

平成 26 年度

地層処分技術調査等事業

セメント材料影響評価技術高度化開発

報告書

平成 27 年 3 月

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26年度地層処分技術調査等事業「セメント材料影響評価技術高度化開発」の成果を取りまとめたものである。

目次

| | | |
|-------|--|-------|
| 第1章 | 緒言 | 1-1 |
| 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 |
| 2.1.2 | 平成25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 | 2-6 |
| 2.1.4 | 化学反応－物質輸送連成解析への個別モデルの反映 | 2-35 |
| 2.2 | 緩衝材／岩石変質挙動評価モデル開発 | 2-41 |
| 2.2.1 | 目的 | 2-41 |
| 2.2.2 | 平成25年度の成果 | 2-41 |
| 2.2.3 | 緩衝材変質挙動評価技術の開発 | 2-43 |
| 2.2.4 | 岩石変質挙動評価技術の開発 | 2-49 |
| 2.2.5 | 岩石変質に関して核種移行解析上考慮すべき影響の抽出 | 2-83 |
| 2.3 | バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発 | 2-100 |
| 2.3.1 | 目的 | 2-100 |
| 2.3.2 | 平成25年度の成果 | 2-100 |
| 2.3.3 | セメント系材料の破壊試験を対象とするシミュレーション | 2-101 |
| 2.3.4 | TRU廃棄物処分施設を対象としたDEMによる力学挙動評価 | 2-112 |
| 2.3.5 | DEMでMACBECEの結果を補完して化学物質輸送に受け渡す連携ルールの 検討 | 2-121 |
| 2.3.6 | 長期力学解析コードMACBECEの改良 | 2-124 |
| 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 | 2-127 |
| 2.4.1 | 目的 | 2-127 |
| 2.4.2 | 平成25年度の成果 | 2-127 |
| 2.4.3 | 地球化学計算のための熱力学データベース開発 | 2-128 |
| 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 | 2-145 |
| 2.5.1 | 目的 | 2-145 |
| 2.5.2 | 平成25年度の成果 | 2-145 |

| | | |
|------------|---|-------|
| 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 | 2-145 |
| 2.5.4 | セメント影響を考慮した核種移行パラメータ設定の提案 | 2-165 |
| 参考文献 (第2章) | | 2-175 |
| | | |
| 第3章 | 複合現象評価手法開発 | 3-1 |
| 3.1 | 目的 | 3-1 |
| 3.2 | 平成25年度の成果 | 3-1 |
| 3.3 | TRU廃棄物処分場体系に特化した連成解析プロトタイプシステムの改良 | 3-2 |
| 3.3.1 | コンクリート割れ目内の二次鉱物沈殿モデルの追加及び試解析 | 3-2 |
| 3.3.2 | DEMを利用した力学解析結果の化学-物質輸送解析への反映 | 3-43 |
| 3.4 | 汎用性の高い次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの開発 | 3-47 |
| 3.4.1 | 開発の目的と概要 | 3-47 |
| 3.4.2 | 可変グリッドに対応する前処理系の開発 | 3-47 |
| 3.4.3 | 化学-物質輸送解析モデルのソルバーの高度化 | 3-48 |
| 3.4.4 | 可変グリッドを用いた化学-物質輸送連成問題の試解析 | 3-48 |
| 参考文献 (第3章) | | 3-64 |
| | | |
| 第4章 | 性能評価モデル開発 | 4-1 |
| 4.1 | 目的 | 4-1 |
| 4.2 | 平成25年度の成果 | 4-2 |
| 4.3 | 力学-化学・物質輸送連成過程によって生ずるニアフィールド環境の変遷を 考慮したシナリオの検討 | 4-3 |
| 4.3.1 | 核種移行経路の場の状態設定 | 4-3 |
| 4.3.2 | 解析シナリオの設定 | 4-6 |
| 4.4 | ニアフィールド環境の変遷を考慮した核種移行解析の実施 | 4-9 |
| 4.4.1 | ニアフィールドの状態変遷を考慮した3次元水理・核種移行解析 | 4-9 |
| 4.4.2 | ニアフィールドの状態変遷を考慮した1次元核種移行解析と線量評価 | 4-21 |
| 4.4.3 | セメント系材料でのひび割れに由来する透水性の空間的不均一性の影響 | 4-39 |
| 参考文献 (第4章) | | 4-43 |
| | | |
| 第5章 | 結言 | 5-1 |
| 5.1 | 平成26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 | 5-5 |
| 5.1.3 | 性能評価モデル開発 | 5-5 |
| 5.2 | おわりに—事業成果の取りまとめに向けて— | 5-6 |
| | | |
| 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 | 化学物質輸送解析に用いるパラメータ | 付 3-1 |
| 付録-4 | 核種移行パラメータ設定の根拠図 | 付 4-1 |
| 付録-5 | DEM の入力パラメータの決定手法の概要 | 付 5-1 |

目次

| | | |
|--------------|--|------|
| 図 1. 2. 1-1 | セメント影響を反映した性能評価の構造..... | 1-2 |
| 図 2. 1. 2-1 | 通水実験により得られた HFSC 硬化体及び OPC 硬化体の間隙率と 透水係数との関係 | 2-5 |
| 図 2. 1. 3-1 | バッチ式浸漬実験の方法 | 2-8 |
| 図 2. 1. 3-2 | OPC 硬化体-イオン交換水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度 | 2-14 |
| 図 2. 1. 3-3 | HFSC 硬化体-イオン交換水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度 | 2-14 |
| 図 2. 1. 3-4 | OPC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度 | 2-15 |
| 図 2. 1. 3-5 | HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度 | 2-16 |
| 図 2. 1. 3-6 | M-S-H 懸濁液の pH の推移..... | 2-18 |
| 図 2. 1. 3-7 | M-S-H 懸濁物の液相分析結果..... | 2-18 |
| 図 2. 1. 3-8 | M-S-H 懸濁物の固相の X 線回折図 (本報告) | 2-19 |
| 図 2. 1. 3-9 | M-S-H 懸濁物の固相の X 線回折図 (Lothenbach et al., 2014) | 2-19 |
| 図 2. 1. 3-10 | 別法により合成した M-S-H の X 線回折図(Brew et al., 2005) | 2-20 |
| 図 2. 1. 3-11 | 別法により合成した M-S-H の X 線回折図(亀井ほか, 2011) | 2-20 |
| 図 2. 1. 3-12 | M-S-H 懸濁物の固相の赤外線吸収スペクトル..... | 2-21 |
| 図 2. 1. 3-13 | M-S-H 合成実験での液相の再現計算結果..... | 2-24 |
| 図 2. 1. 3-14 | M-S-H 合成実験での固相の再現計算結果..... | 2-25 |
| 図 2. 1. 3-15 | HFSC 硬化体-人工海水系バッチ式浸漬実験での液相の再現計算結果 | 2-26 |
| 図 2. 1. 3-16 | HFSC 硬化体-人工海水系バッチ式浸漬実験での固相の再現計算結果 | 2-27 |
| 図 2. 1. 3-17 | Shrinking Core モデルにおける粒子の反応の概念図..... | 2-29 |
| 図 2. 1. 3-18 | HFSC 水和反応モデルでのフライアッシュ及びシリカフェームの反応率..... | 2-34 |
| 図 2. 1. 3-19 | HFSC 水和反応モデルでの鉍物量の推移..... | 2-34 |
| 図 2. 1. 3-20 | HFSC 水和反応モデルでの間隙液化学組成及び pH の推移..... | 2-34 |
| 図 2. 1. 4-1 | 化学反応-物質輸送連成解析の体系 | 2-36 |
| 図 2. 1. 4-2 | 通水液元素濃度の推移 | 2-38 |
| 図 2. 1. 4-3 | 透水係数及び間隙率の推移 | 2-39 |
| 図 2. 1. 4-4 | 硬化体中の鉍物分布の解析結果 | 2-40 |
| 図 2. 1. 4-5 | 通水実験での EPMA による元素濃度分布の解析結果 (積算液固比=500dm ³ /kg) | 2-40 |
| 図 2. 2. 3-1 | 透水係数の経時変化(乾燥密度 0.9 Mg/m ³) | 2-47 |
| 図 2. 2. 3-2 | 透水係数とスメクタイト間隙比 (e_s) との関係 | 2-47 |
| 図 2. 2. 4-1 | 分割された花崗岩試料 | 2-50 |
| 図 2. 2. 4-2 | 人工亀裂表面の測定と供試体の作製..... | 2-50 |
| 図 2. 2. 4-3 | 通水セル..... | 2-51 |
| 図 2. 2. 4-4 | 差圧制御通水装置の概念図..... | 2-52 |
| 図 2. 2. 4-5 | 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) | 2-54 |
| 図 2.2.4-6 粗い 2 面で挟まれた人工亀裂空間の概念..... | 2-54 |
| 図 2.2.4-7 花崗岩人工亀裂の透水量係数の経時変化..... | 2-55 |
| 図 2.2.4-8 供試体の X 線 CT 測定結果 (通水後) | 2-56 |
| 図 2.2.4-9 供試体の通水前後の変化..... | 2-57 |
| 図 2.2.4-10 花崗岩試料 (通水後) の写真..... | 2-58 |
| 図 2.2.4-11 通水前後における花崗岩試料の開口幅分布..... | 2-59 |
| 図 2.2.4-12 天然亀裂の透水量係数の経時変化..... | 2-61 |
| 図 2.2.4-13 天然亀裂試料の X 線 CT 画像 (長手方向に垂直な断層画像) | 2-62 |
| 図 2.2.4-14 天然亀裂試料の X 線 CT 画像 (縦断層画像) | 2-63 |
| 図 2.2.4-15 平成 23 年度の通水実験における流量(a)と差圧(b)の時間変化..... | 2-66 |
| 図 2.2.4-16 平成 23 年度の通水実験における透水量係数の時間変化..... | 2-67 |
| 図 2.2.4-17 岩石構成鉱物の反応表面積の仮定..... | 2-69 |
| 図 2.2.5-18 解析体系..... | 2-71 |
| 図 2.2.4-19 透水量係数の時間変化 (解析結果と実験結果との比較) | 2-72 |
| 図 2.2.4-20 流量測定値の時間変化..... | 2-73 |
| 図 2.2.4-21 解析体系..... | 2-77 |
| 図 2.2.4-22 透水量係数の時間変化 (速度定数の影響) | 2-79 |
| 図 2.2.4-23 透水量係数の時間変化 (補正係数の影響) | 2-79 |
| 図 2.2.4-24 透水量係数の時間変化 (補正係数の変化の影響) | 2-80 |
| 図 2.2.4-25 液相変化..... | 2-81 |
| 図 2.2.4-26 固相体積分率の変化..... | 2-81 |
| 図 2.2.5-1 処分坑道とその周辺における地下水流れの概念図..... | 2-84 |
| 図 2.2.5-2 拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系のロジックツリー..... | 2-86 |
| 図 2.2.5-3 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系のロジックツリー..... | 2-86 |
| 図 2.2.5-4 現象解析で対象とする事象のイメージ..... | 2-87 |
| 図 2.2.5-5 解析体系 (亀裂開口幅 240 μ m) | 2-89 |
| 図 2.2.5-6 解析ケース 0.01-240 の解析結果..... | 2-92 |
| 図 2.2.5-7 解析ケース 0.01-800 の解析結果..... | 2-93 |
| 図 2.2.5-8 解析ケース 0.01-2400 の解析結果..... | 2-94 |
| 図 2.2.5-9 解析ケース 0.01-240-OPC の解析結果..... | 2-96 |
| 図 2.2.5-10 解析ケース再開口-RI の解析結果 | 2-97 |
| 図 2.2.5-11 解析ケース再開口-RII の解析結果 | 2-97 |
| 図 2.2.5-12 解析ケース再開口-FRHP の解析結果 | 2-98 |
| 図 2.3.3-1 純せん断試験概況 | 2-102 |
| 図 2.3.3-2 純せん断試験における供試体の破壊状況 | 2-102 |
| 図 2.3.3-3 解析メッシュ | 2-103 |
| 図 2.3.3-4 純せん断試験の結果 | 2-104 |

| | | |
|------------|--|-------|
| 図 2.3.3-5 | case3 のひび割れ分布..... | 2-106 |
| 図 2.3.3-6 | case3 の水平ひずみ分布及び貫通時変形モード..... | 2-106 |
| 図 2.3.3-7 | case3 での各部の純せん断応力-ひずみ関係..... | 2-107 |
| 図 2.3.3-8 | DEM 純せん断試験モデル..... | 2-108 |
| 図 2.3.3-9 | DEM による純せん断試験のシミュレーションの結果..... | 2-111 |
| 図 2.3.3-10 | DEM による純せん断試験シミュレーションで求められたひび割れの伸展挙動 | 2-111 |
| 図 2.3.4-1 | DEM 解析の対象要素..... | 2-113 |
| 図 2.3.4-2 | MACBECE で得られた強制変位を DEM モデルの境界条件に反映する手法の概念 | 2-114 |
| 図 2.3.4-3 | 改良された境界条件に反映する手法の概念..... | 2-114 |
| 図 2.3.4-4 | 弾性変形試験のシミュレーションの概念..... | 2-115 |
| 図 2.3.4-5 | DEM の応力解析結果の MACBECE の結果との比較..... | 2-116 |
| 図 2.3.4-6 | ひび割れの発生挙動の比較..... | 2-117 |
| 図 2.3.4-7 | DEM 解析の対象とした MACBECE による長期力学解析のメッシュ..... | 2-118 |
| 図 2.3.4-8 | 初期応力载荷状態における x 方向の応力分布..... | 2-119 |
| 図 2.3.4-9 | DEM と MACBECE の亀裂進展状況の比較..... | 2-120 |
| 図 2.3.5-1 | 連続亀裂の導入による亀裂の連続性の評価の概念..... | 2-121 |
| 図 2.3.5-2 | 連続亀裂による亀裂開口幅の評価例..... | 2-122 |
| 図 2.3.5-3 | DEM 大規模解析結果に対する連続亀裂評価例..... | 2-123 |
| 図 2.3.5-4 | 連続亀裂の MACBECE 要素上への割り付けの結果..... | 2-123 |
| 図 2.3.5-5 | MACBECE 要素上での開口幅の評価..... | 2-124 |
| 図 2.3.6-1 | 廃棄体パッケージの厚さを 10cm とする場合のセメント系材料の要素状態図. | 2-126 |
| 図 2.4.3-1 | 溶存 Si 種及び溶存 Si 錯体の生成反応に関する SIT プロット..... | 2-130 |
| 図 2.4.3-2 | 溶存 Si 種及び溶存 Si 錯体の生成反応の $\log K_{eq,T}$ 値の温度依存性..... | 2-131 |
| 図 2.4.3-3 | C-S-H 溶解モデルによる pH 及び Ca 濃度、Si 濃度の再現計算結果..... | 2-132 |
| 図 2.4.3-4 | C-S-H ゲルの IR 測定結果..... | 2-135 |
| 図 2.4.3-5 | SSAS 理論に準拠して構築した C-S-H 溶解モデルによる再現計算結果..... | 2-137 |
| 図 2.4.3-6 | C-S-H の調和溶解プロット..... | 2-138 |
| 図 2.4.3-7 | 新規 C-S-H 溶解モデルによる再現計算結果..... | 2-140 |
| 図 2.4.3-8 | SSAS モデルによる予測値と実測値..... | 2-141 |
| 図 2.5.3-1 | ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存カルシウム濃度 (12 週間後) . | 2-148 |
| 図 2.5.3-2 | カルシウム溶解度の熱力学計算結果..... | 2-149 |
| 図 2.5.3-3 | ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存ジルコニウム濃度 (12 週間後) | 2-151 |
| 図 2.5.3-4 | ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存ジルコニウム濃度の フィルター孔径による差異 (16 週間後)..... | 2-151 |
| 図 2.5.3-5 | ジルコニウム溶解度の熱力学計算結果 (Sasaki et al. 2006 ; 2008) による熱力学データに基づく)..... | 2-155 |
| 図 2.5.3-6 | ジルコニウム溶解度の熱力学計算結果 (Altmaier et al. 2008) による熱力学データに基づく)..... | 2-156 |

| | | |
|------------|--|-------|
| 図 2.5.3-7 | 0.45 μm フィルターろ過後ジルコニウム溶解度と熱力学計算の比較 | 2-158 |
| 図 2.5.3-8 | カルシウム溶解度の熱力学計算結果 ($I = 0.1$) | 2-160 |
| 図 2.5.3-9 | トリウム-カルシウム共存系におけるトリウム溶解度 (10 kDa ろ過) | 2-161 |
| 図 2.5.3-10 | トリウム-カルシウム共存系におけるトリウム溶解度の孔径依存性 (14 週間後) | 2-162 |
| 図 2.5.3-11 | トリウム溶解度の熱力学計算結果 ($I = 0.1$) | 2-164 |
| 図 2.5.3-12 | 初期カルシウム濃度 2 M のトリウム溶解度の熱力学計算結果 ($I = 1.0$) | 2-165 |
| 図 2.5.4-1 | TRU 廃棄物処分施設における地下水の pH 変化 | 2-167 |
| 図 3.3.1-1 | 試解析の対象とする処分システム概念 | 3-4 |
| 図 3.3.1-2 | 着目する局所スケールでの多成分移動問題 | 3-5 |
| 図 3.3.1-3 | 割れ目開口幅 0.1mm、割れ目内沈殿なしのコンクリート (L1A-0A の場合) における割れ目内 pH およびマトリクス部第一メッシュの鉱物組成変遷 | 3-10 |
| 図 3.3.1-4 | 割れ目開口幅 0.1mm、割れ目内沈殿ありのコンクリート (L1A-1 の場合) における割れ目内及びマトリクス部第一メッシュの pH 及び鉱物組成変遷 | 3-12 |
| 図 3.3.1-5 | コンクリートの割れ目開口幅を変化させた場合 (L1A-4) の割れ目内 及びマトリクス部第一メッシュにおける pH の変遷 | 3-14 |
| 図 3.3.1-6 | コンクリートの割れ目開口幅を 0.1 mm \rightarrow 0.2 mm \rightarrow 0.3 mm と変えていったときの (L1A-4 の場合) 割れ目内における鉱物組成の変遷 | 3-15 |
| 図 3.3.1-7 | コンクリートの割れ目開口幅を 0.1 mm \rightarrow 0.2 mm \rightarrow 0.3 mm と変えていったときの (L1A-4 の場合) マトリクス部第一メッシュ内における鉱物組成の変遷 | 3-16 |
| 図 3.3.1-8 | MACBECE による Gr 3/4 についての力学解析結果 | 3-20 |
| 図 3.3.1-9 | リスタート機能を用いた解析方法の概念図 | 3-22 |
| 図 3.3.1-10 | MACBECE 力学解析による坑道内の各要素の亀裂幅の変化 | 3-23 |
| 図 3.3.1-11 | マルチスケールシミュレーションを考慮したミドルウェアの構造 | 3-25 |
| 図 3.3.1-12 | 割れ目に対応する 1 次元連続体モデルの生成 | 3-26 |
| 図 3.3.1-13 | 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 | 3-26 |
| 図 3.3.1-14 | MACBECE による Gr 1/2 の処分坑道に対する力学解析結果の概要 | 3-28 |
| 図 3.3.1-15 | TRU 施設坑道断面に対応した代表的モニタライン | 3-29 |
| 図 3.3.1-16 | モニタライン ($\theta_m = 0^\circ$) での局所スケール解析結果 | 3-30 |
| 図 3.3.1-17 | モニタライン ($\theta_m = 90^\circ$) での局所スケール解析結果 | 3-31 |
| 図 3.3.1-18 | モニタライン ($\theta_m = 180^\circ$) での局所スケール解析結果 | 3-32 |
| 図 3.3.1-19 | Gr1/2 に対するレベル 2 の試解析結果 (Na 型スメクタイトの割合) | 3-34 |
| 図 3.3.1-20 | Gr1/2 に対するレベル 2 の試解析結果 (スメクタイト部分密度) | 3-35 |
| 図 3.3.1-21 | リスタート機能を用いない場合 (沈殿あり) の連成解析結果 (8000 年後) | 3-37 |
| 図 3.3.1-22 | リスタート機能を用いない場合 (沈殿あり) の連成解析結果 (14000 年後) | 3-38 |
| 図 3.3.1-23 | リスタート機能を用いない場合 (沈殿なし、昨年度の結果) の連成解析結果 (8000 年後) | 3-39 |
| 図 3.3.1-24 | ある要素における収斂計算回数と開口幅の関係 | 3-40 |

| | | |
|------------|--|------|
| 図 3.3.1-25 | リスタート機能を用いた場合の連成解析結果 (8000 年後) | 3-41 |
| 図 3.3.1-26 | リスタート機能を用いた場合の連成解析結果 (14000 年後) | 3-42 |
| 図 3.3.2-1 | MACBECE 要素上での開口幅の評価 (図 2.3.5-5 再掲) | 3-44 |
| 図 3.3.2-2 | MACBECE の各要素上における物質 - 化学輸送解析の結果 (8000 年) | 3-46 |
| 図 3.4.4-1 | 試解析の初期状態のジオメトリと水の流れ方向 | 3-51 |
| 図 3.4.4-2 | 亀裂が生じた後のジオメトリ | 3-51 |
| 図 3.4.4-3 | 初期の粗いグリッド (青い線) | 3-52 |
| 図 3.4.4-4 | 初期状態、100 年後、1000 年後、10000 年後、20000 年後、 20100 年後のグリッドの様子 | 3-54 |
| 図 3.4.4-5 | 10000 年後における領域内の pH 分布とグリッドを重ね合わせた図 | 3-55 |
| 図 3.4.4-6 | 0 年から 98000 年までのカルサイトの濃度分布 | 3-56 |
| 図 3.4.4-7 | 20000 年から 98000 年後までの pH 分布 | 3-57 |
| 図 3.4.4-8 | 98000 年における $\log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-]$ の分布 | 3-58 |
| 図 3.4.4-9 | 100 年時の解析結果 | 3-61 |
| 図 3.4.4-10 | 101 年時の解析結果 | 3-61 |
| 図 3.4.4-11 | 401 年時の解析結果 | 3-62 |
| 図 4.1-1 | 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 4.3.1-1 | 対象とする坑道の構造 | 4-5 |
| 図 4.3.2-1 | シナリオ②の概念図 | 4-8 |
| 図 4.3.2-2 | シナリオ④と⑤における亀裂の状態設定の概念図 | 4-8 |
| 図 4.4.1-1 | 3 次元解析体系の全体図 | 4-10 |
| 図 4.4.1-2 | 3 次元解析体系の有限要素分割の例 | 4-11 |
| 図 4.4.1-3 | Gr1/2 のダルシー流速ベクトルの分布 | 4-15 |
| 図 4.4.1-4 | Gr4 のダルシー流速ベクトルの分布 | 4-16 |
| 図 4.4.1-5 | Gr1/2 シナリオ① | 4-20 |
| 図 4.4.1-6 | Gr1/2 シナリオ③ | 4-21 |
| 図 4.4.1-7 | Gr4 シナリオ① | 4-21 |
| 図 4.4.1-8 | Gr4 シナリオ② | 4-21 |
| 図 4.4.2-1 | セメント影響を考慮した 1 次元核種移行モデル の概念図 | 4-23 |
| 図 4.4.2-2 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (シナリオ①、Gr1) | 4-30 |
| 図 4.4.2-3 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (シナリオ①、Gr2) | 4-31 |
| 図 4.4.2-4 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (シナリオ①、Gr4) | 4-31 |
| 図 4.4.2-5 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (Gr1) | 4-32 |

| | | |
|------------|---|------|
| 図 4.4.2-6 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (Gr2) | 4-33 |
| 図 4.4.2-7 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (Gr4) | 4-33 |
| 図 4.4.2-8 | 周辺岩盤の亀裂マトリクス of 透水性が増加する場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 | 4-34 |
| 図 4.4.2-9 | 母岩の透水性が変化する場合の母岩出口での核種移行率 | 4-34 |
| 図 4.4.2-10 | Gr1 の各領域からの核種移行率 | 4-36 |
| 図 4.4.2-11 | Gr2 の各領域からの核種移行率 | 4-37 |
| 図 4.4.2-12 | Gr4 の各領域からの核種移行率 | 4-38 |
| 図 4.4.2-13 | シナリオごとの最大線量 | 4-39 |
| 図 4.4.3-1 | コンクリート埋め戻し材でひび割れが発生することを想定した 核種移行解析の概念 | 4-40 |
| 図 4.4.3-2 | 定常水理解析により求められたダルシー流速分布の例 | 4-42 |
| 図 4.4.3-3 | セメント材料でのひび割れを想定した核種移行解析の結果の例 | 4-42 |

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 硬化体及び OPC 硬化体の作製に用いた材料の化学組成 | 2-7 |
| 表 2.1.3-2 | フライアッシュの鉍物組成 | 2-7 |
| 表 2.1.3-3 | 浸漬実験に用いた硬化体 | 2-7 |
| 表 2.1.3-4 | 浸漬実験に用いた HFSC 硬化体のシリカフェーム及びフライアッシュ反応率 | 2-7 |
| 表 2.1.3-5 | 浸漬実験の水準 | 2-8 |
| 表 2.1.3-6 | Atkinson モデルから導いた C-S-H の平衡定数 | 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 | 2-10 |
| 表 2.1.3-8 | 平成 25 年度モデルにおける初期水和物組成 | 2-11 |
| 表 2.1.3-9 | 平成 25 年度モデルにおける二次鉍物の設定 | 2-12 |
| 表 2.1.3-10 | 平成 26 年度モデルにおける初期水和物組成 | 2-13 |
| 表 2.1.3-11 | 平成 26 年度モデルにおける二次鉍物の設定 | 2-13 |
| 表 2.1.3-12 | M-S-H 懸濁物の固相の TG-DTA 測定結果 | 2-21 |
| 表 2.1.3-13 | M-S-H 懸濁物の固相の化学組成の分析結果 | 2-22 |
| 表 2.1.3-14 | 溶存化学種の活量及び平衡定数 | 2-23 |
| 表 2.1.3-15 | M-S-H 系鉍物の解離式及び平衡定数 | 2-23 |
| 表 2.1.3-16 | M-S-H 合成実験の再現計算条件 | 2-23 |
| 表 2.1.3-17 | M-S-H 系鉍物の設定 | 2-23 |
| 表 2.1.3-18 | 初期状態として与えた HFSC の鉍物組成 | 2-32 |

| | | |
|-----------------|--|-------|
| 表 2.1.3-19 | フライアッシュ及びシリカフェームの水和反応モデルにおける パラメータの設定 | 2-33 |
| 表 2.1.4-1 | 化学反応-物質輸送連成解析における初期水和物量の設定 | 2-36 |
| 表 2.2.3-1 | 膨潤力測定結果..... | 2-44 |
| 表 2.2.3-2 | 通水実験条件..... | 2-45 |
| 表 2.2.4-1 | 花崗岩試料（通水前）の粗度係数測定結果..... | 2-58 |
| 表 2.2.4-2 | 花崗岩試料（通水後）の粗度係数測定結果..... | 2-58 |
| 表 2.2.4-3 | 実験溶液の化学組成..... | 2-60 |
| 表 2.2.4-4 | 平成 23 年度の実験を対象とした物質輸送特性の式..... | 2-68 |
| 表 2.2.4-5 | 花崗岩の鉱物組成..... | 2-68 |
| 表 2.2.4-6 | 平成 23 年度の実験を対象とした解析ケース..... | 2-71 |
| 表 2.2.4-7 | 平成 26 年度の実験を対象とした実効拡散係数..... | 2-74 |
| 表 2.2.4-8 | 補正係数の値..... | 2-74 |
| 表 2.2.4-9 | 透水係数..... | 2-74 |
| 表 2.2.4-10 | 模擬セメント反応水組成..... | 2-76 |
| 表 2.2.4-11 | 速度定数をパラメータとした解析ケース..... | 2-77 |
| 表 2.2.4-12 | 粗度の補正係数を対象とした解析ケース..... | 2-78 |
| 表 2.2.4-13 | 粗度の補正係数の変化を考慮した解析ケース..... | 2-78 |
| 表 2.2.5-1 | セメント反応地下水組成及びモデル地下水組成 | 2-90 |
| 表 2.2.5-2 (1/2) | 解析ケース（動水勾配 0.01） | 2-91 |
| 表 2.2.5-2 (2/2) | 解析ケース（動水勾配 0.1） | 2-91 |
| 表 2.2.5-3 | 亀裂部の閉塞に関する解析結果のまとめ..... | 2-95 |
| 表 2.2.5-4 | 再開口を考慮した解析結果のまとめ..... | 2-98 |
| 表 2.3.3-1 | 純せん断試験解析ケース | 2-103 |
| 表 2.3.3-2 | 解析用物性値（回転ひび割れモデル） | 2-104 |
| 表 2.3.3-3 | せん断試験のシミュレーションに用いた入力パラメータ | 2-109 |
| 表 2.3.3-4 | 純せん断試験シミュレーションで対象としたコンクリートモデル | 2-110 |
| 表 2.3.4-1 | 大規模解析の対象とした MACBECE による長期力学解析の解析ステップ | 2-118 |
| 表 2.3.4-2 | DEM 大規模解析における粒子半径と各解析ステップにおける粒子数..... | 2-119 |
| 表 2.4.3-1 | 溶存 Si 種及び溶存 Si 錯体の $\log K_{eq,T}$ の概要 | 2-129 |
| 表 2.4.3-2 | C-S-H 溶解モデルに関する既往モデルと本調査で構築した 新規 C-S-H モデルの概要 | 2-133 |
| 表 2.4.3-3 | SSAS 理論に準拠した C-S-H 溶解の設定及び結果..... | 2-136 |
| 表 2.4.3-4 | 本項で構築した新規 C-S-H 溶解モデルでの解離式とその平衡定数 | 2-139 |
| 表 2.4.3-5 | C-S-H ゲルのモル体積及び密度..... | 2-142 |
| 表 2.4.3-6 | Si 含有セメント鉱物の熱力学特性値の概要..... | 2-144 |
| 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 | 2-157 |
| 表 2.5.3-2 | トリウムの加水分解および錯生成反応の熱力学データ | 2-163 |

| | | |
|------------|--|-------|
| 表 2.5.4-1 | 溶解度計算における pH 範囲と各領域の組成および平衡鉱物一覧 | 2-166 |
| 表 2.5.4-2 | セメント影響を考慮した環境における溶解度設定値 (案) | 2-169 |
| 表 2.5.4-3 | セメント影響を考慮した収着分配係数の設定値 (案) | 2-173 |
| 表 2.5.4-4 | TRU-2 における実効拡散係数の設定値 | 2-174 |
| 表 2.5.4-5 | SF-1 における緩衝材中の各元素の実効拡散係数の設定値一覧 | 2-174 |
| 表 2.5.4-6 | TRU-2 におけるセメント材料中の実効拡散係数の設定値 | 2-174 |
| 表 3.3.1-1 | コンクリート及びベントナイト中の実効拡散係数の設定 | 3-7 |
| 表 3.3.1-2 | 初期の間隙率及び実効拡散係数の値 | 3-7 |
| 表 3.3.1-3 | 移流場のコンクリートの解析のための解析ケース (割れ目あり) | 3-9 |
| 表 3.3.1-4 | 割れ目の再開口を仮定しない場合の割れ目・マトリクス部閉塞までの時間およびマトリクス深さ方向の影響範囲 | 3-17 |
| 表 3.3.1-5 | コンクリートマトリクス部分の閉塞までにかかる時間および影響範囲 | 3-19 |
| 表 3.3.1-6 | 各モニタラインのジオメトリ | 3-29 |
| 表 3.4.4-1 | 設定した固相の組成 | 3-52 |
| 表 3.4.4-2 | 鉱物の熱力学データ | 3-52 |
| 表 3.4.4-3 | 溶液中の複合化学種の熱力学データ | 3-53 |
| 表 3.4.4-4 | 外部水の組成 | 3-53 |
| 表 3.4.4-5 | 本試解析において仮定したセメントの鉱物組成 | 3-59 |
| 表 3.4.4-6 | 仮定したセメント鉱物の熱力学データ | 3-59 |
| 表 3.4.4-7 | 仮定した鉱物に対する反応速度関連のパラメータ | 3-60 |
| 表 3.4.4-8 | 液相中の複合化学種および熱力学データ | 3-60 |
| 表 3.4.4-9 | 仮定した地下水の組成 | 3-60 |
| 表 4.3.1-1 | ニアフィールドの状態設定 | 4-6 |
| 表 4.3.2-1 | 核種移行解析で考慮されたシナリオ | 4-7 |
| 表 4.4.1-1 | 解析対象とするシナリオと対応する廃棄体グループ | 4-9 |
| 表 4.4.1-2 | 境界条件と動水勾配の設定値 | 4-11 |
| 表 4.4.1-3 | Gr1/2 におけるシナリオ毎の透水係数データ | 4-13 |
| 表 4.4.1-4 | Gr4 におけるシナリオ毎の透水係数データ | 4-13 |
| 表 4.4.1-5 | 母岩の水理解析パラメータ | 4-14 |
| 表 4.4.1-6 | 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr1/2) : 各シナリオに共通な設定値 | 4-18 |
| 表 4.4.1-7 | 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr1/2) : シナリオ毎の設定値 | 4-18 |
| 表 4.4.1-8 | 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr4) : 各シナリオに共通な設定値 | 4-19 |
| 表 4.4.1-9 | 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr4) : シナリオ毎の設定値 | 4-19 |
| 表 4.4.2-1a | 1次元核種移行解析のセメント影響を考慮しない場合とシナリオ①～③に対する解析ケース | 4-25 |
| 表 4.4.2-1b | 1次元核種移行解析のシナリオ④⑤に対する解析ケース | 4-26 |
| 表 4.4.2-2 | セメント充填材領域における元素の溶解度の設定値 | 4-27 |
| 表 4.4.2-3 | 充填材・埋め戻し材の収着分配係数 (Kd) | 4-28 |

| | | |
|-----------|---|------|
| 表 4.4.2-4 | 緩衝材の収着分配係数(Kd) | 4-28 |
| 表 4.4.2-5 | 母岩・断層の岩石基質マトリクス の収着分配係数(Kd) | 4-29 |
| 表 4.4.2-6 | Gr1/2 シナリオ①と②における 緩衝材の実効拡散係数 | 4-29 |
| 表 4.4.2-7 | ニアフィールドにおける核種移行経路の 状態変化が核種移行評価に 及ぼす影響 | 4-35 |

第1章 緒言

1.1 研究目的

主に再処理工場及び MOX 燃料加工工場から発生する超ウラン元素を含む放射性廃棄物（以下「TRU 廃棄物」という。）は、その放射能濃度が広い範囲に分布するため、放射能濃度に応じて浅地中、余裕深度及び深地層に処分される。深地層に処分される TRU 廃棄物は、同じく深地層に処分される高レベル放射性廃棄物に比して、廃棄物量は格段に多く、崩壊熱の発生速度は格段に小さい。このためこれらの廃棄物を処分する場合に、大空洞に集積配置することが合理的とされている。そのような大空洞を深部地下に建設し、効率的に集積配置するためには、地圧を支持し、廃棄体の定置・空隙充填を行うために支保・構造躯体が必要とされ、その材料としてセメント系材料が考えられている。またセメント系材料は TRU 廃棄物の固化マトリクスや廃棄体の空隙充填材として一般的材料である。このセメント系材料は、TRU 廃棄物地層処分において線量を支配する可溶性・貧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变化である。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变化の情報を適切に反映して核種移行評価を行うためには、従来の様式化された 1 次元の核種移行解析コードでは不十分であり、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。

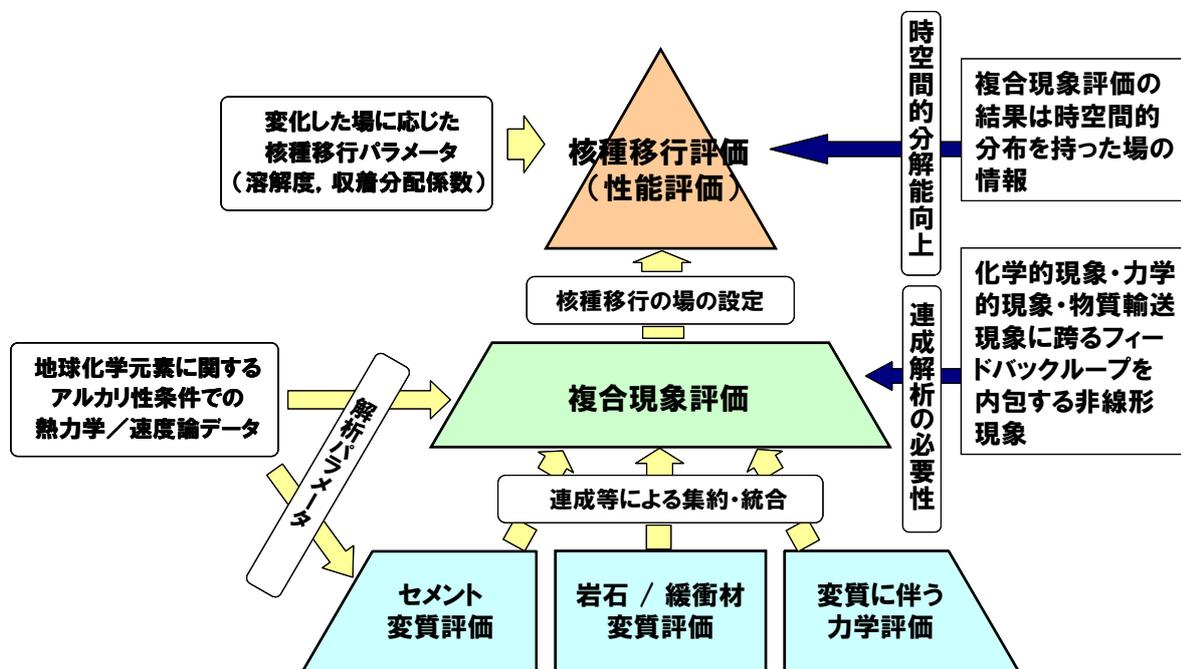


図 1.2.1-1 セメント影響を反映した性能評価の構造

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 年度から平成 26 年度までの 4 ヶ年で実施した。その全体工程を表 1.2.2-1 に示す。

表 1.2.2-1 セメント材料影響評価技術高度化開発の全体工程

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

NUMO、原環センター、JAEA合同ワークショップによるレビュー

国際共同研究参加者によるレビュー

1.2.3 実施内容

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

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、平成 25 年度までに構築した水和物溶解沈殿モデルについて、本事業で整備した最新の熱力学データベースを解析に取り入れるとともに、化学成分の吸着や鉱物の設定等、同モデルを総合的な観点から改良することにより、更に再現性の高いモデルへ改善する。また、水和物溶解沈殿モデルに必要な鉱物およびその熱力学データに不足があれば整備する。水和反応モデルについては、平成 25 年度までに提案した低アルカリ性セメント中のフライアッシュの水和反応モデルについて、実験で得られた結果や新たな反応機構などを取り入れつつ、更に再現性の高いモデルへ改善する。

・化学反応-物質輸送連成解析への各個別モデルの反映

上記検討結果、並びに平成 25 年度までに得られたセメント系材料の化学反応モデル及び物質輸送特性評価モデルを連成させ解析を行い、これまでに得られた低アルカリ性セメントの通水実験結果等との比較検討を通じて、必要に応じ各個別モデル（化学反応モデル及び物質輸送特性評価モデル）の改良を行う。

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 25 年度までに検討した化学的変質に伴う物質輸送特性変化に関する評価モデルの信頼性向上を目的とし、緩衝材の間隙構造や岩石の亀裂形状等緩と透水性変化との関係をより定量的に把握するための補完的データ取得を行い、これに基づき透水係数評価式／透水量係数評価式の改良を行う。

④バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発

平成 25 年度までに開発したバリア材料長期力学挙動解析コードに対して、(2)の複合現象評価手法開発におけるミドルウェアを介して化学反応・物質輸送解析コードと柔軟に組み合わせることにより、核種移行評価の前提となる、複合的な場の状態を評価するために必要な連成手法の改良を実施する。さらに、力学挙動評価モデルによるセメント系材料のひび割れ評価精度の向上を目的として、個別要素法による破壊解析モデルの開発と適用性の検討を行う。本解析手法を適用することにより、亀裂の本数や開口幅等の変化に関する

情報を出力し、複合現象評価へ反映する手法を開発する。

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 25 年度に検討・整理した造岩鉱物、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、沸石類等）に関する熱力学データベースについて、セメント鉱物の熱力学データ整備に関する国際プロジェクト（OECD/NEA 等）における最新の議論等を踏まえ、改良を行う。

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 Ca^{2+} 濃度あるいは高 pH 条件での鉱物の溶解による高 Si 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最新情報を収集するとともに、データ取得を行う。具体的には、ケイ酸錯体、カルシウム塩及びカルシウム錯塩を生成する性能評価上の重要元素（アクチニド元素等）について、熱力学データベースの妥当性を検証するとともに、溶解度等のデータ取得を実施する。また、取得したデータや文献情報を活用し、セメント影響下での地層処分システムの性能を評価するための核種移行パラメータの設定値を提案する。

(2) 複合現象評価手法開発

平成 25 年度に構築した複合現象評価のための連成解析システムについて、ユーザーの知識・経験への依存性を軽減し、対象とする問題毎にモデルや情報授受を特定の作成することなく、より汎用性の高いものとするための改良を行う。また、上記改良に伴い必要となる化学反応-物質輸送連成解析コードの高速化等を実施するとともに、個別要素評価モデルを実装させた連成解析ツールのプロトタイプを作成を行う。

(3) 性能評価モデル開発

平成 25 年度に構築したパーティクルトラッキング法を活用した 3 次元核種移行評価モデルに対して、(2)の複合現象評価で得られる場の情報を反映する手法を開発し、性能評価モデルの開発を実施する。特に、複合現象解析の結果に基づき、施設の状態変化の生ずる順序や時期などを特定して核種移行解析モデルを構築する手法に関する検討を行う。さらに、この手法に従い、(1)⑤で整備した核種移行パラメータ及び(2)で作成するプロトタイプツールを用いた複合現象評価の試解析結果を反映させて、TRU 廃棄物処分施設を対象とする核種移行評価の試解析を実施する。これらを通じて、複合現象評価の結果に基づき核種移行評価を行う性能評価システムのプロトタイプを作成する。

(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が、周辺の緩衝材・岩石の鉱物組成や間隙水組成に影響を及ぼす可能性がある。こうしたセメント系材料の影響により放射性核種の移行の場が変化し、核種の移行挙動に影響を及ぼす可能性があることから、TRU 廃棄物の地層処分における核種移行評価の信頼性を向上させるためには、セメント系材料自体の長期的な変質や間隙水組成の変化を評価するための技術開発が必要である。

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

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

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

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

2.1.2 平成 25 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 年度には地球化学平衡計算により、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 SO_4^{2-} が液相中に存在し、これが Na^+ や K^+ 、 Ca^{2+} などの陽イオンのカウンターイオンとして作用するものと推察された。

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 SO_4^{2-} の溶解によるものであり、仮に硬化体中に SO_3 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、 SO_3 含有量の多寡を変化させた SO_3 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、 SO_3 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 SO_4^{2-} 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 SO_4^{2-} 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 及び 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 ($\equiv\text{SiOH}$) 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、 SO_3 低含有/含有 HFSC のバッチ式浸漬実験の解析を行った。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。このように、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 (星野ほか, 2014)。

さらに、平成 25 年度は、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。具体的には、アルカリ成分 (Na 及び K) の吸着平衡定数については、実験結果とのフィッティングにより Ca/Si 比の関数として与え、C-S-H への吸着成分として既往の知見に基づき Ca の吸着モデルを加えた。また、OPC 及び HFSC の双方について初期水和物の設定方法を見直し、平成 25 年度に構築した熱力学データベースを導入して、バッチ式浸漬実験の計算を実施した。その結果、イオン交換水系においては OPC 及び HFSC の双方ともに、いずれの液相成分も再現性が高く、適用可能なモデルであることが示された。一方、人工海水系においては、全体的には再現されたものの、局所的に再現性が低い点がみられたことから、更にモデルを改良する必要があると考えられた。

2) 低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発

HFSC は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 4 : 2 : 4 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、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。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。

そこで平成 25 年度は、フライアッシュの反応速度が pH に正の依存性を示すという実験結果（日本原子力研究開発機構, 2014）に基づき、反応速度項に新たに pH の関数を導入した Shrinking Core モデルに基づくフライアッシュの水和反応モデルを作成した。また、HFSC に含まれるシリカフェームについても、フライアッシュと同様に水和反応のモデル化を行った。さらに、これらポゾラン反応の水和反応モデルと、2.1.2(1)1) 項で述べたセメント水和反応物の溶解沈澱反応モデルを用いて、HFSC の水和反応モデルを構築した。この HFSC の水和反応モデルを用いて HFSC424 の水和反応挙動を解析した。その結果、HFSC 中のシリカフェームとフライアッシュの反応率について計算結果と実験結果とを比較した結果、これらの反応が緩慢になる材齢 1 年以降から 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。

今後は、HFSC 水和反応モデルについて、水和反応初期の反応挙動を適切に表現するとともに、他のモデル構築で得られた知見を反映することで、再現性を高めることが課題として挙げられた。

(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、例えば三原ほか（2003）はモルタルやセメントペーストの透水係数評価式を間隙率の関数として提示している。

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; 亀井ほか, 2011）。しかし、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の評価した。その結果、HFSC では OPC 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。

平成 25 年度は、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の評価した。間隙径分布を詳細に比較した結果、間隙率が約 0.6 以下の場合には、同一間隙率を持つ HFSC 硬化体の間隙構造は OPC 硬化体の間隙構造に比較して緻密であった。一方で、間隙率が約 0.6 以上の場合には、同一の間隙率を持つ HFSC 硬化体の間隙構造は OPC 硬化体の間隙構造と同程度であった。同一の間隙率を持つ硬化体が、間隙率 0.6 を境としてその透水係数の挙動が異なるのは、そのような間隙構造の差異に起因することが示された。以上の検討をふまえ、図 2.1.2-1 に示す実験結果をもとに HFSC の透水係数評価式 (式 2.1.2-1) を作成した。

$$k = 1.30 \times 10^{-11} \cdot 10^{2.52 \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(-54.4 \cdot (\theta - 0.571))} \right)} \cdot \theta^3 \cdot (1 - \theta)^{-2} \quad (2.1.2-1)$$

ここで、k : 透水係数 (m/s)、θ : 間隙率

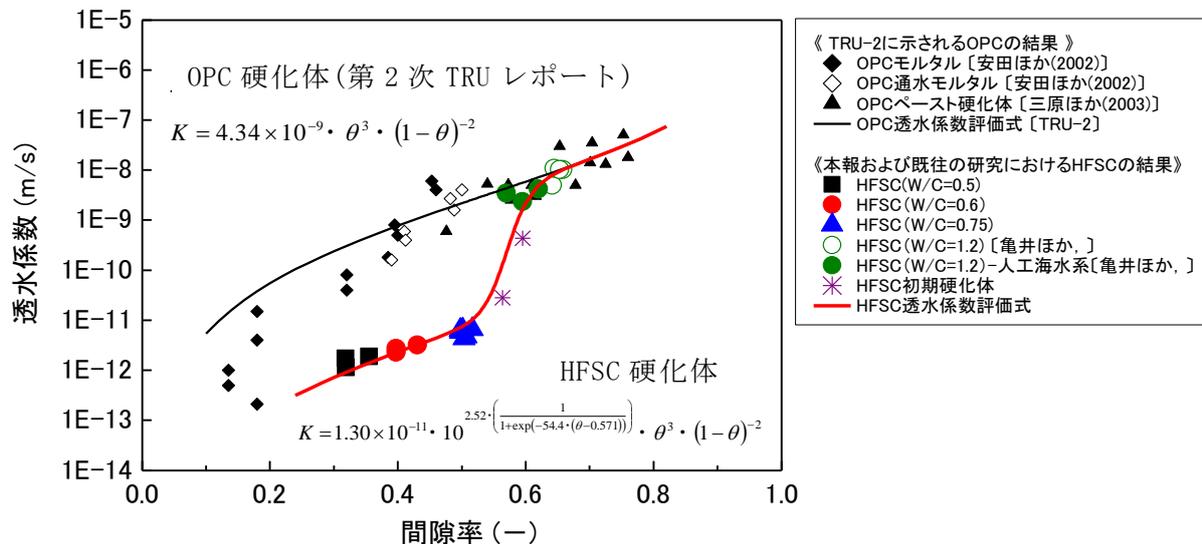


図 2.1.2-1 通水実験により得られた HFSC 硬化体及び OPC 硬化体の間隙率と透水係数との関係 (日本原子力研究開発機構, 2014)

(3) 化学反応 - 物質輸送連成解析への個別モデルの反映

処分施設におけるセメント系材料の長期的な変質や間隙水組成の変化を評価するためには、セメント水和物の溶解沈澱の伴う間隙率変化を、透水係数評価式に反映させて解析を行う化学反応-物質輸送連成解析技術が必要となる。平成 25 年度までに、このような HFSC の化学反応-物質輸送連成解析を実施するために必要な「水和物溶解沈澱モデル」は 2.1.2(1)項で示したようにイオン交換水に対しては再現性が得られたことが確認され、「透水係数評価式」については 2.1.2(2)項で示したように間隙率を変数とする式を得た。

そこで、平成 25 年度は、それまでに開発され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った。イオン交換水を用いた HFSC 通水実験を対象として解析した結果、アルカリ吸着モデルの導入などにより、モデルの再現性を高めることが課題として挙げられた。

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澱モデルの開発

平成 25 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澱モデルは、HFSC 硬化体-イオン交換水系、OPC 硬化体-イオン交換水系、OPC 硬化体-人工海水系のバッチ式浸漬実験を全体的に再現可能なものとなった。しかし、人工海水系については改善の余地がみられた。そこで、本年度は更に再現性の高いモデルとするため、2.4 節で構築した最新の熱力学データベースを反映させることにより水和物溶解沈澱モデルを改良し、再度 HFSC 及び OPC のバッチ式浸漬実験の結果と比較した。また、HFSC 硬化体-人工海水系のバッチ式浸漬実験で同定され、これまでに知見の乏しいマグネシウムシリケート水和物について熱力学データの取得を目的とした合成実験を実施した。

1) バッチ式浸漬実験の概略

HFSC 硬化体及び OPC 硬化体のイオン交換水及び人工海水へのバッチ式浸漬実験の概略を以下に示す（平成 23 年度及び平成 24 年度実施）。

硬化体の作製には、OPC（セメント協会製研究用普通ポルトランドセメント）、シリカフェーム（エルケム社製マイクロシリカ 940-U）、フライアッシュ（中部電力(株)碧南火力発電所産）を用いた。これらの化学組成を表 2.1.3-1 に、フライアッシュの鉱物組成を表 2.1.3-2 にそれぞれ示す。

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 OPC 硬化体、及び OPC、シリカフェーム、フライアッシュの質量混合割合を 4:2:4 とし W/C を 0.5 とした HFSC424 硬化体を用いた。OPC 硬化体、HFSC 硬化体は、いずれも 20℃ で 6 ヶ月間封かん養生して作製した。作製した硬化体の Ca(OH)_2 含有量を別途測定したところ、OPC が 21.1%、HFSC が 0%であった。また、HFSC 硬化体中のシリカフェーム及びフラ

イアッシュの反応率は、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。なお、HFSC 硬化体-イオン交換水系については、平成 23 年度に行った実験のうち、実 HFSC の実験結果を用いた。

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%)

| | ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
|---------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|-------|-----------------|-------------------|------------------|
| OPC | 0. 73 | 21. 57 | 5. 30 | 2. 76 | 64. 30 | 1. 95 | 1. 95 | 0. 26 | 0. 46 |
| シリカフェーム | 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. 3-2 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 | 4 : 2 : 4 | 0. 5 | ・養生温度 : 20℃ ・養生期間 : 6ヶ月 |
| 2 | OPC硬化体 | 1 : 0 : 0 | | |

(※) OPC : SF : FA = 普通セメント : シリカフェーム : フライアッシュ

表 2. 1. 3-4 浸漬実験に用いた HFSC 硬化体のシリカフェーム及びフライアッシュ反応率

| 硬化体 | シリカフェーム 反応率 (%) | フライアッシュ 反応率 (%) | ポズラン反応率 (%) |
|----------|--------------------|--------------------|----------------|
| 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 90 μm のふるいを全通するように粉砕した硬化体を用いた。その硬化体を、それぞれ液固比=2、5、10、30、100、300、1000 L/kg の条件でイオン交換水及び人工海水（八洲薬品(株)社製アクアマリン）に 4 週間浸漬した。浸漬期間中は、できるだけ浸漬溶液が均一になるように、1~5 日に 1 回の頻度で容器を手で振とうした。浸漬は、浸漬溶液と大気との接触を防ぐためアルゴンガス雰囲気調整したグローブボックス内で行った。浸漬温度は 20℃とした。

浸漬後の試料は、pH の測定を行った後、0. 45 μm のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過し、液相を採取した。その後、得られた液相について、誘導結合プラズマ発光分光分析

装置（ICP-AES）によりCa、Si、Al、Mg、Na、K濃度の測定を行った。固相については粉末X線回折により鉱物の同定を行った。

表 2.1.3-5 浸漬実験の水準

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

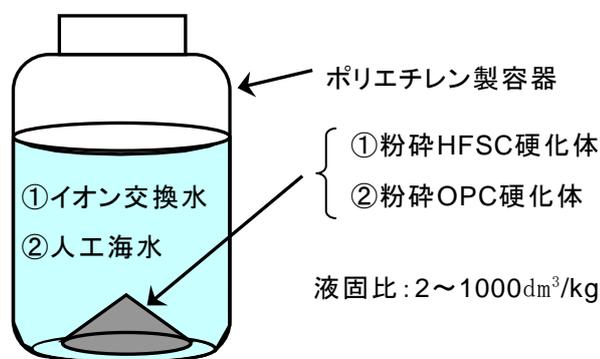


図 2.1.3-1 バッチ式浸漬実験の方法

2) 水和物溶解沈澱モデルの概要

(a) 平成 25 年度までに構築した水和物溶解沈澱モデル

平成 25 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澱モデルの概略を示す。

a) 解析に用いた熱力学データベース

平成 25 年度における水和物溶解沈澱モデルの構築では、化学平衡計算に要する熱力学データベースとして、「JAEA-TDB_2014-β」を用いている。このうち、C-S-H の溶解モデルについては、第 2 次 TRU レポートで用いられた Atkinson et al. (1987) により提案されたモデルを用い、その解離式及び平衡定数は平成 25 年度に検討された値を用いている（表 2.1.3-6 参照）。

表 2.1.3-6 Atkinson モデルから導いた C-S-H の平衡定数

| 鉱物名 | 解離式 | log K |
|-----------------------|--|--------|
| Ca(OH) ₂ | $\text{Ca(OH)}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$ | 22.710 |
| C-S-H(1.7) | $\text{Ca}_{1.000}\text{Si}_{0.588}\text{O}_{2.176} \cdot 1.049\text{H}_2\text{O} = 1.000\text{Ca}^{2+} + 0.588\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.873\text{H}_2\text{O} - 2.000\text{H}^+$ | 17.543 |
| C-S-H(1.6) | $\text{Ca}_{1.000}\text{Si}_{0.625}\text{O}_{2.250} \cdot 1.053\text{H}_2\text{O} = 1.000\text{Ca}^{2+} + 0.625\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.803\text{H}_2\text{O} - 2.000\text{H}^+$ | 17.221 |
| C-S-H(1.5) | $\text{Ca}_{1.000}\text{Si}_{0.667}\text{O}_{2.334} \cdot 1.056\text{H}_2\text{O} = 1.000\text{Ca}^{2+} + 0.667\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.722\text{H}_2\text{O} - 2.000\text{H}^+$ | 16.870 |
| C-S-H(1.4) | $\text{Ca}_{1.000}\text{Si}_{0.714}\text{O}_{2.428} \cdot 1.060\text{H}_2\text{O} = 1.000\text{Ca}^{2+} + 0.714\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.632\text{H}_2\text{O} - 2.000\text{H}^+$ | 16.487 |
| C-S-H(1.3) | $\text{Ca}_{1.000}\text{Si}_{0.769}\text{O}_{2.538} \cdot 1.065\text{H}_2\text{O} = 1.000\text{Ca}^{2+} + 0.769\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.527\text{H}_2\text{O} - 2.000\text{H}^+$ | 16.068 |
| C-S-H(1.2) | $\text{Ca}_{1.000}\text{Si}_{0.833}\text{O}_{2.666} \cdot 1.070\text{H}_2\text{O} = 1.000\text{Ca}^{2+} + 0.833\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.404\text{H}_2\text{O} - 2.000\text{H}^+$ | 15.612 |
| C-S-H(1.1) | $\text{Ca}_{1.000}\text{Si}_{0.909}\text{O}_{2.818} \cdot 1.076\text{H}_2\text{O} = 1.000\text{Ca}^{2+} + 0.909\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.258\text{H}_2\text{O} - 2.000\text{H}^+$ | 15.117 |
| C-S-H(1.0) | $\text{Ca}_{1.000}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{3.000} \cdot 1.084\text{H}_2\text{O} = 1.000\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.084\text{H}_2\text{O} - 2.000\text{H}^+$ | 14.589 |
| C-S-H(0.9) | $\text{Ca}_{1.000}\text{Si}_{1.111}\text{O}_{3.222} \cdot 1.093\text{H}_2\text{O} = 1.000\text{Ca}^{2+} + 1.111\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.129\text{H}_2\text{O} - 2.000\text{H}^+$ | 14.050 |
| C-S-H(0.83) | $\text{Ca}_{0.833}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{2.833} \cdot 0.917\text{H}_2\text{O} = 0.833\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.250\text{H}_2\text{O} - 1.666\text{H}^+$ | 11.436 |
| C-S-H(0.8) | $\text{Ca}_{0.800}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{2.800} \cdot 0.881\text{H}_2\text{O} = 0.800\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.319\text{H}_2\text{O} - 1.600\text{H}^+$ | 10.819 |
| C-S-H(0.7) | $\text{Ca}_{0.700}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{2.700} \cdot 0.771\text{H}_2\text{O} = 0.700\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.529\text{H}_2\text{O} - 1.400\text{H}^+$ | 9.045 |
| C-S-H(0.6) | $\text{Ca}_{0.600}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{2.600} \cdot 0.661\text{H}_2\text{O} = 0.600\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.739\text{H}_2\text{O} - 1.200\text{H}^+$ | 7.312 |
| C-S-H(0.5) | $\text{Ca}_{0.500}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{2.500} \cdot 0.550\text{H}_2\text{O} = 0.500\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.950\text{H}_2\text{O} - 1.000\text{H}^+$ | 5.601 |
| C-S-H(0.4) | $\text{Ca}_{0.400}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{2.400} \cdot 0.440\text{H}_2\text{O} = 0.400\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 - 1.160\text{H}_2\text{O} - 0.800\text{H}^+$ | 3.907 |
| C-S-H(0.3) | $\text{Ca}_{0.300}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{2.300} \cdot 0.330\text{H}_2\text{O} = 0.300\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 - 1.370\text{H}_2\text{O} - 0.600\text{H}^+$ | 2.227 |
| C-S-H(0.2) | $\text{Ca}_{0.200}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{2.200} \cdot 0.220\text{H}_2\text{O} = 0.200\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 - 1.580\text{H}_2\text{O} - 0.400\text{H}^+$ | 0.565 |
| C-S-H(0.1) | $\text{Ca}_{0.100}\text{Si}_{1.000}\text{O}_{2.100} \cdot 0.110\text{H}_2\text{O} = 0.100\text{Ca}^{2+} + 1.000\text{H}_4\text{SiO}_4 - 1.790\text{H}_2\text{O} - 0.200\text{H}^+$ | -1.071 |
| SiO ₂ (am) | $\text{SiO}_2(\text{am}) = \text{H}_4\text{SiO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ | -2.639 |

b) OPC 硬化体の初期水和物量の算定

OPC 硬化体の初期水和物量は、その化学組成をもとに、既往の検討（日本原子力研究開発機構, 2014）で示している手順に従って化学量論的に求めた。初期水和物組成の算定方法を以下に示す。

[OPC の初期水和物組成の算定方法]

- ① 初期水和物としては、C-S-H、エトリンガイト、C₃AH₆、ハイドロタルサイト、NaOH、KOH を想定する。
- ② SO₃ の全量をエトリンガイトとして配分する。
- ③ MgO の全量を、ハイドロタルサイトとして配分する。
- ④ SiO₂ 量の全量を、Ca/Si 比 1.7 の C-S-H として配分する。
- ⑤ C-S-H に取り込まれる Al₂O₃ 量を式(2.1.3-1) (Honda et al., 2009)に従って算出する。OPC 硬化体の反応に寄与する Al₂O₃ 量から、エトリンガイトおよびハイドロタルサイトとして消費された Al₂O₃ 量、及び、C-S-H に取り込まれる Al₂O₃ 量を差し引いた Al₂O₃

量を、 C_3AH_6 として配分する。

- ⑥ OPC 硬化体の反応に寄与する CaO 量から、C-S-H、エトリンガイト、 C_3AH_6 として消費された CaO 量を差し引いた CaO 量を、ポルトランダイトとして配分する。
- ⑦ Na_2O 、 K_2O は、それぞれ NaOH、KOH として配分する。

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

$$[Al/Ca \text{ モル比}] = 0.2723 \times [Si/Ca \text{ モル比}] - 0.0692 \quad (2.1.3-1)$$

c) HFSC 硬化体の初期水和物量の算定

HFSC 硬化体の初期水和物量は、OPC、フライアッシュ、シリカフェームの化学組成をもとに、既往の検討 (日本原子力研究開発機構, 2014) で示している手順に従って化学量論的に算出した。概要を以下に示す。

[HFSC の初期水和物に寄与する化学成分の算定方法]

HFSC 硬化体の反応に寄与する化学成分の算出では、材料の化学成分にそれぞれの配合割合を乗じるとともに、シリカフェームとフライアッシュについては更に反応率を乗じ、それらを加算することにより、反応に寄与する化学成分を算出した。

HFSC 硬化体中のシリカフェーム及びフライアッシュの反応率については、既往の報告 (亀井ほか, 2008) における実際の測定結果をもとに、それぞれ 80%、10%と設定した。未反応のシリカフェーム及びフライアッシュについては、HFSC 硬化体にそのまま残存するものとし、後の化学平衡計算においては反応しない鉱物として扱うこととした。なお、既往の報告では、セメント硬化体中のフライアッシュは、ガラス層が反応する一方で、結晶性の鉱物である石英やムライトなどは反応せずに残存するとの報告もみられるが、すべての鉱物が一樣に反応するものと仮定し、フライアッシュの化学成分も反応率に応じて一律に反応に寄与する成分として作用するものとした。

以上の結果得られた、HFSC の反応に寄与する化学成分を表 2.1.3-7 に示す。

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%)

| ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Total |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|-------|
| 0.78 | 25.71 | 3.28 | 1.52 | 25.96 | 0.94 | 0.79 | 0.17 | 0.41 | 59.56 |

[HFSC の初期水和物組成の算定方法]

HFSC 初期水和物組成は、表 2.1.3-7 に示す化学組成を用いて、以下の通りに算出した。

- ① 初期水和物としては、C-S-H、エトリンガイト、ヒドロタルサイト、NaOH、KOH を想定する。 $Ca(OH)_2$ は、実際の硬化体の分析結果に基づき生成しないものとする。

- ② SO_3 の全量をエトリンサイトとして配分する。
- ③ MgO 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 CaO 量及び Al_2O_3 量から、エトリンサイトおよびハイドロタルサイトとして消費された CaO 量及び Al_2O_3 量を差し引く。
- ⑤ SiO_2 量及び残りの CaO 量に対し、これら両成分が完全に消費されるような 2 種類の連続した Ca/Si 比を持つ C-S-H を設定する。なお、今回解析を行った HFSC 硬化体では、 Ca/Si 比 1.1 及び 1.0 の C-S-H が生成するものと算定された。
- ⑥ ④にて得られた残りの Al_2O_3 量から C-S-H に取り込まれる Al_2O_3 量を式 (2.1.3-1) (Honda et al., 2009) に従って差し引く。その後、 Al_2O_3 が更に余剰するようであれば、残りの Al_2O_3 を $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ギブサイト) として配分する。
 Al_2O_3 をエトリンサイトおよびハイドロタルサイトとして配分した後、式 (2.1.3-1) から求まる C-S-H に取り込まれる Al_2O_3 量が残りの Al_2O_3 量より多く見積もられる場合には、残りの Al_2O_3 の全量が C-S-H に取り込まれる量となり、 Al_2O_3 はこの過程で完全に消費されるものとする。その際、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は生成しないものとし、また平衡計算上も $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の設定は必要ないものと算定された。
- ⑦ Na_2O 、 K_2O は、それぞれ NaOH 、 KOH として配分する。

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。

表 2.1.3-8 平成 25 年度モデルにおける初期水和物組成 (単位: mol/kg)

| | OPC硬化体 | HFSC硬化体 |
|-----------------|----------|----------|
| Portlandite | 2.41E+00 | |
| CSH(1.7) | 3.48E+00 | |
| CSH(1.1) | | 1.51E+00 |
| CSH(1.0) | | 2.45E+00 |
| Ettringite-Al | 4.62E-02 | 2.93E-02 |
| Katoite-Al | 2.28E-02 | |
| Hydrotalcite-Al | 6.89E-02 | 5.21E-02 |
| NaOH | 4.78E-02 | 4.83E-02 |
| KOH | 5.56E-02 | 7.75E-02 |

d) 二次鉱物の設定

平成 25 年度モデルにおける二次鉱物の設定を表 2.1.3-9 に示す。

表 2.1.3-9 平成 25 年度モデルにおける二次鉱物の設定

| | |
|-------------|--|
| C-S-H ゲル(*) | CSH(0.1)、CSH(0.2)・・・CSH(1.7) |
| C-S-H ゲル以外 | SiO2(am)、Calcite、Monocarbonate-Al、Hemicarbonate-Al、Gypsum、Monosulfate-Al、Ettringite-Al、Katoite-Al、C4AH13、C4AH19、Stratlingite-Al、Katoite-ALSi080、Hydrotalcite-Al、Brucite、Laumontite、Analcime-I、Kaolinite、Pyrophyllite、Friedel_Salt-Al、Sepiolite |

*C-S-H ゲルの「・・・」は、0.1 刻みで増加することを示す。

e) アルカリ成分の吸着

アルカリ成分の吸着は、セメント硬化体中の主要水和物であり、比表面積も他の鉱物に比べて大きいと考えられる C-S-H に対して設定した。既往の文献 (Terrisse et al., 2001 ; 細川ほか, 2006) を参考として、C-S-H の結晶端のシラノール基 ($\equiv\text{SiOH}$) をアルカリ成分の吸着サイトとした表面錯体モデルとして、シラノール基の酸解離反応式、アルカリ成分との吸着反応式を式(2.1.3-2)～(2.1.3-5)の通り与えた。このうち式(2.1.3-2)、(2.1.3-3)に示す反応は、Terrisse et al. (2001) が設定した反応式及び吸着平衡定数を原典(Terrisse et al., 2001) 通りに用いた。また式(2.1.3-6)、式(2.1.3-7)の反応の平衡定数の対数値 $\log K_{\text{Na}}$ 、 $\log K_{\text{K}}$ については、平成 25 年度の検討において OPC 硬化体及び HFSC 硬化体のイオン交換水への浸漬実験結果に対するフィッティングにより決定し、各 Ca/Si 比の C-S-H の吸着平衡定数の対数値を与えたものである。



$$\log K_{\text{Na}} = -1.286 \cdot [\text{Ca/Si 比}] + 2.386 \quad (2.1.3-6)$$

$$\log K_{\text{K}} = -1.857 \cdot [\text{Ca/Si 比}] + 3.757 \quad (2.1.3-7)$$

C-S-H のシラノール基のサイト密度と Ca/Si 比との関係については、Dolado et al. (2008) によって示された関係をもとに、これを直線近似することによって関係式を作成した (式(2.1.3-8)参照)。

$$A = -0.3102 \cdot [\text{C-S-H の Ca/Si 比}] + 0.6866 \quad (2.1.3-8)$$

ここで、A : 吸着サイト密度 [Si-OH/Si] (mol/mol)

また、C-S-H の比表面積と Ca/Si 比との関係については、中村ほか (1999) や Beaudoin et al. (1990) の結果も参照して佐々木ほか (2007) が示した関係を元に、これを直線近似することによって関係式を作成した (式(2.1.3-9)参照)。

$$S = -66.758 \cdot [\text{C-S-H の Ca/Si 比}] + 132.58 \quad (2.1.3-9)$$

ここで、S：比表面積 (m²/g)

(b) 平成 26 年度に構築した水和物溶解沈殿モデル

本年度は、平成 25 年度までに構築した水和物溶解沈殿モデルに基づき、2.4 節で整備した最新の熱力学データベース「JAEA_TDB_PHREEQC15.dat」を反映したモデルを構築した。本データベースの反映に伴う主な変更点は、最新の C-S-H 溶解平衡モデル (2.4 節参照) の導入に伴う C-S-H の扱いであり、その他の設定方法は同一である。

初期水和物組成を表 2.1.3-10 に、二次鉱物の設定を表 2.1.3-11 に示す。なお、初期水和物の設定方法は平成 25 年度と同一である。

C-S-H ゲルの表面吸着モデルでは、平成 25 年度の検討と同様、Ca、Na、K のシラノール基に対する吸着現象を式(2.1.3-2)～式(2.1.3-5)の通り与えることとした。このうち Na、K の吸着平衡定数の対数値については、新しいデータベースを用いてフィッティングし直した結果として、その一次関数式を式(2.1.3-10)、式(2.1.3-11)のように与えた。

各 Ca/Si 比の C-S-H のシラノール基のサイト密度及び比表面積は平成 25 年度と同様に、式(2.1.3-8)、式(2.1.3-9)を用いて算出した。

表 2.1.3-10 平成 26 年度モデルにおける初期水和物組成 (単位: mol/kg)

| | OPC硬化体 | HFSC硬化体 |
|-----------------|----------|----------|
| Portlandite | 2.59E+00 | |
| CSH(1.65) | 3.46E+00 | |
| CSH(1.05) | | 3.45E+00 |
| CSH(0.95) | | 5.10E-01 |
| Ettringite-Al | 4.75E-02 | 2.94E-02 |
| Katoite-Al | 1.98E-02 | |
| Hydrotalcite-Al | 7.07E-02 | 5.21E-02 |
| NaOH | 4.90E-02 | 4.84E-02 |
| KOH | 5.71E-02 | 7.75E-02 |

表 2.1.3-11 平成 26 年度モデルにおける二次鉱物の設定

| | |
|-------------|--|
| C-S-H ゲル(*) | CSH(0.55)、CSH(0.65)・・・CSH(1.65) |
| C-S-H ゲル以外 | SiO2(am)、Calcite、Monocarbonate-Al、Hemicarbonate-Al、Gypsum、Monosulfate-Al、Ettringite-Al、Katoite-Al、C4AH13、C4AH19、Stratlingite-Al、Katoite-ALSi080、Hydrotalcite-Al、Brucite、Laumontite-Ca、Analcime-I、Kaolinite、Pyrophyllite、Friedel_Salt、Sepiolite |

*C-S-H ゲルの「・・・」は、0.1 刻みで増加することを示す。

$$\log K_{Na} = -1.63 \cdot [\text{Ca/Si 比}] + 2.715 \quad (2.1.3-10)$$

$$\log K_K = -2.3 \cdot [\text{Ca/Si 比}] + 3.815 \quad (2.1.3-11)$$

3) 水和物溶解沈澱モデルによる浸漬実験の解析

上記の水和物溶解沈澱モデルを用いて、地球化学計算コード「PHREEQC」(Parkhurst et al., 1999) により、2.1.3(1)1)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。

(a) OPC/HFSC-イオン交換水系バッチ式浸漬実験への適用性評価結果

OPC 硬化体-イオン交換水浸漬実験における液相の pH および各元素濃度について、実験結果と解析結果とを比較した結果を図 2.1.3-2 に、HFSC 硬化体-イオン交換水系における結果を図 2.1.3-3 にそれぞれ示す。なお、HFSC 硬化体-イオン交換水浸漬実験の結果のうち、供試液量が少ないために pH 値の信頼性に欠ける可能性のあった液固比 2 及び 5 については再測定を実施し、得られた値も併せてプロットした。

イオン交換水系のバッチ式浸漬実験については、平成 25 年度までに再現性の高いモデルが構築されている。図 2.1.3-2 及び図 2.1.3-3 から、熱力学データベースを変更した本年度のモデルも、平成 25 年度のモデルと同等に、実験値を概ね再現できていることがわかる。ただし、平成 25 年度、平成 26 年度モデルの双方とも、C-S-H 溶解実験の再現計算では、吸着反応式の導入により Ca 濃度が 5%程度減少するものと計算された。同様の影響がイオン交換水系のバッチ式浸漬実験、及び、後述の人工海水系のバッチ式浸漬実験に及んでいる可能性があることに留意する必要がある。

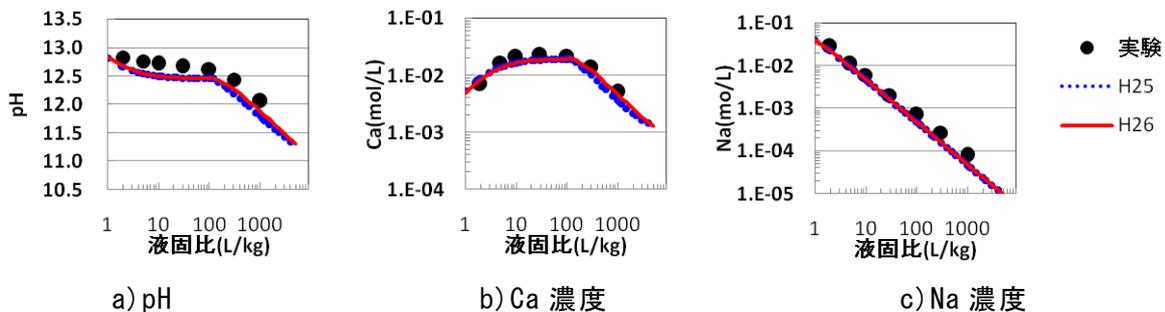


図 2.1.3-2 OPC 硬化体-イオン交換水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度

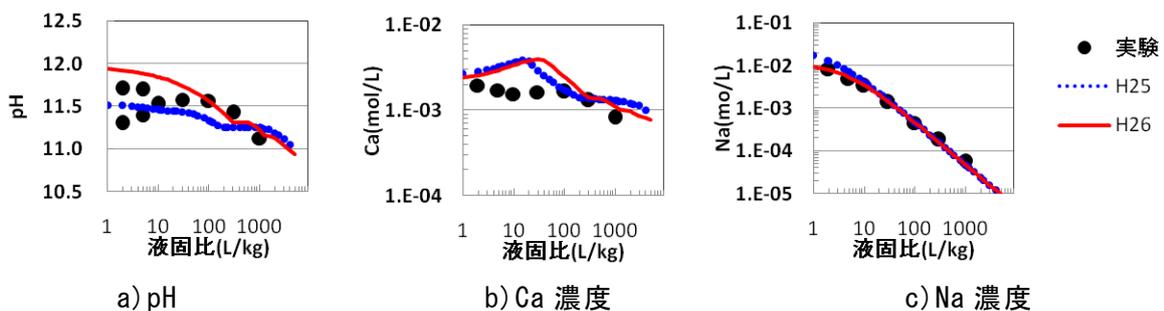


図 2.1.3-3 HFSC 硬化体-イオン交換水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度

(b) OPC/HFSC-人工海水系バッチ式浸漬実験への適用性評価結果

OPC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相の pH および各元素濃度について、実験結果と解析結果とを比較した結果を図 2.1.3-4 に示す。平成 25 年度モデル、平成 26 年度モデルの双方ともに電荷をもつ液相化学種の活量補正には B-dot 方程式(Helgeson, 1969)を用いた。B-dot 方程式の適用範囲は、化学種の電荷によって異なるが概ね 0.3~1mol/kg 以下とされている(たとえば、Bethke, 1996)。OPC 硬化体-人工海水及び後述の HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相のイオン強度は 0.7mol/kg 以下で推移したことから、いずれも B-dot 方程式の適用範囲内であったと判断した。

OPC 硬化体-人工海水浸漬実験の液固比 10 以下の領域において、平成 25 年度モデルに対して平成 26 年度の再現性が高くなったのは、フリーデル氏塩の熱力学データとして Balonis et al. の報告値に基づく値(データベースでの名称:「Friedel_Salt_Al」)(Balonis et al., 2010)に替えて、Reardon et al. の報告値に基づく値(データベースでの名称:「Friedel_Salt」)(Reardon et al., 1992)を用いたためである。固相の鉱物相を XRD によって同定した結果、液固比 30 以下ではフリーデル氏塩が検出されているが、Balonis et al. (2010) の報告値を用いた平成 25 年度モデルの計算結果では、フリーデル氏塩の生成を再現できなかった。一方、Reardon et al. (1992) の報告値を用いた平成 26 年度モデルの場合にはフリーデル氏塩の生成が再現され、液固比が高くなるほどその固相量が減少する傾向も実験結果と整合するものであった。

ハイドロガーネット(C_3AH_6)、ポルトランダイト、塩化ナトリウムを浸漬してフリーデル氏塩を合成した既往の実験(たとえば、Honda et al., 2009)を模擬した計算においては、Balonis et al. (2010)及び Reardon et al. (1992)の両者の報告値において実験結果を概ね再現する結果が得られ、かつ、Balonis et al. (2010)による報告値を用いた場合の再現性が Reardon et al. (1992)の報告値を用いた場合に比べて高かった。純粋な実験系に対する再現性が高い Balonis et al. (2010)による報告値を OPC-人工海水系に対して用いた場合に再現性が低かったのは、フリーデル氏塩の溶解沈澱反応以外のなんらかの因子(液相成分、固相成分)の影響を受けたことが考えられる。

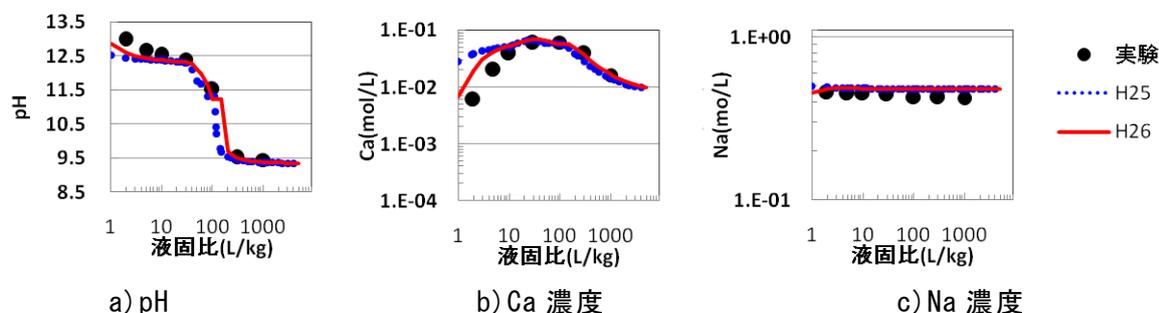


図 2.1.3-4 OPC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度

HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相の pH および各元素濃度について、実験結果と解析結果を比較した結果を図 2.1.3-5 に示す。

平成 26 年度モデルによる pH の計算値は、液固比 10 以上の領域では平成 25 年度モデルと同様に実験値との乖離が大きく、また、液固比 10 以下の領域ではやや再現性が低下した。Ca 濃度、Na 濃度、K 濃度については、平成 26 年度、平成 25 年度双方でおおむね同程度であり、実験値をよく再現していた。一方、平成 26 年度モデルによる液固比約 10 以下の領域での Si 濃度、S 濃度、Mg 濃度は、平成 25 年度モデルに対して再現性が向上した。しかし、Si 濃度については液固比 100 以上での計算結果は平成 26 年度、25 年度でほぼ同程度であり、実験値とは乖離していた。熱力学データベースの変更によって、一部には改善がみられたものの、全体的に顕著な影響はなかった。

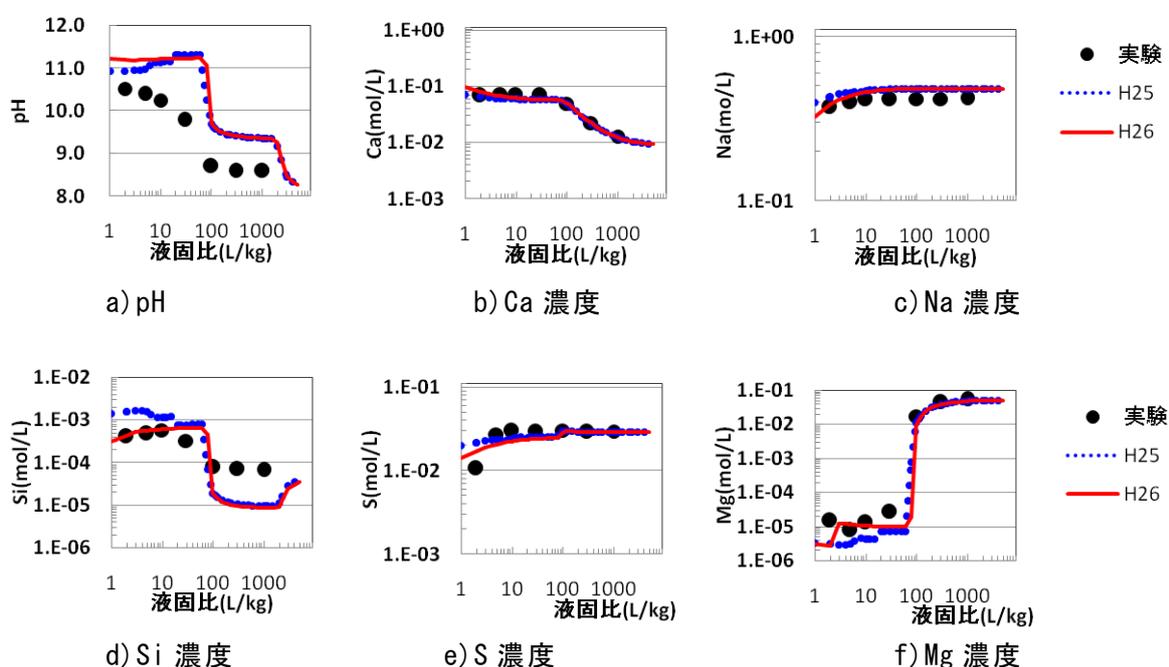


図 2.1.3-5 HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度

4) マグネシウムシリケート水和物の熱力学データの検討

2.3.1(1)3項で記載したように、これまでに構築した溶解沈澱モデルでは、イオン交換水系に対しては再現性が高いものの、人工海水系での計算結果では改善を要するものと考えられる。特に、HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験の計算結果では、個別の液相濃度は全体として一定の再現性が得られているものの、pH は依然として実験結果に比較して高い。原因のひとつとして、現状の計算結果では固相中に出現するセピオライト ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$) が Si を消費するために、C-S-H の Ca/Si 比が高くなることが挙げられる。予察的にセピオライトの溶解沈澱反応の平衡定数を変えて HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験の計算を実施した結果、pH の推移に対する影響が大きいことが判明した。これまでの HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験において、セピオライトに類似した化学組成を有する

固相が検出されている一方で、現状ではその熱力学データが乏しい。そこで本項では、マグネシウムシリケート水和物 ($(\text{MgO})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$)、以下、M-S-H と呼ぶ) を合成し、M-S-H の溶解沈澱反応の平衡定数を推定した。

(a) M-S-H 合成実験

a) 実験方法

M-S-Hの平衡液相組成を得るために、M-S-Hの合成過程において平衡に達した状態での液相組成を分析することとした。M-S-Hを合成するために、アルゴン雰囲気グローブボックス内において、Mg源としての酸化マグネシウム（あらかじめ800℃において3時間仮焼した特級試薬）と、Si源としてのフュームドシリカ（日本アエロジル社製、AEROSIL200）とを、250mLポリエチレン製容器を用い、液固比15、温度約25℃の条件でイオン交換水に浸漬した。Mg/Si比は5水準（0.4、0.7、0.85、1.0、1.4）とした。

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

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

分離した液相に対しては、pH7、9、12.5の標準液で校正した複合ガラス電極を用いてpHを測定し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)によりMg、Si濃度を測定した。分離した固相に対しては、真空ポンプにより真空到達度 10^4Pa としたデシケータ内で1日以上乾燥した後、固相の分析を行った。熱重量-示差熱分析装置(TG-DTA)を用いて室温から1000℃までの熱重量曲線の測定を行うことで結合水量を評価し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ については450℃付近の重量減少からその含有量を算出した。JIS-M8850に準じて化学組成の測定(Mg、Si、ig. loss)を、粉末X線解析(XRD)により鉱物の同定を、赤外分光分析(FT-IR)により官能基の同定を行った。

b) 実験結果

懸濁液のpH測定結果を図2.1.3-6に示す。いずれのMg/Si比の懸濁液においても、3日後から7日後にかけてpH低下がみられた。以後のpH推移はMg/Si比により異なった。Mg/Si比0.4及び0.7のM-S-Hでは、浸漬56日後までにpHがさらに低下した。その後、浸漬56日後から134日後までのpHの変動は約0.1の範囲内であり、概ね平衡に到達したものと判断し、固液分離を実施した。Mg/Si比0.85のM-S-Hでは、浸漬7日後から56日後までにpHが低下した。その後180日まで浸漬した結果、約2か月にわたりほぼ一定の値となったため平衡に到達したものと判断して固液分離を実施した。以上の低Mg/Si比のM-S-Hと異

なり、Mg/Si 比 1.0 及び 1.4 の M-S-H では、浸漬 7 日後から 28 日後までの pH は上昇し、その後わずかに低下するものの 180 日程度で定常となった。よって、180 日の時点で平衡に到達したものと判断して固液分離を実施した。

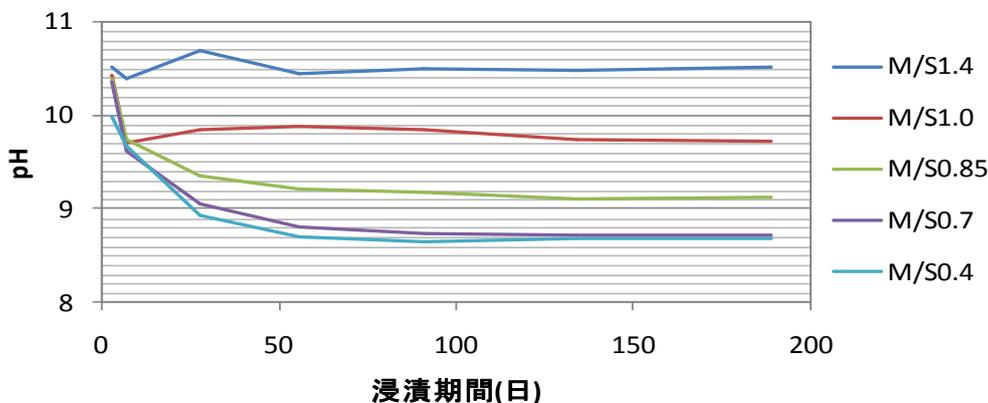


図 2.1.3-6 M-S-H 懸濁液の pH の推移

液相分析結果について、本項での合成実験と同様に 20℃ で酸化マグネシウムとアエロジルをイオン交換水に約 1 年浸漬した際の液相組成を評価した Lothenbach et al. (2014) の結果とあわせて、図 2.1.3-7 に示す。全体的に本実験結果と Lothenbach et al. (2014) の実験結果は同様の傾向を示し、浸漬開始時の Mg/Si 比が高くなるほど、pH が上昇し、Si 濃度が低下、Mg 濃度がわずかに低下した。

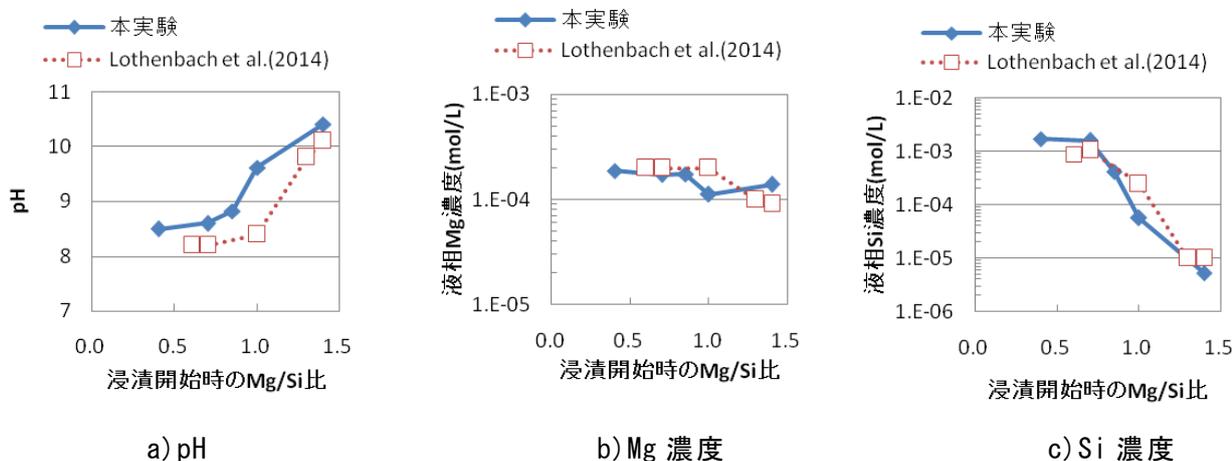


図2.1.3-7 M-S-H懸濁物の液相分析結果

M-S-H 懸濁物の固相の X 線回折図を図 2.1.3-8 に示す。また、M-S-H を 20℃ ~ 25℃ で合成した既往の報告例として、Lothenbach et al. (2014)、Brew et al. (2005)、亀井ほか(2011) による X 線回折図を図 2.1.3-9、図 2.1.3-10、図 2.1.3-11 にそれぞれ示す。なお、既往の報告例のうち、Brew et al. (2005)、亀井ほか (2011) での合成方法は本報告と異なり、硝酸マグネシウム溶液と珪酸ナトリウム溶液との混合によるものである。

Mg/Si=1.4 の固相のみ、brucite (図中では「Mg(OH)₂」) に起因するピークが確認された。

Lothenbach et al. は、 20° 付近、 26° 付近、 35° 付近のブロードなピークを M-S-H に起因するものと報告しており、このうち 20° 付近、 26° 付近のピークは Mg/Si 比が高くなるほど低角度側にシフトする傾向が認められる。Brew et al. は 26° 付近、 35° 付近、 60° 付近のブロードなピークを M-S-H に起因するものと報告している。これらのピークについては既往の知見と概ね一致した。 10° 以下のピークは、Brew らの報告ではみられないが、Lothenbach et al. (2014) の報告ではピークが存在するか否か判断することが不可能である。なお、 10° 以下のピークは、亀井ほか (2011) の報告と同様、Mg/Si 比が高くなるほど高角度側にシフトしていた。本調査及び亀井ほか (2011) の調査でみられた $5\sim 10^\circ$ 付近のブロードなピークは、層状鉱物に特徴的な、含水比や湿度条件の影響を受けるピークである可能性が考えられる。

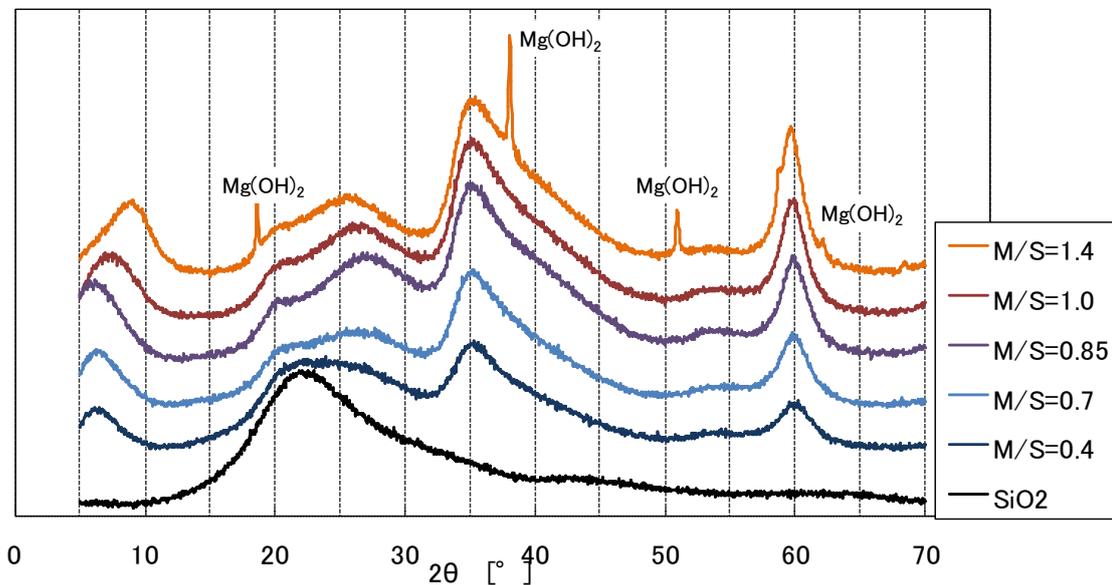


図 2.1.3-8 M-S-H 懸濁物の固相の X 線回折図 (本報告)

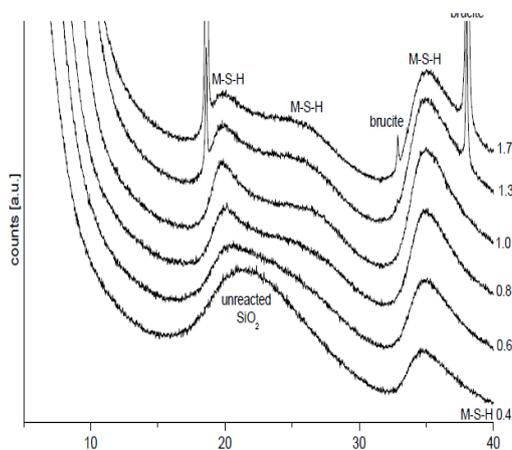


図 2.1.3-9 M-S-H 懸濁物の固相の X 線回折図 (Lothenbach et al., 2014)

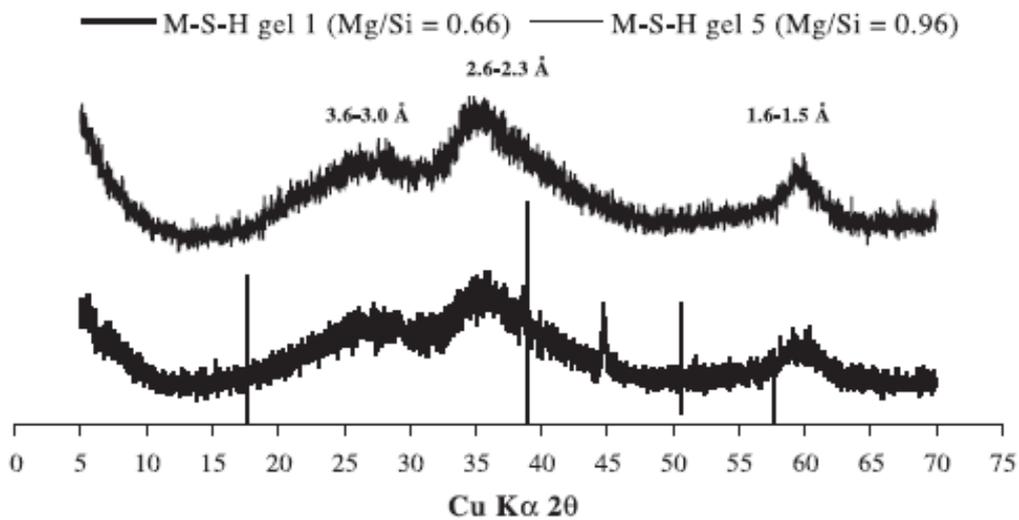


図 2.1.3-10 別法により合成した M-S-H の X 線回折図 (Brew et al., 2005)

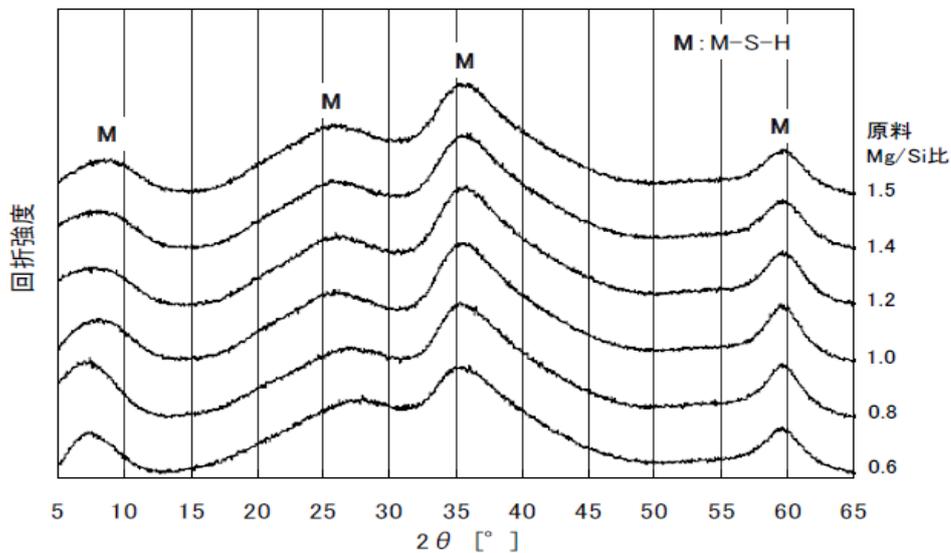


図 2.1.3-11 別法により合成した M-S-H の X 線回折図 (亀井ほか, 2011)

M-S-H 懸濁物の固相の赤外線吸収スペクトルを図 2.1.3-12 に示す。なお、図中には原料であるアエロジル (SiO_2) 及び原料の MgO の水和生成物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の測定結果もあわせて示す。 $\text{Mg}/\text{Si}=0.4$ の試料では、 SiO_2 に起因する 1114cm^{-1} 付近のショルダーピークがみられた。また、 $\text{Mg}/\text{Si}=0.7$ の試料については、 SiO_2 は検出されなかった。また、 $\text{Mg}/\text{Si}=1.4$ の試料では、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に起因する 3690cm^{-1} 付近や 1470cm^{-1} 付近にみられるピークが確認された。

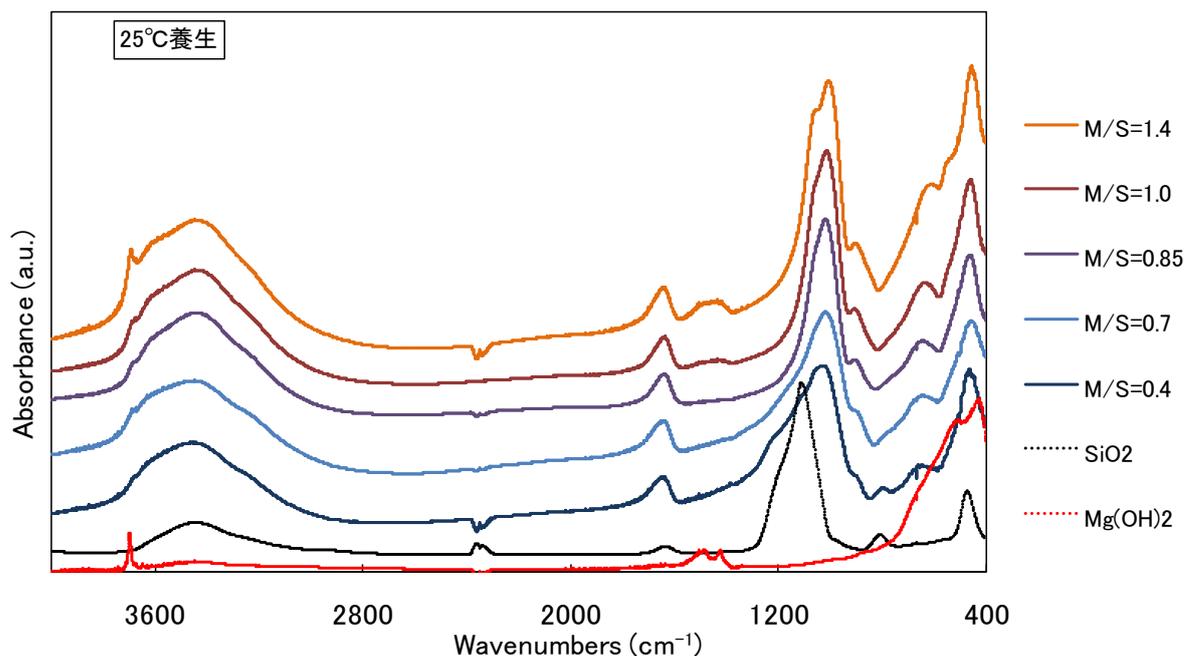


図 2.1.3-12 M-S-H 懸濁物の固相の赤外線吸収スペクトル

固相試料の熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) 測定結果を表 2.1.3-12 に示す。なお、結合水量は、100°C から 1000°C までの重量減少量を算出した。Mg/Si=1.4 の試料のみ、Mg(OH)₂ の吸熱に起因する DTA の吸熱ピークが確認され、重量減少から Mg(OH)₂ を算出した。また、すべての試料において、840°C 付近に M-S-H の結晶化に起因すると考えられる発熱ピークが確認された。

表 2.1.3-12 M-S-H 懸濁物の固相の TG-DTA 測定結果

| Mg/Si 比 | Mg(OH) ₂ (wt%) | 結合水量(wt%) |
|---------|---------------------------|-----------|
| 0.4 | <0.5 | 8.8 |
| 0.7 | <0.5 | 13.8 |
| 0.85 | <0.5 | 10.7 |
| 1.0 | <0.5 | 13.3 |
| 1.4 | 4.4 | 18.6 |

固相試料の化学組成測定結果を表 2.1.3-13 に示す。表 2.1.3-13 には、分析結果に基づき固相の Mg/Si 比を計算した結果をあわせて示す。

表 2.1.3-13 M-S-H 懸濁物の固相の化学組成の分析結果

| Mg/Si 比 | ig. loss (wt%) | MgO (wt%) | SiO ₂ (wt%) | Mg/Si 比 (計算) |
|---------|----------------|-----------|------------------------|--------------|
| 0.4 | 14.98 | 18.27 | 65.88 | 0.41 |
| 0.7 | 19.66 | 26.28 | 53.82 | 0.73 |
| 0.85 | 21.04 | 29.32 | 50.16 | 0.87 |
| 1.0 | 25.98 | 30.32 | 43.89 | 1.03 |
| 1.4 | 28.96 | 35.00 | 36.19 | 1.44 |

以上の実験結果から、本浸漬実験において、いずれの Mg/Si 比の試料においても M-S-H が生成し、Mg/Si 比 0.4 では SiO₂(am) が共存し、Mg/Si 比 1.4 の M-S-H では brucite が共存するものと考えられた。

(b) M-S-H の解離式及び平衡定数の検討

本項では、前項で示した実験結果のうち、SiO₂(am) または Brucite が検出されなかった 3 水準 (Mg/Si 比 0.7、0.85、1.0) の結果を用いて M-S-H の解離式およびその平衡定数を設定し、実験結果の再現計算を通じてその適用性を検討した。

a) M-S-H の解離式及び平衡定数の設定

セメント系材料の主要構成物である C-S-H ゲルの解離式及びその平衡定数の設定については多数報告されている。2.4 節に示すように、C-S-H ゲルに対しては固溶体理論を用いたモデルを Ca/Si 比の異なる多数の溶解データとフィッティングした報告例が多い。本報告でのデータでは、Mg/Si 比が 3 水準に限定されることから、C-S-H ゲルに対するモデルのうち固溶体理論を用いていないモデルとして、Blanc et al. (2010) の方法を参考とした。

C-S-H に対する解離式を参考として、M-S-H の解離式を式 (2.1.3-12) に示すように設定した。この解離式に対する平衡定数は式 (2.1.3-13) で表わされる。



$$\log K = x \log(a_{\text{Mg}^{2+}}) + \log(a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) - 2x \log(a_{\text{H}^+}) \quad (2.1.3-13)$$

本項では、SiO₂(am) または brucite が検出されなかった 3 水準 (Mg/Si 比 0.7、0.85、1.0) の実験結果を用いて溶存化学種の活量を算出した。算出された活量を式 (2.1.3-13) に代入して、Mg/Si 比 0.7、0.85、1.0 の M-S-H に対する平衡定数としてその値を得た。これらの溶存化学種の活量及び平衡定数を表 2.1.3-14 に示す。

表 2.1.3-14 溶存化学種の活量及び平衡定数

| Mg/Si比 | 溶存化学種の活量 | | | logK |
|--------|----------------|---------------------------------|------------------|-------|
| | H ⁺ | H ₄ SiO ₄ | Mg ²⁺ | |
| 0.7 | -8.60 | -3.80 | -2.82 | 6.55 |
| 0.85 | -8.82 | -3.80 | -3.42 | 8.35 |
| 1.0 | -9.62 | -3.99 | -4.46 | 10.78 |

M-S-H の溶解沈澱に関する以上の検討に基づき、以後、表 2.1.3-15 に示す M-S-H 系鉱物の解離式及びその平衡定数を設定し、化学平衡計算に用いた。

表 2.1.3-15 M-S-H 系鉱物の解離式及び平衡定数

| 鉱物 | 解離式 | logK |
|-----------|---|-------|
| MSH(0.7) | $(\text{MgO})_{0.7}-(\text{SiO}_2)-(\text{H}_2\text{O}) + 1.4 \text{H}^+ \Leftrightarrow 0.7 \text{Mg}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.3 \text{H}_2\text{O}$ | 6.55 |
| MSH(0.85) | $(\text{MgO})_{0.85}-(\text{SiO}_2)-(\text{H}_2\text{O}) + 1.7 \text{H}^+ \Leftrightarrow 0.85 \text{Mg}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.15 \text{H}_2\text{O}$ | 8.35 |
| MSH(1.0) | $(\text{MgO})-(\text{SiO}_2)-(\text{H}_2\text{O}) + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$ | 10.78 |

b) M-S-H 合成実験の再現計算

二次鉱物としての M-S-H を設定するため、まずは 2.3.1(1)4) (a) 項で示した M-S-H 合成実験を対象として、表 2.1.3-16 に示す条件にて再現計算を実施した。二次鉱物としての M-S-H 系鉱物の設定は、表 2.1.3-17 に示す 9 通りの組み合わせである。

表 2.1.3-16 M-S-H 合成実験の再現計算条件

| | |
|--------------------|--|
| 計算コード | PHREEQC |
| データベース | JAEA_TDB_PHREEQC15. dat |
| 液相 | イオン交換水 |
| 固相原料の添加 | 液固比 15 とし、所定の Mg/Si 比となるように periclase 及び SiO ₂ (am) を添加 Mg/Si 比 : 0.4 から 1.4 までの範囲で、0.05 刻みで計算 |
| EQUILIBRIUM PHASES | 原料としての Periclase、SiO ₂ (am)に加えて、Brucite、及び、表 2.1.3-17 に示す組み合わせの M-S-H 系鉱物 |

表 2.1.3-17 M-S-H 系鉱物の設定

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

表 2.1.3-17 に示した組み合わせの 9 ケースのうち、再現性が比較的高かった 3 ケース (case5、case6、case7) の結果を、従来の設定である case1 (sepiolite のみ設定) と併せて以下に示す。表 2.1.3-17 に示したように、case5 では MSH(0.7) 及び MSH(0.85) の 2 相を、case6 では MSH(0.85) 及び MSH(1.0) の 2 相を、case7 では MSH(0.7) 及び MSH(1.0) の 2 相を設定した。

図 2.1.3-13 には、液相 pH、Mg 濃度及び Si 濃度の計算結果を実験結果とともに示す。Mg/Si=0.7 の計算結果については、従来の設定である case1 に比較して、case5、case6、case7 の再現性が向上したことがわかる。Mg/Si=0.85 及び Mg/Si=1.0 についても、case1 に比較して、case5、case6、case7 の再現性が向上した。くわえて、pH 及び Si 濃度については、case5 及び case6 に比較して case7 での再現性が向上した。以上のように、液相の計算結果において、これらの 4 ケースの中で再現性が最も高かったのは case7 の場合と判断された。なお、Mg/Si=0.4 及び Mg/Si=1.4 の結果は再現性の判断材料に加えなかったが、これらの水準の実験結果を再現性の判断材料に加えた場合も、これらの 4 ケースの中で再現性が最も高いのは case7 の場合と判断される。

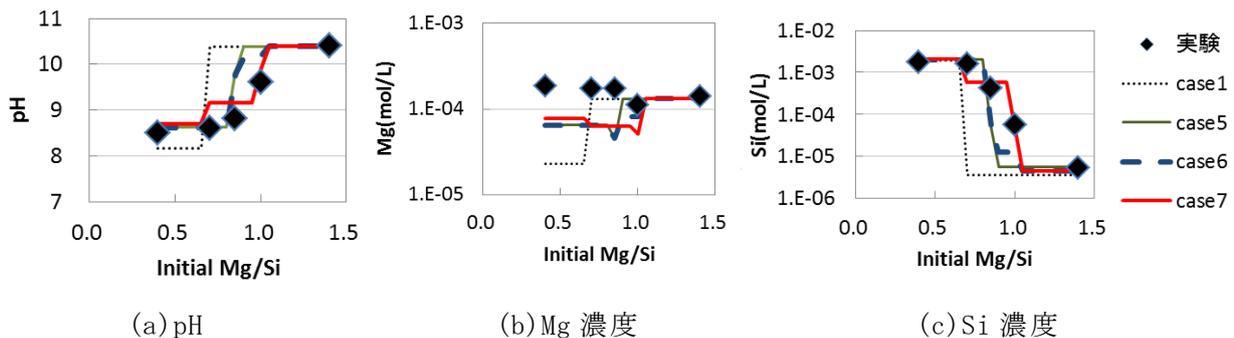


図 2.1.3-13 M-S-H 浸漬実験での液相の再現計算結果

図 2.1.3-13 に示した 4 ケースについて、固相の計算結果を図 2.1.3-14 に示す。実験において $\text{SiO}_2(\text{am})$ が明確に検出されたのは Mg/Si=0.4 の水準のみであった点について、Mg/Si=0.85 未満で $\text{SiO}_2(\text{am})$ が析出する計算結果となった case5 及び case6 に比較して、Mg/Si=0.7 未満で $\text{SiO}_2(\text{am})$ が析出する計算結果となった case1 及び case7 のほうが整合的であった。実験において brucite が明確に検出されたのは Mg/Si=1.4 の水準のみであった点について、Mg/Si=0.75 以上で Brucite が析出する計算結果となった case1、Mg/Si=0.9 以上で brucite が析出する計算結果となった case5 に比較して、Mg/Si=1.05 以上で brucite が析出する計算結果となった case6 及び case7 のほうが整合的であった。以上のように、固相の計算結果において、これらの 4 ケースの中で再現性が最も高かったのは case7 と判断された。

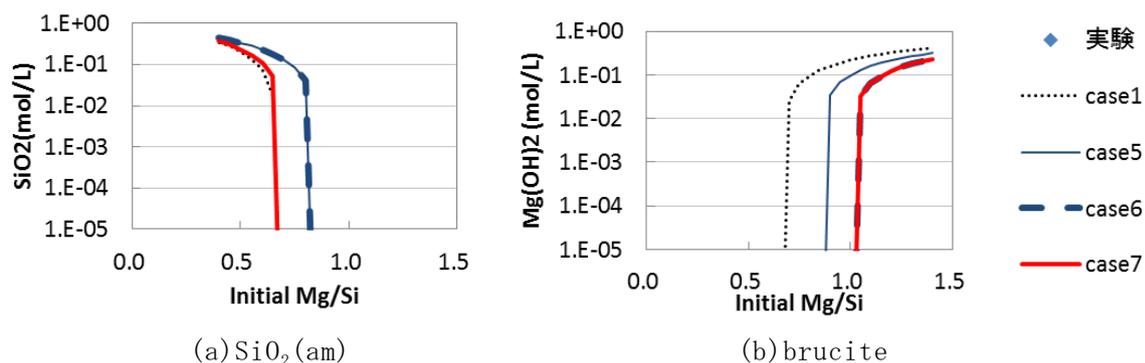


図 2.1.3-14 M-S-H 合成実験での固相の再現計算結果

以上のように、表 2.1.3-17 の設定において M-S-H 合成実験の再現計算を実施した結果、二次鉱物として M-S-H(0.7) 及び M-S-H(1.0) の 2 相を設定した場合(case7)に、実験結果に対する再現性が最も高いものと判断された。

c) HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験の再現計算

二次鉱物としての M-S-H を設定するため、前項に引き続き、2.1.3(1)1)項で示した HFSC 硬化体-人工海水系のバッチ式浸漬実験に対して、本モデルを用いた解析を実施した。解析では、2.1.3(1)2)(b)項で示した条件のうち M-S-H 設定を表 2.1.3-17 に示した 9 ケースに変更して計算を実施した。

ここでは、表 2.1.3-17 に示した組み合わせのうち、M-S-H 合成実験と同様、4 ケース(case1、case5、case6、case7)の結果を以下に示す。液相計算結果においてケース間の顕著な差がみられた pH、及び Si 濃度について図 2.1.3-15 に示す。液固比 200 までの計算結果については、ケース間には差が殆どみられなかったが、液固比約 300 以上では、従来の設定である case1 (sepiolite のみ設定) に比較して、M-S-H を設定した case5、case 6、case 7 での計算結果の再現性が向上した。case1 では、液固比約 300 から約 2000 までの pH が約 9.3 と計算されるのに対して、case5 では液固比約 1000 から低下し、液固比約 1100 以上の pH は液固比 1000 の実験結果と同程度であった。case6 では、液固比約 300 で pH 約 9.0 に低下した後、液固比約 1000 から低下し、液固比約 1100 以上の pH は液固比 1000 の実験結果と同程度であった。case7 では、液固比約 300 以上の pH が実験結果と同程度であった。このように、液固比約 300 までの pH は 4 ケースの間で殆ど差は認められなかったが、液固比約 300 以上の pH は、case1 < case5 < case6 < case7 の順に実験結果に対する再現性が向上した。Si 濃度についても、液固比約 300 までは 4 ケースの間で計算結果に殆ど差は認められなかったが、液固比約 300 以上では case1 < case5 < case6 < case7 の順に実験結果に対する再現性が向上した。

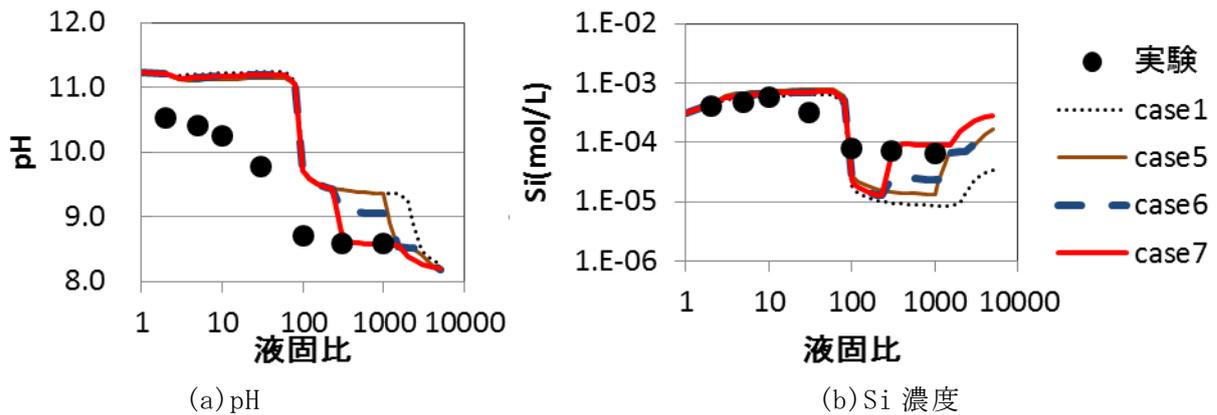


図 2. 1. 3-15 HFSC 硬化体-人工海水系バッチ式浸漬実験での液相の再現計算結果

固相の計算結果を図 2. 1. 3-16 に示す。いずれのケースにおいても、液固比約 80 以下の全領域で Ca/Si 比 0.95 の C-S-H が、液固比 2000 以下の全領域でハイドロタルサイトが生成し、また、液固比 3 以上の全領域で brucite または設定した sepiolite または M-S-H が生成するものと計算された。なお、brucite と gypsum の生成は液固比 3~1000 の間に限定されていた。brucite が消失する液固比に注目すれば、case1 では液固比約 2000 以上で、case5 では液固比約 1000 以上で、case6 及び case7 では液固比約 200 以上で brucite が消失した。図 2. 1. 3-15 に示す pH と比較すれば、いずれのケースにおいても、液固比 100 付近において液固比の増加に伴い pH が約 11.1 から約 9.8 付近まで低下した。固相において生成するものと計算される鉱物の中で、純水との平衡時の pH が最も高いと計算される鉱物である C-S-H は液固比約 80 で消失するものと計算された。液固比約 100 での pH の低下挙動とほぼ一致する挙動を示す gypsum は、純水との平衡時の pH は他の鉱物に比べて低い、海水及び共存する他の鉱物とのなんらかの相互作用により、少なくとも液固比 80~100 の範囲では pH に対して支配的な鉱物であると計算されたものと考えられる。液固比 100 以上の領域において pH が約 9.5 と計算された際に支配的な鉱物は、その範囲で生成する鉱物の中で純水との平衡時の pH が他の鉱物に比べて高い brucite であったものと考えられる。Brucite が共存していた際の M-S-H の Mg/Si 比は、case1 では 0.66 (sepiolite)、case5 では 0.85、case6 及び case7 では 1.0 であった。つまり、共存する M-S-H の Mg/Si 比が高いほど、brucite が消失する液固比が低いものと計算された。

以上の解析結果と実験結果とを比較すると、解析では液固比 3 以上の条件で生成すると計算された brucite は、固相の XRD による測定ではいずれの液固比条件においても検出されなかった。また、M-S-H またはセピオライトやハイドロタルサイトについても、液固比 100 以上においてハイドロタルサイトのピーク及び M-S-H と考えられるハローが同定されているものの、液固比 30 以下の低液固比で Mg を含有する鉱物は検出されなかった。加えて、gypsum はいずれの液固比条件においても検出されなかった。ただし、brucite 及び gypsum については、HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験での固相の XRD による測定では検出さ

れなかったが、OPC 硬化体-人工海水浸漬実験の一部の液固比条件での固相の XRD による測定では検出されていた。解析では生成するものと見積られるこれらの鉱物が検出されない原因として、実際に存在していない可能性の他には存在量が少ないまたは結晶性が低いために XRD では検出されなかった可能性も考えられる。Mg の他の存在状態としては、Na 及び K と同様に C-S-H 等の表面に吸着している可能性、固相の Ca とのイオン交換の可能性が考えられる。

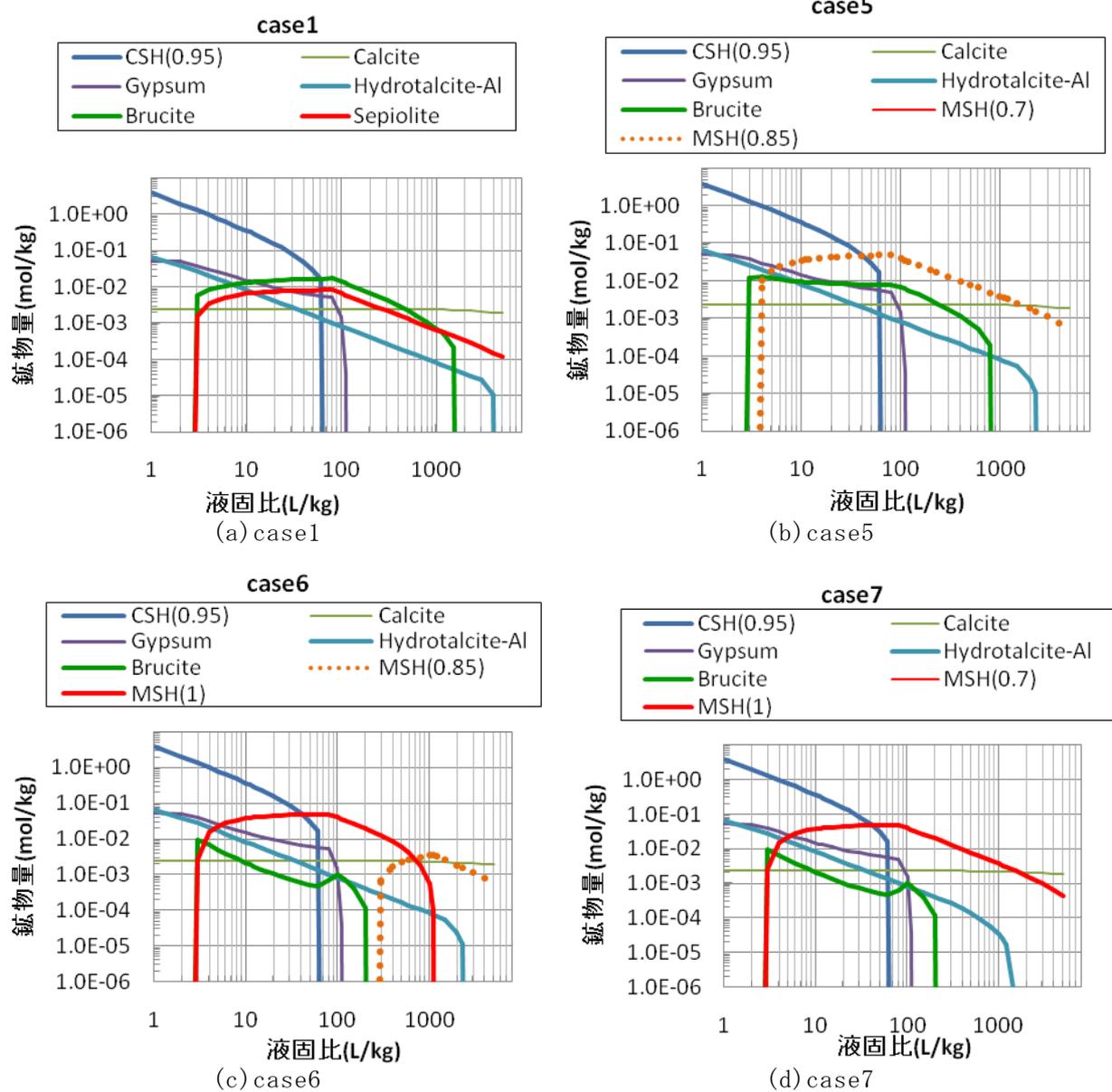


図 2.1.3-16 HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験での固相の再現計算結果

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

(2) 低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発

HFSC は、フライアッシュやシリカフェームなどのポゾラン材料を多量に混合することにより、間隙水や接触液の pH を低下させたセメントである。HFSC 硬化体では、少なくとも数年程度の時間スケールでは、未水和のフライアッシュが残存するが、放射性廃棄物処分の安全評価が対象とするような長期の時間スケールでは、これが次第に反応していく可能性も考えられる。したがって、化学反応－物質輸送連成解析における HFSC 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。

2.1.2(1) 2)項で示したように、平成 25 年度までの検討では、Shrinking Core モデルに基づくフライアッシュ及びシリカフェームの水和反応式を与え、これを反映させて HFSC 水和反応モデルを構築した。HFSC 水和反応モデルでは、OPC の水和物と、未水和フライアッシュ及び未水和シリカフェームを出発とし、これらのポゾラン物質が Shrinking Core モデルの反応式に伴い液相に対して溶出した成分と、その時点で固相に存在する成分とが瞬時に平衡に到達するものと仮定した。

今年度は、より再現性の高いモデルとするため、本事業で得られたフロースルー式のフライアッシュ溶解実験結果をもとに Shrinking Core モデルの反応パラメータを見直し、本年度の水和物溶解沈澱モデル構築で得られた知見を反映した水和反応モデルを構築した。構築したモデルによる計算結果と HFSC 硬化体の評価結果を比較した。

1) HFSC 水和反応モデルの構築に用いた実験データ

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

2) HFSC の水和反応モデルの改良

(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 2.1.3-17 に示す粒子の反応を想定した式(2.1.3-14)～(2.1.3-17)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。

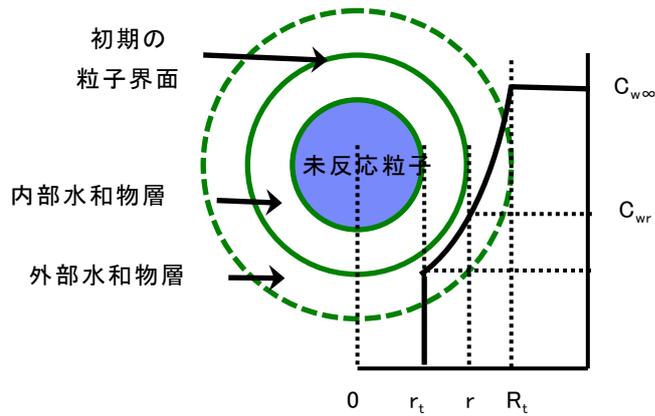


図 2.1.3-17 Shrinking Core モデルにおける粒子の反応の概念図 (友澤, 1974)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0^2} \left(\frac{1}{\frac{1}{k_d r_0} + \frac{(1-\alpha)^{-1/3} - (1+\alpha)^{-1/3}}{De} + \frac{1}{k_r r_0 (1-\alpha)^{2/3}}} \right) \quad (2.1.3-14)$$

α : 反応率 (-)

t : 時間 (hour)

$C_{w\infty}$: 水の存在濃度 (=1.0)

ν : 水とセメントの反応の化学量論比 (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)

r_0 : 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(2.1.3-14)中の k_d 、 De については反応率 α の関数として次のように与えている。

$$k_d = \frac{B_d}{\alpha} + C_d \alpha^2 \quad (2.1.3-15)$$

$$De = D_E \left(\ln \frac{1}{\alpha} \right)^2 \quad (2.1.3-16)$$

ここで、 k_d 、 De は温度 θ の影響を反映させたものとし、式(2.1.3-15)、式(2.1.3-16)の各係数については、式(2.1.3-17)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°Cにおけるそれぞれの値である。

$$\left. \begin{aligned} B_d &= B_{d20} \sqrt{\theta/293} \\ C_d &= C_{d20} \cdot \exp \left\{ -\beta_1 (1/\theta - 1/293) \right\} \\ k_r &= k_{r20} \cdot \exp \left\{ -\beta_2 (1/\theta - 1/293) \right\} \\ D_E &= D_{E20} \cdot \exp \left\{ -\beta_3 (1/\theta - 1/293) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (2.1.3-17)$$

また、友澤(1974)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(2.1.3-17)の各定数値に以下の値を与えている。

$$\begin{aligned} B_{d20} &= 0.7 \times 10^{-8} \text{ cm/hour} \\ C_{d20} &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm/hour} \\ k_{r20} &= 0.8 \times 10^{-5} \text{ cm/hour} \\ D_{E20} &= 0.18 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{hour} \\ \beta_1 &= 0.3 \times 10^4 \\ \beta_2 &= 0.42 \times 10^4 \\ \beta_3 &= 0.40 \times 10^4 \end{aligned}$$

(b) フライアッシュの水和反応モデル

式(2.1.3-14)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 k_r は一定値となる。一方、平成 26 年度報告書、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ェームの水和の進行による間隙水 pH の低下により、フライアッシュの反応速度は低下するものと考え、この現象をモデルへ反映させることとした。具体的には、間隙水 pH の変化によるフライアッシュ反応速度の変化を反映させるため、 k_r に対して間隙液中の水酸化物イオンの活量の影響を受ける項を追加し、フライアッシュの反応率を式(2.1.3-18)の通り与えることとした。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0^2} \left(\frac{1}{\frac{1}{k_d r_0} + \frac{(1-\alpha)^{-1/3} - (1+\alpha)^{-1/3}}{De} + \frac{1}{x(a_{OH^-})^y \cdot k_r r_0 (1-\alpha)^{2/3}}} \right) \quad (2.1.3-18)$$

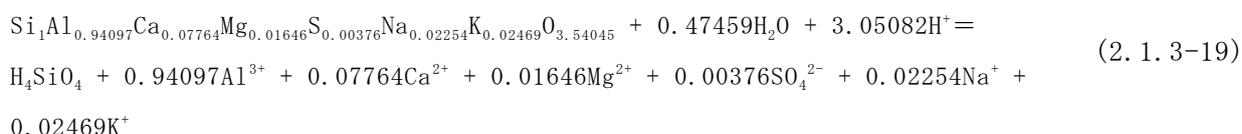
ここで、 a_{OH^-} : 水酸化物イオンの活量、

x, y : パラメータ

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

また、フライアッシュの化学組成に基づいて、Si のモル量を 1 とした組成式を $\text{Si}_1\text{Al}_{0.94097}\text{Ca}_{0.07764}\text{Mg}_{0.01646}\text{S}_{0.00376}\text{Na}_{0.02254}\text{K}_{0.02469}\text{O}_{3.54045}$ と設定し、対応する水和反応式を式 (2.1.3-19) のように設定した。実際のフライアッシュ中には Fe の含有も認められるが、現状の水和物溶解沈殿モデルでは、Fe の溶解析出反応は考慮しないものとしていることから、組成式には Fe は含まれないものとして与えた。フライアッシュについては、実際には単一の組成を持つ鉱物からではなく、ガラス相、クォーツ、ムライトなどの鉱物から成っている。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すこととした。

フライアッシュの反応式

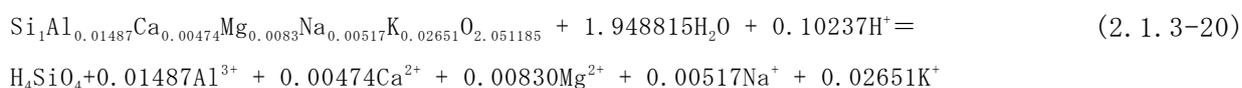


(c) シリカフェームの水和反応モデル

シリカフェームの反応率についても、フライアッシュと同様に前項の式 (2.1.3-17) に示される反応速度の関数を適用した。 ρ_c には本報で用いたシリカフェームの分析結果に基づき 2.22 を、 R_0 には 0.00001 (cm) を用いた。その他のパラメータについては、実験結果とのフィッティングから得られた値を与えた。本年度は、水とシリカフェームの化学量論比である ν には、後述の反応式 (2.1.3-20) から算出した値として 0.56 を与えた。

また、シリカフェームの化学組成に基づいて、Si のモル量を 1 とした組成式を $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01487}\text{Ca}_{0.00474}\text{Mg}_{0.0083}\text{Na}_{0.00517}\text{K}_{0.02651}\text{O}_{2.051185}$ と設定し、対応する水和反応式を式 (2.1.3-20) のように設定した。フライアッシュの場合と同様、組成式には Fe は含まれないものとして与えた。

シリカフェームの反応式



(d) HFSC の水和反応挙動評価

前項で示したフライアッシュ及びシリカフェームの水和反応モデルを、2.1.3(1)2) (b) 項に示した水和物溶解沈殿モデルに組み込むことにより HFSC の水和反応モデルを構築し、HFSC の経時的な水和反応挙動の解析に用いた。HFSC 水和反応モデルの概要を以下に示す。

はじめに、HFSC の初期鉱物の設定方法を以下に示す。HFSC 中の OPC については、水和反応の開始段階（材齢 0 日）で既に水和が完了した状態にあるものと仮定し、OPC の水和に起因する成分を水和物として与えた。この OPC 起源の水和物の組成は、表 2.1.3-1 に示した OPC の化学組成に、その含有率である 40%を乗じた化学分量をもとに、2.1.3(1)2) (b) 項に示した OPC 硬化体の初期水和物量の算定方法と同様に化学量論的に求めた。そのようにして得られた初期設定を表 2.1.3-18 に示す。

フライアッシュとシリカフェームの水和反応モデルにおけるパラメータの設定値を表 2.1.3-19 に示す。それぞれが反応して間隙に溶出した成分と水和物が新たな平衡に到達する際の固相及び液相の計算には、2.1.3(1)3) 項の検討結果に基づき、2.1.3(1)2) (b) 項に示す水和物溶解沈殿モデルを用いた。なお、平衡計算のプログラムの都合上、設定を要するフライアッシュ及びシリカフェームの化学反応式（式 2.1.3-19、式 2.1.3-20）の平衡定数には、便宜的に十分に大きな値（ $\log K=100$ ）を設定した。

2.1.3(1)4) 項の検討結果に基づき、M-S-H 系鉱物の設定として sepiolite の場合、及び、sepiolite に替えて MSH(0.7) 及び MSH(1.0) の 2 相を設定した場合の双方について計算を実施した結果は同一であり、これらの M-S-H は沈澱しないものと計算された。本報告では、sepiolite に替えて MSH(0.7) 及び MSH(1.0) の 2 相を設定した場合について示す。

以上の条件のもと、HFSC の水和反応評価を行った。

表 2.1.3-18 初期状態として与えた HFSC の鉱物組成

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

表 2.1.3-19 フライアッシュ及びシリカフェームの水和反応モデルにおけるパラメータの設定

| 定数 | シリカ フェーム | フライ アッシュ | 定数 | シリカ フェーム | フライ アッシュ |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $C_{w\infty} (-)$ | 1.0 | 1.0 | $B_{d20} (cm/hour)$ | 0.7×10^{-8} | 0.7×10^{-8} |
| $\nu (-)$ | 0.56 | 0.10 | $C_{d20} (cm/hour)$ | 1.0×10^{-2} | 1.0×10^{-2} |
| $\rho_c (-)$ | 2.22 | 2.19 | $D_{E20} (cm^2/hour)$ | 0.18×10^{-9} | 0.18×10^{-9} |
| $r_0 (cm)$ | 0.00001 | 0.0005 | $\beta_1 (-)$ | 1 | 1 |
| $k_{r20} (cm/hour)$ | 0.8×10^{-5} | 0.8×10^{-5} | $\beta_2 (-)$ | 1 | 1 |
| $x (-)$ | 1.2×10^{-3} | 1.0×10^{-3} | $\beta_3 (-)$ | 1 | 1 |
| $y (-)$ | 3.5 | 3.5 | | | |

2) 水和反応モデルによる HFSC の水和反応評価結果

水和反応モデルによる HFSC 硬化体中でのフライアッシュ及びシリカフェームの反応率の評価結果を図 2.1.3-18 に示す。材齢約 3 日から材齢約 7 日にかけて反応率が大きく増加した後、徐々に反応率が増加した。実験結果と比較した結果、材齢 2 か月程度までの水和初期において、フライアッシュの反応率は実験結果に比べてやや高く見積り、91 日～材齢 1 年前後では、フライアッシュ及びシリカフェームともに、実験結果に比べて計算結果がやや低かった。材齢 4 年・5 年での反応率は実験結果と同程度の計算結果となった。

水和反応モデルによる水和物相の計算結果を図 2.1.3-19 に示す。本計算では、シリカフェーム及びフライアッシュの反応に対応し、材齢 2 日前後でポルトランダイトが消失し、C-S-H ゲルは増加し続けた。この間、C-S-H ゲルの Ca/Si 比は初期の 1.65 から材齢 3 日までに約 1.4 に低下し、その後も徐々に低下して材齢 5 年では Ca/Si 比が約 0.95 に到達する結果となった。その他には、エトリンガイト、C-A-S-H、ハイドロタルサイトが生成する計算結果となった。これに対し、実験結果でも、ポルトランダイトが経時的に減少すること、C-S-H が増加すること、エトリンガイトが存在すること等が確認されており、本計算はこれらの特徴を再現することができていた。しかし、実験では、ポルトランダイトが材齢 28 日までは存在しているのに対して、計算では 3 日までに消失するという相違もみられた。このように、本水和反応モデルは材齢初期から約 5 年までの全体的な推移の傾向を再現する計算結果が得られたものの、材齢 1 年の範囲では実験結果を忠実に再現できていない。実際の現象は、セメント鉱物 (C_3S 、 C_2S 等) とフライアッシュとシリカフェームはそれぞれが経時的に反応するのに対して、本調査では、フライアッシュとシリカフェームにのみ、反応速度を設定し、セメント鉱物ははじめから全て水和していると仮定したことが原因の一つと考えられる。

水和反応モデルによる間隙水の pH 及び液相組成を図 2.1.3-20 に示す。水和物相の計算結果と同様に、シリカフェーム及びフライアッシュの水和反応に対応して pH は材齢約 4 日まで 13.0 程度を維持した後、材齢の進行とともに低下し、材齢 5 年で約 11.8 に到達した。材齢の進行とともに C-S-H の Ca/Si 比が低下することに対応し、Ca 濃度は材齢の進行とともに減少、Si 濃度は増加する傾向が確認された。Na 及び K 濃度については、材齢約 1

年まで徐々に低下した。水和反応モデルで用いた水和物溶解沈澱モデルにおける C-S-H ゲルへの Na 及び K の吸着挙動を反映したものと考えられる。すなわち、材齢の進行とともに C-S-H ゲルの生成量が増加し、かつ、その Ca/Si 比が低下するとともに、Na 及び K の C-S-H ゲル表面への吸着量が増加することで濃度が低下したものと考えられる。

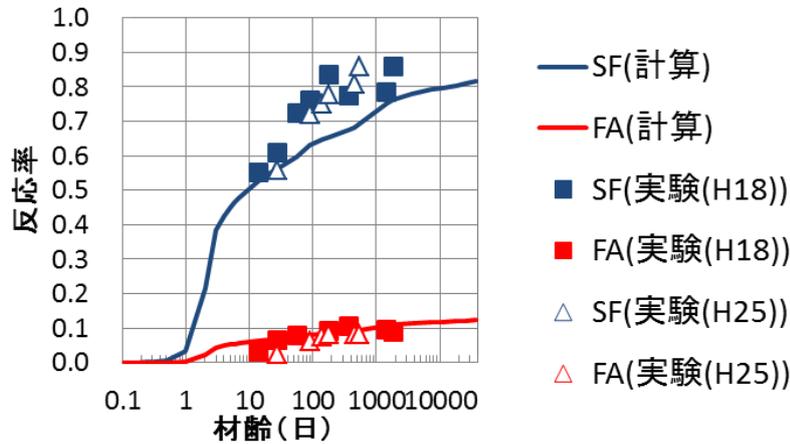


図 2.1.3-18 HFSC 水和反応モデルでのフライアッシュ及びシリカフュームの反応率

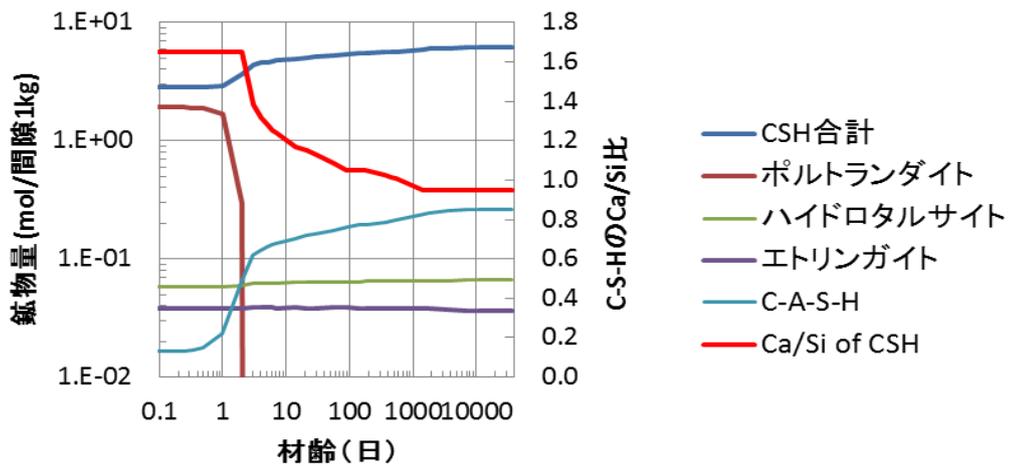


図 2.1.3-19 HFSC 水和反応モデルでの鉱物量の推移

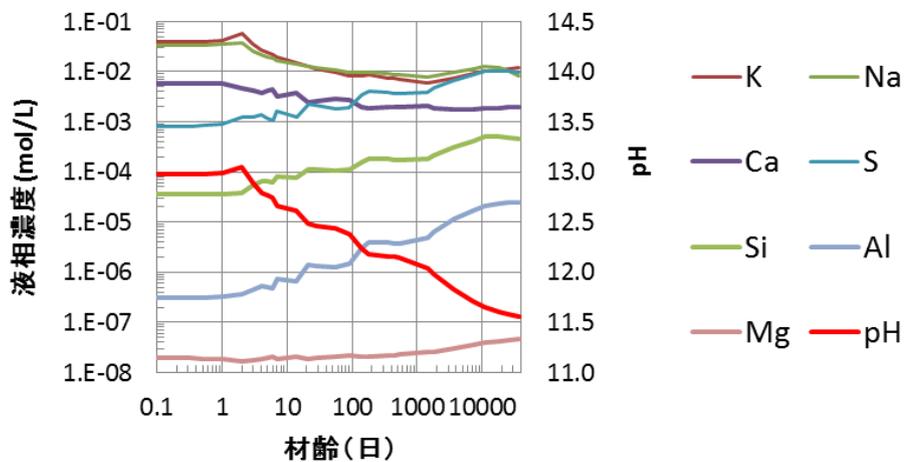


図 2.1.3-20 HFSC 水和反応モデルでの間隙液化学組成及び pH の推移

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

2.1.4 化学反応－物質輸送連成解析への個別モデルの反映

平成 25 年度の検討において、それまでに開発した各個別モデル（「水和物溶解沈殿モデル」や「透水係数評価式」）を化学反応－物質輸送連成解析モデルに組み込み、イオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験の解析を行った。ただし、この解析モデルは C-S-H に対するアルカリ吸着モデルを反映したものではなかった。その結果、pH および液相の主要成分 (Ca、Si) 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が、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。そこで、本年度は、昨年度までに構築した連成解析モデルに対して、C-S-H に対するアルカリ吸着モデルを反映したモデルを構築することとした。

(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を用いられている。通水実験の積算液固比は 500 dm³/kg であり、通水圧は、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 である。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通水後の実験溶液（以後、通水液とする）の液相元素濃度の連続的な変化と、所定の液固比における固相の分析結果（EPMA による元素濃度のマッピング結果など）などが得られている。

(2) 解析方法

解析には、平成 24 年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成コード（日本原子力研究開発機構, 2013）を用いた。解析の体系を図 2.1.4-1 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、解析体系はセメント硬化体の高さ 4cm を通水方向に均等に分割した解析セルで表現した。実験溶液には、イオン交換水として pH=7 の純水を設定した。通水圧は、実験では積算液固比 48 dm³/kg までは 0.03~0.02 MPa、その後 48 dm³/kg ~500 dm³/kg の期間では 0.01 MPa としているが、解析では、これら通水圧のうち多くの

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



図 2.1.4-1 化学反応－物質輸送連成解析の体系

解析に用いた初期水和物量の設定を表 2.1.4-1 に示す。HFSC 中のシリカフェーム、フライアッシュについては、平成 25 年度と同様、初期水和物量を求める段階で、その反応率に応じて水和物を生成するものとしているが、それ以外の硬化体中に残存したシリカフェームおよびフライアッシュについては、その後の通水解析では反応しない鉱物として扱った。

解析における熱力学データベースには、昨年度 2.4 節にて開発した「JAEA-TDB_2014-β」を、C-S-H の溶解沈澱モデルには Atkinson モデルを用いた（表 2.1.3-6 参照）。

表 2.1.4-1 化学反応－物質輸送連成解析における初期水和物量の設定

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

(※) 固相中の含有量に相当する量を液相成分として設定。

HFSC 中の物質の有効拡散係数については、三原ほか(2008)をもとに式(2.1.4-1)を用いた。また、透水係数についても間隙率の関数として与えることとし、その評価式には昨年度 2.1.4 項の検討にて得た式(2.1.4-2)に示す HFSC の透水係数評価式を適用した。

$$De = 2.272 \times 10^{-9} \cdot \theta^{5.84} \quad (2.1.4-1)$$

ここで、De：物質の有効拡散係数 (m²/s)

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

ここで、k：透水係数 (m/s)、 θ ：間隙率 (—)

本年度は、以上の設定に加えて、平成 25 年度までに構築した溶解沈澱モデルに対応するアルカリ吸着モデルを反映させた。シラノール基のサイト密度は式(2.1.3-8)に、C-S-H の比表面積は式(2.1.3-9)に従うものとした。アルカリ吸着式は式(2.1.3-2)、式(2.1.4-3)、式(2.1.4-4)に従うものとした。



(3) 解析結果

通水液元素濃度の推移について、解析結果を実験結果とともに図 2.1.4-2 に示す。なお、通水実験は同一の条件で 4 系統について行い、概ね同程度の結果となっていることから本図ではそのうち 1 系統について示す。

Na 及び K 濃度については、実験では積算液固比の増加につれて濃度が徐々に低下したのに対して、アルカリ吸着現象を考慮していない平成 25 年度モデルでは通水開始直後の段階で大きく低下した。一方、平成 26 年度モデルではアルカリ吸着現象を考慮したことで、Na 及び K 濃度が徐々に低下することとなり、液固比約 20 までの計算結果は実験結果を概ね再現するものであった。しかし、実験結果では液固比 100 以上の領域においても低濃度での Na 及び K 溶出が継続したのに対し、平成 26 年度モデルを用いた解析でもこれを再現することはできなかった。アルカリ吸着現象を考慮したことで通水初期のアルカリ溶出挙動の再現性が良くなったことから、実験でみられた通水初期のアルカリ溶出が、通水前の出発試料中に存在していた Na 及び K に起因するものであり、これらが C-S-H に吸着されつつ徐々に溶出したと考えられる。これに対して、通水後期にはフライアッシュに含まれるアルカリ成分が硬化体の劣化とともに徐々に溶出してくる可能性が考えられる。そのような現象は本モデルには考慮していないために通水後期の実験結果を再現することができなかったと考えられる。

pH については、実験では通水開始直後（積算液固比 0 付近）に 11.5 を示した後、いったん 11.8 まで上昇し、その後積算液固比 100L/kg 程度にかけて 11.2 まで低下し、その後も積算液固比 500 まで穏やかに低下した。アルカリ吸着現象を考慮していない平成 25 年度モデルでは、通水開始直後に 11.9 前後を示し、短期間で 11.5 まで低下した後、11.6 から 11.2 で推移していた。一方、アルカリ現象を考慮した平成 26 年度モデルでは、通水開始直後の pH は約 11.5 となり実験結果と概ね一致するものの、その後の積算液固比 30 以降の範囲では平成 25 年度モデルの結果と概ね同様の傾向となり、実験結果との差異を改善する

ことはできなかった。

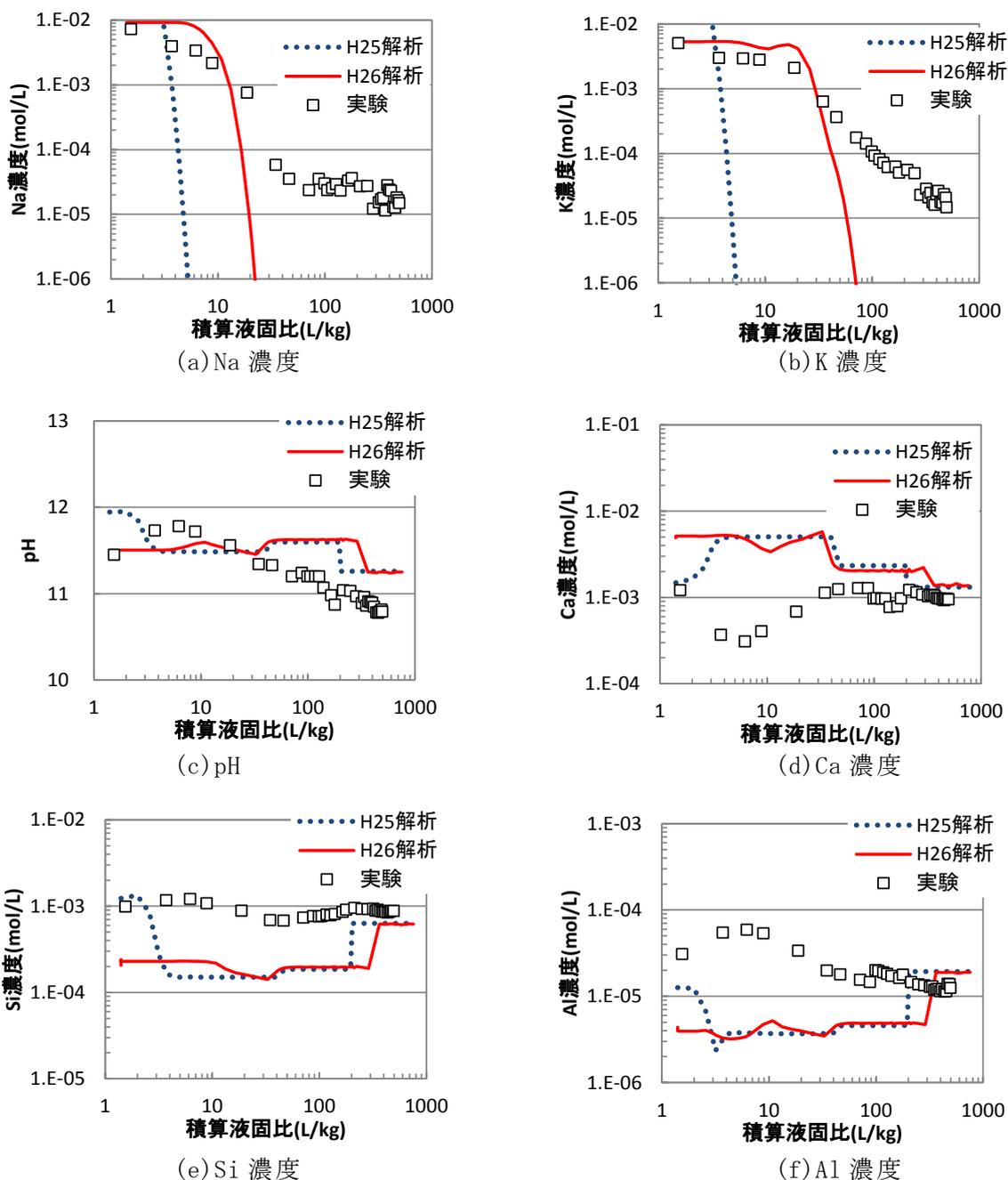


図 2.1.4-2 通水液元素濃度の推移

透水係数の推移について、実験結果と解析結果を図 2.1.4-3 に示す。本図では、参考として間隙率の解析結果についても併せて示す。実験では、通水開始直後に透水係数が僅かに上昇した後、その後大きな変化はなく透水係数は 1×10^{-8} m/s でほぼ一定であった。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概ね再現できていることがわかる。したがって、少なくとも今回の解析の範囲では、平成 25 年度に作成した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。

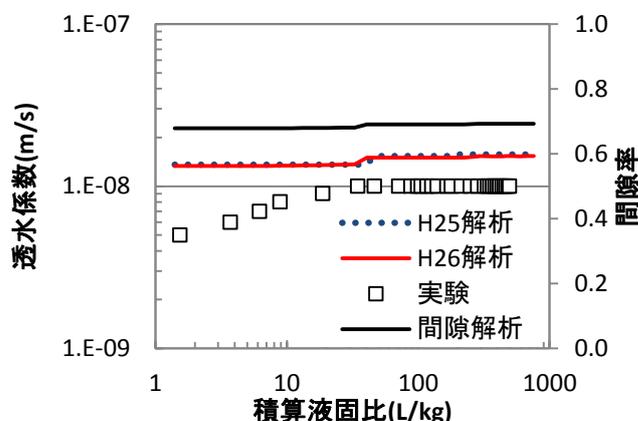


図 2.1.4-3 透水係数及び間隙率の推移

鉱物組成の解析結果について、積算液固比約 40 の計算結果を図 2.1.4-4(a)に、積算液固比約 465 の計算結果を図 2.1.4-4(b)にそれぞれ示す。出発試料の C-S-H の Ca/Si 比は全体で約 1.05 であったのに対して、Ca が優先して流出した結果、積算液固比約 40 において、最上流側の約 2mm の C-S-H の Ca/Si=0.9 の組成に変化し、上流からの距離が約 2mm～約 8mm の範囲の C-S-H の Ca/Si 比は 1.0 の組成に変化し、上流からの距離が約 8mm 以上の範囲の C-S-H の変化はほとんどみられない計算結果が得られた。変質が進んだ積算液固比約 465 では、最上流側の約 6mm の C-S-H が消失し、上流からの距離が約 6mm～約 12mm の範囲の C-S-H の Ca/Si 比は 0.9 へ変化し、上流からの距離が約 12mm 以上の範囲の C-S-H の Ca/Si 比は 1.0 へ変化する計算結果が得られた。このように、積算液固比の増加とともに、上流側から変質が進行し、C-S-H の Ca/Si 比が減少する傾向がみられた。

以上の解析結果について実験結果との比較を行った。通水実験での積算液固比 500 dm^3/kg における EPMA の分析結果を図 2.1.4-5 に示す。なお、実験データとしては積算液固比 500 dm^3/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 465 dm^3/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 1.2 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、2 倍程度速く見積もるものとなっていた。また、実験結果では、Ca や Si 濃度の低下は認められるものの、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2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。ただし、上流側のC-S-Hから順次低Ca/Si比側に変化する現象は再現されたものと判断される。

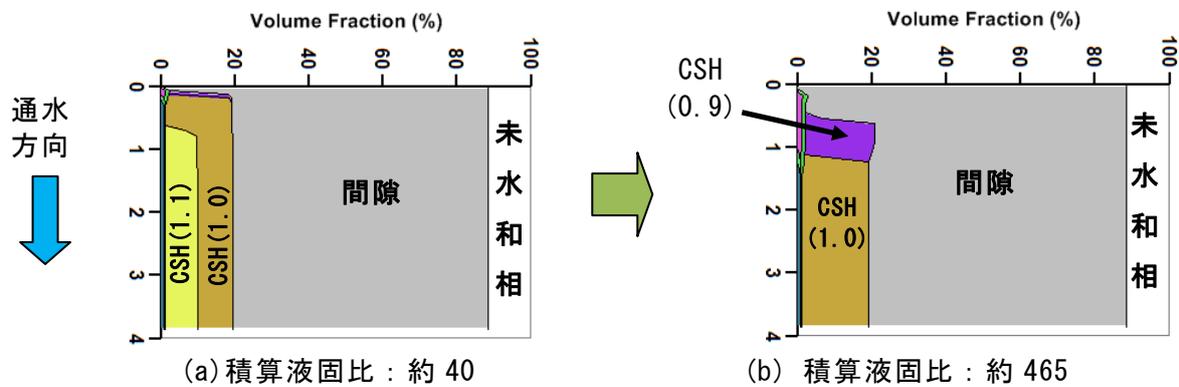


図 2.1.4-4 硬化体中の鉱物分布の解析結果

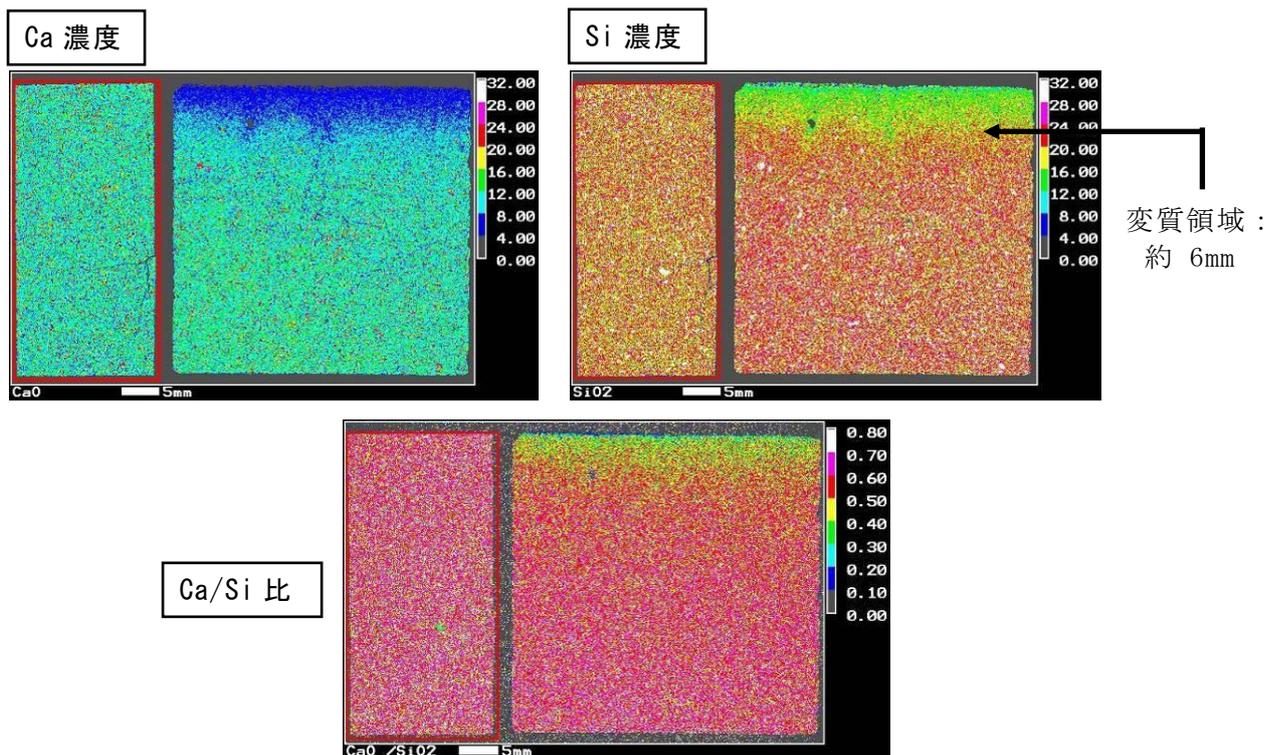


図 2.1.4-5 通水実験での EPMA による元素濃度分布の解析結果 (積算液固比 = 500 dm^3/kg)

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

2.2 緩衝材／岩石変質挙動評価モデル開発

2.2.1 目的

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

本事業では、上記で示したような緩衝材／周辺岩盤の化学的変質とバリアシステムの物質輸送抑制機能の変化を評価する技術（以下、緩衝材／岩石変質挙動評価技術という）を開発している。平成26年度は、高pH条件における緩衝材／岩石の化学的変質に伴う透水性変化に関する補完的実験を行い、緩衝材については補完的実験結果に基づき平成25年度までに提案した透水係数評価式の見直しを行った。また、岩石については、補完的実験を対象とした解析を通じて、化学的変質に関する地球化学モデルと既往の透水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とその適用性の確認を行った。さらに、本モデルを用いて、セメントによる岩石変質に関して核種移行解析上考慮すべき影響の抽出を行った。

2.2.2 平成25年度の成果

(1) 緩衝材変質挙動評価技術開発

高pH条件における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、普通ポルトランド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（以下、精製K型スメクタイトとする）を用いた場合、脱イオン水条件あるいは0.3 M-KCl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-KCl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。このように、予めK型化させた場合と、通水によって徐々にK型化させた場合とで透水性に相違が見られ、この要因の検討が必要とされた。

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つの因子との関係性を評価し、これを定式化して 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して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。

(2) 岩石変質挙動評価技術開発

高 pH 条件における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（ $0.2 \text{ mol/dm}^3\text{-NaOH}$ 、 $0.3 \text{ mol/dm}^3\text{-KOH}$ 、 $0.6 \text{ mmol/dm}^3\text{-Ca(OH)}_2$ に調整した水溶液）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、レーザー顕微鏡の適用が困難な半透明鉱物（石英等）を含んだ花崗岩の測定を実施するために、白色光の光干渉法を用い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採用した。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、平成 25 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られた。今後、模擬セメント反応水の通水による亀裂の表面形状変化等を詳しく調べる必要があるとされた。

2.2.3 緩衝材変質挙動評価技術の開発

緩衝材の有する低透水性は、比較的地下水流動の大きい条件においても緩衝材内側の地下水の流れを制限し、核種移行の場である人工バリア内部を拡散支配とする重要な安全機能である。このため、本事業では、緩衝材の透水性に着目し、セメント系材料由来の高 pH 条件における緩衝材の化学的状態変化と透水性変化との関係を定式化し、これを反映させた化学反応-物質輸送連成評価モデルを開発する。これまでに、セメント系材料由来の高 pH 条件では、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イオン型変化が生じ、こうした化学的状態変化によって緩衝材の低透水性が損なわれる可能性が示された（日本原子力研究開発機構，2014）。緩衝材が低透水性を有するのは膨潤性粘土鉱物である Na 型スメクタイトを高い濃度で含むためであり、スメクタイトや非膨潤性鉱物の含有量変化、及びスメクタイトのイオン型変化が生ずると、Na 型スメクタイトを高濃度で含有するという状態が維持できなくなるために低透水性が損なわれると考えられた。また、スメクタイトや非膨潤性鉱物の含有量変化や、スメクタイトの Na 型から Ca 型への変化については、これらが緩衝材の透水性に与える影響を既往の透水係数評価式（伊藤・三原，2005）を用いて評価することができるが、スメクタイトの K 型化による影響を評価するためには、透水係数評価式の改良が必要であることが示された。そこで、圧縮スメクタイト供試体を用いて、K 型化による透水性変化を実験的に調べたところ、2.2.2 で述べたように、精製 K 型スメクタイトを用いた場合の K 型スメクタイトの透水係数は、Na 型スメクタイトを出発試料として KCl 水溶液を通水することによって徐々に K 型化させた場合の透水係数よりも高く、両者に大きな離が見られた。

以上の背景の下、本年度は、こうした実験手順による透水性の相違の理由を把握することを目的として、①試料の前処理条件を変えた K 型スメクタイトの膨潤力測定、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長期データ取得を行った。また、これらの実験結果を踏まえて緩衝材変質評価に用いる透水係数評価式の見直しを行った。

(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) 試料の前処理条件を変えた K 型スメクタイトの膨潤力測定

2.2.2 で述べた、高い透水性を示した精製 K 型スメクタイト試料は、予めスメクタイトのイオン型を K に調整した後に、105℃の加熱乾燥を行い、その後粉碎した試料である。この試料の膨潤力は 10 mL/2g であり、Na 型や Ca 型に比べて低い（日本原子力研究開発機構，2013）。K 型スメクタイトは湿潤と 60℃での乾燥の繰り返しを得ることによって非膨潤性のイライト様鉱物に変化する（Miklos and Cicek, 1993）という報告があり、乾燥処理によって K 型スメクタイトの膨潤性が低下し、これによって高い透水性を示したのではないかと考えた。そこで、乾燥処理方法の異なるスメクタイトの膨潤力を測定し、乾燥処理条件の影響を調べることにした。

(a) 方法

試料は、精製スメクタイト(クニピア®-P, クニミネ工業株式会社)のイオン型を調整することで得たNa型、Ca型、及びK型スメクタイトとした。それぞれの試料について、次の3通りの方法で乾燥させた。

凍結乾燥：試料を冷凍庫で一日凍結し、凍結乾燥機を用いて試料を乾燥させた。

加熱乾燥：試料を60℃の恒温槽内で乾燥させた。

高温加熱乾燥：試料を105℃の恒温槽内で乾燥させた。

測定方法は、日本ベントナイト工業会の標準試験法である容積法に基づいて行った。メスシリンダーに脱イオン水10 mLを入れ、スメクタイト試料0.2 gを少量ずつ10回程度に分けて入れ、24時間静置させた。24時間の静置によって状態が安定しなかったものについてはさらに1週間静置させた。

(b) 結果と考察

膨潤力測定結果を表 2.2.3-1 に示す。凍結乾燥と加熱乾燥とでは、乾燥処理条件による各イオン型の膨潤力に顕著な違いは見られなかった。どちらの条件でも、Na 型の膨潤力が 90 mL/2g 以上と最も高く、K 型は約 40 mL/2g で Na 型の半分程度、Ca 型は約 15 mL/2g となり最も低かった。高温加熱乾燥条件ではどのイオン型の膨潤力も若干低下する傾向が見られた。高温加熱乾燥させた K 型の膨潤力は、他の乾燥処理条件に比べて 2 割程度低下した。以上より、K 型スメクタイトでは高温乾燥によって膨潤性が若干低下することが示された。このことが精製 K 型スメクタイトの透水性に影響した可能性はあるが、数桁に及ぶ透水係数のかい離の主な原因であったとは考えにくい。

表 2.2.3-1 膨潤力測定結果

単位 [mL/2g]

| 乾燥方法 | Na 型 | Ca 型 | K 型 | 備考 |
|--------|------|------|------|------|
| 凍結乾燥 | 95.8 | 14.5 | 41.0 | |
| 加熱乾燥 | 99.0 | 14.8 | 39.8 | 60℃ |
| 高温加熱乾燥 | 94.6 | 13.8 | 33.6 | 105℃ |

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長期データ取得

平成 25 年度に実施した圧縮 Na 型スメクタイト供試体へ 0.3 M-KCl 水溶液を通水させた実験では、通水開始後 160 日を経ても初期の透水係数から大きくは変わらなかった。本年度は、同実験を継続し、より長期の挙動を調べることにした。

(a) 方法

平成 25 年度の通水実験の条件を表 2.2.3-2 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。通水させた実験溶液は 0.3 M-KCl 水溶液である。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 0.02 MPa にまで低下させ、供給圧による通水量変化を確認した。

本年度は、供給圧 0.02 MPa のまま、最大 490 日まで本通水実験を継続させた。

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。単位時間当たりの通水量は、定期的に採取した透過液の重量測定結果より求めた。

表 2.2.3-2 通水実験条件

| 項目 | 条件 |
|--------|--|
| 固相試料 | Na 型スメクタイト (クニピア®-F, クニミネ工業株式会社) |
| 乾燥密度 | 0.9 Mg/m ³ |
| 通水液 | 0.3 M-KCl 水溶液 |
| 供試体寸法 | 50 mm φ × 5 mmH |
| 通水液供給圧 | 0.2 MPa、0.02 MPa |
| 実験温度 | 室温 |
| 通水期間 | 平成 25 年度終了時で 208 日、平成 26 年度最大 430 日程度 |
| 雰囲気 | 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 |

(b) 結果と考察

透水係数の経時変化を図 2.2.3-1 に示す。図 2.2.3-1 において赤と黒の○で表した 2 つの実験 (1) (2) は、平成 25 年度に実施したもので、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。本結果において、当量分率の増加率は通水圧に比例すると仮定すると、通水開始からおおよそ 120 日後に K の当量分率は 90 %に達すると推察された。なお、平成 24 年度に実施した乾燥密度 0.7 Mg/m³ での実験では、K の当量分率が 90 %になると急激な通水量の増加が見られている。水色と緑の○で表した実験 (3) (4) は平成 25 年度に開始し、本年度も継続して実施した実験である。初期の透水係数は $(1\sim 2) \times 10^{-12}$ m/s 程度であった。実験 (3) (4) では通水開始後 22 日、44 日、63 日経過時に、通水圧を 0.2 MPa からそれぞれ 0.1、0.05、0.02 MPa へ変化させていった。水色で示した実験 (4) では、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 160 日前後から再び上昇しているように見える。330 日程度で 7×10^{-12} m/s にまで上昇するが、その後再び低下して、430 日時点で 4×10^{-12} m/s 程度となった。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量が低下し、大きく振動したが、240 日辺りからは実験(4)と同様の傾向を示した。急激な透水量低下の原因は不明であるが、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がある。

以上のように、本実験では、実験(3)でみられた一時期の変動を除いて、通水開始後 430 日まで透水係数は 10^{-12} m/s のオーダーであった。

図 2.2.3-2 は、これまでに本事業で得られた透水係数測定値とスメクタイト間隙比との関係をプロットしたものであり、マーカーの○は精製 K 型スメクタイト試料を用いた場合の透水係数（実験溶液は 0.3M-KCl 水溶液）を示す。また、マーカーの+は Na 型スメクタイトを出発試料として 0.3M-KCl 水溶液を通水することによって徐々に K 型化させた場合の透水係数を示し、間隙比 2 のプロットは乾燥密度 0.9 Mg/m^3 での本実験値、間隙比 2.9 のプロットは平成 24 年度に実施した乾燥密度 0.7 Mg/m^3 での実験値である。乾燥密度 0.7 Mg/m^3 での実験値は急激な通水量の増加が見られた時点の値である。また、図 2.2.3-2 には、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を示した。伊藤・三原（2005）の評価式は、ベントナイトの飽和透水係数とスメクタイト間隙比、スメクタイトの交換性陽イオン中の Na の割合（以下 ESP とする）及び陽イオン当量濃度（1：1 電解質水溶液の場合は電解質濃度と同じ）との関係を、経験的評価式として定式化したものである。

Na 型スメクタイトを出発試料として 0.3 M-KCl 水溶液を通水させた実験結果では、通水初期の透水係数の測定値は、乾燥密度 0.9 、 0.7 Mg/m^3 に対して $(1\sim 2) \times 10^{-12}$ m/s 程度であり、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、乾燥密度 0.7 Mg/m^3 では K の当量分率が 90 %以上となった時点で 1×10^{-9} m/s 程度にまで上昇し、ESP = 0.1（Na の当量分率が 10 %であることを意味する）での評価値に近づいた。乾燥密度 0.9 Mg/m^3 では、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、 $(4\sim 7) \times 10^{-12}$ m/s となり、初期の約 4~7 倍にまで上昇した。しかし、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かった。また、精製 K 型スメクタイトの透水係数測定値は、乾燥密度 0.9 、 0.7 Mg/m^3 に対して、それぞれ 10^{-9} 、 10^{-7} m/s のオーダーにあり、通水によって徐々に K 型化させた場合の実験値に比べて 2~3 桁高く、ESP = 0 での評価値に比べても 2 桁高い値であった。

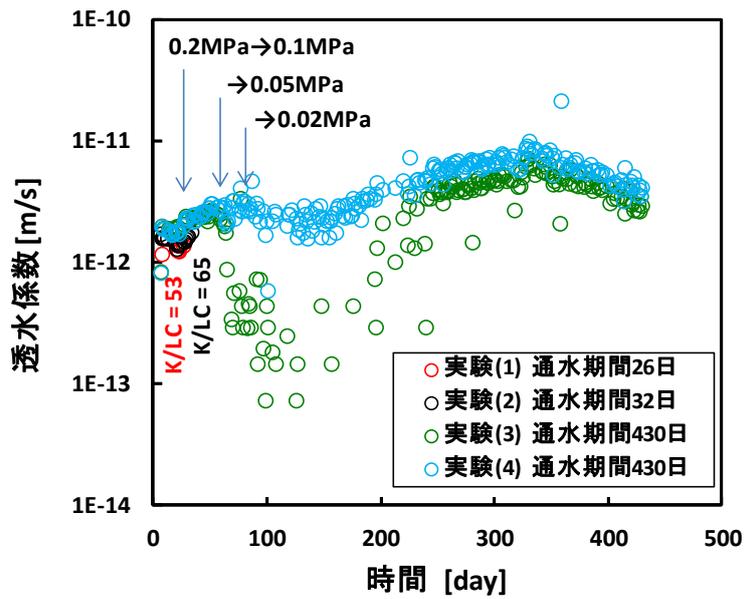


図 2.2.3-1 透水係数の経時変化 (乾燥密度 0.9 Mg/m³)

(図中のK/LCはKの当量分率[%]測定結果を表す。実験(1)及び実験(2)は平成25年度の結果、実験(3)及び実験(4)は平成26年度の結果である。)

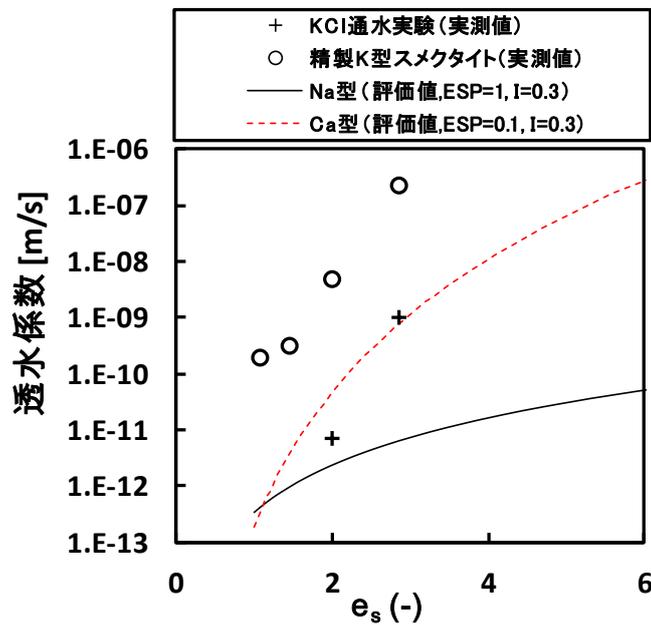


図 2.2.3-2 透水係数とスメクタイト間隙比 (e_s) との関係

(2) 緩衝材変質評価に適用する透水係数評価式の検討

既に述べたように、緩衝材変質評価では、スメクタイトや非膨潤性鉱物の含有量の変化、スメクタイトのイオン型変化が生ずるため、これらが緩衝材の透水性へ与える影響を評価

する必要がある。平成 25 年度の検討の結果、こうした影響の評価には、ベントナイトの飽和透水係数とスメクタイト間隙比、ESP 及び電解質濃度との関係を定式化した伊藤・三原 (2005) の透水係数評価式が適用できる見通しを得た。ただし、K 型化の影響を考慮するための改良が必要と考えられた。これは、模擬セメント反応水を用いて高温で変質させた Na 型ベントナイト試料¹の透水係数測定値 (日本原子力研究開発機構, 2012) や精製 K 型スメクタイトの透水係数が、それぞれの試料条件や測定条件に適用させた場合の伊藤・三原 (2005) の評価式による透水係数評価値を大きく上回っていたためである。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 とすることはスメクタイト中の Ca の当量分率が 100% の状態である場合の透水係数进行评估することに相当し、必ずしも K 型スメクタイトの透水係数を適切に評価してはいないことになる。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、結晶性膨潤特性が著しく低い (日本原子力研究開発機構, 2013) という特徴をもつことから、透水係数評価では K 型スメクタイト特有の影響を考慮する必要があると考えられた。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。このような改良によって上で述べた透水係数測定値を再現できることがわかった。

一方、Na 型スメクタイトを出発試料として室温条件で 0.3M-KCl 水溶液を通水することによって徐々に K 型化させた圧縮スメクタイトの透水係数測定値は、上で述べた高温で変質させたベントナイトや精製 K 型スメクタイトと異なり、改良前の伊藤・三原 (2005) の評価式による透水係数評価値と比べて大きな離れはなかった。乾燥密度 0.9 Mg/m³ の条件では ESP=1 と ESP=0.1 とした評価値の中間程度であり、乾燥密度 0.7 Mg/m³ の条件では ESP=0.1 とした評価値と同等であった。このことは、KCl 水溶液の通水によって徐々に K 型化させた圧縮スメクタイトの透水性は、Ca 型スメクタイトの特性と大きく変わらないということを示唆するものである。KCl 水溶液を通水させることにより K 型化させた圧縮スメクタイトの透水係数が高温で変質させたベントナイトや精製 K 型スメクタイトのそれより低いことについては現時点では明らかになっていない。しかし、常温で徐々に K 型化させた実験は、高温での実験や予め K 型化させ 105℃ で乾燥させた試料を用いた実験に比べて、同じ加速条件ではあるものの処分環境により近い条件であるといえる。前者の実験によって得られた透水係数を選択するならば、緩衝材変質評価に用いる透水係数評価式には、伊藤・三原 (2005) の評価式をそのまま適用することが可能である。

¹ 高温で変質させた試料は、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、残存したスメクタイト中の K の当量分率はおよそ 75 % と推定された。

2.2.4 岩石変質挙動評価技術の開発

岩石の化学的変質とこれによる物質輸送特性変化の検討においては、造岩鉱物の溶解及び二次鉱物の生成による亀裂の形状変化や、亀裂の形状変化に伴う透水性変化と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、花崗岩人工亀裂へ高pH条件の模擬セメント反応水を通水することによって、亀裂内にC-S-Hゲルが生成し、亀裂の透水性が低下することが示されている。平成26年度は、亀裂の透水性低下の原因について、亀裂形状（亀裂面の表面形状や亀裂の3次元的形状）変化の観点から調べることにし、花崗岩人工亀裂への模擬セメント反応水通水実験を行い、通水後の亀裂部を対象としたX線-コンピュータ断層測定（X線CT測定）と通水前後における亀裂面の表面形状測定を実施した。また、過去に実施された花崗岩の天然亀裂への模擬セメント反応水の通水実験後の試料を用いて、亀裂部のX線CT測定を行った。これらの結果に基づき、亀裂形状変化と透水性低下との関係を考察した。さらに、本事業でこれまで得られた知見に基づき、岩石の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を構築した。構築したモデルを用いて、本年度及び平成23年度に実施した花崗岩の人工亀裂への模擬セメント反応水通水実験を対象とした解析を実施し、モデルの適用性を確認した。

(1) 亀裂を含む岩石の透水性変化に関する実験的検討

1) 花崗岩人工亀裂への模擬セメント反応水通水実験

(a) 試料

花崗岩人工亀裂の通水実験に用いた試料は、スイスのグリムゼルテストサイトより採取された花崗岩である。グリムゼルテストサイトの花崗岩の鉱物組成は、多いものから順に石英、カリ長石、斜長石、雲母類である。グリムゼル花崗岩の大型試料から、亀裂の入っていない健岩部を三か所選定し、内径25 mmのダイヤモンドコアピッカーによってコアリングした。コアリングされた試料をG2と呼ぶこととし、そのG2試料を切断してφ25 mm×L40 mmの円柱体とした後、さらに円柱体の軸方向に沿って二分割した。分割面にはダイヤモンドペーストによる鏡面研磨を施した。分割された花崗岩試料を図2.2.4-1に示す。以下、分割断面の一方をL面、他方をR面と呼ぶこととする。

(b) 人工亀裂をもつ供試体の作製

分割された花崗岩試料を用いて、人工亀裂をもつ供試体を作製した。図2.2.4-2に、供試体作製手順を示す。分割された花崗岩試料は、供試体に組み込む前に垂直走査干渉計と自動ステージによってそれぞれの分割断面の全面測定に供した。得られた1対の分割断面の高さ像のデータはtopoStitch™ソフトウェア（Image Metrology社）によって大規模縫合処理を行い、流路である10 mm×40 mmの領域をカバーする範囲の表面形状データとした。供試体の作製では、流路に当たる10 mm×40 mmの穴を開けた厚さ25 μmのPFA（テフロン）

シートスペーサーを二分割した花崗岩試料の間に挟み込むことにより、一定の開口幅をもつ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W10 mm×L40 mm×H0.025 mmである。作製した供試体は、セロファンテープで仮止めした状態でX線CT測定に供した。

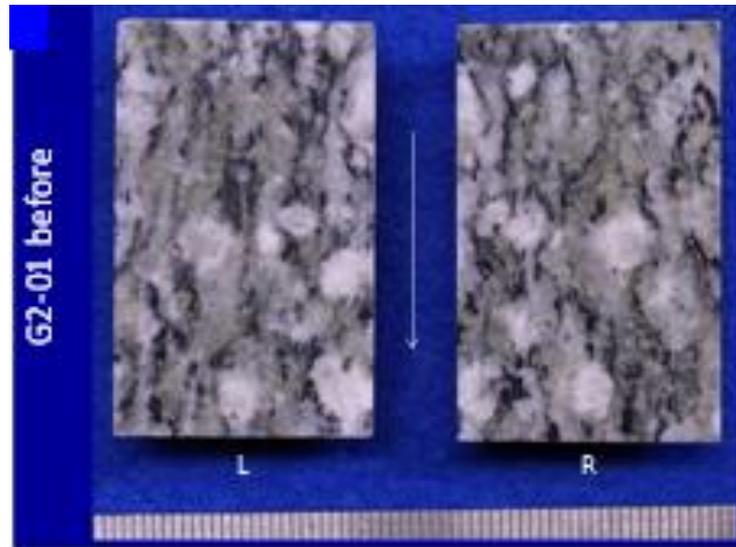


図 2.2.4-1 分割された花崗岩試料

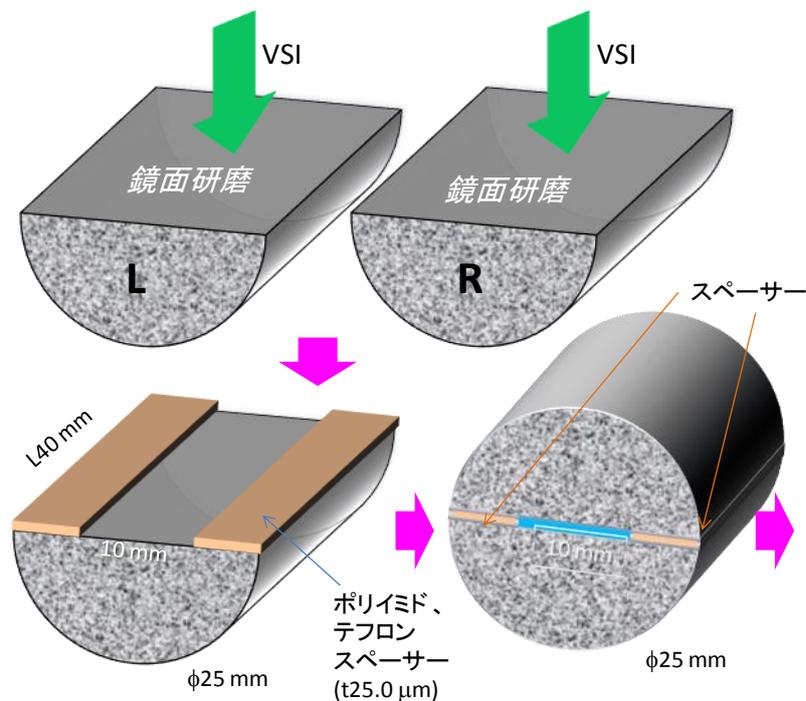


図 2.2.4-2 人工亀裂表面の測定と供試体の作製

(c) 透水量係数測定用加温式通水セルの組み上げ

通水セルは、供試体を固定したコアカートリッジ、ヒーター、熱電対、及びサイドリークを防ぐために圧力容器で構成される。供試体は、側圧が作用するように熱収縮テフロンチューブでシールされる。コアカートリッジは、このチューブにシールされた供試体と上下のチタン製のコアホルダーと接続部分から構成されている。コアカートリッジの上部接続部分は、通水セルの高圧継手で接続されたフランジに固定され、下部接続部分は、通水セルの排水ポート（パーフロ製 O リング経由）を内挿することで接続される。組みあがった通水セルを図 2.2.4-3 に示す。

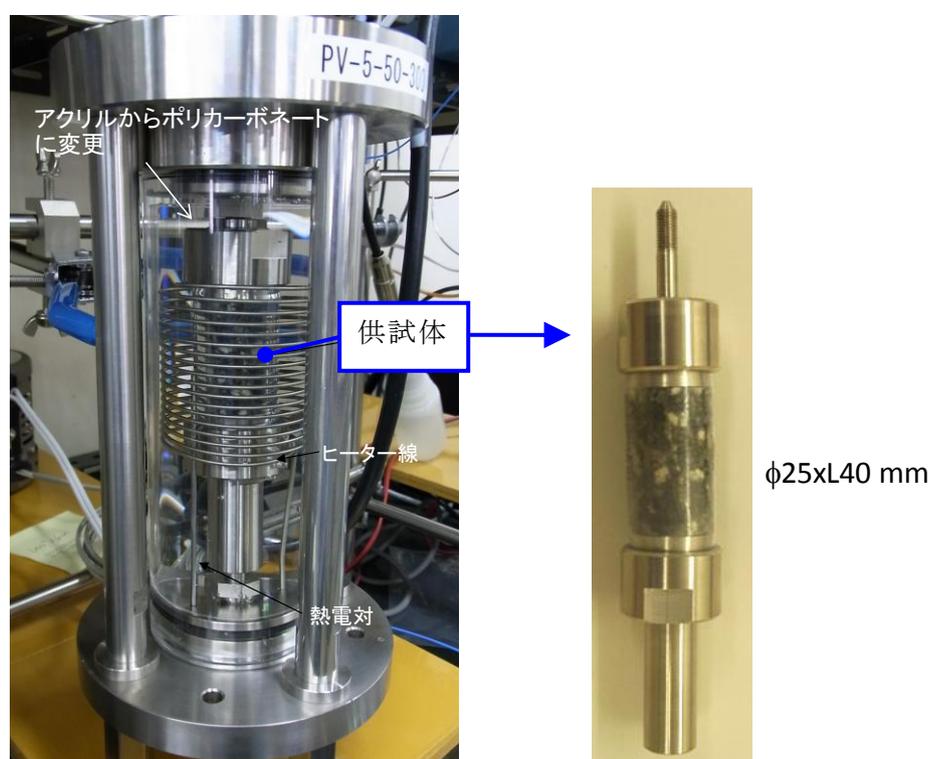


図 2.2.4-3 通水セル

(d) 実験方法と実験装置

人工亀裂の実験方法は、定圧式透水試験法とした。通水実験装置には、He ガス圧による差圧制御型通水装置を用いた。通水実験装置の概要を図 2.2.4-4 に、通水実験装置に組み込んだ通水セルを図 2.2.4-3 に示す。この装置では、通水セル内に設けた内熱式ヒーターによって加熱が可能である。またコアカートリッジに 2 MPa の側圧をかけることにより側部からの漏えいを防ぐようになっている。通水圧は 2 kPa とした。

実験は、花崗岩試料 G2 を用いて 1 回行った。通水させる実験溶液は模擬セメント反応

水とし、この模擬セメント反応水の組成は $0.2 \text{ mol/dm}^3\text{-NaOH}$ 、 $0.3 \text{ mol/dm}^3\text{-KOH}$ 、 $0.03 \text{ mmol/dm}^3\text{-Ca(OH)}_2$ とした。実験では、予備通水として 25°C 条件で脱イオン水を 1 日間、続いて模擬セメント反応水を 1 日間通水させ、その後 80°C に昇温させて模擬セメント反応水を 33 日間通水させた。

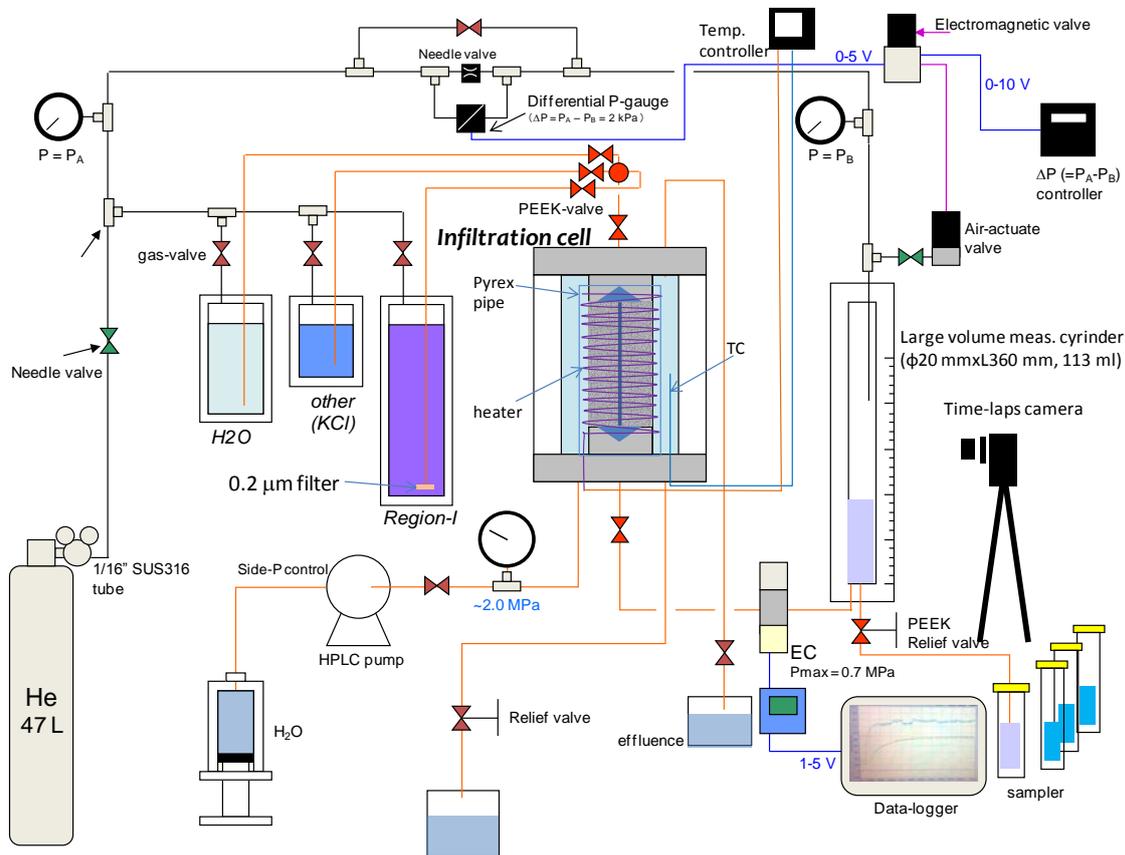


図 2. 2. 4-4 差圧制御通水装置の概念図

(e) 透水量係数の算出方法

人工亀裂の透水量係数の算出方法を以下に示す。

ダルシーの法則により、透水係数 $k[\text{m/s}]$ は (2. 2. 4-1) 式及び (2. 2. 4-2) 式のように表される。

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

$$i = \frac{\Delta h}{L} \quad (2. 2. 4-2)$$

ここで、 F は流量 $[\text{m}^3/\text{s}]$ 、 i は動水勾配 $[-]$ 、 A は亀裂の断面積 $[\text{m}^2]$ 、 Δh は水頭差 $[\text{m}]$ 、 L は亀裂の長さ $[\text{m}]$ である。

透水量係数 $T[\text{m}^2/\text{s}]$ は、 k に亀裂開口幅 $d[\text{m}]$ をかけたものであり、(2. 2. 4-3) 式のように

表される。

$$T = \frac{F}{i \cdot W} \quad (2.2.4-3)$$

ここで、W は亀裂の幅[m]である。

実験で用いた人工亀裂は、亀裂の長さ $L = 0.04$ 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) X線 CT の測定方法

人工亀裂の 3 次元形状変化を把握するために、通水の前後に供試体の X 線 CT 測定を行った。X 線 CT 装置には、東京都立産業技術開発研究センターが所有している(株)ユニハイトシステム製、XVA-160 α を使用した。測定には 360° 回転の通常 CT 測定モードを用いており、0.5° 回転ごとに 1 ショットの測定を行った。X 線照射条件は、加速電圧 90kV、70 μ A により、倍率 2.4 倍での撮影を行った。画像の視野サイズは 30.07x22.91 mm² であり、これを 1344x1024 pixel で表示した。したがって、この撮影条件でのピクセル分解能は 22.38 μ m/pixel である。この分解能は、XY ピクセルも XYZ ボクセルも等価であり、XY 断層でのスライス分解も水平分解能と同じく、22.38 μ m 間隔となる。

取得された X 線透過像は、付属の再構築ソフトによって、供試体の長手方向に垂直な断層画像及び長手方向の縦断層画像に変換された。

(g) 表面形状測定方法

人工亀裂の亀裂面の表面形状変化を把握するために、通水前後に亀裂面の表面形状測定を行った。測定方法は以下である。

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、topoStich ソフトウェアにより取得データをオフライン処理で全面の表面形状データとする手法を取り入れた。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、 $\Delta X = 1.7$ mm、 $\Delta Y = 1.3$ 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、表面の粗さを表す粗度係数を求めた。粗度係数としては、粗面の主要な粗度深度である S_k (Core roughness depth)、粗面の代表深さである S_{vk} (Reduced valley depth)、粗面の代表高さである S_{pk} (Reduced summit height) 及び粗面の傾斜の二乗平均平方根である S_{dq} (Root mean square gradient) の 4 種について評価した。粗面の高さ存在曲線に対する S_{pk} 、 S_k 、 S_{vk} の概念を図 2.2.4-5 に示す。

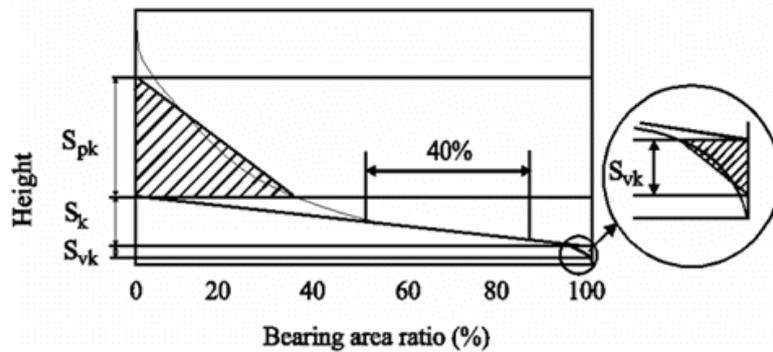


図 2.2.4-5 粗面の高さ存在曲線に対する S_{pk} , S_k , S_{vk} の概念 (3次元画像処理ソフト SPIP(Image Metrology 社)マニュアルより)

これらの粗度係数を用いると、人工亀裂の形状を図 2.2.4-6 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、鉍物の溶解、沈殿によって代表高さ S_{pk} が変化し、スペーサーの厚み (以下、 d_{sp} 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、 $d_{sp}/2 + S_k + S_{vk} - S_{pk}$ を上面と下面でそれぞれ計算し、両者を足したものを初期の開口幅の目安として考えることとした。

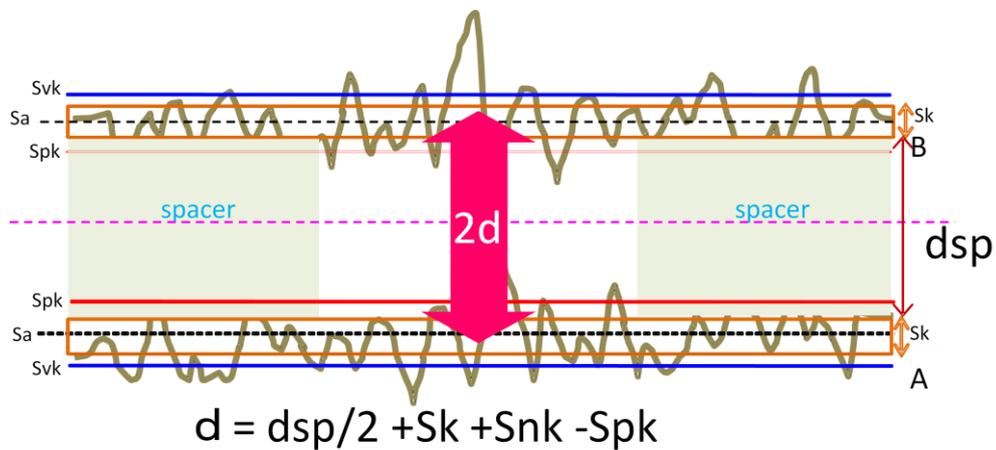


図 2.2.4-6 粗い2面で挟まれた人工亀裂空間の概念

(h) 実験結果

a) 透水量係数の経時変化

花崗岩試料 G2 を用いた通水実験で得られた透水量係数測定結果を図 2.2.4-7 に示す。25°C で実施した予備通水では、初期に透水量係数の変動が観察されたが、約 1 日後には後述する修正三乗則 (Witherspoon et al., 1980) を適用した場合の透水量係数計算値 $1.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ に近い値となった。80°C まで昇温させると、透水量係数は、一旦、80°C での

透水量係数計算値 $4.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ に近い値まで上昇し、その後は変動しながら徐々に低下し、通水実験終了時（35 日後）には透水量係数計算値よりも約 1 桁低い値となった。この間をよく見ると、通水開始後 8 日くらいから 10 日にかけて透水量係数が急峻に低下し、10 日経過時点では $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ となっていることがわかった。

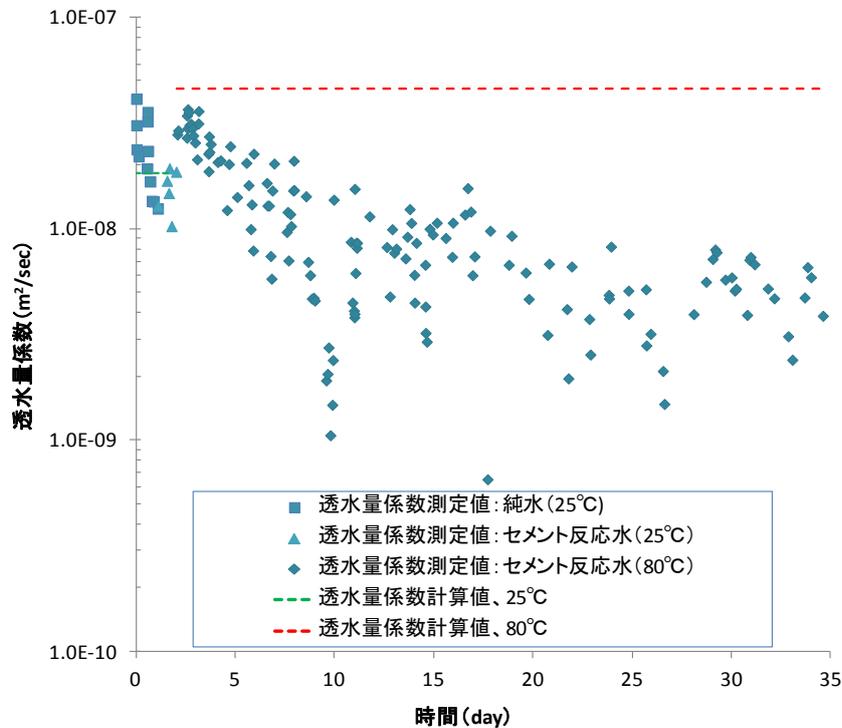


図 2.2.4-7 花崗岩人工亀裂の透水量係数の経時変化

b) X 線 CT の測定結果

通水後の供試体の X 線 CT 測定結果として、長手方向に垂直な断層画像を図 2.2.4-8 に示す。図 2.2.4-8 において、 z は供試体の長手方向の位置を表し、 $z=0$ が通水実験の入水側である。通水前には、人工亀裂部分は黒い暗線として確認することができていたが、通水後には $z=0$ 及び末端部の $Z = 40.95 \text{ mm}$ において人工亀裂を示す暗線が明瞭に見られるものの、その他の全ての領域においてその暗線は不明瞭となった。図 2.2.4-9 に、通水前と通水後の $z=3.49 \text{ mm}$ での断層画像を拡大して示す。本図では CT 値の変化がわかり易いように画像の処理を行っており、岩石マトリクス部に広く分布する青色（群青色）の領域は長石や石英に対応し、所々に見られるピンク色に表示されている部分は花崗岩に微量に含まれる密度の高いくさび石に対応すると推定される。また、やや方向性を持って点在しているコバルトブルーの領域は、長石や石英に比べてやや密度の高い黒雲母と考えられる。図 2.2.4-9 から、人工亀裂を示す部分において、通水後には岩石マトリクス部の大半を占める領域と同じような青色に変化していることがわかる。以上のことから、通水後の人工亀裂内には、流路全体にわたって何らかの沈殿物が存在しているものと考えられる。

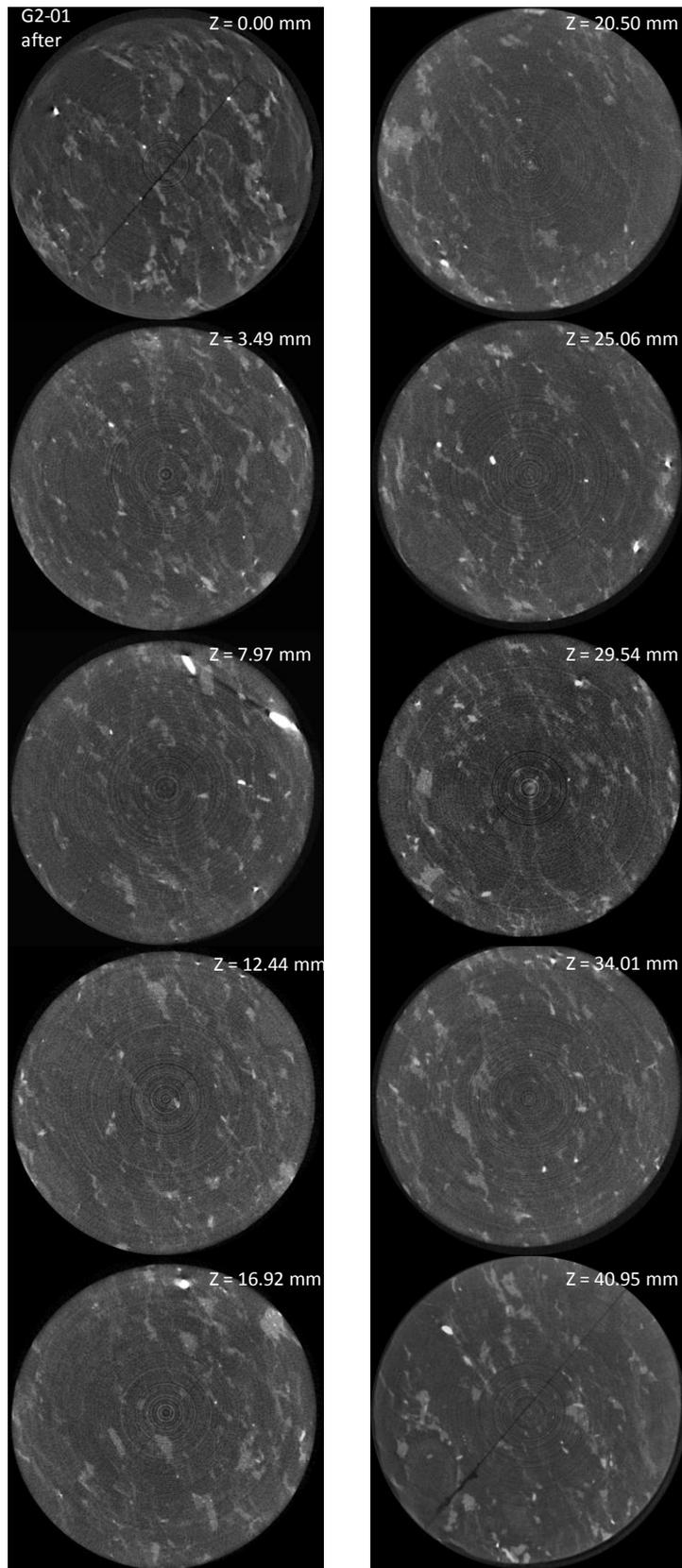


図 2. 2. 4-8 供試体の X 線 CT 測定結果（通水後）

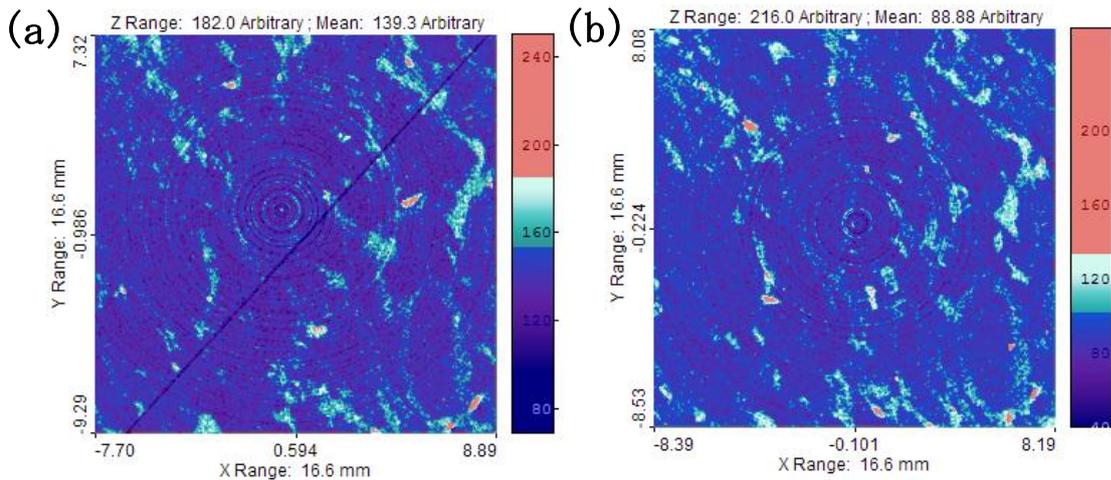


図 2.2.4-9 供試体の通水前後の変化

(a) 通水前, (b) 通水後

c) セメント模擬液通水後の表面形状測定結果

通水前後の花崗岩試料 G2 について、人工亀裂面とした分割断面の表面形状測定を行い、得られた高さ分布のデータから粗度係数を求めた。通水前と通水後の粗度係数測定結果を表 2.2.4-1 及び表 2.2.4-2 に示す。本表には、図 2.2.4-6 に示した式によって求めた亀裂開口幅をあわせて記した。

通水後の試料表面の写真（図 2.2.4-10）によると、通水後の試料表面には、流路上に沈殿物が生成し、全体的に流路面が高くなっていったことがわかる。そこで、通水後の亀裂開口幅を求める際には以下の補正を行うこととした。すなわち、スペーサーの下にある未反応の花崗岩表面を基準として、流路面の平均高さを求め、これを通水前後における流路面の平均的な高さ変化 dz とし、この dz を用いて、図 2.2.4-6 に示した式によって求まる亀裂開口幅を補正した。

表 2.2.4-1 及び表 2.2.4-2 から、通水前では平均的な凸凹を表す Sk の値は L 面で約 $1\mu\text{m}$ 、R 面で $0.7\mu\text{m}$ であり、比較的良好な平滑面が得られているのに対して、通水後の Sk の値は L 面で約 $1.8\mu\text{m}$ 、R 面で $1.5\mu\text{m}$ と通水前よりも 2 倍程度大きくなったことがわかる。また、粗面の代表高さである Spk や代表深さである Svk の値も通水前より大きくなっていった。これより、通水後の亀裂表面のは、通水前に比べて粗くなったといえる。さらに、亀裂開口幅を比べると、通水後には通水前の $1/4$ 程度となっており、通水によって平均的な開口幅が狭くなったと考えられる。

次に、スペーサーの下にある未反応の花崗岩表面を基準として、スペーサー高さを考慮し、それぞれの分割断面における高さ分布データを繋ぎ合わせることで、通水前後における開口幅分布を求めた。得られた開口幅分布を図化したものを図 2.2.4-11 に示す。図 2.2.4-11 から、通水前は流路全体が $25\mu\text{m}$ 前後の開口幅であるのに対し、通水後には大半の領域で開口幅が 0 に近い状態となった。また、通水後では開口幅が 0 より高いことを

示す明るい色の部分が流路全体に分布するものの、その分布は不均質であることがわかる。特に、長石の結晶と思われる数 mm 程度の円形の部分と、向かって右側の直線的な部分で明るい色の分布が少ないことが見て取れる。このことから、少なくとも実験終了時点では、亀裂形状に不均質性があり、厳密には平行平板様ではなかったといえる。また、大半の領域が 0 に近い小さい開口幅であるのに対して、開口幅の大きな局部が流路全体に点在しており、そうした部分が選択的流路となっていた可能性がある。

表 2.2.4-1 花崗岩試料（通水前）の粗度係数測定結果

| | Sdq | Spk (nm) | Sk (nm) | Svk (nm) | Sk+Svk-Spk (nm) |
|-------------|-----------|----------|---------|----------|-----------------|
| L 面 | 0.10 | 1414 | 998 | 1936 | 1520 |
| R 面 | 0.08 | 1012 | 707 | 1527 | 1221 |
| 開口幅 2d (um) | 27.7 (um) | | | | |

表 2.2.4-2 花崗岩試料（通水後）の粗度係数測定結果

| | Sdq | Spk (nm) | Sk (nm) | Svk (nm) | Sk+Svk-Spk (nm) |
|-------------|-----------|----------|---------|----------|-----------------|
| L 面 | 0.25 | 2012 | 1803 | 4977 | 4768 |
| R 面 | 0.21 | 2123 | 1465 | 3787 | 3120 |
| 開口幅 2d (um) | 6.56 (um) | | | | |

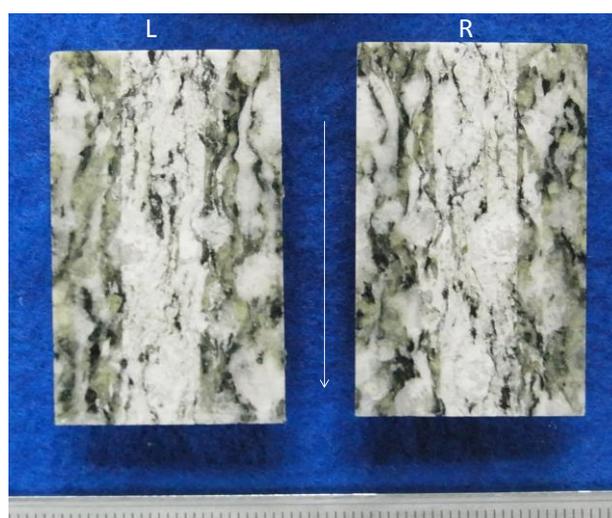


図 2.2.4-10 花崗岩試料（通水後）の写真
（写真中の白矢印は流れ方向を示す）

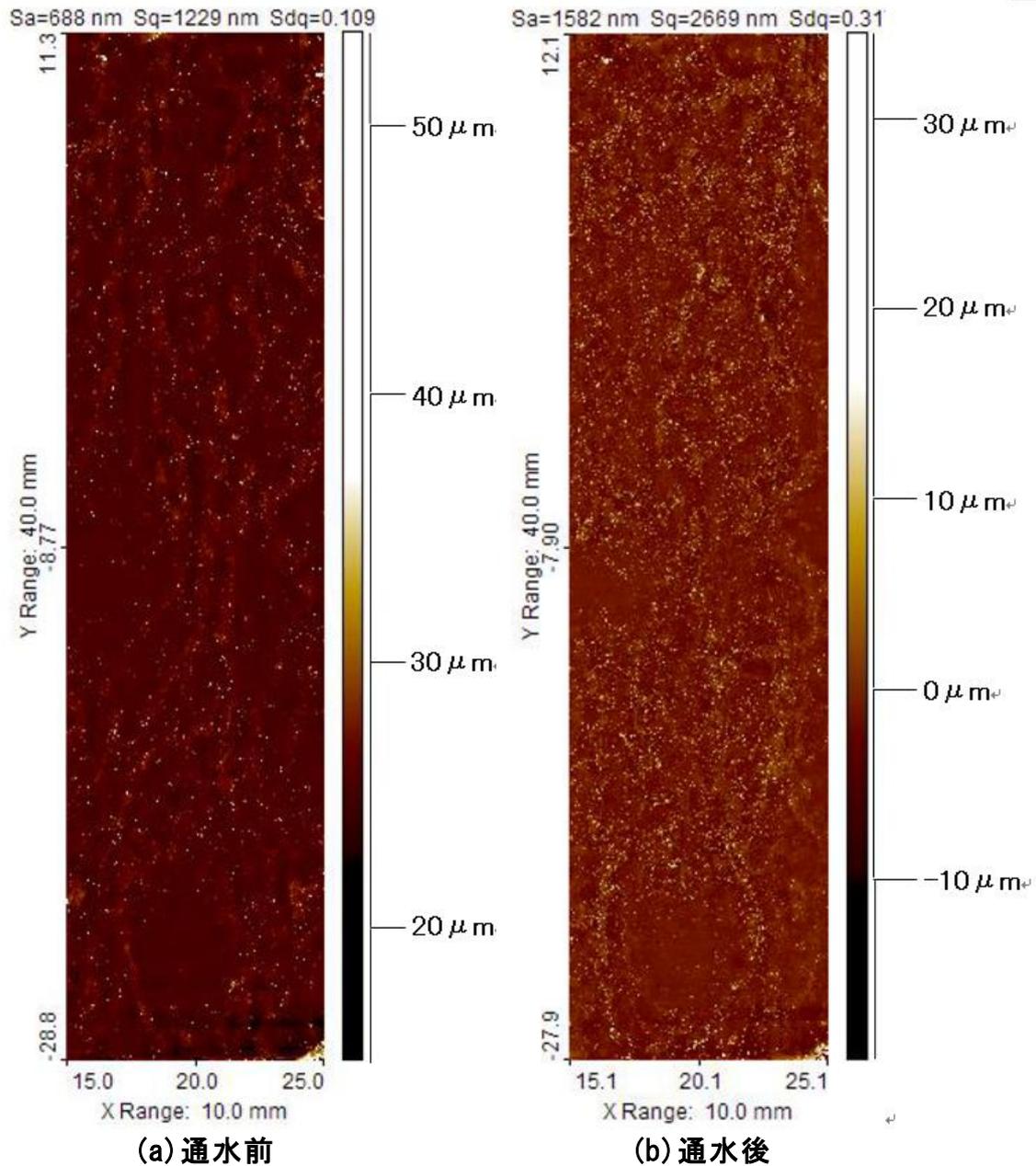


図 2.2.4-11 通水前後における花崗岩試料の開口幅分布

2) 花崗岩天然亀裂の X 線 CT 測定

(a) 花崗岩天然亀裂の通水実験の概要

本測定に供した試料は、平成 21 年に日本原子力研究開発機構自社研究として実施した花崗岩天然亀裂への模擬セメント反応水通水実験後に低温条件で保管されていたものである。通水実験に用いた花崗岩試料は、グリムゼルテストサイトより採取された天然亀裂を含む花崗岩であった。なお、グリムゼルテストサイトの花崗岩の亀裂内には fault gouge と呼ばれる黒色の充填物があり、fault gouge を構成する鉱物は含有量の多いものから順

に斜長石、カリ長石、黒雲母、石英、くさび石である。

通水実験に用いた供試体は、天然亀裂を含むφ25 mm ×L40 mm の円柱状コアであった。花崗岩人工亀裂の通水実験と同様に、実験手法は一定差圧の通水法であり、実験装置や通水セルも花崗岩人工亀裂の通水実験と同様のものではあった。温度条件は 25±2℃、差圧は 200～400 kPa、実験溶液はグリムゼルテストサイトの模擬地下水 (GTS 地下水)、NaCl 水溶液、及び GTS 地下水とセメントとの反応を想定した pH 13.6 の模擬セメント反応水 (GTS-R1 反応水) であった。実験溶液の化学組成を表 2.2.4-3 に示す。通水実験の概略及び結果を以下に記す。

通水実験では、最初に GTS 地下水の通水を約 1 日間行い、差圧、流速、電気伝導度 (EC) の安定性を確認した。その後、実験溶液を NaCl 水溶液に切り換え、NaCl の破過及び EC の定常状態 (EC = 2.4 mS/cm) を確認した。その後再び GTS 地下水に切り換えることにより破過曲線を取得した。この破過曲線の取得後、同一の供試体を用いた GTS-R1 反応水の通水実験を開始した。差圧を 300 kPa として数日間通水を行った後、一旦、実験を中断させた。中断の間、装置からコアカートリッジを取り外し、内部の供試体はエタノール中に保管した。25 日程度の中断期間の後、同一の供試体を用いて GTS-R1 反応水の通水実験を再開した。差圧を 400kPa として約 80 日間通水を行ったが、流量の低下は観察されなかった。その後、差圧を 200kPa に低下させたところ、GTS-R1 反応水の通水実験開始から 140 日後 (差圧を低下させてから約 30 日後) までにおよそ一桁の流量の低下が見られた。測定された流量及び差圧を (2.2.4-2) 式及び (2.2.4-3) 式に代入することで求められた透水量係数の経時変化を図 2.2.4-12 に示す。

表 2.2.4-3 実験溶液の化学組成

単位 (mol/dm³)

| 名称 | Na | K | Ca | pH |
|------------|---------|---------|---------|-------|
| GTS 地下水 | 2.61E-4 | 1.54E-4 | 2.38E-4 | 7.87 |
| GTS-R1 反応水 | 2.26E-1 | 2.05E-1 | 9.76E-4 | 13.61 |

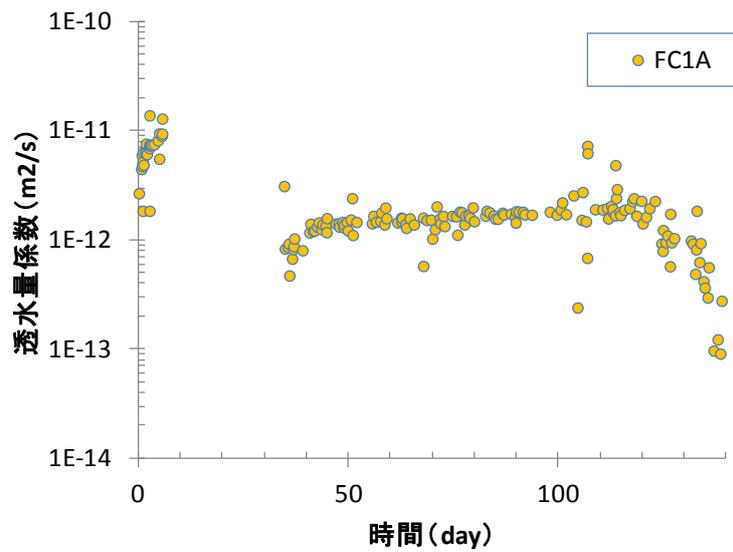


図 2. 2. 4-12 天然亀裂の透水量係数の経時変化

(b) X線 CT の測定方法

天然亀裂の 3 次元形状変化を把握するために、通水実験後に保管されていた供試体の X 線 CT 測定を行った。用いた X 線 CT 装置や測定方法は 2. 2. 4(1)1) (f) と同じである。

(c) 測定結果

供試体の長手方向に垂直な断層画像及び長手方向の縦断層画像を、それぞれ図 2. 2. 4-13 及び図 2. 2. 4-14 示す。図 2. 2. 4-13 において、 z は供試体の長手方向の位置を表し、 $z=0$ が通水実験の入水側である。CT 画像からは、天然花崗岩亀裂は複雑で、 $z=0$ の上端近傍では二つの亀裂であったものが、 $z=20$ mm にかけてひとつになり、また $z=30$ mm 辺りで非常に狭くなり、 $z=40$ mm の下端部ではやや広く開口した亀裂にもどっていることがわかる。なお、左側の暗色部はこの天然亀裂を保存したままコアリングするために保護用に充填された樹脂である。

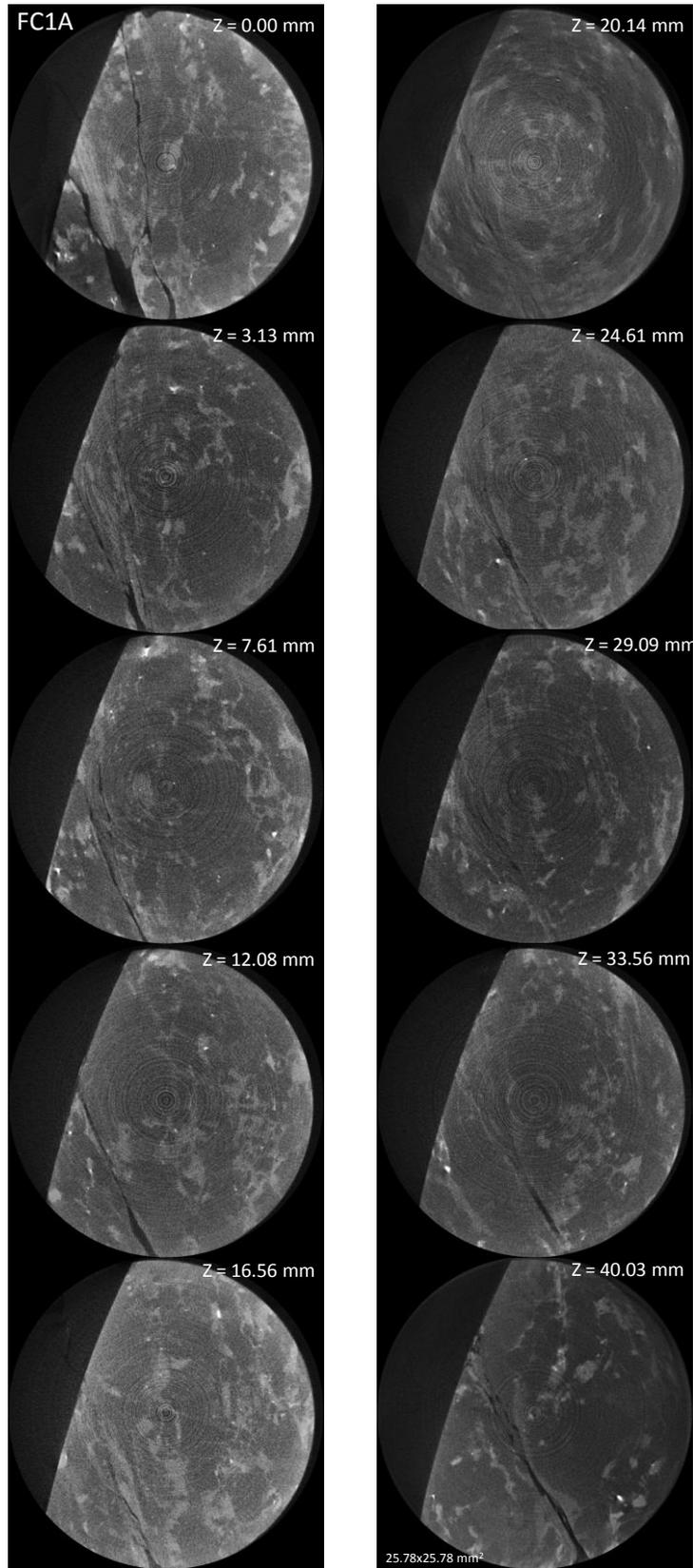


図 2. 2. 4-13 天然亀裂試料の X 線 CT 画像（長手方向に垂直な断層画像）

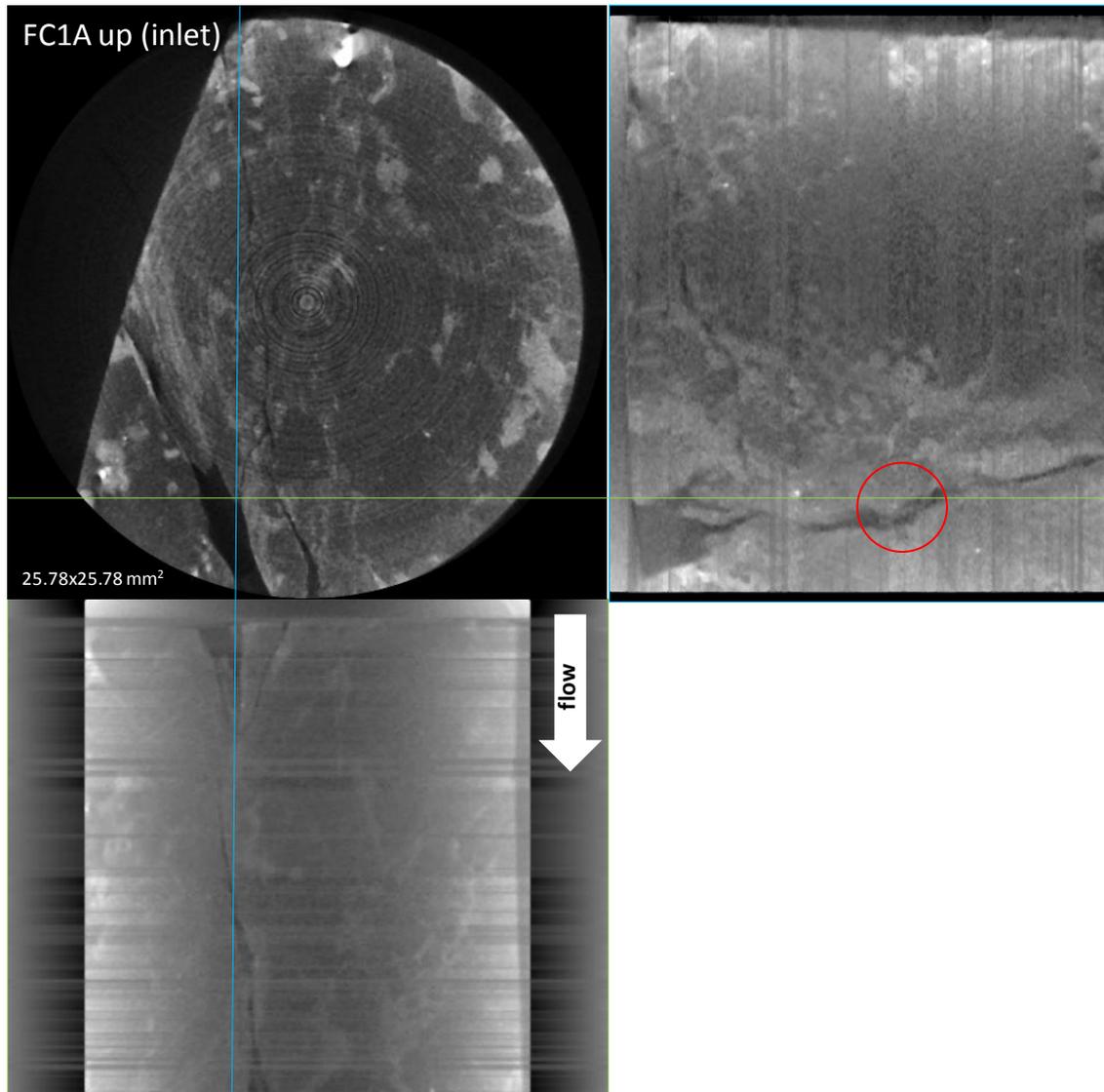


図 2.2.4-14 天然亀裂試料の X 線 CT 画像（縦断層画像）

図 2.2.4-14 に示した縦断面画像からは、 $z=0$ の上端に露出している二つの亀裂は $z=5$ mm までのところで合流していることがわかる。この合流地点では亀裂幅は $22.38 \mu\text{m}$ (1 pixel サイズ) 以下と非常に狭くなっており、そこから内部に向かって再び亀裂幅は最大 $720 \mu\text{m}$ 程度にまで拡張していることがわかる。また、亀裂面に沿って X 線透過率の低い（コントラストでは明るい）領域が集中するように見えており、この明るい領域は黒雲母やカリ長石などの X 線吸収係数の大きな鉱物であると思われる。さらに、亀裂空間にもしばしば明るい領域が確認できる（図中に赤い○で囲った部分）。これらの部分が健岩部の変質部分であるのか、健岩部よりも石英に乏しい fault gouge であるのか、または C-S-H ゲルなど二次的な沈殿物であるのかは判断できない。

3) 岩石変質評価に適用する透水量係数評価式の検討

以上の実験結果に基づき、模擬セメント反応水の通水によって生じた花崗岩の亀裂形状変化と透水性低下との関係を考察し、岩石変質評価に適用する透水量係数評価式の提案を行った。

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。

$$Q = \frac{1}{f} \cdot \frac{d^3 W}{12} \cdot \frac{\rho g \Delta h}{\mu L} \quad (2.2.4-4)$$

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

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/cm³]、 g は重力加速度 [m/s²]、 Δh は全水頭差 [m]、 ϵ は表面の粗さを表す粗度 [m] である。

このとき、透水量係数 T [m²/s] は (2.2.4-5) 式となる。

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

(2.2.4-5) 式は、(2.2.4-4) 式における補正係数の定義から、粗度が增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。

既に述べたように、平行平板の人工亀裂の場合、予備通水時の透水量係数測定値は、通水前に測定した表面の粗度係数と修正 3 乗則を適用して得られる透水量係数計算値におおよそ近い値を示した。これより、人工亀裂の実験体系では、修正 3 乗則が適用できると考えられる。なお、測定された粗度係数を (2.2.4-4) 式代入して得られた修正係数は約 0.92 であった。一方、80℃に温度を上げた直後は、修正 3 乗則から推定された透水量係数計算値に近づくものの、やや小さい値であった。その後、徐々に透水量係数は下降していた。通水後の表面形状から開口幅と粗度の変化を推定すると、平均的な開口幅は通水前に比べておおよそ 1/4 に低下し、粗度は約 2 倍に増加していたことがわかった。この結果から修正三乗則を適用して透水量係数を求めると、 2×10^{-10} m²/s となり、通水実験終了時の実測値よりも一桁低いことがわかった。一方、表面形状測定結果から求めた通水後の開口幅分布からは選択的流路が生じていた可能性が示された。以上のことから、通水実験終

了時点の透水量係数測定値が修正 3 乗則を適用して得られた値と異なっていたのは、その選択的流路の影響である可能性が考えられる。選択的流路が生じていた場合、その原因としては沈殿反応が空間的に不均質に生じていたこと、あるいは、何かしらの力学的作用によって沈殿物が剥離、移動したこと等が考えられる。前述したように、測定された透水量係数は、通水開始後 8 日くらいから 10 日にかけて透水量係数が急峻に低下し、その後一旦回復し、振動しながら徐々に低下する傾向が見られた。この 10 日時点における流量はほぼ 0 であった。こうした点からすると、沈殿物によって一旦閉塞に近い状態となったものの、系にかかる差圧によって沈殿物が剥離し、移動することで流路が形成されるといった一連の現象が繰り返し起きていた可能性がある。こうした可能性を考慮し、10 日時点までに見られた透水量係数の低下の傾向について、修正 3 乗則の適用性を評価することとした。この結果については 2.2.4(2) で詳述するが、結論としては、化学-物質輸送解析モデルについての課題は残されたものの、修正 3 乗則の適用性が示された。

一方、天然亀裂の X-CT 測定結果からは、亀裂の合流や分岐、降伏、傾きが見られた。また、亀裂の開口幅は $22.38 \mu\text{m}$ 以下（分解能以下）から最大 $720 \mu\text{m}$ 程度にわたって変化しており、亀裂内にはところどころに固体が存在していた。この天然亀裂の透水量係数は、図 2.2.4-10 で示したように、通水実験開始後 120 日程度までは $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、140 日後には $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。これらの値は、平行平板の一枚の亀裂に置き換えると、三乗則を適用した場合には開口幅が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m}$ である亀裂の透水量係数にそれぞれ相当する。実際には比較的大きな開口部が存在しているにもかかわらずこのように非常に低い透水性を示すのは、亀裂流路のボトルネックとなるような狭い開口部の特徴が強く表れているためであると考えられる。

(2) 化学反応-物質輸送連成解析モデル構築

2.2.4(1)で実施した差圧一定条件下における花崗岩人工亀裂への模擬セメント反応水通水実験及び平成23年度に実施した流量一定条件下での同様の通水実験(日本原子力研究開発機構, 2012)を対象とし、化学反応-物質輸送連成解析モデルを構築した。構築したモデルを用いて上記の実験に対する解析を実施し、実験結果と比較することでモデルの適用性を確認した。

1) 平成23年度通水実験のモデル化

(a) 平成23年度通水実験の概要

平成23年度の通水実験に供した花崗岩試料は、2.2.4(1)と同様に、グリムゼルテストサイトより採取された花崗岩であった。人工亀裂は、鏡面研磨した花崗岩試料と、透明で平滑なサファイア結晶試料の間にテフロンスペーサーを挟み込むことにより、 $H25\mu m \times W10mm \times L30mm$ の平行平板亀裂とした。実験では流量を一定とし、流量及び差圧を連続的に測定した。通水させた実験溶液は模擬セメント反応水($0.2\text{ mol/dm}^3\text{-NaOH}$ 、 $0.3\text{ mol/dm}^3\text{-KOH}$ 、 $0.6\text{ mmol/dm}^3\text{-Ca(OH)}_2$ に調整した水溶液)、温度条件は 80°C とした。

測定された流量及び差圧の時間変化を図2.2.4-15に示す。4000分と7000分前後で一時的な流量増加が見られている。差圧は変動しながら上昇する傾向を示すが、4000分と7000分前後で急激な差圧低下が生じている。差圧の上昇傾向は、亀裂内に二次鉱物が沈殿したためと考えられている。また、4000分と7000分前後でみられた急激な差圧低下は、それまでに流れの障害となっていた沈殿物の移動や剥離等の力学的現象の寄与による可能性が示されている。また、透水量係数の時間変化を図2.2.4-16に示す。透水量係数は時間とともに低下し、通水開始後17日(25,000分)には開始直後に比べて二桁低い値となった。赤い破線で囲った部分は、7000分前後で急激な差圧低下がみられる直前までのデータである。

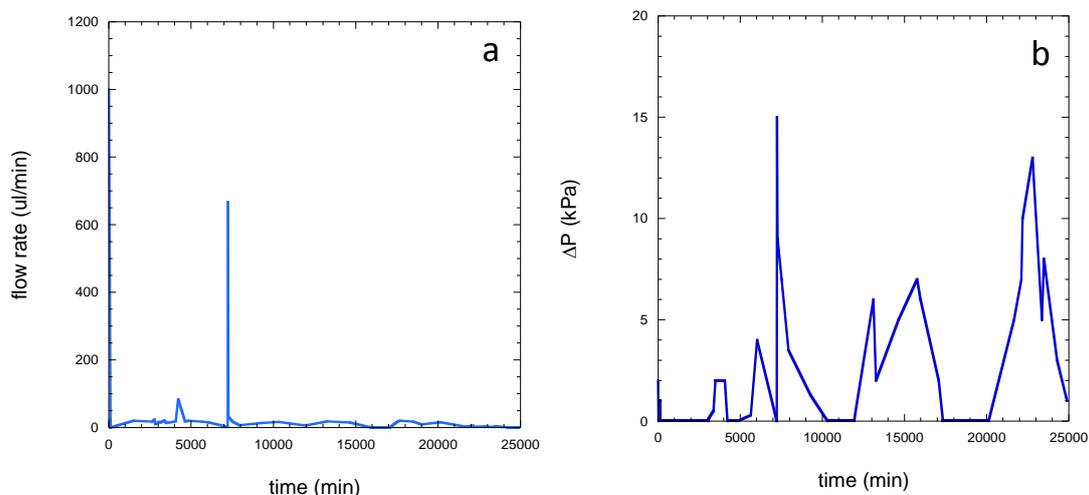


図2.2.4-15 平成23年度の通水実験における流量(a)と差圧(b)の時間変化

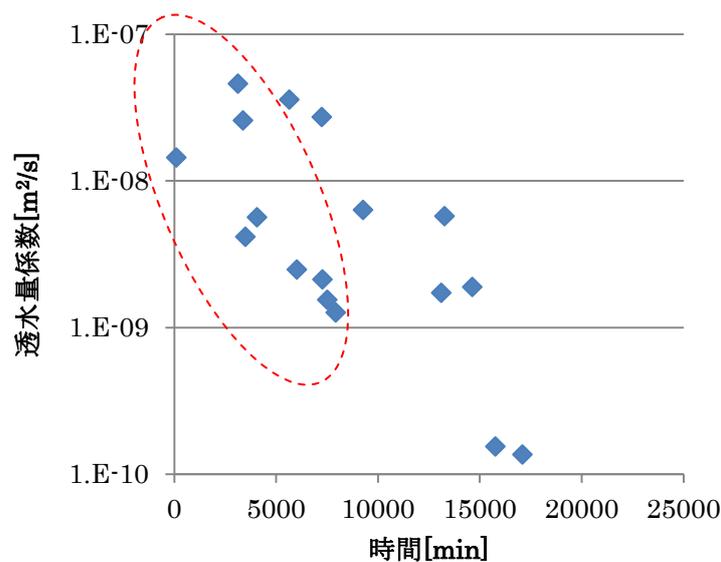


図 2.2.4-16 平成 23 年度の通水実験における透水量係数の時間変化

(b) モデルの構築

岩石の亀裂部における移流・拡散と岩石マトリクス部における拡散を考慮した二重空隙モデルを用いて、本事業でこれまでに得られた知見に基づき、化学反応-物質輸送連成解析モデルを作成した。

透水係数は平行平板を仮定した三乗則 (Snow, 1968) より、(2.2.4-6)式で表される。

$$K = \frac{\rho g}{12\mu} (2b)^2 \quad (2.2.4-6)$$

ここで、Kは透水係数[m/s]、 ρ は密度[g/cm³]、gは重力加速度[m/s²]、 μ は粘性率[Pa s]、2bは亀裂開口幅[mm]である。

また、亀裂部において鉱物の溶解・生成が生じる場合、亀裂開口幅も変化すると考える。これを表現するために、亀裂部の間隙率と開口幅との間に比例関係が成り立つと仮定し、(2.2.4-6)式を以下のように書き換えた。

$$K = \frac{\rho g}{12\mu} (2b \cdot \varepsilon / \varepsilon_0)^2 \quad (2.2.4-7)$$

と表わす。ここで、 ε は間隙率[-]、 ε_0 は初期の間隙率[-]である。

亀裂内の実効拡散係数は、アーキーの法則より、(2.2.4-8)式で表した。また、岩石マトリクス部内の実効拡散係数には、高レベル放射性廃棄物の地層処分研究開発第2次とりまとめ (核燃料サイクル開発機構, 1999) (以下、HLW第2次取りまとめという) に記載された経験式 ((2.2.4-9) 式) を用いた。

$$D_e = D_0 \cdot \varepsilon^3 \quad (2.2.4-8)$$

$$D_e = 2.78 \cdot D_0 \cdot \varepsilon^2 \quad (2.2.4-9)$$

ここで、 D_e は実効拡散係数[m²/s]、 D_0 は自由水中での実効拡散係数[m²/s]、 ε は間隙率[-]である。

平成23年度の実験を対象とすると、亀裂の透水係数、実効拡散係数、及び岩石マトリクス部の実効拡散係数は表2.2.4-4に示した式で表される。

表2.2.4-4 平成23年度の実験を対象とした物質輸送特性の式

| | 式 |
|-----------------|--|
| 亀裂の透水係数 | $K = 1.4 \times 10^{-3} \cdot \varepsilon^2$ |
| 亀裂部の実効拡散係数 | $D_e = 4.0 \times 10^{-9} \cdot \varepsilon^3$ |
| 岩石マトリクス部の実効拡散係数 | $D_e = 1.1 \times 10^{-8} \cdot \varepsilon^2$ |

化学反応については以下のような仮定を導入した。

- 岩石構成鉱物の初期組成は、グリムゼル産花崗岩の鉱物組成（表2.2.4-5；日本原子力研究開発機構，2012）とした。

表2.2.4-5 花崗岩の鉱物組成

| 鉱物名 | 組成[%] |
|--------|-------|
| 曹長石 | 12.41 |
| 灰長石 | 11.76 |
| カリ長石 | 28.45 |
| 白雲母 | 5.51 |
| フロゴパイト | 7.45 |
| 石英 | 30.41 |
| 間隙率 | 2 |

- 岩石構成鉱物の溶解反応速度にはH25年度に本事業で整備した最新のデータセット（日本原子力研究開発機構，2014）を用いた。本データセットは、それぞれの単独鉱物試料、及び花崗岩粉碎試料のバッチ式溶解実験（40℃、80℃）を良好に再現することが可能であることが示されている（日本原子力研究開発機構，2014）。溶解反応速度のデータセットは付録1に記した。
- 二次鉱物には、通水実験結果から推定されたC-S-Hゲルのみを仮定した。なお、平成23年度の実験を対象とした予察的解析を別途実施し、C-S-Hゲル以外の鉱物の有意な

沈殿は見られないことを確認している。

- C-S-Hの溶解・生成反応は可逆とし、溶解・反応速度にはTorapote-Barreira, et al. (2014) (付録1) を適用した。Torapote-Barreira et al. の速度式は23°Cに適用可能なものであるため、本実験条件である80°Cの解析には速度定数を一桁増加させて用いた。また、Torapote-Barreira et al. は、溶解速度がC-S-HゲルのC/S比に依存するという実験結果に基づき、速度定数にC/S比依存性を与えている。しかし、その実験ではC/S比とpHが連動して変化していたため、速度の変化がC/S比によるものかpHによるものかは区別できない。よって、本溶解速度を、pHとC/S比の組み合わせに係る他の条件に適用することには不確実性がある。この不確実性の影響を調べるため、速度定数をパラメータとした感度解析を合わせて実施した。

また、岩石構成鉱物の反応表面積は以下のように求めた。

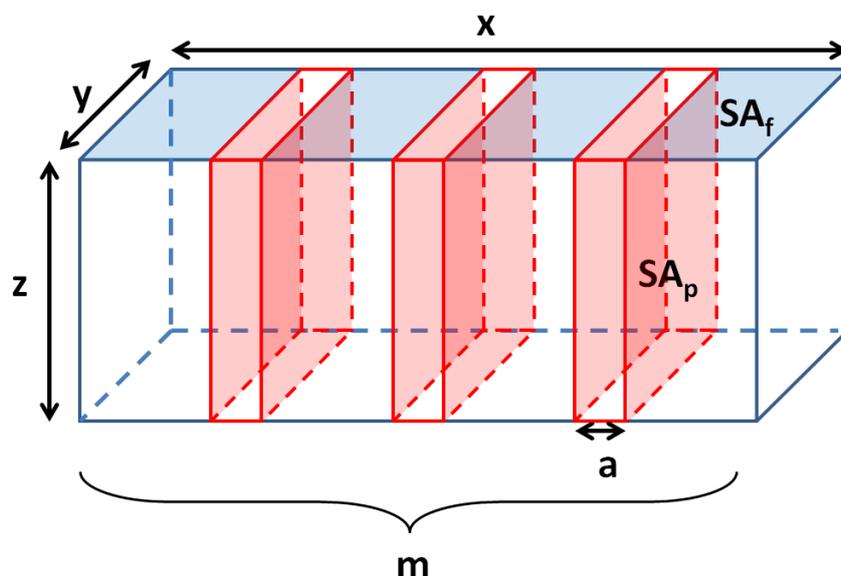


図 2.2.4-17 岩石構成鉱物の反応表面積の仮定

図 2.2.4-17 に岩石構成鉱物の反応表面積についての仮定を示した。長さ x 、奥行き y 、高さ z の岩石に、幅 a の薄片状の間隙が m 本あるとする。この岩石の体積は xyz 、一枚の亀裂の体積は ayz と表わせる。 m 本分の間隙は直方体の間隙全体に等しいので、間隙率 e を用いて(2.2.4-10)式が成り立。このとき、間隙の本数 m は(2.2.4-11)式で表される。

$$ayz \times m = xyz \times e \quad (2.2.4-10)$$

$$m = \frac{x}{a} \times e \quad (2.2.4-11)$$

また、この岩石の固相体積は、全体積から間隙体積を除いた体積なので、 $xyz \times (1-e)$ となる。ここで、岩石の密度 ρ を用いると、岩石の質量は $\rho xyz(1-e)$ と表わせる。一方、岩

石の反応表面積は、薄片状の間隙に接する表面積の総和 A_p と、人工亀裂の流路となる上端面の表面積 A_f に分けられる。薄片状の間隙が岩石と接する面は 2 面あり、1 本の間隙と岩石が接する面積は $2yz$ であることから、 A_p は $2myz$ となる。また、 A_f は、上端面の面積は、 xy からこの面と交差する間隙 m 本分の表面積 aym を除くので、 $xy-aym$ となる。

したがって、 A_p と A_f それぞれに対応する反応比表面積 SA_p と SA_f は、それぞれ (2.2.4-12) 式、(2.2.4-13) 式として求まる。

$$SA_p = \frac{2myz}{\rho xyz(1-e)} = \frac{2yz \times \frac{ex}{a}}{\rho xyz(1-e)} = \frac{2e}{\rho a(1-e)} \quad (2.2.4-12)$$

$$SA_f = \frac{y(x-am)}{\rho xyz(1-e)} = \frac{y(x-a \times \frac{ex}{a})}{\rho xyz(1-e)} = \frac{1}{\rho z} \quad (2.2.4-13)$$

ここで、幅 a を $0.01[\mu\text{m}]$ 、間隙率 e を $2[\%]$ と仮定すると、全体の反応比表面積 SA は $1.60[\text{m}^2/\text{g}]$ となる。

(c) 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 2.2.4-18 に示す。

平成 23 年度の解析体系は、平行平板様の亀裂内の流路方向を x 軸、亀裂と岩石マトリクス部との界面に垂直な方向を z 軸とした 2 次元体系とした。また、花崗岩亀裂と岩石マトリクス部からなるシステムが上下対称であると仮定し、亀裂の中央より片側のみを解析対象とし、亀裂の上面の境界条件を濃度勾配ゼロとした。亀裂の上流側境界条件は後述する模擬セメント反応地下水組成で固定し、亀裂の下流側境界条件は濃度勾配ゼロとした。岩石マトリクス部については、亀裂に接していない上流・下流側の境界を濃度勾配ゼロ条件とした。なお、亀裂の下流側境界条件については、濃度勾配ゼロとした場合と後述する初期間隙水組成で固定した場合とで顕著な相違が見られないことを確認した。同様に、岩石マトリクス部の亀裂に接していない上流・下流側の境界についても、濃度勾配ゼロ条件とした場合と模擬セメント反応地下水組成で固定した場合とで顕著な相違は見られないことを確認した。

解析セルは、 x 軸方向に 10 セルに均等分割し、 z 軸方向には岩石マトリクス部の亀裂に接する最上部のセル高さ（以下、 Z 方向最小セルサイズとする）を亀裂開口幅と同じとし、亀裂を含め全体を 10 セルに分割した。

2.2.4(2) 1) で述べたように、平成 23 年度の実験では、4000 分前後と 7000 分前後で亀裂内の沈殿物が移動した可能性が高く、そうした現象は化学反応-物質輸送連成モデルでは設定できない。また、仮に、亀裂内の沈殿物が生じなければ、差圧は急激に低下することはなく、そのまま上昇し続けると考えられる。そこで、ここでは、4000 分あるいは 7000 分経過時点までに差圧が上昇するという現象を想定し、こうした現象を説明し得るモデル

を構築することとする。したがって、平成 23 年度の 4000 分あるいは 7000 分までに見られた透水量係数の低下の傾向（図 2.2.4-14 中に赤い破線で囲んだデータ）を説明できることをモデル構築の要件とした。

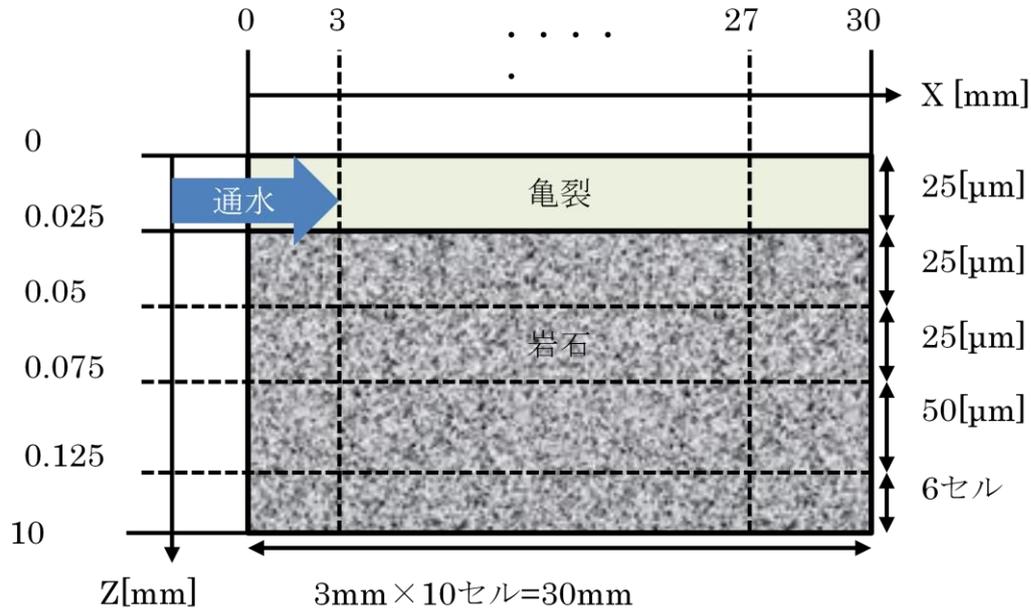


図2.2.5-18 解析体系

表2.2.4-6に設定した解析ケースを示す。C-S-Hゲルの溶解速度定数をパラメータとし、C/S比による変化が無いケース（ケース1から4）と、C/S比による変化が有るケース（ケース5と6）を設定した。

熱力学データベースには、平成25年度に開発したJAEA-TDB_2014 βを用いた。

表2.2.4-6 平成23年度の実験を対象とした解析ケース

| ケース | CSHの速度式における速度定数 (logk) |
|-----|--|
| 1 | -6.0 |
| 2 | -7.0 |
| 3 | -7.5 |
| 4 | -8.0 |
| 5 | Torapote-Barreira et al., (2014)の速度式+1 |
| 6 | Torapote-Barreira et al., (2014)の速度式 |

(d) 解析結果

図 2.2.4-19 は透水量係数の時間変化について、解析結果と実験結果を 1 つにまとめたものである。

速度定数を $\log k = -6$ としたケース 1 では透水量係数の低下が見られるのが 2000 分前後と早く、 $\log k = -8$ としたケース 4 では 10,000 分経過後も透水量係数は変化していない。Torapote-Barreira et al. (2014) の速度式をそのまま用いたケース 6 では透水量係数の低下が 6000 分経過以降見られたが、4000 分あるいは 7000 分までに見られた透水量係数の低下の傾向を再現できていない。4000 分から 7000 分の間で透水量係数が低下しているのは、ケース 2、3、5 である。

以上より、80°C における C-S-H ゲルの溶解・生成反応速度式には、C/S 比に関わらず速度定数を一定にする場合には $\log K$ を -7 前後に設定することが妥当と考えられる。また、速度定数を C/S 比毎に変化させるのであれば、Torapote-Barreira et al. (2014) の速度式より 1 大きい値を用いるのが妥当と考えられる。Torapote-Barreira et al. (2014) の速度式は 25°C における実験から算出されており、80°C の解析で用いる場合にはこれよりも一桁程度速くする必要がある。

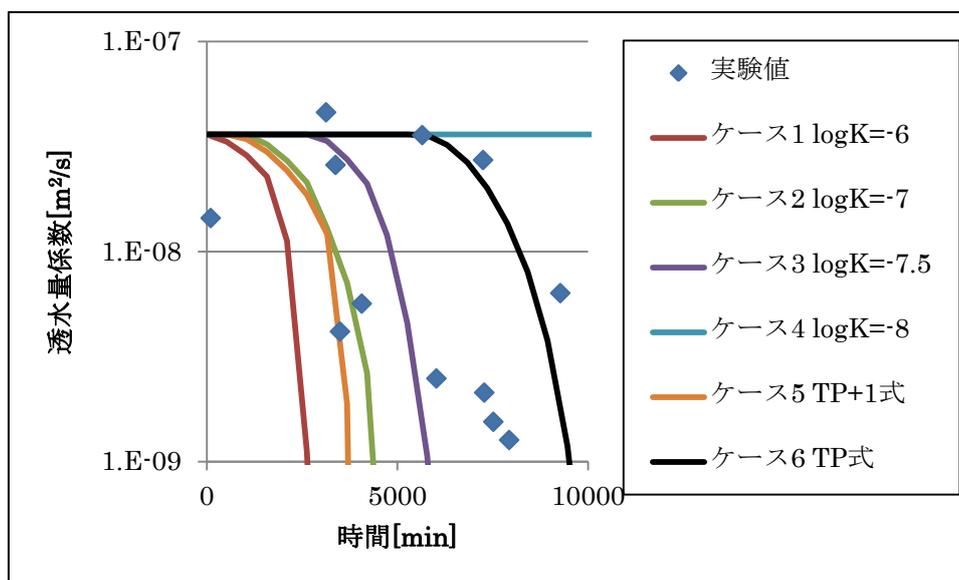


図 2.2.4-19 透水量係数の時間変化（解析結果と実験結果との比較）

以上のように、平成 23 年度実験の解析結果より、C-S-H ゲルの溶解・生成反応速度式における速度定数を適切に用いる事で、実験で見られた傾向を概ね再現できた。ここで構築したモデルを、2.2.4(1)で実施した実験の解析に適用し、本モデルの妥当性を確認するとともに、更なる改良を加えることとした。

2) 2.2.4(1)で実施した通水実験のモデル化

(a) 2.2.4(1)で実施した通水実験の概要

図2.2.4-20に、2.2.4(1)の通水実験で得られた流量測定結果を示す。図2.2.4-20では、測定値をプロットで表示し、測定値に対する3項移動平均を線で表した。図2.2.4-20から、測定値の移動平均を採ることで、流量変化の傾向が明確になった。測定結果には以下のような特徴が見られた。

- ✓ 温度を25℃から80℃に昇温させた時点で一旦上昇し、その後12000分辺りまでは徐々に流量が低下する
- ✓ 約12300分から約14000分（10日）にかけて急激に低下する
- ✓ 約14000分を過ぎた後、流量は一度回復し、その後は増減を繰り返しながら全体的には減少する

2.2.4(1)の実験的検討で考察したように、10日以降には沈殿物の物理的な移動等が生じていた可能性があることから、こうした可能性を考慮し、10日までの通水実験をモデル化の対象とすることとした。

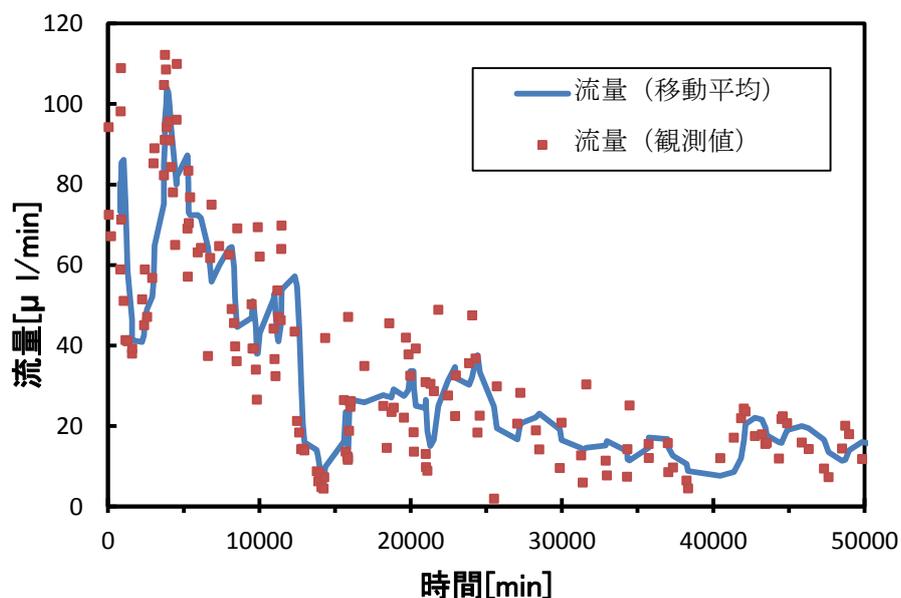


図 2.2.4-20 流量測定値の時間変化

(b) 解析条件

拡散係数は平成23年度の通水実験と同じく(2.2.4-9)式とした。2.2.4(1)の通水実験を対象とすると、温度25℃及び80℃における実効拡散係数は表2.2.4-7に示した式で表される。

表2.2.4-7 平成26年度の実験を対象とした実効拡散係数

| | 25℃ | 80℃ |
|-----------------|---|---|
| 亀裂部の実効拡散係数 | $D_e = 2.2 \times 10^{-9} \cdot \epsilon^3$ | $D_e = 4.0 \times 10^{-9} \cdot \epsilon^3$ |
| 岩石マトリクス部の実効拡散係数 | $D_e = 6.3 \times 10^{-9} \cdot \epsilon^2$ | $D_e = 1.1 \times 10^{-8} \cdot \epsilon^2$ |

また、透水係数は(2.2.4-5)式に補正係数1/fでを乗じた(2.2.4-14)式を用いる

$$K = \frac{1}{f} \times \frac{\rho g}{12\mu} (2b \cdot \epsilon / \epsilon_0)^2 \quad (2.2.4-14)$$

$$f = 1 + n \times \left(\frac{d}{2b}\right)^{1.5} \quad (2.2.4-15)$$

ここで、Kは透水係数[m/s]、 ρ は密度[g/cm³]、gは重力加速度[m/s²]、 μ は粘性率[Pa s]、2bは亀裂開口幅[m]、 ϵ は間隙率[-]、 ϵ_0 は初期の間隙率[-]、nは定数、dは粗度[m]である。

(2.2.4-15)式における定数nは6 (Witherspoon et al., 1980)、8.8 (Louis, 1969)、17 (Lomize, 1951)の3種類が報告されている。また、通水実験終了時に測定された粗度係数を粗度の最大値とすると、各定数nに対して、補正係数1/fは表2.2.4-8のように表わせる。

表2.2.4-8 補正係数の値

| n | 補正係数1/fの初期値 | 補正係数1/fの最小値 |
|-----|-------------|-------------|
| 6 | 0.92 | 0.32 |
| 8.8 | 0.88 | 0.24 |
| 17 | 0.79 | 0.14 |

したがって、補正係数の初期値を用いると透水係数は表2.2.4-9のように表わされる。

表2.2.4-9 透水係数

| n | 25℃ | 80℃ |
|-----|---|---|
| 6 | $K = 6.4 \times 10^{-4} \cdot \epsilon^2$ | $K = 1.6 \times 10^{-3} \cdot \epsilon^2$ |
| 8.8 | $K = 6.2 \times 10^{-4} \cdot \epsilon^2$ | $K = 1.5 \times 10^{-3} \cdot \epsilon^2$ |
| 17 | $K = 5.6 \times 10^{-4} \cdot \epsilon^2$ | $K = 1.4 \times 10^{-3} \cdot \epsilon^2$ |

化学反応については以下のような仮定を導入した。

- 岩石構成鉱物の初期組成は、平成23年度の通水実験と同じく表2.2.4-4とした。
- 岩石構成鉱物の溶解反応速度にはH25年度に本事業で整備した最新のデータセット

(日本原子力研究開発機構, 2014) を用いた。本データセットは、それぞれの単独鉱物試料、及び花崗岩粉碎試料のバッチ式溶解実験 (40°C、80度) を良好に再現することが可能であることが示されている (日本原子力研究開発機構, 2014)。溶解反応速度のデータセットは付録1に記した。

- 二次鉱物は、仮想的に設定したC-S-Hゲルを用いた。これは、Ca濃度が $30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ と低い本実験条件では、花崗岩がある程度溶解した場合の液相が、花崗岩の鉱物変遷シナリオ (日本原子力研究開発機構, 2013) で想定される二次鉱物の全てに対して未飽和状態となることがわかったことによる。本実験条件よりもCa濃度が約20倍高い条件で行った平成23年度や平成24年度の通水実験ではC/S比が0.8~1.3の範囲にあるC-S-Hゲルの生成が示唆されており、本実験条件のようにCa濃度が低い場合にはよりC/S比が低いC-S-Hゲルが沈殿すると予想された。しかし、JAEA-TDB_2014 β を用いて解析してみると、本実験条件では液相は低C/S比のC-S-Hゲルに対しても未飽和状態であるという結果が得られた。JAEA-TDB_2014 β に収録されている低C/S比の熱力学データは、本実験条件よりもCa濃度が高くpHが低い条件で得られた実験データに基づくものであり、本実験条件で生成し得る固相に適用可能とは限らない。また、干渉計やX線CTの測定結果から亀裂中に沈殿物が生成していると考えられるものの、固相の同定にはいたっていない。このような状況のもと、本実験条件において沈殿可能なC-S-Hゲルを仮想的に設定することとした。具体的には、JAEA-TDB_2014 β に収録されているC/S比=0.5のC-S-Hゲルの組成を与え、より沈殿し易くなるように、溶解反応の平衡定数をC/S比=0.5のC-S-Hゲルよりも2.5桁下げることとした。
- 仮想的なC-S-Hゲルの溶解・生成反応は可逆とし、溶解・沈殿反応の速度定数は平成23年度実験の解析で妥当とされた $\log K = -7$ を基本として、不確実性による影響を確認するために速度定数をパラメータとして感度解析を行った。この際には、速度定数は $\log K = -6.5 \sim -8.5$ の範囲で一定とし、Torapote-Barreira et al. の速度式はC/S比 >0.833 を対象としているため採用しないこととした。
- 岩石構成鉱物の反応表面積は平成23年度実験の解析と同様に $1.60 [\text{m}^2/\text{g}]$ とした。
- 境界条件として与える水溶液組成は実験と同じ模擬セメント反応水 (表2.2.4-10) とした。

また、熱力学データベースには、平成25年度に開発したJAEA-TDB_2014 β を用いた。なお、一部の解析ケースについて本年度開発したJAEA TDB_GWB15.dat (2.4節) を適用した計算も実施し、TDBの変更による影響は殆ど見られないことを確認した。

表2.2.4-10 模擬セメント反応水組成

| 元素 | 25℃における 濃度 [mol/kg] | 80℃における 濃度 [mol/kg] |
|----|------------------------|------------------------|
| pH | 13.4 | 12.0 |
| Na | 1.73×10^{-1} | 1.73×10^{-1} |
| K | 2.27×10^{-1} | 2.27×10^{-1} |
| Ca | 4.29×10^{-5} | 4.29×10^{-5} |
| Si | 7.26×10^{-6} | 7.26×10^{-6} |
| Al | 5.77×10^{-6} | 5.77×10^{-6} |

(c) 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2.2.4-21に示す。

平成23年度の解析体系と同様に、平行平板様の亀裂内の流路方向をx軸、亀裂と岩石マトリクス部との界面に垂直な方向をz軸とした2次元体系とした。花崗岩亀裂が岩石マトリクス部に挟まれている実験体系に則して、亀裂の両側に岩石マトリクス部を設定した。また、亀裂の上流側境界条件は後述する模擬セメント反応地下水組成で固定し、亀裂の下流側境界条件は濃度勾配ゼロとした。岩石マトリクス部については、亀裂に接していない上流・下流側の境界を濃度勾配ゼロ条件とした。なお、亀裂の下流側境界条件については、濃度勾配ゼロとした場合と後述する初期間隙水組成で固定した場合とで顕著な相違が見られないことを確認した。同じく、岩石マトリクス部の亀裂に接していない上流・下流側の境界についても、濃度勾配ゼロ条件とした場合と模擬セメント反応地下水組成で固定した場合とで顕著な相違は見られないことを確認した。

解析セルは、x軸方向に10セルに均等分割し、z軸方向には、亀裂に接する岩石マトリクス部のセル高さ（以下、Z方向最小セルサイズとする）を亀裂開口幅とほぼ同じとした。

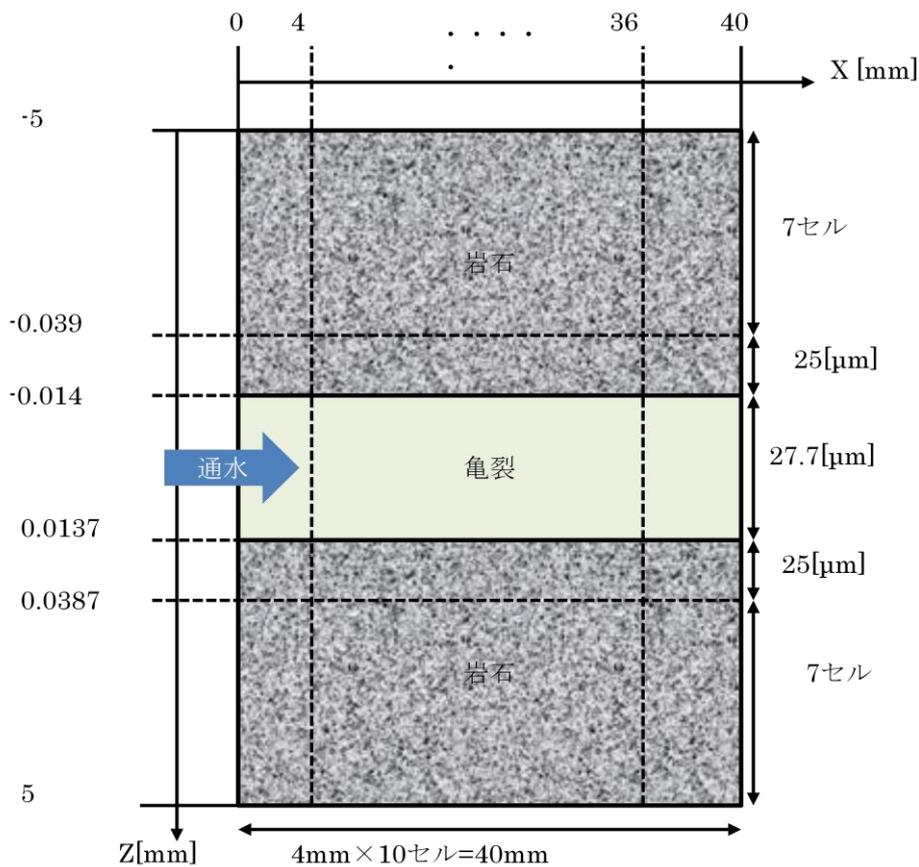


図2.2.4-21 解析体系

仮想的なC-S-Hゲルの溶解・生成速度における速度定数をパラメータとした解析ケースを表2.2.4-11に示す。速度定数をパラメータとした解析では、補正係数 $1/f$ として、通水前の花崗岩試料の表面形状測定結果から得られた粗度係数を用いて求めた0.92を用いることとした。

表2.2.4-11 速度定数をパラメータとした解析ケース

| ケース | CSHの速度式における速度定数 (logk) |
|-----|------------------------|
| 1 | -6.5 |
| 2 | -7.0 |
| 3 | -7.5 |
| 4 | -8.0 |
| 5 | -8.5 |

また、粗度の補正係数 $1/f$ をパラメータとした解析ケースを表2.2.4-12のように設定した。これは、2.2.4-15式における定数 n の値に関する不確実性の影響を確認するためである。

る。本解析では、C-S-H ゲルの溶解速度定数を $\log K = -7$ と固定した。また、粗度の補正係数はそれぞれの値で固定し、解析期間中変化しないものとした。パラメータとした粗度の補正係数は 2.2.4-15 式における n の値を 6.0、8.8、17.0 として求めた。

表 2.2.4-12 粗度の補正係数を対象とした解析ケース

| ケース | 粗度の補正係数 $1/f$ |
|-----|---------------|
| 1 | 0.92 |
| 2 | 0.88 |
| 3 | 0.79 |

さらに、通水に伴う粗度の補正係数の変化を考慮することとした。解析の対象とした約 14,000 分（10 日）時点での粗度は不明であるため、ここでは、通水実験後の花崗岩試料の表面形状測定結果に基づき得られた粗度係数を、14,000 分時点での粗度として仮想的に与えることとした。14,000 分までの間の変化の仕方については、間隙率の二乗に比例するものとした。このように補正係数を間隙率の関数として変化させたケースをケース 2 とし、比較のために補正係数を初期値のまま一定としたケースをケース 1 とした（表 2.2.4-13）。なお、ここで用いる補正係数 $1/f$ は定数 n を 6 とした場合の値である。

表 2.2.4-13 粗度の補正係数の変化を考慮した解析ケース

| ケース | 補正係数 $1/f$ の初期値 | 補正係数 $1/f$ の 14,000 分時点での値 |
|-----|-----------------|----------------------------|
| 1 | 0.92 | 0.92 |
| 2 | 0.92 | 0.32 |

3) 解析結果

図 2.2.4-22 に仮想的な C-S-H ゲルの速度定数をパラメータとした解析ケース（表 2.2.4-11）の結果を示す。本図は、透水量係数の時間変化について実験値と解析結果とを比べたものである。実験結果では 80℃ に変化させた時点で一旦透水量係数が上昇するが、その直後（2970 分）から低下が始まっている。その様子を最もよく再現できているのはケース 1 と 2 である。ケース 3 と 4 では、80℃ に変化させてから透水量係数の低下が見られるまでの時間に実験結果とのずれが生じている。ケース 5 にいたっては亀裂内で沈殿が生じないため、透水量係数が変化しないという結果となった。ケース 1 と 2 を比べると、どちらも 14000 分時点で $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーとなっていて実験結果と整合的であるが、ケース 1 の方がより実験結果を良好に再現できている。以上より、仮想的な C-S-H ゲルの速度定数 $\log K$ を $-6.5 \sim -7$ とすることで実験結果を再現できることがわかった。この結果は、

平成 23 年度の実験に対する解析結果と整合的である。

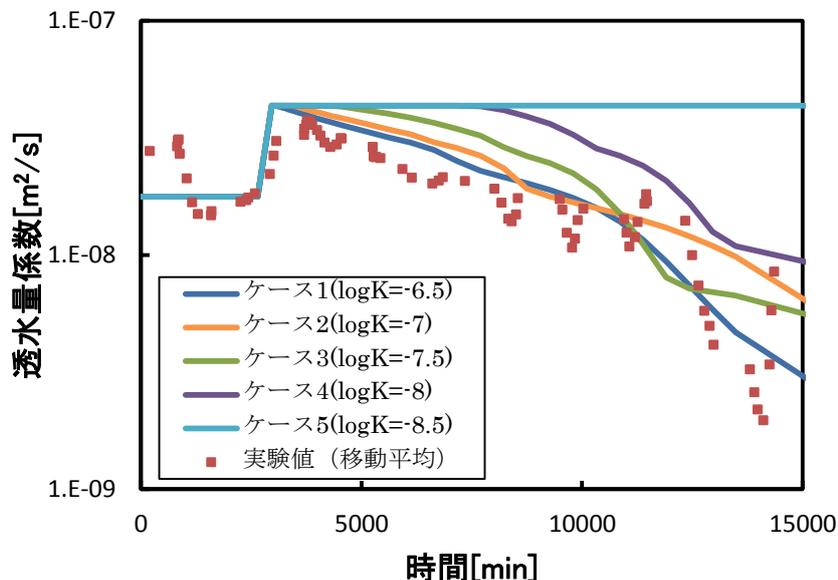


図 2.2.4-22 透水量係数の時間変化（速度定数の影響）

図 2.2.4-23 に、粗度補正係数をパラメータとした解析ケース（表 2.2.4-12）の結果を示す。ケース 1 から 3 において大きな差はみられなかったことから、粗度の補正係数の不確実性は解析結果に影響しないと考えられる。

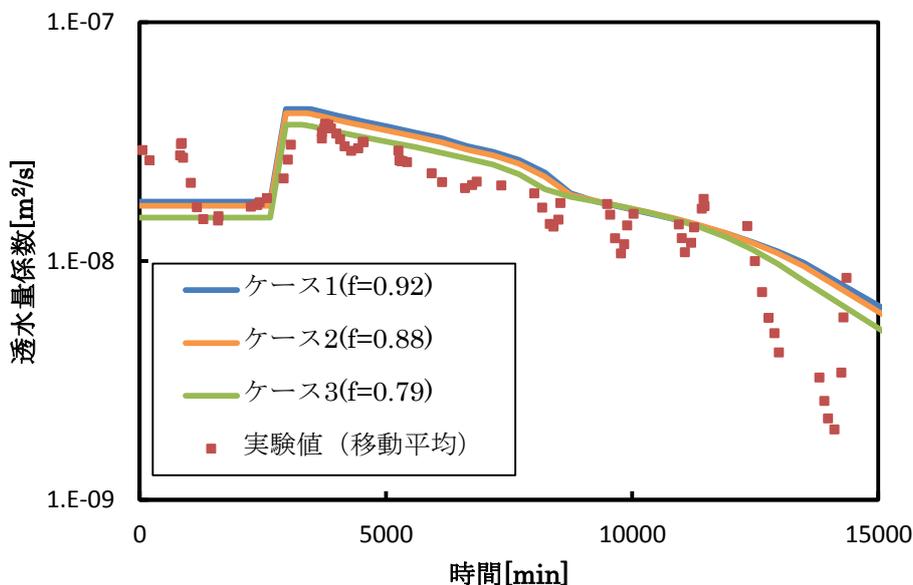


図 2.2.4-23 透水量係数の時間変化（補正係数の影響）

図 2.2.4-24 に、通水に伴う粗度の補正係数の変化を考慮した解析ケース（表 2.2.4-13）

の解析結果を示す。補正係数の変化を考慮したケース 2の方が、考慮しないケース 1に比べて透水量係数は低くなっているものの、全体としては両者に大きな差が見られなかった。ケース 2では、表 2.2.4-13に示したように、補正係数を初期の 1/3にまで変化させている。この効果は、単純に考えると、1,4000分時点での透水量係数が、補正係数を変化させない場合に比べて変化させた場合には 1/3まで低下することに相当する。しかし、解析上はそのような効果は見られていない。この原因としては、補正係数の時間変化によって透水量係数が低下すると同時に、亀裂内への Ca の供給速度も低下するため、仮想的な C-S-H ゲルの沈殿が抑制されることが考えられる。これにより開口幅の低下が抑制されることとなる。この結果として、補正係数が増加することによって透水量係数を低下させる効果よりも、亀裂内の沈殿生成が抑制されることによって透水量係数が低下しにくくなる効果の方が上回ったと考えられる。このように、非線形の化学-物質輸送連成現象においては、粗度が増加することで透水量係数が低下するという特徴が、逆に系全体の透水量係数低下を抑制する効果をもたらす可能性があると考えられる。以上により、実験で測定された数 μm 程度の粗度であれば、定数 n の不確実性や、粗度の時間変化に伴う補正係数の変化などに関する不確実性を考慮しても、解析結果に顕著な影響を与えるものではないと考えられる。

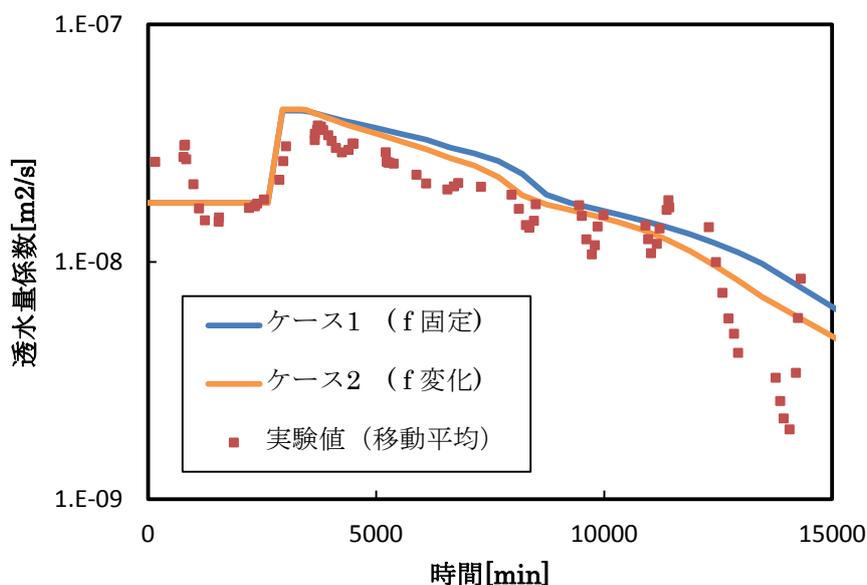


図 2.2.4-24 透水量係数の時間変化（補正係数の変化の影響）

図 2.2.4-25 と図 2.2.4-26 は、図 2.2.4-24 のケース 2における液相濃度と固相の体積分率の解析結果を実験値と共に示したものである。図 2.2.4-25 中のプロットは実験結果であり、通水セルを通過した後の実験溶液の液相濃度分析結果を表している。また、実線は解析結果であり、亀裂の最下流部に位置するセルの液相濃度を表している。解析では下流端を反射境界としているため、最下流のセルの液相濃度が通水セル通過後の実験溶液の液相濃度に相当すると考えられる。解析では、80℃への昇温直後から仮想的な C-S-H ゲルの

沈殿により亀裂中の Ca 濃度が急低下した。また、岩石マトリクス部における主に石英と長石類の溶解により Si と Al が亀裂中へ放出されることで、亀裂中の Si 濃度及び Al 濃度が時間とともに上昇していった。以上の解析結果は実験結果と一致しておらず、この理由としては、仮想的に設定した C-S-H ゲルの組成が実際の沈殿物と合致していないことによるものと考えられた。

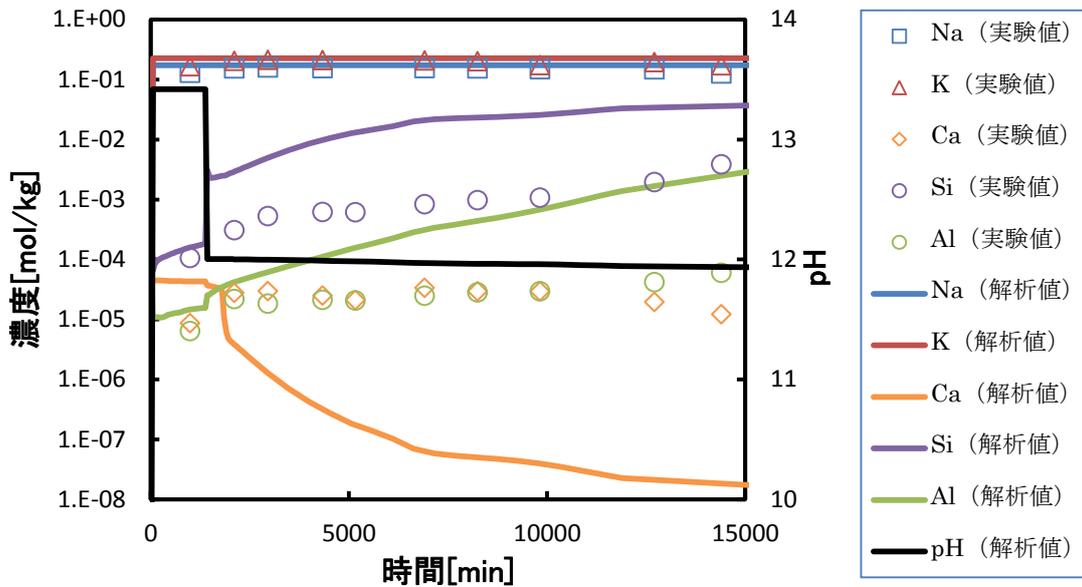


図 2.2.4-25 液相濃度変化

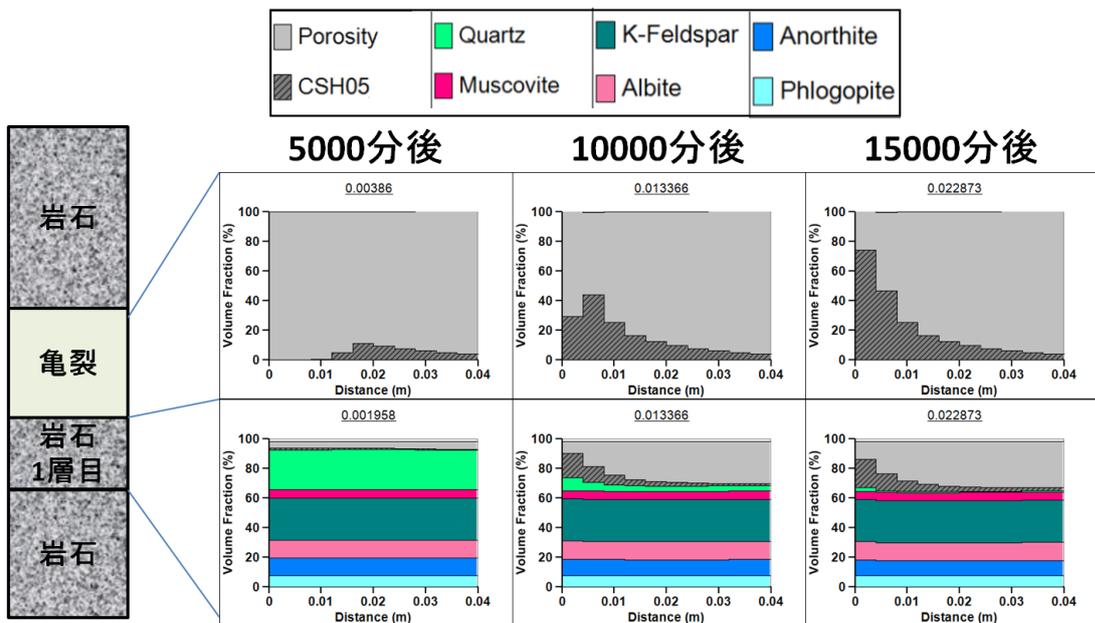


図 2.2.4-26 固相体積分率の変化

以上のように、平成 23 年度の実験を対象とした解析結果を踏まえて、2.2.4(1)の実験を対象とした化学-物質輸送モデルを構築した。その結果、構築されたモデルは、どちらの実験に対しても、液相組成変化の再現性については課題が残るものの、それらの透水性変化をある程度再現できていることがわかった。岩盤の亀裂の挙動を透水性変化という観点から評価する上で、本モデルを利用することができる。

2.2.5 岩石変質に関して核種移行解析上考慮すべき影響の抽出

本項では、本事業でこれまでに得られた知見に基づき、セメント系材料から供給される水酸化物イオンやアルカリ・アルカリ土類イオン（以下、アルカリ等と称する）による高 pH 条件における岩石変質に関してニアフィールド岩盤中の核種移行解析上考慮すべき影響を抽出した。具体的にはロジックツリーを用いた影響モードの分析と、ロジックツリー上の分岐の条件と各影響モードの状態設定のための現象解析を実施した。

(1) ロジックツリーによる影響モードの分析

1) 想定する処分システム

対象とする地質環境は第 2 次 TRU レポートにおけるレファレンスケースと同じとした。すなわち、母岩は結晶質岩系岩盤、地下水は降水系地下水とした。図 2.2.5-1 に想定した処分坑道とその周辺における地下水流れの概念図を示す。処分システムの状態としては、支保工（Gr3/4 の場合は支保工及び坑道埋め戻し材）に用いられたコンクリートには部分的なひび割れ等が生じ、処分坑道近傍の岩盤には開口亀裂が存在すると仮定した。コンクリートの健全部や岩石マトリクス部の透水性は低いため、主な地下水流れはコンクリートのひび割れ部や岩盤の開口亀裂部で生ずると考えた。また、地下水の主な流動方向は坑道軸方向に直交するものであるが、局所的には軸方向に沿った流れも生じているとした。こうした地下水流れがニアフィールド中の支配的な核種移行経路であると仮定した。

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

また、高 pH 条件での岩石変質及び地下水の化学的条件変化と、これに伴う岩盤の亀裂の透水性等の変化は、コンクリートから岩盤へのアルカリ等の供給速度の影響を受けると考えられる。このアルカリ等の供給速度はコンクリート/岩盤間の物質移動の場の状態によって決まるため、以下の 3 種類の場を想定することとした。

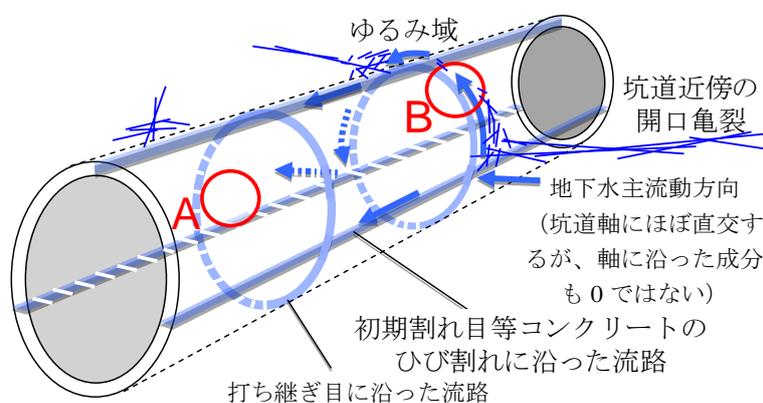
- A 拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系（図 2.2.5-1 の A）

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

- B 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系（図 2.2.5-1 の B）

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

一方、コンクリートに連続するひび割れが生じ、コンクリート内にも地下水流れが生ずる場合（こうした場を B-2 とする）、コンクリートと岩盤の間における溶質の移動は主として移流によるものとなる。また、B-2 の場において、コンクリート/岩盤間の相互作用によってコンクリートのひび割れや岩盤の亀裂が閉塞した場合には、地下水流れが抑制され、局部的に拡散場となる可能性がある。どちらかの領域で閉塞が生じるまでは、領域間における溶質の移動は比較的速く、それぞれの領域における溶質の濃度変化は広範囲に及ぶ。



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

Bのイメージ

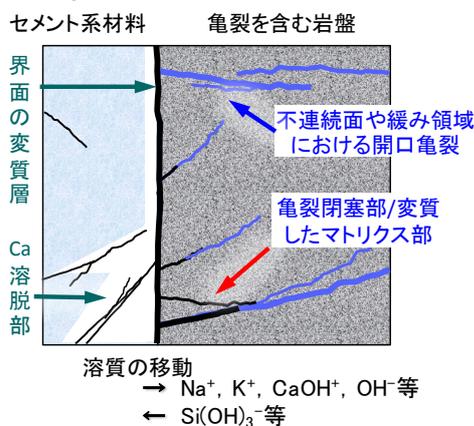


図2.2.5-1 処分坑道とその周辺における地下水流れの概念図

2) ロジックツリーの作成

上で述べた処分システムと場の想定に基づき、高pH条件における岩石変質及び地下水の化学的条件変化に伴う岩盤の亀裂部の透水性及び収着性の変化、並びに、亀裂近傍の岩石マトリクス部におけるマトリクス拡散の変化に関するロジックツリーを作成した。拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系の想定（想定A）を出発点としたロジックツリーを図2.2.5-2に、移流場におけるコンクリート/岩盤共存系の想定（想定B-2）を出発点としたロジックツリーを図2.2.5-3に示す。

- 拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系（図2.2.5-2）では、最初の分岐点を、アルカリのソースとなるコンクリート領域の状態として、「分岐1：ひび割れ部近傍もしくは岩盤や地下水との界面近傍において、コンクリートマトリクス部が徐々に閉塞する」とした。このコンクリートマトリクス部の閉塞が徐々に進む場合、次の分岐点を「分岐2：アルカリ供給が絶たれるまでに岩盤の亀裂が閉塞する」とした。以降、閉塞した岩盤の亀裂の外部事象等による再開口（分岐3）、ソースのアルカリ等が枯渇した後の再開口（分岐4）等の分岐を考慮した。また、分岐2において岩盤亀裂が閉塞しない場合では、造岩鉱物の溶解による亀裂開口幅の増大と岩石マトリクス部の間隙率増加（分岐2-1）や、亀裂表面での二次鉱物による皮膜形成と岩石マトリクス部の間隙率低下（分岐2-2）等を後続の分岐点とした。
- 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系でコンクリートにひび割れが生ずる場合（図2.2.5-3）では、最初の分岐点を「分岐1：コンクリートのひび割れ部における局所的な閉塞」とした。ここで、ひび割れ部の閉塞が局所的であってひび割れ部の大部分が開口しているという場合、次の分岐点として「分岐2：アルカリ供給が絶たれるまでに岩盤の亀裂が閉塞する」を想定し、以降の分岐については図2.2.5-2と同じとした。
- 想定B-1の移流場におけるコンクリート/岩盤共存系でコンクリートが健全である場合については、拡散によるアルカリ等の供給という点で想定Aと同じであるため、想定Aと同じロジックツリーが利用できると考えた。

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

- 分岐4に関わる影響モード： アルカリ等の枯渇後に岩盤の亀裂が再開口した場合は、それまでの閉塞・再開口の過程において高pH条件で熱力学的に不安定な岩石マトリクス部の初生鉱物（石英等）が溶解しており、またアルカリ等の枯渇後には、それまで亀裂部やマトリクス部の間隙中で生成した二次鉱物（C-S-Hゲル等）が化学的条件変化に伴い熱力学的に不安定となって溶解する。この結果として、再開口時の開口部は初期よりも拡がることとなり、アルカリ等による岩石変質の及ぶ範囲において岩盤の透水性が上昇する。これを影響モード1とした。一方、アルカリ等の枯渇後に岩盤の亀裂が再開口しない場合は、支配的な核種移行経路である亀裂部が閉塞しているため、岩

盤の透水性は初期よりも低下する。これを影響モード2とした。

- 分岐2、3以降の影響モード： 亀裂が閉塞する場合は直接、影響モード2に対応づけられる。亀裂が閉塞しない場合、分岐2-1と分岐2-2に関わる影響モードを設定することとなる。亀裂の閉塞が生じず、岩石マトリクス部の初生鉱物の溶解により亀裂の開口幅の拡大と岩石マトリクス部の間隙率増大が生ずる場合は、影響モード1と同様に、アルカリ等による岩石変質の及ぶ範囲において岩盤の透水性が上昇する（影響モード3）。一方、亀裂の閉塞が生じず、二次鉱物生成によって亀裂表面の被覆が生じたり岩石マトリクス部の間隙率が低下する場合には、岩石マトリクス部のマトリクス拡散性が低下する（影響モード4）。また、亀裂が閉塞しない場合には、亀裂部の地下水流れによってアルカリが拡がるため、地下水の化学的条件が変化する。この結果として、核種の収着性等が変化する（影響モード5）。影響モード5は、影響モード3及び4と同時に生ずる。

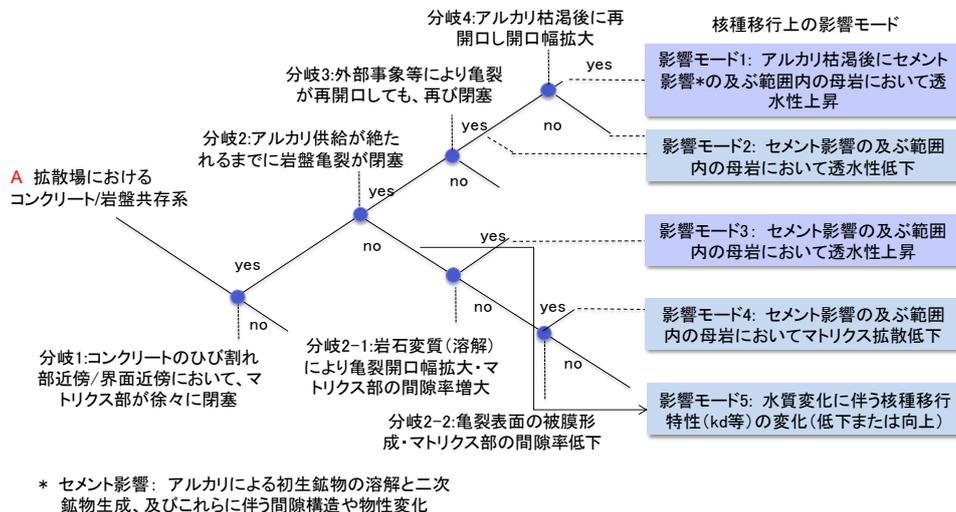


図2.2.5-2 拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系のロジックツリー

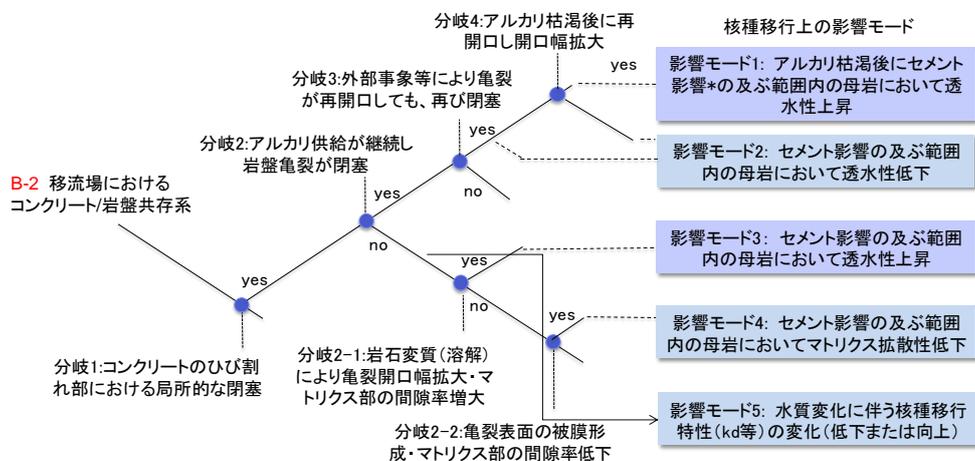


図2.2.5-3 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系のロジックツリー

(2) 現象解析

作成したロジックツリー上の分岐の条件と各影響モードの状態設定についての現象解析を実施した。図2.2.5-4に、現象解析で対象とする事象のイメージを示す。アルカリによる岩石変質は、反応系にあるアルカリ等溶質の移動、岩石マトリクス部の鉱物の溶解反応、岩石マトリクス部や亀裂中での二次鉱物の沈殿生成反応のバランスによって規定されると考えられる。ここでは、2.2.4で構築した化学反応-物質輸送連成解析モデルを用いた数値計算を行い、その結果に基づいてロジックツリー上の分岐の条件を分析すると共に、各影響モードの状態設定に反映させることとした。

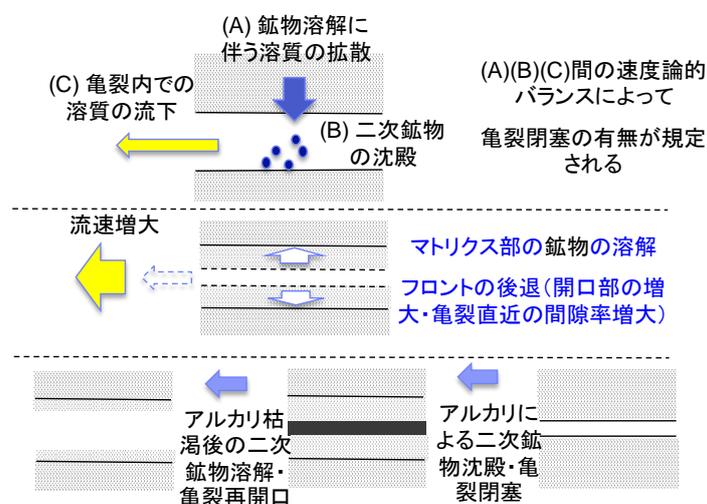


図2.2.5-4 現象解析で対象とする事象のイメージ

1) 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。本解析では、2.2.4で構築した化学反応-物質輸送連成解析モデルを用いることとした。本モデルは、結晶質岩系岩盤を亀裂部と岩石マトリクス部で構成される2重空隙モデルで表し、物質輸送を2次元の移流と拡散で与えるものである。また、亀裂の形状は平行平板で与え、亀裂内の透水性は修正三乗則（ただし修正係数は1を仮定）に従うと仮定している。なお、現実の天然亀裂は、凸凹、傾き、上下面のかみ合わせや接触が存在するため、不均質な開口幅分布、チャネリングの形成、屈曲、粗度といった複雑な3次元的形状を有すると考えられる。しかし現時点では、これらすべてを考慮して亀裂モデルを作成し、化学反応-物質輸送連成解析モデルに反映して解析することは困難である。そこで、2.2.4で考察したように、天然亀裂の透水性には、複雑な亀裂形状内に存在する選択的流路の特徴が表れていて、その選択的流路のボトルネックとなる部分が閉塞することにより、亀裂全体の透水性が低下すると考えることとした。加えて、このボトルネックとなる局所部分については修正三乗則が成り立つと仮定した。こうして、選択的

流路の局所部分を平行平板としてモデル化し、閉塞の条件等を計算で求めることとした。こうして得られた計算結果を、現象の分岐を判断する上での情報として利用することとした。

(a) 解析体系

解析体系を図 2.2.5-5 に示す。岩盤の亀裂部と岩石マトリクス部からなるシステムが上下対称であると仮定し、亀裂の中央より片側のみを解析対象とした。

初期の亀裂の開口幅は、 $240\ \mu\text{m}$ 、 $800\ \mu\text{m}$ 、 $2,400\ \mu\text{m}$ を設定した。上で述べたように実際の亀裂には選択的流路が存在すると仮定すると、選択的流路における開口幅は、その属する亀裂に割り当てられた平板様亀裂を想定して計算された水理学的開口幅に比べて大きいと考えられる。そこで、開口幅の設定には、HLW 第 2 次取りまとめのレファレンスケースで示された水理学的開口幅分布を参考にしつつ大きめの値を与えることとし、97.7%の亀裂の上限である $240\ \mu\text{m}$ 、99.87%の亀裂の上限である $800\ \mu\text{m}$ を選定し、さらに一桁高い $2,400\ \mu\text{m}$ を与えて開口幅の影響を考察することとした。

流路方向 (x 軸方向とする) の全長を 100m とし、上流側境界の近傍を 3mm 間隔で分割し、それより下流側については上流側からの距離に応じて 10cm 間隔、 1m 間隔、 10m 間隔に分割した。ただし、亀裂中の沈殿反応が下流側でのみ生ずる場合には、沈殿の生ずる位置を中心にその前後の分割を細かく、それより上流側の刻みを粗くするなどの対処を講じた。

流路に垂直な方向 (z 軸方向とする) については、亀裂部は分割せず、岩石マトリクス部の亀裂に接する最上部の分割間隔 (以下、 Z 方向最小セルサイズとする) を亀裂開口幅の $1/2$ 程度以上かつ 1cm 未満の範囲で設定した。この範囲は、2.2.4 で述べた Z 方向最小セルサイズについての感度解析結果と、化学反応を伴う拡散問題における Z 方向最小セルサイズの影響について解析解と数値解とを比較検討した結果 (Hayek et al., 2011) に基づき、実験結果の再現性と効率的な計算時間を得られる値として決定した。具体的には、亀裂開口幅 $240\ \mu\text{m}$ 及び $800\ \mu\text{m}$ の解析では $800\ \mu\text{m}$ 、開口幅 $2,400\ \mu\text{m}$ の解析では $8,000\ \mu\text{m}$ とした。

境界条件の設定については、システムが上下対称であると仮定しているため、亀裂の上面を濃度勾配ゼロとした。亀裂の上流側境界条件には以下の 3 種類を設定した。

- NaOH と KOH を高濃度で含むセメント反応地下水組成 (以下、Region I 条件とする) で濃度一定
- Ca を高濃度で含むセメント反応地下水組成 (以下、Region II 条件とする) で濃度一定
- 上流側にコンクリート領域を設定

亀裂の下流側境界条件は濃度勾配ゼロとした。なお、亀裂の下流側境界条件については、濃度勾配ゼロとした場合と後述する初期間隙水組成で固定した場合とで計算結果に顕著な

相違が見られないことを確認している。また、岩石マトリクス部については、亀裂に接していない上流・下流側の境界を濃度勾配ゼロ条件とした。岩石マトリクス部の亀裂に接していない上流側の境界については、濃度勾配ゼロ条件とした場合と Region I 条件で濃度一定とした場合とで計算結果に顕著な相違は見られないことを確認している。

動水勾配は 0.01、0.1 とした。

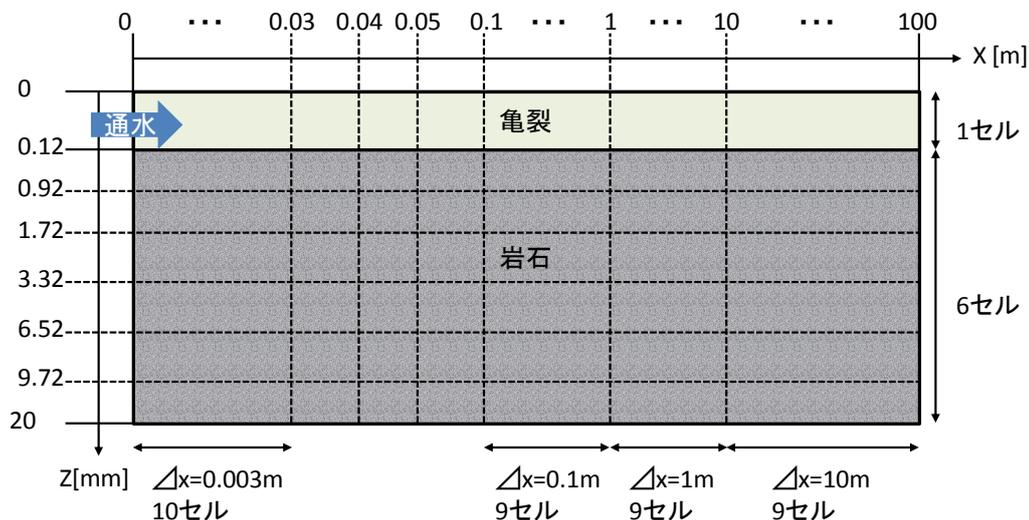


図2.2.5-5 解析体系（亀裂開口幅240 μm）

(b) 化学反応-物質輸送モデル

亀裂部の透水量係数及び実効拡散係数、並びに岩石マトリクス部における実効拡散係数には、2.2.4(2)と同じ式を与えた。

岩石は花崗岩とし、初期の鉱物組成は2.2.4(2)で与えた組成とした。岩石マトリクス部の初期間隙水組成は、岩石初期鉱物組成と降水系地下水を想定したモデル地下水（HLW第2次取りまとめ）との平衡を仮定し、計算によって求めた（ただし、雲母類を反応系から除いた）。コンクリートはOPCとし、初期の鉱物組成及び初期間隙水組成は付録1の表付1.2-8及び表付1.2-10のとおりとした。このコンクリート初期間隙水組成は、コンクリート初期鉱物組成とモデル地下水との平衡を仮定したものである。境界条件として与えたRegion I条件のセメント反応地下水組成は、上で述べたコンクリート初期間隙水組成と同じとした。Region II条件のセメント反応地下水組成は、コンクリート初期鉱物組成からNaOHとKOHを除外し、モデル地下水と平衡を仮定することによって計算で求めた。以上のRegion I条件とRegion II条件のセメント反応地下水組成、モデル地下水の組成を表2.2.5-1に示した。

鉱物の溶解・生成反応については、二次鉱物の設定と温度条件を除き、2.2.4(2)と同じ仮定を与えた。本解析と2.2.4(2)における解析とでは、液相の設定が異なっており、本解析では降水系地下水を対象とするため反応系に炭酸イオン等が含まれる。このため、二次鉱物の設定については、2.2.4(2)の設定が適切であるとは限らない。この不確実性を確認するために、Region I条件で二次鉱物にC-S-Hゲルのみを仮定した場合と、C-S-Hゲルに加

えて、ソーマサイトを除くC-A-S-H系及びC-A-H系のセメント鉱物、沸石類、並びに炭酸塩鉱物を設定した場合との比較検討を行った。この結果、開口幅240 μm 及び800 μm の解析ケースではC-A-S-Hゲルの沈殿が僅かに見られたのみであった。また、ソーマサイトを設定した場合には、ソーマサイトが支配的な二次鉱物として有意に沈殿すると計算されたが、ソーマサイトの熱力学データについての信頼性は低く (Matchei et al., 2007)、本検討では考慮しないこととした。以上により、Region I条件を対象とした解析では、二次鉱物にはC-S-Hゲルのみを仮定することとした。なお、開口幅2,400 μm の解析ケースに対する鉱物設定の不確実性については後述する解析結果の考察で述べる。

温度条件は25°Cとした。また、鉱物の溶解・生成反応に関する熱力学データベースには、2.2.4と同様に、平成25年度に本事業で開発したJAEA-TDB_2014- β (日本原子力研究開発機構, 2014) を用いた。

表2.2.5-1 セメント反応地下水組成及びモデル地下水組成

単位： [mol/kg]

| | Region I 条件 | Region II 条件 | モデル地下水 |
|----|------------------------|------------------------|------------------------|
| pH | 13.344 | 12.468 | 8.503 |
| Al | 1.612×10^{-6} | 1.822×10^{-7} | 2.453×10^{-6} |
| Ca | 1.175×10^{-3} | 1.888×10^{-2} | 1.020×10^{-4} |
| Cl | 1.468×10^{-5} | 1.456×10^{-5} | 1.460×10^{-5} |
| Si | 7.921×10^{-5} | 1.364×10^{-6} | 1.102×10^{-4} |
| C | 1.396×10^{-4} | 8.065×10^{-6} | 3.534×10^{-3} |
| K | 2.231×10^{-1} | 6.135×10^{-5} | 2.202×10^{-6} |
| Mg | 6.374×10^{-9} | 4.737×10^{-8} | 5.001×10^{-5} |
| Na | 1.952×10^{-1} | 3.541×10^{-3} | 3.612×10^{-3} |
| S | 4.114×10^{-2} | 2.668×10^{-4} | 1.110×10^{-4} |

(c) 再開口を想定した解析方法

再開口を想定した解析では、初期の亀裂開口幅を240 μm とした解析結果を利用して、閉塞後の状態から亀裂を上下に広げるという想定を与えた。具体的には、閉塞後の亀裂部に240 μm の新たな開口部を設定した。この時、亀裂部及びマトリクス部に存在する固相の組成及び量並びに液相組成は閉塞時と同じものを与えた。再開口の解析において、上流側境界条件をRegion I条件のセメント反応地下水、Region II条件のセメント反応地下水、モデル地下水と変えることで、コンクリートの化学的変質やアルカリ枯渇の影響を考察することとした。なお、再開口を想定した解析では、上流側の境界条件を変化させることによってC-S-Hゲル以外の二次鉱物が生成する可能性があるため、C-S-Hゲルに加えて、ソ

ーマサイトを除く C-A-S-H 系及び C-A-H 系のセメント鉱物、沸石類、並びに炭酸塩鉱物を二次鉱物として設定した。

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。

解析期間はマシンタイムで1日未満で達することのできる範囲を上限とした。この結果、解析期間は100年～1000年であった。

表2.2.5-2 (1/2) 解析ケース (動水勾配 0.01)

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

表2.2.5-2 (2/2) 解析ケース (動水勾配 0.1)

| 解析ケース名 | 上流側境界条件 | 亀裂開口幅 |
|----------|-------------|---------------|
| 0.1-240 | Region I 条件 | 240 μ m |
| 0.1-800 | Region I 条件 | 800 μ m |
| 0.1-2400 | Region I 条件 | 2,400 μ m |

3) 解析結果

解析ケース 0.01-240 の結果として、亀裂部及び岩石マトリクス部の鉱物組成と、亀裂部及び岩石マトリクス部の液相組成を図 2.2.5-6 に示す。なお、図 2.2.5-9 を除く全解析結果の図において、X 軸は 100m までを対数表示で示している。亀裂部では、1 年以内に上流側約 10cm の領域が二次鉱物によってほぼ閉塞した。例えば、上流側 1cm の領域における間隙率は、1 年で 1.3～1.9 %にまで低下していた。二次鉱物は C/S 比の高い C-S-H ゲルであった。岩石マトリクス部では、亀裂近傍の 1cm 以下の領域において間隙率の増大が認められた。間隙率の増大は、最大で 20%程度であり、溶解した鉱物は主として石英であった。

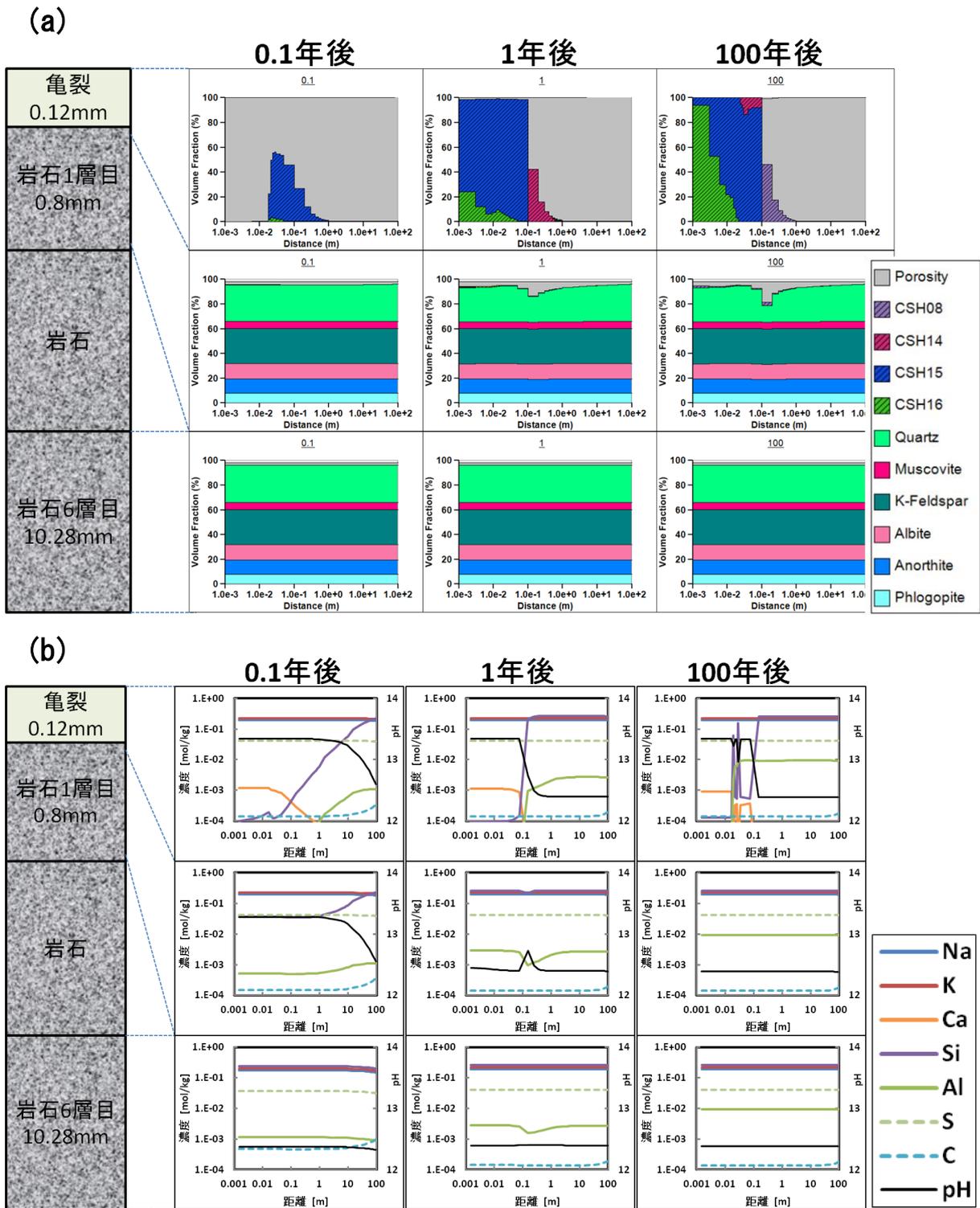


図2.2.5-6 解析ケース0.01-240の解析結果

(a) 鉱物組成, (b) 液相組成

亀裂部での液相の pH 変化については、亀裂部の閉塞が生じるまでの間に速やかにアルカリが拡がり、上流側から約 10m に及ぶ領域で pH は 13 程度に、それより下流側の全領域

で pH は 12 程度に変化した。閉塞が生じた後は、閉塞部よりも下流側の全領域で pH は 12 程度となった。岩石マトリクス部での液相の pH は、閉塞が生じるまでは亀裂部と同様の変化を示し、閉塞が生じた後は全領域で pH は 12 程度となった。

次に、解析ケース 0.01-800、0.01-2400 の結果として、亀裂部及び岩石マトリクス部の鉱物組を図 2.2.5-7 及び図 2.2.5-8 に示した。解析ケース 0.01-240 と同様に、亀裂部が閉塞し、岩石マトリクス部の間隙率増大が見られた。亀裂開口幅が大きいほど、亀裂部での二次鉱物生成開始地点が下流側に移動し、閉塞領域はより下流側まで広がるとともに、閉塞までに要する時間が長くなることがわかる。また、岩石マトリクス部の間隙率の上昇がより顕著となる。

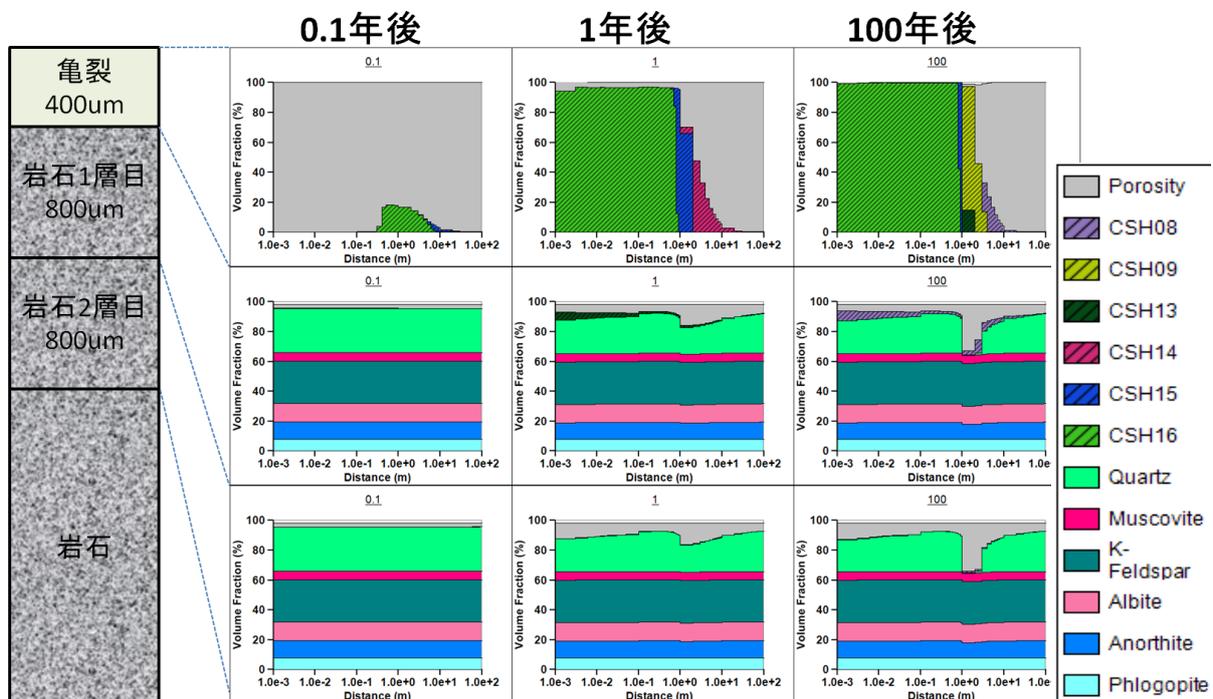


図2.2.5-7 解析ケース0.01-800の解析結果

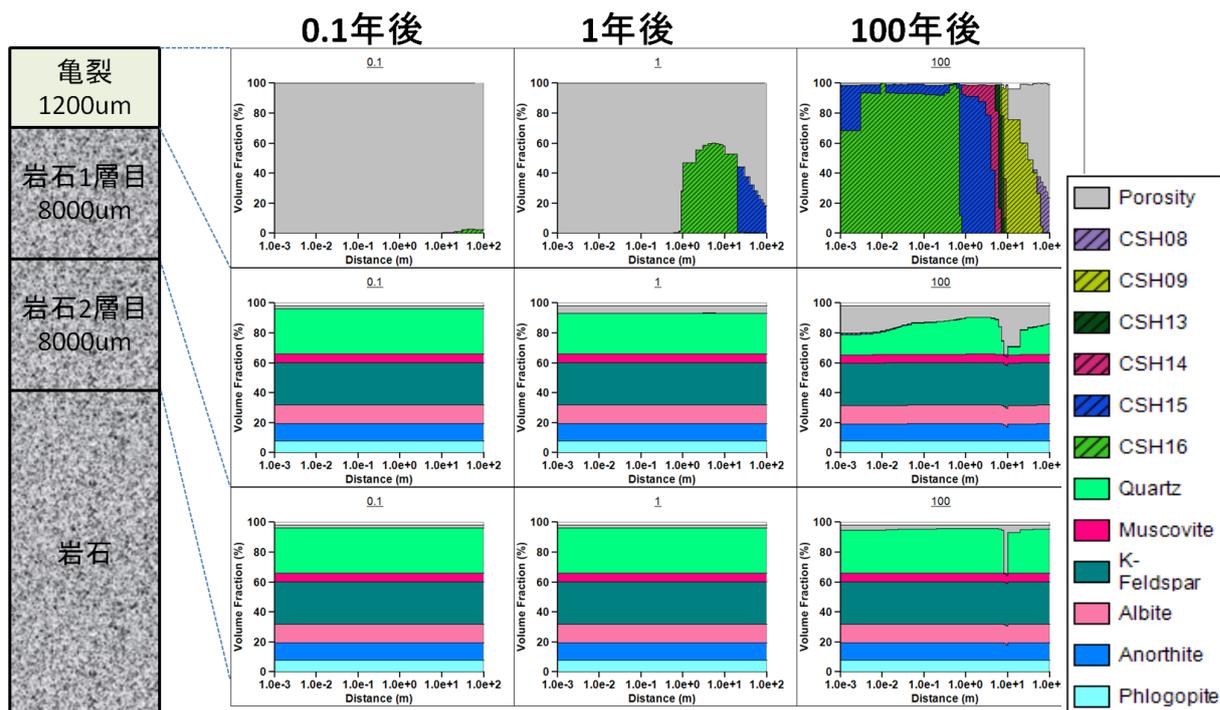


図2.2.5-8 解析ケース0.01-2400の解析結果

以上の上流側境界条件を Region I 条件とした解析結果について、亀裂部の閉塞の範囲と閉塞までの時間を表 2.2.5-3 にまとめた。閉塞の判断は、岩石マトリクス部の初期状態である 2%を目安とした。開口幅 (2d) $240\mu\text{m}$ ではどの条件でも約 1 年以内に、開口幅 $800\mu\text{m}$ 、 2.4mm ではどの条件でも 10 年以内に亀裂の閉塞が見られた。亀裂中での二次鉱物生成の開始位置は条件によって異なるものの、最終的には亀裂の上流側が二次鉱物で充填されるという結果になった。二次鉱物の充填によりほぼ閉塞に至った領域は解析条件により異なり、開口幅が大きく、動水勾配が大きい程、閉塞領域はより下流側まで広がった。また、岩石マトリクス部については、主に亀裂閉塞の生じた部分のやや下流側において最大 40% までの間隙率上昇がみられた。こうした岩石マトリクス部の変質は、亀裂近傍の 1cm 程度以内に限られていた。なお、2.2.5(2)1)②で述べたように、二次鉱物の設定に C-A-S-H 系及び C-A-H 系のセメント鉱物等を加えた場合、開口幅 $2,400\mu\text{m}$ の解析ケースのみにおいて、上流側でエトリンガイトが生成し、その結果 0.2 年で閉塞した。これより、本項における解析条件では、鉱物設定の不確実性を考慮しても、亀裂部は閉塞する可能性が高いと考えられる。

表 2.2.5-3 亀裂部の閉塞に関する解析結果のまとめ
(再開口を考慮しない解析ケース)

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

また、このような亀裂部の閉塞に要するアルカリの量を把握するために、閉塞に至るまでに系内に供給された NaOH と KOH の量を概算した。この結果、開口幅 2.4mm、動水勾配 0.01 の条件では、1 年間に NaOH で約 47 万 mol (亀裂の y 方向の長さを 1m とする) であった。Gr3 の処分施設に設置されたセメント系材料に含まれる NaOH 量は、坑道単位長さ当たり約 4,700mol (坑道断面をモルタルで充填した場合) と概算できるので、本解析条件では、ほぼ全量のアルカリ分が亀裂内へ 1 年以内に供給されたことになる。2.4mm の条件では閉塞には数年を要したことからすると、閉塞に至る前にアルカリ分の供給が絶たれることとなり、このアルカリ分の枯渇を考慮すれば、閉塞には至らないという結果となる。しかしながら、坑道 1m 当たりに接する亀裂の y 方向長さが数 mm 程度であれば、アルカリ分の枯渇前に閉塞する可能性がある。一方、開口幅 240 μ m、動水勾配 0.01 の条件では、1 年間に供給される NaOH 量は、単純に 1/1000 の約 470mol と概算される。Gr1 の処分施設に使われるセメント系材料に含まれる NaOH 量は約 2400mol であるので、この全量が亀裂内に供給されるには数年を要する。開口幅 240 μ m の条件では閉塞は 1 年程度で生ずることからすると、セメント量の少ない Gr1 のシステムにおいても、アルカリ分が枯渇する前に閉塞が終了すると計算される。

上流側境界条件をコンクリート領域とした解析ケース 0.01-240-OPC の結果を図 2.2.5-9 に示した。図 2.2.5-9 では、上流側境界部を拡大して、鉱物組成と液相組成の経時変化を示している。本ケースでは、コンクリートと岩石の亀裂部の境界近傍において C/S 比の低い C-S-H ゲルが生成し、間隙率が低下していく様子が見られたが、1000 年後でも亀裂部の閉塞は生じなかった。コンクリート領域では、数千年程度で閉塞が生ずると考えられる (第 3 章において後述)。

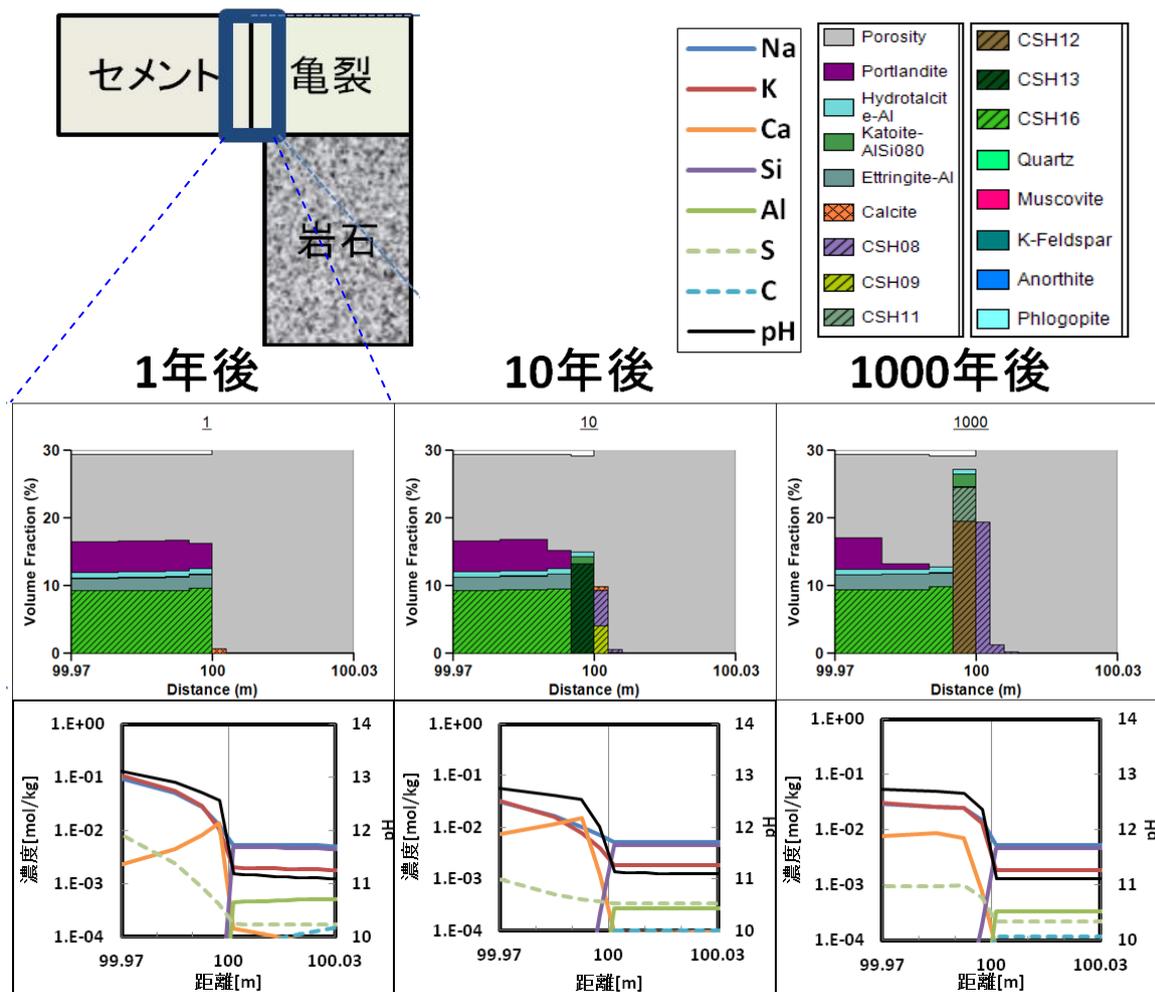


図2.2.5-9 解析ケース0.01-240-OPCの解析結果

(セメントと岩盤の亀裂部の境界面両側3 cmの領域における鉱物分布と液相組成を図示)

再開口を考慮した解析結果を図2.2.5-10～図2.2.5-12に示した。また、その特徴を表2.2.5-4にまとめた。解析ケース再開口-RIでは、解析ケース0.01-240と同様に、1年で亀裂の閉塞がみられた。一方、再開口-RIIでは、再開口時に亀裂内に存在していたC-S-Hゲルが徐々に溶解していく様子がみられた。岩石マトリクス部では、最上部において速やかに二次鉱物による閉塞が生じていた。この岩石マトリクス部の閉塞により岩石マトリクス部から亀裂部へのSiの供給が絶たれるため、亀裂部ではC-S-Hゲルに対して未飽和な化学的条件となり、C-S-Hゲルが溶解したものと考えられる。解析ケース再開口-FRHPでは、再開口直後に亀裂中のC-S-Hゲルはほぼ全量溶解し、代わって方解石が沈殿していた。この方解石は、時間と共に沈殿領域を下流側に移動させながら全体としては徐々に溶解していた。岩石マトリクス部では10年以降に葉ろう石（パイロフィライト）の沈殿が生じ、100年後には上流1mを除いた全域で閉塞した。以上のように、再開口後の境界条件がRegion I条件の場合は、亀裂部は速やかに閉塞するが、Region IIやモデル地下水の条件では閉塞しないという結果が得られた。

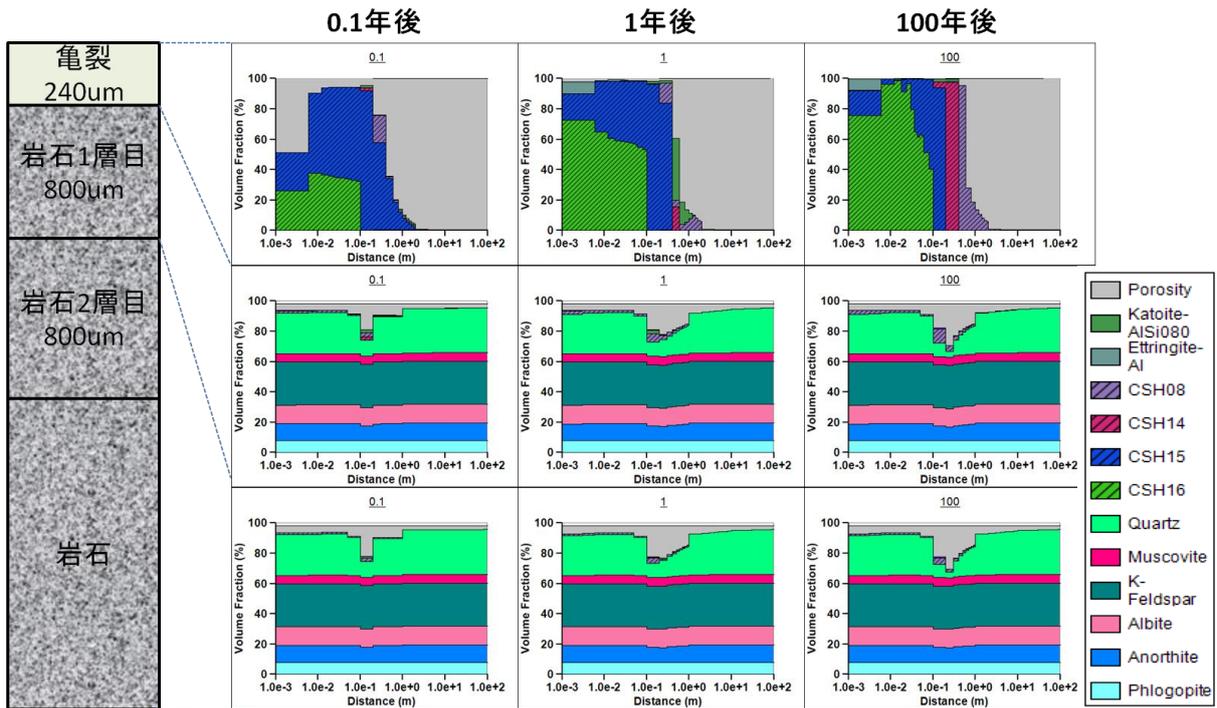


図2.2.5-10 解析ケース再開口-RIの解析結果

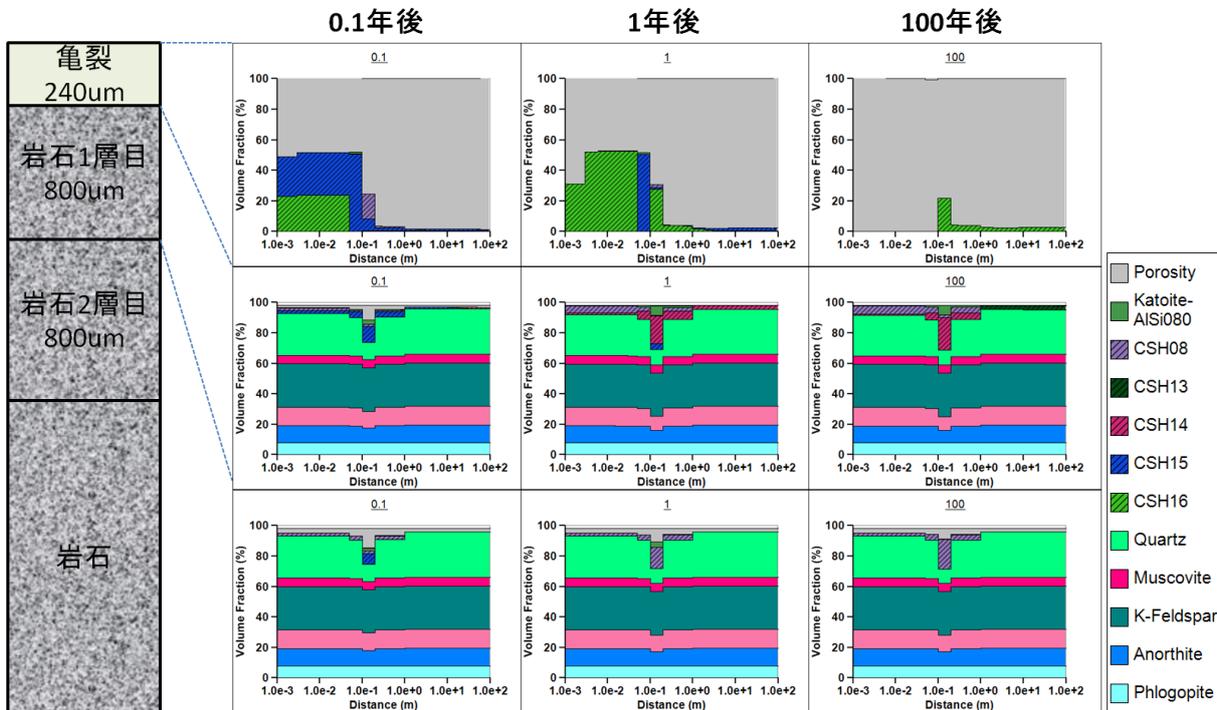


図2.2.5-11 解析ケース再開口-RIIの解析結果

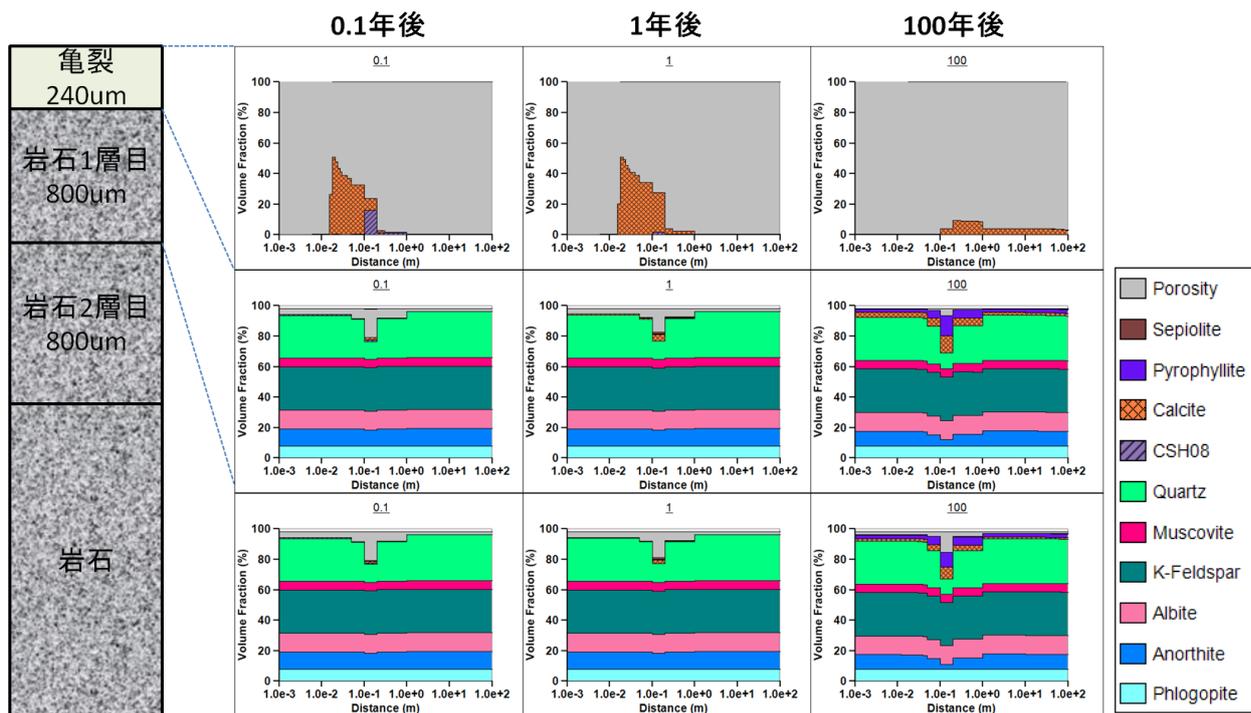


図2.2.5-12 解析ケース再開口-FRHPの解析結果

表 2.2.5-4 再開口を考慮した解析結果のまとめ

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

4) 現象解析結果に基づく影響モードの分析

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

拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系の想定を出発点としたロジックツリー（図 2.2.5-2）の分岐1「ひび割れ部近傍もしくは岩盤や地下水との界面近傍において、コンクリートマトリクス部が徐々に閉塞する」については、数千年程度で閉塞すると考えられる（図2.2.5-9および第3章の解析結果より）。この場合の次の分岐点、「分岐2：アルカリ供給が絶たれるまでに岩盤の亀裂が閉塞する」については、図2.2.5-9に示したように、亀裂の閉塞は生じにくいと考えられる。これ以降については、亀裂部の開口幅増大や岩石マトリ

クス部の間隙率増加（分岐2-1）、亀裂表面での二次鉱物による皮膜形成と岩石マトリクス部の間隙率低下（分岐2-2）といった現象はコンクリートからのアルカリ供給が抑制されるため顕著に生じるとは考えにくい。しかし、アルカリ供給が断たれるまでの数千年間に限定してある程度は生ずる可能性がある。したがって、影響モード3と5、及び4と5の双方の組み合わせを考慮しておく必要がある。

移流場におけるコンクリート/岩盤共存系でコンクリートにひび割れが生ずる場合のロジックツリー（図2.2.5-3）の「分岐1：コンクリートのひび割れ部における局所的な閉塞」では、割れ目の上流側で速やかに局所的な閉塞が生ずると考えられる。この場合、ひび割れ部の閉塞は局所的であってひび割れ部の大部分が開口していると考えられる（第3章において後述）。その開口している割れ目内は高アルカリ性の間隙水で満たされており、また、コンクリートマトリクス部は数千年程度閉塞することなく高アルカリ性の間隙水を保持すると考えられる。こうした高いアルカリ性のセメント反応水が岩盤側に移動する可能性がある。次の分岐点「分岐2：アルカリ供給が絶たれるまでに岩盤の亀裂が閉塞する」では、表2.2.5-3にまとめたように、岩盤の亀裂は上流側で数年内に閉塞すると考えられる。閉塞に要する時間、閉塞部の広がりについては亀裂の開口幅と動水勾配に依存する。低い頻度で生ずる大きな開口幅の亀裂については、閉塞に向かうものの、条件によっては閉塞前にアルカリ供給が断たれる可能性もある。しかし、このような大きな亀裂は、廃棄体定置を工夫して亀裂を避けたり、グラウトで塞いだりする等の工学的措置がとられる可能性もある。また、閉塞した亀裂が外部事象等の影響により再開する（分岐3）については、表2.2.5-4にまとめたように、セメント反応水がRegion Iの条件であれば閉塞するが、Region IIの条件や本来の地下水に近い条件に変化した場合には閉塞しないと考えられる。Region IIの条件では、岩石マトリクス部の閉塞が特徴的に生ずると考えられる。よって、Region Iの条件では分岐3から影響モード2へ、Region IIの条件に変化した場合では分岐3から分岐2-2を経て影響モード4と5へ、本来の地下水に近い条件の場合には、分岐4を経て影響モード1へ進むこととなる。よって、ニアフィールドでの化学的条件が時空間的に変化する可能性を考慮して、影響モード1、2、4と5を考慮しておく必要がある。

2.3 バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発

2.3.1 目的

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

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

こうした観点から、上記で示したような現実的評価を実施できる力学影響解析技術（解析手法及び解析ツール（モデル、コード及びパラメータ群））の開発を行った。本節ではこの検討の成果を示す。

2.3.2 平成25年度の成果

平成25年度は、原子力機構が所有する長期力学評価ツール MACBECE (Mechanical Analysis considering Chemical transition of BEntonite and Cement (日本原子力研究開発機構，2012)) 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、処分後の時間の経過に伴い変化する環境条件を反映して、腐食速度な

どの金属部材の腐食膨張に係るパラメータが、時間とともに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、セメント系材料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。また、化学-物質輸送解析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の必要性が確認された。

前年度に抽出された、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、セメント系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、有限要素法(FEM)解析コードであるMACBECEを用いた構造解析への、粒状体個別要素法(DEM)による解析結果の反映方法を検討した。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。

2.3.3 セメント系材料の破壊試験を対象とするシミュレーション

MACBECEでは、FEMによる連続体モデルで解析を行っており、不連続体モデルであるDEMとでは、ひび割れの発生部位やそれにより求められる材料の透水性の解析結果の傾向が異なると考えられるため、この点を踏まえて、ひび割れの発生を考慮できる力学モデルを検討することが必要である。ここでは、比較的簡単な系に対して、両者の手法による独立した解析を行い、モデルや解法の相違による現象表現の本質的な差異の有無等についての分析を行うことを目的とし、セメント系材料の破壊試験を対象として、MACBECEとDEMによるシミュレーションを実施した。

(1) 連続体モデルによるセメント系材料の破壊試験を対象とした純せん断試験のシミュレーションの実施

吉武ほか(2006)によって実施されたコンクリート要素の純せん断試験を対象としてシミュレーションを行った。図2.3.3-1と図2.3.3-2に同実験で使用された载荷機構ならびに供試体破壊状況をそれぞれ示す。なお、本検討においては、普通コンクリート(W/C=45%)を対象とした。

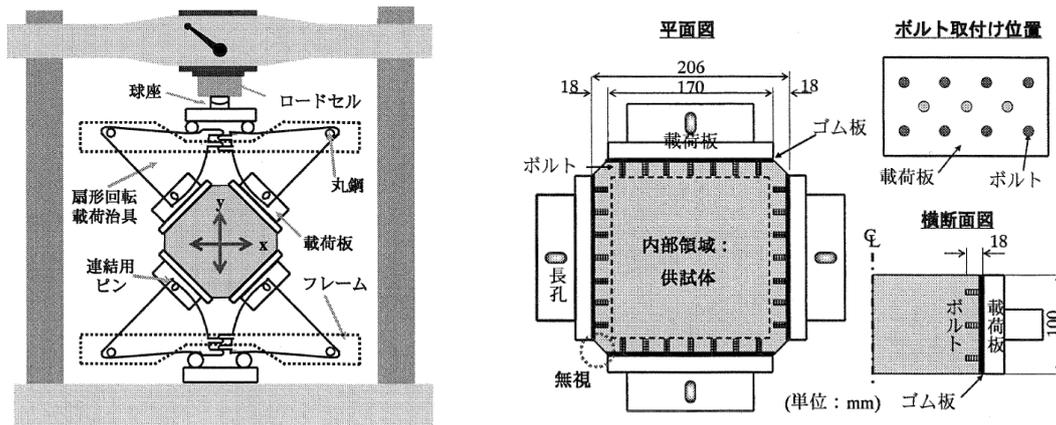


図 2.3.3-1 純せん断試験概況 (左: 載荷装置、右: 供試体) (吉武ら, 2006)

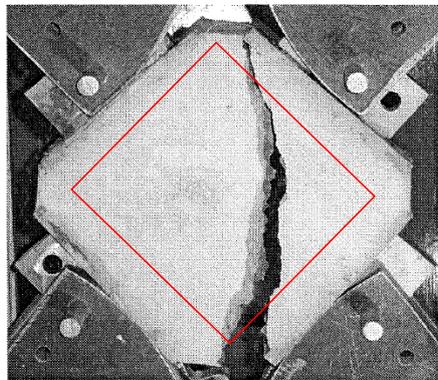


図 2.3.3-2 純せん断試験における供試体の破壊状況 (吉武ら, 2006)

1) 解析メッシュおよび解析ケース

図 2.3.3-2 中に赤線で示された、実験時に均質挙動すると考えられる供試体内部の 170mm x 170mm の領域を対象に解析を行った。図 2.3.3-3 に解析メッシュおよび境界条件を示す。実験時の載荷条件と同様に、供試体の四隅に微小な面を設けている。載荷および境界条件は、初期自重を考慮せず、供試体上下左右 4 方向をスライドとして、(面のある四隅を除いた) 各辺上の節点に分布荷重 (最大 4.0 MPa/m) を 100 もしくは 10000 ステップで与えるものとした (荷重制御)。

表 2.3.3-1 に今回の検討で行った解析ケースをまとめる。ひび割れ発生およびその進展挙動に関して、Case1 と 2 の比較より載荷ステップ (Case1: 100step、Case2: 10000step) の影響、Case2 と 3 の比較よりメッシュ形状 (Case2: Coarse mesh、Case3: Fine mesh) の影響、Case3 と 4 の比較よりひび割れ発生後の剛性低下率 (Case3: 1.0E-6、Case4: 1.0E-30) の影響を検討した。

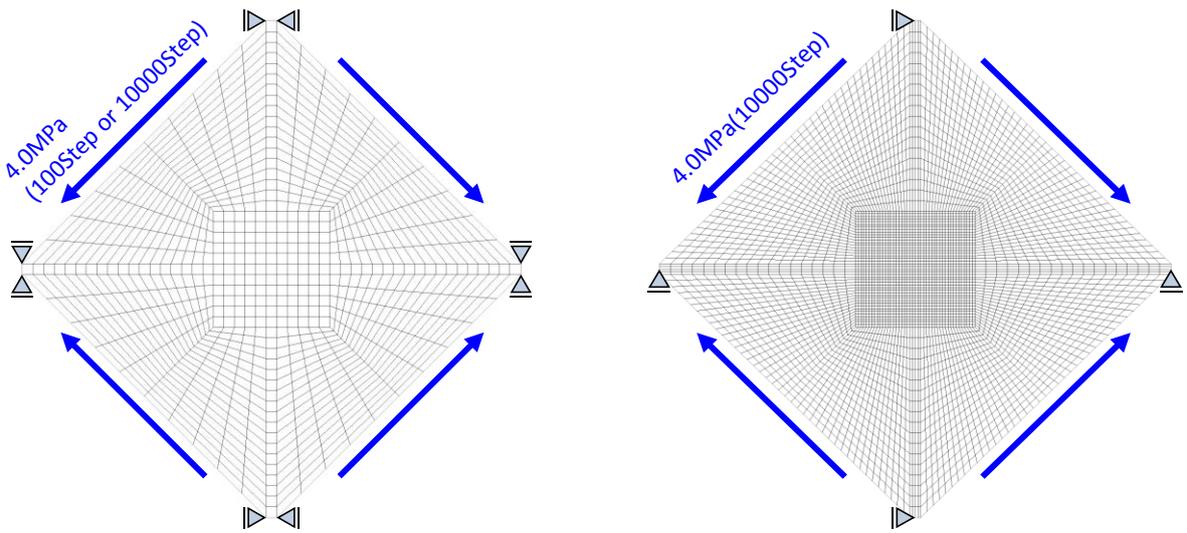


図 2.3.3-3 解析メッシュ (左 : Coarse mesh、右 : Fine mesh)

表 2.3.3-1 純せん断試験解析ケース

| | メッシュ | ステップ数 | 剛性低下率 |
|-------|-------------|------------------------|---------|
| Case1 | Coarse mesh | 100 (0.04MPa/step) | 1.0E-6 |
| Case2 | Coarse mesh | 10000 (0.0004MPa/step) | 1.0E-6 |
| Case3 | Fine mesh | 10000 (0.0004MPa/step) | 1.0E-6 |
| Case4 | Fine mesh | 10000 (0.0004MPa/step) | 1.0E-30 |

2) コンクリート供試体の入力物性値

MACBECE に組み込まれている回転ひび割れモデルの解析用物性値を表 2.3.3-2 に示す。図 2.3.3-4 の左側の図に示される純せん断時（平面応力かつ平面ひずみ条件下）のせん断力-主ひずみ関係の実測値より、ヤング係数： $E = 67.92 \times 10^3$ MPa を設定した。このとき、ポアソン比を一般的な値である 0.2 とした。また、使用されたコンクリート供試体は引張強度（ひび割れ破壊）に至るまで極めて線形弾性的な挙動を示している。そのとき、同程度の水平・鉛直方向ひずみが発生しており、水平・鉛直方向をそれぞれ最大・最小主ひずみ方向に取る理論的な純せん断状態が実験において忠実に再現されていることが分かる。

図 2.3.3-4 の左側の図に示される結果より、参考とするコンクリート供試体の純せん断強度は 2.2 MPa とした。また、同参考文献では、種々のコンクリート供試体を用いて実施された純せん断試験、圧縮試験および割裂引張試験の結果より、純せん断強度と圧縮強度・割裂引張強度がまとめられている（図 2.3.3-4 中央および右図）。MACBECE が考慮するセメント系材料の引張強度は、側方を拘束しない割裂引張強度にあたるため、今回のシミュレーションでは、図 2.3.3-4 の結果より、純せん断強度 2.2MPa に対応する割裂引張強度を 3.0MPa とした。同様に圧縮強度に関しても、対応する強度値を近似式より 21.0 MPa と設定した。

表 2.3.3-2 解析用物性値（回転ひび割れモデル）

| 物性 | 単位 | 値 |
|-------------|-----|---------------------|
| ヤング係数 | MPa | 67.92×10^3 |
| ポアソン比 | - | 0.2 |
| 圧縮強度 | MPa | 21.0 |
| 引張強度 | MPa | 3.0 |
| 引張破壊後の剛性低下率 | - | 1.0E-6 or 1.0E-30 |

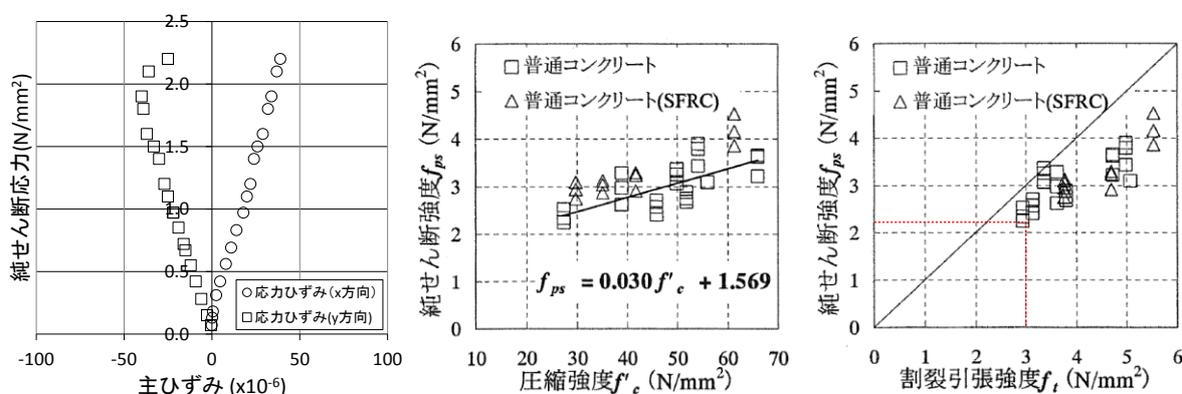


図 2.3.3-4 純せん断試験の結果（左から、純せん断応力-主ひずみ関係（吉武ら，2006 から抽出）、純せん断強度-圧縮強度関係（吉武ら，2006）、純せん断強度-割裂引張強度（吉武ら，2006））

3) 解析結果

一例として、Case3 のひび割れ発生・進展状況、水平ひずみ分布と貫通時変形モード、および、各部の純せん断応力-ひずみ関係を図 2.3.3-5、図 2.3.3-6、図 2.3.3-7 にそれぞれ示す。なお、ひび割れ分布に関して、以下の二点に留意して考察した。

- ・ 回転ひび割れモデルにおいて、ひび割れの発生は、要素の最小主応力（圧縮：正）が引張強度に達することで判定される。
- ・ 力学的にひび割れの影響を考慮するため、実変形量であるひずみを用いて考察を行うことが適当である。なお、図 2.3.3-4 の供試体内部の応力ひずみ関係より、ひび割れ発生時のひずみレベルは $5.0E-5$ 程度であると考えられる。

粗いメッシュとした Case1 を除き、実験結果と同様に、供試体の中心付近でひび割れが局所的に発生する結果が得られた。特に、Case3 (Fine mesh & 10000Step) においては、ひび割れ発生状況が実験結果とよく整合しており、貫通時には供試体中心よりやや外側に局所的なひび割れが発生した。水平ひずみ分布からも、ひび割れ判定と同様に、供試体中心外側を通る局所的なひずみの発生が確認できた。また、ひび割れ発生後の剛性低下率を小さく ($1.0E-30$) 設定した Case4 の結果は、Case3 ($1.0E-6$) とほぼ同様となり、剛性低下率をある程度の値以下に設定すると一意的な解が得られると考えられた。

以上、4 ケースの比較から Case3 (あるいは 4) のように細かいメッシュ・ステップ数での純せん断試験解析では、実験で見られる①供試体中心外側を通るひび割れ、②ひび割れ部に発生する局所的な開口（実験ではひび割れ箇所不連続となっているため変形はない）が表現できる結果が得られた。但し、ひび割れ発生時および貫通時の荷重（純せん断応力）の値に着目すると、実験ではひび割れ貫通時の純せん断応力の値は約 2.2 MPa であったが、解析ではひび割れ発生・貫通する応力は全ケース通して約 3.0-3.1 MPa となり、ほぼパラメータで設定した引張強度と同等の値となった。この理由としては、今回の純せん断解析シミュレーションの条件（コンクリート供試体を均質物性と仮定して対称なメッシュならびに境界条件を設定）では、ひび割れ発生以前の供試体挙動は、理想的な要素挙動を示しているために、全体系としても要素挙動に近い挙動を示し、所定の引張強度でひび割れが発生・貫通したことによるものと考えられる。また、本解析では、いずれの解析ケースにおいても、最終的には全要素でひび割れが生じる結果となった。この理由としては、ひび割れ発生後も荷重は作用し続けるために、ひび割れ貫通時に健全であった周囲の要素も、引き続き生じる純せん断力の載荷に伴ってひび割れが発生したことが考えられる。

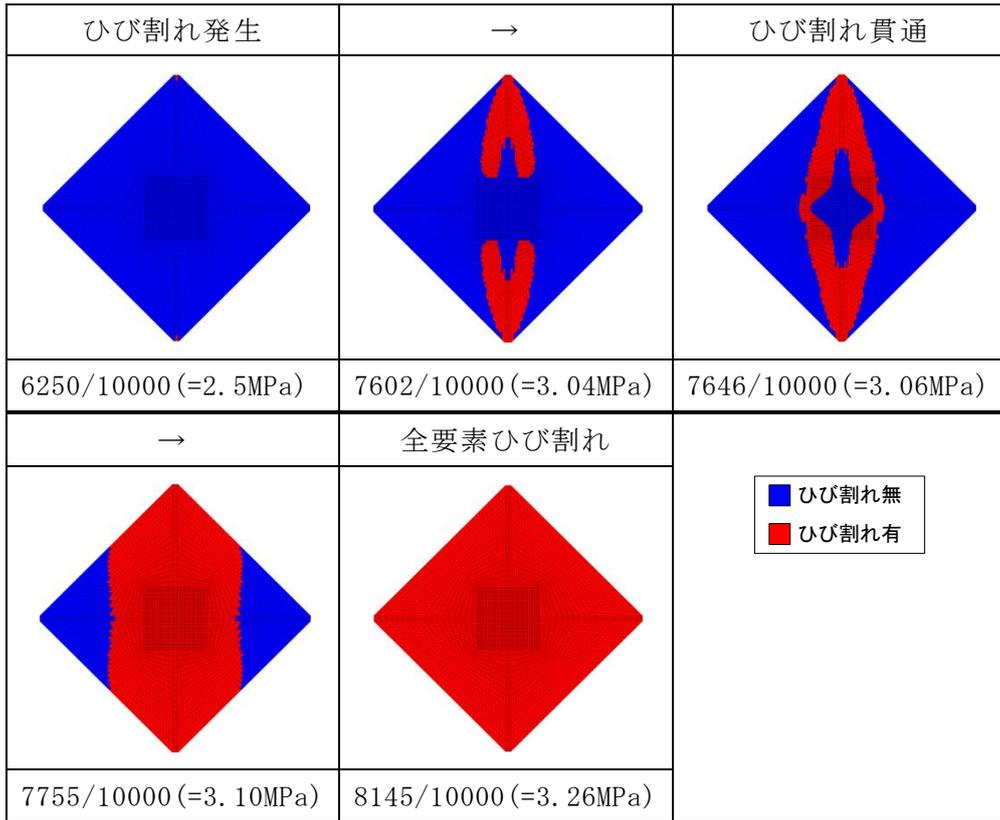


図 2.3.3-5 case3 のひび割れ分布

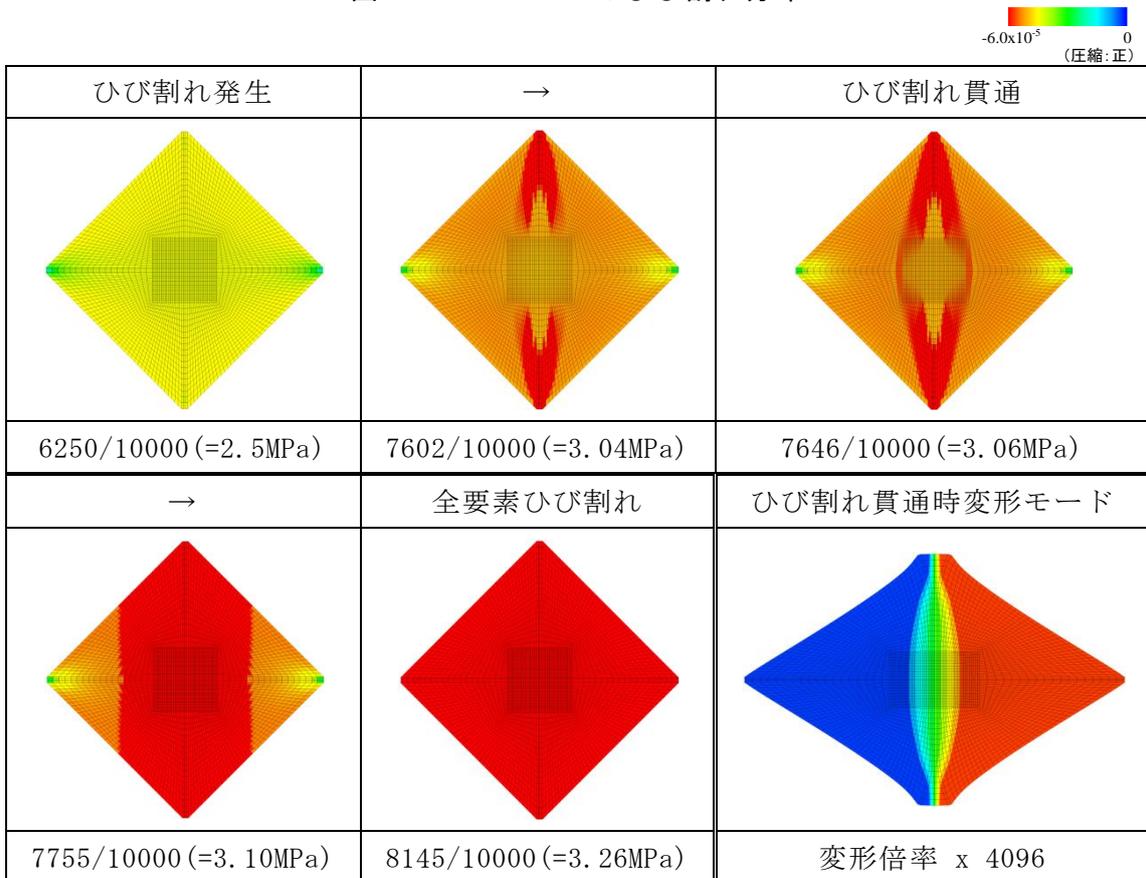


図 2.3.3-6 case3 の水平ひずみ分布及び貫通時変形モード

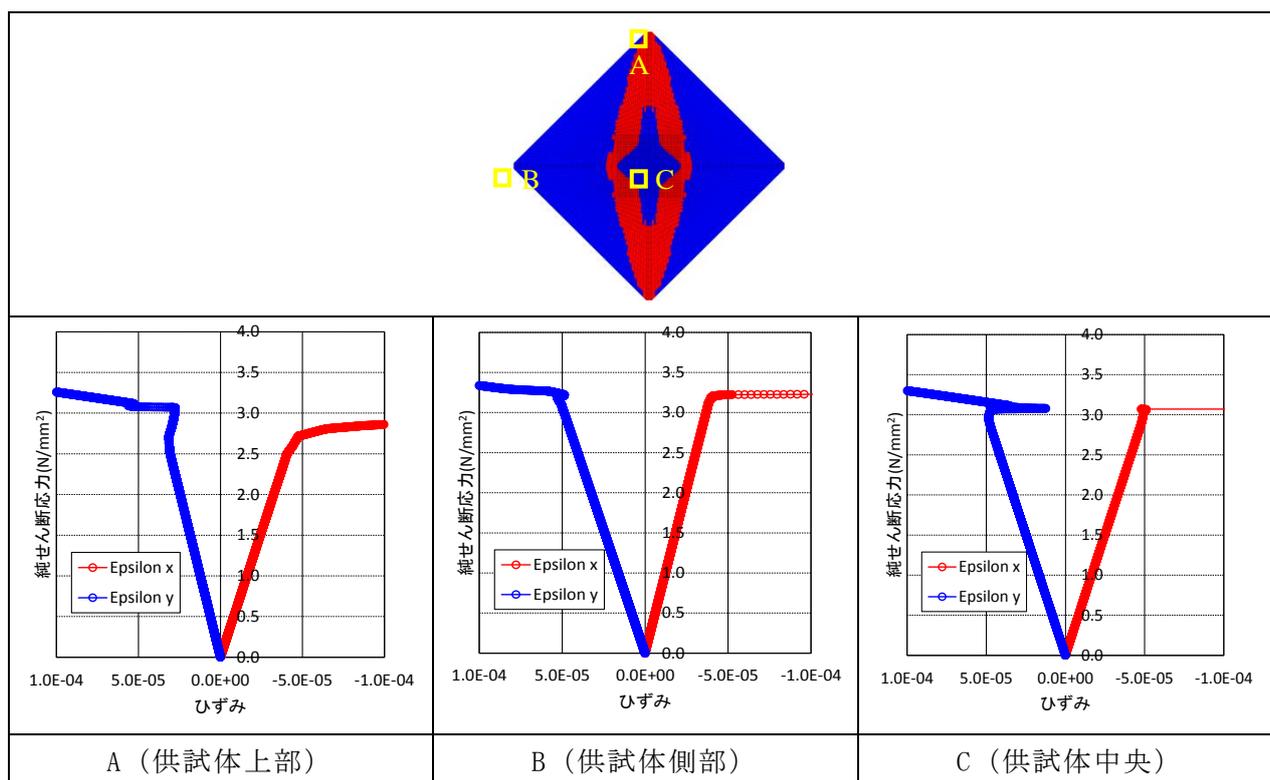


図 2.3.3-7 case3 での各部の純せん断応力-ひずみ関係

(2) DEM によるセメント系材料の破壊試験を対象とした純せん断試験のシミュレーションの実施

2.3.2(1)で示した純せん断試験の結果を忠実に再現することを目的として DEM によるシミュレーションを実施し、MACBECE の結果との比較を行った。

1) 解析モデルと入力パラメータの決定

図 2.3.3-1 で示した通り、純せん断試験のコンクリート供試体は、正方形 (206×206mm) の平板のうち、角部を 18mm ずつカットした八角形となっている。また、供試体と鋼製載荷板を接合するために、載荷板 1 枚あたりに鋼製ボルト (六角孔付き M12 ボルト) を千鳥状に計 11 本埋設している。このような形状の供試体をばねによって接続された円形粒子の集合体で表現した。作成したコンクリートモデルを図 2.3.3-8 に示す。灰色の粒子はコンクリート粒子であり、黒い粒子は載荷板および鋼製ボルトを構成する金属粒子である。実際のボルトは千鳥状に計 11 本埋設されているが、計算は二次元であるため、7 本のボルトを平面上に配置した。モデルやボルトの寸法は実物を忠実に再現した。

金属粒子は半径 0.5mm の等粒子径としており、金属粒子同士の結合は破壊しないものとした。載荷板を構成する粒子が一層であり、実物よりも薄い形状になっているが、本シミュレーションにおける金属粒子間の結合部分の剛性は 1000 GPa と高めに設定しており、載

荷板自体の変形は無視できるものと考えられる。

図 2.3.3-8 の載荷板を構成する金属粒子に対してせん断応力を作用させることによりせん断試験のシミュレーションを行った。具体的には、せん断応力の値に金属粒子の直径を乗じて各金属粒子に作用する力を計算し、それぞれの載荷板と水平な方向に作用させた。せん断応力は初期状態において 0MPa であり、その後試験終了時刻である 10000 Step において 4 MPa となるように一様に増加させた。

純せん断試験のシミュレーションに用いた入力パラメータを表 2.3.3-3 にまとめる。平成 25 年度に実施した、MACBECE と DEM の連携手法の検討において実施されたキャリブレーションの手法（日本原子力研究開発機構，2013）に対して改良を加えた手法（2.3.4(1)2）で後述）により各入力パラメータを調整した。調整の対象となる力学特性は、実際の純せん断試験に用いられたコンクリートの値と同一とした。

既往の DEM による研究（日本原子力研究開発機構，2012）では、コンクリートの粗骨材を DEM 粒子としてモデルの構築を行った。しかし、想定するコンクリートの粗骨材は粒子半径が 2.5 mm ~ 10 mm と大きく（青柳，1983）、これを忠実に再現すると DEM モデルの粒子数が極めて少ない状態になることが考えられる。このように少ない粒子数のモデルでは、解析結果がばらつくなど粒子配置の影響が非常に大きくなり、再現性のある結果が得られないことが予想されるため、ここでは上記の粗骨材の粒径にとらわれずに、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。シミュレーションに用いた二種類のコンクリートモデル（Model DEM 1 (Fine)、Model DEM 2 (Coarse)）の粒子情報を表 2.3.3-4 に示す。

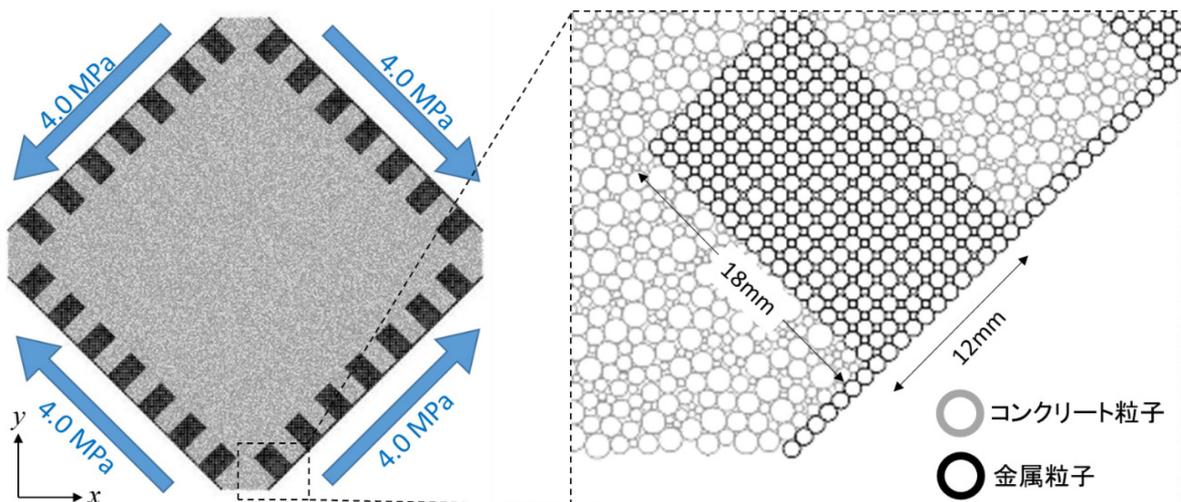


図 2.3.3-8 DEM 純せん断試験モデル

表 2.3.3-3 セン断試験のシミュレーションに用いた入力パラメータ

| 決定された入力パラメータ | |
|----------------------------|-------------------------|
| 粒子密度: | 2,312 kg/m ³ |
| 最大/最小粒子半径比: | 4.0 |
| 粒子のヤング率 (E_p): | 112.0 GPa |
| (金属粒子のヤング率 (E_p): | 1000.0 GPa |
| 粒子間摩擦係数 ($\tan \phi_n$): | 0.5 |
| 縦横ばね定数比 ($s1$): | 0.13 |
| 縦曲ばね定数比 ($s2$): | 1.0×10^{-7} |
| 粒子間結合のせん断強度 (τ_c): | 18.0 MPa |
| 粒子間結合の引張強度 (σ_c): | 8.0 MPa |
| 目標物性値 (平面ひずみ状態を仮定) | |
| モデルのヤング率: | 67.9 GPa |
| モデルのせん断剛性: | 28.3 GPa |
| モデルのポアソン比: | 0.2 |
| モデルの圧縮強度: | 21.0 MPa |
| モデルの引張強度: | 3.0 MPa |
| キャリブレーションの結果 | |
| 弾性変形試験 | |
| モデルのヤング率: | 68.0 GPa |
| モデルのせん断剛性: | 28.3 GPa |
| モデルのポアソン比: | 0.20 |
| 一軸圧縮試験 | |
| モデルのヤング率 (割線): | 65.3 GPa |
| モデルのポアソン比 (割線): | 0.24 |
| モデルの一軸圧縮強度: | 21.2 MPa |
| 一軸引張試験 | |
| モデルの一軸引張強度: | 3.1 MPa |

表 2.3.3-4 純せん断試験シミュレーションで対象としたコンクリートモデル

| Model DEM 1 (Fine) | |
|----------------------|--------|
| コンクリート粒子数: | 46,343 |
| 最大粒子半径: | 0.8 mm |
| 最小粒子半径: | 0.2 mm |
| 最大/最小粒子半径比: | 4.0 |
| Model DEM 2 (Coarse) | |
| 粒子数: | 6,733 |
| 最大粒子半径: | 2.0 mm |
| 最小粒子半径: | 0.5 mm |
| 最大/最小粒子半径比: | 4.0 |
| 載荷板用金属粒子 (両モデル共通) | |
| 粒子数: | 6,728 |
| 一様粒子半径: | 0.5 mm |

2) 解析結果

せん断試験シミュレーション終了後のひび割れの分布状況を図 2.3.3-9 に示す。発生した微小亀裂については、判定条件に基づいて破壊様式を判定し、引張亀裂を赤い線分で、せん断亀裂を青い線分でその位置を示した。粒子間結合の微小亀裂の発生条件については、既往の検討と同様とした（日本原子力研究開発機構，2013）。同図に示すように、いずれのモデルにおいてもモデル中央付近に一直線上の引張亀裂が発生し、モデルは二つに分断され完全に破壊に至ったことがわかる。この結果は図 2.3.3-2 に示す実際の純せん断試験結果と調和的であると考えられる。

表 2.3.3-4 に示したそれぞれのモデルにおけるひび割れの伸展挙動を時系列順に図 2.3.3-10 に示す。図 2.3.3-10(a) に示すように粒子数の多い Model DEM 1 (Fine) を用いた場合には、ひび割れはモデル中央下側から発生し、モデル上方へと伸展していく結果となった。一方、図 2.3.3-10(b) に示すように粒子数の少ない Model DEM 2 (Coarse) を用いた場合には、ひび割れはモデル中央上側から発生し、モデル下方へと伸展していく結果となった。これらのひび割れの伸展方向の違いは、乱数による粒子の配置によってモデル上下端のいずれかのひび割れの発生しやすい場所が起点になって起こるものであり、粒子数の違いによるものではないと考えられる。

図 2.3.3-9 では、モデルの左右端付近で縦方向の微小亀裂の発生が確認できる。中央にひび割れが貫通し、モデルが完全に分断された後でも、せん断応力はモデルに作用し続ける。これにより、分断された二つのブロック内には x 方向に引張応力が作用する。この引張応力によりひび割れが発生したと考えられるが、モデルには鋼製載荷板が接着されてい

るため、隙間のある中央以外でモデルを分断するようなひび割れが成長しなかったと考えられる。

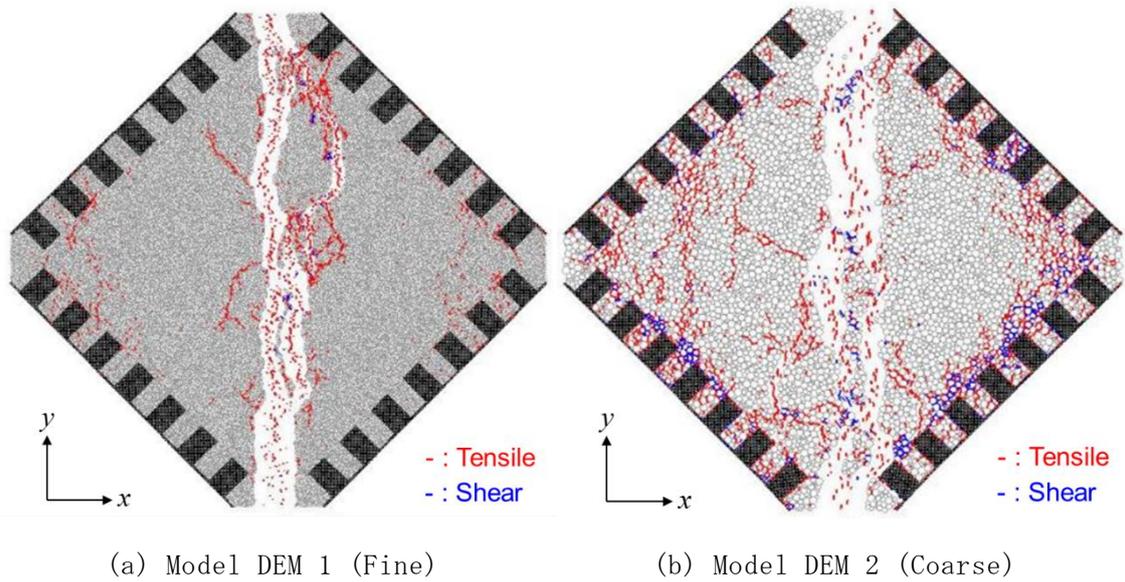


図 2.3.3-9 DEMによる純せん断試験のシミュレーションの結果

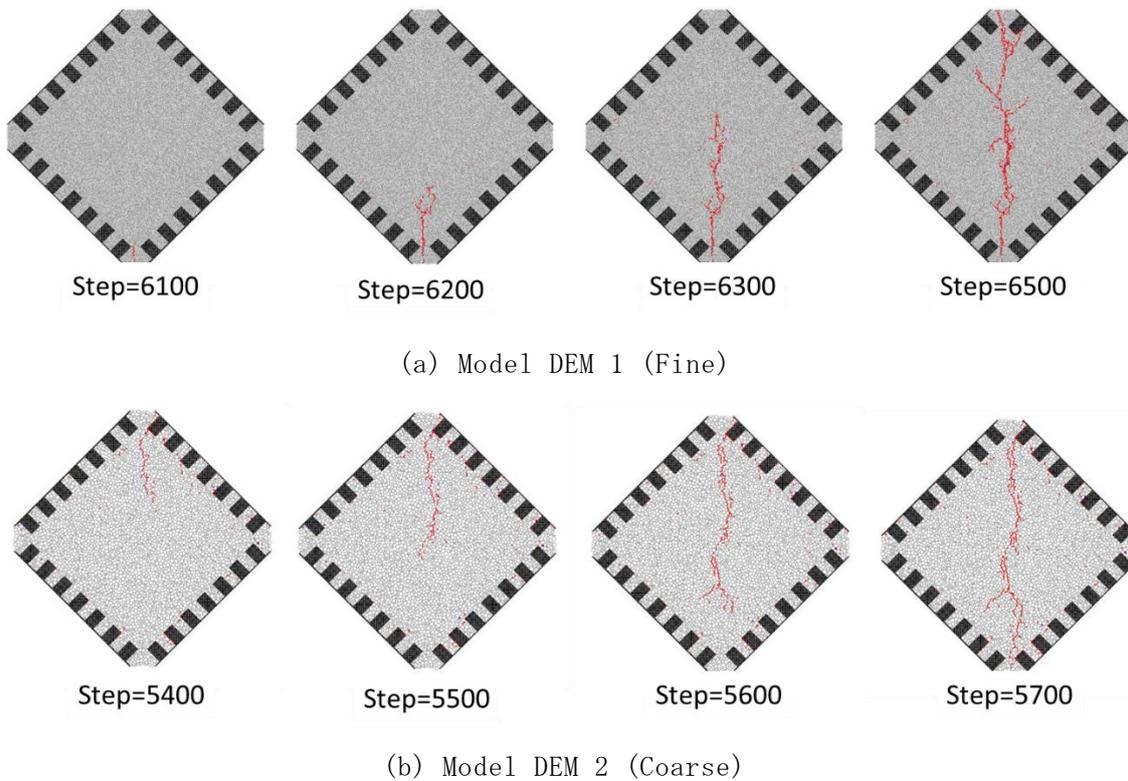


図 2.3.3-10 DEMによる純せん断試験シミュレーションで求められたひび割れの伸展挙動

3) MACBECE の回転ひび割れモデルの解析結果との比較

本項(1)に示した、MACBECEによる純せん断試験のシミュレーション解析の結果と、ここで示したDEMによる解析結果とを比較すると、ひび割れの発生位置や伸展方向については整合性のある結果となったものの、モデル破壊後の挙動については、大きく異なる結果が得られた。

DEMの解析においては、ひび割れの貫通によりモデル全体が二つに分断され、分断された各々のモデルがそれぞれ独立に移動する挙動が示された。一方、MACBECEによる解析では、図2.3.3-5に示すように、ひび割れ状態となる領域が最終的にモデル全体に広がる結果となった。この理由として、MACBECEでは、ひび割れ状態に変化した後に当該要素の剛性を低下させるモデルとなっていることが考えられる。すなわち、ひび割れ状態へ変化した後においても当該要素に応力が载荷される状態が維持され、ひび割れ方向と直行する方向に隣接する要素において引張応力が過剰に評価されたものと考えられる。

2.3.4 TRU廃棄物処分施設を対象としたDEMによる力学挙動評価

(1) MACBECE解析の一要素に対するDEM解析

1) 一要素解析の概要

2.3.2で示した通り、平成25年度において、MACBECEの1要素モデルを対象とするシミュレーションをDEMで実施したところ、より整合性の高いシミュレーションに向けて取り組むべき課題として、①要素境界付近においてひび割れが集中して発生する傾向があること、②貫通亀裂が生じて要素全体が破壊に至る以前においても、平均せん断応力がMACBECEの結果と一致しないこと、の2点の課題が明らかとなった(日本原子力研究開発機構, 2014)。ここでは、MACBECEの一要素を対象とするDEM解析を行うことにより、これらの課題への対処方策を検討した。TRU坑道断面を対象とする長期力学解析をMACBECEにより実施して、ひび割れが発生したと判定された要素に対して、MACBECEの変位情報をDEMの境界条件として反映した解析を行った。対象としたMACBECEの解析結果については、平成25年度のDEMモデルの検討にて取り扱ったものと同様とした(日本原子力研究開発機構, 2014)。DEM解析の対象要素を図2.3.4-1に示す。解析ケースについては、粒子数と粒子半径のばらつきによる影響を把握するために、粒子数が約26,000個(平均粒子半径0.287mm)、約14,000個(同0.400)、約7,000個(同0.570)の3ケースについて実施した。

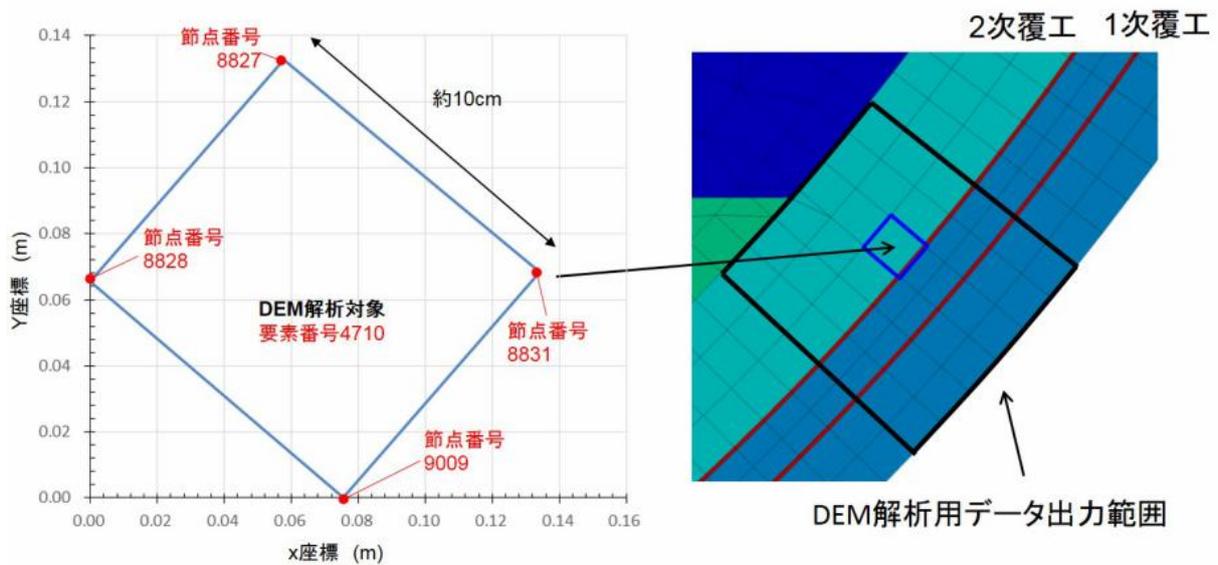


図 2.3.4-1 DEM 解析の対象要素

2) 境界条件の設定方法とキャリブレーションの手法の改良

はじめに、①の課題に対する検討結果を示す。平成 25 年度に実施した、MACBECE で得られた強制変位を DEM モデルの境界条件に反映する手法の概念を図 2.3.4-2 に示す（日本原子力研究開発機構，2014）。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、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、2 節点間で線形補間を行うことで決定された。このような手法では、要素境界上で均等に引張応力が作用することとなり、その結果、ひび割れが集中して発生したと考えられた。したがって、ここでは、DEM 粒子に作用する力に応じて、MACBECE の要素境界に平行する変位を許可するように、強制変位の反映方法を変更した。改良された境界条件設定手法の概念図を図 2.3.4-3 に示す。

次に、②の課題に対する検討結果を示す。平成 25 年度に実施した MACBECE の一要素を対象とした DEM 解析においては、要素に対する貫通亀裂が生じる時間ステップに至る以前においても、せん断応力が MACBECE の結果と一致しなかったにも係らず、x 軸方向の応力と y 軸方向の応力については MACBECE の結果と良く一致した。このことは、ヤング率とポアソン比が一致するにも係らずせん断剛性が一致しないことを示しており、弾性論の理論上、矛盾する結果である。この原因として、一軸圧縮試験と一軸引張試験のシミュレーションによりキャリブレーションを行った結果、ひび割れの発生による非弾性的挙動が数値に反映されたためと考えられた。そこで、ここでは、ヤング率とポアソン比については、弾性論の理論との比較によるキャリブレーションにより得られた入力パラメータを使用し、圧縮強度と引張強度については、平成 25 年度の MACBECE と DEM の連携手法の検討と同様に、一軸圧縮試験および引張試験のシミュレーションによりキャリブレーションを行うこととした。DEM モデルの弾性変形試験のシミュレーションの概念を図 2.3.4-4 に示す。キャリ

ブレーションの手法の詳細については付録 5 に示す。

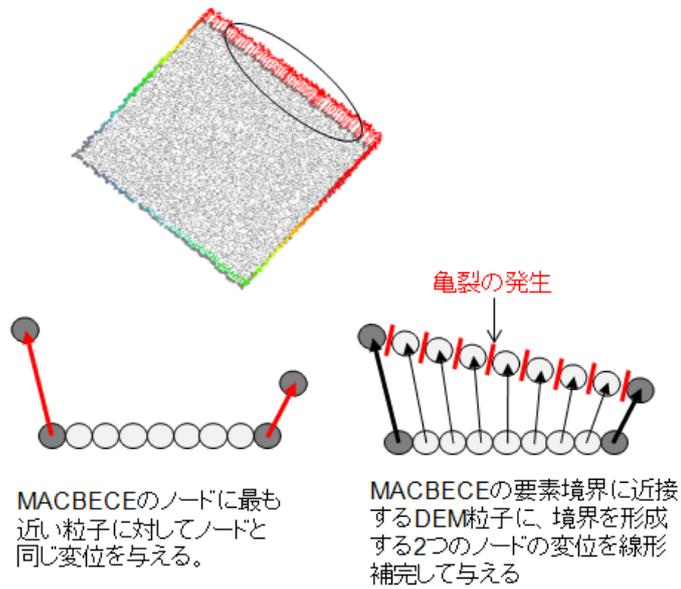


図 2.3.4-2 MACBECE で得られた強制変位を DEM モデルの境界条件に反映する手法の概念（日本原子力研究開発機構，2014）

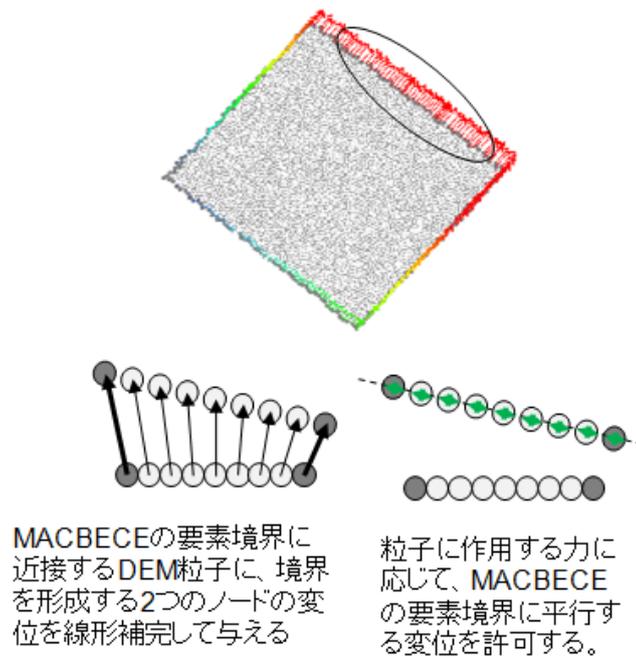


図 2.3.4-3 改良された境界条件に反映する手法の概念

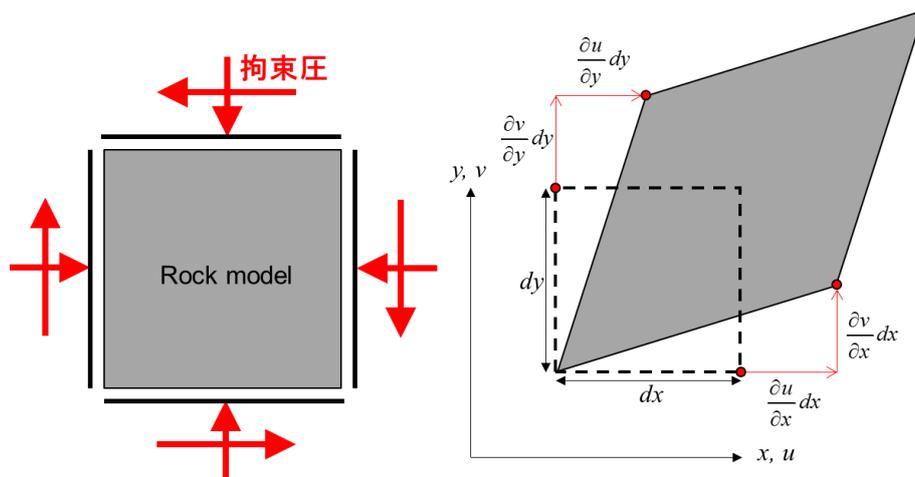


図 2.3.4-4 弾性変形試験のシミュレーションの概念

3) MACBECE と DEM による結果の比較

(a) 応力解析結果の比較

2)で示した境界条件の設定の手法と、キャリブレーションの手法により、粒子数が約 26,000、14,000、7,000、1,900 の各粒子数のモデルについて MACBECE の一要素を対象とする DEM 解析を行った。一例として、粒子数が約 26,000 (最大粒子半径 0.5mm、最小粒子半径 0.125mm、平均粒子半径 0.287mm) の結果について、DEM と MACBECE の応力の経時変化を図 2.3.4-5 に示す。これらの結果から、粒子数や粒子配置に関わらず、せん断応力も含めて、全てのケースにおいて、要素が破壊するまでの応力状態が DEM と MACBECE で良好に一致していることが確認できた。

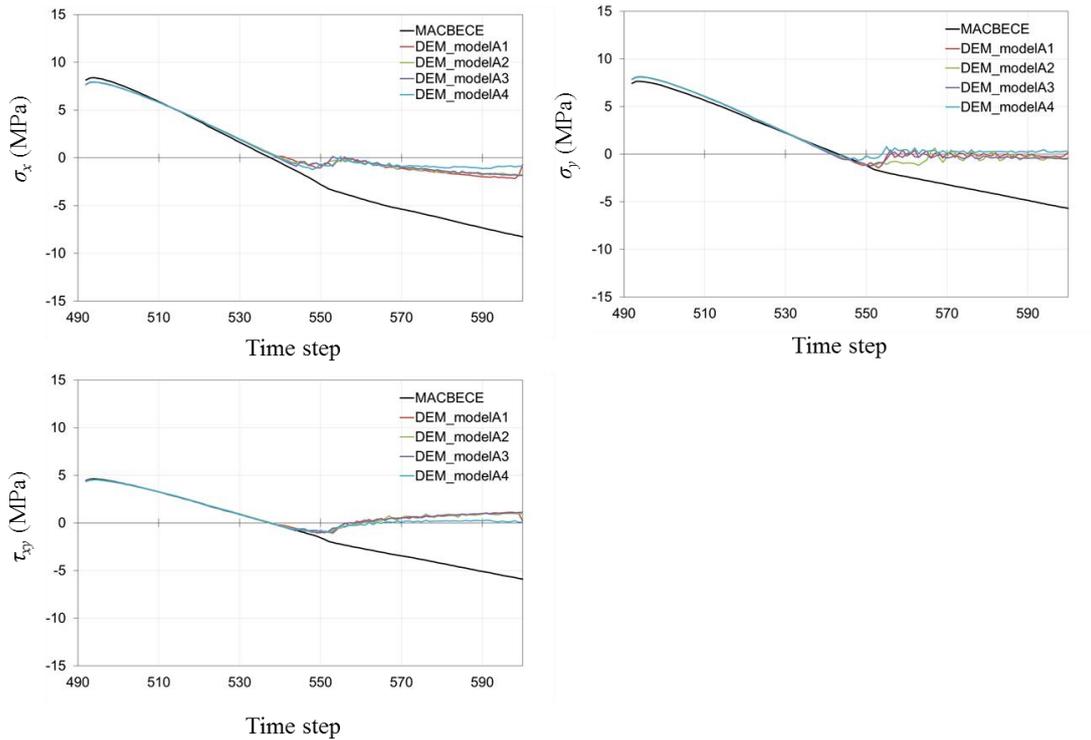


図 2.3.4-5 DEM の応力解析結果の MACBECE の結果との比較

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

(b) ひび割れ形状の比較

粒子数が約 26,000 個(最大粒子半径 0.5mm、最小粒子半径 0.125mm、平均粒子半径 0.287mm)のケースについて、ひび割れの発生挙動を比較した結果を一例として図 2.3.4-6 に示す。なお、平成 25 年度の検討結果も比較のために示す。MACBECE の変位を DEM の境界条件に反映する手法を改良したことにより、昨年度の結果で見られた、モデル境界線上におけるひび割れの密度増加が生じないことが確認できた。粒子数・粒子半径の異なるケース間で結果を比較したところ、粒子の配置によってひび割れの発生位置はそれぞれ異なるものの、いずれのモデルでもモデルの左上から右下へと貫通する一本ないし二本のひび割れが発生する結果が得られた。

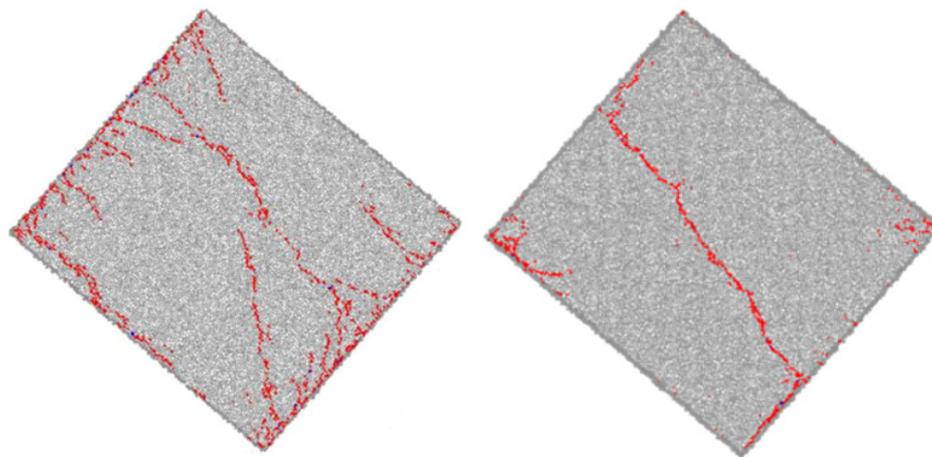


図 2.3.4-6 ひび割れの発生挙動の比較

(左：平成 25 年度の結果（日本原子力研究開発機構，2014）、右：本年度解析結果）

(2) DEM による TRU 廃棄物処分施設を対象とした大規模解析

2.3.3 で示した通り、連続体モデルでひび割れの発生挙動を評価する MACBECE と、不連続体モデルである DEM とでは、モデル破壊後のひび割れの発生挙動が大きく異なる結果が得られた。ここでは、MACBECE による TRU 廃棄物処分坑道を対象とした長期力学解析を行い、その解析結果から節点変位を境界条件とし、処分施設を対象とした大規模解析を DEM で行うことにより、セメント系材料におけるひび割れの発生挙動を確認することとした。キャリブレーションの手法については、2.3.4(1)で示した手法に従い、求められた DEM パラメータを用いて解析を行った。

1) MACBECE による長期力学解析の結果を反映した DEM 解析の概要

第 2 次 TRU レポートのレファレンスケースの設計条件を対象として、緩衝材を設けない Gr3 および Gr4 を想定して MACBECE による解析を実施した。解析メッシュと解析ステップを図 2.3.4-7 と表 2.3.4-1 にそれぞれ示す。この解析における処分坑道の中で、図 2.3.4-7(b)に示すようにコンクリートにより構成されている覆工、埋め戻し材、インバート、全体外側躯体（節点数：3616、要素数：3531 の領域）を DEM による解析対象領域とした。なお、1～492 step においては、処分場操業時における岩盤掘削から埋め戻しまでの応力載荷状態を想定して解析を行った。DEM の大規模解析においても、同様の過程で応力を載荷することにより初期状態を作成することとした。DEM の大規模解析に用いられた粒子半径と各解析ステップにおける粒子数の変化を表 2.3.4-2 に示す。解析用の物性値については、平成 25 年度の TRU 廃棄物処分施設を対象とした長期力学解析における、セメント系材料（Ca 溶出による剛性と強度の変化を考慮）、金属部材および岩盤の解析用物性値と同様とした（日本原子力研究開発機構，2014）。

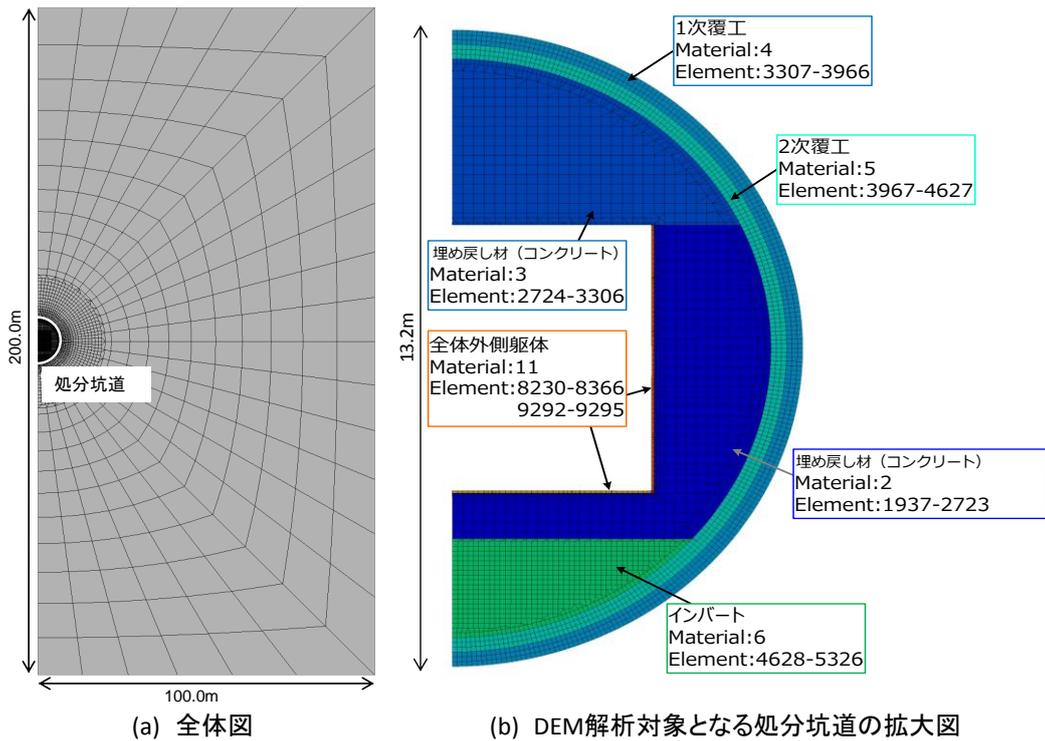


図 2.3.4-7 DEM 解析の対象とした MACBECE による長期力学解析のメッシュ

表 2.3.4-1 大規模解析の対象とした MACBECE による長期力学解析の解析ステップ

| Step | 内容 |
|----------|--|
| 1 | 初期状態 (均質異方応力状態) |
| 2-21 | 岩盤掘削、掘削解放応力 (65%) 载荷 |
| 22-41 | 1 次覆工の自重载荷 |
| 42-61 | 掘削解放応力 (残り 35%) 载荷 |
| 62-71 | 2 次覆工、インバートの自重载荷 |
| 72-201 | 5 年放置 |
| 202 | 側部・底部緩衝材の自重载荷 |
| 203-344 | 15 年放置 |
| 345 | 上部緩衝材、全体外側躯体、鋼製構造躯体、廃棄体の自重载荷 鋼製構造躯体、廃棄体パッケージの腐食 |
| 346-489 | 20 年放置 |
| 490 | 緩衝材の膨潤圧载荷 |
| 491 | 変位のクリア |
| 492 | 初期の化学的変遷指標の設定 |
| 493-1292 | 初期から 5 万年までの化学的変遷、緩衝材・岩盤クリープによる 変形の計算 (Case3-1 では 731step で発散し計算終了) |

表 2.3.4-2 DEM 大規模解析における粒子半径と各解析ステップにおける粒子数

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

2) 初期応力状態の再現

表 2.3.4-1 に示した 492 step までの応力状態について、DEM と MACBECE の結果を比較した。それぞれの解析ステップにおける x 方向の応力の分布状態を一例として図 2.3.4-8 に示す。DEM と MACBECE の初期応力状態はよく一致することが確認できた。

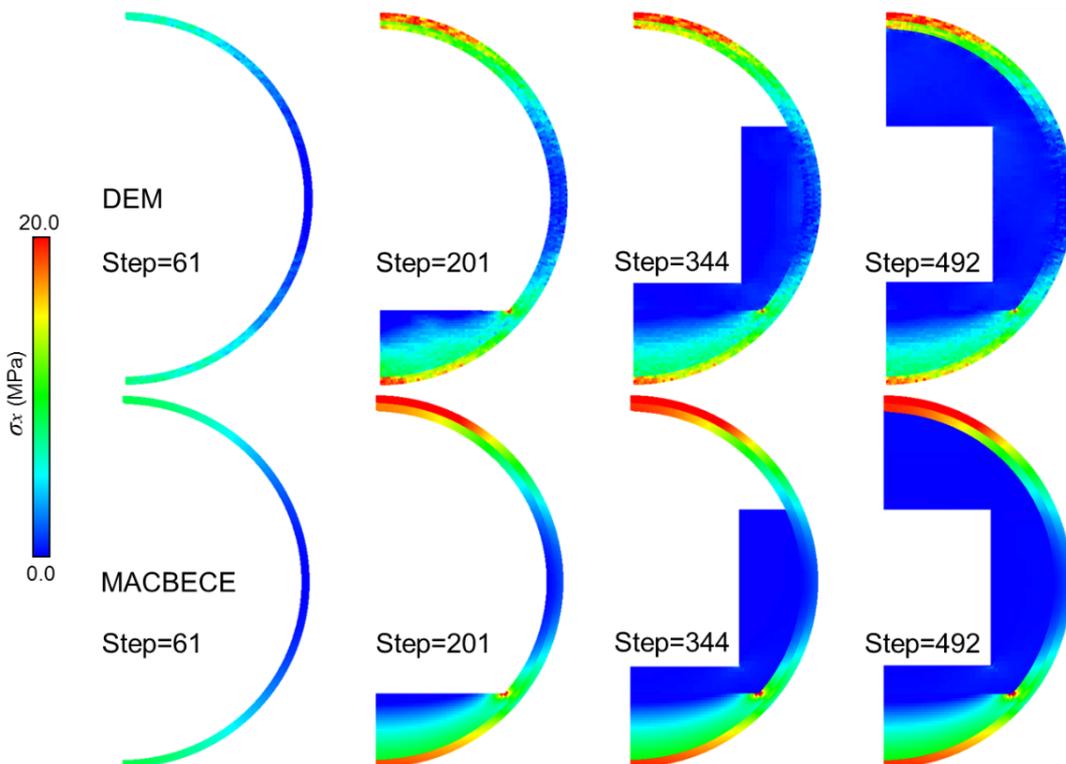


図 2.3.4-8 初期応力載荷状態における x 方向の応力分布

3) 解析結果

DEM の解析により求められたひび割れの分布と、MACBECE の解析で求められたひび割れ状態となる領域を重ねて表示した図を図 2.3.4-9 に示す。Step520 における結果から、DEM と MACBECE の両方に共通して、廃棄体設置部分の角からひび割れの伸展が始まっていることがわかる。このとき、DEM によるひび割れの長さ と MACBECE の解析においてひび割れ状態となる領域の長さはほぼ一致している。また、ひび割れ状態が覆工部分に到達したところで停止している点も共通している。しかしながら、2.3.3 の純せん断試験の結果と同様に、MACBECE の解析ではひび割れの伸展方向と直行する向きにひび割れ状態となる領域が大きく広がり、DEM の解析とは異なる結果が得られた。MACBECE の解析では、ひび割れ発生後においても当該要素に応力が载荷される状態が維持されることが原因と考えられる。

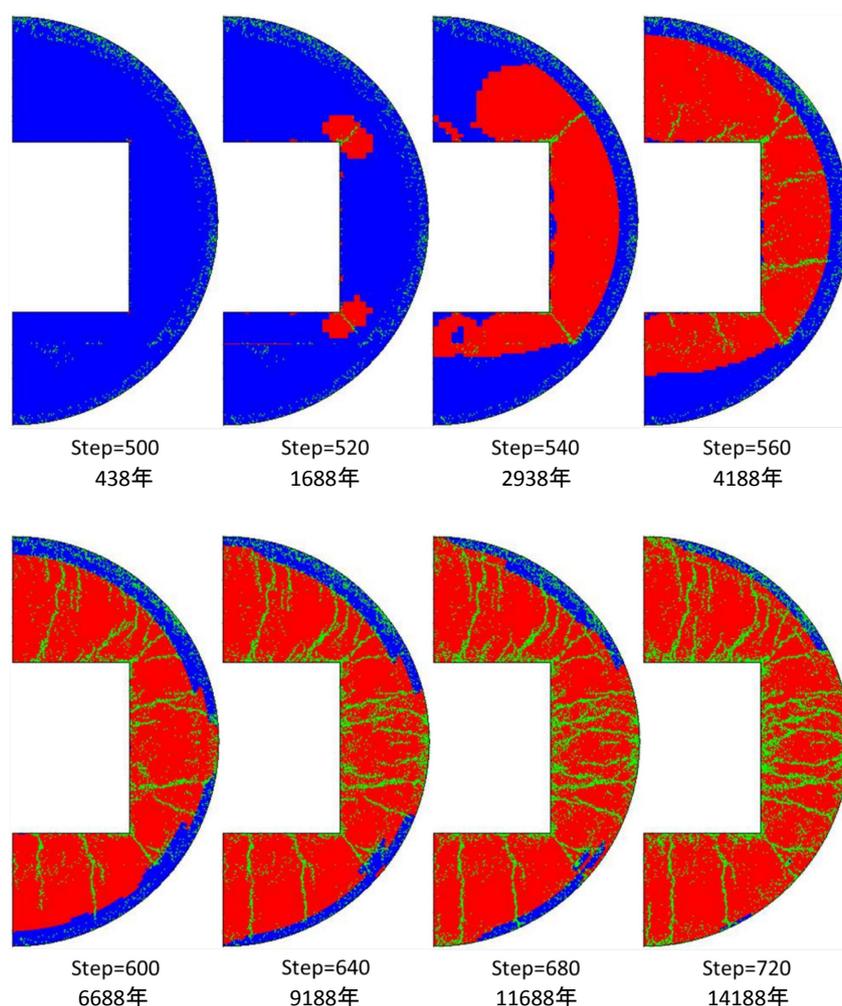


図 2.3.4-9 DEM と MACBECE の亀裂進展状況の比較

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

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

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

(1) 連続亀裂の概念の導入

DEMにおける亀裂とは、個々の粒子間の結合が破断した結果生じる「微小亀裂」を指すが、化学-物質輸送解析において材料全体の透水性を評価する上では、材料を貫通する亀裂に着目した評価を行うことが必要となる。そこで、DEMにおける微小亀裂同士の連結状態を把握することを目的として、既往の「連続亀裂」の概念(日本原子力研究開発機構, 2012)を導入した。連続亀裂の概念を図2.3.5-1に示す。結合状態にある粒子の中心間を線分により結ぶことにより、モデル内部は多数の閉鎖された多角形領域に分割することができ、DEMにおける個々の粒子間結合が破断した結果生じる「微小亀裂(Crack)」に対して、連続した微小亀裂を含む領域を「連続亀裂(Fracture)」として定義される。

連続亀裂の開口幅を示す指標として、既往の検討例に従い、当該連続亀裂が内包する微小亀裂の開口幅の最大値、平均値、最小値をあらわす、「最大開口幅」、「平均開口幅」、「最小開口幅」の三つの指標を導入した。各連続亀裂の最大開口幅、平均開口幅、最小開口幅の分布状態を図2.3.5-2(a)、(b)、(c)にそれぞれ示す。最大開口幅と平均開口幅では、大きな連続亀裂が強調される一方で、最小開口幅の分布では亀裂の発生状況が不鮮明であった。

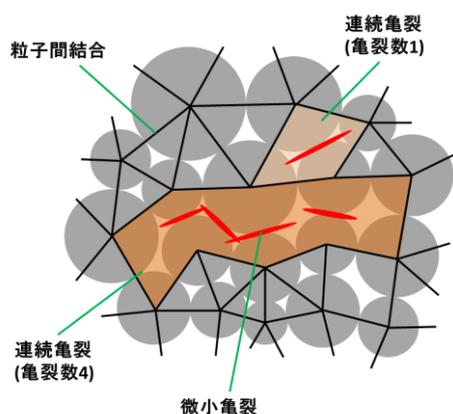
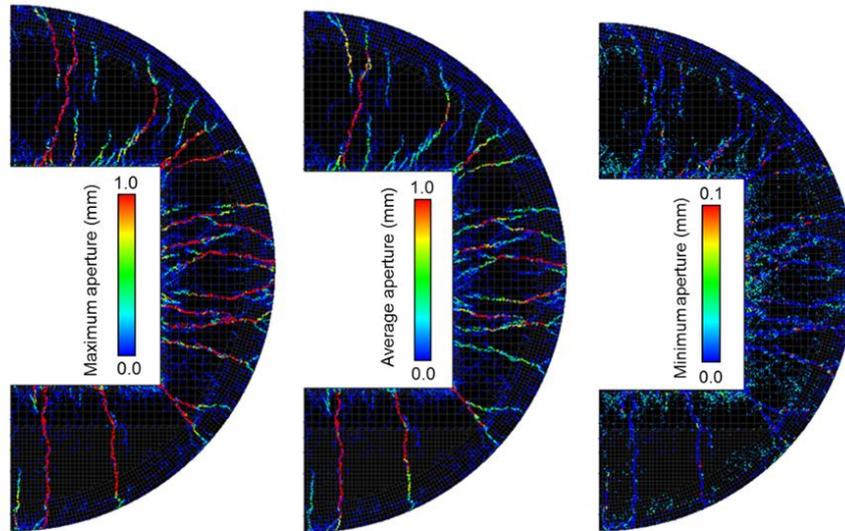


図 2.3.5-1 連続亀裂の導入による亀裂の連続性の評価の概念
(日本原子力研究開発機構, 2012)



(a) 最大開口幅分布 (b) 平均開口幅分布 (c) 最小開口幅分布

図 2.3.5-2 連続亀裂による亀裂開口幅の評価例

(2) 化学-物質輸送解析のためのデータ抽出

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

はじめに、物質移行挙動に強く影響すると考えられる大きな連続亀裂を抽出し、連続していない微小亀裂を排除した。亀裂数が10以上のもののみを抽出した結果を一例として図2.3.5-3に示す。次に、抽出した連続亀裂に内包される各微小亀裂をMACBECEの要素上に割り付けた。各要素が内包する、連続亀裂として抽出された微小亀裂の数を図2.3.5-4に示す。

さらに、亀裂の開口幅を示す指標として、「最大開口幅」、「平均開口幅」、「最小開口幅」の三つの指標を導入した。1)では、ひとつの連続亀裂に内包される微小亀裂のうち最大の開口幅を持つものをその連続亀裂の最大開口幅としたが、ここではMACBECEの各要素に所属する微小亀裂のうち最大の開口幅を持つものをその要素の最大開口幅とした。平均開口幅、最小開口幅についても同様に要素ごとに計算した。MACBECEの要素ごとの最大開口幅、平均開口幅、最小開口幅分布を図2.3.5-5にそれぞれ示す。これらは、MACBECEによる解析結果と同じフォーマットで出力することが可能であり、化学-物質輸送解析との連成解析においても直接利用することが可能である。この手法による化学-物質輸送解析の結果については、第3章で後述する。



図 2.3.5-3 DEM 大規模解析結果に対する連続亀裂評価例
 (亀裂数が 10 以上の連続亀裂のみ抽出)

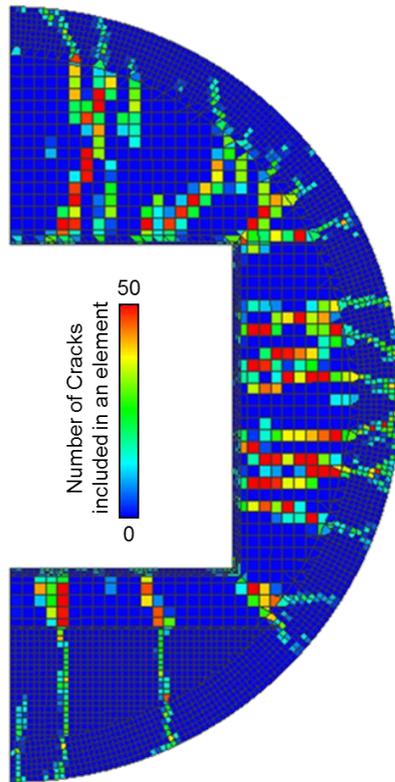


図 2.3.5-4 連続亀裂の MACBECE 要素上への割り付けの結果
 (凡例は連続亀裂として抽出された微小亀裂の数を示す)

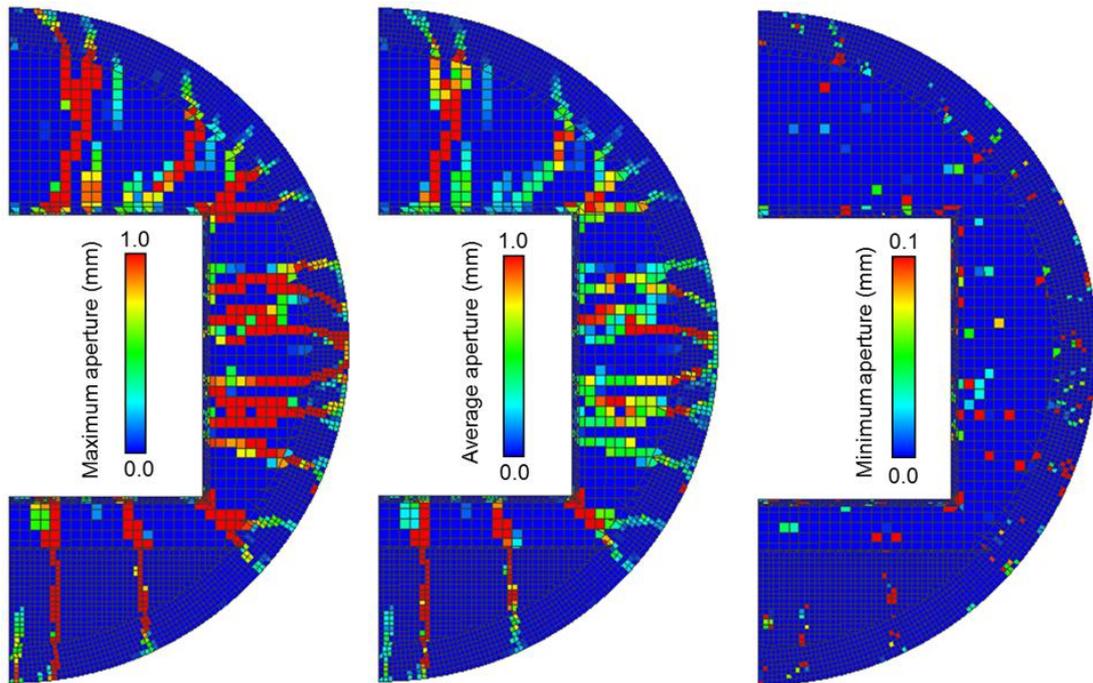


図 2.3.5-5 MACBECE 要素上での開口幅の評価
(左から順に、要素ごとの最大開口幅、平均開口幅、最小開口幅を示す)

2.3.6 長期力学解析コード MACBECE の改良

平成 25 年度までに開発した MACBECE に対して、第 3 章で後述する複合現象評価手法開発におけるミドルウェアを介して化学反応・物質輸送解析コードと組み合わせる評価を行う上で必要な技術的改良の一環として、リスタート機能追加および後処理系の改良を行った。また、改良した MACBECE を使って、TRU 廃棄物坑道断面を対象とした長期力学解析を行った。

(1) リスタート機能の追加

化学-物質輸送に関して、コンクリート内にひび割れが発生した箇所では地下水流動により溶脱が促進されること、もしくはひび割れ内部での二次鉱物沈殿によってひび割れが自己閉塞する可能性があることなど、力学作用に起因したひび割れによって複雑な化学変遷作用が引き起こされることが課題となっている。また、このような局所的なカルシウム溶脱率の変化は、コンクリート材料内の力学挙動も相乗的に影響を受けると考えられるため、解析システムにおいてもこれら連成問題としての相互作用を適切に考慮する必要がある。

平成 25 年度に開発した MACBECE においては、あらかじめ設定した初期条件およびカルシウム溶脱率を含む化学変遷指標の変化のもとで、長期力学挙動解析を実施している（日本原子力研究開発機構，2014）。本年度は、上記のような化学-物質輸送-力学連成における

相互相乗作用を考慮する土台として、リスタート機能を追加する改良を実施した。具体的には、MACBECE による計算の途中、任意の時点で、第 3 章で示すミドルウェアからの指示によって計算を一旦停止し、同じくミドルウェアから供給される新たな入力データ（化学-物質輸送解析結果に基づく）を読み込んでその後の計算を継続することを可能とする機能を MACBECE に追加した。これにより、ひび割れ発生以降での化学-物質輸送解析から求められるカルシウムの溶脱促進もしくは自己閉塞による化学指標の変化を受け取り、その後の長期力学解析を適切な条件のもとで実施することが可能となった。

上記の改良を行った MACBECE を用いて、1.0m x 1.0m の正方形要素のモデルを対象とする 1 要素解析（理論解）を行い、追加されたリスタート機能の検証を行ったところ、リスタート機能が正常に動作していることが確認できた。

(2) 後処理系の改良

平成 25 年度に開発した MACBECE においては、結果ファイルをテキストデータで出力していた。ここでは、汎用データ可視化ソフト“Micro-AVS”に入力するための後処理系を改良した。これにより、連成解析における結果確認・分析作業に伴う煩雑な処理手順をより効率的に実行することが可能となると考えられる。

(3) TRU 廃棄物処分施設を対象とした長期力学挙動解析

2.3.6 (1)および(2)において改良した MACBECE により、岩盤掘削から人工バリアの設置、および、その後のベントナイト系材料及び岩盤のクリープや人工バリアの変質までを考慮に入れた、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。解析は、第 2 次 TRU レポートにおける坑道の設計を基本とし、現実的な廃棄体パッケージと支保工の設計条件を考慮することによる、セメントのひび割れ挙動に対する影響を把握することを目的として、緩衝材を用いない Gr3/4 の処分概念に対して、処分場操業時の放射線の遮蔽を考慮した厚さ 10cm の廃棄体パッケージを用いることを想定した解析を行い、第 2 次 TRU レポートと同様に厚さを 5mm とする場合との比較を行った。解析に用いた力学パラメータと、岩盤掘削・坑道施工時から閉鎖後までを含む解析ステップ、および、材料の化学的変質に伴う力学特性の変化に関する解析条件の設定については、平成 25 年度の TRU 廃棄物処分施設を対象とした長期力学解析と同様とした（日本原子力研究開発機構，2014）。解析の結果の一例として、廃棄体パッケージの厚さを 10cm とする場合のセメント系材料の要素状態図を図 2.3.6-1 に示す。鋼製廃棄体パッケージの厚さを 10cm とする場合でも、金属材料の腐食膨張に伴い、廃棄体定置部の隅角部を起点とするひび割れが発生し、図 2.3.4-9 に示す、第 2 次 TRU レポートと同様に厚さを 5mm とする場合と同様の傾向が見られた。今後、このような現実的な設計条件を考慮した解析を行い、性能評価に及ぼす影響を把握することが重要である。

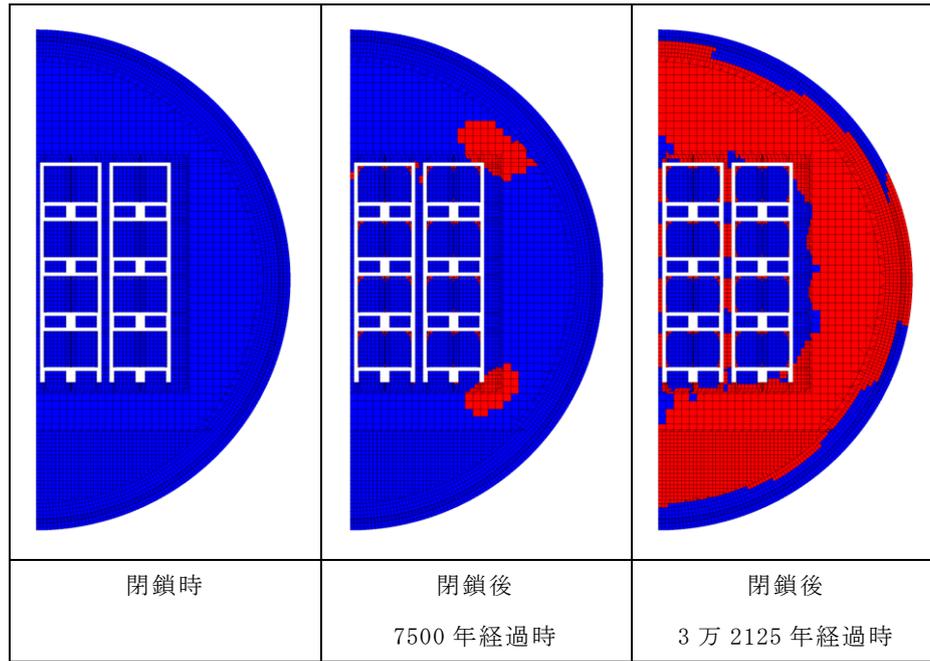


図 2.3.6-1 廃棄体パッケージの厚さを 10cm とする場合のセメント系材料の要素状態図
 (青 : MACBECE の解析でひび割れ判定されていない領域、赤 : 同ひび割れ判定された領域)

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侵入した場合には、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、液相や鉱物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 26 年度は、平成 25 年度に整備された熱力学データベース (TDB) について、最新知見に基づき、Si の液相化学種、及び C-S-H ゲルを含む Si 含有鉱物種の更新を行った。この中で、非晶質 SiO₂ を分離相として考慮した C-S-H ゲルの溶解度モデルを構築した。

2.4.2 平成 25 年度の成果

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、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ベース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 の開発を目的として、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。整備された熱力学データは、地球化学計算コードとして広く使用されている SUPCRT92 (Johnson et al., 1992)、GWB (Bethke, 1994)、及び PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) のそれぞれで利用可能なように、それぞれのコードに対応した形式の 3 種類の熱力学データベース (JAEA-TDB_2014-β 版) としてとりまとめられた。

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

上記の熱力学データベース及び反応速度データセットを用いて、実験事例等を対象として地球化学計算を実施し、本データベース／データセットの妥当性確認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は、高アルカリ性溶液とアルミノ珪酸塩鉱物との反応系に適用可能と考えられた。また、反応速度データセットの妥当性確認では、高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変化等を比較的よく再現することができた。

2.4.3 地球化学計算のための熱力学データベース開発

(1) 溶存 Si 種と溶存 Si 含有錯体

JAEA- β TDB(v1.04)に含まれる H_3SiO_4^- や $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ といった溶存 Si 種、 $\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+$ や、 $\text{MgH}_3\text{SiO}_4^+$ といった溶存 Si 含有錯体の熱力学データは、Sverjensky (Sverjensky et al., 1997) や JNC 990900 TDB(Arthur et al., 1999)から取得されたものである。しかし、これらのデータには、その信頼性に影響を及ぼす多くの課題が存在し、そのことは高 pH で溶存 Si 種を含む反応に影響を及ぼすことになり、結果的にはセメント系、沸石、粘土、岩石構成鉱物の多くの反応に影響を及ぼすこととなる。

本年度は、25°Cにおける H_3SiO_4^- や $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ といった溶存 Si 種、 $\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+$ 、 $\text{MgH}_3\text{SiO}_4^+$ 、 CaH_2SiO_4 、 MgH_2SiO_4 といった溶存含有 Si 錯体について、specific ion interaction theory (以下、SIT) (Brönsted, 1922; Grenthe et al., 1992; Scatchard, 1936) を用い、イオン強度 0 ($I_m=0$)、25°Cにおける生成反応の $\log K_{eq}$ 値を文献から取得した。結果を図 2.4.3-1 に示す。

加えて、これらの溶存 Si 種、溶存 Si 含有錯体について、0.01°Cから 100°C以上の範囲での $\log K_{eq}$ 値を取得した ($\log K_{eq,T}$ と表記する)。 H_3SiO_4^- や $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ に対しては、統合 van't Hoff 式 (Allard et al., 1997) を用い、 $\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+$ 、 $\text{MgH}_3\text{SiO}_4^+$ に対しては、Helgeson-Kirkham-Flowers (H-K-F) 状態方程式 (Sverjensky et al., 1997; Tanger IV and Helgeson, 1988) を用い、 CaH_2SiO_4 、 MgH_2SiO_4 については 1 項温度外挿法 (Gu et al., 1994) を用いた。結果を図 2.4.3-2 に示す。

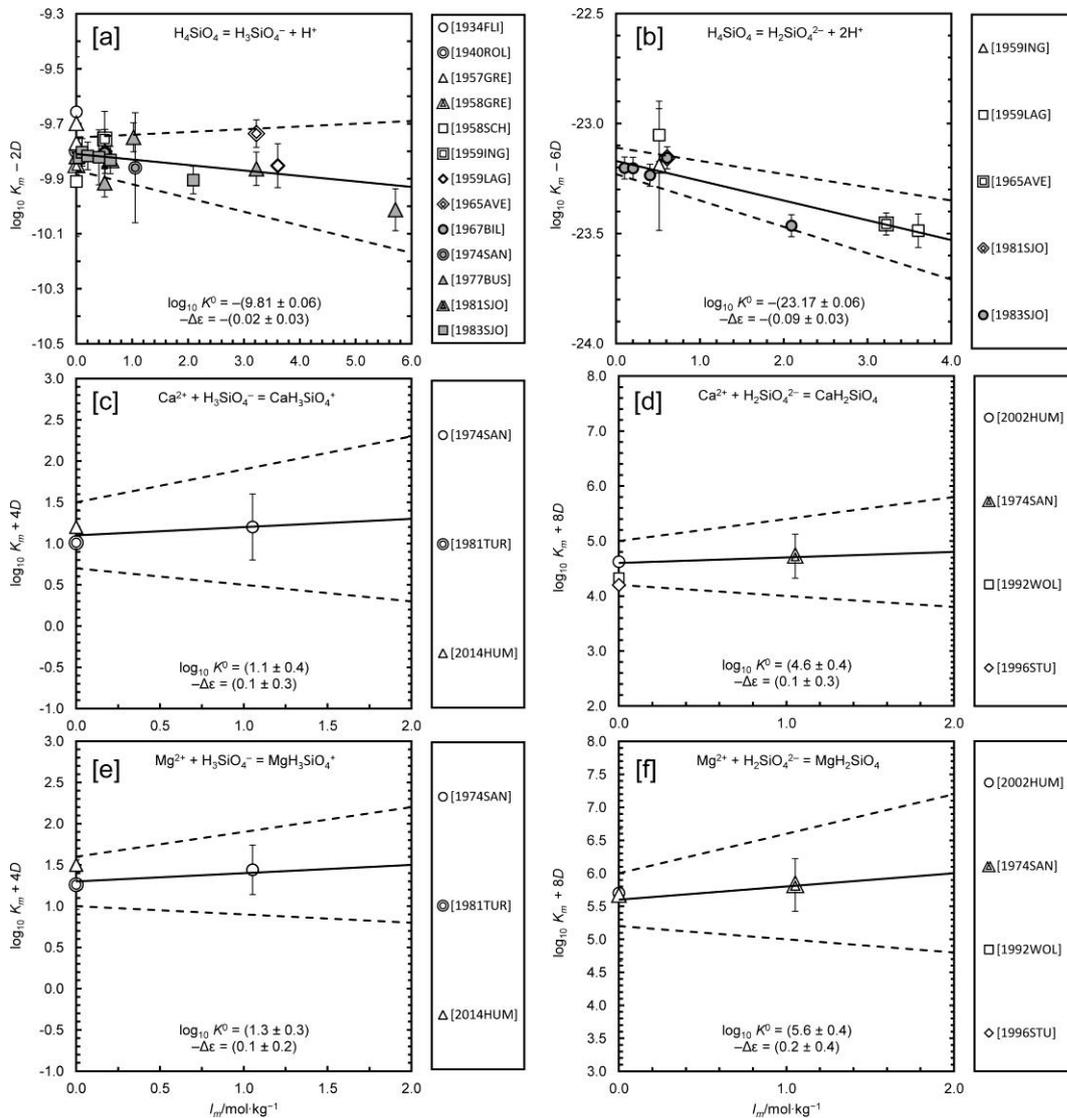
H_3SiO_4^- や $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ といった溶存 Si 種、 $\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+$ 、 $\text{MgH}_3\text{SiO}_4^+$ 、 CaH_2SiO_4 、 MgH_2SiO_4 といった溶存含有 Si 錯体の $\log K_{eq,T}$ について、修正前の値 (JAEA- β TDB(v1.04)) とともに、JAEA- β TDB(v1.05)にて修正された値を表 2.4.3-1 に示す。

表 2.4.3-1 溶存 Si 種及び溶存 Si 錯体の $\log K_{eq, T}$ の概要
(JAEA- β TDB (v1.04) と (v1.05) における更新)

| 溶存 Si 種 溶存 Si 錯体 | JAEA- β TDB | 温度 (°C) | | | | | | | |
|------------------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | 0.01 | 25 | 60 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| H_3SiO_4^- | v1.04 | -9.81 | -9.59 | -9.24 | -8.96 | -8.80 | -8.83 | -9.04 | -9.43 |
| | v1.05 | -10.15 | -9.81 | -9.42 | -9.07 | -8.72 | --- | --- | --- |
| H_2SiO_4^- | v1.04 | -24.27 | -23.00 | -21.77 | -20.90 | -20.38 | -20.32 | -20.59 | -21.11 |
| | v1.05 | -23.91 | -23.17 | -22.32 | -21.55 | -20.78 | -20.18 | --- | --- |
| $\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+$ | v1.04 | -8.78 | -8.58 | -8.12 | -7.60 | -7.04 | -6.59 | -6.20 | -5.84 |
| | v1.05 | -8.91 | -8.70 | -8.23 | -7.70 | -7.13 | -6.70 | -6.27 | -5.90 |
| CaH_2SiO_4 | v1.04 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | v1.05 | -19.72 | -18.60 | -17.09 | -15.61 | -14.11 | -12.91 | -11.91 | -11.05 |
| $\text{MgH}_3\text{SiO}_4^+$ | v1.04 | -8.45 | -8.33 | -7.94 | -7.50 | -7.04 | -6.67 | -6.36 | -6.07 |
| | v1.05 | -8.64 | -8.50 | -8.10 | -7.64 | -7.16 | -6.78 | -6.46 | -6.16 |
| MgH_2SiO_4 | v1.04 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | v1.05 | -18.63 | -17.60 | -16.19 | -14.81 | -13.40 | -12.28 | -11.34 | -10.53 |

表中の「---」は、データベースに記載されていないことを示す。

25°Cにおけるこれらの $\log K_{eq}$ 値は、2.4.3(2)節における新規 C-S-H ゲル溶解モデルの導出に用いた。本 2.4.3(1)項で導出した $\Delta_f G^0_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} = -(1251.782 \pm 2.7) \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta_f H^0_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} = -(1428.241 \pm 6.3) \text{ kJ/mol}$ といった H_3SiO_4^- の熱力学的特性値は、Si 含有セメント鉱物の熱力学的特性値の導出に用いた (2.4.3(3)節)。



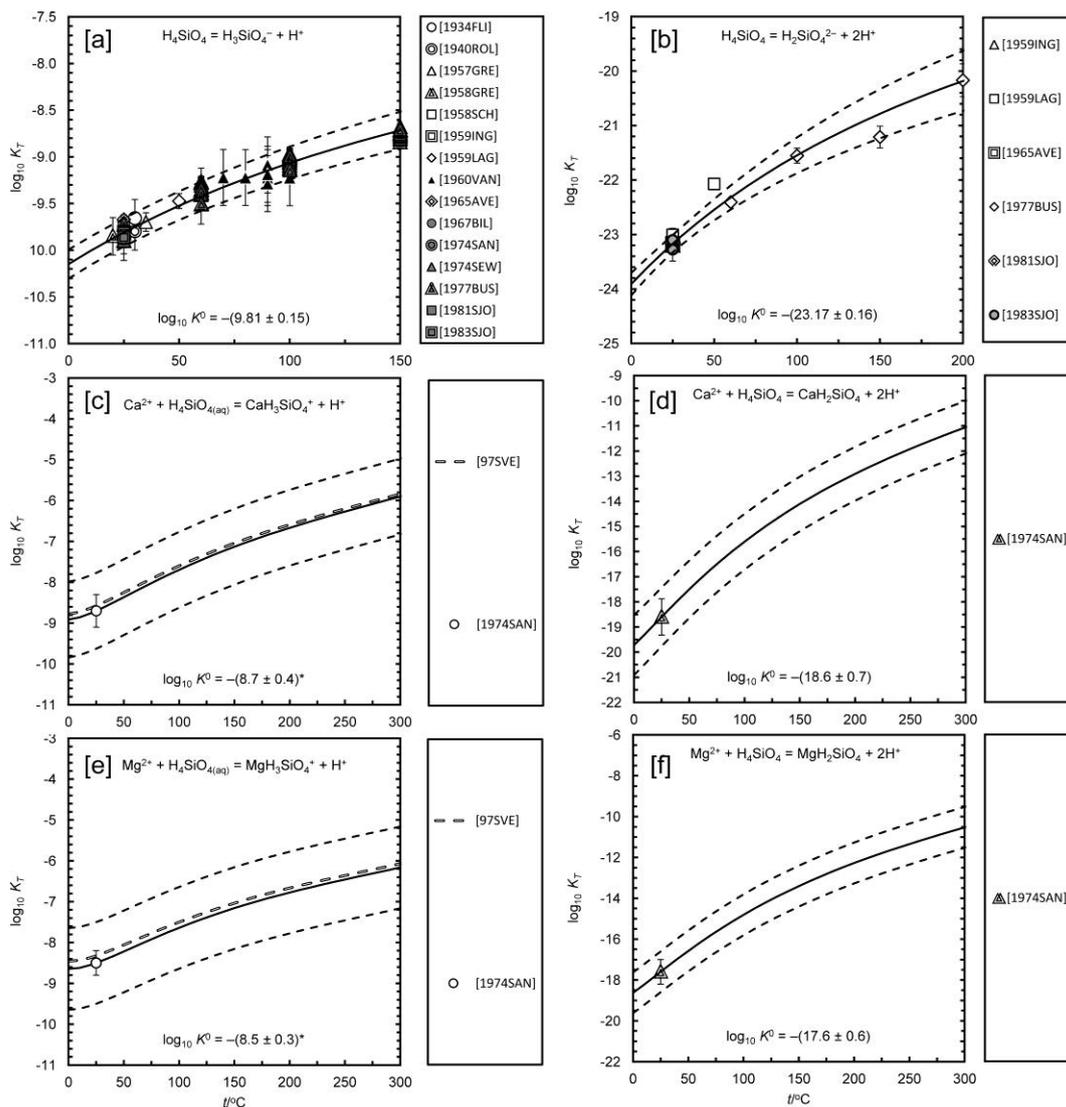
(a) H_3SiO_4^- (b) $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (c) $\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+$ (d) CaH_2SiO_4 (e) $\text{MgH}_3\text{SiO}_4^+$ (f) MgH_2SiO_4

図 2.4.3-1 溶存 Si 種及び溶存 Si 錯体の生成反応に関する SIT プロット

破線は 95%信頼区間の上下限を示す。

出典: [1934FLI] (Flint and Wells, 1934)、[1940ROL] (Roller and Ervin, 1940)、[1957GRE] (Greenberg and Price, 1957)、[1958GRE] (Greenberg, 1958)、[1958SCH] (Schwarz and Müller, 1958)、[1959ING] (Ingri, 1959)、[1959LAG] (Lagerström, 1959)、[1965AVE] (Aveston, 1965)、[1967BIL] (Bilinski and Ingri, 1967)、[1974SAN] (Santschi and Schindler, 1974)、[1977BUS] (Busey and Mesmer, 1977)、[1981SJO] (Sjöberg et al., 1981)、[1981TUR] (Turner et al., 1981)*、[1983SJO] (Sjöberg et al., 1983)、[1992WOL] (Wolery, 1992)*、[1996STU] (Stumm and Morgan, 1996)*、[2002HUM] (Hummel et al., 2002)*、[2014HUM] (Hummel, 2014)*.

*SIT プロットにおける計算に用いず、図[c]～図[f]における参考値としてプロットした。



(a) H_3SiO_4^- (b) $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (c) $\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+$ (d) CaH_2SiO_4 (e) $\text{MgH}_3\text{SiO}_4^+$ (f) MgH_2SiO_4

図 2.4.3-2 溶存 Si 種及び溶存 Si 錯体の生成反応の $\text{Log}K_{\text{eq}, T}$ 値の温度依存性

破線は 95% 信頼区間の上下限を示す。

出典: [1934FLI] (Flint and Wells, 1934)、[1940ROL] (Roller and Ervin, 1940)、[1957GRE] (Greenberg and Price, 1957)、[1958GRE] (Greenberg, 1958)、[1958SCH] (Schwarz and Müller, 1958)、[1959ING] (Ingri, 1959)、[1959LAG] (Lagerström, 1959)、[1960VAN] (Van Lier et al., 1960)、[1965AVE] (Aveston, 1965)、[1967BIL] (Bilinski and Ingri, 1967)、[1974SAN] (Santschi and Schindler, 1974)、[1974SEW] (Seward, 1974)、[1977BUS] (Busey and Mesmer, 1977)、[1981SJO] (Sjöberg et al., 1981)、[1983SJO] (Sjöberg et al., 1983)、[1997SVE] (Sverjensky et al., 1997)*.

*外挿計算に用いず、図 [c] ~ 図 [f] における参考値としてプロットした。

(2) C-S-H ゲル溶解モデルの構築

普通ポルトランドセメント (OPC) ベースの材料の主要構成物はカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) ゲルである。それゆえ、C-S-H ゲルの可変的組成及び非調和溶解挙動をモデル化することは、OPC セメント系材料の水和及び変質の定量的評価のために重要である。日本原子力研究開発機構ではこれまでに OPC セメント系材料の変質をモデル化するために、Berner らの C-S-H 溶解モデル (Berner, 1988)、Atkinson らの C-S-H 溶解モデル (Atkinson et al., 1987; Kato and Honda, 2004)、杉山・藤田モデル (Sugiyama and Fujita, 2006) を用いてきた (Honda et al., 2009; JAEA and FEPC, 2007; JNC, 2000)。また、昨年度構築した JAEA- β TDB (v1.04) に対して Lothenbach らの C-S-H モデル (Lothenbach et al., 2008) が適合することを確認した。これらの C-S-H ゲル溶解モデルは、そのモデルが根拠とする C-S-H ゲル溶解データには整合的であるものの (図 2.4.3-3)、セメント系材料の水和及び変質をモデル化の際に信頼性に影響を及ぼす点を複数含む (表 2.4.3-2)。

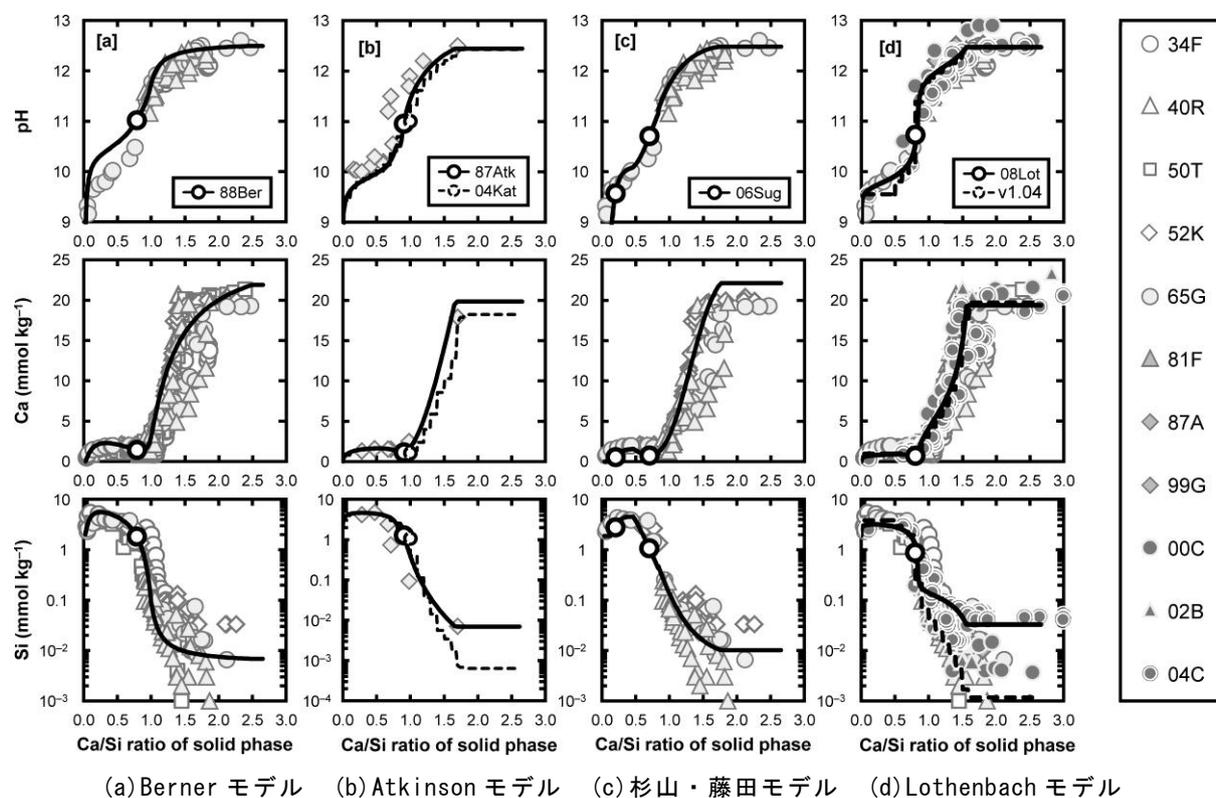


図 2.4.3-3 C-S-H 溶解モデルによる pH 及び Ca 濃度、Si 濃度の再現計算結果

図中の○印は調和溶解点の再現結果を示す。

表 2.4.3-2 C-S-H 溶解モデルに関する既往モデルと本調査で構築した新規 C-S-H モデルの概要

(表中の○：C-S-H ゲル溶解モデルとして十分である。×：不十分である。)

| 特徴 | C-S-H 溶解モデル | | | | | | |
|---|--|--|---|--|--|---|--|
| | [1988BER] | [1987ATK/HEA] | [2004KAT/HON] | [2006SUG/FUJ] | [2008LOT/MAT] | [JAEA β -TDB (v1.04)] | [JAEA β -TDB (v1.05)] |
| フィッティングに用いた C-S-H 溶解データ ¹ | 34F, 40R, 50T, 52K, 65G, 81F ○ | 87A X | 含まない X | 52K, 65G, 81F X | 34F, 40R, 50T, 65G, 81F, 99G, 00C, 02B, 04C ○ | 含まない X | 34F, 65G, 81F, 87A, 89G, 92A, 99G, 00C, 00P, 02H, 04C, 05C, 05H, 05S, 07W, 08S, 12H, 15W ○ |
| JAEA β -TDB との適合性 | NO X | NO X | NO X | NO X | NO X | YES (v1.04) ○ | YES (v1.05) ○ |
| モデル構築手法 | 3 solids of variable solubility behavior X ² | 2× binary non- ideal SSAS ³ ○ | 2× adapted binary non-ideal SSAS ³ as DSP ⁴ X ⁵ | 3× adapted binary non-ideal & ideal SSAS ³ X ⁶ | 2× binary ideal SSAS ³ ○ | 2× binary ideal SSAS ³ as DSP ² ○ | 2× binary non-ideal SSAS ³ as DSP ² ○ |
| 熱力学的信頼性 | NO X | YES ○ | NO X | NO X | YES ○ | YES ○ | YES ○ |
| 固相 (S = SiO _{2(am)} , CH = Portlandite) | S, CSH(1.0), CH | 1. S - CSH(0.83) 2. CSH(0.83) - CH | 1. S - CSH(0.83) 2. CSH(0.83) - CH | 1. S - CH | 1. S - CSH(0.83) 2. CSH(0.83) - CSH(1.67) | 1. S - CSH(0.83) 2. CSH(0.83) - CSH(1.67) | 1. S - CSH(0.83) 2. CSH(0.83) - CH |
| ポルトランドイト(CH) 飽和 (Ca/Si 比 > 1.5 - 1.8) | 2.5 以上 X | 1.66 以上 ○ | 1.8 以上 ○ | 1.755 以上 ○ | 1.56 以上 ○ | 1.6 以上 ○ | 1.65 以上 ○ |
| 調和溶解 (Ca/Si 比 = 0.8 - 0.9) | 0.79 X | 0.90 ○ | 1.00 X | 0.70 & 0.20 X | 0.82 ○ | 0.8 ○ | 0.85 ○ |
| SiO _{2(am)} 飽和 (Ca/Si 比 < 0.4 - 0.79) | 含まない X | 含まない X | 0.1 以下 X | 含まない X | 含まない X | 0.5 以下 ○ | 0.55 以下 ○ |
| H ₂ O/Si 比の信頼性 | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ |
| モル体積の有無 | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ |
| 対象温度範囲 (°C) | 25 X | 25 or 80 X | 25 X | 25 X | 0.01 - 90 ○ | 0.01 - 90 ○ | 25 X |

¹ 34F (Flint and Wells, 1934)、40R (Roller and Ervin, 1940)、50T (Taylor, 1950)、52K (Kalousek, 1952)、65G (Greenberg and Chang, 1965)、81F (Fujii and Kondo, 1981)、87A (Atkinson et al., 1987)、89G (Grutzeck et al., 1989)、92A (Atkins et al., 1992)、99G (Glasser et al., 1999)、00C (Courault, 2000)、00P (Pointeau, 2000)、02B (Barbarulo, 2002)、02H (Harris et al., 2002)、04C (Chen et al., 2004)、05C (Chambers et al., 2005)、05H (Henocq, 2005)、05S (Swanton et al., 2005)、07W (Walker et al., 2007)、08S (Sugiyama, 2008)、12H (Haas, 2012)、15W (Walker et al., 2015)。

² Log K_{eq} は Ca/Si 比に対する経験式で示される。³ SSAS: 水溶液中の固溶体。⁴ DSP: 離散的固相。⁵ モル分率の合計 ($X_i + X_j$) が 1 ではない、かつ、CSH(0.83) - CH の SSAS に対する $\Delta_f G^{\circ}_{CSH(0.83)[1Ca]}$ が誤りである。⁶ 非等価な Guggenheim パラメータ、及び、異なる混合モデルが同一の組成において用いられている。

そこで本年度は、図 2.4.3-3 に示した溶解データに整合し、表 2.4.3-2 に示した既往のモデルでの不具合を解消する新規 C-S-H ゲルの溶解モデルを構築した。選別された C-S-H 溶解データ (Atkins et al., 1992; Atkinson et al., 1987; Barbarulo, 2002; Chambers et al., 2005; Chen et al., 2004; Courault, 2000; Flint and Wells, 1934; Fujii and Kondo, 1981; Glasser et al., 1999; Greenberg and Chang, 1965; Grutzeck et al., 1989; Haas, 2012; Harris et al., 2002; Henocq, 2005; Pointeau, 2000; Sugiyama, 2008; Swanton et al., 2005; Walker et al., 2007; Walker et al., 2015) を用いて、固溶体理論 (SSAS) に基づく、離散的固相型 (DSP) の新規 C-S-H ゲル溶解モデルを構築した。C-S-H 溶解データに基づくモデルとすることで JAEA- β TDB (v1.05) との適合性を確保し、DSP 型のモデルとすることで、異なる地球化学計算プログラムとの移植を可能とし、二組の二相型非理想固溶体理論に基づくことで熱力学的な厳密性を保持した。

「二組の」とは、C-S-H の Ca/Si 比によって異なる SSAS を用いてモデルを構築したことを意味している。Ca/Si 比が 0.83 以下の領域に対しては SSAS#1 を、Ca/Si 比が 0.83 以上の領域に対しては SSAS#2 を用いた。「二相型」とは、固溶体が二相の端成分から構成されることを示している。Ca/Si 比 0.83 の端成分である CSH(0.83) は $(\text{CaO})_{0.8333}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.3}$ の組成を与えた。ここで、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ 比の 1.3 は測定値 (Beaudoin et al., 1990; Cong and Kirkpatrick, 1996; Fujii and Kondo, 1981; Howison and Taylor, 1957; Taylor and Howison, 1956) と結晶性 C-S-H 鉱物である 14\AA のトバモライトからの類推 (Bonaccorsi et al., 2005) の双方から設定した。 $\text{SiO}_2(\text{am})$ 及び異なる Ca/Si 比の C-S-H の IR 測定結果を図 2.4.3-4 に示す。Ca/Si 比 0.5 以下の C-S-H では $\text{SiO}_2(\text{am})$ に起因する 1200cm^{-1} 付近のピークがみられるのに対して、Ca/Si 比 0.6 以上の C-S-H では $\text{SiO}_2(\text{am})$ に起因する 1200cm^{-1} 付近のピークがみられない。Ca/Si 比 0.55 の C-S-H に対して、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ を含まない場合 [b] と $\text{SiO}_2(\text{am})$ を含む場合 [c] の双方で問題の無い解析結果が得られた。以上より、Ca/Si 比 0.55 以下の C-S-H では IR 分析により $\text{SiO}_2(\text{am})$ が同定されたことから、Ca/Si 比 0.55 以下では $\text{SiO}_2(\text{am})$ が「分離相 (distinct phase)」として存在するものと設定した。このことは、C-S-H が存在する Ca/Si 比の下限值が 0.55 と設定されたことも意味する。加藤ほか (2004) によって導入されたように、DSP 型の CSH 溶解モデルでは、C-S-H の Ca/Si を 0.1 刻みで区別した。ポルトランドイトが存在する Ca/Si 比は約 1.7 と報告されており (Brunauer and Greenberg, 1960; Chen et al., 2004; Glasser et al., 1985; Richardson, 2000; Taylor, 1997)、本報告では、DSP 型モデルへの適用性を考慮して、Ca/Si 比 1.65 以上ではポルトランドイトが「分離相」として存在するものとした。このことは、C-S-H が単独で存在する Ca/Si 比の上限値が 1.65 と設定されたことも意味する。

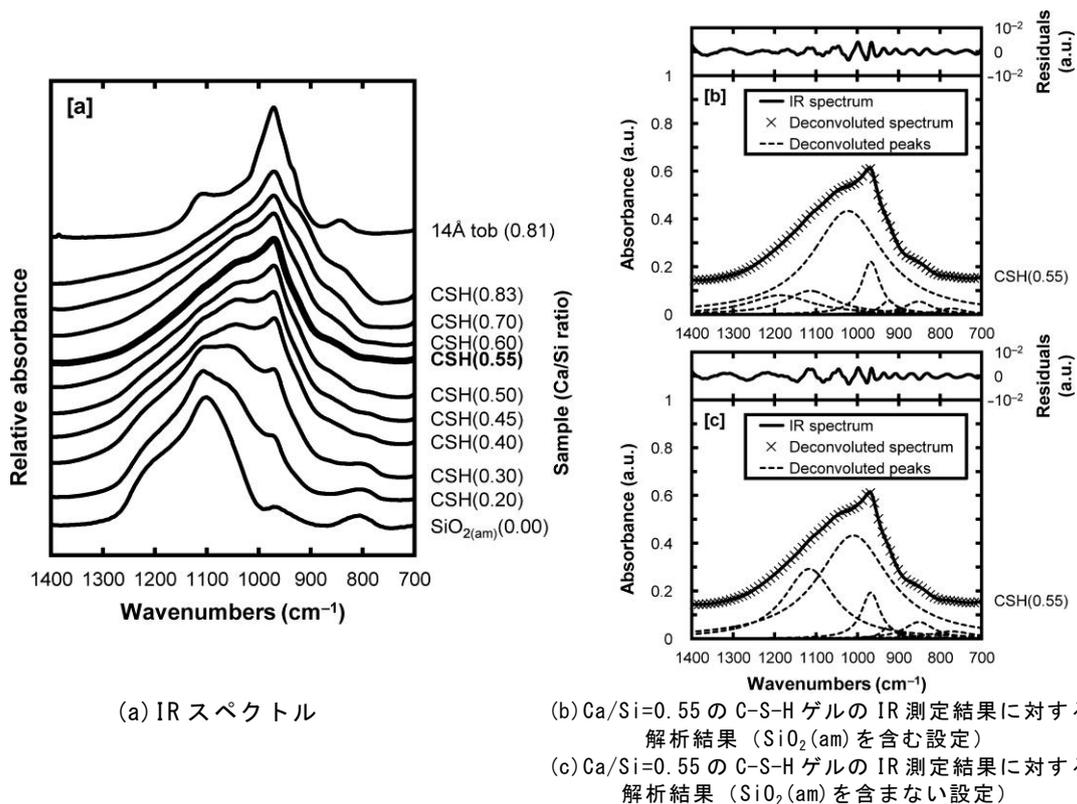


図 2.4.3-4 C-S-H ゲルの IR 測定結果

これらの組成上の制約条件のもと、異なる組み合わせの端成分に対して、複数の活量補正モデルを用いた SSAS を用いて C-S-H 溶解モデルの構築を試みた。組み合わせを表 2.4.3-3 に、得られた結果を図 2.4.3-5 にそれぞれ示す。端成分の組み合わせは 2 通りであり、SSAS#1 に対して CSH(0.55) と CSH(0.83) を、SSAS#2 に対して CSH(0.83) と CSH(1.65) の組み合わせの場合 (「2T-2T」と表記する、図(a)～図(d)) と、SSAS#1 に対して SiO₂(am) と CSH(0.83) を、SSAS#2 に対して CSH(0.83) とポルトランタイトの組み合わせの場合 (「ST-TP」と表記する、図(e)～図(h)) の 2通りの組み合わせである。pH、Ca 濃度及び Si 濃度について、実験結果に対する再現性が良好であったのは、SSAS#1 については、端成分として SiO₂(am) と CSH(0.83) の組み合わせを持ち、活量補正モデルとして Regular モデル (Anderson and Crerar, 1993) または DQF モデル (Darken, 1967) または Guggenheim モデル (Guggenheim, 1937; Guggenheim, 1952) のいずれかを適用した場合であった。SSAS#2 については、端成分として CSH(0.83) とポルトランタイトの組み合わせを持ち、活量補正モデルとして DQF モデル (Darken, 1967) または Guggenheim モデル (Guggenheim, 1937; Guggenheim, 1952) のいずれかを適用した場合であった。図 2.4.3-5 では図(f)～図(h)に相当する。

表 2.4.3-3 SSAS 理論に準拠した C-S-H 溶解の設定及び結果

| 構築手法 | | SSAS#1 Ca/Si ratio ≤ 0.83 | | | | SSAS#2 0.83 < Ca/Si ratio | | | |
|-------|------|------------------------------|------|-----------------------|-------|------------------------------|------|-----------------------|-------|
| | | 2T-2T | 端成分 | CSH(0.55) - CSH(0.83) | | | | CSH(0.83) - CSH(1.65) | |
| | 活量補正 | 理想型 | Reg. | DQF | Gugg. | 理想型 | Reg. | DQF | Gugg. |
| | 結果 | X | △ | X | △ | X | ○ | X | △ |
| ST-TP | 端成分 | SiO ₂ - CSH(0.83) | | | | CSH(0.83) - CH | | | |
| | 活量補正 | 理想型 ¹ | Reg. | DQF | Gugg. | 理想型 ¹ | Reg. | DQF | Gugg. |
| | 結果 | | ○ | ○ | ○ | | X | ◎ | ◎ |

¹ 端成分として「ST-TP」の組み合わせに対して理想型固溶体モデルは不適切。

これらのモデルによる計算結果は、既往の溶解モデル（図 2.4.3-3）による計算結果に比べて再現性が向上したものの、実験結果との不整合は数点みられる。Ca/Si 比 0.55 以下において pH が約 0.2 程度低いのは、SiO₂(am) の溶解度を考慮すれば、飽和に到達していない条件での実験であったことが考えられる。SiO₂(am) の飽和指数を -0.11 と設定する ($K_{eq, SiO_2(am)} = -2.82$) と設定することと等価) こと、及び/または、C-S-H ゲルの存在下限値を 0.65 または 0.75 まで増加させることで、計算結果の再現性は向上する。Ca/Si 比 1.65 以上で Si 濃度が 20 μmol/kg 程度高かったのは、JAEA-β TDB(v1.05) において設定した、 $\log K_{eq, CaH_2SiO_4(aq)}$ が $-(18.6 \pm 0.7)$ である溶存 Si 錯体としての CaH₂SiO₄ の存在に起因するものと考えられる。

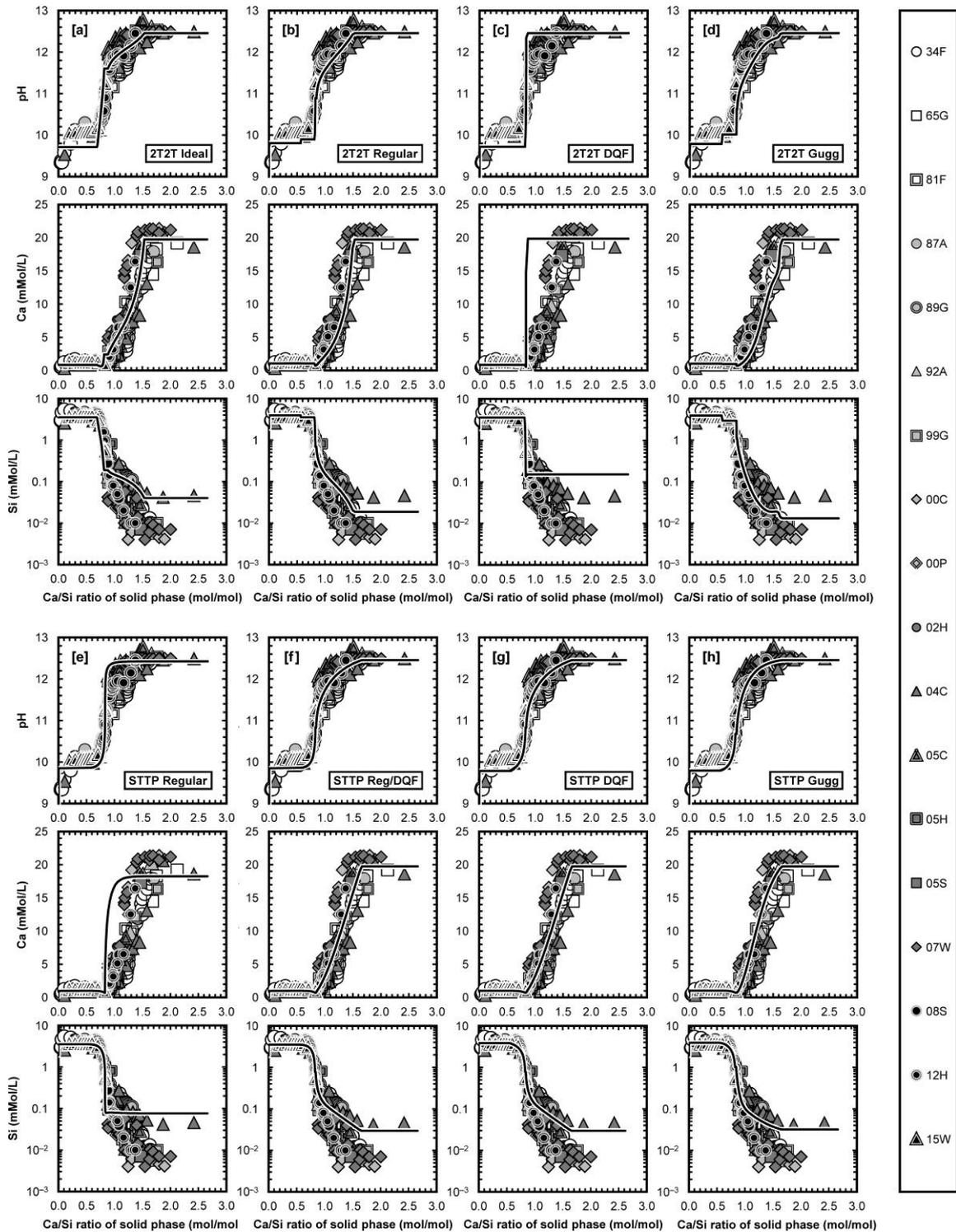


図 2. 4. 3-5 SSAS 理論に準拠して構築した C-S-H 溶解モデルによる再現計算結果

新規 C-S-H ゲル溶解モデルでは、組成においても実験結果に対する再現性は良好であった。SSAS#1 における、Ca/Si 比 0.55 以下での $\text{SiO}_2(\text{am})$ の分離相としての存在は、図 2. 4. 3-4

に示した IR 分析結果、及び、Ca/Si 比 0.4~0.79 の範囲以下において $\text{SiO}_2(\text{am})$ の存在を報告した例 (Black et al., 2006; Chen et al., 2004; He et al., 2014; Walker, 2003; Yu et al., 1999) と整合する。SSAS#2 における、Ca/Si 比 1.65 以上でのポルトランタイトの分離相としての存在は、Ca/Si 比 1.5~1.8 の範囲以上でポルトランタイトの存在を報告した例 (Brunauer and Greenberg, 1960; Chen et al., 2004; Glasser et al., 1985; Richardson, 2000; Taylor, 1997) と整合する。図 2.4.3-6 に示すように、Ca/Si 比 0.85 において C-S-H ゲルの調和溶解が再現されたことは、Ca/Si 比 0.8~0.9 とする報告例 (Atkinson et al., 1987; Harris et al., 2002) と整合する。

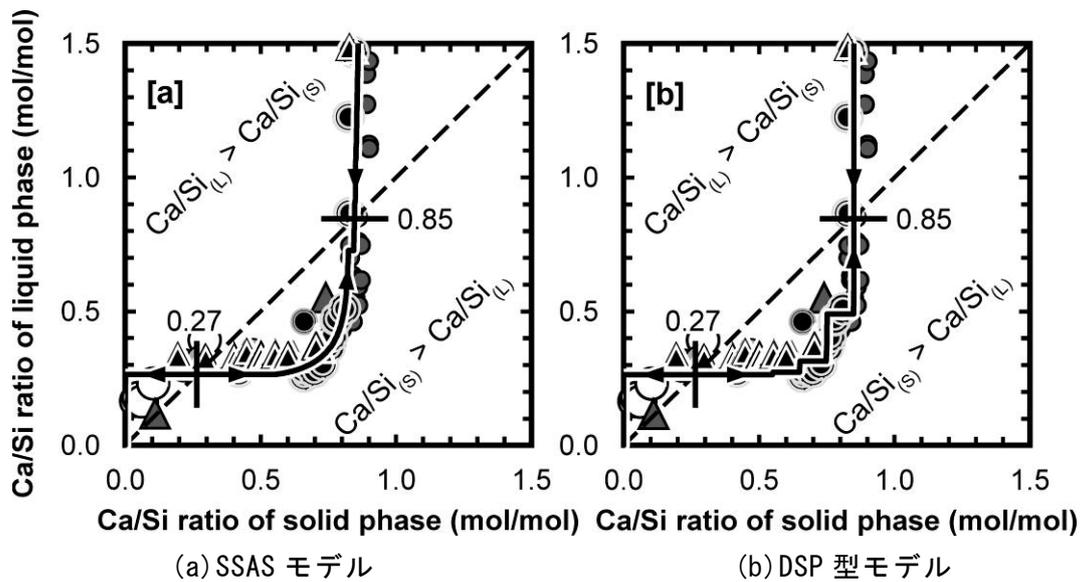


図 2.4.3-6 C-S-H の調和溶解プロット

(図中の記号は図 2.4.3-6 と同一)

本項で構築した新規 C-S-H 溶解モデルを表 2.4.3-4 に示す。本モデルは、実験結果に対する再現性が良好であった、二相型非理想固溶体理論 (SSAS) に基づき、DSP 型で構築したものであり、その内容を以下に示す。端成分として ST-TP の組み合わせ (SSAS#1 に対して $\text{SiO}_2(\text{am})$ -CSH(0.83) の端成分、SSAS#2 に対して CSH(0.83)-ポルトランタイトの端成分) を用いた。また、活量補正方法は以下に示す 3 通りである。「Reg/DQF」は、SSAS#1 に対して正規型モデルで、SSAS#2 に対して DQF モデルを用いて活量補正を行ったものであり、「DQF」は、SSAS#1、SSAS#2 ともに DQF モデルを用いて活量補正を行ったものであり、「Gugg」は SSAS#1、SSAS#2 ともに Guggenheim モデルを用いて活量補正を行ったものである。

表 2.4.3-4 本項で構築した新規 C-S-H 溶解モデルでの解離式とその平衡定数

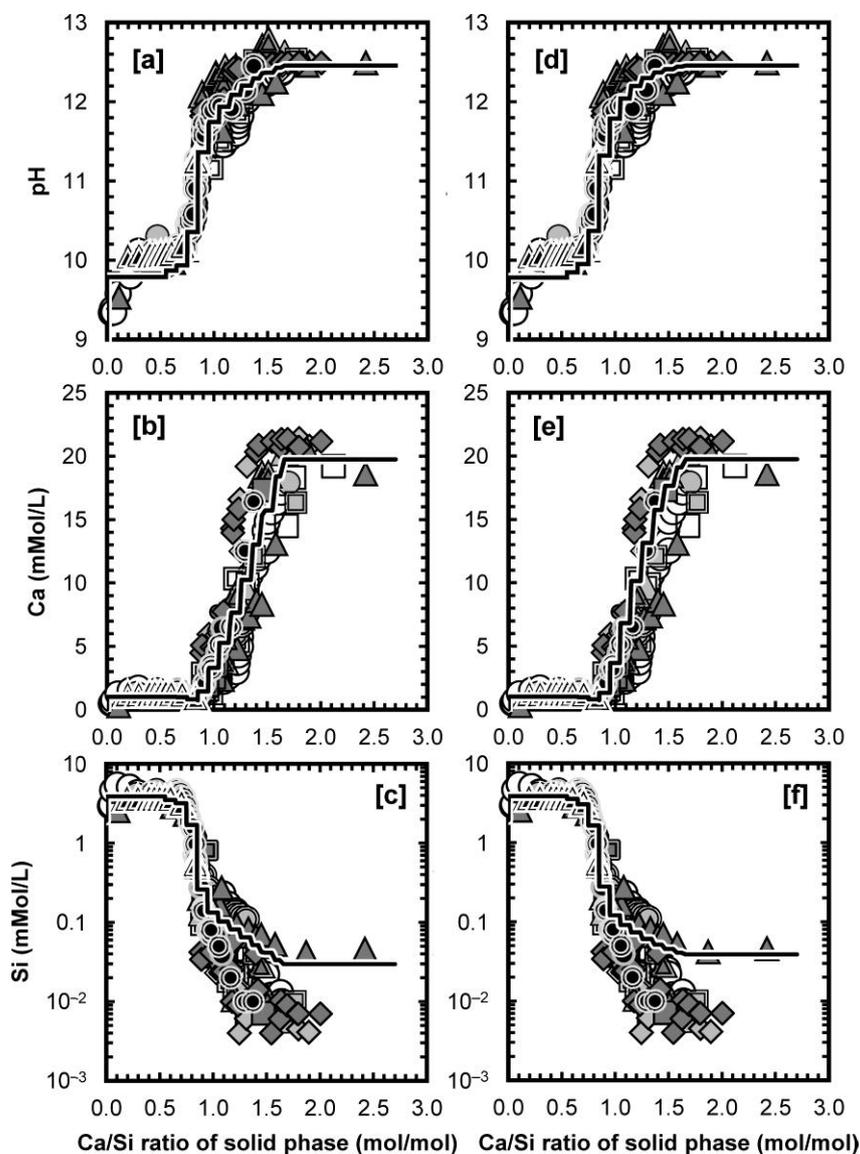
| 鉱物相 | 解離式 | log K_{sp} † | | |
|---------------------------|--|----------------|----------|----------|
| | | Reg/DQF | DQF | Gugg. |
| Portlandite | $\text{Ca(OH)}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ | -5.1968 | -5.1968 | -5.1968 |
| CSH(1.65) | $\text{C}_{1.65}\text{SH}_{2.1167} = 1.65 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 2.3 \text{OH}^- - 0.5333 \text{H}_2\text{O}$ | -13.2108 | -13.2108 | -13.0965 |
| CSH(1.55) | $\text{C}_{1.55}\text{SH}_{2.0167} = 1.55 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 2.1 \text{OH}^- - 0.5333 \text{H}_2\text{O}$ | -12.6839 | -12.6839 | -12.5737 |
| CSH(1.45) | $\text{C}_{1.45}\text{SH}_{1.9167} = 1.45 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 1.9 \text{OH}^- - 0.5333 \text{H}_2\text{O}$ | -12.1405 | -12.1405 | -12.0426 |
| CSH(1.35) | $\text{C}_{1.35}\text{SH}_{1.8167} = 1.35 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 1.7 \text{OH}^- - 0.5333 \text{H}_2\text{O}$ | -11.5769 | -11.5769 | -11.4992 |
| CSH(1.25) | $\text{C}_{1.25}\text{SH}_{1.7167} = 1.25 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 1.5 \text{OH}^- - 0.5333 \text{H}_2\text{O}$ | -10.9881 | -10.9881 | -10.9374 |
| CSH(1.15) | $\text{C}_{1.15}\text{SH}_{1.6167} = 1.15 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 1.3 \text{OH}^- - 0.5333 \text{H}_2\text{O}$ | -10.3670 | -10.3670 | -10.3473 |
| CSH(1.05) | $\text{C}_{1.05}\text{SH}_{1.5167} = 1.05 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 1.1 \text{OH}^- - 0.5333 \text{H}_2\text{O}$ | -9.7032 | -9.7032 | -9.7130 |
| CSH(0.95) | $\text{C}_{0.95}\text{SH}_{1.4167} = 0.95 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 0.9 \text{OH}^- - 0.5333 \text{H}_2\text{O}$ | -8.9802 | -8.9802 | -9.0068 |
| CSH(0.85) | $\text{C}_{0.85}\text{SH}_{1.3167} = 0.85 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 0.7 \text{OH}^- - 0.5333 \text{H}_2\text{O}$ | -8.1598 | -8.1598 | -8.1687 |
| CSH(0.75) | $\text{C}_{0.75}\text{SH}_{1.17} = 0.75 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 0.5 \text{OH}^- - 0.58 \text{H}_2\text{O}$ | -7.1408 | -7.1253 | -7.1245 |
| CSH(0.65) | $\text{C}_{0.65}\text{SH}_{1.014} = 0.65 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 0.3 \text{OH}^- - 0.636 \text{H}_2\text{O}$ | -6.0265 | -6.0064 | -6.0019 |
| CSH(0.55) | $\text{C}_{0.55}\text{SH}_{0.858} = 0.55 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 0.1 \text{OH}^- - 0.692 \text{H}_2\text{O}$ | -4.8965 | -4.8636 | -4.8574 |
| $\text{SiO}_2(\text{am})$ | $\text{SiO}_2 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^-$ | 1.4660 | 1.4660 | 1.4660 |

† 計算結果の誤差を最小とするため、小数点4桁まで記載した。

図 2.4.3-7 に示すように、新規 C-S-H 溶解モデルとしての DSP 型モデルを用いての計算結果は、SSAS による計算結果と同様に pH 値及び Ca 濃度及び Si 濃度の再現性が良好であった。ただし、SSAS による計算結果では、Ca/Si 比に対する液相濃度は連続的に変化するのに対して、DSP 型のモデルによる計算結果は、Ca/Si 比に対する液相濃度の変化は階段状となる。たとえば Ca/Si 比が 2.0 からの溶解挙動を再現した場合に、Ca/Si 比 1.65 から 1.55 までの液相組成は同一である。これは、その範囲での溶解時には、CSH(1.65) と CSH(1.55) が存在するものと設定され、溶解性の高い C-S-H 成分である CSH(1.65) が消失するまで液相組成に対して緩衝作用を及ぼし、液相組成は CSH(1.65) の飽和濃度を示すことを反映したためである。しかし、SSAS に基づき、Ca/Si の刻み幅を現行の 0.1 から 0.01、0.001 と細かくした DSP 型の CSH 溶解モデルを設定することで、このような階段状の外見は容易に改善することが可能である。

2 組の二相型非理想固溶体理論(SSAS)モデルでの、組成上の特長は DSP 型の C-S-H 溶解モデルでも保持されている。すなわち、Ca/Si 比 1.65 以上ではポルトランドイトが分離相として再現され、図 2.4.3-6 に示すように Ca/Si 比 0.85 では調和溶解が再現され、Ca/Si 比 0.55 以下で $\text{SiO}_2(\text{am})$ が分離相として再現される。新規 DSP 型モデルは、これらの特長

により、表 2.4.3-2 に示した既存の C-S-H モデルに対して、著しく改善されたものとなった。

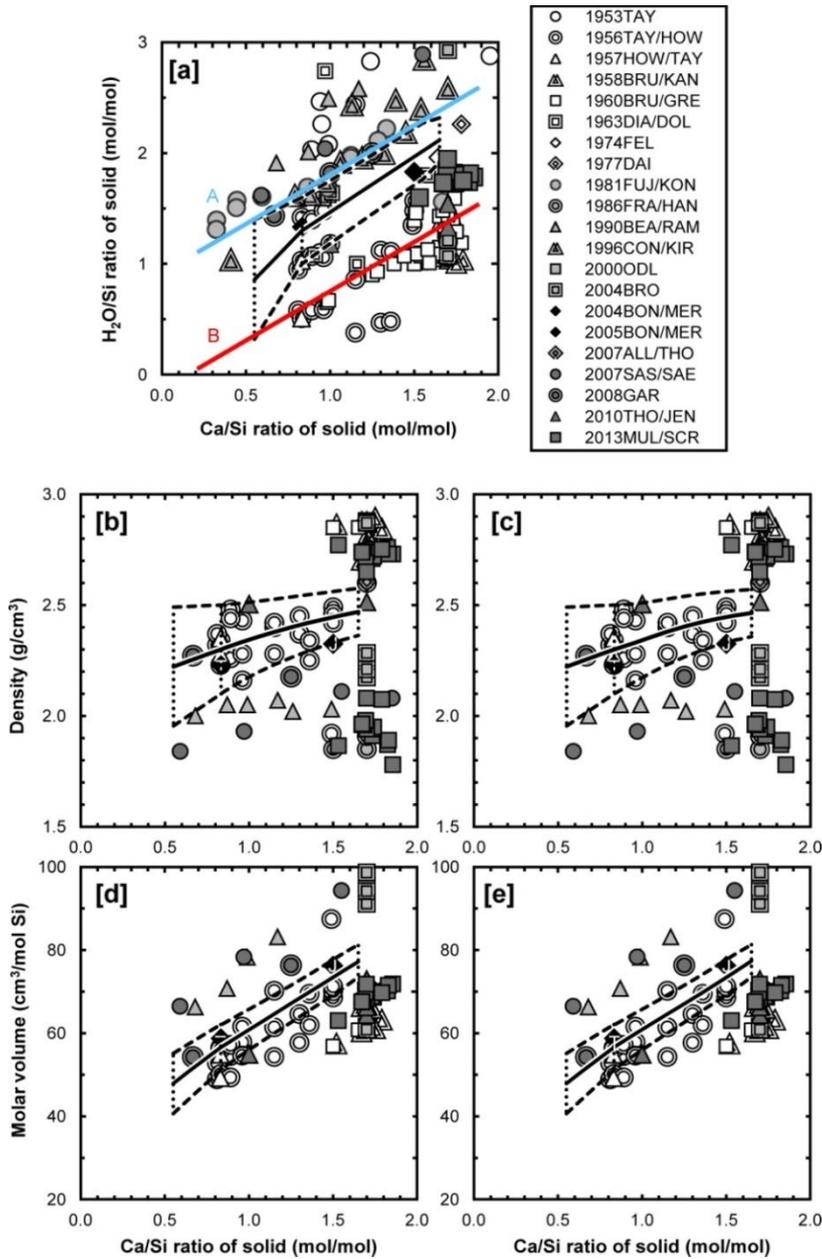


(a) (b) (c) Reg/DQF での活量補正 (d) (e) (f) Gugg での活量補正

図 2.4.3-7 新規 C-S-H 溶解モデルによる再現計算結果

(図中の記号は図 2.4.3-6 と同一)

図 2.4.3-8 及び表 2.4.3-5 に示すように、すべての SSAS モデルにより、 H_2O/Si 比と Ca/Si 比、密度と Ca/Si 比、体積と Ca/Si 比の関係を合理的に説明することが可能である。しかしながら、これらの作図に用いた文献値には、主として測定の前処理の際の乾燥条件に起因する、著しいばらつきがみられる。図 2.4.3-8 での「LineA (青色)」は、前処理の乾燥が弱かった条件で測定された C-S-H ゲルのデータであり、「LineB (赤色)」は、前処理の



(a) H₂O/Si モル比

(b) 過剰混合項に対して Reg/DQF モデルを用いて計算した密度
 (d) 過剰混合項に対して Reg/DQF モデルを用いて計算したモル体積

(c) 過剰混合項に対して Guggenheim モデルを用いて計算した密度
 (e) 過剰混合項に対して Guggenheim モデルを用いて計算したモル体積

図 2.4.3-8 SSAS モデルによる予測値と実測値

(いずれの SSAS モデルでも、端成分は ST-TP の組み合わせを用いた)

出典: 1953TAY (Taylor, 1953)、1956TAY/HOW (Taylor and Howison, 1956)、1957HOW/TAY (Howison and Taylor, 1957)、1958BRU/KAN (Brunauer et al., 1958)、1960BRU/GRE (Brunauer and Greenberg, 1960)、1963DIA/DOL (Diamond et al., 1963)、1974FEL/RAM (Feldman and Ramachandran, 1974)、1977DAI/ABO

(Daimon et al., 1977)、1981FUJ/KON (Fujii and Kondo, 1981)、1986FRA/HAN (Francis Young and Hansen, 1986)、1990BEA/RAM (Beaudoin et al., 1990)、1996CON/KIR (Cong and Kirkpatrick, 1996)、2000ODL (Odler, 2000)、2004BRO (Brouwers, 2004)、2004BON (Bonaccorsi et al., 2004)、2005BON/MER (Bonaccorsi et al., 2005)、2007ALL/THO (Allen et al., 2007)、2007SAS/SAE (Sasaki and Saeki, 2007)、2008GAR (Garbev et al., 2008a; Garbev et al., 2008b)、2010THO/JEN (Thomas et al., 2010)、2013MUL/SCR (Muller et al., 2013)。

表 2.4.3-5 C-S-H ゲルのモル体積及び密度

| Phase | Composition | Reg/DQF | | DQF | | Guggenheim | |
|----------------------|--|---------|--------|---------|--------|------------|--------|
| | | ν^0 | ρ | ν^0 | ρ | ν^0 | ρ |
| Portlandite | Ca(OH) ₂ | 33.056 | 2.241 | 33.056 | 2.241 | 33.056 | 2.241 |
| CSH(1.65) | C _{1.65} SH _{2.1167} | 77.244 | 2.469 | 77.244 | 2.469 | 77.406 | 2.464 |
| CSH(1.55) | C _{1.55} SH _{2.0167} | 74.718 | 2.454 | 74.718 | 2.454 | 74.746 | 2.453 |
| CSH(1.45) | C _{1.45} SH _{1.9167} | 72.192 | 2.437 | 72.192 | 2.437 | 72.135 | 2.439 |
| CSH(1.35) | C _{1.35} SH _{1.8167} | 69.667 | 2.419 | 69.667 | 2.419 | 69.573 | 2.422 |
| CSH(1.25) | C _{1.25} SH _{1.7167} | 67.142 | 2.400 | 67.142 | 2.400 | 67.059 | 2.402 |
| CSH(1.15) | C _{1.15} SH _{1.6167} | 64.616 | 2.379 | 64.616 | 2.379 | 64.585 | 2.380 |
| CSH(1.05) | C _{1.05} SH _{1.5167} | 62.092 | 2.356 | 62.092 | 2.356 | 62.131 | 2.355 |
| CSH(0.95) | C _{0.95} SH _{1.4167} | 59.567 | 2.331 | 59.567 | 2.331 | 59.657 | 2.328 |
| CSH(0.85) | C _{0.85} SH _{1.3167} | 57.043 | 2.305 | 57.043 | 2.305 | 57.074 | 2.304 |
| CSH(0.75) | C _{0.75} SH _{1.17} | 53.862 | 2.288 | 53.862 | 2.288 | 53.862 | 2.288 |
| CSH(0.65) | C _{0.65} SH _{1.014} | 50.547 | 2.271 | 50.547 | 2.271 | 50.547 | 2.271 |
| CSH(0.55) | C _{0.55} SH _{0.858} | 47.232 | 2.252 | 47.232 | 2.252 | 47.232 | 2.252 |
| SiO _{2(am)} | SiO ₂ | 29.000 | 2.072 | 29.000 | 2.072 | 29.000 | 2.072 |

(3) Si 含有セメント系鉱物

JAEA β TDB におけるセメント系鉱物のデータは主に CEMDATA07(v2)TDB (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) から、及び、その後の多数の論文 (Balonis et al., 2010; Dilnesa et al., 2011; Dilnesa et al., 2014; Lothenbach et al., 2012; Schmidt et al., 2008) から取得している。25°C における $\Delta_f G_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}^0 = -(1251.782 \pm 2.7) \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta_f H_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}^0 = -(1428.241 \pm 6.3) \text{ kJ/mol}$ といった、 H_3SiO_4^- の熱力学的特性値の更新 (2.4.3(1)節) は、Si 含有セメント鉱物の熱力学的特性値の導出及びそれらの溶解反応における $\log K_{eq}$ 値の導出に影響を及ぼす。

熱力学的整合性を確保するため、高 pH 域での溶存化学種 (OH^- 、 AlO_2^- 、 FeO_2^- 、 O_2 、 CO_3^{2-} 、 HSiO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 H_2O) で表現されるセメント系鉱物の溶解反応に対する標準ギブス関数 ($\Delta_r G^0$) は、JAEA β TDB(v1.05) を用いる場合と CEMDATA07(v2)TDB を用いる場合で同一とした。対象とするセメント系鉱物の標準生成ギブス関数 $\Delta_f G^0$ は、溶解反応の $\Delta_r G^0$ と、当該溶解反応に関連する溶存化学種の $\Delta_f G^0$ と、当該溶解反応の係数を用いて算出した。なお、それぞれの化学種の $\Delta_f G^0$ は、JAEA β TDB(v1.05) の値を用いた。同様にして、セメント系鉱物の標準生成エンタルピー ($\Delta_f H^0$) を算出した。エントロピー S^0 は、Gibbs-Helmholtz 方程式 ($\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \sum \Delta S^0$) により $\Delta_f G^0$ 、 $\Delta_f H^0$ を用いて算出した。その際、合計部分には Cox et al., (1989) や Robie and Hemingway (1995) で与えられる、それぞれの構成成分の標準エントロピーを用いた。定圧熱容量 C_p は、必要に応じて SUPCRT92 で採用されている 3 項 Maier-Kelly 方程式 ($C_p = a + bT + cT^{-2}$) (Maier and Kelly, 1932) で再計算された成分以外の大部分の成分は、原典の値を採用している。モル体積 V^0 は、原典の値を採用した。

Si 含有セメント系鉱物の熱力学的特性値の概要を、修正前 (v1.04) 及び修正後 (v1.05) の双方を表 2.4.3-6 に示す。表には Dilnesa らによって報告された、Katoite の報告値 (Dilnesa et al., 2014) も含む。

表 2.4.3-6 Si 含有セメント鉱物の熱力学特性値の概要 (太字: 修正された値)

| No. | Mineral names (A-Z) | Stoichiometry | JAEA- β TDB | $\log K_{eq}$ (-) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | v^0 (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients | | | C_p T _{max} (K) | Ref. |
|-----|------------------------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|--------------|
| | | | | | | | | | a (J/mol/K) | b $\times 10^3$ (J/mol/K ²) | c $\times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 10 | C2S-beta | Ca ₂ SiO ₄ | v1.04 | 38.329 | -2194.575 | -2309.753 | 125.989 | 51.790 | 151.670 | 36.945 | -30.292 | 1200 | CEM07 |
| | | | v1.05 | 38.553 | -2193.295 | -2306.275 | 133.361 | 51.790 | 151.670 | 36.945 | -30.292 | 1200 | CEM07 |
| 12 | C3S | Ca ₃ SiO ₅ | v1.04 | 73.157 | -2785.745 | -2931.915 | 166.205 | 73.180 | 208.572 | 36.066 | -42.468 | 1800 | CEM07 |
| | | | v1.05 | 73.381 | -2784.465 | -2928.440 | 173.577 | 73.180 | 208.572 | 36.066 | -42.468 | 1800 | CEM07 |
| 37 | Jennite (gel) | Ca _{1.6667} SiO _{3.6667} (H ₂ O) _{2.1} | v1.04 | 29.042 | -2482.364 | -2724.743 | 141.193 | 78.400 | 209.531 | 120.069 | -30.690 | 373 | CEM07 |
| | | | v1.05 | 29.266 | -2481.085 | -2721.266 | 148.565 | 78.400 | 209.531 | 120.069 | -30.690 | 373 | CEM07 |
| 41 | Katoite-AlSi041 | Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.41} (OH) _{10.36} | v1.04 | 74.475 | -5201.888 | -5724.804 | 343.075 | 151.000 | 272.375 | 555.816 | 2.196 | 333 | 11DiI |
| | | | v1.05 | 74.672 | -5200.763 | -5705.478 | 404.123 | 146.000 | 299.854 | 591.215 | -38.591 | 373 | 14DiI |
| 42 | Katoite-AlSi080 | Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.8} (OH) _{8.8} | v1.04 | 68.348 | -5376.886 | -5863.266 | 371.020 | 143.348 | 254.171 | 550.959 | 4.277 | 363 | CEM07 |
| | | | v1.05 | 68.527 | -5375.863 | -5860.483 | 376.920 | 143.348 | 254.171 | 550.959 | 4.277 | 363 | CEM07 |
| 43 | Katoite-AlSi084 | Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.84} (OH) _{8.64} | v1.04 | 71.348 | -5374.127 | -5875.313 | 311.658 | 142.000 | 252.379 | 550.437 | 4.446 | 333 | 11DiI |
| | | | v1.05 | 71.536 | -5373.053 | -5852.893 | 383.254 | 142.000 | 311.446 | 515.628 | -45.029 | 373 | 14DiI |
| 45 | Katoite-FeSi095 Katoite-FeSi084 | Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{0.95} (OH) _{8.2} Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{0.84} (OH) _{8.64} | v1.04 | 45.292 | -4524.669 | -4855.100 | 855.653 | 156.000 | 409.667 | 704.132 | -48.412 | 333 | 11DiI |
| | | | v1.05 | 46.224 | -4479.857 | -4820.949 | 846.576 | 149.000 | 370.973 | 478.044 | -70.288 | 333 | 14DiI |
| 46 | Katoite-FeSi152 Katoite-FeSi134 | Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{1.52} (OH) _{5.92} Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{1.34} (OH) _{6.64} | v1.04 | 40.850 | -4754.684 | -5045.776 | 849.339 | 161.000 | 490.267 | 750.371 | -22.239 | 333 | 11DiI |
| | | | v1.05 | 42.428 | -4681.045 | -4990.803 | 830.392 | 145.000 | 395.000 | 383.000 | -83.900 | 333 | 14DiI |
| 65 | Stratlingite-Al | Ca ₂ Al ₂ SiO ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₃ | v1.04 | 49.643 | -5714.220 | -6368.460 | 548.380 | 216.110 | 393.122 | 773.703 | -18.721 | 373 | CEM07 |
| | | | v1.05 | 49.867 | -5712.942 | -6364.985 | 555.752 | 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 | v1.04 | 26.139 | -4810.702 | -5453.958 | 583.178 | 227.000 | 376.387 | 839.725 | 1.488 | 353 | CEM07 |
| | | | v1.05 | 26.363 | -4809.424 | -5450.480 | 590.551 | 227.000 | 376.387 | 839.725 | 1.488 | 353 | CEM07 |
| 69 | Thaumasite | Ca ₆ Si ₂ O ₆ (SO ₄) ₂ (CO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃₀ | v1.04 | 18.410 | -15131.079 | -17375.011 | 1885.900 | 663.428 | 1950.232 | 653.347 | -24.565 | 303 | CEM07 |
| | | | v1.05 | 18.858 | -15128.520 | -17368.056 | 1900.649 | 663.428 | 1950.232 | 653.347 | -24.565 | 303 | CEM07 |
| 73 | Tobermorite-I (gel) | Ca ₂ Si _{2.4} O _{6.8} (H ₂ O) _{3.2} | v1.04 | 26.198 | -4189.574 | -4600.891 | 192.715 | 140.800 | 203.175 | 384.090 | 0 | 363 | CEM07 |
| | | | v1.05 | 26.735 | -4186.506 | -4592.547 | 210.409 | 140.800 | 203.175 | 384.090 | 0 | 363 | CEM07 |
| 74 | Tobermorite-II (gel) | Ca _{0.8333} SiO _{2.8333} (H ₂ O) _{1.3333} | v1.04 | 10.960 | -1745.367 | -1916.701 | 80.333 | 58.700 | 84.656 | 160.038 | 0 | 363 | CEM07 |
| | | | v1.05 | 11.184 | -1744.088 | -1913.226 | 87.705 | 58.700 | 84.656 | 160.038 | 0 | 363 | CEM07 |

出典: CEM07: CEMDATA07 (v2) TDB (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). 11DiI: (Dilnesa, 2011). 14DiI: (Dilnesa et al., 2014)

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。これまでに、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し、最優先課題がアクチニド (IV) における Ca-M(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。また、高 pH 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を調べるために、ジルコニウムの溶解度測定を実施し、既往の熱力学データを用いた計算結果との比較検討を行った。

今年度は、カルシウム共存下におけるジルコニウムの溶解度測定の詳細な調査を実施するとともに、トリウムについてもカルシウム共存下で溶解度測定を行うこととした。また、セメント影響を考慮した核種移行解析に使用するための核種移行パラメータの設定方法を提案することとした。

2.5.2 平成 25 年度の成果

平成 25 年度は、核種移行パラメータ設定に及ぼすセメントの影響（高 pH、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 pH 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。

この 4 価金属イオンの代表として、平成 25 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対象とし、高 pH 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、 $\text{pH}_c \geq 12$ 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。このことから、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ことがわかった。

2.5.3 高 pH 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

本章では、高 pH 性 pH 条件に着目し、4 価金属イオンの溶解度に及ぼすカルシウムの影響を評価するため、カルシウム共存下での 4 価ジルコニウムおよび 4 価トリウムの溶解度を測定する。ジルコニウムに関する既往研究では、0.1 M (M: mol/dm³) から 2.0 M の水酸化カルシウム/塩化カルシウム溶液中において、ジルコニウムの加水分解種がカルシウムイオンと Ca-Zr(IV)-OH 錯体 ($\text{Ca}_3[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{4+}$ 、 $\text{Ca}_2[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2+}$ および $\text{Ca}[\text{Zr}(\text{OH})_6](\text{aq})$) を形

成し、pH 10 から pH 12 にかけてジルコニウム溶解度が大幅に上昇することが報告されている (Altmaier et al., 2008)。また、トリウムの場合においても、0.2 M から 5.0 M の水酸化カルシウム/塩化カルシウム溶液中では、トリウム加水分解種がカルシウムイオンと Ca-Th(IV)-OH 錯体 (ただし、錯体種は $\text{Ca}_4[\text{Th}(\text{OH})_8]^{4+}$) を形成することで、トリウム溶解度が大きく上昇することが報告されている (Altmaier et al., 2008)。しかし、pH 12 以上の高 pH 性 pH では、カルシウムイオンが水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$) として一部沈殿することから、水酸化カルシウム/塩化カルシウム溶液系において pH 12 以上の溶液条件を調製することは難しく、これら既報文献におけるジルコニウム、トリウム溶解度試験の範囲も pH 12 以下に限定されてきた。一方、我が国で検討されているモデル地下水の高 pH 条件において、ジルコニウムやトリウムの挙動を実験的に検証、把握することは、核種移行解析を実施する際に設定するモデルパラメータの信頼性向上を目指す上で重要である。前年度の報告では、pH 12 以上では水酸化カルシウム沈殿の生成により溶存カルシウム濃度が低下することを実験により確認するとともに、1 mM までの初期カルシウム濃度条件では、ジルコニウム溶解度に対する Ca-Zr(IV)-OH 錯体や固相の形成による影響は表れないことを見出した (日本原子力研究開発機構、2014)。そこで、本研究では、pH 12 以上の高 pH 性 pH 条件を対象とし、より幅広い初期カルシウム濃度条件においてジルコニウムの溶解度試験を実施することにより、Ca-Zr(IV)-OH 錯体の形成による影響を確認するとともに、熱力学データによる溶解度の定量的な解釈を行うこととした。また、4 価アクチニドであるトリウムに対しても、pH 12 以上の高 pH 性 pH 条件に調整したカルシウム共存下での溶解度試験を実施し、熱力学データに基づく溶解度熱力学計算の適用可能性について考察した。

(2) ジルコニウムの溶解度測定

1) 実験

溶解度実験は、塩化ジルコニウム ($\text{ZrCl}_4(\text{cr})$) (cr は結晶質固相であることを示す) および塩化カルシウム ($\text{CaCl}_2(\text{cr})$) を二段蒸留水に溶解させた母液を出発物質としたバッチ式の過飽和法で実施した。試料中の目標 pH は水酸化ナトリウムを用いて 11~13.5 に、初期カルシウム濃度は 0.3~200 mM、初期ジルコニウム濃度は 10^{-3} M、イオン強度 (I) は過塩素酸ナトリウムを用いて 0.6 (M) に調整した。pH 電極は、pH 電極校正液 (pH 4 および 7) を用いて校正を行い、NaOH 標準液 (0.01 M および 0.1 M NaOH 溶液, WAKO Pure Chem.) の pH を測定し、測定 pH を水素イオン濃度 (pHc) に補正した。試料は適宜手で振とうを行い、所定の期間が経過した後に水溶液の pH 測定と溶存カルシウムおよびジルコニウム濃度の定量を行った。溶存濃度の定量前の固液分離には、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターおよび分画分子量 10^4 (10 kDa) の限外ろ過フィルターの 2 種類を用い、コロイド生成の有無を確認した。一部の試料に対しては、さらに孔径 $0.2 \mu\text{m}$ および分画分子量 10^5 (100 kDa) のフィルターも使用した。ジルコニウム濃度は ICP-MS (ELAN DRC, Perkin Elmer)

により、カルシウム濃度は ICP-AES (iCAP 6200, Thermo Scientific) により定量した。検出限界はジルコニウムの場合、およそ 1×10^{-8} M、カルシウムの場合、およそ 1×10^{-6} M であった。試料への炭酸ガス等の混入を防ぐため、ジルコニウムおよびカルシウム濃度測定以外の作業はすべてアルゴン雰囲気グローブボックス中で実施した。

また、カルシウム初期濃度 200 mM の試料については、遠心分離により固液分離を行った後、固相を乾燥させ、粉末 X 線回折 (XRD; Smartlab, Rigaku) により分析した。

2) 結果と考察

① カルシウムの溶解度

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

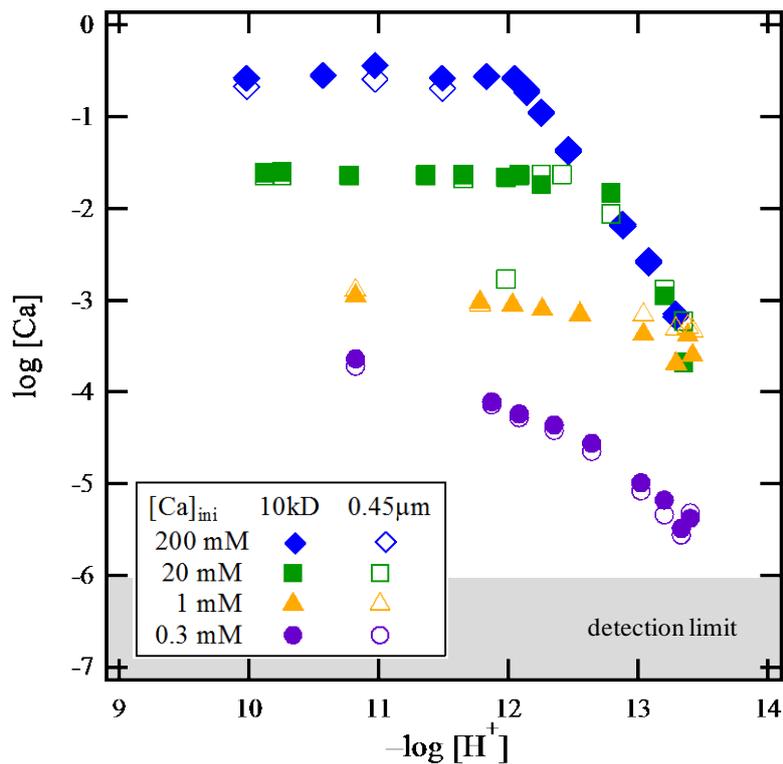
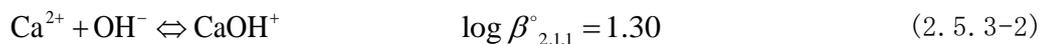


図 2.5.3-1 ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存カルシウム濃度（12 週間後）

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



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

ここでは、カルシウム水酸化物固相および加水分解種 (CaOH^+) の生成を仮定した熱力学計算と溶存カルシウム濃度の実測値の結果を比較する。ここで $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ の溶解度積および CaOH^+ の加水分解定数は、それぞれ既報文献値 (Smith, 1988) を用いた。また、溶解度試験では、溶液のイオン強度を $I = 0.6$ に調整しており、熱力学計算では SIT 活量補正モデルにより $I = 0.6$ に補正した。このとき、イオン相互作用係数は $\epsilon(\text{Ca}^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0.27$ および $\epsilon(\text{OH}^-, \text{Na}^+) = 0.04$ (Guillaumont et al., 2003) を用い、 $\epsilon(\text{CaOH}^+, \text{ClO}_4^-) = 0.14$ は $\epsilon(\text{U}(\text{OH})_3^+, \text{ClO}_4^-)$ の値 (Fujiwara et al., 2003) を用いた。カルシウム初期濃度 200 mM および 20 mM の場合の溶存カルシウム濃度を計算した結果を図 2.5.3-2 に示す。図に示す

ように、カルシウム溶解度の熱力学計算値は、実測値を良く再現する結果となった。

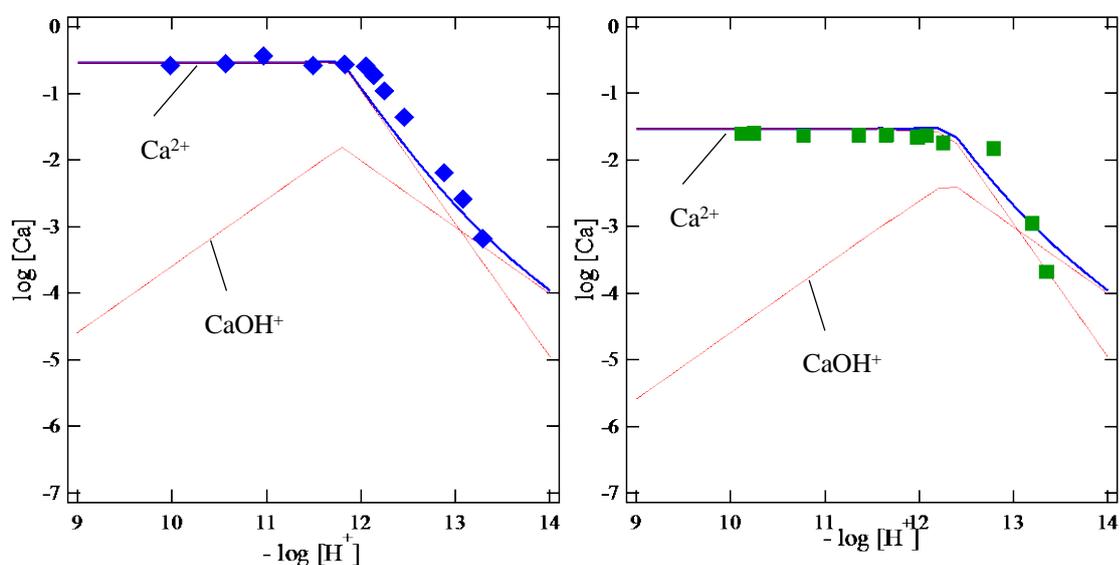


図 2.5.3-2 カルシウム溶解度の熱力学計算結果

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

② ジルコニウムの溶解度

実験期間 12 週間における溶存ジルコニウム濃度を図 2.5.3-3 に示す。カルシウムの初期濃度は $0.3 \sim 200 \text{ mM}$ であり、10 kDa フィルターろ過後の値を色塗り、 $0.45 \mu\text{m}$ フィルターろ過後の値を白抜きのプロットで表す。カルシウム初期濃度が 200 mM および 20 mM の場合、ICP-MS によりジルコニウム濃度を定量する際、測定溶液中のカルシウム濃度を低減するため、測定に先立ち、試料溶液を 10 倍または 100 倍に希釈をした。このため、ICP-MS 測定によるジルコニウム濃度の検出限界 (図中の灰色領域) はおよそ $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ であるが、カルシウム初期濃度が 200 mM および 20 mM の一部には、検出限界が見かけ上高くなってしまった試料が存在する。上限値と思われる測定結果については、図 2.5.3-3 中においてプロットに下矢印を付けた。

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

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

③ 固相の分析

昨年度 (日本原子力研究開発機構, 2014) は、溶解度試験後の固相を取り出して乾燥させ、熱重量分析および示差熱分析を行い、水酸化カルシウムおよび水酸化ジルコニウムのフラクションに相当する重量減少および吸熱・発熱ピークのみが観察された。本実験では、カルシウム初期濃度 200 mM の試料の固相を取り出して乾燥させた後、XRD スペクトルを測定した。観察された XRD スペクトルのピークは、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$) のピークと一致する結果となった。前報でも示されたように、ジルコニウム - カルシウム共存系では Ca-Zr-OH のような 3 元固相の存在は確認できず、カルシウム溶解度は水酸化カルシウム固相により、ジルコニウム溶解度は水酸化ジルコニウムにより支配されていると考えられた。

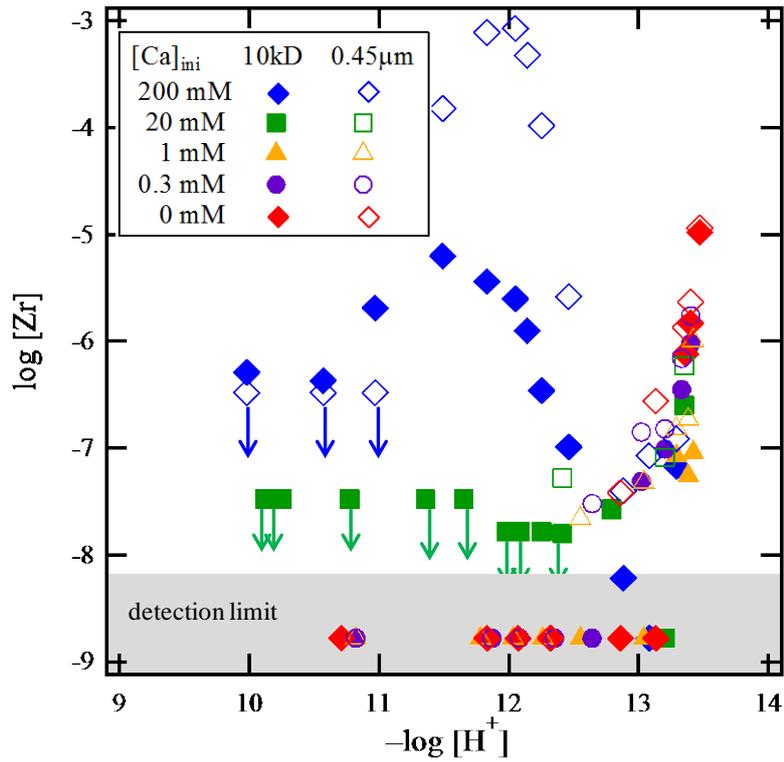


図 2.5.3-3 ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存ジルコニウム濃度（12 週間後）

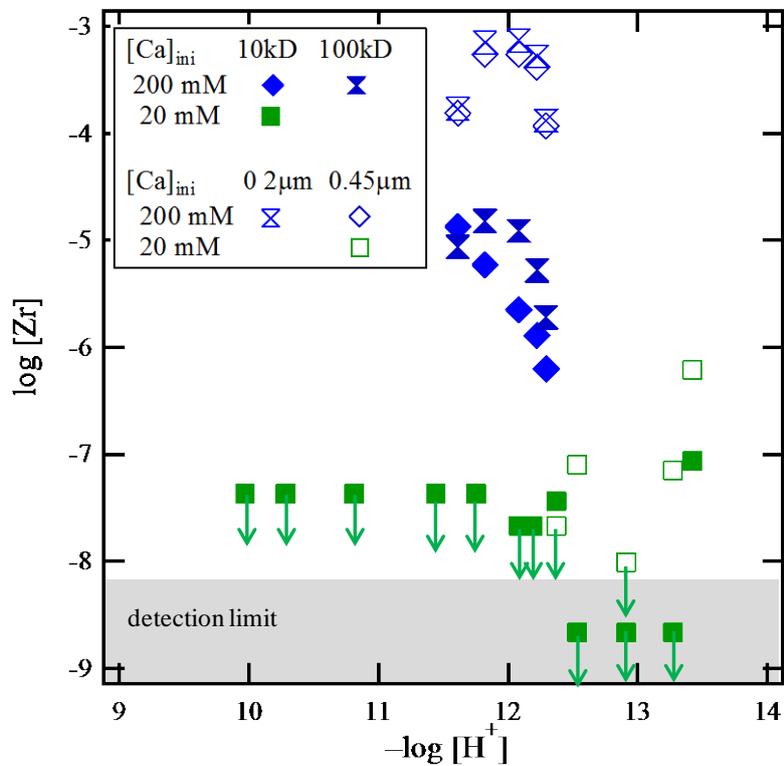


図 2.5.3-4 ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存ジルコニウム濃度のフィルター孔径による差異（16 週間後）

④ 熱力学計算との比較

カルシウム共存下のジルコニウム溶解度については、関連する熱力学データである加水分解定数、溶解度積およびカルシウム-ジルコニウム錯体の錯生成定数の値が報告されている。しかし、ジルコニウムの熱力学データに関しては既往文献値のばらつきや溶解度データとの不整合などが見られており、信頼性の高い熱力学データベースとして確立されているとは言い難いのが現状である。そこで、前報（日本原子力研究開発機構、2014）では、代表的ないくつかの熱力学データに基づいた溶解度の熱力学計算結果と溶解度実測値を比較した。初期カルシウム濃度が0.3 mM以下の条件での検討から、Sasaki et al. (2006, 2008) または Altmaier et al. (2008) による熱力学データが実測値と比較的近い結果をもたらすことが示唆された。本研究では、ジルコニウム溶解度に対するカルシウムの影響がより顕著な初期カルシウム濃度が高い条件 ($[Ca]_{ini} = 200 \text{ mM}, 20 \text{ mM}$) における実測値を取得した。ここではより幅広いカルシウム濃度条件において、Sasaki et al. (2006, 2008) または Altmaier et al. (2008) による熱力学データに基づく溶解度計算値と実測値の比較、検討を行うこととした。

10 kDa フィルターろ過後のジルコニウム溶解度の実測値は、カルシウム初期濃度が同じ場合、前年度の結果（日本原子力研究開発機構、2014）を良く再現しており、また、カルシウム初期濃度が200 mMの場合、同じカルシウム濃度条件のpH 7~12で行われた溶解度実験の報告値（10 kDa フィルターろ過）（Altmaier et al., 2008）とも良く一致している。一方、0.45 μm フィルターろ過後のジルコニウム溶解度は、カルシウム-ジルコニウム錯体が支配的溶存種となっていると考えられるpH 11~13において、10 kDa フィルターろ過後の値と比較して、2桁以上高い値を示すことが分かった。以下では、10 kDa フィルターろ過後と0.45 μm フィルターろ過後の溶解度それぞれについて熱力学計算に基づく考察を行う。

a. 10 kDa フィルターろ過後のジルコニウム溶解度

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

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

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

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

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

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

また、カルシウム濃度 ($[\text{Ca}^{2+}]$) として、(2.5.3-3)式により初期カルシウム濃度 ($[\text{Ca}]_{\text{ini}}$) から計算される値を用いることで、高 pH 領域での水酸化カルシウム沈殿生成による溶存カルシウム濃度の低下を考慮する。さらに、SIT を用いてイオン強度の補正 ($I = 0.6$) を行った。このとき用いたイオン相互作用係数は前報 (日本原子力研究開発機構、2014) に示す。

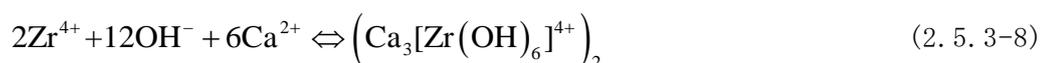
初期カルシウム濃度 200、20、1、0.3 mM およびカルシウムを含まない場合のジルコニウム溶解度を計算した結果について、表 2.5.3-1 に示す Sasaki et al. (2006, 2008) による熱力学データを用いた場合を図 2.5.3-5 に、Altmaier et al. (2008) による熱力学データを用いた場合を図 2.5.3-6 に、それぞれ溶解度実測値とともに示す。なお、カルシウム-ジルコニウム錯体 ($\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$ および $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$) の錯生成定数の値は、Altmaier et al., (2008) が報告している値のみであり、図 2.5.3-5 では Sasaki et al. (2006) の溶解度積、加水分解定数の値に加えて、Altmaier et al. (2008) のカルシウム-ジルコニウム錯体の錯生成定数値を用いて計算している。初期カルシウム濃度が 200 mM の場合、pH 12 付近までの溶解度の実測値は、いずれの熱力学データを用いても熱力学計算により良く再現されることが分かった。一方、pH 13 以上では Sasaki et al. (2006, 2008) または Altmaier et al. (2008) いずれの熱力学データに基づいた計算値もジルコニウム溶解度の実測値と比較して過大評価となるような傾向が表れた。特に、Sasaki et al. (2006, 2008) の値による場合は $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$ 、Altmaier et al. (2008) の値による場合は $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$ および $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ の濃度が、熱力学計算による溶解度が実測値を大きく上回る原因となっている。さらに、初期カルシウム濃度が 20 mM の場合は、熱力学計算による

溶解度が実測値を上回る傾向が pH 12 付近から表れている。この場合、 $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$ および $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ が溶解度の過大評価に大きく寄与していることが示唆された。初期カルシウム濃度が 1 mM および 0.3 mM の場合においても同様の傾向が見られている。 $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$ の錯生成定数として報告されている値は、 $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$ および $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+}$ の錯生成定数から推定された値 (Altmaier et al., 2008) であり、過大評価である可能性が考えられる。

カルシウムを含まない場合のジルコニウム溶解度は、pH 13 付近まで検出限界付近の値を示しているが、pH 13 以上では pH の増加とともにジルコニウム溶解度が急激に上昇している。この傾向は、共存カルシウムを含む場合でも pH 13 以上の領域で見られており、溶解度の値にカルシウム濃度依存性がほとんど見られないことから、カルシウム-ジルコニウム錯体ではなく、ジルコニウム加水分解種の寄与によるものと考えられる。熱力学計算の結果と比較すると、Sasaki et al. (2006, 2008) による値は溶解度の実測値を 3~4 桁程度下回っているのに対して、Altmaier et al. (2008) による値は実測値と比較的近い値を示している。しかし、 $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ 濃度の計算値の対数値は pH に対して傾き 2 で上昇するのに対して、溶解度実測値の対数値の pH に対する傾きは 2 より大きい。このことから、4 価のジルコニウムイオンに配位している水酸化物イオンの数が従来考えられてきた 6 個 ($\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$) より大きい可能性も考えられる。高 pH 性 pH 領域でのジルコニウムの支配的溶存化学種については、溶解度対数値の傾きから解析するなど既存の手法による錯生成定数の取得のみならず、その構造に着目し、明らかにしていくことが今後の課題であると考えられる。

b. 0.45 μm フィルターろ過後のジルコニウム溶解度

初期カルシウム濃度が 200 mM の場合、0.45 μm フィルターろ過後のジルコニウム溶解度は pH 11~13 において、10 kDa フィルター (孔径約 3 nm) ろ過後の溶解度より 2 桁以上大きな値を示したことから、3 nm より大きな化学種が溶存している可能性がある。同 pH 領域での 10 kDa フィルターろ過後の溶解度は、熱力学計算からは、 $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{8+}$ が支配的溶存種であると考えられる。一方、0.45 μm フィルターろ過後の溶解度上昇は、pH 11~13 においてのみ見られており、また、明確な pH 依存性を示している。このことから、本研究では、溶存化学種として $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{8+}$ の二量体 (ダイマー) である $\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$ の生成を仮定し、熱力学計算による解釈を試みた。



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

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

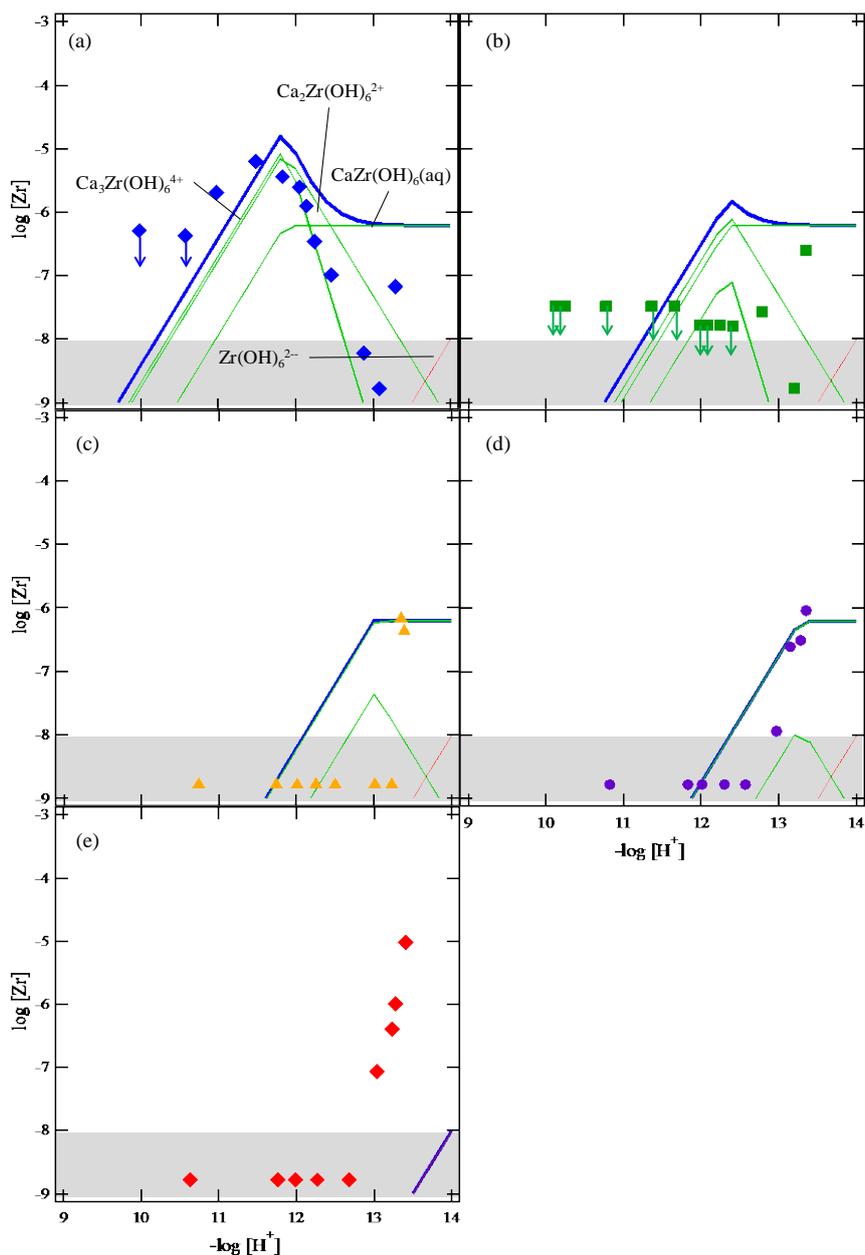


図 2.5.3-5 ジルコニウム溶解度の熱力学計算結果

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

($[\text{Ca}]_{\text{ini}}$ = (a) 200 mM, (b) 20 mM, (c) 1 mM, (d) 0.3 mM,

(e) 0 mM, $I = 0.6$, 10 kDa ろ過)

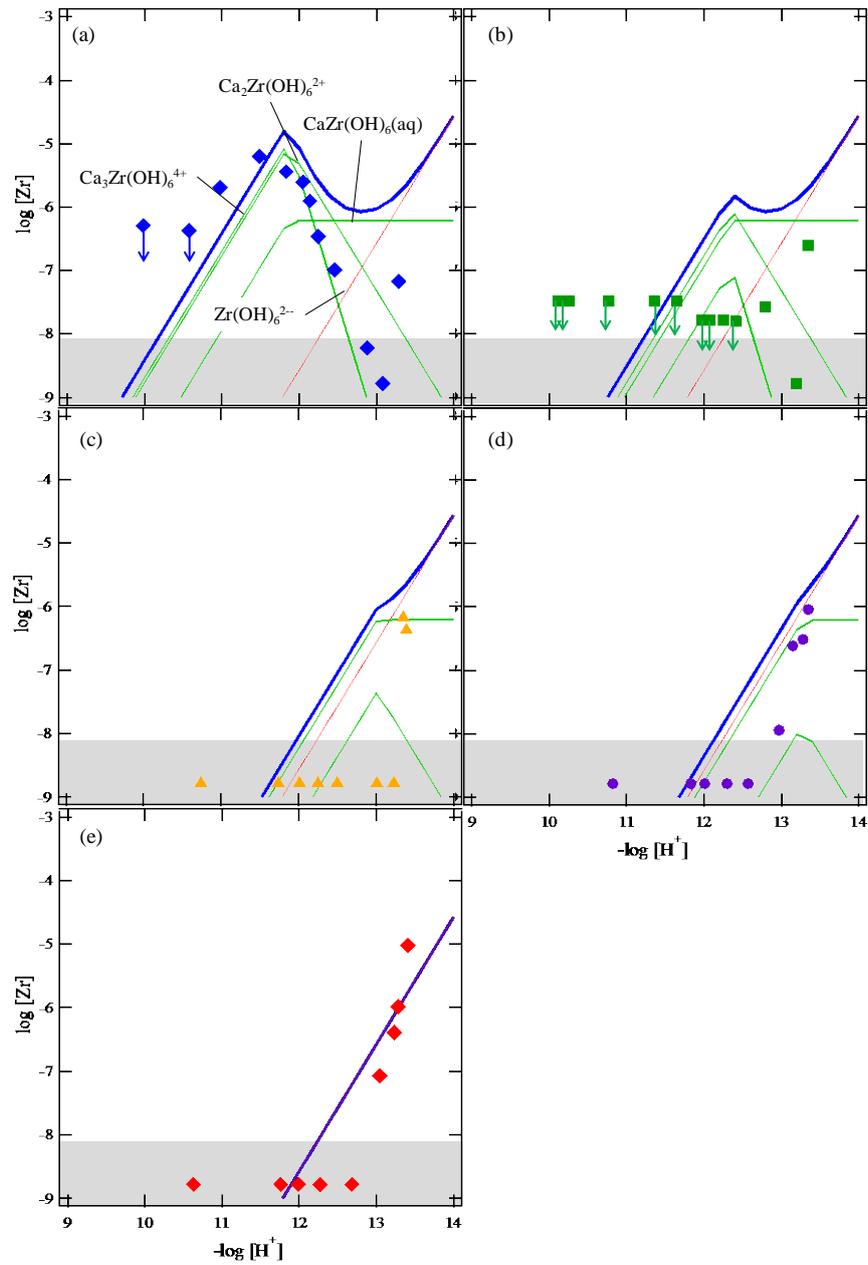


図 2.5.3-6 ジルコニウム溶解度の熱力学計算結果
 (Altmaier et al. (2008) による熱力学データに基づく)
 ($[Ca]_{ini}$ = (a) 200 mM, (b) 20 mM, (c) 1 mM, (d) 0.3 mM,
 (e) 0 mM, $I = 0.6$, 10 kDa ろ過)

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

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

図 2.5.3-7 に初期カルシウム濃度 200 mM において、二量体 (Ca₆Zr₂(OH)₁₂⁸⁺) を含めたジルコニウム溶解度の熱力学計算結果を示す。プロットは溶解度の実測値を表す。なお、初期カルシウム濃度 20 mM におけるジルコニウム溶解度を計算したものを表す。二量体 (Ca₆Zr₂(OH)₁₂⁸⁺) の濃度はカルシウム濃度の 6 乗に比例するので、初期カルシウム濃度 200mM の場合に表れた二量体 (Ca₆Zr₂(OH)₁₂⁸⁺) の寄与は、初期カルシウム濃度 20mM の場合では、ほとんど表れないことが示唆されている。

以上のように、本研究の解析では 0.45 μm フィルターろ過後のジルコニウム溶解度を熱力学的に解釈するため、新たに Ca₃Zr(OH)₆⁸⁺ の二量体 (Ca₆Zr₂(OH)₁₂⁸⁺) の生成を仮定した。これまで報告されている Ca₃Zr(OH)₆⁸⁺ などの錯体はジルコニウム加水分解種の外側にカルシウムイオンが配位するような構造をとると考えられている (Brendebach et al., 2007)。外側のカルシウムイオンがジルコニウム加水分解種を架橋するような形で Ca₆Zr₂(OH)₁₂⁸⁺ のような錯体が形成される可能性はあるが、このような錯体が実際に存在するかについては、溶存化学種の構造などを今後調べていく必要がある。

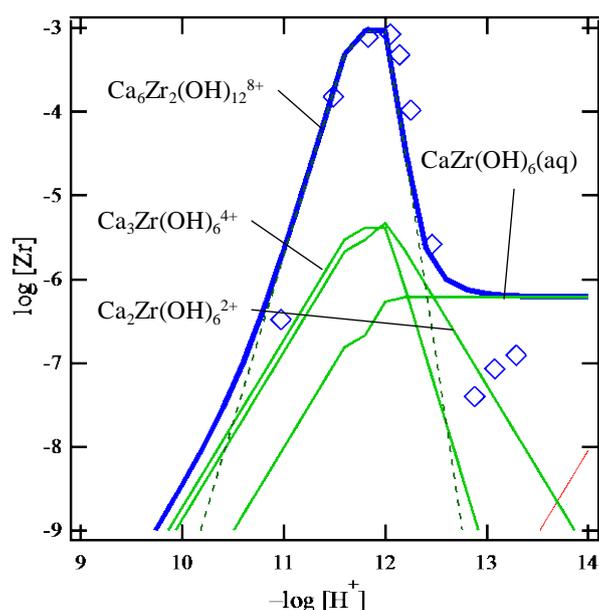


図 2.5.3-7 0.45 μm フィルターろ過後ジルコニウム溶解度と熱力学計算の比較
 ([Ca]ini = 200 mM, $I = 0.6$)

(2) トリウムの溶解度測定

1) 実験

試料溶液の調製はジルコニウムと同様、過飽和法により行った。硝酸トリウム 5 水和物 ($Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$) を超純水に溶かした後、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を加え、トリウム水酸化物 ($Th(OH)_4(am)$) を沈殿させた。得られた沈殿を超純水で洗浄し、過塩素酸 ($HClO_4$) 溶液に溶解することで、トリウム過塩素酸母溶液 ($[Zr] = 0.1 M$, $pH \approx 2$) を得た。また、塩化カルシウム 2 水和物 ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, WAKO Pure Chem., 99%) を超純水に溶解し、塩化カルシウム母溶液とした。Ar 雰囲気グローブボックス内にて、所定量のトリウム母溶液およびカルシウム母溶液を混合させた初期溶液を調製した。このとき、トリウム初期濃度は $6 \times 10^{-3} M$ 、カルシウム初期濃度は、0.05、0.5 および 2.0 M の 3 種類となるように調整した。トリウムおよびカルシウムを含む初期溶液 ($pH \approx 2$) を攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、所定の pH (12~13.5) において、10 ml ずつポリプロピレン製チューブに分取し、試料溶液とした。なお、本実験では、塩の添加によるイオン強度 (I) の調整は行わず、試料溶液のイオン強度は、pH および加えた塩濃度から計算される値とした。

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

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

2) 結果と考察

① カルシウムの溶解度

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

式 (2.5.3-1) ~ (2.5.3-3) および関連する熱力学データを用いて熱力学計算したカルシウム溶解度と実測値を比較した結果を図 2.5.3-8 に示す。ここで、トリウム-カルシウム系における溶解度実験では、イオン強度の調整を行っていないため、イオン強度は溶存カルシウム濃度に応じて変化する。pH 12 以上では、初期カルシウム濃度が高い場合もカルシウム水酸化物沈殿の生成により溶存カルシウム濃度が急激に低下することから、熱力学計算ではイオン強度を $I = 0.1$ と仮定した。

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

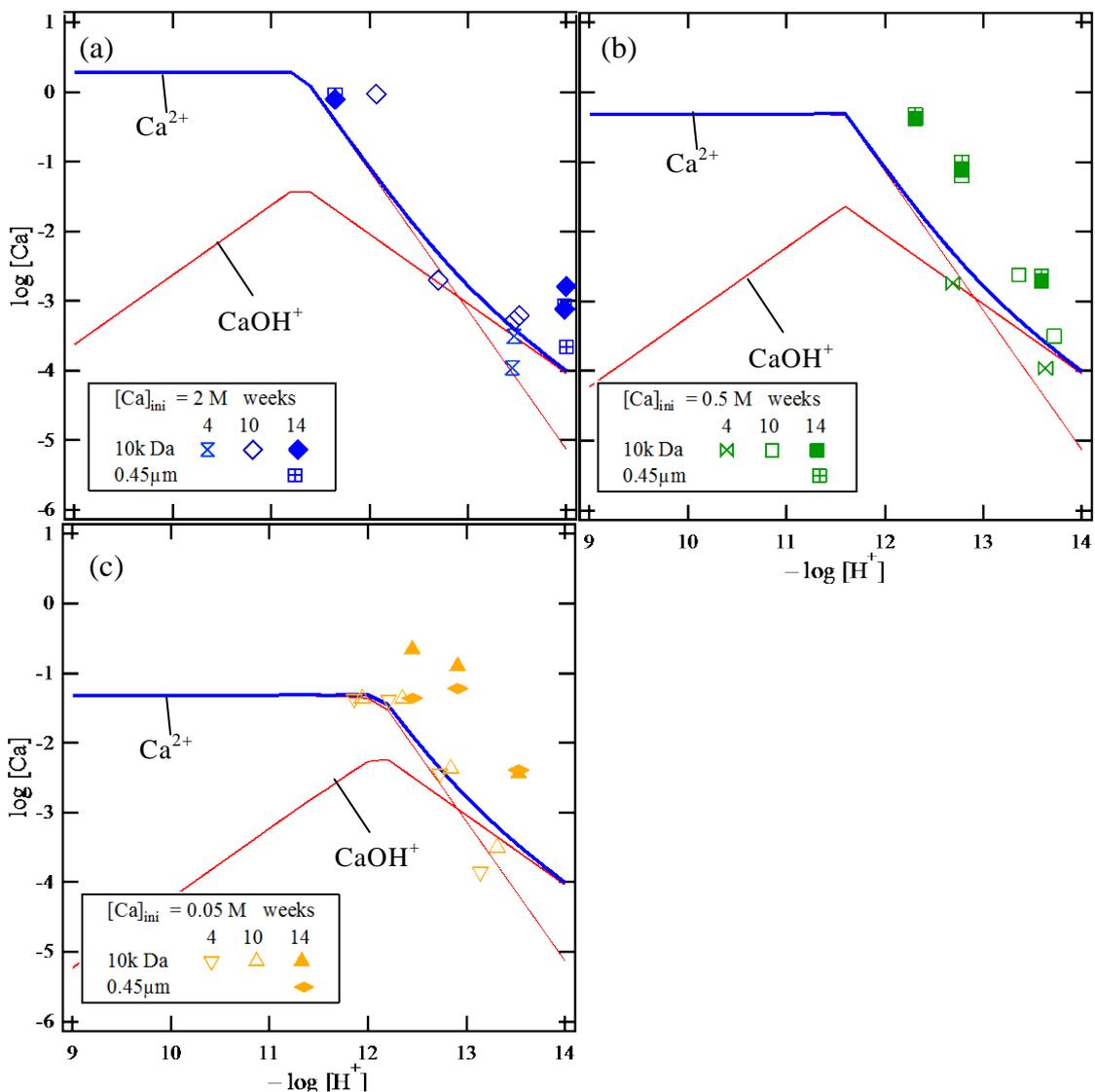


図 2.5.3-8 カルシウム溶解度の熱力学計算結果 ($I = 0.1$)
 ((a) $[Ca]_{ini} = 2 \text{ M}$ 、(b) $[Ca]_{ini} = 0.5 \text{ M}$ 、(c) $[Ca]_{ini} = 0.05 \text{ M}$)

② トリウムの溶解度

実験期間 4~14 週間におけるトリウム溶解度の pH 依存性を図 2.5.3-9 に表す。カルシウム溶解度の結果で見られたように、異なる静置期間後の pH およびトリウム溶解度のばらつきは、特にジルコニウムの場合と比較すると大きい。前述のように、トリウム-カルシウム系の場合、試料溶液の攪拌頻度が少なかったことが影響している可能性もある。カルシウム初期濃度 2 M の場合、トリウム溶解度は pH 11.5 付近において水酸化物のみの溶解度と比較して、1~2 桁程度高い値を示す結果となった。この値は、同じくカルシウム濃度 2 M (2 M $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液) の条件下で行われた Altmaier et al. (2008) の溶解度と良く一致することが分かった。本研究では、濃水酸化ナトリウム水溶液を加えることで、新たに pH 12 以降の高 pH 性 pH 領域での溶解度データを取得した。pH 12 以降では、pH の増加

とともにトリウム溶解度は低下し、pH 13~14 では、ICP-MS の検出限界に近い値が得られることが分かった。トリウムの場合、ジルコニウムと異なり、高 pH 性 pH 領域における加水分解反応によるアニオン種 ($\text{Th}(\text{OH})_5^-$ など) の加水分解定数は報告されておらず、本研究においてもアニオン種の生成による溶解度の上昇は確認できなかった。

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

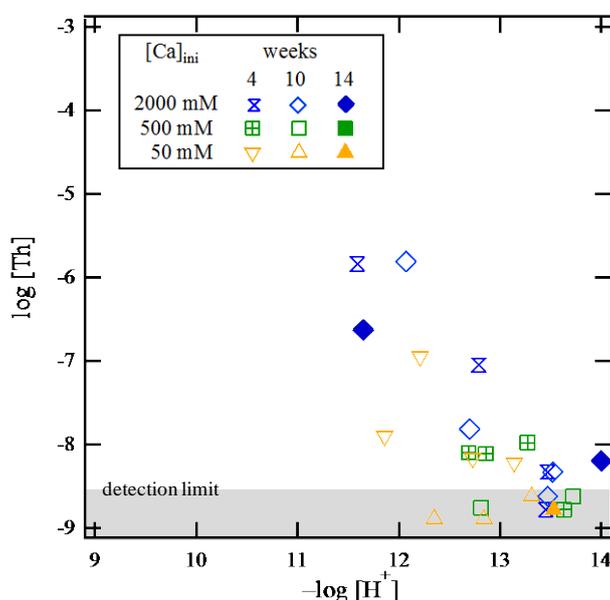


図 2.5.3-9 トリウム-カルシウム共存系におけるトリウム溶解度 (10 kDa ろ過)

③ 熱力学計算との比較

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

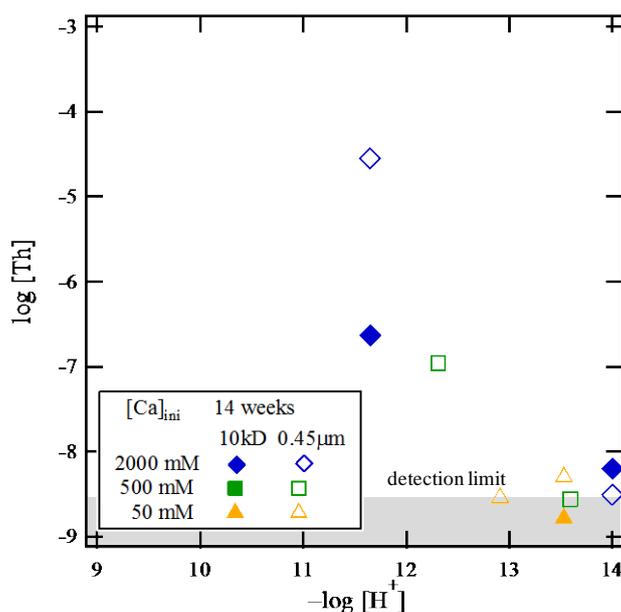
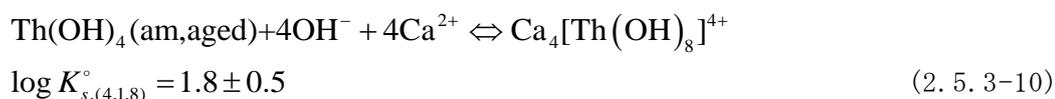


図 2.5.3-10 トリウム-カルシウム共存系におけるトリウム溶解度の孔径依存性 (14 週間後)



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

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

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

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

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

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

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

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

図 2.5.3-11 では $I = 0.1$ として計算したが、pH 12 付近はカルシウムが溶存イオンとして高い濃度で溶液中に残っており、実際のイオン強度は 0.1 より高いと推察される。図 2.5.3-12 は、 $I = 1.0$ としたときの熱力学計算の結果である。イオン強度を高い値に設定すると、計算値が実測値に近づくことがわかる。トリウム-カルシウム錯体 ($\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}$) の濃度は、イオン強度とともに大きくなるため、イオン強度の設定がより正確な検証に重要である。

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

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

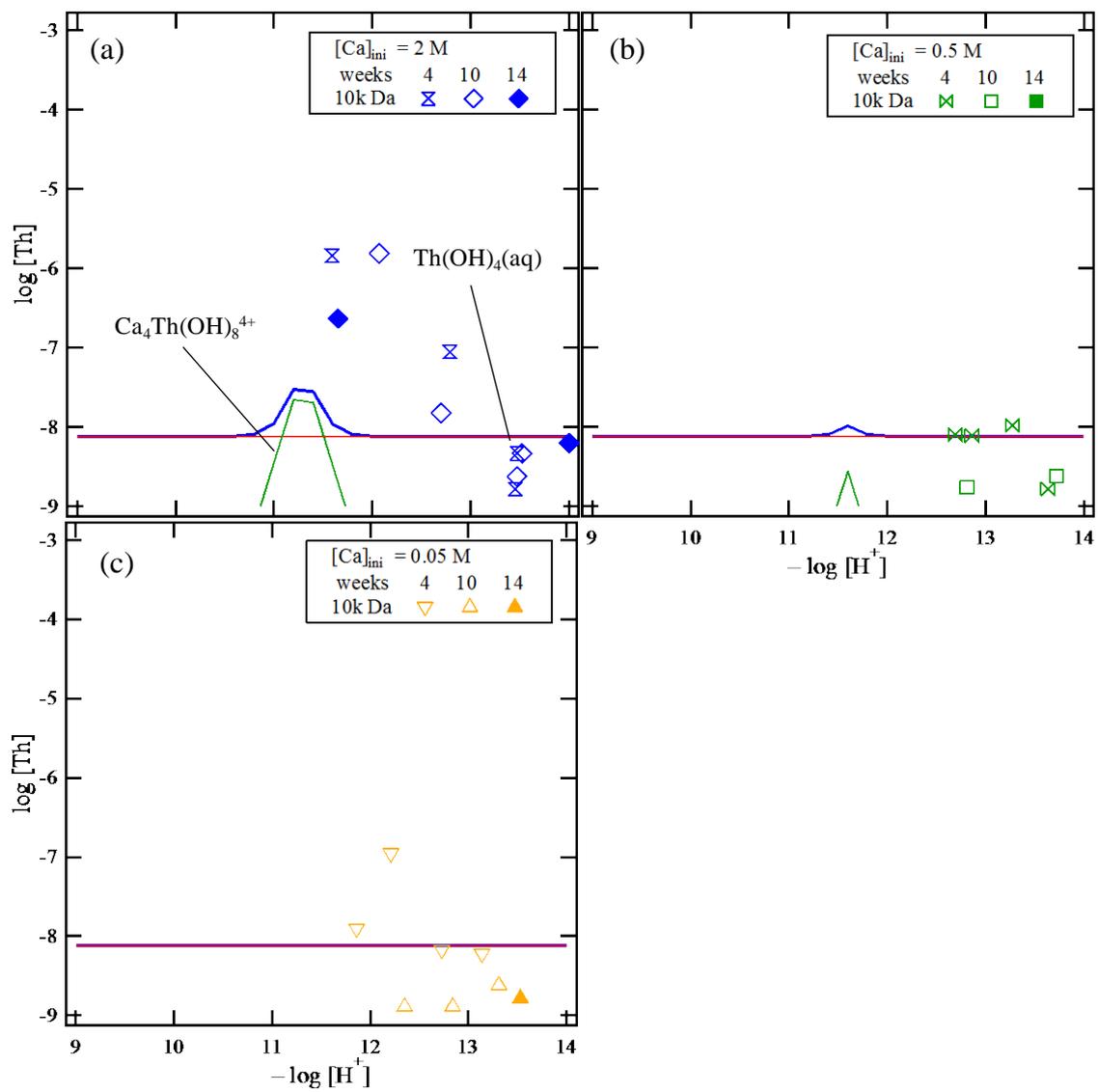


図 2.5.3-11 トリウム溶解度の熱力学計算結果 ($I = 0.1$)
 ((a) $[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$ 、(b) $[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 0.5 \text{ M}$ 、(c) $[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 0.05 \text{ M}$)

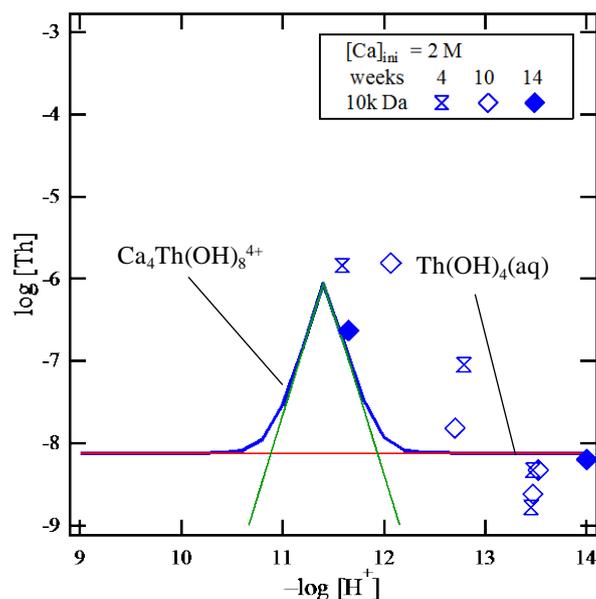


図 2.5.3-12 初期カルシウム濃度 2 M のトリウム溶解度の熱力学計算結果 ($I = 1.0$)

2.5.4 セメント影響を考慮した核種移行パラメータの提案

(1) はじめに

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

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

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

| Region | I | II | III | IV |
|--------------------------|---|--|---|-----------------------------|
| pH* | 12.5 | (12.5) | 11.0 | 8.0 |
| | 13.0 | | (11.4) | (8.5) |
| | (13.2) | | 12.0 | 9.0 |
| | 13.5 | | 12.5 | 10.0 |
| | 14.0 | | | 11.0 |
| Al | 3.2×10^{-4} | 3.1×10^{-6} | 3.4×10^{-7} | 3.4×10^{-7} |
| B | 2.9×10^{-4} | 2.9×10^{-4} | 2.9×10^{-4} | 2.9×10^{-4} |
| C | 7.1×10^{-5} | 1.2×10^{-6} | 2.3×10^{-5} | 3.5×10^{-3} |
| Ca | 1.8×10^{-3} | 1.9×10^{-2} | 3.2×10^{-4} | 9.8×10^{-5} |
| Cl | 1.5×10^{-5} | 1.5×10^{-5} | 1.5×10^{-5} | 1.5×10^{-5} |
| F | 5.4×10^{-5} | 5.4×10^{-5} | 5.4×10^{-5} | 5.4×10^{-5} |
| Fe | 9.7×10^{-10} | 9.7×10^{-10} | 9.7×10^{-10} | 9.7×10^{-10} |
| K | 1.0×10^{-1} | 6.2×10^{-5} | 6.2×10^{-5} | 6.2×10^{-5} |
| Mg | 5.0×10^{-5} | 5.0×10^{-5} | 5.0×10^{-5} | 5.0×10^{-5} |
| N | 2.3×10^{-5} | 2.3×10^{-5} | 2.3×10^{-5} | 2.3×10^{-5} |
| Na | 1.0×10^{-1} | 4.8×10^{-3} | 3.4×10^{-3} | 3.6×10^{-3} |
| P | 2.9×10^{-6} | 2.9×10^{-6} | 2.9×10^{-6} | 2.9×10^{-6} |
| S | 5.9×10^{-4} | 1.2×10^{-4} | 1.1×10^{-4} | 1.1×10^{-4} |
| Si | 1.3×10^{-4} | 1.0×10^{-5} | 8.0×10^{-4} | 3.4×10^{-4} |
| モデル セメント 水和物 固相 | C-S-H gel Ca(OH) ₂ (Ca/Si =2.61) CaCO ₃ (calcite) Ettringite ([Na ⁺] & [K ⁺] = 0.1 M) | C-S-H gel Ca(OH) ₂ (Ca/Si =2.61) CaCO ₃ (calcite) Ettringite | C-S-H gel (Ca/Si = 0.833) CaCO ₃ (calcite) | CaCO ₃ (calcite) |

*pH 欄の括弧内 (太字) はオリジナルの pH 値を示す。

(2) 地下水組成の設定案

第2次 TRU レポートでは、処分施設における地下水の pH 変化を4つの領域に分け、各領域において想定されるセメント水和物との平衡反応から代表的な地下水組成を設定している (図 2.5.3-1 および表 2.5.3-1)。しかしながら、今後はより詳細な地下水組成の変遷を

考慮した核種移行解析を行う可能性があることから、対象とする pH 範囲を網羅する形で核種移行パラメータを設定することが必要となる。このことから、本研究では pH 範囲を 8～14 と広く設定し、この条件における 4 価金属イオン等の核種移行パラメータ設定方法を検討することとした。

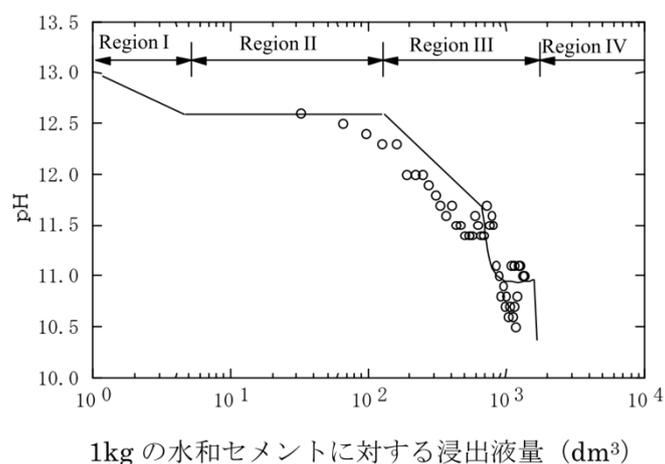


図 2.5.4-1 TRU 廃棄物処分施設における地下水の pH 変化
(三原, 2006)

第 2 次 TRU レポートでは表に示すセメント水和物固相との平衡状態における地下水組成を導出していることから、pH だけを変化させるというのは熱力学的には正しいものではない。しかしながら、核種移行パラメータの設定にあたって大きく影響する成分が水素イオン濃度（すなわち pH）、炭酸イオン濃度および塩濃度の 3 項目であると考えられることから、暫定的に pH だけを変化させることとした。なお、降水系地下水の場合はもともと塩濃度が低いため、pH が高くなると塩濃度も高くなるのが容易に推察される。また、全炭酸濃度が一定であったとしても、pH が変化すれば炭酸イオン (CO_3^{2-}) と炭酸水素イオン (HCO_3^-) との分配は変化する。これらのような pH 変化に伴う変化については考慮することとした。

また、図 2.5.4-1 を踏まえ、Region I 組成の pH の変動幅を 12.5 から 14.0 に、Region II 組成を pH = 12.5 のみに、Region III 組成の pH の変動幅を pH 11.0～12.5 に、Region IV 組成の pH の変動幅を pH 8.0～11.0 に設定した。

(3) 溶解度の設定案

溶存化学種の同定および溶解度の設定には、熱力学計算を用いた。計算に用いた熱力学データベースは、日本原子力研究開発機構熱力学データベース (JAEA-TDB) の最新版 (Kitamura et al., 2014) である。ただし、ジルコニウムの熱力学データについては、昨

年度の結果（日本原子力研究開発機構，2014）を踏まえて下記のとおり修正した。

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

溶解度の設定手法については、概ね第 2 次 TRU レポートに準拠した。熱力学計算には PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) を使用した。ただし、核種移行解析の複雑さを避けるために、pH を 1 つ（すなわち水素イオン濃度が約 1 桁）ずつの範囲で表現し、その範囲内で最も保守的な値を選定することとした。また、本熱力学計算では、大まかな傾向を把握することを目的として、暫定的に表に示す pH 条件のみで実施することとした。さらに、保守性を加味するため、溶解度の計算値を 1.6 倍（対数で 0.2 の増分に相当）したうえで、2 桁目の数値を繰り上げて有効数字を 1 桁としたものを最終的な設定値とすることとした。また、計算値が 1 mol/kg 以上となる場合には「可溶性」と判断した。

保守性を加味した最終的な溶解度の設定値案を表 2.5.4-2 に示す。なお、設定の根拠とした熱力学計算結果については付録 4 に示した。

(4) 収着分配係数の設定案

1) 手法の検討

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

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

表 2.5.4-2 セメント影響を考慮した環境における溶解度提案値

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

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

2) 各元素の設定値の提案

① 炭素（無機および有機）および塩素

第2次 TRU レポートでは、セメントモルタルおよび花崗岩に対する炭素の収着分配係数について有意な値を与えているが、その設定値の信頼性が不明であり、同位体交換反応を収着として取り扱っている可能性が否定できない。直接処分第1次取りまとめ（SF-1）（地層処分基盤調整会議，2015）においては、緩衝材および花崗岩に対する炭素および塩素の収着分配係数はすべて $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ と設定されている。本プロジェクトでは保守性の観点から SF-1 の設定手法を支持し、すべての固相に対する収着分配係数として $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ を提案する。

なお、緩衝材および花崗岩に対する炭素、およびすべての固相に対する塩素のデータは、JAEA-SDB には収録されていなかった。

② ニッケル、コバルト、パラジウムおよび鉛

ニッケル、コバルト、パラジウムおよび鉛は、いずれも酸化数 2 をとる遷移金属元素である。報告値が最も充実しているニッケルの SDB データ等から収着分配係数を設定することを提案する。コバルトについてはニッケルとの化学的類似性が指摘されている（北村ほか，2009）ことから、ニッケルの設定値をそのまま適用することが可能であると考えられる。パラジウムおよび鉛については、暫定的にニッケルの設定値を採用することとする。

③ セレン

地層処分研究開発第2次取りまとめおよび第2次 TRU レポートでは、緩衝材に対するセレンの収着分配係数を $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ に設定しているが、SF-1 では有意な値を設定している。また、JAEA-SDB 収録値でも有意な値が数多く報告されていることから、収着分配係数 $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ は過小評価と考えられる。以上を踏まえ、緩衝材および花崗岩に対する収着分配係数については、すべての pH 範囲において SF-1 設定値を適用することを提案する。なお、セメント材料に対する収着分配係数は、第2次 TRU レポートの設定値のうち最も保守的（低い）値を全 pH 範囲で適用することを提案する。

④ ストロンチウムおよびラジウム

ストロンチウムおよびラジウムに対するデータは JAEA-SDB でも数多く収録されている。しかしながら、安全評価報告書の設定値のばらつきが大きい。本プロジェクトでは、緩衝材およびセメント材料に対する値としては第2次 TRU レポートの設定値をすべての pH 条件で適用することを提案する。一方、花崗岩に対する値としては、第2次 TRU レポートの設定値が過大評価となっているおそれがあると考え、SDB データ群から保守的と思われる値を設定することを提案する。

⑤ ジルコニウム

ジルコニウムの収着データに関しては情報が限られている。緩衝材に対する値としては、第2次 TRU レポートの設定値が保守側に設定されていると考えられることから、本プロジェクトでも第2次 TRU レポートの設定値を提案する。花崗岩に対する値としては、第2次 TRU レポートの設定値が過大評価のおそれがあると考えられるため、SF-1 設定値を全 pH 条件に適用することを提案する。セメント材料に対する値としては、第2次 TRU レポートの設定値のもっとも低い値でも保守性の担保に疑問が残ることから、収着データからさらに保守的な値を提案する。

⑥ ニオブ

ニオブも収着データの報告値が限られている元素である。緩衝材に対する値としては、第2次 TRU レポートの設定値が保守的な値と思われることから、この値を踏襲することを提案する。花崗岩に対する値は、第2次 TRU レポート等の設定値が保守的ではないおそれがあると思われることから、さらに低い値を提案する。セメント材料に対しては、第2次 TRU レポートの設定値で $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ を設定している条件もあるが、支配溶存化学種が加水分解種 ($\text{Nb}(\text{OH})_6^-$ 等) と考えられることから、特異収着の可能性が考えられる。したがって、JAEA-SDB 収録値の保守側の値を設定することを提案する。

⑦ モリブデン

緩衝材および花崗岩に対するモリブデンの収着データは、JAEA-SDB に収録されていない。支配溶存化学種がモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) と陰イオン種であり、緩衝材や花崗岩に対する収着能力は期待できないことから、収着分配係数を保守的に $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ と設定することを提案する。セメント材料に対する収着分配係数については実測値の報告があるものの、その信頼性については不明な部分が多いことから、第2次 TRU レポートの設定値よりも保守的（すなわち低い）値を提案する。

⑧ テクネチウム

テクネチウムの収着データを調べる場合は、酸化還元状態を確認することが必要である。7 価のテクネチウムは過テクネチウム酸イオンであることから、収着分配係数はかなり低い値であると予想される。本プロジェクトで設定した環境条件ではテクネチウムが 4 価と予想されることから、緩衝材および花崗岩に対しては、4 価テクネチウムの収着分配係数を JAEA-SDB 収録値から抽出し、保守性を加味して値を設定することを提案する。なお、セメント材料に対する値は 7 価テクネチウムのものと考えられることから、実測値を気にせず第2次 TRU レポートの設定値のやや保守側に設定することを提案する。

⑨ スズおよびプロトアクチニウム

スズはジルコニウムや還元性テクネチウムと同様に 4 価の遷移金属元素である。緩衝材

および花崗岩に対する値としては、実測値と既往の設定値を見比べた上で、SF-1と同様の値とすることを提案する。セメント材料に対する値としては、第2次 TRU レポートの設定値が保守的ではないおそれが考えられることから、実測値よりも保守側に値を設定することを提案する。

プロトアクチニウムについては情報が非常に限られており、スズ等4価遷移金属元素との化学的類似性についても明確にはなっていない。暫定的にスズと同じ値を提案する。

⑩ ヨウ素

ヨウ素の溶存化学種はI⁻と推定され、緩衝材等への収着は考えにくい。有意な値が報告はされているものの、緩衝材および花崗岩に対する値は保守的に0 m³/kgとすることを提案する。なお、セメント材料に対しては有意な実測値が多く報告されていることから、本プロジェクトでも有意な（ただし保守的な）値を提案する。

⑪ セシウム

セシウムについては実測値が多く報告されており、高pH条件でも実測値が報告されていることから、比較的設定が容易な元素であると言える。実測値や第2次 TRU レポートの設定値を比較検討した上で収着分配係数を設定することを提案する。

⑫ サマリウム、アクチニウム、アメリシウムおよびキュリウム

サマリウム、アクチニウム、アメリシウムおよびキュリウムについては、溶存化学種の化学的類似性が指摘されており（Kitamura et al., 2010）、同じ収着分配係数を設定することが可能と考えられる。実測値としてはアメリシウムの値が圧倒的に多いことから、アメリシウムの実測値と既往の報告値を比較検討しつつ設定することを提案する。

⑬ トリウム、ウラン、ネプツニウムおよびプルトニウム

トリウム、ウラン、ネプツニウムおよびプルトニウムについては、いずれも地層処分環境中では4価の酸化状態をとると考えられ、化学的類似性があるものと推定される。トリウム以外は酸化還元に鋭敏な元素であることから、トリウムの実測値と既往の安全評価報告書の設定値を比較検討しつつ値を設定することを提案する。

3) 各元素の設定値のまとめ

以上の議論を踏まえて、表 2.5.4-3 に示す収着分配係数の設定値を提案する。なお、設定の根拠とした JAEA-SDB 抽出データについては、各国の安全評価報告書における選定値とともに付録 4 に示した。

表 2.5.4-3 セメント影響を考慮した収着分配係数の提案値 (m³/kg)

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

(5) 実効拡散係数の設定案

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

緩衝材中の実効拡散係数の設定値を比較すると、第2次 TRU レポート（表 2.5.4-4）と SF-1（表 2.5.4-5）で大差のないことがわかる。SF-1 の設定値の方がやや精緻ではあるものの、高 pH 条件でその精緻な設定値が有効かどうかについては検証が必要であると考えられる。一方、カルシウム型化させたベントナイト中での実効拡散係数がナトリウム型と同様であることが示されている（三原、1999）ことから、すべての条件において表 2.5.4-4 に示す第2次 TRU レポートの設定値を本プロジェクトでも提案する。

表 2.5.4-4 TRU-2 における実効拡散係数の設定値

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

表 2.5.4-5 SF-1 における緩衝材中の各元素の実効拡散係数の設定値一覧
(地層処分基盤研究開発調整会議, 2015)

| グループ | 対象元素 | 設定に用いた元素 | D_0 設定値 |
|----------------------|--|--------------|--|
| 中性 | C(organic), Pa, Pb, Pd, Sn, Tc(IV), Zr | HT0 データより設定 | $2.8 \times 10^{-10} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$ |
| 陽イオン(1価) | Cs | Cs データより設定 | $3.8 \times 10^{-9} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$ |
| 陽イオン(2価) | Sr, Ra | Sr データより設定 | $6.8 \times 10^{-9} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$ |
| 陰イオン | Ac, Am, C(inorganic), Cm, Mo, Nb, Np(IV), Pu, Se(-II), Sm, Th, U(IV) | I/Cl データより設定 | $2.2 \times 10^{-11} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$ |
| 化学種混在 (2価陽イオン+中性) | Ni, Co | Cs データを適用 | $3.8 \times 10^{-9} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$ |

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

セメントモルタル中の実効拡散係数については、第2次 TRU レポート以外に適切な設定値が見当たらないことから、表 2.5.4-6 に示す第2次 TRU レポートの設定値をそのまま採用することを提案する。

表 2.5.4-6 TRU-2 におけるセメント材料中の実効拡散係数の設定値

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

参考文献 (第 2 章)

参考文献 (第 2.1 節)

- Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1987): Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels. UKAEA - Harwell Report, AERE R 12548, 35.
- 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.
- Beaudoin, J.J., Ramachandran, V.S., and Feldman, R.F. (1990): Interaction of chloride and C-S-H. *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, No. 6, 875-883.
- Bethke, C.M., (1996): *Geochemical Reaction Modeling*, 111.
- Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A., Gaucher, E.C. (2010) : Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C-S-H phases, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, 851-866.
- Brew, D.R.M., Glasser, F.P. (2005) : Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels, *Cement and Concrete Research*, 35, 85- 98
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構 (2005a) : TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構 (2005b) : TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－ 根拠資料集 分冊 1 地層処分の工学技術, 廃棄物処分の合理化, TRU 廃棄物処分の代替技術, JNC TY1450 2005-001(1), FEPC TRU-TR2-2005-03.
- Dolado, J. S., Griebel, M. and Hamaekers, J. (2007): A Molecular dynamics study of cementitious calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, Institute for Numerical.
- Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M. (1990): *Surface complexation modeling-Hydrous ferric oxide*, New York, John Wiley, 393.
- Helgeson, H. C. (1969) : Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressures, *American Journal of Science*, 267, 729-804
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H. and Negishi K. (2009): Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary portland cement paste, *Material Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 1124, Q10-12.

- 星野 清一, 根岸 久美, 本田 明, :フライアッシュ高含有シリカフェームセメントの低アルカリ性発現機構と化学平衡モデル, コンクリート工学論文集, 25, 97-107
- 細川佳史, 山田一夫 (2006): 複合劣化に起因した化学反応によるセメント硬化体の組成変化の熱力学的モデルによる再現, コンクリート工学年次論文集, Vol. 28, No. 1, 977-982.
- 亀井玄人, 本田明, 三原守弘, 小田治恵, 村上裕, 増田賢太, 山口耕平, 松田節郎, 市毛悟, 高橋邦明, 目黒義弘, 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 2008-082.
- 亀井玄人, 本田明, 三原守弘, 小田治恵, 市毛悟, 栗本宜孝, 星野清一, 赤木洋介, 佐藤信之, 村上裕, 増田賢太, 山口耕平, 高橋邦明, 目黒義弘 (2011): TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発-平成 21 年度報告-, JAEA-Research 2011-002.
- 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.
- Lothenbach, B., Nied, D., L'Hopital, E., Achiedo, G., Dauzères, A. (2014): Calcium and magnesium silicate hydrates, 2nd International Symposium On cement-based materials for Nuclear Waste
- 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.
- 三原守弘, 大澤勉, 大井貴夫, 藤田英樹, 根岸久美, 横関康祐, 渡邊賢三 (2003): TRU 廃棄物処分における N.F. 水理場の変遷に関する研究(6)ーセメント系材料の変遷と水理・力学特性の変化ー, 日本原子力学会, 2003 年秋の年会予稿集(第Ⅲ分冊), 580.
- 三原守弘, 鳥居和之 (2008): 低アルカリ性セメント硬化体の間隙構造と塩化物イオンの見掛けの拡散係数に関する研究, JAEA-Research 2008-109.
- Narmluk, M., Nawa, T., (2011): Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures, Cement and Concrete Research, 41, 579-589
- 中村明則, 坂井悦郎, 西澤賢一, 大場陽子, 大門正機 (1999): ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着, 日本化学会誌, Vol. 6, 415-420.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (1999): Users guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport,

- and inverse geochemical calculations, 312, United States Geological Survey, Denver, CO.
- Reardon, E. J. (1992) : Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems, Waste Management, 12, 221-239.
- 佐々木謙二, 佐伯竜彦 (2007) : C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, 材料, Vol. 56, No. 8, 699-706.
- Terrisse, H. V., Nonat, A. and Petit, J. C. (2001) : Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 244, 58-65.
- 友澤史紀 (1974) : セメントの水和反応モデル, セメント技術年報, No. 28, 53-57.

参考文献 (第 2.2 節)

- 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.
- Hayek, M., Kosakowski, G. and Churakov, S. (2011) : Exact analytical solutions for a diffusion problem coupled with a precipitation-dissolution reaction and feedback of porosity change. Water resources research, Vol. 47, W07545.
- 伊藤弘之, 三原守弘 (2005) : ベントナイト系材料の飽和透水係数の変遷評価式. JNC TN8400 2005-029.
- 核燃料サイクル開発機構 (1999) : わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 —地層処分研究開発第 2 次取りまとめ— 分冊 3 地層処分システムの安全評価. JNC TN1400 99-023.
- 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.
- Matschei, T., Lothenbach, B. and Glasser, F. P. (2007) : Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Cement and Concrete Research, Vol. 37, No. 10, 1379-1410.
- Mikloš, D. and Čičel, B. (1993) Development of interstratification in K- and NH_4 -smectite from Jelsovy Potok (Slovakia) treated by wetting and drying. Clay Miner., Vol. 28, 435-443.
- 日本原子力研究開発機構 (2012) : 平成 23 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書, 2012. 3.
- 日本原子力研究開発機構 (2013) : 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書, 2013. 3.

- 日本原子力研究開発機構 (2014) : 平成 25 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書, 2014. 3.
- Snow, D.T., (1965): A parallel plate model of fractured permeable media. Ph. D. Thesis, University of Calif., Berkley, Calif.
- Torapote-Barreira, A., Cama, J. and Soler, J.M. (2014): Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow-through experiments. *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol.70-71, 17-31.
- 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.

参考文献 (第 2.3 節)

- 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.
- 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.
- 日本原子力研究開発機構 (2012) : 平成 23 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2013) : 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2014) : 平成 25 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 吉武 勇, 本庄 一貴, 久部 修弘, 田中 浩, 浜田 純夫 (2006) : 純せん断力を受けるコンクリート要素の破壊挙動に関する実験的研究, 土木学会論文集 E, 62, 1, pp.29-37.

参考文献 (第 2.4 節)

- Allard, B., Banwart, S.A., Bruno, J., Ephraim, J.H., Grauer, R., Grenthe, I., Hadermann, J., Hummel, W., Jakob, A., Kaeapiperis, T., Plyasunov, A.V., Puigdomènech, I., Rard, J.A., Saxena, S., and Spahiu, K. (1997) *Modelling in aquatic chemistry*. 724 p. OECD Nuclear Energy Agency, Paris.
- Allen, A.J., Thomas, J.J., and Jennings, H.M. (2007) *Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement*. *Nature Materials*, 6(4), 311-316.
- Anderson, G.M., and Crerar, D.A. (1993) *Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model*. 588 p. Oxford University Press, New York, NY, USA.

- 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.
- Atkins, M., Glasser, F.P., and Kindness, A. (1992) Cement hydrate phases: solubility at 25°C. *Cement and Concrete Research*, 22(2-3), 241-246.
- Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1987) Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels. UKAEA - Harwell Report, AERE R 12548, 35.
- Aveston, J. (1965) 821. Hydrolysis of sodium silicate: Ultracentrifugation in chloride solutions. *Journal of the Chemical Society*, 4444-4448.
- Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., and Mchedlov-Petrosyan, O.P. (1985) Thermodynamics of silicates. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Glasser, F.P. (2010) Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*, 40(7), 1009-1022.
- Barbarulo, R. (2002) Comportement des matériaux cimentaires: Actions des sulfates et de la température. Département de génie civil, Ph.D., p. 272. Université Laval, Québec, Canada.
- Beaudoin, J.J., Ramachandran, V.S., and Feldman, R.F. (1990) Interaction of chloride and C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 20(6), 875-883.
- Berner, U.R. (1988) Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals. *Radiochimica Acta*, 44/45, 387-393.
- Bethke, C. (1994) The Geochemist's Workbench, version 2, A users guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot. Hydrogeology Program, University of Illinois.
- Bilinski, H., and Ingri, N. (1967) A determination of the formation constant of SiO(OH)₃^{-*}. *Acta Chemica Scandinavica*, 21, 2503-2510.
- Black, L., Garbev, K., Beuchle, G., Stemmermann, P., and Schild, D. (2006) X-ray photoelectron spectroscopic investigation of nanocrystalline calcium silicate hydrated synthesised by reactive milling. *Cement and Concrete Research*, 36(6), 1023-1031.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Kampf, A.R. (2005) The Crystal Structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H Phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3), 505-512.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Taylor, H.F.W. (2004) The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆:8H₂O. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1481-1488.
- Brønsted, J.N. (1922) Studies on solubility. IV. The principle of the specific

- interaction of ions. *Journal of the American Chemical Society*, 44(5), 877-898.
- Brouwers, H. J. H. (2004) The work of Powers and Brownnyard revisited: Part 1. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1697-1716.
- Brunauer, S., and Greenberg, S. A. (1960) Chemistry of hydration of cement compounds. The hydration of tricalcium silicate and β -dicalcium silicate at room temperature. Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cem. National Bureau of Standards, Washington, DC, USA.
- Brunauer, S., Kantro, D. L., and Copeland, L. E. (1958) The stoichiometry of the hydration of β -dicalcium silicate and tricalcium silicate at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 80(4), 761-767.
- Busey, R. H., and Mesmer, R. E. (1977) Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C. *Inorganic Chemistry*, 16(10), 2444-2450.
- Chambers, A. V., Heath, T. G., Hunter, F. M. I., Manning, M. C., and Williams, S. J. (2005) The effect of sodium chloride on the dissolution of calcium silicate hydrate gels. Serco Assurance, UK, Report SA/ENV-0623, p. 38.
- Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. W., and Jennings, H. M. (2004) Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1499-1519.
- Cong, X., and Kirkpatrick, R. J. (1996) ²⁹Si MAS NMR of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials*, 3, 144-156.
- Courault, A. -C. (2000) Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes: Etude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans des milieux complexes. Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Ph. D., p. 212. Université de Bourgogne, Dijon, France.
- Cox, J. D., Wagman, D. D., and Medvedev, V. A. (1989) CODATA Key values for thermodynamics. Hemisphere Publishing Corporation, New York, NY, USA.
- Daimon, M., Abo-El-Enein, S. A., Hosaka, G., Goto, S., and Kondo, R. (1977) Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(3-4), 110-114.
- Darken, L. S. (1967) Thermodynamics of binary metallic solutions. *Metallurgical Society of AIME Transactions*, 239, 80-89.
- Diamond, S., Dolch, W. L., and White, J. L. (1963) Studies on tobermorite-like calcium silicate hydrates. Joint Highway Research Project, C-36-47I, 1-45.
- Dilnesa, B. Z. (2011) Fe-containing hydrates and their fate during cement hydration: thermodynamic data and experimental study. *Laboratoire des matériaux de*

- construction, Ph.D., p. 208. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Le Saout, G., Renaudin, G., Mesbah, A., Filinchuk, Y., Wichser, A., and Wieland, E. (2011) Iron in carbonate containing AFm phases. *Cement and Concrete Research*, 41(3), 311-323.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., and Kulik, D.A. (2014) Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. *Cement and Concrete Research*, 59(May), 96-111.
- Feldman, R.F., and Ramachandran, V.S. (1974) A study of the state of water and stoichiometry of bottle-hydrated Ca_3SiO_5 . *Cement and Concrete Research*, 4(2), 155-166.
- Flint, E.P., and Wells, L.S. (1934) Study of the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 30°C and of the reaction of water on anhydrous calcium silicates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 12, 751-783.
- Francis Young, J., and Hansen, W. (1986) Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometries. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 85(M).
- Fujii, K., and Kondo, W. (1981) Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C . *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2, 645-651.
- Garbev, K., Beuchle, G., Bornefeld, M., Black, L., and Stemmermann, P. (2008a) Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: Synchrotron-based X-Ray diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 3005-3014.
- Garbev, K., Bornefeld, M., Beuchle, G., and Stemmermann, P. (2008b) Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-Ray and thermogravimetry study. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 3015-3023.
- Glasser, F.P., Angus, M.J., McCulloch, C.E., Macphee, D.E., and Rahman, A.A. (1985) The chemical environments in cements. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 44, 849-858.
- Glasser, F.P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D., and Atkins, M. (1999) The chemistry of blended cement and backfills intended for use in radioactive waste disposal. 333 p. Environment Agency, Bristol, UK.
- Greenberg, S.A. (1958) The nature of the silicate species in sodium silicate

- solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 6508-6511.
- Greenberg, S.A., and Chang, T.N. (1965) Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium-silica-water system at 25° C. *Journal of Physical Chemistry*, 69(1), 182-188.
- Greenberg, S.A., and Price, E.W. (1957) The solubility of silica in solution of electrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 61, 1539-1541.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., and Forest, I. (1992) *Chemical thermodynamics of Uranium*. 715 p. North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- Grutzeck, M., Benesi, A., and Fanning, B. (1989) Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(4), 665-668.
- Gu, Y., Gammons, C.H., and Bloom, M.S. (1994) A one-term extrapolation method for estimating equilibrium constants of aqueous reactions at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(17), 3545-3560.
- Guggenheim, E.A. (1937) Theoretical basis of Raoult's law. *Transactions of the Faraday Society*, 33(1), 151-159.
- Guggenheim, E.A. (1952) *Mixtures: The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloys*. 270 p. Oxford University Press, London, UK.
- Haas, J. (2012) *Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO₂-(Al₂O₃)-H₂O*, Ph.D., p. 183. Université de Bourgogne, Dijon, France.
- Harris, A.W., Manning, M.C., Tearle, W.M., and Tweed, C.J. (2002) Testing of models of the dissolution of cements - leaching of synthetic CSH gels. *Cement and Concrete Research*, 32(5), 731-746.
- He, Y., Lu, L., Struble, L.J., Rapp, J.L., Mondal, P., and Hu, S. (2014) Effect of calcium-silicon ratio in microstructure and nanostructure of calcium silicate hydrate synthesized by reaction of fumed silica and calcium oxide at room temperature. *Materials and Structures*, 47(1-2), 311-332.
- Henocq, P. (2005) *Modélisation des interactions ioniques à la surface des silicates de calcium hydratés*, Ph.D., p. 204. L'Université Laval, Québec, Canada.
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H., and Negishi, K. (2009) Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary Portland cement phases. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1124(Q10-12).
- Howison, J.W., and Taylor, H.F.W. (1957) A method for the calculation of the

- specific gravities of calcium silicates from their refractive indices. *Magazine of Concrete Research*, 9(25), 13-16.
- Hummel, W. (2014) The PSI/Nagra chemical thermodynamic database 12/07 (Update of the Nagra/PSI TDB 01/01) : Data selection for silicon. Paul Scherrer Institut (PSI) report, TM-44-12-05, 40.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., and Thoenen, T. (2002) Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Database 01/01. 589 p. Universal Publishers, Florida, USA.
- Ingri, N. (1959) Equilibrium studies of polyanions IV. Silicate ions in NaCl medium. *Acta Chemica Scandinavica*, 13, 758-775.
- JAEA, and FEPC. (2007) Second progress report on research and development for TRU waste disposal in Japan - Repository design, safety assessment and means of implementation in the generic phase. *JAEA Review 2007-010*, p. 565.
- JNC. (2000) H12: Project to establish the scientific and technical basis for HLW disposal in Japan. JNC Technical Report, JNC TN1410 2000.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., and Helgeson, H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 deg C. *Computers and Geosciences*, 18, 899-947.
- Kalousek, G. (1952) Application of differential thermal analysis in a study of the system lime-silica-water. Third international symposium on the chemistry of cement, p. 296-311. Cement and Concrete Association, London, UK.
- Kato, H., and Honda, A. (2004) An estimation of applicable thermodynamic data for C-S-H gel to PHREEQC [in Japanese]. Japanese Nuclear Cycle Research Report, JNC TN8400 2004-015.
- Lagerström, G. (1959) Equilibrium studies of polyanions III. Silicate ions in NaClO₄ medium. *Acta Chemica Scandinavica*, 13, 722-736.
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., and Glasser, F.P. (2008) Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38(1), 1-18.
- Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., and Winnefeld, F. (2012) Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O. *Cement and Concrete Research*, 42(12), 1621-1634.
- Lothenbach, B., and Winnefeld, F. (2006) Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 209-226.
- Maier, C.G., and Kelly, K.K. (1932) An equation for the representation of high temperature heat content data. *Journal of the American Chemical Society*, 54(8),

3243-3246.

- Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P. (2007) Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 37(10), 1379-1410.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R., and Kretzschmar, R. (2008) Solubility of Fe-ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1), 1-18.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Ulrich, A., Figi, R., and Kretzschmar, R. (2009) Solid solution between Al-ettringite and Al-ettringite ($\text{Ca}[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). *Cement and Concrete Research*, 39(6), 482-489.
- Muller, A.C.A., Scrivener, K.L., Gajewicz, A.M., and McDonald, P.J. (2013) Densification of C-S-H measured by ^1H NMR relaxometry. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(1), 403-412.
- Odler, I. (2000) Discussion of the paper "A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement pastes" by H. M. Jennings. *Cement and Concrete Research*, 30(8), 1337-1338.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (1999) Users guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water Resources Investigations Report p. 312. United States Geological Survey, Denver, CO.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 497 p, Denver, CO.
- Pointeau, I. (2000) Etude mecanistique et modelisation de la retention de radionucleides par les silicates de calcium hydrates (CSH) des ciments. *Chimie*, Ph.D., p. 198. L'Universite de Reims Champagne-Ardenne, Reims, France.
- Richardson, I.G. (2000) The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 22(2), 97-113.
- Richardson, I.G. (2014) Model structures for C-(A)-S-H(I). *Acta Crystallographica B*, 70, 903-923.
- Robie, R.A., and Hemingway, B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *United States Geological Survey Bulletin*, 2131, p.461.
- Roller, P.S., and Ervin, G., Jr. (1940) The system calcium-silica-water at 30° . The association of silicate ion in dilute alkaline solution. *Journal of the*

- American Chemical Society, 62(3), 461-471.
- Santschi, P.H., and Schindler, P.W. (1974) Complex formation in the ternary systems CaII-H₄SiO₄-H₂O and MgII-H₄SiO₄-H₂O. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(2), 181-184.
- Sasaki, K., and Saeki, T. (2007) Effect of chemical composition of C-S-H on concrete durability. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 56(8), 699-706.
- Scatchard, G. (1936) Concentrated solutions of strong electrolytes. *Chemical Reviews*, 19(3), 309-327.
- Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Scrivener, K.L., Rentsch, D., and Figi, R. (2008) A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. *Cement and Concrete Research*, 38, 337-349.
- Schwarz, R., and Müller, W.D. (1958) Zur kenntnis der kieselsäuren. XIV. Die wasserlösliche monokieselsäure. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 296(1-6), 273-279.
- Seward, T.M. (1974) Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(11), 1651-1664.
- Sjöberg, S., Hägglund, Y., Nordin, A., and Ingri, N. (1983) Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. V. Acidity constants of silicic acid and the ionic product of water in the medium range 0.05-2.0 M Na(Cl) at 25°C. *Marine Chemistry*, 13.
- Sjöberg, S., Nordin, A., and Ingri, N. (1981) Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution II. Formation constants for the monosilicate ions SiO(OH)₃⁻ and SiO₂(OH)₂²⁻. A precision study at 25°C in a simplified seawater medium. *Marine Chemistry*, 10, 521-532.
- Stronach, S.A., and Glasser, F.P. (1997) Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25°C: Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻. *Advances in Cement Research*, 9(36), 167-181.
- Stumm, W., and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters.* John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.
- Sugiyama, D. (2008) Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride solution. *Cement and Concrete Research*, 38(12), 1270-1275.
- Sugiyama, D., and Fujita, T. (2006) A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 227-237.

- Sverjensky, D.A., Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(7), 1359-1412.
- Swanton, S.W., Fairbrother, H.J., and Turner, N.A. (2005) The effect of sodium chloride on the dissolution of calcium silicate hydrate gels. II. Effect of temperature and cation type. Serco Assurance, UK, Report SA/ENV-0725, p.32.
- Tanger IV, J.C., and Helgeson, H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science*, 288, 19-98.
- Taylor, H.F.W. (1950) Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperature. *Journal of the Chemical Society*, 726, 3682-3690.
- Taylor, H.F.W. (1953) Hydrated calcium silicates. Part V. The water content of calcium silicate hydrate. *Journal of the Chemical Society*, 163-171.
- Taylor, H.F.W. (1997) *Cement Chemistry*. 459 p. Academic Press, London, UK.
- Taylor, H.F.W., and Howison, J.W. (1956) Relationships between calcium silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, 3(16), 98-111.
- Thomas, J.J., Jennings, H.M., and Allen, A.J. (2010) Relationships between composition and density of tobermorite, jennite and nanoscale CaO-SiO₂-H₂O. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7594-7601.
- Turner, D.R., Whitfield, M., and Dickson, A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(6), 855-881.
- Van Lier, J.A., de Bruyn, P.L., and Overbeek, J.T.G. (1960) The solubility of quartz. *Journal of Physical Chemistry*, 64(11), 1675-1682.
- Walker, C.S. (2003) Characterisation and solubility modelling of synthetic calcium silicate hydrate. Department of Earth Sciences, PhD, p. 193. University of Bristol, Bristol, UK.
- Walker, C.S., Savage, D., Tyrer, M., and Ragnarsdottir, K.V. (2007) Non-ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 37(4), 502-511.
- Walker, C.S., Suto, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A. (2015) Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility model based on two binary non-ideal solid solutions in aqueous solution at 25°C and a compilation of relevant data. Submitted to *Cement and Concrete Research*.
- Wolery, T.J. (1992) EQ3/6, A software package for geochemical modeling of aqueous

systems: Package overview and installation guide (Version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), UCRL-MA-110662 PT I, 66.

Yu, P., Kirkpatrick, R. J., Poe, B., McMillan, P. F., and Cong, X. (1999) Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 742-748.

参考文献 (2.5 節)

Altmaier, M., Neck, V. and Fanghänel, Th. (2008): Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl_2 solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes, *Radiochim. Acta* 96, 541-550.

Brendebach, B., Altmaier, M., Rothe, J., Neck, V., Denecke, M. A. (2007): EXAFS Study of Aqueous Zr^{IV} and Th^{IV} Complexes in Alkaline CaCl_2 Solutions: $\text{Ca}_3[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{4+}$ and $\text{Ca}_4[\text{Th}(\text{OH})_8]^{4+}$, *Inorg. Chem.*, 46, 6804-6810.

Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T. and Moriyama, H. (2003): Determination of uranium(IV) hydrolysis constants and solubility product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Radiochim. Acta*, 91, 345-350 (2003).

Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D., Rand, M. (2003): Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, In: *Chemical Thermodynamics* (Eds.: F. J. Mompean et al.) Vol. 5. Elsevier, North-Holland, Amsterdam.

核燃料サイクル開発機構 (1999) : わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 -地層処分研究開発第 2 次取りまとめ- 分冊 3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023.

北村暁、桐島陽、斉藤拓巳、澁谷早苗、朽山修、油井三和 (2009): 高レベルおよび TRU 廃棄物地層処分の性能評価のための JAEA 熱力学データベース: コバルトおよびニッケルの熱力学データ選定, JAEA-Research 2009-037.

Kitamura, A., Fujiwara, K. and Yui, M. (2010): JAEA thermodynamic database for performance assessment of geological disposal of high-level and TRU wastes: Refinement of thermodynamic data for trivalent actinoids and samarium, JAEA-Review 2009-047.

Kitamura, A., Doi, R. and Yoshida, Y. (2014): Update of JAEA-TDB: Update of Thermodynamic Data for Palladium and Tin, Refinement of Thermodynamic Data for Protactinium, and Preparation of PHREEQC Database for Use of the Brønsted-Guggenheim-Scatchard Model, JAEA-Data/Code 2014-009.

- Kobayashi, T., Sasaki, T., Takagi, I., Moriyama, H. (2009): Solubility of Thorium(IV) in the Presence of Oxalic and Malonic Acids. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 46, 1085-1090.
- 三原守弘 (2006) : TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット-RAMDA: Radio-nuclide Migration Datasets-, JAEA-Review 2006-011.
- 三原守弘、伊藤勝、加藤博康、上田真三 (1999): カルシウム型ベントナイトのトリチウム、セシウム、ヨウ素及び炭素の実効拡散係数の取得, JNC TN8430 99-011.
- 日本原子力研究開発機構: 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 (2014).
- 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, 735-739.
- 柴田雅博、澤田淳、舘幸男、牧野仁史、若杉圭一郎、三ツ井誠一郎、北村暁、吉川英樹、小田治恵、石寺孝充、陶山忠宏、畑中耕一郎、仙波毅、瀬尾俊弘、亀井玄人、黒澤進、後藤淳一、澁谷早苗、後藤考裕、窪田茂、稲垣学、守屋俊文、鈴木覚、石田圭輔、西尾光、牧内秋恵、藤原 啓司 (2015): 概要調査段階における設計・性能評価手法の高度化 (その 3) - NUMO-JAEA 共同研究報告書 (2013 年度) - (共同研究), JAEA-Research 2015-aaa (印刷中) .
- Smith, R. M. (1988): *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database Version 5.0*, National Institute of Standards & Technology, U.S. Secretary of Commerce, Gaithersburg.
- 陶山忠宏、舘幸男 (2012) : 収着データベース (JAEA-SDB) の開発: 土壌系及びセメント系を含む収着データの拡充, JAEA-Data/Code 2011-022.

第3章 複合現象評価手法の開発

3.1 目的

TRU 廃棄物処分施設においては、極めて長い時間スケールにおいて生ずるセメントの溶解及びベントナイト系材料の変質といった化学的変質が原因となり、施設の変形や割れが進展するとともに、徐々に核種移行に対する安全機能が低下する可能性がある。ここで、人工バリア材料の超長期にわたる挙動の予測には不確実性が含まれることから、セメントやベントナイト系材料の化学的変質・力学的特性変化のメカニズムや安全機能への影響についての最新の知見に基づき、長期にわたる処分施設の状態変遷について蓋然性の高い評価を行うことが必要である。本節では、最新の科学・技術的知見に基づき、複数のバリア材料で構成されるバリアシステムに内在する、化学-物質輸送-力学現象間に跨るマルチフィジックス性のフィードバックループを適切に反映し、上記の TRU 廃棄物処分施設の長期的状態変遷の原因となるセメント及びベントナイト系材料並びに施設周辺岩盤（以下、バリアシステムとする）の化学-物質輸送-力学連成挙動を合理的に評価するための連成解析システムの構築を行う。平成 26 年度は、平成 25 年度に開発した TRU 廃棄物処分施設の長期挙動に対する連成解析プロトタイプシステムの改良を行うとともに、より汎用性と柔軟性の高いシステムの構築を行った。

3.2 平成 25 年度の成果

平成25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 (Benbow and Robinson, 2006; 日本原子力研究開発機構, 2013) と力学挙動解析コードMACBECE (三原ほか, 2010) を連成させるプラグイン及びミドルウェアの基本設計を行い、連成解析システムプロトタイプを作成した。その結果、高解像度の局所スケールと全体スケールの問題を並行して定義することで、異種材料間の境界や割れ目近傍等における変質挙動の詳細（特に間隙閉塞等の大局的挙動に影響を及ぼす細部）と全体としての挙動を評価することが可能となった。本システムを用いて、TRU廃棄物処分技術検討書-第2次TRU廃棄物処分研究開発取りまとめ-（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005; 以下、「第2次TRUレポート」と称す）に示された緩衝材を設置しないTRU廃棄物処分施設を対象とした試解析を行ったところ、セメント系材料におけるひび割れの進展挙動に関して、

化学-物質輸送現象と力学現象間に正のフィードバック(逡増)が生ずる可能性が示された。

3.3 TRU 廃棄物処分場体系に特化した連成解析プロトタイプシステムの改良

平成 25 年度に開発した TRU 廃棄物処分場体系に特化した連成解析プロトタイプシステムについて、以下に示す改良を行った。

① 平成 25 年度に開発した連成解析プロトタイプシステムでは、化学-物質輸送解析において 2.1 で開発した低アルカリ性セメント HFSC の化学モデルに適用されている表面錯体モデルを扱うことができない。そこで、HFSC の化学モデルに適用できるように、化学-物質輸送解析コード QPAC に表面錯体モデル機能追加の改良を行い、改良後の本化学-物質輸送解析コードを用いて、HFSC の変質挙動についての試解析を行った。本項目の結果については 2.1 に記載したため本章では割愛する。

② 平成 25 年度に行った第 2 次 TRU レポートに示された廃棄物区分グループ 3 及びグループ 4 (以下、Gr3/4 とする) に対する緩衝材を設置しない TRU 廃棄物処分施設 (Gr3/4) を対象とした化学-物質輸送-力学連成現象についての試解析は、コンクリートのせん断破壊によるひび割れの発生を想定したものであったが、割れ目内での二次鉱物の生成を無視したものであった。この結果として、ひび割れが生じた箇所ではコンクリート成分の溶脱が促進されて強度が低下することとなり、さらにひび割れが進展するといった逡増効果が見られた。しかし、割れ目内で二次鉱物が生成する場合、その割れ目が自己閉塞することによって、逡減効果が生じて劣化が鈍化する可能性がある。そこで、コンクリートの割れ目内での二次鉱物沈殿を考慮して化学-物質輸送-力学連成解析を実施できるように連成解析プロトタイプシステムの改良を行った。

③ セメント系材料におけるひび割れの発生については、2.3 で述べた DEM によるの大規模解析結果を反映できるようにシステムを改良し、改良後のシステムを用いて TRU 廃棄物処分施設を対象とした化学-物質輸送-力学連成現象の試解析を行った。

以下、これらの成果について示す。

3.3.1 コンクリート割れ目内の二次鉱物沈殿モデルの追加及び試解析

本項では、コンクリートの割れ目内での二次鉱物生成を考慮した化学-物質輸送-力学連成解析を可能とするよう連成解析プロトタイプシステムの改良を行った結果を記す。

(1) 手順

1) レベル 1 試解析の実施等による連携ルールの見直し

はじめに、割れ目と割れ目直近のコンクリートマトリクス部の間隙閉塞/開放及び割れ目周辺部における物質輸送特性変化と、各種パラメータとの関係を分析することを目的として、比較的簡単な系を対象として、コンクリートの割れ目内での二次鉱物の沈殿を考慮した化学-物質輸送連成解析モデルを作成し、これを用いて、各種パラメータ(割れ目開口

幅、割れ目内流速、鉱物の溶解・生成反応速度等)を変化させた試解析を行う(今後、これをレベル1の試解析とする)。また、後述するミドルウェアに追加した連成解析のリスタート機能を用いて、割れ目が閉塞後に再開口することを想定した解析を行い、再開口後の割れ目の挙動を分析する。これらの特徴を踏まえ、バリアシステムの化学-物質輸送-力学連成現象を表現する上で必要となるマルチスケールシミュレーションに関する連携ルールの見直しを行う。

2) 連成解析プロトタイプシステムの改良とレベル2 試解析の実施

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連携ルールに基づき、連成解析プロトタイプシステムの改良を行う。具体的には、TRU 廃棄物処分施設(Gr3/4)を対象として、コンクリートの割れ目内での二次鉱物の沈殿を考慮した化学-物質輸送連成解析モデルを作成し、化学-物質輸送連成解析コードQPACに実装すると共に、割れ目が閉塞後に再開口する現象を考慮できるように、ミドルウェアに連成解析のリスタート機能を追加する。さらに、改良した連成解析プロトタイプシステムを用いてTRU 廃棄物処分施設(Gr3/4)を対象とした化学-物質輸送-力学連成現象の試解析(今後、これをレベル2の試解析とする)を行い、割れ目内の二次鉱物沈殿による処分施設の状態変遷への影響を評価する。

第2次TRUレポートに示された廃棄物区分グループ1及びグループ2(以下、Gr1/2とする)に対する緩衝材を用いるTRU 廃棄物処分施設(Gr1/2)に対しては、平成25年度に実施した試解析の結果、セメント系材料において、TRU 処分システムの全体挙動に影響を及ぼすような大規模なひび割れは発生しないことが示唆されている。このため、上で述べた割れ目内の二次鉱物沈殿に対するシステムの改良点は、Gr1/2に対する連成解析には影響しないと考えられる。一方、平成25年度の検討では、最新の熱力学データや鉱物の溶解・生成反応速度データを反映したものではなかった。そこで、Gr1/2に対しても、これまで本事業で得られた熱力学データベースと鉱物の溶解・生成反応速度データセットを用いた連成解析を行うこととする。

(2) 対象とする処分システムと状態設定

試解析で対象とする処分システムを図3.3.1-1に示す。処分システムは平成25年度と同じとした。坑道は円形断面であり、下部にコンクリート製インバートが設置されている。廃棄体容器は5段に積み重ねて構造躯体に収納した状態で設置され、その周囲をベントナイト緩衝材(Gr1/2の場合)あるいはコンクリート埋め戻し材(Gr3/4の場合)によって埋め戻される。また、坑壁には一次及び二次覆工コンクリートが施される。



図 3.3.1-1 試解析の対象とする処分システムの概念

TRU 廃棄物処分施設の状態変遷の評価では、異種材料の境界部で生じる二次鉱物の沈殿現象や割れ目に沿った選択的なセメント成分の溶脱といった局所的な特徴が、施設全体に生ずる現象の本質的特徴を表現する上で必要不可欠な情報となる。そこで平成 25 年度には、着目すべき局所スケールでの多成分移動問題の抽出を行った。その結果を図 3.3.1-2 に示す。図 3.3.1-2 では、システムの初期状態として、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した。この時の地下水は坑道支保コンクリートとの反応の影響を受けていないと仮定した。また、緩衝材間隙等に残留していた酸素は鉄との反応および拡散によって消費・散逸していると仮定した。さらに、処分坑道周辺では大局的には主に坑道軸方向に直交する地下水流れが生じるが、流れは必ずしも一様ではなく部分的には軸方向に沿った流れも生じていると仮定した。加えて、セメント系材料を充填材に用いる Gr3/4 の処分概念では、充填部や支保工に後天的にひび割れが生じ、こうしたひび割れが坑道壁面を貫通する場合には、そこから割れ目内へ軸方向の地下水流れが生じ得ると仮定した。その結果、局所スケールでの多成分移動問題は、図中の A で示したベントナイトとコンクリートが共存する部位、B で示した移流場におかれたコンクリートでひび割れを含む部位、C で示した移流場におかれたコンクリートでひび割れを含まない部位の 3 種類に大別された。本年度も、同じ想定の下でこれらの局所スケール問題をレベル 1 試解析の対象とすることとした。

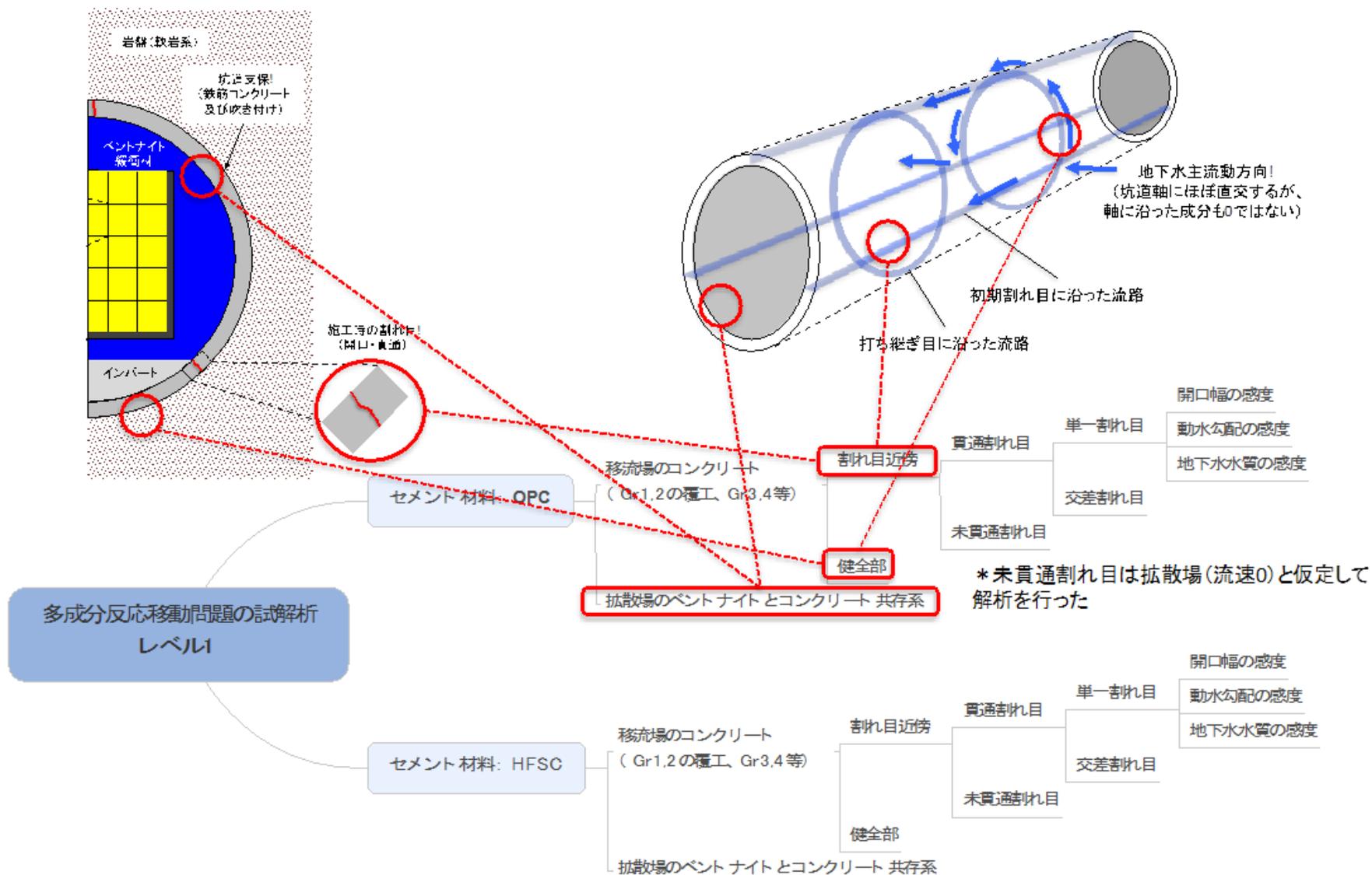


図 3.3.1-2 着目する局所スケールでの多成分移動問題

(3) レベル 1 試解析の実施等による連携ルールの見直し

1) 着目すべき局所スケール問題の抽出

レベル 1 の試解析では、セメント系材料として普通ポルトランドセメント（OPC）を対象として、3.3.1(2)で述べたように、局所的な多成分反応移動問題は以下の 3 種類に大別される。

- ① 移流場におけるコンクリートの割れ目近傍
- ② 移流場におけるコンクリート健全部
- ③ 拡散場のベントナイトとコンクリート共存系

コンクリートのひび割れを想定する Gr3/4 については①が対応するので（図 3.3.1-2 参照）、①についてケーススタディを行うこととした。なお、③は緩衝材を用いる概念である Gr 1/2 を対象としたものであるが、既に述べたように、本年度の連成解析プロトタイプシステムの改良点は Gr 1/2 に対する連成解析には影響しないと考えられる。このため、Gr 1/2 に対するレベル 1 の検討には平成 25 年度の解析結果を利用することとし、熱力学データ等の更新による影響についてはレベル 2 の試解析で検討した。

2) 解析体系（移流場のコンクリートの割れ目近傍）

平成 25 年度の解析体系（日本原子力研究開発機構，2014）と同じとし、コンクリートの割れ目近傍の解析には、割れ目内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た。なお、本解析ではマトリクス部の拡散は深さ方向のみとし、割れ目に平行する方向の拡散は考慮しないものとした。坑道軸方向の割れ目長さは 80cm とし、割れ目と直交するマトリクス深さ方向には、割れ目表面から順に 0.5cm、0.5cm、1cm、2cm、5cm、5cm という 6 個のメッシュを定義した。このときマトリクス深さ方向の全長は 14 cm である。割れ目の上流端から流入する地下水の水質は濃度一定とし、下流側では濃度勾配ゼロの境界条件を設定した。また、マトリクス深さ方向の端部では濃度勾配ゼロの境界条件を仮定した。

3) 解析条件

(a) 熱力学データベース

本事業において平成 25 年度に整備した JAEA-TDB_2014 β (v0104) を用いた。

(b) 各材料の仕様

基本的な材料仕様は平成 25 年度と同じとした。ただし、コンクリートの初期鉱物組成及び間隙水組成については上記熱力学データベースを用いた計算結果を用いた。詳細を付録 1 に記載した。

(c) 鉱物の溶解・生成反応モデル

鉱物の溶解・生成反応モデルで考慮する鉱物種類についても平成 25 年度と同じである。鉱物の溶解・生成反応速度は、平成 25 年度に整備したデータセットを用いた。詳細を付録 1 に記載した。また、間隙率の減少に伴い、鉱物の有効反応面積を低下させる効果を入れるため、鉱物の比表面積には 3.3-1 式を与えた。

$$A = A_0 \left(\frac{n}{n_0} \right)^{2/3} \quad (3.3-1)$$

ここで A 及び A_0 はそれぞれ任意時間及び初期の比表面積、 n 及び n_0 はそれぞれ任意時間及び初期の間隙率である。

(d) 実効拡散係数

コンクリート及びベントナイトでは間隙率の変化により物質移動特性が変化するものと考えられる。各メッシュにおける任意時刻での間隙率は、初生鉱物及び二次鉱物それぞれの濃度 (mol) とモル体積とから算出することとし、この間隙率変化を物質移動特性に反映させた。

コンクリート及びベントナイトの実効拡散係数は、表 3.3.1-1 及び表 3.3.1-2 に示す式とデータを用いて求めた。

表 3.3.1-1 コンクリート及びベントナイト中の実効拡散係数の設定

| | | |
|---------------------------------|--------|--|
| 実効拡散係数 (m^2/s) (25°C) | コンクリート | $2.27 \times 10^{-9} * \epsilon^{3.05}$ 、 ϵ : 間隙割合 (-) |
| | ベントナイト | $2.27 \times 10^{-9} * \epsilon^n$ 、 $n = 2.22 f_s^{0.13} + 1$ 、 f_s : スメクタイト含有割合 (-) |

表 3.3.1-2 初期の間隙率及び実効拡散係数の値

| | 初期間隙割合 (-) | 初期実効拡散係数 (m^2/s) (25°C) |
|--------|------------|--------------------------------|
| コンクリート | 0.129 | 4.87×10^{-12} |
| ベントナイト | 0.402 | 1.45×10^{-10} |

また、コンクリート割れ目内のダルシー流速は、透水量係数 $T [m^2/s]$ 、動水勾配 $i [-]$ 、割れ目開口幅 $2b [m]$ を用いて 3.3-2 式、3.3-3 式、3.3-3 式より求めた。

$$v = \frac{T \times i}{2b} \quad (3.3-2)$$

$$T = \frac{\rho g}{12\mu} (2b)^3 \quad (3.3-3)$$

ここで ρ は水の密度 (1000 [kg/m³])、 g は重力定数 (9.8 [m/s²])、 μ は水の粘性係数 (25℃で 8.9×10^{-4} [Pa · s]) である。2b は、割れ目を平行平板と仮定した場合のその開口幅である。

また、割れ目内において鉱物の溶解・生成が生ずる場合には、割れ目開口幅 2b は 3.3-4 式から求めた。

$$2b = \frac{\theta}{\theta_{init}} 2b_{init} \quad (3.3-4)$$

ここで、 θ_{init} 及び θ は、初期及び任意時間の間隙率、 $2b_{init}$ には初期の割れ目開口幅である。

4) 解析ケース

移流場のコンクリートに関しては、割れ目近傍を対象として表 3.3.1-3 に示す L1A-0 から L1A-6 までの解析ケースについて解析を行う。すべてのケースにおいてセメント材質は OPC、地下水水質は FRHP を仮定することとする。

L1A-1 から L1A-3 のケースは割れ目の開口幅をパラメータとし、割れ目内の二次鉱物の沈殿および割れ目の閉塞の様子を分析することが目的である。比較のため、昨年度の解析と同様に割れ目内に沈殿が生じないケース (L1A-0) についても解析を行った。

L1A-4 から L1A-6 のケースは、二次鉱物の沈殿によって割れ目の閉塞が生じた後に再開口することを想定し、再び割れ目内に閉塞が生じるかどうかという点とそのときのマトリクス部の変化について分析することを目的とした。この情報は後述する連成解析における解析条件を設定する際の入力情報としても用いる。割れ目の再開口を考慮したこれらのケースでは、後述する QPAC のリスタート機能を用いて、割れ目開口幅を 200 年ごとに 0.1 mm → 0.2 mm → 0.3 mm、0.1 mm → 0.3 mm、0.1 mm → 1.0 mm と変化させて解析を行った。

5) 解析結果

(a) 割れ目内二次鉱物沈殿を考慮しない場合 (ケース L1A-0A、L1A-0B、L1A-0C)

これらのケースでは 10 万年までの期間で解析を行った。図 3.3.1-3 に、ケース L1A-0A の結果として割れ目内の pH の時間変化と、コンクリートマトリクス部第 1 メッシュの鉱物組成の時間変化を示す。なお、コンクリートマトリクス部の鉱物組成では、骨材 (解析上不活性としている) 部分は表示しておらず、それ以外の鉱物及び間隙の合計体積を 100% としている。この場合の 100% は想定しているコンクリート全体の体積の約 33% にあたる (この点は以降のコンクリートマトリクス部の図でも同様である)。したがって、間隙率 13% のコンクリートは、この図では全鉱物体積が約 60% で、間隙率が約 40% にあたる。

図 3.3.1-3 のケースでは、コンクリートマトリクス部の第 1 メッシュにおいて、10 年までにポルトランドイトが溶解によって消失し、二次鉱物としてカルサイトの沈殿が見られた。カルサイトの沈殿量は時間とともに増加し、これに伴い間隙率は 1,000 年までに約 3.3% (図では約 10%) に、1,000 年から 10,000 年の間に間隙率は 1% 未満に低下した。また、C-S-H ゲルの C/S 比は初期の 1.6 から 1 万年～10 万年経過後では 1.3～1.4 程度まで低下した。ポルトランドイトの溶解等の鉱物変化が見られたのはコンクリートマトリクス部の第 4 メッシュまでで、第 5 メッシュにおいては鉱物組成がほとんど初期値のままであった。これより、マトリクス深さ方向の影響範囲は 4 cm 程度であったとすることができる。この値はいずれのケースにおいても同様であった。

割れ目内の pH は、上流側から速やかに低下し、1,000 年経過後までに全領域において pH 8.6 程度まで低下した。コンクリートマトリクス部の pH は、割れ目近傍の 14cm において 100 年まで低下し、100 年以降は pH およそ 12.5 で一定となった。

表 3.3.1-3 移流場のコンクリートの解析のための解析ケース (割れ目あり)

| ケース | 割れ目開口幅 [mm] | 沈殿の影響 |
|--------|-------------|-------|
| L1A-0A | 0.1 | 考慮しない |
| L1A-0B | 0.3 | 考慮しない |
| L1A-0C | 1.0 | 考慮しない |
| L1A-1 | 0.1 | 考慮する |
| L1A-2 | 0.3 | 考慮する |
| L1A-3 | 1.0 | 考慮する |
| L1A-4 | 0.1→0.2→0.3 | 考慮する |
| L1A-5 | 0.1→0.3 | 考慮する |
| L1A-6 | 0.1→1.0 | 考慮する |

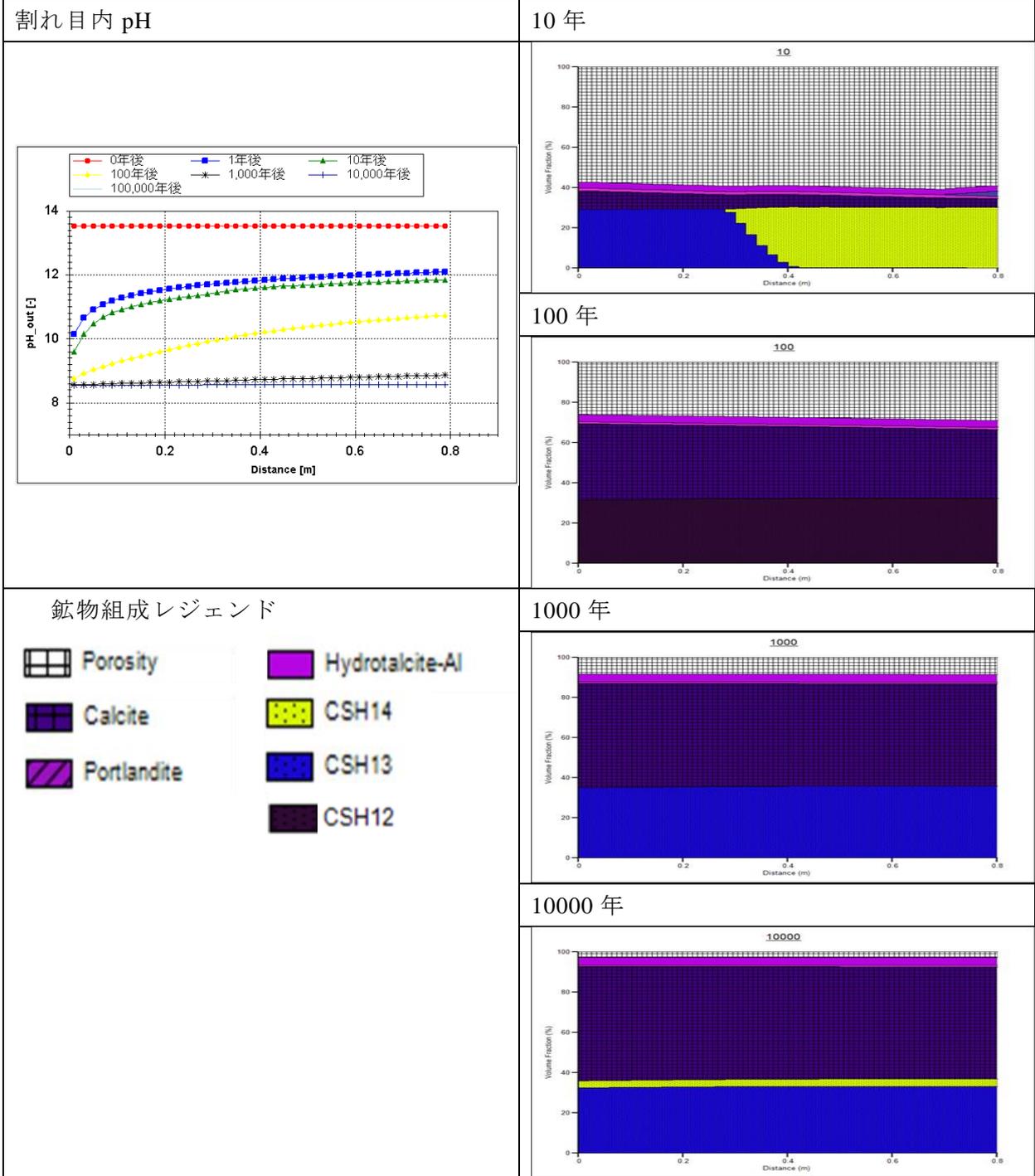


図 3.3.1-3 割れ目開口幅 0.1mm、割れ目内沈殿なしのコンクリート（L1A-0A の場合）における割れ目内 pH およびマトリクス部第一メッシュの鉱物組成変遷

(b) 割れ目内二次鉱物沈殿を考慮し、再開口しない場合（ケース L1A-1～L1A-3）

各々のケースで 1,000 年の期間で解析を行った。図 3.3.1-4 に一例としてケース L1A-1 の結果として割れ目内及びコンクリートマトリクス部第 1 メッシュの pH と鉱物組成の時間変化を示す。

図 3.3.1-4 より、割れ目内では、1 年後の段階で最上流部において二次鉱物による閉塞が完成しつつあることがわかる。10 年後には間隙率が 1% 未満となった。ケース L1A-2、L1A-3 においてはこれより早い段階で間隙率低下が生じており、どちらの場合も 1 年後には閉塞が完成していた。また、閉塞後は亀裂内で鉱物組成変化はほとんど見られない。二次鉱物の主成分はカルサイトであり、ケースによってハイドロタルサイト、セピオライト、C-S-H ゲル等の沈殿も見られた。

コンクリートマトリクス部第 1 メッシュの鉱物組成では、最上流から 2 番目のセルにおいてポルトランダイトの溶脱が生じるが、その他に目立った変化は見られない。ケース L1A-2、L1A-3 においても同様であった。これは最上流部（第 1 セル）が早々に閉塞してしまったことが原因であると考えられる。また、いずれのケースにおいても第 2 メッシュ以降においては鉱物組成が初期状態からほとんど変わっておらず、変質領域はほぼ第 1 メッシュ（厚さ 5 mm）に限られているといえることができる。

割れ目内の pH は、上流部において一度低下するものの、直ちに回復し、200 年以降は全領域にわたって 13 程度で一定となる。この傾向は第 1 メッシュから第 4 メッシュにおいても見られ、これらの特徴は L1A-1 から L1A-3 において共通であった。

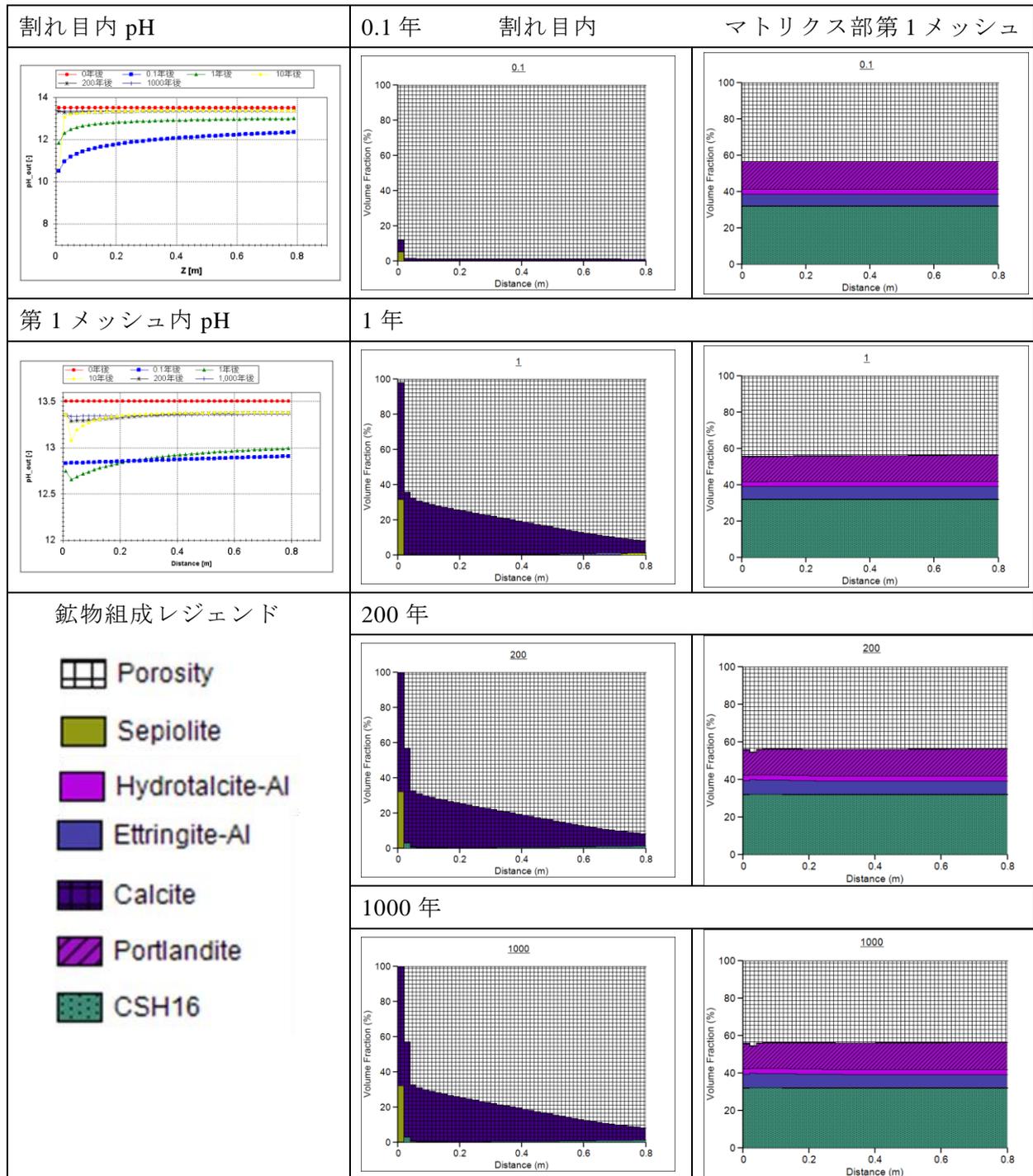


図 3.3.1-4 割れ目開口幅 0.1mm、割れ目内沈殿ありのコンクリート (L1A-1 の場合) における割れ目内及びマトリクス部第1メッシュの pH 及び鉱物組成変遷

(c) 割れ目内二次鉱物沈殿を考慮し、再開口する場合（ケース L1A-4～L1A-6）

割れ目の再開口を考慮したこれらのケースでは、後述する QPAC のリスタート機能を用いて、割れ目開口幅を変えた解析を行った。ここでは特に 0.1 mm→0.2 mm→0.3 mm と変化させて解析を行ったケース L1A-4 の場合を中心に示す。解析期間は各々200年としたが、前述(b)での結果と同様に、割れ目内の二次鉱物の沈殿を考慮する場合、速やかに（10年以内で）最上流部で閉塞が生じ、下流域の変質が抑制されるため、この解析期間の長さが（10年より十分長い場合は）解析結果に与える影響はほとんどないものと考えられる。注目すべき点は再開口に再び割れ目内に閉塞が生じるかどうか、という点とそのときのマトリクス部の変化（間隙率や Ca 溶脱の様子）である。

図 3.3.1-5 に割れ目内及びマトリクス部第 1 メッシュの pH の分布及び時間変遷を、割れ目開口幅の変化に合わせて示す。また、図 3.3.1-6 に割れ目内、図 3.3.1-7 に第 1 メッシュの鉱物組成を示す。図の上段、中段、下段が、それぞれ開口幅を 0.1 mm、0.2 mm、0.3 mm とした解析結果であり、これらの間でリスタートが行われている。

図 3.3.1-5 によると、まず 200 年、400 年の再開口の段階で割れ目内の pH が正しく保存され、リスタート後の解析に用いられていることがわかる。また、それぞれ再開口から 0 年後、1 年後、200 年後の pH の分布を示しており、亀裂部及びコンクリートマトリクス部において、いずれも 1 年後の段階で一旦 pH が下がり、その後 13 程度まで回復している様子が見て取れる。これらの挙動はケース L1A-5、L1A-6 においても共通して見られた。

図 3.3.1-6 から、亀裂部では、2 度の再開口の後 1 年以内に最上流部で再び閉塞が生じていることがわかる。また、ケース L1A-1～3 と同様に閉塞後には鉱物変化が抑制されている。割れ目内の二次鉱物は、主にカルサイトとセピオライトである。

図 3.3.1-7 から、コンクリートマトリクス部第 1 メッシュにおいて、再開口の度にポルトランドイト溶解の度合いが大きくなっていることがわかる。これは、再開口の度に開口幅が広がり、単位体積当たりのマトリクス部に接する地下水量が多くなっているためと思われる。また、ポルトランドイトの溶解は主に最上流部から 2 番目以降のセルにおいて生じている。これは割れ目内において最上流部のセルが早期に閉塞してしまうことが原因であると考えられる。マトリクス中の C-S-H ゲルの C/S 比は初期の 1.6 のまま変わっていない。また、第 2 メッシュ以降においては、ほとんど鉱物変化は生じていない。

ケース L1A-4 の 600 年後の結果を、ケース L1A-2（最初から開口幅 0.3 mm で解析した場合）の 1,000 年後の結果と比較すると、再開口させたケース L1A-4 の方がポルトランドイトの溶解が進行していることがわかった。これは、ケース L1A-2 ではほぼ 1 年程度で閉塞しその後の鉱物変化が抑制されるが、再開口を繰り返したケース L1A-4 では、再開口の度に反応系が活性化されることによって鉱物変化が生じた期間がより長くなっているためと考えられる。

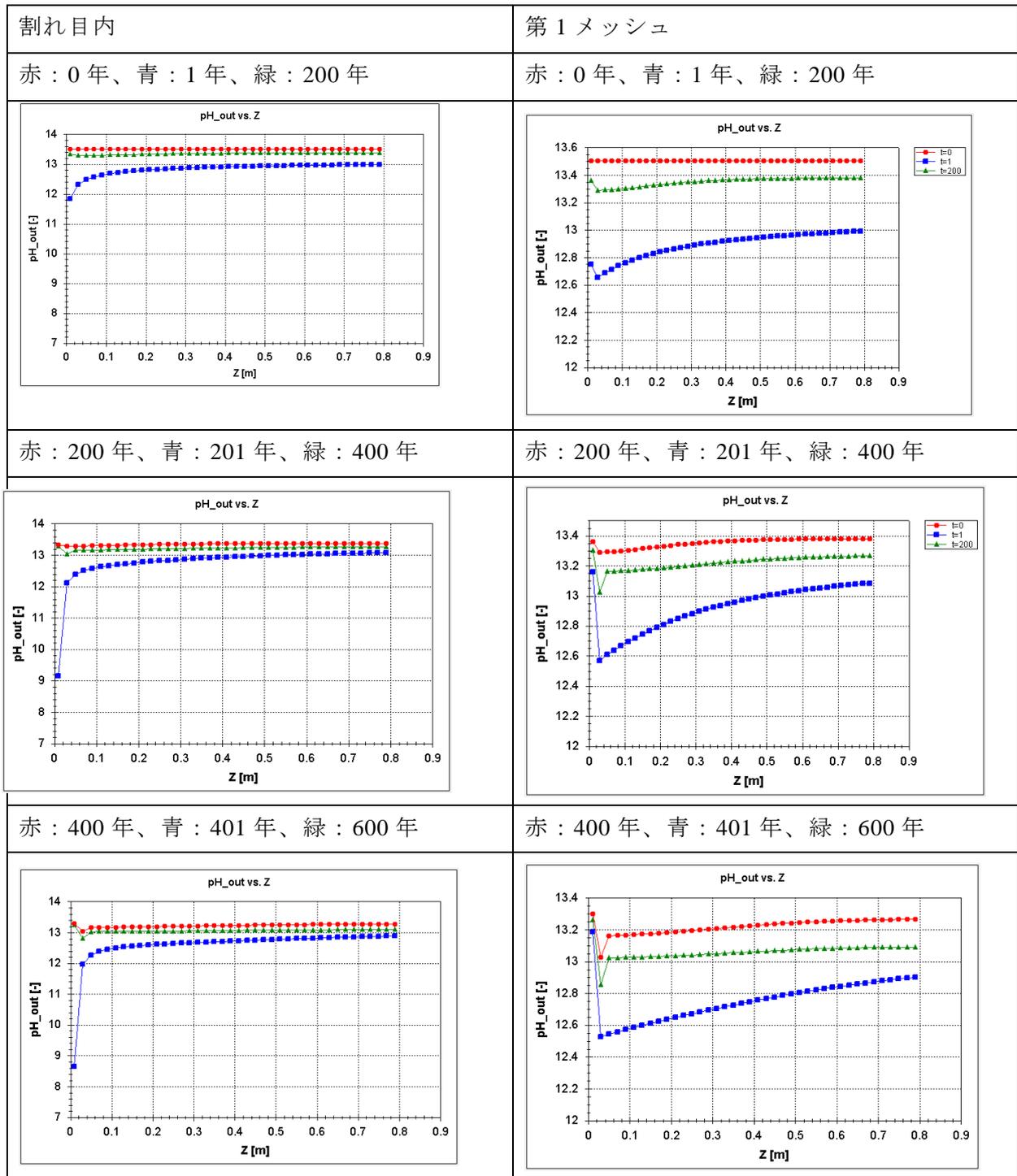


図 3.3.1-5 コンクリートの割れ目開口幅を変化させた場合 (L1A-4) の割れ目内及びマトリクス部第1メッシュにおける pH の変遷
(開口幅変化 : 0.1 mm (上段) → 0.2 mm (中段) → 0.3 mm (下段))

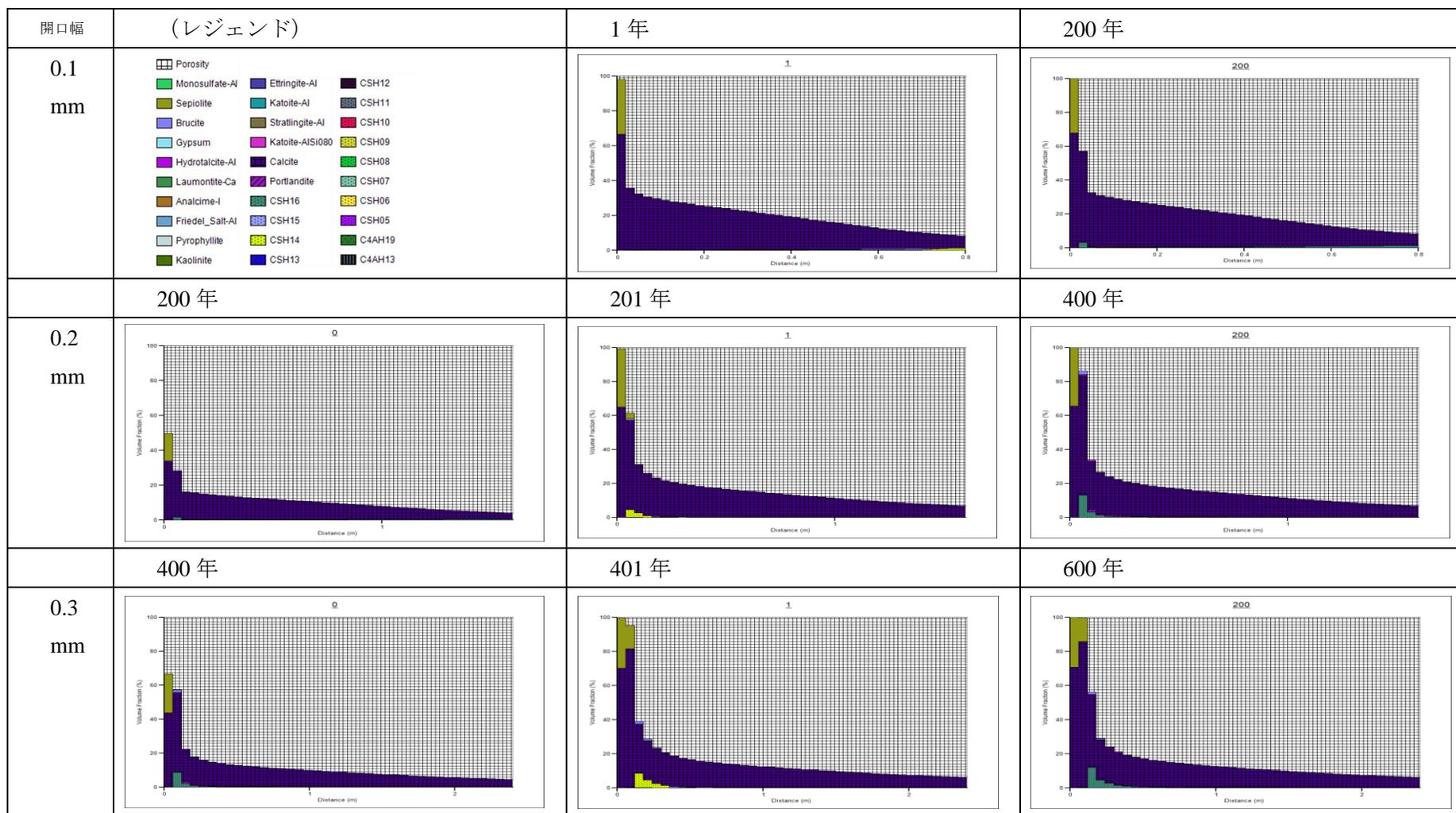


図 3.3.1-6 コンクリートの割れ目開口幅を 0.1 mm→0.2 mm→0.3 mm と変えていったときの (L1A-4 の場合) 割れ目内における鉱物組成の変遷

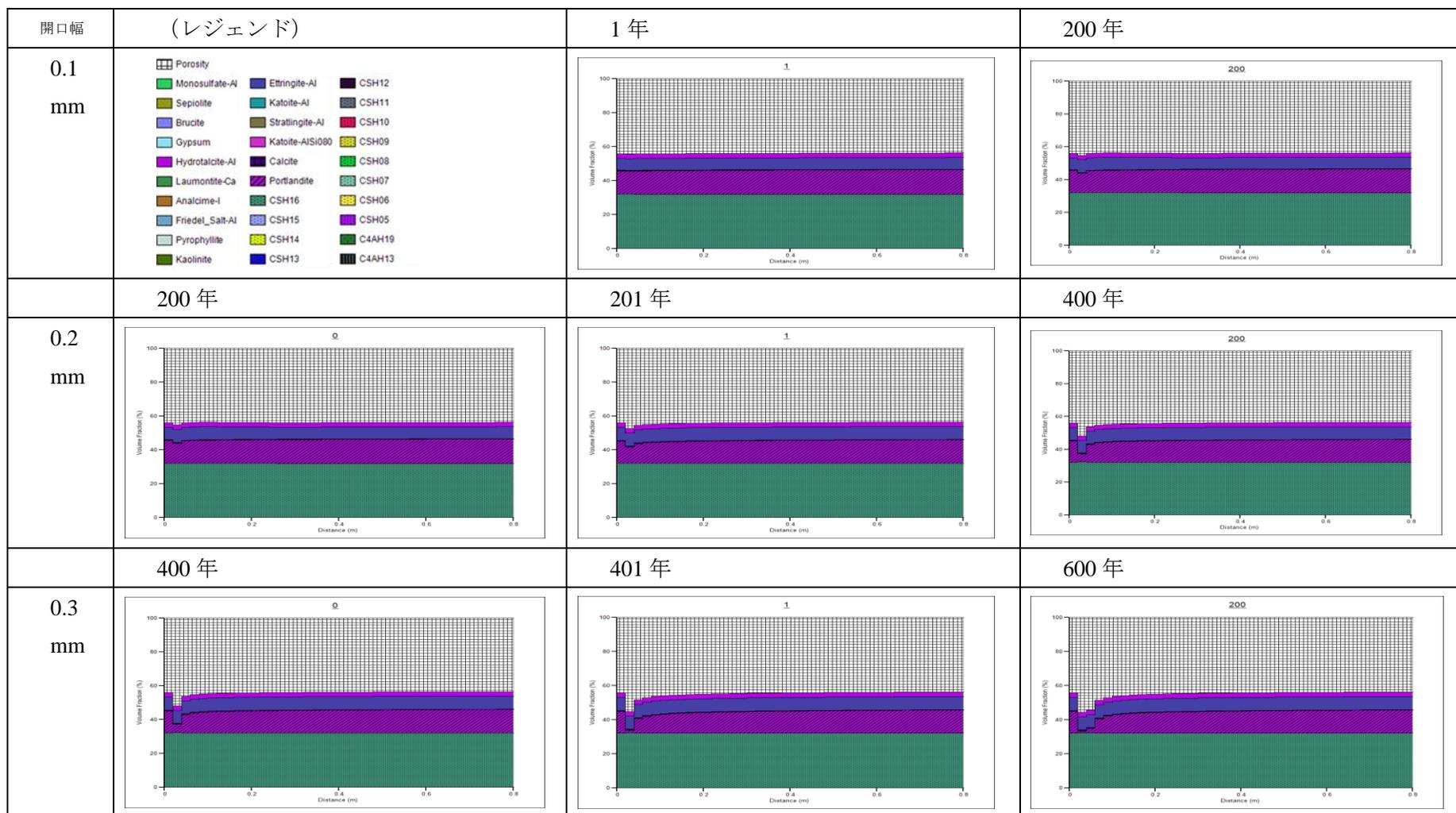


図 3. 3. 1-7 コンクリートの割れ目開口幅を 0.1 mm→0.2 mm→0.3 mm と変えていったときの (L1A-4 の場合) マトリクス部第 1 メッシュ内における鉱物組成の変遷

6) 結果のまとめと連携ルールの見直し

(a) 移流場のコンクリート（割れ目近傍）

まず二次鉱物の沈殿による割れ目の閉塞について、ケース L1A-1 から L1A-6 のいずれの場合（割れ目内の沈殿を考慮した場合）においても、早ければ1年、遅くとも10年までに割れ目の最上流部において完全に閉塞することがわかった。ケース L1A-1 から L1A-3 を比較すると、わずかながら L1A-3、すなわち開口幅の広い方が、完全な閉塞が早い段階で生じることがわかった。これは割れ目内の透水係数が大きくなることによって流入する地下水の量が増え、二次鉱物の沈殿ができやすくなっているためであると考えられる。また、ケース L1A-4 から L1A-6 の、QPAC のリスタート機能を用いて割れ目の再開口をシミュレートした解析においても、再開口後1年程度で割れ目が再閉塞することがわかった。割れ目内に沈殿する鉱物はカルサイト、セピオライト、CSH が主なものであり、それに加えてブルーサイトやハイドロタルサイトの沈殿が見られるケースがあった。

コンクリートマトリクス部への影響については、ケース L1A-1 から L1A-3 の解析結果より、溶脱の影響が見られるのはほとんど第1マトリクス（厚さ5mm）までであり、二次鉱物の沈殿を考慮した際の影響領域は5mm程度、多く見積もっても1cm程度である。また、上述したように割れ目内最上流部のセルが早期に閉塞してしまうことにより、マトリクス部においても最上流部では溶脱は進行せず、最上流部から2番目のセル（およびそれより下流のセル）において顕著な溶脱が見られる。鉱物としてはポルトランドサイトの溶脱が見られ、CSH はほとんど溶脱していない。CSH の C/S 比は初期の1.6のまま変わらなかった。

液相の変化については、割れ目内で二次鉱物の沈殿を考慮した場合は、いずれも開口直後は地下水の流入により pH が低下するが、割れ目内が閉塞した後は pH=13 程度まで回復することがわかった。再開口を仮定した場合もこの傾向は概ね変わらないが、僅かではあるものの、再開口→閉塞を繰り返さずごとに徐々に pH が低下していく様子が、特にマトリクス部において見られた（ケース L1A-4）。これは地下水と反応して僅かに pH の低下した間隙水がマトリクス部から拡散されずに残っているためであると考えられる。

表 3.3.1-4 に割れ目の再開口を仮定しない場合の割れ目・マトリクス部閉塞（ここでは間隙率が1%以下を目安とした）までの時間およびマトリクス深さ方向の影響範囲を割れ目の開口幅毎にまとめた。

表 3.3.1-4 割れ目の再開口を仮定しない場合の割れ目・マトリクス部閉塞までの時間およびマトリクス深さ方向の影響範囲

| 開口幅 | 割れ目内の沈殿を仮定した場合 | | 割れ目内の沈殿を仮定しない場合 | |
|--------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| | 割れ目閉塞までの時間 | マトリクス深さ方向の影響範囲 | マトリクス部閉塞までの時間 | マトリクス深さ方向の影響範囲 |
| 0.1 mm | 10年以内 | 0.5 cm | 1000～10000年 | 4 cm |
| 0.3 mm | 1年程度 | 0.5 cm | 1000～10000年 | 4 cm |
| 1.0 mm | 1年以内 | 0.5 cm | 1000～10000年 | 4 cm |

割れ目内の沈殿を仮定した場合、二次鉱物による閉塞はいずれも早期に生じており、そのためマトリクス深さ方向（拡散による変質深さ）は5 mm 程度に抑えられている。

また、割れ目内の沈殿を仮定しない場合は、いずれの場合も第1メッシュ部の閉塞（間隙率が1%以下になる時点）までにかかる時間は1,000年～10,000年程度、マトリクス深さ方向の影響範囲は4 cm程度であり、これらの点について、開口幅に関する明確な差異はみられなかった。

(b) 移流場のコンクリート（健全部）

移流場におかれたひび割れを含まない健全なコンクリートの系については、平成25年度のレベル1試解析結果（日本原子力研究開発機構，2014）に基づき考察した。地下水水質をFRHPとし、健全なコンクリートと地下水との反応を1次元の化学反応-物質輸送モデルを用いて解析した結果では、1万年経過時点で、コンクリートからのポルトランドイト溶脱がみられるのは地下水との境界部の近傍10数cm程度であり、また、最も境界部に近い2cmの領域では二次鉱物としてのカルサイトの沈殿によって間隙率が初期の13%（図では約40%）から1%（図では約3%）まで低下した。その後10万年経過時点まで、ポルトランドイト溶脱等の固相変化は極めて緩慢となり、また、境界部の近傍2cmにおける二次鉱物沈殿によって間隙率は1%未満まで低下することが示された。また、液相の変化については、地下水との境界部の近傍数cmではpHが初期の13.5から100年で12程度に低下するが、それ以降は10万年まで変化しなかった。この近傍数cmを除く全領域では、1,000年までにpHが12.5に低下し、それ以降は変化しなかった。これにより、地下水と接するコンクリート表面ではポルトランドイト溶脱等の変質が生ずるものの、同時に二次鉱物が沈殿して間隙が閉塞に向かうことによって溶質の移動が制限され、その結果、間隙水のpHは数cm程度の極表面部分を除く全領域で長期にわたってポルトランドイト平衡であるpH12.5を維持すると考えられる。

これらの結果（コンクリートマトリクス部の閉塞までにかかる時間、およびマトリクス部が変質する場合の影響範囲）を表3.3.1-5にまとめた。

(c) 拡散場のベントナイトとコンクリート

拡散場のベントナイトとコンクリートの系についても平成25年度のレベル1試解析結果（日本原子力研究開発機構，2014）に基づき考察した。坑道支保外側の境界条件を濃度一定とした解析結果によれば、ベントナイトあるいはコンクリートの明確な変質が起こるのはベントナイトとコンクリート（廃棄体領域）の境界あるいは坑道支保の外側境界で、ベントナイトが10cm程度、コンクリートは2cm～4cm程度である。そして、一万年までの間に境界部のコンクリート側で閉塞（例えば、数千年で間隙率1%程度となる）する。坑道支保外側の境界条件を濃度勾配ゼロとした場合でも同様であった。

これらの結果を表3.3.1-5にまとめた。拡散場のため、閉塞までに時間がかかっているものの、1万年までには境界部のコンクリート側で閉塞が完成している。マトリクス深さ方向の変質影響領域については表3.3.1-4表の割れ目内の沈殿が生じない場合とほぼ同程度であることがわかる。

表 3.3.1-5 コンクリートマトリクス部分の閉塞までにかかる時間および影響範囲

| | マトリクス部閉塞までの時間 | | マトリクス部変質の影響範囲 | |
|--------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| | 坑道支保外側境界近傍 | ベントナイトとの境界近傍 | 坑道支保外側境界近傍 | ベントナイトとの境界近傍 |
| 移流場のコンクリート (健全部) | 1,000～1 万年 | - | 10 数 cm 程度 | - |
| 拡散場のベントナイト・ コンクリート共存系 | 1,000～1 万年 | 1,000～1 万年 | 4cm 程度 | 2cm 程度 |

(d) 連携ルールの見直し

a) 基礎的な連携ルール

レベル 1 試解析の結果から、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 1～10 数 cm 程度の範囲において選択的に生じていること、そして、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において二次鉱物による閉塞が生じ、当該部位の実効拡散係数が極めて小さくなるとともに地下水の流動が拡散支配となり、溶質の移動が制限されることにある。

従って、連携ルールの設定にあたっては、昨年度同様、処分施設内の移流場にあるコンクリート領域 (Gr 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 Gr 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 10 数 cm 程度のマトリクス部を抽出する。ここで、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。

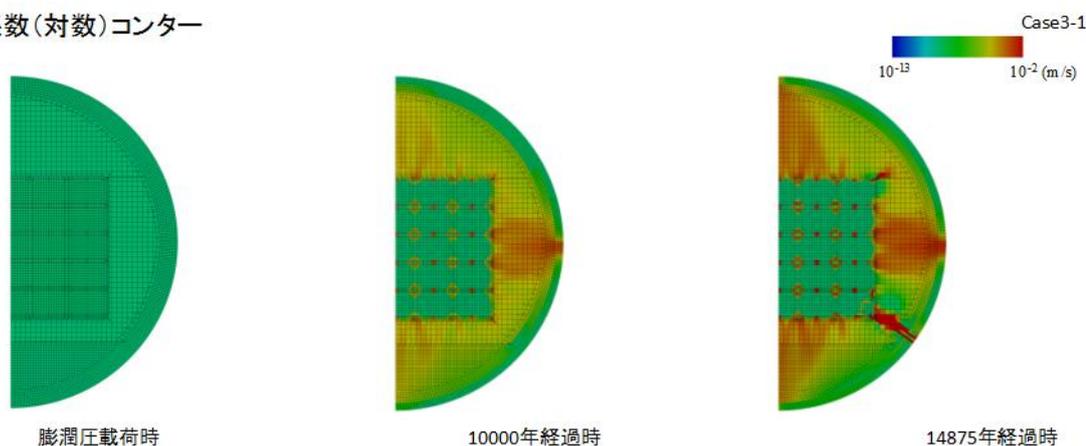
他方、同じ材質のコンクリートの場合でも、割れ目近傍のコンクリートマトリクスの溶脱及び二次鉱物生成による鉱物組成の変化や割れ目及びマトリクス間隙水質 (特に pH) の変遷挙動は、割れ目の開口幅と割れ目内の地下水流速によって異なったものとなるので、上記のモニタラインの自動生成に際しては、MACBECE の解析結果から当該要素内に発生した割れ目の開口幅に関する出力を抽出し、さらに、開口幅に相当する透水量係数及び前述した地下水流動状況に対応する動水勾配を算出して QPAC の入力データファイルを自動的に生成する。なお、ここで、流動方向に連続していないような (dead-end な) 割れ目については、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、まず事前に実施した MACBECE による Gr 3/4 についての力学解析結果を図 3.3.1-8 に示す。

■ 透水係数(対数)コンター



■ ひび割れ幅コンター

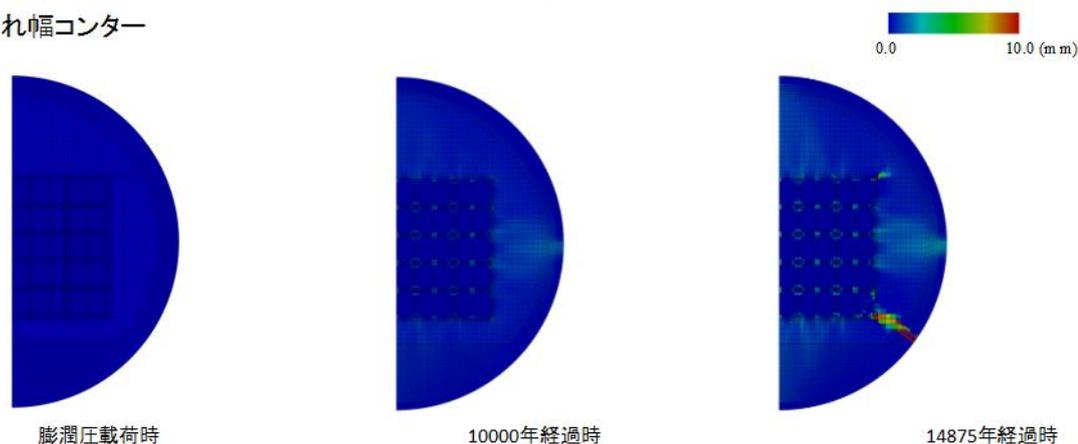


図 3.3.1-8 MACBECE による Gr 3/4 についての力学解析結果

上記の解析結果は、10,000 年経過時点から、鋼製構造躯体の腐食膨張等によりこれと接するコンクリート埋め戻し材の割れが顕著となり、14,875 年経過時点において躯体底部の隅角部において引っ張りによる開口割れ目が発生することを示している（この時点で数値解の収束性が失われて計算は終了）。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。

以上で述べた基礎的な連携ルールは、コンクリートひび割れ部における二次鉍物沈殿を考慮していなかった平成 25 年度の検討（日本原子力研究開発機構，2014）において構築された連携ルー

ルと同じであり、割れ目内での二次鉱物沈殿の有無に関わらず有効であると考えられる。

b) リスタート機能の追加による連携ルールの改良

上で述べた基礎的な連携ルールをそのまま活用し、本年度はさらに、後述するミドルウェアに追加した連成解析のリスタート機能を用いることを前提にした連携ルールの改良を行った。

平成 25 年度に開発した連成解析プロトタイプシステムにおいては、Gr 3/4 の解析ケースにおいて、鋼製構造躯体の腐食膨張等によりこれと接するコンクリート埋め戻し材の割れが顕著となることが要因となり、MACBECE 単独による力学挙動解析では 14,875 年経過時点で、化学-物質輸送解析と連成させて QPAC から MACBECE へのフィードバックの効果を入れた場合の解析では 8,950 年の時点で、躯体底部の隅角部において引っ張りによる開口割れ目が発生し、数値解の収束性が失われ、その時点で連成解析を終了させていた。このときの力学-化学連成解析においてはリスタート機能が未実装であったことから、以下のような方法でフィードバックを行っていた。

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

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

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

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

上記の方法では、1 回の収斂計算の間、計算開始時点から終了時点まで一意の開口幅を想定した QPAC 計算の結果を採用していることとなる。すなわち、MACBECE による力学解析においては、開口幅が計算の進行に従って徐々に変化する一方で、QPAC による化学-物質輸送解析上では、MACBECE で開口が認められた時点でその開口幅で開口するものの、その後開口幅は変化しない (割れ目の自己閉塞や溶解に伴う拡大の寄与を除く) ものとして扱っていた。QPAC から MACBECE に渡すパラメータである、各要素の間隙率、間隙率といったパラメータは、割れ目発生からの経過時間によって変化しているものの、その変化の仕方は開口幅が変わらない条件下でのものであった、ということになる。

リスタート機能の追加により、上記の問題を改善することが可能である。すなわち、可能な限り短いタイムスケールで上記の収斂計算を行い、リスタート機能を用いて収斂計算の結果を次のタイムステップの計算に受渡していくという方法である。この方法の概念図を図 3.3.1-9 に示した。この収斂計算を短いタイムスケールで繰り返すことで、QPAC による化学-物質輸送解析に MACBECE 内の開口幅の変化を可能な限り正しく反映させることが可能になる。原理上は、MACBECE 内のタイムステップと、この連成解析のタイムスケールを同じ値にすれば、MACBECE 内の開口幅の変化を「リアルタイム」に QPAC に反映させることも可能である。

また、上記のような方法を採用することにより、計算の高効率化も見込むことができる。平成

25年度の解析では収斂計算を20回行って、 (BB, τ) 、 (θ, α) が変化しなくなったことを確認していた。一方、本年度採用した方法では、1つの収斂計算の期間が短くなるため、収斂計算内の反復回数を減らすことが可能になり、収斂計算を行う回数は多くなるものの全体としては高効率で計算を行うことができるようになる。

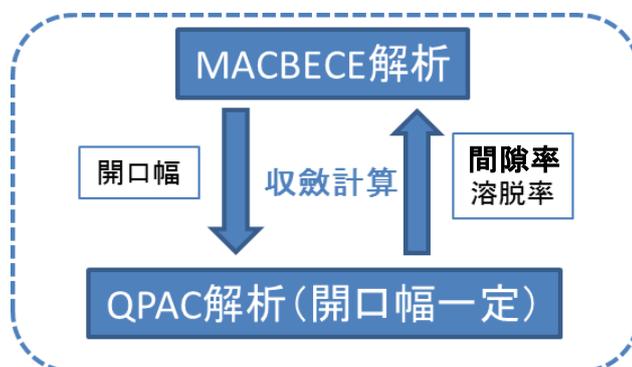


図 3.3.1-9 リスタート機能を用いた解析方法の概念図

図 3.3.1-9 に示したように、ミドルウェアに実装したリスタート機能によって、収斂計算を短いタイムスケールで繰り返し行い、QPAC で設定している開口幅に可能な限り MACBECE 内で計算された開口幅の数値を反映し、それにより MACBECE で用いられる間隙率・溶脱率といった数値も正しいものを反映させることとした。

c) 効率的な連携ルールの設定

図 3.3.1-9 に示した QPAC 計算では、厳密な計算をする場合には MACBECE の力学解析から得られた開口幅の情報を逐一反映させることが必要である。先に述べたように、MACBECE 内のタイムステップと、連成解析における 1 回の収斂計算のタイムスケールを同じにすれば、MACBECE 内の開口幅の変化を「リアルタイム」に QPAC に反映させることが可能である。しかし、このような手段は計算時間等の点から現実的ではない。こうした問題への対処として、より効率的な連携ルールを構築することとした。

本年度は、後述するコンクリートの割れ目内の沈殿を考慮した場合のレベル 1 試解析の結果を用いて計算効率を高めることを考えることとした。ここで注目すべき点は、割れ目の最上流部において 10 年程度の早い時期に閉塞が生じ、その後の割れ目内および割れ目近接マトリクス部の変質が抑制されていたことである。この特徴は亀裂の再開口を仮定した解析においても同様であった。一方で、MACBECE 単独による力学解析結果からは、坑道内の各要素の亀裂幅は概ね年代の経過とともに徐々に広がる傾向にある。例えば、MACBECE の力学解析結果について 2400 年の時点を目安にとり、そこから 400 年毎の開口幅の変化をプロットした図 3.3.1-10 から、以下の特徴を捉えることができる。

- ・ 時間を経るにつれ、プロットが図の対角線より左上に点が集まる傾向がみられた。このことは、開口幅の変化が概ね広がる傾向にあることを示す。
- ・ 開口の速度は、速くても 400 年間に 0.2 mm 程度であり、基本的には徐々に開口する傾向に

ある。例えば、図中の赤丸中の要素（同じ要素番号の開口幅に対応している）の変化幅から見てとれる。

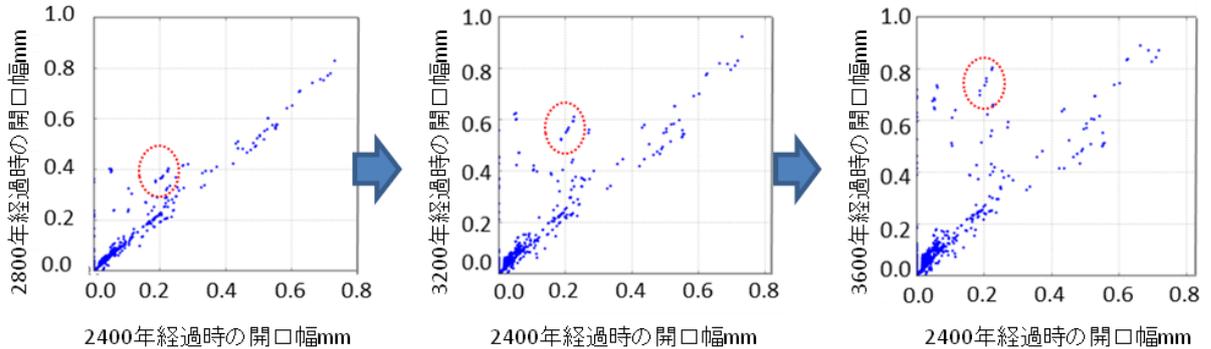


図 3.3.1-10 MACBECE 力学解析による坑道内の各要素の亀裂幅の変化

これらの特徴を踏まえて、リスタートの際のQPAC解析条件と、収斂計算内での情報授受及び収斂計算間での情報授受の連携ルールを以下のように定めることとした。

- ・ リスタート時には、初めに各要素においてMACBECEから渡される開口幅（リスタート前の前回収斂計算終了時におけるMACBECEの解析における最大値とする）に応じたQPAC解析を行う。この際、その開口幅まで0.1 mm間隔で徐々に開口幅が広がったと想定し、QPACの解析条件に反映させる。例えば開口幅が0.3 mmならば、必ず0.1 mm → 0.2 mm → 0.3 mmと段階的に開口していったものと仮定して解析条件を設定することとし、その解析結果を開口幅0.3 mmの場合の化学変遷情報として保存する。この場合、閉塞は1～10年程度の短い期間で生じ、その後化学反応は停滞すると考えられることから、開口させる時間間隔を十分長くとれば、パルス上に化学反応が進行することとなり、時間間隔に依存しないことが予想される。ここでは、開口幅を広げていく時間間隔を200年とした。
- ・ 最初の収斂計算(図3.3.1-9の収斂計算1)におけるQPACからMACBECEへの化学的特性情報のフィードバックでは、段階的に開口を広げたQPACの解析結果を、当該要素で初めて割れ目が生じた時間から単位収斂計算の終わりの時間までの期間へ線形的に補間して割り当てる。ここで、本検討では単位収斂計算の計算期間を2,000年とした。例えば、ある要素において、MACBECEで初めて割れ目が発生した時間が1,000年後で、1,500年後までに開口幅が0.3mmに達し、その後2,000年まで開口幅が変化しなかった場合、QPACでは0.1 mm → 0.2 mm → 0.3 mmの600年分の計算を行うことになるが、この600年分の解析結果をMACBECE上の1,000年から2,000年の間に線形的に補間して割り当てるというものである。
- ・ 2回目以降の収斂計算(図3.3.1-9の収斂計算2以降)では、前回の収斂計算における最終的なQPAC解析結果を、単位収斂計算のMACBECE上の全期間に線形的に割り当てる。
- ・ このような方法により、MACBECEによって示される開口幅とQPACの解析結果が1対1で対応するようになる。予め各開口幅に対応したQPACの解析結果数表として用意しておき、それを化学変遷情報として参照することで効率的な情報授受が可能となる。
- ・ 収斂計算を行う過程で、QPACで仮定する開口幅は変わってくるが、その際にも上記と同様に各開口幅に対応したQPACの解析結果数表を用いることができる。

(4) 連成解析プロトタイプシステムの改良

1) 平成 25 年度に開発した連成解析プロトタイプシステムの概要

バリアシステムの連成解析のためには、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として構築する必要がある。また、システムには、最新の科学的知見に基づき開発される新たなモデルや高度化されたソルバーなどを適宜取り込めるような柔軟性が重要である。平成 25 年度に開発した連成解析プロトタイプシステムを図 3.3.1-11 に、その特徴を以下に記す。

- ・ 個別現象についてそれぞれの研究領域で開発されてきた適用実績のある既往の解析コードを用い、ミドルウェアを介して連携することができる。プロトタイプシステムでは、化学-物質輸送解析コード QPAC と力学挙動解析コード MACBECE を対象としたプラグインを構成し、ミドルウェアを介して連携させた。
- ・ 離散的な時間点で実施する力学解析結果を読み込んで化学-物質輸送解析に反映する際のステップ的な特性変化に伴うスパイク等の特異的な挙動を低減可能なデータ授受及び補正のアルゴリズムを実装している。
- ・ 化学-物質輸送解析コード及び力学挙動解析コードそれぞれの異なる空間離散化の間で相互に必要な情報を適切に授受することができるように連携ルールの処理を行う。

空間離散化の問題については、TRU 処分坑道の断面を対象とする系全体の力学的変化を解く力学挙動解析コードでは、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化学-物質輸送解析では、TRU 系全体について局所的現象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、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）に沿ってローカルスケールの化学-物質輸送解析モデルを用い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-物質輸送解析結果を空間的に内挿・補完することによってマクロスケールでの施設の化学的変質挙動を予測するという方針を採ることとし、この方針に沿ってミドルウェアの機能を開発した。この際、ローカルスケールモデルにおける高解像度の化学的変質に関する情報は、マクロスケールの比較的大きな有限要素内の平均的情報に加えて、要素内の変質部の偏在等の補助情報としても提供し、力学挙動解析コードにおける各有限要素の力学特性設定に活用させた。

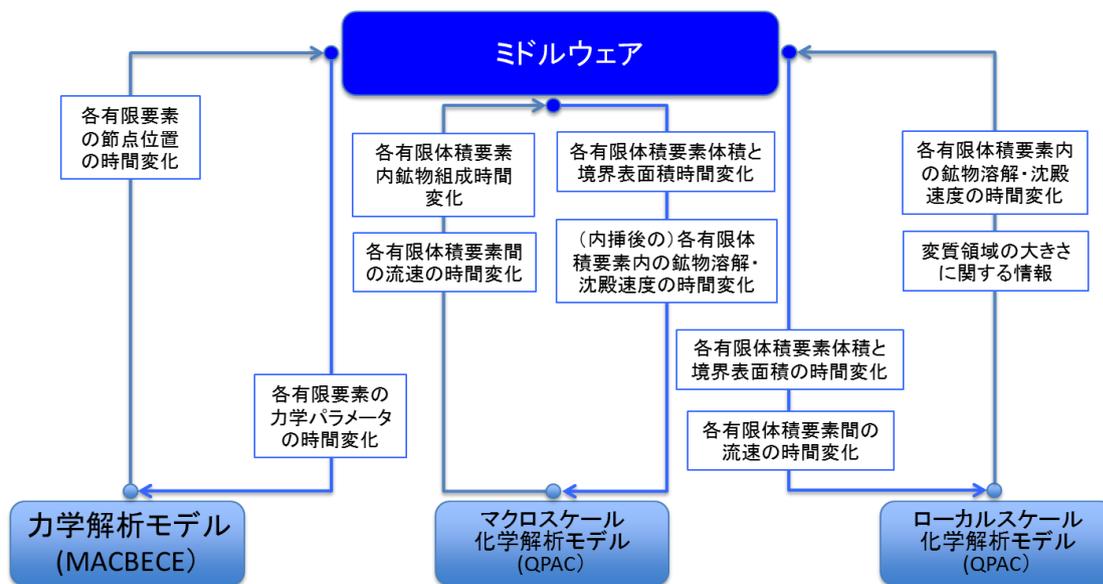


図 3.3.1-11 マルチスケールシミュレーションを考慮したミドルウェアの構造

また、代表的モニタラインについては、TRU 廃棄物処分坑道断面に対応して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 (Gr 1/2 の場合)、インバート、及び覆工という異種材料に対応する領域を自動的に区分するモジュールを作成した。このモジュールでは、 0° (鉛直上方)、 90° (水平)、及び 180° (鉛直下方) のモニタラインに加えて、廃棄体定置領域の二つの隅角部とインバートの端部を通過するモニタラインがデフォルトで定義されている。このような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、ユーザーによるモニタラインの追加も可能である。また、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 の試解析に相当する解析条件の QPAC 入力ファイルを作成する。

これに加えて、解析の途上で、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 次元連続体あるいは準 2 次元の二重空隙媒体モデル (マトリクス部において割れ目に平行な方向への拡散を考慮しないという点で完全な 2 次元ではない) を定義するモジュールを作成した。このモジュールでは、1 次元連続体の場合は、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。この場合は、ある有限要素内に割れが発生した時点で、自動的に図 3.3.1-12 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。

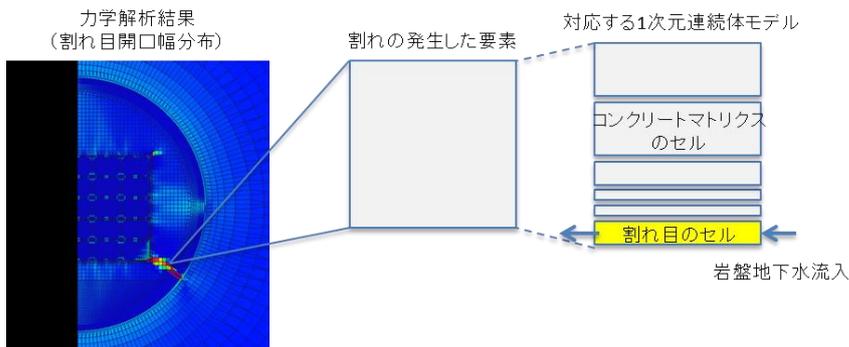


図 3.3.1-12 割れ目に対応する 1次元連続体モデルの生成

二重空隙媒体モデルの場合は、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と、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 3.3.1-13 に示すように準 2次元の二重空隙媒体として表現する。この場合は、ある有限要素内に割れが発生した時点で、自動的に下図に示すような準 2次元の二重空隙媒体を生成し、さらに、後述するレベル 1 の試解析と同様の QPAC 入力ファイルを作成する。

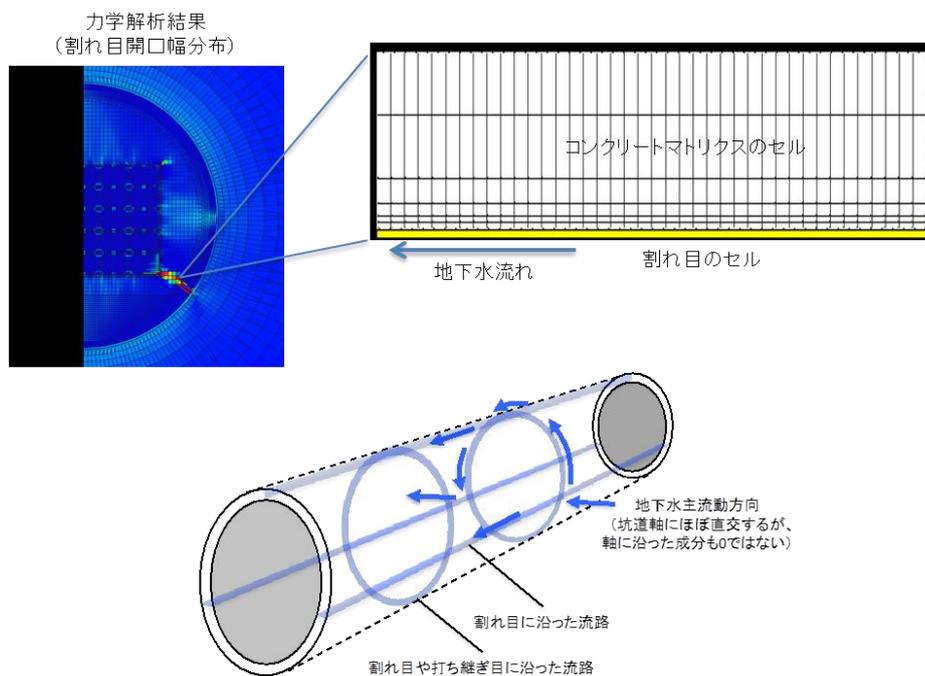


図 3.3.1-13 割れ目に対応する準 2次元の二重空隙媒体モデルの生成

2) リスタート機能の追加

本項(3)6(d)の連携ルール改良の方針に沿って、平成25年度に開発した連成解析プロトタイプシステムに対して、連成解析の途中において力学的情報・化学的情報を保存して解析を一時的に停止し、その状態から、あるいは一部の情報を変更して解析を再開させる機能(リスタート機能)を追加した。具体的には、MACBECEとQPACのそれぞれに対してリスタート機能を追加し、それを利用することでシステム全体がリスタート機能を有するようにミドルウェアの改良を行った。ここでは、Gr 3/4を対象とし、コンクリートのひび割れおよび割れ目内の二次鉱物の沈殿効果をより適切に連成解析に反映させることを主眼に置いた。MACBECEのリスタート機能については2.3節で示したため、ここでは割愛する。

QPACのリスタート機能については、解析を停止させた時点における状態(具体的には液相のイオン濃度、固相の鉱物組成等の情報)を一度ファイルに出力し、その出力ファイルを読み込ませて再解析するという方法をとった。この方法では、解析再開後の初期条件を任意に変更することも可能である。このリスタート機能を実装したQPACを用いて、本機能の動作確認を目的としたテストを行った。このテストでは、解析開始から1年後に停止させ、その後再開して2年まで解析させた結果を、リスタート機能を用いずに2年まで解析を続行させた結果と比較した。対象とした問題は後述するレベル1試解析の一つを例にとった。単体テストの結果、リスタート機能を用いた場合と用いない場合との間に有意な差は認められず、リスタート機能が正常に動作していることが示された。

また、このリスタート機能を用いて、3.3.1(3)で述べた効率的な連携ルールの適用を可能とするようにミドルウェアを改良した。

(5) レベル2：連成解析プロトタイプシステムの試解析

1) 緩衝材を用いた人工バリアシステム (Gr 1/2)

ここではTRU Gr 1/2を対象として、前述した連成解析プロトタイプシステムを用いた試解析について述べる。Gr 1/2においては、昨年度の解析同様、坑道中心から放射状のモニタラインを設定し、その上でレベル1試解析と同様のベントナイト-コンクリート共存系の解析を行い、モニタラインのない部分についてはモニタライン上の情報を空間的に内挿補完することによって、MACBECEへのインプットとして必要な①異なるイオン型のモンモリロナイトの割合、②残存するモンモリロナイトの有効密度、③間隙率といった入力情報を書き換えて連成解析を進める。

(a) 解析体系

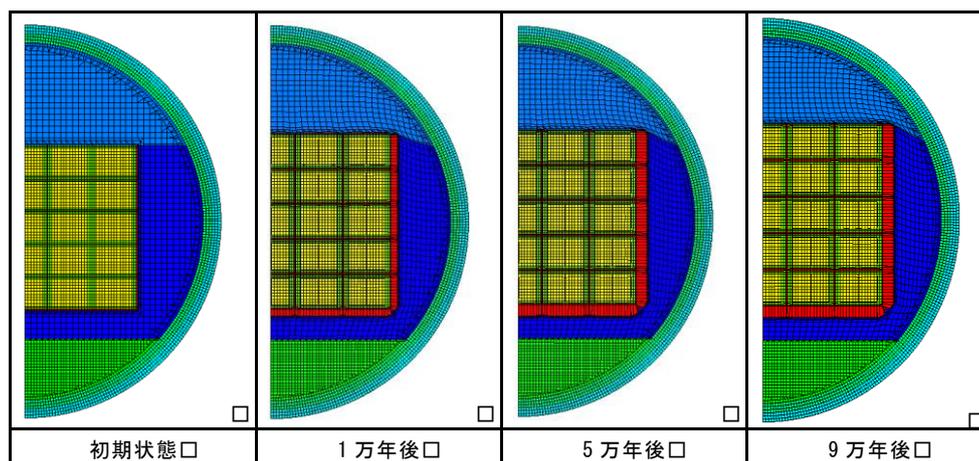
対象とするGr 1/2の坑道断面および各部材の仕様や寸法等については、図3.3.1-1に示した通りである。

(b) 解析条件

Gr 1/2を対象とした解析では、熱力学データベースの更新およびそれに伴う各材料の仕様の変更、また鉱物の溶解速度式を更新したこと以外は、平成25年度における解析条件と同じとした。すなわち、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

解析と同一であり、また、鋼製構造躯体の上部で 5,000 年に、下部および側部では 25,000 年に鉄要素の腐食膨脹によって破壊されるまでの期間は廃棄体領域の間隙水組成の交換は起こらないとした。また鉄要素の腐食により供給される鉄イオンの影響は考慮しないものとした。平成 25 年度に MACBECE 単体で実施した力学挙動解析結果を参考として図 3.3.1-14 に示す。この解析では、化学-物質輸送解析と力学挙動解析間のフィードバックが行われていない。

施設変形 (4 倍に強調して表示)



せん断変形

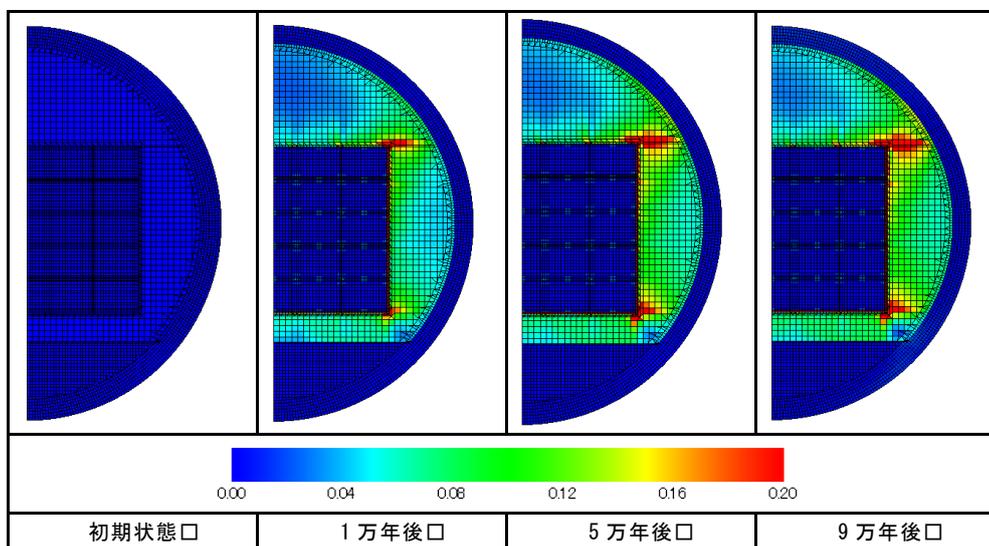


図 3.3.1-14 MACBECE による Gr 1/2 の処分坑道に対する力学解析結果の概要

(c) 解析結果

a) 代表的モニタラインにおける 1 次元連続体モデルの解析結果

代表的モニタラインにおける 1 次元連続体モデルの解析を行うに当たり、各モニタラインにおける幾何構造を決定する必要がある。モニタラインの生成モジュールは平成 25 年度に開発したも

のから変わっていない。自動的に生成される代表的モニタラインを図 3.3.1-15 に示した。代表的モニタラインとして、 $\theta_m = 0^\circ$ 、 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 本のジオメトリを表 3.3.1-6 に示した。例えば、坑道中心の真下方向から反時計回りの角度(以降、 θ_m とする)が 30° のモニタラインのQPAC モデルのジオメトリは、廃棄体モルタル厚み 3.41m、緩衝材厚み 1.15m、埋戻し材および 2 次覆工の厚み 1.74m となる。図 3.3.1-16、3.3.1-17、3.3.1-18 に、モニタラインの解析結果の例として 0° 、 90° 、 180° の結果を示した。

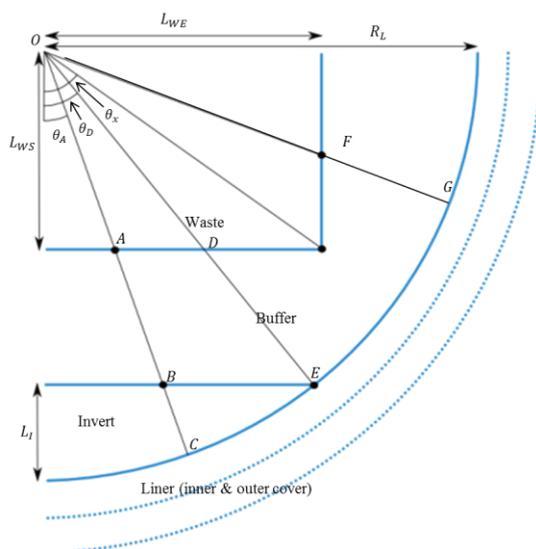


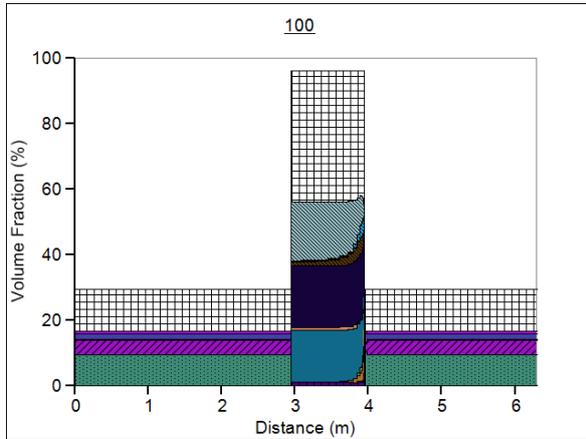
図 3.3.1-15 TRU 施設坑道断面に対応した代表的モニタライン

表 3.3.1-6 各モニタラインのジオメトリ

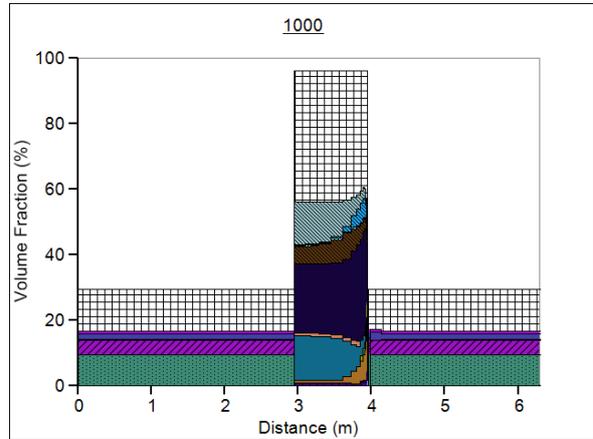
| $\theta_m (^\circ)$ | 廃棄体モルタル厚み(m) | 緩衝材厚み(m) | 埋戻し及び覆工厚み(m) |
|---------------------|--------------|----------|--------------|
| 0 | 2.95 | 1.00 | 2.35 |
| 30 | 3.41 | 1.15 | 1.74 |
| 48.8 | 4.48 | 1.52 | 0.30 |
| 51.8 | 4.77 | 1.23 | 0.30 |
| 60 | 4.33 | 1.67 | 0.30 |
| 90 | 3.75 | 2.25 | 0.30 |
| 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 |

$$\theta_m = 0^\circ$$

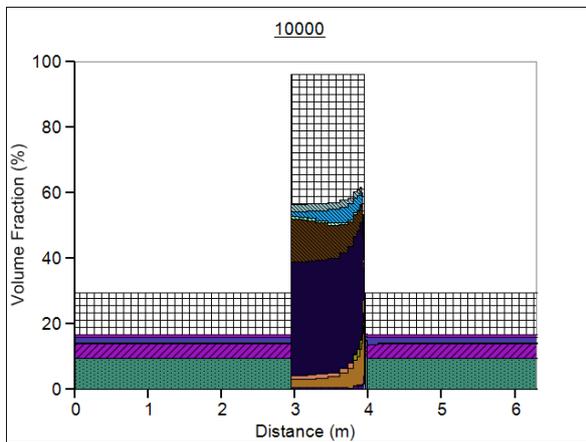
100 年



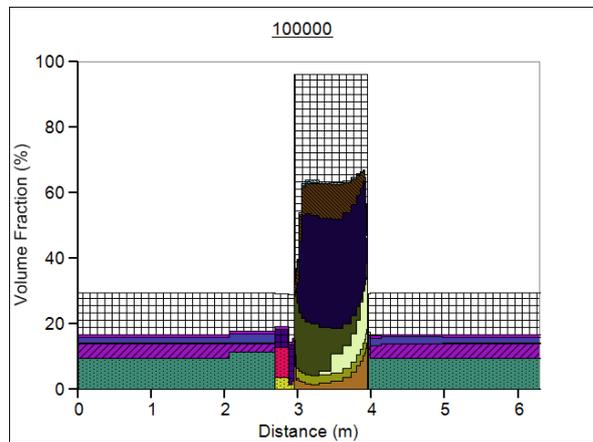
1000 年



10,000 年



100,000 年



pH 変遷

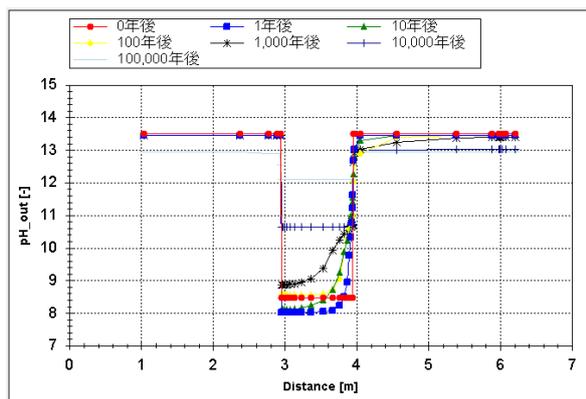
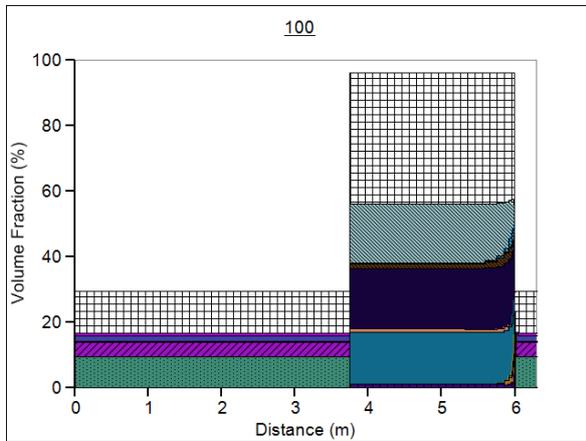


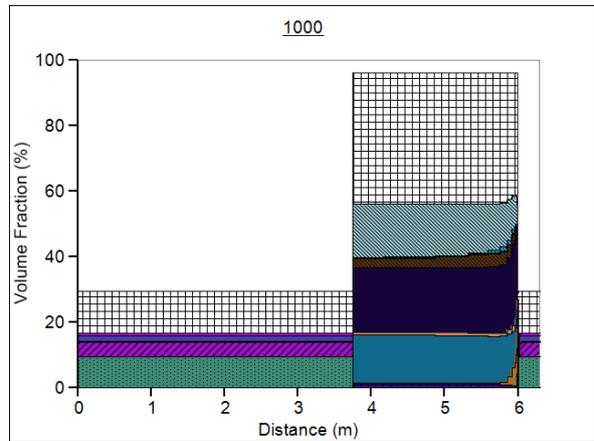
図 3.3.1-16 モニタライン($\theta_m = 0^\circ$)での局所スケール解析結果

$\theta_m = 90^\circ$

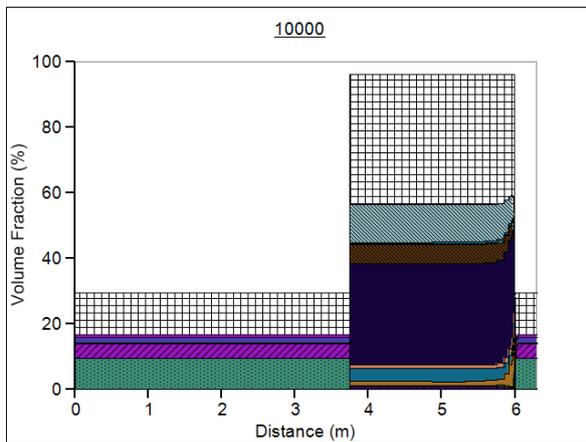
100 年



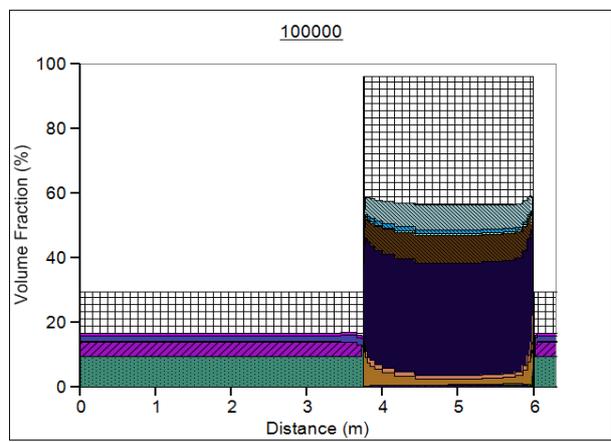
1,000 年



10,000 年



100,000 年



100,000 年

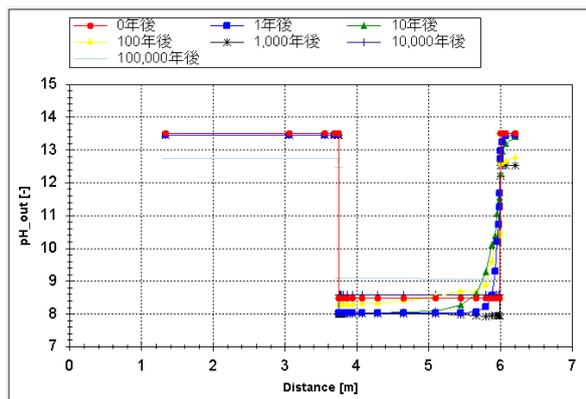
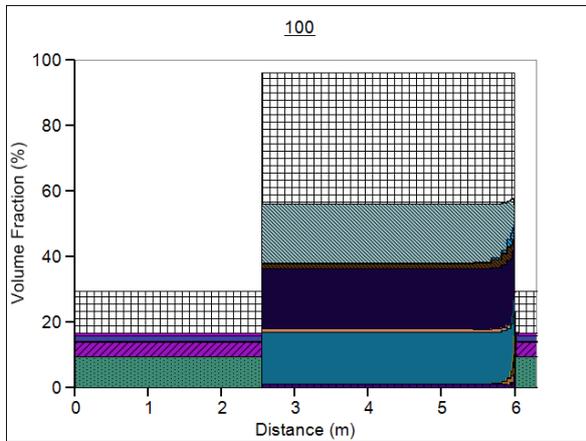


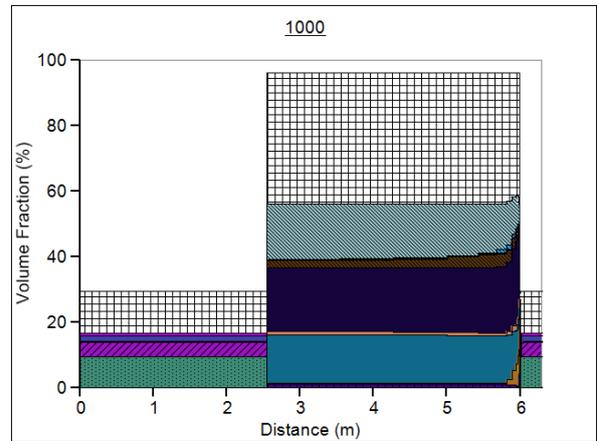
図 3. 3. 1-17 モニタライン ($\theta_m = 90^\circ$) での局所スケール解析結果

$\theta_m = 180^\circ$

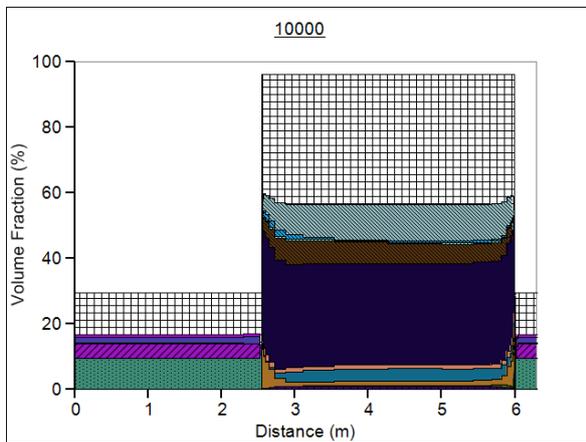
100 年



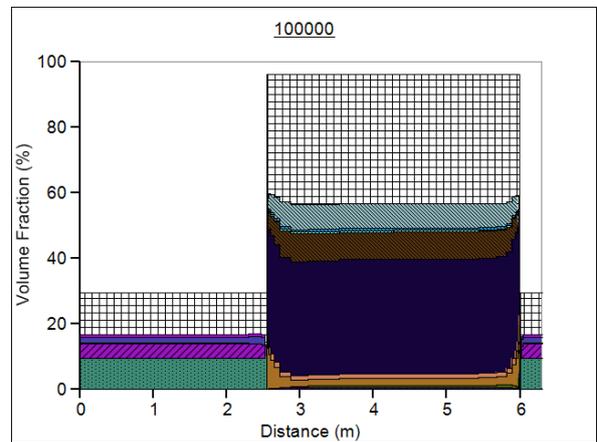
1,000 年



10,000 年



100,000 年



100,000 年

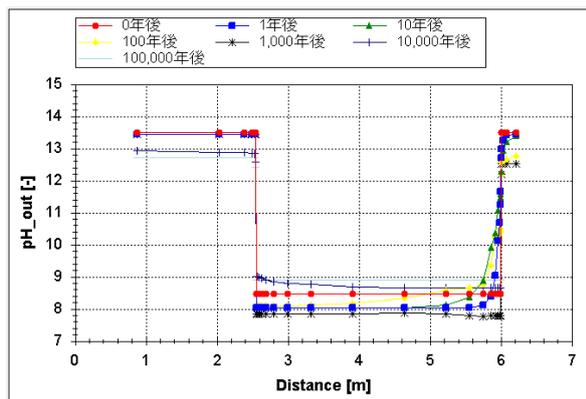


図 3. 3. 1-18 モニタライン($\theta_m = 180^\circ$)での局所スケール解析結果

昨年度の代表的モニタラインにおける解析では、一部のモニタライン状の解析が5000年で終了してしまったため、坑道全体について内挿補間できるのは5000年までであった。しかし本年度の解析では空間的内挿・補間に用いるモニタラインの計算をすべて10万年まで行うことができた。代表的モニタラインにおける1次元連続体モデルの解析結果では、緩衝材の厚みの薄い坑道下部を通るモニタラインである0°および30°において、数百～数千年程度で緩衝材の全領域にわたりスメクタイトのCa型化、スメクタイトの溶解、二次鉱物の生成等の変質が見られた。十万年後では、緩衝材のコンクリートとの境界近傍において局部的にスメクタイトが消失した領域が見られ、全体的にスメクタイト部分密度の顕著な低下が見られた。一方、その他の緩衝材のより厚いモニタラインでは、緩衝材のコンクリートとの境界近傍（数cm～最大20cm程度）においてのみスメクタイトの溶解等の変質が見られるものの、殆どの領域では十万年後も初期の状態から殆ど変化していなかった。スメクタイトのイオン型もNa型が支配的であった。緩衝材中の間隙水水質については、どのモニタラインについてもpHの上昇が見られた。緩衝材の厚みの薄いモニタラインでは数千年～1万年程度までにpH11程度に、十万年までにpH12に上昇するが、その他の多くのモニタラインでは最大でもpH10程度であった。

コンクリートについては、どのモニタライン上でも、インバート領域または支保工領域の緩衝材近傍において数万年までに間隙率が1%未満となった。コンクリート中の間隙水水質については、インバート領域または支保工領域では、どのモニタライン上でも時間に伴うpH低下が見られるが、十万年までにpH12.5を下回るケースはなかった。廃棄体領域においても、鉄要素の腐食により開放系となった以降にpHが低下するが、いずれのモニタラインにおいてもpH12.5を下回ることにはなかった。

以上の結果は、平成25年度におけるレベル2の試解析結果とほぼ同等であった。本年度は熱力学データベースと鉱物の溶解・生成反応に係る速度式等を更新しているが、この更新による影響は小さいといえる。

b) モニタライン上の解析結果の空間的内挿・補間による二次元分布

次に、以上の各モニタラインに沿った局所スケール解析結果を用いて、モニタライン間を補間し、坑道全体スケールの情報に変換する方法が必要となる。また、TRU施設構造は軸対称構造ではないため、モニタラインの角度によってセメント系材料および緩衝材の厚みが異なり、モニタライン間を単純な線形補間で内挿することはできない。そこで平成25年度に、TRU施設坑道を複数の領域に区分して領域ごとに4点間の内挿あるいは3点間の内挿という異なるスキームを与え、という内挿・補間モジュールを開発し、ミドルウェアに実装した。本年度もこの内挿・補完モジュールを用いて、QPACの代表的モニタラインの解析結果を、MACBECEの解析体系に対応したマクロスケールの化学的特性情報に変換することとした。本年度はさらに、より詳細に内挿・補完するために、表3.3.1-6に示した10本のモニタラインに、0°から180°までを5°間隔で分割したモニタラインを加えた計40本のモニタラインを使って内挿補間を行った。

以上の方法によって、局所スケールでの化学-物質輸送解析結果をMACBECEの解析体系に対応したマクロスケールの化学的特性情報に展開してマクロスケールのQPACモデルとし、図3.3.1-8のスキームに従って化学-物質輸送と力学との連成解析を行った。

c) マクロスケールの連成解析結果

試解析結果の例として、TRU 処分施設坑道断面に対する Na 型スメクタイトの割合とスメクタイト部分密度の時間変化をそれぞれ図 3.3.1-19 と図 3.3.1-20 に示す。これらの図から、代表的モニタラインにおける 1 次元連続体モデルの解析結果と同様に、緩衝材の厚みの薄い坑道下部ではスメクタイトの Ca 型化や部分密度の低下等が顕著に認められるものの、その他の多くの領域において 10 万年まで大きな変化は生じていないことがわかる。

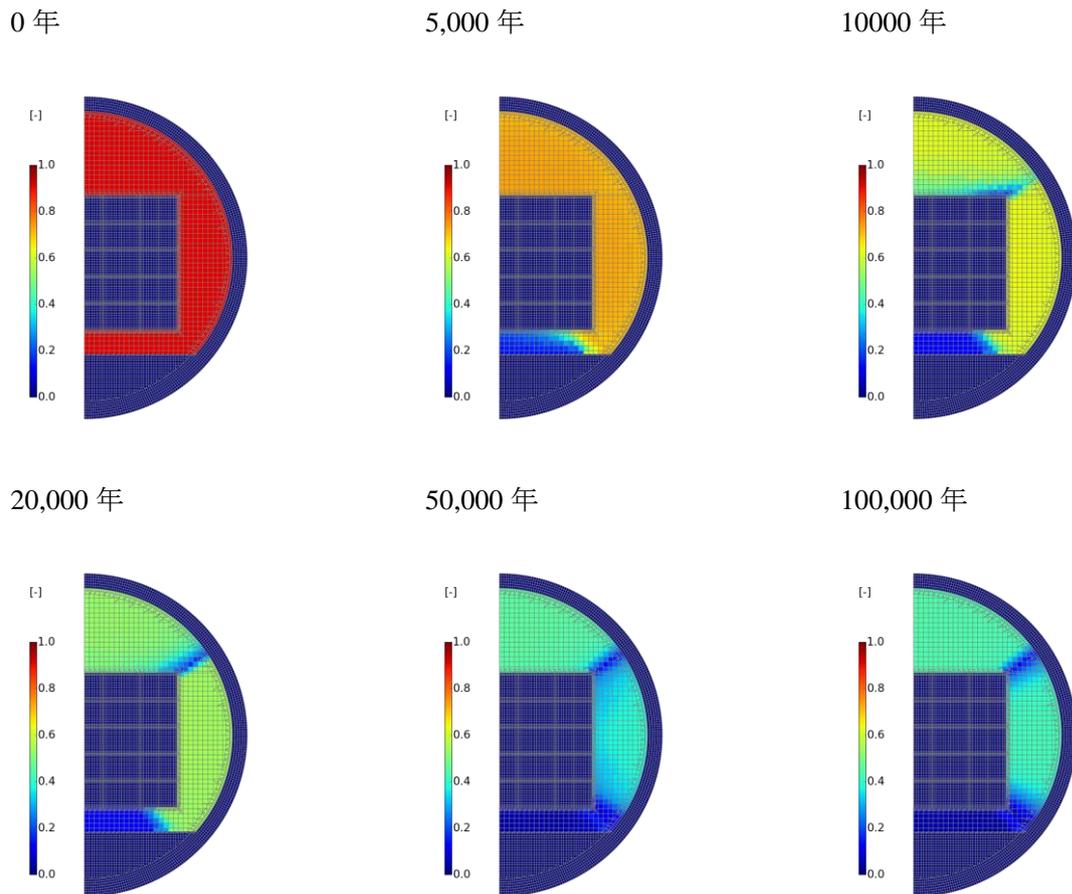


図 3.3.1-19 Gr1/2 に対するレベル 2 の試解析結果 (Na 型スメクタイトの割合)

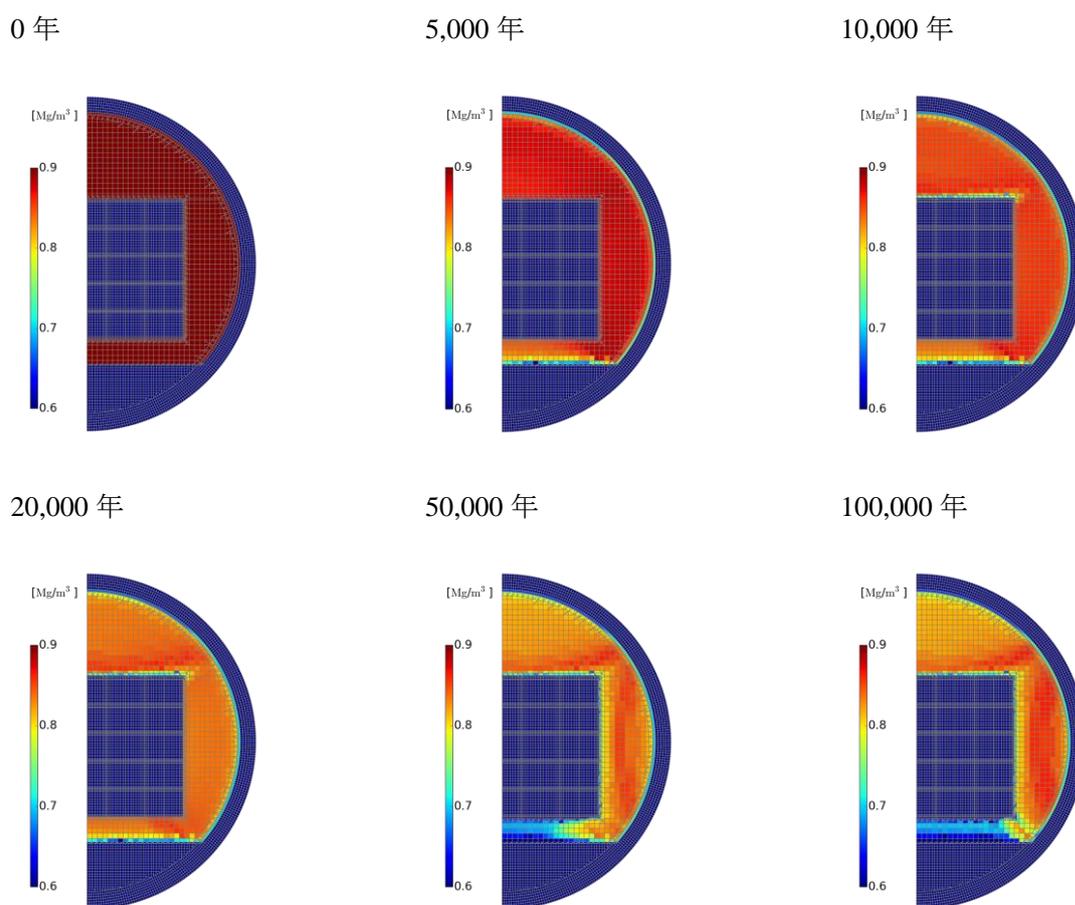


図 3. 3. 1-20 Gr1/2 に対するレベル 2 の試解析結果（スメクタイト部分密度）

2) 緩衝材を用いない人工バリアシステム (Gr3/4)

(a) 解析体系

対象とする Gr3/4 の坑道形状、各部材の仕様や寸法等については、図 3. 3. 1-1 に示す通りである。

(b) 解析条件

Gr3/4 に対しては、平成 25 年度のレベル 3 の解析（日本原子力研究開発機構，2014）と同様に、坑道軸に沿った地下水流が生じ、本来の水質を保った地下水の流入する割れ目上流側の坑道断面に着目して連成解析を行うこととした。平成 25 年度の検討では、図 3. 3. 1-13 に示したように、割れ目に対応する二重空隙媒体モデルを用いて QPAC による化学-物質輸送解析を行い、この解析結果から上流側に位置する化学的特性情報を抽出して MACBECE へ渡すという方法をとった。これに対して本年度は、最上流部ではなく、最上流部から 2 番目のセル（最上流から 2cm 下流）の化学的特性情報を用いることとした。この理由は、最上流部においては速やかに閉塞が生ずることでマトリクス部の Ca 溶脱や間隙率変化が抑制される状態であり、化学的特性情報に変換した場合に初期の状態からの変化が小さいと考えられるためである。つまり、最上流部の化学的特性

情報を用いた連成解析については、その結果が化学変化を考慮せずに MACBECE 単独で力学挙動を解析した場合と同様の結果に帰着することが予め予想できるため、ここでは敢えて実施しないこととし、マトリクス部の化学的特性が最も変化すると考えられる最上流部から 2 番目のセルの情報を用いた場合の連成解析を行うことで連成の効果を確認することとした。コンクリートの化学反応-物質輸送に関する解析条件は、前出のレベル 1 の試解析と同一とした。MACBECE の力学挙動解析における化学的特性情報以外の解析条件や、MACBECE 内の解析ステップ 492 番を 0 年目としてそこから連成解析を開始した点等については平成 25 年度と同じである。

また、本年度はコンクリート割れ目内における二次鉱物沈殿を仮定した解析とし、リスタート機能を用いた場合と用いない場合の解析を実施した。これは、リスタート機能を用いた連携ルールの効果を確認することと、平成 25 年度にリスタート機能を用いずに実施した割れ目内における二次鉱物沈殿を仮定しない解析結果との比較を行うためである。

(c) 解析結果

a) リスタート機能を用いない場合

リスタート機能を用いない場合の解析手順は、平成 25 年度と同様に、全解析対象期間に対する MACBECE の解析結果を QPAC の解析結果を相互にフィードバックさせ、収束するまで繰り返す収斂計算を実施するものである。図 3.3.1-21 と図 3.3.1-22 に、20 回目の収斂計算終了時の 8,000 年経過時と 1,4000 年経過時の結果を示した。なお、図中に示した開口幅には、亀裂内の二次鉱物の沈殿部分については考慮しておらず、二次沈殿物による専有部分を除いた値である。また、図 3.3.1-23 には、比較の対象として、割れ目内での二次鉱物沈殿を仮定していない平成 25 年度の解析における 8,000 年経過時の結果を示した。本年度の解析では 15,500 年で MACBECE の数値解の収束性が失われて解析が終了したが、平成 25 年度の解析における同様の終了年は 8,950 年であった。

図 3.3.1-21 と図 3.3.1-23 を比べると、同じ 8,000 年経過時において、割れ目内の二次鉱物沈殿が生じないとした場合には、2 時、3 時、4 時の方向により大きな開口幅の割れ目が卓越し、その付近で Ca 溶脱が進み、割れ目内の pH も顕著に低下しているのに対し、二次鉱物沈殿が生ずる場合にはそれらの一切が抑制されていることが明確にわかる。これは、二次鉱物沈殿が生じない場合と生ずる場合とでは、化学-物質輸送-力学現象間の非線形性が遡増と遡減という対照的な効果となって表れたということができる。

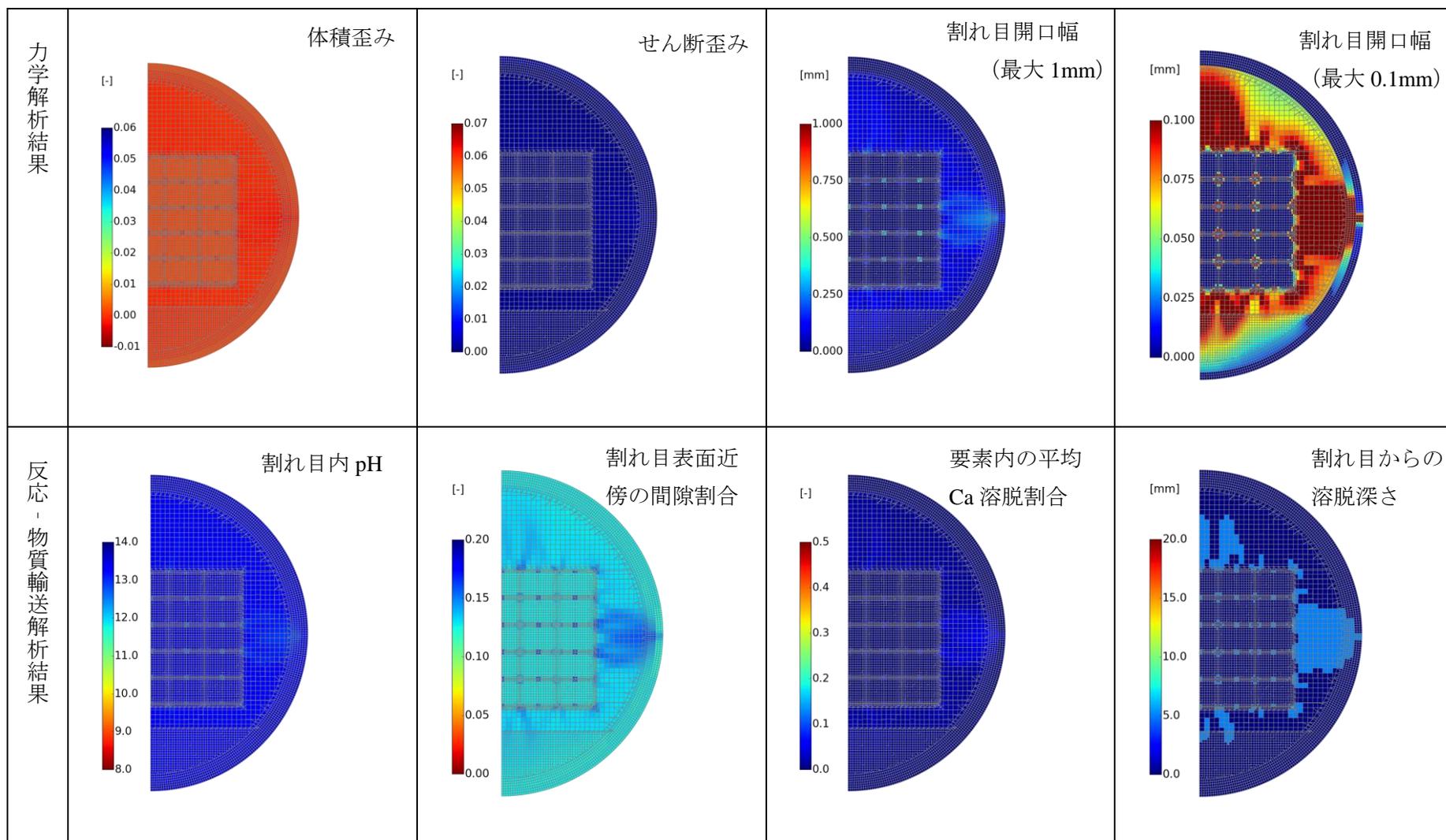


図 3.3.1-21 リスタート機能を用いない場合（沈殿あり）の連成解析結果（8000 年後）

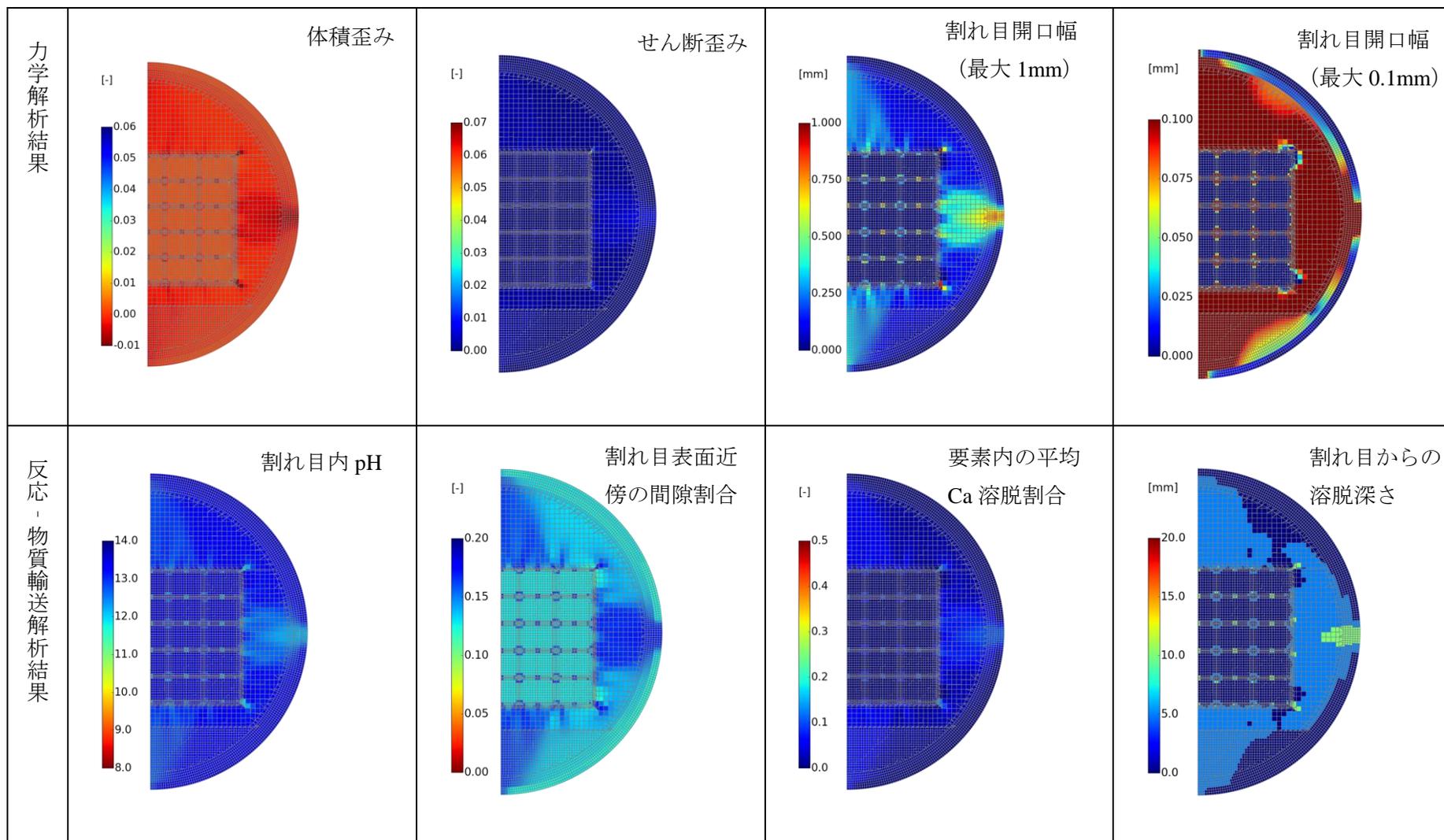


図 3. 3. 1-22 リスタート機能を用いない場合（沈殿あり）の連成解析結果（14000 年後）

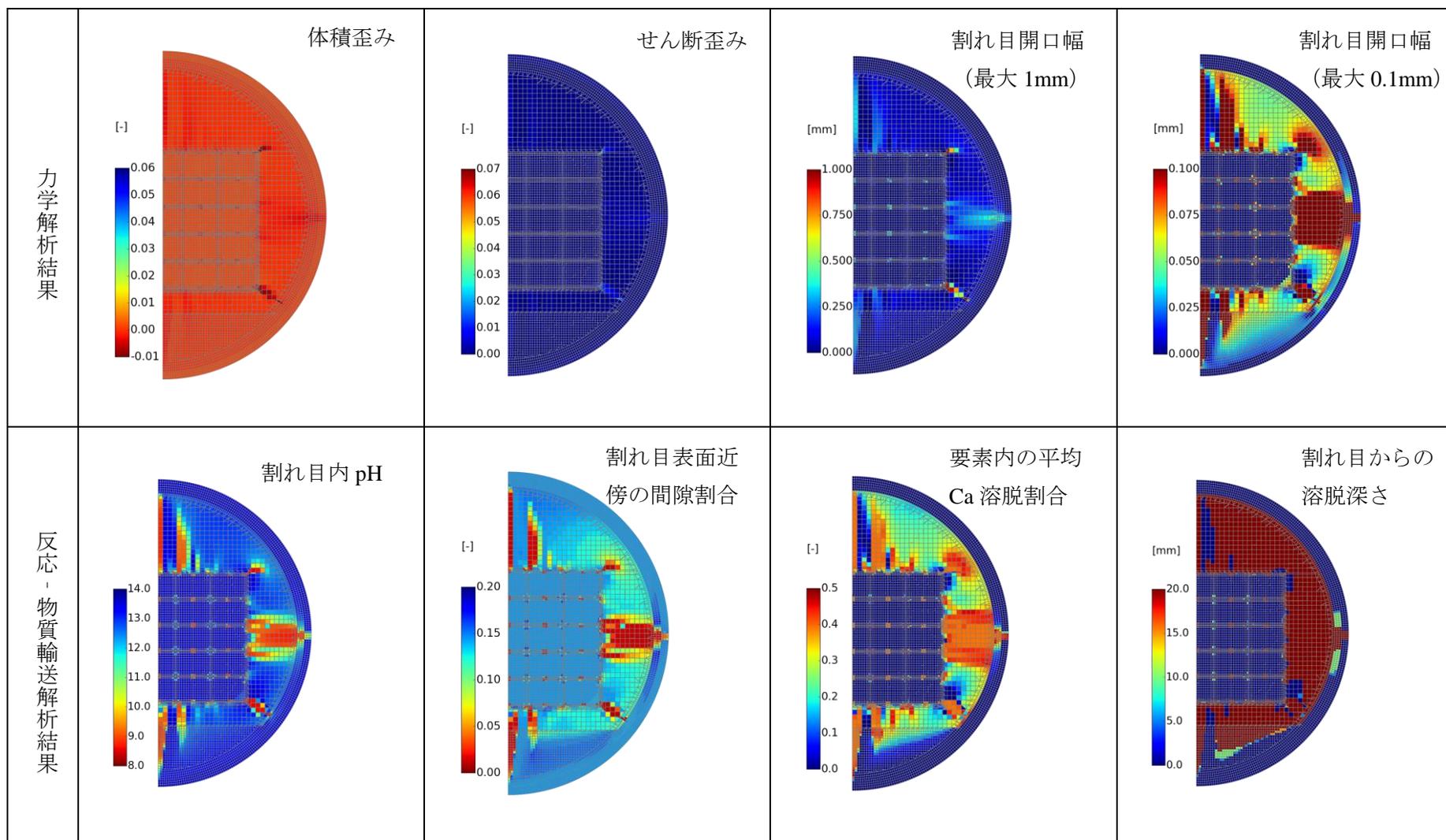


図 3.3.1-23 リスタート機能を用いない場合（沈殿なし，昨年度の結果）の連成解析結果（8000 年後）

b) リスタート機能を用いた場合

リスタート機能を用いた場合の解析では、単位収斂計算内の収斂回数を以下のような考察に基づき決定した。図 3.3.1-24 は、2000 年間の単位収斂計算を行った際の、収斂計算内の収斂回数に対して 2000 年経過時の開口幅計算結果をプロットしたものである。本図から、3 回目の収斂計算からほとんど値は変化していないことがわかる。他の要素に対してもほぼ同様の傾向が見られたことから、収斂回数を 5 回と定めた。こうして解析を行った結果、リスタート機能を用いた場合の解析終了時間は 15,540 年であり、リスタート機能を用いない場合とほぼ同等であった。

図 3.3.1-25 と図 3.3.1-26 に、8,000 年経過時と 1,4000 年経過時の結果を示した。リスタート機能を用いなかった場合と比べると、結果はほとんど変わらないものとなった。例えば、両者における開口幅の差は数%程度であり、コンターの最大値を 0.1mm としたの開口幅の図において僅かに違いが見られる程度であった。このように差が生じなかった理由としては、割れ目内の二次鉱物沈殿による閉塞が生ずる場合には、割れ目内の変質が速やかに抑制されたため、Ca 溶脱率や間隙率変化が小さく、化学的特性変化の情報をできる限り正確に力学解析に伝えられるというリスタートの効果が限定的であり、その効果の有無が見えにくい条件であったと考えられた。

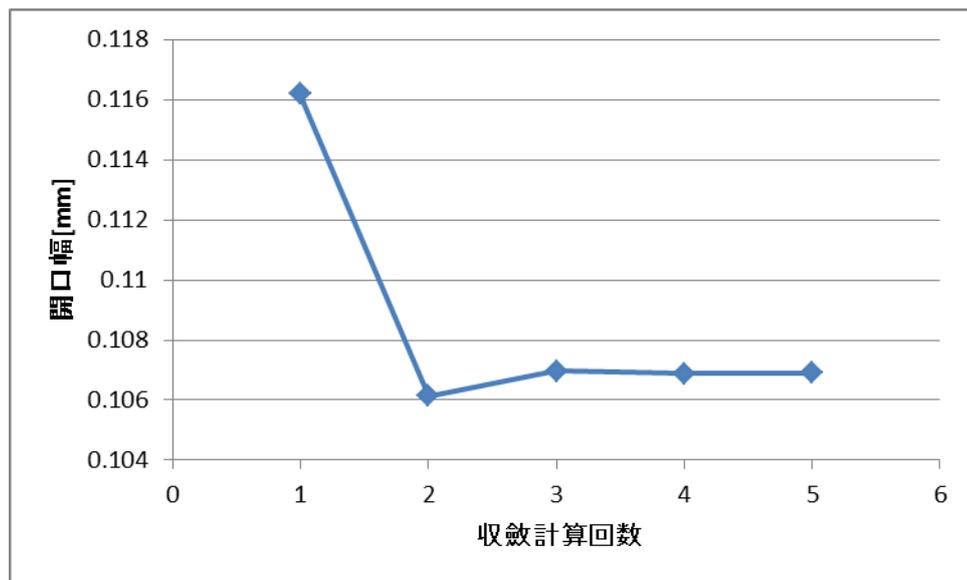


図 3.3.1-24 ある要素における収斂計算回数と開口幅の関係

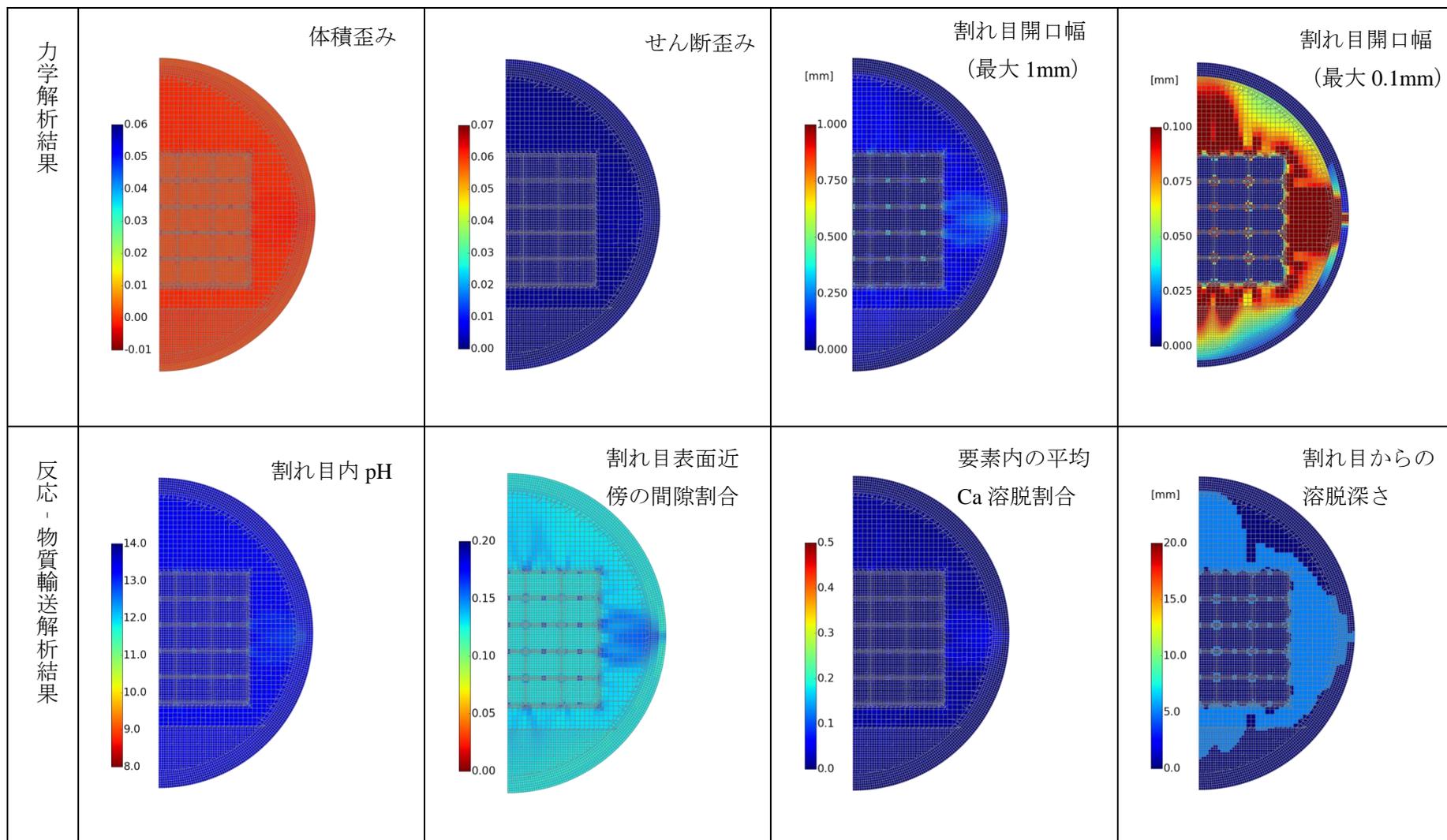


図 3. 3. 1-25 リスタート機能を用いた場合の連成解析結果 (8000 年後)

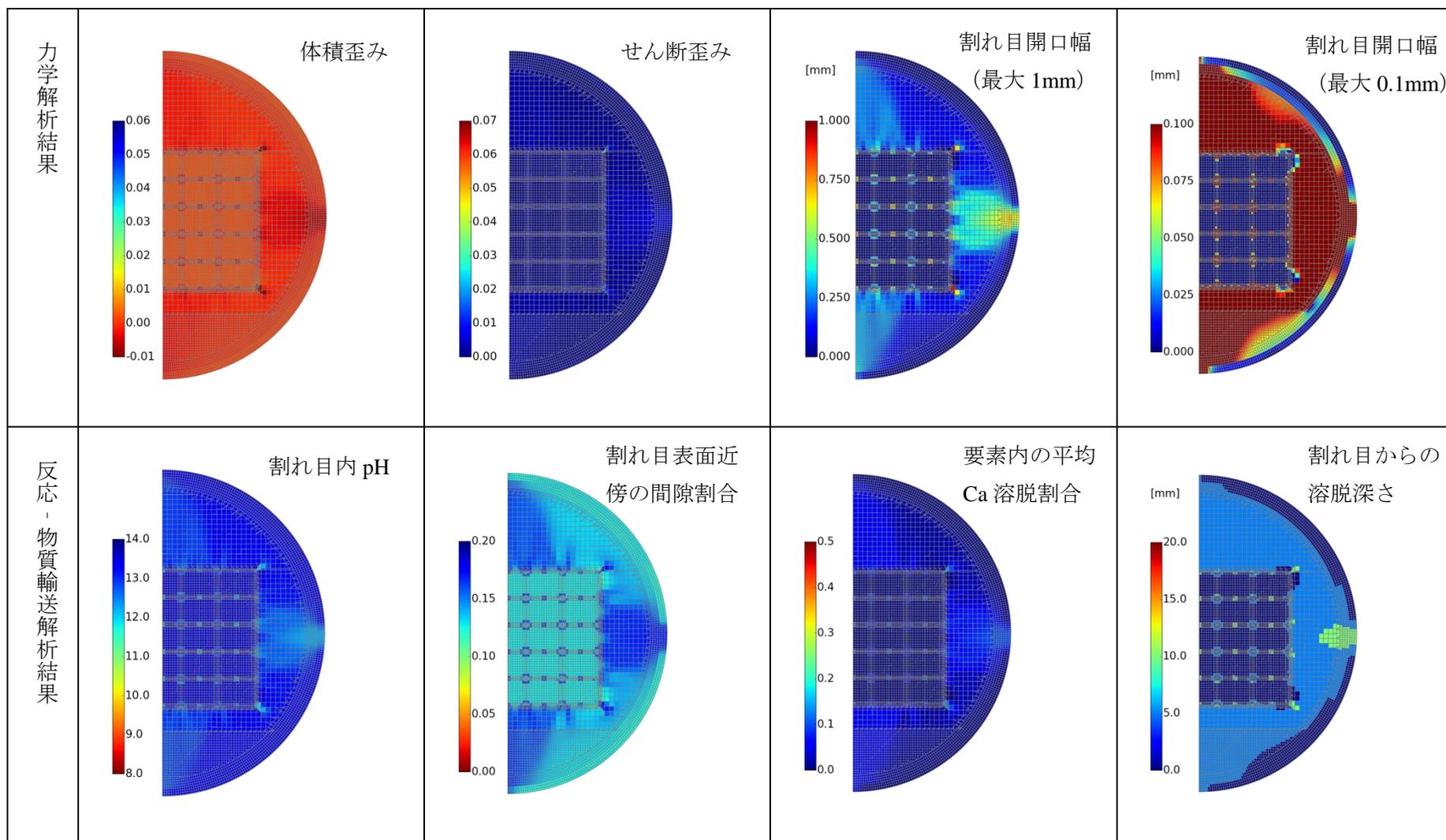


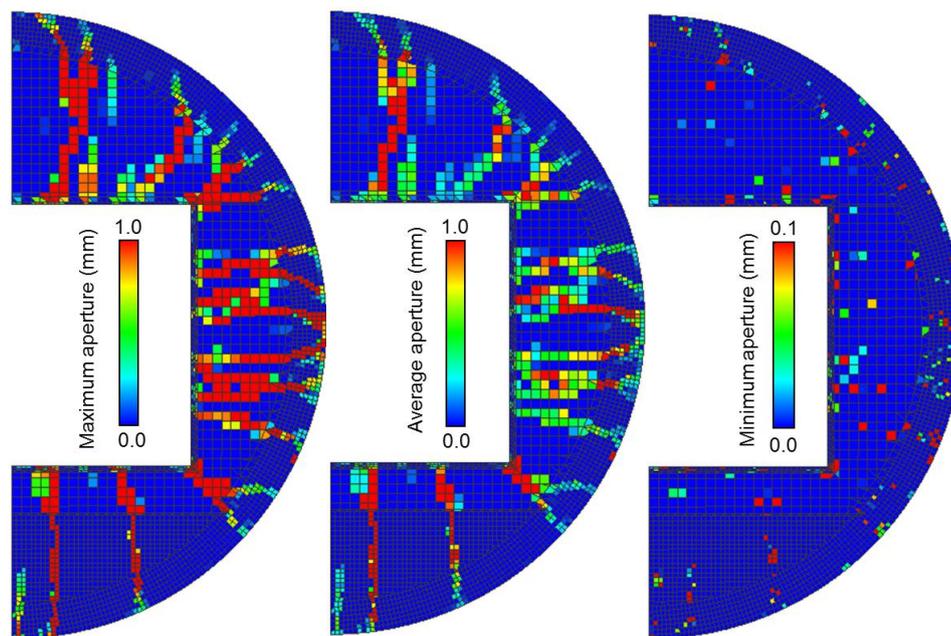
図 3. 3. 1-26 リスタート機能を用いた場合の連成解析結果 (14000 年後)

3.3.2 DEM を利用した力学解析結果の化学-物質輸送解析への反映

コンクリートのひび割れでは、ある部位に連続したひび割れが形成されるとそこに歪みが集中することによって選択的にひび割れが成長する一方、他の領域はある程度の健全性を保つと考えられる。こうしたひび割れの発生の仕方は、割れ目中の地下水流れや割れ目近傍のコンクリートの Ca 溶脱等の化学-物質輸送現象に直接的に関わることから、化学-物質輸送-力学連成解析上重要な情報となる。しかし、連続体の有限要素法モデルである MACBECE は、2.3 節で示した通り回転ひび割れモデルを用いることによりコンクリートの割れによる巨視的力学特性変化の効果を近似的に表現しているため、MACBECE による解析では実際には生じないような小さなひび割れが全面に分散して生ずることとなり、実際とは異なるひび割れの情報が化学-物質輸送モデルに渡される可能性がある。そこで、2.3.5 項では MACBECE によるセメント系材料のひび割れについての解析結果を DEM による大規模解析結果で補完した上で、化学-物質輸送解析に反映させる方法を提案した。本項では、2.3 節で提案された方法を反映できるように化学-物質輸送-力学連成プロトタイプシステムを改良し、改良後のシステムを用いて TRU 廃棄物処分施設を対象とした化学-物質輸送-力学連成現象の試解析を行った。

(1) ひび割れの発生に関する連携ルールと連成システムの改良

2.3 節で提案された方法は、DEM 解析の大規模解析結果で得られた離散的なひび割れの情報から、連続亀裂の概念を用いて流体流動に強く影響すると考えられる大きな連続ひび割れを抽出し、連続していない微小ひび割れを排除した後、抽出した連続ひび割れに内包される各微小ひび割れを MACBECE の要素上に割り付けるというものであった。また、MACBECE の各要素に内包されることとなったこの微小ひび割れの開口幅について、最大開口幅、平均開口幅、最小開口幅といった情報を抽出できるようにした。このようにして、補正された MACBECE の各要素におけるひび割れの情報を出力し、化学-物質輸送連成解析に渡すことが可能となった。この方法で得られた MACBECE の各要素における補正後の最大開口幅、平均開口幅、最小開口幅の分布を図 3.3.2-1 に示す。これらの結果は、MACBECE のフォーマットで出力されるため、ミドルウェアを介して、TRU 処分施設坑道断面に対応したマクロスケールの QPAC でそのまま利用することができる。そこで、図 3.3.1-11 に示したフローにのっとり、ある時間について得られた上記の開口幅分布の情報を、ミドルウェアを介してマクロスケール QPAC の各要素に割り当て、さらに割れ目に対応する二重空隙媒体モデルを用いて QPAC による局所スケールでの化学-物質輸送解析を行い、その結果を空間的に内挿・補完してマクロスケールでの TRU 処分施設の化学的変質挙動を表すという連携ルールを定めた。この連携ルールに沿って連成システムを改良し、TRU 処分施設の化学反応-物質輸送連成解析を行った。なお、開口幅分布としては最大開口幅分布を用いることとした。



(a) 最大開口幅分布 (b) 平均開口幅分布 (c) 最小開口幅分布

図 3.3.2-1 MACBECE 要素上での開口幅の評価 (図 2.3.5-5 再掲)

(2) 化学-物質輸送解析との連成解析

1) 解析条件

化学-物質輸送解析の解析条件は基本的に 3.3.1 で示した TRU 廃棄物処分施設 (Gr3/4) の連成解析 (リスタートなし) に用いた条件と同様であり、以下の通りである。

- ・ 割れ目内の二次鉱物沈殿を仮定
- ・ 割れ目の開口幅は段階的に広がったものと仮定 (例: 0.3 mm の亀裂の場合は 0.1 mm → 0.2 mm → 0.3 mm と広がったものと仮定)
- ・ 最上流から 2 番目 (2 cm 下流) のセルの結果を使用 (溶脱の様子を見やすくするため)

なお、本解析では、仮定する割れ目の最大開口幅は 1.0 mm とした。それより広い開口幅の割れ目に対応する化学的特性情報 (Ca 溶脱率及び間隙率) は、1.0 mm までの結果を基に外挿して算出した。

2) 解析結果

図 3.3.2-2 に 8,000 年経過後の最大開口幅分布の情報に基づいた化学-物質輸送解析結果を示す。図 3.3.1-21 や図 3.3.1-23 に示したレベル 2 解析の結果に比べて、図 3.3.2-2 では DEM の解析結果を利用したひび割れの情報を反映することにより、放射状に進展した開口幅の大きな割れ目が発生していること、また、その他の部分で微小な割れ目が見られないことがはっきりとわかる。化学的特性については、放射状の割れ目に沿って Ca 溶脱が進行し、マトリクス部の間隙率が増加していることが見てとれる。特に、割れ目の全域に

わたって Ca 溶脱深さが 10 mm を超え、割れ目周辺の平均 Ca 溶脱率も 10% を超えており、さらに、割れ目内の pH も 12 程度に低下していた。一方、割れ目部分を除く大部分では、初期から殆ど変化していない。このように放射状に進展する割れ目部分とそれ以外の部分とで、化学的変質のコントラストが明瞭に表れる結果となった。こうした特徴は、MACBECE のみとの連成解析において、廃棄体の隅角部近傍と坑道支保の一部においてのみ顕著な変質がみられるものの、その他では図中の 0 時、3 時、6 時の方角にわずかな変質が平面的に進行したという結果と大きく異なるものであった。

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

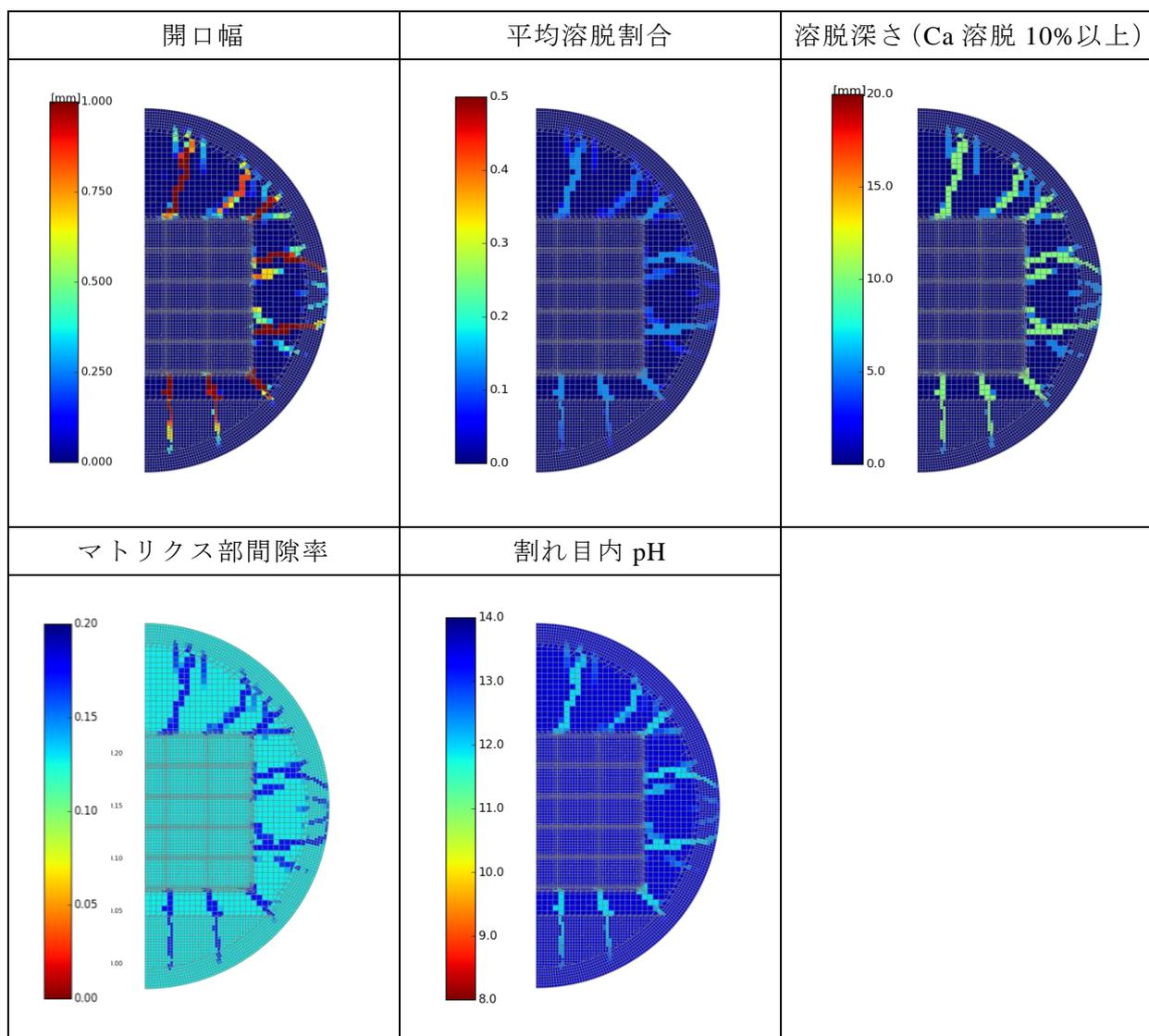


図 3.3.2-2 MACBECE の各要素上における物質 - 化学輸送解析の結果 (8000 年)

3.4 汎用性の高い次世代型科学-物質輸送解析モジュールの開発

3.4.1 開発の目的と概要

平成 25 年度に構築した TRU 処分場体系に特化した連成解析プロトタイプシステムは、ユーザーの判断に基づき、代表的とみなせる複数の部分領域に詳細な解像度を適用した局所スケールの問題と、処分施設全体スケールの粗い解像度の問題とを並行して計算し、内挿・補間を適宜行うことによってマルチフィジクス・マルチスケールの複合現象の全体像を予測するものである。しかし、このような手法は、ユーザーの知識や経験に強く依存するとともに、個別の問題に対して都度モデル構築及び情報の授受を特定する必要があるという意味で汎用性の高いものではない。

そこで、以下の点で機能拡張を施したより汎用性の高い次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの開発を行うこととした。

- ・ 可変グリッドに対応する前処理系の開発
- ・ 化学-物質輸送解析モデルのソルバーの高度化
- ・ 可変グリッドを用いた化学-物質輸送連成解析の試解析

本節ではこれらの事項について記述していく。

3.4.2 可変グリッドに対応する前処理系の開発

次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールを構成する要素のうち、可変グリッド (Adaptive gridding) の手法によって化学勾配の大きい部分領域をソルバーが自動的に細かくメッシュ分割するようなスキームを取り入れることにより、ユーザーの判断によらず、各時点の計算結果に応じて詳細な解像度を適用すべき部分とむしろ粗いメッシュの使用が許容される領域とを区分できる前処理系の開発について述べる。この前処理系によって、局所スケールのモデルが全体スケールのモデルに組み込まれたマルチスケールのシミュレーションが可能となる。

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

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

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

- ・ オープンライセンスである。

この Deal. II をベースにして可変グリッドに対応する前処理系を開発した。この前処理系については、後述する化学-物質輸送モデルのソルバーと組み合わせ、マルチスケール連成問題の試解析を行うことにより動作確認をした。試解析の結果については 3.4.4 に記載した。

3.4.3 化学-物質輸送解析モデルのソルバーの高度化

上記の前処理系の機能を活用して、局所スケールのモデル(速度論的反応及び瞬時平衡)を全体スケールのモデル(拡散-移流問題)に組み込んで連成させたマルチスケールシミュレーションを可能とするためには、大規模な微分-代数方程式系(DAE)を解く必要がある。このような負荷の高い計算を行うためソルバーを高度化し、計算効率を向上させる必要がある。

このような要求を満たす、候補となる複数のソルバーについて調査を行った。候補となったのは以下の2つのパッケージで、いずれもオープンライセンスであり、以下のような特徴を持つ。

- ・ Trilinos (サンディア国立研究所) …数値計算およびそれに付属したソフトウェアから成る巨大なライブラリ群であり、‘Rythmos’ という DAE ソルバーを含む。現在さらに広範囲のパッケージを統合するメジャーアップデート中である。一方で新規ユーザーに対するドキュメントがまだ整備中の段階である。
- ・ Sundials (ローレンス・リバモア国立研究所) …非線形問題および微分方程式・代数方程式のソルバーを含むライブラリ群であり、‘IDA’ という DAE ソルバーを含む。10年以上にわたって開発が続けられており、ドキュメント化もなされている。並列化が可能である。なお、Rythmos は IDA をプログラム上で書き換えたものなのでこれらは数学的には同じものである。

上記のうち Sundials においては、ここで対象としているマルチスケールシミュレーションに対して要求される計算精度が確保できる可能性が高く、また、並列化による計算効率の向上が期待できる点でも有利である。さらに、反応移動問題で重要な要件となる局所物質収支を担保するための数値解法(混合有限要素法等)のモジュールが使用可能である。これらの理由から、Sandials をベースに化学 - 物質輸送解析用ソルバーを高度化させることとした。

3.4.4 可変グリッドを用いた化学-物質輸送連成問題の試解析

(1) 可変グリッド前処理系とソルバーの連携

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

のように記述される。

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

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

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

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

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

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

(3.4-2)式は IDA ソルバー内の Newton ソルバーという部分を用いて解くことが可能である。しかし、すべてのノードにおいて同時に解くことは不可能であり、各々のノードにおいて(3.4-2)式を個別に解き、それを再結合して $U_B(0)$ および $U_C(0)$ を得るという作業が必要である。また、グリッドリファインメントが起こった際には、その時点での解を、補間した上で新しいグリッド上にマッピングし直す必要がある。しかし、本検討において、リファインメント後の初期状態を自動的に満足するような補間プログラムを完成させることができなかつた。その理由は、複合化学種の質量作用方程式を解く際の非線形に起因するものであり、それにより補間後の値がリスタート後の初期値として適さない値になるため

である。そこで以下のような代替策を適用した。

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

(2) 化学-物質輸送連成問題の試解析

前述した前処理系と DAE ソルバーを用いて次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールを構成し、この次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールを用いて試解析を行った。試解析は3段階に分けて行うこととした。最初は、動作確認を目的として、非常に単純な系を対象とした2つの解析を行った。続いて、より複雑な系への適用性を確認すること目的として、実際のセメント水和物を含めた反応系を対象とした解析を行った。

1) 非常に単純な1次元体系における化学-物質輸送問題

最初に、非常に単純化した1次元体系における化学-物質輸送問題を設定し、次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールを用いて試解析を行った。また、同じ問題について有限体積法を用いたQPACによる解析を実施し、両者を比較することで本モジュールの性能確認を行った。本検討結果については今後まとめる予定である。

2) 非常に単純な2次元体系における化学-物質輸送問題

(a) 解析条件

次の解析では、以下のような非常に単純化した化学-物質輸送問題を設定した。

- ・ カルサイトの溶解反応及びそれに関連する溶存化学種、並びにそれらの輸送のみを考慮した
- ・ 初期状態のジオメトリは図 3.4.4-1 図に示した通りであり、1 m 四方の正方形の領域内に固相と切欠きの領域を設けた
- ・ 水の流れは切欠きのみを通過して領域に対して垂直に流れるものとした
- ・ 固相の領域では水の流れはなく、溶存化学種の拡散のみが生ずるとした
- ・ 切欠きを流れる水は pH5 の希薄水溶液とした

以上に加えて、図 3.4.4-2 図のように、20,000 年で領域内に透水性の亀裂が生じることを仮定した。亀裂の発生するタイミングと場所は、本試解析においてはソフトウェア側から人為的に指定することとしたが、本来は力学解析の結果として後天的に与えられるべ

きものであり、将来的には MACBECE 等の力学解析ルーチンとミドルウェアを介して組み合わせる方法でこれを実現することができると考える。

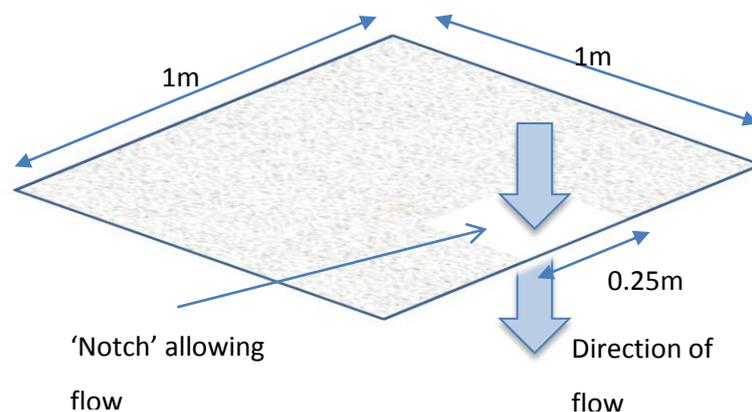


図 3. 4. 4-1 試解析の初期状態のジオメトリと水の流れ方向

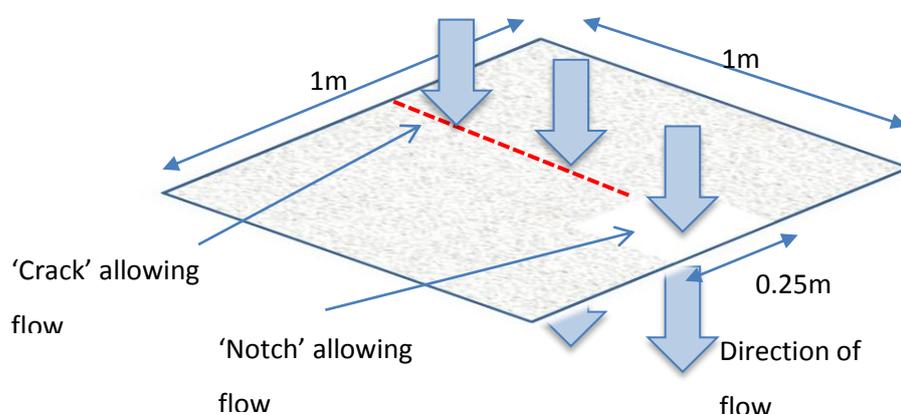


図 3. 4. 4-2 亀裂が生じた後のジオメトリ

初期状態として与えたグリッドとその大きさを図 3. 4. 4-3 図に示す。可変グリッドの性能をテストするため、初期状態のグリッドは非常に粗いものとした。このグリッドは解析が進行するにつれ、切欠きや亀裂周辺を中心とした化学勾配の大きい部分において細かくなっていく。本試解析では、計算時間の制約の観点から、グリッドリファインメントを 100 年、1,000 年、10,000 年、20,000 年、そして 20,100 年に限定して許容させることにした。

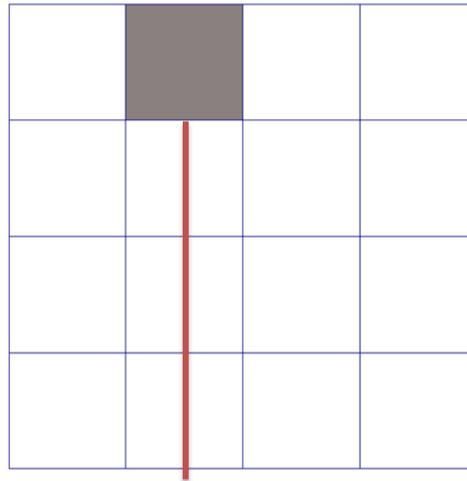


図 3.4.4-3 初期の粗いグリッド（青線）

表 3.4.4-1 に固相の組成を示す。モデル領域の大部分が不活性な物質（固相）であり、カルサイトがわずかに存在するとした。これら固相の合計が 50% であり、残りの 50% は空隙である。カルサイトの割合は、溶解が起こる部分でカルサイト濃度が速やかに 0 になるように意図的に小さくしたものである。また、本試解析で用いた鉱物の熱力学的データを表 3.4.4-2 に、溶液中の複合化学種の熱力学データを表 3.4.4-3 に示す。本試解析の系は単純化したものなので、仮定した基礎化学種は H^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 H_2O の 4 種類のみとなっている。

表 3.4.4-1 設定した固相の組成

| Mineral | Mol Vol (cc/mol) | Concentration (mol/m ³) | Vol. % |
|-------------------------------|---------------------|--|---------|
| Calcite | 36.934 | 100 | 0.36934 |
| Inert Species (not simulated) | - | - | 49.63 |
| Porosity | - | - | 50 |

表 3.4.4-2 鉱物の熱力学データ

| Mineral | Hydrolysis reaction | Log K |
|---------|-------------------------------------|--------|
| Calcite | $Calcite + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$ | 1.8487 |

表 3.4.4-3 溶液中の複合化学種の熱力学データ

| Complex Species | Reaction | Log K |
|-----------------|---|---------|
| OH ⁻ | OH ⁻ + H ⁺ = H ₂ O | 13.9951 |

切欠きおよび亀裂を流れる外部水の組成を表 3.4.4-4 に示す。切欠き内の全流速は 50 kg/y と仮定した。切欠きの面積は 0.0625 m² であるので、(面積当たりの)流速は 800 kg/m²/y、ダルシー流速に換算すると 0.8 m/y である。亀裂内を流れる際にも同様のダルシー流速を仮定した。

表 3.4.4-4 外部水の組成

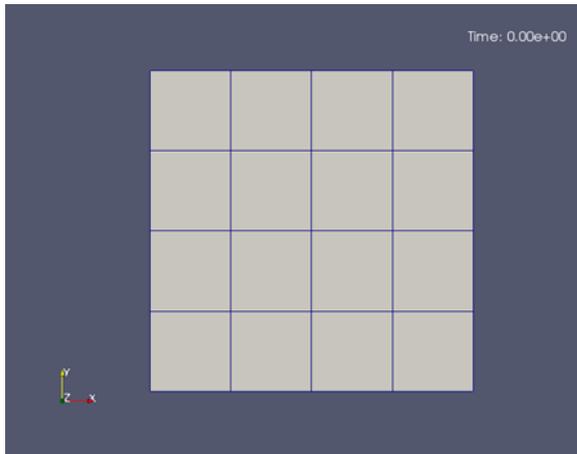
| Species | Concentration in external water composition (mol/kg) |
|-------------------------------|--|
| H ⁺ | 10 ⁻⁵ |
| Ca ²⁺ | 10 ⁻⁶ |
| HCO ₃ ⁻ | 10 ⁻⁶ |

(b) 試解析結果

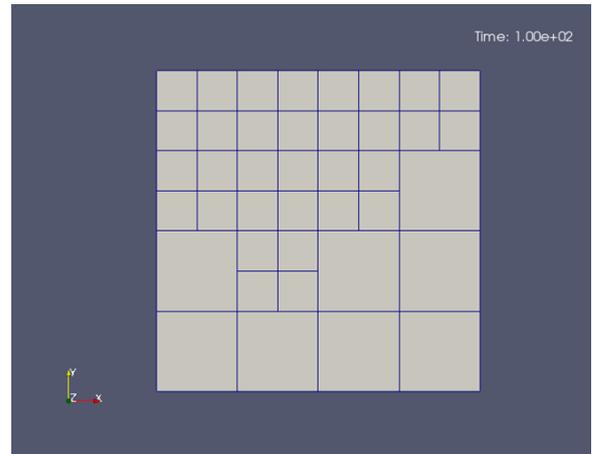
本試解析においてグリッドリファインメントが行われていった様子を図 3.4.4-4 に示す。また、図 3.4.4-5 には、10,000 年後のグリッドの様子と pH の分布を重ね合わせた様子を示した。これらの図からわかるように、切欠きの周辺では pH の勾配が大きく、またそれに合わせてグリッドの大きさも小さくなっており、逆に pH の勾配の小さい部分ではグリッドが大きいことがわかる。以上のように、グリッドリファインメントの機能が想定通りに動作していることを示すことができた。

また、図 3.4.4-6 に、カルサイトの濃度分布を示した。切欠き周辺での溶解が卓越していることは明らかであり、また 20,000 年後に発生する亀裂周辺においても同様にカルサイトが溶解していることがわかる。この際の pH の分布が図 3.4.4-7 である。亀裂の発生は 20,000 年後であるが、水素イオンがカルサイトの溶解に消費されていることから、pH の低下はカルサイトの溶解から遅れて起こり、亀裂内の pH の低下が明示的に見え始めるのは 35,000 年後であった。さらに、質量作用方程式が満たされていることを確認するため、98,000 年後の $\log[H^+] + \log[OH^-]$ の値を図 3.4.4-8 に示した。図 3.4.4-8 から、一部の化学勾配が大きい領域にあるハンギングノードを除いたほぼすべての領域で 13.9951 (表 3.4.4-3) になっていることがわかる。ハンギングノードの領域で 13.9951 とならなかったのは、このような領域ではリファインメント後の補間処理の精度の問題によるものと考えられた。しかしこの問題はごく一部の領域に例外的に局在する程度であり、全体としては質量作用方程式を満たしつつ化学-物質輸送連成問題が解けていたといえる。

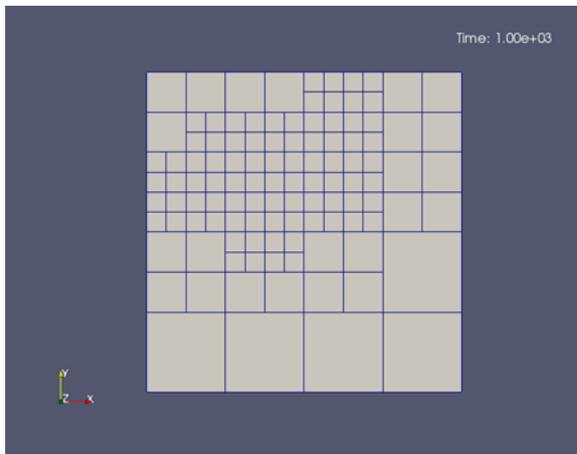
0 年



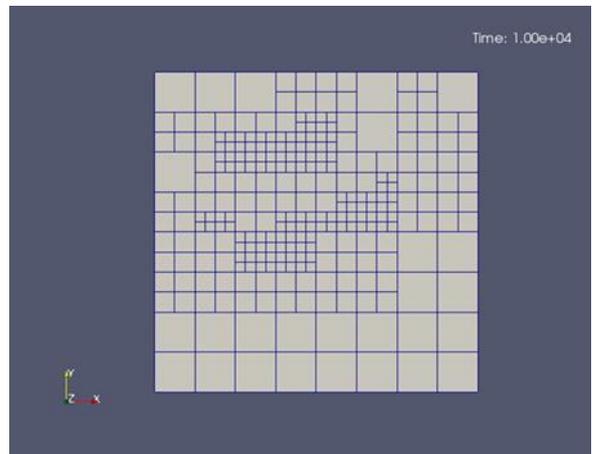
100 年



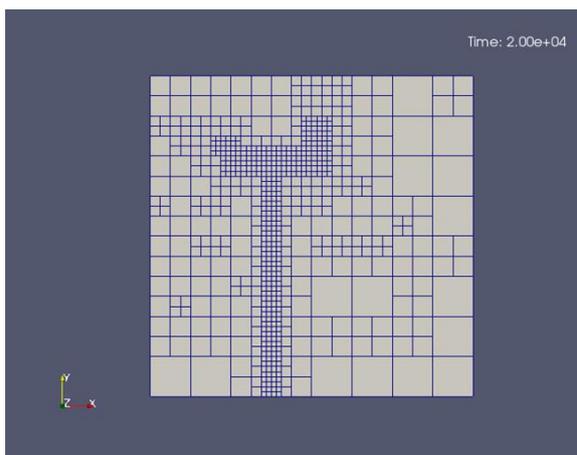
1000 年



10000 年



20000 年



20100 年

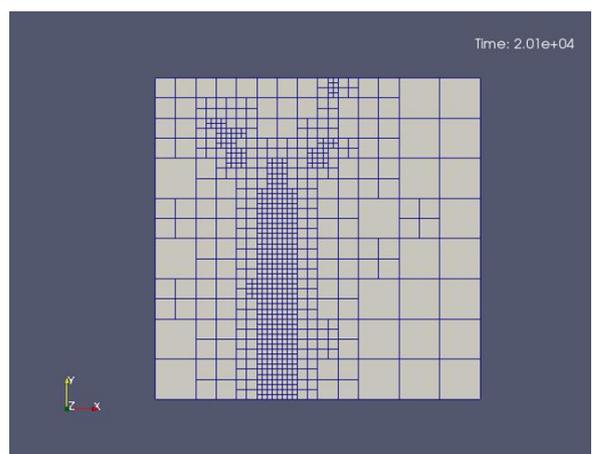


図 3.4.4-4 初期状態、100 年後、1000 年後、10000 年後、20000 年後、20100 年後のグリッドの様子

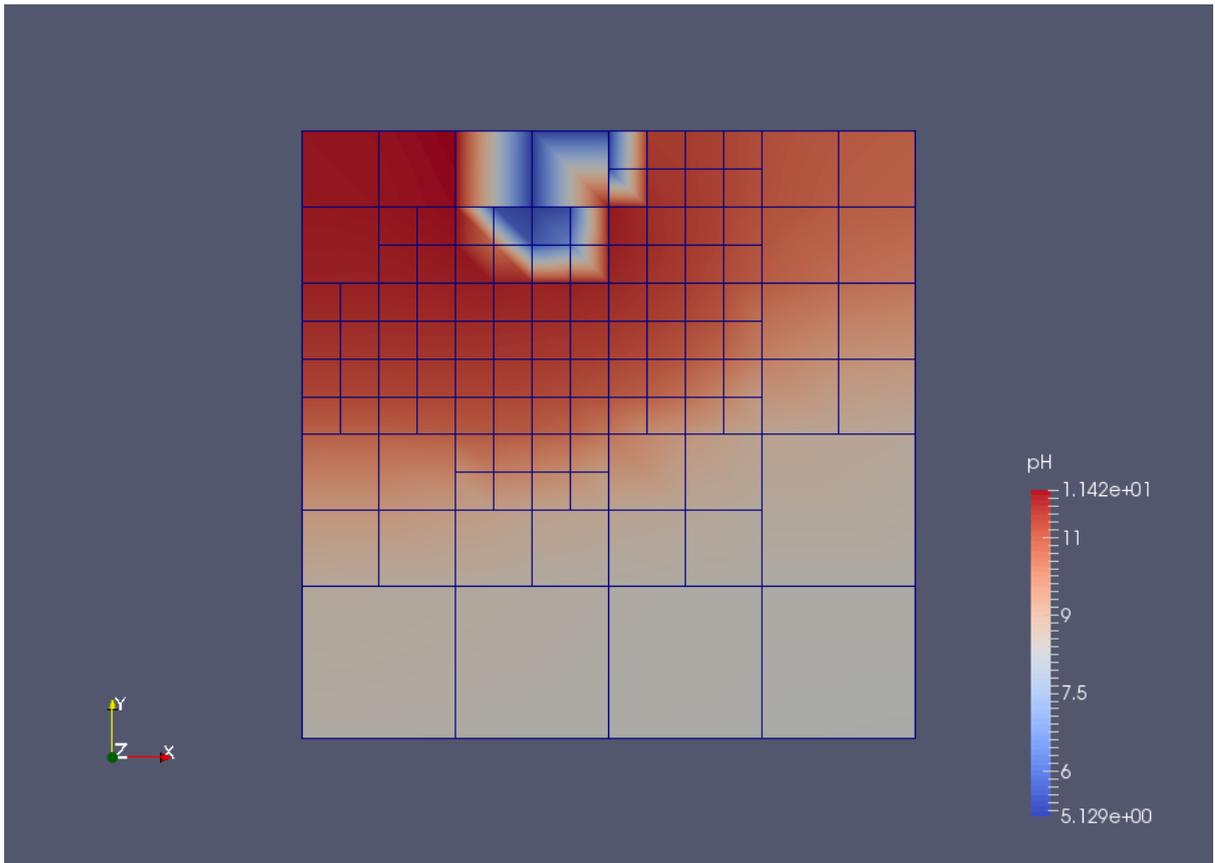
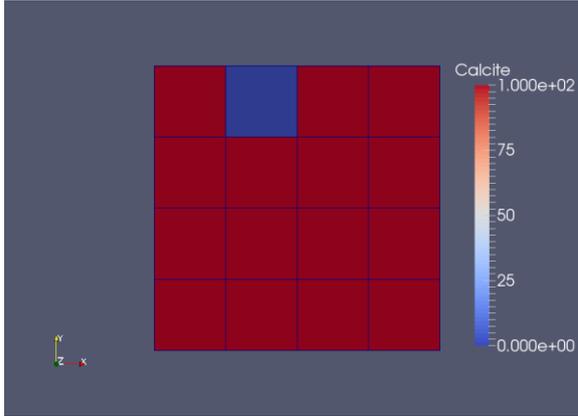
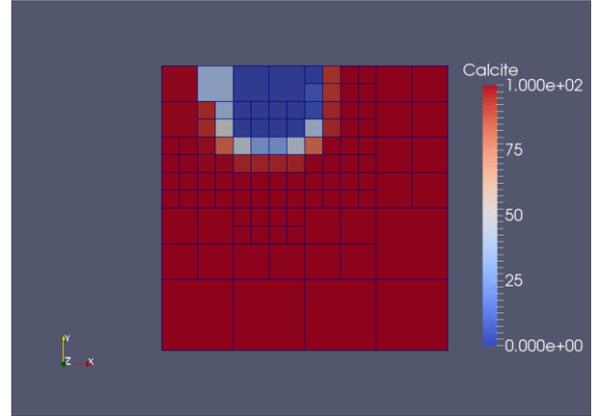


図 3.4.4-5 10000 年後における領域内の pH 分布とグリッドを重ね合わせた図

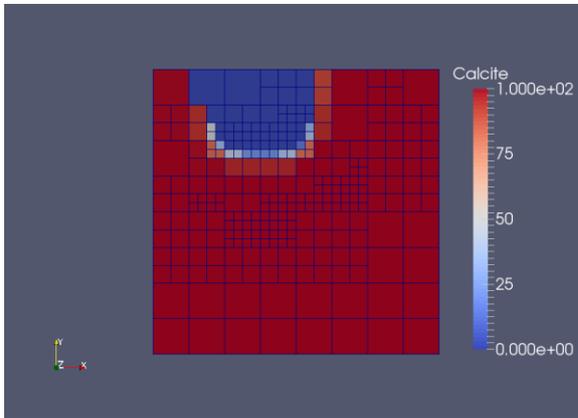
0 年



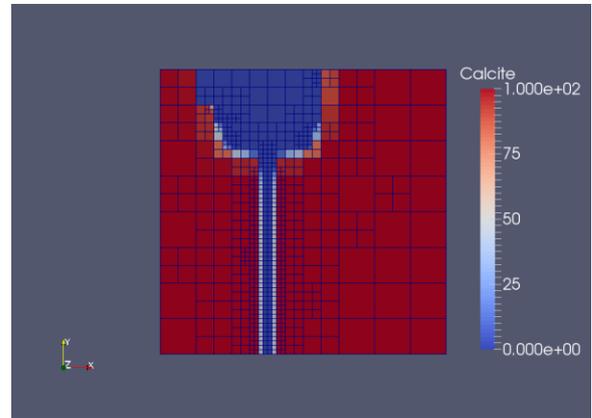
10000 年



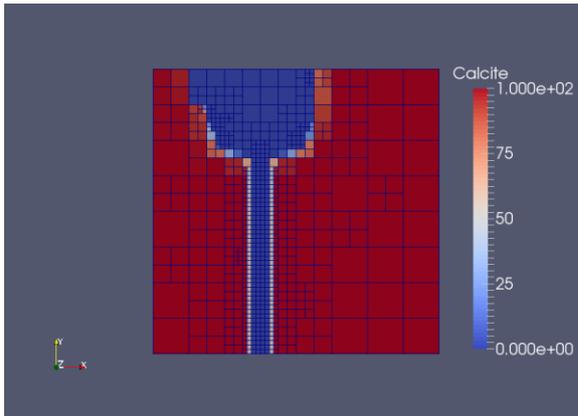
20000 年



30000 年



50000 年



98000 年

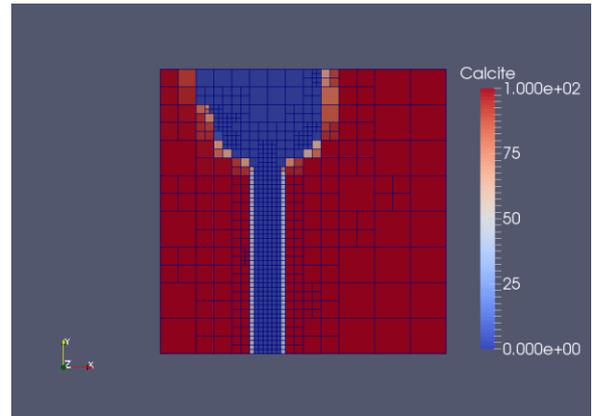
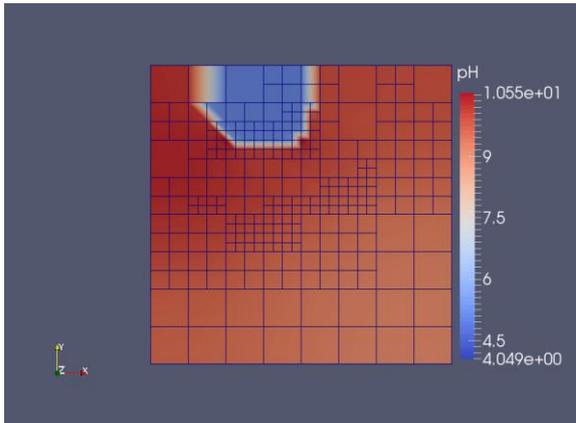
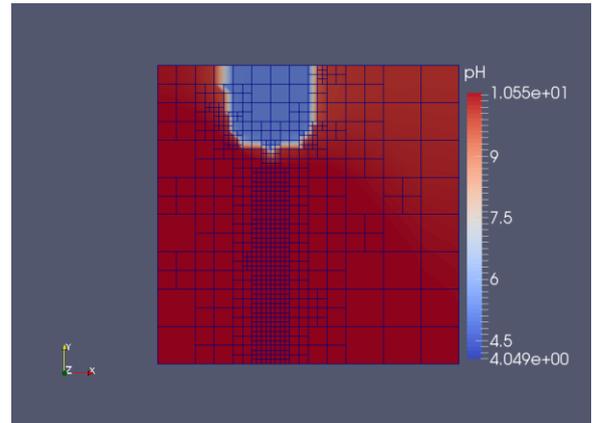


図 3.4.4-6 0 年から 98000 年までのカルサイトの濃度分布
(単位 : mol/m³)

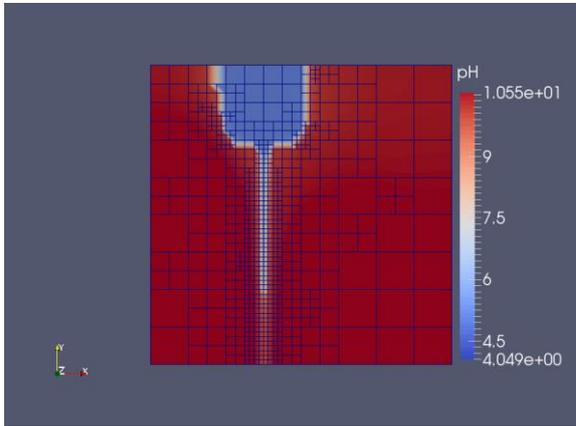
20000 年



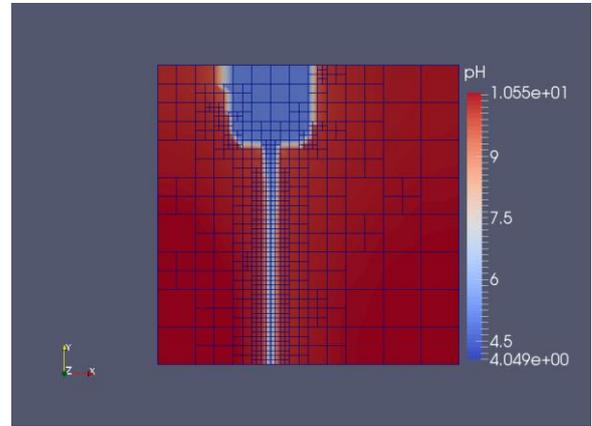
30000 年



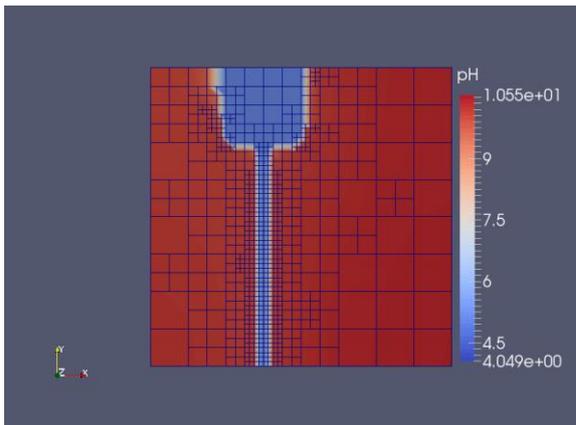
34800 年



40000 年



50000 年



98000 年

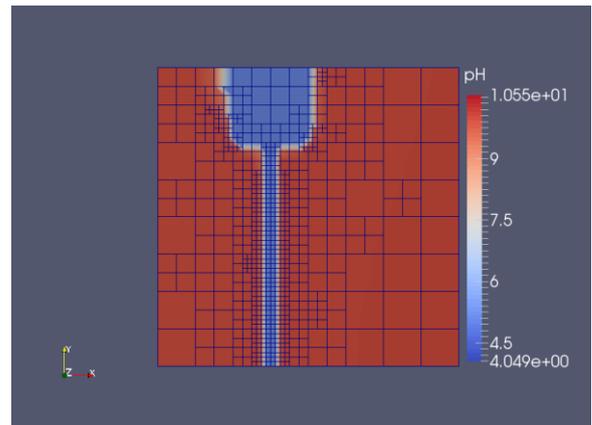


図 3.4.4-7 20000 年から 98000 年後までの pH 分布

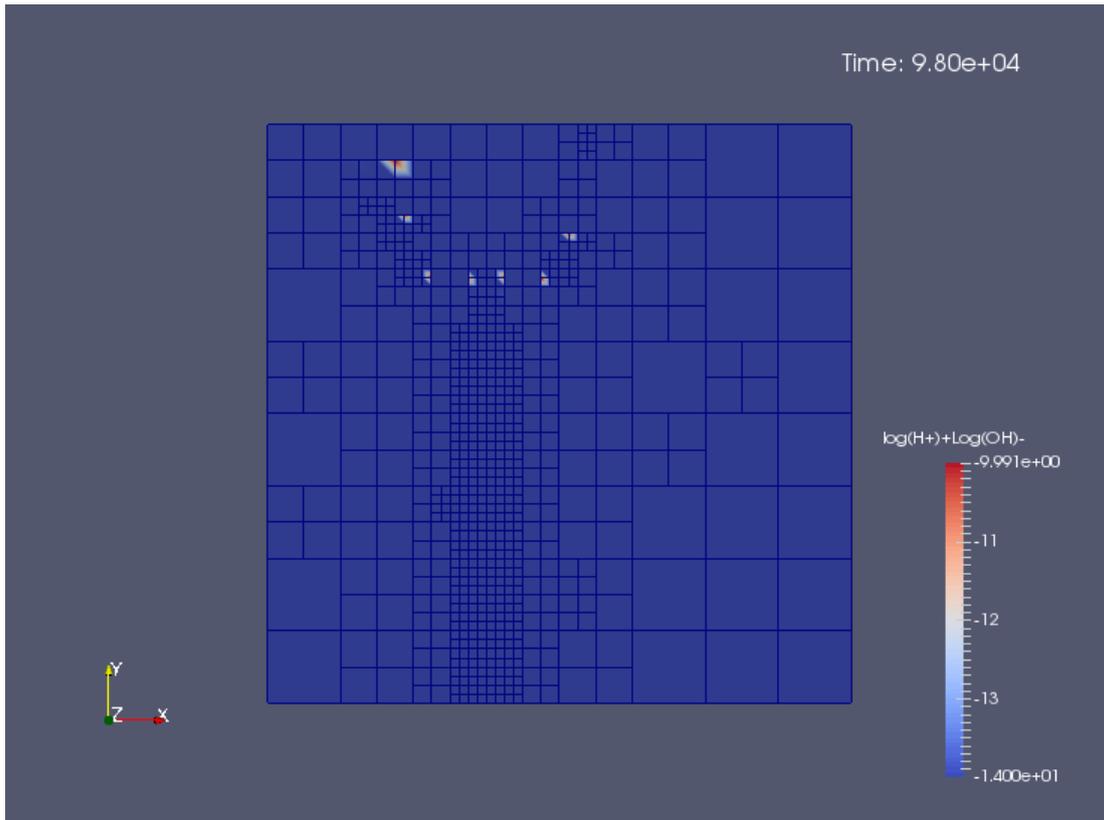


図 3.4.4-8 98000 年における $\log[H^+] + \log[OH^-]$ の分布

3) 複雑な系における化学-物質輸送問題

(a) 解析条件

より複雑な系として、セメントの変質と溶解を想定したケースを設定して試解析を行った。解析に用いたジオメトリ、切欠きの設定、流速等に関する設定は全てカルサイトを想定した試解析と同じものとした。ただし、亀裂の発生時間のみ 400 年に変更した。セメントを想定した本試解析では、初期の固相の鉱物組成を表 3.4.4-5 のように、また、各鉱物の溶解・生成反応についての熱力学データを表 3.4.4-6 のように設定した。実際のセメントにはポルトランドイトの他に、カルシウムシリケート水和物やカルシウムアルミネート水和物、混和材、骨材等が含まれると考えられるが、ここではポルトランドイトとカルシウムシリケート水和物の代替としてジェナイトとトバモライトを仮定した。また、骨材として石灰石骨材を想定し、その代替としてカルサイトを仮定した。不活性鉱物は想定しないものとし、間隙率は 55%と仮定した。

表 3.4.4-5 本試解析において仮定したセメントの鉱物組成

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

表 3.4.4-6 仮定したセメント鉱物の熱力学データ

| Mineral | Hydrolysis reaction | Log K |
|-------------|--|--------|
| Portlandite | Portlandite + 2H ⁺ = Ca ²⁺ + 2H ₂ O | 22.80 |
| Jennite | (CaO) _{1.6666} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.1} + 3.3332H ⁺ = 1.6666 Ca ²⁺ + SiO _{2(aq)} + 3.7666H ₂ O | 29.301 |
| Tobermorite | (CaO) _{0.8333} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.3333} + 1.6666H ⁺ = 0.8333 Ca ²⁺ + SiO _{2(aq)} + 2.1666H ₂ O | 11.137 |
| Calcite | Calcite + H ⁺ = Ca ²⁺ + HCO ₃ ⁻ | 1.8487 |

鉱物の溶解・生成反応速度には (3.4-3) 式を用いた。

$$R_j = k_j A_j \left(\frac{Q_j}{a_j K_j} - 1 \right) \quad (3.4-3)$$

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

また、解析で用いた反応速度に関わる諸パラメータを表 3.4.4-7 に、液相中の複合化学種および熱力学データを表 3.4.4-8 にまとめて示した。表 3.4.4-8 からわかるように、本解析における基礎化学種は、H₂O、H⁺、Ca²⁺、HCO₃⁻、SiO_{2(aq)}、H₂O である。

さらに、切欠きと割れ目の中のみを流れる外部水には降水型地下水組成を参考として表 3.4.4-9 のように設定した。

表 3.4.4-7 仮定した鉱物に対する反応速度関連のパラメータ

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

表 3.4.4-8 液相中の複合化学種および熱力学データ

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

表 3.4.4-9 仮定した地下水の組成

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

(b) 解析結果

セメントを対象とした本解析では、400年後に想定した亀裂発生時のグリッドリファインメントに伴い400年以降の解析時間が長期化することとなり、401年時までの計算結果しか得られなかった。領域内のpH分布、間隙率分布、各鉱物の濃度分布をグリッドに重ねて表したものを、100年、101年、401年経過時の解析結果を例にとってそれぞれ図3.4.4-9、図3.4.4-10及び図3.4.4-11に示す。

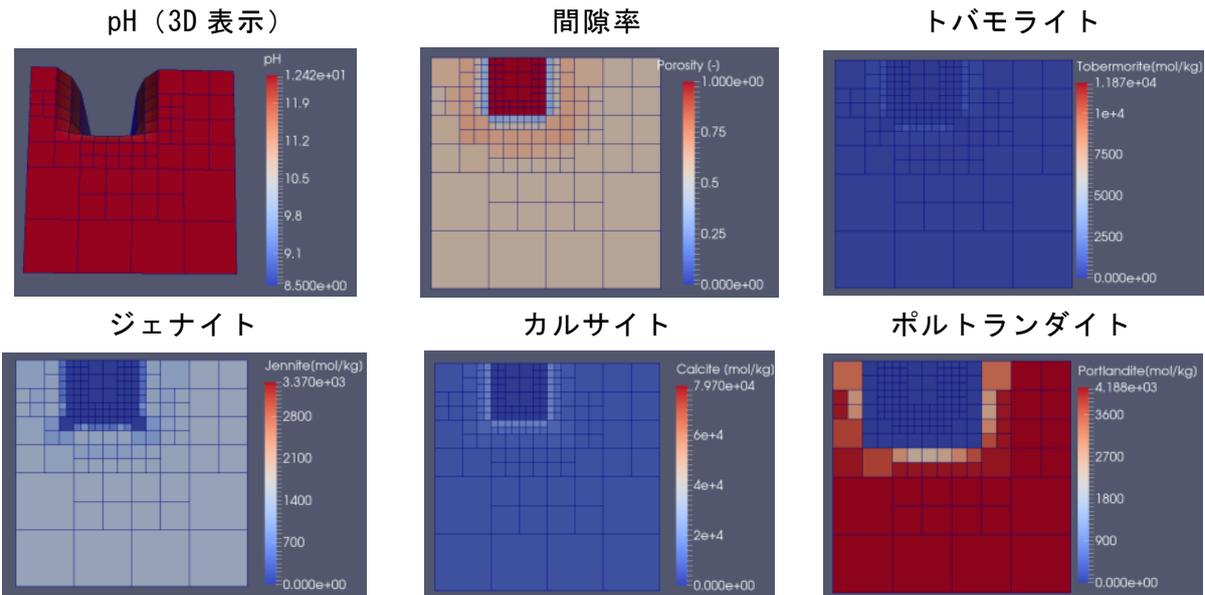


図 3.4.4-9 100 年時の解析結果

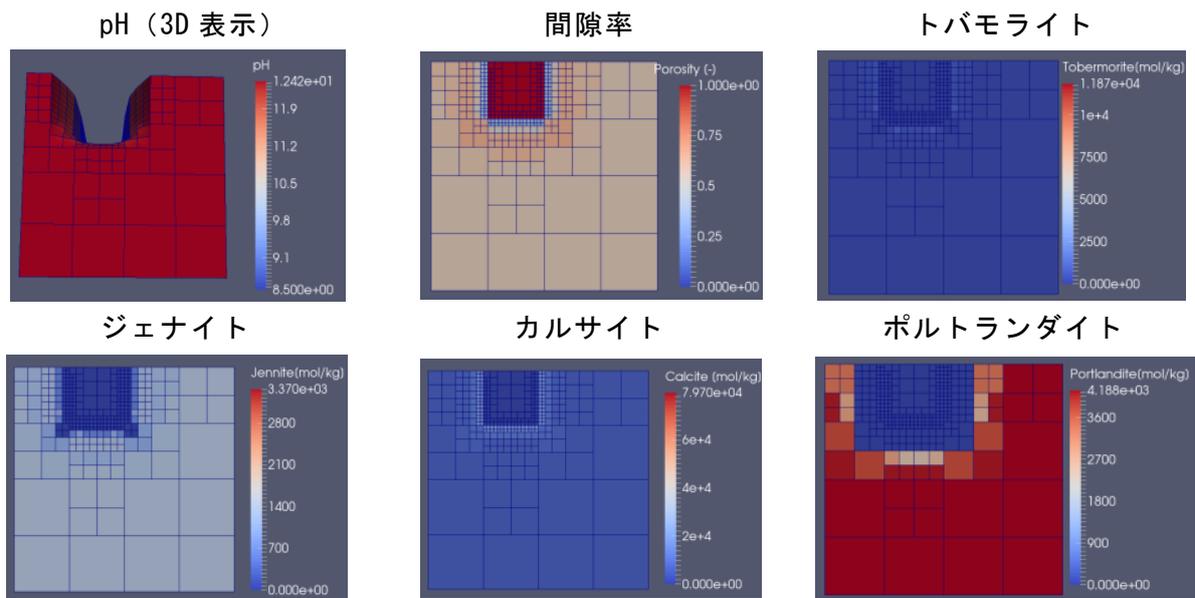


図 3.4.4-10 101 年時の解析結果

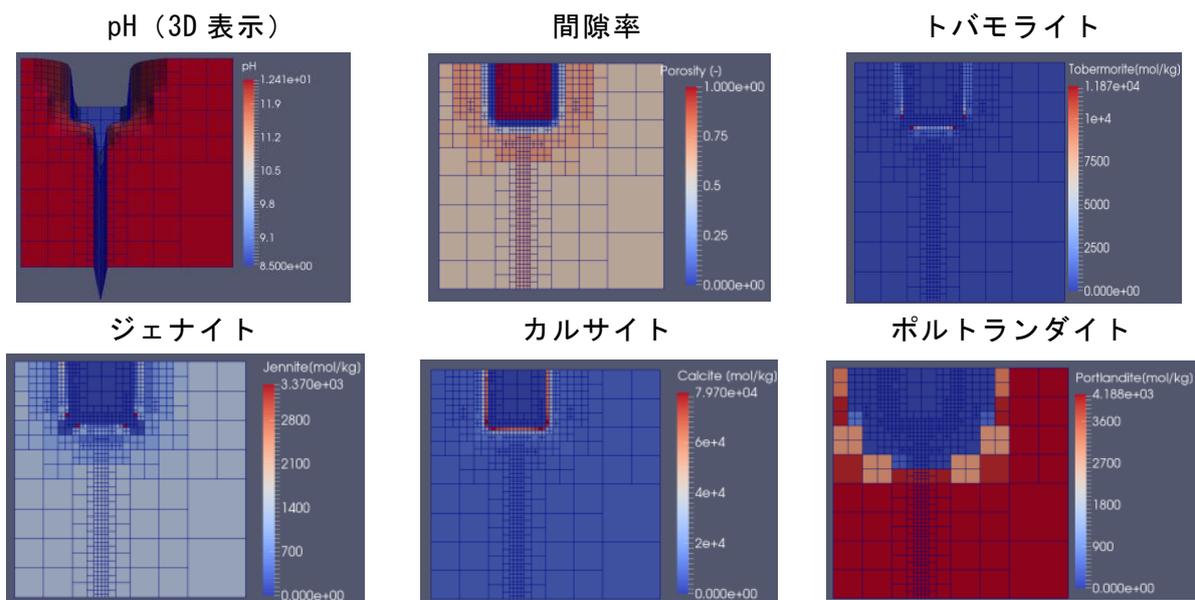


図 3.4.4-11 401 年時の解析結果

図 3.4.4-9 と図 3.4.4-10 を比較すると、100 年時の解析結果を基に、液相組成の濃度勾配の大きい切り欠き部周辺でグリッドのリファインメントが行われていることが見て取れる。図 3.4.4-9～11 より、ポルトランダイトが切り欠き周辺から徐々に溶解し、カルサイトが切り欠き周辺の限られた領域で生成することがわかる。トバモライトやジェナイトの濃度変化は小さい。また、液相組成については、固相の大半の領域でポルトランダイトの溶解反応によって pH が 12.5 となるが、切り欠き部周辺ではポルトランダイトの濃度低下に伴い pH も低下している。図 3.4.4-11 を見ると、400 年後に発生した亀裂周辺においてもグリッドのリファインメントが行われるとともに、亀裂周辺においてポルトランダイトの溶解と pH 低下が生じていることがわかる。以上の化学的変遷は、表 3.4.4-5～9 に示した化学反応式、平衡定数、反応速度定数等の条件から予想され得るものであり、セメントを対象とした解析条件においても適切に化学-物質輸送連成問題が解けていたと考えられる。

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

3) 次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの課題

次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの開発において、Deal. II (有限要素法ライブラリ) および IDA (DAE ソルバー) という 2 つのパッケージから成る反応輸送方程式ソル

バーを開発した。本開発では、通常の方法では解決困難な問題、例えば Newton 反復を行う際の初期条件（可変グリッドを用いた場合のリスタート時の条件を含めて）の設定等を解決することに主眼を置いてきた。これにより、計算の効率化に関しては一定の効果が得られたと考えられる。それでも、カルサイトの試解析では 10 万年の解析を行うだけで 3 日の時間を、セメントを模した試解析に至っては非常に単純化した解析条件下であるにも係らず 401 年の解析で数日の時間を要した。今後、以下のような方法で線形代数問題を計算する際の作業量を減らすことが有効と考えられる。

- ・ 反応輸送方程式を解く際の精密なヤコビアン計算に自動微分ライブラリを用いる（例えば Trilinos ライブラリ中の SACADO パッケージ等）
- ・ 近似的ヤコビアンを計算する際に演算子分解法を用い、計算速度を高める（解への寄与が少ない反応や輸送等を制限する等）
- ・ 直近のヤコビアンの計算から最も大きな変化をした部分に注目し、ヤコビアン更新法と呼ばれる方法を用いる
- ・ 以上の方法を組み合わせたハイブリッドな方法

こうした対処方策に加えて、IDA ソルバーを高速化する上では、例えば演算子分解などといった他の解法を用いることも考えられる。この場合、Deal. II で用いられている反応輸送方程式の数値的離散解法のすべてが再利用可能である。また、本モジュール開発の本来の目的は、ここで開発した化学-物質輸送モデルのみならず、これを力学モデルと連成されることである。これについては、本年度開発した化学-物質輸送連成モデルと MACBECE を連成させるには、改めて異なる空間離散化の問題と、データ授受の連携ルールを構築する必要がある。空間離散化については、MACBECE の要素の大きさを化学-物質輸送連成モデルで用いた可変グリッドの最小の大きさに揃えること、あるいは、3.3 で用いたようなマクロスケール QPAC と介してミドルウェアによりデータ授受を行うことなどが考えられる。

参考文献（第3章）

- Benbow, S. and Robinson, P. (2006): QPAC v0.2 Quick Start Guide (edition 3). Quintessa Limited.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構 (2005): TRU 廃棄物処分技術検討書－第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－. JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02.
- 日本原子力研究開発機構 (2013): 平成24年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書. 2013. 3.
- 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.

第4章 性能評価モデル開発

4.1 目的

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

TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005。以下、「第2次 TRU レポート」と称す）では、レフアレンスケースにおける地質環境条件として結晶質岩を想定し、処分施設の深度を 1000m と仮定して、人工バリア・母岩・断層における 1次元核種移行解析を行うことにより安全評価を実施している。同レポートにおける核種移行モデルの概念を図 4.1-1 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-力学-物質輸送現象の連成解析の結果から得られる場の情報を、直接、核種移行解析上の経路表現に反映させるのではなく、保守的に単純化された解析モデルによる評価が行われている。

しかし、例えば、第2次 TRU レポートでは、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、候補地選定や処分施設の設計において、現状では保守的に単純化されているプロセスを、より詳細に評価するための技術的な基盤を整備しておくことが、事業の推進のために必要となる可能性がある。

また、TRU 廃棄物中の I-129 等の長寿命かつ可溶性・貧収着性の核種の固化体からの放出が、長期的に抑制可能な技術等の開発も行われている（原子力環境整備・資金管理センター，2014）。このような固化体を用いることで、上記核種の人工バリア外部への移行が時間的に分散され、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境界層で長期にわたり施設内に留まり、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上記の緻密な境界層が破壊され、その時点

で急激に人工バリアの外部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、環境変遷に追従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。

こうした背景から、第3章で示された複合現象評価で得られる核種移行場の時空間的变化を反映して性能評価を行うための手法を構築した。本章では、この成果について示す。

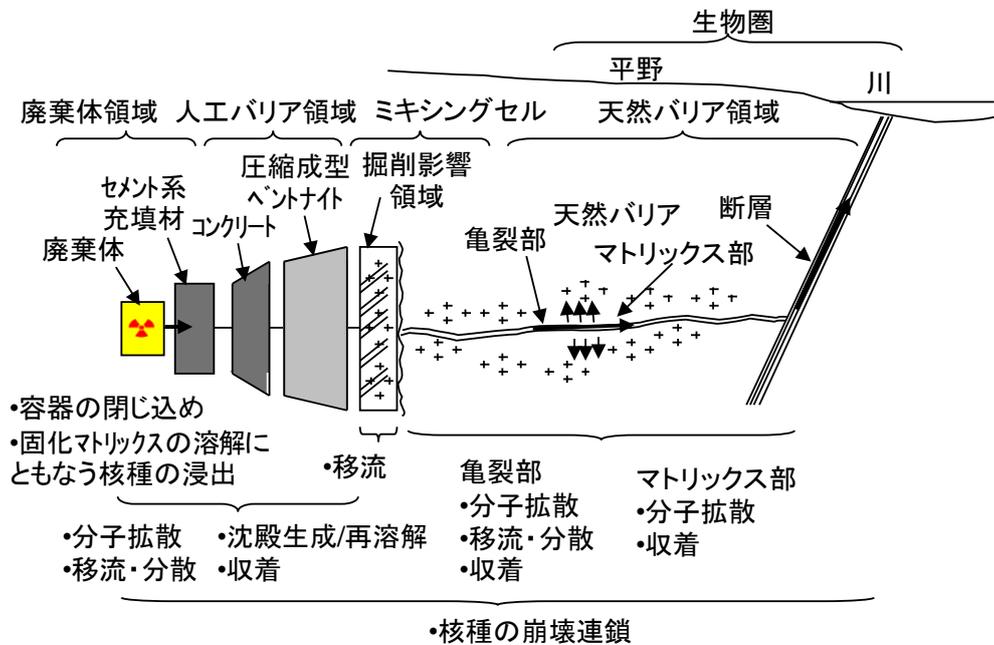


図 4.1-1 第2次 TRU レポートにおける核種移行モデルの概念
(三原・大井 (2004) の図を一部改定)

4.2 平成 25 年度の成果

4.1 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、保守的に単純化された評価のみならず、時間的-空間的分解能の向上等、現実性のある性能評価を行うための手法を開発することを目的とし、人工バリアや岩盤の割れ・形状変形・物性変化と、これらに伴う水理・物質輸送特性の変化、及び化学的変質に伴う核種移行特性（収着性・溶解度）への影響等を総合的に考慮できる核種移行評価モデルの概念を構築した。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、従来の 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た。そこで、従来の 1 次元核種移行評価と空間的な解像度の高い 3 次元核種移行解析の手法とを組み合わせた手法により解析を行うものとした。

このような核種移行評価モデルにおいては、第3章で示した通り、施設全体スケールで

の化学的変質と力学的変形・破壊及び水理・物質移動特性とこれらのプロセス間の相互作用のみならず、コンクリートに発生するひび割れ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する必要があると考えた。そこで、このような局所スケールでの現象にも着目して、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。また、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。このような概念に基づき、第2次 TRU レポートにおける廃棄体 Gr1 を対象として核種移行解析を行ったところ、場の3次元的な不均質を流量の設定の異なる複数の1次元核種移行解析で近似的に表現する手法により、ニアフィールドの状態変遷を反映した核種移行評価が可能であると考えられた。

4.3 力学－化学・物質輸送連成過程によって生ずるニアフィールド環境の変遷を考慮したシナリオの検討

第3章で示した複合現象評価の結果および2.2.5項で示した岩石変質に関して核種移行解析上、考慮すべき影響の検討結果を踏まえて、核種移行解析の対象とするシナリオを検討した。廃棄体の仕様、分類等については、第2次 TRU レポートを基本とした。但し、同レポートでは、廃銀吸着材を含む Gr1、発熱性のハル・エンドピースが主要な廃棄物となる Gr2、硝酸塩を含む Gr3、および、その他雑廃棄物から成る Gr4 の4グループに区分され、性能評価が行われているが、このうち、Gr3については、セメントと硝酸塩の重畳効果を考慮することが必要となる可能性があるため、今回の検討対象からは除外し、残りの3グループを対象とした。

4.3.1 核種移行経路の場の状態設定

力学－化学－物質輸送連成過程によって生ずるニアフィールド環境の変遷を考慮した核種移行解析のシナリオを設定するために、はじめに、地震動等の外部事象やガス発生による摂動を想定せずに、第3章の複合現象評価の結果と、2.2.5項の岩石変質に関して核種移行解析上考慮すべき影響の評価結果を踏まえて、妥当と思われるニアフィールドの状態設定を行った。

第3章の複合現象評価では、緩衝材としてベントナイトを使用する廃棄体グループ (Gr1/2) に対して、坑道下部の緩衝材が薄い領域においては、数百～数千年程度で緩衝材の全領域にわたりスメクタイトの Ca 型化、スメクタイトの溶解、二次鉱物の生成等の変質が見られ、全体的にスメクタイト部分密度が顕著に低下することが示された。その他の領域では、緩衝材のコンクリートとの境界近傍 (最大 20cm 程度) においてのみスメクタイトの溶解等の変質が見られるものの、殆どの領域では十万年後も初期の状態から殆ど変化せず、スメクタイトのイオン型も Na 型が支配的であることが示された。緩衝材中の間隙水水

質については、全体的に pH の上昇が見られるものの、概ね 9～11 程度に維持されることが示された。セメント材料との境界近傍では、セメント側の間隙が数万年までに概ね閉塞されることが示された。

緩衝材を使用しない廃棄体グループ (Gr4) に対しては、金属材料の腐食膨張等に伴う引張応力が加わることにより、セメント充填材等においてひび割れが生ずる可能性があることが示された。しかしながら、こうしたひび割れに地下水が浸入することを想定して行った化学-物質輸送解析からは、ひび割れは上流側で 100 年以内に閉塞し、地下水浸入により一旦低下した pH も速やかに回復すること、および、下流側の Ca 溶脱は生じないことが示された。

2.2.5 項の岩石変質に関して核種移行解析上考慮すべき影響の評価では、坑道周辺の岩盤において、亀裂閉塞あるいはマトリクス部の変質が起こり得ることが示された。亀裂が閉塞する領域および閉塞する時間は、亀裂の開口幅と動水勾配に依存するものの、10 年程度で上流側数十 m の領域で閉塞することが示された。また、アルカリによる岩石変質等のロジックツリーの分析結果から、外部事象等の影響で閉塞した亀裂が再開する場合等において、亀裂直近の岩石マトリクスの閉塞によりマトリクス拡散性が低下する可能性があることが示された。

以上より、シナリオ設定の基本となる、各部位ごとの化学(液相及び固相の化学的/鉱物学的条件)－水理－物質移動特性を以下の通り設定した。Gr1/2 と Gr4 の坑道の構造を図 4.3.1-1 に、ニアフィールドの状態設定を表 4.3.1-1 に示す。

廃棄体については、液相は普通ポルトランドセメント (以下、OPC) との平衡状態が長期にわたって継続し、また固相の変質は無視できるほど小さいとした。水理-物質移動に関しては、地下水流動を無視し得る拡散場とした。実効拡散係数の設定では、ひび割れの閉塞部が入口近傍に限定され、大部分の領域においては、開口した状態が継続することを考慮した (4.4.1 にて後述)。

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

覆工およびコンクリート埋め戻し材 (Gr4 のみ) については、地下水流れの坑道軸方向成分を考慮すると、固相に存在するひび割れは、上流側で閉塞するため、下流側の変質は将来にわたって小さく、液相も 100 年以内のひび割れ閉塞後は OPC との平衡状態が長期にわたって継続するものとした。物質移動に関しては、廃棄体と同様に、実効拡散係数の設定では、ひび割れが開口していることを考慮した (4.4.1 にて後述)。

岩盤においては、亀裂が閉塞する領域および閉塞する時間は、亀裂の開口幅と動水勾配に依存するものの、わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性－地層処分研究開発第 2 次取りまとめ (核燃料サイクル開発機構, 1999。これ以降、「HLW 第 2 次

取りまとめ」と称す)で示された岩盤中の亀裂の水理的開口幅分布では、 $240\mu\text{m}$ 以下の開口幅が97.7%を占めることから、亀裂が二次鉱物により閉塞する領域は、掘削影響領域と同程度の坑道直近数m程度に限定されると仮定した(以降、この領域を「セメント影響領域」と呼ぶ)。動水勾配については、第2次TRUレポートの基本シナリオにおけるレファレンスケースと同じ0.01とした。セメント影響領域については、固相の亀裂は二次鉱物によって閉塞し、亀裂直近での初生鉱物の溶解が若干生ずる程度であるとした。液相は二次鉱物(CSH)と平衡に近い状態が継続し、pHは11以下に維持されるものとした。地下水流動は無視できるほど小さいと仮定した。

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

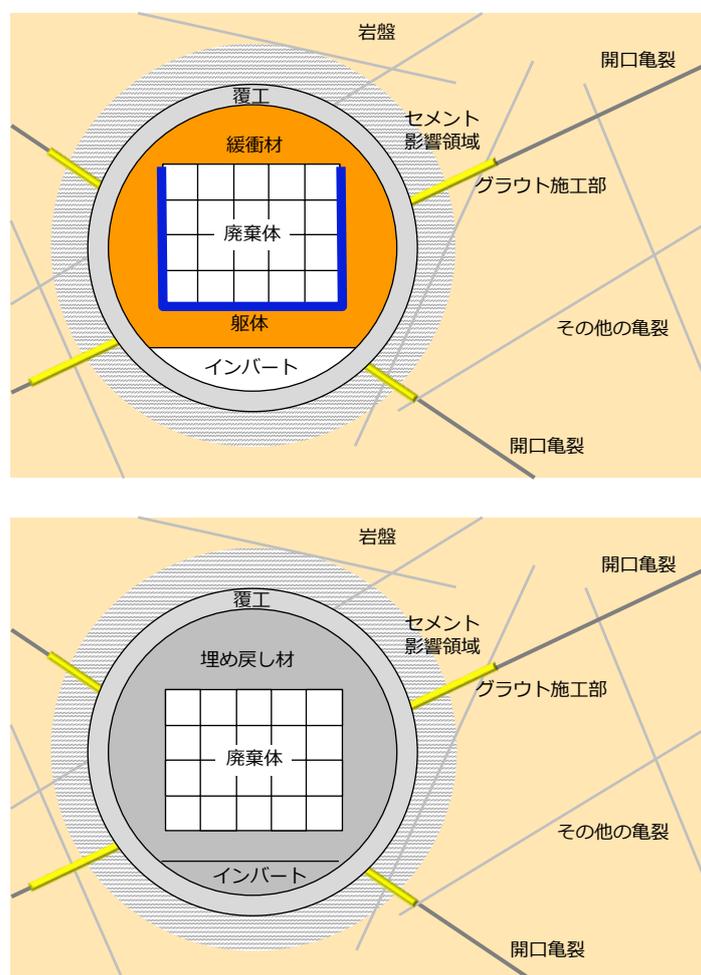


図 4.3.1-1 対象とする坑道の構造(上: Gr1/2、下: Gr4)

表 4.3.1-1 ニアフィールドの状態設定(上 : Gr1/2、下 : Gr4)

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

| | | 化学 | | 水理 | 物質移動 |
|----------------------|--------------------------|---|-------------------------------------|--------------|---|
| | | 液相 | 固相 | | |
| 廃棄体 | | OPC との平衡状態が長期にわたって継続 | 変質は無視できるほど小さい | 地下水はほとんど動かない | 拡散場。実効拡散係数の設定では、閉塞部がひび割れの入口近傍に限定されることを考慮 |
| コンクリート埋め戻し材・覆工・インバート | | 割れ目閉塞 (100 年以内) 後は OPC との平衡状態が長期にわたって継続 | 割れ目上流側での閉塞による下流側の変質は将来にわたって小さい | | 拡散場。実効拡散係数の設定では、閉塞部がひび割れや亀裂の入口近傍に限定されることを考慮 |
| 岩盤 | セメント影響領域 (坑道近傍数 m 以内) | 二次鉱物 (CSH) との平衡状態 (Region II) が継続 | 割れ目は二次鉱物によって閉塞し、亀裂直近での初生鉱物の溶解が若干生じる | | |
| | 坑道から数 m 以上離れた領域 | 本来の地下水水質 (~中性) | 初期状態からの変化なし | | |

4.3.2 解析シナリオの設定

4.3.1 で示した、坑道内部および近傍の母岩における核種移行場の状態設定においては、第3章で示された坑道内部を対象とする化学・物質輸送-力学連成解析から成る複合現象評価と周辺岩盤を対象とした現象解析の結果を踏まえて、ひび割れ等の内部に二次鉱物が沈殿して閉塞することにより、全体として透水性が極めて低い場の状態が維持されるものとして整理されている。しかしながら、実際には、地震等の外部事象や、廃棄体と地下水との化学反応により発生するガス圧の影響等により、二次鉱物により閉塞したひび割れ等が再開口する可能性も考えられる。本項では、妥当と思われる状態設定及びその状態からの逸脱を考慮して、核種移行解析の対象とするシナリオを設定した。設定されたシナリオを表 4.3.2-1 に、シナリオ②の概念図を一例として図 4.3.2-1 にそれぞれ示す。

シナリオ①では、地震動等の外部事象やガス発生によって、セメント系材料のひび割れと坑道周辺岩盤 (セメント影響領域) の亀裂が再開口することが考慮されておらず、4.3.1 で示したニアフィールドの状態設定がそのまま反映されている。シナリオ②では、地震動

やガス発生により、セメント系材料のひび割れと坑道周辺岩盤（セメント影響領域）の亀裂が開口すると仮定した。ただし、ベントナイト緩衝材はこれらの摂動が生じても止水性が保持されるものとし、図 4.3.2-1 の赤い領域の透水性が上昇すると仮定した。シナリオ③においては、第 3 章の複合現象解析の結果から、緩衝材のコンクリートとの境界近傍（最大 20cm 程度）においてスメクタイトの溶解等の変質が起こることが示されたことから、セメント系材料と岩盤中のセメント影響領域に加えて、ベントナイトも変質劣化すると想定し、保守的に処分坑道内全域の透水性が上昇するものとした。シナリオ④においては、2.2.5 項のロジックツリーの分析結果から、岩石変質により、マトリクス部の間隙率の増加と亀裂開口幅拡大が起こり得ることから、セメント影響領域に存在する亀裂の直近のマトリクスが変質して鉱物溶解により間隙率が増大することによって、当該部分が移流場となる状況を想定した。シナリオ⑤においては、2.2.5 項のロジックツリーの分析結果から、岩盤の亀裂表面の被膜形成およびマトリクス部の間隙率低下が起こり得ることから、坑道周辺のみならず、岩盤中の核種移行経路の全域において、亀裂の表面が閉塞することによりマトリクス拡散及び核種収着性が低下するものとした。シナリオ④と⑤における亀裂の状態設定の概念を図 4.3.2-2 に示す。

表 4.3.2-1 核種移行解析で考慮されたシナリオ

| No. | シナリオの概要 |
|-----|---|
| ① | 地震動等の外部事象やガス発生による、セメント系材料のひび割れと岩盤中のセメント影響領域の亀裂の再開口が生じない。 |
| ② | 地震動等の外部事象やガス発生によって、セメント系材料のひび割れと岩盤中のセメント影響領域の亀裂が再開口する。 |
| ③ | シナリオ②において、緩衝材が劣化する。 |
| ④ | シナリオ③（Gr1/2）及びシナリオ②（Gr4）において、岩盤中のセメント影響領域に生じた亀裂の直近マトリクスが変質して間隙率が増大し、移流場となる。 |
| ⑤ | シナリオ③（Gr1/2）及びシナリオ②（Gr4）において、岩盤中の亀裂の表面付近が閉塞することによりマトリクス拡散及び核種収着性が低下する。 |

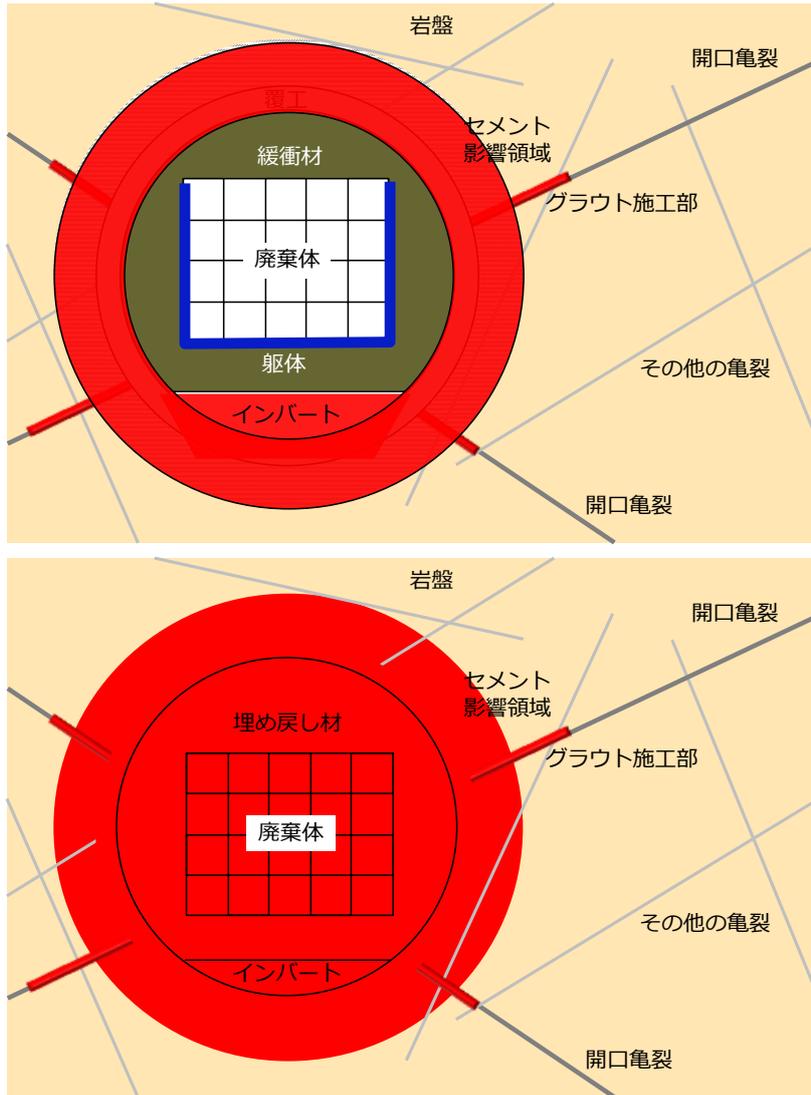


図 4.3.2-1 シナリオ②の概念図（上：Gr1/2、下：Gr4）
 ※赤い領域は移流場と想定する領域を示す。

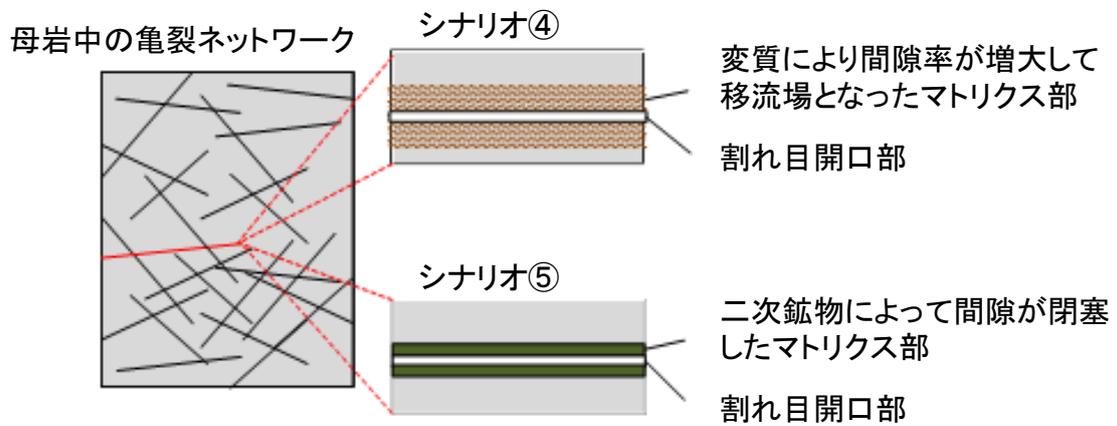


図 4.3.2-2 シナリオ④と⑤における亀裂の状態設定の概念図

4.4 ニアフィールドの状態変遷を考慮した核種移行解析の実施

平成 25 年度に構築した 3 次元核種移行解析と従来の 1 次元核種移行解析を組み合わせる手法等に基づき、4.3 節で検討したシナリオを対象とする核種移行解析を実施した。

4.4.1 ニアフィールドの状態変遷を考慮した 3 次元水理・核種移行解析

(1) 解析手法の概要

3 次元核種移行解析では、母岩の不均質性や人工バリアの 3 次元形状をモデル化して計算を行うことが可能だが、計算負荷が大きく、複数の核種・解析ケースを対象とする解析には適さないことから（原子力発電環境整備機構, 2011; 日本原子力研究開発機構, 2014）、可溶性・非収着性で、崩壊を考慮しない仮想的な保存性核種を対象とし、核種が廃棄体から瞬時に放出するものとして、廃棄体と人工バリア領域で均質に分布した状態を初期状態として解析を行った（坑道内部の地下水流速が極めて小さいシナリオ①のみ、廃棄体領域に均質に分布した状態を初期状態とした）。さらに、この解析により求められる、ある空間断面における核種移行率（単位：粒子数/年。これ以降、核種移行率の基本解と呼ぶ）の結果を 1 次元核種移行モデルに取り込み、解析を行った（4.4.2 項に後述）。

解析の対象とする廃棄体グループについては、人工バリア材料として緩衝材を用いる Gr1/2 と緩衝材を用いない Gr4 の 2 ケースとし、グループ間の物量・坑道寸法の違いは考慮しなかった。解析ツールとしては、平成 25 年度の検討と同様に Partridge (Particle tracking in deep geological environment (野口ほか, 2008)) を用いた。解析対象としたシナリオと廃棄体グループを表 4.4.1-1 に示す。3 次元核種移行解析においては、表 4.3.2-1 で示したシナリオのうち①～④のシナリオを対象とした。シナリオ⑤の母岩におけるマトリクス拡散及び核種収着性の低下については、後述の 1 次元平行平板モデルで考慮するものとし、核種移行率の基本解は、Gr1/2 についてはシナリオ③と、Gr4 についてはシナリオ②で求められるものと同一とした。

表 4.4.1-1 解析対象とするシナリオと対応する廃棄体グループ

| シナリオ No. | シナリオの概要 | 廃棄体グループ |
|----------|---|-------------|
| ① | 地震動等の外部事象やガス発生による、セメント系材料や岩盤中のセメント影響領域における亀裂の再開口が生じない。 | Gr1/2 と Gr4 |
| ② | 地震動等の外部事象やガス発生によって、セメント系材料や岩盤中のセメント影響領域において亀裂が再開口する。 | Gr1/2 と Gr4 |
| ③ | シナリオ②において、緩衝材劣化により人工バリア内部が移流場になる。 | Gr1/2 のみ |
| ④ | シナリオ③ (Gr1/2) 及びシナリオ② (Gr4) において、岩盤中のセメント影響領域に生じた亀裂の直近マトリクスが変質して間隙率が増大し、移流場となる。 | Gr1/2 と Gr4 |

※シナリオ⑤については、核種移行率の基本解は、Gr1/2 ではシナリオ③と、Gr4 ではシナリオ②と同一としたため、ここでは対象外とした。

(2) 3次元水理・核種移行解析の解析モデルの構築

硬岩系岩盤における Gr1/2、又は、Gr4 の単独坑道について解析するものとして 3次元解析の解析体系を構築した。3次元核種移行解析の解析体系を図 4.4.1-1 に示す。解析領域は、坑道中心から水平方向下流側に 100m、上流側に 50m、垂直方向上下それぞれ 50m、坑道軸方向に 100m と設定した。また、動水勾配は 0.01 とし、方向は x 軸方向（水平方向）とした。セメント影響領域の厚みは 3m とした。有限要素数が大きくなりすぎないように厚み 0.1m の支保コンクリートは、セメント影響領域に含めるものとし、セメント影響領域の外径を保存するために、解析モデル上はセメント影響領域の厚みは 3.1m とした。

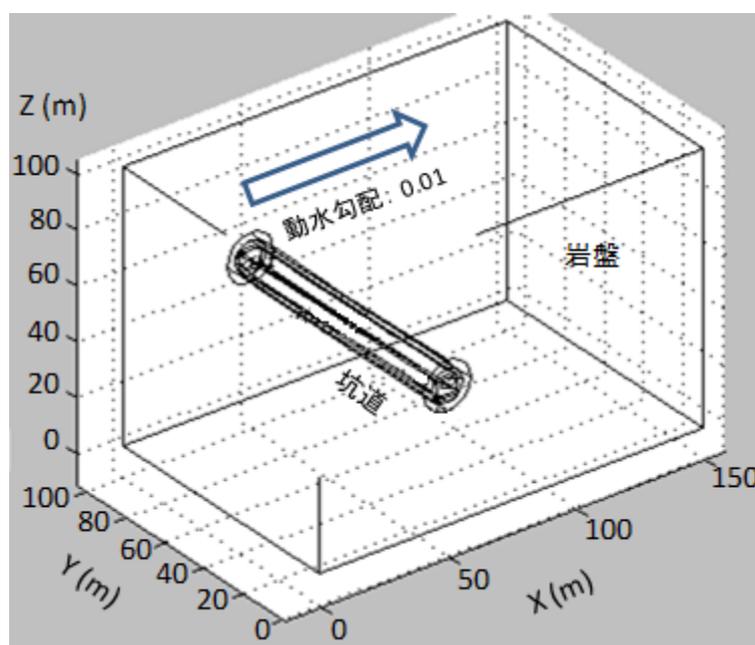


図 4.4.1-1 3次元解析体系の全体図

(3) TRU 処分坑道を対象とする 3次元定常水理解析

平成 25 年度と同様の手法により、水理条件としての不均質場および境界条件を設定して、3次元定常水理解析を行った（日本原子力研究開発機構，2014）。はじめに、坑道内部およびセメント影響領域を多孔質媒体としてモデル化した。セメント影響領域より外側の母岩中の不均質場の設定においては、母岩中の亀裂を再現するために、既往の検討を参考に（原子力発電環境整備機構，2011）、個々の亀裂の位置、方向、大きさ、透水量係数を設定し、3次元亀裂ネットワークモデルを作成した。さらにそれらの設定に基づき、構造物の形状情報を含んだ四面体要素から成る 3次元有限要素メッシュデータを作成した。

次に、亀裂ネットワークデータと 3次元有限要素メッシュデータを読み込み、亀裂方向に依存する異方性を表現するために、クラックテンソル法（小田ほか，1984）により透水係数テンソル場を作成した。さらに解析領域に対して水頭やダルシー流速に関する境界条

件を設定し、上記の透水係数テンソル場を用いた3次元地下水流動解析を実施し、圧力分布、及び、ダルシー流速分布を導出すると共に、3次元核種移行解析のインプットとなる実流速分布を算出した。

境界条件としては、解析体系の上流側と下流側のモデル端面を圧力固定境界とし、その他の4面は不透水境界とした。人工バリアの透水係数は第2次TRUレポートを参考に設定した(4.4.1(3)1)にて後述)。

図4.4.1-1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4.4.1-2に示す。要素数571,864、節点数105,206とした。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。境界条件と動水勾配の設定値を表4.4.1-2に示す。

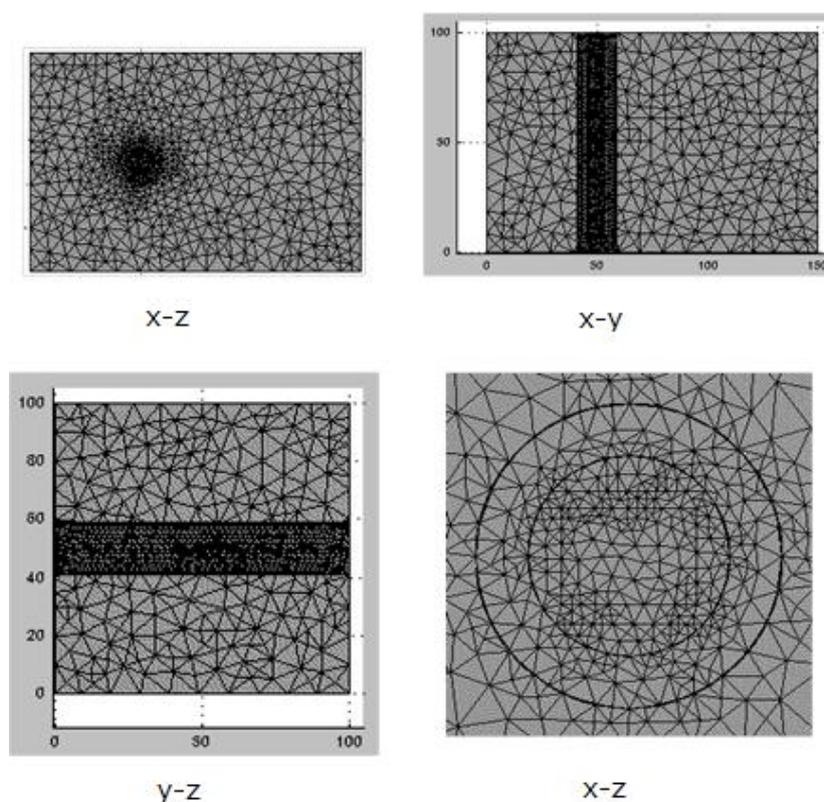


図 4.4.1-2 3次元解析体系の有限要素分割の例

表 4.4.1-2 境界条件と動水勾配の設定値

| 項目 | 設定値 |
|--------------------|------|
| 動水勾配(x軸方向) | 0.01 |
| 上流端(x=0m)での水頭(m) | 1.5 |
| 下流端(x=150m)での水頭(m) | 0 |

1) 水理解析用パラメータの設定

多孔質媒体でモデル化した坑道内部の領域とセメント影響領域の透水係数を以下のよ

うに設定した。

廃棄体の透水係数については、Gr1/2 でベントナイトの健全性が保たれているシナリオ①と②、および、Gr4 のシナリオ①に対しては、ひび割れのない状態を想定したセメントモルタルの値を第2次 TRU レポートから引用した。Gr1/2 のシナリオ③と④および Gr4 のシナリオ②と④については、ひび割れのある状態を想定したセメントモルタルの値を第2次 TRU レポートから引用した。

インバートと Gr4 のコンクリート埋め戻し材の透水係数については、シナリオ①については、ひび割れのない状態を想定したセメントモルタルの値を、シナリオ②～④については、ひび割れのある状態を想定したセメントモルタルの値を第2次 TRU レポートから引用した。

Gr1/2 のベントナイトについては、シナリオ①と②においては、4.3.1 で示した通り、透水係数が保守的な設定となるように Ca 型ベントナイトの値で代表した。シナリオ③、④については、スメクタイトが溶解すると想定した値を第2次 TRU レポートから引用して設定した。

セメント影響領域の透水係数については、シナリオ①については亀裂が完全に閉塞し拡散場であるものとして、ごく小さな値として 10^{-15} m/s とし、シナリオ②と③については、外部事象等による亀裂の再開口を想定することから、第2次 TRU レポートの核種移行解析における掘削影響領域の透水係数を引用した。また、岩盤の亀裂直近のマトリクスにおいて鉱物が溶解して間隙率が增大するシナリオ④については、亀裂マトリクスの拡散深さに相当する領域が、図 4.3.2-2 で示したように変質するものと仮定して設定した。具体的には、変質後のマトリクスの透水係数を砂並みの 10^{-5} m/s と仮定し、亀裂の3次元密度とマトリクス拡散深さの値より求められる変質部の体積割合から、未変質状態での透水係数を掘削影響領域と同じ 2.0×10^{-8} m/s と仮定することにより、セメント影響領域の平均透水係数を 1.6×10^{-6} m/s に設定した。

以上より整理された、解析に用いた人工バリアおよびセメント影響領域の透水係数の設定値を表 4.4.1-3 及び表 4.4.1-4 に示す。

亀裂ネットワークとしてモデル化した母岩の亀裂パラメータについては、HLW 第2次取りまとめを参考に設定した。母岩の亀裂パラメータの設定値を表 4.4.1-5 に示す。

表 4.4.1-3 Gr1/2 におけるシナリオ毎の透水係数データ

| 項目 | | シナリオ① (外部事象なし) | シナリオ② | シナリオ③ | シナリオ④ |
|----------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 人工バリアの 透水係数 (m/s) | 廃棄体 | 5.0×10^{-11} | 5.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| | インバート | 5.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| | ベントナイト 緩衝材 | 2.0×10^{-11} | 2.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| セメント影響領域の透水係数 (m/s) | | 1.0×10^{-15} | 2.0×10^{-8} | 2.0×10^{-8} | 1.6×10^{-6} |

表 4.4.1-4 Gr4 におけるシナリオ毎の透水係数データ

| 項目 | | シナリオ① (外部事象なし) | シナリオ② | シナリオ④ |
|----------------------|----------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 人工バリアの 透水係数 (m/s) | 廃棄体及び 埋め戻し材 | 5.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| | インバート | 5.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| セメント影響領域の透水係数 (m/s) | | 1.0×10^{-15} | 2.0×10^{-8} | 1.6×10^{-6} |

表 4.4.1-5 母岩の水理解析パラメータ

| 項目 | 設定値 |
|--|--------------------------------------|
| 3次元亀裂密度 (m^2/m^3) | 0.8 |
| 透水量係数 (m^2/s) 分布の対数平均 | -9.99 |
| 透水量係数分布の対数標準偏差 | 1.07 |
| 亀裂の半径分布 | べき乗分布 |
| べき指数 | 3.0 |
| べき乗分布における最小亀裂半径 (m) | 1.0 |
| モデル化する亀裂の最小半径 (m) | 7.0 |
| モデル化する亀裂の最大半径 (m) | 300.0 |
| 亀裂の方向性 | 直交2組の鉛直亀裂群 Fisher 分布 ($\kappa=10$) |
| 母岩マトリクス未変質部の透水係数 (m/s) | 無視できるほど小さい |

2) 解析結果

シナリオ①と②の結果を図 4.4.1-3 と図 4.4.1-4 に示す。各断面図は処分坑道を通る断面であり、坑道周辺の拡大図も併せて示した。Gr1/2 では、シナリオ①においては、セメント影響領域の亀裂が二次鉱物で閉塞するものと想定して、無視できるほど小さい透水係数の値として $1 \times 10^{-15} \text{ m/s}$ を設定したことから、坑道内部のダルシー流速は極めて小さく、 10^{-15} m/s のオーダーとなることが確認された。一方、シナリオ②においては、地震動などの外部影響やガス発生の影響を考慮して、セメント影響領域の亀裂とインバートのひび割れが再開口すると想定して、砂並みの透水係数を設定して解析を行った結果、坑道内部のダルシー流速は全体的に増加し、特にインバートでは 10^{-10} m/s 程度まで増加した。ベントナイトが配置された領域においては、健全性が保たれると想定したため、 10^{-13} m/s 程度であった。Gr4 については、シナリオ①では、坑道内部においてひび割れの閉塞を考慮して無視できるほど小さい透水係数を与えたため、ダルシー流速が極めて小さくなり、Gr1/2 と同様の結果が得られた。シナリオ②では、Gr1/2 のインバートと同様に、ひび割れの開口を想定して砂並みの透水係数を与えたことから、ダルシー流速が 10^{-10} m/s 程度まで増加した。

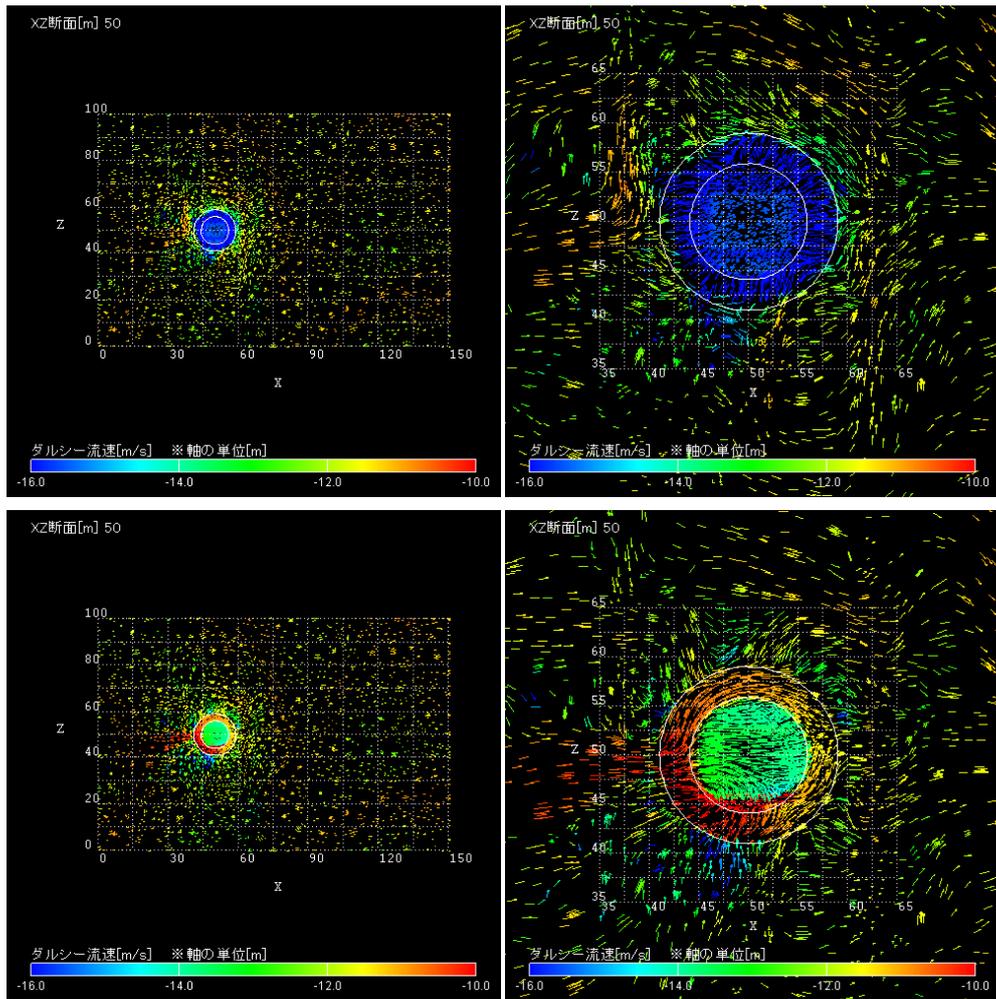


図 4.4.1-3 Gr1/2 のダルシー流速ベクトルの分布（上：シナリオ①、下：シナリオ②）

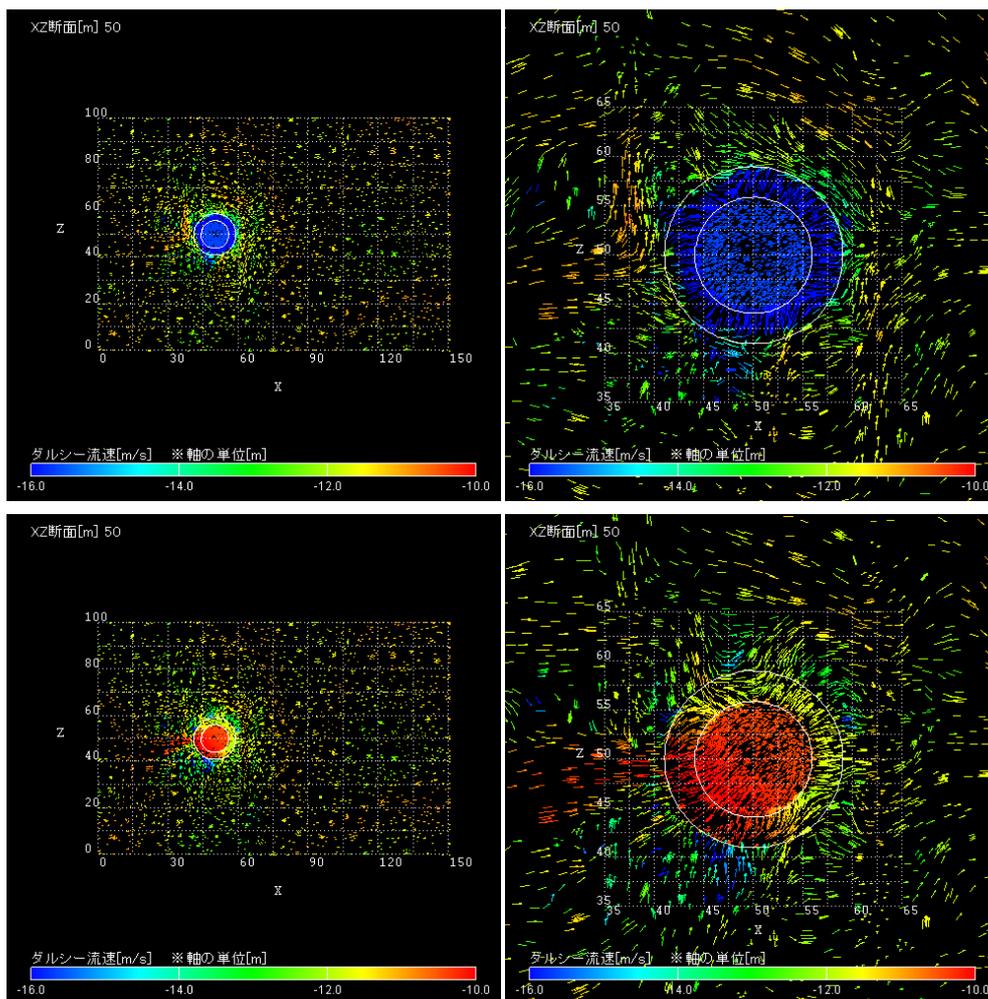


図 4.4.1-4 Gr4 のダルシー流速ベクトルの分布（上：シナリオ①、下：シナリオ②）

(4) TRU 処分坑道を対象とする 3 次元核種移行解析の実施

1) 核種移行解析パラメータの設定

4.4.1(1)で示したように、可溶性・非収着性で崩壊を考慮しない仮想的な保存性核種を対象とし、3次元核種移行解析のパラメータを設定した。

(a) 廃棄体、インバート、Gr4 のコンクリート埋め戻し材

廃棄体とコンクリート埋め戻し材の間隙率については、Gr1/2 のシナリオ①および②と Gr4 のシナリオ①に対しては、初期状態の値を第 2 次 TRU レポートから引用して設定した。シナリオ③および④については、Ca が 100% 溶脱した場合の間隙率を第 2 次 TRU レポートから引用して設定した。実効拡散係数については、4.3.1 で示した通り、ひび割れ等の閉塞は、入口近傍に限定され、大部分の領域では、開口したままであると想定されるため、いずれのシナリオにおいても、第 2 次 TRU レポートのひび割れが生じているセメント系材料の実効拡散係数の導出の考え方と同様に、Cs の自由水中の拡散係数に間隙率を乗じた値

として設定した。但し、インバートについては、シナリオ②においてもひび割れが開口しているものとして間隙率および実効拡散係数を設定した。材料全体の真密度については第2次 TRU レポートから引用した。

(b) ベントナイト

間隙率と真密度については、全てのシナリオについて第2次 TRU レポートから初期状態の値を引用して設定した。実効拡散係数については、シナリオ①と②については、陰イオン核種の値として第2次 TRU レポートで示されている値を引用して設定した。シナリオ③および④については、スメクタイト含有率が保守的に0であるとして、廃棄体と同様に Cs の自由水中の拡散係数に間隙率を乗じた値として設定した。

なお、第2次 TRU レポートでは、ベントナイトの実効拡散係数については、中性核種、陽イオン核種、陰イオン核種について、それぞれ異なる値が設定されており、ベントナイトの健全性が保たれていると想定したシナリオ①と②においては、これらの違いを反映させる必要がある。しかしながら、3次元物質移行解析においては、4.4.1(1)で示した通り、仮想的な保存性核種を対象としているため、代表値として陰イオン核種の実効拡散係数を設定することとし、核種による実効拡散係数の違いについては、後述する1次元核種移行解析にて考慮するものとした。

(c) 母岩（セメント影響領域を含む）

間隙率、真密度、実効拡散係数のいずれのパラメータについても、第2次 TRU レポートにおける初期状態の値を設定した。

以上により、設定された3次元核種移行解析に用いられるパラメータを表4.4.1-6～表4.4.1-9にまとめて示す。

表 4.4.1-6 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr1/2) : 各シナリオに共通な設定値

| | セメント系材料 | | 緩衝材 | セメント影響領域 | 母岩 |
|---------------------------|---------|-------|------|----------|-----|
| | 廃棄体 | インバート | | | |
| 真密度 (kg/ m ³) | 2580 | 2630 | 2680 | 2700 | |
| マトリクス拡散深さ(m) | 考慮せず | | | | 0.1 |
| マトリクス拡散寄与面積率 (-) | 考慮せず | | | | 0.5 |

表 4.4.1-7 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr1/2) : シナリオ毎の設定値

| 項目 | | シナリオ① (外部事象なし) | シナリオ② | シナリオ③ | シナリオ④ |
|-------------------------------|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 間隙率 | 廃棄体 | 0.19 | 0.19 | 0.46 | 0.46 |
| | インバート | 0.13 | 0.46 | 0.46 | 0.46 |
| | ベントナイト緩衝材 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| | セメント影響領域 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 母岩 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 実効拡散係数 (m ² /s) | 廃棄体 | 8×10 ⁻¹⁰ | 8×10 ⁻¹⁰ | 2×10 ⁻⁹ | 2×10 ⁻⁹ |
| | インバート | 5×10 ⁻¹⁰ | 2×10 ⁻⁹ | 2×10 ⁻⁹ | 2×10 ⁻⁹ |
| | ベントナイト緩衝材 | 4×10 ⁻¹¹ | 4×10 ⁻¹¹ | 2×10 ⁻⁹ | 2×10 ⁻⁹ |
| | セメント影響領域 | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² |
| | 母岩 | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² |

表 4.4.1-8 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr4) : 各シナリオに共通な設定値

| | セメント系材料 | | セメント影響領域 | 母岩 |
|---------------------------|------------------|-------|----------|-----|
| | 廃棄体及びコンクリート埋め戻し材 | インバート | | |
| 真密度 (kg/ m ³) | 2580 | 2630 | 2700 | |
| マトリクス拡散深さ (m) | 考慮せず | | | 0.1 |
| マトリクス拡散寄与面積率 (-) | 考慮せず | | | 0.5 |

表 4.4.1-9 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr4) : シナリオ毎の設定値

| 項目 | | シナリオ① (外部事象なし) | シナリオ② | シナリオ④ |
|-------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 間隙率 | 廃棄体及びコンクリート埋め戻し材 | 0.19 | 0.46 | 0.46 |
| | インバート | 0.13 | 0.46 | 0.46 |
| | セメント影響領域 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 母岩 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 実効拡散係数 (m ² /s) | 廃棄体及びコンクリート埋め戻し材 | 8×10^{-10} | 2×10^{-9} | 2×10^{-9} |
| | インバート | 5×10^{-10} | 2×10^{-9} | 2×10^{-9} |
| | セメント影響領域 | 3×10^{-12} | 3×10^{-12} | 3×10^{-12} |
| | 母岩 | 3×10^{-12} | 3×10^{-12} | 3×10^{-12} |

2) 解析結果

緩衝材を想定する Gr1/2 と、緩衝材を想定しない Gr4 について、セメント系材料で発生したひび割れが二次鉱物によって閉塞すると共に、母岩に存在する亀裂についても、坑道から数 m の範囲（セメント影響領域）においては閉塞していることを想定したシナリオ①と、外部事象やガス発生等によりこれらのひび割れや亀裂が初期から開口していると想定したシナリオ（Gr1/2：シナリオ③、Gr4：シナリオ②）に対する 3次元核種移行解析の結果を、図 4.4.1-5～図 4.4.1-8 に示す。セメント影響領域の亀裂が閉塞して、セメント影響領域を含む人工バリア全域が概ね拡散場であるとみなせるシナリオ①では、1,000 年後までは母岩への累積移行率は、緩衝材を用いる Gr1/2 においては、ほぼ 0 となった。緩衝材を用いない Gr4 でも母岩への累積移行率は約 2.6% であり、緩衝材の有無に関わらず、極めて高いバリア性能が維持される結果が得られた。

一方、地震動等の外部事象やガス発生等により、セメント系材料のひび割れと、セメント影響領域の亀裂が初期から開口しており、人工バリア内部まで移流場であると想定するシナリオ（Gr1/2：シナリオ③、Gr4：シナリオ②）においては、1,000 年経過後の時点で、既に母岩への累積移行率は 60% 以上となり、人工バリアにおける止水性が著しく低下していることが確認された。

なお、図 4.4.1-6 右図では廃棄体から緩衝材への累積移行率の最大値が 0.5 程度となっているが、これは、Gr1/2 のシナリオ③では緩衝材が劣化していると想定されており、4.4.1(1) で示した通り、3次元核種移行解析では、廃棄体と緩衝材の領域に核種が均一に分布している状態を初期状態としているためである。これにより、廃棄体と緩衝材の境界を通過しない核種が存在することになる。図 4.4.1-8 で示される Gr4 のシナリオ②に対しても、同様の理由により、廃棄体からコンクリート埋め戻し材を通過する累積移行率の最大値は 0.5 程度となる。

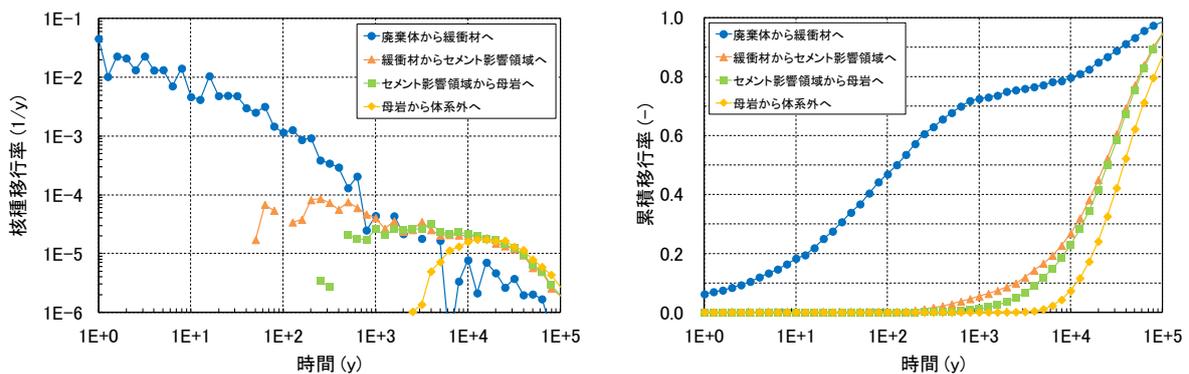


図 4.4.1-5 Gr1/2 シナリオ①（左：核種移行率、右：累積移行率(粒子数 n=5000)）

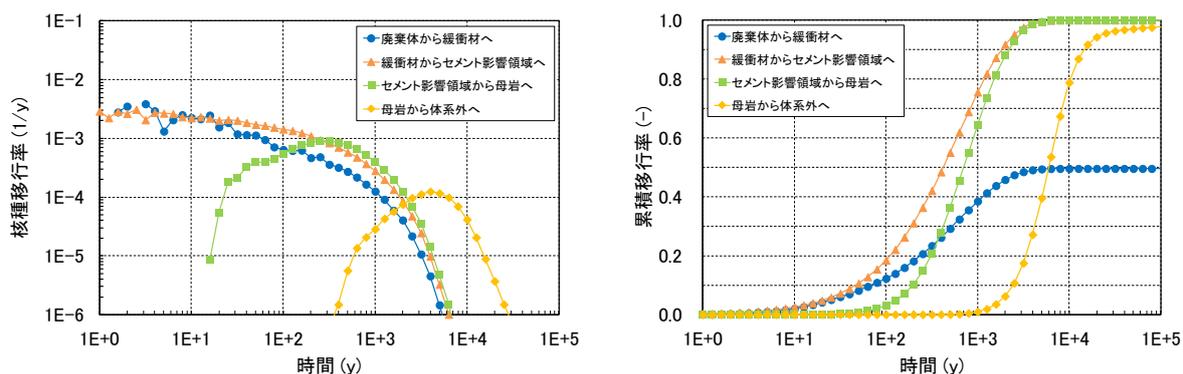


図 4.4.1-6 Gr1/2 シナリオ③ (左：核種移行率、右：累積移行率(粒子数 n=95,000))

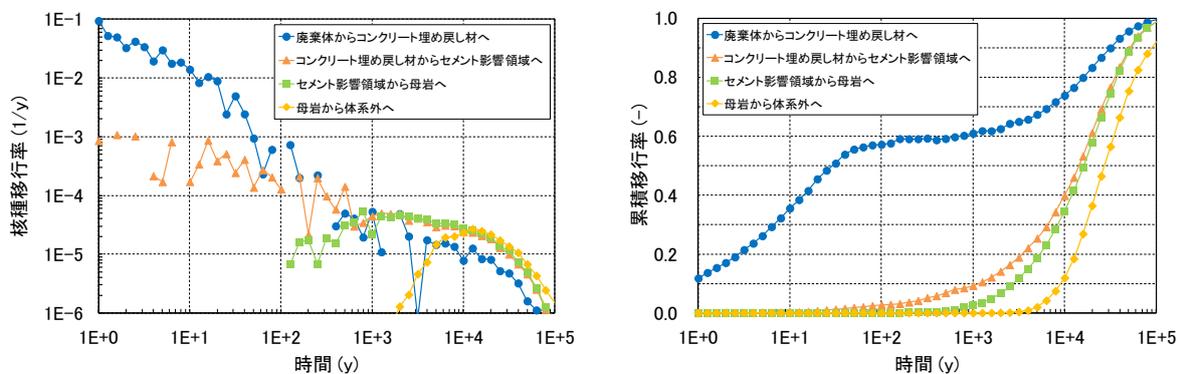


図 4.4.1-7 Gr4 シナリオ① (左：核種移行率、右：累積移行率(粒子数 n=5,020))

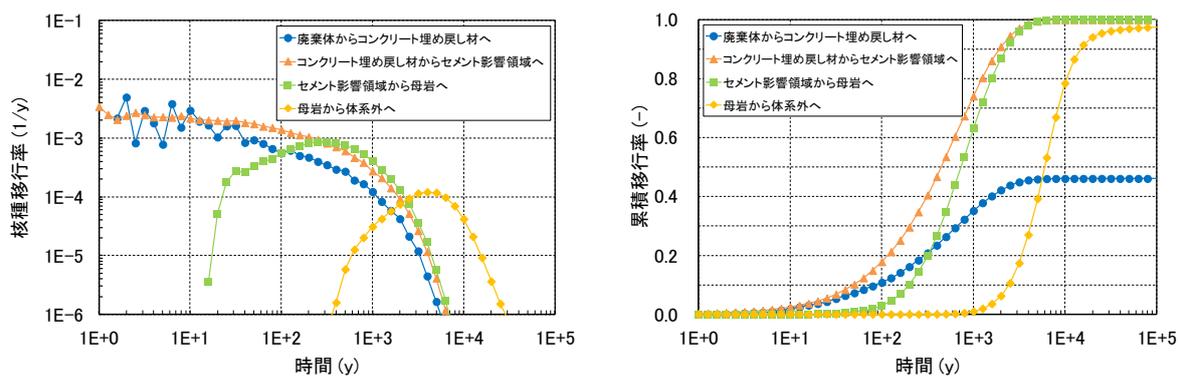


図 4.4.1-8 Gr4 シナリオ② (左：核種移行率、右：累積移行率(粒子数 n=75,000))

4.4.2 ニアフィールドの状態変遷を考慮した1次元核種移行解析と線量評価

平成25年度に構築した3次元核種移行解析と従来の1次元核種移行解析を組み合わせる性能評価の概念に基づき、核種移行経路の場の状態変遷を考慮した試解析を行った。解析においては、4.4.1項で示した3次元核種移行解析により求められた核種移行率の基本解を1次元核種移行解

析モデルに反映すると共に、核種移行経路における地下水の pH の分布を考慮して、2.5 節で整備した核種移行パラメータのデータセットから適切な値を設定し、第 2 次 TRU レポートで示されている TRU 廃棄物処分システムを対象とする核種移行評価の試解析を行った。

(1) 1次元核種移行解析の解析手法の概要

汎用解析ソフトウェア QPAC (Quintessa's General-Purpose Modelling Software (Benbow et al., 2007)) により構築された 1 次元核種移行モデルによる解析を行った (以降、核種移行解析用 QPAC と呼ぶ)。核種移行解析用 QPAC により構築した 1 次元核種移行モデルを図 4.4.2-1 に示す。廃棄物から溶出した核種が瞬時混合される領域としてセメント充填材および埋め戻し材を想定した。また、緩衝材とセメント影響領域からなる 4 つの独立した移行経路を考慮し、核種が瞬時に均質に混合されるミキシングセルを介して、透水量係数の異なる 32 チャンネルの母岩亀裂に接続される解析モデルを構築した (従来の 1 次元核種移行モデルでは、掘削影響領域をミキシングセルとしてモデル化していたが、本解析モデルでは、掘削影響領域は亀裂の閉塞・再開口を考慮するセメント影響領域としてモデル化したため、その外側において核種が瞬時に均質に混合する領域を想定して、ミキシングセルとしてモデル化した)。

1) 保存性核種の移行解析とフィッティング

4.4.1 項で示した、Partridge による 3 次元核種移行解析で求められた核種移行率の基本解に対して、1 次元モデルの解析結果でフィッティングを行うことを目的として、1 次元モデルによる核種移行解析を行った。フィッティングは 2 回に分けて実施した。まず、Partridge による 3 次元核種移行解析と同様に、可溶性・非収着性で、崩壊を考慮しない仮想的な保存性核種を対象として、充填材からミキシングセルまでの各領域で流量がそれぞれ異なる複数の 1 次元核種移行解析を行った。流量以外の解析パラメータについては、Partridge と同様とした。解析により得られた流量の相異なるチャンネルにおける核種移行率の線形結合を、Partridge の 3 次元解析により求められたセメント影響領域から母岩領域への移行率でフィッティングすることにより、チャンネル毎の重み係数 α を導出した。

次に、フィッティングにより求められた重み係数 α を人工バリアのモデル部分に反映し、母岩における亀裂の透水量係数が異なる複数の 1 次元物質移行解析を行った。上記と同様に保存性核種を対象とし、Partridge により求められた母岩から体系外への移行率に対して、フィッティングすることにより、チャンネルごとの重み係数 β を導出した。母岩における移行距離は 100m とした。

これらの作業を通じて、Partridge による 3 次元核種移行解析の結果が反映された 1 次元のマルチチャンネルモデルを作成した。

2) マルチチャンネルモデルによる核種移行解析と線量評価

上記 1) で作成したマルチチャンネルモデルを用いて、第 2 次 TRU レポートの基本シナリオにおけるレファレンスケースで取り扱った廃棄体と物量を前提条件とする核種移行解析を行った。母岩における移行距離は 1) と同様に 100m とした。

次に、上記の核種移行解析用 QPAC による解析で求められる母岩領域からの核種移行率をインプットとして、断層を対象とする 1 次元平行平板モデルによる核種移行解析を実施した。解析ツールとしては、第 2 次 TRU レポートの核種移行解析で用いられた TIGER (Transport In a Geochemically Evolving Region (三原ほか, 2004)) を使用した。断層においてはセメントの影響を考慮せず、岩石基質マトリクスにおける Kd については本検討で用いたデータセットの値を使用し、全ての核種について全域で pH11 とした時のデータセットの値を適用した。その他の条件については第 2 次 TRU レポートの基本シナリオにおけるレファレンスケースの条件と同様 (例えば、断層での移行距離は 800m) とした。最後に、第 2 次 TRU レポートの基本シナリオにおけるレファレンスケースと同様の線量換算係数 (農作業従事者グループの値) を用いて、断層からの核種移行率を線量に換算した。

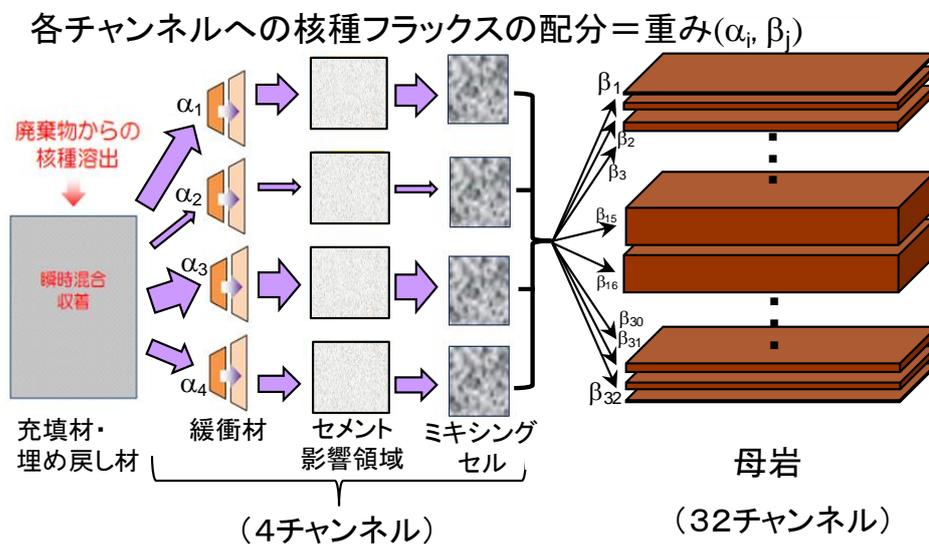


図 4.4.2-1 セメント影響を考慮した 1 次元核種移行モデルの概念図

(2) 解析対象および解析ケースの設定

1) 処分施設

解析対象とする TRU 廃棄物の処分施設の緒元については第 2 次 TRU レポートと同様とした。

2) 対象核種

対象とする核種は、第 2 次 TRU レポートの解析対象である以下の核種とした。

C-14, Cl-36, Co-60, Ni-59, Ni-63, Se-79, Sr-90, Zr-93

Nb-94 (Nb-93m), Mo-93, Tc-99, Pd-107, Sn-126, I-129, Cs-135, Cs-137

Cm-244→Pu-240→U-236→Th-232→Ra-228→Th-228

Cm-245→Pu-241→Am-241→Np-237→U-233→Th-229

Cm-246→Pu-242→U-238→U-234→Th-230→Ra-226→Pb-210 (Po-210)

Am-243→Pu-239→U-235→Pa-231→Ac-227

() 内の核種は、親核種と放射性平衡であるとして評価。核種移行解析では対象としない。

3) 解析ケース

廃棄体グループの Gr1、Gr2、Gr4 のそれぞれに対して、表 4.4.1-1 に示した①～⑤の各シナリオに対応する解析ケースを設定した。また、比較のために、セメントによる影響を考慮しないケース(セメント系材料および周辺母岩において、二次鉱物によるひび割れ等の閉塞および Kd や溶解度に対する高アルカリ地下水の影響を考慮しないケース)についても解析を行った。このうち、セメントと地下水との反応により生成した二次鉱物でセメントのひび割れや岩盤中の亀裂が閉塞した後に、地震動などの外部事象やガス発生による影響でこれらが再開口すると共に、緩衝材も劣化して坑道内部が移流場になるシナリオ(シナリオ③)に対応するケースにおいては、ひび割れ面直近のセメントマトリクスでの間隙の閉塞の有無により、ベントナイト緩衝材と周辺母岩の変質挙動が変化する可能性がある。こうした観点から、外部事象やガス発生によりセメントのひび割れや周辺岩盤の亀裂の内部の閉塞が再開口して坑道内部が移流場になるシナリオ(Gr1/2 のシナリオ③④⑤及び Gr4 のシナリオ②④⑤)については、セメントのひび割れ面直近マトリクスでの間隙閉塞により、緩衝材と周辺岩盤の間隙水が高アルカリ性に変化しないケースと、それらの閉塞が断続的に破られ、長期にわたって高アルカリ性となるケースの 2 ケースずつを考慮するものとした。これらの解析ケースの一覧を表 4.4.2-1 に示す。

(3) 核種移行解析パラメータの設定

1) 溶解度

廃棄体領域の流量が極めて低い Gr1/2 シナリオ①、②、及び Gr4 シナリオ①に対して、セメント充填材領域での元素の溶解度を 2.5 節で設定された溶解度のデータセットから決定した。溶解度の設定値を表 4.4.2-2 に示す。これらのシナリオにおいて廃棄体領域は長期にわたってポルトランドライト平衡になると考えられるため、全元素に対して pH12~13 の場合の溶解度を採用した。それ以外のシナリオにおいては、廃棄体領域の流量が高く、保守的に全ての核種は沈殿しないものと仮定して溶解度制限を考慮しなかった。

表 4.4.2-1a 1次元核種移行解析のセメント影響を考慮しない場合とシナリオ①～③に対する解析ケース

| シナリオ | グループ | 充填材における溶解度制限の考慮 ^{*1} | 緩衝材と母岩の Kd の設定の考え方 ^{*2} |
|---|-----------|-------------------------------|--|
| セメント影響を考慮せず | Gr1, 2 | する | 全域で pH<11 として設定 |
| | Gr4 | しない | |
| ①. 地震動等の外部事象やガス発生による、セメント系材料のひび割れや岩盤中のセメント影響領域における亀裂の再開口が生じない | Gr1, 2, 4 | する | 全域で pH<11 として設定 |
| ②. 地震動等の外部事象やガス発生によって、セメント系材料のひび割れや岩盤中のセメント影響領域において亀裂が再開口する | Gr1, 2 | する | 全域で pH<11 として設定 |
| | Gr4 | しない | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞により地下水流動への高アルカリ影響は無視できるほど小さいと想定して全域で pH<11 として設定 セメント割れ目表面付近での間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ影響が全域にわたって長期に継続することを想定して、pH>11 として設定 |
| ③. シナリオ②において、緩衝材が劣化する。 | Gr1, 2 | しない | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞により地下水流動への高アルカリ影響は無視できるほど小さいと想定して全域で pH<11 として設定 |
| | | | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ影響が全域にわたって長期に継続することを想定して、pH>11 として設定 |

表 4. 4. 2-1b 1次元核種移行解析のシナリオ④⑤に対する解析ケース

| シナリオ | グループ | 充填材における溶解度制限の考慮 ^{※1} | 緩衝材と母岩の Kd の設定の考え方 ^{※2} |
|--|-----------|-------------------------------|---|
| ④. シナリオ③ (Gr1/2) 及びシナリオ② (Gr4) において、岩盤中のセメント影響領域に生じた亀裂の直近マトリクスが変質して間隙率が增大し、移流場となる。 | Gr1, 2, 4 | しない | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞により地下水流動への高アルカリ影響は無視できるほど小さいと想定して全域で pH<11 として設定 |
| ⑤. シナリオ③ (Gr1/2) 及びシナリオ② (Gr4) において、岩盤中の亀裂の表面付近が閉塞することによりマトリクス拡散及び核種収着性が低下する。 | | | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ影響が全域にわたって長期に継続することを想定して、pH>11 として設定 |

※1 溶解度制限を想定するシナリオに対する解析ケースでは、廃棄体部分が OPC との平衡状態にあるとして pH12~13 の数値を採用。

※2 セメント材料の Kd は pH による依存性は無い。

表 4.4.2-2 セメント充填材領域における元素の溶解度の設定値

| 元素 | 溶解度 (mol/dm ³) | 元素 | 溶解度 (mol/dm ³) |
|-------|----------------------------|----|----------------------------|
| C(無機) | 1×10^{-4} | I | 可溶性 |
| C(有機) | 可溶性 | Cs | 可溶性 |
| Cl | 可溶性 | Pb | 可溶性 |
| Co | 7×10^{-6} | Ra | 4×10^{-4} |
| Ni | 2×10^{-5} | Ac | 1×10^{-9} |
| Se | 7×10^{-6} | Th | 3×10^{-9} |
| Sr | 4×10^{-3} | Pa | 2×10^{-9} |
| Zr | 3×10^{-6} | U | 6×10^{-9} |
| Nb | 8×10^{-2} | Np | 2×10^{-9} |
| Mo | 3×10^{-4} | Pu | 3×10^{-11} |
| Tc | 1×10^{-6} | Am | 5×10^{-11} |
| Pd | 2×10^{-6} | Cm | 5×10^{-11} |
| Sn | 可溶性 | | |

2) 収着分配係数 (Kd)

2.5 節で示した通り、ベントナイト緩衝材及び周辺母岩において、間隙水の pH の値が 11 より大きい小さいかで Kd が異なる元素がある。一方、セメント材料に関しては pH の値による依存性はない。前項(2)の 3)で示した通り、セメント材料中の割れ目の閉塞した Gr1/2 シナリオ①、②、及び Gr4 シナリオ①においては、緩衝材及び母岩へのセメント影響は無視できるほど小さいと考えられるため、pH<11 と設定した。一方、Gr1/2 シナリオ③～⑤、及び Gr4 シナリオ②、④、⑤に対しては、以下の 2 ケースを考慮した。

- セメント割れ目表面付近での間隙閉塞により地下水流動への高アルカリ影響は無視できるほど小さいと想定して、全域で pH<11 とする。
- セメント割れ目表面付近での間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ影響が全域にわたって長期に継続することを想定して、全域で pH>11 とする。

各シナリオの元素毎の Kd の設定値を表 4.4.2-3～表 4.4.2-5 に示す。

表 4.4.2-3 充填材・埋め戻し材の収着分配係数(Kd) (単位 : m³/kg)

| 元素 | 設定値 | 元素 | 設定値 |
|----------------|--------------------|---------------|--------------------|
| C(無機) | 0 | Mo | 1×10 ⁻³ |
| C(有機) | 0 | Tc | 1×10 ⁻¹ |
| Cl | 0 | Sn, Pa | 1×10 ⁻¹ |
| Co, Ni, Pd, Pb | 1×10 ⁻³ | I | 1×10 ⁻⁴ |
| Se | 1×10 ⁻² | Cs | 2×10 ⁻⁴ |
| Sr, Ra | 1×10 ⁻³ | Ac, Am, Cm | 2×10 ⁻¹ |
| Zr | 1×10 ⁻¹ | Th, Np, U, Pu | 2×10 ⁻¹ |
| Nb | 2×10 ⁻² | | |

表 4.4.2-4 緩衝材の収着分配係数(Kd) (単位 : m³/kg) (Gr1/2のみ)

| 元素 | シナリオ①と② | シナリオ③～⑤ で緩衝材の pH<11 の場合 | シナリオ③～⑤ で緩衝材の pH>11 の場合 |
|----------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| C(無機) | 0 | 0 | 0 |
| C(有機) | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 |
| Co, Ni, Pd, Pb | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ |
| Se | 5×10 ⁻⁴ | 5×10 ⁻⁴ | 5×10 ⁻⁴ |
| Sr, Ra | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ |
| Zr | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁰ |
| Nb | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ |
| Mo | 0 | 0 | 0 |
| Tc | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ |
| Sn, Pa | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁰ |
| I | 0 | 0 | 0 |
| Cs | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ |
| Ac, Am, Cm | 1×10 ⁰ | 1×10 ¹ | 1×10 ¹ |
| Th, Np, U, Pu | 5×10 ⁰ | 5×10 ⁰ | 5×10 ⁰ |

表 4.4.2-5 母岩・断層の岩石基質マトリクスの収着分配係数(Kd) (単位：m³/kg)

| 元素 | 母岩 | | | 断層 |
|----------------|------------------------------------|---|--|--------------------|
| | シナリオ① とシナリオ ② (Gr1/2 の み) | シナリオ② (Gr4 の み) とシナリオ③ (Gr1/2 のみ) および シナリオ④⑤で母岩 の pH<11 の場合 | シナリオ② (Gr4 のみ) とシナリオ③ (Gr1/2 のみ) およびシナリオ ④⑤で母岩の pH>11 の 場合 | |
| C(無機) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C(有機) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Co, Ni, Pd, Pb | 2×10^{-3} | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} | 2×10^{-3} |
| Se | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} |
| Sr, Ra | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} |
| Zr | 3×10^{-2} | 3×10^{-2} | 3×10^{-2} | 3×10^{-2} |
| Nb | 3×10^{-3} | 3×10^{-3} | 3×10^{-3} | 3×10^{-3} |
| Mo | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Tc | 1×10^0 | 1×10^0 | 1×10^0 | 1×10^0 |
| Sn, Pa | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} |
| I | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cs | 5×10^{-3} | 5×10^{-3} | 5×10^{-3} | 5×10^{-3} |
| Ac, Am, Cm | 1×10^{-1} | 1×10^0 | 1×10^0 | 1×10^{-1} |
| Th, Np, U, Pu | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} |

3) 実効拡散係数

緩衝材を除くバリア材料の実効拡散係数及びシナリオとの対応は表 4.4.1-7 と表 4.4.1-9 に示した通りである。但し、Gr1/2 のシナリオ①, ② (緩衝材が劣化していないケース) の緩衝材については、第2次 TRU レポートと同様に、中性核種、陽イオン核種、陰イオン核種でそれぞれ異なる値を設定した。これらの実効拡散係数の設定値を表 4.4.2-6 に示す。

表 4.4.2-6 Gr1/2 シナリオ①と②における緩衝材の実効拡散係数 (単位：m²/s)

| 中性核種 | 陽イオン核種 | 陰イオン核種 |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| 3×10^{-10} | 4×10^{-10} | 4×10^{-11} |

4) 核種の浸出期間

第2次 TRU レポートと同様に、Gr2 については、放射化金属の母材からの調和溶解と、酸化被膜からの瞬時放出を仮定して設定し、Gr1 と Gr4 については瞬時放出するとした。

(4) 解析結果

1) 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合（シナリオ①）

4.3.1 項で示されたニアフィールドの状態設定の結果がそのまま反映されているシナリオ①について、セメントによる影響を考慮しないケース（二次鉱物によるセメント系材料や周辺母岩でのひび割れ等の閉塞および間隙水の高アルカリ化による溶解度・Kdの変化を考慮しない）との比較を行った。

Gr1、Gr2 および Gr4 について、外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合（シナリオ①）の坑道近傍（ミキシングセル）から周辺母岩への核種移行率の経時変化を図 4.4.2-2～図 4.4.2-4 に示す。比較のためセメントの影響を考慮しないケースの解析結果も示す。いずれの廃棄体グループでも、セメント影響を考慮しないケースと比較して、ミキシングセルにおける核種移行率の立ち上がりが遅れ、最大値も減少した。Gr1 では、セメント影響を考慮しないケースと比較して、最大値が 1/2 程度に減少した。Gr2 では、セメント影響を考慮しない場合において移行率の支配核種であった Sr-90 の寄与が大幅に減少し、最大値が 2 桁低下した。Gr4 においては、特にその傾向が顕著であり、移行率の最大値が 5 桁以上低下した。

シナリオ①では、セメントと異種材料との境界部の閉塞によって、セメント由来の高アルカリ水がセメント領域内に限定され、緩衝材および周辺母岩の間隙水について、 $\text{pH}<11$ であると想定したため、各バリア材料の Kd の設定値は、セメント影響を考慮しない場合と共通である。したがって、いずれの廃棄体グループにおいても、セメントの影響を考慮しないケースと比較してミキシングセルにおける核種移行率の立ち上がりが遅れ、最大値が減少した原因として、セメントや周辺岩盤のひび割れ等が閉塞して透水性が著しく減少したこと、および、Gr4 については、坑道内部が拡散場となり、溶解度制限を考慮したことによる影響が大きいと考えられる。

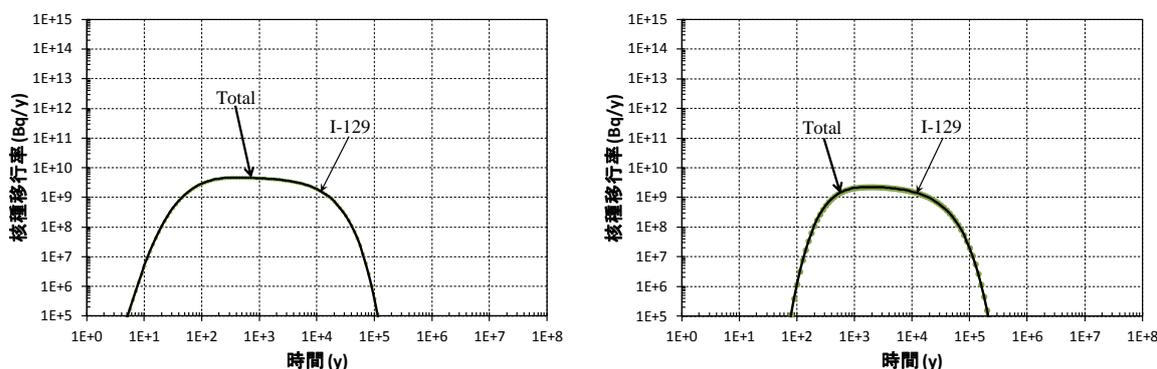


図 4.4.2-2 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の
ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（シナリオ①、Gr1）
（左：セメント影響を考慮しない場合の解析結果）

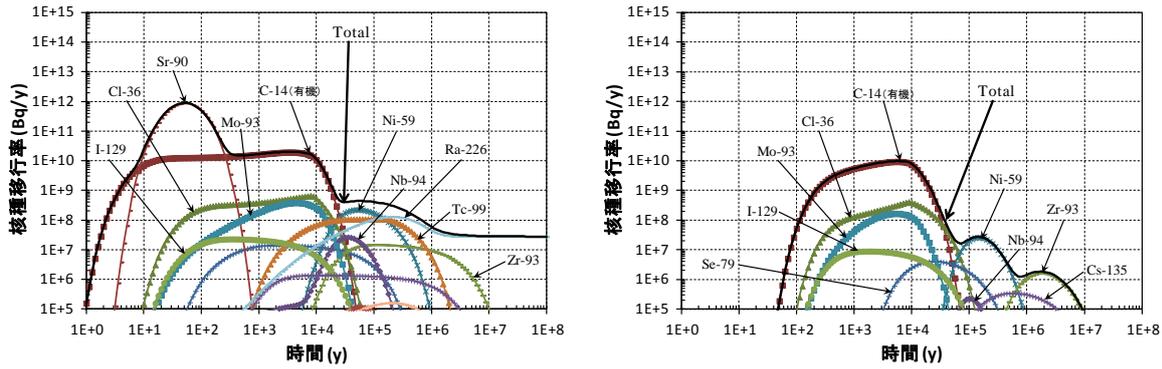


図 4.4.2-3 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の
 ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（シナリオ①、Gr2）
 （左：セメント影響を考慮しない場合の解析結果）

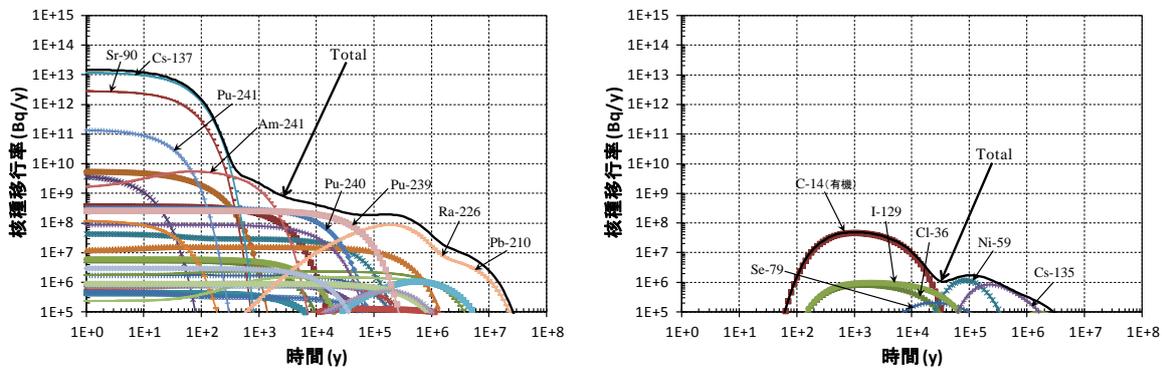


図 4.4.2-4 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の
 ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（シナリオ①、Gr4）
 （左：セメント影響を考慮しない場合の解析結果）

2) 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口および緩衝材の劣化を考慮する場合
 （シナリオ②、③）

4.3.2 項で示された、地震動等の外部事象やガス発生により、セメント系材料のひび割れや周辺岩盤の亀裂の閉塞が破られ流速が増加するケース（シナリオ②、シナリオ③（Gr1、Gr2のみ））について、シナリオ①との比較を行った。

Gr1 に対するミキシングセルから周辺母岩への核種移行率の経時変化を図 4.4.2-5 に示す。図 4.4.2-2 に示した、坑道内部および周辺のセメント影響領域が概ね拡散場であるとしたシナリオ①の結果と比較して、シナリオ②においては、主にセメント影響領域の流量が増加したことにより移行率の立ち上がりが早くなり、最大値も増加する傾向が見られた。緩衝材の劣化を想定したシナリオ③では、坑道内部における流量も増加することにより、シナリオ②と比べてこうした傾向がさらに顕著に表れる結果となった。

Gr2 に対するミキシングセルから周辺母岩への核種移行率の経時変化を図 4.4.2-6 に示

す。シナリオ②では、表 4.4.2-1a で示したように、緩衝材と周辺岩盤では全域で pH<11 と想定したため、溶解度と Kd の設定値はシナリオ①と変わらないが、セメント系材料のひび割れとセメント影響領域における亀裂が再開口し、流量が増加したことにより、核種移行率の立ち上がりが早まり、最大値も 1 桁程度増加した。また、シナリオ③の場合は、シナリオ②と比較して、複数の核種について、移行率が最大値に達するまでの期間が短縮する傾向が見られた。表 4.4.2-1a で示したシナリオ③の解析ケースのうち、セメント系材料におけるひび割れ直近のマトリクスの間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ性の地下水が下流側に広がることにより、緩衝材と母岩において、pH が上昇することを想定したケースにおいては、緩衝材・母岩における Kd が 1 桁小さくなることにより、Ni-59、Ni-63、Nb-94、Pd-107 などの移行率の最大値が上昇した。

Gr4 に対するミキシングセルから周辺母岩への核種移行率の経時変化を図 4.4.2-7 に示す。シナリオ②では、図 4.4.2-4 に示したシナリオ①の結果と比較して、坑道内部および周辺母岩の流量が増加したこと、および、全核種が可溶性であると想定して溶解度制限を考慮しなかったことにより、移行率の立ち上がりが早くなり、最大値も 1 桁以上高い値を示した。また、表 4.4.2-1a で示したシナリオ②の解析ケースのうち、セメント系材料におけるひび割れ直近のマトリクスにおける間隙の閉塞が断続的に破られ、周辺母岩において、pH が上昇することを想定したケースにおいては、周辺母岩における Kd が 1 桁小さくなることにより、Ni-59、Ni-63、Pd-107 の移行率の最大値が上昇した。

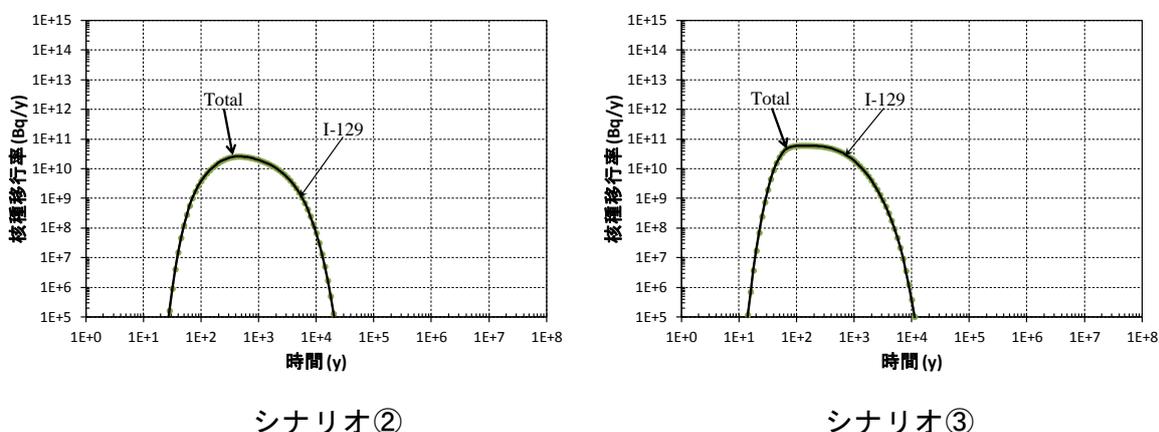
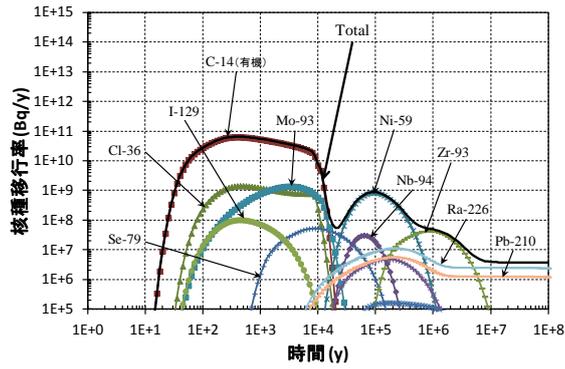
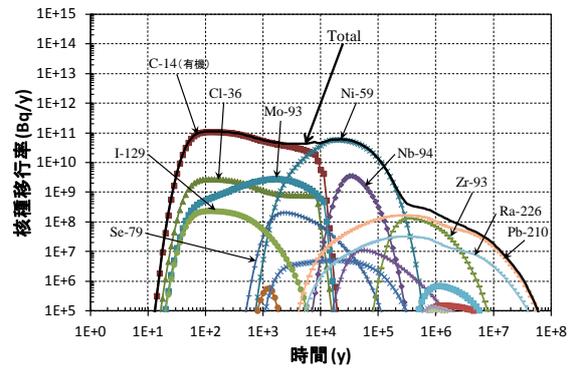
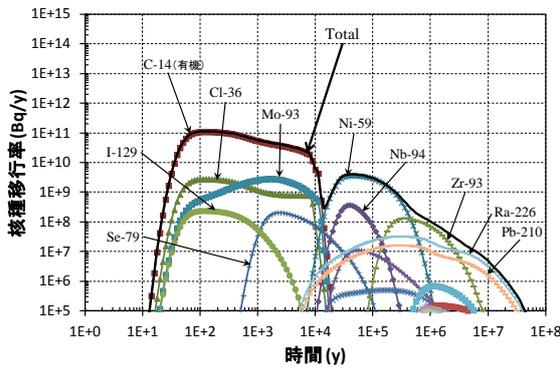


図 4.4.2-5 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合のミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (Gr1)
(シナリオ③：緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定)



シナリオ②（緩衝材の劣化を想定せず）



シナリオ③（緩衝材の劣化を想定）

（左：緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定、右：pH>11 と想定）

図 4.4.2-6 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合の
ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（Gr2）

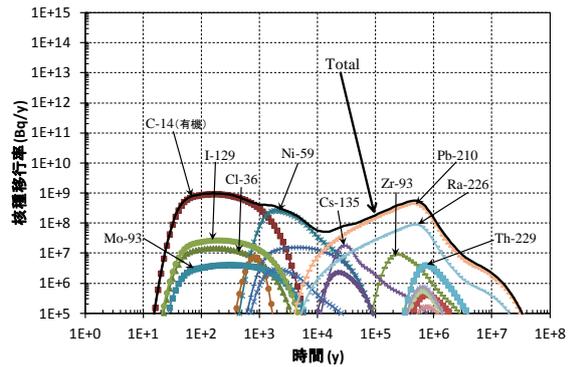
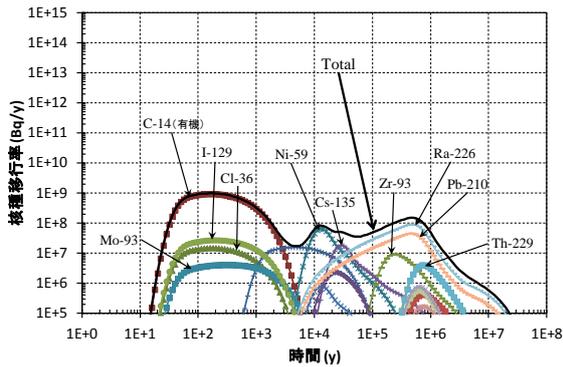
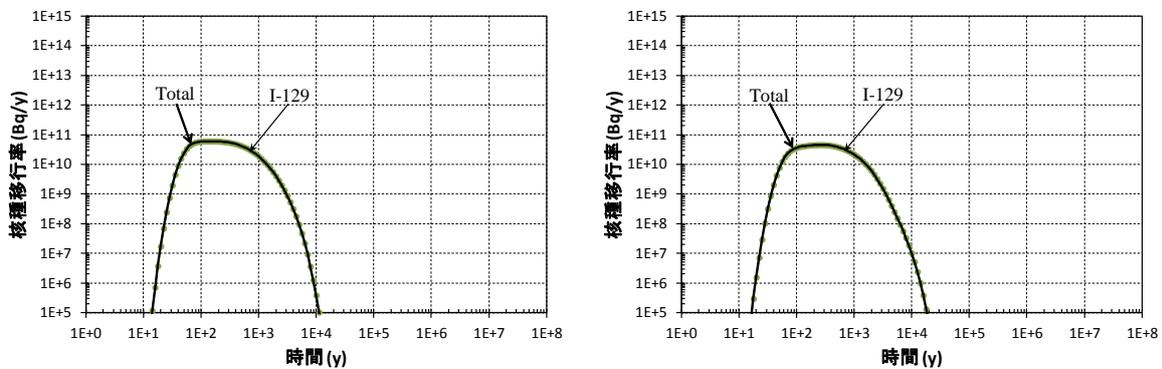


図 4.4.2-7 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合の
ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（Gr4）（シナリオ②）

（左：緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定、右：pH>11 と想定）

- 3) 母岩マトリクスの透水性の上昇を考慮する場合（シナリオ④）および母岩のマトリクス拡散と吸着による遅延効果を無視する場合（シナリオ⑤）

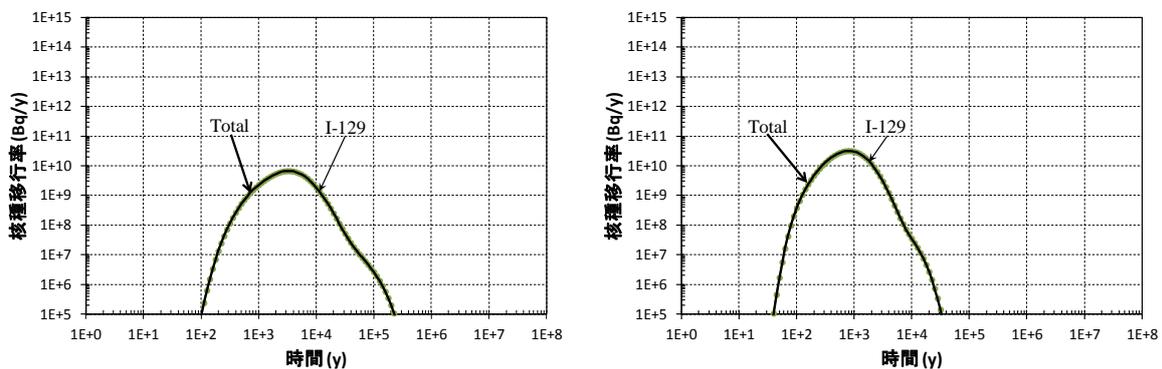
4.4.1項で示された、セメント影響領域における母岩マトリクス不透水性の上昇を考慮する場合（シナリオ④）の解析結果を以下に示す。一例として、Gr1のシナリオ④と、坑道内部の水理場の状態が共通であるシナリオ③について、ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率を図4.4.2-8に示す。シナリオ④では、表4.4.1-3で示したように、セメント影響領域における透水係数をシナリオ③に比べて2桁程度高い値としているが、これによる核種移行率への影響はわずかであった。次に、シナリオ⑤と、坑道内部の水理場の状態が共通であるシナリオ③について、母岩出口での核種移行率を図4.4.2-9に示す。シナリオ⑤では、母岩におけるマトリクス拡散と核種吸着性の寄与をゼロと見なすことにより、母岩出口における移行率のピークが最大で1桁程度増加する結果が得られた。シナリオ④とシナリオ⑤に関するこのような傾向は、Gr2およびGr4に対しても概ね同様であった。



シナリオ③

シナリオ④

図 4.4.2-8 周辺岩盤の亀裂マトリクスの透水性が増加する場合の
ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率
(Gr1、緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定)



シナリオ③

シナリオ⑤

図 4.4.2-9 母岩の透水性が変化する場合の母岩出口での核種移行率
(Gr1、緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定)

以上の検討によりまとめられたニアフィールドにおける核種移行経路の状態変化が核種移行評価に及ぼす影響を表 4.4.2-7 にまとめて示す。

表 4.4.2-7 ニアフィールドにおける核種移行経路の状態変化が核種移行評価に及ぼす影響

| ニアフィールドにおける核種移行経路の状態変化 | 核種移行評価への影響 |
|--|--|
| 人工バリア材料の変質等による影響 | <ul style="list-style-type: none"> ✓ いずれの廃棄体グループでも、セメント影響を考慮しない場合と比較して、坑道近傍(ミキシングセル)における核種移行率の立ち上がりが遅れ、最大値も減少した。Gr4においては、特にその傾向が顕著となった(4桁以上の低下)。 ✓ セメントと異種材料との境界部の閉塞によって、セメント由来の高アルカリ水がセメント領域内に限定され、緩衝材および周辺母岩の間隙水のpH<11であると想定したため、Kdの設定値は、セメント影響を考慮しない場合と共通であることから、セメントや周辺岩盤のひび割れ等が閉塞して透水性が著しく減少したこと、および、Gr4については、坑道内部が拡散場となり、溶解度制限を考慮したことによる影響が大きいと考えられる。 |
| 外部事象やガス発生により閉塞したひび割れ等が開いて移流場になることによる影響(シナリオ②) | ひび割れ等が閉塞して拡散場となる場合と比較して、坑道近傍(ミキシングセル)の核種移行率の最大値が1桁以上増加した。 |
| 外部事象やガス発生により閉塞したひび割れ等が開いて移流場になる場合の緩衝材の劣化の影響(シナリオ③) | <ul style="list-style-type: none"> ✓ いずれの廃棄体グループでも、複数の核種において核種移行率の立ち上がりが早まる傾向が見られた。 ✓ 緩衝材のpH>11以上とするとKdの低下によりNi、Nb、Pd等の核種の移行率が増加したが、最大値への影響はわずかであった。 ✓ 移行率の最大値はシナリオ②と比較して2倍程度であった。 |
| 母岩の変質等による影響 | <ul style="list-style-type: none"> ✓ 核種移行率への影響はほとんど見られなかった。 ✓ 母岩のpH>11以上とするとKdの低下によりNi、Pd等の核種の移行率が増加したが、最大値への影響はわずかであった。 |
| 母岩のマトリクス拡散・収着性の劣化による影響(シナリオ⑤) | <ul style="list-style-type: none"> ✓ 母岩におけるマトリクス拡散と核種収着性の寄与をゼロと仮定することにより、母岩出口における移行率のピークが最大で1桁程度増加した。 ✓ 母岩のpH>11以上とするとKdの低下によりNi、Pd等の核種の移行率が増加したが、最大値への影響はわずかであった。 |

4) 断層の核種移行解析と線量評価

母岩出口の核種移行率から、断層を対象とする核種移行解析を行った結果として、Gr1、Gr2、Gr4の断層出口における核種移行率を、ミキシングセルと母岩出口における核種移行率と共に図 4.4.2-10～図 4.4.2-12 にそれぞれ示す。いずれの廃棄体グループにおいても、各シナリオの断層出口での核種移行率の最大値は母岩出口での値と同程度であった。この理由として、Gr1、Gr2、Gr4の母岩出口における移行率の支配核種はそれぞれ I-129、C-14(有機)、C-14(有機)であり、いずれも母岩(セメント影響領域含む)および断層の岩石基質マトリクスにおけるKdをゼロとしているために、断層におけるこれらの核種の遅延効果が限定的であったこと等が考えられる。

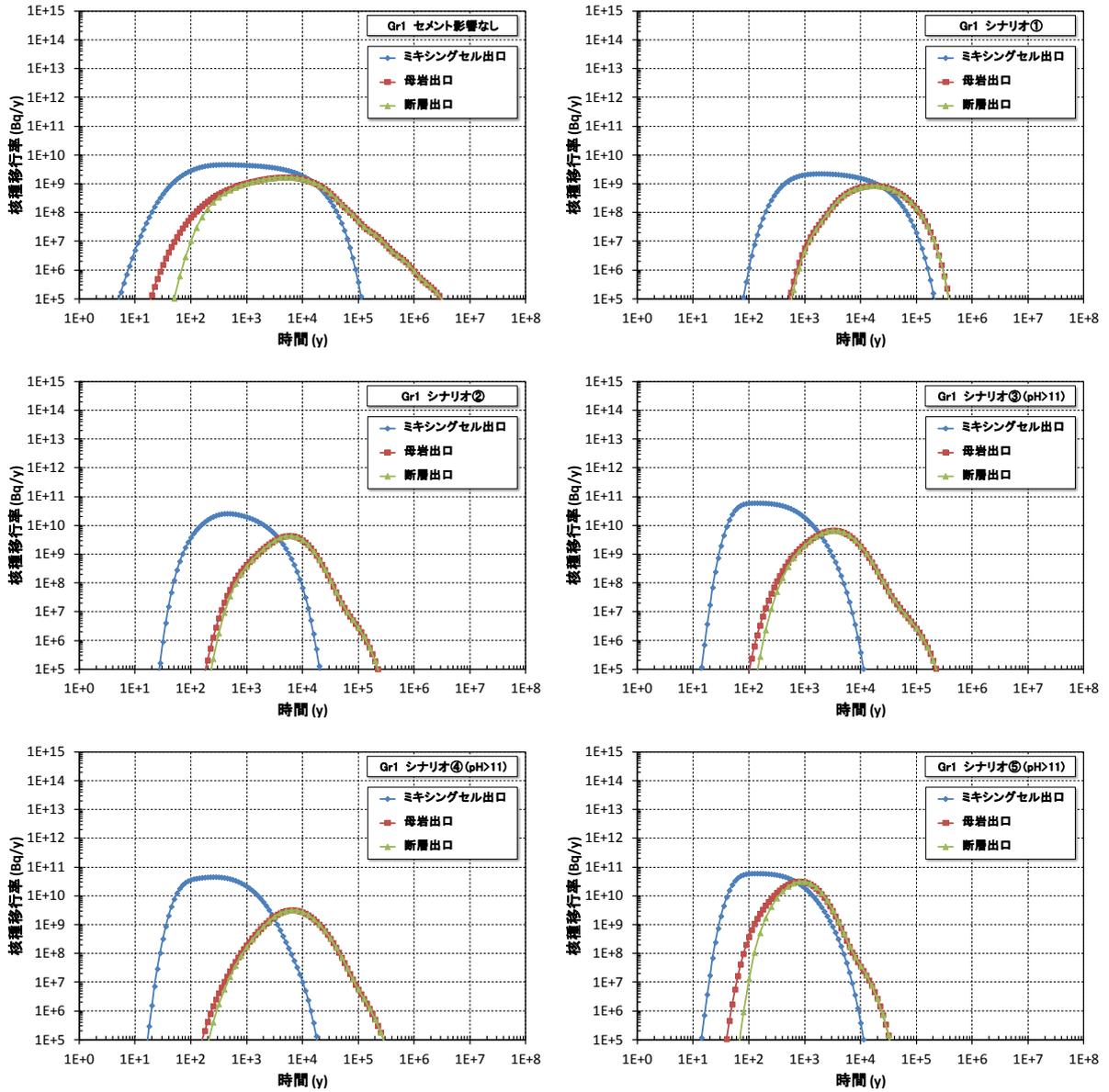


図 4.4.2-10 Gr1 の各領域からの核種移行率

(シナリオ③～⑤については、緩衝材と母岩の間隙水の pH>11 の場合を一例として示す)

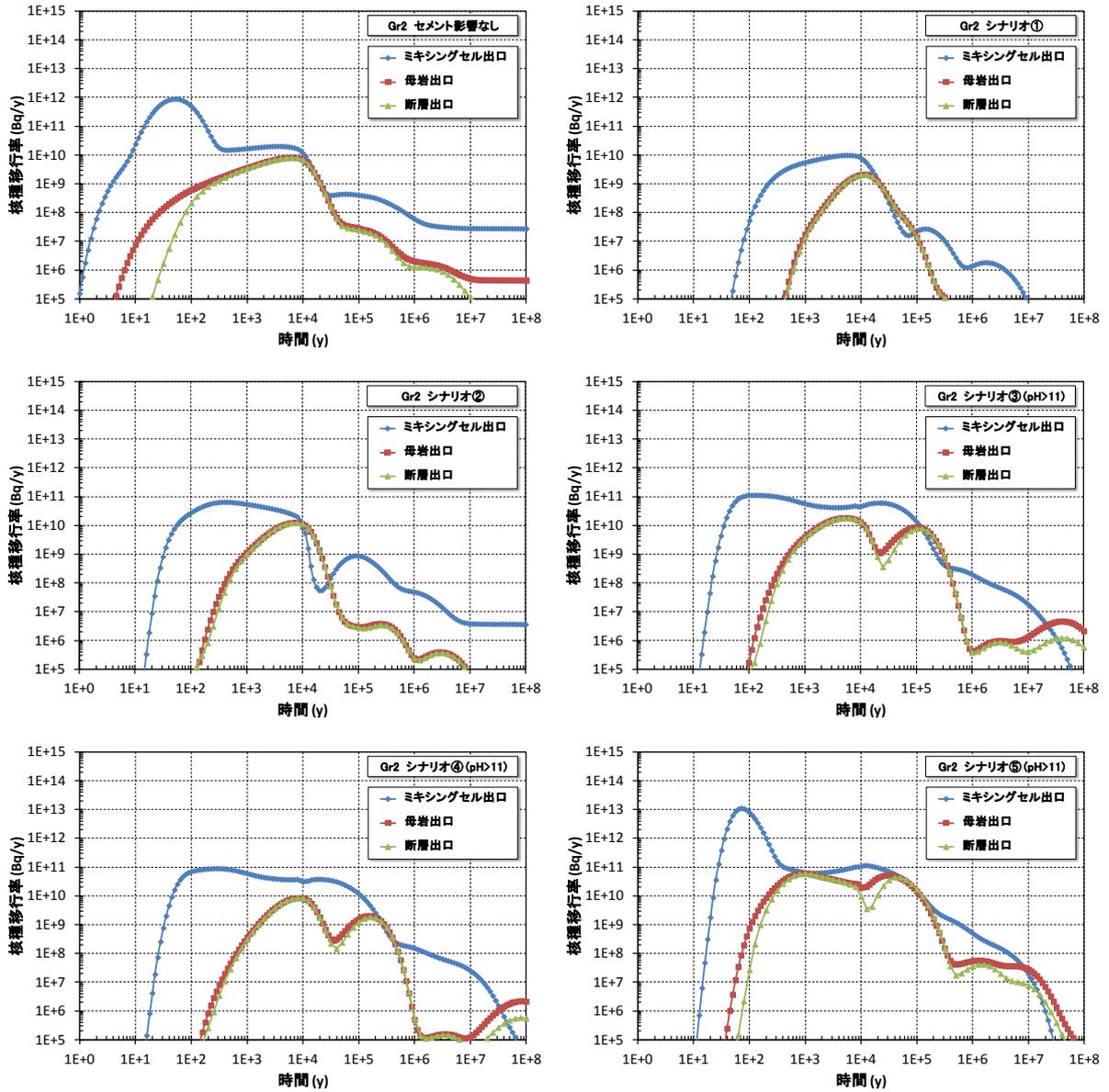


図 4.4.2-11 Gr2 の各領域からの核種移行率

(シナリオ③～⑤については、緩衝材と母岩の間隙水の pH>11 の場合を一例として示す)

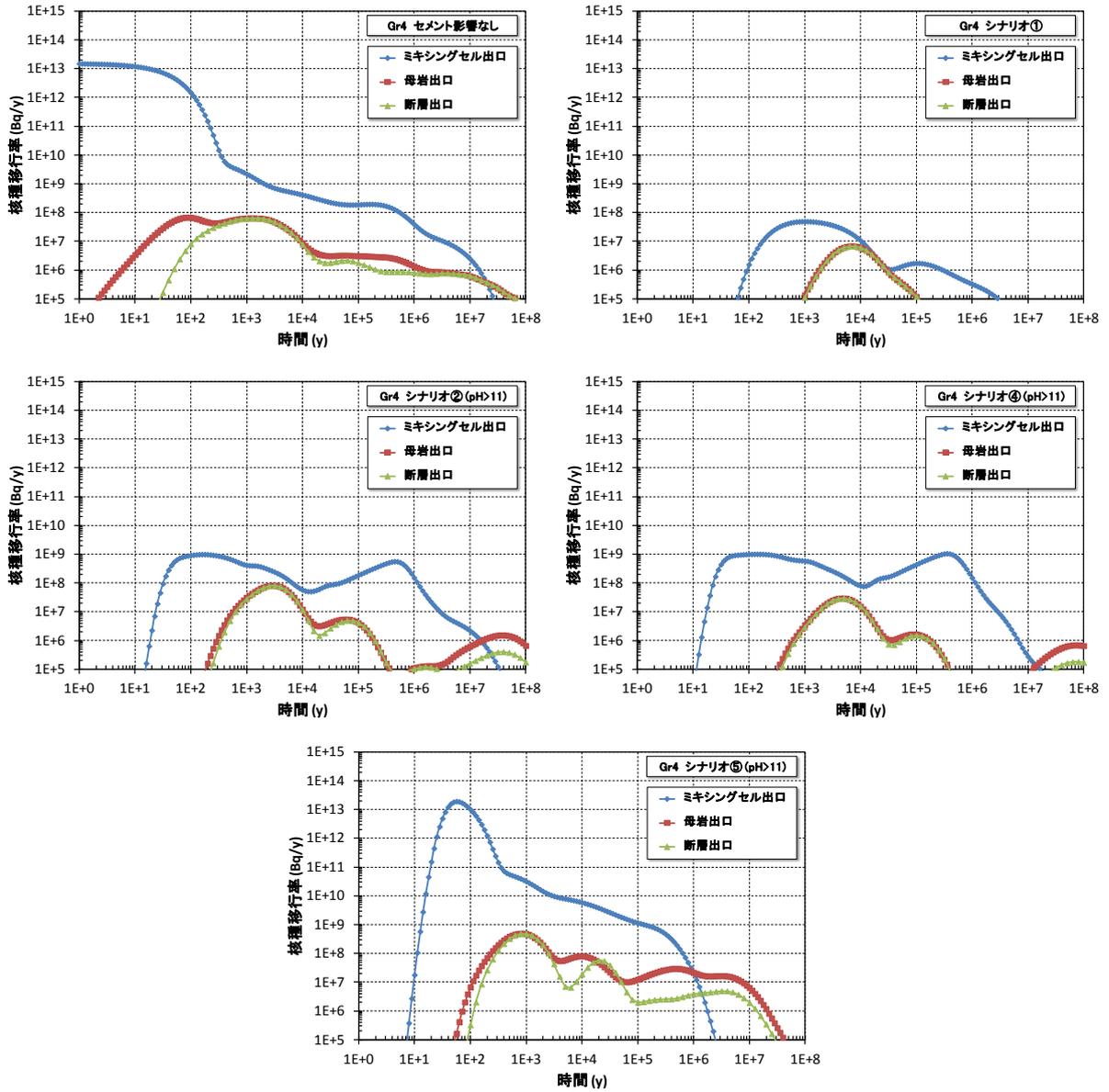


図 4.4.2-12 Gr4 の各領域からの核種移行率
 (シナリオ②～⑤については、母岩の間隙水の pH>11 の場合を一例として示す)

各シナリオにおける断層出口の核種移行率を線量に換算した。最大線量の値を図4.4.2-13に示す。比較のためセメントの影響を考慮しないケースも示す。いずれのシナリオにおいても、第2次 TRU レポートと同様に、Gr1 の値が Gr2 と Gr4 の値を上回る結果となった。Gr1 の最大線量の比較では、セメント系材料やセメント影響領域におけるひび割れ等が閉塞して拡散場になると想定したシナリオ①の値は、セメント影響なしのケースの1/2程度に減少した。この結果は、第2次 TRU レポートの基本シナリオのレファレンスケースの結果とほぼ同程度である。一方、母岩における核種のマトリクス拡散と収着による遅延効果は無視したシナリオ⑤については、最大線量が $100 \mu\text{Sv/y}$ 程度まで上昇した。

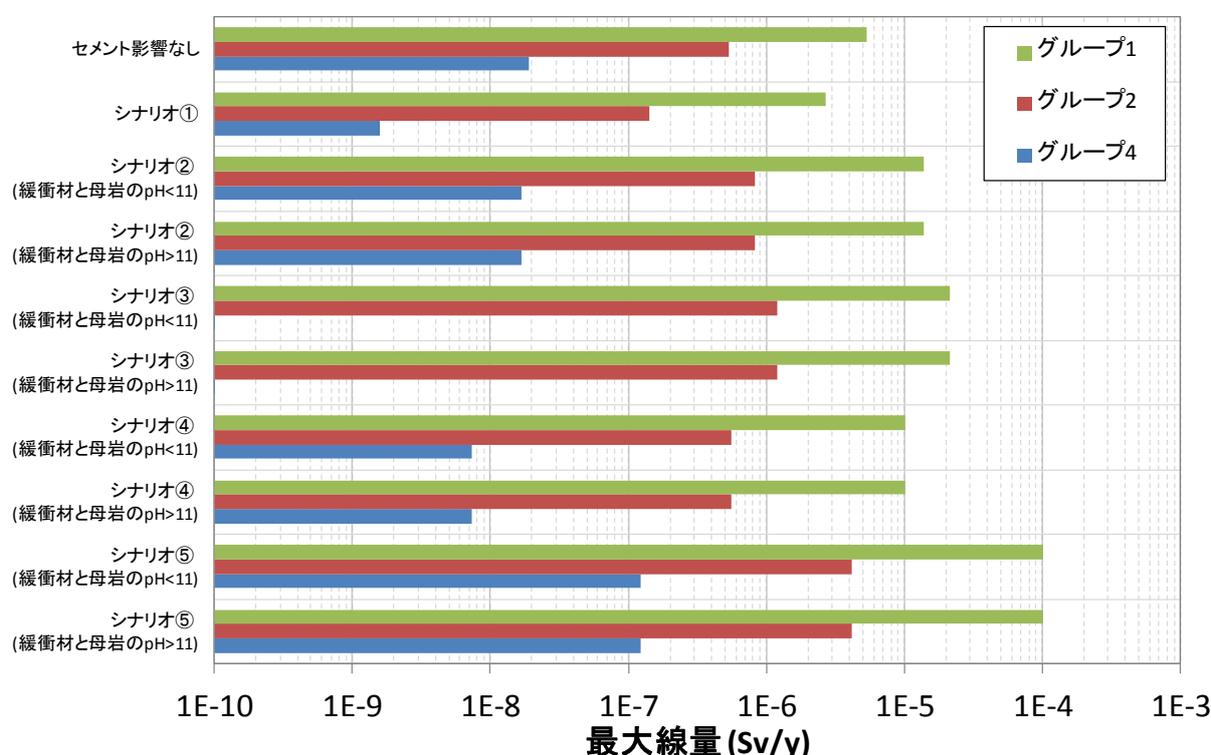


図 4.4.2-13 シナリオごとの最大線量
(シナリオ②については、緩衝材と母岩の間隙水の pH で
ケース分けをしているのは Gr4 のみ)

4.4.3 セメント系材料でのひび割れに由来する透水性の空間的不均一性の影響

4.3 節で設定した解析シナリオでは、地震動等の外部事象やガス発生により、セメント系材料において閉塞したひび割れが再開口するシナリオが含まれている(シナリオ②～⑤)。これらのシナリオを対象とする核種移行解析では、2.3 節で示された粒状体個別要素法 (DEM) により求められたセメント系材料におけるひび割れの発生と、これに基づく透水性の空間的不均一性を考慮せずに、セメント系材料を均質な多孔質媒体としてモデル化している。ここでは、前節までに示したニアフィールドにおける状態変遷を考慮した一連の核

種移行評価の結果を補完する情報を示すことを目的として、セメント系材料におけるひび割れに由来する透水性の空間的不均一性の影響を評価するための1次元核種移行解析を行った。その結果を以下に示す。

廃棄体 Gr4 のコンクリート埋め戻し材でひび割れが発生することを想定した核種移行解析の概念を図 4.4.3-1 に示す。DEM による TRU 廃棄物処分坑道断面を対象とする大規模解析で求められたコンクリート埋め戻し材における連続亀裂の最大開口幅の分布から、主たる 8 つの連続亀裂を抽出し、それらを複数の 1 次元平行平板モデルで表現する解析モデルを構築した。1 次元平行平板モデルにおいては、ひび割れ内部での移流・分散による核種移行と、ひび割れ面から健全な領域への拡散（マトリクス拡散）および収着を考慮するものとした。廃棄体領域においては、初期状態で核種が均質に分布しているものとした。対象とする核種については、可溶性で貧収着性の I-129 のみとし、ひび割れが生じていない健全な領域での Kd の値については、表 4.4.2-3 の値と同様とした。核種移行解析ツールとしては GoldSim(GoldSim Technology Group LLC, 2009)を使用した。各チャンネルの地下水流量については、DEM により求められたひび割れの開口幅分布の情報に基づく 2 次元定常水理解析により求められた値を使用した。解析コードとしては、2 次元飽和不飽和移流分散解析プログラム Dtransu2D・EL（西垣ほか, 1995）を利用した。これ以降、このようにして構成されたモデルをひび割れチャンネルモデルと呼ぶ。

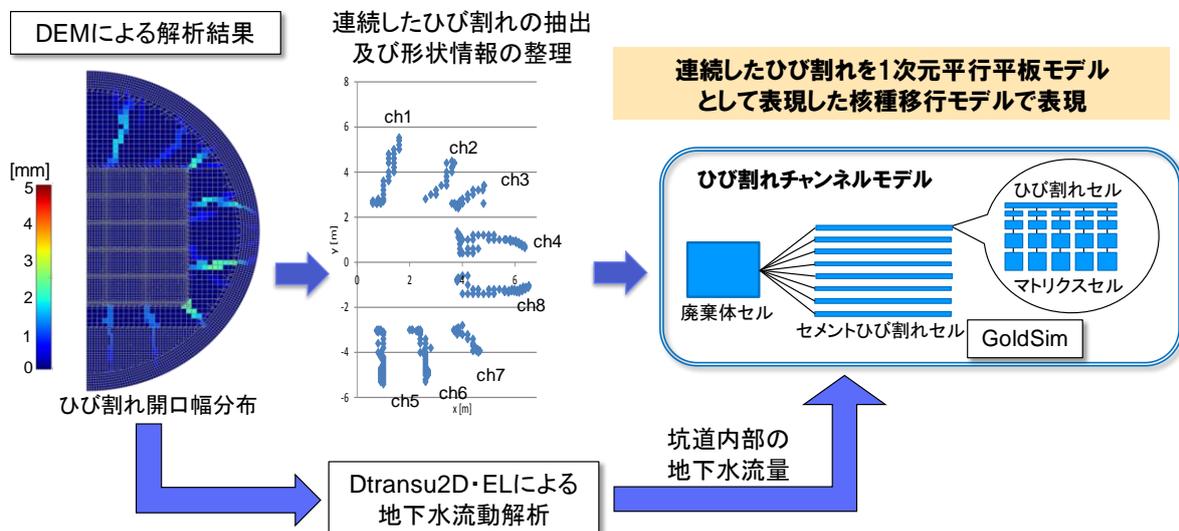


図 4.4.3-1 コンクリート埋め戻し材でひび割れが発生することを想定した核種移行解析の概念

Dtransu2D・EL による 2 次元定常水理解析により求められたダルシー流速分布の例を図 4.4.3-2 に示す。セメントのひび割れ内部では、ひび割れが生じていない健全な領域と比較して高い流速で地下水が流れる挙動が確認できた。この結果を図 4.4.3-1 に示したチャンネルの流量として反映し、1 次元核種移行解析を行った。その結果として、坑道出口に

おける核種移行率を図 4.4.3-3 に示す。比較のため、図 4.4.3-1 で示したひび割れチャンネルモデルで表現した部分を均質な多孔質媒体モデルとして解析を行った結果も示す。セメントのひび割れをひび割れチャンネルモデルで表現した解析では、多孔質媒体モデルによる解析結果と比較して、移行率の最大値には顕著な違いは見られなかったものの、坑道外部への放出が時間的に分散される傾向が見られた。この理由として、開口幅の小さいひび割れを貫通する場合には、坑道外部へ放出されるまでの移行時間が長くなること等が考えられる。今後、このような人工バリア材料のひび割れ等に由来する透水性の空間的不均質性を詳細にモデル化した核種移行評価が必要となる可能性があると考えられる。

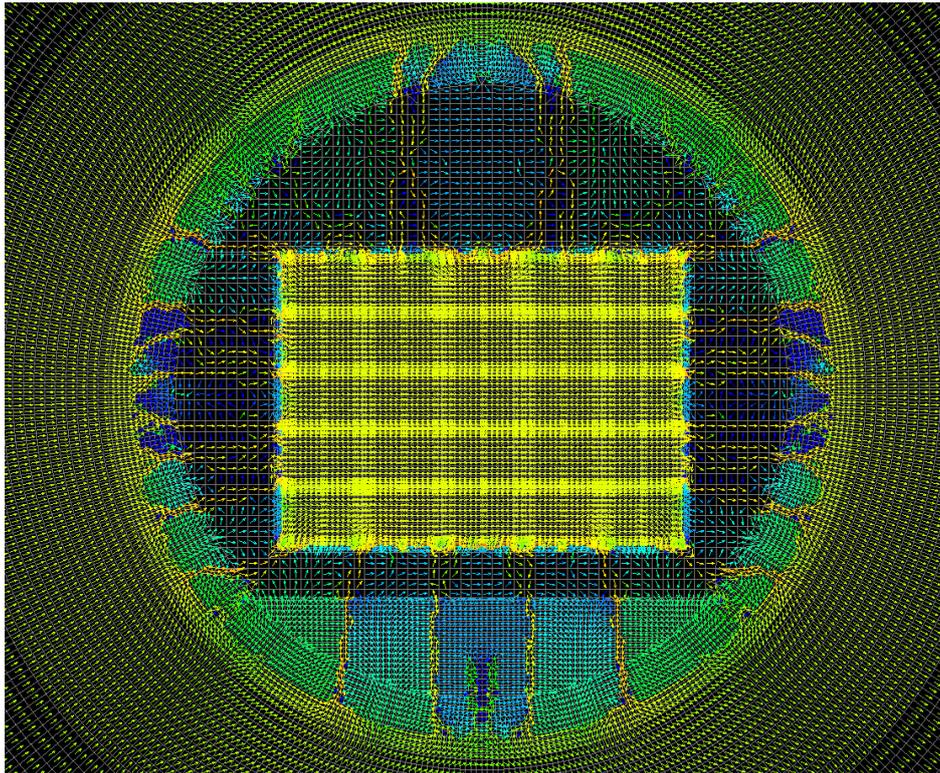


図 4. 4. 3-2 定常水理解析により求められたダルシー流速分布の例
(矢印の色は流速 (単位 : m/s) の対数を示す)

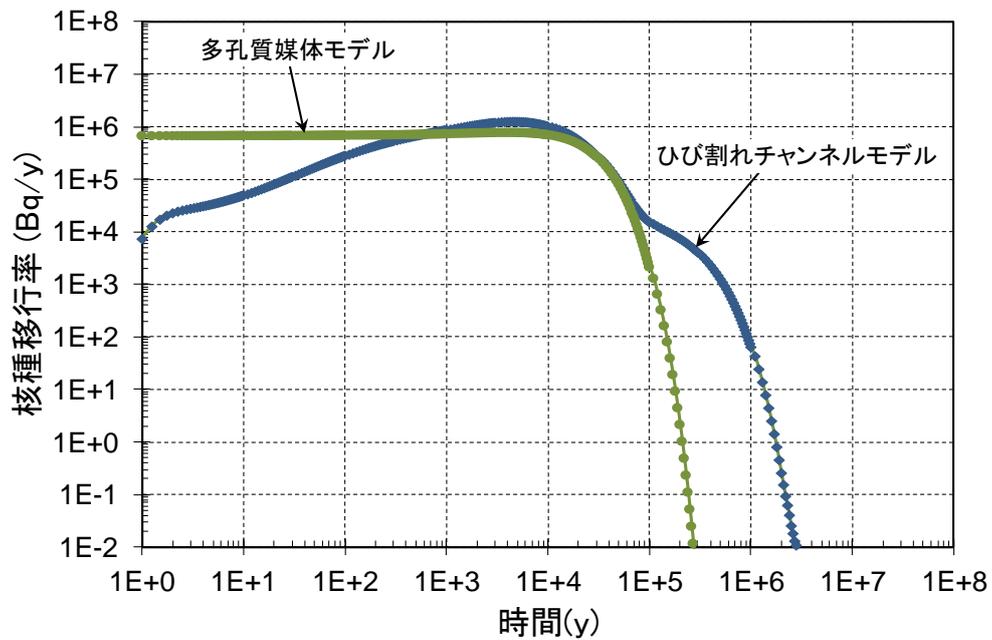


図 4. 4. 3-3 セメント材料でのひび割れを想定した核種移行解析の結果の例

参考文献（第4章）

- Benbow, S., Robinson, P (2007): QPAC 1.0 User guide, Quintessa Limited.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構（2005）：TRU 廃棄物処分技術検討書 ー第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02.
- 核燃料サイクル開発機構（1999）：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性ー地層処分研究開発第2次取りまとめー, JNC TN1400 99-020
- 原子力環境整備促進・資金管理センター（2014）：平成25年度地層処分技術調査等事業TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書（第1分冊）.
- 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ー, NUMO-TR-10-10.
- GoldSim Technology Group LLC (2009): GoldSim Contaminant Transport Module User's Guide, GoldSim Technology Group LLC.
- 三原守弘, 大井貴夫（2004）：パラメータの時間的変化を考慮した核種移行解析コード (TIGER)の開発, サイクル機構技報, No. 22, pp. 27-38.
- 日本原子力研究開発機構（2014）：平成25年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 西垣誠, 菱谷智幸, 橋本学, 河野伊一郎（1995）：飽和・不飽和領域における物質移動を伴う密度依存地下水流の数値解析的手法に関する研究, 土木学会論文集, No. 511/III -30, pp. 135-144.
- 野口俊英, 高瀬博康（2008）：処分場の設計オプションの違いを考慮した性能評価手法の開発(1)ー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 の開発ー, 日本原子力学会 2008 春の大会.
- 小田匡寛, 前浜卓郎, 数納慎悟, 羽出山吉裕（1984）：クラックテンソルによる岩盤透水係数の評価, 岩の力学国内シンポジウム講演論文集.

第 5 章 結言

5.1 平成 26 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 26 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 25 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变化及び化学的变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構造力学的変化を評価するための研究を実施した。また、上記において開発する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、保守的に単純化・様式化された評価のみならず、現実性のある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 26 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 25 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について、本年度 2.1.4 節で整備した熱力学データベースの成果を反映し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、平成 25 年度と同様、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、OPC 系、HFSC 系ともに低液固比での成分の挙動の再現性が向上し、より適合性が高いモデルとなったが、HFSC-人工海水系では依然とし

て pH 値が乖離するなど、部分的に更なる改善の余地があることも確認された。この乖離の主たる原因と考えられたマグネシウムシリケート水和物については熱力学データの取得を目的とした実験及び検討を実施し、二次鉱物として従来加えているセピオライトに替えて、本実験結果に基づいて解離式及び平衡定数を設定したマグネシウムシリケート水和物を加えることで、HFSC-人工海水系での高液固比での成分の挙動の再現性が向上することが確認された。

低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発では、平成 25 年度までに、フライアッシュとシリカフェームの水和反応式を PHREEQC に組み込んだ HFSC の水和反応モデルの基盤を構築した。本年度は、フライアッシュ及びシリカフェームに対する Shrinking Core モデルによる水和反応の表現を見直し、2.1.3(a) で整備した水和物溶解沈澱モデルの成果を反映することで改良を加えた計算を実施した。その結果、フライアッシュ及びシリカフェームの反応に伴う水和物組成の経時的な変化を概ね再現することができた。

c. 化学反応-物質輸送連成解析への個別モデルの開発

本事業でこれまでに得られた知見に基づき、セメント系材料を対象に、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、HFSC 硬化体へのイオン交換水の通水を対象として、平成 25 年度までに本事業で構築したセメント系水和物溶解沈澱モデル、セメント硬化体の変質に伴う物質輸送特性モデルを反映した化学反応-物質輸送連成解析モデルを構築した。その結果、Na 及び K の溶出現象については、アルカリ吸着現象を導入することで再現性が高い計算結果が得られるなど、全体的な変質現象の推移の傾向を再現する計算結果が得られた。

(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、Na 型スメクタイトを出発試料とした圧縮スメクタイト供試体への KCl 水溶液の長期通水実験を実施し、Na 型スメクタイトの K 型化に伴う透水性変化に関する長期データ取得を行った。430 日に及ぶ通水実験の結果、KCl 水溶液の通水によって徐々に K 型化させた圧縮スメクタイト供試体の透水係数は、Na 型スメクタイトよりも数倍高くなるものの、Ca 型スメクタイトと比べて大きく変わらないことが示された。また、平成 25 年度の検討から、予め K 型化させた精製 K 型スメクタイトの透水係数は、通水によって徐々に Na 型から K 型化させた場合の透水係数に比べて高く、両者に大きなかい離が見られていた。こうした実験手順による透水性の相違の理由を調べるために、試料の前処理条件を変えた K 型スメクタイトの膨潤力測定を行ったところ、K 型スメクタイトでは高温乾燥によって膨潤性が若干低下することが示された。このことが精製 K 型スメクタイトの透水性に影響した可能性はあるが、数桁に及ぶ透水係数のかい離の主な原因を特定することはできなかった。さらに、これらの

実験結果を踏まえて緩衝材変質評価に用いる透水係数評価式の見直しを行った。その結果、通水によって徐々にK型化させた場合の透水係数に基づけば、緩衝材変質評価に用いる透水係数評価式には、K型を考慮しても伊藤・三原（2005）の評価式を適用することが可能と考えられた。

b. 岩石の変質挙動評価モデルの開発

岩石の化学的変質とこれによる物質輸送特性変化の検討においては、花崗岩人工亀裂への模擬セメント反応水通水実験を行い、通水後の亀裂部を対象としたX線-コンピュータ断層測定（X線CT測定）と通水前後における亀裂面の表面形状測定を実施した。また、過去に実施された花崗岩の天然亀裂への模擬セメント反応水の通水実験後の試料を用いて、亀裂部のX線CT測定を行った。これらの結果に基づき、亀裂形状変化と透水性変化との関係にWitherspoon et al. (1980)の修正三乗則が適用できる見通しを得た。こうした実験的検討結果を反映させて、岩石の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を構築した。さらに、アルカリによる岩石変質がニアフィールド岩盤中の核種移行に及ぼす影響について、ロジックツリーを用いた影響モードの分析及び各影響モードの状態設定についての現象解析を行い、この結果に基づき、核種移行解析を行う上で考慮すべき影響を抽出した。

(4) バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発

平成26年度においては、既往のコンクリート純せん断試験を対象としてMACBECEとDEMによるシミュレーションをそれぞれ実施した。その結果、亀裂の発生位置や伸展方向についてはMACBECEとDEMでは整合性のある結果となったが、モデル破壊後の挙動については、大きく異なる結果となった。この理由として、MACBECEでは、破壊後においても当該要素に応力が載荷される状態が維持されるためであると考えられた。DEM解析においては、平成25年度で抽出された課題への対処方策の検討として、DEMモデルの境界条件の与え方を変更することにより、境界上でひび割れが集中する現象が解消された。また、弾性理論との比較によるキャリブレーションで求められた入力パラメータを用いてDEMによる解析を実施することにより、せん断応力の平均値がMACBECEによる解析結果と一致しない現象が解消された。さらに、これらの結果を踏まえて、TRU坑道断面全体を対象とするDEM解析を行うと共に、上記で示した純せん断試験シミュレーションの検討結果も踏まえて、MACBECEの結果をDEMで補完して化学・物質輸送解析と連成させるための連携ルールを構築した。その結果、DEMによるセメント材料におけるひび割れの分布をQPACによる化学物質輸送解析で直接利用することが可能となった。

(5) 地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学/速度論データの整備

平成25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を行った。

溶存 Si 種及び溶存 Si 錯体の熱力学データベースの開発では、25°Cにおける $\log K_{eq}$ 値の対象成分を拡充するとともに、既存の値を見直し信頼性を高めた。また、高温での $\log K_{eq}$ 値を外挿法によって導出した。加えて、含 Si 鉱物の基本データとなる H_3SiO_4^- の標準自由生成ギブスエネルギー及び標準生成エンタルピーを算出した。

新規 C-S-H ゲル溶解モデルの開発では、選別された既往の C-S-H 溶解データ及び新規データを用いて、二相系非理想固溶体理論 (SSAS) に基づく、離散的固相 (DSP) 型の C-S-H 溶解モデルを構築した。DSP 型の採用により他コードへの移植を容易とし、SSAS に基づくことで熱力学的な厳密さを保持した。DSP 型 C-S-H 溶解モデルの特長は、Ca/Si 比 2.7→0 での pH、Ca 濃度、Si 濃度の再現性が良好であること、Ca/Si 比 1.65 以上でポルトランダイト (CH) を分離相として含むこと、Ca/Si 比 0.85 での調和溶解を再現すること、Ca/Si 比 0.55 以下でアモルファルシリカ ($\text{SiO}_{2(\text{am})}$) を分離相として含むことである。

Si 含有セメント系鉱物については、基本データである H_3SiO_4^- の標準自由生成ギブスエネルギー及び標準生成エンタルピーの算出に伴い、関連するセメント系鉱物の標準自由生成ギブスエネルギー及び標準生成エンタルピーを更新した。

(6) 放射性元素に関するアルカリ条件での核種移行データ取得及びモデル整備

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

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

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、複数のバリア材料で構成されるバリアシステムに内在する、化学-力学-物質輸送現象間に跨るマルチフィジックス性のフィードバックループを適切に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。TRU 廃棄物処分施設の長期挙動に対する連成解析プロトタイプシステムの改良では、化学-物質輸送解析モデルに表面錯体モデルを追加することにより、2.1 で開発した低アルカリ性セメント HFSC の化学モデルに適用可能なものとした。また、コンクリートの割れ目内での二次鉱物沈殿を考慮して化学-物質輸送-力学連成解析を実施できるように連成解析プロトタイプシステムの改良を行った。さらに、2.3 節で検討したひび割れ発生に関わる DEM の解析結果を反映できるように、システムを改良した。以上の改良を行った後のシステムを用いて TRU 廃棄物処分施設を対象とした化学-物質輸送-力学連成現象の試解析を行い、コンクリート割れ目内の二次鉱物生成やひび割れ発生に関する連携ルールによる処分施設の状態変遷への影響を評価した。

併せて、汎用性の高い次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの開発に取り組んだ。具体的には、可変グリッドの手法によって化学勾配の大きい部分領域を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を取り入れることにより、ユーザーの判断によらず、各時点の計算結果に応じて詳細な解像度を適用すべき部分とむしろ粗いメッシュの使用が許容される領域とを区分できる前処理系を開発した。これにより、化学-物質輸送現象について、局所スケールのモデルが全体スケールのモデルに組み込まれたマルチスケールのシミュレーションが可能となった。また、この可変グリッドを用いる際の計算負荷の増大に対応するため、Sundials というライブラリ中の IDA という微分-代数方程式ソルバーを用いて、次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールのプロトタイプを構築した。

5.1.3 性能評価モデル開発

平成 26 年度においては、平成 25 年度および本年度の複合現象評価などの現象解析の結果に基づき、核種移行経路の場の状態設定を行うと共に、地震などの外部事象やガス発生により、閉塞した亀裂が再開口するシナリオを含め、核種移行解析で対象とするシナリオを検討した。この結果に基づき、ランダムウォーク法による 3 次元核種移行解析と従来の 1 次元核種移行解析を組み合わせる手法により、第 2 次 TRU レポートで示されている緩衝材を用いる処分概念と、緩衝材を用いずにセメントで坑道内部を充填する処分概念を対象として、現実的な状態設定に基づく、核種移行評価の試解析を実施した。解析の結果、セメント系材料のひび割れ等が閉塞して坑道内部と周辺岩盤が拡散場になることによる核種移行評価への影響、および、外部事象等によりひび割れ等の閉塞が破られた場合の緩衝材の劣化ならびに母岩マトリックスの透水性と拡散・収着性の劣化の影響等が確認された。

5.2 おわりに―事業成果の取りまとめに向けて―

本事業は、平成 23 年度以降、TRU 廃棄物の地層処分において特徴的に多用されるセメント系材料の影響を反映した性能評価手法の構築を目指して実施したものである。この目標を達成するため、まずセメント系材料、ベントナイト緩衝材、及び岩盤における重要な化学的挙動、物質輸送特性の変化及び、力学的挙動のモデル化研究を実施し、個別現象評価モデルの開発/高度化を行った。これらの個別現象評価モデルを、実現象において想定される重要なフィードバックループを反映するよう連成させ、複合現象評価モデルを開発した。この複合現象評価モデルにより、セメント系材料の影響を反映した核種移行の場を設定することができる。さらに、複合現象評価モデルにより評価・設定された時空間的な変化を伴う核種移行の場の情報を反映した性能評価シナリオを設定し、3次元の粒子追跡法と既往の1次元の核種移行解析法を組み合わせた核種移行解析法による性能評価解析を行うことにより、本事業で開発した技術を用いた性能評価を例示した。これらの研究開発により所期の目標である、セメント系材料の影響を反映した性能評価手法の構築を実施することができたと考えている。

今後、この研究成果が、地層処分における時空間的な変化を伴うプロセスの評価技術の高度化等に活用されることを期待している。

付録ー1 フライアッシュの反応特性に関する実験的検討

本文 2.1.2(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：シリカフェーム：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(1)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。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、平成 25 年度に引き続き、長期的な水和反応挙動の理解で必要となる材齢 1 年半程度の 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 2 年程度の 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にした。

(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 4：2：4、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 2.5cm×高さ約 4cm 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 5 mm 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、分析に供した。

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

| | ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
|---------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|
| OPC | 0.73 | 21.57 | 5.30 | 2.76 | 64.30 | 1.95 | 1.95 | 0.26 | 0.46 |
| シリカフューム | 2.31 | 92.80 | 0.69 | 1.43 | 0.44 | 0.77 | <0.01 | 0.24 | 1.23 |
| フライアッシュ | 3.00 | 55.9 | 26.3 | 4.75 | 4.34 | 0.92 | 0.21 | 0.63 | 0.69 |

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 | HFSC424 | 4：2：4 | 0.5 | 20℃ | 28日，91日， 140日，182日， 15月，18月 |
| 2 | | | | 40℃ | |
| 3 | | | | 60℃ | |

（※） 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、HCl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、HCl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Al₂O₃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）に従ってシリカフェームの反応率を求めた。

$$\alpha_{po} = \frac{(I_0 - I_d)}{I_0} \times 100 \quad (\text{付録 1-1})$$

α_{po} : ポゾラン反応率 (%)

I_0 : 未水和HFSCの不溶残分量 [ig. lossにより酸化物換算した値] (wt%)

I_d : 水和したHFSC試料の不溶残分量 [ig. lossにより酸化物換算した値] (wt%)

$$\alpha_{FA} = \frac{(A_d - A_0)}{(H_{Al} - A_0)} \times 100 \quad (\text{付録 1-2})$$

α_{FA} : フライアッシュの反応率 (%)

A_d : 水和したHFSC試料の溶出Al₂O₃量 [ig. lossにより酸化物換算した値] (wt%)

A_0 : 未水和HFSCの溶出Al₂O₃量 [ig. lossにより酸化物換算した値] (wt%)

H_{Al} : 未水和HFSCの含有Al₂O₃量 [ig. lossにより酸化物換算した値] (wt%)

$$\alpha_{SF} = \frac{(0.6 \cdot \alpha_{po} - 0.4 \cdot \alpha_{FA})}{0.2}$$

(付録 1-3)

α_{SF} : シリカフェームの反応率 (%)

(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

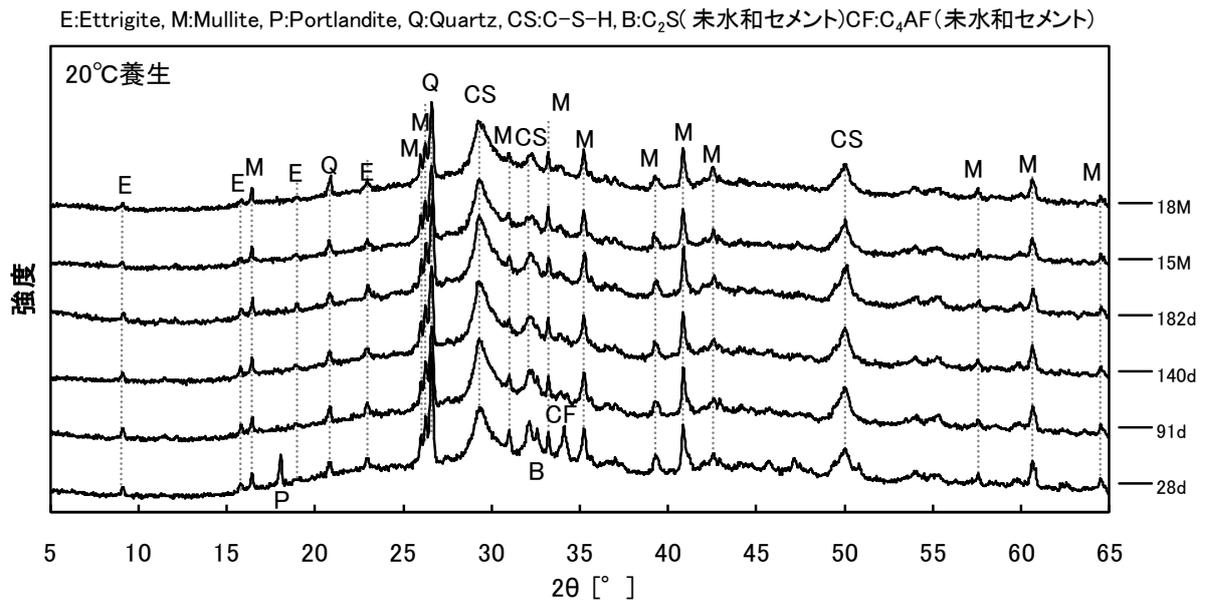
20℃、40℃、60℃で養生した HFSC 硬化体の XRD 測定結果をそれぞれ付録図 1-1、1-2、1-3 に示す。

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ォーツ、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れ、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ォ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。

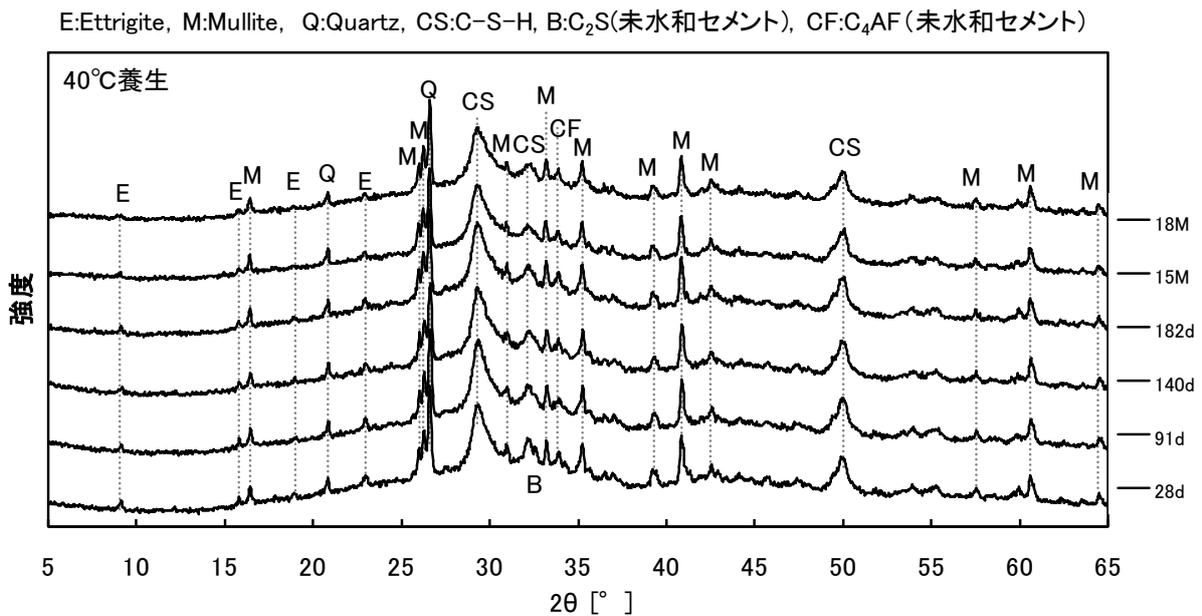
40℃養生では、20℃養生の場合と同様にすべての材齢で C-S-H、エトリンガイト、クォーツ、ムライトの存在が認められた。また、材齢 28 日の硬化体のみでわずかに C₂S のピークが確認された。C₂S のピークを 20℃養生の材齢 28 日の硬化体と比較するとかなり小さなものとなっている。これは、養生温度が高いためセメントの水和が 20℃の時よりも速く進行しているためと考えられる。ポルトランダイトは、いずれの材齢でも確認されなかった。これは、養生温度が高いため、養生温度が 20℃の時よりもポゾラン反応が早く進行したためと考えられる。また、40℃養生では、すべての材齢で未水和のセメント鉱物である 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ォ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、クォーツ、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、材齢182日以内でのピークは20℃や40℃養生と比べてピークが小さく、材齢15か月、18か月では検出されなかったことから、60℃養生では材齢の進行とともに他の鉱物へと変化した可能性が考えられた。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、クォ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。

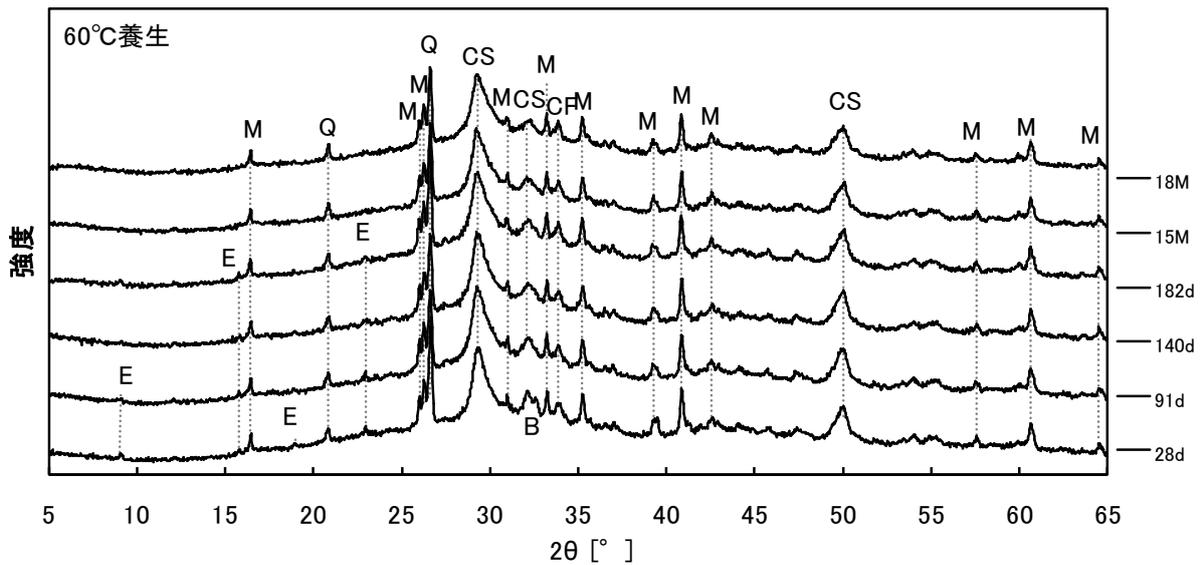


付録図1-1 20℃養生のHFSC硬化体のXRD測定結果



付録図 1-2 40℃養生の HFSC 硬化体の XRD 測定結果

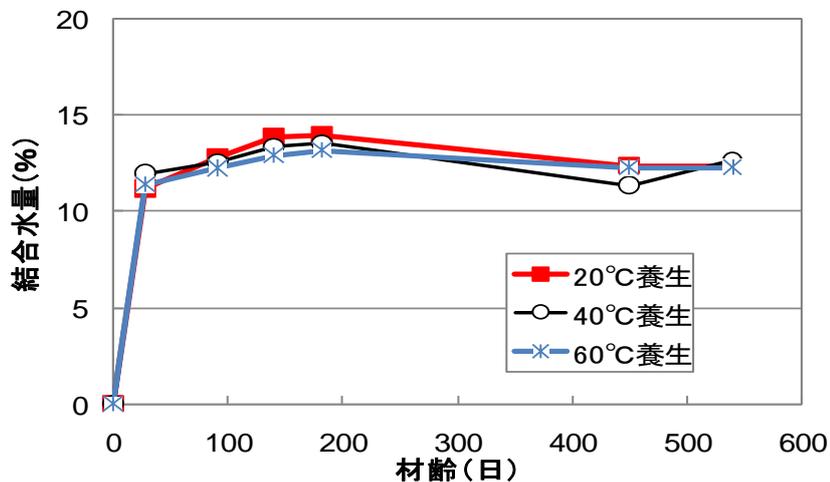
E:Ettringite, M:Mullite, Q:Quartz, CS:C-S-H, B:C₂S(未水和セメント), CF:C₄AF(未水和セメント)



付録図 1-3 60°C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

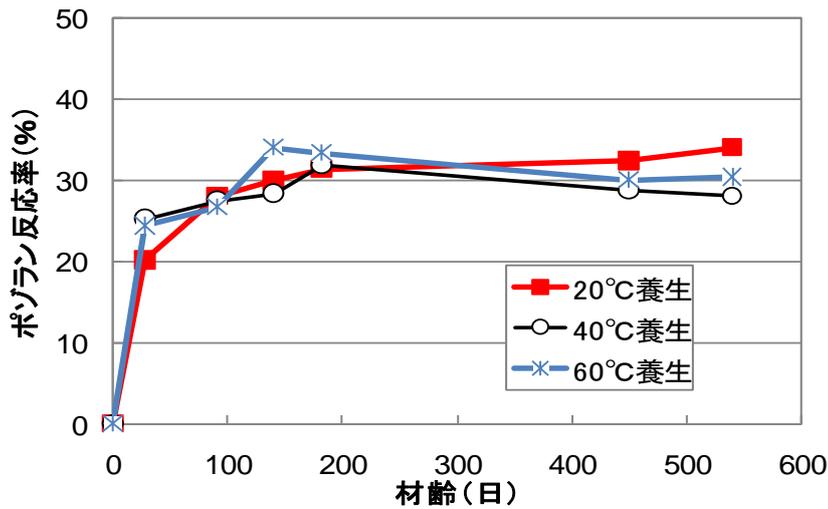
セメントの水和度の指標とされる結合水量について、各養生温度のHFSC硬化体における経時変化を付録図1-4に示す。いずれの養生温度においても材齢0日から91日にかけて増加し、その後の変化は殆どみられなかった。養生温度間の差もほとんど見られなかった。



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

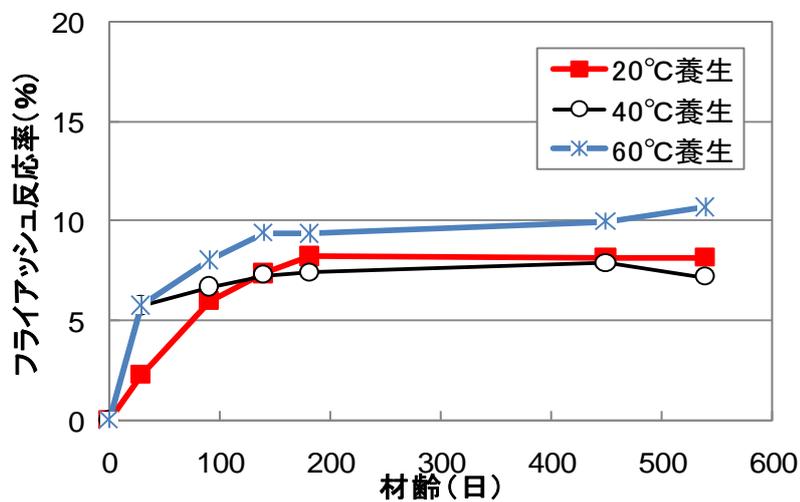
3) ポズラン反応率の経時変化の温度依存性

各養生温度における HFSC 硬化体中のポズラン反応率の経時変化を付録図 1-5 に示す。いずれの養生温度も材齢 0 日から 91 日にかけて増加した後、緩やかに増加する傾向が見られた。養生温度による明確な違いは認められなかった。



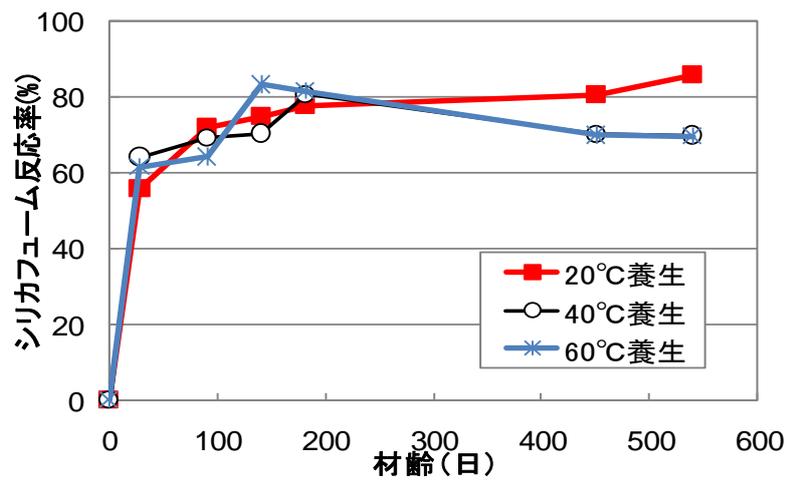
付録図 1-5 各養生温度におけるポゾラン反応率の経時変化

各養生温度における HFSC 硬化体中のフライアッシュの反応率の経時変化を付録図 1-6 に示す。フライアッシュの反応率は、40°C養生の変化を除外すれば、水和開始後から材齢 140 日まで増加した後、緩やかに増加する傾向が見られた。また、反応が緩慢となった材齢 140 日以降で比較すれば、20°C養生、40°C養生に比較して、60°C養生でのフライアッシュ反応率が高い結果が示された。



付録図 1-6 各養生温度における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 硬化体中のシリカフェームの反応率の経時変化を付録図 1-7 に示す。シリカフェームの反応率は、養生温度に関わらず、材齢 0 日から 91 日にかけて約 70%まで増加した後、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。



付録図 1-7 各養生温度におけるシリカフェームの反応率の経時変化

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ーポルトランドセメントの水和機構に関する研究その2ー，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

フライアッシュの水和反応挙動については不明な点が多く、特にフライアッシュの水和反応に対する間隙水 pH の影響については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、フライアッシュの溶解反応の pH 依存性について実験的に検討した。実験では、水酸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いると考えられるその溶解特性について、フロースルー法により評価した。

(1) 実験方法

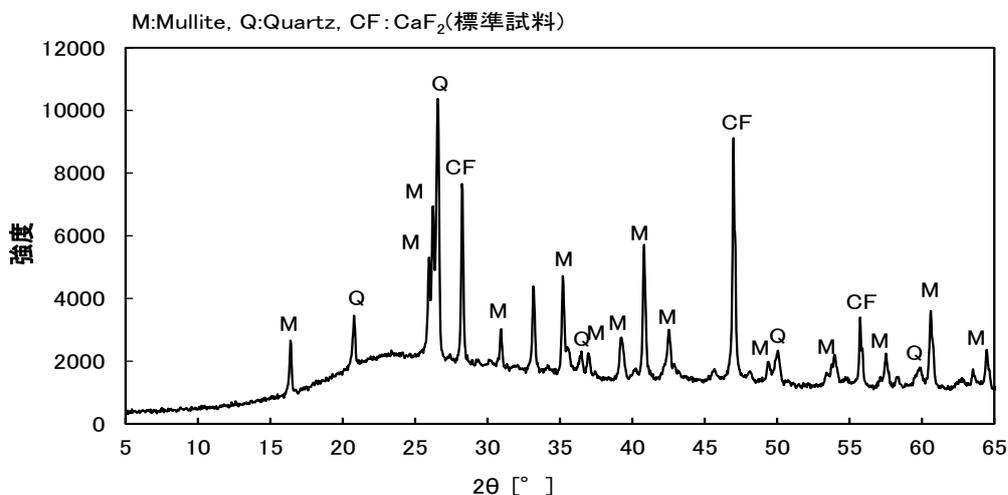
1) 使用材料

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 線回折図を付録図 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 線回折図では、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 CaF_2 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ォーツ、ムライトが確認された。また、 $2\theta = 23^\circ$ 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 69.5%、クォーツが 8.7%、ムライトが 18.5%であった。

付録表 2-1 フライアッシュの化学組成 (単位: wt%)

| ig. loss | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | SO_3 | Na_2O | K_2O |
|----------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|------|---------------|-----------------------|----------------------|
| 3.27 | 55.60 | 26.57 | 4.87 | 4.48 | 0.90 | 0.30 | 0.53 | 0.60 |



付録図 2-1 フライアッシュの X 線回折図

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 |
|------|------|------|----------|
| 69.5 | 8.7 | 18.5 | 3.3 |

2) フロースルー実験用フライアッシュの調製

フライアッシュをイオン交換水に浸漬した場合、液固比=100 L/kg の条件での浸漬液の pH は約 11.2 である。これは、フライアッシュに含まれるアルカリ成分の一部が純水に溶解するためと考えられる(以後、これらのアルカリ成分を「水溶性成分」と呼ぶ)。従って、通水液の pH が 11 以下の条件でフロースルー実験を行う場合には、フライアッシュからの水溶性成分の溶解に起因する pH 上昇のために、溶解挙動に対するインプット溶液の pH 依存性の評価が不可能となるものと考えられる。そこで、フロースルー実験に先立って、フライアッシュをイオン交換水で洗浄し、水溶性成分を除去した。

フライアッシュの水溶性成分の除去方法を以下に示す。液固比=100L/kg の条件でフライアッシュをイオン交換水に浸漬し、1 時間攪拌した後に吸引ろ過により固液分離を行った。その後、これと同一の操作を 2 回繰り返した。付録表 2-3 に示すように、フライアッシュの洗浄液の pH は積算液固比の増加とともに、11.19 (積算液固比 100)、9.93 (積算液固比 200)、9.73 (積算液固比 300) と低下した。この積算液固比 300 L/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インプット溶液の pH のうち、最も低い条件である pH=10.0 と比較して低かったため、フロースルー実験では、積算液固比 300 L/kg の条件で洗浄を行ったフライアッシュを用いた。その化学成分を付録表 2-4 に示す。

付録表 2-3 フライアッシュの洗浄液の pH 変化

| 積算液固比 (L/kg) | 100 | 200 | 300 |
|--------------|-------|------|------|
| pH | 11.19 | 9.93 | 9.71 |

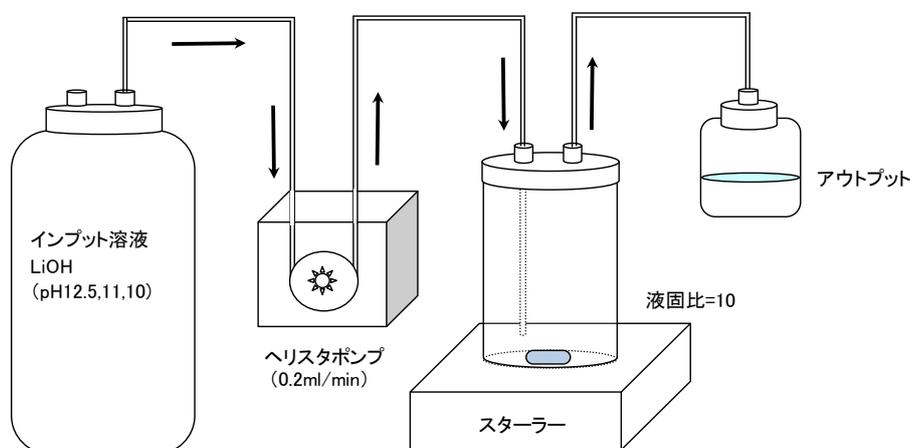
付録表 2-4 フロースルー実験に供した洗浄後のフライアッシュの化学組成

| ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|-------------------|------------------|
| 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、ペリスタ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 L/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攪拌した。インプット溶液は、ペリスタポンプの条件設定により、

流速0.2 ml/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 L/kgの条件であらかじめ洗浄したフライアッシュを用いた。インプット溶液には、フライアッシュにほとんど含まれていない成分として水酸化リチウム水溶液を選定した。具体的には、試薬の $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いて調製した $\text{pH}=\textcircled{1}$ 12.5、 $\textcircled{2}$ 11.0、 $\textcircled{3}$ 10.0の3水準の溶液を用いた。

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。

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について以下の分析を行った。

① pH

複合型ガラス電極により、アウトプット溶液の pH を測定した。

② 液相元素濃度

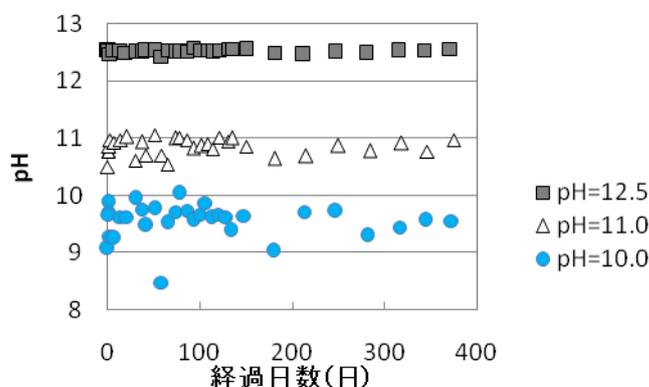
誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) により、アウトプット溶液の Ca、Si、Al、Mg、Na、K 濃度の分析を行った。測定に際しては、硝酸により試料溶液を酸性側に調整するとともに、試料溶液が分析に適した濃度となるよう適宜希釈を行った。

(2) 実験結果

1) アウトプット溶液の pH

アウトプット溶液の pH の推移を付録図 2-3 に示す。 $\text{pH}=12.5$ の条件でのアウトプット溶液の pH は概ね 12.4~12.6 の範囲内で、 $\text{pH}=11.0$ の条件でのアウトプット溶液の pH は

概ね 10.6～11.0 の範囲内で、pH=10.0 の条件でのアウトプット溶液の pH は概ね 9.0～10.0 の範囲内で推移した。



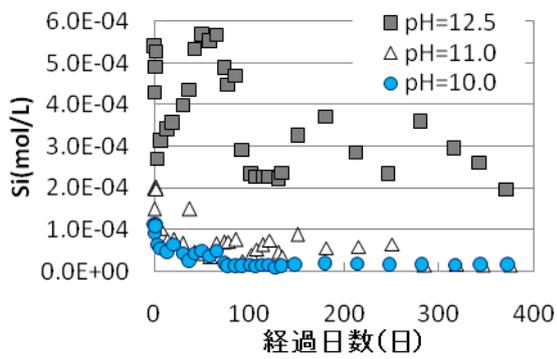
付録図 2-3 アウトプット溶液の pH の推移

2) アウトプット溶液の化学組成

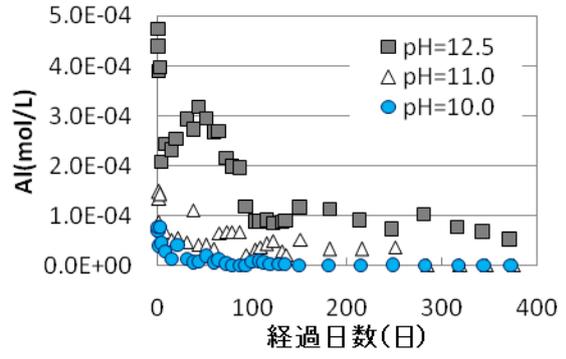
アウトプット溶液の化学組成の推移を付録図 2-4 に示す。Si 濃度は、総じて pH12.5 の条件において、pH10 及び pH11 の条件よりも高い値で推移し、いずれの条件においても通水時間の経過とともに濃度が低下する傾向が認められた。pH10 及び pH11 の条件では、経過日数 300 日以降でのほとんど溶出が認められなかったのに対して、pH12.5 の条件では経過日数 100 日以降では 0.2～0.4mmol/L 程度の溶出が認められた。Al 濃度は、Si 濃度と同様の傾向を示した。Ca では、経過日数 50 日までは pH10.0 の条件において、pH11.0 及び 12.5 の条件に比較して高い値で推移し、また、経過日数 100 日以降での溶出はいずれの条件でもほとんど認められなかった。Mg も Ca と同様の傾向であった。このように、インプット溶液の pH が溶出に与える影響は元素によって異なり、Si 及び Al の溶出と pH には概ね正の関係が認められ、Ca 及び Mg の経過日数 50 日までの溶出と pH には概ね負の関係がみられた。Na については、経過日数 140 日頃を境に濃度が増大する傾向がみられ、総じて pH が高いほど濃度が高かった。K は本調査の範囲では経過日数によらず概ね同程度の濃度であり、総じて pH が高いほど濃度が高かった。S は経過日数 170 日頃を境に濃度が増大する傾向がみられた。フライアッシュ中の含有量が Ca 以上である Fe の溶出が Ca の溶出に比較して著しく低いのは、その存在形態がアルカリ雰囲気では溶出しにくいためである可能性が考えられる。

アウトプット溶液の元素濃度及び重量から算出した、各元素の積算溶出量の推移を付録図 2-5 に示す。フライアッシュの主要成分である Si、Al の積算溶出量は、pH12.5 に比べて、pH11.0 及び pH10.0 では低く、また pH11.0 と 10.0 では pH=10.0 のほうが積算溶出量は低いものの、両者の差は小さかった。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、石英やムライトは殆ど反応しないことが報告されている。フライアッシュの Si、Al の多くはガラス相、石英、ムライトに含まれているものと考えられ、本実験での Si、Al の溶解挙動は、主としてガラス相

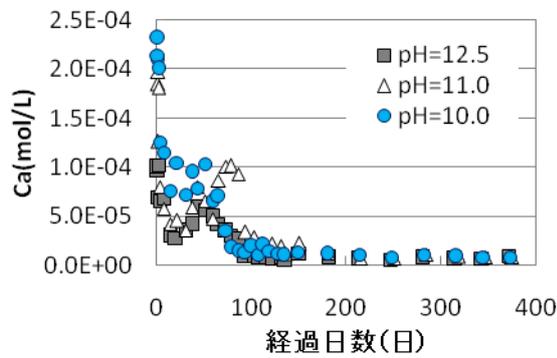
の溶解挙動を反映しているものと考えられる。



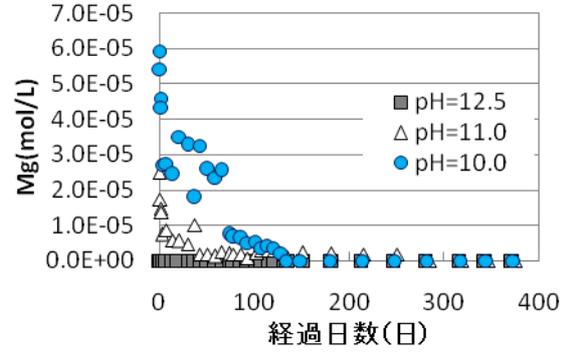
(a) Si



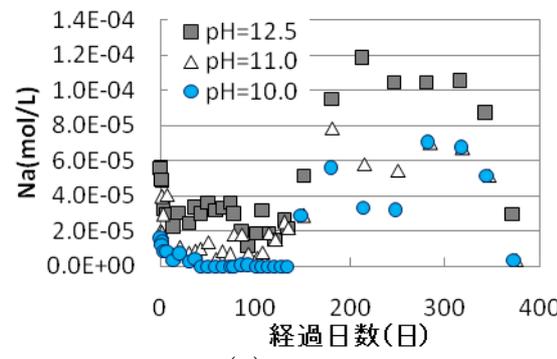
(b) Al



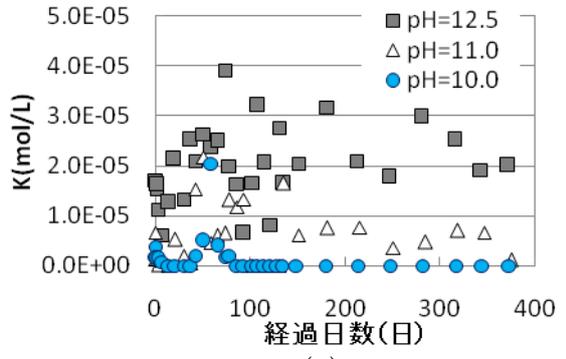
(c) Ca



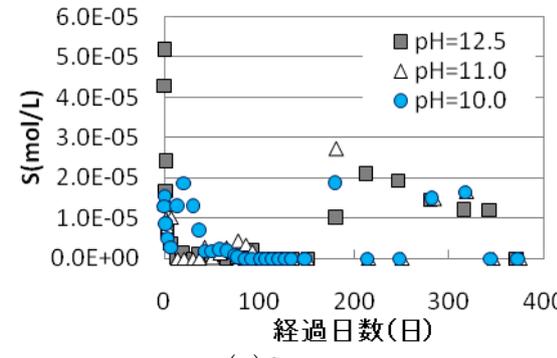
(d) Mg



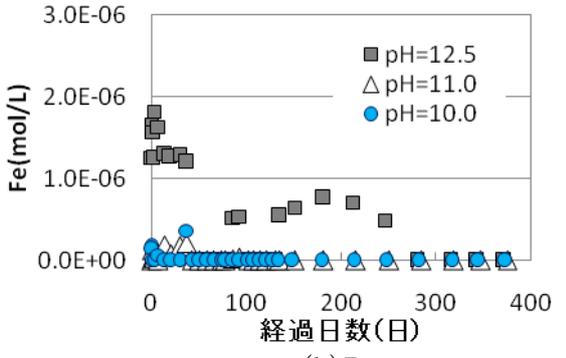
(e) Na



(f) K

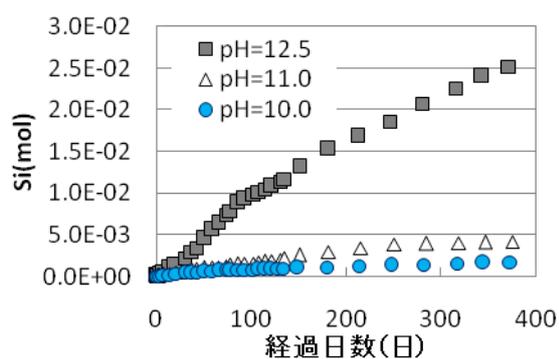


(g) S

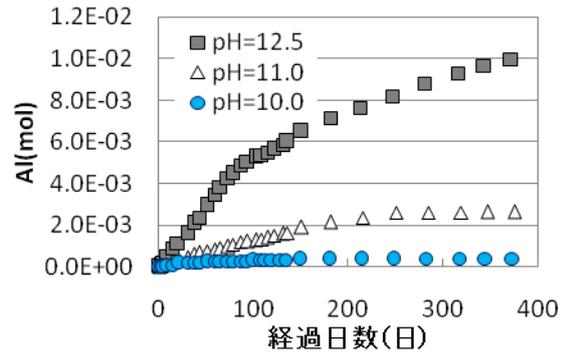


(h) Fe

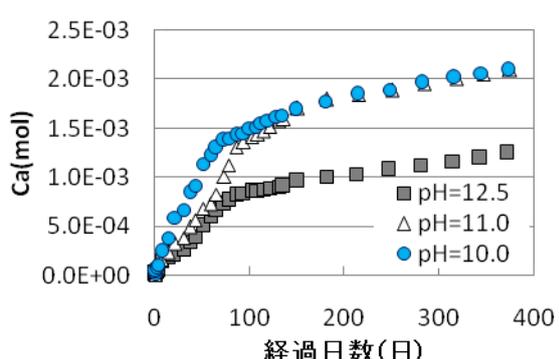
付録図 2-4 アウトプット溶液の元素濃度の経時変化



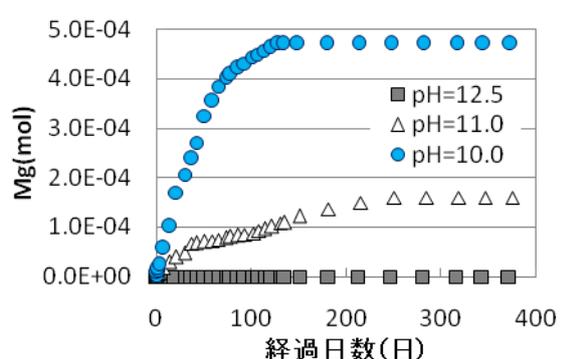
(a) Si



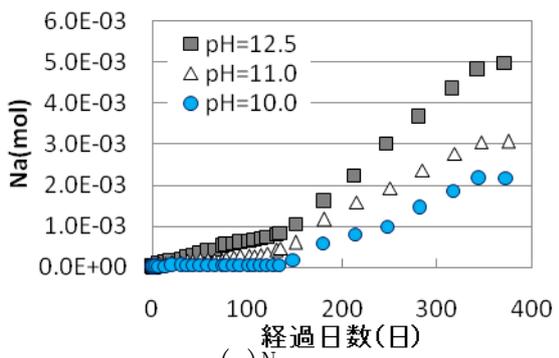
(b) Al



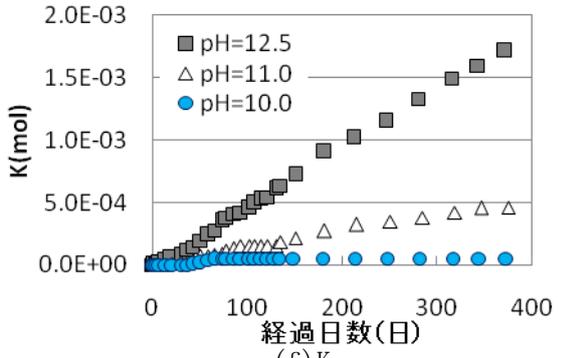
(c) Ca



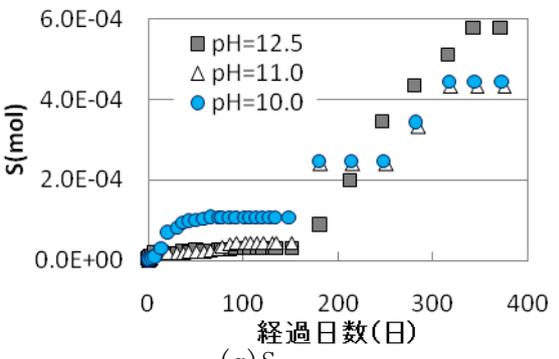
(d) Mg



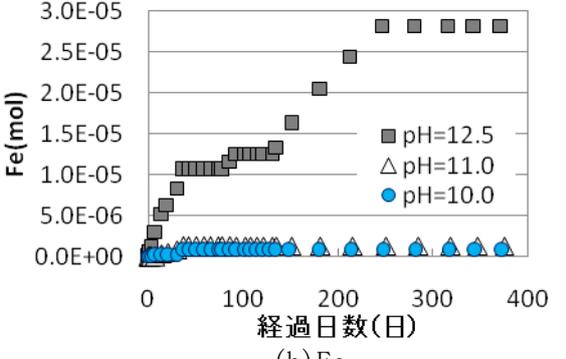
(e) Na



(f) K



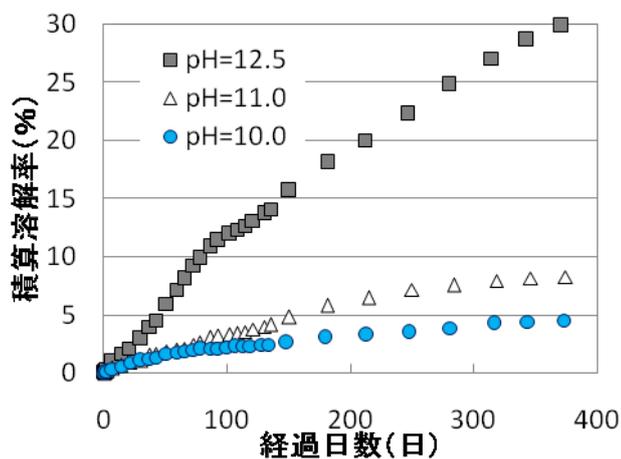
(g) S



(h) Fe

付録図 2-5 アウトプット溶液の積算元素溶出量

参考として、付録図 2-6 には、アウトプット溶液の全測定元素の積算溶出量から算出した、フライアッシュの溶解率の推移を示す。150 日以降に定常状態に達したものと仮定すれば、定常状態での溶解速度は pH=12.5 に比べて、pH=11.0 や pH=10.0 で著しく遅かったものと考えられる。



付録図 2-6 フライアッシュ溶解率の推移

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 化学物質輸送解析に用いるパラメータ

1.1 熱力学データベース

複合現象評価における解析では、本事業において平成 25 年度に整備した JAEA TDB_2014 β (ver. 0104 ;2014-04-24)を用いる。

1.2 各材料の仕様

1.2.1 緩衝材（ベントナイト）

緩衝材の仕様については付録表 3-1 に示す通り、TRU 廃棄物処分技術検討書—第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ—（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005；以下、「第 2 次 TRU レポート」と称す）における降水系地下水を用いた設定に従うものとする。なお、モンモリロナイトは Na 型、Ca 型、K 型、及び 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。

付録表 3-1 緩衝材の仕様

| パラメータ | 設定値 |
|---------------------------|-----|
| 乾燥密度[kg/dm ³] | 1.6 |
| ベントナイト配合率[%] | 70 |
| ケイ砂配合率[%] | 30 |

初期鉱物の設定値とその密度を付録表 3-2 に示す。ベントナイトの鉱物組成は第 2 次 TRU レポートにおける降水系地下水を用いた設定に従うものとし、ケイ砂は全量石英とした。また、鉱物のモル体積は日本原子力研究開発機構（2014）の値を引用し、モル質量は化学式から、密度はモル質量とモル体積から算出した。なお、第 2 次 TRU レポートでは長石として設定されているが、ここでは曹長石と灰長石に等量で配分した、また、長石、方沸石、黄鉄鉱は反応に寄与しない鉱物として扱う。ベントナイト中のモンモリロナイトはすべてのイオン型で 48.0%としているので、ここではモンモリロナイトの全量を Na 型に代表させて設定した。これらのデータから緩衝材の初期鉱物量を計算した結果を付録表 3-3 に示す。

付録表 3-2 緩衝材の初期鉱物の設定値と密度

| | ベントナイト [wt%] | ケイ砂 [wt%] | 緩衝材 [wt%] | mol 体積 [cm ³ /mol] | mol 質量 [g/mol] | 密度 [g/cm ³] |
|------------|-----------------|--------------|--------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------|
| Montmor-Na | 48.0 | | 33.6 | 134.271 | 367.0171 | 2.7334 |
| Quartz | 0.6 | 100 | 30.42 | 22.688 | 60.0843 | 2.6483 |
| Chalcedony | 38.0 | | 26.6 | 22.688 | 60.0843 | 2.6483 |
| Calcite | 2.4 | | 1.68 | 36.934 | 100.0872 | 2.7099 |
| Dolomite | 2.4 | | 1.68 | 64.365 | 184.4014 | 2.8649 |
| Albite | 2.35 | | 1.645 | 100.25 | 262.223 | 2.6157 |
| Anorthite | 2.35 | | 1.645 | 100.79 | 278.2073 | 2.7604 |
| Analcime-I | 3.3 | | 2.31 | 97.1 | 220.1539 | 2.2673 |
| Pyrite | 0.6 | | 0.42 | 23.94 | 119.979 | 5.0117 |

付録表 3-3 緩衝材の初期鉱物量

| | 体積分率[%] | 初期量[mol/dm ³] |
|------------|---------|---------------------------|
| Montmor-Na | 19.668 | 1.465 |
| Quartz | 18.379 | 8.101 |
| Chalcedony | 16.071 | 7.083 |
| Calcite | 0.992 | 0.269 |
| Dolomite | 0.938 | 0.146 |
| 間隙率 | 40.229 | |

モンモリロナイトのイオン交換については第 2 次 TRU レポートの設定の通りとし、イオン交換反応選択係数は付録表 3-4 の通りとする。

付録表 3-4 モンモリロナイトのイオン交換選択係数

| | イオン交換反応選択係数 logK |
|-----------|---------------------|
| 2ZNa-Z2Ca | 0.69 |
| ZNa-ZK | 0.42 |
| 2ZNa-Z2Mg | 0.67 |
| ZNa-ZH | 1.88 |

1.2.2 坑道支保（コンクリート）

セメント系材料として OPC を設定する。OPC の配合は第 2 次 TRU レポートに準拠するものとし、付録表 3-5 で表わされる。なお、コンクリートの水セメント比は 55%とした。また、セメントの化学成分は日本原子力研究開発機構（2014）に倣い、付録表 3-6 のように設定した。

付録表 3-5 OPC の配合

| | 単位セメント量 [kg/m ³] | 単位水量 [kg/m ³] | 細・粗骨材 [kg/m ³] |
|------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| コンクリート (W/C=55%) | 300 | 165 | 1877 |
| モルタル | 483 | 266 | 1449 |
| セメントペースト | 300 | 165 | 0 |

付録表 3-6 OPC の化学成分

| wt% | ig | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
|-----|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|-------------------|------------------|
| OPC | 0.73 | 21.57 | 5.3 | 2.76 | 64.3 | 1.95 | 1.95 | 0.26 | 0.46 |

初期水和物とする鉱物とその密度を付録表 3-7 に示す。鉱物のモル体積は日本原子力研究開発機構（2014）の値を用いた。また、モル質量は化学式から、密度はモル質量とモル体積から算出した。Mg の配分は日本原子力研究開発機構（2014）よりブルーサイトでなく、ハイドロタルサイトとした。Na と K の配分は熱力学データベースに合わせて Na₂O および K₂O とした。

付録表 3-7 OPC の初期水和物として設定する鉱物とその密度

| | モル体積 [cm ³ /mol] | モル質量 [g/mol] | 密度 [g/cm ³] |
|-------------------|--------------------------------|-----------------|----------------------------|
| Portlandite | 33.056 | 74.0927 | 2.2414 |
| CSH(1.6) | 87.900 | 192.4449 | 2.1894 |
| Ettringite-Al | 707.030 | 1255.1046 | 1.7752 |
| Katoite-Al | 150.000 | 378.2846 | 2.5219 |
| Katoite-Fe | 155.287 | 436.0156 | 2.8078 |
| Hydrotalcite-Al | 220.200 | 443.3308 | 2.0133 |
| Na ₂ O | 25.880 | 61.9789 | 2.3949 |
| K ₂ O | 40.380 | 94.1960 | 2.3327 |

初期水和物量は下記の方法で算定した。

- OPC は完全に水和したもとする
- S を全て Ettringite-Al に配分する
- Fe を全て Katoite-Fe に配分する
- Mg を全て Hydrotalcite-Al に配分する
- Si を全て CSH(1.6) に配分する
- Na を全て Na₂O に配分する
- K を全て K₂O に配分する
- CSH に取り込まれる Al を Honda et al., (2009) の方法により算出し、系から除外する
- 残りの Al を全て Katoite-Al に配分する
- 残りの Ca を全て Portlandite に配分する

計算の結果を付録表 3-8 に示す。

付録表 3-8 OPC の初期水和物量

| | コンクリート | | モルタル | | ペースト | |
|-------------------|-------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|
| | 体積分率 [%] | 水和物 [mol/dm ³] | 体積分率 [%] | 水和物 [mol/dm ³] | 体積分率 [%] | 水和物 [mol/dm ³] |
| Portlandite | 4.531 | 1.371 | 7.313 | 2.212 | 16.863 | 5.101 |
| CSH(1.6) | 9.333 | 1.062 | 15.064 | 1.714 | 34.737 | 3.952 |
| Ettringite-Al | 1.698 | 0.024 | 2.740 | 0.039 | 6.319 | 0.089 |
| Katoite-Al | 0.123 | 0.008 | 0.198 | 0.013 | 0.457 | 0.030 |
| Katoite-Fe | 0.794 | 0.051 | 1.281 | 0.083 | 2.955 | 0.190 |
| Hydrotalcite-Al | 0.788 | 0.036 | 1.271 | 0.058 | 2.932 | 0.133 |
| Na ₂ O | 0.032 | 0.012 | 0.052 | 0.020 | 0.120 | 0.046 |
| K ₂ O | 0.058 | 0.014 | 0.094 | 0.023 | 0.217 | 0.054 |
| 間隙率% | 12.803 | | 17.936 | | 35.401 | |

付録表 3-8 では Na₂O と K₂O を固相としているが、両鉱物とも初期間隙水に全て溶解してしまうため、初期水和物量から除外する必要がある。さらに、液相で Fe を考慮しないため、Katoite-Fe を反応に寄与しない鉱物として扱う。上記を反映し、計算コードに入力した初期水和物量を付録表 3-9 に示す。

付録表 3-9 OPC の初期水和物量（計算コードに入力したもの）

| | コンクリート | | モルタル | | ペースト | |
|-----------------|-------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|
| | 体積分率 [%] | 水和物 [mol/dm ³] | 体積分率 [%] | 水和物 [mol/dm ³] | 体積分率 [%] | 水和物 [mol/dm ³] |
| Portlandite | 4.531 | 1.371 | 7.313 | 2.212 | 16.863 | 5.101 |
| CSH(1.6) | 9.333 | 1.062 | 15.064 | 1.714 | 34.737 | 3.952 |
| Ettringite-Al | 1.698 | 0.024 | 2.740 | 0.039 | 6.319 | 0.089 |
| Katoite-Al | 0.123 | 0.008 | 0.198 | 0.013 | 0.457 | 0.030 |
| Hydrotalcite-Al | 0.788 | 0.036 | 1.271 | 0.058 | 2.932 | 0.133 |
| 間隙率% | 12.893 | | 18.082 | | 35.738 | |

1.2.3 地下水および間隙水の組成

地下水組成及び緩衝材の初期間隙水組成には核燃料サイクル機構（1999）の値を用いた。セメント系材料の初期間隙水組成は、付録表 3-9 のコンクリートを降水系地下水 FRHP と

25℃で平衡にさせて初期間隙水を算出した。計算コードには PHREEQC、熱力学データは日本原子力研究開発機構（2014）を用いた。以上の結果を付録表 3-10 に示す。

付録表 3-10 地下水および緩衝材・コンクリートの初期間隙水組成の組成

| | FRHP [mol/dm ³] | 緩衝材 [mol/dm ³] | コンクリート [mol/dm ³] | モルタル [mol/dm ³] | ペースト [mol/dm ³] |
|----|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| pH | 8.5 | 8.4 | 13.3 | 13.4 | 13.4 |
| Al | 3.4E-07 | 3.4E-078 | 1.6E-06 | 1.8E-06 | 2.0E-06 |
| C | 3.5E-03 | 1.6E-02 | 1.4E-04 | 1.8E-04 | 2.2E-04 |
| Ca | 1.1E-04 | 5.3E-05 | 1.2E-03 | 1.1E-03 | 9.7E-04 |
| Cl | 1.5E-05 | 1.5E-05 | 1.5E-05 | 1.5E-05 | 1.4E-05 |
| K | 6.2E-05 | 1.2E-04 | 2.2E-01 | 2.6E-01 | 3.0E-01 |
| Mg | 5.0E-05 | 4.2E-06 | 6.4E-09 | 5.9E-09 | 5.4E-09 |
| Na | 3.6E-03 | 2.8E-02 | 2.0E-01 | 2.3E-01 | 2.6E-01 |
| S | 1.1E-04 | 1.1E-04 | 4.2E-02 | 5.5E-02 | 7.3E-02 |
| Si | 3.4E-04 | 3.4E-04 | 8.0E-05 | 9.7E-05 | 1.2E-04 |

1.3 鉱物の溶解・生成反応モデル

鉱物の溶解・生成反応速度式には本事業において平成 25 年度に整備したデータセット（日本原子力研究開発機構，2014）を用いた。

1.3.1 一般鉱物の溶解速度式

ギブス自由エネルギー ΔG_r を非線形関数とした場合の溶解反応速度式は(1.3-1)式で表される。

$$r = A \cdot \left[k_n \cdot \exp \left\{ \frac{-e_n}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} + k_b \cdot \exp \left\{ \frac{-e_b}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot a_{H^+}^n \right] \cdot \left[1 - \exp \left\{ m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT} \right) \right\} \right]^p \quad (1.3-1)$$

ここで、 r は溶解速度 [mol m⁻³ s⁻¹]、 k_n および k_b は中性領域およびアルカリ性領域での単位比表面積当たりの溶解定数 [mol m⁻² s⁻¹]、 A は水溶液の単位体積当たりの反応表面積 [m²]、 e_n および e_b は中性領域およびアルカリ性領域でのみかけの活性化エネルギー [J mol⁻¹]、 R は気体定数 [J mol⁻¹ K⁻¹]、 T および T_0 は絶対温度および 25℃における絶対温度 [K]、 a_{H^+} はイオン活量 [-]、 m 、 n 、 p はパラメータ [-] を表す。

また、ギブス自由エネルギー ΔG_r は(1.3-2)式で表される。

$$\Delta G_r = RT \cdot \ln \left(\frac{IAP}{K} \right) \quad (1.3-2)$$

ここで、IAP は反応の化学量論に応じた溶存化学種の活量積[-]、K は反応平衡定数[-]を表す。

さらに、一部の鉱物において m のパラメータは(1.3-3)式で表される。

$$m = \exp\{4.75 \cdot \log(T) - 0.27 \cdot \text{pH} - 13.39\} \quad (1.3-3)$$

なお、m=p=1 の場合、(1.3-1)式は飽和指数 SI を用いて、(1.3-4)式とも表される

$$r = A \cdot \left[k_n \cdot \exp \left\{ \frac{-e_n}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} + k_b \cdot \exp \left\{ \frac{-e_b}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot a_{\text{H}^+}^n \right] \cdot [1 - 10^{\text{SI}}] \quad (1.3-4)$$

付録表 3-11 に各鉱物毎の、(1.3-1)式を用いる場合の溶解速度式中の定数を示す。なお、反応表面積（式中の A）については別途記述する。また、CSH をはじめとした、反応速度が温度・pH に依存しないと仮定した鉱物については後述する。

付録表 3-11 (1.3-1)式を用いる場合の溶解速度式中の定数

| | k_n [mol m ⁻² s ⁻¹] | k_b [mol m ⁻² s ⁻¹] | e_n [kJ mol ⁻¹] | e_b [kJ mol ⁻¹] | n | m | p |
|--------------|---|---|----------------------------------|----------------------------------|--------|--------------|---|
| Albite | 3.98*10 ⁻¹³ | 5.25*10 ⁻¹⁷ | 56.6 | 34.8 | -0.50 | (1.3-3) 式 | 3 |
| Anorthite | 3.98*10 ⁻¹³ | 5.25*10 ⁻¹⁷ | 56.6 | 34.8 | -0.50 | (1.3-3) 式 | 3 |
| K-Feldspar | 3.89*10 ⁻¹³ | 6.31*10 ⁻²² | 38 | 94.1 | -0.823 | (1.3-3) 式 | 3 |
| Muscovite | 2.82*10 ⁻¹⁴ | 2.82*10 ⁻¹⁵ | 22 | 22 | -0.22 | (1.3-3) 式 | 3 |
| Illite | 2.82*10 ⁻¹⁴ | 2.82*10 ⁻¹⁵ | 22 | 22 | -0.22 | (1.3-3) 式 | 3 |
| Phlogopite | - | 2.10*10 ⁻¹² | - | 28.7 | 0.011 | (1.3-3) 式 | 3 |
| Analcime | - | 3.91*10 ⁻¹² | - | 77.1 | 0 | 1 | 1 |
| Chalcedony | - | 10 ^{-16.29} | - | 108.4 | -0.50 | 1 | 1 |
| Brucite | - | 10 ^{-8.24} | - | 42.0 | 0 | 1 | 1 |
| Sepiolite | | 10 ^{-8.24} | - | 42.0 | 0 | 1 | 1 |
| Hydrotalcite | | 10 ^{-8.24} | - | 42.0 | 0 | 1 | 1 |
| Kaolinite | 10 ^{-13.18} | 10 ^{-17.05} | 22.2 | 17.9 | -0.472 | 1 | 1 |
| Pyrophyllite | 10 ^{-12.40} | - | 29.0 | - | 0 | 1 | 1 |
| Gypsum | 10 ^{-2.79} | - | 0 | - | 0 | 1 | 1 |

1.3.2 モンモリロナイトの溶解速度式

モンモリロナイトは各イオン型共通で(1.3-5)式で表される。

$$r = A \cdot \left[k_b \cdot a_{H^+}^n \cdot \exp \left\{ \frac{-e_b}{RT} \right\} \right] \cdot \left[1 - \exp \left\{ m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT} \right) \right\} \right]^p \quad (1.3-5)$$

付録表 3-12 モンモリロナイトの溶解速度式中の定数を示す。

付録表 3-12 モンモリロナイトの溶解速度式中の定数

| | $-k_b \cdot a_{H^+}^n$ [mol m ⁻² s ⁻¹] | e_b [kJ mol ⁻¹] | m | p |
|-----------------|---|-------------------------------|------|---|
| Montmorillonite | 10 ^{0.212·pH-6.40} | 38.7 | (3)式 | 3 |

1.3.3 炭酸を含む鉱物の溶解速度式

炭酸を含む鉱物は CO_2 分圧 P_{CO_2} を用いて (1.3-6) 式で表される。

$$r = A \cdot \left[k_a \cdot a_{\text{H}^+}^1 + k_n \cdot \exp \left\{ \frac{-e_n}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} + k_b \right. \\ \left. \cdot \exp \left\{ \frac{-e_b}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot P_{\text{CO}_2}^n \right] \cdot \left[1 - \exp \left\{ m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT} \right) \right\} \right]^p \quad (1.3-6)$$

ここで、 k_a は酸性領域での単位比表面積当たりの溶解定数 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]、 e_a は酸性領域でのみかけの活性化エネルギー [J mol^{-1}]、 1 はパラメータ [-] を表す。付録表 3-13 に各鉱物に対応するこれらの定数・パラメータの値を示す。

付録表 3-13 炭酸を含む鉱物の溶解速度式中の定数

| | k_a [mol m^{-2} s^{-1}] | k_n [mol m^{-2} s^{-1}] | k_b [mol m^{-2} s^{-1}] | e_n [kJ mol^{-1}] | e_b [kJ mol^{-1}] | 1 | n | m | p |
|----------|---|---|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|-----|---|---|
| Calcite | $10^{-0.3}$ | $10^{-5.81}$ | $10^{-3.48}$ | 23.5 | 35.4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Dolomite | $10^{-3.19}$ | $10^{-7.53}$ | $10^{-5.11}$ | 52.2 | 34.8 | 1 | 0.5 | 1 | 1 |

1.3.4 石英の溶解速度式

石英は $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の反応抑制を考慮して (1.3-7) 式で表される。

$$r = A \cdot \left[k_a \cdot \exp \left\{ \frac{-e_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot a_{\text{H}^+}^1 + (1 - S) \cdot k_b \right. \\ \left. \cdot \exp \left\{ \frac{-e_b}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot a_{\text{H}^+}^n \right] \cdot \left[1 - \exp \left\{ m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT} \right) \right\} \right]^p \quad (1.3-7)$$

ここで、 S は $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の物質質量 [$\text{Al}(\text{OH})_4^-$] [mol/kg] を用いて (1.3-8) 式で表される

$$S = \frac{(-3000 \cdot \text{pH} + 39700) \cdot (-0.196 \cdot \text{pH} + 2.94) \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{1 + (-3000 \cdot \text{pH} + 39700) \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]} \quad (1.3-8)$$

以上の速度式を用い、各鉱物の溶解反応速度式を決定する。石英のパラメータは付録表 3-14 のようにまとめられる。

付録表 3-14 石英の溶解速度式中の定数

| | k_a [mol m ⁻² s ⁻¹] | k_b [mol m ⁻² s ⁻¹] | e_n [kJ mol ⁻¹] | e_b [kJ mol ⁻¹] | l | n | m | p |
|--------|---|---|----------------------------------|----------------------------------|-----|------|---|---|
| Quartz | 4.34*10 ⁻¹² | 8.217*10 ⁻¹⁵ | 87.6 | 8.6 · pH + 13.06 (上限 100) | 0.3 | -0.3 | 1 | 1 |

1.3.5 反応速度が温度、pH に依存しないものと仮定した鉱物の溶解速度式

これらの鉱物の場合、(1.3-4)式をさらに簡略化した形式になり、溶解速度は以下のよう
に表される。

$$r = A \cdot k \cdot [1 - 10^{SI}] \quad (1.3-9)$$

CSH ゲルの溶解反応速度については、平成 25 年度の検討以降に、Trapote-Barreira et. al. (2014) が報告されている。Trapote-Barreira et. al. (2014) によって提案された溶解反応速度式は(1.3-4)式に沿ったものである。ここでは、それえを CSH ゲルの溶解・生成反応速度式として用いることとした。付録表 3-15 に C/S 比に依存した CSH の速度定数 (logk とし
て表示) (Trapote-Barreira et. al., 2014), また付録表 3-16 に反応速度が温度、pH に依
存しないものと仮定したその他の鉱物の溶解速度定数を示す。

付録表 3-15 C/S 比に依存した CSH の速度定数

| | logk | 根拠 |
|-------|--------|---------------------------------|
| CSH16 | -8.50 | Trapote-Barreira et. al. (2014) |
| CSH15 | -8.54 | |
| CSH14 | -8.87 | |
| CSH13 | -9.56 | |
| CSH12 | -10.35 | |
| CSH11 | -10.87 | |
| CSH10 | -10.94 | |
| CSH09 | -10.79 | |
| CSH08 | -10.98 | |
| CSH07 | -10.98 | |
| CSH06 | -10.98 | |
| CSH05 | -10.98 | |

付録表 3-16 その他, 設定した鉱物の速度定数

| | logk | 根拠 |
|-----------------|--------|---------------------|
| Portlandite | -6 | CSH より溶解が早いため |
| Ettringite | -8.5 | CSH と同じ |
| Monosulfate | -8.5 | Ettringite と同じ |
| Laumontite | -11.41 | 25°Cにおけるゼオライトの沈殿速度式 |
| Phillipsite | -11.41 | Laumontite と同じ |
| Clinoptilolite | -11.41 | Laumontite と同じ |
| Heulandite | -11.41 | Laumontite と同じ |
| C3AH6 | -8.5 | CSH と同じ |
| C4AH13 | -8.5 | CSH と同じ |
| C4AH19 | -8.5 | CSH と同じ |
| Katoite-Al | -8.5 | CSH と同じ |
| Katoite-AlSi080 | -8.5 | CSH と同じ |
| Stratlingite | -8.5 | CSH と同じ |
| Friedel_Salt | -8.5 | Ettringite と同じ |

1.3.6 鉱物の比表面積

鉱物の比表面積は、間隙率の減少に伴って鉱物と間隙水の接する面積を減らす効果を入れるため、以下の式に従って入力するものとする。

$$A = A_0 \left(\frac{n}{n_0} \right)^{2/3} \quad (1.3-10)$$

ここで A_0 は初期の比表面積（付録表 3-17）、 n は現在の間隙率、 n_0 は初期の間隙率である。

付録表 3-17 鉱物の初期比表面積

| 鉱物 | 比表面積 (m ² /g) | 鉱物 | 比表面積 (m ² /g) |
|--------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| Calcite | 10.00 | Clinoptilolite(alk) | 10.00 |
| Dolomite | 10.00 | Clinoptilolite(dia) | 10.00 |
| Illite | 10.00 | Heulandite | 10.00 |
| Kaolinite | 10.00 | C4AH13 | 10.00 |
| K-Feldspar | 10.00 | C4AH19 | 10.00 |
| Quartz | 0.1 | Friedel_Salt | 9.80 |
| Portlandite | 10.44 | Pyrophyllite | 10.00 |
| Ettringite | 9.80 | Gypsum | 10.00 |
| Hydrotalcite | 11.94 | Phillipsite(alk) | 10.00 |
| Katoite-Al | 10.00 | Phillipsite(dia) | 10.00 |
| Katoite-AlSi080 | 10.00 | CSH05 | 99.20 |
| Stratlingite | 10.00 | CSH06 | 92.53 |
| Brucite | 10.00 | CSH07 | 85.85 |
| Analcime | 10.00 | CSH08 | 79.17 |
| Montmorillonite-Na | 7.00 | CSH09 | 72.50 |
| Montmorillonite-Ca | 7.00 | CSH10 | 65.82 |
| Montmorillonite-Mg | 7.00 | CSH11 | 59.15 |
| Montmorillonite-K | 7.00 | CSH12 | 52.47 |
| Chalcedony | 0.23 | CSH13 | 45.79 |
| Laumontite | 10.00 | CSH14 | 39.12 |
| Sepiolite | 10.00 | CSH15 | 32.44 |
| Monosulfate | 10.00 | CSH16 | 25.77 |

1.4 考慮する鉱物

1.4.1 セメントの初期水和物と溶解・変質に伴う二次鉱物

セメントの初期水和物及びその後の溶解・変質によって生ずる可能性のある二次鉱物としては、第2次 TRU レポートで考慮したものに加え、日本原子力研究開発機構（2013）で追加されたことを受けて2水石膏も考慮することとし、付録表 3-18 に示す通りとした。

付録表 3-18 セメント系材料の化学モデルで考慮した初期水和物及び二次鉱物

() 内は熱力学データベース内での名称

| 初期水和物 | 二次鉱物 |
|-----------------------------|-----------------------------|
| ポルトランドイト (Portlandite) | C3ASH4 (Katoite-AlSi080) |
| CSH (CSH05-CSH16) | C4AH13 |
| ハイドロタルサイト (Hydrotalcite-Al) | C4AH19 |
| ハイドロガーネット (Katoite-Al) | ゲーレンイト水和物 (Stratlingite-Al) |
| エトリングイト (Ettringite-Al) | カオリナイト (Kaolinite) |
| Na2O | パイロフィライト (Pyrophyllite) |
| K2O | セピオライト (Sepiolite) |
| | フリーデル氏塩 (Friedel_Salt-Al) |
| | モノサルフェート (Monosulfate-Al) |
| | カルサイト (Calcite) |
| | ブルーサイト (Brucite) |
| | アナルサイム (Analcime-I) |
| | ローモンタイト (Laumontite-Ca) |
| | ハイドロタルサイト (Hydrotalcite-Al) |
| | 2水石膏 (Gypsum) |

1.4.2 ベントナイトの溶解・変質に伴い生成する二次鉱物

緩衝材中のベントナイトの溶解・変質に伴い生成する可能性のある二次鉱物としては、第2次 TRU レポートに従い下表に示すものを想定する。ただし、CSH 化合物に関してはCSHゲルとして沈殿するとし、結晶性CSH（トバモライト，ジェナイト，アフィライト）は考慮しない。

付録表 3-19 ベントナイトの溶解・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-H ₂ O 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-H ₂ O 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-(Al-)Si-H ₂ O 系 | CSH ゲル | |
| | C3ASH4 | |
| Ca-Al-(SO ₄ , Cl)-H ₂ O 系 | エトリンガイト | |
| | モノサルフェート | |
| | フリーデル氏塩 | |
| Mg-Al-CO ₃ -H ₂ O 系 | ハイドロタルサイト | |
| Mg-Si-H ₂ O 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-CO ₃ 系 | カルサイト | |
| | ドロマイト | |

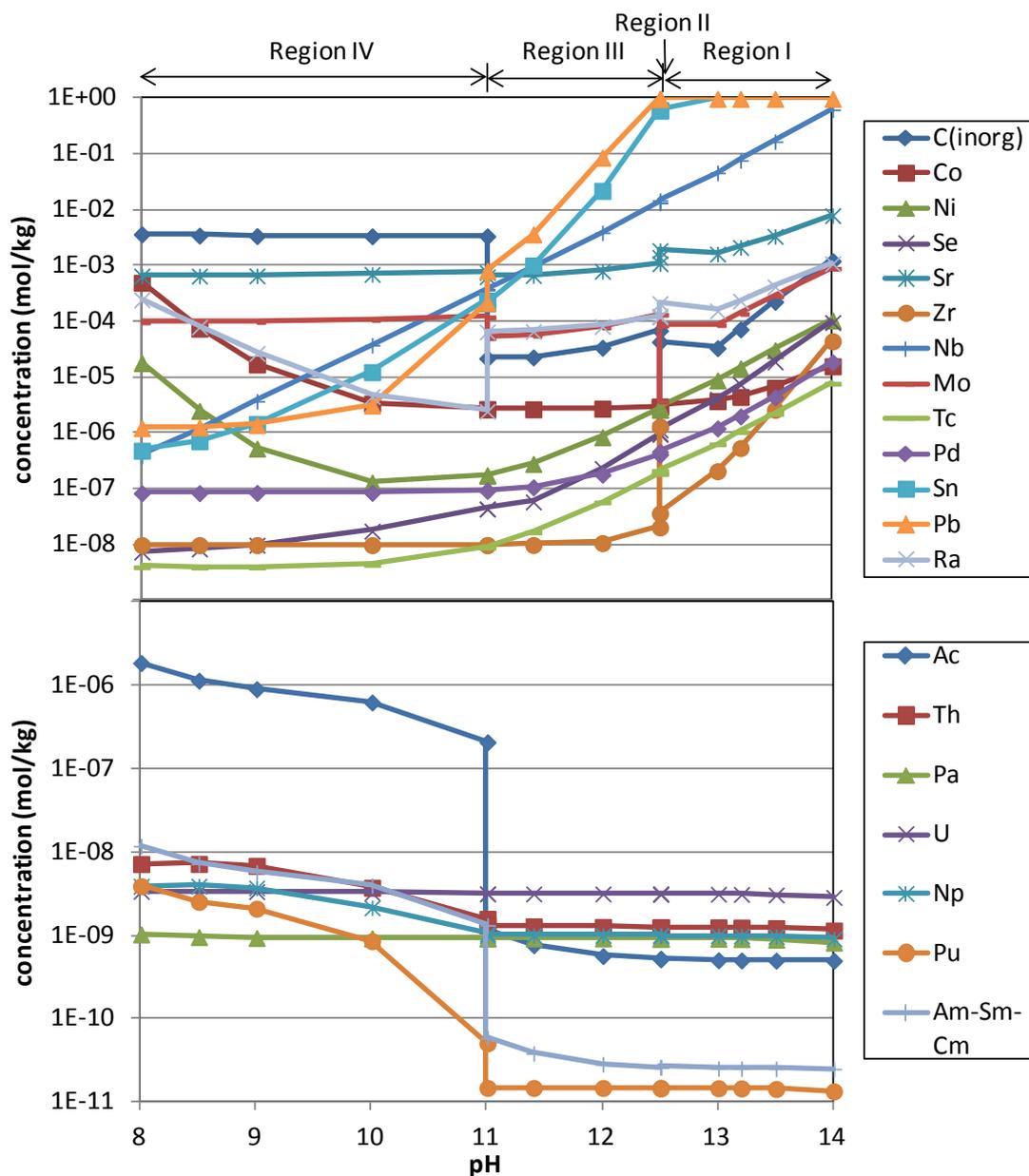
1.5 参考文献

- 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.
- 独立行政法人日本原子力研究開発機構 (2014) : 地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書. 2014. 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.
- Torapote-Barreira, A., Cama, J. and Soler, J.M. (2014): Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow-through experiments. Physics and Chemistry of the Earth, Vol. 70-71, 17-31.

付録-4 核種移行パラメータ設定の根拠図

1.1 溶解度

汎用地球化学計算コード PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) を用いて得られた各領域・条件における溶解度計算結果を付録図 4-1 に示す。

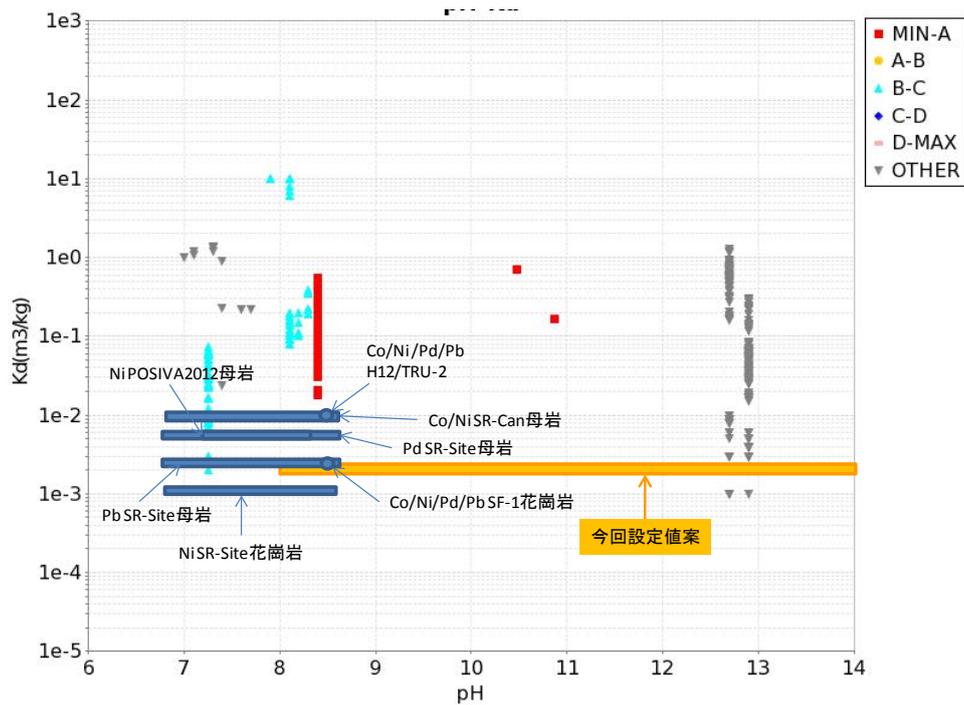


付録図 4-1 各 pH における熱力学計算結果
((a) アクチニド以外の元素、(b) アクチニド元素)

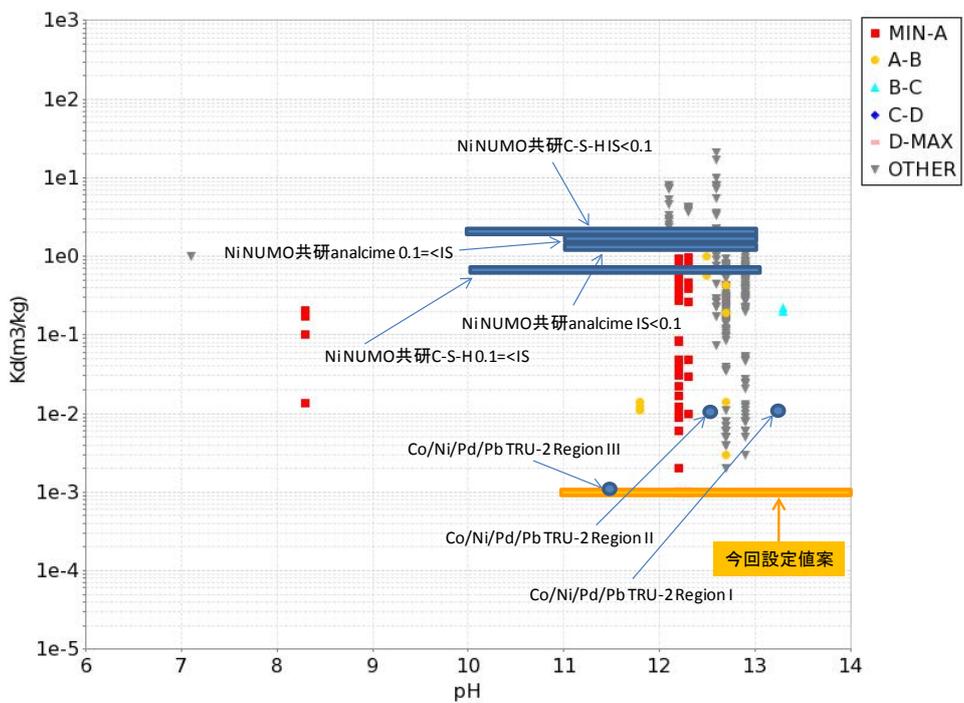
1.2 収着分配係数

収着分配係数の設定の根拠とした、原子力機構収着データベース (JAEA-SDB) (陶山・館, 2012) の検索結果で得られた収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値を付録図 4-2~4-36 に示す。凡例は JAEA-SDB データを塩濃度でグループ化したものであり、それぞれの値は MIN = 0 mol/dm³, A = 0.02 mol/dm³, B = 0.1 mol/dm³, C = 0.7 mol/dm³, D = 1.0 mol/dm³, MAX = 7 mol/dm³ である。また、図中の安全評価報告書等の略号の説明及び文献情報は以下のとおりである。

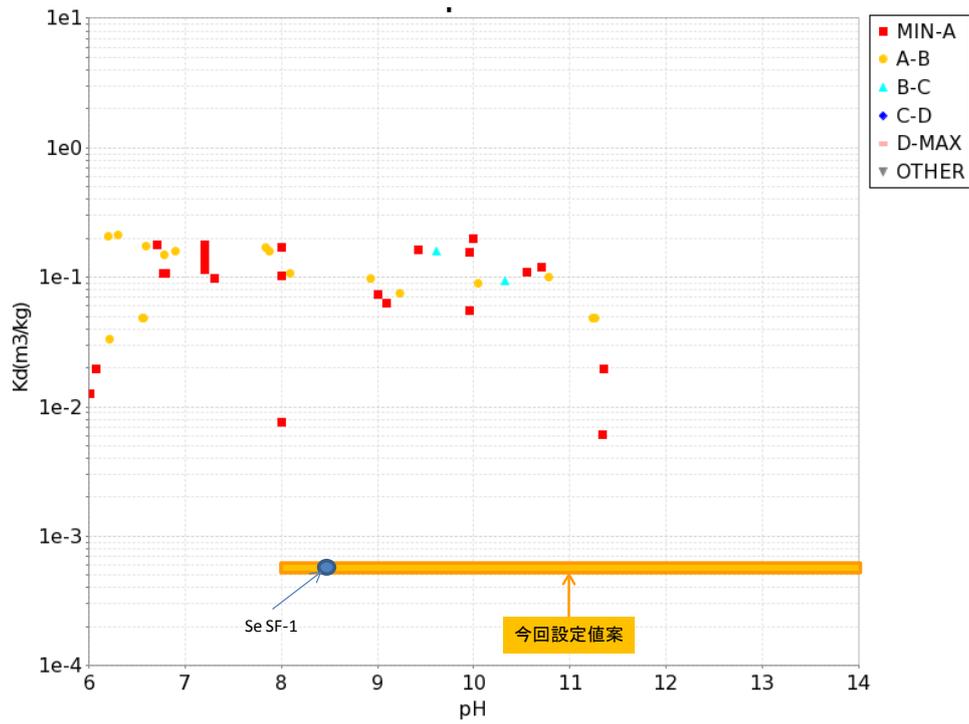
- H12: 地層処分研究開発第 2 次取りまとめ (核燃料サイクル開発機構, 1999)
- TRU-2: 第 2 次 TRU レポート (三原, 2006)
- NUMO 共研: 概要調査段階における設計・性能評価手法の高度化 - NUMO-JAEA 共同研究 (柴田ほか, 2015)
- SF-1: 直接処分第 1 次取りまとめ (地層処分基盤研究開発調整会議, 2015)
- EN2002: Project Opalinus Clay (Entsorgungsnachweis) (Bradbury and Baeyens, 2003a; 2003b)
- SR-Can: Long-term Safety for KBS-3 Repositories at Forsmark and Laxemar - a First Evaluation (SKB, 2004)
- SR-Site: Long-term Safety for the Final Repository for Spent Nuclear Fuel at Forsmark (SKB, 2010)
- POSIVA2012: Safety Case for the Disposal of Spent Nuclear Fuel at Olkiluoto (Posiva Oy, 2012)



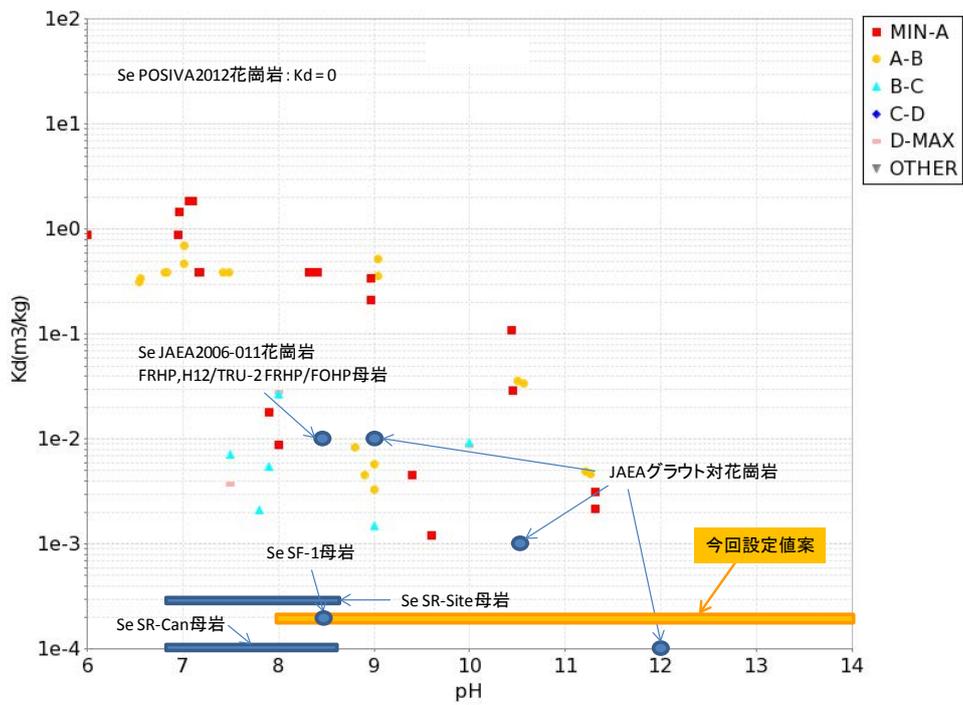
付録図 4-4 花崗岩に対するニッケル、コバルト、パラジウムおよび鉛の収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値



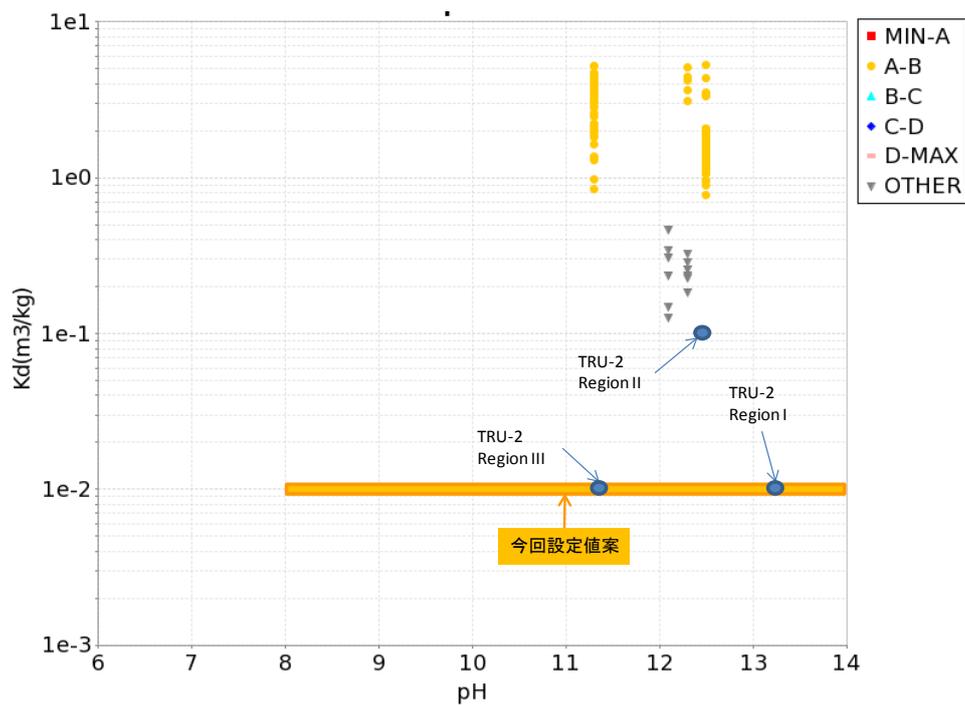
付録図 4-5 セメント材料に対するニッケル、コバルト、パラジウムおよび鉛の収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値



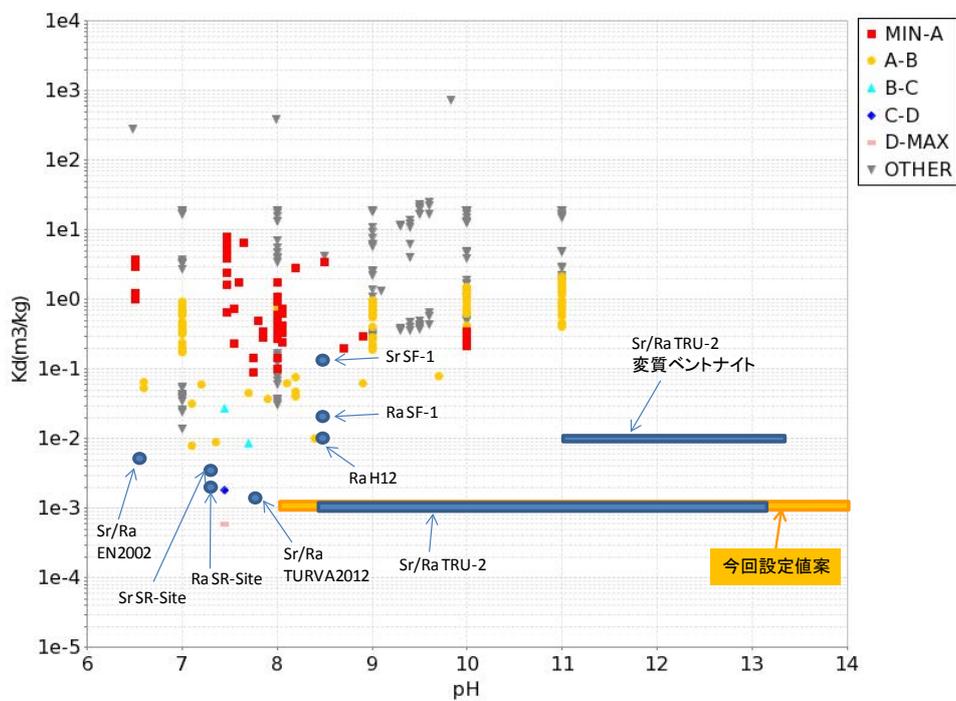
付録図 4-6 緩衝材に対するセレンの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



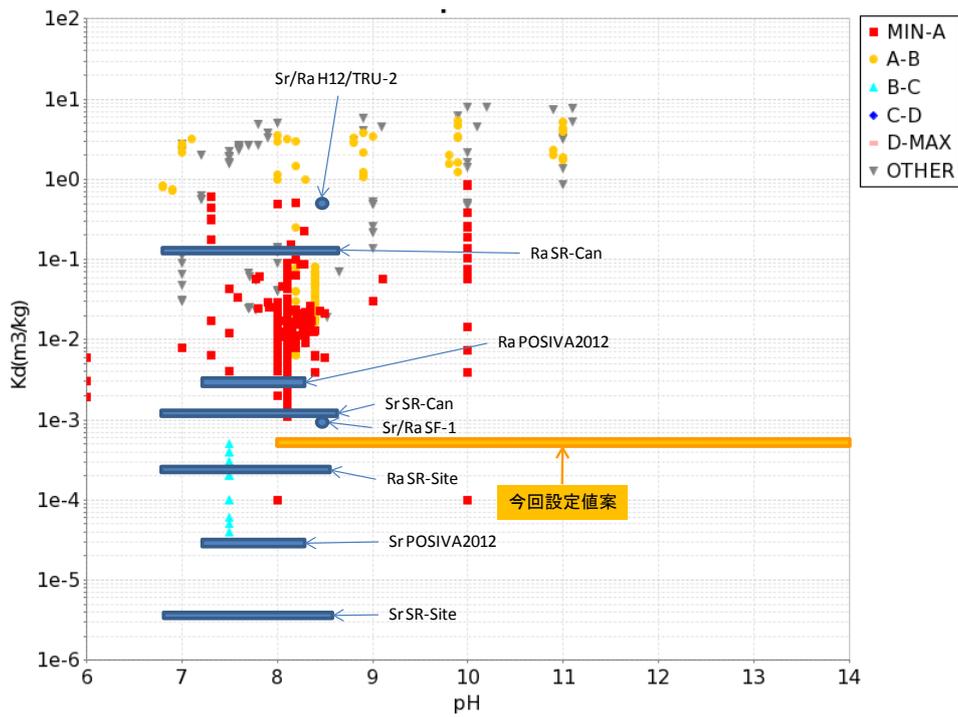
付録図 4-7 花崗岩に対するセレンの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



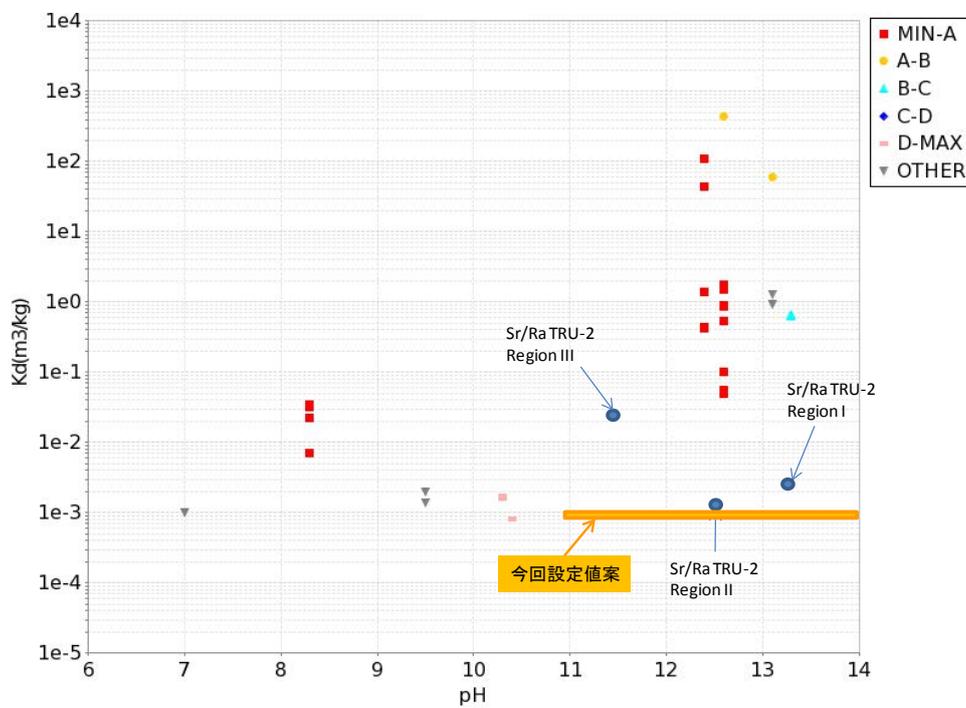
付録図 4-8 セメント材料に対するセレンの吸着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



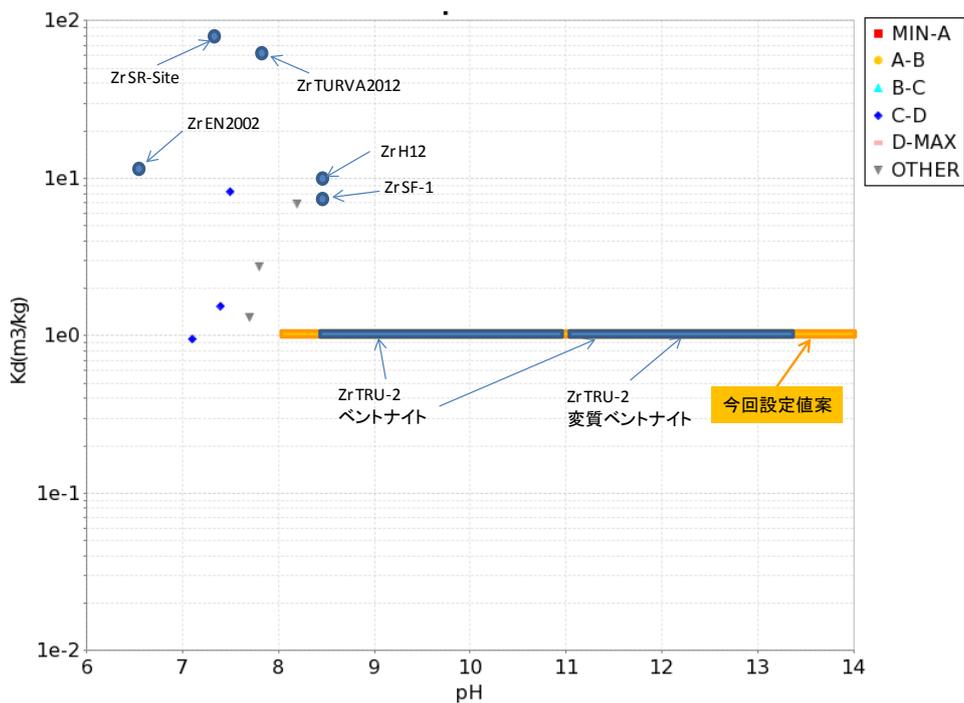
付録図 4-9 緩衝材に対するストロンチウムおよびラジウムの吸着分配係数の
報告値と既往の安全評価報告書の提案値



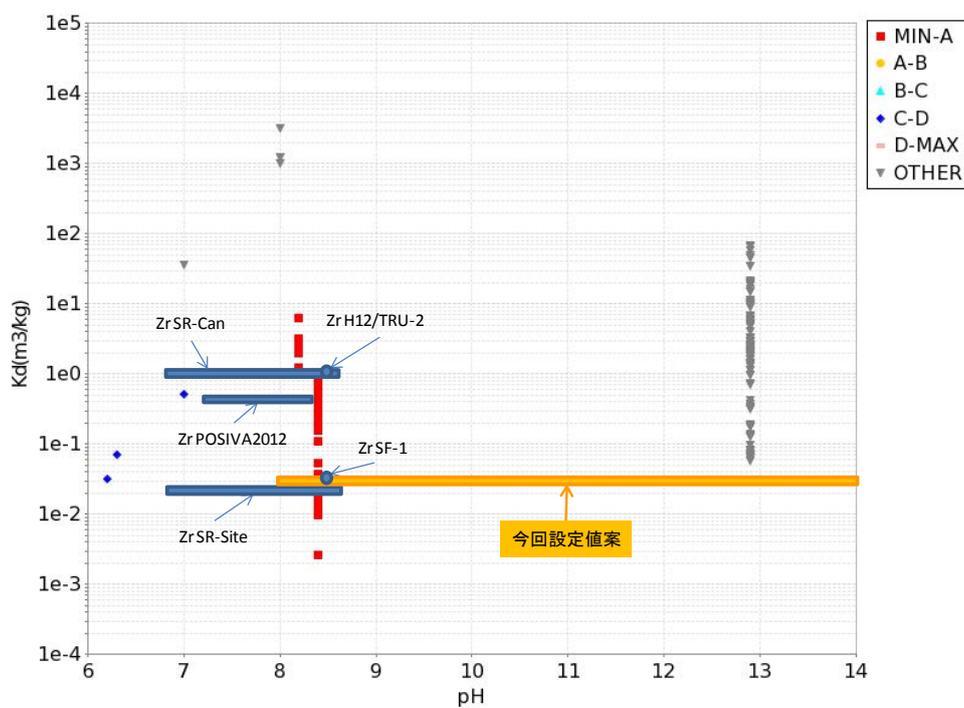
付録図 4-10 花崗岩に対するストロンチウムおよびラジウムの収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値



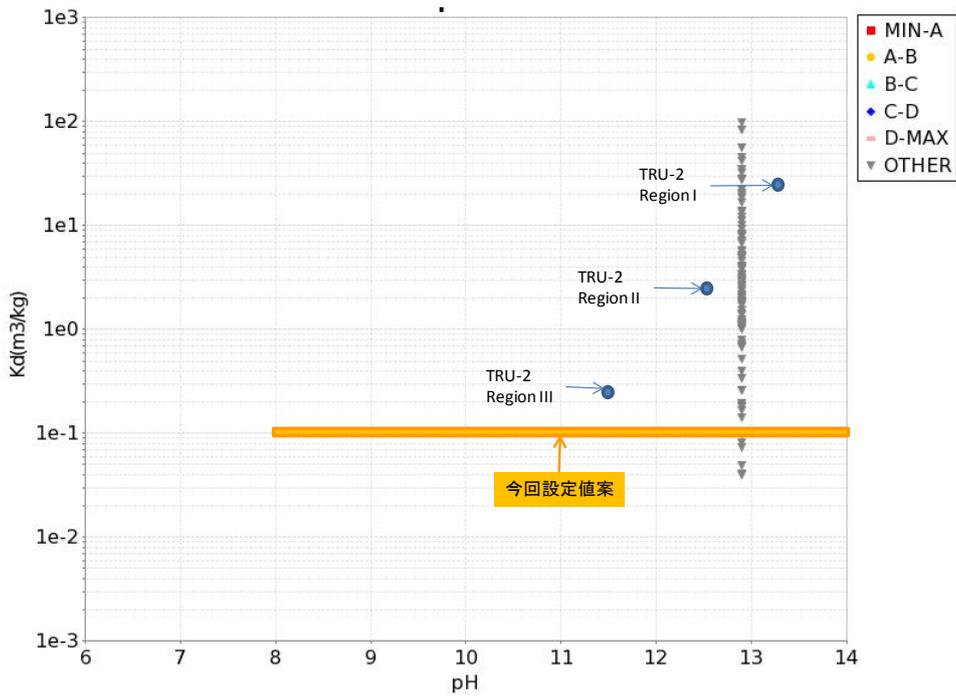
付録図 4-11 セメント材料に対するストロンチウムおよびラジウムの収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値



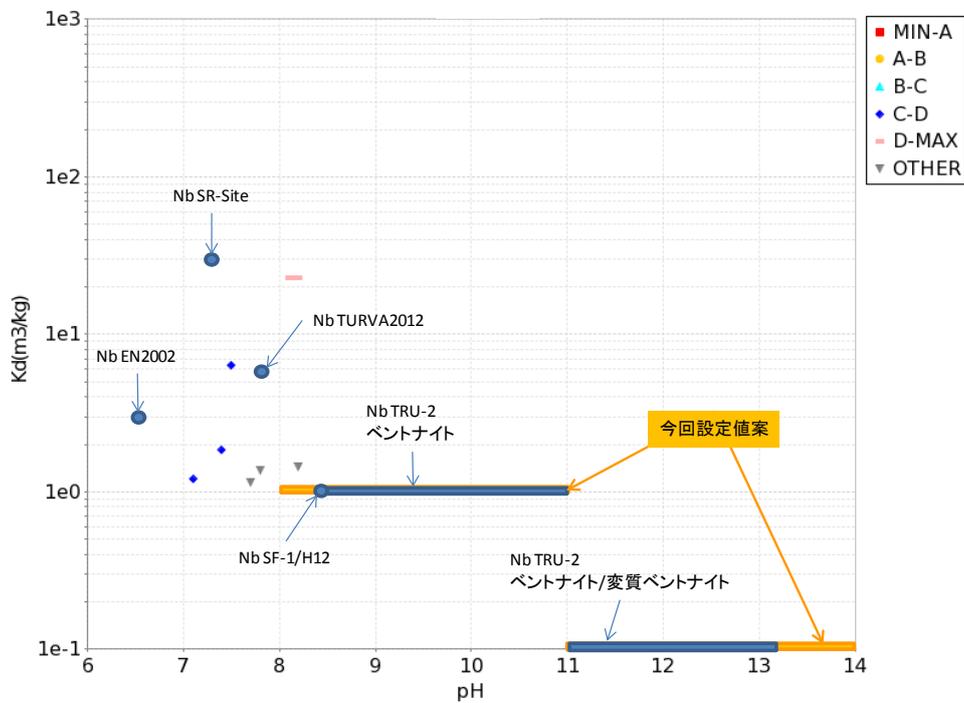
付録図 4-12 緩衝材に対するジルコニウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



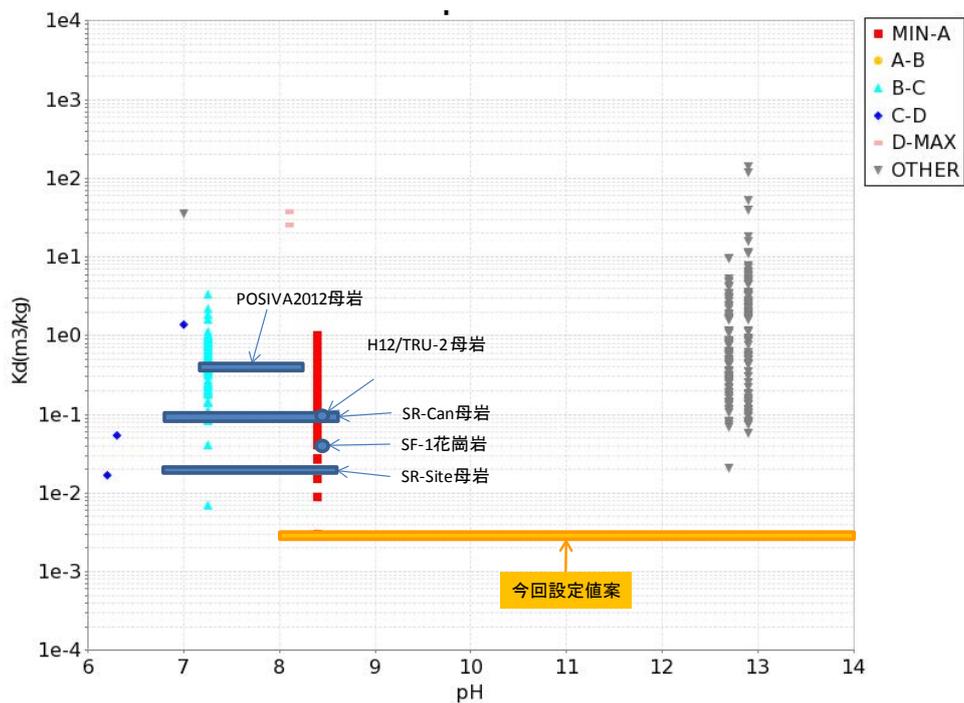
付録図 4-13 花崗岩に対するジルコニウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



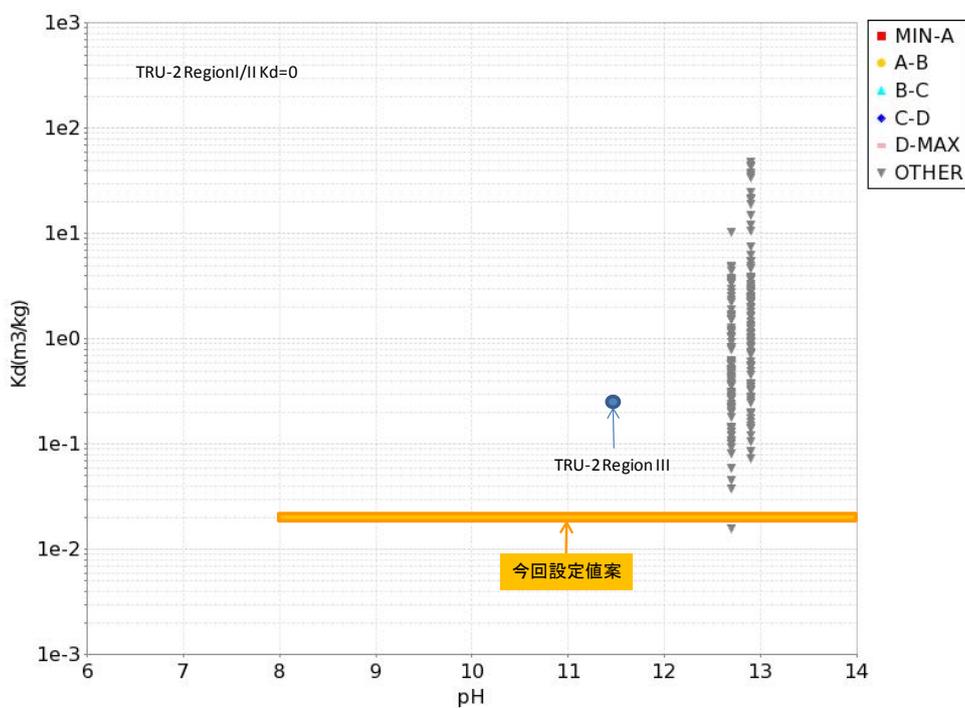
付録図 4-14 セメント材料に対するジルコニウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



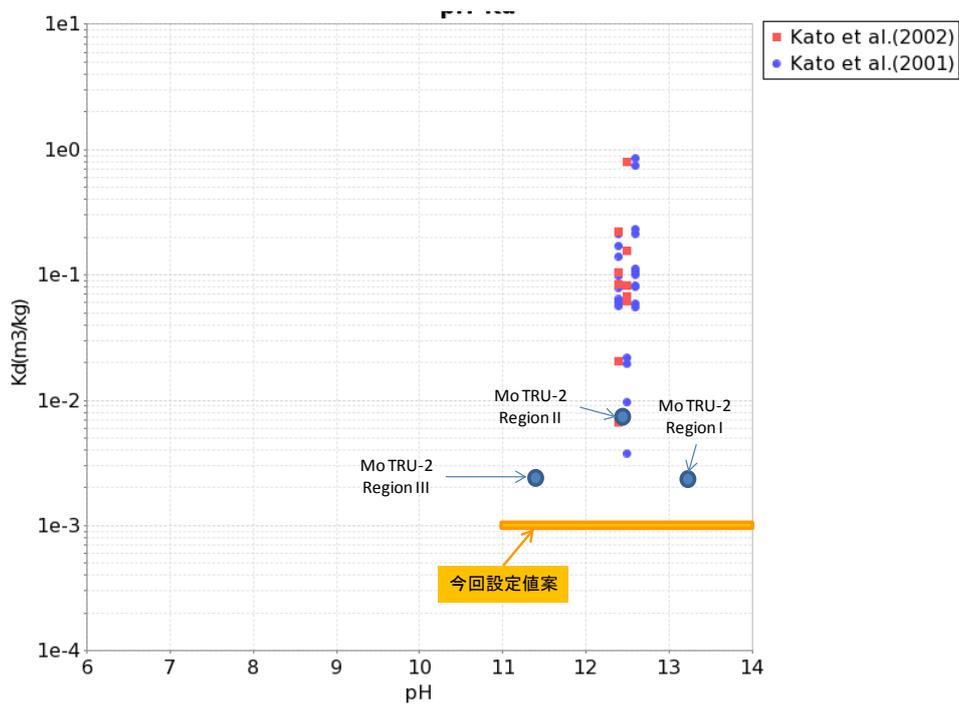
付録図 4-15 緩衝材に対するニオブの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



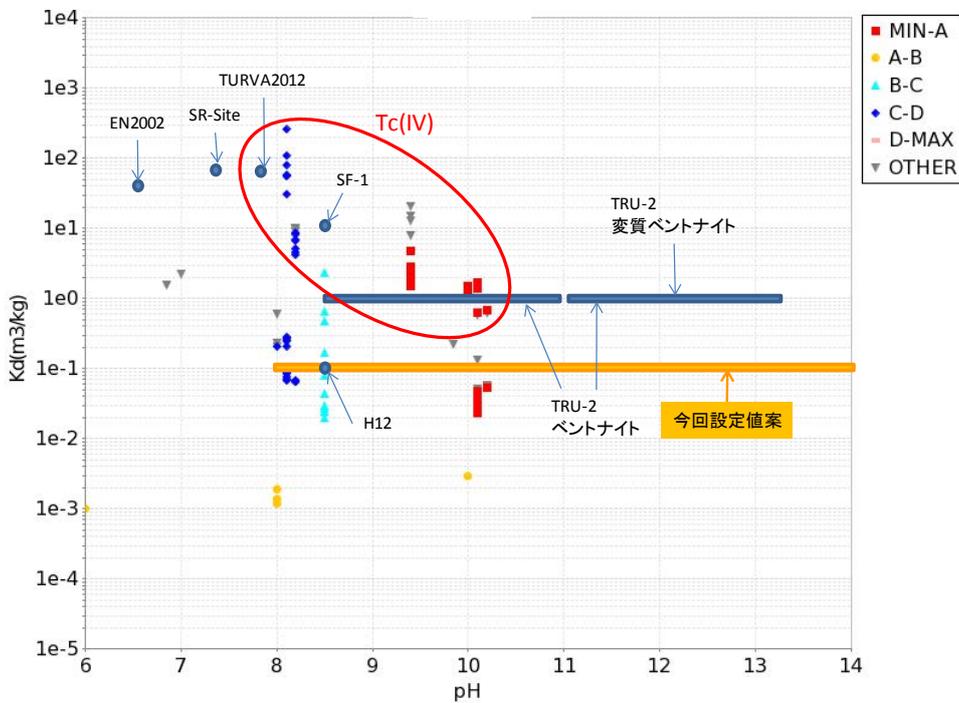
付録図 4-16 花崗岩に対するニオブの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



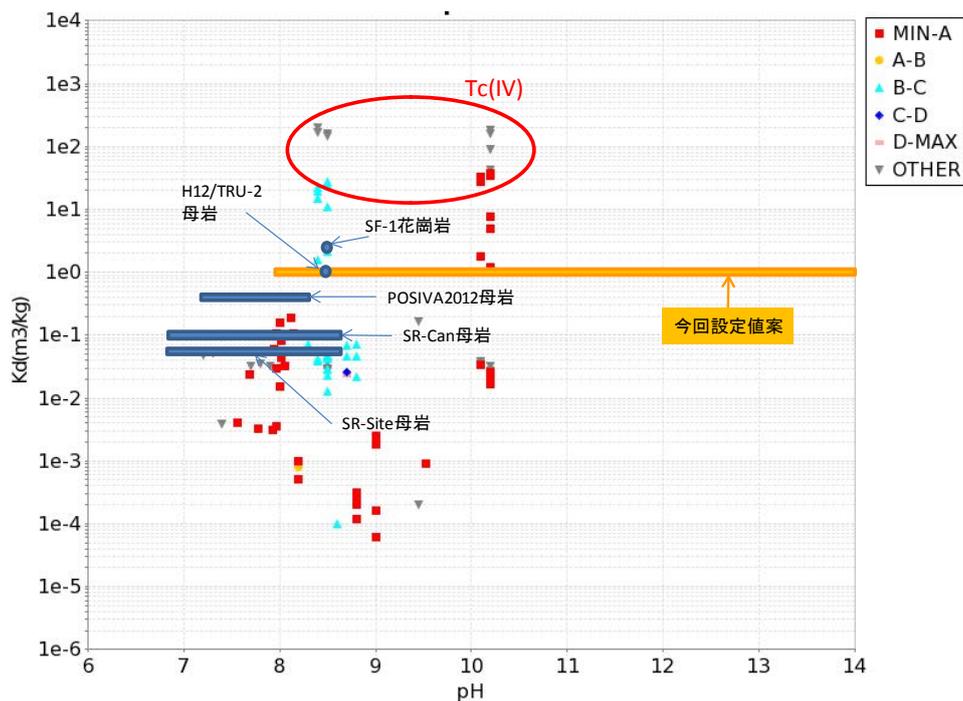
付録図 4-17 セメント材料に対するニオブの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



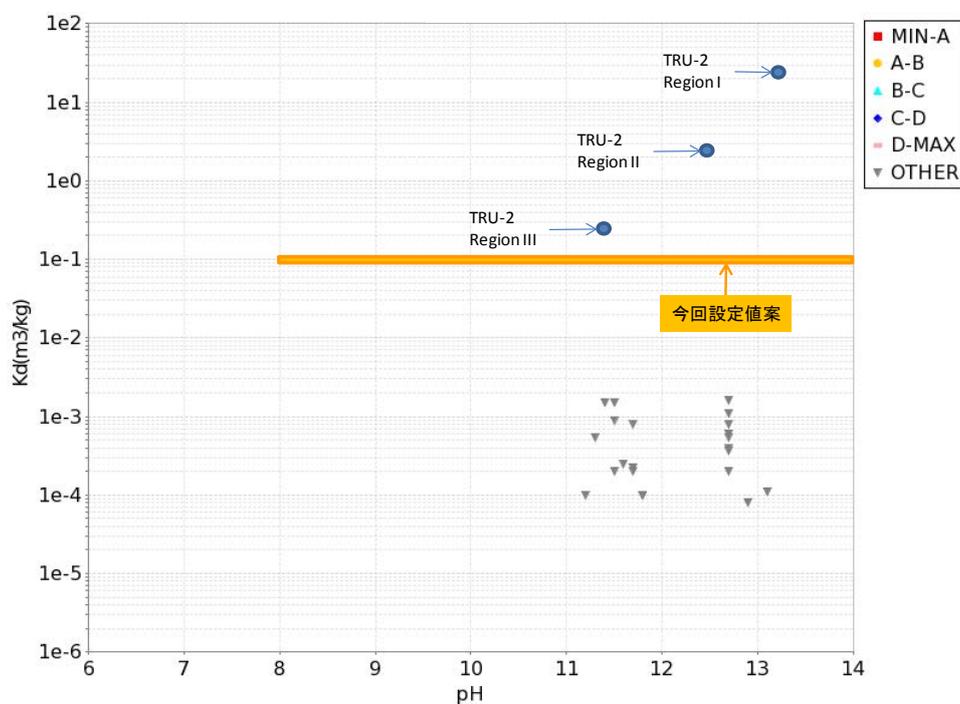
付録図 4-18 セメント材料に対するモリブデンの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



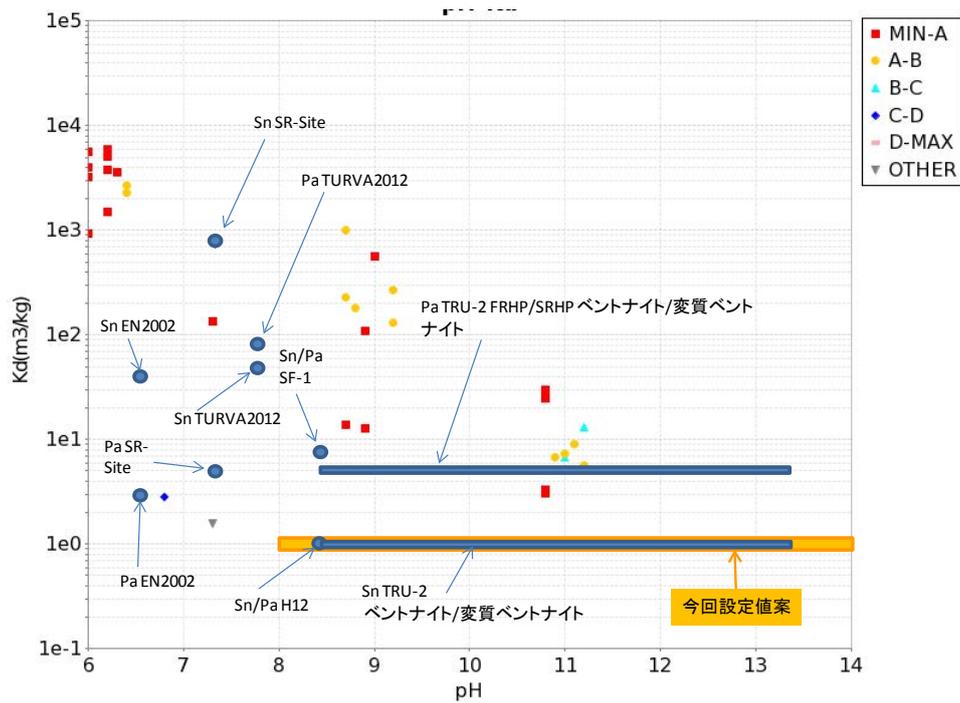
付録図 4-19 緩衝材に対するテクネチウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



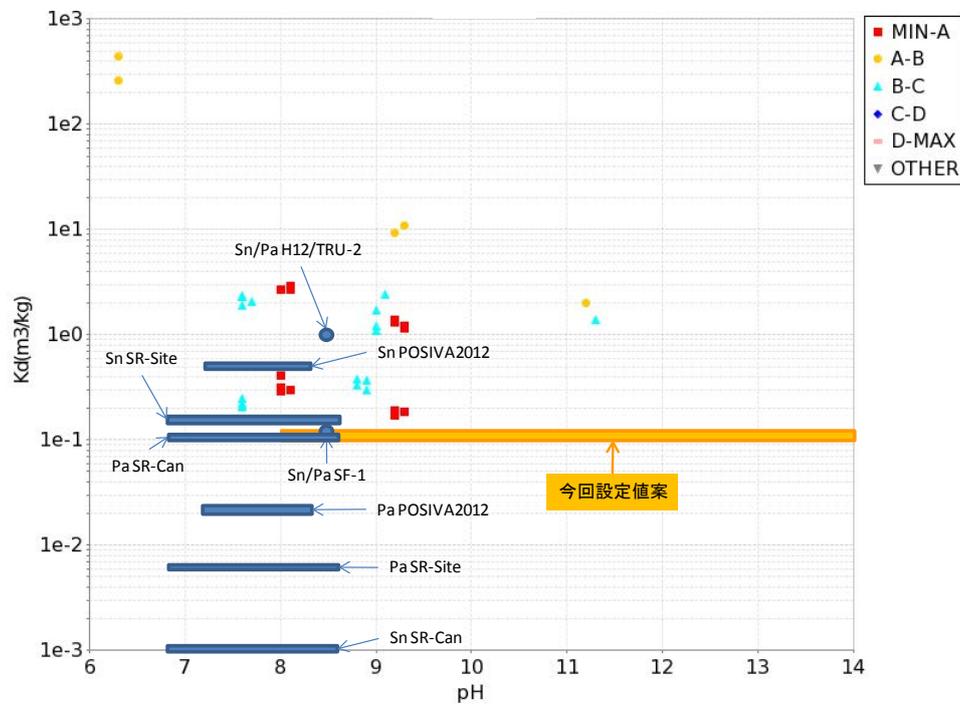
付録図 4-20 花崗岩に対するテクネチウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



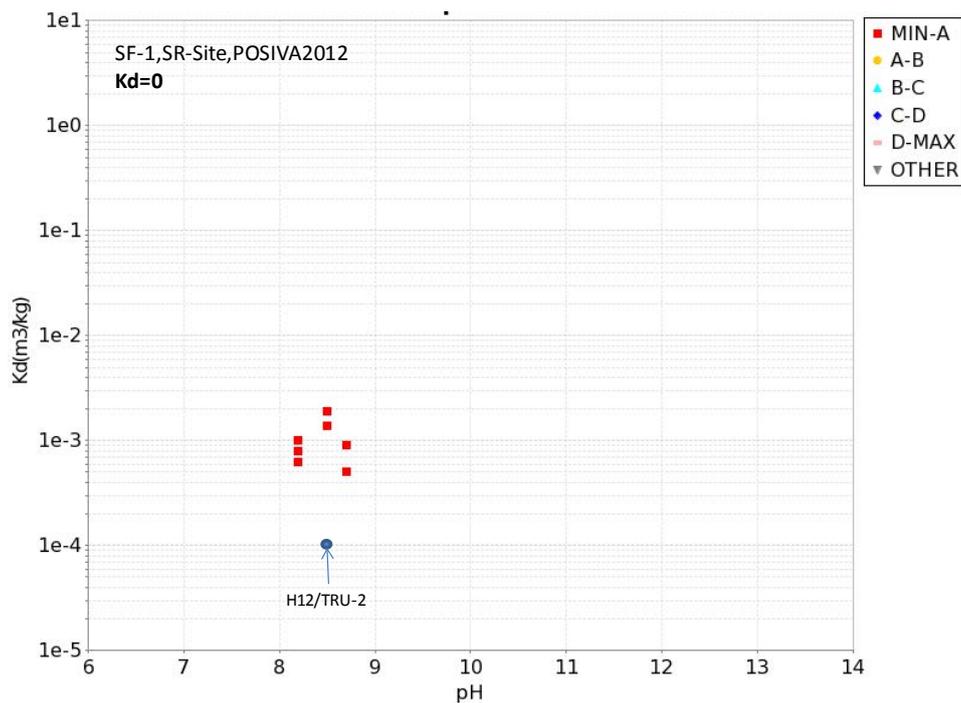
付録図 4-21 セメント材料に対するテクネチウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



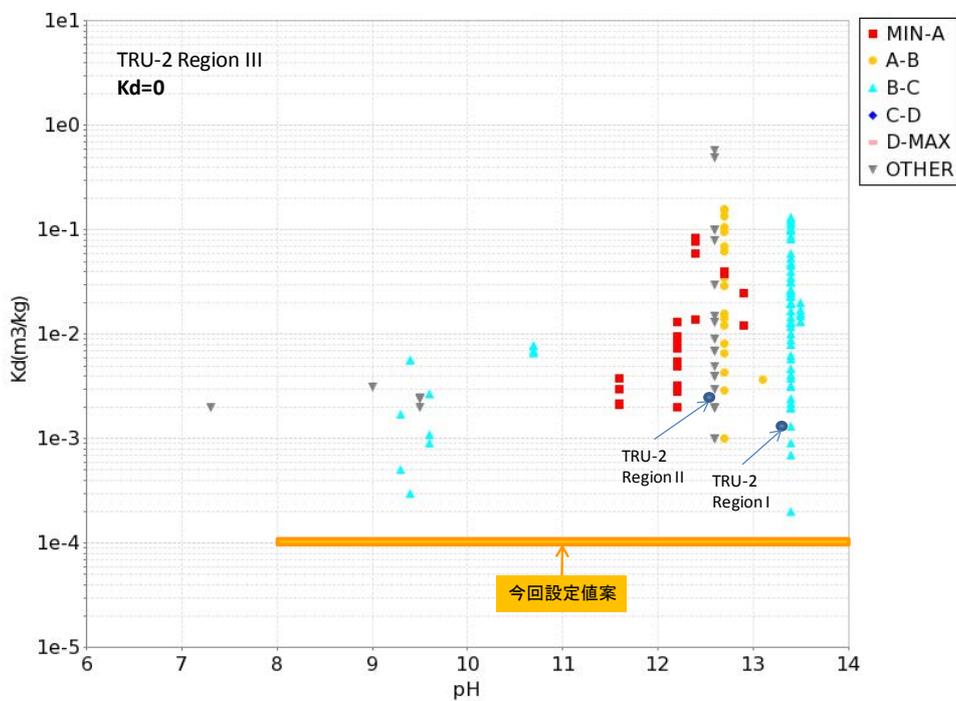
付録図 4-22 緩衝材に対するスズおよびプロトアクチニウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



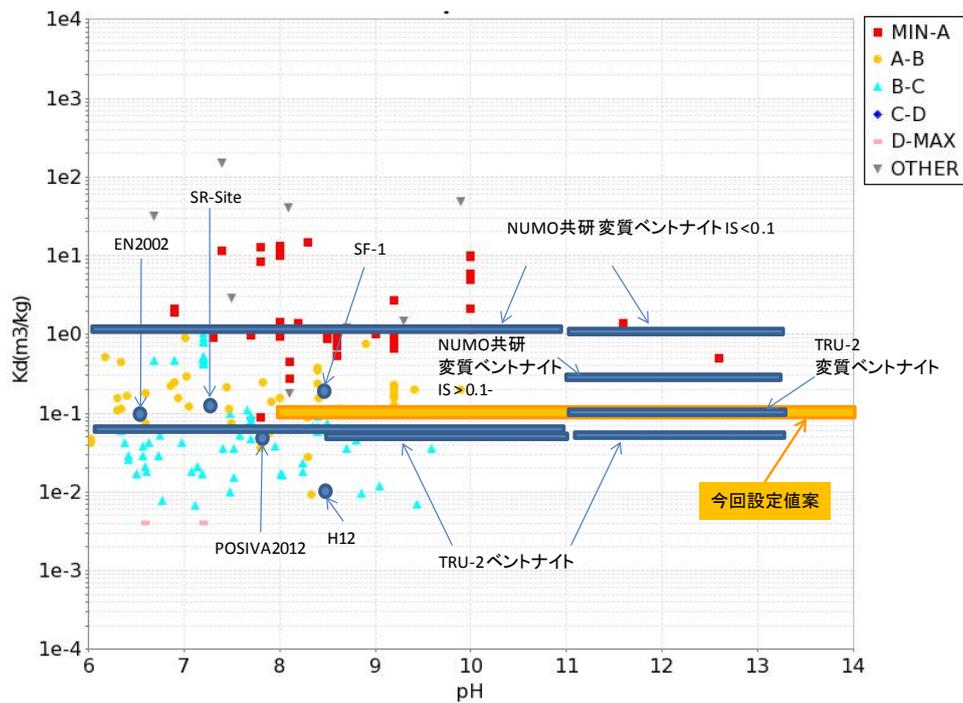
付録図 4-23 花崗岩に対するスズおよびプロトアクチニウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



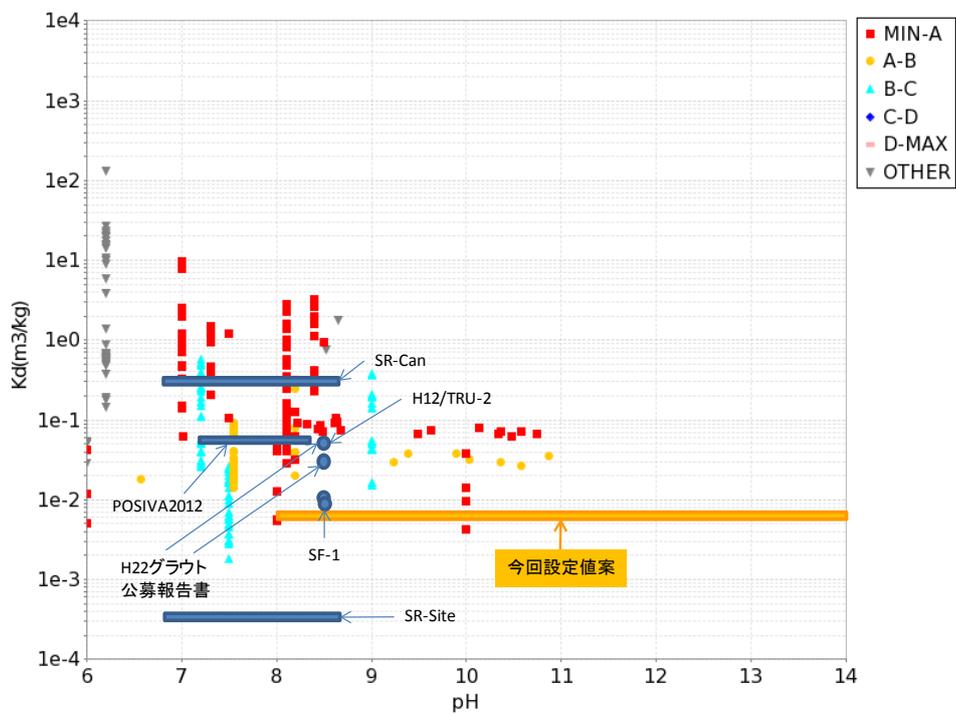
付録図 4-26 花崗岩に対するヨウ素の収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



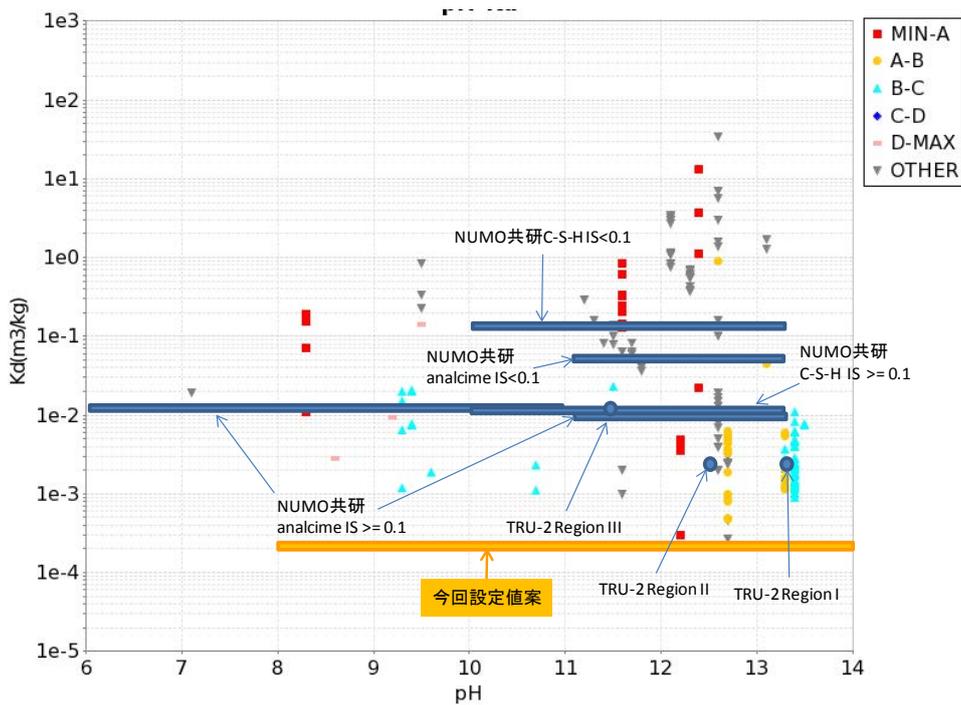
付録図 4-27 セメント材料に対するヨウ素の収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



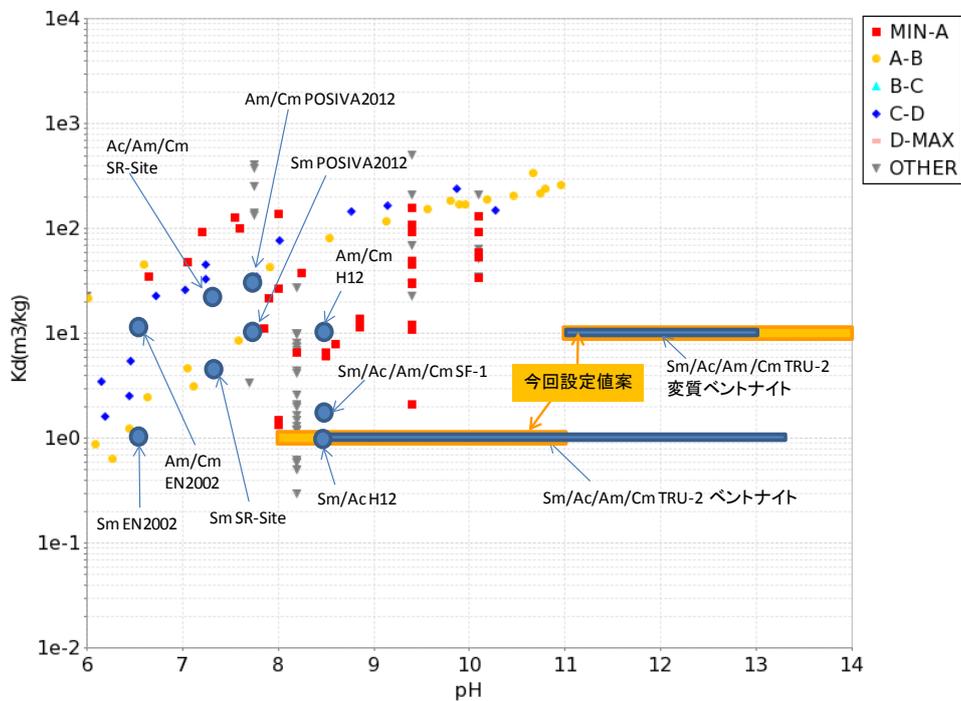
付録図 4-28 緩衝材に対するセシウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



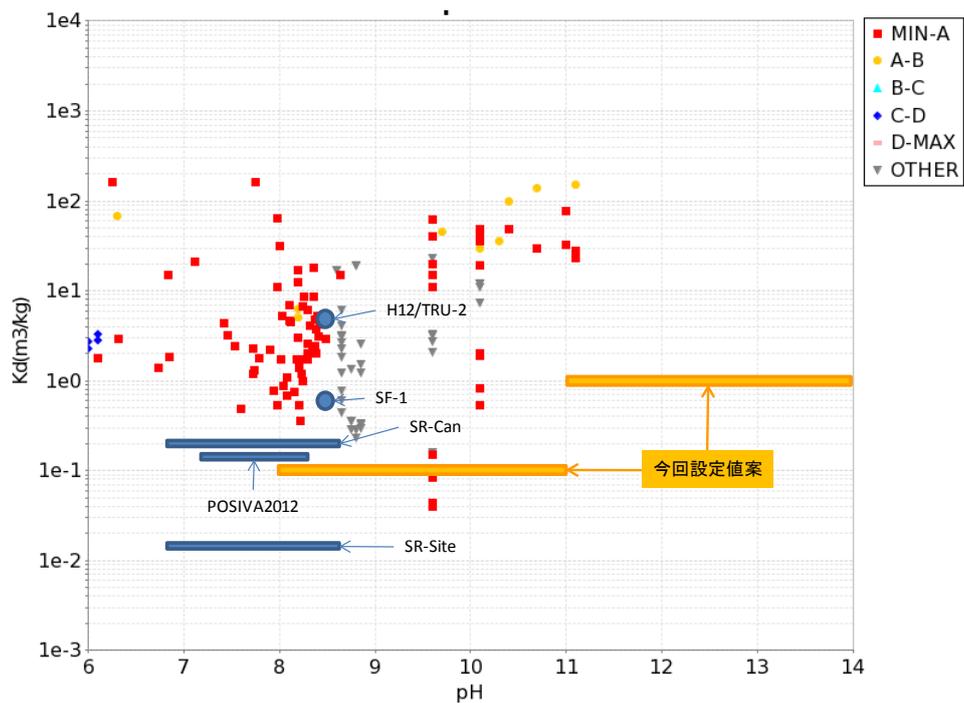
付録図 4-29 花崗岩に対するセシウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



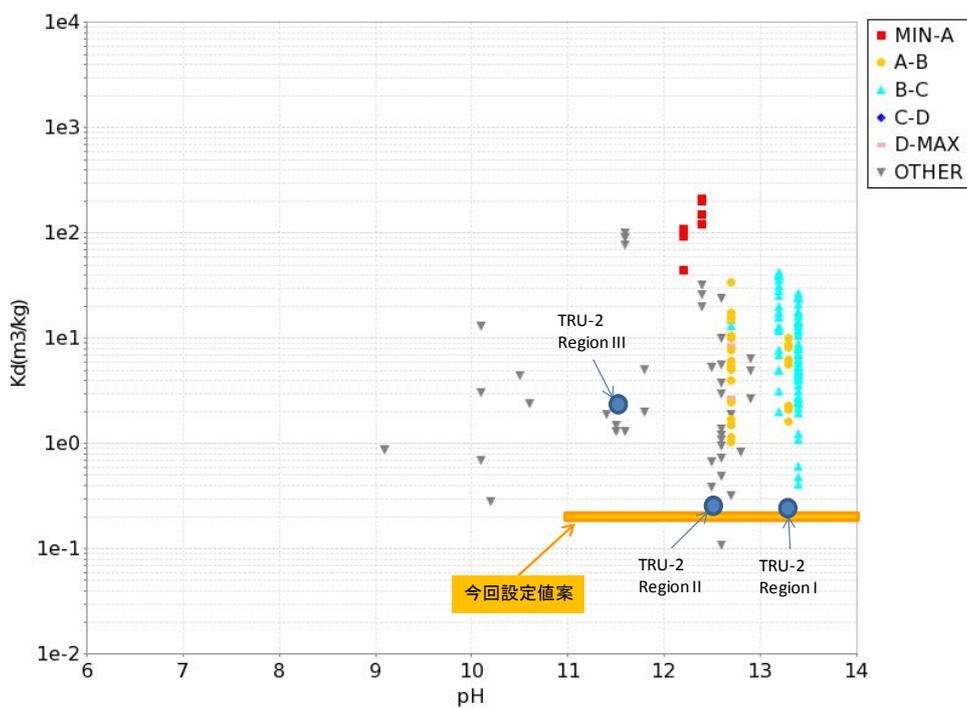
付録図 4-30 セメント材料に対するセシウムの収着分配係数の報告値と
既往の安全評価報告書の提案値



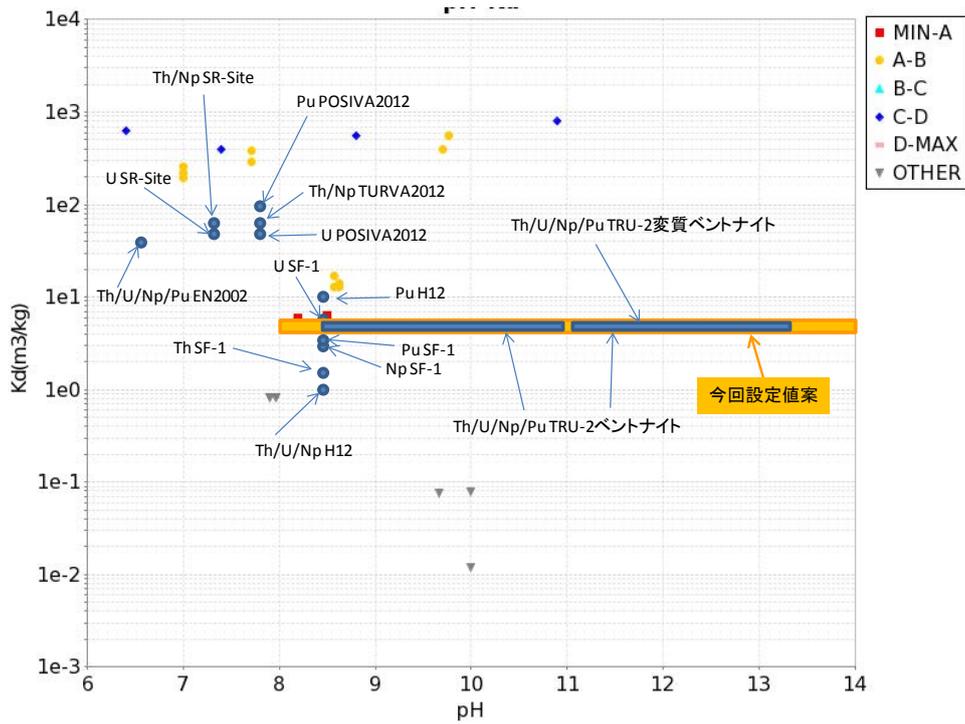
付録図 4-31 緩衝材に対するサマリウム、アクチニウム、アメリシウムおよびキュリウムの
収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値



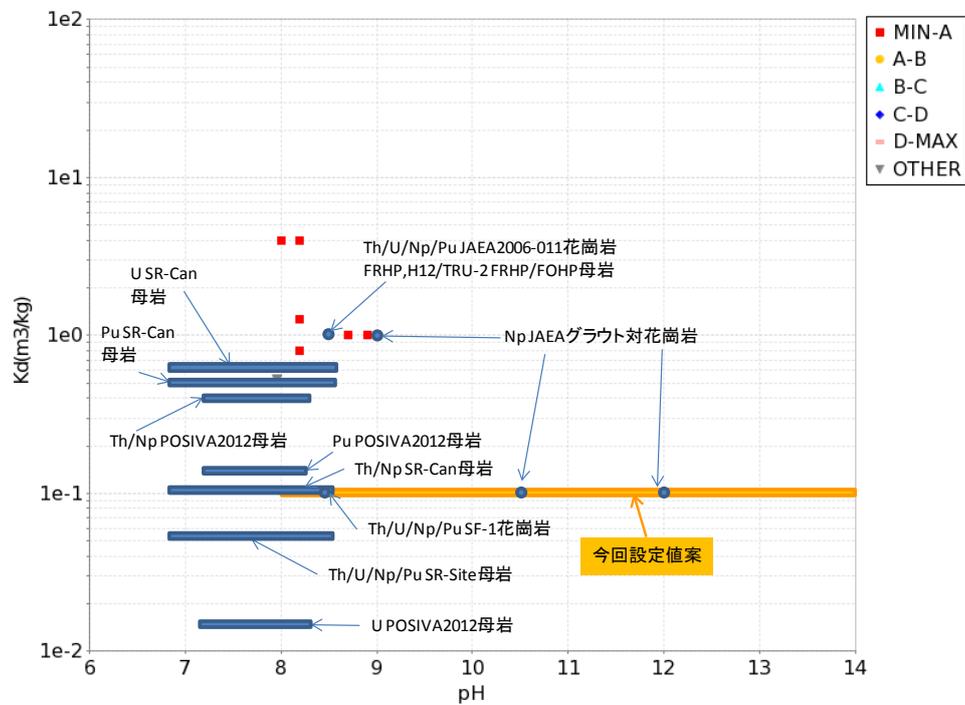
付録図 4-32 花崗岩に対するサマリウム、アクチニウム、アメリカシウムおよびキュリウムの収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値



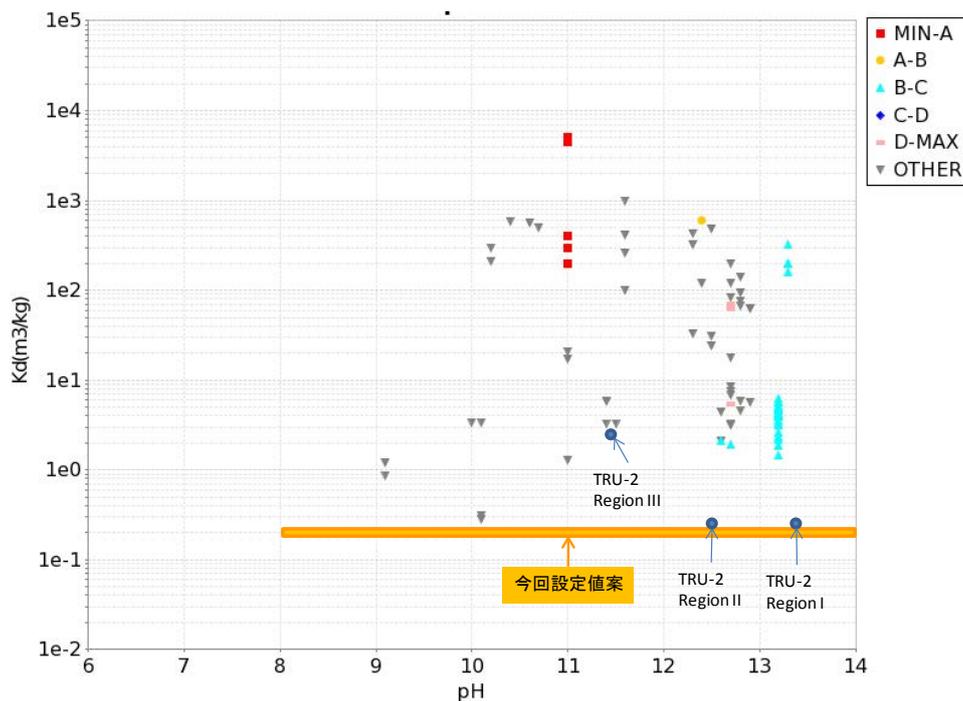
付録図 4-33 セメント材料に対するサマリウム、アクチニウム、アメリカシウムおよびキュリウムの収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値



付録図 4-34 緩衝材に対するトリウム、ウラン、ネプツニウムおよびプルトニウムの
 収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値



付録図 4-35 花崗岩に対するトリウム、ウラン、ネプツニウムおよびプルトニウムの
 収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値



付録図 4-36 セメント材料に対するトリウム、ウラン、ネプツニウムおよびプルトニウムの収着分配係数の報告値と既往の安全評価報告書の提案値

参考文献

- Bradbury, M. H. and Baeyens, B. (2003a): Near-Field Sorption Data Bases for Compacted MX-80 Bentonite for Performance Assessment of a High-Level Radioactive Waste Repository in Opalinus Clay Host Rock, Nagra NTB 02-18.
- Bradbury, M. H. and Baeyens, B. (2003b): Far-Field Sorption Data Bases for Performance Assessment of a High-Level Radioactive Waste Repository in an Undisturbed Opalinus Clay Host Rock, Nagra NTB 02-19.
- 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.
- 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.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.

Posiva Oy (2012): Safety Case for the Disposal of Spent Nuclear Fuel at Olkiluoto
- Assessment of Radionuclide Release Scenarios for the Repository System 2012,
POSIVA 2012-09.

SKB (2004): Interim data report for the safety assessment SR-Can, SKB R-04-34.

SKB (2010): Data report for the safety assessment SR-Site, SKB TR-10-52.

柴田雅博、澤田淳、舘幸男、牧野仁史、若杉圭一郎、三ツ井誠一郎、北村暁、吉川英樹、
小田治恵、石寺孝充、陶山忠宏、畑中耕一郎、仙波毅、瀬尾俊弘、亀井玄人、黒澤進、
後藤淳一、澁谷早苗、後藤考裕、窪田茂、稲垣学、守屋俊文、鈴木覚、石田圭輔、西
尾光、牧内秋恵、藤原 啓司 (2015): 概要調査段階における設計・性能評価手法の高
度化(その3) - NUMO-JAEA 共同研究報告書(2013年度) - (共同研究), JAEA-Research
2014-030 (印刷中) .

陶山忠宏、舘幸男 (2012) : 収着データベース (JAEA-SDB) の開発 : 土壌系及びセメント
系を含む収着データの拡充, JAEA-Data/Code 2011-022.

付録-5 DEMの入力パラメータの決定手法の概要（キャリブレーション）

DEMでは、初期モデルを適切に設定することで、容易に不均質性を表現でき、現実に近い適切なシミュレーションを行うことが可能である。多くの研究者により種々の入力パラメータ決定法が提案されているが（例えば Yoon, 2007）、すべての入力パラメータを一意に決定する手法はいまだ確立されていない。そのため、ここではパラメータスタディを繰り返して最も妥当なものを採用するという手法をとった。この作業をキャリブレーションと呼ぶ。

ここでは、キャリブレーションにおいて作成したモデルに対して、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すことで最適なパラメータを決定するものとした（これ以降、このようなモデルを「岩石モデル」と呼ぶ）。現実のコンクリート供試体には非常に小さい細粒分も含まれており、これを忠実に再現するためには膨大な数のDEM粒子が必要となるが、粒子数が過剰な場合では、シミュレーションに極めて長時間を要する、あるいは解析が不可能となる場合もあるため、解析対象の内部構造を完全に再現することは現状では困難である。一方、既往の研究から、DEMによるシミュレーションでは供試体モデルを構成する粒子数をある程度増加させることで粒子配置が異なる場合でも再現性のあるシミュレーション結果が得られることが示されている（Koyama and Jing, 2007; 清水ほか, 2010）。したがって、ここでは解析結果のばらつきを抑制し、なおかつ迅速な解析が可能となるように粒子数を10,000個程度としてキャリブレーションを行った。

一軸圧縮試験、一軸引張試験のシミュレーションにおけるそれぞれの载荷条件と典型的な亀裂の発生状況を付録図5-1に示す。モデルの下部の载荷板を固定しておき、上部の载荷板を変位速度一定で低速度で下方に動かすことにより一軸圧縮試験を再現した。岩石モデルと载荷板の間には摩擦力が作用している。モデルの側面には拘束壁は設けていない。軸方向応力は、モデル上端の粒子から上部の载荷板に作用する反力の载荷軸方向の分力の総和をモデルの幅で除すことにより算出した。岩石モデルのひずみは、付録図5-1(a)に示すように岩石モデルの中心線上、端部付近それぞれ10個の粒子を選出し、それらの粒子の相対的な変位を計測することにより算出した。

現実の一軸圧縮試験では、载荷速度はできるだけ低速が望ましいとされているが、これをシミュレーションでそのまま再現した場合、膨大な計算時間が必要となる。これに対し、Moonらの研究(Moon et al., 2007)によると、DEMによる一軸圧縮試験のシミュレーションでは、载荷速度がある程度以下になると、载荷速度にかかわらずほぼ一定の結果が得られることが示されていることから、载荷速度を変更した一軸圧縮試験のシミュレーションを繰り返すことにより、できるだけ短時間で安定した結果が得られるような载荷速度を採用した。

一軸引張試験には一軸圧縮試験と同じ岩石モデルを用いるものとした。付録図5-1(b)に示すように、モデルの上部と下部に位置する粒子を選択し、それらの粒子を上下に強制

移動させることによりモデル内に引張力を作用させた。一軸引張試験による岩石モデルの引張強度は、選択した上部の粒子が、接続された他の粒子から受ける引張力の載荷軸方向の分力の総和をモデルの幅で除すことにより算出した。

キャリブレーションの対象となるのは、コンクリートの一軸圧縮強度、引張強度、ヤング率、ポアソン比である。モデルの一軸圧縮強度は一軸圧縮試験のシミュレーションから最大の軸方向圧縮応力の最大値を算出することで得られる。同様に一軸引張試験のシミュレーションからは引張強度が得られる。ヤング率とポアソン比については、一軸圧縮試験のシミュレーション結果から応力ひずみ曲線を描き、その傾きを算出することにより求められる。

平成 25 年度においては、この方法により設定した入力パラメータを用いて MACBECE の一要素に対するシミュレーションを行った（日本原子力研究開発機構，2014）。その結果、MACBECE と DEM により計算された要素の x 方向応力と y 方向応力は良好に一致していたが、せん断応力に大きな違いがあることがわかった。しかしながら、弾性論によると、連続体のせん断剛性 (G) は次ヤング率 E とポアソン比 ν から式のように求められ、 x 方向応力と y 方向応力が一致するのであれば、せん断応力も理論上一致すると考えられる。

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (1)$$

この矛盾については、モデル内に発生する微小亀裂の存在により説明することができる。付録図 5-2 は、一軸圧縮試験のシミュレーションにより得られた軸方向応力の時系列変化の一例（黒の実線）と、そのとき発生した微小亀裂の発生数を赤い棒グラフで表示したものである。同図から応力載荷が始まった初期段階（軸方向応力 7.5 [MPa] 時点）から微小亀裂の発生が始まっていることがわかる。また、ある程度微小亀裂の発生が進むと、応力を示す実線が直線からはずれ、非線形的な動きを示していることがわかる。

平成 25 年度の MACBECE の 1 要素に対するシミュレーションにおいては、モデルのヤング率やポアソン比は、側方ひずみが -0.01% となる時の軸応力と破壊強度の 50% の値の点の割線により求められていたため、入力パラメータに微小亀裂の発生による非線形的な挙動が含まれていたものと考えられる。

そこで、付録図 5-3 に示すように、応力ひずみ曲線の傾きとして、軸ひずみが 50×10^{-6} の点（付録図 5-3 点 A）と最大圧縮応力の 1/3 になる点（付録図 5-3 点 B）の割線（付録図 5-3 緑の直線）の傾きを採用した。この方法は JIS 規格（A 1149 : 2010）に準拠するものであり、コンクリート供試体のヤング率測定に用いられる規格である。この基準に変更することで、昨年度のように破壊強度の 50% の値の点を用いる場合より微小亀裂発生の影響を小さくすることができると考えられる。しかし、付録図 5-2 に示すように、一軸圧縮試験のシミュレーションにおける微小亀裂の発生はかなり低い応力レベルで始まっており、

今年度新しく採用した方法を用いても一軸圧縮試験のシミュレーションにより得られる応力ひずみ曲線から微小亀裂の影響を完全に排除することは難しいと考えられる。

この問題に対処するため、ここでは新たに弾性変形試験のシミュレーションを行うことにした。付録図 5-4 に示すように、四角形のコンクリートモデル（幅 dx 、高さ dy とする）を作成し、四辺に適当な垂直応力とせん断応力を作用させた。このときのモデルの変形は付録図 5-4(b) に示すように表すことができ、 x 方向ひずみ (ε_x)、 y 方向ひずみ (ε_y)、せん断ひずみ (γ_{xy}) はそれぞれ次式で表される。

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (2)$$

$$\varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} \quad (3)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \quad (4)$$

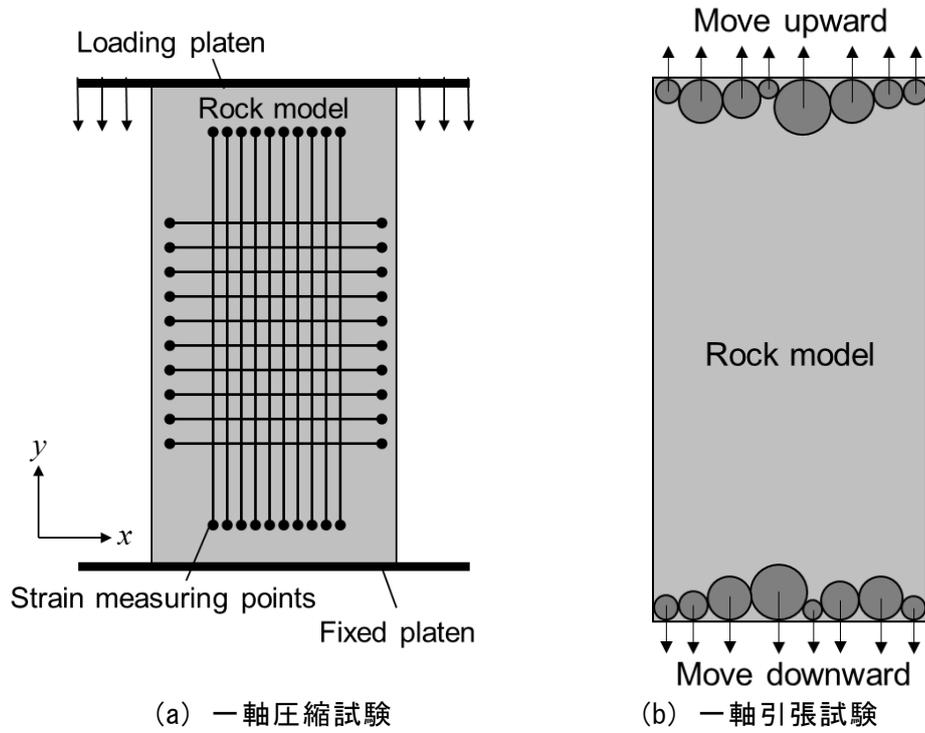
さらに、平面ひずみ状態を仮定した場合には応力とひずみの関係は次式で表される。

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & -\nu & 0 \\ -\nu & 1-\nu & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (5)$$

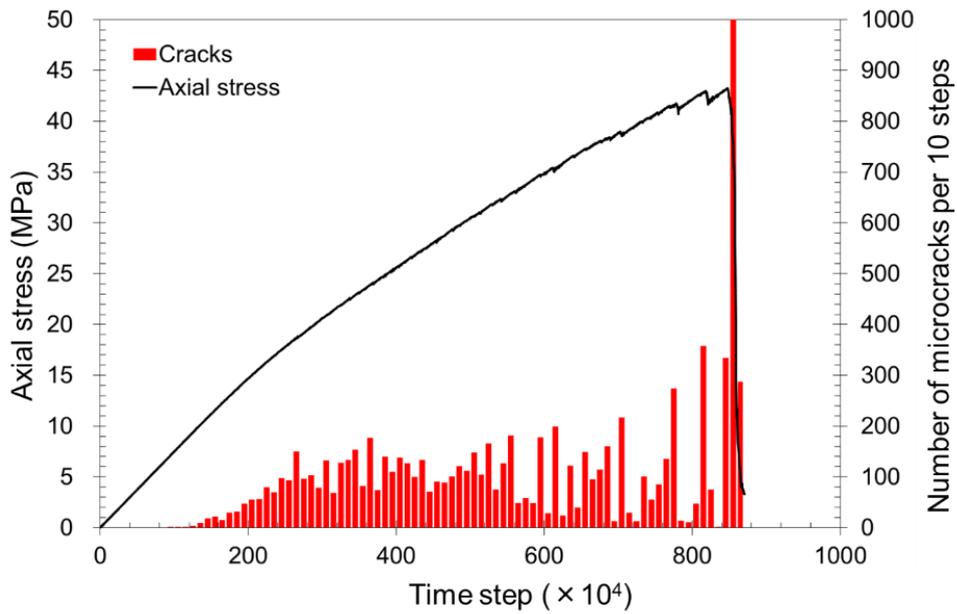
式(1)および式(5)に測定した応力とひずみの値を代入することで、モデルに与えた応力とひずみからヤング率 E とポアソン比 ν およびせん断剛性 G を計算することができる。これらの値がキャリブレーションの対象とした力学特性と一致するように入力パラメータを調整した。なお、この弾性変形試験のシミュレーションでは粒子間結合強度を無限大とし、モデル内に微小亀裂が発生しないものとしている。したがって、この方法により微小亀裂の発生の影響を含まない弾性論に従ったヤング率 E とポアソン比 ν およびせん断剛性 G を再現することができる。モデルの破壊強度に関しては、従来と同様に一軸圧縮試験および引張試験のシミュレーションにより調整した。以上の手順を以下に示す通り整理した。

1. 粒子間結合のばね定数を変化させ、弾性変形試験のシミュレーションによりモデルのヤング率 E 、ポアソン比 ν およびせん断剛性 G を調整する。
2. 粒子間結合ばねの引張強度を変化させ一軸引張試験によりモデルの引張強度を調整する。
3. 粒子間結合ばねのせん断強度を変化させ一軸圧縮試験によりモデルの一軸圧縮強度を調整する。

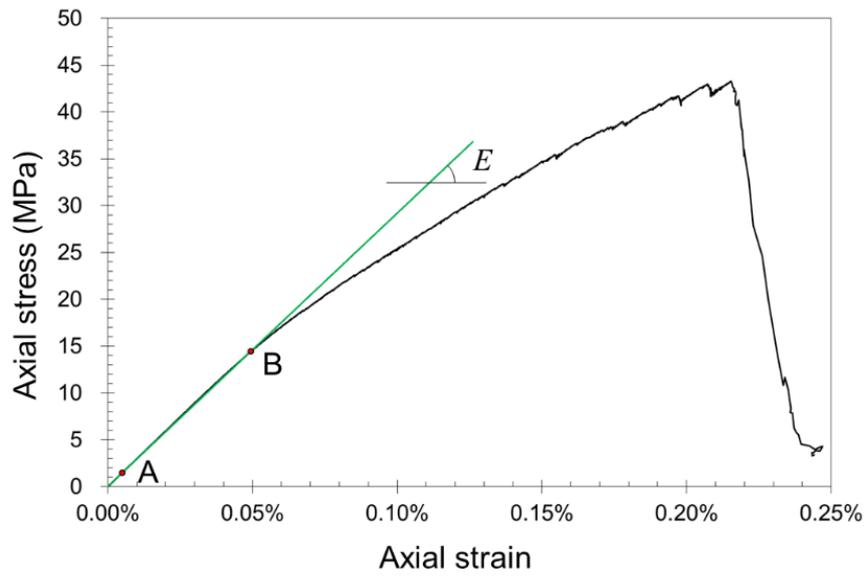
以上で示した手法によりキャリブレーションを行い、最終的に得られた入力パラメータを付録表 5-1 に示す。



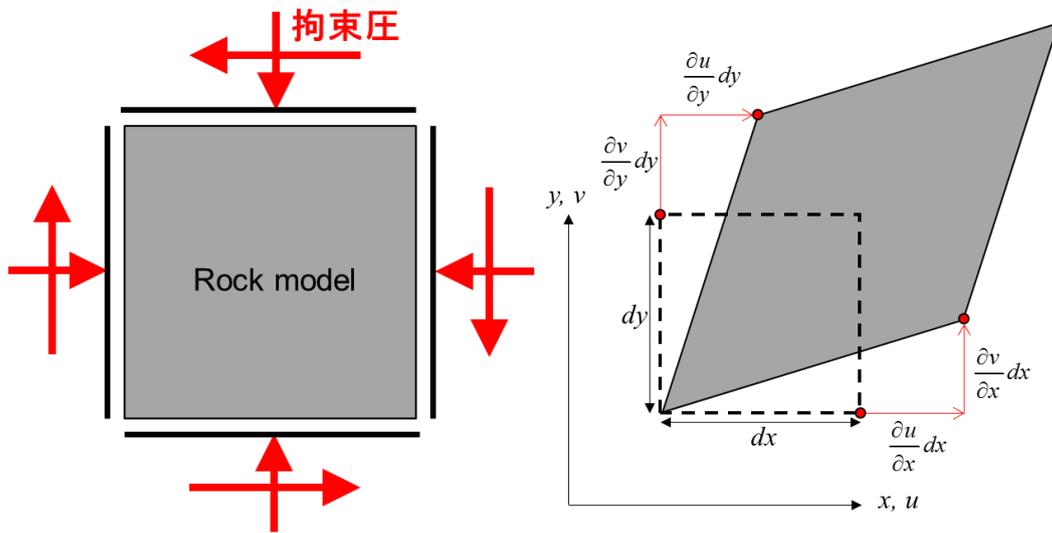
付録図 5-1 DEM モデルの強度調整を行うための岩石試験のシミュレーション



付録図 5-2 応力ひずみ線図と亀裂発生数



付録図 5-3 応力ひずみ線図と割線弾性係数（ヤング率）の求め方



付録図 5-4 DEM モデルの剛性調整を行うための弾性変形試験のシミュレーション

付録表 5-1 一要素解析および大規模解析に用いた入力パラメータ

| 決定された入力パラメータ | |
|----------------------------|-------------------------|
| 粒子密度: | 2,620 kg/m ³ |
| 最大/最小粒子半径比: | 4.0 |
| 粒子のヤング率 (E_p): | 48.0 GPa |
| (硬化前のヤング率 (E_p): | 8.0 MPa) |
| 粒子間摩擦係数 ($\tan\phi_n$): | 0.5 |
| 縦横ばね定数比 (s_1): | 0.13 |
| 縦曲ばね定数比 (s_2): | 1.0×10^{-7} |
| 粒子間結合のせん断強度 (τ_c): | 46.0 MPa |
| 粒子間結合の引張強度 (σ_c): | 11.3 MPa |
| 目標物性値 (平面ひずみ状態を仮定) | |
| モデルのヤング率: | 30.4 GPa |
| モデルのせん断剛性: | 12.7 GPa |
| モデルのポアソン比: | 0.2 |
| モデルの圧縮強度: | 43.0 MPa |
| モデルの引張強度: | 4.3 MPa |
| キャリブレーションの結果 | |
| 弾性変形試験 | |
| モデルのヤング率: | 30.4 GPa |
| モデルのせん断剛性: | 12.8 GPa |
| モデルのポアソン比: | 0.20 |
| 一軸圧縮試験 | |
| モデルのヤング率 (割線): | 27.3 GPa |
| モデルのポアソン比 (割線): | 0.25 |
| モデルの一軸圧縮強度: | 43.3 MPa |
| 一軸引張試験 | |
| モデルの一軸引張強度: | 4.3 MPa |

参考文献

JIS 規格 (A 1149 : 2010 コンクリートの静弾性係数試験方法)

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.

Moon, T., Nakagawa, M. and Berger, J. (2007): Measurement of fracture toughness using the distinct element method, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 44, pp.449-456.

日本原子力研究開発機構 (2014): 地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書, 2014. 3.

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.

Yoon, J. (2007): Application of experimental design and optimization to PFC model calibration in uniaxial compression simulation, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 44, 6, pp.871-889.