は、カルシウム溶解度の実験値は、 中性 pH 付近(pH 8)から pH の増加とともに低下しており、熱力学計算による値より 1 桁 以上低くなった。そこで、比較として、試料溶液調製および静置期間において大気中の二 酸化炭素が誤って混入し、試料溶液と大気圧平衡のもと炭酸カルシウム(CaCO₃(s))沈殿 を形成したと仮定した場合について計算したところ、炭酸カルシウムの沈殿生成により pH 9付近からカルシウム溶解度が大きく低下した(図 2.5.3-3 右)。実測値が両者の中間にあることから、微量の二酸化炭素が系内に混入し、カルシウムの溶解度に影響を及ぼした可能性が考えられる。



図 2.5.3-3 Ca 溶解度の熱力学計算結果 ([Ca]_{ini} = 1 mM, / = 0.1, 21 週間後, 10 kDa ろ過) (左:炭酸ガス分圧ゼロ、右:炭酸ガス分圧が大気平衡圧であると仮定)

また、実験では、初期濃度が 1 mM のジルコニウムが共存しており、これらは水酸化ジ ルコニウムとして沈殿すると考えられる。アルカリ性 pH 領域においてジルコニウム水酸化 物沈殿の表面が負に帯電していれば、2 価の正イオンであるカルシウムを引きつけること ができると考えられ、カルシウムがジルコニウム水酸化物と共沈した可能性も考えられる。

2) 溶存ジルコニウム濃度

初期カルシウム濃度($[Ca]_{ini}$) 0.2Mにおける 5 週後のジルコニウム溶解度を図 2.5.3-4 に示す。比較のため、Altmaier et al. (2008)による 0.2 M CaCl₂溶液中でのジルコニウ ム溶解度を併せて示す。pH 7 および 11 では、10 kDa ろ過後および 0.45 μ m ろ過後の溶解 度はほぼ同じであり、また、10 kDa ろ過後の既報値とも良く一致した。一方、pH 12 では、 10 kDa ろ過後の溶解度が 0.45 μ m ろ過後の値および既報値より 1 桁程度低い値となった。 Altmaier et al. (2008)の実験では、あらかじめ水酸化カルシウム固相を除去した CaCl₂ 溶液を用いたのに対して、本実験では、過飽和法による溶液調製のため、試料溶液は水酸 化カルシウム固相を含んでいる。高アルカリ性(pH 12 以上)水溶液では、pH の増加とと もにジルコニウム溶解度は低下しており、水酸化カルシウムの沈殿生成により液相中のカ ルシウムが消費されることで Ca²⁺濃度や Ca-Zr-OH 錯体の濃度が低下し、見かけの溶解度も低下したと推察される。



図 2.5.3-4 Ca共存下([Ca]_{ini} = 0.2 M)における Zr 溶解度

カルシウム濃度 1 mM 以下での 21 週後におけるジルコニウム溶解度の pH 依存性を図 2.5.3-5 に示す。pH < 12.5 の領域では、ジルコニウム溶解度は pH に対して検出限界に近 い 10⁻⁹~10⁻⁸ M の値でほぼ一定となった。高アルカリ領域 (pH 12.5 以上) では、pH の増 加とともにジルコニウム溶解度は増加し、pH 13.1 でおよそ 10⁻⁶ M となった(10 kDa ろ過)。 また、別途検討した結果、pH 12.5 以上の溶解度は、7 週間後では 0.45 µm ろ過後の値が 10 kDa ろ過後の値より 1 桁程度高くなったものの、11 週間後以降は両者の値はともに低下 し、さらに、両者の値の違いは小さくなる傾向にあることがわかった。カルシウム溶解度 のフィルター孔径依存性の結果から、11 週間後以降は試料溶液中に存在する水酸化カルシ ウムコロイドの量は低下したと考えられたことから、溶解度試験の初期では水酸化カルシ ウムのコロイドが生成し、ジルコニウムの溶存種が収着する等、ジルコニウムの見かけの 溶解度に影響を及ぼした可能性が考えられる。



図 2.5.3-5 21 週間後の Zr 溶解度の pH 依存性(左:10 kDa ろ過 右:0.45 µm ろ過)

カルシウム溶解度の測定結果を基に、試料溶液中の溶存カルシウム濃度([Ca])を求め、 ジルコニウム溶解度の溶存カルシウム濃度依存性を表したものを図 2.5.3-6 に示す。図に 示すように、pH 12.7 および 13.0 において、ジルコニウム溶解度は溶存カルシウム濃度に 対してほぼ一定であり、Ca-Zr(IV)-OH 錯体または固相の形成による影響は確認できなかっ た。



図 2.5.3-6 Zr 溶解度の Ca 濃度依存性(15 週間後)

3) カルシウム共存下でのジルコニウム固相分析

水酸化カルシウム(Ca(OH)₂(s))および水酸化ジルコニウム(Zr(OH)₄(s))の試薬の熱 重量および示差熱分析(TG/DTA)の結果を、それぞれ図 2.5.3-7および図 2.5.3-8 に示す。 水酸化カルシウムの場合、440℃付近において急激な重量減少および吸熱反応のピークが見 られ、Ca(OH)₂(s)が脱水反応により酸化物(CaO(s))に変化したものと考えられた。一方、 水酸化ジルコニウムの場合、常温から 200℃付近までの範囲において、脱水反応によると 思われる連続的な重量減少およびブロードな吸熱反応のピークが見られ、420℃付近におい て鋭い発熱のピークが見られた。ジルコニウム水酸化物の熱分析を行った既往文献(George and Seena, 2012., Sato, 2002)においても 400~450℃の間において発熱ピークが報告さ れており、XRD による観察などから、これはアモルファス状の水酸化物から正方晶の酸化 ジルコニウムへの結晶化によるものと考えられている。



初期カルシウム濃度を1 mM、20 mM および 200 mM、pH を 13 に調製した試料溶液の固相 の TG/DTA 曲線を図 2.5.3-9 に示す。初期カルシウム濃度が 200 mM (0.2 M)の場合、常 温から 400°C 付近までは重量変化および吸熱・発熱のピークが見られず、400℃から 450℃ にかけて吸熱ピークを伴う急激な重量減少が見られた。初期ジルコニウム濃度 1 mM に対 して、初期カルシウム濃度は 200 mM とカルシウムが大過剰に存在しており、生成した沈殿 はほぼ水酸化カルシウム (Ca (OH)₂(s))であると考えられた。一方、初期カルシウム濃度 が 20 mM の場合、100°C 付近において 5 wt%程度の重量減少を伴う吸熱ピークが表れた後、 400℃から 450℃にかけて重量減少および吸熱ピークが表れた。また、初期カルシウム濃度 が 1 mM の場合は、100°C 付近における重量減少と吸熱ピークがより顕著になる一方、400℃ 付近での重量減少は小さく、吸熱ピークはほとんど見られない。400℃付近での反応は、水 酸化カルシウムの脱水反応によるものと考えられ、初期カルシウム濃度の低下とともに固 相に含まれる水酸化カルシウムの割合が低下し、TG/DTA 曲線に及ぼす寄与が小さくなった と思われる。一方、100℃付近での反応は、水酸化ジルコニウムの脱水反応によるものと考 えられ、固相中の水酸化ジルコニウムの割合が想定的に増加することで TG/DTA 曲線により 顕著に表れている。しかし、初期カルシウム濃度 1~200 mM のいずれの場合においても、 440℃付近で見られた水酸化ジルコニウムの酸化物への結晶化による発熱ピークは観察さ れなかった。水酸化ジルコニウムの水熱結晶化反応では、pH や温度などの条件により生成 する酸化ジルコニウムの結晶構造が異なることが報告されており(Keramidas and White, 1974, Stefanic et al., 1997)、共存する水酸化カルシウムの存在により、水酸化物のみ の場合と比較して、結晶化の過程が異なる可能性が考えられる。

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



図 2.5.3-9 ジルコニウム-カルシウム沈殿固相の TG/DTA 曲線

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

4) 溶解度の熱力学計算による検討

得られた実測値について、熱力学計算結果との比較検討を行った。関連する熱力学デー タであるジルコニウムの加水分解定数、Ca-Zr(IV)-OH 錯体およびジルコニウム水酸化物の 溶解度積を表 2.5.3-1 に示す。本表では 3 種類の熱力学データセットを掲載しているが、 文献値のばらつきや既往の溶解度データとの不整合などが見られており、信頼性の高いデ ータベースとして確立されているとは言い難い。そこで、本研究では、値の異なるいくつ かの熱力学データを用いた熱力学計算を行い、実験値と比較・検討することとした。

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

	$\log_{10} K^{\circ}$			
Reaction	JAEA-TDB	Altmaier et al. (2008)	Sasaki et al. (2008)	
$\operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_4(\operatorname{am}) \Leftrightarrow \operatorname{Zr}^{4+} + 4 \operatorname{OH}^-$	-59.24±0.10		-56.94 ± 0.32	
$\operatorname{ZrO}_2 \cdot x \operatorname{H}_2\operatorname{O}(\operatorname{aged}) + (2 \cdot x) \operatorname{H}_2\operatorname{O} \Leftrightarrow \operatorname{Zr}^{4+} + 4 \operatorname{OH}^{-}$		-60.3±0.2		
$Zr^{4+} + OH^- \Leftrightarrow ZrOH^{3+}$	14.32±0.22	14.32±0.22	14.29	
$\operatorname{Zr}^{4+} + 2 \operatorname{OH}^{-} \Leftrightarrow \operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_{2}^{2+}$	28.98±1.06	28.98±1.06	26.66	
$\operatorname{Zr}^{4+} + 3 \operatorname{OH}^{-} \Leftrightarrow \operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_{3}^{+}$			35.85	
$\operatorname{Zr}^{4+} + 4 \operatorname{OH}^{-} \Leftrightarrow \operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_4(\operatorname{aq})$	53.81±1.70	(53.81±1.70)	43.12	
$\operatorname{Zr}^{4+} + 5 \operatorname{OH}^{-} \Leftrightarrow \operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_{5}^{-}$			46.52	
Zr^{4+} + 6 OH ⁻ \Leftrightarrow Zr(OH) ₆ ²⁻	55.00 ± 0.70	54.8±0.3	48.0	
$Ca^{2+} + Zr^{4+} + 6 OH^{-} \Leftrightarrow Ca[Zr(OH)_6](aq)$		59.4±0.3	56.0 ^{*)}	
$2 \operatorname{Ca}^{2+} + \operatorname{Zr}^{4+} + 6 \operatorname{OH}^{-} \Leftrightarrow \operatorname{Ca}_2[\operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_6]^{2+}$	61.4±0.3	61.4±0.3	58.0 ^{*)}	
$3 \operatorname{Ca}^{2+} + \operatorname{Zr}^{4+} + 6 \operatorname{OH}^{-} \Leftrightarrow \operatorname{Ca}_{3}[\operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_{6}]^{4+}$	60.8±0.3	60.8±0.3	57.4 ^{*)}	

^{*)} Altmaier らによる Ca-Zr-OH 錯体の錯生成定数および Sasaki らによる log K_{sp}=-56.94 から 算出

・カルシウムを含まない場合

共存カルシウムを含まない場合([Ca]_{ini} = 0)のジルコニウム溶解度([Zr]_{tot})は、ジ ルコニウム加水分解定数および水酸化物の溶解度積により下式のように表される。

$$[Zr]_{tot} = [Zr^{4+}] + \sum_{m,n} [Zr_m(OH)_n^{4m-n}] = [Zr^{4+}] + \sum_{m,n} \beta_{m,n} [Zr^{4+}]^m [OH^-]^n$$

$$= \frac{K_{sp}}{[OH^-]^4} + \sum_{m,n} \beta_{m,n} \left(\frac{K_{sp}}{[OH^-]^4}\right)^m [OH^-]^n$$
(2. 5. 3-4)

表2.5.3-1に示す熱力学データを用いて、アルカリ性pH領域におけるジルコニウム溶解 度を計算した結果を図2.5.3-10に示す。(a)はSasakiらによる熱力学データ(log K^{0}_{sp} = -56.94、 log $\beta^{0}_{1,6}$ = 48)、(b)はJAEA-TDBによる熱力学データ(log K^{0}_{sp} = -59.2、log $\beta^{0}_{1,6}$ = 55)、(c)はAltmaierらによる熱力学データ(log K^{0}_{sp} = -60.3、log $\beta^{0}_{1,6}$ = 54.8) を用いて計算した結果である。また、実験値は、15週間後および21週間後における10 kDa ろ過の溶解度測定値を示す。pH 12以上の領域におけるジルコニウム溶解度のそれぞれの熱 力学計算値を実験値と比較すると、(a)の場合は3桁程度低く、(b)の場合は2桁程度高い値 を示している。また、(b)では中性pHにおける支配的溶存種であるZr (OH)₄(aq)の加水分解 定数log $\beta^{0}_{1,4}$ の値が比較的高い設定であり(log $\beta^{0}_{1,4}$ = 53.81)、中性pHにおいても実 験値を大きく上回る熱力学計算値が得られている。一方、(c)の場合における熱力学計算値 は、本実験による溶解度と近い。

ー般にアルカリ性pHにおけるジルコニウム溶解度は、log K^{0}_{sp} とlog $\beta^{0}_{1,6}$ の組み合わせ によって決まるため、溶解度の値のみから両者を独立に求めることは困難である。(a)、(b) および(c)では、酸性pH領域における溶解度の解析から、まず、log K^{0}_{sp} の値が求められて おり、これをアルカリ性pHでの溶解度解析に適用することでlog $\beta^{0}_{1,6}$ の値を求めている。 ただし、近年、NEA-TDB (Rand et al., 2008) に示されるように、4価金属水酸化物の溶解 度積の値は、固相状態(固相の粒径)により容易に変化する可能性が指摘されており、(a) ~(c)における熱力学計算の妥当性評価には、固相状態の詳細な検討が今後、必要である。 Altmaierらは、ジルコニウムの溶解度試験における固相状態に関する上述のような課題か ら、Zr(OH)₆²⁻の加水分解定数 (log $K_{s,6}$)を固相であるZr(OH)₄(s)からの溶解反応の平衡定 数と定義して求めている(下式)。表2.5.3-1のlog $\beta^{0}_{1,6}$ の値は、固相の溶解度積をlog K^{0}_{sp} = -60.3としたときに換算された値である。

$$\operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_4(s) + 2 \operatorname{OH}^2 \rightleftharpoons \operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_6^{2^-}, K_{s,6} = [\operatorname{Zr}(\operatorname{OH})_6^{2^-}]/[\operatorname{OH}^2]^2$$
 (2.5.3-5)

また、カルシウム溶解度の熱力学計算では、既往の水酸化カルシウムの熱力学データの みではカルシウム溶解度の実験値を再現できず、二酸化炭素の混入に伴う炭酸カルシウム 沈殿の生成可能性が示唆された。試料溶液中の炭酸イオン濃度が高ければ、4 価ジルコニ ウムの炭素錯体の寄与が大きくなり、溶解度の実験値が過大評価となる可能性がある。



図 2.5.3-10 ジルコニウム溶解度([Ca]_{ini} = 0)の熱力学計算比較 (a)Sasaki et al. (b)JAEA-TDB (c)Altmaier et al.による熱力学データを用いた場合

・初期カルシウム濃度が 200 mM の場合

200 mM カルシウム共存下におけるジルコニウム溶解度の熱力学計算の結果を図 2.5.3-11に示す。溶解度積、加水分解定数および Ca-Zr-OH 錯生成定数は、Altmaier et al. (2008)による値を用いた。左図のように水酸化カルシウム(Ca(OH)₂(s))の存在を仮定し ない場合、pH 12以上の高アルカリ性 pH 領域においても熱力学計算による溶解度は pH と ともに上昇する傾向を示し、pH の増加とともに低下した実験値とは逆の傾向となる。一方、 右図では式(2.5-3)および(2.5-4)で表される Ca(OH)₂(s)の生成を考慮した熱力学計算を行 った。pH 12以上では、Ca(OH)₂(s)沈殿の生成に伴い、溶存カルシウム濃度が低下するこ とで、Ca-Zr-OH 錯体である Ca₂Zr(OH)₆²⁺および Ca₃Zr(OH)₆⁴⁺濃度が pH とともに減少し、実 験値の変化傾向と概ね一致した。



図 2.5.3-11 Ca 共存下([Ca]_{ini} = 0.2 M)における Zr 溶解度の熱力学計算比較 ((左) Ca(OH)₂(s)沈殿なし、(右) Ca(OH)₂(s)沈殿あり)

 $Ca(OH)_{2}(s)$ の生成を考慮し、異なる熱力学データを用いて 0.2 M カルシウム共存下での ジルコニウム溶解度を計算した結果を図 2.5.3-12 に示す。実験値は、5 週間後における 10 kDa ろ過の溶解度測定値を示す。ここで、Ca-Zr-OH 錯体の錯生成定数 (log $\beta^{o}_{n,1,6}$)は、 下式で表されるジルコニウム水酸化物からの溶解平衡定数 ($K_{s,(n,1,6)}$) (Altmaier et al., 2008) とそれぞれの熱力学計算で求められているジルコニウム水酸化物の溶解度積 (K_{sp}) から計算される値を用いた。

$$\begin{aligned} &Zr(OH)_4(s) + 2 OH^- + n Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca_n [Zr(OH)_6]^{2n-2}, \\ &\log K_{s,(n,1,6)} = \log [Ca_n [Zr(OH)_6]^{2n-2}] - 2 \log [OH^-] - n \log [Ca^{2+}] \\ &\log K_{s,(1,1,6)} = -0.9 \pm 0.3, \\ &\log K_{s,(2,1,6)} = 1.1 \pm 0.2, \\ &\log K_{s,(3,1,6)} = 0.5 \pm 0.2 \end{aligned}$$

(a) の Sasaki らによる溶解度積・加水分解定数および Altmaier らによる Ca-Zr-OH 錯体の 錯生成定数を用いた場合、および、(c) の Altmaier らによる溶解度積・加水分解定数およ び Ca-Zr-OH 錯体の錯生成定数を用いた場合は、ジルコニウム溶解度の pH 依存性を概ね再 現することが可能であった。ただし、pH 12 での熱力学計算値は、実験値より 0.5 桁程度 低い値となり、また、pH 13 では熱力学計算値は実験値よりやや高い値を示している。特 に、pH 13 で支配的な溶存種である Ca[Zr(OH)₆](aq)の錯生成定数は、Ca₂[Zr(OH)₆]²⁺およ び Ca₃[Zr (OH)₆]⁴⁺の錯生成定数の実験値から推定された値である (Altmaier et al., 2008)。 一方、(b)では、先述のように Zr (OH)₄ (aq) および Zr (OH)₆²⁻の寄与が過大評価されているよ うに見える。



図 2.5.3-12 ジルコニウム溶解度([Ca]_{ini} = 0.2 M)の熱力学計算比較 (a)Sasaki et al. (b)JAEA-TDB (c)Altmaier et al.による熱力学データを用いた場合

・初期カルシウム濃度が 0.3 mM の場合

0.3 mMの初期カルシウム濃度下におけるジルコニウム溶解度の熱力学計算結果を図 2.5.3-13 に示す。(a)のSasakiらによる溶解度積・加水分解定数およびAltmaerらによる Ca-Zr-OH 錯体の錯生成定数を用いた場合、(b)のJAEA-TDB における溶解度積・加水分 解定数・Ca-Zr-OH 錯体錯生成定数を用いた場合、そして、(c)の Altmaier らによる溶解度 積・加水分解定数および Ca-Zr-OH 錯体の錯生成定数を用いた場合を表す。また、図中のプ



図 2.5.3-13 ジルコニウム溶解度([Ca]_{ini} = 0.3 mM)の熱力学計算比較 (a) Sasaki et al. (b) JAEA-TDB (c) Altmaier et al. による熱力学データを用いた場合

(a)の場合、Ca[Zr(OH)₆] (aq)錯体が pH 12 以上の領域において支配種であるとされてい るが、溶解度の熱力学計算結果を実験値と比較するとやや高い値が得られている。一方、 (b)および(c)の場合では、加水分解種(Zr(OH)₆²⁻)の寄与が大きく、(c)では Ca[Zr(OH)₆] (aq)錯体と同程度の濃度が計算により得られている。しかし、図 2.5.3-13 ではジルコニウ ム溶解度のカルシウム濃度依存性がほとんど見られておらず、ジルコニウム溶解度に対す る Ca-Zr-OH 錯体の寄与、特に Ca[Zr(OH)₆] (aq)の錯生成定数は上限値である可能性があ る。

・初期カルシウム濃度が 0.03 mM

初期カルシウム濃度 0.03 mM におけるジルコニウム溶解度の熱力学計算結果を図 2.5.3-14 に示す。(b)および(c)の場合は、いずれも支配的な溶存種は $Zr(0H)_6^2$ -と計算され た一方、(a)では、 $Zr(0H)_6^2$ -の加水分解定数の値が低いため、 $Ca[Zr(0H)_6]$ (aq)が支配的な 溶存種とされている。





以上のように、カルシウム共存下でのジルコニウム溶解度の熱力学計算に関して、初期 カルシウム濃度が高い場合(200 mM)では、溶解度の実験値を既往の熱力学データに基づ く熱力学計算で概ね再現することが可能である。これまでの知見は、水酸化カルシウム沈 殿(Ca(OH)₂(s))が生成しない pH 12 以下に限られていたが、Ca(OH)₂(s)の生成を熱力学 計算に取り入れることで、pH 12 以上の高アルカリ性領域においても溶解度実験値の pH 依 存性を再現できる可能性が示唆された。一方、初期カルシウム濃度が低い場合(<1 mM)、 ジルコニウム溶解度の実験値にカルシウム濃度依存性はほとんど見られなかったことから、 Ca-Zr-OH 錯体のジルコニウム溶解度への寄与は限定的であると結論付けられる。ただ、既 往の熱力学データによる熱力学計算と実験値の間には、既往データの選択如何でまだ乖離 が見られる。加水分解定数や溶解度積の値の再評価を含め、今後さらなる検討が必要であ る。

参考文献(第2章)

- Alexander, W. R. and Smellie, J. A. (1998): Maqarin natural analogue project, ANDRA, CEA, NAGRA, NIREX and SKB Synthesis Report on Phase I, II and III. Nagra Project Report 98-09.
- Allen, A. J., Thomas, J. J., and Jennings, H. M. (2007): Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. Nature Materials, Vol. 6, No. 4, 311-316.
- Altmaier, M., Neck, V. and Fanghänel, Th. (2008): Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes, Radiochim. Acta 96, 541-550.
- Amrhein, C. and Suarez, D. (1992): Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25℃. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 56, pp. 1815-1826.
- 青柳征夫(1983): 面内力を受ける鉄筋コンクリートシェル要素の耐力変形特性,土木 学会論文報告集,土木学会論文報告集,331,167-180.
- Armbruster, T., and Gunter, M.E., (2001): Crystal structures of natural zeolites. In D.L. Bish, and D.W. Ming, Eds. Natural zeolites: Occurrence, properties, applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 45, p. 1-67. The Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M., and Neyama, A. (1999): Development of thermodynamic databases for geochemical calculations. Japan Nuclear Cycle Research Report, JNC TN8400 99-079, 287.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y. and Yui,
 M. (2005): Development of thermodynamic database for hyperalkaline,
 argillaceous systems, JNC-TN8400 2005-010.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Walker, C., and Yui, M. (2011): Polymer model of zeolite thermochemical stability. Clays and Clay Minerals, Vol. 59, No. 6, 626-639.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Walker, C.S., and Yui, M. (2012): Development of a consistent set of standard thermodynamic properties for clay minerals, zeolites and Portland cement hydrates. 5th International Meeting on Clays in Natural and Engineered Varriers for Radioactive Waste Containment. October 22nd-25th 2012, Montpellier, France.
- Atkins, M., Glasser, F.P., Moroni, L.P., and Jack, J.J. (1994): Thermodynamic modelling of blendede cements at elevated temperature (50-90°C). Department of the Environment (UK) HMIP report, Vol. DoE/HMIP/RR/94.011, 1-193.

Atkinson, A., Everitt, N. M., Guppy, R. M. (1987): Evolution of pH in a radwaste

repository: Experimental simulation of cement leaching, AERE R12594.

- Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1987): Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels. UKAEA Harwell Report, AERE R 12548, 35.
- Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1991): Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels at 80 °C. Department of Environment (UK) Report, DoE/HMIP/RR/91/D45, 16.
- Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., and Mchedlov-Petrossyan, O.P. (1985): Thermodynamics of silicates. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Balonis, M., and Glasser, F.P. (2009): The density of cement phases. Cement and Concrete Research, Vol. 39, No. 9, 733-739.
- Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Glasser, F.P. (2010): Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. Cement and Concrete Research, Vol. 40, No. 7, 1009-1022.
- Balonis, M., Medala, M., and Glasser, F.P. (2011): Influence of nitrate and nitrite on the constitution of AFm and AFt cement hydrates. Advances in Cement Rsearch, Vol. 23, No. 3, pp. 129-143.
- Bandstra, J. Z. and Brantley, S. L. (2008): Data fitting techniques with applications to mineral dissolution kinetics. Chapter 6. In Kintetics of Water-Rock Ineteraction (ed. Brantleym S.L., Kubicke, J.D., White, A.F.). Springer Science-Business Media.
- Barbarulo, R. (2002): Comportement des matériaux cimentaires: Actions des sulfates et de la température. Département de génie civil, Ph.D., 272. Université Laval, Québec, Canada.
- 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.
- Bear, J. (1972): Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier Publishing Company, Inc.
- Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Savoye, S., Cabrera, J. (2008): Groundwater characterisation and modelling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). Applied Geochemistry, 23, 2182-2197.
- Beaudoin, J.J., Ramachandran, V.S., and Feldman, R.F. (1990): Interaction fo chloride and C-S-H. Cement and Concrete Research, Vol. 20, No. 6, 875-883.
- Bennett P. C., Melcer M. E., Siegel D. I., Hassett J. P. (1988): The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25℃. Geochimica et

Cosmochimica Acta, Vol. 52, pp. 1521-1530.

- Bethke, C. (1994): The Geochemist's Workbench, version 2, A users guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot. Hydrogeology Program, University of Illinois, IL, USA.
- Bevan, J. and Savage, D. (1989): The effect of organic acids on the dissolution of K-feldspar under conditions relevant to burial diagenesis. Mineralogical Magazine, 53, 415-425.
- Bickmore B. R., Wheeler J. C., Bates B., Nagy K. L. and Eggett D. L. (2008): Reaction pathways for quartz dissolution determined by statistical and graphical analysis of macroscopic experimental data. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 72, pp. 4521-4536.
- Bickmore, B.R., Nagy, K.L, Gray, A.K., Brinkerhoff, A.R. (2006): The effect of Al(OH)₄⁻ on the dissolution rate of quartz. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 70, pp. 290-305.
- Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Garbev, K., Stemmermann, P., and Gasharova, B. (2007): Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air - A Raman spectroscopic study. Part II: Carbonated phases. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90, No. 3, 908-917.
- Blanc, P., and Lassin, A. (2006): Considérations sur le contraintes liées à la gestion des données thermodynamiques en vue de la création de la base de données THERMODDEM, 119, BRGM, Orléans, France.
- Blanc, P. (2009): Thermochimie Selection de constantes thermodynamiques pour l es zeolites : version 2. Rapport final. Rapport BRGM/RP-57796-FR. 55 p.
- Blanc, P., Bourbon, X., and Lassin, A.G., E.C. (2010): Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C-S-H. Cement and Concrete Research, Vol. 40, No. 9, 1360-1374.
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A. and Gaucher, E. C. (2012): Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials, Applied Geochemistry, 27, 2107-2116.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Kampf, A.R. (2005): The Crystal Structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H Phase. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 88, No. 3, 505-512.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Taylor, H.F.W. (2004): The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆:8H₂O. Cement and Concrete Research, Vol. 34, No. 9, 1481-1488.

- Brantley S. L., Crane S. R., Crerar D. A., Hellmann R., Stallard R. (1986): Dissolution at dislocation etch pits in quartz. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 50, pp. 2349-2361.
- Brantley, S.L. (2008): Kinetics of mineral dissolution. Chapter 5. In Kintetics of Water-Rock Ineteraction (ed. Brantleym S.L., Kubicke, J.D., White, A.F.). Springer Science-Business Media.
- Brönsted, J.N. (1922) : Studies on solubility. IV. The principle of the specific interaction of ions. Journal of the American Chemical Society, Vol. 44, No. 5, 877-898.
- Brady P. V. and Walther J. V. (1990): Kinetics of quartz dissolution at low temperature. Chem. Geol. Vol. 82, pp. 253-264.
- Bradbury, M. H. and Sarott, F. (1995): Sorption databases for the cementitious near-field of a L/ILW repository for performance assessment, PSI Bericht 95-06.
- Brown, P. L., Curti, E. and Grambow, B. (2005): Chemical thermodynamics of zirconium, Organisation for Economic Co-operation and Development, Elsevier.
- Bruno, J., Duro, L., and Grive, M. (2002): The applicability and limitations of geochemical models to simulate trace element bahviour in natural waters. Lessons learned from natural analogue studies. Chemical Geology, Vol. 190, No., pp. 371-393.
- Burch, T.E., Nagy, K.L., Lasaga, A.C. (1993): Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. Chem. Geol. 105, 137–162.
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., Lasaga, A.C. (2000): Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, pp. 2701-2717.
- Carroll, S.A. and Walther, J.V. (1990): Kaolinite dissolution at 25°C, 60°C and 80°C. Am. J. Sci., 290, 797-810.
- Chatterji, S. (1980): Ca0/SiO₂ mole ratio of calcium silicate hydrate in fully hydrated tricalcium silicate paste. Cement and Concrete Research, Vol. 10, No. 6, 783-787.
- 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, Vol. 34, No. 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, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 45, 117-161, The Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA.
- Chou, L. and Wollast, R. (1985): Steady-state kinetics and dissolution mechanism

of albite. American Journal of Science, Vol. 285, pp. 963-993.

- Cong, X., and Kirkpatrick, R.J. (1996): ²⁹Si MAS NMR of the structure of calcium silicate hydrate. Advanced Cement Based Materials, Vol. 3, 144-156.
- 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., 212, Universite de Bourgogne, Dijon, France.
- Cox, J.D., Wagman, D.D., and Medvedev, V.A. (1989): CODATA Key values for thermodynamics. Hemisphere Publishing Corporartion, New York, NY, USA.
- Cundall, P. A. and Strack, O. D. L. (1979): A discrete numerical model for granular assemblies, Geotechnique, 29, 1, 47-65.
- Daimon, M., Abo-El-Enein, S.A., Hosaka, G., Goto, S., and Kondo, R. (1977): Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 60, No. 3-4, 110-114.
- Davies, C.W. (1962): Ion association. Butterworths, Washington, DC.
- Davis, M.C., Wesolowski, D.J., Rosenqvist, J., Brantley, S.L. and Mueller, K.T. (2011): Solubility and near-equilibrium dissolution rates of quartz in dilute NaCl solutions at 398-473 K under alkaline conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.75, pp. 401-415.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構(2005a): TRU 廃棄物処分技術検討書-第2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構(2005b): TRU 廃棄物処分技術検討書-第2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ- 根拠資料集 分冊1 地層処分の工学技術, 廃棄物処分の合理化, TRU 廃棄物処分の代替技術, JNC TY1450 2005-001(1), FEPC TRU-TR2-2005-03.
- Devidal, J.L., Schott. J., Dandurand, J.L. (1997): An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150℃, 40 bars, and pH 2,6.8 and 7.8. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, pp. 5165-5186.
- De Windt, L., Marsal, F., Tinseau, E. & Pellegrini, D. (2008): Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France). Physics and Chemistry of the Earth 33, S295-S305.
- Diakonov, I., Khodaovsky, I., Schott, J., and Sergeeva, E. (1994): Thermodynamic properties of iron oxide and hydroxides. European Journal of Mineralogy, Vol. 6, 967-983.

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

土木学会(2002):コンクリート標準示方書「ダムコンクリート編」(2002年度版).

- Dolado, J. S., Griebel, M. and Hamaekers, J. (2007): A Molecular dynamics study of cementitious calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, Institute for Numerical.
- Dove P. M. and Nix C. J. (1997): The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, pp. 3329-3340.
- Dove P. M., Han N. and De Yoreo J. J. (2005): Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102, 15357–15362.
- Duro, L., Grivé, M. and Giffaut, E. (2012): ThermoChimie, the ANDRA thermodynamic database, Mat. Soc. Symp. Proc., 1475, imrc11-1475-nw35-o51.
- Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M. (1990): Surface complexation modeling-Hydrous ferric oxide, New York, John Wiley, 393.
- Feldman, R.F., and Ramachandran, V.S. (1974): A study of the state of water and stoichiometry of bottle-hydrated Ca3Si05. Cement and Concrete Research, Vol. 4, No. 2, 155-166.
- Fellhauer, D., Neck, V., Altmaier, M., Lützenkirchen, J. and Fanghänel, Th. (2010): Solubility of tetravalent actinides in alkaline CaCl 2 solutions and formation of $Ca_4[An(OH)_8]^{4+}$ complexes: A study of Np(IV) and Pu(IV) under reducing conditions and the systematic trend in the An(IV) series, Radiochim. Acta, 98, 541-548.
- 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, Vol. 12, 751-783.
- Francis Young, J., and Hansen, W. (1986): Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometries. Materials Research Society Proceedings, Vol. 85, 313-322.
- Fujii, K., and Kondo, W. (1981): Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30° C. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,

Vol. 2, 645-651.

- Gaboreau, S., Prêt, D., Tinseau, E., Claret, F., Pellegrini, D. & Stammose, D. (2011): 15 years of in situ cement-argillite interaction from Tournemire URL: Characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space evaluation. Applied Geochemistry 26, 2159-2171.
- Gailhanou, H., van Miltenburg, J.C., Rogez, J., Olives, J., Amouric, M., Gaucher,
 E.C., and Blanc, P. (2007): Thermodynamic properties of anhydrous MX-80, Illite
 IMt2 and mixed layer illite-smectite ISCz-1 as determined by calorimetric
 methods, Part 1: Heat capactities, heat contents and entropies. Geochimica et
 Cosmochimica Acta, Vol. 71, 5463-5473.
- Garbev, K., Beuchle, G., Bornefeld, M., Black, L., and Stemmermann, P. (2008a): Cell dimensions and composition of nanocrstalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: Synchrotron-based X-Ray diffraction. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, No. 9, 3005-3014.
- Garbev, K., Bornefeld, M., Beuchle, G., and Stemmermann, P. (2008b): Cell dimensions and composition of nanocrstalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-Ray and thermogravimetry study. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, No. 9, 3015-3023.
- Gautier, J.M., Oelkers, E.H., Schott, J. (1994): Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, pp. 4549-4560.
- George, A. and Seena, P. T. (2012): Thermal studies on Zirconium hydroxide gel formed by aqueous gelation, J. Therm. Anal. Calorim., 110, 1037.
- Glasser, F.P., Pedersen, J., Goldthorpe, K., and Atkins, M. (2005): Solubility reactions of cement components with NaCl solutions: I. Ca[OH]₂ and C-S-H. Advances in Cement Research, Vol. 17, 57-64.
- Glasser, F.P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D., and Atkins, M. (1999): The chemistry of blended cement and backfills intended for use in radioactive waste disposal. 333, Environment Agency, Bristol, UK.
- Haar, L., Gallagher, J.S., and Kell, G.S. (1984): NBS/NRC Steam tables. Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units, 320, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, DC.
- 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, Vol. 32, No. 5, 731-746.

- Helgeson, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. American Journal of Science, Vol. 267, 729-804.
- 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, Vol. 278a, 1- 229.
- Helgeson, H.C., and Kirkham, D.H. (1974a): Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures, II: Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. American Journal of Science, Vol. 274, No. 10, 1199-1261.
- Helgeson, H.C., and Kirkham, D.H. (1974b): Theoretical predictions of the thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. American Journal of Science, Vol. 274, No. 10, 1089-1198.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M., Aagaard, P. (1984): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 48, pp. 2405-2432.
- Hellman, R. (1984): The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, pp. 595-611.
- Hellmann, R. and Tisserand, D. (2006): Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.70, pp. 364–383
- Hemingway, B.S. (1990): Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite, Fe3O4, and hematite, Fe2O3, with comments on selected oxygen buffer reactions. American Mineralogist, Vol. 75, 781-790.
- Holmboe, M., Wold, S. and Jonsson, M. (2012): Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling, Journal of Contaminant Hydrology, vol. 128, 19-32.
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H. and Negishi K. (2009): Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary portland cement paste. Material Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1124, Q10-12.
- 細川佳史, 山田一夫(2006): 複合劣化に起因した化学反応によるセメント硬化体の組成

変化の熱力学的モデルによる再現.コンクリート工学年次論文集, Vol. 28, No. 1, 977-982.

- House W. A. and Orr D. R. (1992): Investigation of the pHdependence of the kinetics of quartz dissolution at 25℃. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 233–241.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., and Thoenen, T. (2002): Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Database 01/01, 589, Universal Publishers, Florida, USA.
- 伊藤弘之, 三原守弘 (2005): ベントナイト系材料の飽和透水係数の変遷評価式. JNC TN8400 2005-029.
- 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, Vol. 291, No. 6, 541-648.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., and Helgeson, H.C. (1992): SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 deg C. Computers and Geosciences, Vol. 18, 899-947.
- 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- 分冊2 地層処分の工学技術. JNC TN1400 99-022.
- 核燃料サイクル開発機構(1999):わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術 的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ- 分冊3 地層処分システムの安 全評価. JNC TN1400 99-023.
- Kalinowski, B.E. and Schweda, P. (1996): Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 60, pp. 367-385.
- 亀井玄人,本田明,三原守弘,小田治恵,村上裕,増田賢太,山口耕平,松田節郎,市
 毛悟,高橋邦明,目黒義弘,山口大美,榊原哲朗,佐々木紀樹 (2008): TRU 廃棄物
 の処理・処分技術に関する研究開発-平成 19 年度報告-. JAEA-Research 2008-082.
- 亀井玄人,本田明,三原守弘,小田治恵,村上裕,増田賢太,山口耕平,松田節郎,市 毛悟,高橋邦明,目黒義弘(2010):TRU廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発 -平成20年度報告-. JAEA-Research 2009-046.
- 亀井玄人,本田明,三原守弘,小田治恵,市毛悟,栗本宜孝,星野清一,赤木洋介,佐藤信之,村上裕,増田賢太,山口耕平,高橋邦明,目黒義弘(2011):TRU廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発-平成21年度報告-, JAEA-Research 2011-002.
- 亀井玄人,本田明,小田治恵,平野史生,市毛悟,栗本宜孝,星野清一,赤木洋介,佐藤信之,高橋邦明,目黒義弘(2012):TRU廃棄物の処理・処分技術に関する研究開

発-平成 22 年度報告-. JAEA-Research 2012-010.

鹿島建設土木設計本部編(2003):新・土木設計の要点⑤. 鹿島出版会.

- 加藤大生,本田明(2004): PHREEQC で取り扱うための C-S-H ゲルの熱力学データの検討, 核燃料サイクル開発機構(研究報告). JNC TN8400 2004-015.
- 加藤大生,三原守弘,本田明,大井貴夫(2002):TRU 廃棄物処分におけるセメント系材 料に対する収着データベースの整備,サイクル機構技報.14,171-180.
- Kelley, K. K. (1960): Contributions to the data in theoretical metallurgy XIII: High temperature heat content, heat capacities and entropy data for the elements and inorganic compounds. United States Bureau of Mines Bulletin, Vol. 584, 1-232.
- Keramidas, V., White, W. (1974): Raman scattering study of the crystallization and phase transformations of ZrO₂. J. Am. Ceram. Soc., 57, 22.
- 菊池広人,棚井憲治,松本一浩,佐藤治夫,上野健一,鐵剛志(2003):緩衝材の飽和透水特 性-II-海水性地下水が緩衝材の透水性に及ぼす影響一. JNC TN8430 2003-002.
- Kitamura, A., Fujiwara, K., Doi, R. and Yoshida, Y. (2012): Update of JAEA-TDB: Additional selection of thermodynamic data for solid and gaseous phases on nickel, selenium, zirconium, technetium, thorium, uranium, neptunium plutonium and americium, update of thermodynamic data on iodine, and some modifications. JAEA-Data/Code 2012-006.
- Koyama, T. and Jing, L. (2007): Effects of model scale and particle size on micro-mechanical properties and failure processes of rocks - A particle mechanics approach. Engineering Analysis with Boundary Elements, 31, 5, pp. 458-472.
- Kozaki, T., Inada, K., Sato, S. and Ohashi, H. (2001): Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 47, 159-170.
- Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S. and Ohashi, H. (1999): Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted montmorillonite. Journal of Nucl. Mater., vol. 270, 265-272.
- Köhler, S. J., Dufaud, F., Oelkers, E.H. (2003): An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50℃. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, pp. 3583-3594.
- Knauss, K.G. and Wolery, T.J. (1986): Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25℃ and 70℃. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 50, pp. 2481-2497.
- Knauss, K.G. and Wolery, T.J. (1988): The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70-degrees-C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(1),

43 - 53.

- Knauss, K.G. and Wolery, T.J. (1989): Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70 ℃. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 53, pp. 1493-1501.
- Knauss, K.G. and Copenhaver, S.A. (1995): The effect of malonate on the dissolution kinetics of albite, quartz, and microcline as a function of pH at 70° C. Applied Geochemistry, Vol. 10, pp. 17-33.
- 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, Vol. 12, No. 1, 1-28.
- Linklater, C. M., Albinsson, Y., Alexander, W. R., Casas, I., McKinley, I.G., and Sellin, P. (1996): A natural analogue of high-pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan: Comparison of predicted and observed trace-element chemistry of uranium and selenium. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 21, No. 1/4, pp. 59-70.
- Lomize, G.M. (1951): Flow in Fractured Rocks. Gosenergoizdat, Moscow, 127pp.
- Louis, C. (1969): A study of groundwater flow in jointed rock and its influence on the stability of rock masses. Rock Mech. Res. Rep., 10, 90pp.
- 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, Vol. 38, No. 1, 1-18.
- Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., and Winnefeld, F. (2012): Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O. Cement and Concrete Research, Vol. 42, No. 12, 1621-1634.
- Lothenbach, B., and Winnefeld, F. (2006): Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, Vol. 36, No. 2, 209-226.
- 前田宗宏,棚井憲治,伊藤勝,三原守弘,田中益弘(1998):カルシウム型化及びカルシウム型ベントナイトの基本特性-膨潤圧,透水係数,一軸圧縮強度及び弾性係数-,PNC TN8410 98-021.
- 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, Vol. 54, No. 8, 3243-3246.
- 増田賢太,小田治恵,中西博,佐々木良一,高瀬敏郎,赤木洋介,藤田英樹,根岸久美, 本田明(2008):普通ポルトランドセメント水和物と海水系地下水との反応による pH上昇現象の評価手法, JAEA-Research 2008-104.
- Marty, N. C. M., Cama, J., Sato, T., Chino, D., Villiéras, F., Razafitianamaharavo, A., Brendlé, J., Giffaut, E., Soler, J.M., Gaucher, E.C., Tournassat, C.
(2011): Dissolution kinetics of synthetic Na-smectite. An integrated experimental approach. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 75, pp. 5849-5864.

- Matschei, T. and Glasser, F.P. (2007): Buffering in cementitious systems based on OPC. 12th international congress on the chemistry of cement, 449.
- Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P. (2007): Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. Cement and Concrete Research, Vol. 37, No. 10, 1379-1410.
- 松田武,納多勝,入矢桂史郎,小西一寛,中山雅,小林保之(2008):幌延深地層研究計 画における低アルカリ性セメントの適用性に関する研究,JFAE-Research 2007-089.
- Mattigod, S.V., and Sposito, G. (1978): Improved method for estimating the standard free energies of formation ($\Delta G^{0f, 298.15}$) of smectites. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 42, No. 12, 1753-1762.
- Melkior, T., Gaucher, E.C., Brouard, C., Yahiaoui, S., Thoby, D., Clinard, Ch., Ferrage, E., Guyonnet, D., Tournassat, C. and Coelho, D. (2009): Na⁺ and HTO diffusion in compacted bentonite : Effect of surface chemistry and related texture, Journal of Hydrology, vol. 370, 9-20.
- Mihara, M. and Sasaki, R. (2005): RAMDA; Radio-nuclides mifration datasets (RAMDA) on cement, bentonite and rock for TRU waste repository in Japan, JNC TN8400 2005-027.
- 三原守弘,入矢桂史郎,根山敦,伊藤勝(1997):シリカフューム混合したセメントペー ストの浸出試験とモデル化,放射性廃棄物研究, Vo.3, No.2, 71-79.
- 三原守弘,小林一三 (2007): 圧縮成型ベントナイトの透水係数に及ぼすNaNO₃濃度の影響, JAEA-Research 2007-020.
- 三原守弘,大澤勉,大井貴夫,藤田英樹,根岸久美,横関康祐,渡邉賢三(2003):TRU 廃棄物処分における N.F.水理場の変遷に関する研究(6)-セメント系材料の変遷と 水理・力学特性の変化-,日本原子力学会,2003年秋の年会予稿集(第Ⅲ分冊), 580.
- 三原守弘, 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.
- 三原守弘,鳥居和之(2008):低アルカリ性セメント硬化体の間隙構造と塩化物イオンの 見掛けの拡散係数に関する研究, JAEA-Research 2008-109.
- 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.
- Milodowski, A.E., Hyslop, E.K., Khoury, H.N., and Salameh, E. (1998a): 3. Site description and field sampling programme. In Smellie, J.A.T. (Ed.) MAQARIN

natural analogue study: Phase III. SKB Technical Report TR-98-04, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.

- Milodowski, A.E., Hyslop, E.K., Pearce, J.M., Wetton, P.D., Kemp, S.J., Longworth, G., Hodginson, E., and Hughes, C.R. (1998b): 5. Mineralogy, petrology and geochemistry. In MAQARIN natural analogue study: Phase III (ed. Smellie, J.A.T.). SKB Technical Report TR-98-04, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R., and Kretzschmar, R. (2008): Solubility of Fe-ettringite (Ca6[Fe(OH)₆]₂(SO₄)₃. 26H₂O). Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 72, No. 1, 1-18.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Ulrich, A., Figi, R., and Kretschmar, R. (2009): Solid solution between Al-ettringite and Al-ettringite $(Ca[A1_{1-x}Fe_x(OH)_6]_2(SO_4)_3.26H_2O.$ Cement and Concrete Research, Vol. 39, No. 6, 446-459.
- Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D. & Alberto, J.-C. (2007): Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France). Journal of Contaminant Hydrology 94, 99-108.
- 村松良展,庭瀬一仁,金子岳夫,杉橋直行,田中博一(2009):余裕深度処分施設にお けるセメント系人工バリア内の鋼材腐食速度について,土木学会第64回年次各術講 演会,共通セッション, pp.195-196.
- Nagy, K.L. (1995): Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals (eds. White, A.F. and Brantley, S.L.), Mineralogical Society of America, pp. 173-233.
- 中村明則,坂井悦郎,西澤賢一,大場陽子,大門正機(1999):ケイ酸カルシウム水和物 による塩化物イオン,硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着,日本化学会誌,Vol.6, 415-420.
- Neck V., Altmaier, M., Rabung, Th., Lützenkirchen, J. and Fanghänel, Th. (2009): Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes, Pure Appl. Chem., 81(9), 1555-1568.
- Nickel, E. (1973): Experimental dissolution of light and heavy minerals in comparison with weathering and intrastratal solution. Contrib Sedimentology, 1, 1-68.
- 日本原子力研究開発機構(2009): 平成 20 年度 地層処分技術調査等委託費 高レベル 放射性廃棄物処分関連 地下坑道施工技術高度化開発 報告書.

- 日本原子力研究開発機構(2012):地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2012b):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.
- 日本原子力研究開発機構(2013):地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2014):地層処分技術調査等事業処分システム評価確証技術開 発報告書.

日本建築学会(1999):鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説 -許容応力度設計法-.

- 小田治恵, 佐々木良一, Savage, D., Arthur, R.C., 本田明(2005):緩衝材の鉱物 学的長期変遷シナリオ. JNC TN8400 2005-020.
- 小田治恵,本田明,高瀬博康,小曽根健嗣,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,34-49.
- 小田治恵,柴田雅博(1999):ベントナイト―水相互作用の実験とモデル化, JNC TN8400 99-032.
- Oda, C., Yoshikawa, H. and Yui, M. (1996): Effects of aging on the solubility of palladium, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 412, 881-887.
- Oda, C., Honda, A., and Savage, D. (2004): An analysis od cement-bentonite interaction and evolution of pore water chemistry. In R. Metcalfe, and C. Walker, Eds. Proceedings of the international workshop on bentonite-cement interaction in repository environments, NUMO-TR-04-05, A3-74-79, Nuclear Waste Management Organization of Japan (NUMO), Tokyo, Japan.
- Oda, C., Walker, C.S., Chino, D., Honda, A., Sato, T., and Yoneda, T. (2014): Na-montmorillonite dissolution rate determined by varying the Gibbs free energy of reaction in a dispersed system and its application to a coagulated system in 0.3 M NaOH solution at 70 °C. Applied Clay Science, (in submission)
- Oelkers, E.H., Schott, J., Gautier, J.M. and Herrero-Roncal, T. (2008): An experimental study of the dissolution mechanism and rates of muscovite. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 72, pp. 4948-4961.
- Oelkers, E.H., Shott, J., Devidal, J.L. (1994): The effect of alumilum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, pp. 2011-2024.
- Oelkers, E.H., Shott, J. (1995): Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 59, pp. 5039-5053.

- 大野進太郎,飯塚敦,太田秀樹:非線形コントラクタンシー表現式を用いた土の弾塑性 構成モデル,応用力学論文集,土木学会,Vol.9, pp.407-414, 2006.
- 大野進太郎:非線形コントラクタンシー表現関数に基づく地盤材料の弾塑性構成モデル, 東京工業大学 博士学位論文, 2006.
- Ohno, S., Takeyama, T., Pipatpongsa, T., Iizuka, A. and Ohta, H. : Analysis of embankment by nonlinear contractancy description, Proc. of the 13th Asian Regional Conference of Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Kolkata, India, pp.1097-1100, 2007.
- 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.
- 大久保誠介 (1992):コンプライアンス可変型構成方程式の解析的検討, 資源・素材学会 誌, 108, 601-606.
- 大久保誠介,何昌栄,西松裕一(1987):一軸圧縮応力下における時間依存性挙動,日本 鉱業会誌,103,177-181.
- Palandri, J. L. & Kharaka, Y. K. (2004): A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. U.S. Geological Survey, Open File Report 2004-1068.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2)-A computer program for speciation batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- Piantone, P., Nowak, C., Lassin, A., Blanc, P., and Burnol, A. (2006): Thermoddem: THERmodynamique et MOdélisation de la Dégradation DEchets Minéraux, 51, BRGM, Orléans, France.
- Pitzer, K.S. (1973): Thermodynamics of electrolytes .I. Theoretical basis and general equations. Journal of Physical Chemistry, Vol. 77, No. 2, 268-277.
- Pitzer, K.S. (1983): Dielectric constant of water at bery high temperature and pressure. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, Vol. 80, No. 14, 4575-4576.
- Plettinck, S., Chou, L. and Wollast, R. (1994): Kinetics and mechanisms of dissolution of silica at room temperature and pressure. Min. Mag., 58A, 728-729.
- Pokrovskii, V.A., and Helgeson, H.C. (1995): Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: The system Al₂O₃-H₂O-NaCl. American Journal of Science, Vol. 295, 1255-1342.

Pokrovskii, V.A., and Helgeson, H.C. (1997a): Calculation of the standard partial

molal thermodynamic properties of $KC1^{\circ}$ and activity coefficients of aqueous KCl at temperatures and pressures to 1000 °C and 5 kbar. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, No. 11, 2175-2183.

- Pokrovskii, V.A., and Helgeson, H.C. (1997b): Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: the system Al₂O₃-H₂O-KOH. Chemical Geology, Vol. 137, No. 3-4, 221-242.
- Pusch, R. (1994): Waste disposal in Rock, Elsevier publish co.
- Pusch, R. (2002): The bentonite and buckfill handbook, SKB TR-02-20.
- Pusch, R. and Weston, R. (2003): Microstructural stability controls the hydraulic conductivity of smectitic buffer clay, Applied Clay Science, 23, 35-41.
- Rabung, Th., Altmaier, M., Neck, V. and Fanghänel, Th. (2008): A TRLFS study of Cm(III) hydroxide complexes in alkaline CaCl₂ solutions, Radiochim. Acta, 96, 551-559.
- Rai, D., Yui, M., Schaef, T. and A. Kitamura (2011): Thermodynamic Model for SnO₂(cr) and SnO₂(am) Solubility in the Aqueous Na⁺-H⁺-OH⁻-Cl⁻-H₂O System, J. Solution Chem., 40, 1155-1172.
- Rand, M., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V. and Rai, D. (2008): Chemical Thermodynamics of Thorium, In: Chemical Thermodynamics (Eds.: F. J. Mompean et al.) Vol. 11, Elsevier, North-Holland, Amsterdam.
- Richardson, I.G. (2004): Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. Cement and Concrete Research, Vol. 34, No. 9, 1733-1777.
- Rimstidt J. D. and Barnes H. L. (1980): The kinetics of silica-water reactions. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1683–1699.
- Robie, R.A., and Hemingway, B.S. (1995): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin, Vol. 2131, 461.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S., and Fisher, J.R. (1978): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin, Vol. 1452, 456.
- Roller, P.S., and Ervin, G., Jr. (1940): The system calcium-silica-water at 30°. The association of silicate ion in dilute alkaline solution. Journal of the American Chemical Society, Vol. 62, No. 3, 461-471.

- Sasaki, K., and Saeki, T. (2007): Effect of chemical composition of C-S-H on concrete durability. Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 56, No. 8, 699-706.
- Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I. and Moriyama, H. (2006): Solubility measurement of zirconium(IV) hydrous oxide, Radiochim. Acta, 94, 489-494.
- Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I. and Moriyama, H. (2008): Hydrolysis Constant and Coordination Geometry of Zirconium(IV), J. Nucl. Sci. Technol., 45, 735.
- Sato, T. (2002): The Thermal Decomposition of Zirconium Oxyhydroxide, J. Therm. Anal. Calorim., 69, 255.
- Sato, T., Watanabe, T. and Otsuka, R. (1992): Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectite, Clays and Clay Minerals, vol. 40, 103-113.
- Savage, D. (1996): Zeolite Occurrence, Stability and Behavior: A contribution to Phase III of the Jordan Natural Analogue Project. DOE/HMIP/RR/95.020.
- Savage, D. (1998): 8 Zeolite occurence, stability and behaviour. In J.A.T. Smellie (Ed). MAQARIN natural analogue study: Phase III. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- Savage, D., Walker, C.S., Arthur, R.C., Rochelle, C.A., Oda, C., and Takase, H. (2007): Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. Physics and Chemistry of the Earth, Vol. 32, 287-297.
- Savage, D., Cave, M.R., Haigh, D., Milodowski, A.E. & Young, M.E. (1993): The reaction kinetics of laumontite under hydrothermal conditions. European Journal of Mineralogy 5, 523-535.
- Savage, D., Rochelle, C.A., Moore, Y., Milodowski, A., Bateman, K., Bailey, D. & Mihara, M. (2001): Analcime reactions at 25-90°C in hyperalkaline fluids. Mineralogical Magazine, 65, 571-587.
- Schweizer, C. (1999): Calciumsilikathydrat-Mineralien, PhD Thesis, ETH Zurich.
- Schweda, P. (1989): Kinetics of alkali feldspar dissolution at low temperature. In proceedings og the Suxth International Symposium on Waer/Rock Interaction (ed. Miles, D.L.), pp.609-612.
- 清水浩之,村田澄彦,石田毅 (2010):粒状体個別要素法における岩石力学物性の設定に及ぼ す粒子数および粒度分布の影響,材料, 59, 3, pp.219-226.
- Shiraki R. and Brantley S. L. (1995) Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100°C: an evaluation of elementary reaction-based and affinity-based rate laws. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1457–1471.

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, Vol. 52, 2009-2036.

- Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1990): Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of organic species. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 54, 915-945.
- Shock, E.L., Helgeson, H.C., and Sverjensky, D.A. (1989): Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 53, 2157-2183.
- Shock, E.L., Sassani, D.C., Willis, M., and Sverjensky, D.A. (1997): Inorganic species in geological fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, No. 5, 907-950.
- Shott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H. (2009): The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 70, pp. 207-258.
- Smellie, J.A.T. (1998): MAQARIN natural analogue study: Phase III. SKB Technical Report TR-98-04, Svensk KKensk K natural ana AB, Stockholm, Sweden.
- 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.
- Snow, D.T., (1965): A parallel plate model of fractured permeable media. Ph. D. Thesis, University of Calif., Berkley, Calif.
- Stefanic, G., Popovic, S., Music, S. (1997): Influence of pH on the hydrothermal crystallization kinetics and crystal structure of ZrO₂, Thermochim. Acta, 303, 31.
- Stober, W. (1967): Formation of silicic acid in aqueous suspensionsof different silica modifications. Advan. Chem. Ser. 67, 161-182.
- Stumm, W., Wehrli, B., Wieland, E. (1987): Surface complexation and its impact on geochemical kinetics. Croatica Chemica Acta, 60, 429-456.
- 鈴木覚,藤島敦,上野健一,市川康明,河村雄行,藤井直樹,柴田雅博,佐藤治夫,北山 一美(2001): 圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化とMD-HA結合解析法の拡散問題 への適用,粘土科学,第41巻,43-57.
- 鈴木啓三, 佐藤努, 米田哲朗 (2012):モンモリロナイト/水 分散液の粘度に影響を与える

要因 2. モンモリロナイト粒子のアスペクト比と水懸濁液の粘度の関係.粘土科学第 50巻第3号, pp. 162-174.

- Sverjensky, D.A. (1990): Thermodynamic properties of aqueous inorganic metal complexes. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. (in prep.) (see also Sverjensky et al., 1997)
- Sverjensky, D.A., Hemley, J.J., and D'Angelo, W.M. (1991): Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 55, No. 4, 989-1004.
- 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, Vol. 61, No. 7, 1359-1412.
- Swanton, S. W., Fairbrother, H. J., and Turner, N. A. (2004): The effects of sodium chloride on the dissolution of calcium silicate hydrate gels. II. Effects of temperature and cation Type. A report produced for United Kingdom Nirex Limited, SA/ENV-0725, 19.
- Tagirov, B.R., Zotov, A.V., and Akinfiev, N.N. (1997): Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500 °C from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl(aq). Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, No. 20, 4267-4280.
- Takahashi, H., Seida, Y., Yui, M. (2010): Comparative study of diffusion of HDO in compacted Na- and Cs-montmorillonites characterized by three-dimensional X-ray tomographic imaging technique. Goldschmidt Conference Abstracts 2010, A1021.
- Talerico, C., Ochs, M. and Giffaut, E. (2004): Solubility of Niobium(V) under Cementitious Conditions: Importance of Ca-niobate, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 824, CC8.31.1-CC8.31.6.
- Tamura, K., Yamada, H. and Nakazawa, H. (2000): Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations, Clays and Clay Minerals, Vol. 48, No. 3, 400-404.
- Tan, K.H. (1980): The release of silicon, aluminum, and potassium during decomposition of soil minerals by humic acid. Soil Science, Vol. 129, pp. 5-11.
- Taylor, H.F.W. (1950): Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperature. Journal of the Chemical Society, Vol. 726, 3682-3690.
- Techer, I., Bartier, D., Boulvais, Ph., Tinseau, E., Suchorski, K., Cabrera, J. and Dauzères, A. (2012): Tracing interactions between natural argillites and hyper-alkaline fluids from engineered cement paste and concrete: Chemical and

isotopic monitoring of a 15-years old deep-disposal analogue. Applied Geochemistry, 27, 1384-1402.

- Terrisse, H. V., Nonat, A. and Petit, J. C. (2001): Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 244, 58-65.
- Tester J. W., Worley W. G., Robinson B. A., Grigsby C. O., Feerer J. L. (1994): Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, pp. 2407–2420.
- Thoenen, T., and Kulik, D.A. (2003): Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for the GEM-Selektor (V.2-PSI) geochemical modeling code. Paul Scherrer Institut (PSI) report, TM-44-03-04, 43.
- 地学団体研究会(1996):新版地学辞典、平凡社
- Tinseau, E., Bartier, D., Hassouta, L., Devol-Brown, I. & Stammose, D. (2006): Mineralogical characterization of the Tournemire argillite after in situ interaction with concretes. Waste Management 26, 789-800.
- Truesdell, A.H., and Jones, B.F. (1974): WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. United States Geological Survey Journal of Research, Vol. 2, 233–248.
- 戸井田克, 笹倉剛, 横関康裕, 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.
- Tomioka, S., Kozaki, T., Takamatsu, H., Noda, N., Nisiyama, S., Kozai, N., Suzuki, S. and Sato, S. (2010) : Analysis of microstructual images of dry and water-saturated compacted bentonite samples observed with X-ray micro CT, Applied Clay Science, vol. 47, 65-71.
- 友澤史記(1974):セメントの水和反応モデル,セメント技術年報, No. 28, 53-57.
- Tournassat, C., Neaman, A., Villieras, F., Bosbach, D. and Charlet, L. (2003): Nanomorphology of montmorillonite particles: estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations, American Mineralogist, 88, 1989ÿ1995
- 植田浩義,兵藤英明,鈴木覚,廣永道彦,山本武志,西田孝弘,西内達郎,杉山大輔(2008): 低アルカリ性セメントの処分場における長期適用性に関する検討,原子力発電環境 整備機構技術報告書,NUMO-TR-08-02, 3-6.
- Uematsu, M., and Franck, E.U. (1980): Static dielectric constant of water and steam Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 9, No. 4, 1291-1304.
- Van Lier, J.A., De Bruyn, P.L., Overbeek, J.Th.G. (1960): The solubility of quartz. J. Phys. Chem. 64, 1675-1682

- Vieillard, P. (2010): A predictive model for the entropies and heat capacities of zeolites. European Journal of Mineralogy, Vol. 22, 823-836.
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., and Nuttall, R. L. (1982): The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in SI units. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 11, No. 2, 1-392.
- Walker, C.S. (2003): Characterisation and solubility modelling of synthetic calcium silicate hydrate. Department of Earth Sciences, PhD, 193, University of Bristol, Bristol, UK.
- Wilkin, R.T. and Barnes, H.L. (2000): Nucleation and growth kinetics of analcime from precursor Na-clinotilolite. American Mineralogist, Vol. 85, pp. 1329-1341.
- Witherspoon, P. A., Wang, J. S. Y., Iwai, K. and Gale, J. E. (1980): Validity of Cubic Law for Fluid Flow in a Deformable Rock Fracture, Water resources research, Vol. 16, No. 6, 1016-1024.
- Wolery, T. J. (1978): Some chemical aspects of hydrothermal processes at mid-oceanic ridges - A theoretical study. I. Basalt-sea water reaction and chemical cycling between the oceanic crust and the oceans. II. Calculation of chemical equuilibrium between aqueous solutions and minerals, PhD, 236, Northwestern University, Evanston, IL, USA.
- Wolery, T. J. and Jove-Colon, C. F. (2007): Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral-water interactions in dilute systems, ANL-WIS-GS-000003 REV 01.
- Wollast, R. and Chou, L. (1988): Rate control of weathering of silicate minerals at room temperature and pressure. In Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles (ed. Lerman, A. and Maybeck, M.), Amsterdam, Kluwer Academic, pp. 11-32
- Wood, S. A. (1991): Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt²⁺ and Pd²⁺ at 25 ° C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions, Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 1759-1767.
- Yamamura, T., Kitamura, A., Fukui, A., Nishikawa, S., Yamamoto, T. and Moriyama, H. (1998): Solubility of U(VI) in highly basic solutions, Radiochim. Acta, 83, 139-146.
- Yang, L. and Steefel, C. I. (2008): Kaolinite dissolution and precipitation kinetics at 22℃ and pH 4. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 72, pp. 99-116.

- 安田和弘,横関康祐,河田陽介,吉澤勇二(2002):カルシウム溶出に伴うコンクリートの物理性能及び物質移行性能の変化に関する検討,セメント・コンクリート論文集, No. 56, 492-498.
- Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F., and Cong, X. (1999): Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, No. 3, 742-748.
- Yui, M., Azuma, J. and Shibata, M. (1999): JNC thermodynamic database for performance assessment of high-level radioactive waste disposal system, JNC TN8400 99-070.
- Yokoyama, S., Kuroda, M. and Sato, T. (2005): Atomic force microscope study of montmorollonite dissolution under highly alkaline conditions, Clays and Clay Minerals, 53, 147-154.

第3章 複合現象評価手法の開発

3.1 目的

TRU 廃棄物処分施設においては、極めて長い時間スケールにおいて生ずるセメントの溶 解及びベントナイト系材料の変質といった化学的変質が誘因となり、施設の変形や割れが 進展するとともに、徐々に核種移行に対する安全機能が低下することが予想される。ここ で、人工バリア材料の超長期にわたる挙動の予測には不確実性が含まれることから、セメ ントやベントナイト系材料の化学的変質・力学的特性変化のメカニズムや安全機能への影 響についての最新の知見に基づき、長期にわたる処分施設の状態変遷について蓋然性の高 い評価を行うことが必要である。本章では、最新の科学・技術的知見に基づき、複数のバ リア材料に跨る化学-物質輸送-力学現象に内在するフィードバックループを適切に反映 し、上記の TRU 廃棄物処分施設の長期的状態変遷の誘因となるセメント及びベントナイト 系材料並びに施設周辺岩盤の化学-物質輸送-力学連成挙動を合理的に評価するための評 価フレームワークを明確化し、このフレームワークを具現化した連成解析システムの構築 を行った。

3.2 複合現象評価フレームワークの構築

TRU 廃棄物処分施設の長期的変遷の全体像を理解するためには、施設全体スケールでの 化学的変質と力学的変形・破壊及び水理・物質移動とこれらのプロセス間の相互作用をモ デル化することが必要となる。他方、コンクリート割れ目や異種材料の境界面の近傍では、 非線形な相互作用による選択的な変質の促進あるいは二次鉱物による間隙閉塞に伴う変質 の抑制といった特異的な挙動が生じ、また、ここでの局所的な振る舞いが施設全体の長期 的変遷に重要な影響を及ぼすこととなる。TRU 廃棄物処分施設の長期的変遷におけるこの ような特徴は、施設全体を含む巨視的なスケールを対象としつつ、同時に、重要な局所的 挙動まで表現できるような高い解像度でモデル化することが必要である。

本開発では、このような問題に対して、以下の二つのアプローチの双方に対応可能な複 合現象評価フレームワークを構築した。

- マクロスケールシミュレーション:施設全体を対象とした連続体によって化学-物質輸送解析モデル及び力学解析モデルを作成し、これらの間の直接的な入出力情報の授受によって連成解析を行う
- マルチスケールシミュレーション:コンクリート割れ目や異種材料の境界面の近傍における選択的な変質促進あるいは間隙閉塞に伴う物質移行・変質の抑制といった、施設全体の長期的変遷に重要な影響を及ぼす局所的挙動についての詳細なモデルと、上記のマクロスケールの連続体モデルの両者を含むマルチスケールのモデル群でのスケール間及び現象間での連携を含めた連成解析

3.2節では、連成解析システムの構成、解析手順及び情報の授受等の要件を具体的に示し、以下に挙げる多くの要因を考慮しつつ、上記の二つのアプローチを適切に使い分ける 戦略についても具体例を示すとともに、基本的な考え方を明確にする。

- 移流場/拡散場の区別
- 連続体/亀裂状媒体の区別
- 異種材料との境界面の有無
- 考慮する化学反応系の複雑さ
- 当該時点で利用可能な計算機資源

3.2.1 マルチスケールシミュレーション

セメント影響に関する現象評価について、施設全体(マクロ)スケールで捉えるべき現 象として、水理学的な観点からはニアフィールド全体としての、空間的に不均一性な透水 係数及び境界条件に応じた地下水流動が挙げられ、力学的観点からは隣接した構成要素の 特性及び境界条件に応じた変形挙動が挙げられる(図3.2.1-1)。これらのマクロスケー ルで捉えるべき現象については、系全体(施設全体)を対象とした解析を行う必要がある。 一方、局所(ミクロ)スケールに注目すべき現象としては、例えば、異種材料界面での二 次鉱物沈殿が挙げられる。これにより、界面での物質移動が抑制され、熱力学的には両立 し得ないような異種材料が薄い境界層をはさんで共存することとなる。また、セメント系 材料に割れが発生することについても、局所スケールを考慮すべきである。割れ目に沿っ て選択的にセメントの溶脱が進展すると、律速機構が化学反応からマトリクス中の物質移 動に推移する。さらに反応が進むと、二次鉱物沈殿(間隙閉塞)に伴う変質の抑制が生じ る。



図 3.2.1-1 セメント影響のマルチスケール性概念図

これらの複数のスケールでの現象は、全体構造や境界条件によって現象の大きな傾向が 規定されるが、割れ目や界面等の近傍の局所的な特徴を考慮しない場合には現象の本質的 特徴が表現不能であり、スケール間及び現象間での連携を含めた連成解析が不可欠である。 加えて、現象のマルチフィジックス性にも留意する必要がある。化学-物質輸送と力学変形 など、複数の異なる現象が相互に影響しつつシステム全体としての変遷をもたらすことに なると考えられるが、これらを個別の現象に分解すると、逓増や逓減のような連成現象に 固有の特徴を表現することは困難である(マルチフィジックス問題)。セメント影響に関 するマルチフィジックス問題の例を図 3.2.1-2 に示す。まず初期割れ目での地下水流動が 生じ、割れに沿った選択的溶脱が起こる。これにより力学的特性が変化し、新たなコンク リートの割れが生じるが、この力学的構造の変化により地下水流動の変化、溶脱領域の変 化がおこるという、化学-物質輸送-力学間での相互作用が関わる現象となる。



図 3.2.1-2 セメント影響のマルチフィジックス性の例

3.2.2 連成解析システムに求められる要件

これまで述べたように、TRU 廃棄物処分施設の長期的変遷の全体像を理解するためには、 マルチフィジックス(力学+水理+化学)×マルチスケール(全体+局所)の複合問題に 含まれる多様な解析タスクの全体を、現実的な計算時間で実行可能なシステムを構築する 必要がある。

これを実現するためにシステムに求められる要件としては、次の3つが挙げられる。

(要件1) 個別現象モデルを柔軟に組み合わせられること

個別現象についてそれぞれの研究領域で開発されてきた適用実績のある既往の解析コ ードを用い、ミドルウェアを介して連携する。プラグインを用いることにより、今後開発 される新たなモデルやバージョンに更新可能とする。プラグインとは、ここではミドルウ ェアと個別の解析コードを接続するインタフェイス機能を有するプログラムを意味する。 個別の解析コード間の連成解析を行う際に解析コードそのものを修正する必要性を最小化 することを目的とし、解析コードとミドルウェアを直接接続せず、プラグインを介して接 続するものとする(3.3 及び 3.4 節で後述)。 (要件 2)対象やスケールの異なる解析間で必要なデータを必要なタイミングで共有できること

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

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

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

これら要件を満たした化学-輸送-力学連成システムの概念図を図 3.2.1-3 に示す。



図 3.2.1-3 化学-輸送-力学連成システム概念図

3.3 連成解析システムの基本設計

前節で述べた化学-物質輸送解析と力学解析の連成を行うこととした場合、化学-物質輸送解析と力学解析とを並行して実施することが必要となる。ただし、ここでのコード間の

連携は弱連成であり、また、後述する連成解析における連携ルールの更新頻度もあまり高 くはないことから、力学と化学-物質輸送を同時に求解する統合モデルを作成する必然性は 乏しく、むしろ、それぞれの分野で開発されている既往の解析コード同士を連携させた連 成解析システムを構築することが合理的と考えられる。そこで、ここでは、前節で述べた 複合現象評価フレームワークを実現するために、プラグインを介してそれぞれの解析コー ド間の情報の授受を管理することの可能なミドルウェアを中核とした連成解析システムを 設計する。この際、化学-物質輸送解析コード(化学-物質輸送解析コードとして、これま で本事業で開発してきた QPAC とした)及び 2.4 節で示した力学挙動解析コード(MACBECE) に加えて、今後、化学-物質輸送-力学の分野における種々のコードとも連携することの可 能な柔軟性を確保することのできるミドルウェアとプラグインを持つ連成解析システムの 基本設計を行うこととする。この基本設計では、以下にあげる技術要件の全てを満足する ものとする。

- 離散的な時間点で実施する力学解析結果を読み込んで化学-物質輸送解析に反映する
 際(特に、多成分反応移動問題としての特徴が切り替わる際)のステップ的な特性変化に伴うスパイク等の特異的な挙動を低減可能なデータ授受及び補正のアルゴリズムを実装すること。
- 化学-物質輸送解析コード及び力学挙動解析コードそれぞれの異なる空間離散化の間で相互に必要な情報を適切に授受することができるように連携ルールの処理(例えば、 グリッドモーフィングや内挿等)を行うこと。

なお、マルチスケールシミュレーションにおいて、施設内の複数の代表部位について局 所的な化学-物質輸送解析を行うこととした場合、各時刻において、施設内の任意の位置で の変質程度が把握されているわけではないことから、力学解析との間で直接的なデータの 授受を行うことは困難となる。他方、従来の溶脱を考慮した力学解析において度々用いら れてきた「溶脱深さは時間の平方根に比例して増大する」といった情報は、極めて単純で はあるものの、力学解析を行うための条件設定に必要な化学的変質情報を網羅している。 本検討では、このような情報を「連成解析における連携ルール」と考え、複数の代表部位 についての局所的な化学-物質輸送解析結果に応じて、力学解析に必要な情報を網羅できる ような空間的内挿・補完等の連携ルール群を適宜作成し、これらを介して力学・化学連成 解析を行う手法を具体化した。また、この際、以下の点についても併せて検討を行い、手 順を具体的に示すこととした。

化学-物質輸送解析のために必要な力学関連の情報のうち巨視的連続体モデルでは取り扱うことの困難なもの(割れ目の特徴等)について 2.3 節で示した粒状体個別要素法(DEM)等の局所的モデルによって補完する手法

- 変形や割れ等により、計算途中である部位の多成分反応移動問題のタイプが切り替わる場合の取り扱い手法
- 変形や割れによって位置や形状データが変化する場合の連携ルールの更新手法

3.3.1 離散的な時間点での連成解析による問題点とその解決方法

連成アプローチでは、時間的挙動に関する不連続性の取り扱いに関連して数値解析的な 困難が生ずる可能性がある。問題の概略を図3.3.1-1に示す。ステップ1で、あるタイム ステップでモデル1を実行し、ある量(F)が変わらないことが分かったと仮定する。次に Fは、同じタイムステップでのモデル2である量Sの変化を計算するのに読み込まれる。 しかし、次のステップ2の冒頭において、モデル2によって更新されたステップ1の最後 のSの値をモデル1に読み込むと、モデル1においてFの値の不連続な変化が発生する。 続いてFの新しい値がモデル2のステップ2の計算で使われる際、このFの不連続性がモ デル2において揺動を引き起こすこととなる。このFの変化が実際に不連続なものである 場合には許容されるが、この挙動が連成解析を離散的な時間断面で行っていることに起因 する誤差である場合は対応が必要となる。



図 3.3.1-1 連成アプローチにおける時間的挙動の不連続性に係る問題点

この問題を回避し、力学解析コードと化学反応・物質輸送解析コードの逐次的な実行を 管理することはタイムステップを制御するアプリケーションを開発することで解決できる。 このアプリケーションには「司令塔的な」タイムステップ制御アルゴリズムの実装が必要 と考えられる。アルゴリズムの例を図 3.3.1-2 に概略的に示す。この制御アプリケーショ ンによるタイムステップの進め方は以下に示すとおりである。

- 1. タイムステップ幅∆tを決める。
- 2. 先に解析を行うコードモデルを決定する(これをモデル1とし、他方をモデル2とする)。
- 3. モデル1の入力として必要となるモデル2のt₁時点の出力データを定数で外挿する。
- 4. モデル2からの外挿入力データを用いて、モデル1を t_1 から $t_1+\Delta t^{t_1+\Delta t}$ まで計算する。
- 5. モデル2の入力として必要となるモデル1の出力データを区間で[t₁、t₁+Δt]内挿する。
- 6. モデル1からの内挿入力データを用いて、モデル2を t_1 から $t_1+\Delta t$ まで計算する。 モデル1の入力として必要となるモデル2の出力データを区間[t_1 、 $t_1+\Delta t$]で内挿する。
- 7. モデル2からの内挿入力データを用いて、モデル1のt₁からt₁+Δtまでのステップ
- の計算を再度繰り返す。モデル2の入力として必要となるモデル1の更新された出力デー タを区間[t₁、t₁+Δt]で内挿する。
- 8. モデル1からの更新・内挿入力データを用いて、モデル2の t_1 から t_1 + Δt までのステ ップの計算を再度繰り返す。
- モデル1(ステップ4と7)、モデル2(ステップ6と8)の解析結果を比較し、それぞれの差分(誤差)を求める。
- 10. この差分が、あらかじめ設定した許容値を下回る場合、ステップ6と7の結果を解とし、ステップ1に戻り次のタイムステップの計算を行う。
- 差分が許容値を上回る場合には、ステップサイズムtを小さくし、ステップ3からや り直す。

この手順中のいかなるステップにおいても不連続な事象が発生した時点で、不連続事象 に時刻を合わせるようにタイムステップ幅 Δtを小さくし、再計算を行うことで連成解析 における数値解析的誤差を回避する。



誤差 ε₁および ε₂が十分小さい場合、そのタイムステップを許諾する。それ以外の場合は タイムステップサイズを小さくし再計算する。この手順の中のいかなるステップにおいても 不連続な事象が発生した時点で、「不連続事象のタイミング」に合わせてタイムステップを小さくする。

図 3.3.1-2 制御アプリケーションによるタイムステップ計算法

この手順に関しては以下の注意点が挙げられる。

- ステップ10の後や不連続な挙動が生じた時点において、タイムステップを小さくして 再計算を行う際に、最初のステップの外挿データを使うより、直近の内挿データを使 った方が処理は向上すると考えられる。
- 不連続な事象に合わせてタイムステップを小さくした際に、不連続事象のタイミング に向けて時刻がわずかしか更新されないことがあり得る。このような場合には、何度 も手順を繰り返すこととなるが、この繰り返しをある時点で止める必要がある。つま り、不連続事象のタイミングが"十分良く"同定できていると判定し、各々のモデル においてタイムステップを強制的に許諾させる規則を課すことが必要である。例えば、 タイムステップを半分に短縮した場合の不連続事象のタイミングのずれが、モデル全 体の時間スケールに比べて小さい場合はその計算ステップを許諾すること等が必要で ある。

3.3.2 解析コード間における異なる空間離散化での相互の情報授受

時間の離散化に関する問題の他に、解析コード間における空間離散化が異なることによ

る問題を解決する必要がある。

施設全体の化学的変遷については、既往の研究事例及び後述する試解析の結果から異な る材質間の界面付近の小規模な地球化学的変質が重要な役割を果たすことが示されている。 これは、間隙率の変動がこれら界面においてもっとも顕著であり、この領域で間隙水が混 合して物質を構成している鉱物の溶解及び二次鉱物の沈殿が生ずるためである。間隙率が 変化すると(特に間隙の閉塞に至るような変化が生じると)、局所的な物質輸送特性にも 変化が生じると考えられる。

TRU 処分坑道の断面を対象とする系全体(以降、TRU 系全体と呼ぶ)の力学的変化を解 く MACBECE では、約1万のセルを有する2次元非格子型有限要素メッシュで解析を行う。 しかし、力学解析よりも顕著に計算負荷の高い反応-物質輸送解析では、TRU 系全体につい て間隙変化過程を表現可能な分解能でシミュレートすることは現実的ではなく、代替手法 が必要である。そこで、本年度の開発では、処分施設の化学的変質は、各構成要素を結ぶ 複数の代表的モニタライン(それぞれ1次元連続体モデルあるいは割れ目内の移流分散と マトリクス内の拡散を考慮した準2次元モデルとして表す)に沿ってシミュレートするこ ととし、これらの代表的モニタラインでの化学-物質輸送解析結果に基づき、空間的内挿・ 補完によってそれ以外の位置も含めた施設全体領域の変質挙動を予測することとする。

このような手法が妥当なものとなるためには、代表的モニタラインの選定を適切に行う ことが肝要であり、そのために必要な知見を得ることを目的として後述するレベル1の試 解析を行った。なお、レベル1試解析の結果に基づく具体的なモニタラインの配置につい ては、次節において詳述する。

3.4 連成解析システムの作成

3.4.1 ミドルウェア及びプラグインの開発

(1) ミドルウェア

前節に述べた手法に沿って以下に示すミドルウェアの機能を開発した。なお、後述する ように、代表的モニタラインについて化学-物質輸送解析を実施する本手法に代わる連成解 析の戦略も可能であり、このような戦略の変更に対応可能となるようにミドルウェアはそ れぞれ異なる機能を持つモジュールの集合体として開発し、これらを適宜組み合わせて解 析を行うこととした。

1) モニタライン及び対応する局所反応-物質輸送モデル自動生成モジュール

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

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

さらに、このモジュールは、それぞれのモニタラインに沿って複数の層(異種の材質あ るいは構成要素に対応)から成る一次元連続体モデルを定義し、材料間の境界部分に所定 のサイズのメッシュを配置してそこから等比級数的に大きなメッシュを生成する機能を有 しており、後述するレベル1の試解析(拡散場のベントナイトとコンクリート共存系の例 題)に相当する解析条件の QPAC 用入力ファイルを作成する。後節で述べるレベル2の試解 析では、このモジュールを主としてグループ 1/2 の例題について使用した。



図 3.4.1-1 処分坑道断面における放射状のモニタラインの生成及び領域区分の概念

(b) 割れ目に対応するモニタラインの定義

上記の放射状モニタラインは、処分坑道の幾何形状に基づき、解析に先立って定義する ことが可能であるが、これに加えて、力学解析において割れ目が生じた有限要素について、 その内部を割れ目とコンクリートマトリクス部に分割して、対応する1次元連続体(グル ープ3/4についてのレベル2の試解析(2次元)で使用)あるいは準2次元モデル(二重 空隙媒体モデル:同レベル3の試解析(3次元)で使用)を定義するモジュールを作成し た。

a) 1次元連続体の場合

後述するグループ 3/4 に関するレベル 2 の試解析のように、単一の二次元坑道断面にお いて解析を行う際に、対象とする断面が坑道の最上流側に位置し本来の水質を保った地下 水が継続的に流入するという悲観的な仮定を置き、マトリクス方向に溶質の拡散及び反応 が生じると仮定した。

本モジュールは、ある有限要素内に割れが発生した時点で、自動的に図 3.4.1-2 に示 すような1次元連続体モデルを生成し、本来の水質を保った地下水が割れ目に流入するモ デルの QPAC 入力ファイルを作成する。



図 3.4.1-2 割れ目に対応する1次元連続体モデルの生成

b) 二重空隙媒体モデル

後述するグループ 3/4 に関するレベル 3 の試解析のように、坑道軸に沿った複数の異な る二次元断面において解析を行う際に、ある要素に割れ目が生じた時点で軸方向に直列に 並んだ後続の同位置の要素にも割れが生じたと見なしこの経路に沿った地下水流動が生ず ると仮定する場合、この経路に沿って下流側の地下水水質も反応によって変化しコンクリ ートとの平衡に漸近するという解析を行う必要が生ずる。このような場合、上記の軸方向 に並んだ割れを有する有限要素の列を図 3.4.1-3 に示すように準 2 次元の二重空隙媒体と して表現する。

本モジュールは、ある有限要素内に割れが発生した時点で、自動的に図 3.4.1-3 に示 すような準2次元の二重空隙媒体を生成し、さらに、レベル1の試解析(割れ目を有する コンクリートの例題)と同様の QPAC 入力ファイルを作成する。



図 3.4.1-3 割れ目に対応する準2次元の二重空隙媒体モデルの生成

2) モニタラインにおける局所反応-物質輸送モデル結果の空間的内挿・補間モジュール

円形の処分坑道の中に矩形の鋼製構造躯体やインバートが配置されている状況で上記 の方法で定義される複数のモニタライン間で内挿を行う際には、出力の得られている点の 配置にいくつかの異なるパターンが生じざるを得ない。そこで、今回開発したミドルウェ アでは、4 点間の内挿及び凸あるいは凹に配置した3 点間の内挿という異なるスキームを 適用する必要のある領域を図3.4.1-4 のように区分して補間を行うアルゴリズムを開発し た。

複数のモニタライン(図 3.4.1-4 で色調の変化する境界線に相当)上で中心からの距離 と中心角に関して単調に増大するようなダミー関数の数値を与え、上記のアルゴリズムを 適用して、モニタライン以外の領域の内挿・補間を行ったテストケースの結果を図 3.4.1-5 に示す。図 3.4.1-5 から明らかな通り、モニタラインの不連続面は見られず、当初与えた ダミー関数が空間補間によって正しく再現されていることから、上記のアルゴリズムの妥 当性が確認できる。



図 3.4.1-4 放射状モニタライン間の空間的内挿・補間において異なるスキームを適用す る領域の分割

赤色:4点間の内挿スキームを適用する領域、黄色:凸に配置した3点間で内挿スキームを適用する 領域、緑色:凹に配置した3点間で内挿スキームを適用する領域、橙色:内挿補間を行わない領域



図 3.4.1-5 ダミー関数を用いて内挿・補間を行ったテストケースの結果

(2) プラグイン

ミドルウェアと各解析ツールの間のデータのやりとりは、それぞれのデータ構造に適し たプラグインを介して行う、そこで、本研究では、QPAC及び MACBECE それぞれに対応する プラグインを開発した。

3.4.2 連成解析システムの効率化

連成解析の効率は、以下の要因に依存したものとなる。

- 個別の解析コードの計算効率
- ② ミドルウェアを介した情報授受の効率

③ ミドルウェアの連携ルールの活用による省力化

上記のうち、まず、①に関しては、本研究で反応-物質輸送解析に使用する QPAC につい て、従来の(特に昨年度開発したユーザビリティの高いグラフィカルユーザーインタフェ イス(GUI)を有するもの)実行形が GUI との煩雑な情報のやり取りを前提として構成・コ ンパイルされていたのに対して、本年度の連成解析に用いるものは計算と入出力を優先す ることで計算効率を高めるような最適化を施している。

②に関しては、情報の授受による時間ロスが少なくなるように、ミドルウェアのプログ ラム(特に、連成解析におけるデータ授受の度に繰り返される箇所)を極力単純化し無駄 をなくす構造としている。また、力学解析と反応-物質輸送解析間のデータ授受を全ての時 間ステップで行うのではなく、ある一定の基準が満たされた場合(例えば、コンクリート 領域のある有限要素のCa溶脱率が予め定めた顕著なレベル(5%など)低下した際等)にの み実施するといった運用上の規則をユーザが選定できるようにすることとする。

最後に、③としては、後節で述べる試解析で示すように、上述した代表的モニタライン の配置とそれに対応する局所問題の自動生成・解析、及びその結果の空間的内挿・補間に よるマクロスケール(施設全体)での解析結果の推定という連携ルールの使用が効果的と 考えられる。

3.4.3 連成解析システムの汎用性と柔軟性の確保

連成解析システムの汎用性と柔軟性は、

- ① 連携する個々の解析コードへの対応
- ② 解析対象とする現象や体系への対応

という二つの側面のいずれに対しても求められるものと考えられる。

このような観点から、上述した本研究の連成解析システムの特徴を検討すると、まず、 ミドルウェアとプラグインを用いた構成は、①の意味での汎用性・柔軟性に貢献するとこ ろが大きいと言うことができる。また、②に関しても、少なくとも、連成解析システムに よって汎用性・柔軟性が損なわれることははないと考えられる。

他方、後述する試解析で示すようなマクロスケールと高解像度の局所スケールを兼ね備 えたマルチスケールの解析が可能となった大きな要因は、前出の連携ルールの活用である が、この連携ルールについては、上記の①と②の観点で位置づけが大きく異なる。まず、 連携ルールを利用することによって、施設全体の挙動解析という大きな問題は、上述した 代表的モニタラインのような複数の(しかし決して膨大な個数ではない)比較的単純な体 系(1次元連続体や準2次元の二重空隙媒体等)の局所的問題に分割されることから、非 線形性の強い問題ではそもそも困難と言われている並列化や後述する可変グリッディング 等の先端的な機能を有さない多くの標準的な解析ツールを利用し得ることとなる。このこ とは、①の観点での連成解析システムの汎用性と柔軟性に寄与するものと考えられる。

しかしながら、連携ルール自体は、個別の問題における解析体系や考慮する現象の特徴

及び解析上の前提条件に依存するものであるため、②の意味での汎用性や柔軟性には乏し いという短所がある。この点を改善するために、本システムのミドルウェアでは、問題毎 に連携ルールを一からプログラミングするのではなく、上述したように、代表的モニタラ イン等のある程度一般性のある局所問題の定義を自動的に行う機能や複数の局所問題の結 果を自動的に内挿・補間する機能等を持つとともに、これらの機能をモジュール化して開 発することにより、今後、このような一般化された連携ルールの実装のための多様な機能 を拡充することを可能とする構成としている。ただし、さらに本質的な意味での汎用性と 柔軟性を確保するためには、後述する可変グリッディング等の先端的な計算工学的手法を 適用することによってこのような連携ルールへの依存性を小さくすることが将来的な開発 の課題となる。

3.5 連成解析システムの試解析

本節では、3.4節までに述べた種々の検討及び設計の支援、並びに作成した連成解析シ ステムの動作確認を目的として行った試解析の結果についてまとめる。3.5.1項で示す目 的に応じて3種類の試解析を行うこととし、それぞれレベル1、レベル2、レベル3と呼ぶ こととした。

3.5.1 試解析の目的

レベル1) 多成分反応移動問題についての試解析

種々のタイプの多成分反応移動問題についてのケーススタディを行うことにより、各種 問題のそれぞれにおいて、着目すべき材料特性及び化学的変質の種類・進展速度に対する 主要な影響因子(例えば、割れ目の特徴(頻度、方向・連絡性、開口幅等)、地下水流速、 拡散係数、岩盤や異種材料との境界面からの距離、割れ目交差部との相対的位置関係、等) を明確にする。また、これらの特徴を踏まえ、TRU 廃棄物処分施設における化学的変質挙 動を表現する上でのマクロスケール連続体モデルの有効な範囲、局所的解析が必要な場合 にどの程度のスケールの局所的解析体系をどの部位から何個程度抽出する必要があるか等 のマルチスケールシミュレーションに関する要件を示す。

レベル 2) 連成解析システムを用いたマルチスケールシミュレーションの試行

レベル1での検討結果より示されたマルチスケールシミュレーションの要件に基づき、 処分施設内における重要な局所的変質を詳細な解像度で表現した複数のローカルスケール モデル、及び施設全体の変形挙動についての力学解析と対応づけることの可能なマクロス ケールモデルから成るマルチスケールのシミュレーション体系を構築し、3.3節で開発し たミドルウェアを介した連成システムを用いて試解析を行う。

レベル3) 現象間やスケール間の整合性の改良

レベル2の解析結果における、力学解析一化学解析結果間の整合性、及びマクロスケールとローカルスケールの化学解析結果間の整合性を分析し、改善を要する項目を抽出する。

3.5.2 多成分反応移動問題についての試解析 (レベル1)

3.5.1 項で述べたレベル1として、TRU 廃棄物処分施設内の種々の部位で生ずるセメン ト溶脱及び緩衝材変質の代表的な局面に着目し、様々なタイプの局所スケール多成分反応 移動問題についてケーススタディを行った。

(1) 想定する処分システム

ベントナイトとコンクリートや、コンクリートと周辺地下水とが接すると、その境界部 分で大きな化学ポテンシャル勾配が発生する。この化学ポテンシャルを駆動力とした種々 の化学反応によって、境界部分の状態は熱力学的に安定な方向へと変遷する。このため、 ベントナイト-コンクリート境界面近傍、コンクリート支保の割れ目近傍、及びコンクリー ト支保の外側境界面近傍では、顕著な化学的変質が生じると考えられる。第2次TRUレポ ートにおけるセメント系材料-緩衝材複合系の処分施設における変質挙動の解析結果によ ると、ベントナイト-コンクリート境界面では、化学的変質の帰結として間隙閉塞が生ずる 可能性が高いとされている。3.1で述べたように、こうした局所的な特徴は、施設全体に 生じる現象の本質的特徴を表現する上で必要不可欠な情報である。

想定する処分坑道断面の概念図を図 3.5.2-1 に、処分坑道周辺の地下水流れの概念図を 図 3.5.2-2 に示す。初期状態として、施工時に坑道支保を貫通する割れ目が生じ、そこか ら地下水が供給され緩衝材間隙が地下水で飽和されていると仮定する。この時の地下水は 坑道支保コンクリートとの反応の影響を受けていないと仮定した。また、緩衝材間隙等に 残留していた酸素は鉄との反応および拡散によって消費・散逸していると仮定した。さら に、処分坑道周辺では主に坑道軸方向に直交する地下水流れが生じるが、わずかながら軸 に沿った流れも生じていると仮定した(図 3.5.2-2)。



図 3.5.2-1 施設変遷の状態設定



図 3.5.2-2 処分坑道周辺の地下水流の概念図

(2) 着目する局所スケール問題

図 3.5.2-3 は処分坑道において局所スケールで着目し多成分反応移動問題として解析す る部分を図示している。本解析では処分坑道のセメントとしては OPC のみを仮定し、図 3.5.2-3 の A で示した拡散場としてのベントナイトとコンクリートの共存系、図 3.5.2-3 の B で示した移流場におかれたコンクリートのみの系で施工時の初期ひび割れを含めたも の、図 3.5.2-3 の C で示した移流場におかれたコンクリートのみの系でひび割れを含まな い健全部の 3 通りを解析の対象とした。また、B のひび割れを含む系ではひび割れが坑道 支保部分を貫通している場合と、貫通していない場合の両方を考えた。さらに、貫通割れ 目を仮定する場合には単一割れ目であるとし、開口幅、動水勾配、地下水水質を変えた感 度解析を行った。



図 3.5.2-3 注目する局所スケールでの多成分移動問題

(3) 解析体系

1) 移流場のコンクリート

(a) 健全部

健全部の解析は1次元の反応輸送モデルを適用して図3.5.2-4 に示した解析体系を用いる。ここでは、液相化学種の移動は拡散によって起こるとし、25℃、1気圧とする。左端では反射境界、右端では地下水と接し濃度一定の境界条件を設定する。メッシュの切り方は0mから0.5mまでを地下水と接している右端のメッシュを2cmとして、等比級数的に幅が増加するように20分割する。



(b) 割れ目近傍

ひび割れ近傍の解析には割れ目の移流とコンクリートマトリクス深さ方向の拡散を考慮した二重空隙媒体モデルを用いる。坑道の沿った方向の長さは 80cm とし、それと垂直な方向の長さは 14cm とする。メッシュのサイズはひび割れ表面から順に 0.5cm、0.5cm、1cm、2cm、5cm、5cm とする。ひび割れの表面では濃度一定の境界条件、ひび割れと反対側の面では反射境界条件をそれぞれ設定する。





2) 拡散場のベントナイトとコンクリートの共存系

ベントナイトとコンクリートの共存系の解析には1次元の反応輸送モデルを適用して図 3.5.2-6 に示す解析体系を用いる。このモデルでは、液相化学種の移動は拡散によって起 こるとし、25℃、1気圧とする。左端では反射境界、右端では地下水と接し濃度一定と濃 度勾配ゼロの2通りの境界条件を設定する。メッシュの切り方は境界部で細かく、境界部 から離れるにつれて幅が広くなるように設定する。具体的なメッシュの切り方と大きさは 表 3.5.2-1 に示す通りである。



図 3.5.2-6 拡散場のベントナイト・コンクリート共存系の解析に用いる1次元モデル

領域	No.	メッシュのサイズ [m]
緩衝材	1	0.005
	2	0.005
	3	0.010
	4	0. 020
	5	0.050
	6	0.100
	7	0.310
	8	0.310
	9	0.100
	10	0.050
	10	0.020
	12	0.010
	13	0.005
	14	0.005
支保工	15	0.005
	16	0.005
	1/	0.010
	18	0.020
	19	0.050
	20	0.210
	21	0.210
	22	0.030
	23	0.020
	24	0.010
	26	0.005

表 3.5.2-1 ベントナイト・コンクリート共存系の解析モデルにおけるメッシュのサイズ

(4) 解析条件

1) 各材料の仕様

(a) 緩衝材 (ベントナイト)

緩衝材の仕様及びベントナイトの鉱物組成については表 3.5.2-2 及び表 3.5.2-3 の通り とし、第 2 次 TRU レポートでの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。石英については、溶解は考慮するが二次鉱物としては沈殿しないものとして扱う。 また、斜長石、方沸石及び黄鉄鉱は考慮せず、化学的には不活性であるとして扱うことと する。この鉱物組成(表 3.5.2-3)から緩衝材の初期鉱物組成を計算したものが表 3.5.2-4 である。

パラメータ	設定値	単位
乾燥密度	1.6 × 10 ³	kg/m ³
ベントナイト配合率	70	wt%
ケイ砂配合率	30	wt%
間隙割合	0.4	-

表 3.5.2-2 緩衝材の仕様

表 3.5.2-3 ベントナイトの鉱物組成

鉱物名	重量比(wt%)
モンモリロナイト	48.0
石英	0.6
玉髄	38.0
斜長石	4.7
方解石	2.4
苦灰石	2.4
方沸石	3.3
黄鉄鉱	0.6
間隙率(体積比)	0.4

(注)解析で考慮する鉱物を網掛けで示している

衣 3.3.2-4 碳質材初期鉱物租成							
盆物友	ベントナイト	ケイ砂	密度	mol 質量	mol 体積	初期濃度	初期体積分率
<u> </u>	wt%	wt%	(g/cm3)	(g/mol)	(cc/mol)	(mol/m3)	
Na 型モンモリロナイト	48.0	0	2.70	367.017	135.932	1464.782	0.19911
石英	0.6	100	2.65	60.084	22.673	8100.619	0.18367
玉髄	38.0	0	2.59	60.084	23.199	7083.381	0.16432
斜長石	2.4	0	2.71	100.087	36.932	268.567	0.00992
方解石	2.4	0	2.85	184.401	64.702	145.769	0.00943
その他の鉱物	8.6	0	-	—	_	_	0.03355

_

表 3.5.2−4 緩衝材初期鉱物組成

0.40000

1.00000

_

合計

(注)赤字の部分が QPAC による解析に用いた値である。

—

—

間隙

モンモリロナイトのイオン交換については第2次TRUレポートに従い、イオン交換反応 選択係数(表 3.5.2-6)を決定した。

	イオン交換反応選択係数
	logK
2ZNa-Z2Ca	0.69
ZNa-ZK	0.42
2ZNa-Z2Mg	0.67
ZNa-ZH	1.88

表 3.5.2-5 モンモリロナイトのイオン交換選択係数

(b) 坑道支保 (コンクリート)

坑道支保のコンクリートのセメントの種類は OPC とし化学成分を表 3.5.2-6 に示す。この値を基に OPC の鉱物組成を求める Honda et al. (2009)の手法に従って計算したものが表 3.5.2-7 である。

表 3.5.2-6 OPC の化学成分

(単位 [wt%])

	ig.loss	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO3	Na₂O	K₂O
OPC	0.73	21.57	5.3	2.76	64.3	1.95	1.95	0.26	0.46

X 0.0.27	的。如何的小时的重
鉱物	初期水和物量 (mol/d
נאן באינ	m ³)
C-S-H (1.7) [%]	1.80511
Portlandite	1.14617
Ettringite	0.02401
Brucite	0.14313
Hydrogarnet	0.04764
鉄型	0.05112
Hydrogarnet	0.05112
NaOH	0.02482
КОН	0.02889
間隙率	0.144
♥ 括理由の粉点に	トロクレナキナ

表 3.5.2-7 OPC の初期水和物量

※ 括弧内の数字は C/S 比を表す

2) 地下水の組成

地下水組成には、モデル地下水 FRHP(核燃料サイクル機構、1999)を用いることとし、 表 3.5.2-8 のように設定した。

表 3.5.2-8 地下水の組成

(単位 [mol/dm³])

	FRHP	SRHP
рН	8.46	7.95
Na	3.55×10^{-3}	6.17×10^{-1}
К	6.15×10^{-5}	1.06×10^{-2}
Mg	5.00×10^{-5}	2.49×10^{-4}
Ca	1.09×10^{-4}	3.34×10^{-4}
Al	3.43×10^{-7}	3.21×10^{-9}
Si	3.39×10^{-4}	2.95×10^{-4}
Cl	1.46×10^{-5}	5.90×10^{-1}
С	3.54×10^{-3}	3.46×10^{-2}
S	1.11×10^{-4}	3.01×10^{-2}

3) 間隙水組成

(a) 緩衝材 (ベントナイト)

緩衝材の初期間隙水は、モデル地下水 FRHP と緩衝材構成鉱物との反応を考慮して決められた値(核燃料サイクル機構、1999)を用いることとし、表 3.5.2-9のように設定した。

(単位	$[mol/dm^3])$
地下水	FRHP
рH	8.522
AI	2.56E-08
C	3.55E-03
Ca	9.63E-05
CI	1.46E-05
К	6.15E-05
Mg	7.00E-05
Na	3.55E-03
S	1.11E-04
Si	1.75E-04
pe	9.712
イオン強度	4.19E-03

表 3.5.2-9 緩衝材の初期間隙水組成

(b) 坑道支保 (コンクリート)

コンクリート中の間隙水組成は、OPCの鉱物組成(表 3.5.2-7)とモデル地下水 FRHPとの平衡を仮定し、平衡計算により求めた。その結果が表 3.5.2-10 である。

表	3.5.2-10	コンクリー	トの初期間隙水組成	(セメント	が OPC の場合)
---	----------	-------	-----------	-------	------------------------------

地下水	FRHP(pH=8.46) (mol/kg)
рH	13.335
AI	1.22E-05
C	2.15E-04
Ca	1.34E-03
CI	1.47E-05
К	2.03E-01
Mg	1.54E-09
Na	1.78E-01
S	2.73E-02
Si	2.62E-05

4) 鉱物の溶解・生成反応モデル

(a) 二次鉱物の設定

セメント系材料及び緩衝材中における鉱物の溶解・生成反応過程において生ずる二次鉱物の設定は、第2次TRUレポートに基づき、それぞれ表3.5.2-11及び表3.5.2-12とした。

初期水和物	二次鉱物
Ca(OH)2(ポルトランダイト)	C3ASH4
SiO2(CSH)	C4AH13
Ca(OH)2(CSH)	C4AH19
C3AH6 (ハイドロガーネット)	C2ASH8(ゲーレナイト水和物)
C6As3H32(エトリンガイト)	カオリナイト
MH(ブルーサイト)	パイロフィライト
	セピオライト
	フリーデル氏塩
	モノサルフェート
	カルサイト
	MH(ブルーサイト)
	アナルサイム
	ローモンタイト
	ハイドロタルサイト
	2 水石亭※

表 3.5.2-11 セメント系材料の溶解・変質に伴う初期水和物と二次鉱物

※ H24 年度のセメント化学モデルの検討(日本原子力研究開発機構、2013)で追加されたことから 採用する。

表 3.5.2-12 緩衝材の溶解・変質に伴い生成する二次鉱物

アルミノ珪酸塩、珪酸塩、アルミン酸塩		
条件	主な鉱物	
	準安定相	安定相
K-(Na、Ca、Mg-)Al-Si-H2O 系	フィリップサイト(K+Na>Ca)	イライト
		カリ長石
Na-(K-)Ca-Al-Si-H2O 系	フィリップサイト(Na、K、Ca)	アナルサイム(Na)
	クリノタイロライト(Ca、Na、K)	ローモンタイト(Ca)
	ヒューランダイト(Ca>Na+K)	
Ca-(AI-)Si-H2O 系	C-S-H ゲル	
	C3ASH4	
Ca-Al-(SO4、Cl)-H2O 系	エトリンガイト	
	モノサルフェート	
	フリーデル氏塩	
Mg-AI-CO3-H2O 系	ハイドロタルサイト	
Mg-Si-H2O 系	セピオライト	
水酸化物、炭酸塩など		
条件		
Ca、Mg-OH 系	ポルトランダイト	
	ブルーサイト	
Ca、Mg-CO3 系	カルサイト	
	ドロマイト	

(b) C-S-Hゲルの溶解・沈殿モデル

コンクリートの主要成分である C-S-H ゲルの溶解・沈殿モデルには、第2次 TRU レポートと同様に、杉山モデル(杉山ほか、2001)を用いることとした。

(c) モンモリロナイト、石英及び玉髄の溶解・沈殿モデル

モンモリロナイトの溶解・生成反応は可逆反応であるとし、反応速度には温度、pH及び 溶解反応のギブス自由エネルギーの関数として表された溶解速度式(2章(2.4.4-10)式 (小田ほか、2013))を用いた。石英及び玉髄の溶解・生成反応速度は、それぞれ Knauss

& Worely(1988)及び2章2.4.4-13式(Plettinck、1994)を用いた。玉髄については可逆 反応であるとするが、前述したように石英については沈殿しないものとした。

(d) その他

上記 a)~d)以外の鉱物については瞬時平衡を仮定した。

5) 物質移動に関するパラメータ

変質過程では、コンクリート及びベントナイトにおける物質移動特性は、間隙率や鉱物 組成の変化により変わると考えられる。コンクリート領域では、鉱物の溶解・生成に伴う 間隙割合の変化を、緩衝材領域では間隙割合及びスメクタイト含有割合の変化を、Mihara & Sasaki (2005)に基づき、それぞれ各メッシュにおける各時刻での実効拡散係数に反映させ た(表 3.5.2-13)。この方法で計算された初期の実効拡散係数の値を表 3.5.2-14に示す。

表 3.5.2-13 コンクリート及びベントナイト中の実効拡散係数

実効拡散係数	コンクリート	2.27*10 ⁻⁹ *ε ^{3.05} 、 ε:間隙割合
(m^2/s)	ベントナイト	2.27*10 ⁻⁹ * ϵ^{n} , n=2.22fs ^{0.13} +1,
		fs:スメクタイト含有割合

(Mihara & Sasaki, 2005)

表 3.5.2-14 初期の間隙割合及び実効拡散係数

	初期間隙割合	初期実効拡散係数
		(m^2/s)
セメント	0.144	6. 15×10^{-12}
ベントナイト	0.400	1.43×10^{-10}

6) 熱力学データベース
本解析では、日本原子力研究開発機構が公開している JAEA-TDB (050700g0.tdb) (Arthur et al., 2005) を使用した。

7) 解析ケース

(a) 移流場のコンクリート

移流場のコンクリートに関しては、割れ目近傍及び健全部の双方を対象として表 3.5.2-15 に示す 0-1 から 0-8 までの解析ケースについて解析を行う。

表 3.5.2-15 移流場のコンクリートの解析のための解析ケース

5 7	セメント材質	物質移動場	割れ目	貫通割れ目	割れ目の交差	割れ目開口幅	地下水流速	地下水水	割れ目内沈
<i>1</i> -×								質	澱
0-1	OPC	移流場のコンクリート	割れ目なし(健全部)	-	-	-	I	FRHP	考慮しない
0-2	OPC	移流場のコンクリート	割れ目なし(健全部)	-	-	-	-	SRHP	考慮しない
O-3	OPC	移流場のコンクリート	割れ目あり	あり	なし(単一割れ目)	0.3 mm	1,000 m/y	FRHP	考慮しない
0-4	OPC	移流場のコンクリート	割れ目あり	あり	なし(単一割れ目)	0.3 mm	100 m∕y	FRHP	考慮しない
O-5	OPC	移流場のコンクリート	割れ目あり	あり	なし(単一割れ目)	0.3 mm	10 m/y	FRHP	考慮しない
O-6	OPC	移流場のコンクリート	割れ目あり	あり	なし(単一割れ目)	0.1 mm	100 m/y	FRHP	考慮しない
0-7	OPC	移流場のコンクリート	割れ目あり	あり	なし(単一割れ目)	0.3 mm	100 m/y	SRHP	考慮しない
08	OPC	移流場のコンクリート	割れ目あり	あり	なし(単一割れ目)	0.3 mm	0 m/y	FRHP	考慮しない

(黄色が基本ケースであり、青色の箇所は基本ケースとの相違点であることを示す。)

(b) 拡散場のベントナイトとコンクリートの共存系

拡散場にあるベントナイトとコンクリートの共存系を対象とした解析(図 3.5.2-3の A) では、図 3.5.2-4 に示した坑道支保外側の境界条件として、濃度一定と濃度勾配ゼロをそ れぞれ与えた 2 つの解析ケース(表 3.5.2-16)を設定した。

表 3.5.2-16 拡散場のベントナイトとコンクリートの共存系解析のための解析ケース

解析ケース	セメント材質	物質移動場	地下水水質	坑道支保外側境界条件
Case1	OPC	拡散場	FRHP	濃度一定境界
Case2	OPC	拡散場	FRHP	濃度勾配ゼロ境界

(5) 解析結果

1) 移流場のコンクリート

移流場のコンクリート(健全部)についての解析結果の例として、ケース 0-1(地下水 水質を FRHP とした場合)におけるコンクリート間隙水中の pH 分布及びコンクリート中の 鉱物組成分布の時間変化を図 3.5.2-7 に示す。また、割れ目のある場合の例として、ケー ス 0-4(地下水水質 FRHP、割れ目開口幅 0.3mm、割れ目内地下水流速 100m/y)の場合の割 れ目内とマトリクス第一メッシュから第六メッシュの pH 分布時間変化を図 3.5.2-8 に、マ トリクス第一メッシュから第六メッシュにおける鉱物組成の時間変化を図 3.5.2-9 に示す。



坑道支保健全部では地下水水質を FRHP とした場合、図 3.5.2-7 の pH 分布の時間変化に よると3万年後までの間に坑道支保外側境界から 3cm ほどの部分を除いて pH は一様になる ことから、この時期以降は坑道支保外側表面近傍でのみ反応が起こり、内側では反応は起 こらなくなると考えられる。また、図 3.5.2-7 の鉱物組成分布の時間変化から地下水との 反応によってカルサイトが沈殿し、地下水からの拡散が時間の経過とともに抑制されるよ うになることがわかる。この条件では 10 万年経過時点では坑道支保外側境界から 20cm 程 度の範囲でコンクリートの溶脱がみられ、空隙率もカルサイトの沈殿している部分を除い て数%上昇する。なお、カルシウム溶脱率は 10 万年後の時点における地下水と接するメッ シュで 0.456 である。



図 3.5.2-8 ケース 0-4 (地下水水質 FRHP、割れ目開口幅 0.3mm、割れ目内地下水流速 100m/y) における pH 分布の時間変化



図 3.5.2-9 地下水水質 FRHP、割れ目開口幅 0.3mm、割れ目内流速 100m/yのコンクリート(0-4)における鉱物組成の変遷(1/2)



コンクリート(0-4)における鉱物組成の変遷(2/2)

図 3.5.2-8 によれば、割れ目内の pH の分布は 5,000 年後までの間にはほぼ一様になり pH8.6 程度まで低下する、この傾向は第1メッシュから第3メッシュでも同様の傾向だが、 第4メッシュから第6メッシュでは常にほぼ一様で 75,000 年後までにこれらのメッシュ では pH は 12.4 程度まで低下する。

図 3.5.2-9 の鉱物組成の解析結果からコンクリートの溶脱は第5メッシュまで見られ、 カルシウム溶脱率はコンクリートマトリクスの第1メッシュから第6メッシュまでの地下 水上流側でそれぞれ、0.463、0.344、0.391、0.392、-0.0210、-0.0387 である。第1メッ シュでは大量にカルサイトが沈殿し、上記の割れ目内 pH の分布が一様になる時期には系全体にわたって閉塞し化学反応が抑制されると考えられる。カルサイトの沈殿は地下水上流側から生じていることもわかる。また、10 年後までの早い段階でハイドロガーネットが沈殿する。第1メッシュと第2メッシュではエトリンガイトが溶解し第1メッシュの閉塞時期までは残らない。

上述した試解析の結果は、コンクリートの溶脱及びそれに伴う間隙水 pH の低下と二次 鉱物の生成が、坑道外側の覆工や割れ目等の流動する地下水と接触する箇所及びその近傍 10cm 程度の範囲において選択的に生じていること、それ以外の割れ目から離れた健全部で は間隙水の pH は長期にわたってポルトランダイトとの平衡のレベルに保たれ、固相部の変 質も微小であることを示している。このような局所的な構造が長期間安定に存在する理由 は、割れ目等の流動地下水と接するコンクリート表面近傍の間隙が二次鉱物によって閉塞 し、当該部位の実効拡散係数が極めて小さいものとなるために、大きな化学勾配にもかか わらず溶質の移動が制限されることにある。

レベル2における連携ルールを設定する観点からは、上記の結果は処分施設内の移流場 にあるコンクリート領域(グループ1/2の場合のベントナイト緩衝材の外側に位置する覆 工とインバート、及びグループ3/4の場合の坑道内の全域)の代表的モニタラインとして、

- 坑道外周部の表面
- 力学的な変形等によって生ずる割れ目

及び、それぞれに隣接した 10cm 程度のマトリクス部を抽出すれば良いことを示唆する ものと考えられる。ここで、「坑道外周部の表面」は坑道形状に従って予め定義すること が可能であるが、力学解析の途中で変形によって生ずる割れ目については、MACBECEの出 力に基づき、ミドルウェアが発生時期と位置(該当する有限要素の ID)を特定し、対応す るモニタラインを自動生成して QPAC の計算を開始することが必要となる。

他方、同じ材質のコンクリートの場合でも、割れ目近傍のコンクリートマトリクスの溶 脱及び二次鉱物生成による鉱物組成の変化や割れ目及びマトリクス間隙水質(特にpH)の 変遷挙動は、割れ目の開口幅と割れ目内の地下水流速によって異なったものとなることか ら、上記のモニタラインの自動生成に際しては、MACBECEの解析結果から当該要素内に発 生した割れ目の開口幅に関する出力を抽出し、さらに、開口幅に相当する透水量係数及び 前述した地下水流動状況に対応する動水勾配を算出して QPAC の入力データファイルを自 動的に生成するという連携ルールが必要である。なお、ここで、流動方向に連続していな いような(dead-end な)割れ目については、流速0という設定を行うこととなる。



図 3.5.2-10 流速による pH 変遷挙動の変化

自動生成した各モニタラインについての QPAC の解析結果もまた、ミドルウェアに逐次 移送し、そこで一定の基準が満たされた場合(例えば、割れ目を含む有限要素の平均的な Ca 溶脱率が予め定めた基準を下回った場合等)には MACBECE への入力データを書き換える 指示を出すことが必要となる。

2) 拡散場のベントナイトとコンクリートの共存系

拡散場におけるベントナイトとコンクリートの共存系の解析結果の例として、Case 1 (坑道支保外側が地下水水質 FRHP で濃度一定境界の場合)における pH 分布の時間変化及 び鉱物組成分布の時間変化をそれぞれ図 3.5.2-11 及び図 3.5.2-12 に示す。



図 3.5.2-11 Case 1 (坑道支保外側が地下水水質 FRHP で濃度一定境界の場合)の間隙 水中 pH 分布の時間変化(位置 0~1m が緩衝材、1~1.6m がコンクリート)



図 3.5.2-12 Case 1 (坑道支保外側が地下水水質 FRHP で濃度一定境界の場合)の鉱物 分布の時間変化

⁽位置 0~1m が緩衝材、1~1.6m がコンクリート)



図 3.5.2-13 ベントナイト-コンクリート共存系において坑道支保外側が地下水水質 FRHP で濃度一定境界の場合(左:ベントナイト-セメント境界付近、右:坑道支保外側境界付近)

ベントナイトとコンクリートの共存する拡散場についての試解析結果では、約10,000 年以内にこれらの材料間の境界面において生成する二次鉱物によってコンクリート側の間 隙が閉塞し、材料間の溶質の移動が抑制されるという状況が生じている。そして、このよ うな変化によって異種材料間の化学的相互作用が事実上停止するまでの期間に、

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

が生ずることとなる。

化学反応系や実効拡散係数の間隙率依存式等の解析条件が同一の場合、各時刻における 上述した固相及び液相側の変化の程度は、ベントナイトとコンクリートの境界面からの距 離によって規定されることとなる。また、ベントナイトとコンクリートの共存系が拡散場 にある以上はこのような変質は等方的に生じるものとなる。このため、仮に、円形の坑道 断面にそれぞれがリング状の覆工、ベントナイト緩衝材、及び廃棄体定置領域が配置され るような場合には、円筒座標系1次元の近似が有効となり、この場合には、QPACによる多 成分反応移動解析を行うべき代表的モニタラインは一つで良いこととなる。しかしながら、 実際には、

- 廃棄体定置領域(鋼製構造躯体)は方形であること
- 坑道底部にはインバートが設置されていること
 - から、このような軸対称性は成立しておらず、このために、内部構造の形状を表現する

ために放射状に複数の代表的モニタラインを設定することが必要となるが、その配置は、 坑道形状及び後述するモニタライン間の空間的補間の精度に関するユーザの設定に基づき 予め決定することができる。

各モニタラインについての QPAC の解析結果は、逐次ミドルウェアに移送し、そこで空間的な内挿補間を行った上で、MACBECE の各有限要素における

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

といった入力情報を書き換えて解析を進めるという連携ルールが必要となる。なお、こ こで、モニタラインの結果を空間的に内挿補間する際には、円筒座標系に即した中心角に 基づく処理を中心としつつ、内部構造の形状に即した修正を施す必要がある(3.4.1参照)。

3.5.3 連成解析システムを用いたマルチスケールシミュレーションの試行(レベル2)

レベル2では、処分施設内における重要な局所的変質を詳細な解像度で表現した複数の ローカルスケールモデル、及び施設全体の変形挙動についての力学解析と対応づけること の可能なマクロスケールモデルから成るマルチスケールのシミュレーション体系を構築し、 ミドルウェアを介した連成システムを用いて解析を行った。

(1) 移流場のコンクリートに関するマルチスケールシミュレーション (グループ 3/4)

1) 坑道全体スケールの解析体系

対象とするグループ 3/4 の坑道断面は、図 3.5.3-1 に示すものであり、また、各部材の 仕様や寸法等についても、同図に示す通りである。



図 3.5.3-1 グループ 3/4 の坑道形状

2) 連携ルール

既に述べたように、レベル1試解析の結果から、グループ3/4坑道内の代表的モニタラ インとして、

- 坑道外周部の表面
- 力学的な変形等によって生ずる割れ目

及びそれぞれに隣接した 10cm 程度のマトリクス部を抽出すれば良い。ここで、「坑道 外周部の表面」は坑道形状に従って予め定義することが可能であるが、力学解析の途中で 変形によって生ずる割れ目については、MACBECE の出力に基づき、ミドルウェアが発生時 期と位置(該当する有限要素の ID)を特定、対応するモニタラインを自動生成して QPAC の計算を開始することが必要となる。

他方、同じ材質のコンクリートの場合でも、割れ目近傍のコンクリートマトリクスの溶 脱及び二次鉱物生成による鉱物組成の変化や割れ目及びマトリクス間隙水質(特にpH)の 変遷挙動は、割れ目の開口幅と割れ目内の地下水流速によって異なったものとなることか ら、上記のモニタラインの自動生成に際しては、MACBECEの解析結果から当該要素内に発 生した割れ目の開口幅に関する出力を抽出し、さらに、開口幅に相当する透水量係数及び 前述した地下水流動状況に対応する動水勾配を算出して QPAC の入力データファイルを自 動的に生成するという連携ルールが必要である。なお、ここで、流動方向に連続していな いような(dead-end な)割れ目については、流速0という設定を行うこととなる。

自動生成した各モニタラインについての QPAC の解析結果もまた、ミドルウェアに逐次 移送し、そこで一定の基準が満たされた場合(例えば、割れ目を含む有限要素の平均的な Ca 溶脱率が予め定めた基準を下回った場合等)には MACBECE への入力データを書き換える 指示を出すことが必要となる。

上記の連携ルールを具体化するために、2.3節で示した、事前に実施した MACBECE によるグループ 3/4 についての力学解析結果を下図に示す。



上記の解析においては、14,875年経過時点において坑道右斜め下に変形が局所的に発生 し、開口幅の大きなひび割れが発生することにより、力学解析が不安定になり発散した。 この時点において、廃棄体定置領域を通じて坑道断面を横断するようなコンクリート内の 割れ目ネットワークは形成されておらず、このため、前述した坑道周辺の地下水流れ成分 のうち坑道軸方向に沿ったものが割れ目に沿った施設内の流れに寄与するものと考えられ る。また、MACBECEの解析は二次元断面についてのものであるため、少なくとも力学的に は、坑道軸方向のどの位置においても同様の変形及びコンクリート割れの挙動が見られる ものと仮定する。また、レベル2の解析では、本来の水質を保った地下水の流入する最上 流側の坑道断面に着目して MACBECE による力学モデルと QPAC の反応-物質輸送モデルを連 成した解析を行うこととした。

以上に基づき、グループ 3/4 における一つの代表断面を対象として、コンクリートの割 れに関する MACBECE の力学解析と割れ目を通じた地下水流れ(坑道軸方向)によるセメン ト溶脱や間隙水質変化及び二次鉱物沈殿についての QPAC の化学・物質輸送解析を連成した 解析を行った。ここでは、新たに開発した連成解析システムの割れ目に対応するモニタラ インの自動生成モジュールを使用して、ミドルウェアを介した以下の双方向のデータ授受 による連成解析を実施した。この手順では、MACBECE による 10 万年間の解析結果を QPAC に読み込んで 10 万年間の計算を実施し、その結果を用いて再度 MACBECE による 10 万年間 の解析を行う・・・という Picard 反復を解が収斂するまで実施(実際には 20 回)してい る。なお、MACBECE におけるデータ更新のタイムステップは 50 年、QPAC のタイムステッ プは、0~10年目において1年毎、10~100年目で10年毎、100~1000年目で100年毎、 1000年目以降は500年毎に設定してある。データの授受においてタイムステップ幅の違い により適切な値を取得できない場合には、線形補間を用いた値を使用している。



プラグインを介したミドルウェアと 各解析コードの間の情報の授受

図 3.5.3-3 グループ 3/4 についてのレベル 2 試解析における連携ルール

3) 解析条件

コンクリートの化学変質に関する解析条件は、前出のレベル1の試解析と同一とした。 MACBECE による力学解析の解析条件は、QPAC による解析結果のうち Ca 溶脱率から求められ る化学変遷指標を除き、2.3.3 項(3)の3)、4)、5)、6)に示したものと同一とした。

4) 解析結果

図 3.5.3-3 に示した手順に従い、20回の反復計算を行うことで、ほぼ安定した結果が 得られたことから、この時点で収束解が得られたものと判定した。

連成解析によって得られた、力学及び反応物質輸送解析それぞれについての主要な指標の時間変化を図 3.5.3-4~図 3.5.3-6 に示す。

これらの解析結果は、約8,000 年経過時点から、構造躯体の偶角部及び側面近傍に発生 する割れ目に沿って地下水流動が始まり、割れ目を持つ要素内でpHの低下、及びCaの溶 脱が顕著になることを示している。また、その直後から要素内の割れ目近傍メッシュでの 二次鉱物沈殿による間隙閉塞が始まり、割れ目内の地下水とセメントマトリクスとの間の 物質移動が制限されつつある(図3.5.3-7参照)。なお、坑道右斜め下の引張破壊のため に力学解析が終了した 8,950 年では、構造躯体から坑道外周に達する範囲で平均 Ca 溶脱率 (MACBECE の一つの有限要素の中には、6 個のローカルスケールの QPAC 化学解析用のセル が含まれており、これらのセルの体積に応じた加重平均をとったもの)が 40%程度に達し ている。

これらの図に加えて、ミドルウェアの指示に従い実施した QPAC の多数の解析結果に基 づき、割れ目を有する各有限要素内での cm スケールあるいはそれ以上の解像度での間隙水 質や鉱物組成分布の時間変化に関する情報が保存されており、着目する要素についてこれ らを抽出することが可能である (図 3.5.3-7 参照)。上述したように、8,000 年時点では 割れ目直近のセル (厚さ 5 mm)において二次鉱物沈殿による間隙閉塞が生じていることが わかる。このため、割れ目内の pH は本来の地下水の条件に漸近しているのに対して、マト リクス内の間隙水の pH は、50,000 年後においても 12 程度以上を維持している。



図 3.5.3-4 グループ 3/4 についてのレベル2連成解析結果(6000年)



図 3.5.3-5 グループ 3/4 についてのレベル2連成解析結果(8000年)



図 3.5.3-6 グループ 3/4 についてのレベル2連成解析結果(8950年)



図 3.5.3-7 レベル2におけるマルチスケールの出力情報

5) 連成の効果

図 3.5.3-8 は、上述した手順に従う連成解析の収斂計算の回数によって、坑道の引張破 壊時期がどのように変化したかを示すものである。なお、ここで言う引張破壊時期とは、 MACBECE の力学解析中の解の発散によって計算が停止するときまでの経過年数である。こ れによると、上述したように、20回の反復計算後には結果が安定していることがわかる。 また、最初に述べた QPAC から MACBECE へ化学的変遷指標のフィードバックのない場合、す なわち、指標が 2.3.3(3)1)で設定されたように線形変化をする場合、引張破壊時期が約 15,000 年後であるのに対して、収斂計算で得られた安定解では約 9,000 年後にまで早まっ ている。



図 3.5.3-8 繰り返し計算の回数と坑道の引張破壊時期の関係 (グループ 3/4 レベル 2)

上記のフィードバック効果の原因について検討した結果を以下に示す。

図 3.5.3-9 は割れ目開口幅分布及び平均 Ca 溶脱率について、化学解析から力学解析へ フィードバックをした場合としない場合を比較したものである(フィードバックをした場 合には構造の劣化が早く進むため、同じ程度の劣化状態に相当すると考えられる時期(フ ィードバックなしの場合:10,000 年後、フィードバックありの場合:8,000 年後)の分布 を比較している)。



図 3.5.3-9 化学解析から力学解析へのフィードバックの有無による解析結果(割れ目開 ロ幅及び平均 Ca 溶脱率分布)の比較

上図から明らかな通り、フィードバックをしない場合には、開口割れ目を持つ要素の分 布は面的に広がるのに対して、フィードバックをした場合にはこれらの要素が直線的に坑 道外周に向かって連続していく結果となっている。また、フィードバックをしない場合に は、多くの要素において割れが発生し、その結果化学的変質も多くの要素において一様に 起こっているのに対して、フィードバックを行った場合には、最初に溶脱の進む程度の開 ロ幅を持つ割れ目が発生すると、そこにおいて局所的に化学的変質が進み、力学的にも脆 い構造となる。そのため、応力はその要素の近傍に集中し、さらに局所的な化学的変質が 進むという結果となる。これを非線形現象という立場から捉えれば、「逓増(増えたとこ ろほどさらに増える効果)」が起きていると考えることができる。

(2) 拡散場におけるベントナイトとコンクリートの共存系 (グループ1/2)

1) 坑道全体スケールの解析体系

対象とするグループ 1/2 の坑道断面は、図 3.5.3-10 に示すものであり、また、各部材の仕様や寸法等についても同図に示す通りである。



図 3.5.3-10 グループ 1/2 の坑道形状

2) 連携ルール

ベントナイトとコンクリートの共存する拡散場についてのレベル1の試解析結果では、 約 10,000年以内にこれらの材料間の境界面において生成する二次鉱物によってコンクリ ート側の間隙が閉塞し、材料間の溶質の移動が抑制されるという状況が生じている。そし て、このような変化によって異種材料間の化学的相互作用が事実上停止するまでの期間に、

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

が生ずることとなる。

化学反応系や実効拡散係数の間隙率依存式等の解析条件が同一の場合、各時刻における 上述した固相及び液相側の変化の程度は、ベントナイトとコンクリートの境界面からの距 離によって規定されることとなる。また、ベントナイトとコンクリートの共存系が拡散場 にある以上は、このような変質は等方的に生じるものとなる。このため、仮に、円形の坑 道断面にそれぞれがリング状の覆工、ベントナイト緩衝材、及び廃棄体定置領域が配置さ れるような場合には、円筒座標系1次元の近似が有効となり、この場合には、QPAC による 多成分反応移動解析を行うべき代表的モニタラインは一つで良いこととなる。しかしなが ら、実際には、

廃棄体定置領域(鋼製構造躯体)は方形であること

坑道底部にはインバートが設置されていること

から、このような軸対称性は成立しておらず、このために、内部構造の形状を表現する ために放射状に複数の代表的モニタラインを設定することが必要となる。

各モニタラインについての QPAC の解析結果は、逐次ミドルウェアに移送し、そこで空間的な内挿補間を行った上で、MACBECE の各有限要素における

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

といった入力情報を書き換えて解析を進めるという連携ルールが必要となる。なお、こ こで、モニタラインの結果を空間的に内挿補間する際には、円筒座標系に即した中心角に 基づく処理を中心としつつ、内部構造の形状に即した修正を施す必要がある。

以上の連携ルールを具体化するために、まず、2.3節で示した、MACBECE を用いてグル ープ 1/2 の処分坑道を対象に実施した力学解析の概要を図 3.5.3-11 に示す。

この解析において最も顕著な変化は、鋼製構造躯体の腐食膨張(体積増倍率3)であり、 未腐食時の厚さ 50 mm が腐食後には 150 mm に増大しているため、ベントナイト緩衝材はそ の体積増加に伴い圧密されることとなる。このような変形は従来の反応-物質輸送解析では 考慮していないが、力学との連成解析においては変形に伴う固相の移動を適切に取り扱う ことが必要となる。そこで、以下の試解析では、初期の座標に基づき設定した反応-物質輸 送解析用のメッシュを随時変形する MACBECE の有限要素に写像することとする。このこと によって、固相の移動は常に適切に考慮されることとなる。

他方、約10万年間で100mm程度の変形が生じる際の間隙水の流動は、10⁻⁶m/yオーダーの速度となる。これに対して、レベル1の試解析で述べたように、ベントナイト中の実効拡散係数は10⁻¹⁰m²/s(3×10⁻³m²/y程度)オーダーとなることから、緩衝材の変形に伴う間隙水の流動を考慮した場合でも、ペクレ数は0.01以下となり完全な拡散支配の場であることがわかる(代表長さを1mとした場合)。つまり、変形に伴う間隙水の流動による移流の寄与は拡散に比して無視し得るほど小さいということとなる。

以上から、本試解析では、上述したように MACBECE による力学解析結果を反映して変形 する有限要素に対して反応-物質輸送解析用のメッシュを写像することによってのみ、変形 に関する連携ルールを定義することとした。



以上に基づき設定した連携ルールを図 3.5.3-12 に示す。

図 3.5.3-11 施設変形 (4 倍に強調して表示)



図 3.5.3-12 グループ 1/2 についてのレベル 2 試解析における連携ルール

3) 解析条件

コンクリート及びベントナイトの化学変質に関する解析条件は、前出のレベル1の試解 析と同一とした。ただし、廃棄体-ベントナイト境界については、表2.3.3-9に示されてい る通り、構造躯体については両面で腐食が起こり、廃棄体パッケージの鋼製容器では外表 面でのみ腐食が起こるとすると、腐食速度が1.0µm/yであり、廃棄体パッケージと構造躯 体の厚さが、それぞれ5nmと50nmとしていることから、廃棄体鉄構造の上部で5,000年、下 部および側部は25,000年に破壊されるとし、それまでは間隙水組成の交換は起こらないと する。また鉄要素の腐食により供給される鉄イオンの影響は考慮しない。MACBECEによる力 学解析の解析条件は、QPACによる解析結果のうちセメント系材料に対するCa溶脱率と緩衝 材に対する交換性Na率、間隙率、スメクタイト密度から求められる化学変遷指標を除き、 2.3.3項(3)の3)、4)、5)、6)に示したものと同一とした。

4) 解析結果

(a) モニタラインにおける解析結果の例

上記の連成解析の手順では、まず、ミドルウェアによって自動生成された入力ファイル に基づき QPAC の反応・物質輸送解析を行うこととなる。今回の試解析では、代表的モニタ ラインは、 $\theta_{m} = 0^{\circ}$ 、30°、60°、90°、120°、150°、180°、およびインバー ト端点(48.8°)、廃棄体下角部(51.8°)、廃棄体上角部(124.2°)の合計10本とした。各 モニタラインにおける各構成要素の厚さを表 3.5.3-1に示す。

θm(°)	廃棄体モルタル厚み(m)	緩衝材厚み(m)	埋戻し及び覆工厚み(m)
0	2.95	1.00	2.35
30	3.41	1.15	1.74
48.8	4.48	1.52	0.30
51.8	4.77	1.23	0.30
60	4.33	1.67	0.30
90	3.75	2.25	0.30
120	4.33	1.67	0.30
124.2	4.53	1.47	0.30
150	2.94	3.06	0.30
180	2.55	3.45	0.30

表 3.5.3-1 各モニタラインにおける構成要素の厚さ

各モニタラインについて自動設定された局所スケールの問題に対する QPAC の解析結果 の例を図 3.5.3-13 に示す。後述するように、構造躯体下部の緩衝材厚さの最も薄い部分(図 3.5.3-13下)において、Na型モンモリロナイトの陽イオン交換が速く進んでいる。



図 3.5.3-13 モニタラインに沿った QPAC の局所スケール解析結果の例

(b) 内挿・補間によって得られたマクロスケールの結果

ミドルウェアに含まれる「空間的内挿・補間モジュール」(3.4.1参照)を用いて、上 記のモニタラインに沿った局所スケール解析結果を内挿・補間して得られた坑道全体につ いての解析結果の例を図 3.5.3-14~図 3.5.3-16 に示す。



(Na 型モンモリロナイトの割合)



(Ca成分溶脱率)



(スメクタイト部分密度)

上記の結果では、初期(~2,000年)において、廃棄体とインバート間の緩衝材内で Na 型モンモリロナイトの割合が上昇しており、これは、 セメント内の初期の Na の溶出によ るものである。また、特にこの領域における変化が大きい原因は、緩衝材厚さが小さく、 境界からの影響が出やすいためと考えられる。なお、右上角部における変質が速い点も、 同様に、緩衝材の狭隘部において影響が大きくなっているためと考えられる

セメント中の初期のNaが溶出した後には、Caイオンによる置換が進むに従い、Na型モンモリロナイトの割合は廃棄体とインバートコンクリートに挟まれた領域で低下に転じている。

5) 連成効果

連成の有無による解析結果を施設変形及びせん断歪みについて比較した結果が図 3.5.3-17 である。この図からも明らかな通り、QPAC による化学的変質解析による力学特性 の変化を反映した場合も MACBECE による力学解析結果はほとんど変化しない。

力学的割れと化学的変質の間の正のフィードバック効果が顕著な Gr3/4 の場合とは異なり、連続体の拡散場での非線形効果は小さいものと考えられる。



図3.5.3-17 連成の有無による解析結果(施設変形及びせん断ひずみ)の比較

3.5.4 現象間やスケール間の整合性の改良(レベル3)

(1) グループ 3/4 についてのマルチスケールシミュレーションにおける現象間やスケー ル間の整合性の改良に関する試解析

1) 連携ルールの改良

グループ 3/4 についてのレベル 2 における連成解析結果は、力学解析によって割れ目の 発生した要素では、その後の反応-物質輸送解析においてコンクリートの溶脱が顕著に進み、 微小な開口幅の割れも含めて、連成なしの場合で約9,000年、連成ありの場合では約8,000 年経過時点までにはコンクリート領域を横断するような変質が生じていることを示してい る。しかしながら、このような傾向は、解析対象として最上流側の坑道断面のみを考慮し て本来の水質を保った地下水が継続的に流入するという(コンクリート変質の観点から) 悲観的な仮定を置いていることに起因するものと考えられる。そこで、この点をより現実 的に表現するために、レベル3の解析では坑道軸方向の地下水流動を考え、下流側の断面 ではコンクリート変質挙動が緩和されるという現実的な挙動を表現することを試みた。ま た、解析対象としては、坑道軸に沿って、最上流、5 m下流側(中点)、最下流の3 断面を 選定した。なお、ここで、坑道軸方向には主流動方向の動水勾配(0.01 と仮定)が存在す ることを仮定した。その他の解析条件はレベル2 と同一である

2) 解析結果

上記の3つの代表断面のうち5m下流及び10m下流側における力学及び化学反応・物質 輸送解析に関する各種指標の時間変化を図3.5.4-1~図3.5.4-9に示す(最上流側の結果 はレベル2図3.5.3.4~図3.5.3-6と同一である)。



図 3.5.4-1 5m 下流側の坑道断面における連成解析結果(6,000 年後)



図 3.5.4-2 5m 下流側の坑道断面における連成解析結果(8,000 年後)



図 3.5.4-3 5m 下流側の坑道断面における連成解析結果(10,000 年後)



図 3.5.4-45m 下流側の坑道断面における連成解析結果(引張破壊時点(10,800年後))



図 3.5.4-5 10m 下流側の坑道断面における連成解析結果(6,000 年後)



図 3.5.4-6 10m 下流側の坑道断面における連成解析結果(8,000 年後)



図 3.5.4-7 10m 下流側の坑道断面における連成解析結果(10,000 年後)



図 3.5.4-8 10m 下流側の坑道断面における連成解析結果(12,000 年後)



図 3.5.4-910m 下流側の坑道断面における連成解析結果(計算発散時点(13,450 年後))

上図の解析結果は、5m、10m下流側において、6,000 年経過から,構造躯体の偶角部及び側面近傍に発生する割れ目に沿って地下水流動が始まり,割れ目を持つ要素内で pH の低

下,及び Ca の溶脱が顕著になることを示している。また,その直後から要素内の割れ目近 傍メッシュでの二次鉱物沈殿による間隙閉塞が始まり,割れ目内の地下水とセメントマト リクスとの間の物質移動が制限されつつあることを示している。なお,坑道右斜め下の引 っ張りによる開口割れ目形成のために力学解析が終了する 10,800 年(5m 下流側)、13,450 年(10m 下流側)においては、構造躯体側面から、坑道側面方向の広い領域で Ca 溶脱が起き ており、そのほとんどが 40%程度に達している。

また、地下水流動最上流断面を解析したレベル2の結果と比較する場合、5m下流側、 10m下流側と奥に進むにしたがって、力学的変化、化学変質の起こる領域は小さくなり、 また、その進行スピードも遅いものとなる。しかしながら、変質の最も進む要素において、 溶脱率とその溶脱深さ、間隙率等を見比べる場合、劣化度は決して小さいとはいえず、む しろ最上流断面と同レベルである。

3) 連成効果

レベル2の場合と同様、収斂計算の回数と引張破壊までの年数の関係を図 3.5.4-10 に 示す。同図から分かるように、注目している断面位置それぞれにおいて、QPAC 結果のフィ ードバックを行う毎に引張破壊開始時期が早まるが、20 回ほどの繰り返しによって結果は ほぼ収斂している。安定解の引張破壊開始時期は、化学的変質の影響を最も強く受ける坑 道上流側の断面において最も早く 8,950 年程度であり、逆に、最下流の断面では最も遅く 13,450 年程度となった。

このように、連成の有無による引張破壊開始時期の短縮は上流側において最も大きい。 従って、この断面のみで代表させることは、保守的ではあるものの、坑道全体の安定性継 続期間を過小評価することとなる。また、図 3.5.4-11 は、劣化が顕著となり始めた時点で の Ca 溶脱率分布を各断面で比較したものである。この図から、開口幅の小さい割れ目ほど 流速が小さく、下流側への変質の伝播が遅くなるため、力学的割れから化学変質開始まで の時間差が大きくなること、および、下流側ほど、大きな開口割れ目においてのみ溶脱が 見られることがわかる。



図 3.5.4-10 収斂計算の回数と坑道の引張破壊開始時期の関係(グループ 3/4 レベル 3)



(※ F/B: フィードバック)

(2) 化学解析結果の空間的内挿方法に着目したテストケース

グループ 1/2 に対するレベル 2 の試解析では、高い解像度を保持しつつ処分坑道の断面 全体に対して解析を行うために、モニタラインに沿った詳細なローカルスケールモデルに よって得られた結果を空間的に内挿してその結果を力学解析に受け渡すというアルゴリズ ムを採用した。そこで、より単純なテストケースにおいて、種々の内挿アルゴリズムによ って得られた解を詳細なメッシュにおける連成解析結果と比較することでそれぞれの誤差 の大きさや特徴を分析した。

1) 解析対象及びモデル

解析対象は、下図に示す単純な二次元領域であり、化学及び弾性解析のそれぞれにおい て非対称的な境界条件を仮定している。





化学解析では、石英の溶解及び溶存ケイ酸の拡散による移動を考慮し、また、石英の 残存量に応じて、媒体のヤング率が初期値からその1/100(石英の全量溶解時)にまで比 例的に変化することとした。

2) 解析結果

上述した化学モデルと力学モデルとを強連成し、高い解像度(一辺 0.04 m の正方形メ ッシュ)で解析した結果を図 3.5.4-13 に示す。0 濃度条件を設定した境界からの溶存ケイ 酸の拡散による散逸に従い、該当する偶角部から徐々に石英濃度が低下して、10,000 年後 には部分的に枯渇しつつあることがわかる。また、このために、ヤング率の低下が生じ、 同じ偶角部において下向きの変形が生じている。



図 3.5.4-13 強連成の高解像度での化学解析結果 (左:石英濃度(1万年後)、中央:変形(5,000年後)、右:変形(10,000年後)、)

上記の問題に対して、以下の3種類の内挿方法間の比較を行った。

比較的高い密度でモニタラインを設定して化学解析を行い、固液双方の結果をそれぞれ個別に内挿して力学解析への入力データを設定する方法

- ② 低い密度でモニタラインを設定して化学解析を行い、固液双方の結果をそれぞれ 個別に内挿して力学解析への入力データを設定する方法
- ③ 比較的高い密度でモニタラインを設定して化学解析を行い、固体の溶解速度を内 挿してその結果に基づき液相の線形拡散方程式を解くことにより力学解析への入 力データを設定する方法



図 3.5.4-14 内挿方法に応じたモニタラインの配置

(左:高密度配置、右:低密度配置、塗りつぶした要素でモニターを行う)

上記①と②の手法で行った解析結果を図 3.5.4-15 から図 3.5.4-17 に示す。特に図 3.5.4-17 左の強連成の場合の応力分布図において、右上の5つの節点上に一直線上に赤く 並ぶ分布を、同じく図 3.5.4-17 右の低密度モニタラインでは適切に表現できていないこ とが分かる。他方、高い密度でモニタラインを配置した解析(図 3.5.4-17 中央)では、応 力集中の傾向はほぼ適切に再現しているものの、変形量を過小評価する傾向は残っている。 このことは、必要とする精度に応じて、モニタラインを配置する密度を試行錯誤しつつ設 定することが必要であることを示しているものと考えられる。



図 3.5.4-15 内挿方法に応じた力学解析結果(1 万年後の変形量)の比較 (左:強連成、中:高密度のモニタライン配置、右:低密度のモニタライン配置)


図 3.5.4-16 内挿方法に応じた力学解析比較(時間に対する最大変位量の変化) [Pa]



図 3.5.4-17 内挿方法に応じた力学解析結果(1 万年後の応力分布)の比較 (左:強連成、中:高密度のモニタライン配置、右:低密度のモニタライン配置)

他方、方法③における溶存ケイ酸濃度の推定結果を強連成の解析結果と比較した結果を 図 3.5.4-18 に示す。方法③による内挿結果は、実線に比較して顕著な誤差を示しており、 溶存ケイ酸濃度は石英の溶解度をはるかに超えた数値を示している。この原因は、あるメ ッシュで石英が溶解により枯渇する際の溶解速度の時間変化に対して、時間的外挿のステ ップが大きいために石英が枯渇してからもソースとしてカウントしてしまうという問題に ある(図 3.5.4-19 参照)。この問題は、理論的には、時間ステップを小さくすることによ って低減することができるが、実際には、化学解析の非線形ソルバーにおいて、あるメッ シュで鉱物が枯渇する際の時間ステップは自動的に極めて小さく分割されるというアルゴ リズムが用いられていることが通常であることから、その小さい計算時間ステップの全て で空間的内挿を行うことが必要となる。そして、二次元問題の場合、多くのメッシュで同 様の枯渇が生ずることから、膨大な回数の内挿を必要とされることとなり、現実的にこの 方法で精度を向上することは困難と考えられる。

以上から、手法③については、時間ステップ毎に固相と液相の間の収支を確保すること のできるものではあるものの、非線形問題に特徴的な時間的に複雑な挙動に追従するアル ゴリズムを構築することは極めて難しいということがわかった。



図 3.5.4-18 溶存ケイ酸濃度分布の時間変化(実線:強連成、点線:手法③)



図 3.5.4-19 手法③における誤差要因の概念 (左:石英溶解量の時間的外挿、右:対応する溶存ケイ酸濃度の推定結果)

3.6 今後の課題及び対処方策

3.6.1 連成解析システムの基本設計に対する課題と対処方策

本年度構築した連成解析システムは、予察的な解析結果(一次元モデル等による)に対 するユーザの判断に基づき、部分的に詳細な解像度を適用した局所スケールの問題と全体 の粗い解像度の問題とを並行して計算するものである。このシステムにより、異種材料間 の境界や割れ目近傍等における変質挙動の詳細(特に間隙閉塞等の大局的挙動に影響を及 ぼす細部)とそれを考慮したシステム全体としての変質並びに変形挙動を予測することが 可能となった。ただし、このような手法は、ユーザの知識や経験に強く依存するとともに、 個別の問題に対して都度モデル構築及び情報の授受を特定する必要があるという意味で汎 用性の高いものではない。

以上を勘案し、次年度以降には、可変グリッド(Adaptive gridding)の手法によって 化学勾配の大きい部分領域をソルバーが自動的に細かくメッシュ分割するようなスキーム (下図参照)を取り入れることにより、ユーザの判断によらず、各時点の計算結果に応じ て詳細な解像度を適用すべき部分とむしろ粗いメッシュの使用が許容される領域とを区分 できる前処理系を開発することが課題となる。この前処理系によって、上記の局所スケー ルのモデルが全体スケールのモデルに組み込まれた本来の意味でのマルチスケールのシミ ュレーションが可能となる。

また、このような前処理系の有用性を確保するために、昨年度に開発した多成分反応移 動解析モデルの並列化等による高速化を進めるとともに、力学解析モデルの入出力に関す る計算効率の低下を避けるための改良等を施すことも併せて取り組むべき課題と考えられ る。



図 3.6.1-1 前処理系における化学勾配に応じた可変グリッドの概念

3.6.2 連成解析システムの試解析結果を踏まえた課題と対処方策

本年度の解析では、割れ目内では二次鉱物沈殿による閉塞は生じないという保守的な仮 定を採用して解析を行った。この結果、特にグループ 3/4 では、コンクリートの割れと割 れ目に沿った地下水流れによるコンクリートの溶脱が正のフィードバックを通じて逓増効 果をもたらし、連成なしの場合よりも早期に坑道の安定性が失われる結果となった

しかしながら、実際には、割れ目内でも二次鉱物沈殿による閉塞は生ずるものと考えられ、この場合には自己シールにより上記の逓増効果を抑制する働きが生じ得るものと考えられる。そこで、前出の試解析レベル1における0-4のケースを割れ目内の沈殿も考慮するよう変更した代替的モデルで解析を行った。ここでは、コンクリートマトリクス部分と同様にそれぞれの鉱物、CSH固溶体を割れ目内で溶解・沈殿させるようにした。また、割れ目内において溶解・沈殿が起こる場合、開口幅も変化するため、以下のように、初期の間隙率pinitに対する、解析が進んだ時点での間隙率pの比を初期の開口幅Ainitにかけたものをその時点での開口幅Aとした。

$$A = \frac{\rho}{\rho_{\text{init}}} A_{\text{init}}$$

解析結果を図 3.6.2-1~図 3.6.2-3 に示す。約 100 年後には割れ目上流端でカルサイト による閉塞が始まり、1,000 年後以降はほぼ完全に割れ目が閉塞してその後の下流側の溶 脱は抑制されている。この結果に従えば、グループ 3/4 についての試解析で示したような 正のフィードバックは抑制されるものと考えられる。しかしながら、この解析は、二次鉱 物の沈殿が瞬時に生ずると仮定したものであるため、割れ目閉塞の可能性を過大に評価し ている懸念があることに注意する必要がある。また、仮に割れ目が閉塞した場合、その後 の施設変形が生じた場合の再開口の有無等についても考慮することが必要となる。

そこで、この点を適切に連成解析に反映するには、以下の課題に取り組む必要があるも のと考えられる。

- 二次鉱物沈殿速度の適切な表現
- コンクリート変形時の割れ目閉塞部の挙動のモデル化(引っ張りの場合変形分相当の 開口幅増大が生ずる等)



図 3.6.2-1 割れ目内の pH 分布時間変化 (割れ目内の二次鉱物沈殿による閉塞を考慮した場合)









参考文献(第3章)

- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構(2005): TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-、JNC TY1400 2005-013、FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005).
- 独立行政法人核燃料サイクル機構(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、分冊 3、JNC TN1400 99-023.
- 独立行政法人日本原子力研究開発機構(2012):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、2012.3.
- 独立行政法人日本原子力研究開発機構(2013):地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処 分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書、2013.3.
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H. and Negishi, K. (2009): Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary portland cement paste, Material Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1124, Q10-12.
- Knauss, K. G. and Wolery, T. J. (1988): The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70-degrees-C, Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(1), 43-53.
- Plettinck, S, Chou, L. and Wollast, R. (1994): Kinetics and mechanisms of dissolution of silica at room temperature and pressure, Min. Mag., 58A, 728-729.

第4章 性能評価モデル開発

4.1 目的

4.1.1 研究の背景

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

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、レファ レンスケースにおける地質環境条件として結晶質岩を想定し、処分施設の深度を1000mと 仮定して、人工バリア・母岩・断層における1次元核種移行解析を行うことにより安全評 価を実施している。第2次TRUレポートにおける核種移行モデルの概念を図4.1.1-1に示 す。こうした従来の安全評価における核種移行解析では、セメントに由来するバリア材料 の変質による影響について、化学ー力学ー物質輸送現象の連成解析の結果から得られる場 の情報を、直接、核種移行解析上の経路表現に反映させるのではなく、保守的に単純化さ れた解析モデルによる評価が行われている。このような単純化は、以下のような観点から、 今後の我が国の地層処分事業を支える基盤的な技術として必ずしも十全なものであるとは 確言できない。

例えば、セメント系材料に対しては、処分直後からひび割れが生ずると想定されており、 低透水性や低拡散性といった安全機能については見込まれていない。また、地球化学的観 点からは、コンクリートとベントナイトの境界等において二次鉱物による緻密な境界層が 生成すると予想され、このような境界層が核種の移行を抑制する可能性もあるが、この点 も第2次TRUレポートの核種移行解析では考慮されていない。これらは、従来の安全評価 において保守的な単純化を行い、評価を行っていることを示すものである。今後、原子力 発電環境整備機構(NUMO)による候補地選定や処分施設の設計において、その適切性を評 価するためには、現状では保守的に単純化されているプロセスを、より詳細に評価するた めの技術的な基盤を整備しておくことが、事業の推進のために必要となる可能性がある。

また、従来の安全評価では、TRU 廃棄物中の I-129 等の長寿命かつ非収着性の核種が一 定期間にわたって人工バリアの外部へ移行することを仮定しており、このことが時間的な 分散効果をもたらすことによって被ばく線量が抑制される効果が見込まれている。しかし、 上述したように、コンクリートとベントナイトの境界等において二次鉱物による緻密な境 界層が形成され、I-129 等の核種がこのような保護膜で長期にわたり施設内に留まるよう な場合には、その後、人工バリア内の力学的場の状態が変化することに伴い保護膜が破壊

4 - 1

され、その時点で急激に環境に放出される可能性がある。今後の事業において、安全性の 論証をより信頼性の高いものとしていくためには、環境変遷に追随することの可能な核種 移行解析により、このような過渡現象の影響を調べることも必要と考えられる。



核種の崩壊連鎖

```
図 4.1.1-1 第 2 次 TRU レポートにおける核種移行モデルの概念
(三原・大井 (2004)の図を一部改定)
```

4.1.2 本章の目的

4.1.1 に示した背景に基づき、平成 25 年度においては、複合現象評価で得られる詳細な 核種移行場の時空間的な変遷挙動を反映して、保守的に簡単化された評価のみならず、時 間的-空間的分解能の向上等、現実性のある性能評価を行うための手法を開発することを目 的とし、人工バリアや岩盤の割れ・形状変形・物性変化と、これらに伴う水理・物質輸送 特性の変化、及び化学的変質に伴う核種移行特性(収着性・溶解度)への影響等を総合的 に考慮できる性能評価(核種移行評価)モデルを構築した。また、上記の手法に基づき、 核種移行評価の試解析を実施することを通じて、核種移行場の時空間的変遷を反映させた 性能評価システムの開発に関わる課題を抽出した。本章では、この検討の成果を示す。

4.2 ニアフィールドにおける場の状態変遷を反映できる核種移行評価モデルの構築

複合現象評価で得られる詳細な核種移行場の時空間的な変遷挙動を反映して、時間的-

空間的分解能の向上等、現実性のある性能評価を行うための核種移行評価モデルに求めら れる要件として以下の2点が挙げられる。

- 化学及び力学連成現象による人工バリア特性の変化(特に、緩衝材や覆工等の透水性 及び分配係数やこれら異種材料の境界面における間隙率・実効拡散係数の変化)に対応して水理及び核種移行特性の時間的・空間的変化を考慮できること。
- 坑道周辺の亀裂分布や掘削影響領域等の母岩中の水理及び核種移行特性の空間的な
 不均質性を適切な解像度で表現できること。

前節で示した従来の安全評価で用いられる1次元核種移行評価ツールとして、汎用解析 ソフトウェアである GoldSim (GoldSim Technology Group LLC, 2009)、QPAC(Quintessa's General-Purpose Modelling Software (Benbow et al., 2007))、原子力機構が所有する核 種移行評価ツールである TIGER (<u>Transport In a Geochemically Evolving Region</u>(三原・ 大井、2004))などがある。このような解析ツールでは、パラメータの時間的変遷を考慮す ることは可能だが、空間的な解像度に制限がある。

空間的な解像度の高いモデルを作成して核種移行解析を行うことで、ニアフィールドに おける水理及び核種移行特性の空間的な不均質性を適切な解像度で表現することは可能と 考えられるが、このような空間的な解像度の高い核種移行解析の手法では、計算負荷が高 いため、多くの核種について多数ケースの解析を必要とする性能評価の解析をこのような 手法に限定して行うことは合理的ではない。このような解析ツールとして、ランダムウォ ーク法による 3 次元核種移行解析ツールである Partridge (<u>Particle tracking in deep</u> geological <u>environment</u>(野口ら、2008))が知られている。

また、セメント系材料に由来する個別現象が線量評価の結果にどのように影響するかに ついて、既往の1次元核種移行評価モデルの解析結果と比較しつつ分析を行うためには、 高次元・高解像度化のみを念頭に、上記の要件を満たす核種移行評価モデルの構築を進め るよりも、4.1.1 で示した既往の1次元核種移行評価モデルをベースとし、それを発展さ せる方針でモデル開発を進めることが有効であると考えられる。

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

第3章で示した連成解析システムによって予測される人工バリア特性(緩衝材や覆工等の透水性及び分配係数やこれら異種材料の境界面における間隙率・実効拡散係数など)の長期的変化の中で代表的な時間断面を複数抽出し、不均質なニアフィールド母岩の中にそれぞれの時期の特性分布を呈する人工バリアシステムを配置した3次元モデル(スナップショット)を作成し、詳細な水理及び核種移行解析を行う。核種移行

解析においては、後述するようなコンパートメント間の核種移行率を導出する上で適切な初期条件(例えば、ニアフィールド内の特定の領域に一様な初期密度でトレーサを配置する等)を定義し、その後の濃度分布の時間変化を記録する。

 ニアフィールドをコンパートメントに分割し、各スナップショットに対応する上記の 空間的解像度の高いモデルによる解析で算出された濃度分布から、当該時点でのコン パートメント間の核種移行率を導出して(必要に応じて時間的に内挿した連続関数と して)、時間に依存した場の特性変化を考慮した1次元核種移行解析を行う。

第3章で示した通り、施設全体スケールでの化学的変質と力学的変形・破壊及び水理・ 物質移動特性とこれらのプロセス間の相互作用のみならず、コンクリートに発生する亀裂 や異種材料の境界面の近傍における選択的な変質促進あるいは間隙閉塞に伴う物質移行・ 変質の抑制といった、局所スケールでの現象が無視できない影響を及ぼす可能性があるこ とも考慮に入れる必要がある。ここでは上記のような構造を持つ核種移行解析モデルを用 いて、このような局所スケールでの現象にも着目して、図4.2-1に示すようなマルチチャ ンネルを含むコンパートメントモデルで核種移行解析を行うものとした。

なお、第2次TRUレポート等の従来の核種移行評価モデルによる評価と同様に、放射性 核種の溶解/沈殿を瞬時/可逆とし、収着を瞬時/線形/可逆として取り扱うものとした。断 層部分の核種移行モデルについては、第2次TRUレポート等の従来の評価モデルと同様と した。



図 4.2-1 ニアフィールド環境変遷を考慮した核種移行解析モデルの構造

4.3 ニアフィールドにおける環境変遷を考慮した核種移行評価の解析的検討

第3章で示した連成解析システムによって予測される人工バリア特性の長期的変化を踏 まえた核種移行解析を行うための予察的検討として、第2次TRUレポートのレファレンス ケースにおける処分坑道を対象とし、3次元核種移行モデルと1次元マルチチャンネルモ デルを用いた試解析を行った。

解析は、人工バリアの状態が変化せずに処分直後の状態に維持される場合と、仮想的に 坑道内部を横断する亀裂が生じる場合の二つのケースについて行った。まず、上記に示し た2種類の場の状態に基づく3次元定常水理解析と、それにより得られる実流速分布等の 水理場の状態に基づく3次元核種移行解析を実施した。4.2節で構築したランダムウォー ク法による3次元核種移行解析と1次元核種移行解析の評価モデルを組み合わせる考え方 に基づき、既往の検討(原子力発電環境整備機構、2011)を参考に、空間的に解像度の高 い3次元核種移行解析の結果を反映した1次元の核種移行解析を実施した。1次元核種移 行評価ツールとして、汎用解析ソフトウェア QPAC を利用し、空間的解像度の高い核種移行 評価ツールとして前節で示した Partridge を利用した。

なお、第2次TRUレポートでは、再処理工場から発生する廃銀吸着材のセメント混練固 化体を主な廃棄体とするグループ1の線量が最大であったことから、第2次TRUレポート における廃棄体グループ1を対象とし、主要核種であるI-129のインベントリーを入力条 件として解析を行った。また、坑道断面形状は円形とし、周辺母岩として花崗岩を想定し た。

4.3.1 3次元核種移行モデルによる試解析の実施

(1) 解析の手順と前提条件

上記の前提に基づき、3次元定常水理解析と3次元核種移行解析の対象となる解析領域 を設定し、人工バリアなどの構造物の寸法・形状、それらの配置を設定した。解析体系の 全体図と、坑道の軸に垂直に切ったときの断面図を、それぞれ図4.3.1-1と図4.3.1-2に 示す。下流側への核種の移行距離については、既往の核種移行解析と同様に100mとること とし(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構、2005)、坑道中心から水平方向下流側に 100m、上流側に50m、垂直方向上下それぞれ50m、及び、坑道軸方向に100mの領域を対象 として解析を実施した。坑道断面の形状・寸法については、第2次TRUレポートに示され ているグループ1の坑道断面形状を参考とした(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機 構、2005)。動水勾配の方向はx軸と水平方向とした。

坑道内部を横断する仮想的な亀裂が生じることを想定した解析においては、廃棄体中心 を通り、坑道断面を横断する亀裂が y 軸と平行に発生することを想定して解析モデルを作 成した。亀裂の開口幅は仮想的に 1.5cm とし、水平面との角度を 30 度とした。モデルを単 純化するため、ベントナイト部分にもせん断による割れが生じると仮定した。



図 4.3.1-2 3 次元解析モデルにおける坑道の断面 (坑道内部に横断亀裂(水平方向から 30 度)がある場合の例)

1) 3次元定常水理解析

水理条件としての不均質場および境界条件を設定し、3次元地下水流動解析(定常)を 行った。不均質場の設定においては、母岩中の亀裂を再現するために、既往の検討を参考 に(原子力発電環境整備機構、2011)、個々の亀裂の位置、方向、大きさ、透水量係数を設 定し、3次元亀裂ネットワークモデルを作成した。さらにそれらの設定に基づき、構造物の形状情報を含んだ四面体要素から成る3次元有限要素メッシュデータを作成した。

次に、亀裂ネットワークデータと3次元有限要素メッシュデータを読み込み、亀裂方向 に依存する異方性を表現するために、クラックテンソル法により透水係数テンソル場を作 成した。さらに解析領域に対して水頭やダルシー流速に関する境界条件を設定し、上記の 透水係数テンソル場を用いた3次元地下水流動解析(定常)を実施し、圧力分布、及び、 ダルシー流速分布を導出すると共に、3次元核種移行解析のインプットとなる実流速分布 を算出した。坑道内部に亀裂が横断的に発生することを想定した解析においては、亀裂に 相当する位置にある要素が、開口幅1.5cmの亀裂が存在する場合と等価な透水性を有する ように当該要素の透水係数テンソルを設定した。

境界条件としては、解析体系の上流側と下流側のモデル端面を圧力固定境界とし、その他の4面は、不透水境界として設定した。人工バリアの透水係数は第2次TRUレポート(核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会、2005)を参考に設定し、母岩の亀裂パラメータについては、第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構、1999)を参考に設定した。解析用パラメータ、及び、境界条件を表4.3.1-1に示す。

図 4.3.1-1 に示した解析体系に基づいて作成した 3 次元水理解析の解析メッシュを図 4.3.1-3 に示す。要素数は 571,864、節点数は 105,206 であった。坑道内部に横断的に亀裂 が生じることを仮定した解析においては、別途、解析メッシュを作成し、要素数は 676,004、 節点数は 115,176 であった。いずれの解析メッシュにおいても、x 方向は動水勾配と平行 とし、y 方向は坑道の軸方向と平行とした。

	項目	設定値		
	動水勾配(x 軸方	0.01		
上流端(x=0m)での水頭(m)			1.5	
下流端(x=150m)での水頭(m)			0	
人工バリアの	亀裂の入ってい	セメント系材料	4×10^{-6}	
透水係数	ない健全部	ベントナイト系材料	2×10^{-11}	
(m/s)	亀裂の入く	っている部分*1	1×10^{-4}	
	3 次元亀	裂密度(m ² /m ³)	0.8	
	透水量係数(m ²	/s)分布の対数平均	-9.99	
	透水量係数分	布の対数標準偏差	1.07	
		つ半径分布	べき乗分布	
	~	き指数	3. 0	
母母の	べき乗分布におい	ける最小亀裂半径(m)	1.0	
亀裂パラメータ	モデル化する亀	2裂の最小半径(m) ^{*2}	7.0	
	モデル化する1	亀裂の最大半径(m)	300.0	
	鱼刻	の支向性	直交2組の鉛直亀裂群	
	電袋の方向性		Fisher 分布(κ=10)	
	母岩マトリクス	スの透水係数(m/s)	2×10^{-10}	
	母岩の透水係数に	こ対する掘削影響領域	100	
	における	透水係数の比	100	

表 4.3.1-1 3次元定常水理解析の計算条件

※1 坑道内部を横断する仮想的な亀裂の発生を想定した場合のみ、クラックテンソル法に より、亀裂開口幅 1.5cm の亀裂が存在する場合と等価な透水係数を算出。

※2 既往の検討より、半径 7m 以下の亀裂はモデルの平均的な透水係数に影響を与えない とされていることから(澤田ら、1999)。



y-z 断面図

x-y 断面図





2) 3 次元核種移行解析

1)の水理解析で得られた実流速分布のデータを構造格子データに変換して、各媒体での 分配係数や拡散係数などの物質移行データに基づき、ランダムウォーク法(LaBolle *et al.*, 1996, Delay *et al.*, 2005, Salamon *et al.*, 2006)による3次元核種移行解析を行った。 初期状態では、粒子が廃棄体領域に一様に分布すると仮定した。第2次TRUレポートのレフ アレンスケースと同様に、廃棄体からの瞬時放出を仮定した。対象核種として考慮した I-129の初期インベントリー、半減期および溶解度を表4.3.1-2に示す。

境界条件は、図 4.3.1-1 に示す解析体系の下流側の側面をゼロ濃度境界とし、その他の 側面は、反射(ゼロ濃度勾配)境界として設定した。第2次TRUレポートを参考に設定し た核種移行解析の計算条件を表 4.3.1-3 に示す。

初期インベントリー (Bq)	5. 1×10^{13}
半減期(y)	1.57×10^{7}
溶解度 (mol/dm ³)	∞ (可溶性)

表 4.3.1-2 I-129 の初期インベントリー・半減期・溶解度

	セメント	、系材料	經衝壯	四世	
	インバート 廃棄体		祓倒忆	以石	
間隙率	0.13	0.19	0.4	0.02	
実効拡散係数(m²/s)	5×10^{-10}	8×10^{-10}	3×10^{-10}	3×10^{-12}	
真密度(kg/m ³)	2692	2714	2667	2640	
収着分配係数(m ³ /kg)	0.000125		0	0.0001	
マトリクス拡散深さ(m)	考慮せず			0.1	
マトリクス拡散寄与面	* 唐 ひ ざ			0.5	
積率	う恵せり			0.5	
流速縦方向分散長(m)		0		10	
流速横方向分散長(m)		0		0	

表4.3.1-3 3次元核種移行解析の計算条件

(2) 解析結果

3 次元定常水理解析により求められた実流速分布に基づき、3 次元核種移行解析モデル により計算された、ある時刻までの粒子の軌跡と対数速度分布を図 4.3.1-4 に示す。母岩 においては、不均一に存在する亀裂の内部を選択的に核種が移行する様子が観測された。

人工バリアと掘削影響領域の出口境界、および、母岩における x=100m と x=150m (母岩 出口)の YZ 断面を通過する核種移行率の時間依存性を図 4.3.1-5 に示す。人工バリア出口 での核種移行率は、人工バリアの状態が変化せずに処分直後の状態に維持される場合と比 較して、坑道内部に横断的に亀裂が生じることを仮定する場合の方が早く最大値に達する 傾向を示したが、母岩における x=100m と x=150m (母岩出口)の YZ 断面を通過する核種移 行率は、両者で殆ど結果に違いは生じず、母岩出口の核種移行率は 200,000 年後から 300,000 年後に最大となった。



図 4.3.1-4 3次元核種移行解析により求められた粒子の軌跡と対数速度分布(単位は m/s) (上から順に処分後 10,000 年後まで、100,000 年後まで、1,000,000 年後まで)



(上:人工バリアの状態が変化せずに処分直後の状態に維持される場合

下:坑道内部に横断的に亀裂が生じることを仮定する場合)

4.3.2 3次元核種移行評価の結果を反映した1次元核種移行解析の試行

図 4.2-1 で示したニアフィールド環境変遷を考慮した核種移行解析の考え方に基づき、 3 次元核種移行モデルによる解析結果を 1 次元のマルチチャンネルモデルに反映する手法 について予察的な検討を行った。第3章における複合現象評価では、人工バリアにおける 状態変遷を対象としていることから、ここでは、坑道内部の核種移行を対象として上記の 検討を行った。

(1) 既往の1次元核種移行解析と3次元核種移行解析の結果の比較

3次元核種移行解析の結果を反映した1次元核種移行解析の手法検討の一環として、ま ず既往の1次元核種移行解析結果と3次元核種移行解析結果の比較を行った。前項4.3.1 で示した、3次元核種移行解析により求められた核種移行率と、表4.3.2-1に示す条件で1 次元核種移行解析を行い、これにより求められた人工バリア出口における核種移行率を図 4.3.2-1に示す。1次元核種移行解析における掘削影響領域の流量は第2次TRUレポートと 同様に 0.0025m³/y/m とした。1次元核種移行解析には、汎用解析ソフトウェア QPAC を使 用した。

既往の1次元核種移行評価モデルによる結果は、処分後約100年後から10,000年後に かけて核種移行率はほぼ一定となり、その後、急激に減少する傾向を示している。これに 対して、3次元核種移行解析により求められた人工バリア出口の核種移行率は、処分後約 20~60年後でピークを迎え、その後、緩やかに減少する傾向を示した。

第2次TRUレポートのレファレンスケースの性能評価では、母岩の物質移行特性の不均 ー性は考慮されていない。核種移行解析の条件のうち掘削影響領域を通過する地下水流量 について、簡易な2次元定常水理解析モデルにより求められた値(0.0025 m³/y/m)が用い られている(核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会、2005)。一方で、亀裂ネットワー クモデルによる解析を行っている3次元核種移行評価モデルでは、付近の亀裂や母岩の透 水性によって掘削影響領域の透水性が異なり、通過する地下水流量が分布を持つと考えら れる(NUMO、2011)。このようなモデル上の掘削影響領域の流量の扱いの違いにより、1次 元核種移行解析の結果とは異なる時間依存性が得られたと考えられる。

	ベントナイト	セメント
	系材料	系材料
人工バリア内のダルシー流速 (m/y)	$3 \times$	10^{-6}
間隙率(-)	0.4	0.19
実効拡散係数 (m²/s)	3×10^{-10}	8×10^{-10}
間隙水中の拡散係数 (m ² /s)	7.5 $\times 10^{-10}$	4×10^{-9}
真密度(kg/m ³)	2667	2714
収着分配係数 (m ³ /kg)	0	0.000125

表4.3.2-1 1次元核種移行解析の計算条件



人工バリア出口における核種移行率の比較

(2) 掘削影響領域流量をフィッティングパラメータとした試解析の実施

上記の1次元核種移行モデルの解析と比較した結果に基づき、掘削影響領域の流量をフィッティングパラメータとして3次元核種移行解析により求められた人工バリア出口境界における核種移行率を1次元核種移行モデルで得られた核種移行率でフィッティングした。 1次元核種移行解析には、汎用解析ソフトウェア QPAC を使用した。1次元核種移行モデルの概念を図4.3.2-2に、解析条件を表4.3.2-1に示す。複数の人工バリアのチャンネルが、 それぞれ異なる地下水流量に対応する掘削影響領域に接続されるものとした。

人工バリアからの核種移行率については、掘削影響領域の地下水流量の重み分布を調整 することによって、3次元物質移行解析から得られる人工バリアからの移行率を最小二乗 法により近似した。具体的には、3次元物質移行解析からの移行率と1次元モデルからの 移行率との差が最小となるように、各チャンネルの重み係数を算出した。

人工バリア出口における核種移行率のフィッティング結果を図 4.3.2-3 に示す。10² 年後 以降については、3 次元核種移行解析の結果を良好に 1 次元核種移行モデルで近似するこ とができた。ここでは、人工バリアの状態が変化せず、処分直後の状態に維持される場合 についてフィッティングを行ったが、坑道内部に横断的に亀裂が生じることを仮定する場 合においては、バリアが均質で健全な状態に保たれている核種移行経路と、亀裂等の存在 により局所性がある核種移行経路とを区別して解析を行うことが必要となる可能性があり、 今後の課題である。

4 - 14



図 4.3.2-2 1 次元核種移行評価モデルの概念 (人エバリアを 4 チャンネルとした例を示す)



図 4.3.2-3 人工バリア出口の核種移行率のフィッティング結果 (人工バリアの状態が変化せず、処分直後の状態に維持される場合の例)

4.3.3 ニアフィールドにおける詳細な場の状態変遷を反映できる性能評価システムの開 発に向けた課題

4.3節では、連成解析システムによって予測される人工バリア特性の長期的変化の中で、 代表的な時間断面を複数抽出し、不均質なニアフィールド母岩の中にそれぞれの時期の特 性分布を呈する人工バリアシステムを配置した3次元モデルを作成して、Partridge によ る詳細な水理及び物質移動解析を行うための予察的検討を実施した。今後、ニアフィール ドにおける詳細な場の状態変遷を反映できる性能評価システムの開発を進めていく上で、 取り組むべき課題を以下に示す。

(1) 化学-力学-物質輸送の連成過程によって生ずるニアフィールド環境の変遷に伴う バリア性能の変化の類型化

第3章で示したニアフィールドにおける複合現象評価の結果は、廃棄体や支保工等に使 用されるセメント系材料に由来する場の状態変化を定量的に評価したものであり、核種移 行挙動への具体的な影響については検討されていない。したがって、今後、こうした化学 ー力学ー物質輸送の連成解析の結果から求められる場の状態変遷が核種移行へ及ぼす影響 を定量化し、それに基づき、これらの場の状態変遷に係る現象を類型化して、性能評価の 観点から問題とすべき具体的な現象を抽出することが必要である。

この方策にあたる具体的な例として、4.3.1 で示したような坑道内部の亀裂の発生によ る透水性の上昇や、坑道支保とベントナイト境界面での間隙閉塞による物質移動の抑制な どの現象を想定したモデルによる3次元核種移行解析を、場の時間的な変遷を考慮せずに 実施し、人工バリア出口や母岩の出口における核種移行率に対する影響を指標として性能 評価へのインパクトを評価することが挙げられる。

さらに、上記の性能評価で考慮すべき現象の抽出結果に基づき、化学-力学-物質輸送 の連成解析の結果から、着目すべき現象の起こる順序、出現時期を指定して、複数の時間 断面で3次元核種移行解析を実施することが必要である。

(2) 3 次元核種移行解析の結果を 1 次元核種移行モデルへ反映させる手法に係る技術的 検討

上記(1)で示した性能評価で考慮すべき現象の抽出結果に基づき、化学ー力学ー物質輸送の連成解析の結果から、着目すべき現象の起こる順序、出現時期を特定して、複数の時間断面で3次元核種移行解析を実施し、その結果を1次元核種移行モデルへ反映して核種移行評価を行うことが必要である。

4.2節で示した通り、コンクリートに発生する亀裂や異種材料の境界面の近傍における 選択的な変質促進あるいは間隙閉塞に伴う物質移行・変質の抑制といった、局所スケール での現象については、空間的解像度の低い1次元核種移行モデルで表現することは困難で あるため、3次元核種移行モデルで得られた濃度分布から当該時点での1次元核種移行モ デルでの核種移行率を導出することが不可欠であり、技術的検討を今後進めていく必要が ある。具体的には、4.3.1 で示した解析結果も踏まえて、例えば、坑道内部に選択的に核 種が移行するような亀裂が生じる場合には、該当するチャンネルを別途設けて解析を行う など、バリアが均質で健全な状態に保たれている核種移行経路と、亀裂、あるいは異種材 料間の界面における緻密な変質層等の存在により局所性がある核種移行経路とを区別して 解析を行うことが必要となる可能性があり、今後の課題である。

参考文献(第4章)

Benbow, S., Robinson, P (2007): QPAC 1.0 User guide, Quintessa Limited.

- Delay, F., Ackerer, P., and Danquigny, C. (2005):Simulating Solute Transport in Porous or Fractured Formations Using Random Walk Particle Tracking, Vadose Zone Journal, Vol. 4, No. 2, pp. 360-389.
- 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.

Eric, M, LaBolle., G.E, Fogg and Andrew, F, B(1996): Random-Walk Simulation of Transport in Heterogeneous Porous Media:Local Mass Conservation Problem and Implementation methods, WATER RESOURCES RESEARCH, Vol. 32, No. 3, pp. 583-593 核燃料サイクル開発機構(1999): わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術

的信頼性-地層処分研究開発第2次取りまとめ-, JNC TN1400 99-020

- 原子力発電環境整備機構(2011):地層処分事業のための安全評価技術の開発(Ⅱ)-核種 移行解析モデルの高度化-, NUMO-TR-10-10.
- GoldSim Technology Group LLC (2009): GoldSim Contaminant Transport Module User's Guide, GoldSim Technology Group LLC.
- 三原守弘,大井貴夫(2004):パラメータの時間的変化を考慮した核種移行解析コード (TIGER)の開発,サイクル機構技報,No.22, pp.27-38.
- 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.
- Salamon, P., Fernàndez-Garcia, D., and Jaime Gómez-Hernández, J. (2006) : A review and numerical assessment of the random walk particle tracking method, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 87, Issues 3-4, pp. 277-305.
- 澤田淳,井尻裕二,坂本和彦,亘真吾(1999): 亀裂性岩盤を対象とした天然バリア中の 核種移行解析, JNC TN8400 99-093.

第5章 結言

5.1 平成 25 年度における主な成果

TRU 廃棄物の地層処分における主たる特有の課題は、放射性核種の移行挙動に及ぼすセ メント影響及び硝酸塩の影響である。セメント系材料と硝酸塩は熱力学的観点から地下本 来の環境から遠く離れた物質であり、これが地下に持ち込まれることにより大きな化学親 和力が発生し、この化学親和力を駆動力として種々の変化が起こることとなる。TRU 廃棄 物の地層処分の安全性は、この変化を反映させて評価されなければならない。本事業は、 このうち、セメント系材料の影響による場の変化を評価し、その場の変化を反映させて核 種移行評価を行うシステムの開発を行うものである。

平成25年度は、個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備の一環として、平成24年 度に引き続きセメント系材料、緩衝材、岩石に関する化学的変化及び化学的変化に伴う物 質輸送特性変化をモデル化するための研究並びにセメント影響による処分施設の力学挙動 を評価するための研究を実施した。また、上記において開発したモデル群を連成させ、バ リアシステム全体の長期変遷挙動解析を実施するための複合現象評価手法を開発すると共 に、これにより得られる詳細な核種移行場の時空間的な変遷挙動を反映して、より現実に 即した性能評価を行うための手法を開発した。以下に、これら平成25年度成果の要点をま とめる。

5.1.1 個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備

(1) 評価モデル・データの体系化手法の開発

平成 23 年度に策定した、セメント影響に係る個別要素評価モデル開発及び基盤的デー タ整備についての課題に対する対処方策及びこれらモデル・データの体系化方策に関して、 研究の進捗により改訂の必要が生じた場合には、これを実施するとしているが、本年度は 改訂の必要性は生じていないため、改訂作業は実施していない。

(2) セメント変質評価モデルの開発

地層処分施設において用いられる可能性がある低アルカリ性セメント(HFSC)を中心に、 以下の検討を行った。

a. セメント系材料の化学反応モデルの開発

セメント系材料の水和物溶解沈殿モデルの開発では、平成24年度に取得したバッチ式 浸漬実験のデータを用い、これまでHFSC-イオン交換水系を対象に構築したアルカリ成分 の吸着を反映した水和物溶解沈殿モデルについて、人工海水系やOPC系への適用性を評価 した。また、得られた結果に基づいてモデルの改良を行った。その結果、HFSC系、OPC系 ともにイオン交換水系に対しては、液相元素濃度の解析結果は実験結果を再現し、イオン 交換水系に対しては適用可能なモデルとなっていることが示された。一方、人工海水系に 対しては、HFSCにおける pH の低下挙動など、部分的に改良の余地があることも確認された。

低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発では、フライアッシュの水和反応速度が 間隙水のpHに依存することを想定し、反応速度が水素イオンの活量に依存する係数を Shrinking Core に反映させたフライアッシュの水和反応モデルを作成した。また、このフ ライアッシュの水和反応モデルを PHREEQC に組み込むとともに、PHREEQC により HFSC の水 和反応を評価した。その結果、水和反応モデルによって得られた HFSC 中フライアッシュや シリカフュームの反応率の経時変化は、材齢5年までの実験結果をおおよそ再現すること が確認された。更に現実の反応を反映したフライアッシュや HFSC の水和反応モデルとする など、更なる改良の余地はあるものの、一定の再現が得られるモデルとなっていることが 確認された。

b. セメント系材料の物質輸送特性評価モデルの開発

HFSCの通水実験や初期硬化体の分析を行い、その化学的特性や物質輸送特性に関する実 験データの拡充を図った。本年度およびこれまでに得られた実験結果をもとに、HFSCにお ける間隙率と透水係数の関係を示した透水係数評価式を提示した。これにより、HFSCにつ いて間隙率に基づく透水係数の評価を可能とした。

c. 化学反応 – 物質輸送連成解析への個別モデルの反映

これまで本事業にて開発した HFSC の水和物溶解沈殿モデルや透水係数評価式などの各 個別モデルを、化学反応-物質輸送連成解析に組み込むことにより、イオン交換水を用い た HFSC の通水実験の解析を行った。その結果、解析結果は、通水後の変化が安定した状態 では、アルカリ成分を除く液相元素濃度や透水係数の実験結果をよく再現しており、各個 別モデルは一定の再現性を有するものとなっていることが確認された。同時に、通水開始 初期におけるアルカリ成分の挙動の再現など、現状のモデルや解析手法における課題の抽 出も行った。

(3) 緩衝材/岩石変質挙動評価モデル開発

a. 緩衝材の変質挙動評価モデルの開発

セメント影響を受けた緩衝材の化学的変質とこれによる透水性変化の検討では、普通ポルトランダイトセメント反応水に高濃度で含まれる KOH の影響を明らかにするため、K型スメクタイトの透水係数測定、及び Na 型スメクタイトの K型化に伴う透水性変化に関するデータ取得を行った。その結果、予め K型に処理したスメクタイトを用いた場合、脱イオン水条件あるいは 0.3 M-KC1 水溶液条件における乾燥密度 0.7~1.3 Mg/m³ での K型スメクタイトの透水係数は、Na 型及び Ca 型スメクタイトに比べて高いことがわかった。一方、 圧縮 Na 型スメクタイト供試体に 0.3 M-KC1 水溶液を通水させた場合には、乾燥密度 0.9 Mg/m³の条件での透水係数は、K型化が進行しても通水前の Na 型スメクタイトの透水係数 から大きくは変わらなかった。また、低乾燥密度 0.6 Mg/m³の条件で圧縮 Na 型ベントナイ ト供試体に 0.3 M-KC1 水溶液を通水させた場合には、K型化によってスメクタイトの膨潤 性が低下し、供試体の変位が生じ、密度分布が不均質となった。今後、予め K型化させた 場合と、通水によって徐々に K型化させた場合との透水性の相違についての原因解明や、K 型化に伴う膨潤特性変化についての知見拡充が必要である。

緩衝材変質挙動評価に用いる緩衝材の透水係数評価式の検討では、平成24年度までの 成果を用いて、多孔質媒体の飽和透水係数評価式として広く用いられている

Kozeny-Carman 式と、ベントナイトの飽和透水係数評価式として報告されている伊藤・三 原(2005)式の適用性を検討した。Kozeny-Carman 式については、圧縮ベントナイト中の 間隙構造と、スメクタイトのイオン型、電解質濃度及びスメクタイト間隙比の3つの因子 との関係を評価し、これを様式化して Kozeny-Carman 式の間隙構造に係るパラメータに反 映させることによって、Na型ベントナイト、Ca型ベントナイト及び K型スメクタイトの透 水係数に関する単純な系における既往の実験結果を再現できることを示した。しかし、ス メクタイトのイオン型や電解質濃度が様々な状態を取り得る、より複雑な系に適用する上 では、今後さらに多くの知見が必要であると考えられた。一方、伊藤・三原(2005)の評 価式は、ベントナイトの飽和透水係数と上で述べた3つの因子との関係を経験的に表して おり、幅広い条件に適用可能である。また、伊藤・三原(2005)の評価式に K型スメクタ イトをスメクタイト以外の非膨潤性鉱物と扱うという改良を加えることによって、本評価 式を K型スメクタイトに適用できる見通しを得た。以上より、伊藤・三原(2005)の評価 式を緩衝材変質評価に用いることは妥当であると考えられた。

b. 岩石の変質挙動評価モデルの開発

セメント影響を受けた岩石の化学的変質及びこれに伴う物質輸送特性変化の検討では、 平成23年度及び平成24年度の実験で見られた、模擬セメント反応水の通水による花崗岩 人工亀裂の透水性低下の要因を調べるため、C/S比を変えた合成 C-S-H ゲルを塗布した花 崗岩試料を用いた人工亀裂の通水実験を実施した。また、比較のために、C/S 比を変化さ せた合成 C-S-H ゲル硬化体試料、及びカルサイトを主成分とする高 Ca 含有岩石試料等を使 用した通水実験を実施し、亀裂性状と透水性との関係を考察した。亀裂の表面形状測定で は、石英等の半透明鉱物を含んだ花崗岩の測定に適するように、白色光の光干渉法を採用 した垂直走査干渉計と自動ステージとを併用した全表面測定手法を取り入れた。その結果、 花崗岩試料を用いた人工亀裂と合成 C-S-H ゲル被覆試料を用いた人工亀裂とで透水量係数 に差が表れなかったことから、合成 C-S-H ゲルによる被覆は、表面粗さの点でも表面の材 質変化という点でも、透水性に与える影響は大きくないと考えられた。本結果を踏まえ、 平成23年度及び平成24年度の実験で見られた花崗岩人工亀裂の透水性低下の要因を考察 した。この結果、模擬セメント反応水との反応によって花崗岩表面に沈殿した C-S-H ゲル 層が数μm程度のラフネスを有する薄膜である場合には、C-S-H ゲルが沈殿することによる 表面粗さや表面の材質変化が主な原因ではないと考えられた。可能性のある原因として、 本年度の実験条件を超える表面形状変化が生じ、開口幅やラフネスが変化したことが挙げ

5 - 3

られた。今後、模擬セメント反応水との反応によって変質した花崗岩流路の詳細な表面形 状測定と、沈殿する C-S-H ゲルの性状等を詳しく調べる必要がある。

c. 化学反応-物質輸送連成解析モデルの構築

本事業でこれまでに得られた知見に基づき、緩衝材や粘土質岩等を対象に、化学的変質 に関する地球化学モデルと、化学的変質に伴う物質輸送特性変化の評価式を組み込んだ化 学反応-物質輸送連成解析モデルの構築を行った。具体的には、圧縮 Na 型スメクタイトへ の高アルカリ性水溶液通水実験、及び、粘土質岩とセメント系材料とが隣接して置かれた フィールド事例を対象とした化学反応-物質輸送連成解析を実施した。圧縮 Na 型スメクタ イトの高アルカリ性水溶液通水実験を対象とした化学反応-物質輸送連成解析モデルは、主 要鉱物であるスメクタイトの溶解、二次鉱物である方沸石の生成について、実験結果を全 体的によく再現することができた。しかし、透過液の A1 濃度を過小評価すること、スメク タイトの重量分率を過大評価すること、上流側での局所的な間隙割合の上昇がみられるこ と等の改善が課題であった。また、粘土質岩とコンクリートの接触事例を対象とした化学 反応-物質輸送連成解析モデルは、主要な鉱物反応及びそれに伴う間隙率変化について、観 察結果を全体的によく再現することができた。しかし、二次鉱物の生成については完全に 再現することができなかった。

(4) バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発

原子力機構が所有する長期力学解析ツールMACBECEについて、金属材料の腐食膨張によるセメントでのひび割れの発生を考慮した力学解析を実行する場合の、計算の収束性向上の一環としてサブステップ設定機能を追加する改良を行うと共に、腐食速度などの腐食膨張パラメータが処分後の時間の経過に伴い変化することを考慮できるように改良する等、 実際の腐食膨張挙動を想定した評価を行うための腐食膨張モデルの改良を行った。さらに、 改良したMACBECEを用いて、TRU廃棄物処分施設を対象とした化学-物質輸送解析との連成解 析を行うことを想定し、第2次TRUレポートの処分坑道の断面形状を参考に、人工バリアと して緩衝材を想定する場合と、コンクリート製の埋め戻し材を想定する場合について長期 力学解析を実施した。後者については、処分後1万年程度が経過した時点で局所的に過大な 変形が生じて数値解析が発散した。化学・物質輸送との連成解析を行う上で必要となるリ スタート機能の追加などの改良を行うと共に、解析の収束性の向上に対しても引き続き検 討を進めていくことが必要である。

平成24年度に抽出された、化学-物質輸送解析との連成解析を行うための課題に対す る取り組みのうち、技術的課題への取り組みの一環として、セメント材料に発生するひび 割れとそれに伴う局所的な透水性評価の解像度を向上させることを目的とし、MACBECE に よる構造解析に対する、DEM による破壊解析モデルの適用性を検討した。MACBECE による解 析でひび割れが生じた部位を対象とし、得られた変位情報を境界条件として反映させて DEM による試解析を行うことを通じて、上記の検討を行った。その結果、ひび割れが生じ る以前の圧縮応力と引張応力の時間依存性は、MACBECEの結果とよく一致しており、整合 性の良い結果が得られることが確認できた。一方で、せん断応力については MACBECE の結 果とずれが見られること、また、要素境界付近においてひび割れが集中する傾向があるな ど、より整合性の高いシミュレーションに向けた課題が明らかとなった。

ベントナイトとセメントの界面における変質層の変形・破壊現象がバリア材料全体の性 能に及ぼす影響を評価する取り組みの一環として、当該領域のみを脆性材料としてモデル 化したフレーム解析を行った。今後、本解析で得られた変質層の力学的な振る舞いに関わ る情報を活用して化学・物質移行解析との連成解析を進めていくことが必要である。

(5) 地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学/速度論データの整備

平成24年度までに検討・整理された知見に基づき、最新の知見を取り込みつつ、地球 化学反応に関する熱力学データベースの開発及び鉱物の溶解・生成反応速度データセット の作成を行った。

熱力学データベース開発では、ニアフィールドの長期変質挙動に係る地球化学反応を、 その温度依存性を含めて信頼性高く評価するために必要となる TDB の開発を目的とし、岩 石構成鉱物、人工バリア構成鉱物(セメント水和物及びベントナイト構成鉱物)、アルカリ 性条件で生成する二次鉱物(粘土鉱物、沸石類、長石類等)及びアルカリ性条件における 液相種等の熱力学データ整備を行った。この結果を基に、地球化学計算コードとして広く 使われている SUPCRT 92 (Johnson et al., 1992)、GWB (Bethke, 1994)、及び PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999)のそれぞれで利用可能な形式とした3種類の熱力学データ ベース (JNC-TDB_2014-β版)を作成した。

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

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

5 - 5

変化等を比較的よく再現することができた。しかし、石英の溶解速度の信頼性向上、スメ クタイト以外の鉱物の溶解速度に及ぼす促進・抑制因子及び化学親和度の定式化、鉱物の 生成速度についての知見拡充が必要である。

(6) 放射性元素に関するアルカリ条件での核種移行データ取得及びモデル整備

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

4 価金属イオンの代表として、今年度は放射性同位元素の取り扱いを必要としないジル コニウムをとりあげ、高アルカリ水溶液中、カルシウム共存下における溶解度測定を実施 した。ジルコニウムの溶解度は、pH_c ≥ 12 で高くなることが示されたものの、既往の加水 分解定数や Ca-Zr-OH 錯体の錯生成定数などを用いた熱力学計算により、実験値を再現する ことは困難であることがわかった。既往の熱力学平衡定数の妥当性の検証を含め、さらに 考察を進める必要がある。

5.1.2 複合現象評価手法開発

複合現象評価手法開発では、複数のバリア材料に跨る化学-力学-物質輸送現象に内在す るフィードバックループを適切に表現できるように個別モデル群を連成させ、バリアシス テム全体の長期変遷挙動解析を実施するための連成解析システムを開発する。本年度は、 バリアシステムの化学-物質輸送-力学連成挙動を合理的に予測・評価するための評価フレ ームワークを明確化し、このフレームワークを具現化した連成解析システムの構築を行っ た。評価フレームワークの検討では、バリアシステムの連成解析の特徴であるマルチフィ ジックスとマルチスケールの複合問題に対処しつつ、現実的な計算時間で実行可能とする ために必要となるシステムの要件を抽出した。この要件を満足するシステムとして、個別 の専門分野で開発されている既往の解析コード同士をプラグインを介して柔軟に組み合わ せ、各解析コード間の情報の授受を管理するミドルウェアを中核とした連成解析システム の概念を構築した。この概念に沿って、化学-物質輸送連成解析コード QPAC と力学挙動解 析コード MACBECE を連成させるプラグイン及びミドルウェアの基本設計を行い、連成解析 システムプロトタイプを作成した。その結果、高解像度の局所スケールと全体スケールの 問題を並行して定義することで、異種材料間の境界や割れ目近傍等における変質挙動の詳 細(特に間隙閉塞等の大局的挙動に影響を及ぼす細部)と全体としての挙動を予測するこ とが可能となった。本システムを用いて、TRU 廃棄物処分施設を対象とした試解析を行っ たところ、緩衝材を設置しない処分施設では、化学-物質輸送現象と力学現象間に正のフィ ードバック(逓増)が生ずる可能性が示された。本システムは、ユーザの知識や経験に強 く依存するとともに、個別の問題に対して都度モデル構築及び情報の授受を特定する必要

があったため、より汎用性と柔軟性の高いシステムとすることが必要である。

5.1.3 性能評価モデル開発

平成25年度においては、複合現象評価で得られる詳細な核種移行場の時空間的な変遷 挙動を反映して、保守的に簡単化された評価のみならず、時間的-空間的分解能の向上等、 現実性のある性能評価を行うための手法を開発することを目的とし、人工バリアや岩盤の 割れ・形状変形・物性変化と、これらに伴う水理・物質輸送特性の変化、及び化学的変質 に伴う核種移行特性(収着性・溶解度)への影響等を総合的に考慮できる性能評価(核種 移行評価)モデルを構築した。また、上記の手法に基づき、第2次TRUレポートにおける グループ1廃棄体を対象とした核種移行評価の試解析を実施することを通じて、核種移行 場の時空間的変遷を反映させた性能評価システムの開発に関わる課題として、ニアフィー ルドの環境変遷に伴うバリア性能の変化の類型化と1次元核種移行モデルへ反映させる手 法に係る技術的検討に関する課題を整理した。

5.2 おわりに一事業成果の取りまとめに向けて一

平成25年度は、平成24年度に引き続き、個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備 を実施すると共に、これらの個別要素モデルの連成による複合現象評価手法開発、及び、 それにより得られる詳細な核種移行場の時空間的な変遷挙動を反映して、現実性のある性 能評価を行うための手法を開発した。

平成26年度は、平成23年度から開始された本事業の最終年度にあたり、これまでの成 果を活用しつつ、事業の成果としての取りまとめを行う。

本事業の成果物である評価システムのみならず、本事業の実施過程で得られる知見は、 TRU 廃棄物の合理的で安全な地層処分にとって、重要な技術基盤のひとつになるものと考 える。したがって、これらの知見は、論文等の形でも広く公開していく所存である。

付録-1 フライアッシュの反応特性に関する実験的検討

本文 2.1.3.2 項の「低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発」では、フライアッシュに特有の水和反応機構を Shrinking Core モデルに付与することにより、フライアッシュの水和反応モデルの構築を検討した。

本文 2.1.2(1)2)項にて示した低アルカリ性セメントの水和反応モデルに関する平成 24 年度の成果では、HFSC424(普通ポルトランドセメント:シリカフューム:フライアッシュ の質量混合割合が 40:20:40の HFSC)中のフライアッシュは、材齢 91~182 日程度にか けて、反応率が約 8~10%まで増加した後、その後材齢 5年にかけてほとんど水和の進行 が認められなくなることが示されている。しかしながら、HFSC 中フライアッシュの水和反 応機構については、これまで十分な知見が得られておらず、このような水和反応の挙動が どのような機構に基づくものかは明らかになっていない。今後、HFSC 中のフライアッシュ や HFSC の水和反応モデルを構築していくうえでは、フライアッシュの水和反応を明らかに しておくことが必要である。また、放射性廃棄物処分場の安全評価では長期的な時間スケ ールにおけるセメントの変質挙動を理解しておく必要があるが、このような時間スケール における低アルカリ性セメントの変質挙動の理解に際しても、フライアッシュの水和反応 挙動に関する知見を得ておくことは必要である。

本文2.1.3.2項でのフライアッシュの水和反応モデルに関する検討では、そのモデルと して Shrinking Core モデルを用いたモデル化を進めている。この Shrinking Core モデル では、式(2.1.3-13)に示されるように、水和反応速度を得るためのモデル式の中に、粒子 界面での物質の拡散に依存する項と粒子の反応速度に依存する項が与えられている。今後、 この Shrinking Core モデルに対し、フライアッシュ特有の現象を組み入れていくためには、 フライアッシュの長期的な反応が、粒子の反応速度に律速されているのか、または粒子界 面での物質の拡散に律速されているのかについての知見を得ておくことが望ましい。

物質の反応の律速過程については、例えば反応の温度を変えた時の反応速度定数の変化 からアレニウスプロットによって活性化エネルギーを求め、この活性化エネルギーの値か ら、その反応が反応律速によるものか、拡散律速によるものかをおおよそ判断することが できるとされている。この両反応の活性化エネルギーについては、明確な閾値はないもの の、おおよそ 70~80 kJ/mol 程度以上の場合には反応律速、10~20 kJ/mol 程度の場合に は拡散律速であるとされている。

以上を踏まえ本項では、特に長期的な水和反応挙動の理解で必要となる材齢 91 日~180 日以降の HFSC 中フライアッシュの水和反応挙動について、それが反応律速か拡散律速のい ずれの機構によるものかを検討することとした。本項では、養生温度を変化させた HFSC について水和反応分析を行い、HFSC 中フライアッシュの水和の進行に関するデータを得る こととした。得られた結果に基づいて、特に材齢 91 日~182 日以降の HFSC 中フライアッ シュの水和反応が、主に反応律速によるものか、拡散律速によるものかの検討を試みるこ とした。このうち本年度は、材齢 182 日までのデータを取得するとともに、得られた結果 から可能な範囲で結果の検討を行った。

(1) 実験方法

1) 硬化体試料の作製

材料には本文 2.1.3.1 項と同様に、付録表 1-1 に示す化学組成の普通ポルトランドセメ ント(以下、OPC。セメント協会製研究用普通ポルトランドセメント)、シリカフューム(エ ルケム社製マイクロシリカ 940-U)、フライアッシュ(中部電力(株)碧南火力発電所産)を 用いた。また、フライアッシュの鉱物組成は付録表 1-2 の通りであった。

HFSC 硬化体の作製条件を付録表 1-3 に示す。HFSC 硬化体は、OPC:シリカフューム:フ ライアッシュの質量混合割合を 40:20:40、水セメント比(W/C)を 0.5 とした HFSC424 硬化体とした。なお、本報では OPC,シリカフュームおよびフライアッシュを混合したも のをセメント(C)とみなし、W/C はこれに基づいた。HFSC は、練り混ぜ後、直径約 2.5 cm× 高さ約 4 cm のポリエチレン容器に充填して密封した後、これを①20℃、②40℃、③60℃の 3 条件で所定の材齢まで養生した。

養生終了後、硬化体は5mm角程度の小片に粗砕した後、アセトンを用いて水和を停止した。その後、相対湿度を約11%に保持したデシケーター中で7日間乾燥した後、これを粉砕し、各種の分析に供した。

	ig.loss	SiO_2	$A1_{2}0_{3}$	Fe_2O_3	Ca0	MgO	SO_3	Na ₂ 0	K20
OPC	0.73	21.57	5.30	2.76	64.30	1.95	1.95	0.26	0.46
シリカフューム	2.31	92.80	0.69	1.43	0.44	0.77	<0.01	0.24	1.23
フライアッシュ(※)	3.00	55.9	26.3	4. 75	4. 34	0.92	0.21	0.63	0.69

付録表 1-1 HFSC 硬化体および OPC 硬化体の作製に用いた材料の化学組成 (単位:wt%)

付録表 1-2 フライアッシュの鉱物組成 (単位:wt%)

ガラス相	クオーツ	ムライト	マグネタイト	ig.loss		
74.50	7.56	16.20	—	1.74		

付録表 1-3 HFSC 硬化体の作製条件

No.	硬化体	OPC:SF:FA 質量混合割合(※)	水セメント比 (W/C)	温度	養生期間
1				20°C	
2	HFSC424	40 : 20 : 40	0.5	40°C	28日,91日, 140日 182日
3				60°C	1104, 1024

(※) OPC:SF:FA=普通セメント:シリカフューム:フライアッシュ

2) 分析項目と方法

得られた硬化体について、以下の分析を行った。

① 鉱物の同定

粉末 X 線回折(以下、XRD。パナリティカル社製 X'Pert PRO MPD_P)により、鉱物の同 定を行った。

② 熱分析

熱重量-示差熱分析装置(以下、TG-DTA。リガク社製 TG8101C)により、室温から1000℃ までの熱重量曲線を測定した。測定結果を元に100℃から1000℃までの重量減少量を求め、 これを結合水量として評価した。

③ ポゾラン反応率

JIS M8852「セラミックス用高シリカ質原料の化学分析方法」に従って、未水和のHFSC および水和後のHFSC硬化体の化学組成分析を行った。また、JIS R5202「ポルトランドセメ ントの化学分析方法」に準拠し、未水和のHFSCおよび水和後のHFSC硬化体について、HC1 により酸溶解した後の不溶残分量の測定を行った。さらに、HC1による酸溶解の分析の際に、 未水和のHFSCおよび水和後のHFSC試料について、溶解液に溶出したA1₂0₃量の分析を誘導結 合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)により行った。これら得られた分析結果から、式 (付録1-1)に基づいてポゾラン反応率を求めた。また、式(付録1-2)に従ってフライアッシ ュの反応率を求めるとともに、式(付録1-1)、式(付録1-2)より得られたポゾラン反応率お よびフライアッシュの反応率から、式(付録1-3)に従ってシリカフュームの反応率を求めた。

$$\alpha_{po} = \frac{(I_0 - I_d)}{I_0} \times 100 \tag{fdg 1-1}$$

付 1-3

$$\alpha_{FA} = \frac{(A_d - A_0)}{(H_{Al} - A_0)} \times 100$$
(付録 1-2)

$$\alpha_{SF} = \frac{(0.6 \cdot \alpha_{po} - 0.4 \cdot \alpha_{FA})}{0.2}$$
(付録 1-3)

α_{SF}:シリカフュームの反応率(%)

(2) 実験結果

1) 養生温度を変化させた HFSC 硬化体の鉱物同定結果

20℃、40℃、60℃で養生した HFSC 硬化体の XRD 測定結果をそれぞれ付録図 1-1、1-2、 1-3 に示す。

20℃養生では、いずれの材齢においてもセメント水和物である C-S-H、エトリンガイト およびフライアッシュに含まれる鉱物であるクオーツ、ムライトのピークが認められた。 このうち、材齢 28 日の硬化体では、これらの鉱物に加えて、ポルトランダイトのピークと 未水和のセメント鉱物である C₂S のピークも認められた。その後、C₂S のピークは、材齢 91 日においてもわずかに検出されており、材齢 140 日以降でほとんど認められなくなった。 ポルトランダイトは材齢 28 日の時点でのみ認められており、材齢 91 日以降には消失して いることが確認された。20℃養生では、材齢 28 日の時点ではポルトランダイトの存在が認 められていることから、ポゾラン反応は完全には進行していない状態にあると推測された。 その後、材齢 91 日ではポルトランダイトが確認されていないことから、材齢 28 日から 91 日にかけてもポゾラン反応の進行が起こり、この間にポルトランダイトが消費されたもの と考えられる。また、フライアッシュに含まれる結晶性鉱物であるクオーツおよびムライ トは、材齢が進行してもそのピーク強度に大きな変化は認められておらず、少なくとも XRD で検出できる範囲では、これら鉱物の反応はほとんど起こっていないものと考えられた。

40℃養生では、20℃養生の場合と同様にすべての材齢でC-S-H、エトリンガイト、クオー ツ、ムライトの存在が認められた。また、材齢28日の硬化体のみでわずかにC₂Sのピークが 確認された。C₂Sのピークを20℃養生の材齢28日の硬化体と比較するとかなり小さなものと なっている。これは、養生温度が高いためセメントの水和が20℃の時よりも速く進行して いるためと考えられる。ポルトランダイトは、いずれの材齢でも確認されなかった。これ

付 1-4

は、養生温度が高いため、養生温度が20℃の時よりもポゾラン反応が早く進行したためと 考えられる。また、40℃養生では、すべての材齢で未水和のセメント鉱物であるC₄AFのピ ークが確認された。C₄AFは、養生温度が高くなると反応の進行が停滞すると報告がされて いる(丸山ほか,2011)。養生温度の影響によりC₄AFの反応が20℃の場合よりも進行してい ないため、ピークが明確に表れたものと推測される。フライアッシュに含まれる鉱物であ るクオーツおよびムライトは、20℃養生の場合と同様に、材齢が進行してもピーク強度に 大きな変化は認められておらず、これら鉱物の反応はほとんど起こっていないものと考え られた。

60℃養生の硬化体では、40℃養生の硬化体とおおよそ同様の傾向が見られた。いずれの 材齢でもC-S-H、エトリンガイト、クオーツ、ムライトの存在が認められた。このうち、エ トリンガイトについては、60℃養生では20℃や40℃養生と比べてピークが小さくなってお り、生成量が少なくなっているものと考えられた。また、材齢28日の硬化体でのみ、わず かにC₂Sのピークが確認された。未水和セメントのC₄AFのピークは、すべての材齢で確認さ れた。フライアッシュ中のムライト、クオーツについても材齢の進行に関わらずピーク強 度に大きな変化はなく、これら鉱物の反応はほとんど起こっていないものと考えられた。





付録図1-1 20℃養生のHFSC硬化体のXRD測定結果


E:Ettrigite, M:Mullite, Q:Quartz, CS:C-S-H, B:C₂S(未水和セメント), CF:C₄AF(未水和セメント)

付録図 1-2 40℃養生の HFSC 硬化体の XRD 測定結果



E:Ettrigite, M:Mullite, Q:Quartz, CS:C-S-H, B:C₂S(未水和セメント), CF:C₄AF(未水和セメント)

付録図 1-3 60℃養生の HFSC 硬化体の XRD 測定結果

2) 結合水量の経時変化の温度依存性

セメントの水和度の指標とされる結合水量について、各養生温度のHFSC硬化体における 経時変化を付録図1-4に示す。いずれの養生温度においても材齢0日から28日にかけて大き く増加した後、28日以降は緩やかに増加する傾向が見られた。養生温度間の差はほとんど 見られないが、材齢91日以降では養生温度が高いほど、結合水量は少なくなっている傾向 が認められた。



付録図 1-4 各養生温度における HFSC 硬化体の結合水量の経時変化

3) ポゾラン反応率の経時変化の温度依存性

各養生温度における HFSC 中フライアッシュの反応率の経時変化を付録図 1-5 に示す。い ずれの養生温度においても、水和開始後から反応率が増大した後、材齢の経過とともに反 応率の増大は緩やかになる傾向が認められた。各養生温度について、反応が緩慢になりは じめた材齢 91 日以降の結果で比較すると、40℃における反応率の増加速度(傾き)が最も 小さく、次いで 60℃、20℃の順に傾きが大きくなる傾向にあり、養生温度に対する反応率 の増加速度に明確な傾向は認められなかった。これは、実際に明確な傾向がない可能性の ほか、養生温度による違いを検討するために求められるデータの精度に比べて、分析方法 自体の誤差が大きなものである可能性もひとつの要因として考えられる。従って、さらに 分析点数を増やした上で結果を見ていく必要があるものと思われた。

本年度は、本検討が目的とする反応が緩慢になるおおよそ材齢 91~182 日以降の長期に おけるデータ数は少なく、その期間における反応の進行の温度依存性については判断でき ないものであった。本結果については、少なくともフライアッシュの反応が緩慢になる更 に長期のデータ取得を行うことなどにより、実験データを増やしていく必要があるものと 考えれる。そのもとで、例えば反応速度定数の温度依存性から求めた活性化エネルギーの 評価などにより、フライアッシュの長期的な反応がどのような反応に律速されたものなの かを検討していく必要があるものと考えられた。



付録図 1-5 各養生温度における HFSC 中フライアッシュの反応率の経時変化

参考として、各養生温度における HFSC 中シリカフュームの反応率の経時変化を付録図 1-6 に示す。シリカフュームの反応率は、養生温度に関わらず、材齢0日から28日にかけ て約0.6まで増加した後、その後材齢182日にかけて、約0.8まで徐々に増加した。養生 温度による反応率の経時変化の違いは、明確には認められなかった。これは、養生温度に よる違いを検出するために必要な分析精度に比べて、本報での反応率の分析による誤差が 大きなものである可能性もひとつの要因として考えられる。

各養生温度におけるポゾラン反応率の経時変化を付録図 1-7 に示す。ポゾラン反応率に ついても、いずれの養生温度も材齢 0 日から 28 日にかけて大きく増加した後、その後材齢 182 日にかけては緩やかに増加する傾向が見られたが、養生温度による明確な違いは認め られなかった。



付録図 1-6 各養生温度における HFSC 中シリカフュームの反応率の経時変化



付録図 1-7 各養生温度におけるポゾラン反応率の経時変化

参考文献:

丸山一平,松下哲郎,五十嵐豪,野口貴文,細川佳史,山田一夫(2011):アルミネート 相およびフェライト相の水和反応に関する研究 -ポルトランドセメントの水和機構 に関する研究その2-,日本建築学会構造系論文集,Vol.76, No.659, 1-8.

付録-2 フライアッシュの溶解特性の pH 依存性に関する実験的検討

本文2.1.3.2項の「低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発」では、フライアッシュに特有の水和反応機構をShrinking Coreモデルに反映させたフライアッシュの水和反応モデルの検討を行った。この検討では、本年度はフライアッシュの水和の進行に伴い、 HFSC中の間隙水 pH が低下し、これによりフライアッシュの水和の進行が減衰するとした項をモデルに与えた検討を行った。しかしながらその一方で、フライアッシュの水和反応 挙動については不明な点も多く、特にフライアッシュの水和反応に対する間隙水 pH の影響 についてもほとんど知見が得られていないのが現状である。

そこで本項では、フライアッシュ水和反応モデルの開発に資するため、フライアッシュ の水和反応の pH 依存性について実験的に検討することとした。実験では、pH を変化させ た塩化リチウム水溶液を用い、フライアッシュの水和反応特性とも強く関連してると考え れるその溶解特性について、フロースルー法により評価することとした。

(1) 実験方法

1) 使用材料

実験には、付録表 2-1 の化学組成を持つフライアッシュ(中部電力碧南火力発電所産) を用いた。フライアッシュの X 線回折チャートを付録図 2-1 に、X 線回折分析での検量線 法より求めたフライアッシュの鉱物組成を付録表 2-2 に示す。鉱物組成の定量は、結晶鉱 物を対象に行い、またガラス相は結晶鉱物量を 100%から減じることにより求めた。なお、 付録図 2-1 の X 線回折チャートでは、本来のフライアッシュの回折ピークのほか、鉱物定 量用の内部標準として添加した CaF₂のピークも含まれたものとなっている。

本実験に用いたフライアッシュには、結晶鉱物相としてクオーツ、ムライトが確認された。また、2 θ = 23°付近には、ガラス相の存在を示すハローも確認された。フライアッシュの鉱物組成は、ガラス相が 74.5%、クオーツが 7.56%、ムライトが 16.2%であった。

ig.loss	SiO_2	$A1_{2}0_{3}$	Fe_2O_3	Ca0	MgO	SO_3	Na ₂ 0	K20
3.27	55.60	26.57	4.87	4.48	0.90	0.30	0.53	0.60

付録表 2-1 フライアッシュの化学組成



付録図 2-1 フライアッシュの X線回折チャート

付録表 2-2 フライアッシュの鉱物組成 (単位%)

ガラス相	クオーツ	ムライト	Ig.loss
64.0	9.8	22.9	3.3

2) フロースルー実験用フライアッシュの調製

フライアッシュを純水に浸漬した場合、浸漬液の pH は、例えば液固比=100 dm³/kg の 条件でも 11 以上の値を示す(付録表 2-3 の積算液固比 100 dm³/kg の結果参照)。これは、 フライアッシュに含まれる水溶性のアルカリ成分(Na、K)や Ca が早期に液相中に溶解す るためと考えられる。一方、次項で実施するフライアッシュのフロースルー法による溶解 実験では、通水液の pH が 11.0 以下の条件についても実験を行うこととしてる。従って、 フライアッシュのフロースルー実験を行う場合、特に通水液の pH が 11.0 以下の条件では、 フライアッシュからの溶出成分によって溶液の pH が上昇し、目的とする通水液の pH を保 つことができなくなるものと推測される。そこで、フロースルー実験において通水液の pH を一定に保つため、事前にフライアッシュをイオン交換水で洗浄し、フライアッシュに含 有する水溶性成分を除去することとした。

フライアッシュは、液固比=100 dm³/kg の条件でイオン交換水に浸漬し、これを1時間 攪拌した後、吸引ろ過によりフライアッシュと液相を分離した。その後、これと同一の操 作を2回繰り返し、積算液固比が 300 dm³/kg となるまでフライアッシュの洗浄を行った。 フライアッシュの洗浄液のpH 変化を付録表 2-3 に示す。1 回目の洗浄液である積算液固比 100 dm³/kg の洗浄液のpH は 11.19 を示し、その後洗浄液のpH は、積算液固比 200 dm³/kg では 9.93、積算液固比 300 dm³/kg では 9.73 と低下した。この積算液固比 300 dm³/kg にお ける洗浄液の pH は、後述のフロースルー実験における通水液の pH のうち、最も低い条件 である pH=10.0 と比較して低いものとなった。よって、後のフロースルー実験では、積算 液固比 300 dm³/kg の条件で予備洗浄を行ったフライアッシュを用いることとした。

フロースルー実験に供した積算液固比 300 dm³/kg で洗浄したフライアッシュの化学成分を付録表 2-4 に示す。

 積算液固比 (dm³/kg)
 100
 200
 300

 pH
 11.19
 9.93
 9.71

付録表 2-3 フライアッシュの洗浄液の pH 変化

付録表 2-4 フロースルー実験に供した洗浄後のフライアッシュの化学組成

ig.loss	SiO_2	$A1_{2}0_{3}$	Fe_2O_3	Ca0	MgO	SO_3	Na ₂ 0	K ₂ 0
3.06	56.59	27.07	4.55	3.44	0.86	0.04	0.52	0.62

3) フロースルー実験

フロースルー実験装置の概略を付録図2-2に示す。装置は、ヘリスターポンプを用いて反応セル内に一定の割合でインプット溶液を送液し、フィルターを通してアウトプット溶液を回収する構造となっている。反応セルには、液固比が約10 dm³/kgとなるようにフライアッシュおよび溶液をセットした。反応セル内の溶液は、常に元素濃度が均一となるようにマグネチックスターラーで撹拌した。インプット溶液は、ペリスターポンプの条件設定により、流速0.2 cm³/minで反応セル内に送液し、排出するアウトプット溶液を定期的に採取した。採取したアウトプット溶液はpHの測定を行うとともに液相元素濃度の分析に供した。



付録図 2-2 フロースルー実験装置の概略

実験には、前項で示した積算液固比300 dm³/kgの条件で予備洗浄を行ったフライアッシュを用いた。インプット溶液には、フライアッシュからの溶解成分の分析が可能となるよう、フライアッシュにほとんど含まれていない成分であることを条件に、LiOH溶液を用いた。インプット溶液には、試薬のLiOH・H₂0を用いて調製したpH=①12.5、②11.0、③10.0の3水準のLiOH溶液を用いた。

フロースルー実験は、各pHの水準について、液相分析用1系統、固相分析用2系統の計3 系統について行った。液相分析用の系統については、送液開始後、反応セルを通過して排 出されたアウトプット溶液を定期的に採取し、排出された液相の質量測定と次項に示す分 析を行った。また、送液開始後、28日、91日に固相分析用の系統から固相を採取し、分析 に必要な乾燥を行った後、固相の各種分析を行った。

4) フロースルー実験における分析項目

フローする実験で得られたアウトプット溶液および固相について以下の分析を行った。

(a) アウトプット溶液の分析

① pH

ガラス電極により、アウトプット溶液の pH を測定した。

② 液相元素濃度

誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)により、アウトプット溶液の Ca、Si、 A1、Mg、Na、K 濃度の分析を行った。測定に際しては、硝酸により試料溶液を酸性側に調 整するとともに、試料溶液が分析に適した濃度となるよう適宜希釈を行った。

(b) 固相の分析

① フライアッシュ残存率の測定

初期のフライアッシュ試料の質量を記録しておくとともに、採取した固相の質量を測定 することにより、フライアッシュ残存率を求めた。

② 化学組成

検量線法による蛍光X線分析より化学組成を分析した。

③ 鉱物の同定、定量

X線回折により、鉱物の同定を行った。また、X線回折の内部標準法により、採取した試料中に含まれる結晶鉱物相の定量を行うとともに、得られた結晶鉱物量を100%から減じる ことによりガラス相量を求めた。 (2) 実験結果

1) pH 変化

アウトプット溶液の pH の経時変化を付録図 2-3 に示す。pH=12.5 および pH=11.0 の条件では、アウトプット溶液の pH は、おおむね pH=12.5 および 11 前後でほぼ一定に推移した。また、pH=10.0 の条件では、pH はおおむね 9.5~10.0 の範囲で推移していることが確認された。本結果より、フライアッシュからの溶解成分による pH の変化はほとんどないことと同時に、目的としたインプット溶液の pH が維持されていることが確認された。



付録図 2-3 アウトプット溶液の pH の経時変化

2) フライアッシュ溶解率の経時変化

アウトプット溶液の元素濃度の分析結果から求めた、各化学成分の溶解率の経時変化を 付録図 2-4 に示す。フライアッシュ中の主要成分である Si、Al の溶出率は、pH=12.5 に 比べて、pH=11.0 および 10.0 では低く、また pH=11.0 と 10.0 では pH=10.0 のほうが溶 解率は低くなっているものの、両者の差は小さなものであった。特に、フライアッシュ中 の Si、Al の多くはガラス相やクオーツ、ムライト中に含まれているものと考えられる。既 往の報告(亀井ほか、2011)ではアルカリ性溶液との反応により、フライアッシュ中のガ ラス相は反応する一方で、クオーツやムライトはほとんど反応しないことも報告されてる。 この報告を踏まえると、Si や Al の溶解挙動は、主にはガラス相の溶解挙動を反映してい るものと考えられる。すなわち本結果は、pH=12.5 に比べて、pH=10.0 や 11.0 ではガラ ス相の溶解の進行が非常に遅くなっていることを示唆していると考えられる。

フライアッシュ中のアルカリ成分である Na、K は、Si や A1 と同様に pH が低くなるほど フライアッシュからの溶解速度も遅くなった。また溶解率はいずれの pH でも、Si や A1 と 比較して高く、Na や K の溶解は、Si や A1 に比べると速く進行していることも示された。

付 2-5



付録図 2-4 フライアッシュ中化学成分の溶解率の経時変化

Fe は、いずれの pH でも溶解率が 0.3%以下であり、フライアッシュからの溶解はほとん ど起こっていなかった。また、pH=11.0 や 10.0 では、pH=12.5 と比較して溶解の進行が 非常に遅いものであった。

一方、CaとMgの溶解は、フライアッシュの主要成分であるSiやA1とは逆のpH依存性 を示し、pHが低くなるほどフライアッシュからの溶解が速くなっていた。

全液相元素濃度より求めたフライアッシュ溶解率の経時変化を付録図 2-5 に示す。フラ イアッシュの溶解は、pH が高いほど速く進行しており、また pH=11.0 や 10.0 では、pH= 12.5 に比べると溶解の進行は非常に遅くなっていることが示された。本年度結果が得られ た経過日数 93 日の時点では、pH=11.0、10.0 での溶解率は、pH=12.5 と比較して、およ そ 1/4~1/6 程度となっていた。

本結果より、フライアッシュの反応は、pH=12.5 のときと比較して pH=11.0 以下では 非常に遅く、また pH=12.5 から 11.0 の間にかけて反応性が大きく変化することが示された。

参考として、付録図 2-5 の傾きの変化として求めたフライアッシュ溶解速度の経時変化 を付録図 2-6 に示す。結果のばらつきが大きく必ずしも明確ではないが、pH=12.5 では経 過日 20 日程度付近においてフライアッシュの溶解が緩慢となる、いわゆる誘導期のような 状態が見れられた後、再度溶解が活性化しているような傾向も見られた。また pH=11.0 や 10.0 では、経過日数が初期の段階で溶解速度は速く、その後時間の経過ともに溶解速度 は低下しているような傾向も見てとれるが、その変化については必ずしも明確なものでは なかった。本結果についてはさらに、長期間の結果なども踏まえた上での検討が必要なも のと思われた。

本年度は、経過日数93日までのフライアッシュ溶解率の経時変化に関するデータを取得 した。しかしながら、付録図2-4の各元素濃度や付録図2-5のフライアッシュ溶解率の経 時変化では、経過日数93日の時点においても溶解率の増大が継続して進行している最中に ある。従って、今後も実験を継続し、さらに長期のデータを得たうえでフライアッシュ溶 解速度のpH 依存性について検討を行っていく必要がある。また、必要に応じ、得られた結 果をフライアッシュの水和反応モデルに反映させていくことが今後の課題のひとつである。



付録図 2-5 フライアッシュ溶解率の経時変化



付録図 2-6 フライアッシュ溶解速度の経時変化

付録表 2-5 通水前後の固相質量から得たフライアッシュの溶解率

⇒++	フライアッシ	ュ溶解率(%)
武祥治	28 日	91 日
pH10	2.0	9.4
pH11	2.1	11.0
pH12.5	6.3	11.5

参考文献:

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

付録-3 材料の化学的変質に伴う力学物性の変化

本文 2.3.3 項では、力学評価ツール MACBECE を用いて、TRU 廃棄物処分施設を対象とし た長期力学解析を行った。ここでは、MACBECE における、セメント系材料とベントナイト 系材料の化学的変質に伴う剛性・強度の変化に関するモデルの概要を示す。本項の内容に ついては、第2次TRU レポート根拠資料集「3-13 人工バリアの特性変化と緩衝材の膨潤圧 による影響の評価」(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構、2005)を参考に記載した。

(1) セメント系材料の力学特性

第2次TRUレポート付録3Bで解析用に設定した仕様及び初期特性を付録表3-1に示す。

項 目	吹付コンクリート	二次覆丁	廃棄体定置部
		インバート	(廃棄体,充填材,構造躯体)
配合	W/C=45 %	W/C=45 %	W/C=55 %
	C=367 kg/m ³	C=367 kg/m ³	$C=483 \text{ kg/m}^3$
(骨材容積割合)	67vo1%	67vo1%	54vo1%
(空隙率)	13%	13%	19%
(真密度)	$2.62 \mathrm{g/cm^3}$	$2.62 \mathrm{g/cm^3}$	$2.58 \mathrm{g/cm^3}$
圧縮強度	$43 \mathrm{N/mm^2}$	$43 \mathrm{N/mm^2}$	$35 \mathrm{N/mm^2}$
単位体積重量	24.1kN/m ³	24.1 kN/m^3	$38.5 \mathrm{kN/m^3}$

付録表 3-1 長期力学挙動評価に用いるセメント系材料の初期特性値(軟岩系岩盤)

注1:廃棄体定置部の物性は、固化媒体及び充填材として用いられるモルタルの値とする。ただし、単位体積重量 は廃棄体重量を加味した値とする。

注2:インバートの物性は二次覆工の物性と同等とする。

Ca 溶出を考慮せずにモデル化する初期ステップ(本文の表 2.3.3-1 に示されているステ ップ番号 22~491 に該当)では、弾性係数、ポアソン比及び単位体積重量が必要となる。 弾性係数は圧縮強度との相関が高いことから付録表 3-1 の圧縮強度から設定する。圧縮強 度との関係は、コンクリートには一般に強度の低い範囲で適用性のよい式(日本建築学会, 1999)を、モルタルには安田ら(2002)の試験結果から求めた回帰式を適用する(戸井田ほ か,2005;奥津ほか,2005)。ポアソン比は弾性範囲内では一般的な値としてよいことから 0.2 とする(土木学会,2002)。単位体積重量は付録表 3-1 に示す値とする。

コンクリート
$$E = 21000 \times (\gamma/23)^{1.5} \times (\sigma_c/20)^{0.5}$$
 (付録 3-1)

モルタル $E = 1.999 \times 10^3 \times \sigma_{c}^{0.610}$ (付録 3-2)

付 3-1

ここで、E は弾性係数 (MPa)、σ₀は一軸圧縮強度 (MPa)、γ は気乾単位容積重 量 (kN/m³) である。

以上の設定にしたがってまとめた、セメント系材料の初期ステップにおける単位体積重 量、弾性係数、ポアソン比の設定値を付録表 3-2 に示す。

付録表 3-2 Ca 溶出を考慮せずにモデル化する初期ステップにおける

	単位体積重量	弹性係数	ポアソン比
	$\gamma_{\rm t} ({\rm kN/m^3})$	E (MPa)	ν
支保工, インバート	24.1	3. 04×10^4	0.20
廃棄体定置領域	38.5	1.75×10^{4}	0.20

セメント系材料の物性値

Ca 溶出による剛性・強度の変化を考慮に入れてモデル化するステップ(本文の表 2.3.3-1 に示されているステップ番号 492~最終ステップに該当)では、上述した特性について変 質に応じた設定が必要となる。セメント成分の溶出に伴う間隙の増大、強度及び剛性の低 下の過程は、セメントペーストやモルタルに蒸留水を通水した試験によって得られている。 一方、実際の処分場環境ではベントナイトからの浸出液に含まれるシリコンイオンや海水 系地下水に含まれるマグネシウムイオンとの沈殿生成物が間隙を閉塞していく可能性が指 摘されているが、間隙の閉塞に伴う強度の変遷は知られていない。そこで、強度及び剛性 は Ca 溶出割合(LC)に応じて低下するとして設定することが妥当と考えられる。

ここでは、Mohr-Coulombの破壊基準を規定する内部摩擦角々は0とし、せん断強度は一 軸圧縮強度の1/2とする。モルタル及びコンクリートの一軸圧縮強度の変化は、W/Cが同 等のセメントペーストにおける強度の変化率と同等として設定する。一軸圧縮強度の変化 を式(付録 3-3)に示す。弾性係数は健全な供試体で認められる一軸圧縮強度との関係を保 持するとして、式(付録 3-1)及び式(付録 3-2)を適用する(戸井田ほか, 2005;奥津ほか, 2005)。

ポアソン比は溶出にともなう変化は顕著でないこと、弾性範囲内では一般的な値として よいことから(土木学会、2002)、降伏前は 0.2 とする。最大応力の 80%程度で急増するこ とから(日本コンクリート工学協会, 1996)、降伏後は 0.45 とする。単位体積重量は溶出に 伴い変化することも考えられるが、間隙率が変化する領域及び変化割合は限定されること から(第 2 次 TRU レポート 4.4.2 参照)、一定とする。

$$\sigma_{c} = \sigma_{c0} \cdot R_{sc} = \sigma_{c0} \cdot \alpha_{sc} \cdot R_{sp} \tag{fdg 3-3}$$

 $R_{Sp} = \exp(-7.91 \cdot \exp(-1.35 \cdot W/C) \cdot LC)$

$$\alpha_{sc} = 1 - LC \cdot (1 - \frac{R_{sc_fn}}{R_{sp_fn}})$$

$$R_{sc_fn} = \frac{\sigma_{c\min}}{\sigma_{c0}}$$
ここで、R_{sp}: セメントペーストの強度残存率
$$\alpha_{sc} : 強度下限値を補正するための係数$$
R_{sc_fin}: LC=1 におけるコンクリートの強度残存率
$$R_{sp_fin} : LC=1 におけるセメントペーストの強度残存率$$
W/C: コンクリートの水セメント比(-)
LC: コンクリートのペースト部分に含まれるカルシウムの溶出割合(-)
$$0 \le LC \le 1$$

$$\sigma_{c0} : \exists > 2 / 2 / 1 - F = 0$$

σ_{cmin}:LC=1におけるコンクリートの強度

Ca 溶出による剛性・強度の変化を考慮に入れてモデル化するステップにおけるセメント 系材料の解析用物性値のうち、初期内部摩擦角、粘着力、弾性係数、ポアソン比および単 位体積重量を付録表 3-3 に示す。参考のために材料の配合と境界物性も示す。また、廃棄 体定置部(モルタル、W/C=55%)並びにインバート及び支保工(コンクリート、W/C=45%)の一 軸圧縮強度と弾性係数は、Ca 溶出割合(LC)に応じて付録図 3-1 に示すように表される。

付録表 3-3	Ca 溶出による剛性・強度の変化を考慮に入れてモデル化するステップにおけ

対	象部位	支保工,インバート	廃棄体定置領域	備考
μIJ	水セメント比 W/C (-)	0.45	0.55	付録表 3-1
땁	気乾単位容積重量 γ	22.0	(20, 0)	付録表 3-1 より
Π	(kN/m^3)	22.0	(20.9)	算出*1
	知期避性资券 F (MP-)	2.04×10^{4}	1.75×10^{4}	式(付録 3-1),
境	机规性性优数 L_0 (MFd)	3.04 \ 10	1.75×10	(付録 3-2)
界	具小磁性核粉 F (MDa)	2.020×10^{3}	1.054×10^{3}	式(付録 3-1),
物	取小弹性涂致 E _{min} (MPa)	$3.039 \times 10^{\circ}$	$1.054 \times 10^{\circ}$	(付録 3-2)
性	初期圧縮強度 σ _{c0} (MPa)	43	35	付録表 3-1
	最小圧縮強度 σ _{cmin} (MPa)	4.3	3.5	$\sigma_{c0} \mathcal{O} 1/10^{*2}$
解	初期内部摩擦角 φ (deg)	0	0	
析	₩ 差力 。(MD。)	$1/2 \times \sigma_{\rm c}$	$1/2 \times \sigma_{\rm c}$	
パ	柏/目/J C (MFA)	σ _c :式(付録 3-3)	σ _c :式(付録 3-3)	
ラ	弾性係数 E (MPa)	式(付録 3-1)	式(付録 3-2)	
メ	ポマリン(中) ()	[降伏前]0.20	[降伏前]0.20	
_		[降伏後]0.45	[降伏後]0.45	
タ	単位体積重量 γ _t (kN/m ³)	24.1	38.5	付録表 3-2

るセメント系材料の物性値

*1:真密度及びコンクリートに占める体積割合から求める。

*2: Ca 溶出率が 100%であるときのセメント系材料の強度低下率として、より現実的な値である 1/10 を採用した。



付録図 3-1 モルタル, コンクリートの力学特性の変化 (上図は一軸圧縮強度の変化, 下図は弾性係数の変化を示す)

(2) ベントナイト系材料の力学特性

緩衝材に用いられるベントナイト系材料の仕様は、設計上考慮すべき機能を満足するように設計されている。本項では降水系地下水環境における底部緩衝材の仕様例(第2次TRU レポート表 3.2.1.2-3)に基づき、解析に用いる力学特性を設定する。

弾性体でモデル化する初期ステップ(本文の表 2.3.3-1 で示されているステップ番号 202 ~491 に該当) で必要となる、弾性係数、ポアソン比、単位体積重量及び初期膨潤圧につ いては以下の考え方に基づき設定する。弾性係数は含水比との関係式(核燃料サイクル開 発機構,1999)を用いて設定する。ここに、含水比はベントナイトブロック(静的締固め) の最適含水比に近い値として 12%を想定する。

 $E_{50} = 84.34 - 3.744\omega$

(付録 3-4)

ここで、E₅₀:弾性係数(MPa)、ω:含水比(%) 単位体積重量も乾燥密度 1.6Mg/m³及び上述の含水比 12%を想定し設定する。ポアソン比 は奥津ら(2005)の値、初期膨潤圧は第1次TRUレポートの値にしたがって設定する。

以上の設定にしたがってまとめた、弾性体でモデル化する初期ステップにおけるベント ナイト系材料の単位体積重量、弾性係数、ポアソン比および初期膨潤圧を付録表 3-4 に示 す。

	単位体積重量	弾性係数	ポアソン比	初期膨潤圧
	$\gamma_{\rm t} ({\rm kN/m^3})$	E (MPa)	ν	P(MPa)
緩衝材	18.0	39.0	0.42	0.49

付録表 3-4 弾性体でモデル化する初期ステップにおけるベントナイト系材料の物性値

弾粘塑性体でモデル化するステップ(本文の表 2.3.3-1 で示されているステップ番号 492 ~最終ステップに該当)では、圧密膨潤及びせん断に関する諸特性について変質又は地下 水環境に応じた設定が必要となる。変質又は地下水環境に伴う圧密膨潤特性、せん断特性 の変化は、強制的に Ca 型に変化させたベントナイトのケイ砂混合体、ケイ砂混合率の異な るケイ砂混合体、異なる溶液中におけるケイ砂混合体を用いた室内試験結果から設定でき る可能性がある。奥津ら(2005)は既往の試験結果から、陽イオン交換による変化をベン トナイトの交換性陽イオン中に含む Na イオンの割合(ESP)を用いて経験的に表した。同様 にスメクタイト溶解による変化をケイ砂混合ベントナイトの間隙率(θ)及びスメクタイト 部分乾燥密度(ρ_{sme})を用いて、地下水の塩濃度による変化を地下水の当量イオン濃度(C_i) を用いて経験的に表した。圧縮指数及び限界状態パラメータに及ぼす化学変質の影響は明 確には得られていない。

ここでは、圧縮指数及び限界状態パラメータは化学変質によらず一定とし、膨潤指数及 び膨潤圧は化学的変遷指標に応じて変化する経験式を適用する(式(付録 3-5)、式(付録 3-8))。なお、ここで挙げた密度に関する指標は化学的変質の指標であり、同質材料の変形 による密度変化は構成式では間隙比の変化として扱われるため特性値に影響しない。また、 緩衝材仕様の設計においてはベントナイト中のスメクタイト含有率が力学特性に及ぼす影 響は小さいことから施工管理に適している有効粘土密度を用いているが、ここではスメク タイトの溶解を扱うためスメクタイト部分密度を用いる。

> $$\begin{split} \kappa &= \kappa_0 + \xi \cdot OCR \cdot \exp\{\xi(OCR - 1)\} \quad (1 < OCR < OCR_b) \qquad (付録 3-5) \\ \kappa &= \kappa_0 + \xi \cdot OCR_b \cdot \exp\{\xi(OCR_b - 1)\} \quad (OCR > OCR_b) \\ \text{ここで、} \kappa_0 は初期膨潤指数、OCR は過圧密比である。 <math>\xi$$
> は浸透膨潤パラメータ であり式(付録 3-6)による。 OCR_b は式(付録 3-7)による。

$$\xi = 0.0198 - 0.0272C_{sand} - (0.0297C_{sand} + 0.0039)C_i$$
 (付録 3-6)
ただし、 $\xi < 0$ のとき $\xi = 0$

 $OCR_b = 1.51 + 8.16ESP + (5.20 - 15.30ESP)C_{sand} + (0.74 - 2.76ESP)C_i$ (付録 3-7) ここで、 C_{sand} : ケイ砂混合率 [-]

$$C_{sand} = 1 - \frac{1}{C_{sme} \cdot (1 + C_{sx})}$$

C_{sx}: 非膨潤性鉱物と膨潤性鉱物(スメクタイト)の比[-]

$$C_{sx} = \frac{G_{sme} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{d0} \cdot C_{sand0}}{G_s} - \frac{G_{sme} \cdot \theta}{G_{sme} - \rho_{sme}}\right) + \rho_{d0} \cdot C_{sand0}}{G_{sme} \cdot \frac{\rho_{sme} \cdot \theta}{G_{sme} - \rho_{sme}}}$$

C_{sme}: 実験に使用しているベントナイトのスメクタイト含有比[-]
 C_{sme} = *W_{sme}* /(*W_{sme}* + *W_x*) (設定値 0.50)
 G_{sme}: スメクタイトの比重 (2.70と設定)
 (スメクタイト以外のベントナイト鉱物の比重も G_{sme} と仮定)
 G_s: ケイ砂の比重 (2.70と設定)
 ρ_{sme}: スメクタイト部分乾燥密度 [Mg/m³]
 θ: 間隙率 [-]

C。:緩衝材の(初期)ケイ砂混合率[-](0.30と設定)

ρ_d:緩衝材の(初期)乾燥密度 [Mg/m³] (1.60 と設定)

弾粘塑性体でモデル化するステップにおける圧縮指数、膨潤指数などベントナイト系材料の物性値を付録表 3-5 に示す。ここで、Ca型化による ESP の変化、スメクタイト密度の変化、地下水濃度の上昇を想定し、対応する化学変遷指標である ESP、ρ_{sme}、Ci がそれぞれ 0.15、0.55、1.0 である場合の膨潤指数を用いると、緩衝材(ケイ砂混合クニゲル V1、 混合率 30wt%)の除荷時の膨潤挙動は付録図 3-2 に示すように表される。また、緩衝材の平 衡膨潤圧の変化は付録図 3-3 に示す通りとなる。

	緩衝材	備考
圧縮指数 λ	0.0842	奥津ほか(2005)
膨潤指数 κ	式(付録 3-5)	
初期膨潤指数κ₀	0.0086	奥津ほか(2005)
二次圧密係数 α	0.002	三原ほか(2010)
初期体積ひずみ速度 $\dot{v_0}$ (1/h)	1.1×10^{-8}	三原ほか(2010)
浸透膨潤パラメータξ	式(付録 3-6)	
OCR _b	式(付録 3-7)	
非可逆比 Λ	$\Lambda = 1 - \frac{\kappa}{\lambda}$	
ダイレイタンシー係数 D	$D = \frac{\lambda \Lambda}{\{M(1+e_0)\}}$	
限界状態パラメータ M	0.45	奥津ほか(2005)
弾性領域のせん断弾性係数 G	$G = \frac{1 + e_0}{\kappa} - p' \times \frac{3}{2} \frac{1 - 2\nu'}{1 + \nu'}$	
有効ポアソン比 ν'	0.42	奥津ほか(2005)
先行土被り圧σ _{ν0} '	σ_{v0} , $=\sigma_{vi}$,	
正規圧密状態における静止土圧係数 K ₀	K ₀ =K _i	
有効上載圧σ _{vi} '	自重計算	
現在の静止土圧係数 K _i	自重計算	
初期間隙比 eo	0.69	

付録表 3-5 弾粘塑性体でモデル化するステップにおけるベントナイト系材料の物性値



付録図 3-2 緩衝材の除荷時の膨潤挙動

(先行圧密荷重 p₀' から 0.01p₀' まで除荷された時の膨潤挙動を示す。0CR=p₀' /p')



付録図 3-3 緩衝材の平衡膨潤圧の変化

参考文献:

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- 根拠資料集 分冊1 地層処分の工学技術,廃棄物 処分の合理化, TRU 廃棄物処分の代替技術, JNC TY1450 2005-001(1), FEPC TRU-TR2-2005-03.

土木学会(2002):コンクリート標準示方書 [構造性能照査編].

日本建築学会(1999):鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説 -許容応力度設計法-. 日本コンクリート工学協会(1996):コンクリート便覧「第二版].

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.

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.

- 安田和弘, 横関康祐, 河田陽介, 吉澤勇二 (2002): Ca 溶出に伴うコンクリートの物理性 能及び物質移動性能の変化に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No. 56, pp. 492-498.
- 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に関 する研究,博士論文.

付録-4 セメント材料影響評価技術高度化開発における実施内容の海外レビュー

セメント材料影響評価技術坑道化開発は、平成 23 年度から 4 ヶ年の計画で実施されて いる。実施内容については、平成 24 年度に、原子力発電環境整備機構(NUMO)、原子力環 境整備促進・資金管理センター(RWMC)および日本原子力研究開発機構(JAEA)による合 同ワークショップを開催し、国内の関係する専門家等によるレビューが行われた。平成 25 年度は、平成 24 年度までの成果をもとに、地層処分システムへのセメント影響に関して、 諸外国における専門家による海外レビューを受けた。

海外レビューにあたっては、日本原子力研究開発機構が別途参画している国際共同研究 プロジェクトである「Long-term Cement Studies (LCS)」の定例会合の場を利用した。LCS では、地層処分システムへのセメント影響に関心のある研究機関等が参画しており、参画 機関はスイスの Nagra、英国の NDA、フィンランドの POSIVA、スウェーデンの SKB および 日本の JAEA である。海外レビューは、平成 25 年 10 月 23 日~24 日にかけて東海において 行われた LCS の定例会合の場で行われた。今回の会合において出席されたレビューワーは、 以下の通りである。

- ・POSIVA(フィンランド): M. Vuorio
- ・SKB (スウェーデン): P. Mårtensson
- ・Nagra (スイス): A. Martin、I. Blechschmidt、N. Giroud
- ・CSIC (スペイン): J. Soler、J. Cama
- ・Quintessa (英国): C. Watson
- ・Uni Bern (スイス):U. Mäder

海外レビューでは、セメント材料影響評価技術坑道化開発において平成 24 年度までに 実施した内容のうち、TRU 廃棄物の地層処分システムの性能評価上重要となる幾つかの個 別課題を中心に紹介し、レビューを受けた。海外レビューにおける報告内容は以下の通り である。

- 「A performance assessment methodology for reflecting cement impacts on barrier system for geological disposal of TRU waste」(TRU 廃棄物の地層処分における バリアシステムへのセメント影響を反映した性能評価手法)
- 「Modelling of long-term chemical/hydrological evolution of cementitious materials」(セメント系材料の長期的な化学/水理学的変遷のモデル化)
- 「New C-S-H gel models & new GROUT TDB」(新たな CSH ゲルモデルの開発およびグラ ウト公募で開発した TDB の更新)
- ・「Reactive transportmodelling of cement/bentonite/rock interactions (セメント /ベントナイト/岩石相互作用の反応輸送モデリング)
- · Development of a mechanical analysis system considering chemical transition

of barrier materials」(バリア材料の化学的変遷を考慮した力学解析システムの開発)

上記の報告についての概要、レビューワーからのコメントおよびコメントに対する回答 について、各々、以下にまとめる。

① TRU 廃棄物の地層処分におけるバリアシステムへのセメント影響を反映した性能評価 手法に関して

セメント材料影響評価技術坑道化開発では、TRU 廃棄物の地層処分において用いら れる可能性のあるセメント系材料を想定し、それらの長期的な影響によるニアフィー ルドのバリア性能の経時変化を反映させながら核種移行解析を実施する技術の開発 を目的として実施している。本報告では、上述した技術開発の全体概要について説明 がなされた。具体的な項目としては、このような技術開発を目的とした背景、セメン ト影響の特徴、セメント影響を反映した性能評価手法の開発目標、セメント影響を反 映した性能評価の階層構造、セメント影響の評価に含まれる現象に関する基盤情報、 地層処分の特徴とセメント影響評価システムに求められる要求事項、セメント影響評 価システムの開発方針およびシステムへの要求事項、計算コードのカップリング手法 および計算手法、計算コードのカップリングにおける技術的課題、核種移行解析モデ ルにおける移行場の時空間変遷の反映、カップリング解析システムの枠組み、につい て紹介があった。

上記の報告内容に対するレビューワーからのコメント(C)および JAEA からの回答(A)を以下にまとめる。

- C-1:このような手法は他にも用いられて例があるのか。
- A-1: 力学/化学と物質移行のカップリングは先行例が少なく、またこのようカップ リングシステムを考慮した性能評価コードの開発は新規性の高いものである。
- C-2: TRU 廃棄物の地層処分に特化した手法か。
- A-2:現状では TRU 廃棄物の地層処分を対象としているが、高レベル放射性廃棄物等 も対象に適用することは可能である。
- ② セメント系材料の長期的な化学/水理学的変遷のモデル化

TRU 廃棄物の地層処分施設では、普通ポルトランドセメントに起因する高 pH 間隙 水による周辺環境(緩衝材や周辺岩盤等)への影響を低減する目的で、低アルカリ性 セメントの一種であるフライアッシュ高含有シリカフュームセメント(HFSC)が用い られることも想定される。そこで、HFSC を対象としたセメント変質評価モデルの開 発を主な目的とし、セメント系材料の化学反応モデルや物質輸送特性評価モデルの開 発が進められてきた。本報告では、平成 24 年度までの成果を踏まえ、セメント系材 料の長期的な化学/水理学的変遷のモデル化の現状として、背景・目的、JAEA にお けるセメント系材料の変質評価モデル開発の現状、セメント水和物の溶解沈殿のモデル、セメント水和物の水和反応モデル、セメント系材料の物質輸送特性評価モデル、 について紹介があった。

上記の報告内容に対するレビューワーからのコメント(C)および JAEA からの回答(A)を以下にまとめる。

- C-3: POSIVA が検討している人工バリアシステムでは、低アルカリ性セメントにフラ イアッシュ(FA)を含めることは想定していない(FAを含めると、性能評価上の 不確実性の増大や硫黄濃度の変動幅が大きくなるため)。
- A-3: FA は反応に長い時間を要すること、現状では CaO-A1₂O₃-SiO₂-H₂O 系水和物のデ ータが不足していること、またポゾラン反応を定量化するためのモデルに課題が あること等を勘案すると、長期的な評価における不確実は増大する可能性がある。 一方、FA を添加することでセメントのワーカビリティが改善されたり、高性能減 水剤(SP)の使用量を低減できるというメリットもある。
- C-4-1:SKB では、低アルカリ性セメントに FA を用いるか。
- C-4-2: POSIVA と同様な理由から FA は用いない。スウェーデンの場合、FA は廃棄物の 燃焼物であり、組成等のバラつきが大きい。
- A-4:日本の場合、FA は石炭の燃焼物であるため、組成等のバラつきはそれよりは小 さいと思われる。
- C-5:塩分濃度の高い条件で、測定値と計算値のpHに差異がある。塩分濃度はどの程度か。活量補正のモデルは何を用いたか。イオン強度によっては、Pitzerモデルの適用が必要になる。
- A-5:試験は、0.6M の NaCl 溶液を用いて行った。活量補正モデルとしては、Davies モデルを用いた(今回の試験条件のイオン強度程度までは適用可能)。他には SIT モデルも適用可能であるが現状では利用していない。Pitzer モデルについては、 適用可能な溶存化学種が限定されるため適用は困難である。
- C-6:A1はCSH中に化学量論的に含まれるのか、それとも固溶体として含まれるのか。 EUのプロジェクトでは、CSH中のA1に着目した研究がなされており、固溶体モデ ルによる評価が試みられている事例もある。
- A-6: A1/Ca 比と Si/Ca 比の関係は線形であり、化学量論的に解釈可能と思われる。このような相関関係は、理想固溶体の場合にも認められるが、現状では、まだ検討していない。
- C-7: HFSC のモデル化にあたり、SP は考慮されていないが、実際に施工される場合に は含まれてくると思う。SP の様な有機物は、有機酸の生成等によりセメントの変 質に影響を与える可能性がある。
- A-7:実際に施工される場合、SPは使用される。しかしながら、セメント系材料にFA を添加することでSPの添加量を大幅に低減できると考えられる。

- C-8: Hong and Glasser らによる Kd を用いた解釈は行っているか。
- A-8: Kd による評価は可能である。ただし、Kd による評価に当たっては、試験条件の 違いによる影響を考慮する必要がある。
- C-9: HFSC のモデル化の中で、FA は反応していないのでは。それならば、OPC ベース のモデルを用いては。
- A-9: FA の反応性は遅いが、pH を低下させる要因でもあり、OPC ベースのモデルを適 用することは難しい。また、FA は種々の組成のガラスを含んでおり、それらの反 応性も異なる。FA の成分は、提供元が同一であってもバラつきがある。これらの 要因もあり、FA の反応をモデル化するのが難しい。
- ③ 新たな CSH ゲルモデルの開発およびグラウト公募で開発した TDB の更新

セメント変質評価モデルの開発にあたっては、セメント水和物の代表である CSH ゲルのモデル開発が必要である。CSH ゲルに関しては、これまでに多くの実験データ やモデルが提示されている。これらのデータやモデルを参考に、既存の CSH ゲル溶 解度データ (pH、 Ca および Si)の再現性を向上させた CSH ゲルモデルの開発を進 めている。また、セメント系材料に由来する高アルカリ性の溶液は、緩衝材や周辺 岩盤とは非平衡状態にあるため、緩衝材や周辺岩盤にセメント反応水が浸入した場 合には、初生鉱物の溶解反応・二次鉱物の生成反応が進行し、熱力学的安定状態に 向かって変化していくと考えられる。このような変化(変質)の評価にあたり必要 となる液相種や鉱物の熱力学データおよび反応速度データの整備が進められている。 本報告では、上述した内容を踏まえ、現在開発を進めている新たな CSH ゲルモデル の概要や、平成24 年度までに別途実施されていた資源エネルギー庁の委託事業であ るグラウト公募(地下坑道施工技術高度化開発)で整備された熱力学データの見直 しを含めた更新に係る現状について説明がなされた。

上記の報告内容に対するレビューワーからのコメント(C)および JAEA からの回答(A)を以下にまとめる。

C-10:今回紹介された開発段階の CSH ゲルモデルやデータについては利用可能か。 A-10:公開後は利用可能である。公開は早くても 2014 年の 4 月以降である。

④ セメント/ベントナイト/岩石相互作用の反応輸送モデリング

セメント系材料由来の高アルカリ性条件では、緩衝材(ベントナイト)及び周辺岩 盤の鉱物組成や間隙水組成に変化が生じ、これに伴い緩衝材や周辺岩盤における物質 輸送特性にも変化が生じる。このため、緩衝材や周辺岩盤の変質挙動評価では、高ア ルカリ性条件における緩衝材/周辺岩盤の化学的状態変化と物質輸送特性変化との関 係を定式化し、これを反映させながら評価を行う技術が必要となる。このような技術 の開発を目標とし、セメント系材料による緩衝材や岩石の変質挙動については、反応 (相互作用)に伴う鉱物の溶解・生成に関する地球化学モデルおよび変質に伴う物質 輸送特性変化の評価式を組み込んだ化学反応-物質輸送連成解析モデルの開発が進め られている。また、化学反応-物質輸送連成解析モデルを用いた緩衝材/岩石の変質試 験事例等を対象とした解析を実施し、化学反応-物質輸送連成解析モデルの妥当性確認 が進められている。本報告では、上述したようなモデル開発およびモデルの妥当性確 認に必要な試験事例について説明がなされた。

上記の報告内容に対するレビューワーからのコメント(C)および JAEA からの回答(A)を以下にまとめる。

- C-11: 試験で用いられたベントナイトは圧縮されたものか。
- A-11: 圧縮ベントナイトを用いている。
- C-12: 岩石表面での変質を調べるため、in-situ 分光器を利用しているか。
- A-12:検討中である。現段階では、亀裂表面の幾何形状の変化に着目した調査を行っている。
- ⑤ バリア材料の化学的変遷を考慮した力学解析システムの開発

TRU 廃棄物の地層処分において、バリア材料(緩衝材・岩石・セメント系材料)が 変質すると、これらの剛性や強度などの力学的特性も変化し、坑道の長期力学的挙動 に影響を与える可能性がある。そのため、このような化学的現象及び力学現象に跨る フィードバックループを含む非線形挙動を考慮した解析技術の開発が進められている。 本報告では、技術開発の背景としてセメント影響を反映した性能評価体系や人工バリ アシステムにおける化学・力学挙動の長期変遷に関する理解の現状の説明の後、シス テム開発の現状として、力学解析システムとしてJAEAが開発したコード(MACBECE)の 概念やMACBECEの改良点等について紹介がなされた。

上記の報告内容に対するレビューワーからのコメント(C)および JAEA からの回答(A)を以下にまとめる。

- C-13:SKBも同様に、化学-力学-水理を連成させたコードの開発を進めている。SKB では PHREEQC と COMSOL をカップリングさせる計画である。
- A-13: JAEA で開発している MACBECE で計算される力学特性は、他の熱-水-応力(力 学連成コードでも利用可能である。計算コードのカップリングについては、JAEA でも検討段階である。
- C-14:コンクリート中の亀裂は、二次鉱物(主に方解石)の沈殿によりセルフシーリ ング(自己修復)されることが知られている。このような現象はモデル化され ているか。
- A-14:モデル化されている。実際には、セルフシーリングとガス圧の上昇に伴う亀裂 の再発が繰り返されるかもしれない。この様な現象は、化学-物質移行の連成 モデルにより、将来的にはモデル化可能と考えられる。

以上述べたように、セメント材料影響評価技術坑道化開発で進めている技術開発の方針 は、同様な技術開発を進めている諸外国と同様あるいはより先進的なレベルを目指してい ることが確認された。また、個別の技術開発の内容についても、諸外国の専門家らが現在 取り組んでいる課題と同様な課題に着目しており、今後も海外の動向も踏まえつつ、適宜、 新たな知見や技術を取り込みつつ技術開発を進めていくことが重要である。なお、低アル カリ性セメントにおけるFAの取り扱いについては、FAの供給元の違い等から、北欧諸国と 日本では考え方が異なった。セメント系材料の開発においては、各国における事情の違い 等も勘案していくことが必要である。