平成２９年度
高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業
ＴＲＵ廃棄物処理・処分技術高度化開発
報　告　書
（第４分冊）

―人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定―

平成３０年３月

公益財団法人　原子力環境整備促進・資金管理センター

本報告書は、経済産業省からの委託研究として、公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センターが実施した平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発のうち人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定の成果を取りまとめたものです。

報告書の構成

平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発は、以下の分冊により構成されている。

当該報告書	分冊名	報告書の標題
	第１分冊	平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上－
	第２分冊	平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－炭素 14 長期放出挙動評価－
	第３分冊	平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ナチュラルアナログ調査－
◎	第４分冊	平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－
	第５分冊	平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ガス移行連成挙動評価手法の開発－

はじめに

長半減期低発熱放射性廃棄物（以下、TRU 廃棄物という。）の処分方策については、原子力委員会での方針等（平成 6 年の原子力長期計画等）を受けて、「TRU 廃棄物処分概念検討書」（以下、第 1 次 TRU レポート）、「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－」（以下、第 2 次 TRU レポート）によって、その地層処分の技術的成立性が示され、平成 19 年 6 月には最終処分法の一部の改正により、地層処分の対象廃棄物に追加された。これに伴い、平成 20 年 3 月に「特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針」及び「特定放射性廃棄物の最終処分に関する計画」が改定され、併置処分の実施も念頭に、TRU 廃棄物と高レベル放射性廃棄物は地層処分事業という統合された計画の中で、平成 40 年代後半を目途に最終処分事業を開始するというスケジュールが示されている。また、同改正法は平成 20 年 4 月より施行され、NUMO が高レベル放射性廃棄物の地層処分に加え、TRU 廃棄物の地層処分の実施主体としての認可を受けた。これらの背景を踏まえて、TRU 廃棄物の処分に向けた技術開発については、TRU 廃棄物の地層処分に関する全体基本計画（以下、基盤研究開発計画）に示されるように、高レベル放射性廃棄物処分の技術開発との整合を図りつつ、併置処分の技術的成立性をより確実にするための検討を含め、地層処分事業のスケジュールを考慮して進める必要がある。そして、NUMO が必要な技術開発等へ直接的に反映させるために、処分事業に先行して技術基盤の整備を進めることに加え、科学的知見の拡充による技術的信頼性や安全性の向上を図るために、国の基盤研究開発として実施することが期待されている。

平成 27 年 5 月には、平成 26 年 4 月に閣議決定されたエネルギー基本計画や、同年 5 月に公表された放射性廃棄物 WG の「中間とりまとめ」を踏まえ、最終処分法に基づく基本方針の改定（閣議決定）が行われた。改定のポイントは、①現世代の責任と将来世代の選択可能性、②全国的な国民理解、地域理解の醸成、③国が前面に立った取組、④事業に貢献する地域に対する支援、⑤推進体制の改善等である。その国が前面に立った取組として、平成 29 年 7 月には地層処分に関係する地域の科学的特性が整理された科学的特性マップが公表された。これにより処分地選定調査を進めるために地層処分に関する広範な国民理解を得る重要性が改めて認識されるとともに、今後処分地の選定プロセスが進むことが予想され、TRU 廃棄物特有の問題が地層処分の安全評価において大きな障壁とならないよう、技術開発を着実に進める必要がある。

このような TRU 廃棄物特有の重要課題として、人工バリア材および地質媒体への収着分配係数が小さく、レファレンスケースの被ばく線量評価では高レベル放射性廃棄物に比べ 2 桁以上高いことが示されている（第 2 次 TRU レポートのレファレンスケースでは最大線量が処分後 10,000 年で 2μSv/y とされている）ヨウ素 129 および炭素 14 の低減対策に加え、多様な廃棄体が存在し、HLW のようなオーバーパックの機能がない、坑道集積型の処分場概念である TRU 廃棄物の処分では、大量のセメント系材料を使用することや金属腐食等によるガス発生による人工バリアの長期挙動への影響があげられる。

これらの重要課題に対して、TRU 廃棄物処分の技術開発において、TRU 廃棄物処分の重要核

種であるヨウ素 129（グループ 1）および炭素 14（グループ 2）の影響を低減するための代替技術の開発として、10 万年以上のヨウ素閉じ込め性能を目標とした複数のヨウ素固化体開発に関して、その処理プロセスの成立性の見通しを示すとともに、長期評価のためのヨウ素放出の評価モデルを提案した。一方、炭素 14 対策としては、ソースタームの現実的な評価として、インベントリ設定方法の基本的な考え方を示すとともに、金属の腐食や炭素 14 浸出率のデータを一部取得して、長期予測のためのモデル化を検討した。さらに、炭素 14 の 10 半減期に相当する 6 万年間の閉じ込めのための容器を開発し、その実現性を示した。これらの成果により、環境条件に応じた評価・概念設計に対応できる基礎的な技術・手法を整備することができたが、それらを用いた長期安全性評価の信頼性を確保するためには、これまでに提案、構築した評価手法、評価モデルの信頼性を向上させるとともに、その説明の妥当性について十分な根拠を示すことが必要である。

また、精密調査地区の選定時に、対象となる地質環境に応じた予備的安全評価や施設の概念設計を実現可能な現実的な条件で実施可能とするため、材料および地質環境の多様性に対応した、人工バリアの長期挙動に係わるデータ取得ならびに評価モデルの開発が行われたが、さらにその精緻化、信頼性向上が必要である。

長期安全性評価の信頼性を確保するためには、これまでに提案、構築した評価手法、評価モデルの信頼性を向上させるとともに、その説明の妥当性を示すための根拠を示すことが重要であり、そのためには、長期試験による評価モデルの確証に加え、類似の天然事例等による説明性の確保が必要である。

本開発では、TRU 廃棄物の地層処分における人工バリア材の特性ならびに重要核種の影響について、特に長期評価の信頼性確保の観点から、これまでに明らかになった課題を解決し、安全評価の信頼性を向上させることを目的とし、平成 25 年度から以下の各技術開発に取り組んできた。

（1）ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上
（2）炭素 14 長期放出挙動評価
（3）ナチュラルアナログ調査
（4）人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定
（5）ガス移行連成挙動評価手法の開発

本分冊（第 4 分冊）では、工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定に関する平成 29 年度の成果を取り纏めた。

目　　次

第 1 章 事業概要 1-1
1.1 背景 1-1
1.2 目的及び検討概要 1-3
1.3 前フェーズ(平成 19 年度～24 年度) までの成果と課題 1-4
(1) セメント系材料の長期変質挙動の確証試験の成果 1-5
(2) セメントーベントナイト相互影響の確証試験の成果 1-5
(3) 人工バリア性能評価解析の高度化の成果 1-7
(4) 人工バリアの長期挙動の評価で抽出された主な課題 1-8
1.4 本フェーズ（平成 25 年度から）の全体計画 1-8
1.5 各項目の 5 年間の検討内容と平成 25 年度からの成果概要 1-13
(1) 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化 1-13
(2) 緩衝材の連成解析に関わる水理力学特性に関する試験とモデル化 1-19
(3) 人工バリア評価の初期条件の設定 1-21
(4) HMC 連成解析手法の検討 1-25
1.6 平成 29 年度の実施事項 1-27
(1) 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化（第 2 章） 1-27
(2) 緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化（第 3 章） 1-28
(3) 人工バリア評価の初期条件の設定（第 4 章） 1-28
(4) HMC 連成解析手法の検討と閉鎖後長期の評価（第 5 章） 1-29
1 章の参考文献 1-31

第 2 章 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化 2-1
2.1 ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化 2-1
2.1.1 実施概要 2-1
2.1.2 ベントナイトからのゼオライト生成その場観察試験 2-3
(1) 試験方法 2-4
(2) 試験結果 2-9
2.1.3 二次鉱物生成に関するシリンジ試験 2-54
(1) 試験方法 2-54
(2) 試験結果 2-57
2.1.4 二次鉱物の生成挙動に関する考察 2-99
2.1.5 二次鉱物の生成モデルに関する検討 2-103
(1) 核形成待ち時間と過飽和度の関係 2-103
(2) 臨界過飽和度の推定 2-105
2.1.6 ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル

化のまとめ 2-111
2.2 セメントーベントナイト接触部の挙動把握 2-113
2.2.1 Nagra のグリムゼルテストサイトより採取した試料の XAFS 分析 2-113
(2) 分析試料 2-114
(3) 分析項目 2-116
(4) 結果 2-117
(5) まとめ 2-130
2.2.2 セメントーベントナイト接触部の挙動に関する整理 2-130
(1) セメントーベントナイト接触試料（長期材齢の模擬試料） 2-130
(2) Nagra のグリムゼルテストサイトより採取した試料 2-138
(3) まとめ 2-146
2.2.3 セメントーベントナイト接触部の挙動把握のまとめ 2-147
2.2.4 －付録－　XAFS 分析の鉱物マッピングによるベントナイトの変質状況の観察 2-149
2.3 ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化 2-153
2.3.1 緒論 2-153
(1) 実施概要 2-153
2.3.2 解析方法 2-154
(1) 解析の概要 2-154
(2) 解析条件 2-154
(3) 粒子間相互作用 2-155
(4) 遮蔽領域のモデル化 2-161
2.3.3 解析結果 2-162
(1) 四重極ポテンシャルおよび剛体ポテンシャルによる解析結果 2-162
(2) 円板状粒子の相転移 2-166
(3) 実効比端面積の評価 2-168
2.3.4 実効比端面積の定式化 2-173
2.3.5 ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化まとめ 2-176
2.4 セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化 2-178
2.4.1 溶脱に伴う遷移帯の変化を検討するための試験 2-178
(1) 試験試料 2-178
(2) 溶脱試験 2-179
(3) 試験項目 2-180
(4) 試験結果 2-181
(5) 遷移帯の変質過程の考察 2-226
2.4.2 化学変質を考慮した物質移行特性モデルの検討 2-233
(1) 溶脱試料に対するマルチスケール空隙構造モデルの適用性の検討 2-233
(2) 溶脱に伴うモルタルの拡散係数変化の予測モデルの検討 2-237

2.4.3 セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化のまとめ 2-249
(1) 平成 29 年度の検討のまとめ 2-249
(2) 平成 29 年度までの成果のまとめ 2-250
2.5 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化まとめ 2-253
2 章の参考文献 2-255

第 3 章 緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化 3-1
3.1 概要 3-1
3.2 力学挙動に関する試験とモデル化 3-5
3.2.1 使用材料 3-5
(1) モンモリロナイト 3-5
(2) ケイ砂 3-6
(3) 人工ベントナイト 3-6
3.2.2 ベントナイト試料の物理試験 3-7
3.2.3 完全飽和線のモデル化（排気一次元圧縮試験） 3-9
(1) 試験概要 3-9
(2) アムスラーを用いた試験手順 3-12
(3) 三軸試験装置を用いた試験手順 3-12
(4) モデル化検討 3-15
3.2.4 膨潤挙動に関するモデル化 3-30
(1) 荷重制御膨潤量試験 3-30
(2) 非可逆比とモンモリロナイト含有率の関係 3-38
3.2.5 せん断挙動に関するモデル化 3-48
(1) 膨潤圧がモンモリロナイトのせん断強度に及ぼす影響 3-48
(2) モンモリロナイトの非排水せん断挙動（一次元排気圧縮～等体積一面せん断試験） 3-52
(3) せん断挙動に対する変質影響評価 3-60
(4) 三軸圧縮試験によるベントナイト系人工バリアのせん断挙動評価 3-66
3.2.6 力学挙動に関する試験とモデル化のまとめ 3-90
(1) 完全飽和線のモデル化（排気一次元圧縮試験） 3-90
(2) 膨潤挙動 3-92
(3) せん断挙動 3-92
3.3 水理挙動に関するモデル化 3-95
3.3.1 これまでの成果 3-95
(1) Kozeny-Carman 則 3-95
(2) XRD を用いた膨潤性粘土鉱物の比表面積の取得 3-96
(3) 2 層膨潤含水比と乾燥密度の関係 3-102

(4) 2 層膨潤含水比を用いた Kozeny-Carman 則の適用 3-103
(5) 内間隙と外間隙の分離 3-104
(6) 内間隙と外間隙を考慮した Kozeny-Carman 則 3-106
3.3.2 吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則 3-107
3.3.3 Ca 型化を考慮した Kozeny-Carman 則 3-110
3.3.4 透水係数と拡散係数から取得した屈曲度の比較 3-119
3.3.5 Kozeny-Carman 則による透水係数とペクレ数 3-122
3.3.6 ベントナイト系人工バリアの物質移行特性モデルのまとめ 3-124
3.3.7 水理挙動に関するモデル化のまとめ 3-126
3.4 緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化のまとめ 3-127
3 章の参考文献 3-128

第 4 章 人工バリア評価の初期条件の設定 4-1
4.1 セメント系材料の熱変質条件（C-S-H の結晶化条件）の把握のための試験 4-2
4.1.1 合成 C-A-S-H による定温度試験 4-2
(1) 定温度試験の方法 4-3
(2) 分析方法 4-4
(3) 結果 4-8
4.1.2 合成 C-S-H による定温度試験 4-24
(1) 解析方法 4-24
(2) 結果 4-24
4.1.3 混合セメントの紛体試料による定温度試験 4-25
(1) 定温度試験の方法 4-25
(2) 分析方法 4-26
(3) 結果 4-26
4.1.4 固体 NMR による OPC 水和物中の C-S-H の構造解析 4-32
(1) OPC 紛体試料を用いた定温度試験試料 4-32
(2) 固体 NMR 4-32
(3) 結果 4-33
4.1.5 セメント系材料の熱変質条件（C-S-H の結晶化条件）の把握のための試験のまとめ 4-38
4.2 セメント系材料の熱変質（C-S-H の結晶化）が材料物性値に及ぼす影響 4-40
4.2.1 ペースト硬化体による定温度試験 4-40
(1) ペースト硬化体試料 4-40
(2) 分析方法 4-41
(3) 結果 4-43
4.2.2 モルタル硬化体による定温度試験 4-85
(1) モルタル試料 4-85

(2) 分析方法 4-85
(3) 結果 4-86
4.2.3 セメント系材料の熱変質（C-S-H の結晶化）が材料物性値に及ぼす影響のまとめ 4-94
4.3 セメント系材料の熱変質条件の検討（C-S-H の結晶化条件） 4-95
4.3.1 経年コンクリート試料による結晶化の確認 4-95
(1) 経年コンクリート試料 4-95
(2) 経年コンクリートの分析 4-95
(3) 経年フライアッシュコンクリートの分析からの知見 4-102
4.3.2 定温度試験による結晶化の確認 4-103
4.3.3 熱影響によるセメント系材料の結晶化過程の考察 4-104
4.3.4 セメント系材料の熱変質条件の把握（C-S-H の結晶化条件）のまとめ 4-105
4.4 人工バリアのベントナイトの長期挙動に及ぼす C-S-H ゲルのトバモライト化の影響 4-107
4.4.1 解析ケース 4-107
4.4.2 解析条件 4-107
4.4.3 解析結果 4-113
4.5 人工バリア評価の初期条件の設定のまとめ 4-128
4 章の参考文献 4-130

第 5 章 HMC 連成解析手法の検討と閉鎖後長期の評価 5-1
5.1 HMC 連成解析に関わる化学解析手法に関する検討及び長期解析 5-1
5.1.1 化学解析方法 5-2
(1) 解析体系 5-5
(2) パラメータ 5-5
(3) 計算ケース 5-16
5.1.2 計算結果 5-17
(1) 計算ケース０ 5-17
(2) 計算ケース１ 5-28
(3) 計算ケース１M 5-40
(4) 計算ケース２ 5-51
5.1.3 HMC 連成解析に関わる化学解析手法に関する検討のまとめ 5-62
5.2 人工バリアの閉鎖後長期の化学変質を考慮した力学水理挙動解析(HMC 連成解析) 5-63
5.2.1 力学解析方法 5-63
5.2.2 閉鎖後長期の HMC 連成解析のための初期条件の検討 5-64
(1) シミュレーション概要 5-64
(2) 解析条件 5-64

(3) 解析結果 5-68
5.2.3 閉鎖後長期の化学変質の影響を考慮した長期力学挙動解析 5-79
(1) シミュレーション概要 5-79
(2) 解析条件 5-79
(3) 解析結果 5-82
5.2.4 人工バリアの閉鎖後長期の挙動解析（HMC 連成解析）のまとめ 5-95
5.3 人工バリアの閉鎖後長期の挙動解析（核種移行解析） 5-96
5.3.1 目的及び概要 5-96
5.3.2 解析対象 5-96
5.3.3 解析ケース 5-96
5.3.4 解析条件 5-98
(1) インベントリ 5-98
(2) 解析モデル体系 5-99
(3) 解析パラメータ 5-102
(4) 使用解析コードと解析モデル 5-121
5.3.5 解析結果 5-123
(1) ケースごとの解析結果 5-123
(2) 解析結果の比較及び考察 5-140
(3) 化学解析結果（5.1　節）を踏まえた考察 5-142
5.3.6 核種移行解析に関するまとめ 5-151
5.4 HMC 連成解析手法の検討のまとめ 5-152
5 章の参考文献 5-154

第 6 章 まとめ 6-1
6.1 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化（第 2 章） 6-2
6.2 緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化（第 3 章） 6-3
6.3 人工バリア評価の初期条件の設定（第 4 章） 6-3
6.4 HMC 連成解析手法の検討のまとめ（第 5 章） 6-4

図　目　次

図 1.1.1-1　地層処分事業と技術分野の関連 1-1
図 1.1.1-2　TRU 廃棄物処分場の人工バリアの処分概念（グループ 1, 2）の例とその閉鎖後長期の挙動に影響を与える事象 1-2
図 1.1.1-3　人工バリアの閉鎖後長期（化学変質）挙動と工学的な性能（透水(水理)力学挙動）の関連 1-2
図 1.1.1-4　人工バリアの建設から閉鎖後長期の変遷のイメージ 1-3
図 1.2.1-1　人工バリアの建設から閉鎖後長期の変遷過程と本検討の関係及び検討概要 1-4
図 1.3.1-1　人工バリアの化学変質挙動と力学、透水挙動の関連 1-4
図 1.4.1-1　課題の抽出と研究内容の策定 1-9
図 1.4.1-2　人工バリアの建設から閉鎖後の長期と本検討の関係及び検討概要（再掲） 1-11
図 1.4.1-3　二次鉱物の生成の力学挙動への影響のイメージと検討課題 1-11
図 1.4.1-4　検討項目の関連と成果目標 1-12
図 1.5.1-1　ベントナイトの変質に伴う化学変質挙動のモデル化案の概要 1-13
図 1.5.1-2　二次鉱物の生成挙動の確認試験の結果の一例 1-14
図 1.5.1-3　過飽和度と二次鉱物の生成待ち時間の関係 1-15
図 1.5.1-4　模擬試料の XAFS 分析結果 1-16
図 1.5.1-5　セメント-ベントナイト接触部分の変質状態に関する XAFS 分析結果試料（建設後 12 年経過の試料） 1-16
図 1.5.1-6　圧密下のモンモリロナイト実効反応表面積の定式化 1-17
図 1.5.1-7　長期化学解析における本検討での定式化の効果 1-17
図 1.5.1-8　拡散係数予測モデルの概略 1-18
図 1.5.1-9　変質後のセメント系材料（セメントペースト）の拡散係数のモデルの予測値の実測値との比較 1-19
図 1.5.1-10　緩衝材の力学挙動に関する試験結果（圧密挙動） 1-20
図 1.5.1-11　ベントナイトの膨潤挙動の非可逆比によるモデル化 1-20
図 1.5.1-12　せん断挙動に関する試験結果 1-21
図 1.5.1-13　熱影響による合成 C-S-H 及び合成 C-A-S-H の結晶化条件の整理 1-22
図 1.5.1-14　経年コンクリートの鉱物相の一例 1-23
図 1.5.1-15　定温度試験に供した OPC 硬化体の 1 年経過後の Ca/Si モル比と空隙径分布 1-24
図 1.5.1-16　人工バリアの化学変質を反映した長期力学挙動解析の結果 （体積ひずみ・10 万年後） 1-26
図 1.5.1-17　力学解析の構成則を弾性モデル及び弾塑性モデルとした長期力学挙動解析の結果の例（緩衝材部分の間隙比 e の分布） 1-27
図 2.1.1-1　ベントナイト(モンモリロナイト)の溶解に伴い生成するゼオライトの変質 2-2

図 2.1.1-2　二次鉱物生成過程に関するモデル化案 2-3
図 2.1.2-1　ゼオライト生成その場観察の試験体系 2-4
図 2.1.2-2　フィリップサイトの粒子表面と化学組成 2-6
図 2.1.2-3　ナトロライトの粒子表面と化学組成 2-6
図 2.1.2-4　ヒューランダイトの粒子表面と化学組成 2-7
図 2.1.2-5　クリノプチロライトの粒子表面と化学組成 2-7
図 2.1.2-6　細粒クニゲルＶ１(KV1-f)、フィリップサイト粉末(PHI)、およびそれらの混合試料(KV1-f+PHI)の光学顕微鏡写真 2-8
図 2.1.2-7　ALT-VSI9 のその場観察結果 2-10
図 2.1.2-8　ALT-VSI9 のその場観察結果拡大図 (1) 2-11
図 2.1.2-9　ALT-VSI9 のその場観察結果拡大図 (2) 2-12
図 2.1.2-10　ALT-VSI9 のその場観察結果拡大図 (3) 2-13
図 2.1.2-11　結晶サイズの経時変化(Run ALT-VSI9) 2-14
図 2.1.2-12　ALT-VSI10 のその場観察結果 (1) 2-15
図 2.1.2-13　ALT-VSI10 のその場観察結果 (2) 2-15
図 2.1.2-14　ALT-VSI10 のその場観察結果拡大図 (1) 2-16
図 2.1.2-15　ALT-VSI10 のその場観察結果拡大図 (2) 2-17
図 2.1.2-16　ALT-VSI10 のその場観察結果拡大図 (3) 2-18
図 2.1.2-17　結晶サイズの経時変化(Run ALT-VSI10) 2-19
図 2.1.2-18　ALT-VSI11 のその場観察結果 2-20
図 2.1.2-19　ALT-VSI11 のその場観察結果拡大図 (1) 2-21
図 2.1.2-20　ALT-VSI11 のその場観察結果拡大図 (2) 2-22
図 2.1.2-21　ALT-VSI11 のその場観察結果拡大図 (3) 2-22
図 2.1.2-22　結晶サイズの経時変化(Run ALT-VSI11) 2-23
図 2.1.2-23　ALT-VSI 試料のマイクロ XRD 測定結果 2-24
図 2.1.2-24　出発試料の細粒 KV1 ベントナイト試料(KV1-f_1a)の AFM 観察結果 2-25
図 2.1.2-25　ALT-VSI9 試料の AFM 観察結果 2-25
図 2.1.2-26　ALT-VSI10 試料の AFM 観察結果(a: モンモリロナイト粒子; b: 二次鉱物粒子) 2-26
図 2.1.2-27　ALT-VSI11 試料の AFM 観察(a: モンモリロナイト粒子; b: 二次鉱物粒子) 2-27
図 2.1.2-28　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (1) 2-28
図 2.1.2-29　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (2) 2-29
図 2.1.2-30　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (3) 2-29
図 2.1.2-31　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (4) 2-30
図 2.1.2-32　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (5) 2-30
図 2.1.2-33　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (6) 2-31
図 2.1.2-34　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (7) 2-31

図 2.1.2-35　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (8)....2-32
図 2.1.2-36　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (9)....2-32
図 2.1.2-37　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (10)....2-33
図 2.1.2-38　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (11)....2-33
図 2.1.2-39　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (12)....2-34
図 2.1.2-40　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (13)....2-34
図 2.1.2-41　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (14)....2-35
図 2.1.2-42　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (15)....2-35
図 2.1.2-43　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (16)....2-36
図 2.1.2-44　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (17)....2-36
図 2.1.2-45　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (18)....2-37
図 2.1.2-46　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (1)....2-38
図 2.1.2-47　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (2)....2-39
図 2.1.2-48　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (3)....2-39
図 2.1.2-49　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (4)....2-40
図 2.1.2-50　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (5)....2-40
図 2.1.2-51　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (6)....2-41
図 2.1.2-52　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (7)....2-41
図 2.1.2-53　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (8)....2-42
図 2.1.2-54　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (9)....2-42
図 2.1.2-55　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (10)....2-43
図 2.1.2-56　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (11)....2-43
図 2.1.2-57　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (12)....2-44
図 2.1.2-58　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (13)....2-44
図 2.1.2-59　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (14)....2-45
図 2.1.2-60　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (15)....2-45
図 2.1.2-61　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (16)....2-46
図 2.1.2-62　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (1)....2-47
図 2.1.2-63　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (2)....2-48
図 2.1.2-64　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (3)....2-49
図 2.1.2-65　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (4)....2-49
図 2.1.2-66　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (5)....2-50
図 2.1.2-67　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (6)....2-50
図 2.1.2-68　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (7)....2-51
図 2.1.2-69　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (8)....2-51
図 2.1.2-70　通水過程の溶液化学組成の変化....2-53
図 2.1.2-71　溶液の過飽和度と核形成待ち時間の関係....2-54
図 2.1.3-1　シリンジ試験の概念図....2-55

図 2.1.3-2　シリンジ試験の体系 2-56
図 2.1.3-3　シリンジの体積(a)と乾燥密度(b)の経時変化 2-58
図 2.1.3-4　体積増大過程のシリンジ体積の経時変化 2-59
図 2.1.3-5　シリンジ試料のマイクロ XRD 測定結果 2-61
図 2.1.3-6　シリンジ試験 ALT21 試料の AFM 観察 2-62
図 2.1.3-7　シリンジ試験 ALT22 試料の AFM 観察 2-62
図 2.1.3-8　シリンジ試験 ALT23 試料の AFM 観察 2-63
図 2.1.3-9　シリンジ試験 ALT24 試料の AFM 観察 2-63
図 2.1.3-10　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (1) 2-65
図 2.1.3-11　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (2) 2-65
図 2.1.3-12　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (3) 2-66
図 2.1.3-13　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (4) 2-66
図 2.1.3-14　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (5) 2-67
図 2.1.3-15　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (6) 2-67
図 2.1.3-16　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (7) 2-68
図 2.1.3-17　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (8) 2-68
図 2.1.3-18　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (9) 2-69
図 2.1.3-19　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (10) 2-69
図 2.1.3-20　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (11) 2-70
図 2.1.3-21　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (12) 2-70
図 2.1.3-22　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (13) 2-71
図 2.1.3-23　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (14) 2-71
図 2.1.3-24　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (15) 2-72
図 2.1.3-25　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (16) 2-72
図 2.1.3-26　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (17) 2-73
図 2.1.3-27　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (18) 2-73
図 2.1.3-28　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (19) 2-74
図 2.1.3-29　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (20) 2-74
図 2.1.3-30　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (21) 2-75
図 2.1.3-31　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (1) 2-76
図 2.1.3-32　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (2) 2-77
図 2.1.3-33　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (3) 2-77
図 2.1.3-34　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (4) 2-78
図 2.1.3-35　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (5) 2-78
図 2.1.3-36　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (6) 2-79
図 2.1.3-37　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (7) 2-79
図 2.1.3-38　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (8) 2-80
図 2.1.3-39　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (9) 2-80

図 2.1.3-40　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（10）.....2-81
図 2.1.3-41　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（11）.....2-81
図 2.1.3-42　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（12）.....2-82
図 2.1.3-43　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（13）.....2-82
図 2.1.3-44　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（14）.....2-83
図 2.1.3-45　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（15）.....2-83
図 2.1.3-46　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（16）.....2-84
図 2.1.3-47　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（17）.....2-84
図 2.1.3-48　ALT23 試料の FESEM-EDS 観察結果（1）.....2-85
図 2.1.3-49　ALT23 試料の FESEM-EDS 観察結果（2）.....2-86
図 2.1.3-50　ALT23 試料の FESEM-EDS 観察結果（3）.....2-86
図 2.1.3-51　ALT23 試料の FESEM-EDS 観察結果（4）.....2-87
図 2.1.3-52　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果（1）.....2-88
図 2.1.3-53　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果（2）.....2-88
図 2.1.3-54　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果（3）.....2-89
図 2.1.3-55　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果（4）.....2-89
図 2.1.3-56　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果（5）.....2-90
図 2.1.3-57　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果（6）.....2-90
図 2.1.3-58　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果（7）.....2-91
図 2.1.3-59　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果（8）.....2-91
図 2.1.3-60　ALT-ref（参照試料）の FESEM-EDS 観察結果（1）.....2-92
図 2.1.3-61　ALT-ref（参照試料）の FESEM-EDS 観察結果（2）.....2-93
図 2.1.3-62　ALT-ref（参照試料）の FESEM-EDS 観察結果（3）.....2-93
図 2.1.3-63　シリンジ試験 ALT21 試料のリートベルト解析結果.....2-94
図 2.1.3-64　シリンジ試験 ALT22 試料のリートベルト解析結果.....2-95
図 2.1.3-65　シリンジの体積増大速度とリートベルト解析から求めたゼオライト成長速度の比較.....2-98
図 2.1.3-66　ゼオライト種結晶の設定値と XRD リートベルト解析による観測値 2-98
図 2.1.4-1　種結晶ゼオライトの界面自由エネルギー(a)と溶解度(b)、核形成待ち時間の関係 2-101
図 2.1.4-2　種結晶ゼオライトと生成ゼオライトの化学組成の比較.....2-102
図 2.1.5-1　ゼオライトの過飽和度と核形成の待ち時間の関係.....2-104
図 2.1.5-2　各種鉱物におけるセメント浸出液(R-I)の濡れ角測定.....2-105
図 2.1.5-3　溶解度と界面自由エネルギーの関係 2-106
図 2.1.5-4　ベントナイトにおけるゼオライト核形成の過飽和度と待ち時間の関係（平成 28 年度報告書).....2-107
図 2.1.5-5　各種ゼオライトとカリ長石の界面自由エネルギーと臨界過飽和度 LogQ/K (a: I = 30d; b: I = 365d).....2-109

図 2.1.5-6　25℃における界面自由エネルギーに対する二次鉱物の臨界過飽和度（a: I = 365d; b: I = 3650d）..... 2-110
図 2.1.5-7　PHI の過飽和度と核形成待ち時間(yr)の関係..... 2-111
図 2.2.1-1　Box-core-1 の断面写真 2-114
図 2.2.1-2　Box-core-1 の測定用試料..... 2-114
図 2.2.1-3　GMT サイロの写真..... 2-115
図 2.2.1-4　Silo-core-1 の加工状況および測定試料の写真..... 2-115
図 2.2.1-5　標準試料の XAFS スペクトル 2-118
図 2.2.1-6　Box-core-1 の EPMA 測定結果（全体領域） 2-119
図 2.2.1-7　Box-core-1 の EPMA 測定結果（微小領域） 2-119
図 2.2.1-8　Box-core-1 の蛍光 X 線マッピング結果..... 2-120
図 2.2.1-9　Box-core-1 の XAFS 測定位置..... 2-120
図 2.2.1-10　Box-core-1 の XAFS スペクトル測定結果..... 2-122
図 2.2.1-11　Box-core-1 測定点における鉱物割合 2-124
図 2.2.1-12　Silo-core-1 の EPMA 測定結果（全体領域） 2-125
図 2.2.1-13　Silo-core-1 の EPMA 測定結果（微小領域） 2-125
図 2.2.1-14　Silo-core-1 の蛍光 X 線マッピング結果..... 2-126
図 2.2.1-15　Silo-core-1 の XAFS 測定位置..... 2-126
図 2.2.1-16　Silo-core-1 の XAFS スペクトル測定結果..... 2-128
図 2.2.1-17　Silo-core1 測定点における鉱物割合 2-130
図 2.2.2-1　セメントーベントナイト接触供試体の浸漬試験模式図..... 2-131
図 2.2.2-2　模擬試料による検討結果のまとめの概略図..... 2-132
図 2.2.2-3　③OPC(W/C=0.6)－クニゲル V1(1.6g/cm^3)，FRPH，76 ヶ月浸漬の Ca 濃度分布 2-133
図 2.2.2-4　試料③ セメント側の分析結果 2-133
図 2.2.2-5　⑤OPC(W/C=1.0)－クニゲル V1(0.8g/cm^3)，FRPH，94 ヶ月浸漬の Ca 濃度分布 2-134
図 2.2.2-6　試料⑤の溶解したモンモリロナイト量および SiO_2 量..... 2-135
図 2.2.2-7　試料⑤の XAFS による Ca 鉱物の定量結果..... 2-135
図 2.2.2-8　試料⑤の層間陽イオン量 2-136
図 2.2.2-9　⑨FAC(W/C=0.6)-クニゲル V1(1.6g/cm^3),FRHP,浸漬期間 91 ヶ月の Ca 濃度分布 2-136
図 2.2.2-10　⑦OPC(W/C=0.6)-MX-80(1.6g/cm^3),FRHP,浸漬期間 76 ヶ月の Ca 濃度分布 2-137
図 2.2.2-11　セメント側 $Ca(OH)_2$ 量..... 2-137
図 2.2.2-12　溶解したモンモリロナイト量および SiO_2 量..... 2-138
図 2.2.2-13　Box-core-1 の Ca 濃度分布 2-140
図 2.2.2-14　Box-core-1 コンクリート側の XRD..... 2-140

図 2.2.2-15　Box-core-1 のエチレングリコール処理後の XRD 2-141
図 2.2.2-16　Box-core-1 の層間陽イオン量..... 2-141
図 2.2.2-17　Box-core-1 の XAFS 分析より求めた Ca 鉱物割合（図 2.2.1-11 の再掲）
..... 2-141
図 2.2.2-18　Box-core-3 のコンクリート側断面写真および Ca 濃度分布 2-142
図 2.2.2-19　Box-core-3 のコンクリート側の XRD 結果 2-143
図 2.2.2-20　Box-core-3 のベントナイト側 Ca 濃度分布 2-143
図 2.2.2-21　Box-core-3 の層間陽イオン量..... 2-143
図 2.2.2-22　Box-core-3 の XAFS 分析より求めた Ca 鉱物割合 2-144
図 2.2.2-23　Silo-core-1 の Ca 濃度分布 2-145
図 2.2.2-24　GMT サイロ試料のコンクリート部分の XRD 結果..... 2-145
図 2.2.2-25　Silo-block-1 のエチレングリコール処理後の XRD..... 2-145
図 2.2.2-26　Silo-block-1 の層間陽イオン量..... 2-146
図 2.2.2-27　Silo-core-1 の XAFS 分析より求めた Ca 鉱物割合（図 2.2.1-17 の再掲）
..... 2-146
図 2.2.4-1　①OPC(W/C=0.6)－クニゲル V1(1.6g/cm^3)，純水，76 ヶ月浸漬の Ca 濃度
分布 2-149
図 2.2.4-2　試料①の XANES スペクトル（接触界面から 12mm まで） 2-150
図 2.2.4-3　試料①の線分析による鉱物割合（CaO 中の鉱物割合） 2-150
図 2.2.4-4　Ca 蛍光 X 線マッピング 2-152
図 2.2.4-5　フィッティングより求めた鉱物マッピング..... 2-152
図 2.3.2-1　円板状粒子の形状..... 2-155
図 2.3.2-2　2 つの platelet の位置関係 2-156
図 2.3.2-3　platelet の配置に関する変数の定義 2-157
図 2.3.2-4　相対距離および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係（配置角度α＝
90deg.） 2-158
図 2.3.2-5　配置角度および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係（距離 l/σ＝1.2）
..... 2-158
図 2.3.2-6　2 つの platelet の位置関係 2-159
図 2.3.2-7　遮蔽パラメータδの定義 2-162
図 2.3.3-1　Monte Carlo 解析結果（無次元数密度 $N\sigma^3/V$＝0.25) 2-164
図 2.3.3-2　Monte Carlo 解析結果（無次元数密度 $N\sigma^3/V$＝3.0) 2-164
図 2.3.3-3　Monte Carlo 解析結果（無次元数密度 $N\sigma^3/V$＝4.0) 2-165
図 2.3.3-4　Monte Carlo 解析結果（無次元数密度 $N\sigma^3/V$＝5.0) 2-165
図 2.3.3-5　中－高密度条件における剛体ポテンシャルによる Monte Carlo 解析結果
..... 2-166
図 2.3.3-6　四重極ポテンシャルおよび剛体ポテンシャル解析における nematic order
parameter 2-168

図 2.3.3-7　遮蔽領域の可視化（無次元数密度 $N\sigma^3/V = 0.25$, 遮蔽パラメータ $\delta/\sigma =$ 0.04）.....2-169
図 2.3.3-8　遮蔽領域の可視化（無次元数密度 $N\sigma^3/V = 3.0$, 遮蔽パラメータ $\delta/\sigma =$ 0.04）.....2-169
図 2.3.3-9　遮蔽領域の可視化（無次元数密度 $N\sigma^3/V = 4.0$, 遮蔽パラメータ $\delta/\sigma =$ 0.04）.....2-170
図 2.3.3-10　遮蔽領域の可視化（無次元数密度 $N\sigma^3/V = 5.0$, 遮蔽パラメータ $\delta/\sigma =$ 0.04）.....2-170
図 2.3.3-11　中－高密度条件における剛体ポテンシャル解析の遮蔽領域の可視化（遮蔽パラメータ $\delta/\sigma = 0.04$）.....2-171
図 2.3.3-12　四重極ポテンシャル解析と剛体ポテンシャル解析の実効比端面積の比較 2-172
図 2.3.3-13　希薄条件における四重極ポテンシャル解析と 剛体ポテンシャル解析の実効比端面積の比較 2-173
図 2.3.4-1　希薄条件における cell model 2-174
図 2.3.4-2　非希薄条件における cell model 2-174
図 2.3.4-3　実効比端面積の解析結果、実験結果と理論値の比較 2-176
図 2.3.4-4　低密度条件における実効比端面積の解析結果、実験結果と理論値の比較 2-176
図 2.4.1-1　O-2 シリーズの空隙径分布 2-183
図 2.4.1-2　O-3 シリーズの空隙径分布 2-184
図 2.4.1-3　O-4 シリーズの空隙径分布 2-185
図 2.4.1-4　F-2 シリーズの空隙径分布 2-186
図 2.4.1-5　B-2 シリーズの空隙径分布 2-187
図 2.4.1-6　O-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-189
図 2.4.1-7　O-3 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-190
図 2.4.1-8　O-4 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-191
図 2.4.1-9　F-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-192
図 2.4.1-10　B-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-193
図 2.4.1-11　O-2 溶脱試料の反射電子像写真 2-194
図 2.4.1-12　O-3 溶脱試料の反射電子像写真 2-195
図 2.4.1-13　O-4 溶脱試料の反射電子像写真 2-195
図 2.4.1-14　F-2 溶脱試料の反射電子像写真 2-196
図 2.4.1-15　B-2 溶脱試料の反射電子像写真 2-196
図 2.4.1-16　反射電子像の輝度分布から算出した構成相割合 2-198
図 2.4.1-17　空隙率とマイクロ弾性係数の関係 2-200
図 2.4.1-18　O-2 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA） 2-201
図 2.4.1-19　O-3 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA） 2-202

図 2.4.1-20　O-4 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA）.....2-203
図 2.4.1-21　F-2 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA）.....2-204
図 2.4.1-22　B-2 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA）.....2-205
図 2.4.1-23　溶脱試験後試料の CaO/SiO_2 モル比（OPC モルタル）.....2-206
図 2.4.1-24　溶脱試験後試料の CaO/SiO_2 モル比（FAC モルタル、BFSC モルタル）
.....2-207
図 2.4.1-25　試薬固相比と C/S モル比（EPMA）.....2-208
図 2.4.1-26　O-2-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-210
図 2.4.1-27　O-2-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-211
図 2.4.1-28　O-2-H　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-212
図 2.4.1-29　O-3-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-213
図 2.4.1-30　O-3-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-214
図 2.4.1-31　O-3-H　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-215
図 2.4.1-32　O-4-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-216
図 2.4.1-33　O-4-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-217
図 2.4.1-34　O-4-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-218
図 2.4.1-35　F-2-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-219
図 2.4.1-36　F-2-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-220
図 2.4.1-37　F-2-H　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-221
図 2.4.1-38　B-2-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-222
図 2.4.1-39　B-2-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-223
図 2.4.1-40　B-2-H　試料断面の SEM/EDS 観察結果.....2-224
図 2.4.1-41　空隙率と拡散係数の関係.....2-226
図 2.4.1-42　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（O-2）.....2-228
図 2.4.1-43　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（O-3）.....2-229
図 2.4.1-44　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（O-4）.....2-230
図 2.4.1-45　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（F-2）.....2-231
図 2.4.1-46　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（B-2）.....2-232
図 2.4.2-1　モルタルの拡散現象を評価するためのマルチスケール空隙構造モデル....2-234
図 2.4.2-2　拡散係数の解析と実測値の相関.....2-236
図 2.4.2-3　C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関.....2-238
図 2.4.2-4　マルチスケール拡散係数予測モデルのパラメータ設定の考え方.....2-238
図 2.4.2-5　モルタル試料の拡散係数の実測値と予測値の比較.....2-239
図 2.4.2-6　実測値から逆算した C-S-H の拡散係数（BFSC）.....2-240
図 2.4.2-7　実測値から逆算した C-S-H の拡散係数（OPC）.....2-240
図 2.4.2-8　実測値から逆算した C-S-H の拡散係数（FAC）.....2-241
図 2.4.2-9　C-S-H の C/S 比と実測値から逆算した C-S-H の拡散係数（モルタル）..2-242
図 2.4.2-10　BFSC50 と FAC15 ペーストの反射電子像（下段が溶脱試料）.....2-244

図 2.4.2-11　48.5nm 以上の空隙率拡散係数の相関(セメントペースト試料).....2-245
図 2.4.2-12　C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関（OPC ペースト）.....2-246
図 2.4.2-13　C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関（FAC ペースト）.....2-246
図 2.4.2-14　C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関（BFSC モルタル）.....2-247
図 2.4.2-15　溶脱したモルタルの拡散係数の予測フロー.....2-248
図 2.4.3-1　ペースト試料の拡散係数予測モデルの構成.....2-251
図 3.2.1-1　クニゲル V1 の鉱物組成.....3-2
図 3.2.1-2　ベントナイトの膨潤による“応力履歴の亡失”と“比表面積の増大”のイメージ図.....3-2
図 3.2.1-3　本フェーズの全体計画のイメージ.....3-3
図 3.2.1-4　力学試験のモデルへの反映イメージ.....3-4
図 3.2.1-5　モデルの構築における本検討の位置付け.....3-5
図 3.2.3-1　一次元圧縮試験の反映先と理論展開.....3-10
図 3.2.3-2　一次元圧縮試験のモデル構築への反映イメージ.....3-10
図 3.2.3-3　一次元排気圧縮試験の模式図.....3-12
図 3.2.3-4　一次元排気圧縮試験結果の模式図.....3-13
図 3.2.3-5　スマート三軸試験装置の全景.....3-14
図 3.2.3-6　圧縮用アクチュエータの仕組み.....3-14
図 3.2.3-7　CO_2 パージ一次元排気圧縮試験状況.....3-15
図 3.2.3-8　変質後人工ベントナイトの一次元圧縮試験結果.....3-16
図 3.2.3-9　変質後人工ベントナイトの完全飽和線と既往の結果の比較.....3-17
図 3.2.3-10　モンモリロナイト変質率と基準乾燥密度の関係.....3-17
図 3.2.3-11　変質前の基準乾燥密度とモンモリロナイト含有率の関係.....3-18
図 3.2.3-12　変質前の基準乾燥密度とモンモリロナイト含有率の関係.....3-20
図 3.2.3-13　変質後人工ベントナイトの $e \sim \ln p'$ 関係.....3-22
図 3.2.3-14　新しいパラメータを導入した完全飽和線.....3-23
図 3.2.3-15　新しいパラメータを導入した e-logP 関係.....3-23
図 3.2.3-16　新しいパラメータの効果.....3-24
図 3.2.3-17　新しいパラメータを導入した完全飽和線.....3-25
図 3.2.3-18　新しいパラメータを導入した完全飽和線 e-logP 関係.....3-25
図 3.2.3-19　新しいパラメータの効果.....3-26
図 3.2.3-20　高含水比領域の一次元排気圧縮試験結果に対する CO_2 パージの影響（ベントナイト：クニゲル V1）.....3-27
図 3.2.3-21　高含水比領域の一次元排気圧縮試験結果（CO_2 パージあり）.....3-28
図 3.2.3-22　様々な溶液を用いた一次元排気圧縮試験結果.....3-30

図 3.2.4-1　モンモリロナイト含有率毎の膨潤量試験結果 3-32
図 3.2.4-2　e-logP 平面における膨潤量試験結果 3-32
図 3.2.4-3　e-logP 平面における膨潤量試験結果と完全飽和線 3-33
図 3.2.4-4　随伴鉱物の土骨格構造と膨潤性鉱物の分離のイメージ 3-34
図 3.2.4-5　試験後のモンモリロナイト含有率の計測方法 3-34
図 3.2.4-6　解体用スライサー 3-35
図 3.2.4-7　膨潤量試験前後の供試体の乾燥密度とモンモリロナイト含有率の分布 3-36
図 3.2.4-8　随伴鉱物の影響のイメージ 3-36
図 3.2.4-9　地盤材料の非可逆比 3-37
図 3.2.4-10　非可逆比を用いた随伴鉱物の影響のモデル化のイメージ 3-37
図 3.2.4-11　随伴鉱物による骨格構造の形成とモンモリロナイトの膨潤のイメージ 3-38
図 3.2.4-12　随伴鉱物の影響のモデル化のイメージ 3-39
図 3.2.4-13　一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験時の乾燥密度－log$P$関係 3-40
図 3.2.4-14　段階除荷時の膨潤量の経時変化 3-41
図 3.2.4-15　Cκ とモンモリロナイト含有率の関係 3-41
図 3.2.4-16　非可逆比 Λ とモンモリロナイト含有率の関係 3-42
図 3.2.4-17　限界状態理論における非可逆比 Λ の意味 3-43
図 3.2.4-18　一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験時の乾燥密度－log$P$関係 3-45
図 3.2.4-19　段階除荷時の乾燥密度の経時変化 3-46
図 3.2.4-20　Cκ と Ca 型化モンモリロナイト含有率の関係 3-47
図 3.2.4-21　非可逆比 Λ と Ca 型化モンモリロナイト含有率の関係 3-48
図 3.2.5-1　微粉砕モンモリロナイトの膨潤性能変化 3-49
図 3.2.5-2　XRD によるモンモリロナイトの粉砕によるアスペクト比の変化の確認結果 3-49
図 3.2.5-3　モンモリロナイトの粉砕によるアスペクト比の変化イメージ 3-50
図 3.2.5-4　せん断試験イメージ図 3-50
図 3.2.5-5　一面せん断試験機の全景 3-50
図 3.2.5-6　下せん断箱の凹凸を施したポーラスメタル 3-51
図 3.2.5-7　カオリンの等体積一面せん断試験中のストレスパス 3-52
図 3.2.5-8　初期鉛直応力で無次元化したせん断試験中のストレスパス 3-52
図 3.2.5-9　せん断試験結果のイメージ 3-53
図 3.2.5-10　一次元排気圧縮過程とせん断過程の乾燥密度と鉛直応力の関係と間隙比と鉛直応力の関係 3-54
図 3.2.5-11　せん断変位とせん断応力の関係 3-55
図 3.2.5-12　ストレスパス 3-56
図 3.2.5-13　せん断試験中の供試体内の変化イメージ図 3-56
図 3.2.5-14　せん断試験成果のイメージ図 3-57
図 3.2.5-15　せん断試験中の乾燥密度の経時変化 3-58

図 3.2.5-16　せん断中の応力ひずみ関係と有効応力経路 3-59
図 3.2.5-17　拘束圧で正規化した有効応力経路 3-59
図 3.2.5-18　ρ_d-logp 平面、及び e-logp 平面での全試験過程における応力経路 3-60
図 3.2.5-19　膨潤挙動に対する変質影響評価のイメージ図 3-61
図 3.2.5-20　せん断挙動に対する変質影響評価のイメージ図 3-61
図 3.2.5-21　せん断試験成果のイメージ図 3-62
図 3.2.5-22　ρ_d-logp 平面、及び e-logp 平面での全試験過程における応力経路 3-63
図 3.2.5-23　液種の違いによるせん断挙動の違い 3-64
図 3.2.5-24　液種の違いによるせん断挙動の違い（正規化した有効応力経路） 3-64
図 3.2.5-25　液種の違いによる各種応力の経時変化の違い 3-65
図 3.2.5-26　側面摩擦の推移 3-65
図 3.2.5-27　側面摩擦から算出した Ko 値の推移 3-66
図 3.2.5-28　様々な供試体寸法の一軸圧縮試験結果（応力～ひずみ関係） 3-69
図 3.2.5-29　供試体寸法と一軸圧縮試験結果のまとめ 3-72
図 3.2.5-30　供試体作製時の撒出厚と強度・剛性の関係 3-72
図 3.2.5-31　供試体寸法ごとの作製精度 3-72
図 3.2.5-32　φ20mm×H40mm の供試体の一軸圧縮試験結果 3-73
図 3.2.5-33　各ケイ砂の粒径加積曲線 3-74
図 3.2.5-34　ベントナイト単体の一軸圧縮強度に対するスケール効果 3-74
図 3.2.5-35　一軸試験結果に対するケイ砂の最大粒径の影響（応力とひずみの関係） 3-76
図 3.2.5-36　一軸試験結果に対するケイ砂の最大粒径の影響（一軸圧縮強さと変形係数） 3-77
図 3.2.5-37　三軸$\overline{CU}$ 試験の手順 3-79
図 3.2.5-38　ベントナイト系人工バリアに対する三軸$\overline{CU}$ 試験の難しさ 3-79
図 3.2.5-39　二重セルの意味 3-81
図 3.2.5-40　二重セルの設置状況図 3-81
図 3.2.5-41　三軸膨潤圧・膨潤量試験の成果イメージ図 3-82
図 3.2.5-42　三軸膨潤量試験装置 3-83
図 3.2.5-43　三軸膨潤圧試験の半径ひずみと軸ひずみの経時変化 3-84
図 3.2.5-44　三軸膨潤圧試験の体積ひずみの経時変化 3-84
図 3.2.5-45　三軸膨潤圧試験における半径ひずみと軸ひずみの関係 3-84
図 3.2.5-46　三軸膨潤圧試験における平均有効主応力の経時変化 3-85
図 3.2.5-47　三軸膨潤圧試験における軸差応力の経時変化 3-85
図 3.2.5-48　三軸膨潤圧試験における Ko 値の経時変化 3-86
図 3.2.5-49　三軸膨潤圧試験における p'-q 平面上でのストレスパス 3-86
図 3.2.5-50　三軸膨潤圧試験における$\sigma r - \sigma a$平面上でのストレスパス 3-87
図 3.2.5-51　三軸膨潤量試験における給水中の含水比と飽和度の経時変化 3-88

図 3.2.5-52　三軸膨潤量試験における吸・排水量と膨潤・圧密量の経時変化 3-88
図 3.2.5-53　三軸膨潤量試験における平均有効主応力 p'の経時変化..... 3-89
図 3.2.5-54　三軸膨潤量試験における乾燥密度の経時変化 3-89
図 3.2.5-55　三軸膨潤圧試験と三軸膨潤量試験中の$\rho d - p'$関係 3-90
図 3.3.1-1　カオリナイトとモンモリロナイトの透水係数の比較 3-96
図 3.3.1-2　2 層膨潤状態の概念 3-98
図 3.3.1-3　XRD によるモンモリロナイトの 2 層膨潤状態の計測..... 3-99
図 3.3.1-4　2 層膨潤含水比計測用 XRD セル..... 3-100
図 3.3.1-5　XRD 回折パターン 3-100
図 3.3.1-6　XRD 回折パターンのピーク分離例 3-101
図 3.3.1-7　2 層膨潤含水比と有効ベントナイト乾燥密度の関係（Na 型モンモリロナイト）
..... 3-103
図 3.3.1-8　透水係数の算出手順 3-104
図 3.3.1-9　2 層膨潤含水比を用いた Kozeny-Carman 則と実験結果の比較..... 3-104
図 3.3.1-10　Na モンモリロナイトの内間隙と外間隙の分離..... 3-105
図 3.3.1-11　内間隙と外間隙を考慮した Kozeny-Carman 則と実験結果の比較 3-107
図 3.3.2-1　吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則に用いる 2 層膨潤間隙比のイメージ..... 3-108
図 3.3.2-2　吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則と実験結果の比較 3-109
図 3.3.2-3　吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則による Ca 型化の影響評価
..... 3-110
図 3.3.3-1　透水係数に Ca 型化が及ぼす影響と本検討で得られた知見の比較..... 3-110
図 3.3.3-2　様々な屈曲率モデル 3-113
図 3.3.3-3　様々な屈曲率モデルを導入した Kozeny-Carman 則と実験結果の比較図
..... 3-114
図 3.3.3-4　屈曲率モデルを導入した Kozeny-Carman 則と実験結果の比較 3-115
図 3.3.3-5　Ca 型化率毎の乾燥密度と透水係数の関係 3-116
図 3.3.3-6　Ca 型化の影響の補正係数のパラメータの効果 3-117
図 3.3.3-7　Ca 型化率毎の Ca 型化の影響の補正係数 3-118
図 3.3.3-8　Ca 型化を考慮した形状係数を用いた Kozeny-Carman 則による Ca 型化ごとの透水係数 3-118
図 3.3.4-1　Kozeny-Carman を用いて逆算した屈曲度（ケイ砂含有率）..... 3-121
図 3.3.4-2　実効拡散係数測定用セル 3-121
図 3.3.4-3　Kozeny-Carman を用いて逆算した屈曲度（イオン強度）..... 3-121
図 3.3.4-4　屈曲度から Kozeny-Carman を用いて透水係数を決定した場合のイメージ
..... 3-122
図 3.3.5-1　実効拡散係数の経験式から算出したペクレ数..... 3-124
図 4.1.1-1　標準試料および混合試料の XRD パターン..... 4-5

図 4.1.1-2　C-A-S-H の構造モデル 4-7
図 4.1.1-3　C-S-H(①C/S=0.83(A/C=0)，50℃)の XRD 測定結果 4-10
図 4.1.1-4　C-A-S-H(②C/(S+A)=0.72 (A/C=0.05，C/S=0.75)，50℃)の XRD 測定結果 4-11
図 4.1.1-5　C-A-S-H(③C/(S+A)=0.80 (A/C=0.05，C/S=0.83)，50℃)の XRD 測定結果 4-11
図 4.1.1-6　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86 (A/C=0.05，C/S=0.9)，50℃)の XRD 測定結果 4-11
図 4.1.1-7　C-A-S-H(⑤C/(S+A)=1.04 (A/C=0.05，C/S=1.1)，50℃)の XRD 測定結果 4-12
図 4.1.1-8　C-A-S-H(⑥C/(S+A)=0.71 (A/C=0.2，C/S=0.83)，50℃)の XRD 測定結果 4-12
図 4.1.1-9　C-A-S-H(⑦C/(S+A)=0.76 (A/C=0.2，C/S=0.9)，50℃)の XRD 測定結果 4-12
図 4.1.1-10　C-A-S-H(⑧C/(S+A)=0.90 (A/C=0.2，C/S=1.1)，50℃)の XRD 測定結果 4-13
図 4.1.1-11　C-A-S-H(⑨C/(S+A)=0.97 (A/C=0.2，C/S=1.2)，50℃)の XRD 測定結果 4-13
図 4.1.1-12　C-S-H(①C/S=0.83(A/C=0)，80℃)の XRD 測定結果 4-13
図 4.1.1-13　C-A-S-H(②C/(S+A)=0.72 (A/C=0.05，C/S=0.75)，80℃)の XRD 測定結果 4-14
図 4.1.1-14　C-A-S-H(③C/(S+A)=0.80 (A/C=0.05，C/S=0.83)，80℃)の XRD 測定結果 4-14
図 4.1.1-15　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86 (A/C=0.05，C/S=0.9)，80℃)の XRD 測定結果 4-14
図 4.1.1-16　C-A-S-H(⑤C/(S+A)=1.04 (A/C=0.05，C/S=1.1)，80℃)の XRD 測定結果 4-15
図 4.1.1-17　C-A-S-H(⑥C/(S+A)=0.71 (A/C=0.2，C/S=0.83)，80℃)の XRD 測定結果 4-15
図 4.1.1-18　C-A-S-H(⑦C/(S+A)=0.76 (A/C=0.2，C/S=0.9)，80℃)の XRD 測定結果 4-15
図 4.1.1-19　C-A-S-H(⑧C/(S+A)=0.90 (A/C=0.2，C/S=1.1)，80℃)の XRD 測定結果 4-16
図 4.1.1-20　C-A-S-H(⑨C/(S+A)=0.97 (A/C=0.2，C/S=1.2)，80℃)の XRD 測定結果 4-16
図 4.1.1-21　トバモライト割合解析結果 4-19
図 4.1.1-22　合成 C-S-A-H のトバモライト割合の経時変化（50℃） 4-20
図 4.1.1-23　合成 C-S-A-H のトバモライト割合の経時変化（80℃） 4-20

図 4.1.1-24　NMR 測定試料の XRD （配合④[C/(S+A)=0.86,A/C=0.05],4w の 50℃および 80℃）....4-21
図 4.1.1-25　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86[A/C=0.05,C/S=0.9]),80℃,4w の NMR スペクトル....4-22
図 4.1.1-26　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86[A/C=0.05,C/S=0.9]),50℃,4w の NMR スペクトル....4-23
図 4.1.2-1　合成 C-S-H のトバモライト割合の経時変化....4-25
図 4.1.3-1　FAC15, 50℃の XRD 測定結果....4-27
図 4.1.3-2　FAC30, 50℃の XRD 測定結果....4-27
図 4.1.3-3　SC10, 50℃の XRD 測定結果....4-27
図 4.1.3-4　FAC15, 80℃の XRD 測定結果....4-28
図 4.1.3-5　FAC30, 80℃の XRD 測定結果....4-28
図 4.1.3-6　SC10, 80℃の XRD 測定結果....4-28
図 4.1.3-7　液相化学成分の濃度変化（50℃）....4-30
図 4.1.3-8　液相化学成分の濃度変化（80℃）....4-31
図 4.1.4-1　NMR 測定試料の XRD（①50℃ 1w，②50℃ 1y，③80℃ 1y）....4-33
図 4.1.4-2　①50℃ 1w の NMR スペクトル....4-35
図 4.1.4-3　②50℃ 1y の NMR スペクトル....4-36
図 4.1.4-4　③80℃ 1y の NMR スペクトル....4-37
図 4.1.5-1　定温度試験 材齢 26w および 1 年の C/(S+A)とトバモライト割合....4-39
図 4.2.1-1　OPC ペースト硬化体の質量変化および長さ変化率....4-43
図 4.2.1-2　FAC15 ペースト硬化体の質量変化および長さ変化率....4-43
図 4.2.1-3　FAC30 ペースト硬化体の質量変化および長さ変化率....4-44
図 4.2.1-4　SC10 ペースト硬化体の質量変化および長さ変化率....4-44
図 4.2.1-5　OPC ペースト硬化体の XRD 測定結果....4-49
図 4.2.1-6　20℃　混合セメントペースト硬化体の XRD 測定結果....4-50
図 4.2.1-7　50℃　混合セメントペースト硬化体の XRD 測定結果....4-51
図 4.2.1-8　80℃　混合セメントペースト硬化体の XRD 測定結果....4-52
図 4.2.1-9　$Ca(OH)_2$ 量....4-53
図 4.2.1-10　OPC, 20℃試料の EPMA 測定結果....4-56
図 4.2.1-11　OPC, 50℃試料の EPMA 測定結果....4-57
図 4.2.1-12　OPC, 80℃試料の EPMA 測定結果....4-58
図 4.2.1-13　FAC15, 20℃試料の EPMA 測定結果....4-59
図 4.2.1-14　FAC15, 50℃試料の EPMA 測定結果....4-60
図 4.2.1-15　FAC15, 80℃試料の EPMA 測定結果....4-60
図 4.2.1-16　FAC30, 20℃試料の EPMA 測定結果....4-61
図 4.2.1-17　FAC30, 50℃試料の EPMA 測定結果....4-61
図 4.2.1-18　FAC30, 80℃試料の EPMA 測定結果....4-62

図 4.2.1-19　SC10, 20℃試料の EPMA 測定結果 4-62
図 4.2.1-20　SC10, 50℃試料の EPMA 測定結果 4-63
図 4.2.1-21　SC10, 80℃試料の EPMA 測定結果 4-63
図 4.2.1-22　OPC ペーストの細孔径分布（20℃） 4-66
図 4.2.1-23　OPC ペーストの細孔径分布（50℃） 4-66
図 4.2.1-24　OPC ペーストの細孔径分布（80℃） 4-67
図 4.2.1-25　FAC15 ペーストの細孔径分布（20℃） 4-67
図 4.2.1-26　FAC15 ペーストの細孔径分布（50℃） 4-68
図 4.2.1-27　FAC15 ペーストの細孔径分布（80℃） 4-68
図 4.2.1-28　FAC30 ペーストの細孔径分布（20℃） 4-69
図 4.2.1-29　FAC30 ペーストの細孔径分布（50℃） 4-69
図 4.2.1-30　FAC30 ペーストの細孔径分布（80℃） 4-70
図 4.2.1-31　SC10 ペーストの細孔径分布（20℃） 4-70
図 4.2.1-32　SC10 ペーストの細孔径分布（50℃） 4-71
図 4.2.1-33　SC10 ペーストの細孔径分布（80℃） 4-71
図 4.2.1-34　OPC,20℃,2 年試料の SEM 写真 4-72
図 4.2.1-35　OPC,50℃,2 年試料の SEM 写真 4-73
図 4.2.1-36　OPC,80℃,2 年試料の SEM 写真 4-74
図 4.2.1-37　FAC15,20℃試料の SEM 写真 4-76
図 4.2.1-38　FAC15,50℃試料の SEM 写真 4-77
図 4.2.1-39　FAC15,80℃試料の SEM 写真 4-78
図 4.2.1-40　FAC30,20℃試料の SEM 写真 4-79
図 4.2.1-41　FAC30,50℃試料の SEM 写真 4-80
図 4.2.1-42　FAC30,80℃試料の SEM 写真 4-81
図 4.2.1-43　SC10,20℃試料の SEM 写真 4-82
図 4.2.1-44　SC10,50℃試料の SEM 写真 4-83
図 4.2.1-45　SC10,80℃試料の SEM 写真 4-84
図 4.2.2-1　長さ変化の測定方向 4-86
図 4.2.2-2　OPC モルタル供試体の質量変化、長さ変化率 4-87
図 4.2.2-3　FAC15 モルタル供試体の質量変化、長さ変化率 4-87
図 4.2.2-4　FAC30 モルタル供試体の質量変化、長さ変化率 4-87
図 4.2.2-5　SC10 モルタル供試体の質量変化、長さ変化率 4-88
図 4.3.1-1　33 年試料 XRD パターン 4-96
図 4.3.1-2　59 年試料 XRD パターン 4-97
図 4.3.1-3　60 年試料 XRD パターン 4-97
図 4.3.1-4　75 年試料 XRD パターン 4-98
図 4.3.1-5　経年コンクリート試料の SEM 写真 4-99
図 4.3.1-6　経年コンクリート試料の EPMA による C/S 比 4-101

図 4.3.1-7　33 年試料のペースト－骨材界面における CaO,SiO_2 濃度分布 4-102
図 4.3.2-1　OPC の紛体試料による定温度試験、50℃試料の XRD 4-104
図 4.3.2-2　OPC ペースト硬化体による定温度試験、80℃試料の C/S ヒストグラム . 4-104
図 4.3.3-1　結晶化過程の模式図 4-105
図 4.4.2-1　処分施設の 1 次元解析体系 4-108
図 4.4.3-1　計算ケース 0 と計算ケース 1 における解析結果の比較（1000 年） 4-115
図 4.4.3-2　計算ケース 0 と計算ケース 1 における解析結果の比較（1 万年） 4-116
図 4.4.3-3　計算ケース 0 と計算ケース 1 における解析結果の比較（10 万年） 4-117
図 4.4.3-4　計算ケース 2-1 と計算ケース 3 における解析結果の比較（1000 年） 4-118
図 4.4.3-5　計算ケース 2-1 と計算ケース 3 における解析結果の比較（1 万年） 4-119
図 4.4.3-6　計算ケース 2-1 と計算ケース 3 における解析結果の比較（10 万年） 4-120
図 4.4.3-7　計算ケース 4-1 における解析結果の比較（1000 年、1 万年） 4-121
図 4.4.3-8　計算ケース 4-1 における解析結果の比較（10 万年） 4-122
図 4.4.3-9　計算ケース 0-2 における解析結果の比較（1000 年、1 万年） 4-123
図 4.4.3-10　計算ケース 0-2 における解析結果の比較（10 万年） 4-124
図 4.4.3-11　計算ケース 2-2 と計算ケース 4-2 における解析結果の比較（1000 年） . 4-125
図 4.4.3-12　計算ケース 2-2 と計算ケース 4-2 における解析結果の比較（1 万年） ... 4-126
図 4.4.3-13　計算ケース 2-2 と計算ケース 4-2 における解析結果の比較（10 万年） . 4-127
図 5.1.1-1　地化学解析における力学解析結果の反映 5-3
図 5.1.1-2　地化学解析において考慮している濃度単位 5-4
図 5.1.1-3　2 次元解析体系 5-5
図 5.1.1-4　臨界過飽和度を考慮した二次鉱物の生成遅れ計算フロー図 5-6
図 5.1.1-5　OPC 系材料の拡散係数変化（縦軸：対数） 5-7
図 5.1.1-6　FAC 系材料の拡散係数変化（縦軸：対数） 5-8
図 5.1.1-7　FAC 系材料の拡散係数変化と Region3 における相関式 5-8
図 5.1.2-1　pH 分布結果（計算ケース０） 5-18
図 5.1.2-2　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面 ; 計算ケース０）
..... 5-19
図 5.1.2-3　1 万年後、10 万年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面 ; 計算ケース０）
..... 5-20
図 5.1.2-4　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面 ; 計算ケース０）
..... 5-21
図 5.1.2-5　1 万年後、10 万年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面 ; 計算ケース０）
..... 5-22
図 5.1.2-6　底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心
部 C 地点（0.0,-3.3）の経時変化結果（計算ケース０） 5-23
図 5.1.2-7　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界
部 A 地点（3.1,0.1）の経時変化結果（計算ケース０） 5-24

図 5.1.2-8　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部（4.5,0.1）の経時変化結果（計算ケース０）.....5-25
図 5.1.2-9　底部緩衝材の支保工側中央部（3.9,-3.3）の経時変化結果（計算ケース０）.....5-26
図 5.1.2-10　廃棄体モルタル中心部（0.0,0.1）の経時変化結果（計算ケース０）.....5-27
図 5.1.2-11　廃棄体モルタル部の最上端かつ側面（2.9,3.1）の経時変化結果（計算ケース０）.....5-28
図 5.1.2-12　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース１）.....5-30
図 5.1.2-13　1 万年後、8 万年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース１）.....5-31
図 5.1.2-14　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース１）.....5-32
図 5.1.2-15　1 万年後、8 万年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース１）.....5-33
図 5.1.2-16　底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点（0.0,-3.3）の経時変化結果（計算ケース１）.....5-34
図 5.1.2-17　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点（3.1,0.1）の経時変化結果（計算ケース１）.....5-35
図 5.1.2-18　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部（4.5, 0.1）の経時変化結果（計算ケース１）.....5-36
図 5.1.2-19　底部緩衝材の支保工側中央部（3.9,-3.3）の経時変化結果（計算ケース１）.....5-37
図 5.1.2-20　廃棄体モルタル中心部（0.0,0.1）の経時変化結果（計算ケース１）.....5-38
図 5.1.2-21　廃棄体モルタル部の最上端かつ側面（2.9,3.1）の経時変化結果（計算ケース１）.....5-39
図 5.1.2-22　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース１M）.....5-41
図 5.1.2-23　1 万年後、8 万年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース１M）.....5-42
図 5.1.2-24　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース１M）.....5-43
図 5.1.2-25　1 万年後、8 万年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース１M）.....5-44
図 5.1.2-26　底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点（0.0,-3.3）の経時変化結果（計算ケース１M）.....5-45
図 5.1.2-27　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点（3.1,0.1）の経時変化結果（計算ケース１M）.....5-46

図 5.1.2-28　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部（4.5,0.1）の経時変化結果（計算ケース１M） 5-47
図 5.1.2-29　底部緩衝材の支保工側中央部（3.9,-3.3）の経時変化結果（計算ケース１M） 5-48
図 5.1.2-30　廃棄体モルタル中心部（0.0,0.1）の経時変化結果（計算ケース１M） 5-49
図 5.1.2-31　廃棄体モルタル部の最上端かつ側面（2.9,3.1）の経時変化結果（計算ケース１M） 5-50
図 5.1.2-32　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース２） 5-52
図 5.1.2-33　1 万年後、10 万年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース２） 5-53
図 5.1.2-34　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース２） 5-54
図 5.1.2-35　1 万年後、10 万年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース２） 5-55
図 5.1.2-36　底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点（0.0,-3.3）の経時変化結果（計算ケース２） 5-56
図 5.1.2-37　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点（3.1,0.1）の経時変化結果（計算ケース２） 5-57
図 5.1.2-38　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部（4.5,0.1）の経時変化結果（計算ケース２） 5-58
図 5.1.2-39　底部緩衝材の支保工側中央部（3.9,-3.3）の経時変化結果（計算ケース２） 5-59
図 5.1.2-40　廃棄体モルタル中心部（0.0,0.1）の経時変化結果（計算ケース２） 5-60
図 5.1.2-41　廃棄体モルタル部の最上端かつ側面（2.9,3.1）の経時変化結果（計算ケース２） 5-61
図 5.2.2-1 解析モデルおよび境界条件 5-65
図 5.2.2-2 仮想境界弾性体の配置イメージ 5-66
図 5.2.2-3 再冠水解析①における飽和度分布変化 5-69
図 5.2.2-4 再冠水解析①における体積ひずみ分布変化 5-69
図 5.2.2-5 再冠水解析①における間隙水圧分布変化 5-69
図 5.2.2-6 再冠水解析①における 1,500 年後の飽和度と間隙水圧の分布 5-70
図 5.2.2-7 再冠水解析①における 1,500 年後の変位分布 5-71
図 5.2.2-8 履歴を抽出する要素の位置 5-72
図 5.2.2-9 再冠水解析①における抽出要素での乾燥密度の履歴（初期から最終時刻まで） 5-73
図 5.2.2-10 再冠水解析①における抽出要素での乾燥密度の履歴（初期をフォーカス） 5-73

図 5.2.2-11 再冠水解析①における抽出要素での乾燥密度の履歴（最終時刻近傍をフォーカス） 5-73
図 5.2.2-12 再冠水解析②における飽和度分布変化 5-74
図 5.2.2-13 再冠水解析②における体積ひずみ分布変化 5-75
図 5.2.2-14 再冠水解析②における間隙水圧分布変化 5-75
図 5.2.2-15 再冠水解析②における 1,000 年後の間隙水圧の分布 5-76
図 5.2.2-16 再冠水解析②における 1,000 年後の変位分布 5-76
図 5.2.2-17 再冠水解析②における抽出要素での乾燥密度の履歴（初期から最終時刻まで） 5-77
図 5.2.2-18 再冠水解析②における抽出要素での乾燥密度の履歴（最終時刻近傍をフォーカス） 5-78
図 5.2.2-19 再冠水解析②における定常状態での緩衝材の乾燥密度分布 5-78
図 5.2.3-1 長期解析①について化学解析結果より求めた 10 万年後の変質率分布 5-81
図 5.2.3-2 長期解析②について化学解析結果より求めた 10 万年後の変質率分布 5-81
図 5.2.3-3 長期解析①について化学解析結果より求めた 10 万年後の固相体積変化率 5-82
図 5.2.3-4 長期解析②について化学解析結果より求めた 10 万年後の固相体積変化率 5-82
図 5.2.3-5 長期解析①-1 における体積ひずみ分布変化 5-83
図 5.2.3-6 長期解析①-1 における緩衝材の乾燥密度分布変化 5-83
図 5.2.3-7 長期解析①-1 における平均有効応力分布変化 5-84
図 5.2.3-8 長期解析①-1 における抽出要素での平均有効応力の履歴 5-84
図 5.2.3-9 長期解析①-2 における体積ひずみ分布変化 5-85
図 5.2.3-10 長期解析①-2 における緩衝材の乾燥密度分布変化 5-85
図 5.2.3-11 長期解析①-2 における平均有効応力分布変化 5-86
図 5.2.3-12 長期解析①-2 における抽出要素での平均有効応力の履歴 5-86
図 5.2.3-13 長期解析①-3 における体積ひずみ分布変化 5-87
図 5.2.3-14 長期解析①-3 における緩衝材の乾燥密度分布変化 5-87
図 5.2.3-15 長期解析①-3 における平均有効応力分布変化 5-88
図 5.2.3-16 長期解析①-3 における抽出要素での平均有効応力の履歴 5-88
図 5.2.3-17 長期解析②-1 における体積ひずみ分布変化 5-89
図 5.2.3-18 長期解析②-1 における緩衝材の乾燥密度分布変化 5-89
図 5.2.3-19 長期解析②-1 における平均有効応力分布変化 5-90
図 5.2.3-20 長期解析②-1 における抽出要素での平均有効応力の履歴 5-90
図 5.2.3-21 長期解析②-2 における体積ひずみ分布変化 5-91
図 5.2.3-22 長期解析②-2 における緩衝材の乾燥密度分布変化 5-91
図 5.2.3-23 長期解析②-2 における平均有効応力分布変化 5-92
図 5.2.3-24 長期解析②-2 における抽出要素での平均有効応力の履歴 5-92
図 5.2.3-25 長期解析②-3 における体積ひずみ分布変化 5-93
図 5.2.3-26 長期解析②-3 における緩衝材の乾燥密度分布変化 5-93

図 5.2.3-27 長期解析②-3 における平均有効応力分布変化.....5-94
図 5.2.3-28 長期解析②-3 における抽出要素での平均有効応力の履歴.....5-94
図 5.3.4-1 「H29 核種ケース 1」における人工バリア核種移行解析モデルの概念.....5-100
図 5.3.4-2 「H29 核種ケース 1」以外のケースにおける人工バリア核種移行解析モデルの概念.....5-100
図 5.3.4-3 セメント領域及び緩衝材領域を 10 分割した GoldSim モデルの実装イメージ.....5-101
図 5.3.4-4 充填材及び緩衝材のセルの分割イメージ.....5-104
図 5.3.4-5 H28 化学解析ケース 2 の解析体系.....5-105
図 5.3.4-6 充填材の間隙率の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-105
図 5.3.4-7 充填材の乾燥密度の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-106
図 5.3.4-8 充填材の透水係数の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-106
図 5.3.4-9 充填材の実効拡散係数の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-107
図 5.3.4-10 充填材の pH の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-107
図 5.3.4-11 緩衝材の間隙率の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-108
図 5.3.4-12 緩衝材の乾燥密度の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-108
図 5.3.4-13 緩衝材の透水係数の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-109
図 5.3.4-14 緩衝材の実効拡散係数（中性核種）の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-109
図 5.3.4-15 緩衝材の実効拡散係数（陽イオン核種）の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-110
図 5.3.4-16 緩衝材の実効拡散係数（陰イオン核種）の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-110
図 5.3.4-17 緩衝材の pH の時間変化（H28 化学解析ケース 2）.....5-111
図 5.3.4-18 力学解析におけるメッシュ分割.....5-112
図 5.3.4-19 緩衝材の間隙率の時間変化（H28 力学 CASE_02）.....5-112
図 5.3.4-20 緩衝材の乾燥密度の時間変化（H28 力学 CASE_02）.....5-113
図 5.3.4-21 緩衝材の透水係数の時間変化（H28 力学 CASE_02）.....5-113
図 5.3.4-22 緩衝材の実効拡散係数（中性核種）の時間変化（H28 力学 CASE_02）.....5-114
図 5.3.4-23 緩衝材の実効拡散係数（陽イオン核種）の時間変化（H28 力学 CASE_02）.....5-114
図 5.3.4-24 緩衝材の実効拡散係数（陰イオン核種）の時間変化（H28 力学 CASE_02）.....5-115
図 5.3.4-25 緩衝材の間隙率の時間変化（H28 力学 CASE_06）.....5-116
図 5.3.4-26 緩衝材の乾燥密度の時間変化（H28 力学 CASE_06）.....5-116
図 5.3.4-27 緩衝材の透水係数の時間変化（H28 力学 CASE_06）.....5-117
図 5.3.4-28 緩衝材の実効拡散係数（中性核種）の時間変化（H28 力学 CASE_06）

.....5-117
図 5.3.4-29　緩衝材の実効拡散係数（陽イオン核種）の時間変化（H28 力学 CASE_06）
.....5-118
図 5.3.4-30　緩衝材の実効拡散係数（陰イオン核種）の時間変化（H28 力学 CASE_06）
.....5-118
図 5.3.4-31　人工バリア中のダルシー流速の時間変化（H29 核種ケース 2）.....5-120
図 5.3.4-32　人工バリア中のダルシー流速の時間変化（H29 核種ケース 3）.....5-120
図 5.3.4-33　人工バリア中のダルシー流速の時間変化（H29 核種ケース 4）.....5-121
図 5.3.4-34　解析モデルにおけるメッシュ分割と物性区分の概念.....5-122
図 5.3.5-1　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 1）.....5-123
図 5.3.5-2　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 1、代表核種）.....5-124
図 5.3.5-3　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 1）.....5-124
図 5.3.5-4　線量（H29 核種ケース 1）.....5-125
図 5.3.5-5　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 1’）.....5-126
図 5.3.5-6　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 1’、代表核種）.....5-126
図 5.3.5-7　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 1’）.....5-127
図 5.3.5-8　線量（H29 核種ケース 1’）.....5-127
図 5.3.5-9　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 2）.....5-128
図 5.3.5-10　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 2、代表核種）.....5-128
図 5.3.5-11　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 2）.....5-129
図 5.3.5-12　線量（H29 核種ケース 2）.....5-129
図 5.3.5-13　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 3）.....5-130
図 5.3.5-14　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 3、代表核種）.....5-130
図 5.3.5-15　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 3）.....5-131
図 5.3.5-16　線量（H29 核種ケース 3）.....5-131
図 5.3.5-17　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 4）.....5-132
図 5.3.5-18　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 4、代表核種）.....5-133
図 5.3.5-19　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 4）.....5-133
図 5.3.5-20　線量（H29 核種ケース 4）.....5-134
図 5.3.5-21　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 5）.....5-135
図 5.3.5-22　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 5、代表核種）.....5-135
図 5.3.5-23　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 5）.....5-136
図 5.3.5-24　線量（H29 核種ケース 5）.....5-136
図 5.3.5-25　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 6）.....5-138
図 5.3.5-26　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 6、代表核種）.....5-138
図 5.3.5-27　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 6）.....5-139
図 5.3.5-28　線量（H29 核種ケース 6）.....5-139
図 5.3.5-29　各ケースにおける主要核種の人工バリアからの移行率の最大値.....5-141

図 5.3.5-30　充填材中間隙水の pH の時間変化（図 5.3.4-10 の再掲）.....5-149
図 6-1 検討項目の関連と成果目標（図 1.4.1-4 再掲）.....6-1

表　目　次

表 1.4.1-1　5 ヵ年(平成 25～29 年度)の計画 1-12
表 2.1.2-1　その場観察試験の条件 2-5
表 2.1.2-2　ALT-VSI9 のその場観察試験のまとめ 2-14
表 2.1.2-3　ALT-VSI10 のその場観察試験のまとめ 2-19
表 2.1.2-4　ALT-VSI11 のその場観察試験のまとめ 2-23
表 2.1.2-5　ALT-VSI9 の鉱物変質の特徴 2-28
表 2.1.2-6　ALT-VSI10 の鉱物変質の特徴 2-38
表 2.1.2-7　ALT-VSI11 の鉱物変質の特徴 2-47
表 2.1.2-8　ALT-VSI9 試験の溶液化学組成 2-52
表 2.1.2-9　ALT-VSI10 試験の溶液化学組成 2-52
表 2.1.2-10　ALT-VSI11 試験の溶液化学組成 2-52
表 2.1.3-1　シリンジ試験の条件 2-56
表 2.1.3-2　シリンジ試験の条件と測定結果 2-57
表 2.1.3-3　シリンジ試験試料の間隙水化学組成 2-60
表 2.1.3-4　ALT21 の鉱物変質の特徴 2-64
表 2.1.3-5　ALT22 の鉱物変質の特徴 2-76
表 2.1.3-6　ALT23 の鉱物変質の特徴 2-85
表 2.1.3-7　ALT24 の鉱物変質の特徴 2-87
表 2.1.3-8　ALT-ref の鉱物変質の特徴 2-92
表 2.1.3-9　XRD リートベルト解析による鉱物重量組成と相対重量比 2-97
表 2.1.3-10　シリンジ試験の鉱物量比変化とゼオライト成長速度 2-97
表 2.1.3-11　シリンジ試験で得られたゼオライト成長速度と待ち時間および過飽和度推定値 2-99
表 2.1.4-1　その場観察試験のまとめ 2-100
表 2.1.4-2　ベントナイトーセメント系の変質過程の鉱物変遷と変質のタイムスケール 2-103
表 2.1.5-1　各種鉱物の溶解平衡定数 LogK、溶解度 LogIAP および界面自由エネルギー 2-106
表 2.1.5-2　計算に用いたパラメータのまとめ(PHI の場合) 2-108
表 2.2.1-1　ボーリングコアの概要 2-114
表 2.2.1-2　分析項目の一覧表 2-116
表 2.2.1-3　EPMA 測定条件 2-116
表 2.2.1-4　XAFS 測定条件 2-117
表 2.2.1-5　標準試料の詳細 2-117
表 2.2.1-6　Box-core1 の解析結果 2-123
表 2.2.1-7　Silo-core-1 の解析結果 2-129

表 2.2.2-1　セメントーベントナイト接触試料浸漬試験の条件 2-131
表 2.2.2-2　ボーリングコアの概要（表 2.2.1-1 の再掲） 2-139
表 2.2.4-1　線分析測定条件 2-150
表 2.2.4-2　面分析測定条件 2-151
表 2.4.1-1　モルタル試料の配合と試料の略称 2-179
表 2.4.1-2　溶脱試験条件と試料名 2-180
表 2.4.1-3　密度の空隙率の測定結果 2-182
表 2.4.1-4　O-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-189
表 2.4.1-5　O-3 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-190
表 2.4.1-6　O-4 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-191
表 2.4.1-7　F-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-192
表 2.4.1-8　B-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果 2-193
表 2.4.1-9　反射電子像の輝度分布から算出した構成相割合 2-197
表 2.4.1-10　マイクロインデンテーション測定結果 2-199
表 2.4.1-11 化学分析から求めた C-S-H 組成と溶脱率 2-208
表 2.4.1-12　溶脱試料の拡散係数測定結果 2-225
表 2.4.2-1　マルチスケールモデルで計算した拡散係数 2-236
表 2.4.2-2　モルタル試料の溶脱に伴う物質移行の変化に関するモデル化の概要 2-237
表 2.4.2-3　セメントペースト試料の空隙率と拡散係数 2-243
表 3.2.1-1　クニピア F の土粒子密度（平成 25 年度成果） 3-5
表 3.2.1-2　ケイ砂の土粒子密度（平成 25 年度成果） 3-6
表 3.2.1-3　人工ベントナイト系材料の鉱物組成の変質前後のイメージ 3-7
表 3.2.2-1　これまでに実施した土粒子密度試験一覧 3-8
表 3.2.2-2　人工ベントナイトの土粒子密度 3-8
表 3.2.3-1　これまでの一次元排気圧縮試験一覧 3-11
表 3.2.3-2　装置の概略仕様 3-15
表 3.2.3-3　各材料の完全飽和線のパラメータ 3-17
表 3.2.3-4　修正完全飽和線の特徴 3-26
表 3.2.3-5　修正完全飽和線のパラメータ 3-28
表 3.2.3-6　間隙水の組成の影響を考慮した修正完全飽和線のパラメータ 3-30
表 3.2.4-1　既往の荷重制御膨潤量試験数量 3-31
表 3.2.4-2　荷重制御膨潤量試験数量 3-38
表 3.2.4-3　荷重制御膨潤量試験結果イメージ 3-39
表 3.2.4-4　一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験結果の一覧 3-41
表 3.2.4-5　荷重制御膨潤量試験ケース一覧 3-44
表 3.2.4-6　荷重制御膨潤量試験供試体諸元 3-44
表 3.2.4-7　一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験結果の一覧（Ca 型化ベントナイト） 3-47

表 3.2.5-1　せん断試験ケース 3-51
表 3.2.5-2　等体積一面せん断試験ケース 3-53
表 3.2.5-3　供試体諸元 3-54
表 3.2.5-4　膨潤圧の影響評価試験ケース 3-57
表 3.2.5-5　せん断挙動に対する変質影響評価試験ケース 3-61
表 3.2.5-6　せん断挙動に対する変質影響評価試験の供試体諸元 3-62
表 3.2.5-7　せん断挙動評価に対する供試体寸法の影響評価試験ケース 3-67
表 3.2.5-8　せん断挙動評価に対する供試体寸法の影響評価試験の供試体諸元および試験結果 3-68
表 3.2.5-9　一軸圧縮試験後の供試体一覧 3-71
表 3.2.5-10　一軸圧縮試験における供試体寸法の影響評価 3-73
表 3.2.5-11　せん断挙動に対するケイ砂の最大粒径の影響評価試験ケース 3-74
表 3.2.5-12　せん断挙動に対するケイ砂の最大粒径の影響評価試験結果一覧 3-75
表 3.2.5-13　一軸圧縮試験後の供試体の破壊状況 3-78
表 3.2.5-14　せん断挙動評価に対する三軸膨潤圧の影響評価試験ケース 3-80
表 3.2.5-15　せん断挙動評価に対する三軸膨潤量の影響評価試験ケース 3-82
表 3.2.5-16　三軸膨潤圧試験の供試体諸元 3-83
表 3.2.5-17　三軸膨潤量試験の供試体諸元 3-87
表 3.3.1-1　モンモリロナイトとカオリナイトの比表面積の比較 3-96
表 3.3.1-2　モンモリロナイト試料の BET 法および EGME 法による比表面積の測定結 3-97
表 3.3.1-3　有効ベントナイト乾燥密度と 2 層膨潤含水比の関係 3-102
表 3.3.6-1 ベントナイト系人工バリアの物質移行特性モデルのまとめ 1 3-125
表 3.3.6-2 ベントナイト系人工バリアの物質移行特性モデルのまとめ 2 3-125
表 4.1.1-1　定温度試験の一覧 4-3
表 4.1.1-2　作製条件 4-4
表 4.1.1-3　合成 C-A-S-H（C-S-H）の配合および定温度試験条件 4-4
表 4.1.1-4　XRD 測定条件 4-4
表 4.1.1-5　混合試料のパターンフィッティング解析結果 4-6
表 4.1.1-6　固体 NMR の測定条件 4-6
表 4.1.1-7　^{29}Si-NMR の化学シフトと帰属 4-8
表 4.1.1-8　^{27}Al-NMR の化学シフトと帰属 4-8
表 4.1.1-9　C-A-S-H の結晶相の同定結果 4-10
表 4.1.1-10　合成 C-A-S-H のトバモライト割合解析結果（50℃） 4-17
表 4.1.1-11　合成 C-A-S-H のトバモライト割合解析結果（80℃） 4-18
表 4.1.1-12　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86[(A/C=0.05,C/S=0.9)),80℃4w のピーク面積比 4-22
表 4.1.1-13　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86[(A/C=0.05,C/S=0.9)),50℃4w のピーク面積比

.....4-23
表 4.1.2-1　合成 C-S-H のトバモライト割合解析結果.....4-24
表 4.1.3-1　混合セメント紛体試料による定温度試験条件.....4-26
表 4.1.3-2　XRD 測定条件.....4-26
表 4.1.3-3　液相化学成分の分析結果.....4-29
表 4.1.4-1　OPC 紛体試料による定温度試験条件.....4-32
表 4.1.4-2　固体 NMR の測定条件.....4-32
表 4.1.4-3　① 50℃ 1w のピーク面積比.....4-35
表 4.1.4-4　②50℃ 1y のピーク面積比.....4-36
表 4.1.4-5　③80℃ 1y のピーク面積比.....4-37
表 4.2.1-1　ペースト硬化体の定温度試験条件.....4-40
表 4.2.1-2　XRD 測定条件.....4-41
表 4.2.1-3　TG-DTA の測定条件.....4-41
表 4.2.1-4　EPMA 測定条件.....4-42
表 4.2.1-5　水銀圧入式ポロシメータ測定条件.....4-42
表 4.2.1-6　SEM 観察条件.....4-42
表 4.2.1-7　OPC ペースト硬化体の質量.....4-45
表 4.2.1-8　OPC ペースト硬化体の長さ変化.....4-45
表 4.2.1-9　混合セメントペースト硬化体の質量.....4-46
表 4.2.1-10　混合セメントペースト硬化体の長さ変化.....4-47
表 4.2.1-11　TG-DTA 測定結果.....4-54
表 4.2.1-12　細孔径分布測定結果.....4-65
表 4.2.2-1　モルタル硬化体の定温度試験条件.....4-85
表 4.2.2-2　モルタル試料における評価試料の一覧.....4-85
表 4.2.2-3　OPC モルタル供試体質量.....4-89
表 4.2.2-4　OPC モルタル供試体長さ変化.....4-90
表 4.2.2-5　混合セメントモルタル供試体質量.....4-91
表 4.2.2-6　混合セメントモルタル供試体長さ変化（FAC15，FAC30）.....4-92
表 4.2.2-7　混合セメントモルタル供試体長さ変化（SC10）.....4-93
表 4.3.1-1　熱影響を受けたコンクリートコアの詳細.....4-95
表 4.4.1-1　解析ケース.....4-107
表 4.4.2-1　地下水組成.....4-108
表 4.4.2-2　解析に用いた地下水組成.....4-109
表 4.4.2-3　ベントナイト系緩衝材の仕様.....4-109
表 4.4.2-4　クニゲル V1 の鉱物組成.....4-109
表 4.4.2-5　ベントナイトの交換性陽イオン組成.....4-109
表 4.4.2-6　ベントナイト系緩衝材の初期鉱物組成.....4-110
表 4.4.2-7　セメントの化学組成.....4-110

表 4.4.2-8　セメント系材料の仕様 4-110
表 4.4.2-9　セメント系材料の初期鉱物濃度 4-111
表 5.1.1-1　各プログラムに必要とされるパラメータ 5-2
表 5.1.1-2　拡散係数の計算結果 5-7
表 5.1.1-3　地下水組成 5-11
表 5.1.1-4　解析に用いた地下水の組成 5-12
表 5.1.1-5　セメントの化学組成 5-12
表 5.1.1-6　セメント系材料の仕様 5-12
表 5.1.1-7　緩衝材の仕様 5-13
表 5.1.1-8　クニゲル V1 の鉱物組成 5-13
表 5.1.1-9　クニゲル V1 の交換性陽イオン組成 5-13
表 5.1.1-10　初期鉱物濃度 5-14
表 5.1.1-11　初期セメント量設定条件 5-14
表 5.1.1-12　初期鉱物濃度　（FAC） 5-15
表 5.1.1-13　考慮した二次鉱物 5-15
表 5.1.1-14　初期物性値 5-16
表 5.1.1-15　計算ケース 5-16
表 5.2.2-1 緩衝材の仕様 5-66
表 5.2.2-2 再冠水解析における緩衝材の材料パラメータ 5-66
表 5.2.2-3 再冠水解析における仮想境界弾性体の材料パラメータ 5-67
表 5.2.2-4 再冠水解析における岩盤の材料パラメータ 5-67
表 5.2.2-5 再冠水解析におけるインバート・支保工の材料パラメータ 5-67
表 5.2.2-6 再冠水解析における廃棄体の材料パラメータ 5-67
表 5.2.2-7 再冠水解析の解析ケース 5-68
表 5.2.3-1 長期力学解析における緩衝材の材料パラメータ 5-79
表 5.2.3-2 長期力学シミュレーションにおける緩衝材以外の材料の材料パラメータ 5-80
表 5.2.3-3 長期力学シミュレーションの解析ケース 5-80
表 5.3.3-1　核種移行解析ケースにおける条件設定 5-97
表 5.3.4-1　核種インベントリ[Bq]（25 年貯蔵後、TRU2 次レポートの情報に基づき表を作成） 5-98
表 5.3.4-2　核種インベントリ[Bq]（NUMO-TR-14-03 の情報に基づき表を作成） 5-99
表 5.3.5-1　各ケースにおける人工バリアからの核種移行率の最大値 5-140
表 5.3.5-2　各ケースにおける線量の最大値 5-140
表 5.3.5-3　代表時刻における透水係数、空隙率の空間分布（ケース 0） 5-143
表 5.3.5-4　代表時刻における透水係数、空隙率の空間分布（ケース 1） 5-144
表 5.3.5-5　代表時刻における透水係数、空隙率の空間分布（ケース 1M） 5-145
表 5.3.5-6　代表時刻における pH の空間分布（ケース 0） 5-146
表 5.3.5-7　代表時刻における pH の空間分布（ケース 1） 5-147

表 5.3.5-8　代表時刻における pH の空間分布（ケース 1M） 5-148
表 5.3.5-9　人工バリア中の核種移行に関わる主要パラメータと関連する物性.....5-149

第1章　事業概要

1.1　背景

本事業は、再処理工場から及び MOX 燃料加工施設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）のうち地層処分が想定されているものを対象としている。「はじめに」にもあるとおり、「特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針」及び「特定放射性廃棄物の最終処分に関する計画」が平成 20 年 3 月に改定され、TRU 廃棄物は高レベル廃棄物との併置処分の実施も念頭に、地層処分事業という統合された計画とすることが決められ、同改正法は平成 20 年 4 月より施行されている。最終処分の開始を、平成 40 年代後半を目途に事業を進めるというスケジュールが掲げられ、現在、NUMO が高レベル放射性廃棄物の地層処分に加え、TRU 廃棄物の地層処分の実施主体となり、事業を行うための検討がなされている[1]。

TRU 廃棄物の地層処分に向けた検討課題は、各研究開発機関等を中心とした「地層処分基盤研究開発調整会議」によって取りまとめられ、緊喫に調査を実施すべき課題として挙げられている。図 1.1.1-1 に、地層処分事業と検討している技術分野の関連を示す。

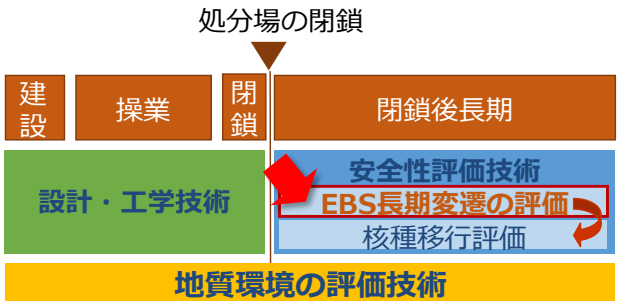


図 1.1.1-1 地層処分事業と技術分野の関連

こうした背景の中、TRU 廃棄物の処分に係わる人工バリア（EBS）の閉鎖後長期変遷の評価に関して、平成 24 年度までの課題をもとに調査することとした。第 2 次 TRU レポート[2]における閉鎖後長期の安全評価では（地下水シナリオ）、人工バリア内の緩衝材（ベントナイト）の乾燥密度が均一でかつ飽水状態にある等の仮定をしている。平成 24 年度までの検討成果を踏まえると、処分場閉鎖後長期の変遷の解析には以下の点を確認し、考慮していくことが必要である（図 1.1.1-2）。

・処分場閉鎖時点でも、緩衝材の密度分布は施工時の不均一な状態が残る。また、閉鎖時までにセメント系材料は、熱変質が起こる懸念がある。なお、閉鎖時点の状態が長期解析の初期条件である。

・閉鎖後長期において、セメント成分溶解のため高 pH になった地下水との接触による緩衝材の化学変質が起き、緩衝材の膨潤性の変化に伴い、緩衝材が沈下により断面上部の密度低下、

緩衝材の核種移行抑制機能の低下等の人工バリア性能への影響が懸念される。

・人工バリアの閉鎖後長期の評価において、緩衝材の圧密状態での溶解とそれに伴い生成する二次鉱物の種類や生成条件、さらに、これらの化学変質を力学挙動及び透水係数モデルへの考慮する事が必要である。加えてセメント系材料も含めた多様な材料及び環境への対応は、人工バリア材料の長期挙動評価に重要な事項である。

図 1.1.1-3 に示す様に、人工バリアの工学技術と閉鎖時の性能、閉鎖後の長期変遷および各種現象が関連する。また、人工バリアに使用される材料であるベントナイト系材料（緩衝材）及びセメント系材料の化学的な変遷（組成の変化）と力学的な変遷の相互影響を図 1.1.1-4 に示す。以上のことから、閉鎖時の状態及び閉鎖後長期の化学変質を考慮して力学挙動や透水性の変化を評価可能な水理･力学･化学(HMC)連成解析手法を構築し、閉鎖後長期の人工バリアの成立性について示していく必要がある。成立性の可否によっては、設計・工学的技術による対策での検討課題を示していくことも必要である。

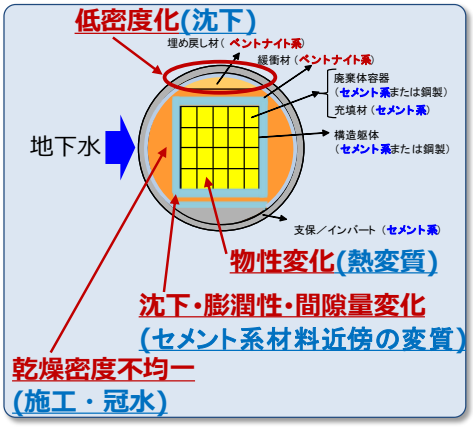


図 1.1.1-2 TRU 廃棄物処分場の人工バリアの処分概念（グループ 1, 2）の例とその閉鎖後長期の挙動に影響を与える事象

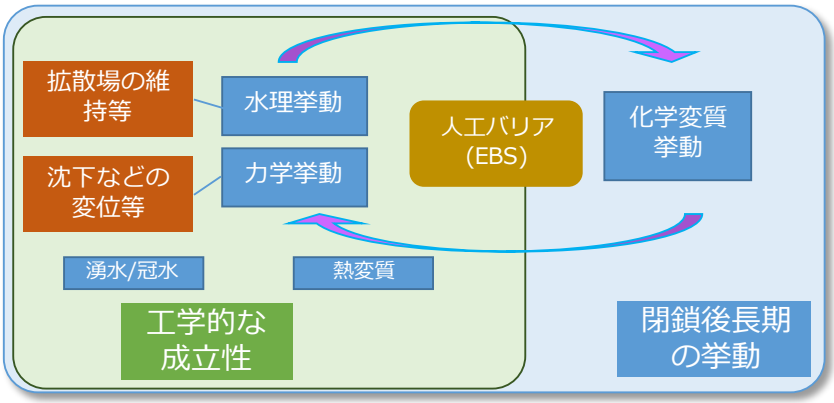


図 1.1.1-3 人工バリアの閉鎖後長期（化学変質）挙動と工学的な性能（透水(水理)力学挙動）の関連

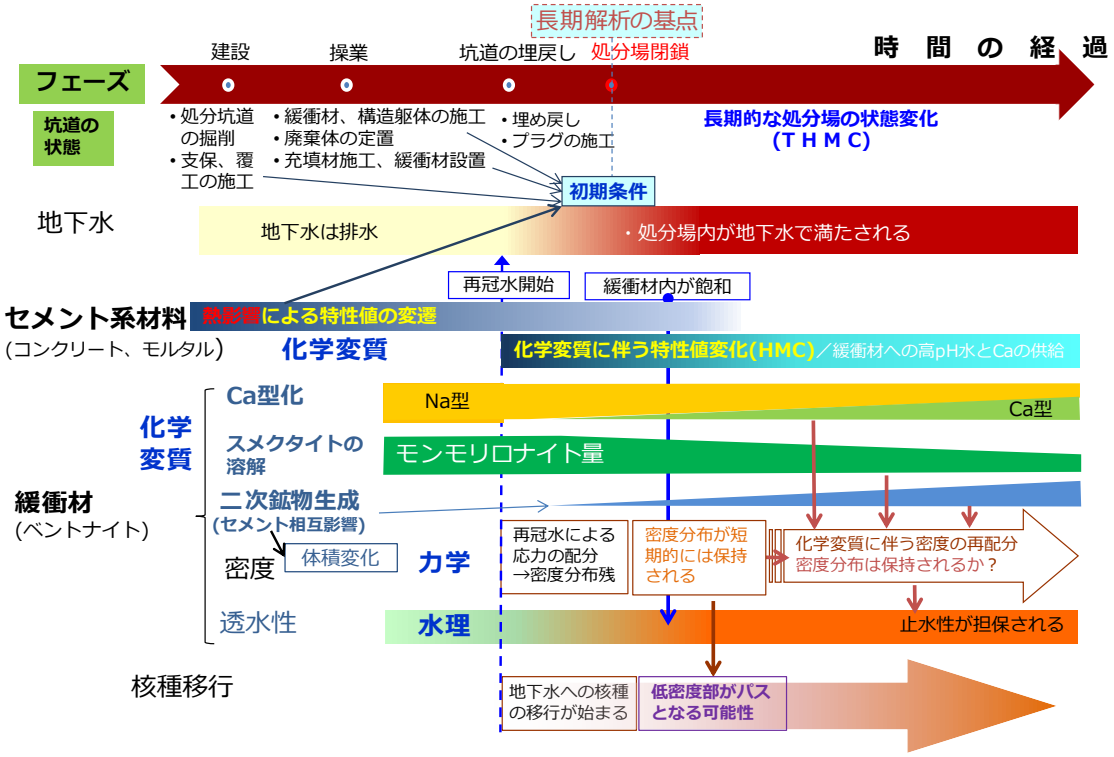


図 1.1.1-4 人工バリアの建設から閉鎖後長期の変遷のイメージ

1.2 目的及び検討概要

本事業は、TRU 廃棄物の地層処分における人工バリアの閉鎖後長期の変遷に関して、材料の化学的変質と性能の変化、それによる人工バリアの性能への影響の評価を目的とする。平成 24 年度までに本事業において抽出された課題を踏まえつつ、人工バリアの主な構成材料であるセメント系材料及びベントナイト系材料の化学変質と力学挙動の関連等を考慮した現象のモデル化や解析手法の検討等を実施する。それらの検討成果をもとに、人工バリアの長期予測手法を構築し、核種移行抑制、構造安定性等の性能の維持もしくは変遷を説明すると共に、長期的変遷のバリア性能への影響の評価を行ない、成立性を示していく。

平成 25 年度からの 5 カ年の事業として、図 1.2.1-1 に示す様に「人工バリア材料長期挙動評価」では、主に緩衝材を対象に、HMC 連成挙動の評価及び解析による長期挙動評価の信頼性を高めるために、確証試験とその成果の解析への反映を検討する。一方、「人工バリア評価の初期条件の設定」では、セメント系材料を主として、長期挙動評価の初期条件の設定及び初期条件の違いが評価結果に及ぼす影響に着目し、解析精度の向上のために操業中の熱および施工による初期設定への影響等を検討する。

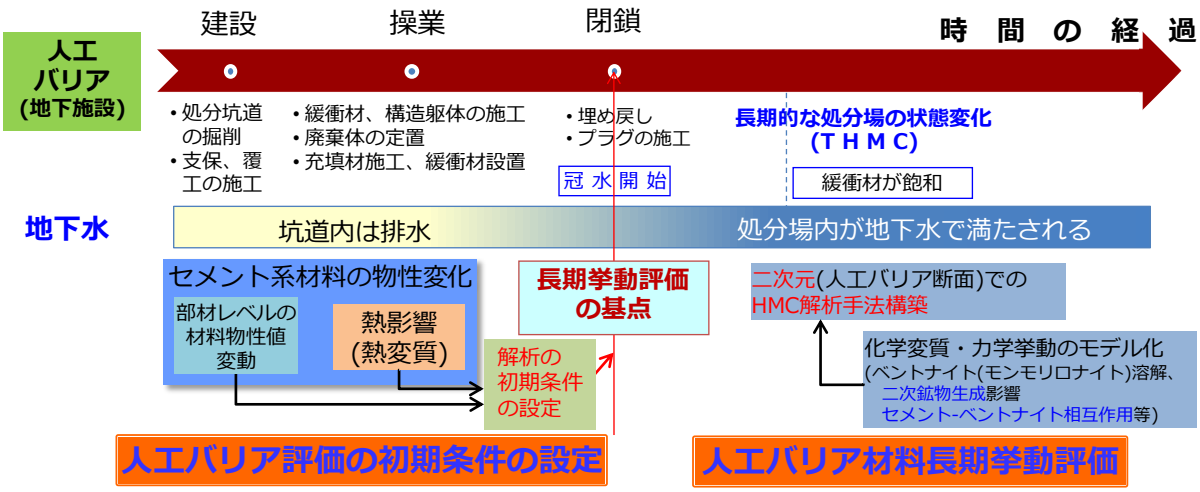


図 1.2.1-1 人工バリアの建設から閉鎖後長期の変遷過程と本検討の関係及び検討概要

1.3 前フェーズ(平成 19 年度～24 年度) までの成果と課題

平成 24 年度までの「人工バリアの長期挙動の評価」[3]は、図 1.3.1-1 に示す様に人工バリアの長期変遷における現象の関連をとらえ、図中に赤枠で示した部分について、①多様なセメント系材料の長期変質挙動の確証試験、②セメントーベントナイト相互影響の確証試験、及び③人工バリア性能評価解析の高度化として調査を行った。これにより、地下環境条件に対応した人工バリア材料の多様性を考慮したセメント系材料及びベントナイト系材料の変質データを取得した。また、変質に伴う物質移行特性及び力学特性の変化に関するデータを取得し、得られたデータを元に人工バリアの長期性能評価手法の構築及び高度化を目標として実施した。

以下、項目毎の主な成果を(1)～(3)に、抽出された課題を(4)にそれぞれ示す。

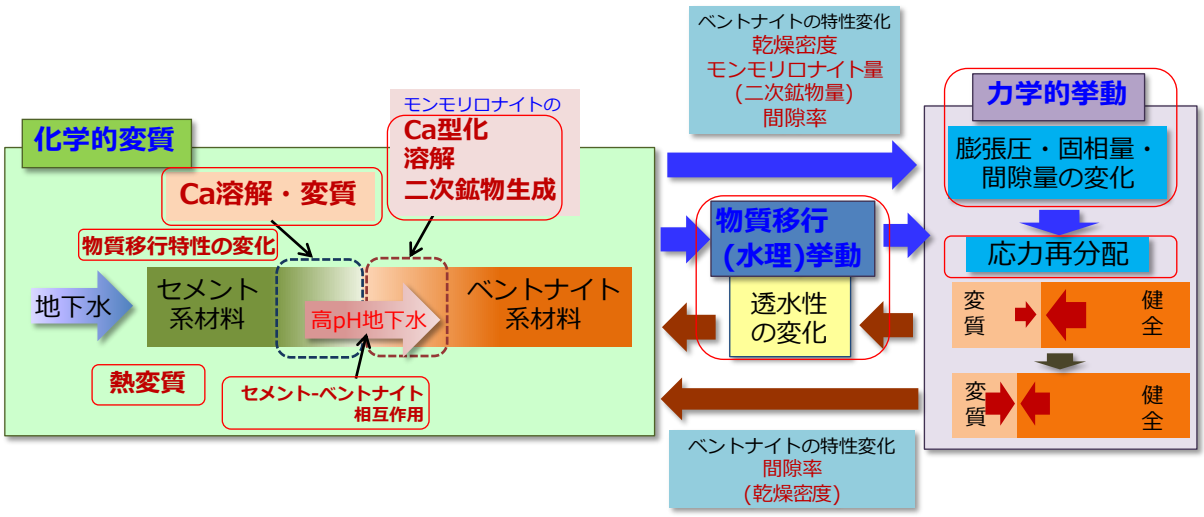


図 1.3.1-1 人工バリアの化学変質挙動と力学、透水挙動の関連

(1) セメント系材料の長期変質挙動の確証試験の成果

1) セメント系材料の物質移行・力学特性変化に関する計算手法の高度化

人工バリアの長期の化学解析で必要となるセメント系材料の物質移行特性及び力学特性の多様な材料への対応のための統一的な特性値の評価モデルとして、空隙構造モデル及び表面電荷モデルについて検討した。空隙構造モデルは、健全なセメント系材料の物性値から変質過程の拡散係数に関するものであり、モデルを構築し拡散係数を算定できる見通しを得た。普通ポルトランドセメント（OPC）硬化体のケイ酸カルシウム水和物（C-S-H）が溶解する過程（Region Ⅲ）の拡散係数を変質試料で取得し、拡散係数の予測の信頼性を高めた。なお、混和材を使用したフライアッシュセメント（FAC）、高炉セメント（BFSC）及びシリカフューム混合セメント（SC）の硬化体も主要な水和物と溶解過程は OPC と同様であるため、C-S-H 部分の拡散係数について検討を行えば、本モデルを適用できると考えられる。

表面電荷モデルは、水和物の細孔表面電荷を考慮して物質移行特性を解析するモデルであり、多様なセメントの拡散係数を統一的に算定するためのキーとなる手法を提示した。

力学特性値に関しては、空隙率との関係により算定できるものと判断した。

2) セメント系材料の溶解変質モデルの構築に係わる試験

化学解析における多様なセメント系材料への対応のために、混合セメントに適用可能な溶解変質モデルを検討した。溶解変質試験により、BFSC や SC の変質において、初期鉱物及び二次鉱物がこれまでに確認した OPC や FAC の変質とほぼ同様であるという結果を得た。BFSC、SC 及び FAC における変質過程は、主に Region III での変質挙動であると考えられる。以上の点から、多様なセメント系材料の溶解変質解析は、OPC の変質解析に適切な鉱物設定を行い、変質の進行速度を考慮することで対応が可能と考えられる。

3) 経年コンクリート(アナログ試料)の分析

40～90 年程度経過した経年コンクリートの分析により長期の化学解析の基点のセメント系材料の状態、及び経年コンクリートの溶解試験によりその変質過程について、それぞれ妥当性の検証を行い、化学解析への反映事項や今後の検討課題を抽出した。化学解析の鉱物設定及び変質過程はこれまでの化学解析と大きく変わらないが、熱影響(温度推定値 70~100℃)による C-S-H の結晶化の進行が一部で起こり、変質による溶解が起きにくい点及び $Ca(OH)_2$ が検出されない点が異なっていた。

(2) セメントーベントナイト相互影響の確証試験の成果

1) セメントーベントナイト接触供試体の界面近傍の分析

セメントーベントナイト接触部では、セメント影響によるベントナイトの変質により C-S-H 等の二次鉱物が生成する可能性がある。この現象を確証するために、ベントナイトの接触面から深さ方向への変質状況（C-S-H 等の二次鉱物の生成）に関して XAFS 分析を行い、ク

ニゲル V1 の組成等を考慮し、パターンフィット法で Ca 鉱物を分離定量した。全 Ca 量に対し 10%以上の Ca が含まれている鉱物種に関してはある程度の精度を持った定量値が得られた。C-S-H については、Ca/Si 比を特定する分析について詳細に検討した結果、XAFS 分析では分離ができないことが明らかになった。

また、薄片試料に直接ビームを照射する原位置測定に、空間分解能の高いフォトダイオード 1 次元検出器を使用することによって、0.05mm 間隔の高分解能な XAFS 分析が可能になった。これにより、セメント―ベントナイト接触部における変質に伴う C-S-H の生成やその分布が把握できた。

2) 圧縮系でのベントナイトの溶解速度に関する試験

現実的な人工バリアの条件におけるセメント影響によるベントナイト系材料の変質挙動を化学解析に反映していくために、圧縮条件下で、アルカリ溶液中でのモンモリロナイトの溶解速度を in-situ で測定した。その結果、圧縮系での溶解速度は分散系より 1 桁以上遅くなることを確認した。これにより、これまで使われてきた分散系での溶解速度が安全側であるということが確認できたと言える。

溶解速度を定式化するにあたり、式中に取り込まれる要素としては、化学的要因（ΔG の変化）の寄与はわずかであり、物理的要因（反応比表面積の変化の効果）が大きいことがわかった。

3) 粘土系材料の変質に関する天然事例の調査

人工バリアのセメント影響に伴うベントナイト系材料の変質挙動に関して、長期挙動評価の信頼性を向上させるために、Ca が含まれ、アルカリ性である温泉水の賦存する地域でのナチュラルアナログの調査を行った。スメクタイトがゼオライトに変質、あるいはその逆の経路での変質の痕跡が観察された。変質にかかる時間については明確にできなかったため、地化学解析を行って評価した。PHREEQC[4]を用いて 500 万年間のその場の岩石と水が反応したケースを設定して計算した結果、変質鉱物の組成は Na 型及び Ca 型モンモリロナイト、サポナイト、Ca ゼオライトが共存することが示された。この結果は、安全評価におけるスメクタイトの変質が十分に保守的であることの傍証であると考えられる。

4) 力学・物質移動特性変化に関する試験

ベントナイト系材料の人工バリアにおける長期の力学・水理挙動に関し、化学的な変質の影響を考慮するために、圧縮したベントナイト系材料の変質に伴う力学特性と水理特性の取得を、各種の材料について行った。完全飽和線、膨潤線、XRD によるモンモリロナイトの 2 層膨潤状態における含水比等のデータを取得した結果、力学特性については、①Ca 型化による力学特性変化の取得、②モンモリロナイト含有率の変化と力学特性変化の関係式の提示をした。また、水理特性については、①Kozeny-Carman 則による透水係数式[6]を導入し、比表面積と Ca 型化率、モンモリロナイト含有率の関係式を提示し、②内間隙と外間隙の調和

平均に基く透水係数式による予測値と既往の透水係数の実測値で整合することを示した。

化学・力学連成モデル試験に関しては試験を継続しているが、液種によるイオン影響とレラクゼーション影響が見られた。

(3) 人工バリア性能評価解析の高度化の成果

1) セメント系材料の変質解析手法の高度化

化学解析におけるセメント系材料の初期鉱物設定を試験により得られた鉱物組成を基に変更した結果、Al 濃度の解析による再現が向上した。また、化学解析における二次鉱物の生成挙動の再現についても改善し、現実的なセメント二次鉱物の設定を提案することができた。

化学解析における物質移行に関する設定に関しては、拡散係数の検討及び(1)項で検討した拡散係数を採用した結果、限定的ではあるが、Ca の移行の再現性が向上した。

2) ベントナイト系材料の変質解析手法の高度化

ベントナイト系材料の化学解析では、試験より解析の変質速度が非常に速いことが課題であった。速度に関しては、(2) 2)項で得られたモンモリロナイトの溶解速度を用いることにより、実効反応表面積に関する不確実性が低減された。また、(2) 4)項で検討した Kozeny-Carman 則による透水係数式の導入による透水係数の低減によっても、変質速度が遅く見積もられたが、液相濃度の影響が考慮されていないことが影響している可能性があった。

3) ベントナイト系材料の化学・力学連成モデル構築

1 次元の解析体系を採用し、化学・力学とも同じメッシュで、一定時間経過後にデータを受け渡す弱連成解析を行い、連成解析の効果を検討した。受け渡したパラメータは、化学解析からはモンモリロナイト含有率とモンモリロナイトの Ca 型化の割合であり、力学解析からはモンモリロナイトの圧密変化による乾燥密度分布の変化である。

ベントナイト系材料の化学的な変質は、時間の経過と共に廃棄体との接触部分で進行するが、Ca 型化率を除いてほとんどが一層目のみにとどまった。化学解析では変質によって体積が減り、密度が低くなるが、力学解析による挙動を反映させることにより、内側からの応力がかかって、その密度が再分配された。これにより、変質の幅は狭められるが、その分健全なベントナイト部分の密度は低くなると考えられる。透水係数の変化は、連成の有無でわずかではあるが差があり、連成無しの場合には廃棄体に接する部分で透水係数が低くなる部分が見られるが、弱連成をした場合には変化がほとんどなく、連成により化学変質の進行が抑えられる効果があることが示された。

4) 人工バリアの変質解析（総合評価）

①地化学解析による評価

前項までに示したモデルを採用した地化学的変質解析を行った。その結果は、透水係数は最内層の変化が大きく異なっており、基本ケース（これまでのモデルを使用したケース）に

比べ変化が小さいと共に、基本ケースで見られた 3 万年付近の変曲点も見られない。これは、採用した透水係数式が液相濃度（イオン強度）に依存しない関数であったことも原因と考えられ、今後検討する必要がある。

②核種移行計算による評価

①の設定に従って、人工バリアの不確実性低減を目的とし、核種移行計算を行った。人工バリアに関する効果を見ることを計算の目的としたため、主に、「人工バリアからの移行率」で結果を考察した。ほとんどのケースで人工バリアからの移行率は第 2 次 TRU レポート[2]の結果よりも低くなっており、より実際に近い設定での評価により、これまでの評価が尤度を持っており、安全側での評価であったことを示すことができた。

(4) 人工バリアの長期挙動の評価で抽出された主な課題

1) セメント系材料の長期変質挙動の確証試験

- セメント系材料の物質移行・力学特性変化に関する計算手法：多様なセメント種類、骨材を含むモルタル・コンクリート等の現実的な材料への対応
- 経年コンクリート(アナログ試料)の分析：熱影響を受けた経年コンクリートで確認した、C-S-H がトバモライトへ結晶化する熱変質の、制限温度 80℃以下での発生の可能性とその人工バリアの長期挙動への影響の検討

2) セメントーベントナイト相互影響の確証試験

- 圧縮条件下におけるアルカリ溶液中でのモンモリロナイトの溶解速度：定式化とシミュレーション等による現象モデルの信頼性向上
- 化学・力学連成モデル試験：力学挙動でのレラクゼーション影響が見られるため、試験の継続による挙動確認、化学/力学平衡状態の遷移状況の確認

3) 人工バリア性能評価解析の高度化

- ベントナイト系材料の化学･力学連成モデル構築:2 次元での解析手法の構築と長期評価、力学解析における固相の体積変化の考慮

1.4 本フェーズ（平成 25 年度から）の全体計画

前節で示した平成 19 年度から平成 24 年度の成果をもとに、課題が残っているテーマ、及び人工バリアの長期挙動評価に対しての効果が高いために優先的に研究を進めるべきテーマについてまとめた。また、抽出された内容をもとに、研究内容を策定した。図 1.4.1-1 にその全体概要を示す。

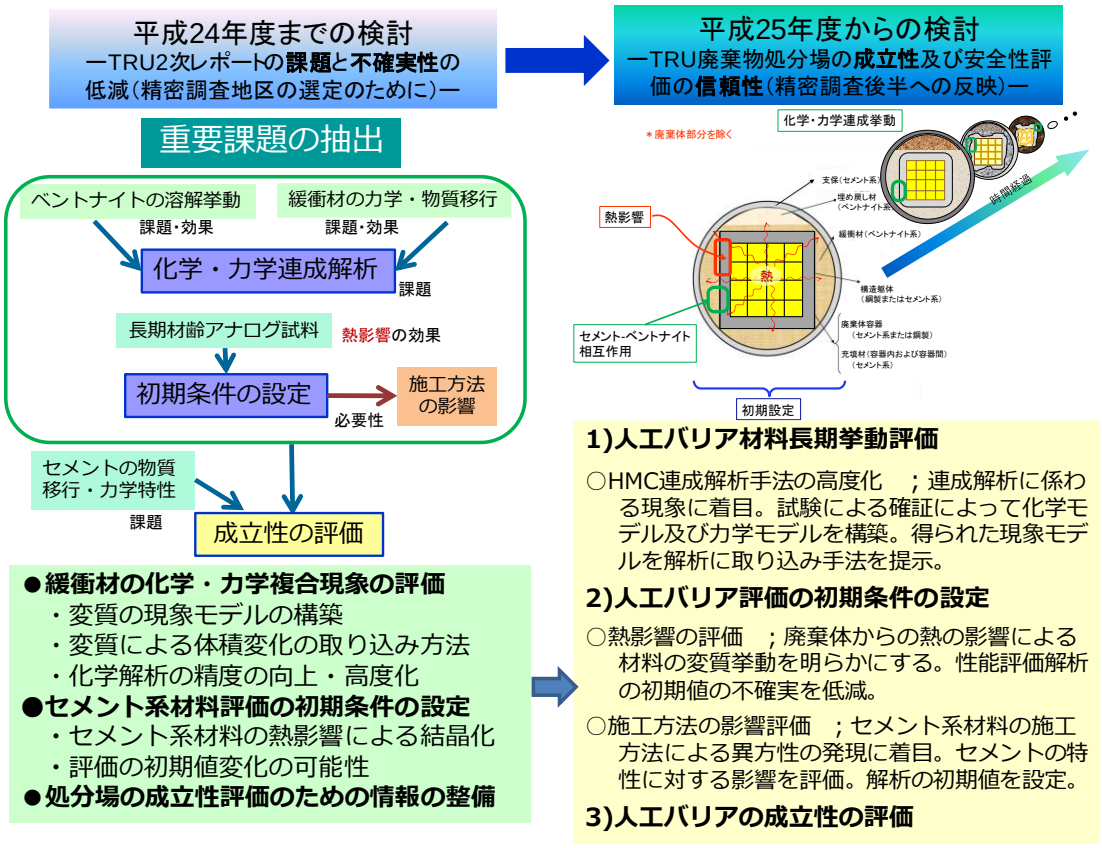


図 1.4.1-1　課題の抽出と研究内容の策定

平成 24 年度までの研究で、特に重要な課題であるとして抽出されたのは、図中にも示した通り、緩衝材の「化学・力学連成解析」に関わる内容と、セメント系材料の「初期条件の設定」に関わるものであった。また、これまでは材料の多様性に適用できるデータ取得をする、という目的を持って進めていたが、研究してきた材料を使用して処分場が成立することを示していくことが今後取り組むべきテーマであると考えた。そのために、今後取り組むべき研究項目として、以下に示すものを抽出した。

- 緩衝材の化学・力学複合現象の評価
  - 変質の現象モデルの構築
  - 変質による体積変化の解析への取り込み方法
  - 化学解析の精度の向上・高度化
- セメント系材料評価の初期条件の設定
  - セメント系材料の熱影響による結晶化
  - 評価の初期条件変化の可能性
- 処分場の成立性評価のための情報の整備

この内容をもとに、平成 25 年度以降の研究は、「人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初初期条件の設定」として、以下のような視点を持って技術開発を実施することとした。

- 人工バリアの長期挙動を評価するためのツールとして数値解析によるシミュレーションは必要不可欠である。評価の精度向上のために、解析手法の高度化が重要であり、HMC 連成解析が注目されている。平成 24 年度までの検討により、化学変質が力学挙動に大きな影響をもたらす可能性が大きいことが明らかとなり、この影響の評価のためには、長期試験を含む実試験による現象のモデル化、そのモデルを取り込むための解析の高度化が必要であることがわかった。こうした課題を解決するために、試験による現象モデル（化学モデル及び力学モデル）の構築及びそのモデルの解析による検証を行う。
- 精密調査後半の処分事業への反映に対しては、人工バリアの成立性を評価し、その仕様に対する情報を蓄積することが必要である。人工バリアの成立性の評価を行うためには、長期挙動の評価解析のための、より現実的な材料及び系でのデータ収得、及び基礎データの精度を高めることが必要である。また、施工方法の影響を考慮した、初期条件の設定は解析評価に重要である。具体的には、性能評価の初期条件の精度を高めるために、施工方法による特性への影響、操業中の熱の影響を試験により検討する。また、ベントナイトの仕様決定のためにより現実的な特性の測定を行う。
- 人工バリアの長期挙動評価、材料の施工とその仕様に関しては処分場の設計のための重要な研究課題であり、国内の関係機関及び国際的にも各国で取り組まれている。そのため、国内外の関係機関や大学等との間で研究協力、及び情報交換を実施し、研究効率の向上をはかると共に、成果の普及に努める。

今フェーズの目標は、以下の通りである。

1)人工バリア材料長期挙動評価

HMC 連成解析手法の高度化：連成解析に係わる現象に着目し、試験による確証を得ながら、化学モデル及び力学モデルを構築する。この現象モデルを取り込んだ解析手法を検討し提示すると共に人工バリアの成立性を示す。

2)人工バリア評価の初期条件の設定

熱影響の評価：処分場操業中から起こる廃棄体からの熱の影響による材料の変質に関する試験を行い、その挙動を明らかにする。これによって、性能評価解析の初期条件が現状と変わる可能性があり、評価の不確実を低減する。

施工方法の影響評価：特にセメント系材料の施工方法による異方性等の発現に着目し、セメントの特性に対する影響を評価し、解析の初期条件の設定方法を明らかにする。

上記の内容について、高度化された性能評価手法をもとに、精密調査後半で行われる、人工バリアの仕様の決定のために人工バリアの成立性を視点も踏まえ、成果をまとめることとした。図 1.4.1-2 に本事業での人工バリアの建設から閉鎖後の長期と本検討の関係と検討概要を、図 1.4.1-3 に本検討で取り組む二次鉱物の生成と力学挙動への影響のイメージと検討課題を示す。

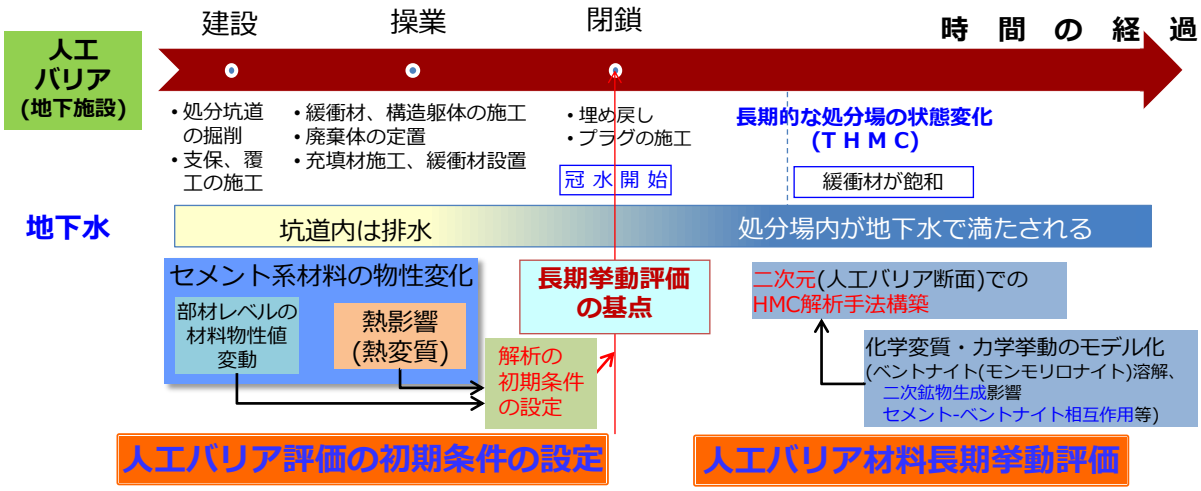


図 1.4.1-2 人工バリアの建設から閉鎖後の長期と本検討の関係及び検討概要（再掲）

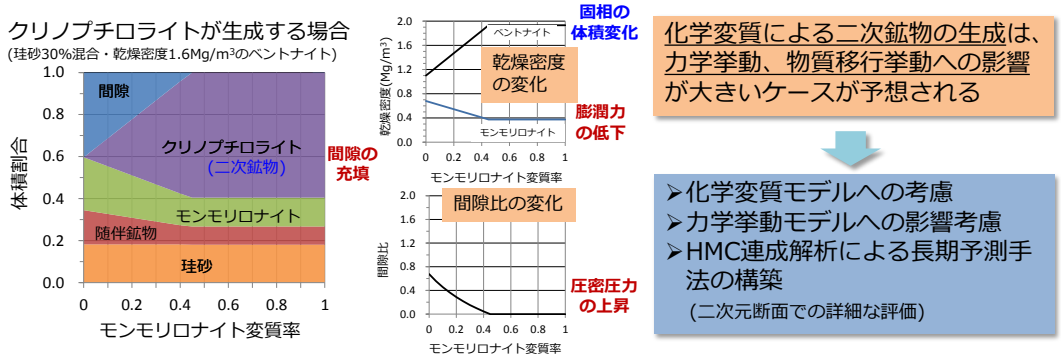


図 1.4.1-3 二次鉱物の生成の力学挙動への影響のイメージと検討課題

5 ヵ年のスケジュールを表 1.4.1-1 に、HMC 連成解析とそれに考慮する化学変質挙動、水理挙動及び力学挙動の検討項目の関連を図 1.4.1-4 に示す。

平成 25 年度は、主に、全体計画の策定とそれに資する文献の調査、試験方法の確認と試験の条件設定のための予備試験を行った。平成 26 年度からは試験によりデータ取得し、化学的な材料の変質挙動やそれに伴う特性に関するモデル化、初期条件の設定に関する検討を行った。並行して、化学変質の解析手法、力学挙動の解析手法及び HMC 連成解析について手法の検討を行い、前述のモデル等を反映すると共に人工バリアの閉鎖後長期の挙動評価を進めている。5 ヵ年の終わりには、性能評価解析等も行って成果をまとめ、HMC 連成解析の提示、人工バリアの成立性及び安全性評価に対しての反映を図ることを目的とした。この検討は、「ナチュラルアナログ調査」及び「ガス移行連成挙動評価手法の開発」と連携しつつ、NUMO が策定している計画[1]にのっとり、精密調査後半へ人工バリアの長期挙動の評価の技術及び知見を反映することを念頭に行った。

表 1.4.1-1 5ヵ年(平成25～29年度)の計画

項　目	H25	H26	H27	H28	H29	成果目標
●人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化 ➢ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化	二次鉱物生成試験（解析基礎データの拡充）		二次鉱物生成モデル化			●EBS閉鎖後長期の変遷過程・性能維持の評価手法の提案 ●（長期の性能維持を把握、性能低下がある場合は改善方法を検討し） EBS閉鎖後長期にわたる成立性を示す
➢セメント－ベントナイト接触部の挙動把握	試料採取	接触部分の観察：二次鉱物生成挙動把握				
➢ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化	数学モデルによる検討					
➢セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化	混合セメント・モルタルへの対応(試験・モデル化)					
●緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化	化学変質の水理・力学影響(二次鉱物生成)試験	現象モデル化	化学連成力学試験	透水係数モデルの検討		
●HMC連成解析手法の検討 ➢HMC連成解析に関わる化学解析手法に関する検討	二次元解析手法の構築		現象モデルの実装			
➢HMC連成解析に関わる力学解析手法に関する検討	化学変質挙動/施工影響の反映					
➢人工バリアの閉鎖後長期の挙動解析	HMC長期挙動解析				核種移行解析	
●人工バリア評価の初期条件の設定 ➢セメント系材料の熱影響による結晶化条件に関する試験	結晶化条件に関する試験					・熱変質等の初期条件反映事項の提示(化学解析へ反映)
	文献調査	経年コンクリートの分析(アナログ分析)				
			物性値への影響			
➢セメント系材料の部材寸法の特性値への影響に関する検討及びひび割れの非破壊検査手法	文献調査	要素試験(影響把握)				

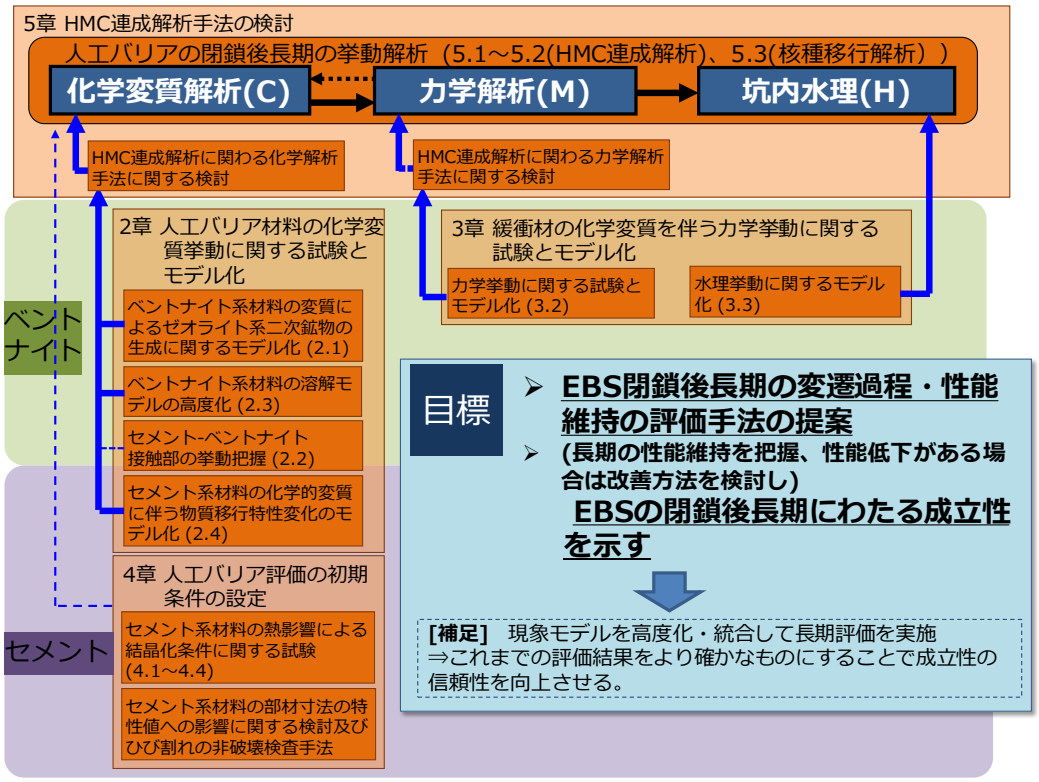


図 1.4.1-4 検討項目の関連と成果目標

1.5　各項目の 5 年間の検討内容と平成 25 年度からの成果概要

前節 1.4 の表 1.4.1-1 に示した平成 25 年度からの全体計画の各項目について、5 年間の検討内容とこれまでの成果[5][6][7][8]の概要を以下に示す。

(1)　人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化

ここでは、HMC 連成解析手法に関わる、人工バリア材料であるベントナイト系材料の化学変質挙動について、HMC 連成に必要となるベントナイト系材料の二次鉱物の生成に関するモデル化、化学解析の信頼性や不確実性の低減するための各種挙動のモデル化に関して検討を行った。

1)　ベントナイト系材料の変質による二次鉱物生成に関するモデル化

ベントナイト系材料は、セメント影響によるモンモリロナイトの溶解や、ゼオライト化等のよる二次鉱物の生成によって、乾燥密度が変化する。この化学的な変質挙動に伴い力学的特性も変化する。ここでは、人工バリアの長期挙動を HMC 連成解析により予測するにあたり、ベントナイト系材料のセメント影響による化学変質（図 1.5.1-1）のうち、二次鉱物生成挙動を試験により把握しモデル化を行った。

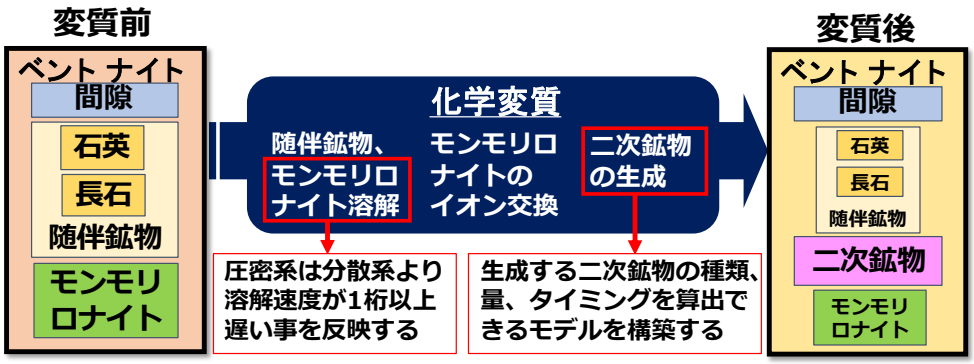


図 1.5.1-1 ベントナイトの変質に伴う化学変質挙動のモデル化案の概要
モンモリロナイト溶解については、1.5.1 (1)　3)　に記載

これまでに、緩衝材の化学変質に関する試験では、セメント浸出水のアルカリによるモンモリロナイトの溶解に伴い二次鉱物として生成するゼオライトの生成の条件や挙動を試験により把握し、モデル化案を策定、また、力学挙動に影響する二次鉱物生成による体積変化挙動を把握するために試験を行った。平成 26 年度までに試験で確認したアナルサイム及びクリノプチロライトの生成挙動に加え、平成 27 年度はフィリップサイトの生成挙動を確認し、これらの比較によりベントナイトに含まれるカルセドニ（SiO_2）及び長石の溶解がゼオライトの生成条件に関連することなどがわかった。

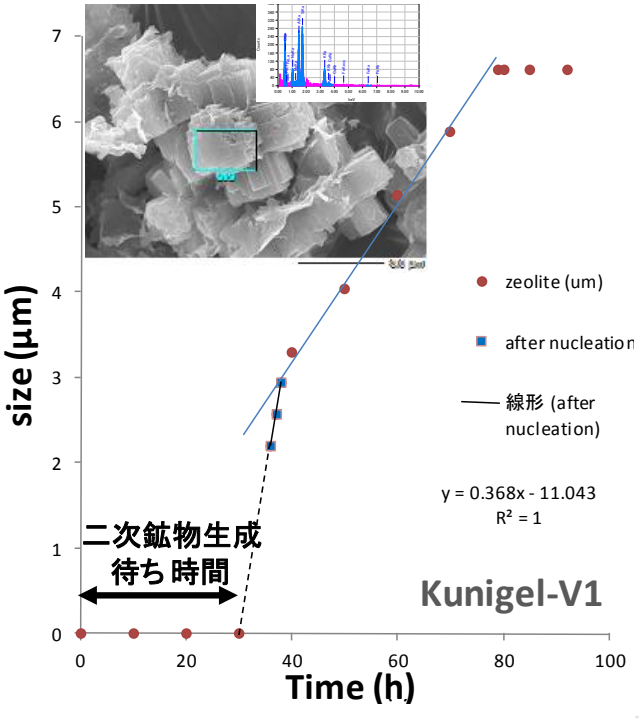


図 1.5.1-2 二次鉱物の生成挙動の確認試験の結果の一例

平成 28 年度は、図 1.5.1-2 に示した二次鉱物の生成待ち時間を考慮すべく、古典的核形成理論の不均質核形成の考え方（系内にある粒子表面での核形成を想定）に基づき、過飽和度の逆数の対数と二次鉱物の生成待ち時間の対数が直線関係となるモデル式案を検討した。試験にて得られた二次鉱物の生成待ち時間と過飽和度は概ね直性関係を示し（図 1.5.1-3）、本モデル式で現象を整理できるものと考えられる。長期挙動評価へ反映するため、モデルの高度化の検証等を更に進めていく必要がある。

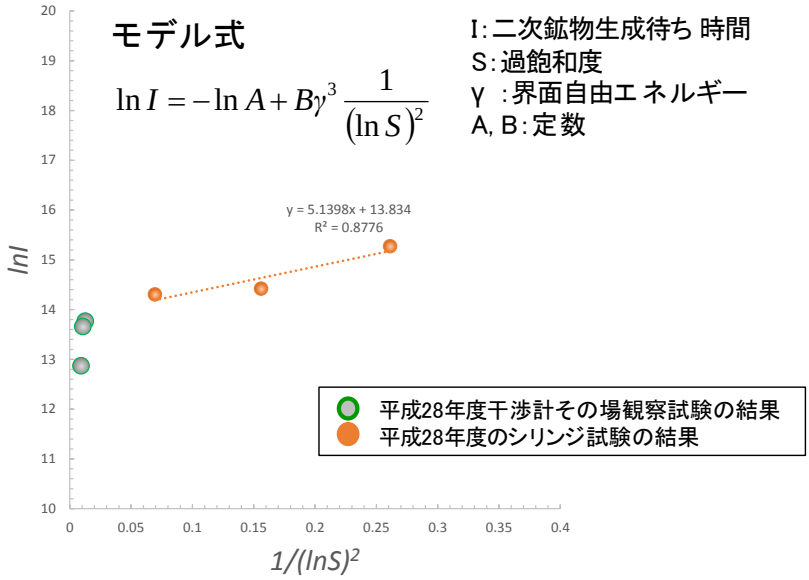


図 1.5.1-3 過飽和度と二次鉱物の生成待ち時間の関係

2) セメントーベントナイト接触部の挙動に関する試験

人工バリアのセメントとベントナイトの接触部分で生成が想定される二次鉱物のうち、珪酸カルシウム水和物（C-S-H）は、ベントナイトの変質を抑制する可能性がある。これに関して平成 24 年度までにも試験室で浸漬した試料（模擬試料）を(共)高エネルギー加速器研究機構（KEK）の放射光施設の X 線吸収微細構造（XAFS）分析システムを使用してその挙動を把握してきた。ここでは、より現実的な条件での挙動の把握と化学解析の検証を目的とし、放射性廃棄物管理協同組合(Nagra、スイス)の グリムゼル試験場 (Grimsel Test Site: GTS) の構造物から採取した、建設後 12 年間を経過した試料、及び室内試験の試料の分析を平成 26 年度から実施した。

平成 28 年度はマイクロビームを用いた XAFS にて模擬試料の薄片を 100μm 間隔で原位置分析した結果、これまでに適用したことがあるフォトダイオード検出器を用いた多測定点の同時分析[3]と同様に、線分析データを得る事が出来た（図 1.5.1-4）。一方、これまでに、Nagra の構造物の試料について試料を 3mm 間隔に粉末化して確認した結果、セメントと接触したベントナイト部分は変質が進んでおらず、XAFS 分析による定量では C-S-H の量は少なかった（図 1.5.1-5）。C-S-H は、接触部のごく近傍で生成している可能性があるため、模擬試料同様より高分解能な XAFS による原位置分析等による確認を検討している。また、7 年間 60℃で浸漬したセメントーベントナイト接触試料の分析より、モンモリロナイトのイオン型は長期的にはカリウム型化よりもカルシウム型化が卓越し、これまでの化学解析結果との整合を確認した。

今後もデータの拡充し、セメントーベントナイト接触部の挙動の確認を進める計画である。

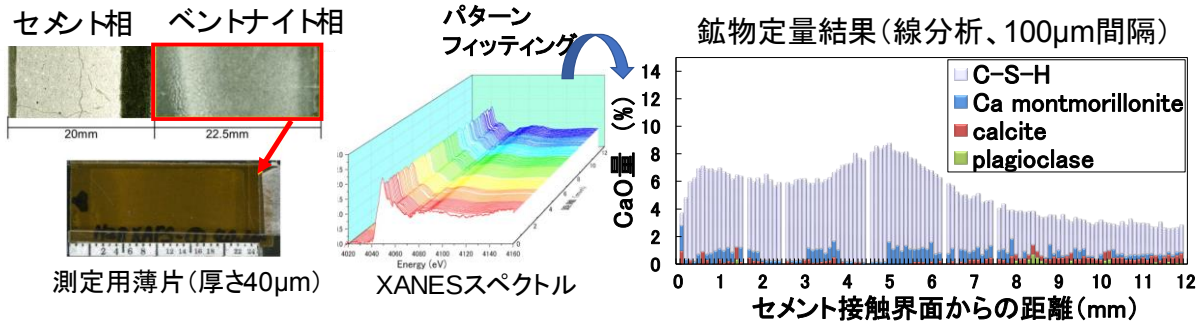


図 1.5.1-4 模擬試料の XAFS 分析結果

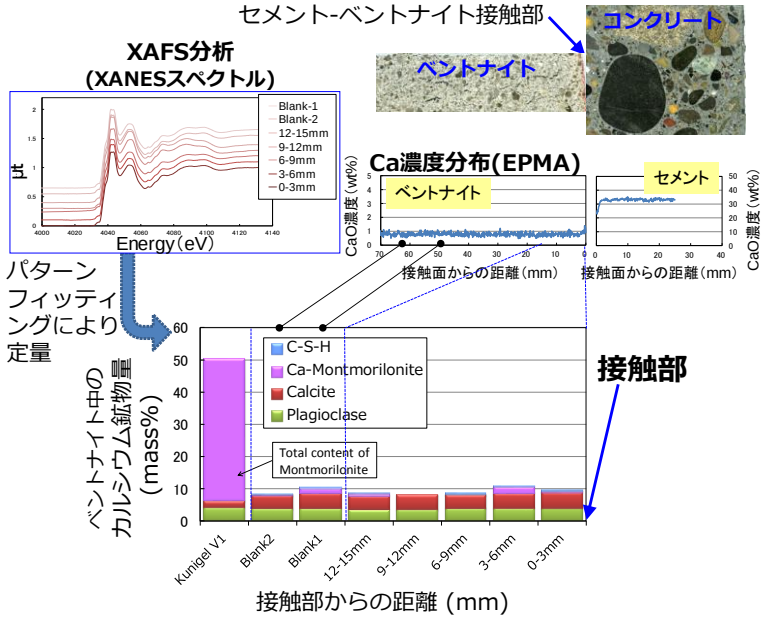


図 1.5.1-5 セメント-ベントナイト接触部分の変質状態に関する XAFS 分析結果試料
（建設後 12 年経過の試料）

3) ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化

人工バリアの長期挙動の化学解析におけるモンモリロナイトの溶解速度式の高度化を目的とし、圧密状態での実効反応表面積についてモデル化を行った。圧縮系でのベントナイトの溶解速度に関する試験で把握した、圧密状態でのモンモリロナイトの粒子端面のマスキングによる溶解速度の低下について、モンモリロナイトの溶解速度式の実効反応表面積を試験結果に基づく数学モデルにすることにより信頼性を向上させることを目的とした。

モンテカルロシミュレーションで円盤状粒子の積層の平衡状態を計算し、円盤端面が他の円盤状粒子によりマスキングされることを考慮して実効反応表面積を算出した。これまでに、モンモリロナイトの乾燥密度 0.05Mg/m^3 以下での分散状態での積層状態の再現（四重極ポテンシャルを考慮）に加え、1.2Mg/m^3 程度までの現実的な圧密系の乾燥密度での再現（剛体ポテンシャル）ができ、実効反応表面積の定式化をした(図 1.5.1-6)。この定式化の結果を用い

た長期の化学解析結果は、従来の実効反応表面積(7m²/g)のケースと比較してモンモリロナイトの溶解量が減り、長期評価の不確実性を低減した(図 1.5.1-7)。なお、前述のように低密度条件（～0.05Mg/m³）でと高密度条件では解析に用いているポテンシャルが異なるが、実効反応表面積の変化が最も大きいと予想される中密度条件（0.1～0.5Mg/m³）においても二つのポテンシャルから求めた実効反応表面積は完全には一致しないものの整合的である事、及び、溶解速度実験から求めた実効反応表面積と良く一致する事が確認された。

実効反応表面積の定式化の信頼性を高めるために、モンテカルロシミュレーションにより平衡の積層状態を計算する際の初期状態の影響や円盤状粒子の粒子径の影響について検討した。その結果、初期の円盤状粒子の積層状態によって平衡状態までは至らない準安定状態があることがわかった。また、粒子径の影響は少ないことを確認した。加えて、積層構造中の間隙の状態についても把握することができる様になり、緩衝材の長期変遷の評価に有益な技術が得られた。

今後は、モンモリロナイトの乾燥密度と実効反応表面積の関係を、物理的な意味意味付けが可能な式として定式化する必要がある。

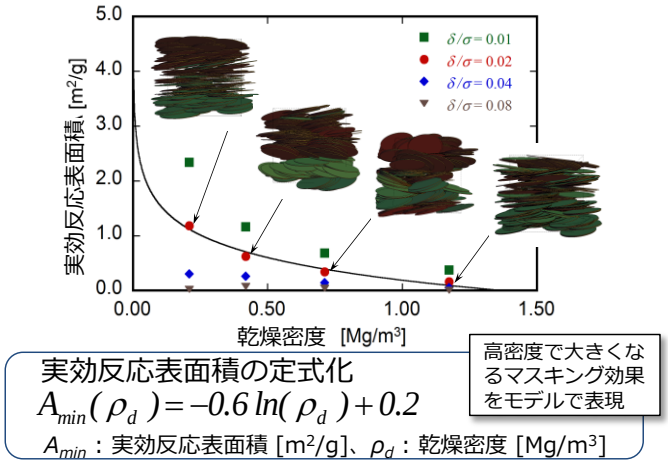


図 1.5.1-6 圧密下のモンモリロナイト実効反応表面積の定式化

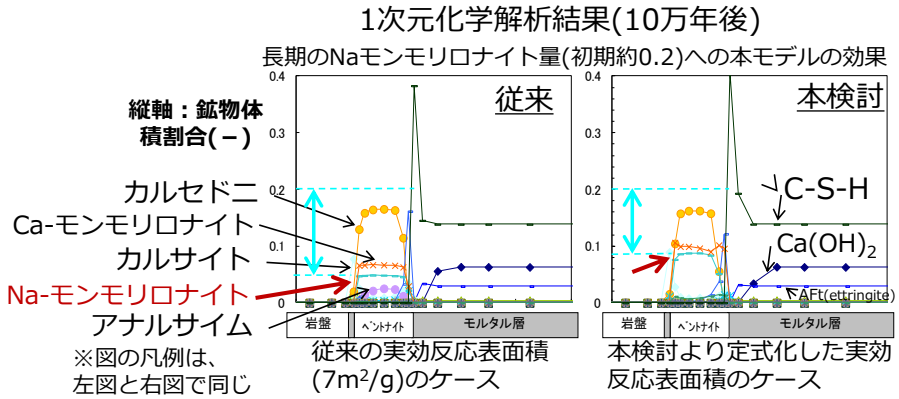


図 1.5.1-7 長期化学解析における本検討での定式化の効果

4)　セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化

人工バリアの長期挙動の化学解析に必要とされる、セメント系材料の物質移行特性(拡散係数)は、地下水による溶解変質により変化する。第 2 次 TRU レポート[2]では、拡散係数は空隙率との関数とし、配合や材料毎、変質段階毎に試験により拡散係数を測定しているために多大な時間と労力がかかっていた。本モデルは、セメント系材料の初期状態の物性値情報があれば、変質（地下水による Ca 成分の溶解）の程度によって変わる拡散係数が予測できることをコンセプトとして検討している。平成 24 年度までに、OPC のセメントペーストの溶解に伴い変化する拡散係数をモデル化した。平成 25 年度から平成 29 年度までの本フェーズでは、より現実的なセメント系材料の拡散係数の算定を可能とするために、混合セメントの使用及び骨材を含むコンクリート、モルタル等の材料へ対応するためのモデルの高度化を課題として検討している。

これまでに、構成要素と各々の変質挙動を考慮した 3 次元モデルとランダムウォーク法によるセメントペーストの拡散係数の算定モデル（拡散係数予測モデル、図 1.5.1-8）が混合セメントの変質にも対応できる見通しを得た（図 1.5.1-9）。また、骨材を含む材料への対応は、マルチスケールモデル等の適用によるモデルの拡張について検討し、健全な（変質していない）モルタル材料でモデル化の見通し及び変質過程での拡散係数の算定について検討した。

変質したモルタル材料の遷移帯の状態の変遷などの拡散係数の算定モデルの不確実な点について検討を行い、信頼性を向上させる必要がある。

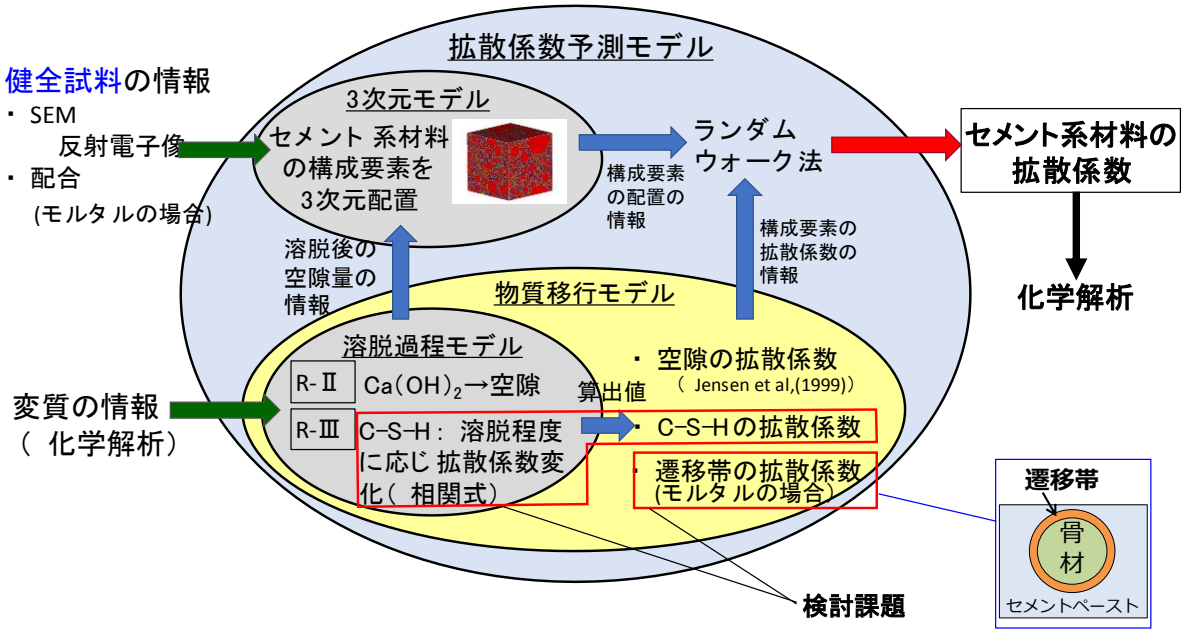


図 1.5.1-8 拡散係数予測モデルの概略

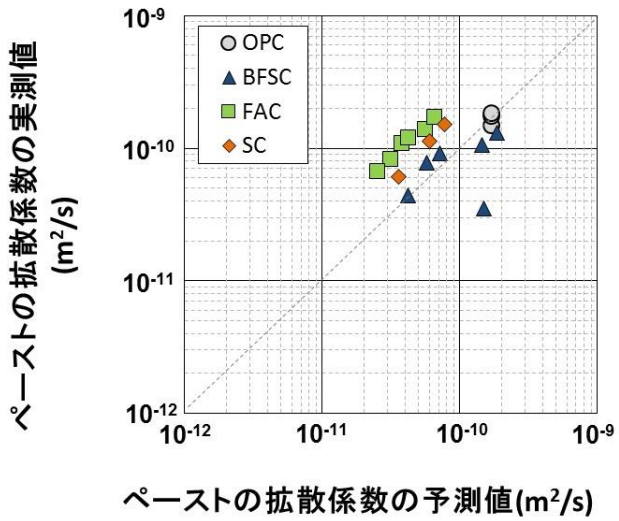


図 1.5.1-9 変質後のセメント系材料（セメントペースト）の拡散係数のモデルの予測値の実測値との比較

(2) 緩衝材の連成解析に関わる水理力学特性に関する試験とモデル化

ここでは、HMC 連成解析手法に関わる、ベントナイト系材料の水理力学挙動のモデルに化学変質挙動を考慮するための検討を行う。ベントナイトの化学変質に伴う二次鉱物の生成は、膨張圧の減少と固相体積の増減により間隙量が変化し、有効応力の増減へ影響する。平成 24 年度までに検討したモンモリロナイトの溶解を考慮した水理挙動及び力学挙動モデルを、平成 25 年度からは二次鉱物の生成を考慮したモデルへ拡張するとともに、圧密膨潤の力学挙動に加えせん断挙動のモデル化、さらにセメントの影響を考慮したベントナイト中のモンモリロナイトの溶解、Ca 型化及び液相のイオン強度の力学挙動への影響に関して、長期試験による検討を行う。

1) 力学挙動に関する試験とモデル化

緩衝材の連成解析に関わる力学特性に関する試験では、ベントナイトの圧密変形（完全飽和線）に関して、モンモリロナイトが溶解した場合に加えて二次鉱物（アナルサイム）が生成した場合の力学挙動に関する試験データを拡充して、平成 24 年度までのモデルと同様に圧密変形の挙動は完全飽和線（正規圧密曲線）の移動で説明でき、これまで試験が難しかった完全飽和線の低応力部分についてもデータを取得して高度化した（図 1.5.1-10）。

膨張挙動に関しては、変質が進行すると完全飽和線まで膨張しないため、非可逆比により整理することによりその現象のモデル化を検討した（図 1.5.1-11）。今後、ベントナイトの Ca 型化等の変質の影響を検討する必要がある。

加えて、せん断挙動について、等体積一面せん断試験を行い、これまで知見が少なかったベントナイトの限界状態線に関する知見を拡充した。その結果、限界状態線は乾燥密度と拘束圧の関係において完全飽和線と平行な関係にある事、限界状態線に至る過程は溶液の種類

によって大きな差がない事を確認した（図 1.5.1-12）。また、簡便さでは一面せん断試験に劣るものの、より有効なデータが取得可能な三軸 $\overline{CU}$ 試験について、従来の φ5cm×10cm より小さい φ2cm×4cm の試験体で試験可能であることを確認した。今後、試験データを拡充しモデルの信頼性を高め、力学挙動解析へ反映する必要がある。

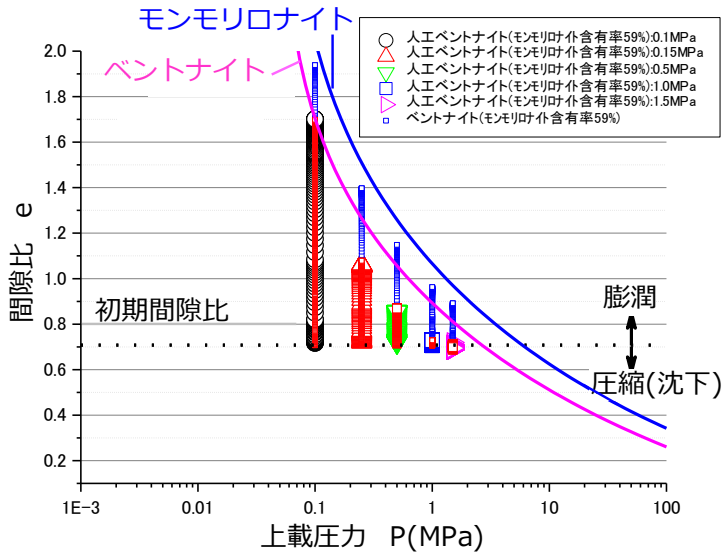


図 1.5.1-10 緩衝材の力学挙動に関する試験結果（圧密挙動）

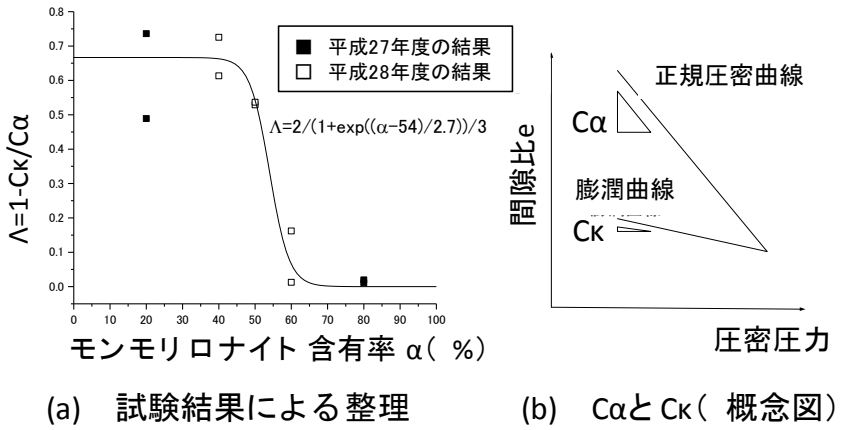


図 1.5.1-11 ベントナイトの膨潤挙動の非可逆比によるモデル化

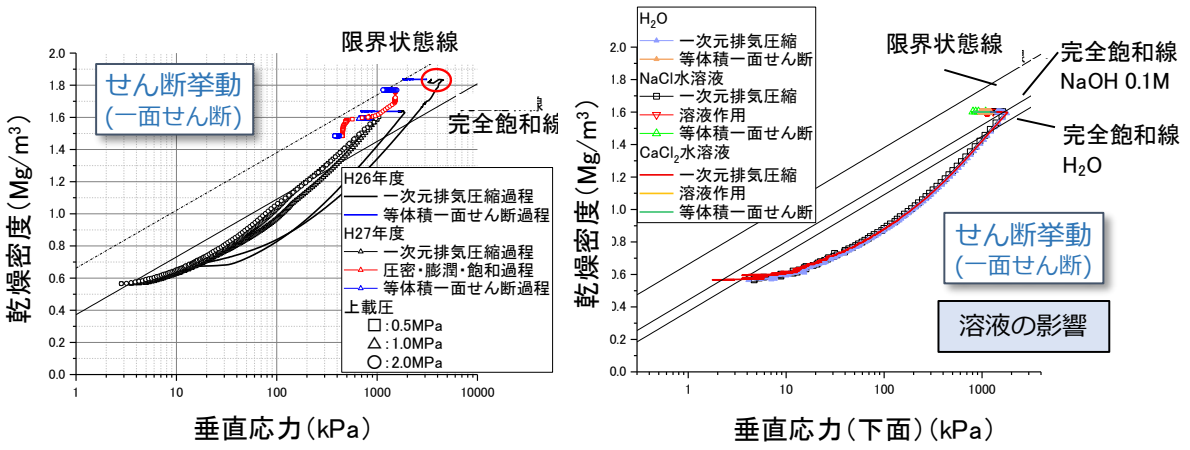


図 1.5.1-12 せん断挙動に関する試験結果

2) 長期性能評価のための化学・力学連成モデル試験

セメント浸出水を含む地下水によるモンモリロナイトの Ca 型化、溶解及び液相のイオン強度の影響をベントナイト系材料が受ける場合の力学挙動の把握を目的に長期試験を実施した。長期試験は前フェーズより継続し、これまでに上記に述べた化学的な変質を伴う力学挙動について把握した。一部の試験体を解体して分析することにより、現実的な圧密状態における溶解速度のこれまでの検討との整合性があること等の成果を得た。

(3) 人工バリア評価の初期条件の設定

人工バリアの長期挙動評価の解析の起点は、図 1.1.1-2（図 1.4.1-2 にも再掲）に示す様に処分場が建設、操業を経て閉鎖された時点である。この解析の起点における材料特性値等の初期条件は、長期の解析結果に影響を及ぼすため、より正確な設定が必要である。そのため、解析の初期条件は、従来用いられてきた材料自体の特性に関する情報に加え、建設や閉鎖までの影響を考慮する必要がある。

ここでは、長期の解析の初期条件の設定に考慮すべき事項の提示を目標に、セメント系材料の材料特性値（拡散係数、力学特性等の物性値）に対する、処分場の閉鎖までの放射性廃棄物の熱による変質の影響、及び、人工バリアのセメント系材料の部材の大きさでの部位の違いによる特性値の変動について検討した。加えて、人工バリアの長期性能、初期条件等への影響が考えられるセメント系材料のひび割れに関する非破壊検査手法について検討した。

1) セメント系材料の熱影響による結晶化条件に関する試験

セメント系材料の熱変質は、熱履歴による C-S-H のトバモライト化（結晶化）によるもので、平成 24 年度までに建設後 80 年程度の熱履歴（推定温度 70~100℃）を受けたコンクリート（経年コンクリート）試料により確認し、TRU 廃棄物処分における人工バリアの制限温度の 80℃以下での結晶化が懸念される。この結晶化により、セメント浸出水の pH の低下が期待される

一方、材料特性値の変化が懸念される。そこで、本フェーズでは、人工バリアでのセメント系材料の結晶化条件を確認し、制限温度の 80℃以下での結晶化が起こる可能性がある場合は、材料特性値への影響を確認し、化学解析手法等の対策を講じる必要がある事項を明らかにするための検討を行う事とした。

これまでに、80℃以下で結晶化が起こるのか、また、その場合の結晶化条件について明らかにするため、粉末の合成 C-S-H 及び合成 C-A-S-H を一定温度の水中に保管する定温度試験で、制限温度の 80℃より低い温度での C-S-H の結晶化を確認した。また、C-S-H 及び合成 C-A-S-H の粉末では、50℃以上の条件において Ca/(Si+Al)モル比がトバモライトの組成の 0.83 程度の条件で結晶化しやすい傾向が認められた（図 1.5.1-13）。

セメント系材料での現実的な条件に近い条件設定とした、石英粉を添加した普通セメント水和物粉体の定温度試験においても結晶化が認められた。この試料の浸漬液の分析からは Ca 及び Si の溶解が確認されており、それにより C-S-H の Ca/Si モル比が低下し結晶化しやすい 0.83 程度になったと推定される。

更に、平成 28 年度に実施した経年コンクリート（普通セメントコンクリート）の分析においても、50℃程度の熱に長期間暴露されたと推定される材齢 40 年程度の試料にて、C-S-H の Ca/Si モル比が一般的なセメント水和物よりも低くなっていた（1.04、EDS による 20 点の測定値の平均）のに加え、結晶化の兆候が認められた（図 1.5.1-14）。

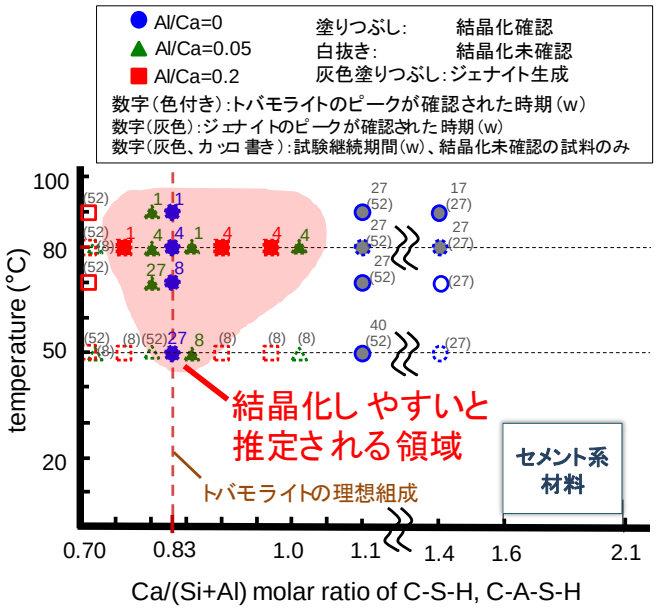


図 1.5.1-13 熱影響による合成 C-S-H 及び合成 C-A-S-H の結晶化条件の整理

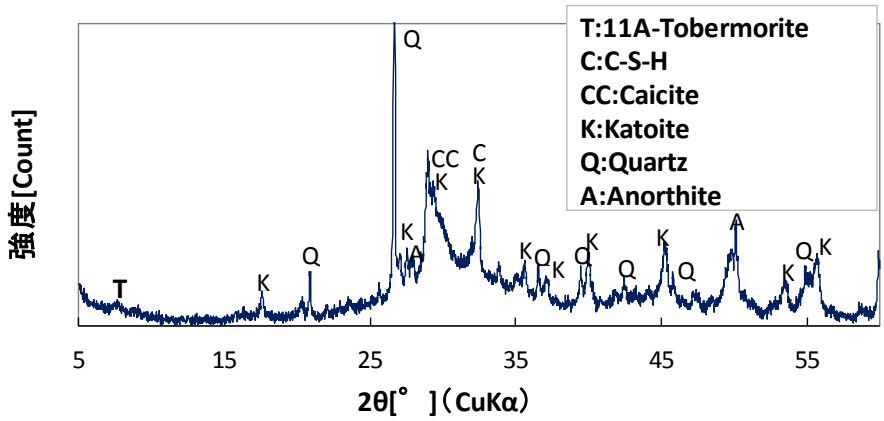


図 1.5.1-14 経年コンクリートの鉱物相の一例
（50℃程度の熱に長期間暴露されたと推定される材齢 40 年程度の試料）

セメント系材料中の骨材（石英）溶解による C-S-H への Si 供給に伴う Ca/Si モル比または Ca/(Si+Al)モル比の 0.83 程度への低下は、地層処分場においても起こり得ると考えられる。したがって、これまでの試験結果は、地層処分場においてセメント系材料が結晶化する可能性がある事を示唆していると考えられる。今後、定温度試験を継続し結晶化条件を整理する必要がある。

セメント系材料の物性値を確認するために、硬化体の定温度試験を実施している。結果の一例を図 1.5.1-15 に示す。OPC 硬化体（作製時に石英微粉を添加）では 1 年経過後も XRD では明確な結晶化は認められなかった。しかしながら、分析から C-S-H の Ca/Si 比の低下および粗大空隙の減少が認められ、結晶化へ向けた前段階にあると考えられる。また、混合セメント硬化体についても試験を開始した。今後、継続的に状態を確認すると共に C-S-H の結晶化による強度特性など物性への影響を試験により明らかにすることが必要である。

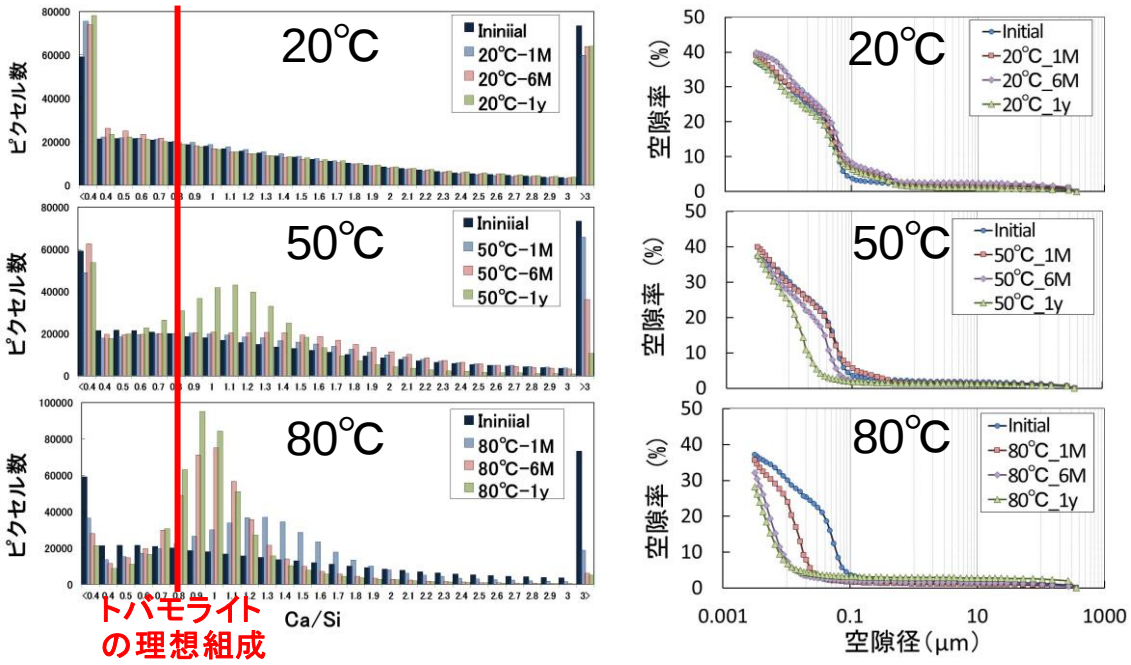


図 1.5.1-15 定温度試験に供した OPC 硬化体の 1 年経過後の Ca/Si モル比と空隙径分布

2) セメント系材料の部材寸法の特性値への影響に関する検討及びひび割れの非破壊検査手法

人工バリアのセメント系材料の部材は、位置による特性値の変動が懸念され、長期挙動評価の結果にも影響を及ぼすことが考えられる。そこで、コンクリート部材における特性値の変動に関して把握することを目的に検討を行った。これまでに、文献調査により、コンクリートの打設方法による部位毎の特性値の違い、打ち継ぎ、打ち重ね部分が地下水の選択的流路となる場合、及び、乾燥を受けた場合等の養生状態と関連があることがわかっている。このうち打設方法及び養生方法の影響について、それぞれ要素試験で検討した。打設方法に関して高流動コンクリートを用いた水平部材（長さ 6m）及び垂直部材（高さ 1m）の施工試験で空隙率、拡散係数及び圧縮強度の変動は少ないこと、また、養生状態で拡散係数が変動するがそれと相関のある空隙特性で変動を把握できることを確認し、初期条件、施工等への反映事項が得られた。

セメント系材料のひび割れの非破壊検査手法に関する検討は、視覚的な検査が難しい部材の内部及び裏面側のひび割れを超音波法により検査する手法に関するもので、平成 24 年度までに圧縮強度 200MPa の高強度高緻密コンクリートで検討してきた技術を高度化すると共に、人工バリアのセメント系材料への適用可能性を検討することを目的としたものである。これまでに、セメント系材料の様に超音波が減衰しやすい材料に有効なステップ型パルサ（広帯域周波数）を適用し、緻密で超音波が伝播しやすい高強度高緻密コンクリート（圧縮強度 200MPa）でその有効性を確認し、加えて、検査手法の構築のために必要な要素技術とその課題を抽出した。抽出した要素技術のうち、ひび割れ検出精度を高める超音波集束技術及び広範囲の検査のための Time of Flight Difference （TOFD）法とその画像化技術による手法の有効性を確認し

た。なお、人工バリアのセメント系材料のうち超音波伝播特性が比較的良好な高強度コンクリート（圧縮強度 60MPa）において、本手法を用いても超音波伝播時の減衰が大きく検査に支障があるため、減衰を改善する方策に大きな課題がある。

(4) HMC 連成解析手法の検討

ここでは、多様な条件での人工バリアの閉鎖後長期の挙動を評価し、その成立性の確認のための 2 次元の HMC 連成解析手法を検討した。(1)、(2)及び(3)で検討した化学変質挙動、化学変質を考慮した力学挙動及び水理挙動に関するそれぞれのモデル、初期条件等の成果の反映も検討する事とした。

1) HMC 連成解析に関わる化学解析手法及び力学解析手法に関する検討

ここでは、本事業で検討した化学変質挙動と力学挙動とその関連を考慮した HMC 連成解析の構築を目的とし、化学解析、及び力学解析の個別の手法について検討を実施した。

これまでに、化学解析に関しては、平成 24 年度までの課題として挙げた、解析体系の 2 次元化を行った（地球化学・物質移動連成解析コード PHREEQC-TRANS[9]）。力学解析に関しては、これまで構成モデルが化学変質による固相量や鉱物種の変化による体積変化が質量保存則により考慮できなかった点を改良し、2 次元有限要素法（FEM）化することで化学解析との連成が可能となった（土/水連成有限要素プログラム DACSAR-BA[10]）。また、力学解析の構成則は体積変化の考慮により弾性モデルとしていたが、弾塑性モデルにすることにより過圧密などの現実的な挙動が表現できるようになった。

2) 処分場 2 次元断面における力学－化学連成解析

HMC 連成解析手法に関する検討では、2 次元での力学解析と化学解析の弱連成手法を構築し、加えて施工から長期挙動までの一連の人工バリアの評価の手法を検討することで、現実的な人工バリアの長期挙動の評価及び人工バリアの成立性の検討を可能とすることを目標とした。

これまでに、1)で得られた解析手法を使用した HMC の弱連成解析による人工バリアの円形坑道断面の長期解析を検討した。化学解析の解析条件の検討、ベントナイトの密度分布に施工の条件を考慮する手法の検討、化学変質を考慮した際の長期の力学挙動の解析による評価など、連成解析に関する検討を実施し、これにより緩衝材の長期力学挙動の評価への化学変質の影響の考慮が可能になった。化学変質を考慮した力学挙動については、モンモリロナイトの溶解に加え二次鉱物の生成を考慮して長期の解析をすると、二次鉱物の生成を考慮しない場合に比べて変形が少ないことや生成する二次鉱物の種類によって力学挙動が異なること等、より現実的な長期解析が可能となった（図 1.5.1-16）。

また、化学力学連成解析における力学解析の構成則に弾塑性モデルを取り入れた長期解析を行った（1 次元）。この解析においては、施工における上下方向の初期密度分布の影響も検討した。弾塑性モデルによる解析では、弾性モデルと比較して、過圧密の挙動により各層の密度差

が長期経過後も残存した上に、初期乾燥密度が低い層において間隙比が部分的に高くなる局所領域の形成が予測された（図 1.5.1-17）。

今後は、検討を進めている各種現象モデルの反映、施工条件や冠水挙動の考慮及び弾塑性モデルの 2 次元解析への導入を行い、信頼性の高い長期挙動解析手法の構築を進めていく。

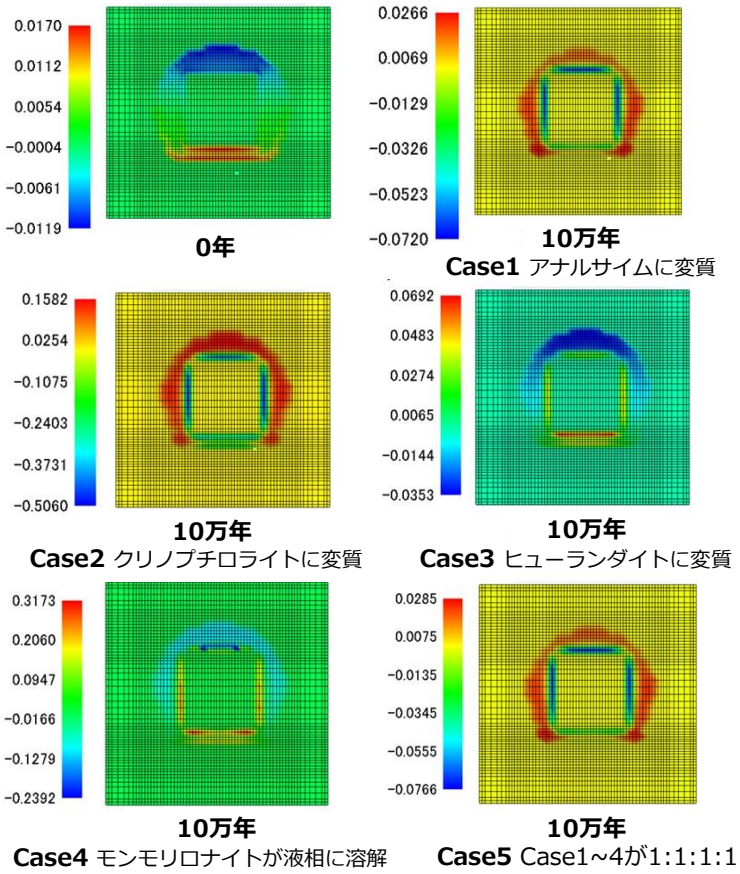


図 1.5.1-16 人工バリアの化学変質を反映した長期力学挙動解析の結果
（体積ひずみ・10 万年後）

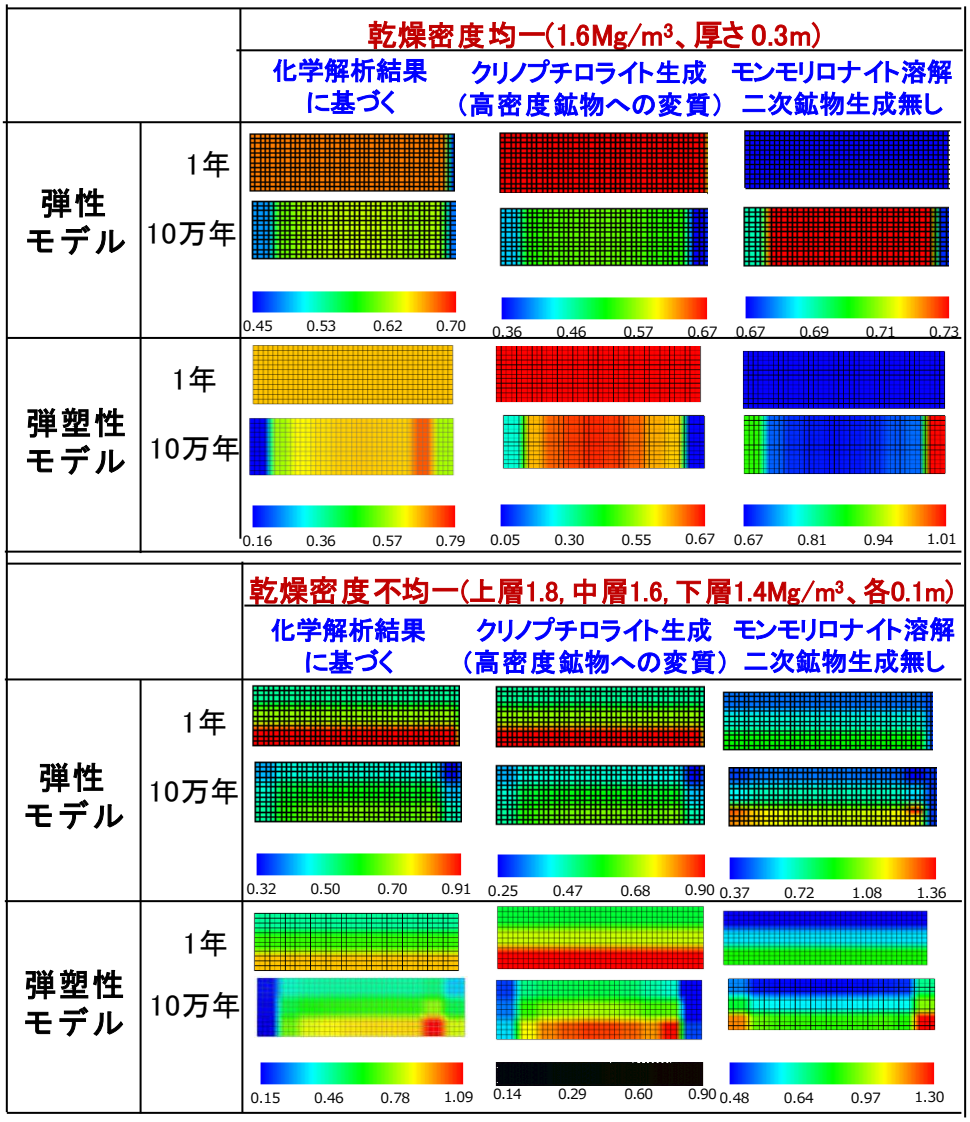


図 1.5.1-17 力学解析の構成則を弾性モデル及び弾塑性モデルとした長期力学挙動解析の結果の例（緩衝材部分の間隙比 e の分布）

1.6 平成 29 年度の実施事項

1.4 及び 1.5 に示した 5 年間の全体計画及び平成 28 年度までの成果を踏まえて平成 29 年度の検討を行い、成果のとりまとめを行った。各項目の平成 29 年度の実施内容を以下に示す。

(1) 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化（第 2 章）

1) ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化(2.1 節)

ベントナイトの化学変質に伴う二次鉱物生成挙動に関する試験データを拡充して二次鉱物の生成のモデル案について検討して信頼性の向上を行った。加えて、化学解析手法への反映方法について具体化した。

2) セメントーベントナイト接触部の挙動把握（2.2 節）

セメントーベントナイト接触試料（浸漬試験）について、これまでの結果（セメント側からベントナイト側への Ca 移行、ベントナイト側での二次鉱物である C-S-H の生成、及び、モンモリロナイトの Ca 型化）を化学変質のメカニズム及び材料種の影響の観点からまとめた。また、引き続き Nagra の GTS で採取した試料の分析を XAFS 分析等を使用して実施し、セメントーベントナイト接触部の C-S-H の生成等の挙動に関して試料の採取箇所の環境等を考慮して結果をまとめた。

3) ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化（2.3 節）

これまでにモンテカルロシミュレーションを使用した円盤状粒子の積層モデルで算定した、モンモリロナイトの乾燥密度と実効反応表面積の関係について、物理的意味付けが可能な数式として定式化して、化学解析に使用する溶解速度式へ反映できるようにした。

4) セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化（2.4 節）

これまでに現実的なセメント系材料（セメント種、モルタル材料）への対応の検討を進めてきた物質移行特性（拡散係数）のモデルについて、モルタル材料への対応のための遷移帯の変質挙動の拡散係数予測モデル中での取り扱いについて検討し、これまでの成果と共にとりまとめた。

(2) 緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化（第 3 章）

1) 力学挙動に関する試験とモデル化（3.2 節）

これまでに試験結果に基づいてモデル化を進めてきた、ベントナイトの化学変質（溶解と二次鉱物生成）を伴う力学挙動のモデルを高度化し信頼性を向上させた。膨潤挙動に関して、モンモリロナイト含有量が減少する程、完全飽和線（正規圧密曲線）と一致しない点の非可逆比によるモデルについて、Ca 型ベントナイトに関する試験データを拡充し検討した。さらに、これまで知見が少なく力学挙動の解析に重要な、ベントナイトの限界状態線の挙動に関する知見の拡充のため、三軸 $\overline{CU}$ 試験での評価手法を検討した。そして、これまでのベントナイトの圧密、膨潤、限界状態線（せん断）に関するモデル化の成果をとりまとめた。

2) 透水挙動に関するモデル化（3.3 節）

これまでに構築してきた Kozeny-Carman 則による化学変質を考慮した緩衝材の透水係数式について、Na 型ベントナイトの溶解、Ca 型化の影響などの実測値との整合性を高める検討を行い、成果をとりまとめた。

(3) 人工バリア評価の初期条件の設定（第 4 章）

1) セメント系材料の熱変質条件（C-S-H の結晶化条件）の把握のための試験（4.1 節）

これまでに結晶化条件を確認するために実施してきた合成 C-S-H、合成 C-A-S-H、各種セ

メント水和物の粉体の定温度試験に関して、試験を継続して知見を拡充し、結晶化の状況を確認すると共に、結晶化が起きやすい条件について得られた知見を基にまとめた。

2) セメント系材料の熱変質（C-S-H の結晶化）が材料物性値に及ぼす影響（4.2 節）

人工バリアの制限温度 80℃以下でセメント系材料の C-S-H の結晶化がこれまでの試験結果より懸念されることから、結晶化の物性値への影響を把握するために実施しているバルク試料の定温度試験を継続し、確認を進め、成果をとりまとめた。

3) セメント系材料の熱変質条件の検討（C-S-H の結晶化条件）（4.3 節）

これまでに、1)のセメント系材料の熱変質に関連して、熱履歴を長期間受けた構造物から採取したコンクリート（経年コンクリート）の分析結果と、長期間経過したフライアッシュセメント使用のコンクリートの分析結果について整理、考察した。また、1）及び 2）で実施した試験により得られた知見を整理した。それらを踏まえて、結晶化のメカニズムを考察してまとめると共に、長期解析の初期条件への反映について考察した。

4) 人工バリアのベントナイトの長期挙動に及ぼす C-S-H ゲルのトバモライト化の影響（4.4 節）

C-S-H ゲルのトバモライト化（結晶化）を初期条件に考慮した化学解析を実施し、C-S-H ゲルのトバモライト化がベントナイトの変質にどのような影響を及ぼすかを確認し、まとめた。

(4) HMC 連成解析手法の検討と閉鎖後長期の評価（第 5 章）

1) HMC 連成解析に関わる化学解析手法に関する検討及び長期解析（5.1 節）

これまでに人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化（第 2 章）で検討してきた、ベントナイト系材料の溶解、ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成、及び、セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化の各現象モデルを化学解析に組み込み、これらの現象を考慮する事による長期挙動解析の結果への効果等を考察した。

2) 人工バリアの閉鎖後長期の化学変質を考慮した力学水理挙動解析(HMC 連成解析)（5.2 節）

人工バリアの長期挙動解析を今フェーズの検討成果を反映した HMC 連成解析により実施した。長期挙動解析の初期条件の設定の影響について検討するために、坑道埋め戻し後の冠水過程で生じる緩衝材の密度分布を力学解析により計算した。この結果を処分場閉鎖時点の設定（初期条件）として、5.1 節で検討した現象モデルを組み込んだ化学解析による長期挙動解析を力学解析に反映して、2 次元の長期挙動解析を実施した。

長期挙動解析の結果に基づき、人工バリアの長期挙動及び性能について、従来の評価結果とも比較し、本事業で検討した各種現象モデルの効果も含め、考察してまとめた。

3) 人工バリアの閉鎖後長期の挙動解析（核種移行解析）（5.3 節）

平成 28 年度の HMC 連成解析による人工バリアの長期変遷挙動とそれによるパラメータを用いて主要核種の核種移行解析を行い、その結果を平成 24 年度の核種移行解析結果、及び、TRU2 次レポートの核種移行解析結果と比較検討した。それにより、本事業で検討した現象モデル等を考慮した HMC 連成解析で示された人工バリア長期挙動が、核種移行挙動にどのような影響を与えるのかを確認した。また、以上の検討に基づき核種移行に影響が大きい因子及び人工バリアの成立性について考察するとともに、顕在化した課題をまとめた。

1 章の参考文献

[1] 原子力発電環境整備機構、「地層処分事業の技術開発計画－概要調査段階および精密調査段階に向けた技術開発－」、NUMO-TR-13-02、(2013) など

[2] 電気事業連合会 核燃料サイクル開発機構： TRU 廃棄物処分技術検討書 －第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発とりまとめ－JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, (2005)

[3] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術　人工バリア長期性能評価技術開発　平成 19 年度～24 年度取りまとめ報告書 (2013)

[4] Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J.: User's guide to PHREEQC (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259 (1999)

[5] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 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 (第 4 分冊) －人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2014)

[6] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 26 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 (第 4 分冊) －人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2015)

[7] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 27 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 (第 4 分冊) －人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2016)

[8] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 28 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 (第 4 分冊) －人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2017)

[9] 電気事業連合, 核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書 －第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 根拠資料集 4-2 (2005)

[10] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 24 年度　地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術　人工バリア長期性能評価技術開発　報告書 (第 1 分冊) ―人工バリアの長期挙動の評価―, pp.7-28~7-34 (2013)

第2章　人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化

第 2 章では、人工バリア材料であるベントナイト系材料及びセメント系材料の化学変質挙動に関し、人工バリアの長期挙動を評価するための HMC 連成解析で重要となる、化学変質に関わる現象、力学挙動との相互影響を考慮すべき現象等をとりあげ、そのモデル化について検討をした。ベントナイト系材料については、変質の長期挙動及び力学との相互影響に関わる二次鉱物の生成に関するモデル化(2.1 節)、セメントーベントナイト接触部の挙動把握(2.2 節)及びモンモリロナイトの溶解速度式に関わる圧密系での実効反応表面積のモデル化(2.3 節)について検討をした。セメント系材料については、変質に伴う物質移行特性(拡散係数)変化のモデル化(2.4 節)を検討した。

2.1　ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化

2.1.1　実施概要

人工バリアの閉鎖後の長期挙動において、どのような種類の二次鉱物がどのようなタイミングで生成するかは、化学解析での取り扱いにより、解析結果に大きな違いをもたらす可能性がある。TRU2 次レポート[1]においては、鉱物の溶解度に応じ瞬時平衡で沈殿する条件になっているため、核形成等の現実的な二次鉱物生成過程を考えると改良すべき点も考えられる。加えて、これらの化学変質によってもたらされるベントナイトの膨潤挙動や体積変化(密度変化)は、長期の力学挙動での取り扱いによって解析結果に影響を及ぼす。ここでは、ベントナイトのセメント影響によりモンモリロナイトが溶解し、それに伴い生成する二次鉱物としてゼオライトを対象として二次鉱物の生成に関するモデル化を行う。このモデルは、化学解析及び力学解析それを連成した HMC 連成解析に考慮するもので、人工バリアの長期挙動の評価の信頼性を向上させることを目的とする。

ベントナイトの化学変質において生成する二次鉱物であるゼオライト鉱物は、第 2 次 TRU レポート(図 4.4.2.2-4)で整理されている[1]。対象となる主なゼオライトは、フィリップサイト(図表中では PHI)、クリノプチロライト(図表中では CLP)、アナルサイム(図表中では ANA)及びローモンタイト(図表中では LAU)である。

これらのゼオライト鉱物の化学組成を整理すると図 2.1.1-1 の通りになる。ベントナイトの変質におけるゼオライトの生成種類は、地下水、セメント浸出水の成分、ベントナイトの溶解成分との関連により変化することが予想される。

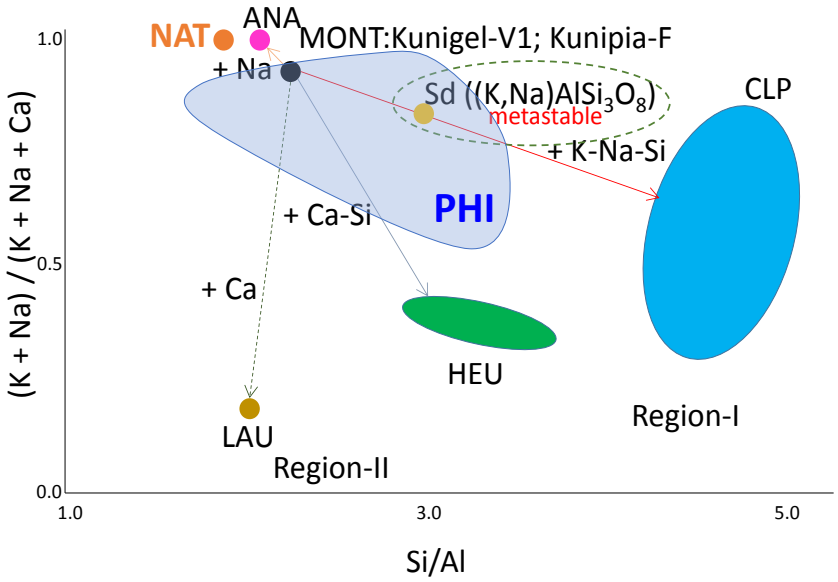


図 2.1.1-1　ベントナイト(モンモリロナイト)の溶解に伴い生成するゼオライトの変質

鉱物名の略称の内訳：　ANA: アナルサイム、CLP: クリノプチロライト、HEU: ヒューランダイト、LAU: ローモンタイト、NAT: ナトロライト、MONT: モンモリロナイト、PHI: フィリップサイト、Sd: サニディン

本検討では、平成 28 年度までに、Na-OH 溶液でのアナルサイム生成を想定した試験及び Na-K-OH 溶液でのクリノプチロライト等の生成を想定した試験を行い、生成挙動を確認した。後者の試験では、干渉計で実施したその場観察試験で二次鉱物の粒子が成長する基本的な挙動を把握することができた。加えて、ベントナイトの溶解から二次鉱物の生成の過程をこれまでの成果と共に整理し（図 2.1.1-2）、その主要な部分となる、二次鉱物の沈殿挙動に関して古典的核形成理論をもとに、化学解析へ適用する手法を提示した[2]。加えて、この古典的核形成理論を適用した手法について、試験試験データをもとに検証等を行った[3]。

平成 29 年度は、これまでに検討してきた二次鉱物の生成挙動のモデルを、試験データを取得して現象を確認しつつ構築を行い、解析手法への導入方法について検討した。

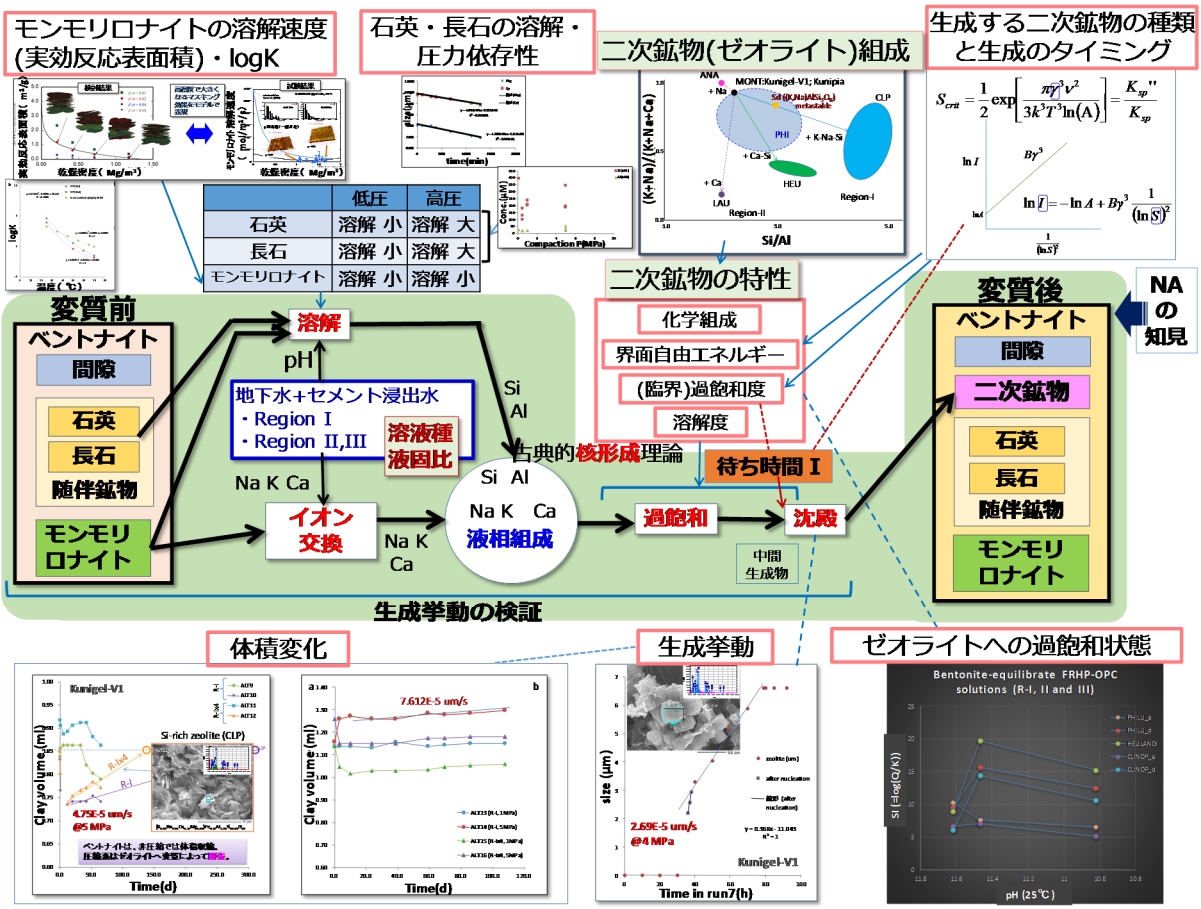


図 2.1.1-2　二次鉱物生成過程に関するモデル化案

2.1.2　ベントナイトからのゼオライト生成その場観察試験

平成 27 年度に実施した 4 MPa に加圧したベントナイトにおけるフィリップサイト生成と成長観察は、加圧した系では Region-I 相当のセメント溶出液でのシリカや長石溶解による Si, Al 成分の添加とモンモリロナイト溶出がカップリングしてややシリカに富むゼオライトのフィリップサイトがクリノプチロライト添加系において生成することを実験的に示した。これはアルカリ変質におけるゼオライトの不均質核形成挙動を観察したことになる。またこれを受けて実施した平成 28 年度試験では、クリノプチロライト添加により、フィリップサイトからナトロナイトまでのシリカに乏しいゼオライトが生成することが確認できた。

平成 27 年度は、核生成までの待ち時間（核生成のしやすさ）が、各種ゼオライトで異なることを、界面自由エネルギーの違いにより説明できる可能性を定性的に示し、平成 28 年度はより定量的に確認する試験を干渉計その場観察用自動圧縮セルとシリンジ試験によって行い、フィリップサイトとナトロライトの核生成速度式のパラメータを取得してゼオライト生成速度の定式化を試み、古典的核形成理論の適用性を確認した。

これらを受けて平成 29 年度は、添加するゼオライト種を変えることによって、その添加ゼオライトの組成よりも生成ゼオライトは常にシリカに乏しい組成のゼオライトが生成する原因を、同

じく古典的核形成理論によって説明可能かを検討し、得られた知見は核形成挙動を取り込んだ解析に反映させる。すでに存在するゼオライトに対して二次的に生成するゼオライトが異なる問題は、例えばベントナイトに初生的に含まれるゼオライトがクリノプチロライトや、ヒューランダイト、アナルサイムであった場合、それらがセメント浸出溶液と反応し、ある待ち時間の末、ゼオライトが生成するのか、あるいは何も生成しない（実験時間よりも長期間の待ち時間が必要）のかを推定することが可能となる。

(1) 試験方法

1) 試験装置およびその場観察

ベントナイトの変質観察のために使用した自動圧縮セルの試験体系を図 2.1.2-1 に示す。試験体系は平成 28 年度までの試験[3]に従った。自動圧縮セルを使用して、干渉計にて二次鉱物の生成状況のその場観察を経時的に行った。試験は反応容器内の溶液が充分置換されるまで 1-3 日間の通水を行った後に、送液を停止させ、セルの一軸圧縮状態と温度を一定に保持して、垂直走査干渉計における明視野撮影を 10 分インターバル撮影にて行った。観察した視野内のゼオライト粒子のうち、サイズの時間変化を示すものについて、そのサイズ変化を時間に対してプロットし、その粒子が核形成を開始した時間を逆算した。

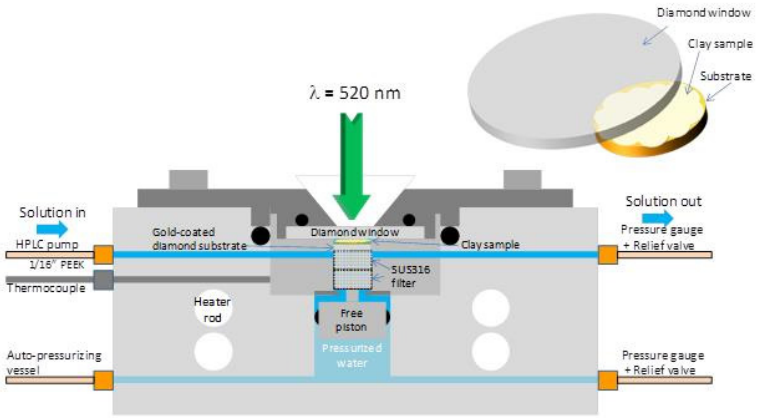


図 2.1.2-1 ゼオライト生成その場観察の試験体系

2) 干渉計によるその場観察試験の条件及び分析項目

平成 29 年度の干渉計によるその場観察試験の条件と分析項目を表 2.1.2-1 その場観察試験の条件にまとめて示す。

表 2.1.2-1 その場観察試験の条件

In-situ observation					
Run#	Comp. P (MPa)	Temp (°C)	Solid	Region-I solution conc. (M)	Analyses
ALT-VSI9	4.0	70	Bentonite (KV1-fine)+PHI	0.5	・FESEM-EDS ・μ-XRD ・AFM ・ICP-AES
ALT-VSI10			Bentonite (KV1-fine)+NAT		
ALT-VSI11			Bentonite (KV1-fine)+HEU		

3) 試験に用いた材料

・通水液

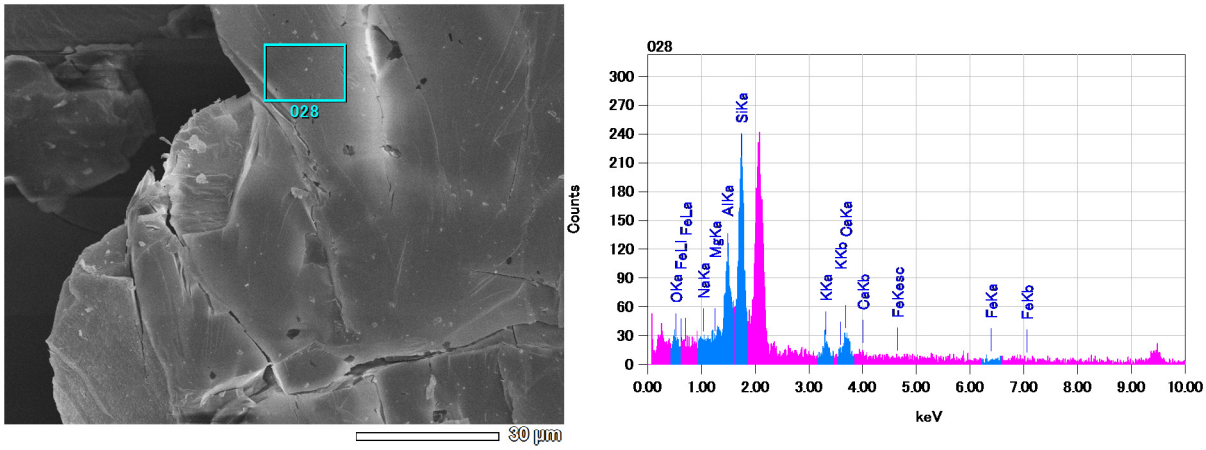
干渉計試験での通水液は、Region-I 溶液(KOH 0.3, NaOH 0.2, $Ca(OH)_2$ 70 mM)を用いた。

・ベントナイト

平成 28 年度の試験における細粒に分級した Kunigel-V1 (KV1-f)[3]と同様とし、その場観察セル用に最適化（圧縮を均等に行うために粗粒な粒子の排除）するために、エタノール中の水ひ処理によって均質化、細粒化した。

・ゼオライト

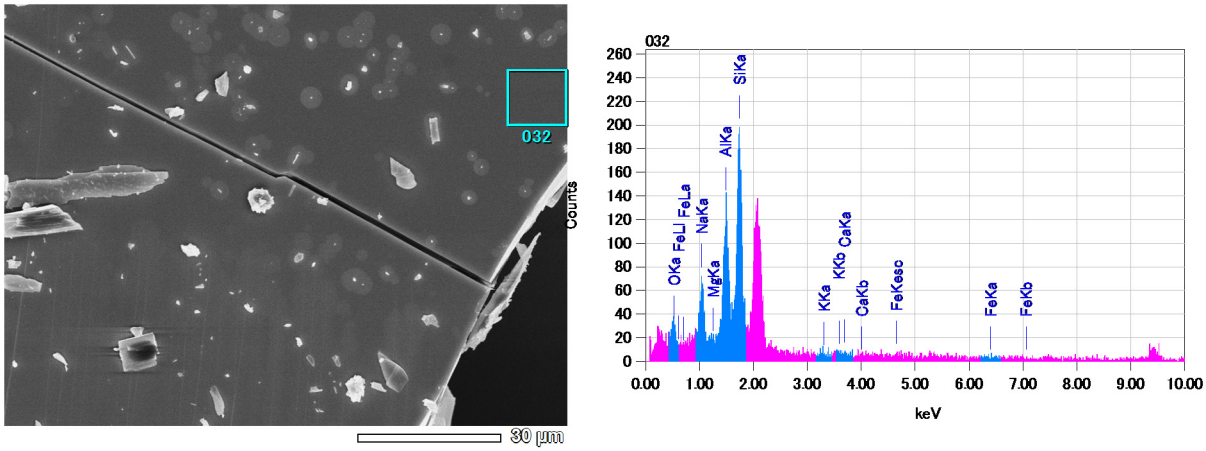
種結晶に使用する各ゼオライト試料の化学組成および、KV1-f との混合状態の確認を FESEM-EDS および通常の光学顕微鏡で化学組成と粒子の状態（表面形状と形態）の確認を行った。図 2.1.2-2 から図 2.1.2-5 に使用した各ゼオライトの FESEM/EDS による観察及び化学組成分析の結果を、図 2.1.2-6 にベントナイトとゼオライトの混合状態の写真を示す。各ゼオライトを化学分析の結果に基づいて分類した結果は、図 2.1.4-2 に示した。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6979
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.20						
Na K	1.041	0.37	1.23	0.53	Na2O	0.49	0.13	0.5967
Mg K								
Al K	1.486	10.34	1.20	12.75	Al2O3	19.53	3.12	18.2708
Si K	1.739	29.90	1.50	70.84	SiO2	63.96	8.66	54.3246
K K	3.312	5.42	1.35	4.61	K2O	6.53	1.13	11.6684
Ca K	3.690	6.78	1.86	11.26	CaO	9.49	1.38	15.1395
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	14.41	

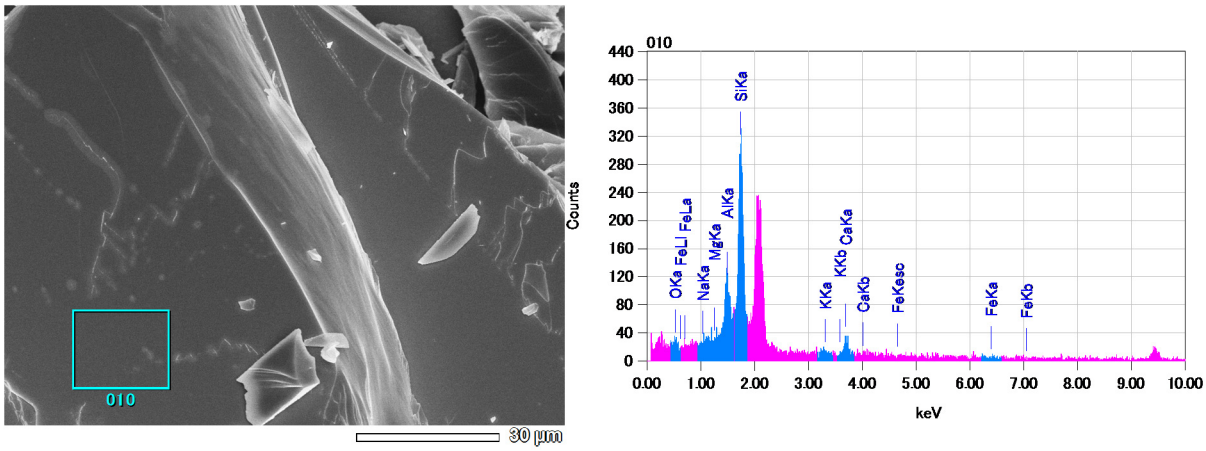
図 2.1.2-2 フィリップサイトの粒子表面と化学組成



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5478
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.34						
Na K	1.041	10.47	0.58	15.60	Na2O	14.11	3.69	20.9216
Mg K	1.253	0.05	0.63	0.15	MgO	0.09	0.02	0.0870
Al K	1.486	14.96	0.66	18.99	Al2O3	28.26	4.50	27.9265
Si K	1.739	26.46	0.85	64.53	SiO2	56.60	7.64	49.3725
K K	3.312	0.38	0.71	0.33	K2O	0.45	0.08	0.8916
Ca K	3.690	0.18	0.96	0.31	CaO	0.25	0.04	0.4560
Fe K	6.398	0.16	2.58	0.10	Fe2O3	0.23	0.02	0.3448
合計		100.00		100.00		100.00	15.99	

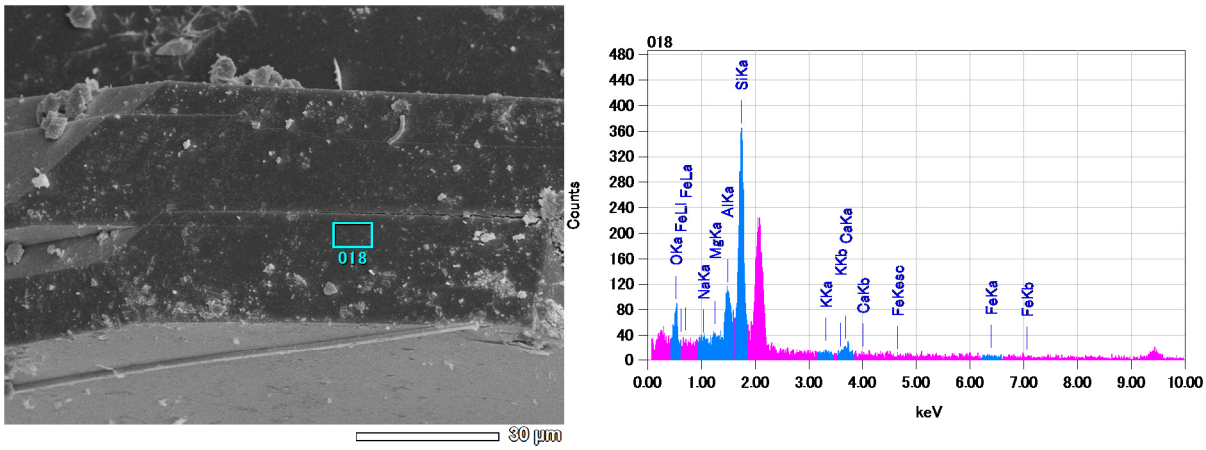
図 2.1.2-3 ナトロライトの粒子表面と化学組成



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6302
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.06						
Na K	1.041	0.68	0.97	0.95	Na2O	0.91	0.23	1.1543
Mg K	1.253	0.30	0.90	0.80	MgO	0.50	0.10	0.4803
Al K	1.486	8.65	0.96	10.30	Al2O3	16.35	2.51	15.8666
Si K	1.739	33.27	1.18	76.12	SiO2	71.17	9.27	63.8048
K K	3.312	0.97	1.08	0.79	K2O	1.17	0.19	2.1541
Ca K	3.690	6.77	1.46	10.86	CaO	9.48	1.32	15.9358
Fe K	6.398	0.30	3.98	0.17	Fe2O3	0.43	0.04	0.6042
合計		100.00		100.00		100.00	13.67	

図 2.1.2-4 ヒューランダイトの粒子表面と化学組成



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5849
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		50.58						
Na K	1.041	0.55	0.82	0.76	Na2O	0.74	0.18	1.0061
Mg K	1.253	1.15	0.76	3.00	MgO	1.90	0.36	1.9514
Al K	1.486	7.89	0.82	9.31	Al2O3	14.91	2.22	15.1884
Si K	1.739	36.37	1.01	82.47	SiO2	77.80	9.83	73.6172
K K	3.312	1.07	0.95	0.87	K2O	1.29	0.21	2.4673
Ca K	3.690	2.17	1.28	3.45	CaO	3.03	0.41	5.3019
Fe K	6.398	0.22	3.44	0.13	Fe2O3	0.32	0.03	0.4677
合計		100.00		100.00		100.00	13.24	

図 2.1.2-5 クリノプチロライトの粒子表面と化学組成

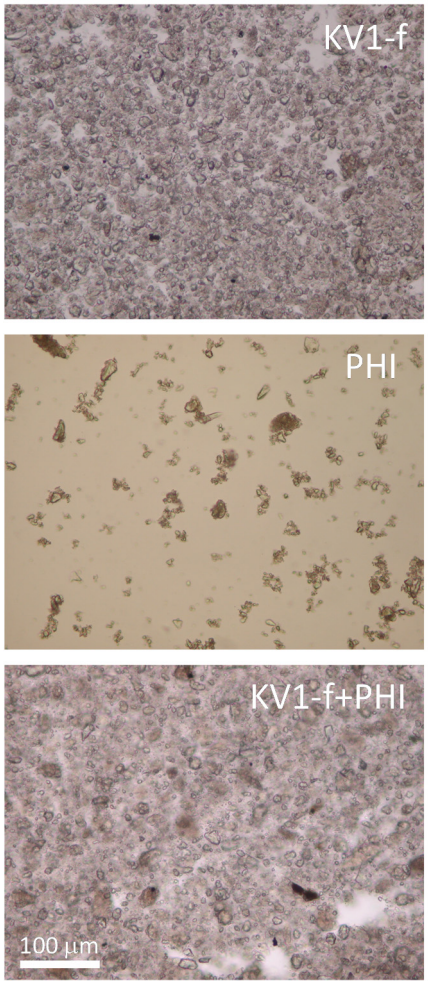


図 2.1.2-6 細粒クニゲルＶ１(KV1-f)、フィリップサイト粉末(PHI)、およびそれらの混合試料(KV1-f+PHI)の光学顕微鏡写真

4) 変質相の観察と分析

干渉計試験で試験後に回収した試料より、変質の状態を把握するために、生成した二次鉱物を観察及び分析により確認した。微細観察、分析を FESEM-EDS(JEOL JSM-6700F)で行った。結晶学的同定として、ダイアモンド基板や窓に付着した状態の試料をピンセットで削り取り、ガラスキャピラリー先端に付着させ、エタノール洗浄で回収し、300 ミクロンビームの X 線を照射してマイクロ XRD 分析(Rigaku Rint-Rapid)を行った。ベントナイト中のモンモリロナイトの溶解や変質による形状変化を分子レベルで確認するために、鉱物単分子層観察として、マイクロ XRD 測定に供した試料の一部を純水分散してイオン交換樹脂によって脱イオンした分散液を白雲母基板に滴下して乾燥させ、AFM (Veeco 社製)でコンタクトモード測定をした。

5) 溶液の分析

二次鉱物の生成現象において、溶液の過飽和度は極めて重要な情報である。干渉計試験後の通水液の化学組成を ICP-AES で測定した。分析した通水液の化学組成を元に二次鉱物の生成時の過飽和度の推定を行った。

(2) 試験結果

1) 干渉計によるその場観察観察結果

a. ALT-VSI9

ベントナイト試料は、KV1-f と粉砕したフィリップサイト(~1 mass%)の混合試料であり、視野の粒子の状態観察を行った。変化を確認し、変質相で視野が覆い尽くされるまでの間の観察結果を図 2.1.2-7 に示す。このうち、解析対象領域の拡大観察結果を図 2.1.2-8 から図 2.1.2-10 に示す。その場観察による ALT-VSI9 の測定結果を表 2.1.2-2 に示す。

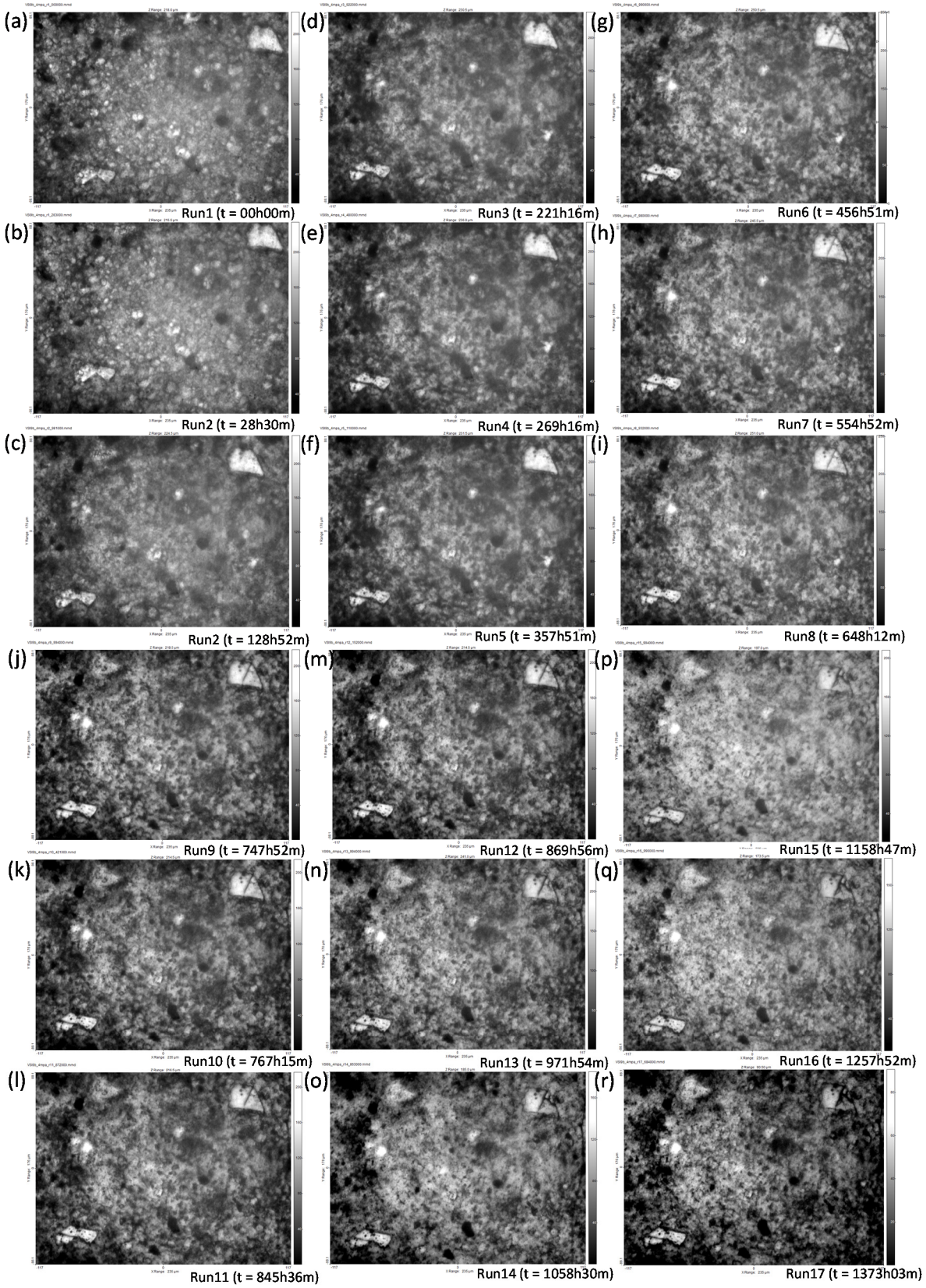


図 2.1.2-7　ALT-VSI9 のその場観察結果

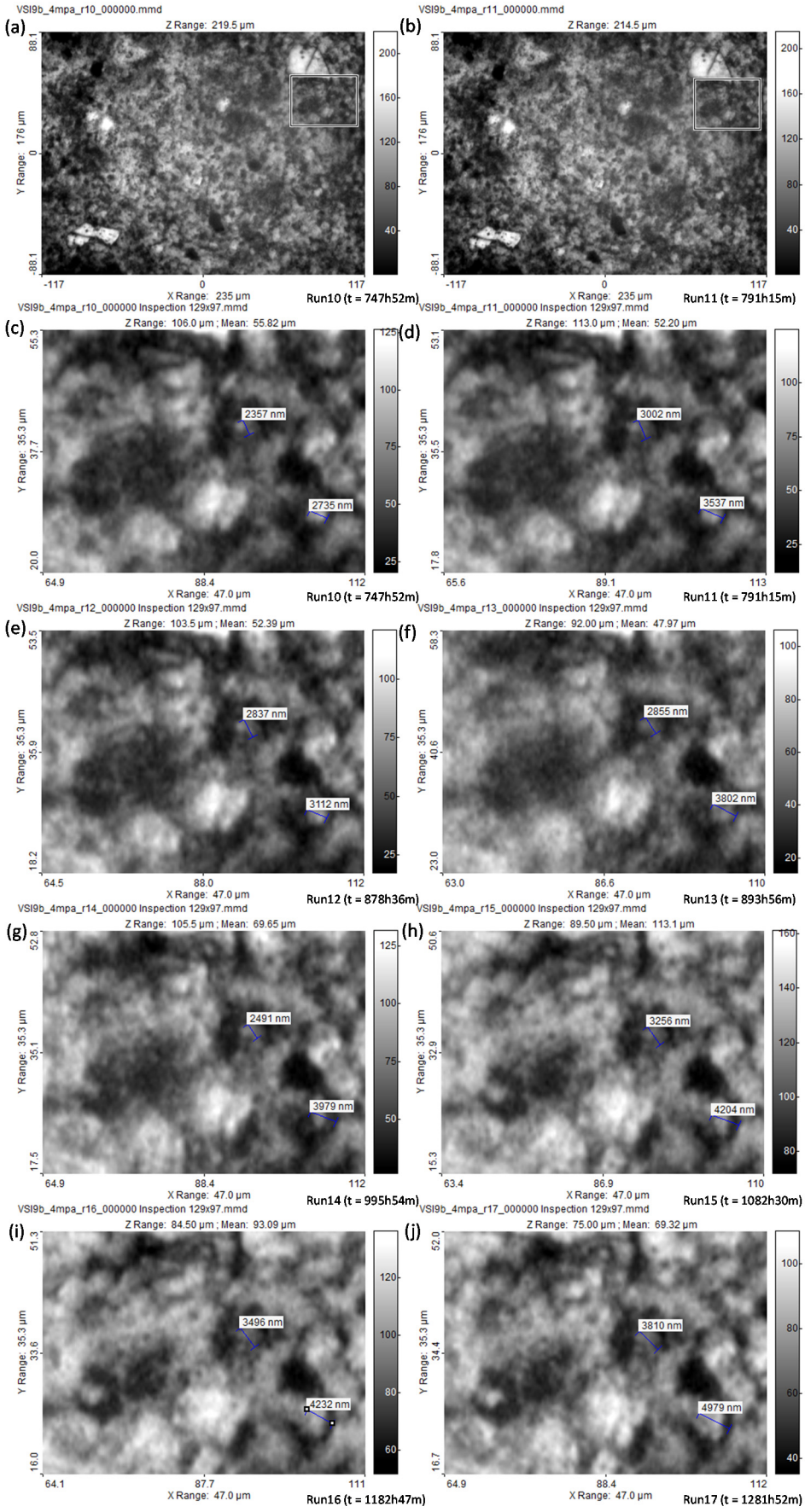


図 2.1.2-8　ALT-VSI9 のその場観察結果拡大図（1）

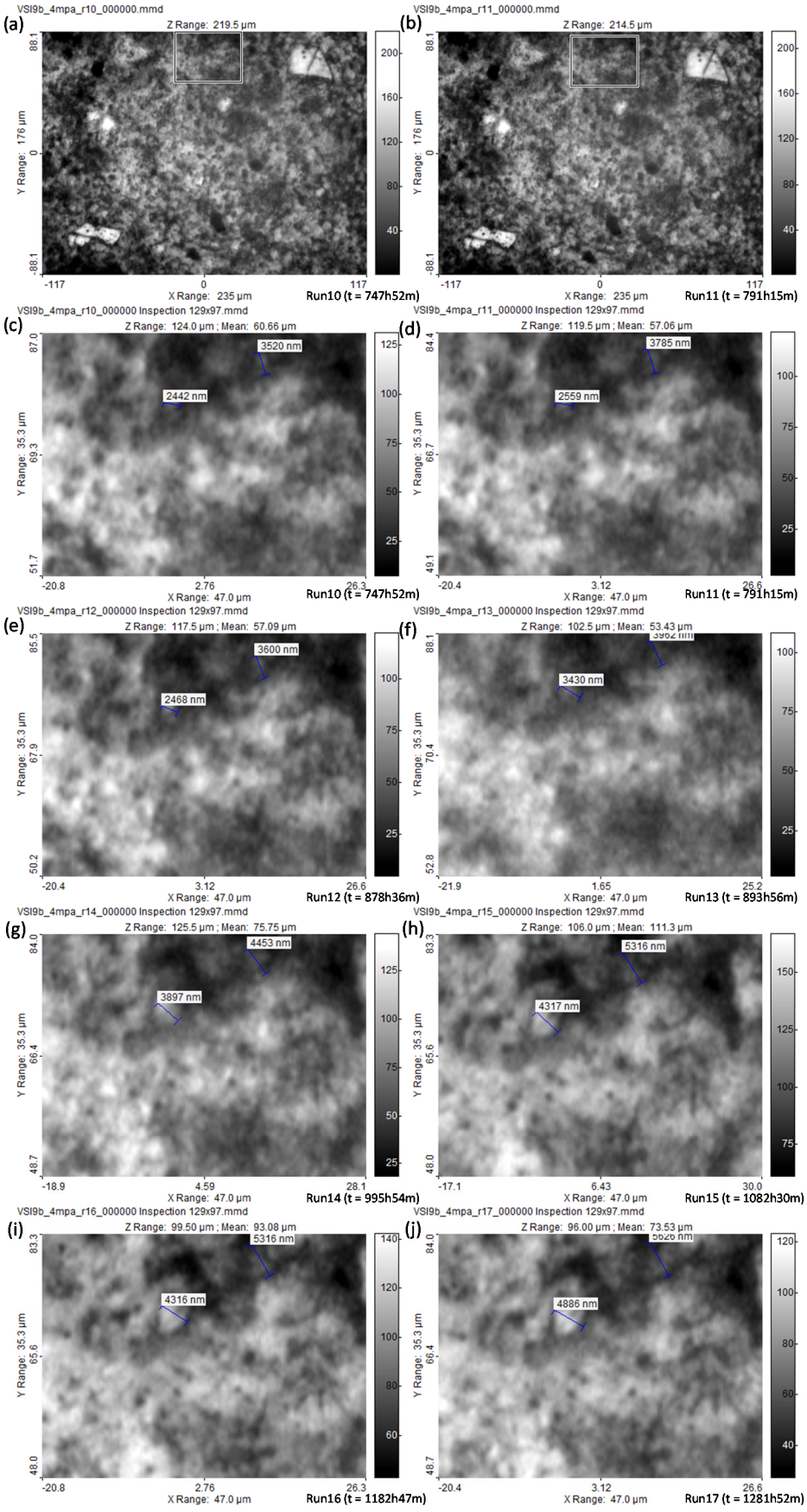


図 2.1.2-9　ALT-VSI9 のその場観察結果拡大図 (2)

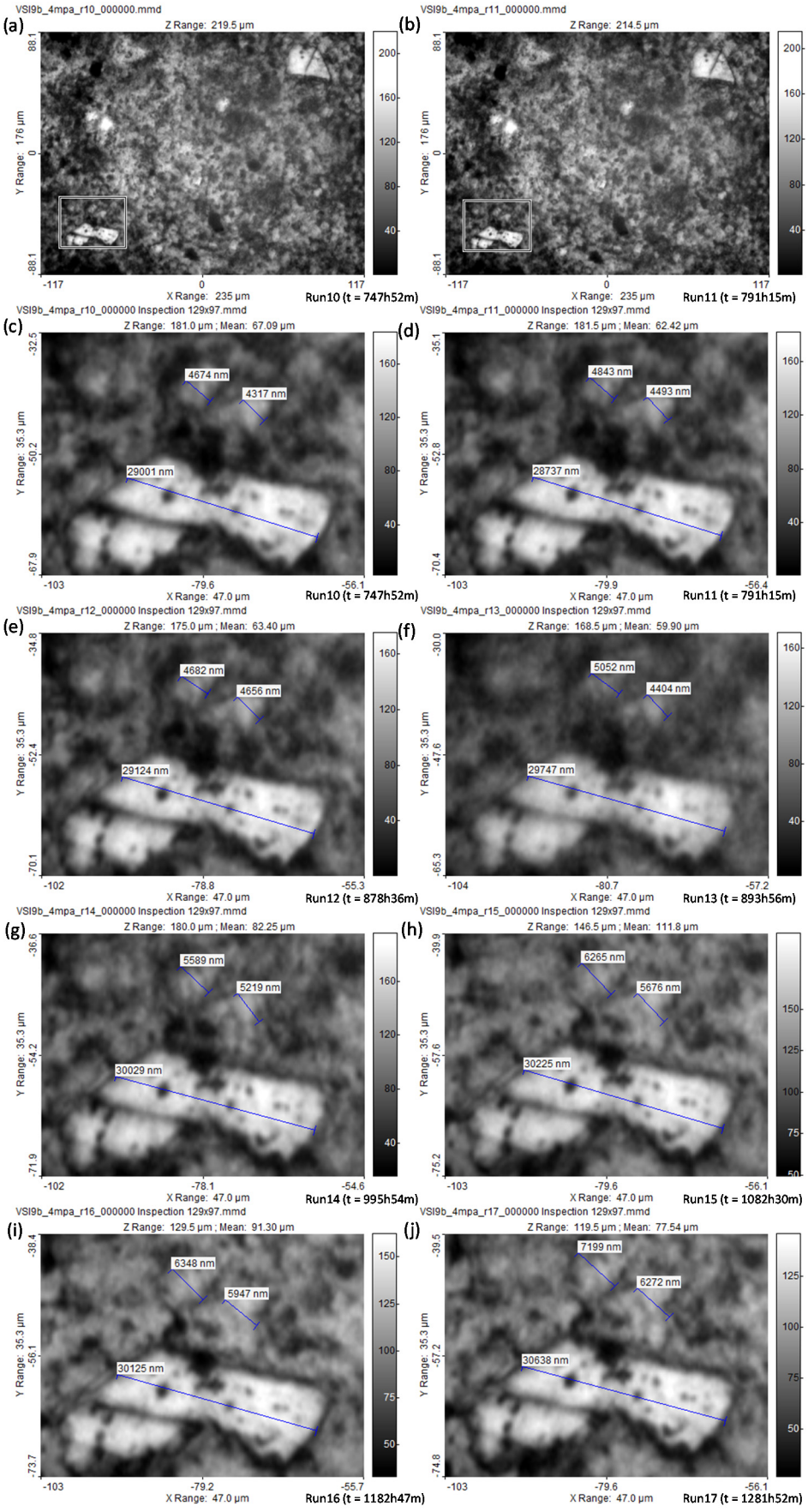


図 2.1.2-10　ALT-VSI9 のその場観察結果拡大図 (3)

表 2.1.2-2 ALT-VSI9 のその場観察試験のまとめ

Run# ALT-VSI9b	Solution	compaction P (MPa)	Temperature (°C)	pH calc	solution volume (ml)	solution volume (ml)	flow rate (ul/min)	date (yyyy/mm/dd hh:mm)		duration (min)	reaction period (hr)	Remarks
Kunigel-V1 fine+PHI								2017/7/13 10:10		0	0.00	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	6.5	6.5	21.7	2017/7/13 15:10	5:00:00	300	5.00	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	7.5	14.0	6.0	2017/7/14 11:55	25:45:00	1545	25.75	
Run2	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/7/18 19:02	128:52:00	7732	128.87	flow stopped
Run3	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/7/22 15:26	221:16:00	13276	221.27	
Run4	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/7/24 15:26	269:16:00	16156	269.27	
Run5	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/7/28 8:01	357:51:00	21471	357.85	
Run6	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/1 11:01	456:51:00	27411	456.85	
Run7	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/5 13:02	554:52:00	33292	554.87	
Run8	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/9 10:22	648:12:00	38892	648.20	calc. nucleation start
Run9	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/13 14:02	747:52:00	44872	747.87	
Run10	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/15 9:25	791:15:00	47475	791.25	
Run11	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/19 0:46	878:36:00	52716	878.60	
Run12	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/19 16:06	893:56:00	53636	893.93	
Run13	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/23 22:04	995:54:00	59754	995.90	
Run14	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/27 12:40	1082:30:00	64950	1082.50	
Run15	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/8/31 16:57	1182:47:00	70967	1182.78	
Run16	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/9/4 20:02	1281:52:00	76912	1281.87	
Run17	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.0	0.0	2017/9/7 16:42	1350:32:00	81032	1350.53	
Run18	R-I	4.0	70	12.3	4.3	18.3	1.5	2017/9/9 15:13	1397:03:00	83823	1397.05	another field of view
										Induction period (min):		**31160**

視野内の結晶サイズの時間変化をプロットすると(図 2.1.2-11)、時間軸への切片が負のものが多く検出されるが、ここでは核形成時間が計算可能なものについての切片時間を直線回帰の式より求め、送液を停止した後の経過時間を待ち時間とした。Run ALT-VSI9 については 14901-7732 = 7169 min を得た（表 2.1.2-2)。

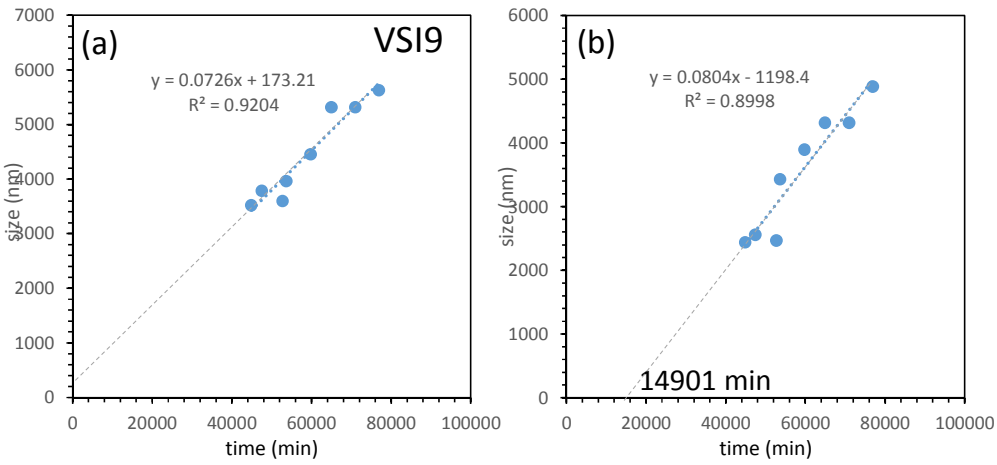


図 2.1.2-11 結晶サイズの経時変化(Run ALT-VSI9)

b. ALT-VSI10

KV1-f と粉砕したナトロライト(~1 mass%)の混合試料の Region-I 溶液中での変質反応過程の観察を行った。観察結果を図 2.1.2-12 及び図 2.1.2-13 に示す。このうち、解析対象領域の拡大観察結果を図 2.1.2-14 から図 2.1.2-16 に示す。その場観察による ALT-VSI10 の測定結果を表 2.1.2-3 に示す。その場観察試験の詳細については表 2.1.2-3 にまとめて示した。粘土粒子が密集したゲル内の鉱物粒子は成長し（図 2.1.2-14)、空隙（溶液で満たされている）の鉱物粒子は時間とともに溶解している様子を確認した（図 2.1.2-15、図 2.1.2-16)。

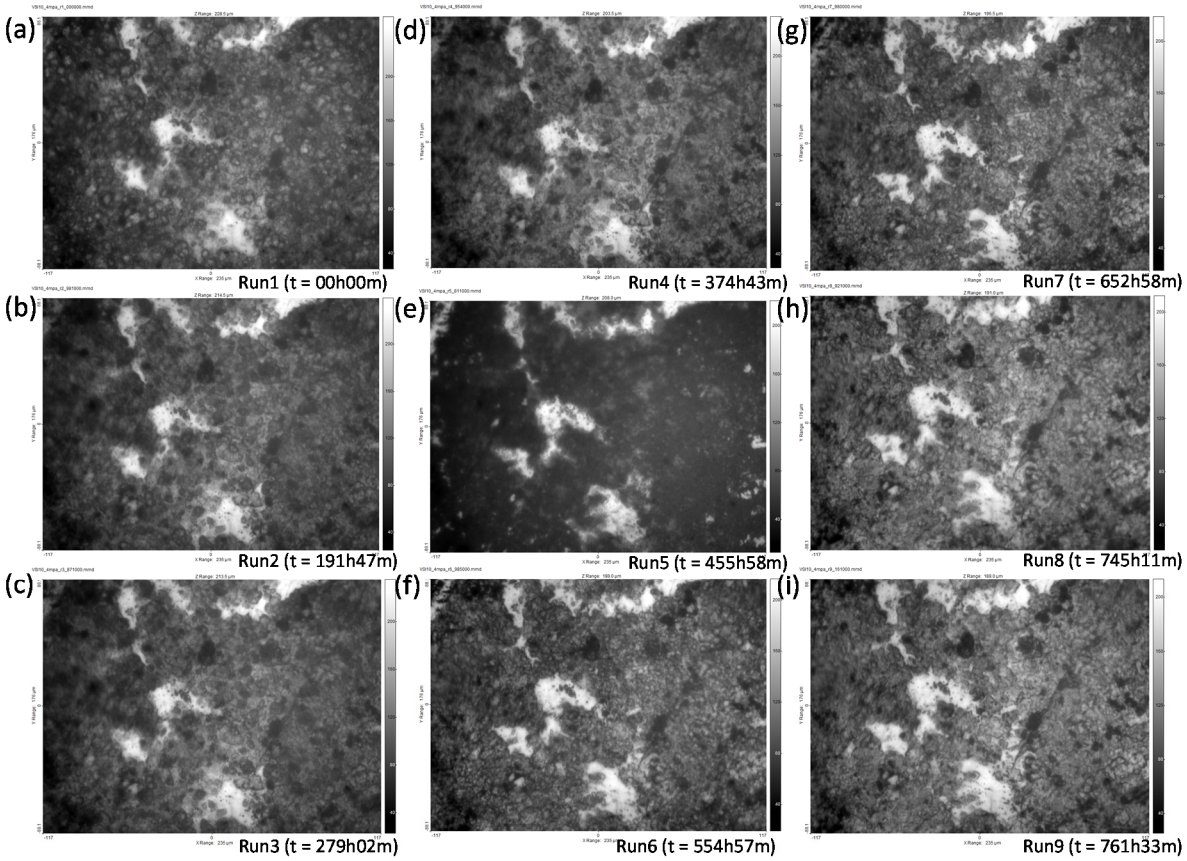


図 2.1.2-12　ALT-VSI10 のその場観察結果 (1)

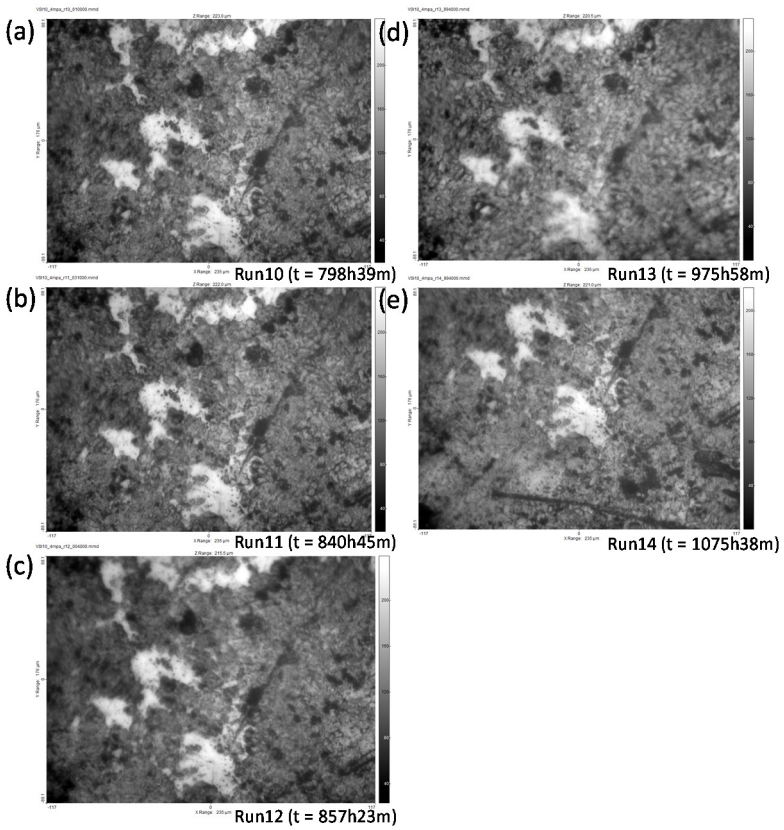


図 2.1.2-13　ALT-VSI10 のその場観察結果 (2)

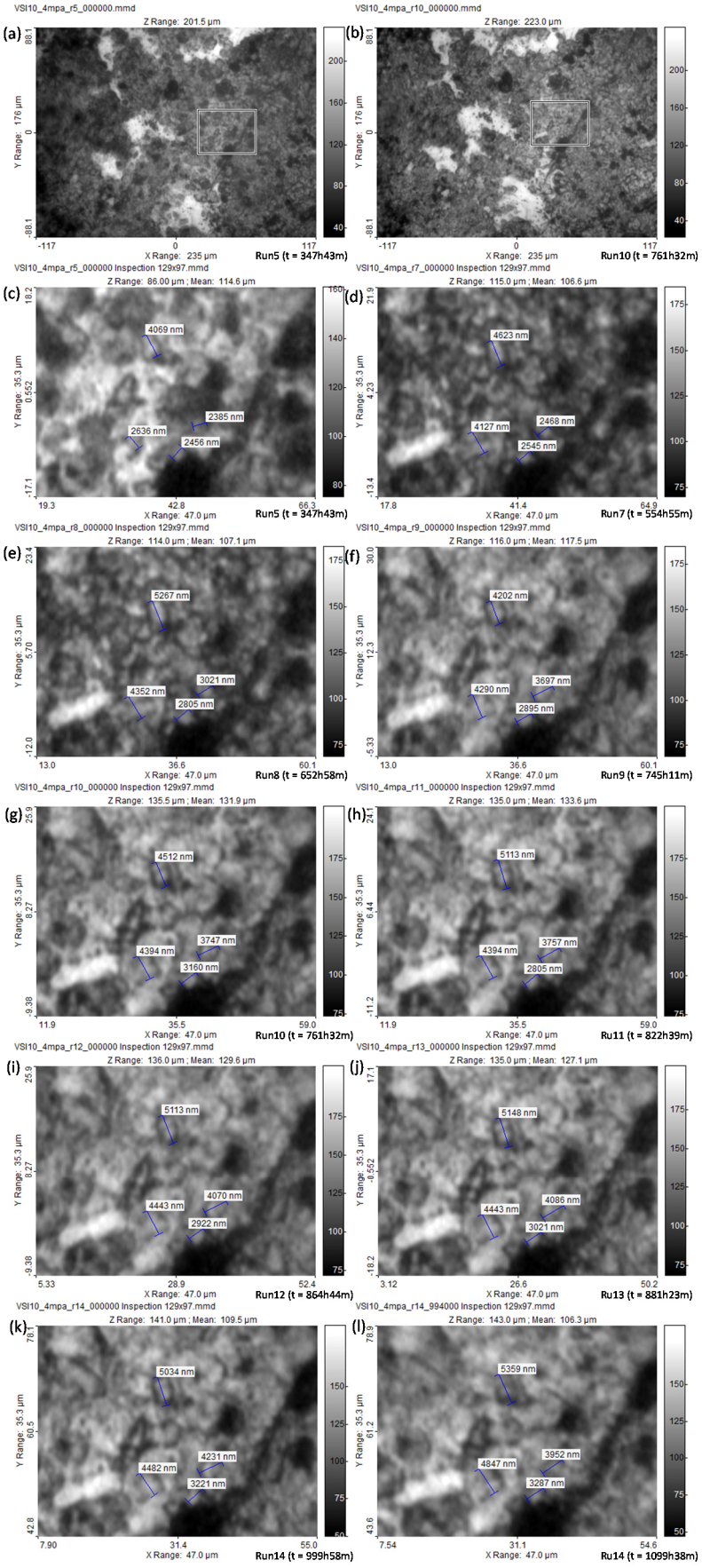


図 2.1.2-14　ALT-VSI10 のその場観察結果拡大図（1）

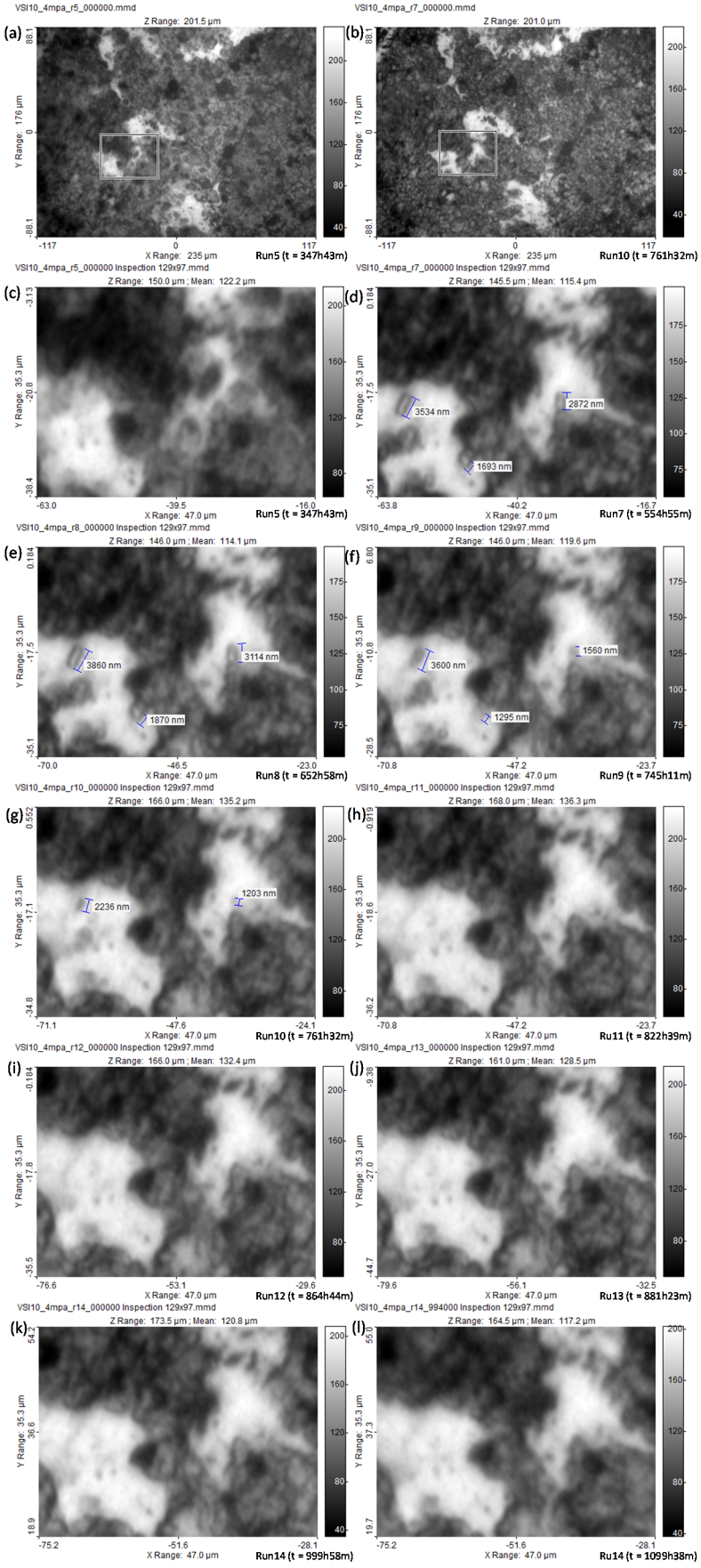


図 2.1.2-15　ALT-VSI10 のその場観察結果拡大図 (2)

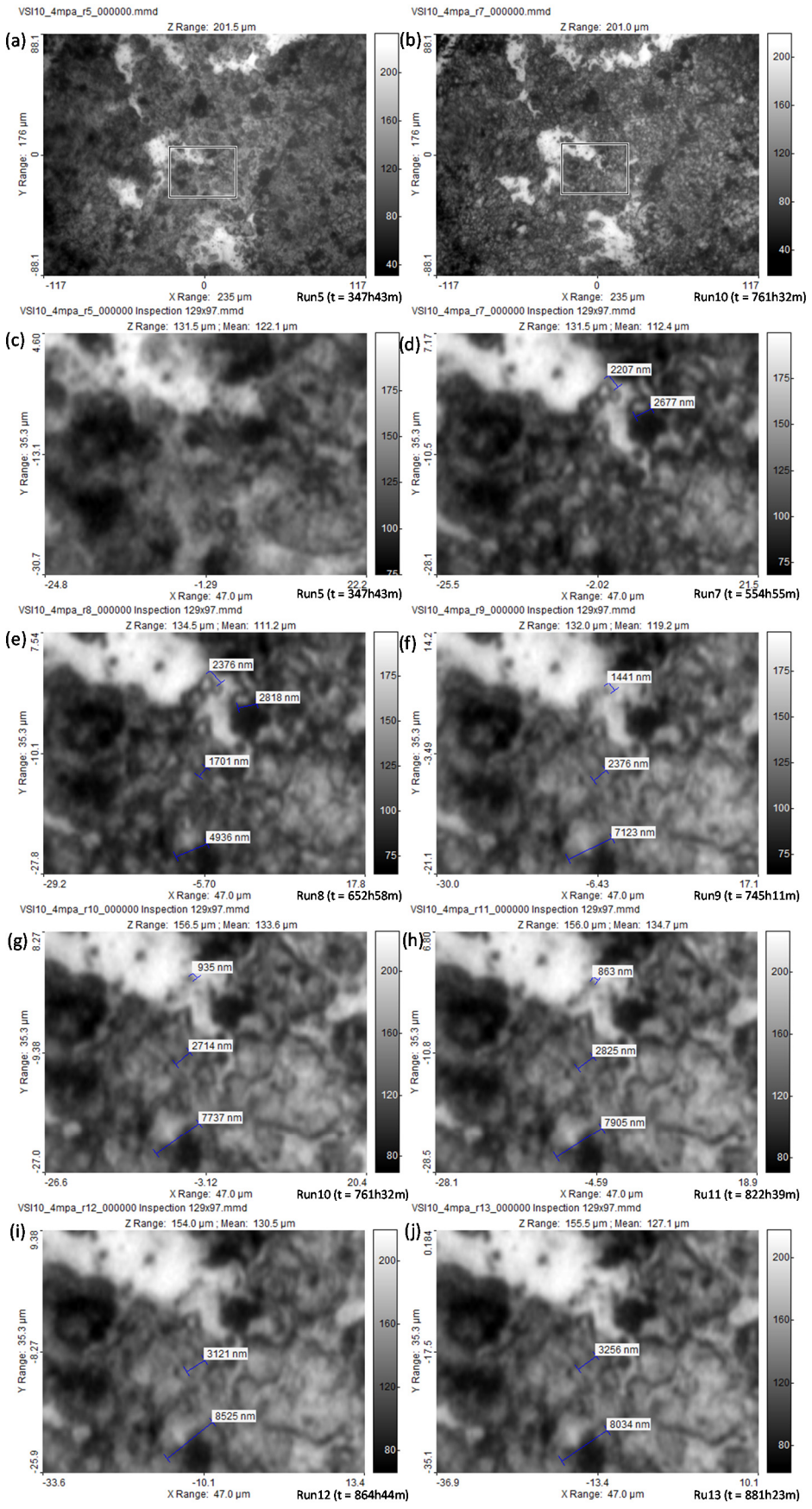


図 2.1.2-16　ALT-VSI10 のその場観察結果拡大図 (3)

表 2.1.2-3　ALT-VSI10 のその場観察試験のまとめ

Run# ALT-VSI10	Solution	compaction P (MPa)	Temperature (°C)	pH calc	solution volume (ml)	solution volume (ml)	flow rate (ul/min)	date (yyyy/mm/dd hh:mm)		duration (min)	reaction period (hr)	Remarks
Kunigel-V1 fine+NAT								2017/9/9 16:45		0	0.00	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	22.0	22.0	8.2	2017/9/11 13:26	44:41:00	2681	44.68	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	8.5	30.5	15.7	2017/9/11 22:29	53:44:00	3224	53.73	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	11.0	41.5	14.4	2017/9/12 11:12	66:27:00	3987	66.45	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	3.9	45.4	8.7	2017/9/12 18:41	73:56:00	4436	73.93	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	7.5	52.9	7.9	2017/9/13 10:25	89:40:00	5380	89.67	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	1.8	54.7	7.8	2017/9/13 14:15	93:30:00	5610	93.50	
Run2	R-I	4.0	70	12.3	0.0	54.7	0.0	2017/9/17 16:32	191:47:00	11507	191.78	flow stopped
Run3	R-I	4.0	70	12.3	0.0	54.7	0.0	2017/9/21 7:47	279:02:00	16742	279.03	
Run4	R-I	4.0	70	12.3	0.0	54.7	0.0	2017/9/25 7:28	374:43:00	22483	374.72	calc. nucleation start
Run5	R-I	4.0	70	12.3	0.0	54.7	0.0	2017/9/28 16:41	455:56:00	27356	455.93	
Run6	R-I	4.0	70	12.3	3.0	57.7	2.1	2017/9/29 16:35	479:50:00	28790	479.83	
Run6	R-I	4.0	70	12.3	6.0	63.7	5.9	2017/9/30 9:35	496:50:00	29810	496.83	
Run6	R-I	4.0	70	12.3	0.0	63.7	0.0	2017/10/2 19:40	554:55:00	33295	554.92	
Run7	R-I	4.0	70	12.3	0.0	63.7	0.0	2017/10/6 21:43	652:58:00	39178	652.97	
Run8	R-I	4.0	70	12.3	0.0	63.7	0.0	2017/10/10 17:56	745:11:00	44711	745.18	calc. nucleation start
Run9	R-I	4.0	70	12.3	0.0	63.7	0.0	2017/10/11 10:17	761:32:00	45692	761.53	
Run10	R-I	4.0	70	12.3	0.0	63.7	0.0	2017/10/13 23:24	822:39:00	47919	798.65	
Run11	R-I	4.0	70	12.3	0.0	63.7	0.0	2017/10/15 17:29	864:44:00	50444	840.73	
Run12	R-I	4.0	70	12.3	0.0	63.7	0.0	2017/10/16 10:08	881:23:00	51443	857.38	
Run13	R-I	4.0	70	12.3	0.5	64.2	0.1	2017/10/21 8:43	999:58:00	58558	975.97	calc. nucleation start
Run14	R-I	4.0	70	12.3	0.5	64.7	0.1	2017/10/25 12:23	1099:38:00	64538	1075.63	
										Induction period (min):		**47051**

観察した視野内では溶解している結晶と成長する粒子を観察した。生成した結晶が成長した場合は核形成時間は 18947 min であった(図 2.1.2-17)。送液停止時間(11507 min)より、この試験での待ち時間は 7440 min を得た（表 2.1.2-3)。

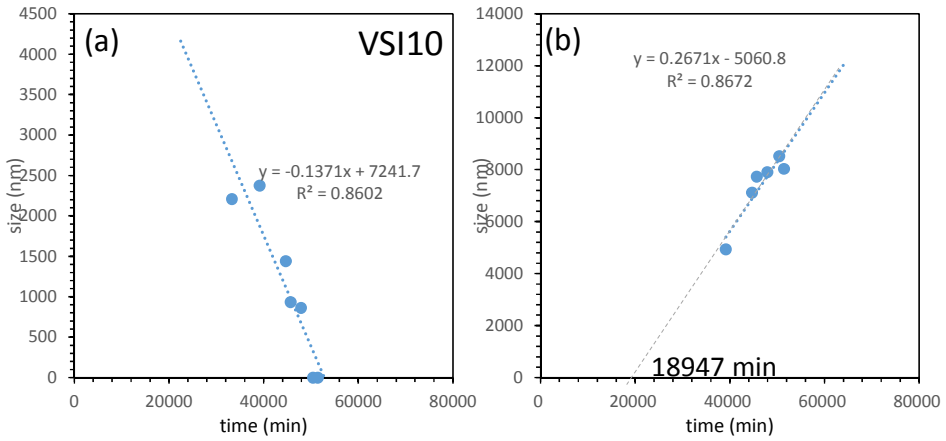


図 2.1.2-17 結晶サイズの経時変化(Run ALT-VSI10)

c. ALT-VSI11

KV1-f と粉砕したヒューランダイト(~1 mass%)の混合試料の Region-I 溶液中での変質反応過程の観察結果を図 2.1.2-18 に示す。このうち、解析対象領域の拡大観察結果を図 2.1.2-19 から図 2.1.2-21 に示す。このうち、Run ALT-VSI10 と同様に、間隙内では溶解する鉱物（ヒューランダイトの種結晶、図 2.1.2-17）が観察されているが、同時に同じ空隙中で核形成する様子を明瞭に観察し（図 2.1.2-20)、比較的一定の速度で成長し続けていたことから、この間隙水の過飽和度はある一定の期間(~500 min)において一定の値を維持していたことが推察される。

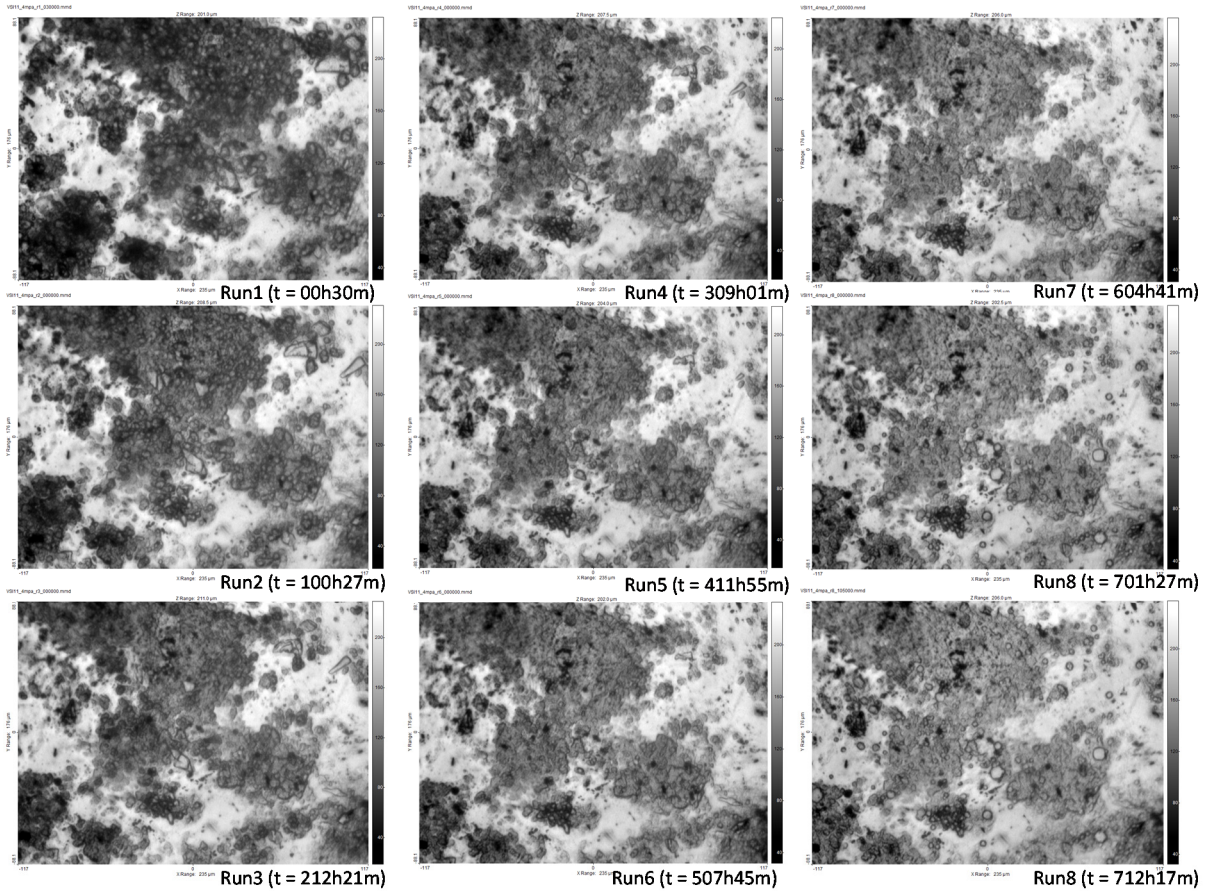


図 2.1.2-18　ALT-VSI11 のその場観察結果

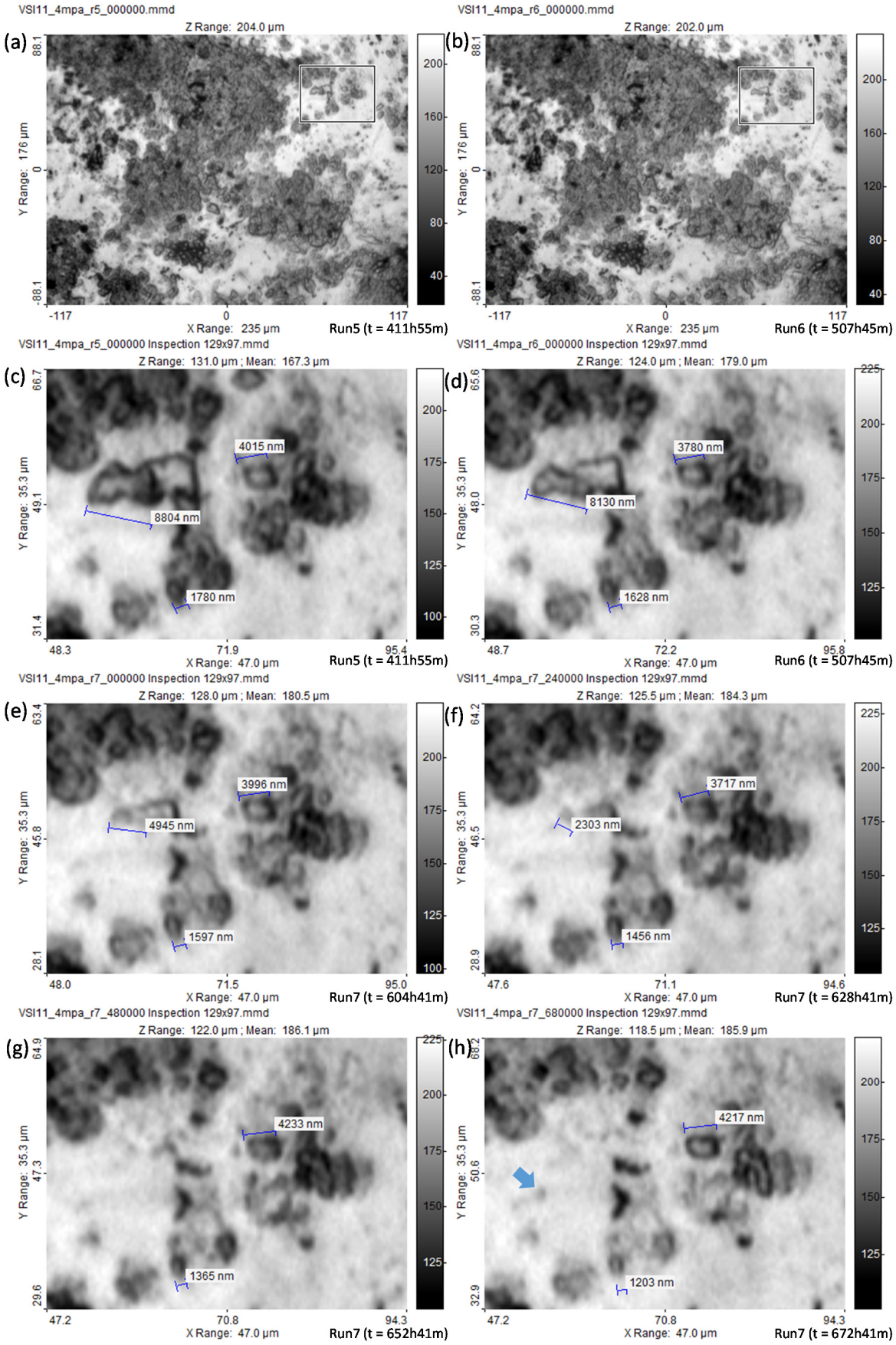


図 2.1.2-19　ALT-VSI11 のその場観察結果拡大図（1）

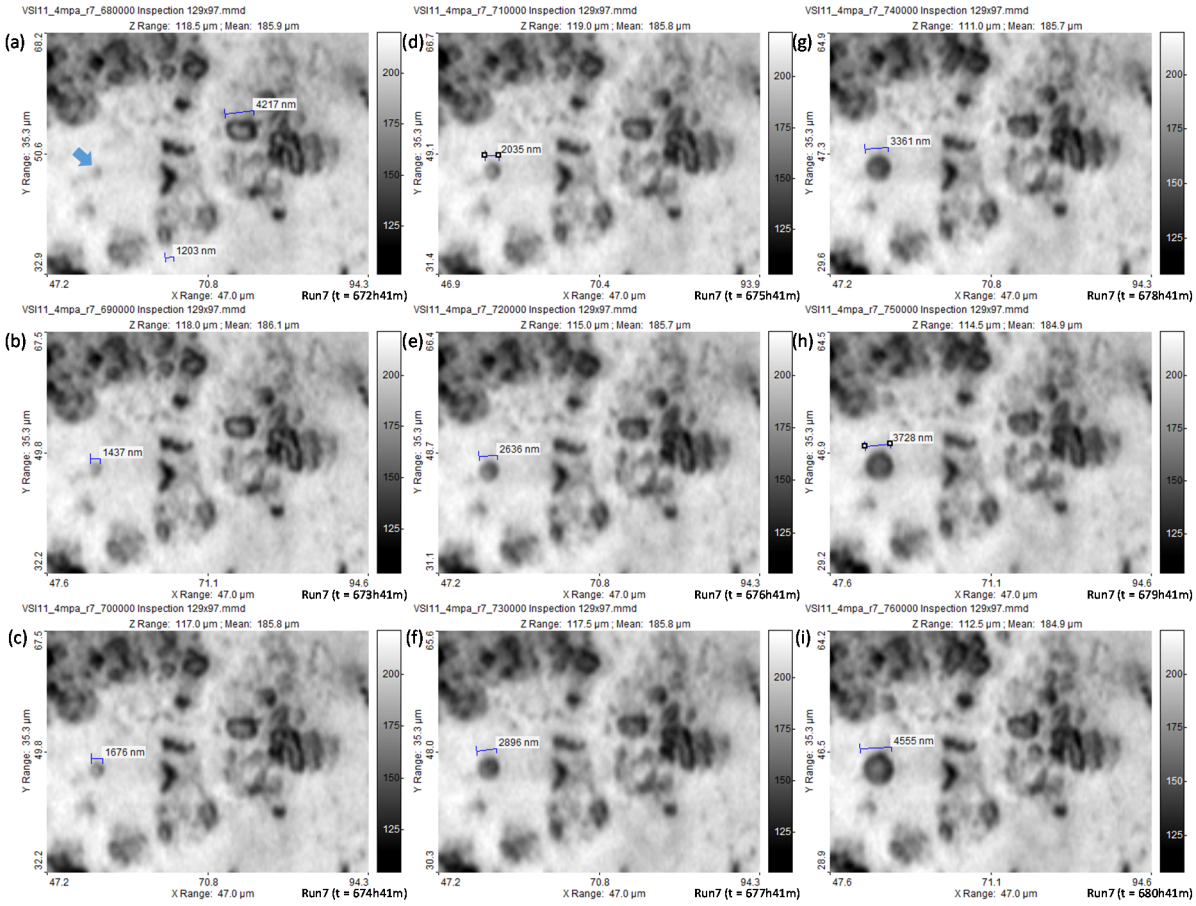


図 2.1.2-20　ALT-VSI11 のその場観察結果拡大図 (2)

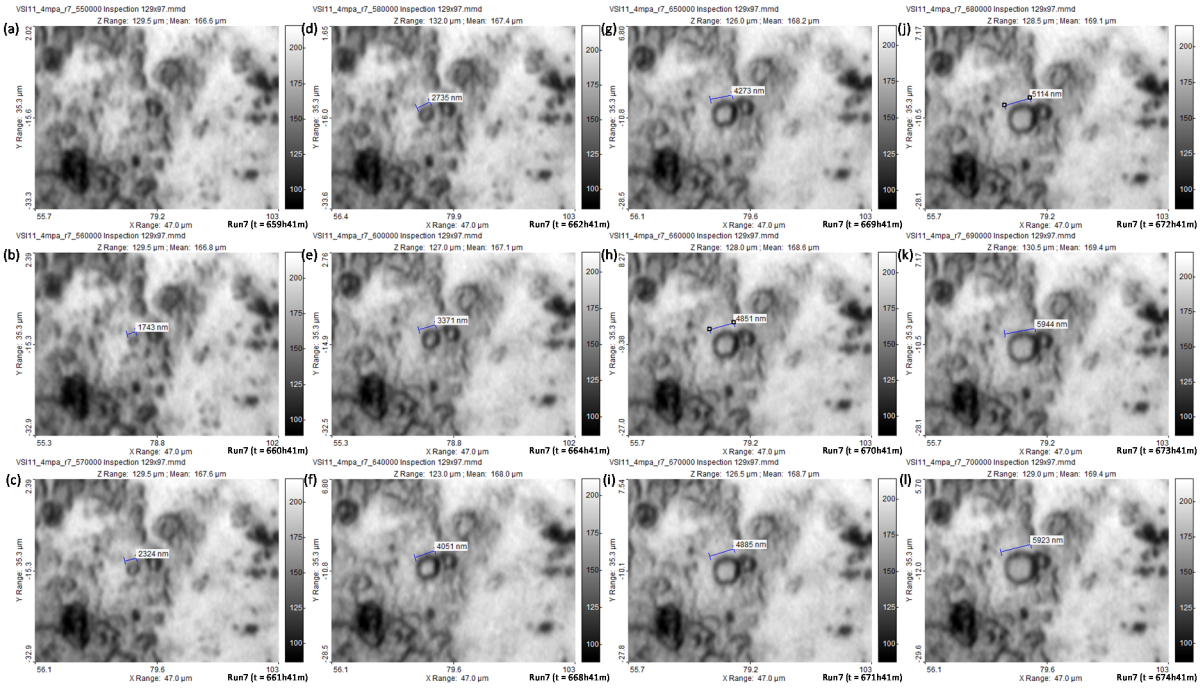


図 2.1.2-21　ALT-VSI11 のその場観察結果拡大図 (3)

干渉計試験での ALT-VSI11 の測定結果を表 2.1.2-4 にまとめて示す。視野内で観察された結晶には溶解を示すものと非常に明確な成長を示すものとがあった。前者は添加したヒューランダイトの種結晶であり、後者は成長したゼオライトである。それらのサイズの経時変化を図 2.1.2-22 に示す。成長速度についてはもっとも速い値(7.2 nm/min)を示し、核形成時には比較的大きな過飽和にあったことを示している。送液停止時間(7081 min)と計算された核形成開始時間(40243 min)からフィリップサイト、ナトロライト種付試験の VSI9, 10 よりも長い待ち時間 33162 min を得た。

表 2.1.2-4　ALT-VSI11 のその場観察試験のまとめ

Run# ALT-VSI11	Solution	compaction P (MPa)	Temperature (°C)	pH calc	solution volume (ml)	solution volume (ml)	flow rate (ul/min)	date (yyyy/mm/dd hh:mm)	duration (min)	reaction period (hr)	Remarks
Kunigel-V1 fine+HEU					3.0			2017/10/30 16:40	0	0.00	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	1.5	1.5	8.2	2017/10/30 19:42	182	3.03	
Run1	R-I	4.0	70	12.3	6.2	7.7	1.1	2017/11/3 21:07	6027	100.45	
Run2	R-I	4.0	70	12.3	7.0	14.7	6.6	2017/11/4 14:41	7081	118.02	flow stopped
Run2	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.7	0.0	2017/11/8 13:01	12741	212.35	
Run3	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.7	0.0	2017/11/12 13:41	18541	309.02	
Run4	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.7	0.0	2017/11/16 20:35	24715	411.92	
Run5	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.7	0.0	2017/11/20 20:25	30465	507.75	
Run6	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.7	0.0	2017/11/24 21:21	36281	604.68	
Run7	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.7	0.0	2017/11/28 22:07	42087	701.45	67h00m: nuleation!
Run8	R-I	4.0	70	12.3	0.0	14.7	0.0	2017/11/29 8:57	42737	712.28	
									Induction period (min):		**33220**

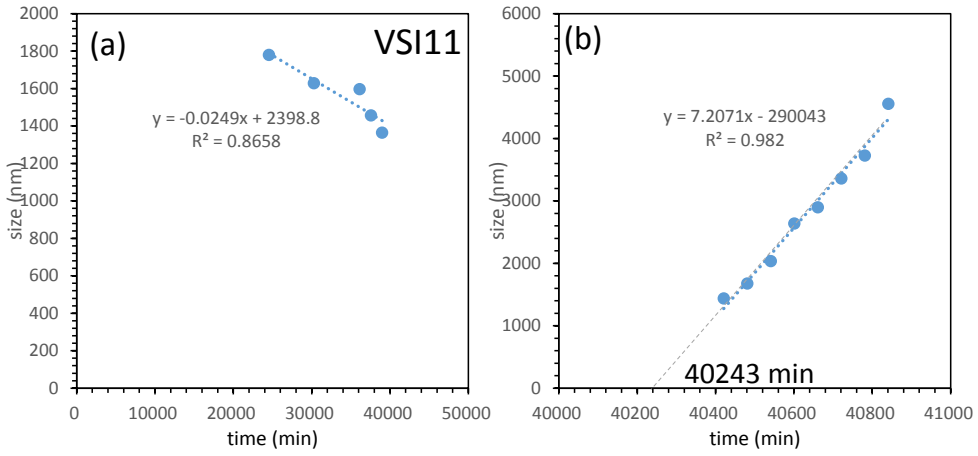


図 2.1.2-22 結晶サイズの経時変化(Run ALT-VSI11)

2)　マイクロ XRD 測定

マイクロ XRD 測定の結果を図 2.1.2-23 に示す。VSI9 では種結晶のフィリップサイト以外にナトロライトのピークを検出した。また石英のピークもやや強い。VSI10 ではもとの KV1-f に含まれていたクリノプチロライトと添加した種結晶のナトロライトを確認した。VSI11 では種結晶のヒューランダイトの他に強いフィリップサイトのピークが検出されており、その場観察と整合的であった。

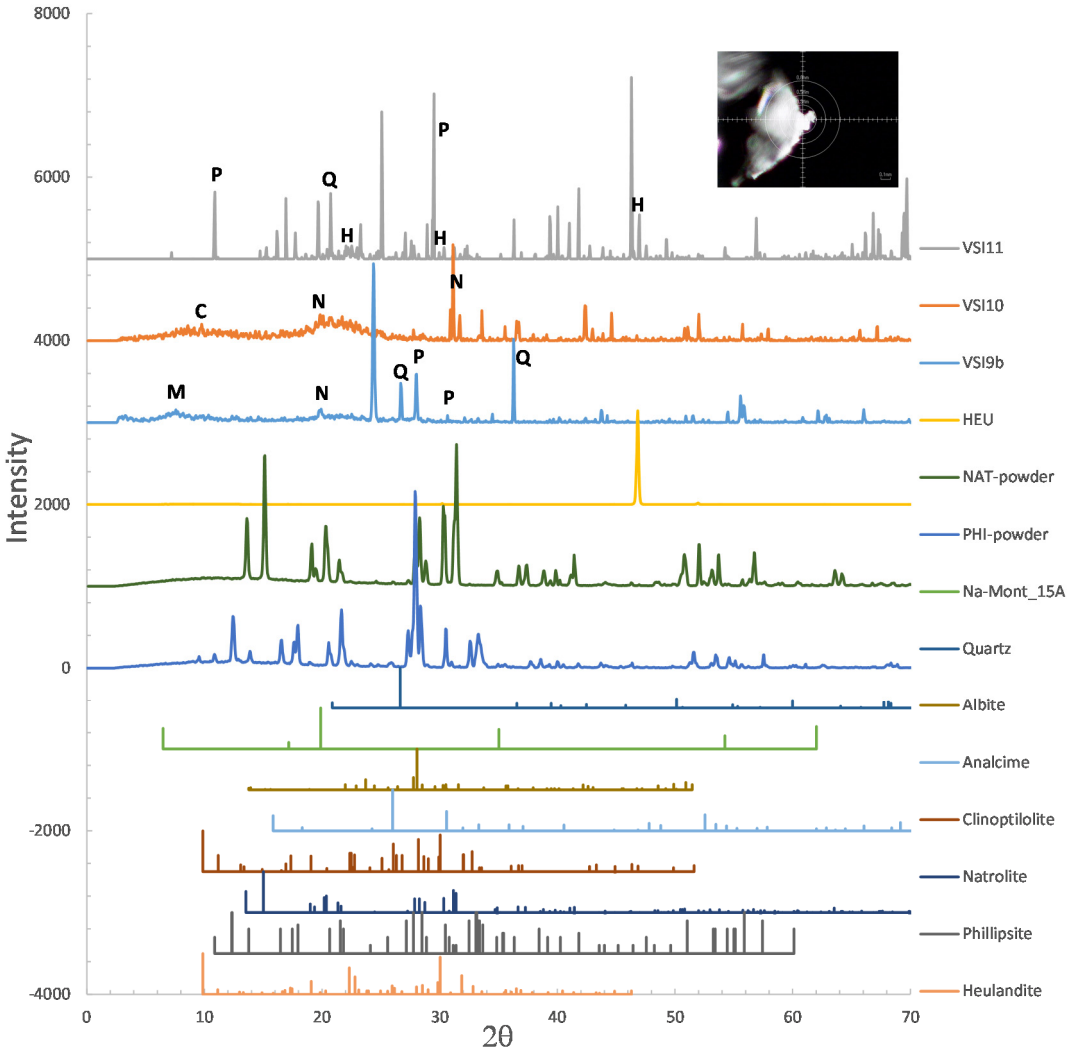


図 2.1.2-23　ALT-VSI 試料のマイクロ XRD 測定結果

(M: モンモリロナイト; C: クリノプチロライト; P: フィリップサイト; N: ナトロライト; H: ヒューランダイト; Q: 石英、写真は VSI11 の試験後回収試料)

3)　AFM 測定

AFM 観察結果を図 2.1.2-24 から図 2.1.2-27 に示す。細粒分級処理済みの KV1-f1a と、圧縮溶解試験後の試料では、形態の大きな変化は認められないが、VSI10 試料においては、無数のモンモリロナイト粒子以外の微粒子の凝集体を確認した。細粒分級処理済みの KV1-f1a と、圧縮溶解試験後の試料では、形態の大きな変化は認められないが、VSI10 試料においては、無数のモンモリロナイト粒子以外の微粒子の凝集体が確認でき、一部は強く変質している。一方で、VSI11 試料においては FESEM 観察でモンモリロナイト粒子はほとんど確認できず、結晶度の良い二次鉱物粒子を多く確認した。

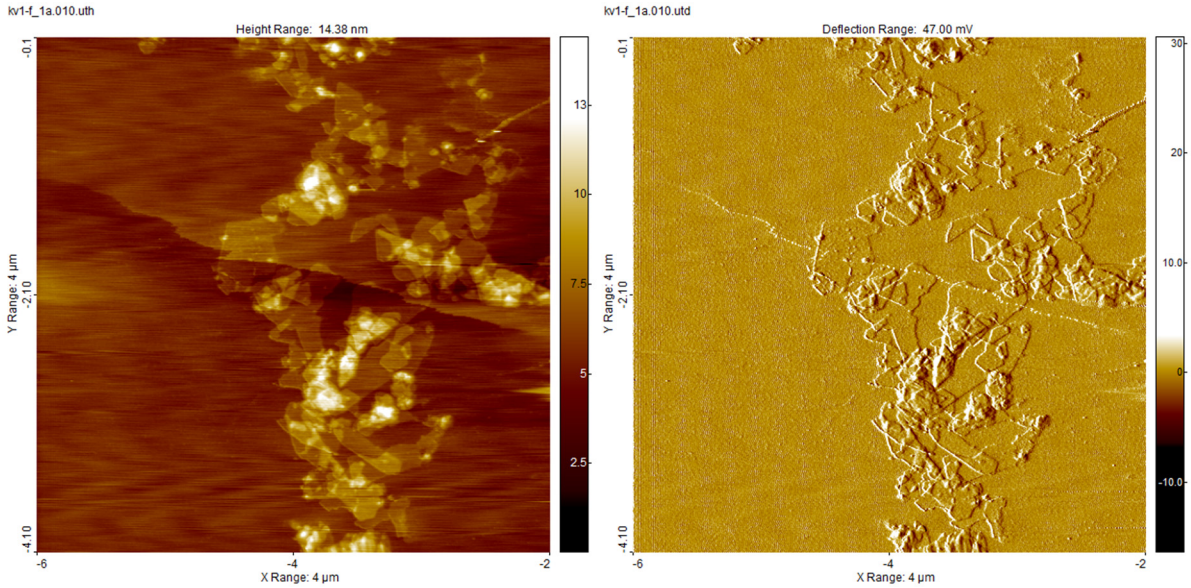


図 2.1.2-24　出発試料の細粒 KV1 ベントナイト試料(KV1-f_1a)の AFM 観察結果

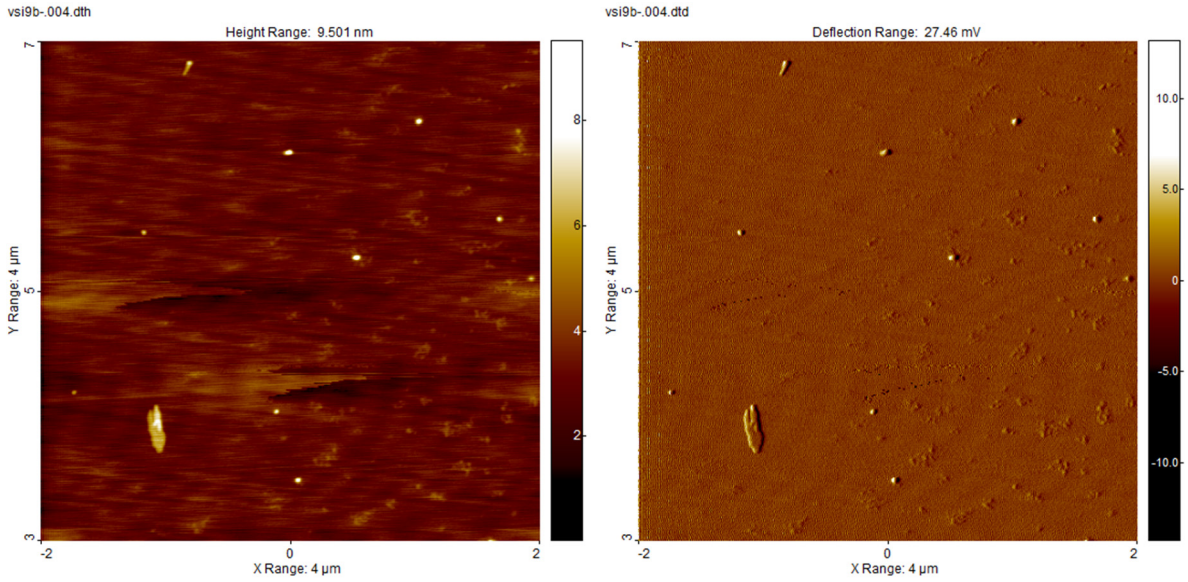


図 2.1.2-25 ALT-VSI9 試料の AFM 観察結果

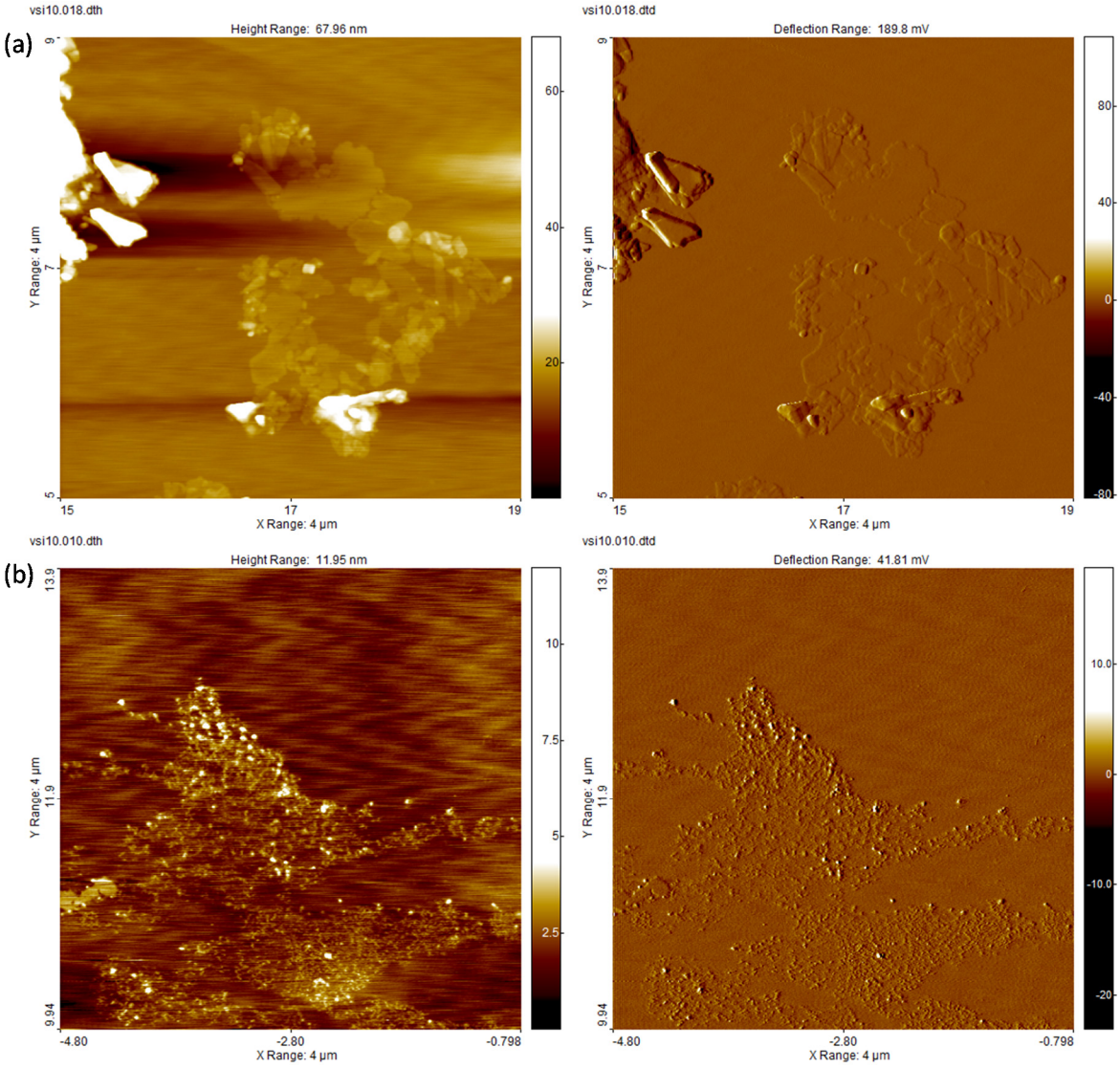


図 2.1.2-26　ALT-VSI10 試料の AFM 観察結果(a: モンモリロナイト粒子; b: 二次鉱物粒子)

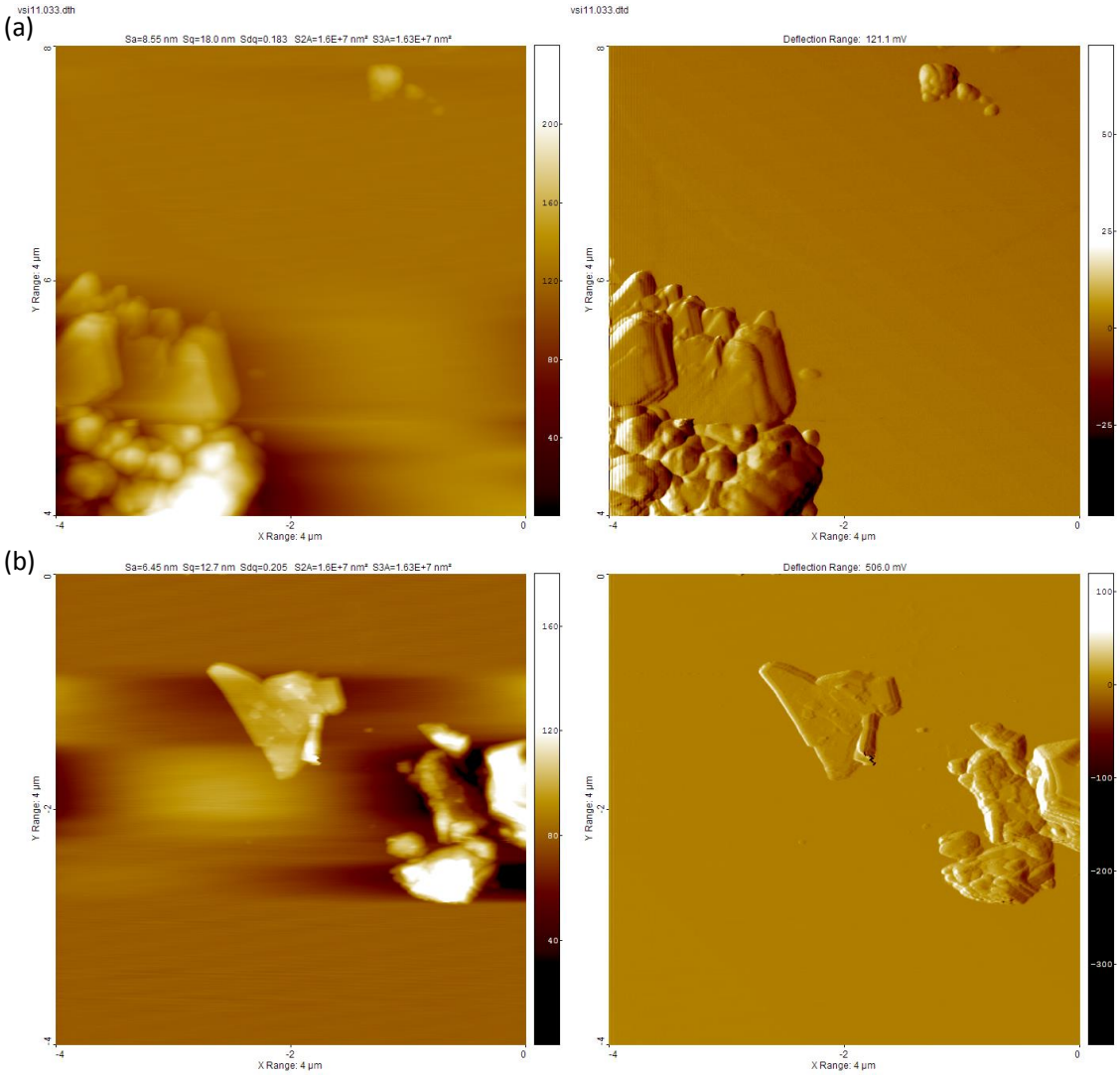


図 2.1.2-27　ALT-VSI11 試料の AFM 観察(a: モンモリロナイト粒子; b: 二次鉱物粒子)

4)　FESEM-EDS 分析

a. ALT-VSI9

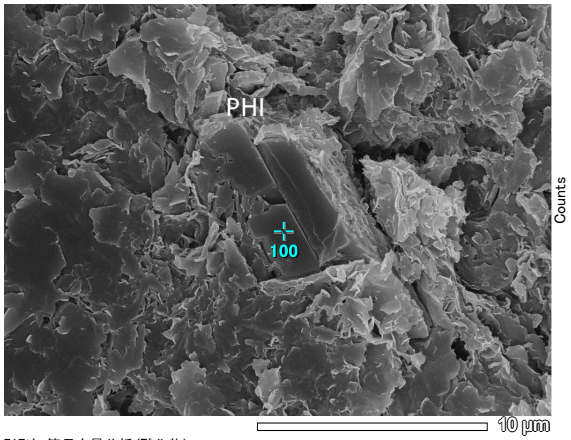
ALT-VSI9 試料の FESEM-EDS 観察結果を図 2.1.2-28 から図 2.1.2-41 に示す。種結晶のフィリップサイト(seed PHI)は粒径が比較的大きいため随所に確認できるが（図 2.1.2-28、図 2.1.2-33)、多くは表面が荒れており、overgrowth した組織であると考えられる（図 2.1.2-29、図 2.1.2-31、図 2.1.2-32)。また独立した粒子としてもフィリップサイトは生成しており（図 2.1.2-35、図 2.1.2-36、図 2.1.2-37)、必ずしも種結晶の overgrowth だけが成長の様式ではないと考えられる。残存するモンモリロナイトは、単純溶解しているわけではなく、組成的に八面体サイトの総数が 4 以下と(O = 22)モンモリロナイトとしては不足していることや、K, Ca に富む特徴を示していることから、軽度であるが変質反応が進行していると考えられる（図 2.1.2-30、図 2.1.2-34、図 2.1.2-38、図

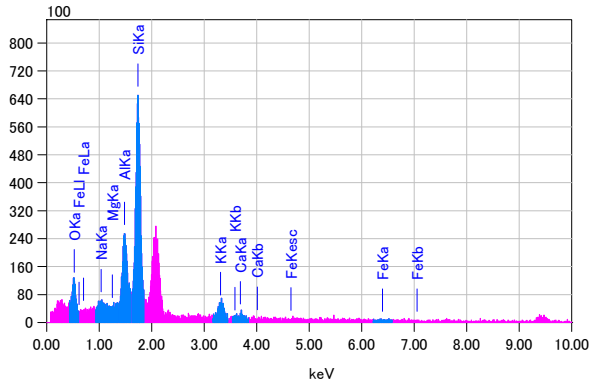
2.1.2-39、図 2.1.2-41)。アルバイト(図 2.1.2-36)はしばしば観察される長石である。クリノプチロライト(図 2.1.2-40)は初生的な随伴鉱物考えられる。また同時に潜在的な二次鉱物を露出させるために、この固相試料を純水分散処理し、highly oriented phyrolytic graphite(HOPG)基板上に滴下乾燥させた試料を観察した。それらの結果を図 2.1.2-42 から図 2.1.2-45 に示す。モンモリロナイトは分散試料では健全な組成を示しており（図 2.1.2-42、図 2.1.2-43)、未分散試料で確認された変質は局所的であることがわかる。形状から判断して二次的なアルバイト（図 2.1.2-44）粒子や無数に確認できる石英の成長粒子（常にファセットしている）が認められた（図 2.1.2-45)。

以上の構成鉱物の特徴をまとめると表 2.1.2-5 の通りとなる。

表 2.1.2-5 ALT-VSI9 の鉱物変質の特徴

出発試料 (KV1-f+PHI)	略称	出現した二次鉱物	特徴
モンモリロナイト	MONT		一部は八面体イオンに乏しく K,Ca に富む組成
石英	QZ	超微細結晶	分散結晶としてサブミクロン粒子が生成
長石	PLAG ALB	アルバイト	分散結晶として生成
クリノプチロライト	CLP		未変質
フィリップサイト(種結晶)	PHI	フィリップサイト	溶解して overgrowth 分散結晶として生成

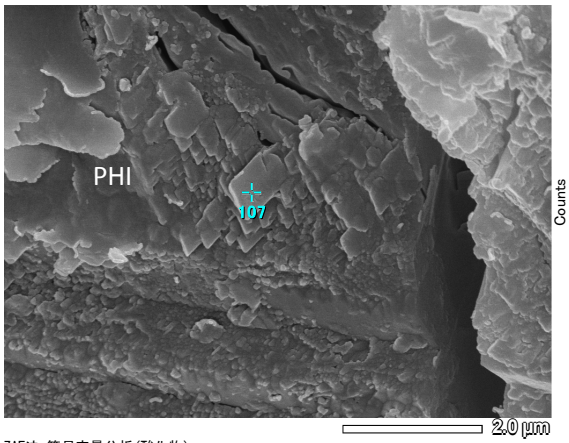


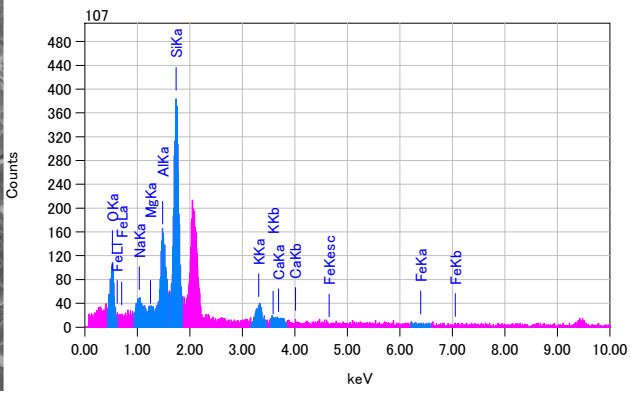


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4413
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.38						
Na K	1.041	1.68	0.46	2.45	Na2O	2.26	0.58	2.9379
Mg K	1.253	0.17	0.43	0.48	MgO	0.29	0.06	0.2779
Al K	1.486	10.23	0.46	12.74	Al2O3	19.33	3.01	18.9521
Si K	1.739	32.18	0.58	76.98	SiO2	68.84	9.09	61.3629
K K	3.312	5.28	0.52	4.54	K2O	6.36	1.07	11.8131
Ca K	3.690	1.46	0.72	2.45	CaO	2.05	0.29	3.4177
Fe K	6.398	0.61	1.92	0.37	Fe2O3	0.88	0.09	1.2384
合計		100.00		100.00		100.00	14.19	

図 2.1.2-28　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果（1）

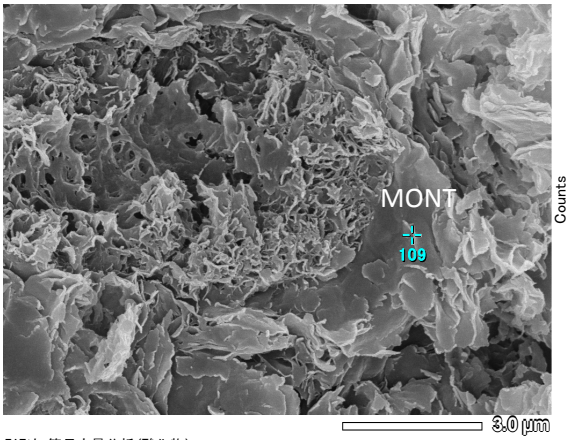


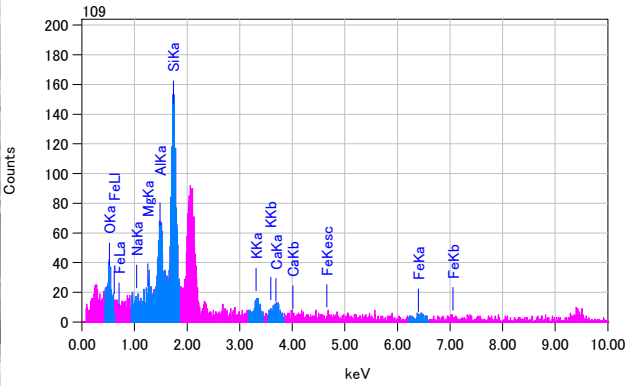


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4752
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.52						
Na K	1.041	2.23	0.59	3.21	Na2O	3.00	0.77	4.0248
Mg K	1.253	0.93	0.56	2.53	MgO	1.54	0.30	1.5222
Al K	1.486	10.48	0.60	12.89	Al2O3	19.79	3.07	19.5824
Si K	1.739	31.99	0.75	75.65	SiO2	68.43	9.01	61.4847
K K	3.312	4.96	0.68	4.21	K2O	5.97	1.00	11.2349
Ca K	3.690	0.91	0.93	1.50	CaO	1.27	0.18	2.1511
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	14.34	

図 2.1.2-29　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (2)

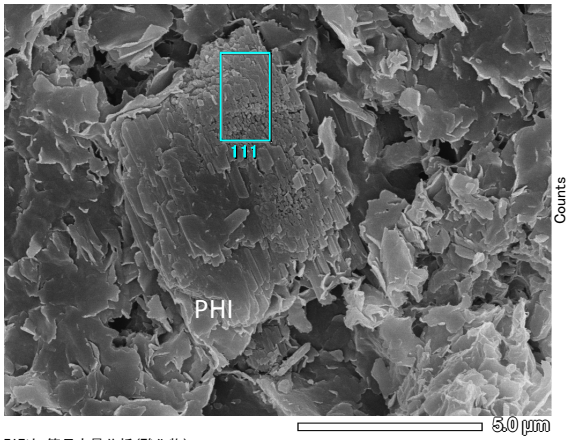


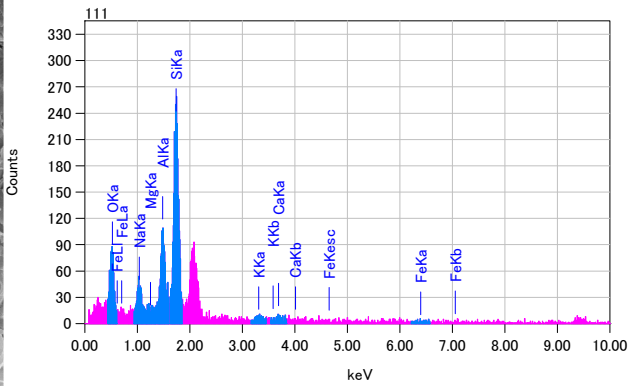


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6415
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.10						
Na K	1.041	0.31	0.73	0.45	Na2O	0.41	0.10	0.5115
Mg K	1.253	2.57	0.66	7.11	MgO	4.26	0.79	4.0562
Al K	1.486	10.44	0.72	13.00	Al2O3	19.72	2.89	18.4419
Si K	1.739	28.36	0.90	67.91	SiO2	60.68	7.55	52.2536
K K	3.312	4.52	0.78	3.89	K2O	5.44	0.86	10.1337
Ca K	3.690	3.36	1.07	5.63	CaO	4.70	0.63	7.8685
Fe K	6.398	3.35	2.88	2.02	Fe2O3	4.79	0.45	6.7345
合計		100.00		100.00		100.00	13.26	

図 2.1.2-30　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (3)

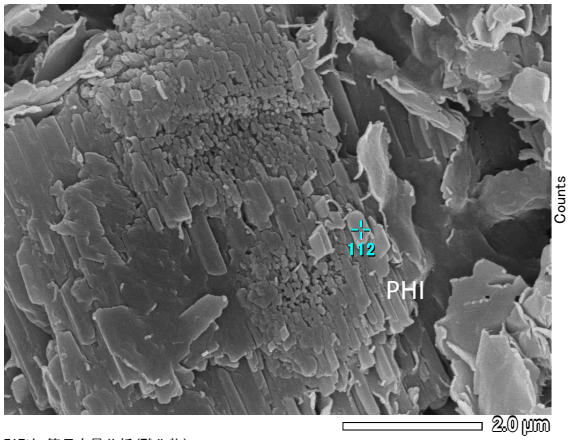


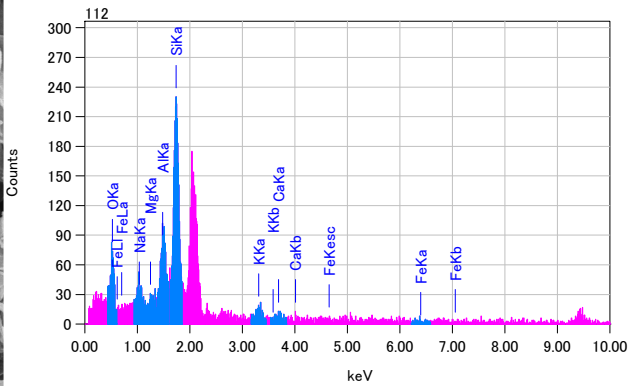


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4651
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.64						
Na K	1.041	6.34	0.43	9.14	Na2O	8.55	2.18	12.0515
Mg K								
Al K	1.486	11.07	0.46	13.59	Al2O3	20.92	3.24	20.8822
Si K	1.739	31.34	0.58	73.90	SiO2	67.05	8.81	60.8271
K K	3.312	0.85	0.51	0.72	K2O	1.02	0.17	1.9722
Ca K	3.690	1.52	0.69	2.52	CaO	2.13	0.30	3.7752
Fe K	6.398	0.23	1.86	0.14	Fe2O3	0.33	0.03	0.4919
合計		100.00		100.00		100.00	14.73	

図 2.1.2-31　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (4)

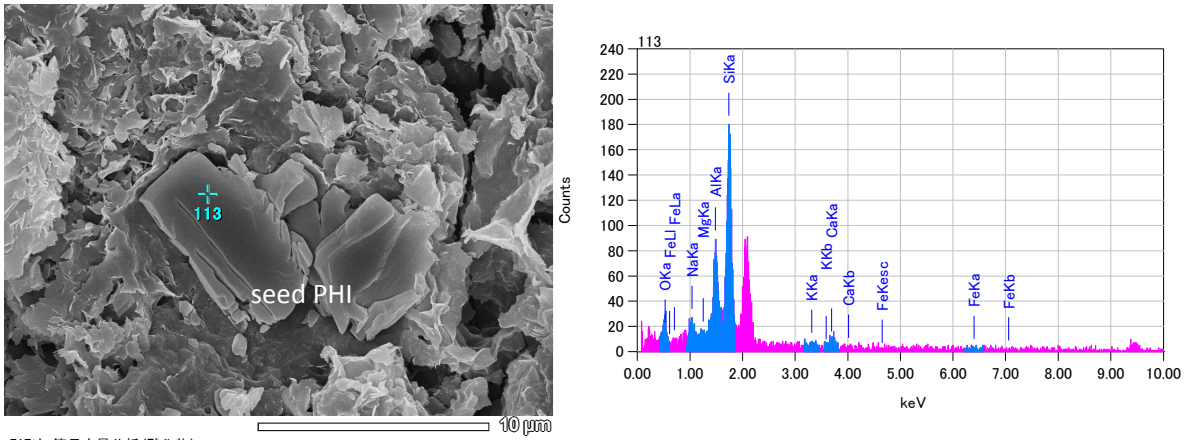




ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5937
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.28						
Na K	1.041	3.97	0.82	5.63	Na2O	5.35	1.37	7.2555
Mg K	1.253	1.33	0.80	3.56	MgO	2.20	0.43	2.1491
Al K	1.486	9.62	0.86	11.63	Al2O3	18.18	2.84	17.7251
Si K	1.739	31.55	1.06	73.25	SiO2	67.50	8.93	60.6946
K K	3.312	2.96	0.95	2.47	K2O	3.57	0.60	6.7703
Ca K	3.690	2.03	1.29	3.31	CaO	2.85	0.40	4.8970
Fe K	6.398	0.25	3.48	0.14	Fe2O3	0.35	0.04	0.5084
合計		100.00		100.00		100.00	14.62	

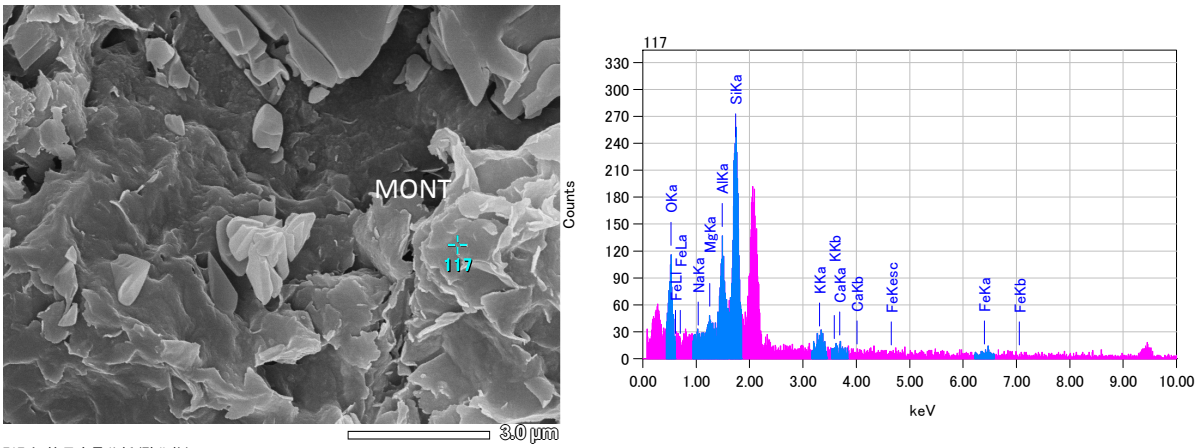
図 2.1.2-32　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (5)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5966
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.58						
Na K	1.041	3.24	0.61	4.69	Na2O	4.37	1.11	5.8799
Mg K	1.253	0.89	0.59	2.44	MgO	1.48	0.29	1.4609
Al K	1.486	11.42	0.63	14.08	Al2O3	21.58	3.35	21.3807
Si K	1.739	30.28	0.79	71.69	SiO2	64.78	8.52	58.1818
K K	3.312	0.37	0.69	0.32	K2O	0.45	0.08	0.8659
Ca K	3.690	3.47	0.93	5.75	CaO	4.85	0.68	8.5765
Fe K	6.398	1.74	2.53	1.04	Fe2O3	2.49	0.25	3.6543
合計		100.00		100.00		100.00	14.28	

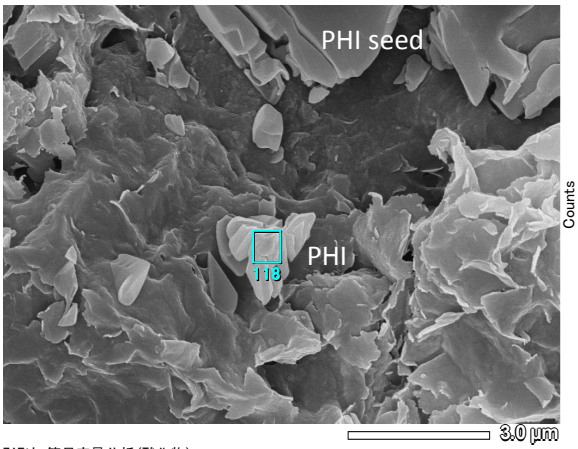
図 2.1.2-33　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (6)

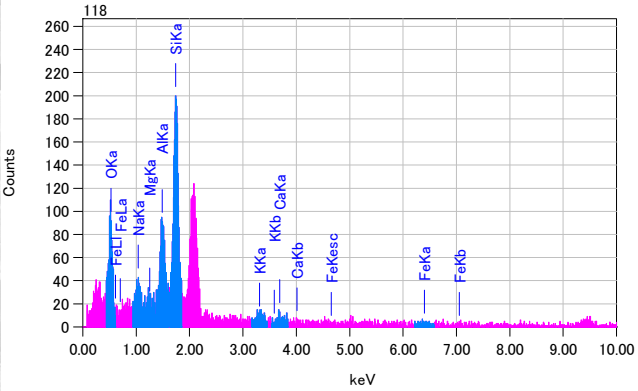


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5968
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.60						
Na K	1.041	0.12	0.86	0.18	Na2O	0.16	0.04	0.2183
Mg K	1.253	2.49	0.79	6.84	MgO	4.13	0.74	4.2122
Al K	1.486	11.40	0.87	14.10	Al2O3	21.53	3.06	21.3983
Si K	1.739	30.66	1.10	72.90	SiO2	65.60	7.91	58.9126
K K	3.312	4.54	0.98	3.88	K2O	5.47	0.84	10.4657
Ca K	3.690	0.74	1.33	1.24	CaO	1.04	0.13	1.7963
Fe K	6.398	1.44	3.56	0.86	Fe2O3	2.06	0.19	2.9966
合計		100.00		100.00		100.00	12.91	

図 2.1.2-34　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (7)

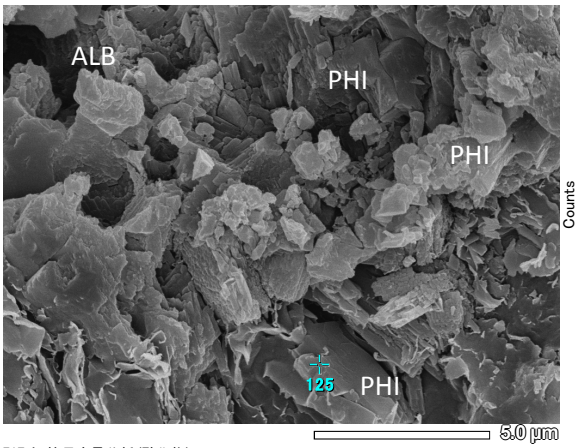


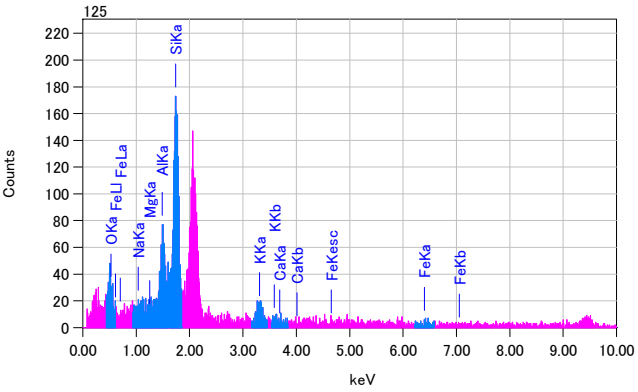


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5258
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.98						
Na K	1.041	4.93	0.65	7.21	Na2O	6.64	1.71	9.0115
Mg K	1.253	1.00	0.64	2.77	MgO	1.66	0.33	1.6123
Al K	1.486	11.23	0.68	14.00	Al2O3	21.22	3.33	20.7668
Si K	1.739	29.53	0.84	70.73	SiO2	63.17	8.41	56.4686
K K	3.312	1.21	0.74	1.04	K2O	1.45	0.25	2.8143
Ca K	3.690	1.64	0.99	2.75	CaO	2.29	0.33	4.0567
Fe K	6.398	2.49	2.68	1.50	Fe2O3	3.57	0.36	5.2697
合計		100.00		100.00		100.00	14.72	

図 2.1.2-35　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (8)

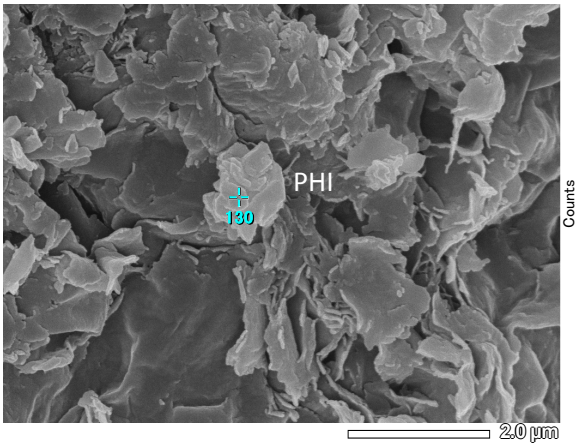


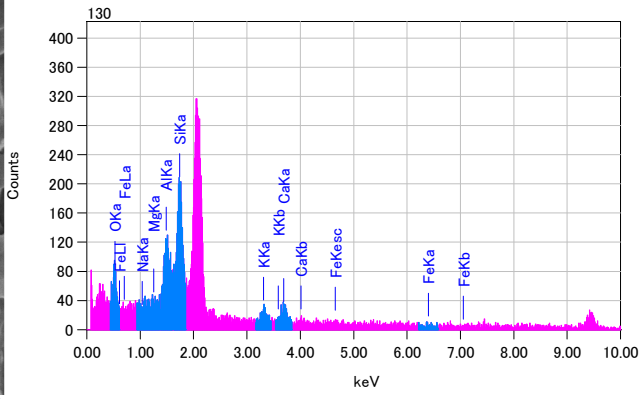


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6794
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.66						
Na K	1.041	1.80	0.93	2.61	Na2O	2.42	0.62	3.2049
Mg K	1.253	0.46	0.88	1.28	MgO	0.77	0.15	0.7578
Al K	1.486	9.87	0.94	12.23	Al2O3	18.64	2.89	18.4467
Si K	1.739	33.02	1.17	78.65	SiO2	70.64	9.28	63.7210
K K	3.312	5.92	1.07	5.06	K2O	7.13	1.19	13.3011
Ca K								
Fe K	6.398	0.28	3.90	0.17	Fe2O3	0.40	0.04	0.5685
合計		100.00		100.00		100.00	14.16	

図 2.1.2-36　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (9)

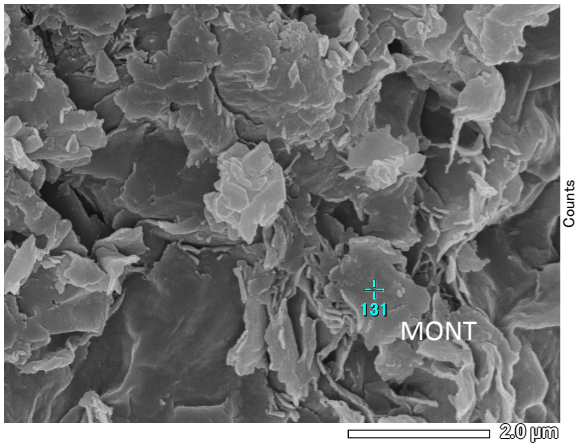


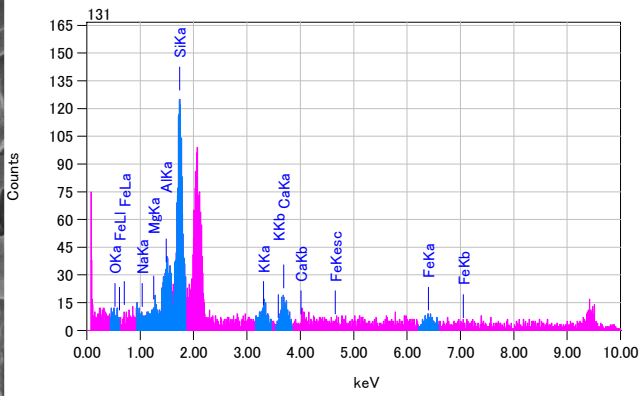


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7336
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.96						
Na K								
Mg K	1.253	1.50	1.73	4.13	MgO	2.49	0.52	2.2328
Al K	1.486	10.24	1.86	12.70	Al2O3	19.35	3.17	17.3027
Si K	1.739	26.87	2.30	64.02	SiO2	57.49	7.99	47.3100
K K	3.312	5.04	2.01	4.31	K2O	6.07	1.08	10.8091
Ca K	3.690	8.05	2.78	13.44	CaO	11.26	1.68	17.9090
Fe K	6.398	2.34	7.50	1.40	Fe2O3	3.34	0.35	4.4364
合計		100.00		100.00		100.00	14.78	

図 2.1.2-37　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (10)

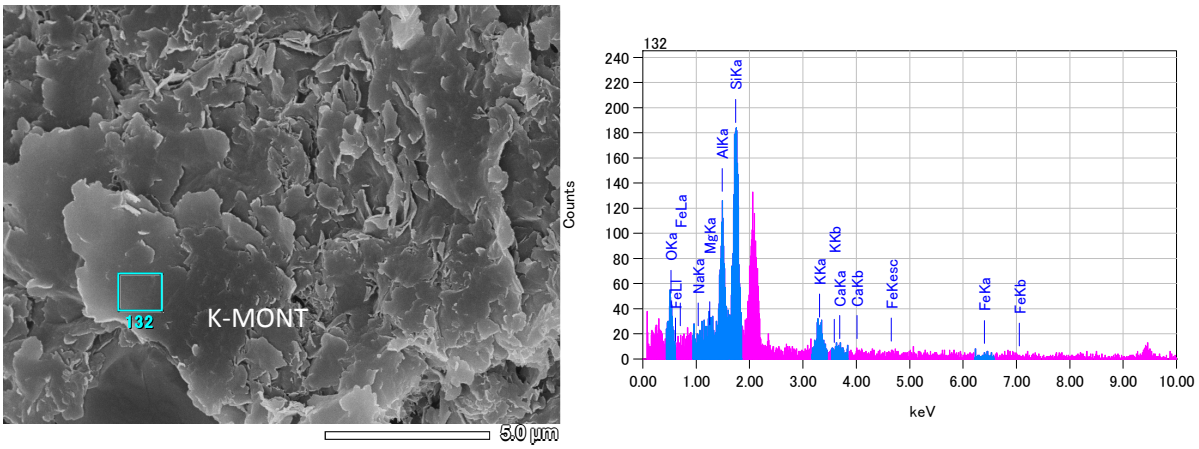




ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7316
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.08						
Na K								
Mg K	1.253	2.03	1.02	5.56	MgO	3.37	0.65	2.7344
Al K	1.486	3.53	1.08	4.36	Al2O3	6.68	1.02	5.4677
Si K	1.739	29.07	1.23	68.86	SiO2	62.18	8.08	50.9143
K K	3.312	4.44	1.10	3.78	K2O	5.35	0.89	9.2454
Ca K	3.690	7.52	1.52	12.49	CaO	10.52	1.47	16.2930
Fe K	6.398	8.33	4.10	4.96	Fe2O3	11.90	1.16	15.3452
合計		100.00		100.00		100.00	13.27	

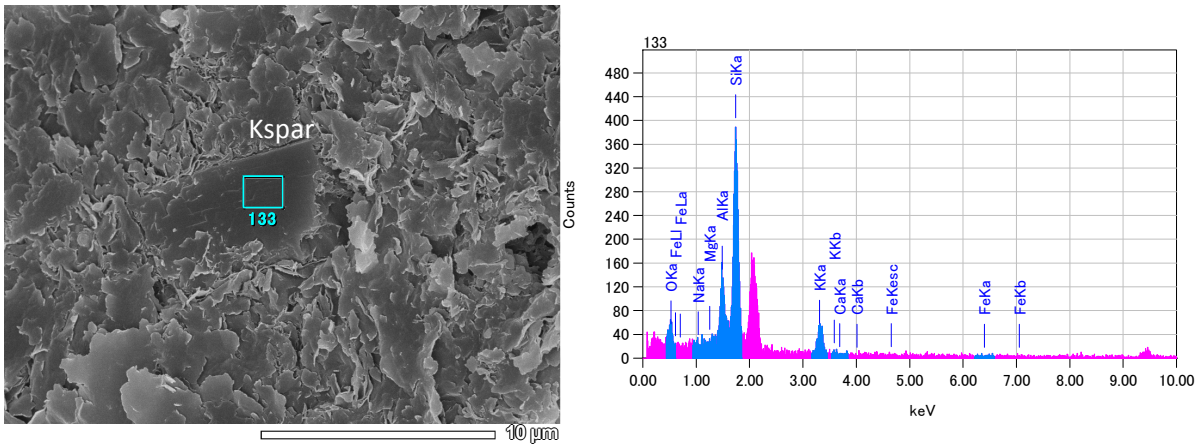
図 2.1.2-38　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (11)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5767
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.21						
Na K	1.041	0.08	0.62	0.12	Na2O	0.11	0.03	0.1367
Mg K	1.253	1.77	0.57	5.04	MgO	2.93	0.54	2.8866
Al K	1.486	14.09	0.62	18.10	Al2O3	26.62	3.89	25.8015
Si K	1.739	27.08	0.81	66.83	SiO2	57.93	7.19	49.3561
K K	3.312	6.67	0.70	5.91	K2O	8.04	1.27	14.9835
Ca K	3.690	1.87	0.96	3.23	CaO	2.61	0.35	4.3532
Fe K	6.398	1.23	2.57	0.76	Fe2O3	1.76	0.16	2.4825
合計		100.00		100.00		100.00	13.43	

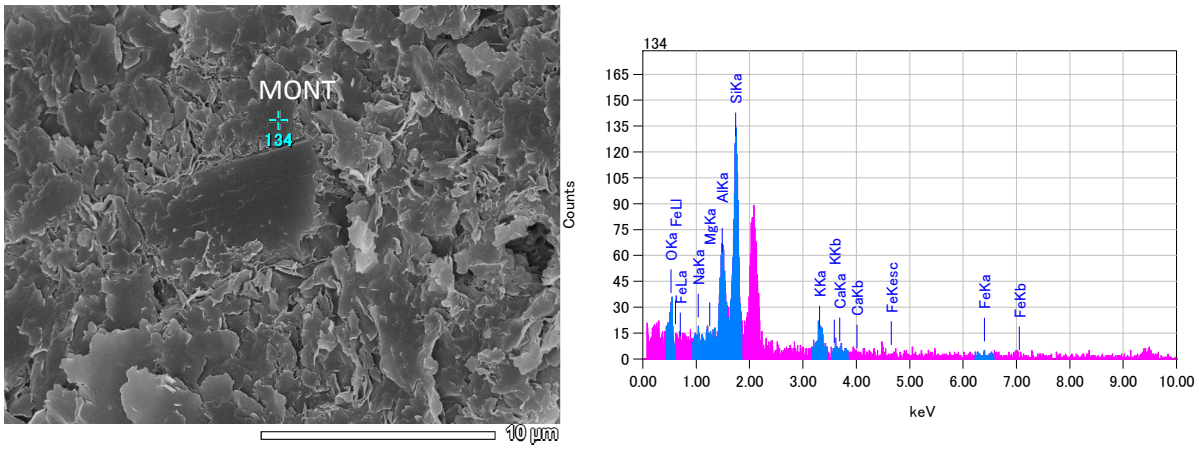
図 2.1.2-39　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (12)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5184
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.35						
Na K								
Mg K								
Al K	1.486	9.58	0.57	12.04	Al2O3	18.10	2.82	17.6638
Si K	1.739	33.33	0.71	80.46	SiO2	71.30	9.42	63.2955
K K	3.312	8.44	0.66	7.31	K2O	10.16	1.71	18.4349
Ca K								
Fe K	6.398	0.31	2.41	0.19	Fe2O3	0.44	0.04	0.6058
合計		100.00		100.00		100.00	14.00	

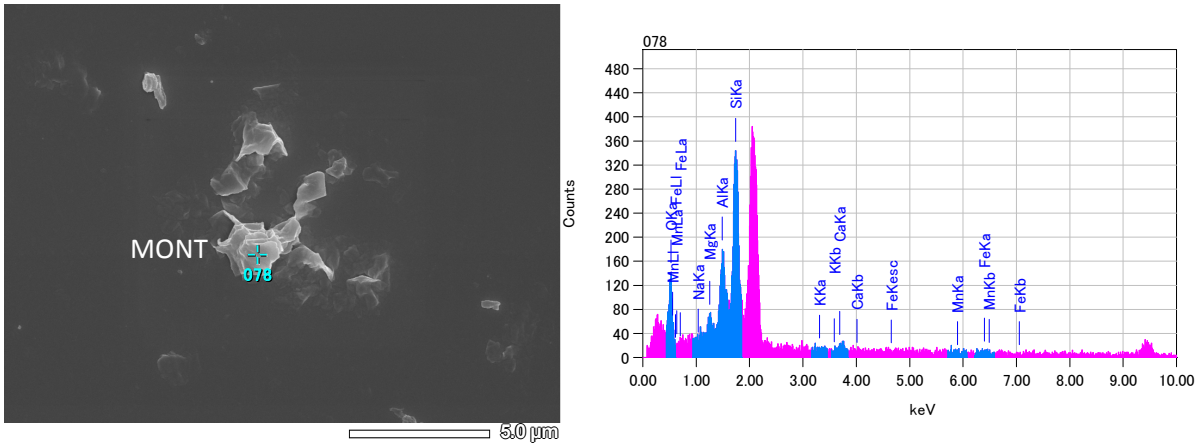
図 2.1.2-40　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (13)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6895
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.35						
Na K	1.041	0.88	0.89	1.31	Na2O	1.18	0.28	1.5528
Mg K								
Al K	1.486	12.18	0.89	15.53	Al2O3	23.01	3.29	22.9478
Si K	1.739	31.34	1.14	76.81	SiO2	67.05	8.12	59.3159
K K	3.312	7.14	1.02	6.28	K2O	8.60	1.33	15.9650
Ca K								
Fe K	6.398	0.11	3.74	0.07	Fe2O3	0.15	0.01	0.2185
合計		100.00		100.00		100.00	13.03	

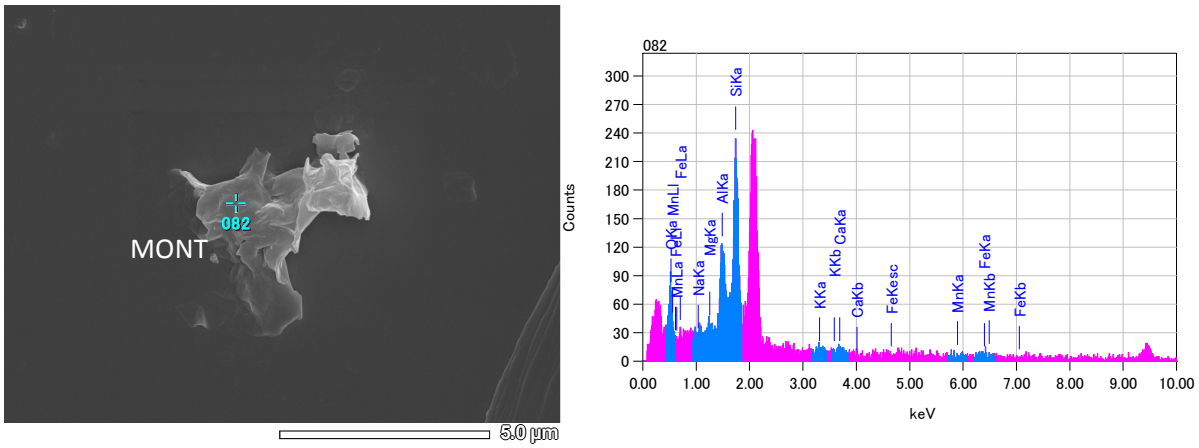
図 2.1.2-41　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (14)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6465
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.00						
Na K	1.041	0.07	1.36	0.10	Na2O	0.10	0.02	0.1348
Mg K	1.253	3.08	1.24	8.20	MgO	5.11	0.91	5.2699
Al K	1.486	11.27	1.37	13.49	Al2O3	21.29	3.00	21.3552
Si K	1.739	30.81	1.71	70.89	SiO2	65.92	7.88	60.2932
K K								
Ca K	3.690	1.39	2.01	2.24	CaO	1.95	0.25	3.5324
Mn K	5.894	0.74	4.53	0.87	MnO	0.96	0.10	1.5785
Fe K	6.398	3.63	4.89	4.20	FeO	4.67	0.47	7.8361
合計		100.00		100.00		100.00	12.63	

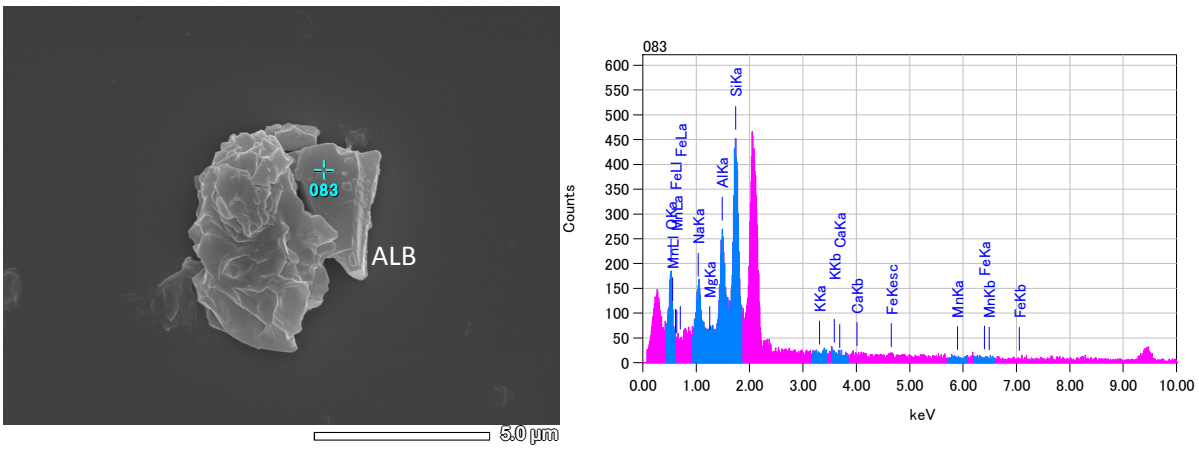
図 2.1.2-42　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (15)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 ： 0.6841
全酸素数 ： 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.91						
Na K								
Mg K	1.253	2.36	1.19	6.38	MgO	3.91	0.70	4.0260
Al K	1.486	12.46	1.31	15.20	Al2O3	23.55	3.32	23.7158
Si K	1.739	30.22	1.66	70.82	SiO2	64.64	7.74	58.2556
K K	3.312	1.72	1.46	1.45	K2O	2.07	0.32	4.0192
Ca K	3.690	2.23	1.97	3.67	CaO	3.12	0.40	5.5324
Mn K								
Fe K	6.398	2.10	4.78	2.48	FeO	2.71	0.27	4.4510
合計		100.00		100.00		100.00	12.75	

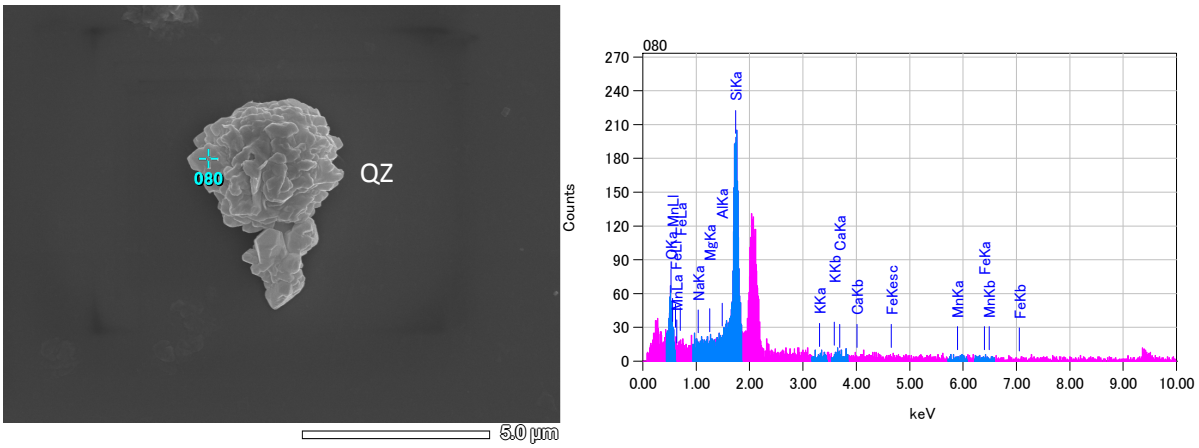
図 2.1.2-43　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (16)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 ： 0.5942
全酸素数 ： 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.48						
Na K	1.041	10.47	1.00	15.31	Na2O	14.11	4.91	20.6446
Mg K								
Al K	1.486	12.96	1.13	16.16	Al2O3	24.49	5.18	24.0554
Si K	1.739	28.11	1.43	67.33	SiO2	60.14	10.79	53.2252
K K								
Ca K								
Mn K	5.894	0.98	3.68	1.20	MnO	1.27	0.19	2.0747
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	21.07	

図 2.1.2-44　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (17)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6439
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		51.81						
Na K	1.041	0.43	1.10	0.56	Na2O	0.57	0.14	0.7136
Mg K	1.253	0.12	1.01	0.30	MgO	0.20	0.04	0.1938
Al K								
Si K	1.739	44.31	1.21	95.00	SiO2	94.80	11.69	91.8153
K K	3.312	0.75	1.24	0.58	K2O	0.91	0.14	1.6211
Ca K	3.690	1.84	1.67	2.77	CaO	2.58	0.34	4.2297
Mn K								
Fe K	6.398	0.73	4.05	0.78	FeO	0.94	0.10	1.4264
合計		100.00		100.00		100.00	12.45	

図 2.1.2-45　ALT-VSI9 の FESEM-EDS 観察結果 (18)

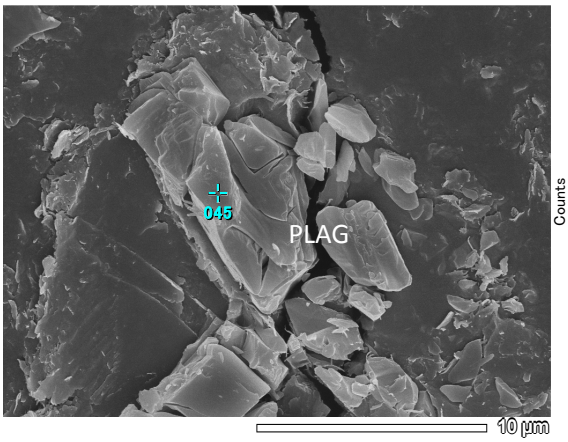
b. ALT-VSI10

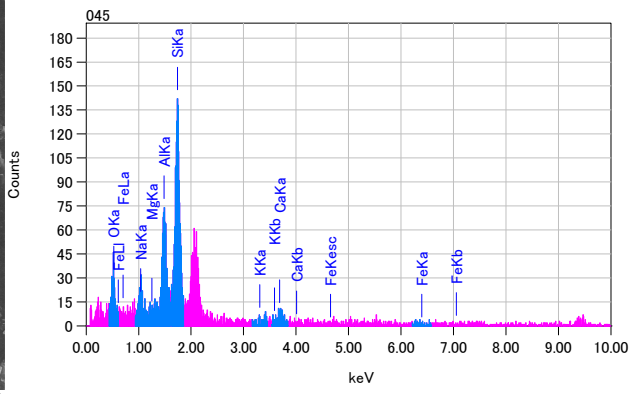
ALT-VSI10 試料の FESEM-EDS 観察結果を図 2.1.2-46 から図 2.1.2-61 に示す。随伴鉱物の斜長石(PLAG)はエッチピットを形成している（図 2.1.2-46)。種結晶のナトロライト(seed NAT)はエッチピットを有した溶解組織を示すものがあるが（図 2.1.2-47、図 2.1.2-48)、多くはその表面に成長する二次的な微細なナトロライトの overgrowth を伴っており、それらの化学組成はモンモリロナイトと同様に液組成を反映し、わずかに K を含む特徴を示していた（図 2.1.2-48、図 2.1.2-54)。モンモリロナイトは端部がカールした形態を示すが、K に富み、八面体サイトの総数がやや不足しているものは少なく（図 2.1.2-52、図 2.1.2-54、図 2.1.2-56)、多くは 2 八面体組成を保持していた（図 2.1.2-58、図 2.1.2-59、図 2.1.2-60)。二次的に成長したと思われる斜長石（図 2.1.2-55）や CASH 組成のコロイド（図 2.1.2-57)、フィリップサイト(図 2.1.2-61)を確認した。

以上の観察結果を表 2.1.2-6 にまとめた。

表 2.1.2-6 ALT-VSI10 の鉱物変質の特徴

出発試料 (KV1-f+NAT)	略称	出現した二次鉱物	特徴
モンモリロナイト	MONT		多くは 2 八面体組成を保持している。
石英	QZ	未確認	未確認
長石	PLAG	斜長石	分散結晶として生成
クリノプチロライト	CLP	未確認	未確認
	Unknown Colloid	スメクタイト組成のコロイド	ノントロナイト成分に富み 200 nm 大の微粒子
ナトロライト (種結晶)	NAT	ナトロライト	溶解して overgrowth
	PHI	フィリップサイト	分散結晶として生成

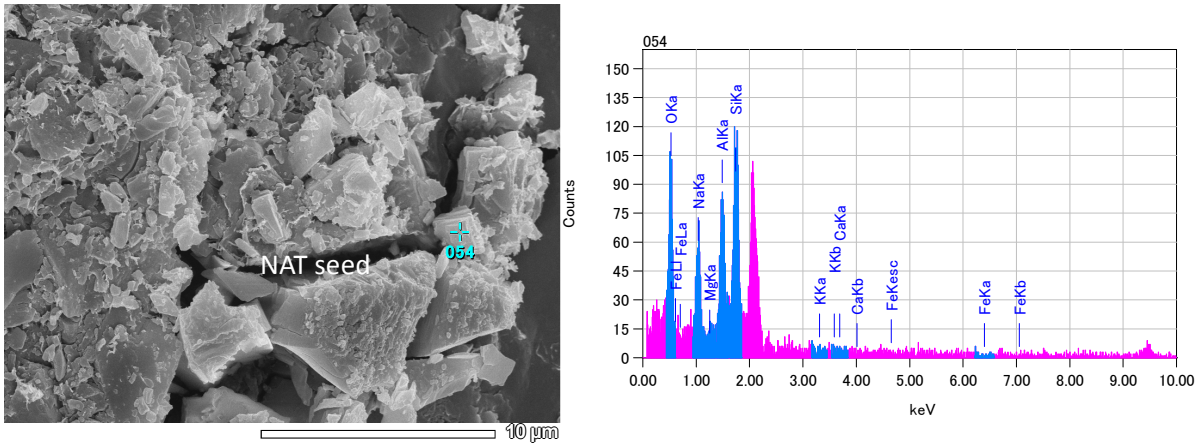




ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5768
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.11						
Na K	1.041	6.20	0.48	9.06	Na2O	8.36	0.72	11.7674
Mg K	1.253	0.10	0.48	0.28	MgO	0.17	0.01	0.1670
Al K	1.486	13.85	0.51	17.24	Al2O3	26.17	1.37	26.0833
Si K	1.739	28.24	0.65	67.55	SiO2	60.41	2.67	53.2765
K K								
Ca K	3.690	3.50	0.75	5.87	CaO	4.90	0.23	8.7058
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	5.00	

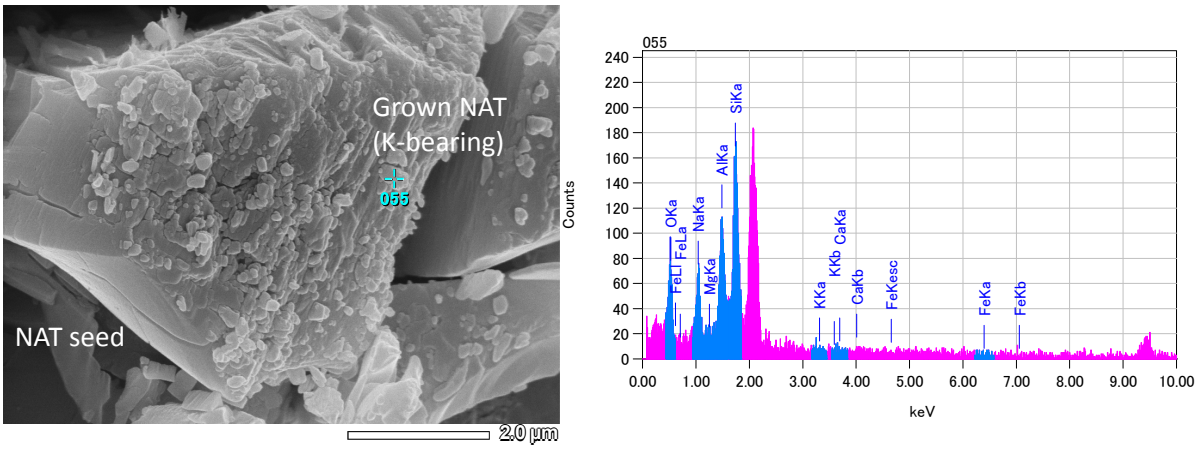
図 2.1.2-46 ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (1)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5928
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.36						
Na K	1.041	15.28	0.74	22.88	Na2O	20.60	5.63	30.4973
Mg K	1.253	0.31	0.86	0.87	MgO	0.51	0.11	0.4571
Al K	1.486	15.54	0.89	19.83	Al2O3	29.36	4.88	27.1654
Si K	1.739	22.66	1.14	55.54	SiO2	48.47	6.83	39.8910
K K	3.312	0.68	0.93	0.60	K2O	0.82	0.15	1.5721
Ca K	3.690	0.17	1.25	0.29	CaO	0.24	0.04	0.4172
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	17.62	

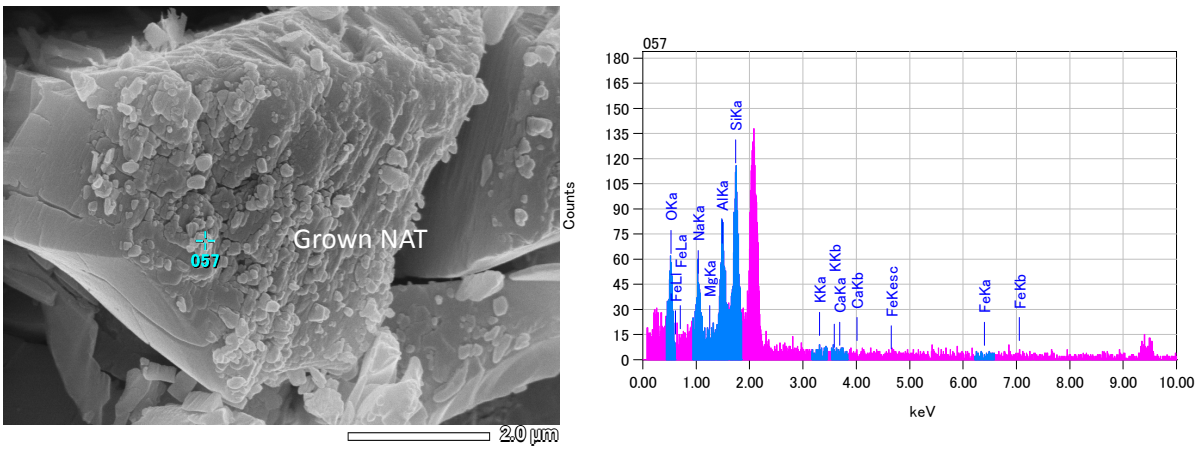
図 2.1.2-47　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (2)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6451
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.51						
Na K	1.041	13.13	0.93	19.45	Na2O	17.69	4.71	26.0968
Mg K								
Al K	1.486	13.88	1.08	17.52	Al2O3	26.22	4.25	25.0306
Si K	1.739	25.76	1.37	62.48	SiO2	55.11	7.57	47.2662
K K	3.312	0.27	1.14	0.24	K2O	0.33	0.06	0.6402
Ca K	3.690	0.03	1.53	0.06	CaO	0.05	0.01	0.0862
Fe K	6.398	0.41	4.15	0.25	Fe2O3	0.59	0.06	0.8800
合計		100.00		100.00		100.00	16.66	

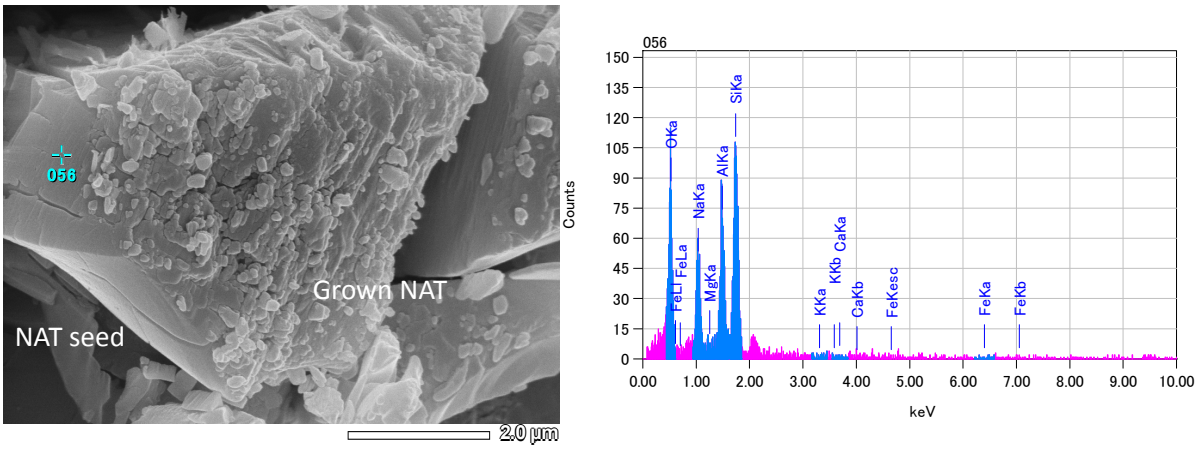
図 2.1.2-48　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (3)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6870
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.61						
Na K	1.041	12.71	1.11	18.90	Na2O	17.13	4.55	25.4309
Mg K								
Al K	1.486	14.85	1.29	18.81	Al2O3	28.05	4.53	26.9987
Si K	1.739	25.31	1.65	61.62	SiO2	54.14	7.42	46.2940
K K	3.312	0.28	1.37	0.24	K2O	0.33	0.06	0.6512
Ca K	3.690	0.25	1.84	0.43	CaO	0.35	0.05	0.6253
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	16.62	

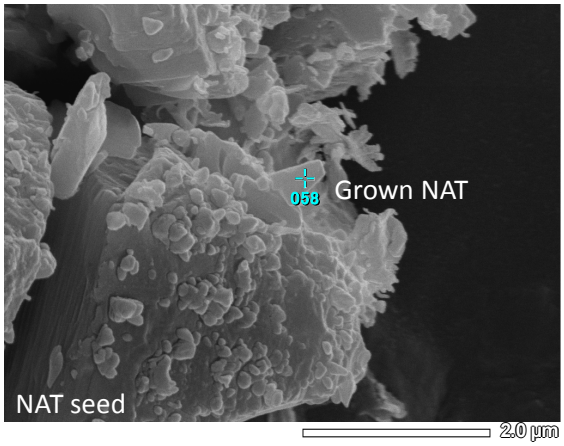
図 2.1.2-49　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (4)

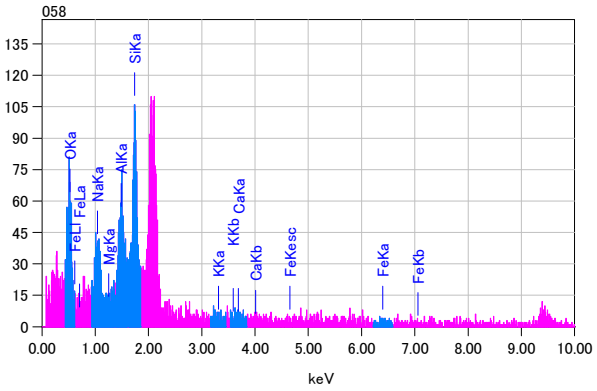


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.3463
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.30						
Na K	1.041	13.52	0.26	20.28	Na2O	18.23	4.88	27.2292
Mg K								
Al K	1.486	15.86	0.30	20.26	Al2O3	29.97	4.88	28.6840
Si K	1.739	24.03	0.39	58.97	SiO2	51.40	7.09	43.3633
K K	3.312	0.01	0.32	0.01	K2O	0.02	0.00	0.0349
Ca K	3.690	0.28	0.43	0.47	CaO	0.38	0.06	0.6886
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	16.91	

図 2.1.2-50　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (5)

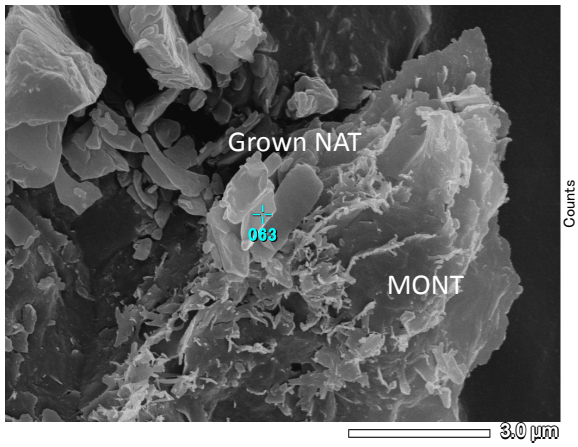


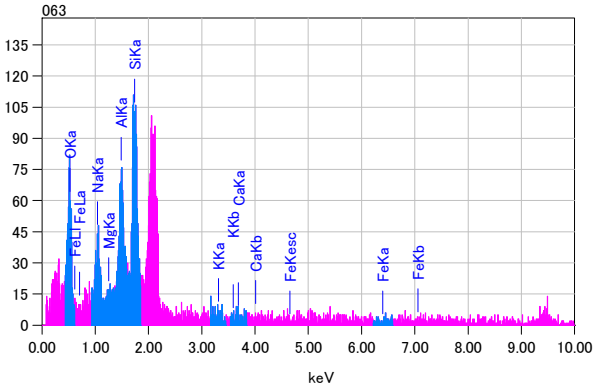


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7135
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.81						
Na K	1.041	10.63	1.14	15.80	Na2O	14.33	3.79	20.0897
Mg K								
Al K	1.486	11.74	1.26	14.86	Al2O3	22.17	3.57	21.1475
Si K	1.739	27.49	1.57	66.88	SiO2	58.81	8.03	51.4820
K K	3.312	0.30	1.33	0.26	K2O	0.36	0.06	0.7037
Ca K	3.690	0.31	1.79	0.53	CaO	0.43	0.06	0.7766
Fe K	6.398	2.73	4.84	1.67	Fe2O3	3.90	0.40	5.8005
合計		100.00		100.00		100.00	15.92	

図 2.1.2-51　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (6)

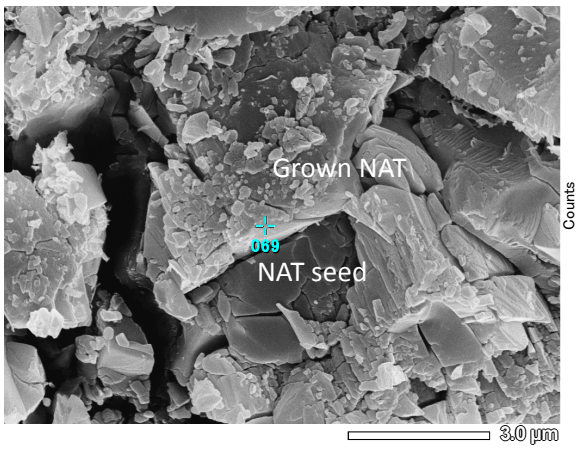


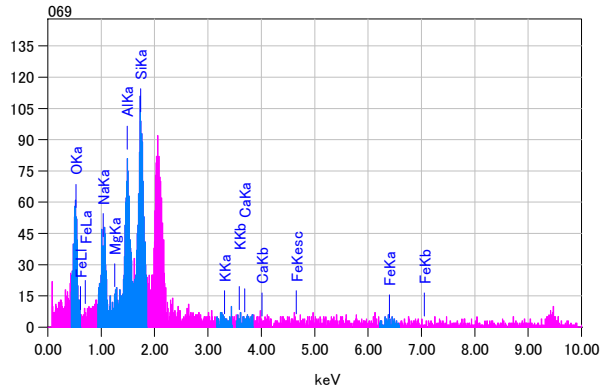


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6127
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.09						
Na K	1.041	9.13	0.77	13.40	Na2O	12.31	3.24	17.9582
Mg K	1.253	1.18	0.82	3.28	MgO	1.96	0.40	1.8996
Al K	1.486	14.09	0.87	17.62	Al2O3	26.63	4.26	25.9766
Si K	1.739	26.36	1.11	63.32	SiO2	56.40	7.65	49.0384
K K	3.312	1.49	0.94	1.29	K2O	1.80	0.31	3.5122
Ca K	3.690	0.65	1.27	1.09	CaO	0.91	0.13	1.6151
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	15.99	

図 2.1.2-52　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (7)

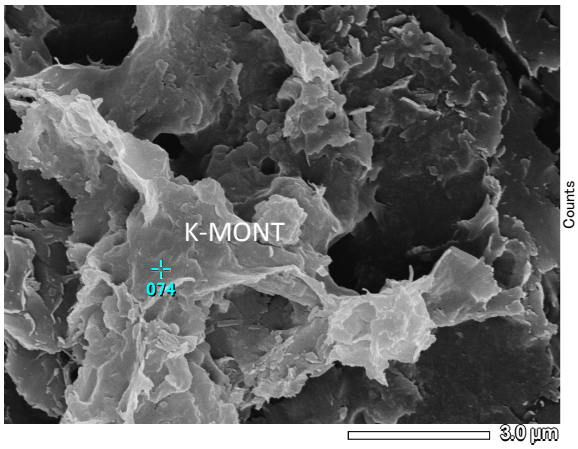


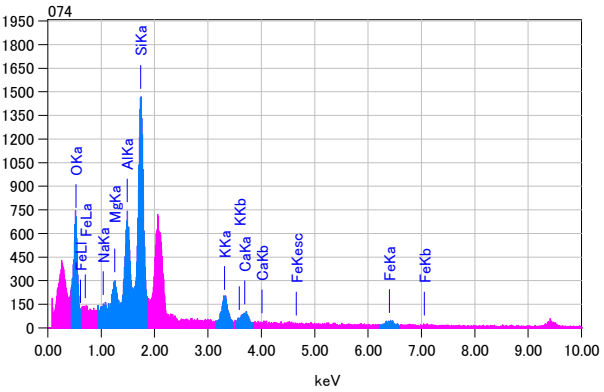


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6121
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.11						
Na K	1.041	11.84	0.71	17.80	Na2O	15.96	4.29	23.4726
Mg K	1.253	1.42	0.78	4.05	MgO	2.36	0.49	2.2255
Al K	1.486	15.60	0.83	19.99	Al2O3	29.48	4.82	28.1797
Si K	1.739	23.15	1.06	57.00	SiO2	49.53	6.86	42.0844
K K								
Ca K								
Fe K	6.398	1.87	3.13	1.16	Fe2O3	2.67	0.28	4.0378
合計		100.00		100.00		100.00	16.73	

図 2.1.2-53　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (8)

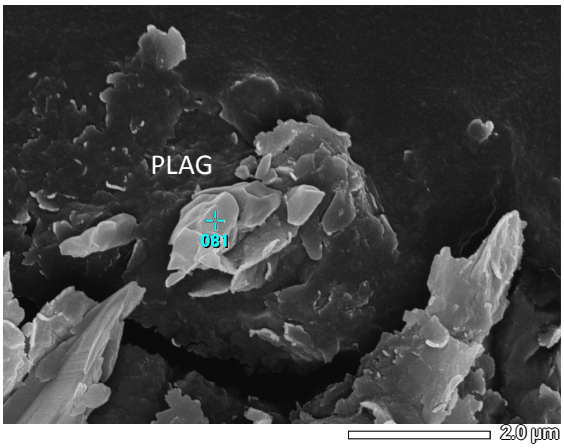


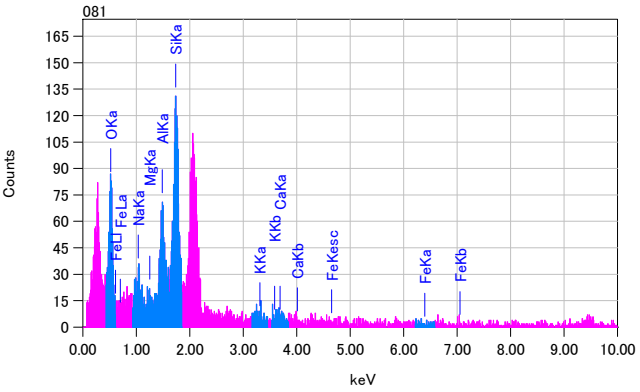


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.3993
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.27						
Na K	1.041	1.20	0.47	1.75	Na2O	1.62	0.40	2.0020
Mg K	1.253	3.41	0.44	9.44	MgO	5.65	1.07	5.3159
Al K	1.486	10.25	0.48	12.79	Al2O3	19.37	2.89	17.7378
Si K	1.739	27.05	0.59	64.85	SiO2	57.88	7.33	49.1568
K K	3.312	5.93	0.51	5.10	K2O	7.14	1.15	13.2453
Ca K	3.690	2.33	0.71	3.91	CaO	3.25	0.44	5.4093
Fe K	6.398	3.56	1.89	2.15	Fe2O3	5.09	0.49	7.1329
合計		100.00		100.00		100.00	13.76	

図 2.1.2-54　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (9)

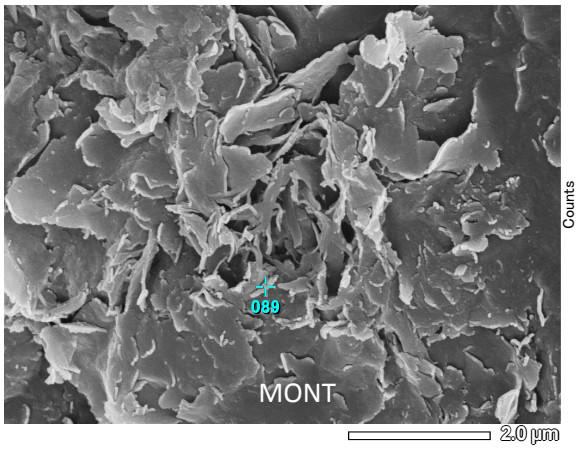


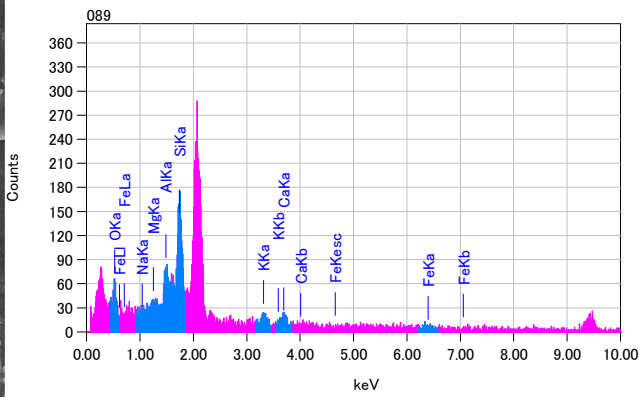


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6630
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.24						
Na K	1.041	6.24	1.04	8.96	Na2O	8.41	0.72	12.0868
Mg K	1.253	1.35	1.05	3.66	MgO	2.24	0.15	2.2291
Al K	1.486	12.59	1.12	15.41	Al2O3	23.80	1.24	23.7261
Si K	1.739	29.04	1.42	68.27	SiO2	62.12	2.74	55.6713
K K	3.312	0.62	1.23	0.52	K2O	0.74	0.04	1.4531
Ca K	3.690	1.93	1.66	3.17	CaO	2.70	0.13	4.8336
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	5.02	

図 2.1.2-55　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (10)

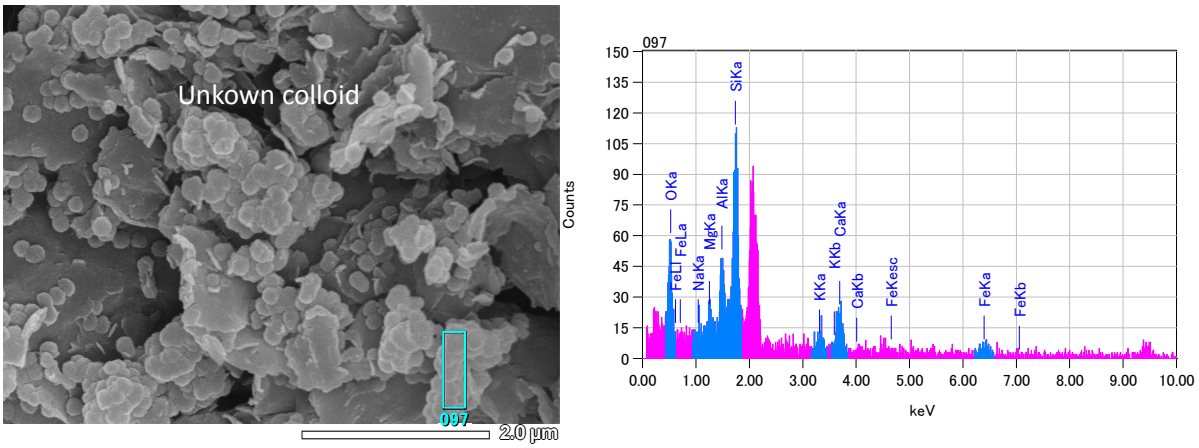




ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7974
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.22						
Na K	1.041	0.91	1.95	1.35	Na2O	1.23	0.30	1.4497
Mg K	1.253	1.44	1.79	4.03	MgO	2.39	0.45	2.1582
Al K	1.486	9.98	1.91	12.56	Al2O3	18.85	2.82	17.0446
Si K	1.739	27.47	2.35	66.44	SiO2	58.76	7.45	49.2083
K K	3.312	4.70	2.05	4.09	K2O	5.67	0.92	10.2805
Ca K	3.690	5.43	2.82	9.20	CaO	7.59	1.03	12.3522
Fe K	6.398	3.86	7.59	2.35	Fe2O3	5.52	0.53	7.5066
合計		100.00		100.00		100.00	13.49	

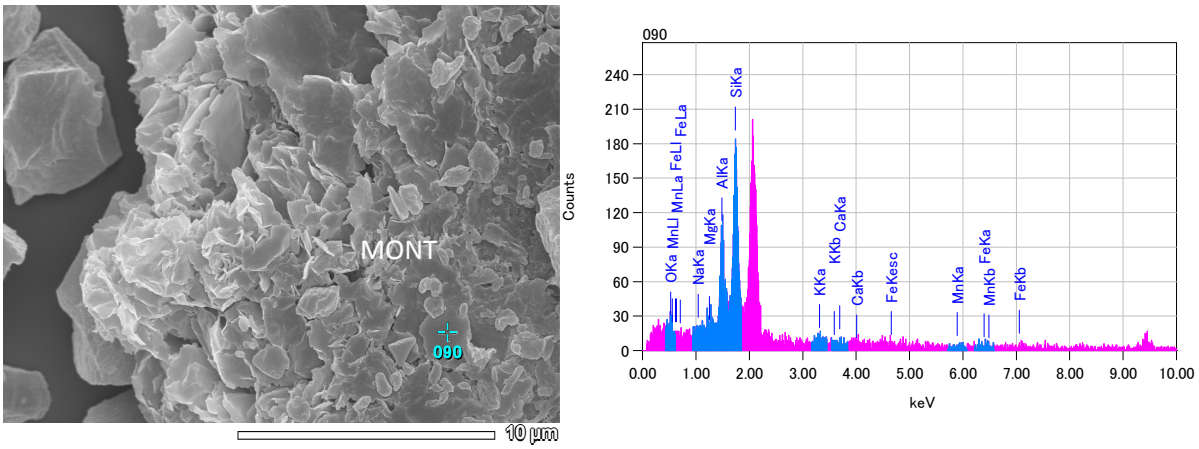
図 2.1.2-56　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (11)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6459
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.88						
Na K	1.041	2.02	0.81	3.02	Na2O	2.72	0.77	2.9150
Mg K	1.253	2.00	0.74	5.67	MgO	3.32	0.72	2.7167
Al K	1.486	8.95	0.79	11.41	Al2O3	16.91	2.90	13.9620
Si K	1.739	23.07	0.95	56.50	SiO2	49.35	7.19	38.7722
K K	3.312	3.22	0.80	2.84	K2O	3.88	0.72	6.8646
Ca K	3.690	9.26	1.09	15.89	CaO	12.95	2.02	20.5375
Fe K	6.398	7.59	2.98	4.68	Fe2O3	10.85	1.19	14.2321
合計		100.00		100.00		100.00	15.51	

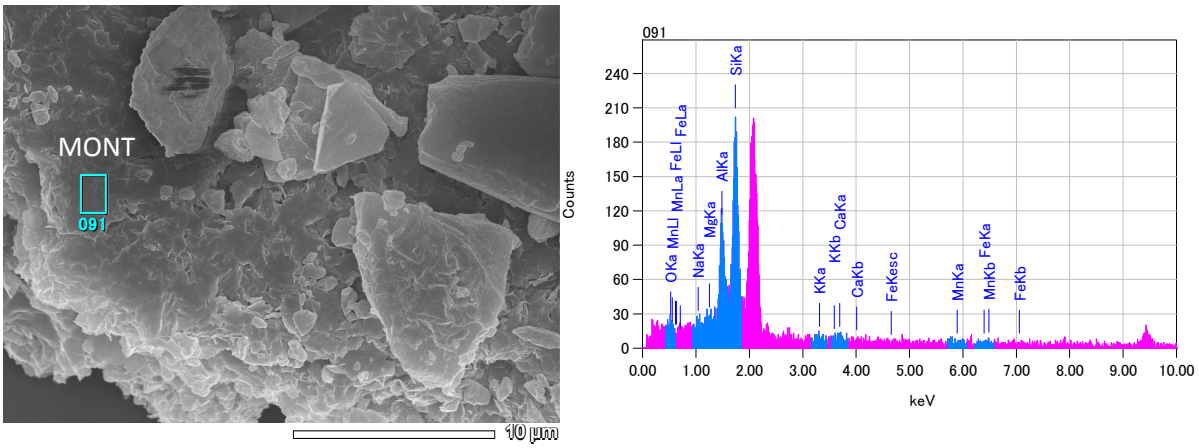
図 2.1.2-57　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果（12）



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6782
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.57						
Na K								
Mg K	1.253	1.49	1.01	4.15	MgO	2.47	0.44	2.5267
Al K	1.486	14.56	1.10	18.31	Al2O3	27.51	3.91	27.8878
Si K	1.739	28.73	1.43	69.43	SiO2	61.47	7.41	54.6124
K K	3.312	1.78	1.23	1.54	K2O	2.14	0.33	4.1781
Ca K	3.690	1.29	1.66	2.19	CaO	1.81	0.23	3.2111
Mn K	5.894	1.00	3.74	1.24	MnO	1.30	0.13	2.0978
Fe K	6.398	2.58	4.03	3.13	FeO	3.32	0.33	5.4861
合計		100.00		100.00		100.00	12.80	

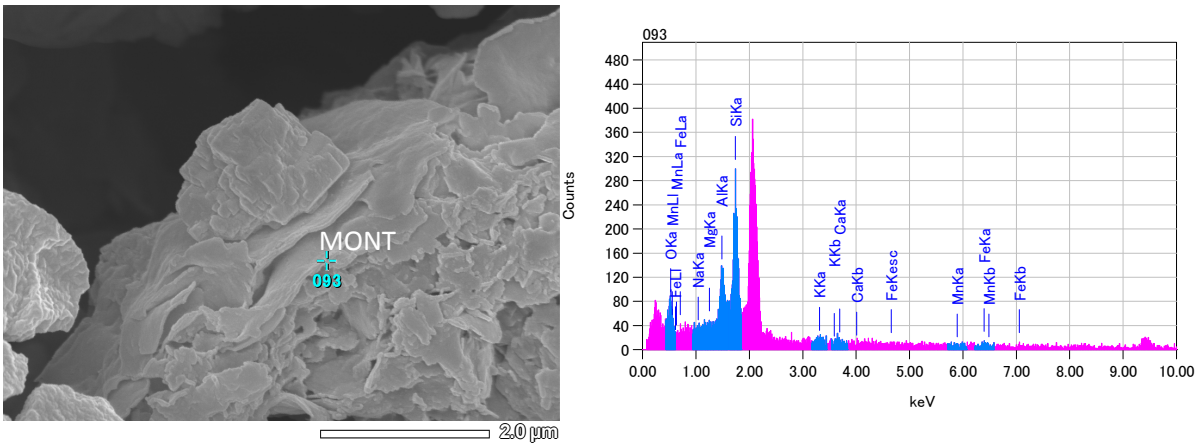
図 2.1.2-58　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果（13）



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6937
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.64						
Na K	1.041	1.64	1.17	2.42	Na2O	2.21	0.52	2.9617
Mg K	1.253	0.36	1.10	1.02	MgO	0.60	0.11	0.6078
Al K	1.486	13.90	1.17	17.49	Al2O3	26.26	3.73	26.5896
Si K	1.739	29.57	1.51	71.53	SiO2	63.27	7.62	56.3572
K K	3.312	1.63	1.32	1.42	K2O	1.97	0.30	3.8031
Ca K	3.690	1.98	1.78	3.35	CaO	2.76	0.36	4.8765
Mn K								
Fe K	6.398	2.28	4.31	2.77	FeO	2.93	0.30	4.8041
合計		100.00		100.00		100.00	12.93	

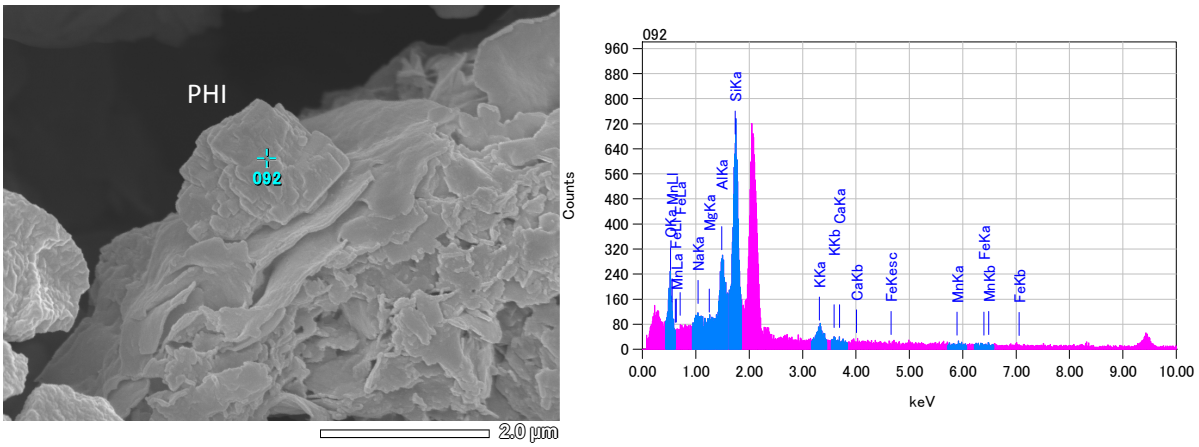
図 2.1.2-59　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (14)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7238
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.98						
Na K	1.041	0.31	1.78	0.44	Na2O	0.41	0.10	0.4929
Mg K	1.253	1.23	1.61	3.36	MgO	2.04	0.38	1.8903
Al K	1.486	10.41	1.72	12.82	Al2O3	19.67	2.89	18.3824
Si K	1.739	29.37	2.11	69.50	SiO2	62.83	7.84	54.2812
K K	3.312	2.38	1.84	2.02	K2O	2.87	0.46	5.3699
Ca K	3.690	1.60	2.50	2.66	CaO	2.24	0.30	3.8220
Mn K								
Fe K	6.398	7.72	6.05	9.19	FeO	9.94	1.04	15.7613
合計		100.00		100.00		100.00	13.00	

図 2.1.2-60　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果 (15)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 ： 0.6075
全酸素数 ： 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.00						
Na K	1.041	2.64	1.30	3.81	Na2O	3.56	1.23	4.6398
Mg K	1.253	0.58	1.24	1.58	MgO	0.96	0.25	0.9233
Al K	1.486	9.29	1.32	11.43	Al2O3	17.56	3.67	17.0055
Si K	1.739	32.27	1.62	76.25	SiO2	69.03	12.25	61.6464
K K	3.312	5.30	1.48	4.50	K2O	6.38	1.45	11.8772
Ca K	3.690	0.26	2.02	0.43	CaO	0.36	0.07	0.6064
Mn K	5.894	1.66	4.49	2.00	MnO	2.14	0.32	3.3014
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	19.24	

図 2.1.2-61　ALT-VSI10 の FESEM-EDS 観察結果（16）

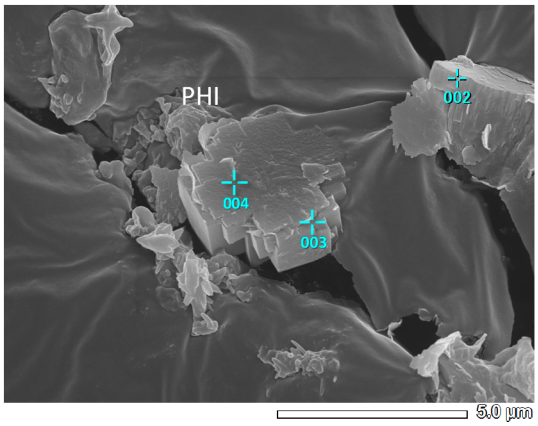
c. ALT-VSI11

ALT-VSI11 試験試料の観察結果を図 2.1.2-62 から図 2.1.2-69 に示す。生成した十文字型の結晶が顕著であり、化学組成はフィリップサイトに近い。図 2.1.2-62 から図 2.1.2-64、図 2.1.2-66、図 2.1.2-67 には生成したフィリップサイトの産状を示す。前出の二次鉱物のナトロライトと同様、このフィリップサイトも K に富む特徴を持っていた。溶解組織を示さない種結晶のヒューランダイト(図 2.1.2-65)や、溶解した形状を示すアルバイト質斜長石(PLG、図 2.1.2-68)、K-rich 組成のモンモリロナイト（図 2.1.2-69）などが確認でき、随伴鉱物の溶解とセメント浸出液の K との反応がフィリップサイト生成に寄与していると考えられた。

以上の観察結果から鉱物変質の特徴を表 2.1.2-7 のようにまとめて示す。

表 2.1.2-7 ALT-VSI11 の鉱物変質の特徴

出発試料 (KV1-f+PHI)	略称	出現した二次鉱物	特徴
モンモリロナイト	MONT		一部は八面体イオンに乏しく K,Ca に富む組成
石英	QZ	未確認	
長石	PLAG		溶解組織を示す
クリノプチロライト	CLP		未変質
ヒューランダイト (種結晶)	HEU	フィリップサイト	HEU は未変質 PHI は分散結晶として生成



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5730
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.49						
Na K	1.041	1.23	0.93	2.00	Na2O	1.66	0.63	1.9341
Mg K								
Al K	1.486	16.28	0.92	22.56	Al2O3	30.76	7.10	27.2687
Si K	1.730	21.84	1.22	58.17	SiO2	46.73	0.16	35.5820
K K	3.312	16.17	1.04	15.47	K2O	19.48	4.87	33.1995
Ca K	3.690	0.91	1.48	1.70	CaO	1.27	0.27	1.8658
Mn K								
Fe K	6.398	0.08	3.47	0.11	FeO	0.11	0.02	0.1490
合計		100.00		100.00		100.00	22.04	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5631
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.54						
Na K	1.041	1.00	0.92	1.64	Na2O	1.35	0.51	1.5786
Mg K	1.253	0.00	0.86	0.01	MgO	0.01	0.00	0.0054
Al K	1.486	16.78	0.91	23.41	Al2O3	31.70	7.31	28.2432
Si K	1.739	21.66	1.21	58.08	SiO2	46.35	9.07	35.3164
K K	3.312	15.99	1.02	15.40	K2O	19.27	4.81	32.9911
Ca K	3.690	0.13	1.46	0.24	CaO	0.18	0.04	0.2662
Mn K	5.894	0.89	3.18	1.22	MnO	1.15	0.19	1.5991
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	21.93	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.3955
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.26						
Na K	1.041	1.23	0.55	2.01	Na2O	1.66	0.63	1.9506
Mg K	1.253	0.56	0.51	1.73	MgO	0.93	0.27	0.8214
Al K	1.486	16.74	0.55	23.30	Al2O3	31.63	7.34	27.9507
Si K	1.739	21.12	0.73	56.48	SiO2	45.19	8.90	34.1997
K K	3.312	17.00	0.61	16.32	K2O	20.47	5.14	34.9111
Ca K	3.690	0.08	0.88	0.15	CaO	0.11	0.02	0.1665
Mn K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	22.32	

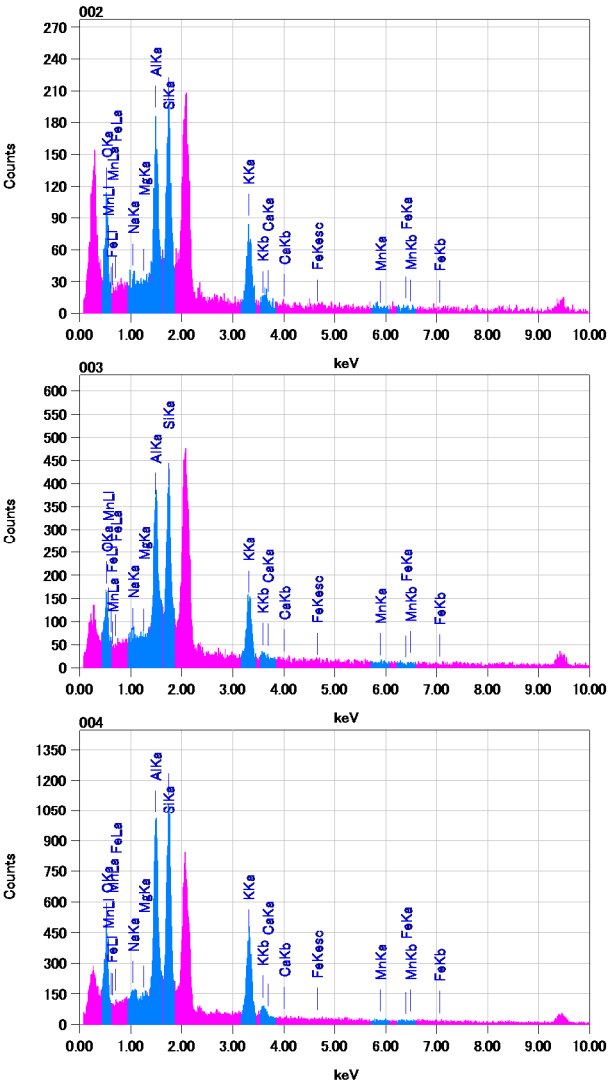
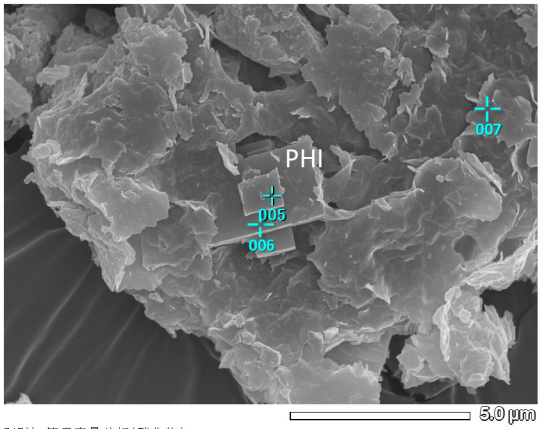


図 2.1.2-62 ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (1)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5011
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.01						
Na K	1.041	0.88	0.61	1.44	Na2O	1.19	0.46	1.3634
Mg K	1.253	0.07	0.57	0.21	MgO	0.11	0.03	0.0964
Al K	1.486	15.68	0.60	21.76	Al2O3	29.63	6.92	25.8245
Si K	1.739	21.66	0.79	57.75	SiO2	46.34	9.18	34.9105
K K	3.312	17.67	0.67	16.91	K2O	21.28	5.38	35.7303
Ca K	3.690	1.03	0.97	1.93	CaO	1.44	0.31	2.0745
Mn K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	22.28	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4747
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.08						
Na K	1.041	1.19	0.54	1.94	Na2O	1.60	0.61	1.8384
Mg K								
Al K	1.486	15.37	0.54	21.36	Al2O3	29.05	6.77	25.3925
Si K	1.739	22.15	0.71	59.13	SiO2	47.39	9.37	35.9204
K K	3.312	17.89	0.60	17.15	K2O	21.55	5.44	36.2801
Ca K								
Mn K	5.894	0.19	1.88	0.26	MnO	0.25	0.04	0.3400
Fe K	6.398	0.13	2.03	0.17	FeO	0.16	0.03	0.2285
合計		100.00		100.00		100.00	22.27	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5182
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.74						
Na K	1.041	1.09	0.61	1.59	Na2O	1.47	0.36	1.8096
Mg K	1.253	2.58	0.57	7.12	MgO	4.28	0.82	3.9874
Al K	1.486	10.82	0.62	13.43	Al2O3	20.44	3.08	18.6105
Si K	1.739	27.13	0.77	64.72	SiO2	58.04	7.43	48.3459
K K	3.312	9.13	0.68	7.82	K2O	10.99	1.80	19.7850
Ca K	3.690	2.33	0.94	3.89	CaO	3.25	0.45	5.1804
Mn K	5.894	0.34	2.09	0.42	MnO	0.44	0.05	0.6507
Fe K	6.398	0.84	2.25	1.01	FeO	1.08	0.12	1.6304
合計		100.00		100.00		100.00	14.11	

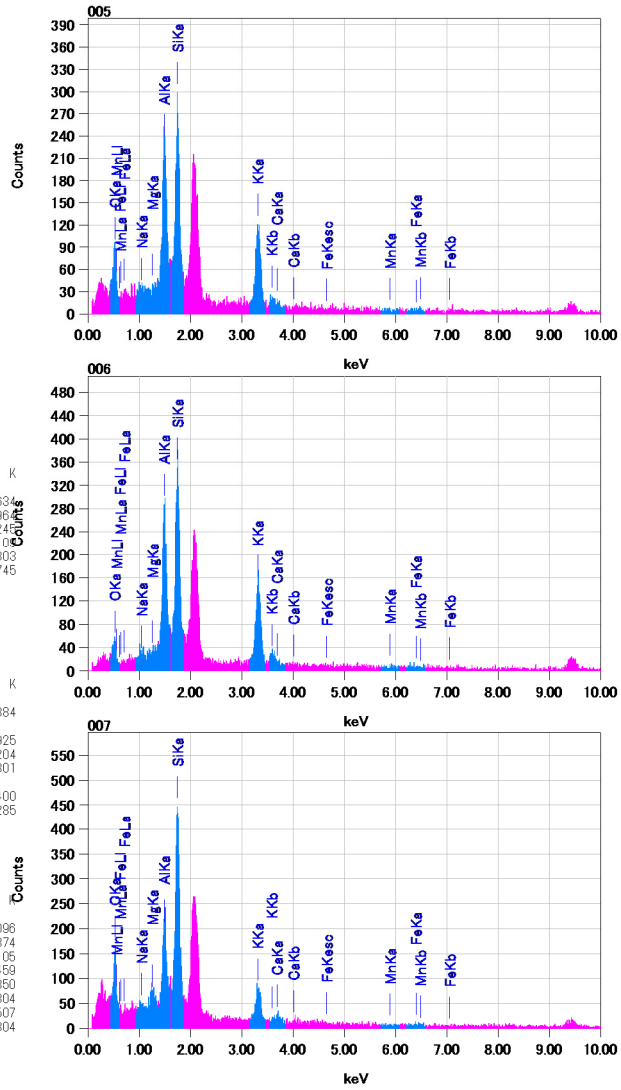
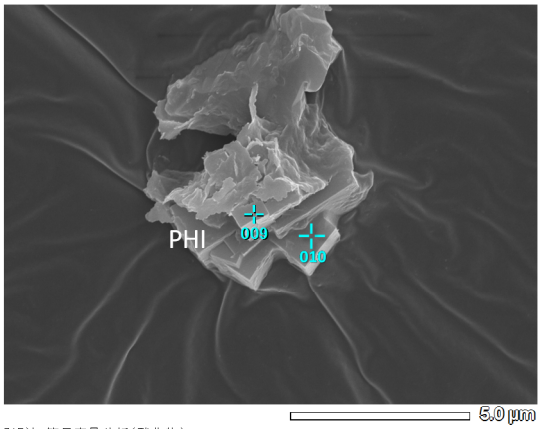
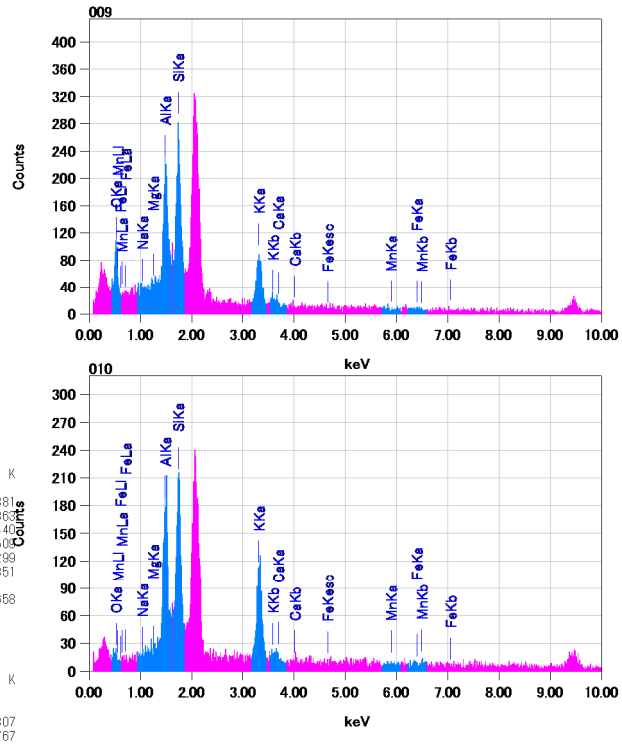


図 2.1.2-63　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (2)





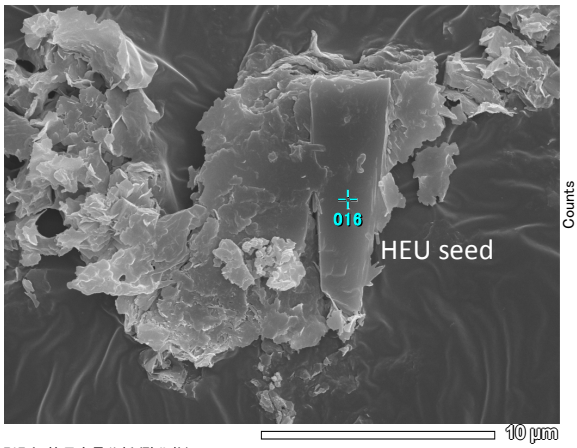
ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6026
全酸素数 : 32.0

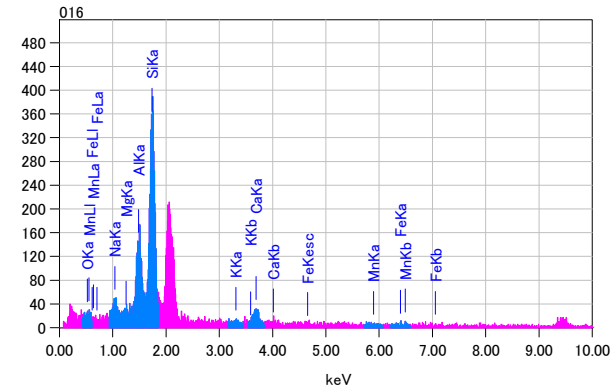
元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		44.18						
Na K	1.041	0.43	1.05	0.70	Na2O	0.58	0.22	0.6881
Mg K	1.253	0.43	0.97	1.30	MgO	0.71	0.20	0.6363
Al K	1.486	16.43	1.03	22.54	Al2O3	31.04	7.05	28.0440
Si K	1.739	22.54	1.37	59.43	SiO2	48.22	9.30	37.4509
K K	3.312	14.02	1.15	13.27	K2O	16.88	4.15	29.4299
Ca K	3.690	0.28	1.63	0.51	CaO	0.39	0.08	0.5851
Mn K								
Fe K	6.398	1.70	3.85	2.25	FeO	2.18	0.35	3.1658
合計		100.00		100.00		100.00	21.36	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5924
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		41.43						
Na K								
Mg K	1.253	0.24	0.72	0.75	MgO	0.40	0.12	0.3307
Al K	1.486	15.95	0.77	22.48	Al2O3	30.14	7.31	25.0767
Si K	1.739	19.19	1.01	51.96	SiO2	41.06	8.44	29.5239
K K	3.312	20.47	0.85	19.90	K2O	24.65	6.47	39.9842
Ca K	3.690	2.23	1.24	4.22	CaO	3.11	0.69	4.2662
Mn K	5.894	0.49	2.68	0.68	MnO	0.63	0.11	0.8184
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	23.14	

図 2.1.2-64　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (3)

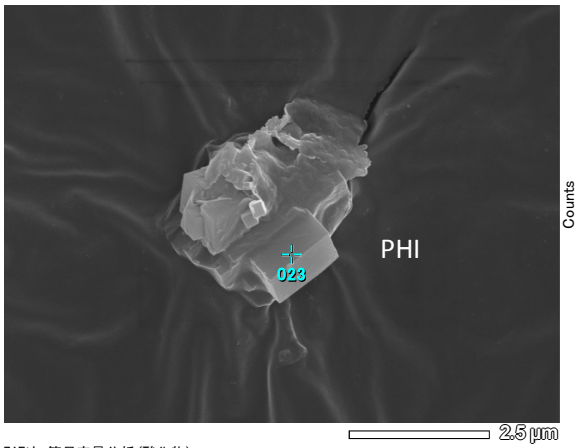


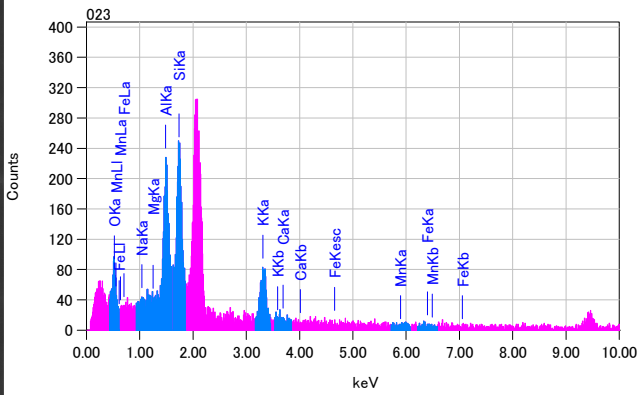


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5447
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.56						
Na K	1.041	3.63	0.66	5.16	Na2O	4.90	1.87	6.5707
Mg K	1.253	0.43	0.64	1.15	MgO	0.71	0.21	0.6942
Al K	1.486	10.65	0.68	12.88	Al2O3	20.12	4.68	19.7685
Si K	1.739	31.14	0.86	72.40	SiO2	66.62	13.15	59.5674
K K	3.312	0.87	0.76	0.73	K2O	1.05	0.27	1.9970
Ca K	3.690	4.71	1.03	7.68	CaO	6.60	1.40	11.4022
Mn K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	21.58	

図 2.1.2-65　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (4)

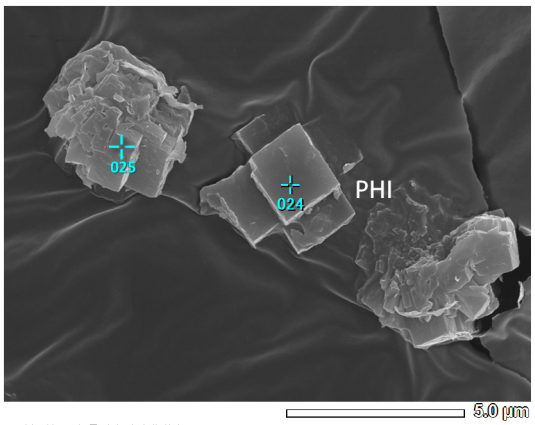


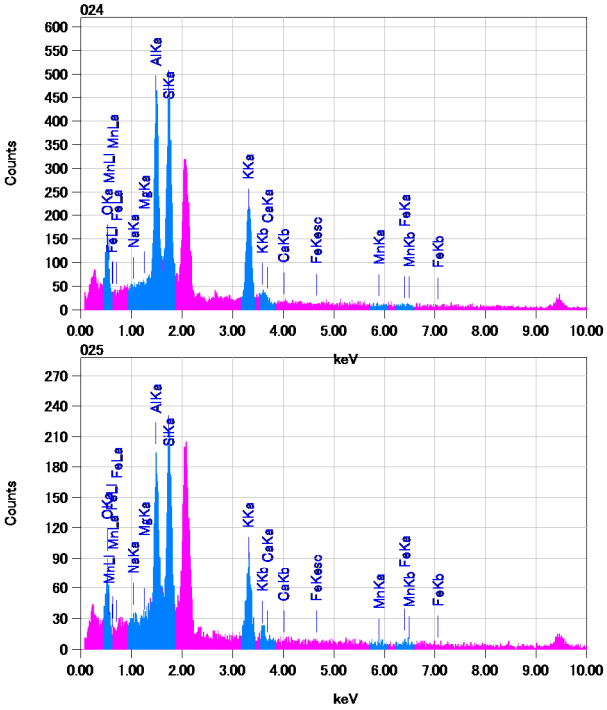


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6182
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		44.18						
Na K	1.041	1.51	1.06	2.43	Na2O	2.04	0.76	2.4184
Mg K								
Al K	1.486	15.90	1.06	21.79	Al2O3	30.04	6.83	27.1308
Si K	1.739	23.03	1.39	60.64	SiO2	49.27	9.50	38.4695
K K	3.312	13.84	1.18	13.09	K2O	16.67	4.10	29.0911
Ca K								
Mn K								
Fe K	6.398	1.55	3.92	2.05	FeO	1.99	0.32	2.8902
合計		100.00		100.00		100.00	21.52	

図 2.1.2-66　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (5)





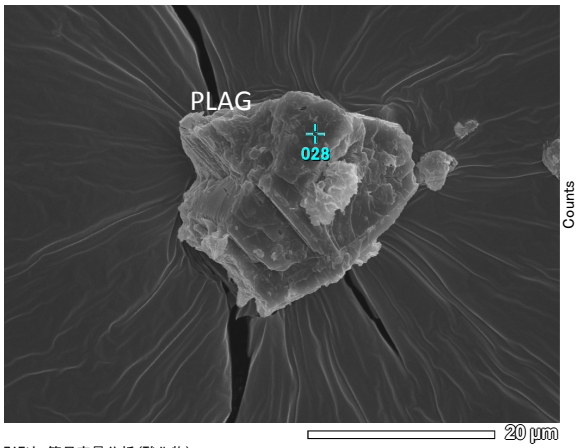
ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4249
全酸素数 : 32.0

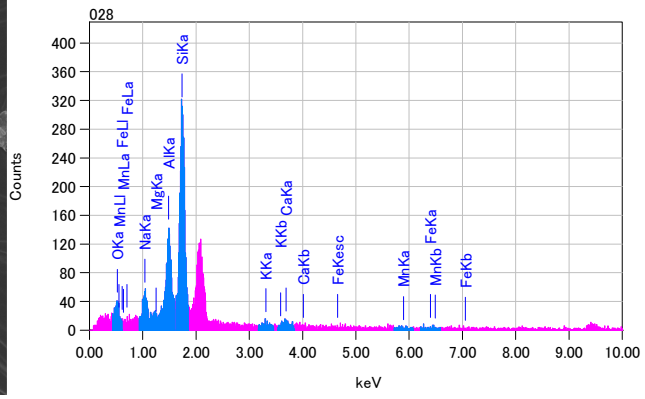
元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		42.52						
Na K	1.041	0.06	0.52	0.10	Na2O	0.08	0.03	0.0907
Mg K								
Al K	1.486	17.80	0.51	25.39	Al2O3	33.62	7.94	29.1383
Si K	1.739	19.64	0.68	53.85	SiO2	42.02	8.42	30.8120
K K	3.312	18.65	0.57	18.36	K2O	22.47	5.74	37.4170
Ca K	3.690	0.83	0.82	1.60	CaO	1.17	0.25	1.6559
Mn K								
Fe K	6.398	0.50	1.92	0.69	FeO	0.65	0.11	0.8861
合計		100.00		100.00		100.00	22.50	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5530
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.64						
Na K	1.041	0.90	0.78	1.47	Na2O	1.22	0.46	1.4141
Mg K	1.253	0.24	0.72	0.74	MgO	0.40	0.12	0.3529
Al K	1.486	16.27	0.77	22.46	Al2O3	30.74	7.07	27.3352
Si K	1.739	21.97	1.01	58.29	SiO2	47.01	9.18	36.0807
K K	3.312	14.70	0.85	14.01	K2O	17.71	4.41	30.6171
Ca K								
Mn K								
Fe K	6.398	2.27	2.83	3.03	FeO	2.92	0.48	4.2001
合計		100.00		100.00		100.00	21.72	

図 2.1.2-67　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (6)

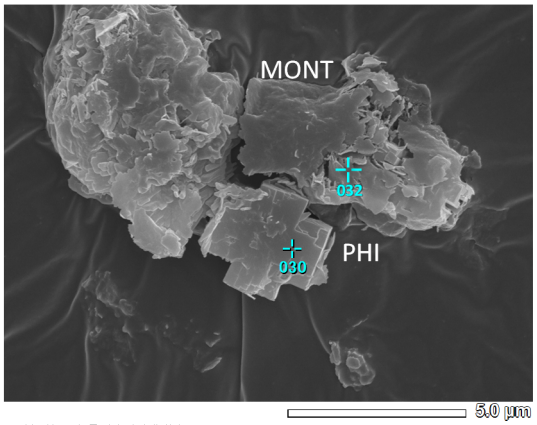


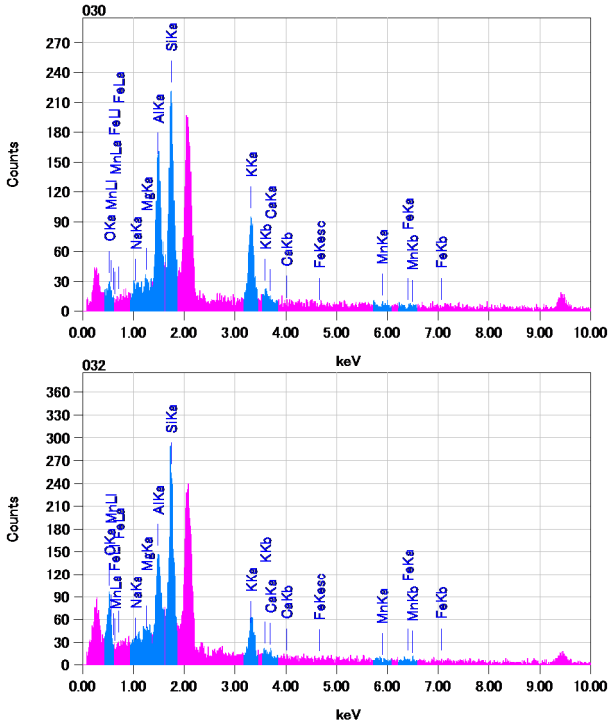


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4482
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.58						
Na K	1.041	6.54	0.41	9.40	Na2O	8.82	0.75	12.4163
Mg K								
Al K	1.486	10.82	0.44	13.23	Al2O3	20.44	1.06	20.3680
Si K	1.739	31.48	0.54	73.98	SiO2	67.33	2.95	61.1877
K K	3.312	0.67	0.48	0.56	K2O	0.80	0.05	1.5582
Ca K	3.690	1.20	0.65	1.98	CaO	1.68	0.08	2.9795
Mn K	5.894	0.45	1.46	0.54	MnO	0.58	0.02	0.9390
Fe K	6.398	0.26	1.58	0.31	FeO	0.34	0.01	0.5513
合計		100.00		100.00		100.00	4.92	

図 2.1.2-68　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (7)





ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5818
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		42.22						
Na K	1.041	1.53	0.78	2.42	Na2O	2.06	0.81	2.3403
Mg K	1.253	1.61	0.73	4.83	MgO	2.67	0.80	2.2738
Al K	1.486	13.57	0.79	18.34	Al2O3	25.64	6.10	21.6218
Si K	1.739	21.47	1.01	55.76	SiO2	45.94	9.27	34.4397
K K	3.312	19.19	0.86	17.89	K2O	23.11	5.95	38.4979
Ca K	3.690	0.42	1.25	0.76	CaO	0.58	0.13	0.8265
Mn K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	23.06	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6239
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.47						
Na K	1.041	0.27	0.98	0.41	Na2O	0.37	0.09	0.4406
Mg K	1.253	1.34	0.90	3.81	MgO	2.22	0.43	2.0364
Al K	1.486	11.62	0.97	14.88	Al2O3	21.96	3.34	19.9753
Si K	1.739	27.06	1.22	66.55	SiO2	57.89	7.46	47.4749
K K	3.312	11.58	1.08	10.23	K2O	13.95	2.29	24.5911
Ca K	3.690	1.71	1.52	2.95	CaO	2.39	0.33	3.6970
Mn K								
Fe K	6.398	0.94	3.59	1.17	FeO	1.22	0.13	1.7848
合計		100.00		100.00		100.00	14.07	

図 2.1.2-69　ALT-VSI11 の FESEM-EDS 観察結果 (8)

5) 溶液の化学組成

排出溶液の化学組成はICP-AES測定によって測定した。測定結果を、試験ごとに表 2.1.2-8 から表 2.1.2-10 にまとめて示す。化学組成に基づき、ゼオライト(PHI(K)で代表)の過飽和度を計算した結果も示した。

表 2.1.2-8 ALT-VSI9 試験の溶液化学組成

Run# ALT-VSI9b	Solution	Compaction P (MPa)	Solution volume (ml)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	pH calc.	Saturation index PHI(K)
Kunigel-V1 fine+PHI				13.25	0.033	0.017	0.011	2.022	0.006	4575.781	9760.175	1.176	0.628		
Run1	R-I	4.0	6.5	13.21	20.614	1.663	0.044	0.858	0.006	4871.625	10958.545	733.983	61.640	12.30	-6.15
Run1	R-I	4.0	7.5	13.23	9.181	1.034	0.048	0.335	0.006	4635.947	9967.299	326.895	38.332	12.27	-7.28
Run2	R-I	4.0	0.0												
Run3	R-I	4.0	0.0												
Run4	R-I	4.0	0.0												
Run5	R-I	4.0	0.0												
Run6	R-I	4.0	0.0												
Run7	R-I	4.0	0.0												
Run8	R-I	4.0	0.0												
Run9	R-I	4.0	0.0												
Run10	R-I	4.0	0.0												
Run11	R-I	4.0	0.0												
Run12	R-I	4.0	0.0												
Run13	R-I	4.0	0.0												
Run14	R-I	4.0	0.0												
Run15	R-I	4.0	0.0												
Run16	R-I	4.0	0.0												
Run17	R-I	4.0	0.0												
Run18	R-I	4.0	4.3	13.16	6.343	0.504	0.063	0.312	0.006	4667.691	10272.309	225.846	18.666	12.28	-8.11

表 2.1.2-9 ALT-VSI10 試験の溶液化学組成

Run# ALT-VSI10	Solution	Compaction P (MPa)	Solution volume (ml)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	pH calc.	Saturation index NAT(K)
Kunigel-V1 fine+NAT				13.16	6.343	0.504	0.063	0.312	0.006	4667.691	10272.309	225.846	18.666	12.28	-10.44
Run6-1	R-I	4.0	22.0	13.25	17.381	0.617	0.028	0.467	0.006	4746.604	10223.672	618.861	22.856	12.28	-8.95
Run6-2	R-I	4.0	8.5	13.24	5.912	0.341	0.025	0.633	0.006	4694.730	10091.663	210.511	12.644		
Run6-3	R-I	4.0	11.0	13.29	6.063	0.321	0.036	0.550	0.006	4670.443	10283.966	215.880	11.913		
Run6-4	R-I	4.0	3.9	13.25	4.568	0.260	0.035	0.674	0.006	4715.904	10154.177	162.656	9.631		
Run6-5	R-I	4.0	7.5	13.23	3.780	0.236	0.033	0.715	0.006	4696.839	10090.946	134.592	8.756		
Run2	R-I	4.0	1.8	13.02	3.922	0.216	0.065	1.272	0.006	4876.695	10621.032	139.665	8.012		
Run3	R-I	4.0	0.0												
Run4	R-I	4.0	0.0												
Run5	R-I	4.0	0.0												
Run6	R-I	4.0	0.0												
Run7	R-I	4.0	3.0												
Run8	R-I	4.0	6.0												
Run9	R-I	4.0	0.0												
Run10	R-I	4.0	0.0												
Run11	R-I	4.0	0.0												
Run12	R-I	4.0	0.0												
Run13	R-I	4.0	0.0												
Run14	R-I	4.0	0.0												
Run15	R-I	4.0	0.0												
Run16	R-I	4.0	0.5		9.301	1.838	0.060	1.045	0.006	4876.286	10394.987	331.191	68.122	12.288	-8.84
Run17	R-I	4.0	0.5		9.730	1.585	0.122	1.237	0.006	5022.846	10598.910	346.442	58.729	12.297	-8.95

表 2.1.2-10 ALT-VSI11 試験の溶液化学組成

Run# ALT-VSI11	Solution	Compaction P (MPa)	Solution volume (ml)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	pH calc.	Saturation index HEU(Na), PHI(K)
Kunigel-V1 fine+HEU			3.0	13.03	9.310	1.957	0.218	0.307	0.006	4894.308	10717.764	331.501	72.535	12.30	-20.25, -7.10
Run1	R-I	4.0	1.5	12.99	5.829	0.356	0.027	0.781	0.006	4681.287	10121.766	207.532	13.197		
Run1	R-I	4.0	6.2	13.16	14.014	1.868	0.075	0.231	0.006	4819.317	10491.495	498.984	69.234	12.29	-18.99, -6.55
Run2	R-I	4.0	7.0	13.11	8.835	0.742	0.042	0.155	0.006	4768.411	10161.863	314.581	27.509		
Run2	R-I	4.0	0.0	12.30											
Run3	R-I	4.0	0.0	12.30											
Run4	R-I	4.0	0.0	12.30											
Run5	R-I	4.0	0.0	12.30											
Run6	R-I	4.0	0.0	12.30											
Run7	R-I	4.0	0.0	12.30											
Run8	R-I	4.0	0.0	12.30											-6.55

各試験の溶液組成の時間変化を図 2.1.2-70 に示す。通水によって系の溶質濃度は希釈されていることがわかる。しかし実際の試験期間では、各試験の最初の排出溶液組成に示されているように、高濃度の Si, Al が間隙に生成していることがわかる。KV1-f+HEU のみが、通水過程での Si 濃度の低下が遅いことから、今回の試験中で最も核形成しにくいゼオライトであることがわかる。KV1-f+CLP は比較のためにプロットされている平成 28 年度に取得したデータである。溶液の化学分析結果と、すでに表した核形成の待ち時間を比較すると図 2.1.2-71 に示す結果となった。

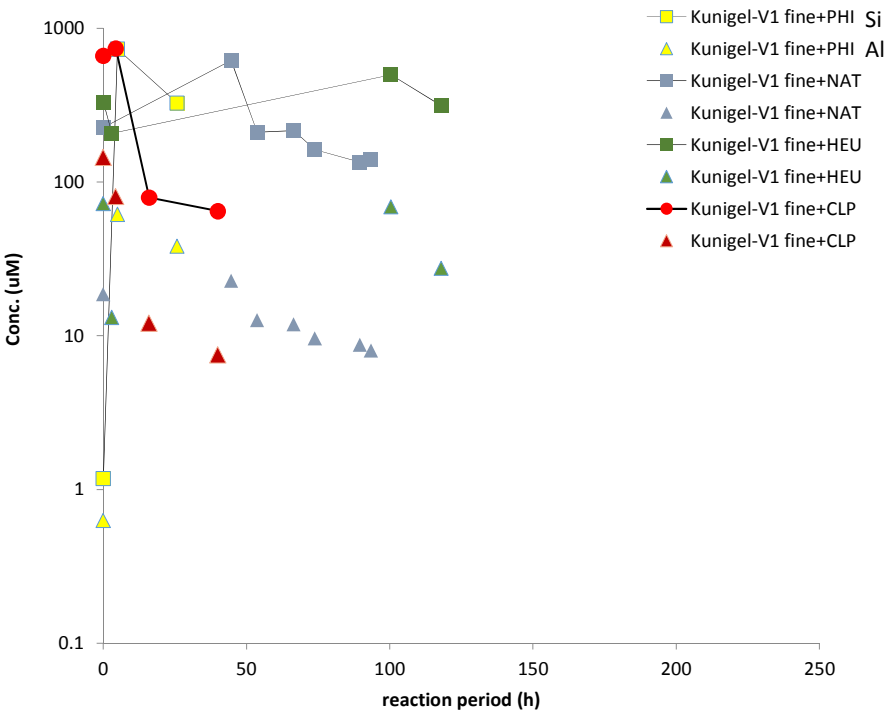


図 2.1.2-70　通水過程の溶液化学組成の変化

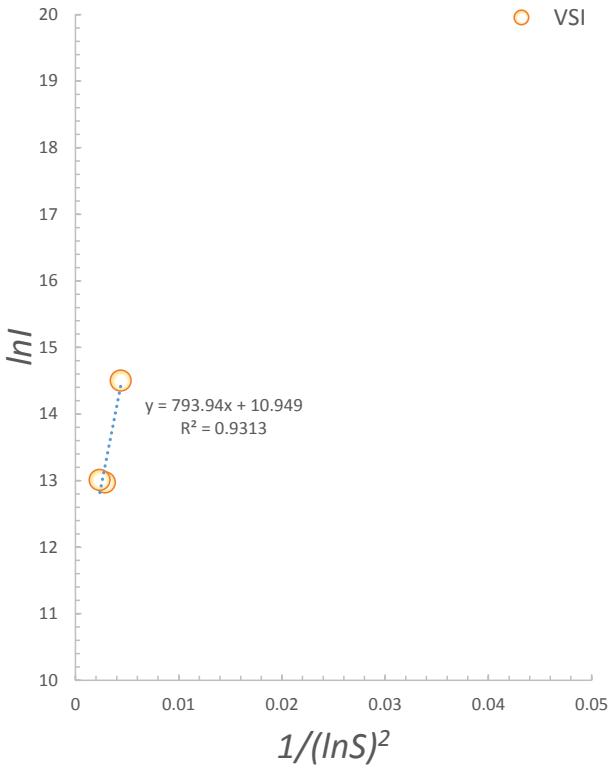


図 2.1.2-71　溶液の過飽和度と核形成待ち時間の関係

2.1.3　二次鉱物生成に関するシリンジ試験

本検討では、干渉計での分散系の試験に対し、圧密系での二次鉱物の生成試験を、シリンジを用いて実施した。これまでに、シリンジ試験によりベントナイトの溶解や二次鉱物の生成挙動とそれによる体積変化を確認し、この試験データ使用して二次鉱物生成のモデルの検討を進めている[3]。平成 29 年度は、添加するゼオライトの種類をフィリップサイトとナトロライトとし、二次鉱物の生成挙動に関する試験を行い、次節 2.1.3 以降の古典的核生成理論による二次鉱物生成モデルの検証等に使用した。

(1)　試験方法

シリンジ試験の概念図を図 2.1.3-1 に示す。ゼオライトを添加した高密度ベントナイト（4.0 MPa 圧縮）を収めたシリンジ試験系において、核形成挙動を測定した。平成 29 年度は、フィリップサイトおよびナトロライト粉末を種結晶として添加したベントナイトおよび無添加のクニゲルＶ１(KV1)ベントナイトを出発試料とし、高温高圧容器内にて一定期間保持した。試験条件を表 2.1.3-1 に示す。シリンジ内のベントナイトの乾燥密度は 1.2-1.3Mg/m^3 になるように調整した。またベントナイトに添加した種結晶のゼオライトの組成は 1 mass%に設定した。試験

験期間は 138 日間であった。試験期間におけるこれらの体積変化を経時的に測定し、変質挙動を把握した。シリンジ試験後の試料を回収して、固相は FESEM-EDS、XRD（マクロとマイクロ）, AFM 測定によって変質状況を確認した。液相の分析は、シリンジから回収した試料の真空乾燥の後に 0.5 g を秤量し、純水洗浄を数回行って回収した溶液を ICP-AES による Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K 組成分析、pH 測定に供した。AFM 測定は、シリンジ試験で回収した固相の間隙水抽出後の試料は純水分散処理を行い、白雲母基板に固定してコンタクトモード AFM 観察に供した。モンモリロナイトの溶解量と新たに生成したゼオライトの定量は、固相の AFM,FESEM 観察データや、強い回折強度の得られるマイクロ XRD 測定によって取得されたデータを用いた推定により行った。鉱物定量に関する XRD 分析の試料は、シリンジから回収し、真空乾燥した試料の約 0.1 g を秤量し、当量のセメダイン C と混練し、アセトンで希釈、蒸発させながら完全不定方位試料を調整した。測定は通常の XRD 装置（Bulker D2 PHASER）で行った。得られた回折ピークは Bulker TOPAS と ICDD 結晶構造データベースを用いてフィッティングを行い、設定した各鉱物相の重量組成を求めた。

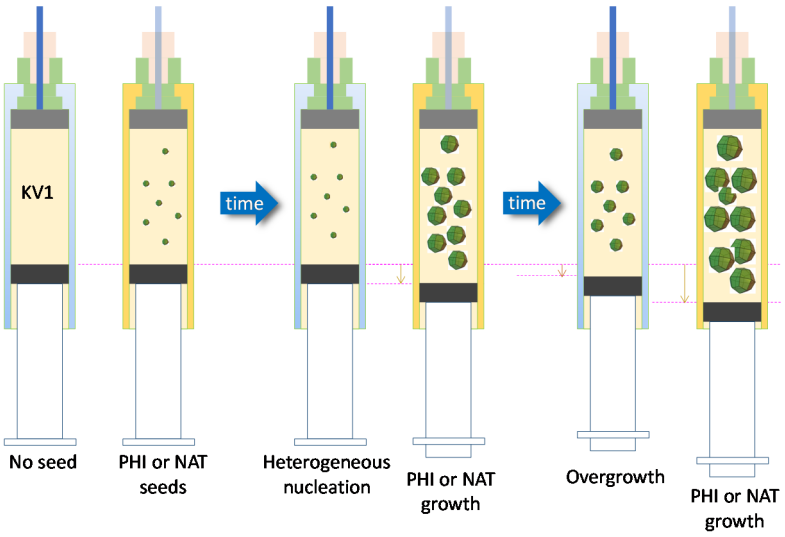
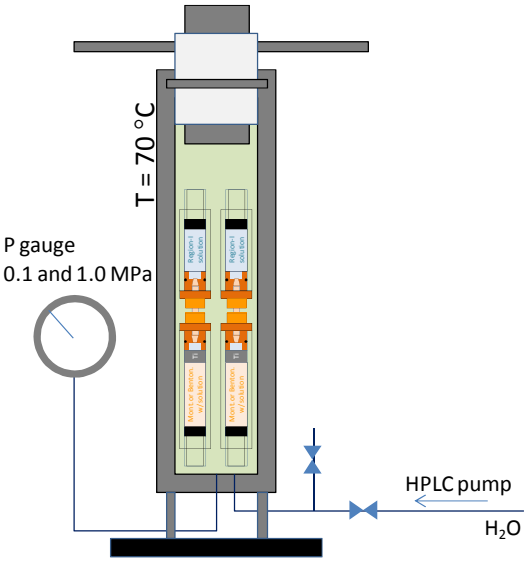


図 2.1.3-1　シリンジ試験の概念図



圧力容器（高温高圧）

図 2.1.3-2　シリンジ試験の体系

表 2.1.3-1　シリンジ試験の条件

Syringe test						
Run#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Solid	Solution	Duration (d)	Analyses
ALT21	4.0	70	Bentonite (KV1) + PHI	Region-I 0.5 M	0, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80,・・・・・・138	・FESEM-EDS ・μ-XRD ・AFM ・ICP-AES
ALT22			Bentonite (KV1) + NAT			
ALT23			Bentonite (KV1)	Region-I 1.0 M		
ALT24			Bentonite (KV1)	Region-I 2.0 M		

(2) 試験結果

1) シリンジ試験結果

シリンジの体積変化の測定結果を表 2.1.3-2 にまとめて示す。表 2.1.3-2 の試験結果による、シリンジ体積及び密度のそれぞれの経時変化を図 2.1.3-3 及び図 2.1.3-4 に示す。

表 2.1.3-2 シリンジ試験の条件と測定結果

ALT#	Run#	Syr#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Clay	Solution	Weight (g) & Density (g/cc)	Date&time	time (d)	Syringe height (mm)	Bentonite vol. (ml)	Dry density (g/cc)	Porosity
21	ALT21 (R-I, 4MPa, PHI)	1	4.0	70	KV1+PHI	Region-I (0.5 M)	Syringe:	2017/6/11 17:00	0.0	24.90	1.37	1.29	0.52
							9.81362	2017/6/12 18:30	1.1	24.90	1.37	1.29	0.52
							Syringe+Clay:	2017/6/16 9:00	4.7	25.10	1.39	1.28	0.53
							11.59012	2017/6/23 10:00	11.7	25.10	1.39	1.28	0.53
							Dry density:	2017/7/3 9:30	21.7	25.05	1.38	1.28	0.52
							1.292	2017/7/19 10:30	37.7	25.10	1.39	1.28	0.53
							1.77650	2017/8/1 10:30	50.7	25.20	1.39	1.28	0.53
							Zeolite additive wt.%	2017/8/23 16:30	73.0	25.30	1.40	1.27	0.53
							0.98	2017/9/12 10:30	92.7	25.35	1.40	1.27	0.53
							After run, wt%	2017/10/27 9:00	137.7	25.50	1.41	1.26	0.53
							9.62						
22	ALT22 (R-I, 4MPa, NAT)	7	4.0		KV1+NAT		Syringe:	2017/6/11 17:00	0.0	27.20	1.51	1.19	0.56
							9.87530	2017/6/12 18:30	1.1	27.10	1.51	1.19	0.56
							Syringe+Clay:	2017/6/16 9:00	4.7	27.00	1.50	1.20	0.56
							11.67593	2017/6/23 10:00	11.7	27.00	1.50	1.20	0.56
							Dry density:	2017/7/3 9:30	21.7	27.00	1.50	1.20	0.56
							1.189	2017/7/19 10:30	37.7	27.05	1.51	1.20	0.56
							1.80063	2017/8/1 10:30	50.7	27.10	1.51	1.19	0.56
							Zeolite additive wt.%	2017/8/23 16:30	73.0	27.15	1.51	1.19	0.56
							0.96	2017/9/12 10:30	92.7	27.15	1.51	1.19	0.56
							After run, wt%	2017/10/27 9:00	137.7	27.20	1.51	1.19	0.56
							8.69						
23	ALT23 (R-Ix2, 4MPa)	3	4.0		KV1	Region-Ix2 (1.0M)	Syringe:	2017/6/11 17:00	0.0	28.60	1.60	1.18	0.56
							9.91536	2017/6/12 18:30	1.1	28.30	1.58	1.19	0.56
							Syringe+Clay:	2017/6/16 9:00	4.7	27.90	1.56	1.21	0.55
							11.80365	2017/6/23 10:00	11.7	28.00	1.56	1.21	0.55
							Dry density:	2017/7/3 9:30	21.7	28.00	1.56	1.21	0.55
							1.180	2017/7/19 10:30	37.7	27.95	1.56	1.21	0.55
							1.88829	2017/8/1 10:30	50.7	28.05	1.57	1.21	0.55
							Zeolite additive wt.%	2017/8/23 16:30	73.0	28.10	1.57	1.20	0.55
							0.00	2017/9/12 10:30	92.7	28.15	1.57	1.20	0.56
							After run, wt%	2017/10/27 9:00	137.7	28.10	1.57	1.20	0.55
							0.00						
24	ALT24 (R-Ix4, 4MPa)	4	4.0		KV1	Region-Ix4 (2.0M)	Syringe:	2017/6/11 17:00	0.0	30.20	1.70	1.32	0.51
							9.87966	2017/6/12 18:30	1.1	29.80	1.67	1.34	0.50
							Syringe+Clay:	2017/6/16 9:00	4.7	30.00	1.68	1.33	0.51
							12.11728	2017/6/23 10:00	11.7	30.00	1.68	1.33	0.51
							Dry density:	2017/7/3 9:30	21.7	29.70	1.67	1.34	0.50
							1.319	2017/7/19 10:30	37.7	29.65	1.66	1.35	0.50
							2.23762	2017/8/1 10:30	50.7	29.80	1.67	1.34	0.50
							Zeolite additive wt.%	2017/8/23 16:30	73.0	29.80	1.67	1.34	0.50
							0.00	2017/9/12 10:30	92.7	29.95	1.68	1.33	0.51
							After run, wt%	2017/10/27 9:00	137.7	30.00	1.68	1.33	0.51
							0.00						

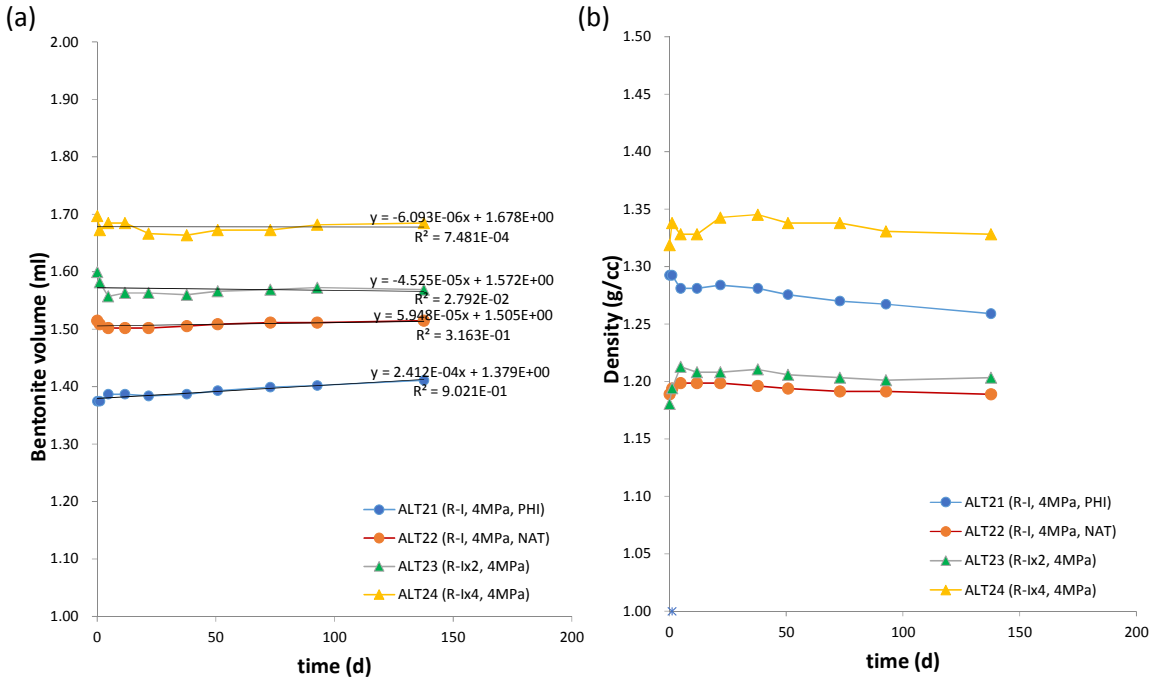


図 2.1.3-3　シリンジの体積(a)と乾燥密度(b)の経時変化

シリンジの体積変化過程で、初期は膨潤や高イオン強度による収縮が起こるため、これらの変動が納まった試験開始後 10 日以降の変化が主な鉱物変質(二次鉱物生成)によるものと考え、最後の測定結果(140 日)から 4 回から 5 回分の測定結果で体積増大過程の挙動を図 2.1.3-4 に示す。フィリップサイト添加試料(ALT21)において、早期の成長開始とやや速い成長速度が確認でき、ゼオライト無添加で R-Ix2（2 倍のセメント浸出液）溶液系試料(ALT23)で最も遅い体積変化が認められた。シリンジの体積増大速度は、1E-4 から 1E-5 ml/min と遅く、これは平成 28 年度の試験結果と同様である。直線近似式と収縮が収まった時のシリンジ体積を用いることで、体積増大の開始時間を精密化できる。この時間はシリンジ体積が増大を開始した時間にほぼ等しいと考えられる。

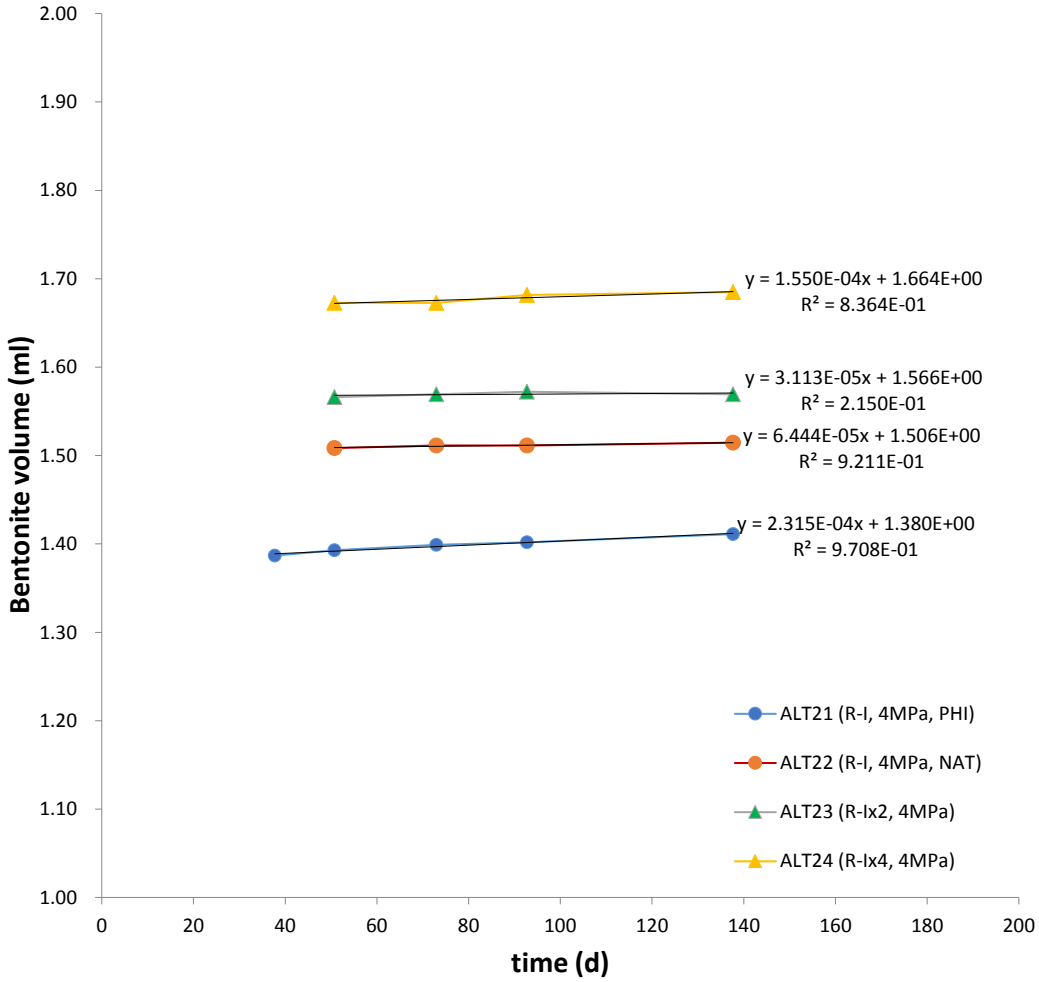


図 2.1.3-4　体積増大過程のシリンジ体積の経時変化

2)　間隙水の化学組成分析結果

間隙水の化学組成の分析結果は、溶液組成を密度、分析に用いた固相試料の重量及びシリンジ試験時の密度より空隙体積を算出して、間隙水濃度に変換した。間隙水の化学組成分析結果を各種ゼオライトの過飽和度計算した結果とともに表 2.1.3-3 に示す。間隙水の Si 濃度は非常に高く、8500-28000 ppm と高濃度である。従ってこの溶液組成に対するゼオライト過飽和度は、ALT21-24 において、それぞれ 1.49 (フィリップサイト)、0.39 (ナトロライト)、4.61 (ヒューライダイト), 1.48 (ナトロライト)の値をそれぞれ示した。

表 2.1.3-3　シリンジ試験試料の間隙水化学組成

ALT#	Run#	Syr#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Clay	Solution	Weight (g) & Density (g/cc)	Date&time	time (d)	Syringe height (mm)	Bentonite vol. (ml)	Dry density (g/cc)	Porosity	Porewater chemistry	pH	Si (ppm)	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
21	ALT21 (R-I, 4MPa, PHI)	1	4.0	70	KV1+PHI	Region-I (0.5 M)	Syringe:	2017/6/11 17:00	0.0	24.90	1.37	1.29	0.52									
							9.81362	2017/6/12 18:30	1.1	24.90	1.37	1.29	0.52									
							Syringe+Clay:	2017/6/16 9:00	4.7	25.10	1.39	1.28	0.53									
							11.59012	2017/6/23 10:00	11.7	25.10	1.39	1.28	0.53									
							Dry density:	2017/7/3 9:30	21.7	25.05	1.38	1.28	0.52									
							1.292	2017/7/19 10:30	37.7	25.10	1.39	1.28	0.53									
							1.77650	2017/8/1 10:30	50.7	25.20	1.39	1.28	0.53									
							Zeolite additive wt.%	2017/8/23 16:30	73.0	25.30	1.40	1.27	0.53									
							0.98	2017/9/12 10:30	92.7	25.35	1.40	1.27	0.53									
							After run, wt%	2017/10/27 9:00	137.7	25.50	1.41	1.26	0.53	Wash. H2O								
							9.62							(50 ml)	9.51	18.12	0.01	0.00	0.06	0.08	46.65	2.01
														Porewater	12.21	9107.82	4.02	1.51	31.67	39.22	23456.59	1009.58
														Phreeqc	PHI(Na)	1.49	HEU(Na)	1.69	CLP(Na)	-3.75	NAT	1.77
22	ALT22 (R-I, 4MPa, NAT)	7	4.0		KV1+NAT		Syringe:	2017/6/11 17:00	0.0	27.20	1.51	1.19	0.56									
							9.87530	2017/6/12 18:30	1.1	27.10	1.51	1.19	0.56									
							Syringe+Clay:	2017/6/16 9:00	4.7	27.00	1.50	1.20	0.56									
							11.67593	2017/6/23 10:00	11.7	27.00	1.50	1.20	0.56									
							Dry density:	2017/7/3 9:30	21.7	27.00	1.50	1.20	0.56									
							1.189	2017/7/19 10:30	37.7	27.05	1.51	1.20	0.56									
							1.80063	2017/8/1 10:30	50.7	27.10	1.51	1.19	0.56									
							Zeolite additive wt.%	2017/8/23 16:30	73.0	27.15	1.51	1.19	0.56									
							0.96	2017/9/12 10:30	92.7	27.15	1.51	1.19	0.56									
							After run, wt%	2017/10/27 9:00	137.7	27.20	1.51	1.19	0.56	Wash. H2O								
							8.69							(50 ml)	9.36	18.00	0.00	0.01	0.06	0.05	49.46	2.30
														Porewater	12.03	8479.89	1.41	3.30	29.69	23.56	23305.45	1084.79
														Phreeqc	PHI(Na)	0.81	HEU(Na)	0.20	CLP(Na)	-4.62	NAT	0.63
23	ALT23 (R-Ix2, 4MPa)	3	4.0		KV1	Region-Ix2 (1.0M)	Syringe:	2017/6/11 17:00	0.0	28.60	1.60	1.18	0.56									
							9.91536	2017/6/12 18:30	1.1	28.30	1.58	1.19	0.56									
							Syringe+Clay:	2017/6/16 9:00	4.7	27.90	1.56	1.21	0.55									
							11.80365	2017/6/23 10:00	11.7	28.00	1.56	1.21	0.55									
							Dry density:	2017/7/3 9:30	21.7	28.00	1.56	1.21	0.55									
							1.180	2017/7/19 10:30	37.7	27.95	1.56	1.21	0.55									
							1.88829	2017/8/1 10:30	50.7	28.05	1.57	1.21	0.55									
							Zeolite additive wt.%	2017/8/23 16:30	73.0	28.10	1.57	1.20	0.55									
							0.00	2017/9/12 10:30	92.7	28.15	1.57	1.20	0.56									
							After run, wt%	2017/10/27 9:00	137.7	28.10	1.57	1.20	0.55	Wash. H2O								
							0.00							(50 ml)	9.86	40.73	0.01	0.06	0.06	0.28	71.24	9.42
														Porewater	12.56	20195.07	3.97	30.24	31.24	138.83	35322.41	4669.59
														Phreeqc	PHI(Na)	2.78	HEU(Na)	4.61	CLP(Na)	-1.74	NAT	3.26
24	ALT24 (R-Ix4, 4MPa)	4	4.0		KV1	Region-Ix4 (2.0M)	Syringe:	2017/6/11 17:00	0.0	30.20	1.70	1.32	0.51									
							9.87966	2017/6/12 18:30	1.1	29.80	1.67	1.34	0.50									
							Syringe+Clay:	2017/6/16 9:00	4.7	30.00	1.68	1.33	0.51									
							12.11728	2017/6/23 10:00	11.7	30.00	1.68	1.33	0.51									
							Dry density:	2017/7/3 9:30	21.7	29.70	1.67	1.34	0.50									
							1.319	2017/7/19 10:30	37.7	29.65	1.66	1.35	0.50									
							2.23762	2017/8/1 10:30	50.7	29.80	1.67	1.34	0.50									
							Zeolite additive wt.%	2017/8/23 16:30	73.0	29.80	1.67	1.34	0.50									
							0.00	2017/9/12 10:30	92.7	29.95	1.68	1.33	0.51									
							After run, wt%	2017/10/27 9:00	137.7	30.00	1.68	1.33	0.51	Wash. H2O								
							0.00							(50 ml)	10.19	52.43	0.01	0.04	0.06	0.41	128.89	40.67
														Porewater	12.92	27974.48	4.27	21.34	33.61	216.62	68769.89	21699.00
														Phreeqc	PHI(Na)	0.62	HEU(Na)	-0.34	CLP(Na)	-5.40	NAT	1.48

3)　マイクロ XRD による鉱物分析結果

シリンジ試験終了後に回収した試料のマイクロ XRD 測定結果を図 2.1.3-5 に示す。フィリップサイト添加試料の ALT21 試料はわずかなフィリップサイトピークが確認でき、それ以外は全てナトロライトピークである。また高濃度 R-I 溶液の ALT23 試料にはより強い, ALT24 試料では明確なアナルサイムピークの出現が認められる。これらのシリンジ試験で飽和するゼオライトはフィリップサイト添加の場合以外は種結晶の添加には関係なく、単純組成のゼオライトであるナトロライトとアナルサイムであった。

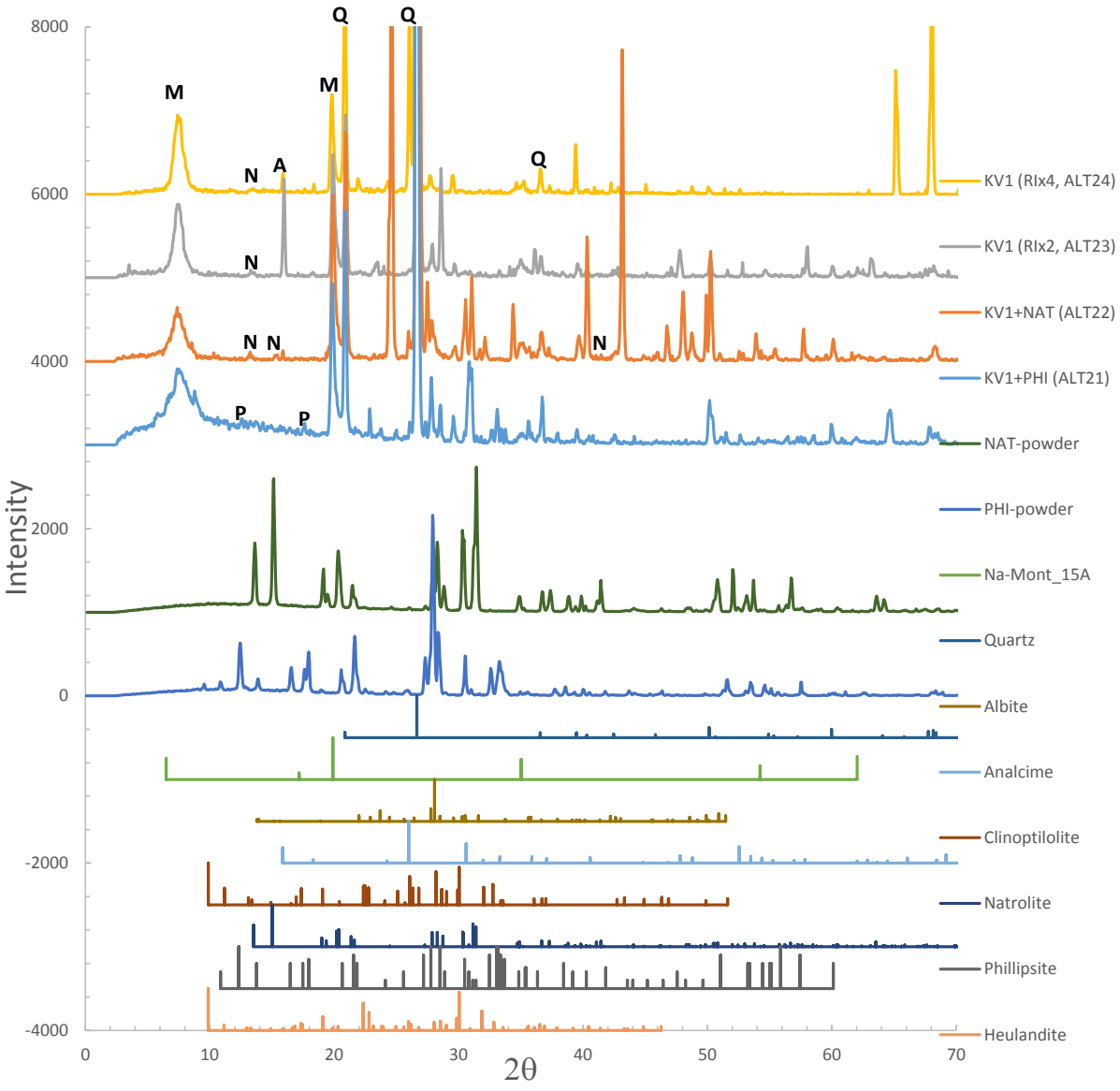


図 2.1.3-5　シリンジ試料のマイクロ XRD 測定結果

(M: モンモリロナイト; P: フィリップサイト; A: アナルサイム; Q: 石英; N: ナトロライト)

4) AFM 観察結果

AFM 観察の結果を図 2.1.3-6 から図 2.1.3-9 に示す。いずれも（ALT21 から ALT24）、特に顕著なモンモリロナイトの粒子形状の変化は認められないが、ALT24 試料では 2 次鉱物と考えられる微粒子が多く認められた。

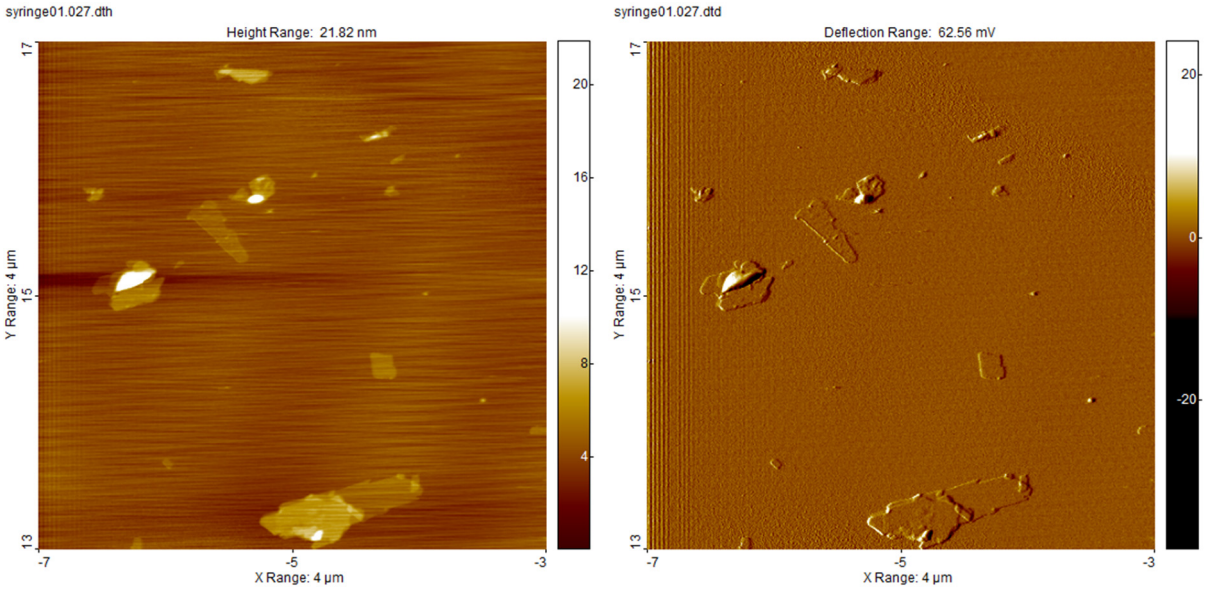


図 2.1.3-6　シリンジ試験 ALT21 試料の AFM 観察

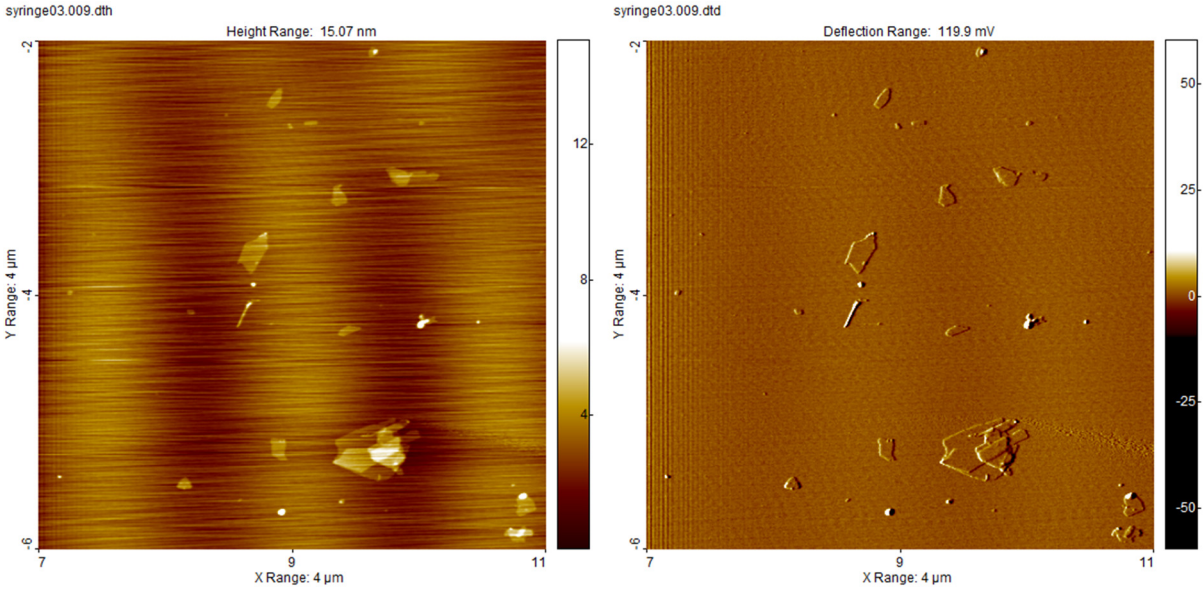


図 2.1.3-7　シリンジ試験 ALT22 試料の AFM 観察

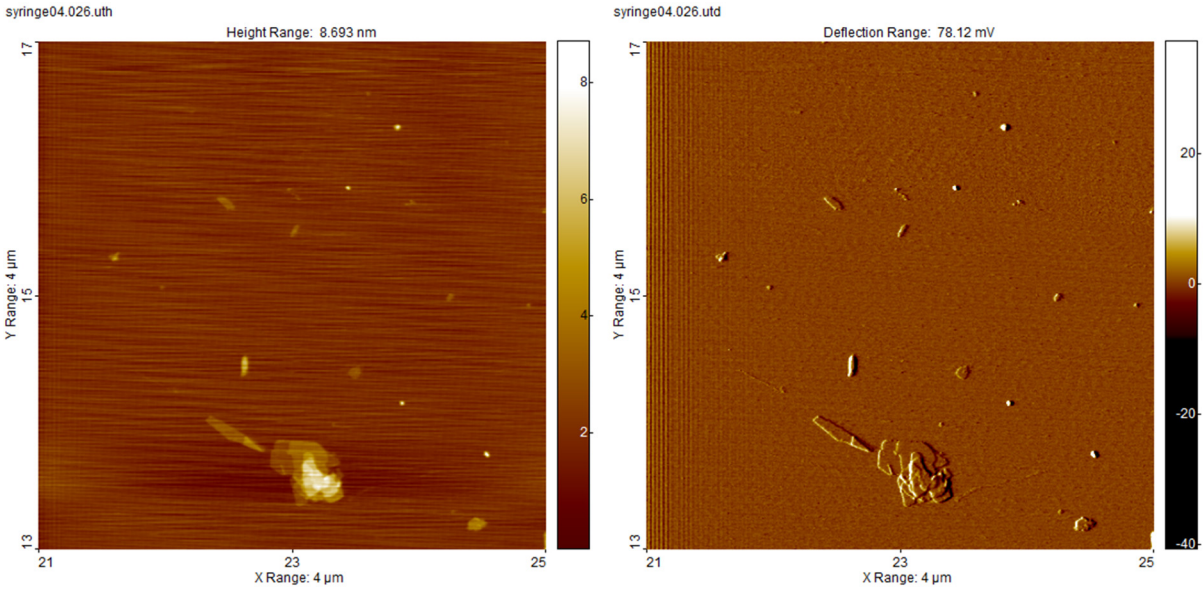


図 2.1.3-8　シリンジ試験 ALT23 試料の AFM 観察

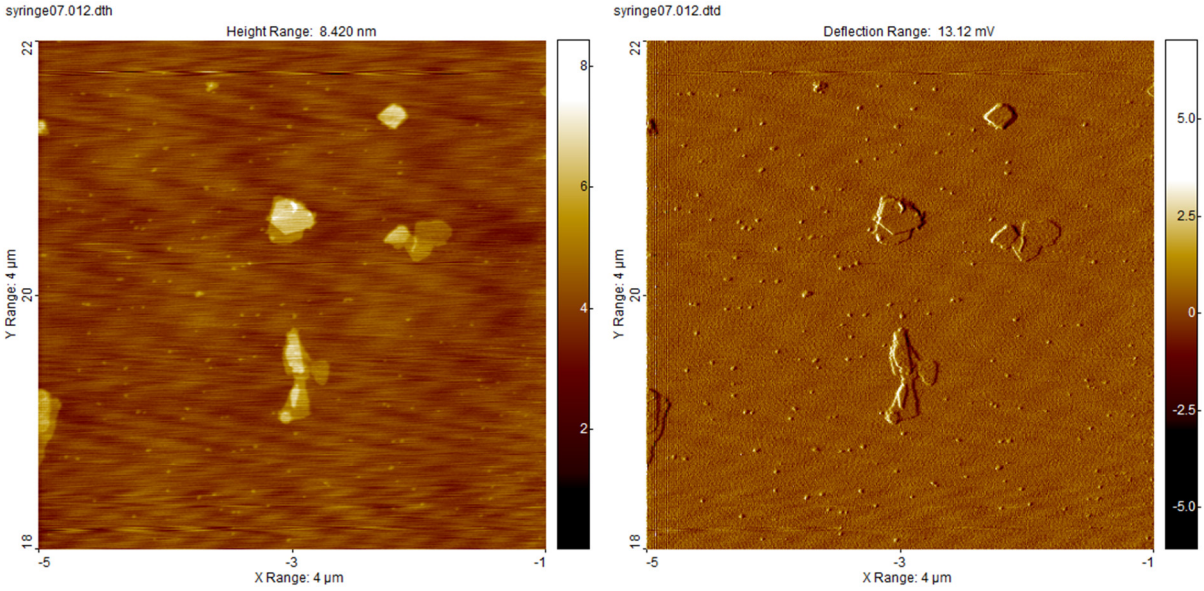


図 2.1.3-9　シリンジ試験 ALT24 試料の AFM 観察

5)　FESEM-EDS 分析

a. ALT21 (KV1+PHI)

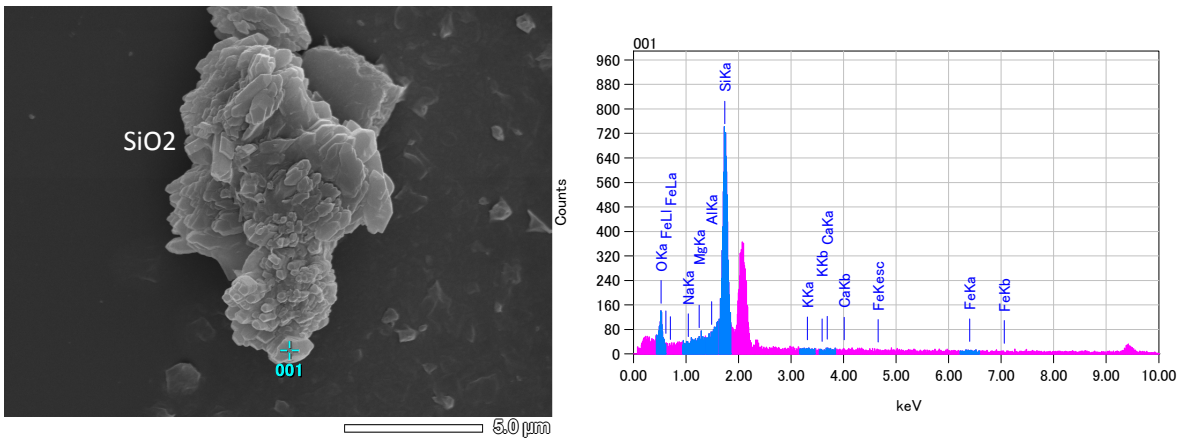
ALT21 の FESEM-EDS の結果を、図 2.1.3-10 から図 2.1.3-30 に示す。シリカの微細結晶が成長していることを頻繁に観察した（図 2.1.3-10、図 2.1.3-12、図 2.1.3-16、図 2.1.3-21）。このことから、シリンジ間隙水はシリカに飽和していることが考えられる。またアルバイト質斜長石(ALB)は分散状態(図 2.1.3-11、図 2.1.3-14)や成長したフィリップ

サイトと共存して(図 2.1.3-13)、凝集体として（図 2.1.3-24）観察できる。添加した種結晶のフィリップサイトは激しく溶解しており（図 2.1.3-15、図 2.1.3-16)、核形成試験初期は溶液環境が未飽和であったと考えられる。フィリップサイトは分散状態（図 2.1.3-23、図 2.1.3-29）および種結晶（図 2.1.3-28）に overgrowth した状態（図 2.1.3-29）で観察した。モンモリロナイトは初期状態を保持していた（図 2.1.3-17、図 2.1.3-30)。コロイド状の付着物が成長したフィリップサイト上に確認でき（図 2.1.3-18)、成長過程に非晶質な準安定な生成物が関わっていた可能性が考えられる。フィリップサイトの生成過程にはサニディンが飽和していたと考えられるが（図 2.1.3-19)、斜長石は溶解組織を示すことから未飽和であったと思われる（図 2.1.3-20)。K, Si-rich 組成のクリノプチロライトが生成していた（図 2.1.3-22、図 2.1.3-25～図 2.1.3-27)。

以上の観察結果をまとめると表 2.1.3-4 の通りとなる。ゼオライトは種結晶のフィリップサイトははじめ不安定で激しく溶解しているが、その後に過飽和になって残存結晶にフィリップサイトとして overgrowth していた。同時に初期随伴鉱物のクリノプチロライトにも overgrowth が起きていてこれには Si-Al 組成の非晶質コロイドが付着していることから、比較的大きな過飽和溶液はゼオライト成長に直接作用していなくて、準安定的な非晶質の核形成を経ていることがわかる（マルチステップな核形成)。微細な石英とアルバイト質、サニディン質長石の成長も伴っており、ベントナイト＋Region-I アルカリ溶液の系ではフィリップサイトよりも Si やアルカリに富むクリノプチロライトがより安定なゼオライト二次鉱物であることがわかる。

表 2.1.3-4 ALT21 の鉱物変質の特徴

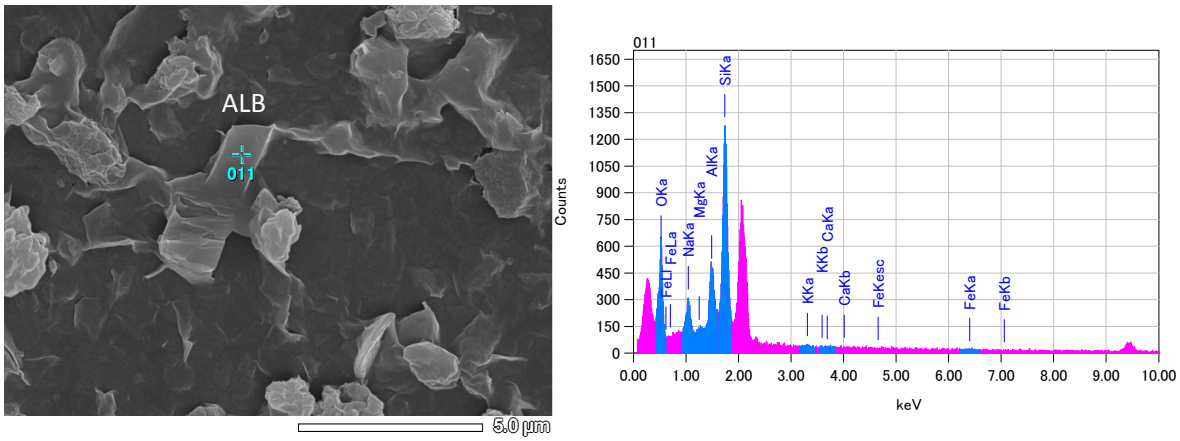
出発試料(KV1+PHI)	略称	出現した二次鉱物	特徴
モンモリロナイト	MONT		多くは２八面体組成を保持している。
石英	QZ	石英	凝集体を形成 自形性の良い結晶
長石	PLAG ALB SAD	斜長石 アルバイト サニディン	溶解を示す 凝集体と分散結晶 分散結晶として生成
クリノプチロライト	CLP	クリノプチロライト	Overgrowth したメソクリスタル 自形性の良い分散結晶
	Unknown Colloid	Si-Al 組成	クリノプチロライトに付着
フィリップサイト(種結晶)	PHI	フィリップサイト	激しく溶解して etch-hillock を形成している Overgrowth したメソクリスタル



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5498
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		52.18						
Na K								
Mg K	1.253	0.56	0.80	1.37	MgO	0.92	0.17	0.8923
Al K								
Si K	1.739	44.75	0.97	95.52	SiO2	95.74	11.73	93.7772
K K	3.312	0.00	0.99	0.00	K2O	0.01	0.00	0.0105
Ca K	3.690	0.99	1.33	1.48	CaO	1.38	0.18	2.3006
Fe K	6.398	1.51	3.22	1.63	FeO	1.95	0.20	3.0194
合計		100.00		100.00		100.00	12.28	

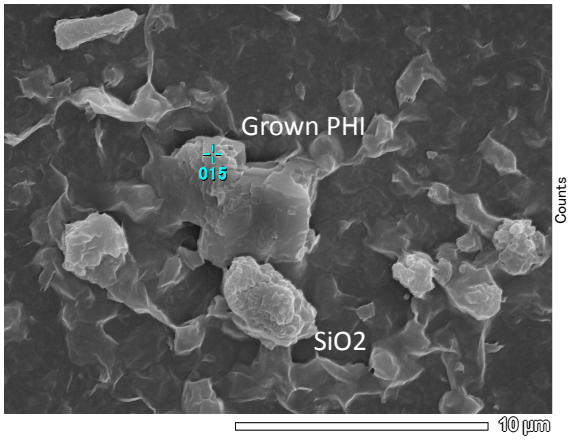
図 2.1.3-10　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (1)

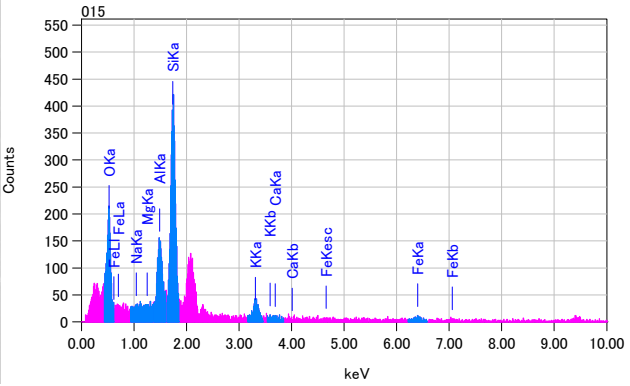


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4898
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.59						
Na K	1.041	7.25	0.74	10.21	Na2O	9.77	0.83	13.9632
Mg K	1.253	1.01	0.76	2.70	MgO	1.68	0.11	1.6482
Al K	1.486	9.47	0.81	11.36	Al2O3	17.88	0.92	17.6953
Si K	1.739	32.08	0.99	73.96	SiO2	68.62	3.01	63.0711
K K	3.312	0.55	0.88	0.46	K2O	0.66	0.04	1.2922
Ca K	3.690	0.18	1.19	0.30	CaO	0.26	0.01	0.4627
Fe K	6.398	0.87	2.88	1.01	FeO	1.12	0.04	1.8674
合計		100.00		100.00		100.00	4.96	

図 2.1.3-11　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (2)

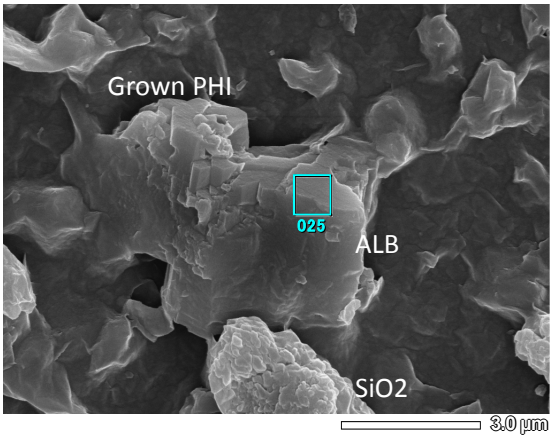


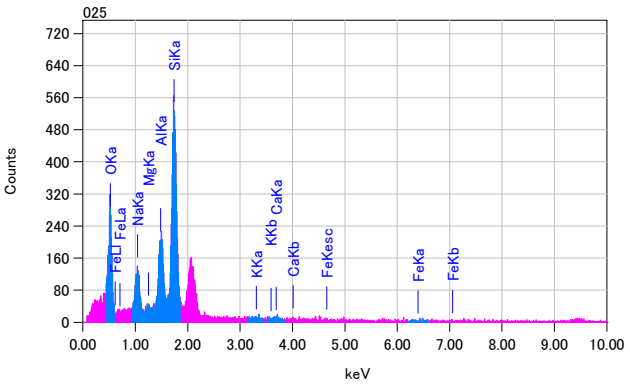


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4113
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.16						
Na K	1.041	0.12	0.41	0.17	Na2O	0.16	0.05	0.1929
Mg K	1.253	0.52	0.38	1.43	MgO	0.87	0.23	0.8307
Al K	1.486	9.50	0.40	11.72	Al2O3	17.95	3.74	17.3356
Si K	1.739	32.46	0.49	76.92	SiO2	69.43	12.29	61.7726
K K	3.312	4.46	0.45	3.80	K2O	5.37	1.21	9.9907
Ca K	3.690	0.55	0.61	0.91	CaO	0.76	0.14	1.2840
Fe K	6.398	4.24	1.46	5.05	FeO	5.45	0.81	8.5935
合計		100.00		100.00		100.00	18.48	

図 2.1.3-12　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (3)

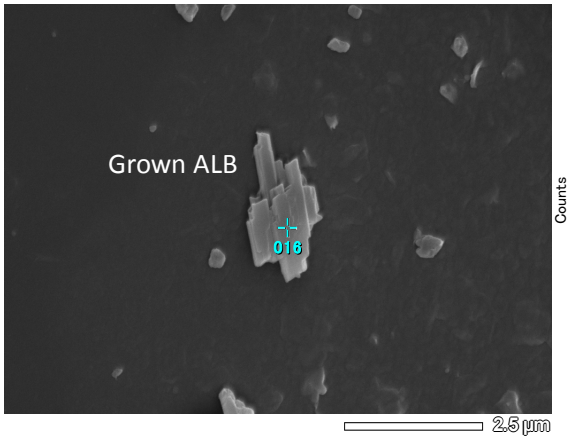


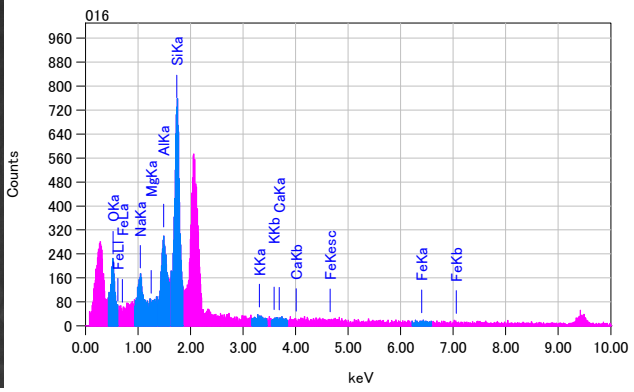


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.3391
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.13						
Na K	1.041	8.55	0.31	12.10	Na2O	11.52	3.96	16.4962
Mg K	1.253	0.63	0.32	1.68	MgO	1.04	0.27	0.9990
Al K	1.486	9.95	0.34	12.00	Al2O3	18.80	3.92	18.3588
Si K	1.739	30.98	0.42	71.79	SiO2	66.28	11.73	59.8680
K K	3.312	0.54	0.37	0.45	K2O	0.65	0.15	1.2566
Ca K	3.690	1.22	0.50	1.98	CaO	1.70	0.32	3.0214
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	20.36	

図 2.1.3-13　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (4)

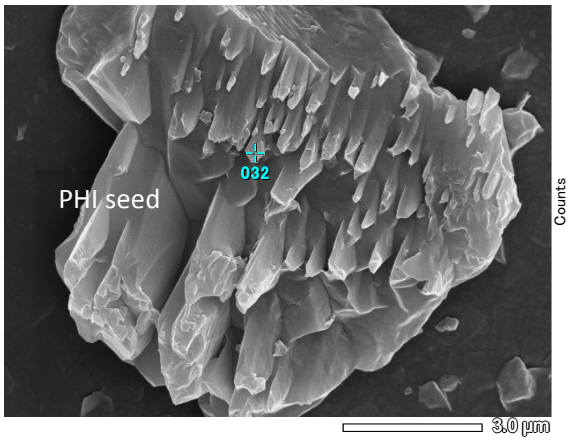


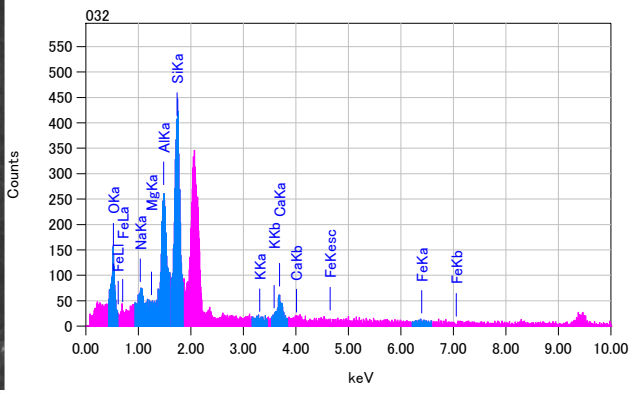


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5790
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.99						
Na K	1.041	6.75	0.91	9.55	Na2O	9.09	0.77	12.8409
Mg K	1.253	0.06	0.93	0.15	MgO	0.09	0.01	0.0898
Al K	1.486	9.10	0.98	10.97	Al2O3	17.19	0.88	17.1148
Si K	1.739	33.38	1.20	77.36	SiO2	71.41	3.11	65.9501
K K	3.312	0.81	1.08	0.67	K2O	0.97	0.05	1.8750
Ca K	3.690	0.46	1.46	0.75	CaO	0.64	0.03	1.1376
Fe K	6.398	0.47	3.53	0.55	FeO	0.60	0.02	0.9919
合計		100.00		100.00		100.00	4.86	

図 2.1.3-14　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (5)

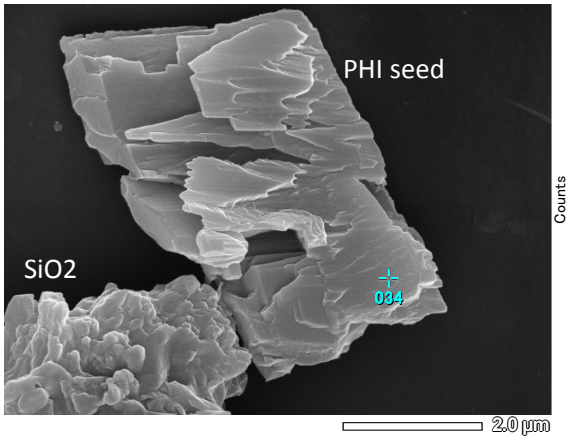


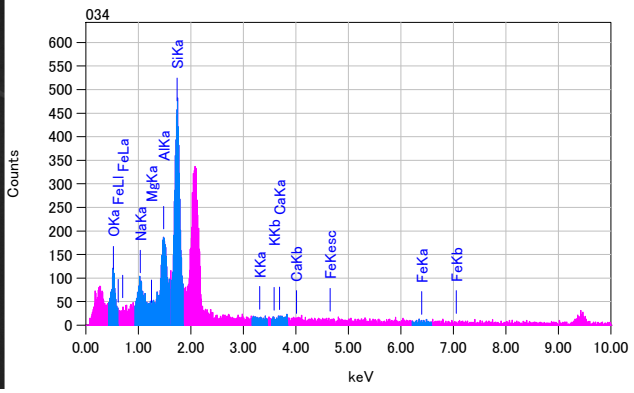


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5368
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.59						
Na K	1.041	3.73	0.74	5.39	Na2O	5.03	1.75	6.6155
Mg K	1.253	0.41	0.71	1.12	MgO	0.68	0.18	0.6467
Al K	1.486	13.08	0.76	16.11	Al2O3	24.71	5.21	23.8868
Si K	1.739	27.68	0.97	65.52	SiO2	59.21	10.60	51.0333
K K	3.312	0.34	0.83	0.29	K2O	0.41	0.09	0.7823
Ca K	3.690	6.47	1.13	10.74	CaO	9.06	1.74	15.6169
Fe K	6.398	0.70	2.77	0.83	FeO	0.90	0.13	1.4185
合計		100.00		100.00		100.00	19.71	

図 2.1.3-15　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (6)

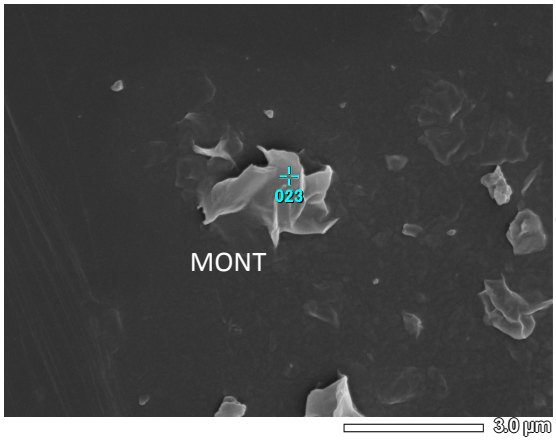


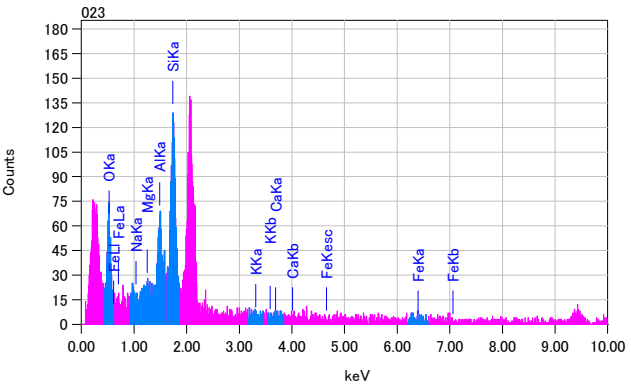


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5650
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.45						
Na K	1.041	5.87	0.84	8.34	Na2O	7.91	2.64	11.2703
Mg K	1.253	0.03	0.84	0.07	MgO	0.04	0.01	0.0440
Al K	1.486	9.97	0.89	12.07	Al2O3	18.83	3.83	19.1319
Si K	1.739	33.44	1.10	77.80	SiO2	71.54	12.33	66.6723
K K								
Ca K	3.690	0.56	1.33	0.91	CaO	0.78	0.14	1.4020
Fe K	6.398	0.69	3.24	0.81	FeO	0.89	0.13	1.4796
合計		100.00		100.00		100.00	19.08	

図 2.1.3-16　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (7)

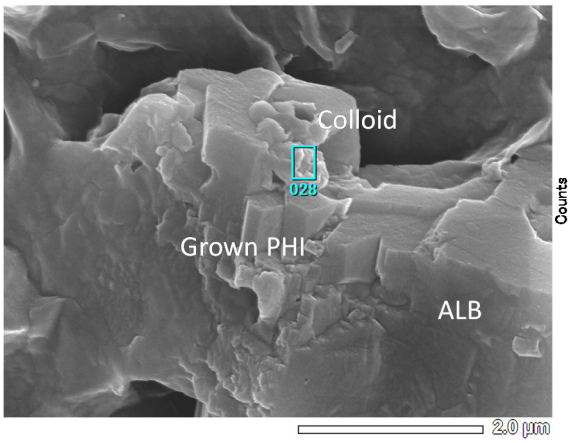


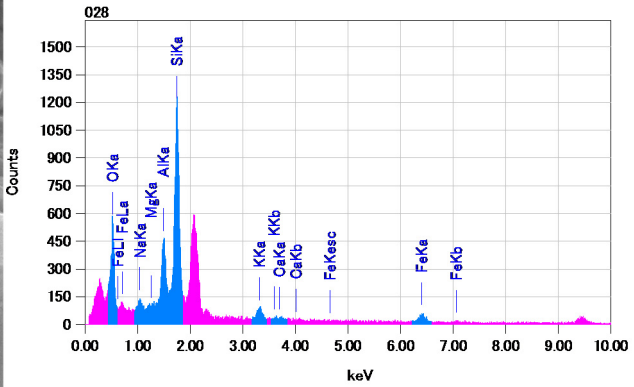


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7012
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		50.08						
Na K								
Mg K	1.253	2.46	1.29	6.57	MgO	4.08	0.71	4.3610
Al K	1.486	11.89	1.42	14.31	Al2O3	22.47	3.10	23.3855
Si K	1.739	32.31	1.80	74.73	SiO2	69.12	8.08	64.5252
K K	3.312	0.34	1.61	0.28	K2O	0.41	0.06	0.8139
Ca K	3.690	1.54	2.16	2.49	CaO	2.15	0.27	3.9157
Fe K	6.398	1.38	5.24	1.61	FeO	1.78	0.17	2.9987
合計		100.00		100.00		100.00	12.40	

図 2.1.3-17　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (8)

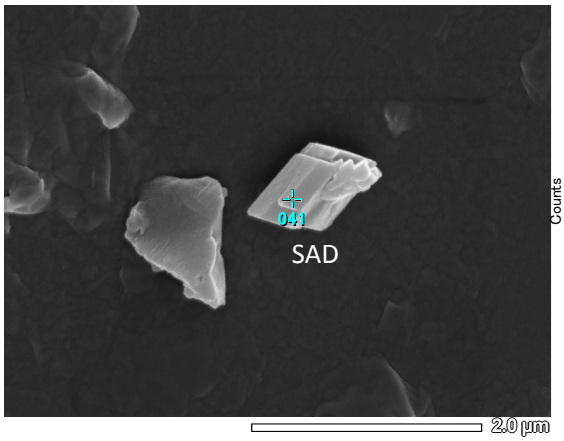


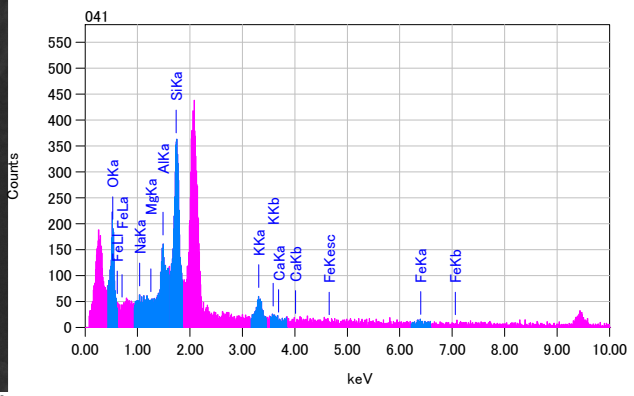


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4348
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.46						
Na K	1.041	2.28	0.58	3.34	Na2O	3.08	1.09	3.6525
Mg K	1.253	0.08	0.54	0.22	MgO	0.13	0.04	0.1188
Al K	1.486	9.81	0.56	12.23	Al2O3	18.54	4.01	17.1144
Si K	1.739	29.61	0.69	70.91	SiO2	63.34	11.61	54.4539
K K	3.312	3.18	0.60	2.73	K2O	3.83	0.90	7.1120
Ca K	3.690	0.49	0.82	0.83	CaO	0.69	0.14	1.1631
Fe K	6.398	8.09	1.98	9.74	FeO	10.40	1.60	16.3853
合計		100.00		100.00		100.00	19.38	

図 2.1.3-18　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (9)

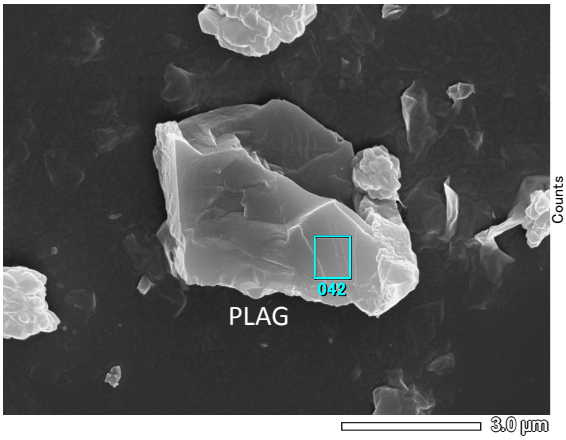


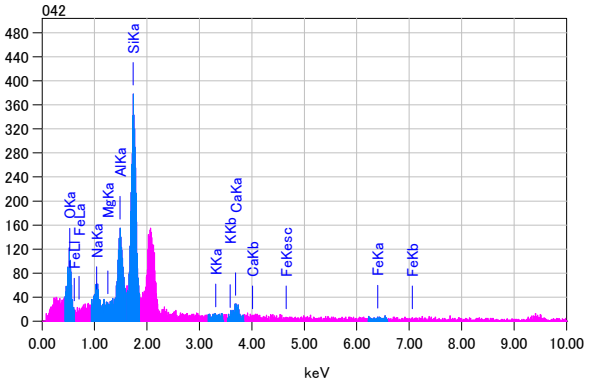


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6926
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.87						
Na K	1.041	0.62	1.65	0.91	Na2O	0.84	0.07	0.9913
Mg K								
Al K	1.486	7.59	1.60	9.46	Al2O3	14.34	0.77	13.2048
Si K	1.739	32.60	1.94	78.03	SiO2	69.74	3.17	60.1980
K K	3.312	9.35	1.79	8.04	K2O	11.27	0.65	19.9310
Ca K								
Fe K	6.398	2.96	5.90	3.57	FeO	3.81	0.14	5.6748
合計		100.00		100.00		100.00	4.81	

図 2.1.3-19　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (10)

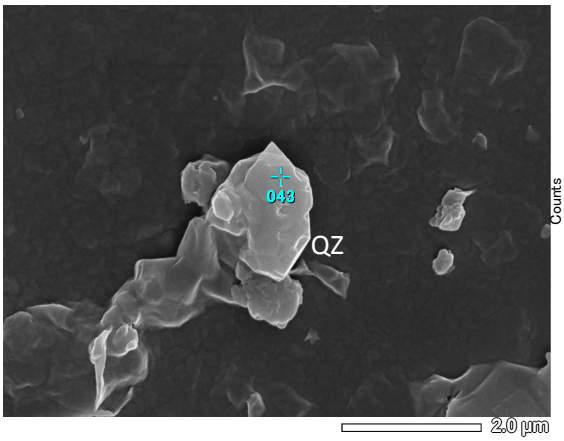


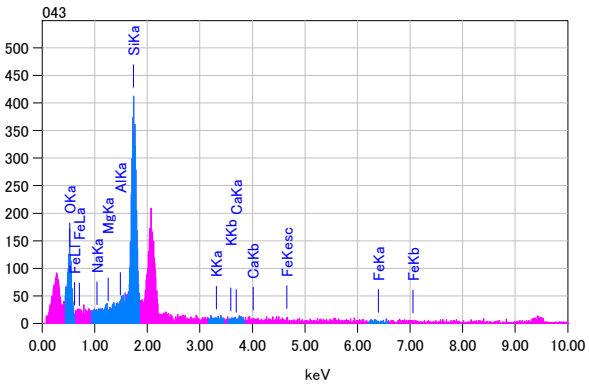


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4950
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.84						
Na K	1.041	4.39	0.52	6.22	Na2O	5.92	0.50	8.0188
Mg K								
Al K	1.486	10.19	0.53	12.29	Al2O3	19.25	0.99	19.0296
Si K	1.739	32.00	0.67	74.17	SiO2	68.45	2.99	61.8169
K K	3.312	0.15	0.60	0.13	K2O	0.18	0.01	0.3475
Ca K	3.690	4.43	0.80	7.19	CaO	6.19	0.29	10.7871
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	4.78	

図 2.1.3-20　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (11)

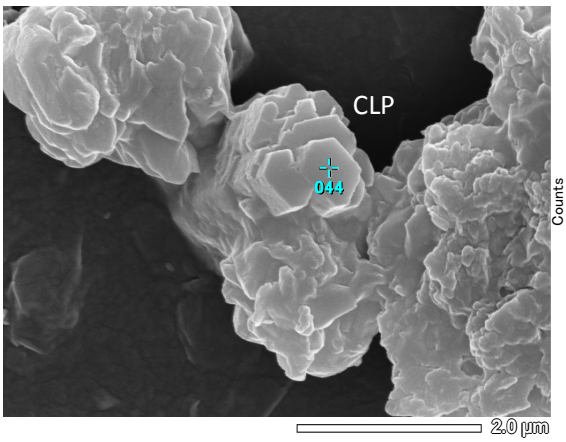


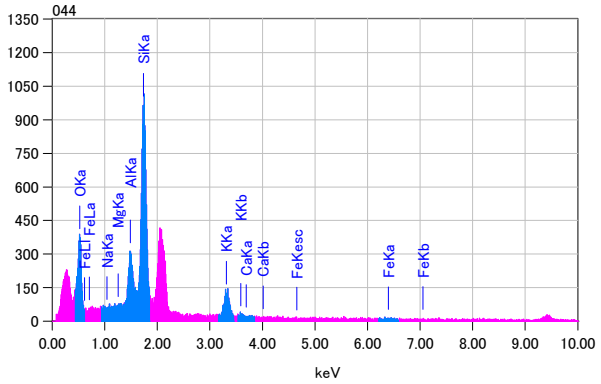


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5347
全酸素数 : 2.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		52.92						
Na K	1.041	0.41	0.86	0.54	Na2O	0.55	0.01	0.7140
Mg K								
Al K	1.486	0.15	0.84	0.17	Al2O3	0.28	0.00	0.2809
Si K	1.739	46.14	0.95	99.00	SiO2	98.70	0.99	98.1603
K K	3.312	0.39	0.99	0.30	K2O	0.47	0.01	0.8447
Ca K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	1.01	

図 2.1.3-21　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (12)

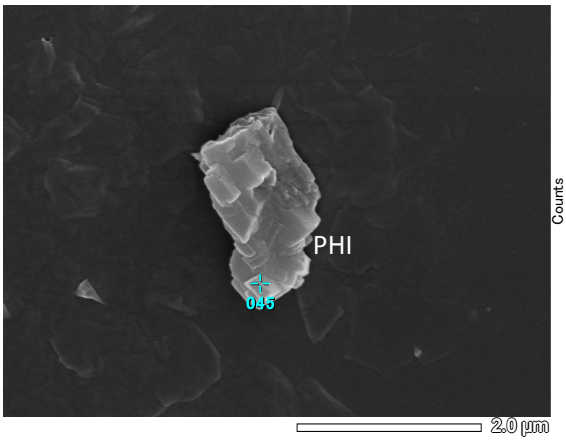


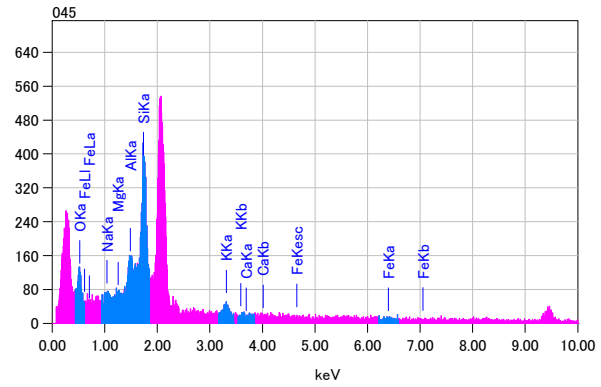


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4125
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.08						
Na K								
Mg K	1.253	0.25	0.49	0.67	MgO	0.41	0.12	0.3861
Al K	1.486	7.41	0.52	9.12	Al2O3	14.01	3.29	13.3108
Si K	1.739	34.40	0.63	81.34	SiO2	73.59	14.67	65.3238
K K	3.312	8.44	0.59	7.17	K2O	10.17	2.59	18.2223
Ca K								
Fe K	6.398	1.42	1.95	1.69	FeO	1.82	0.30	2.7571
合計		100.00		100.00		100.00	20.98	

図 2.1.3-22　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (13)

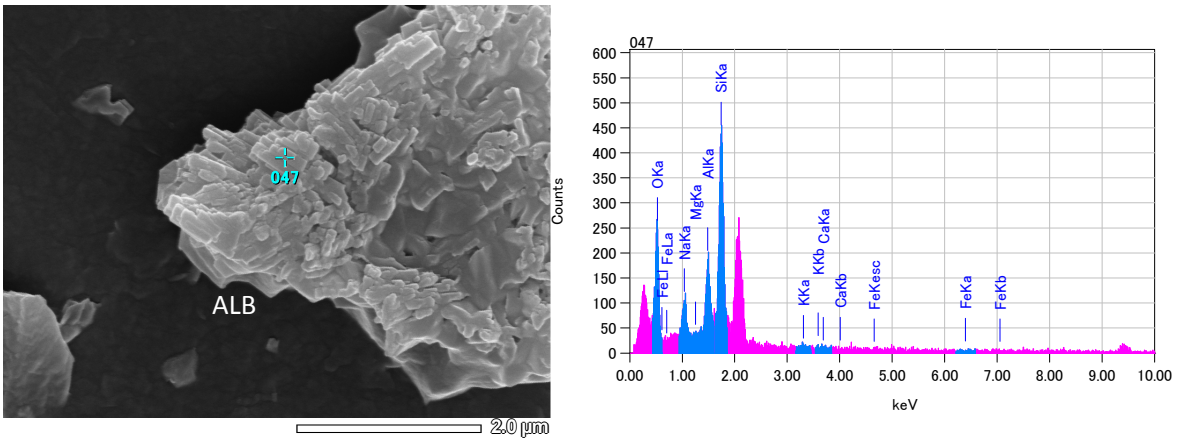




ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7606
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.90						
Na K	1.041	3.00	2.00	4.22	Na2O	4.05	1.40	5.2180
Mg K	1.253	1.50	1.91	4.00	MgO	2.49	0.66	2.3680
Al K	1.486	7.25	2.05	8.69	Al2O3	13.70	2.87	13.0000
Si K	1.739	33.11	2.46	76.26	SiO2	70.84	12.60	63.7149
K K	3.312	4.71	2.25	3.89	K2O	5.67	1.29	10.5661
Ca K								
Fe K	6.398	2.53	7.37	2.93	FeO	3.25	0.48	5.1328
合計		100.00		100.00		100.00	19.30	

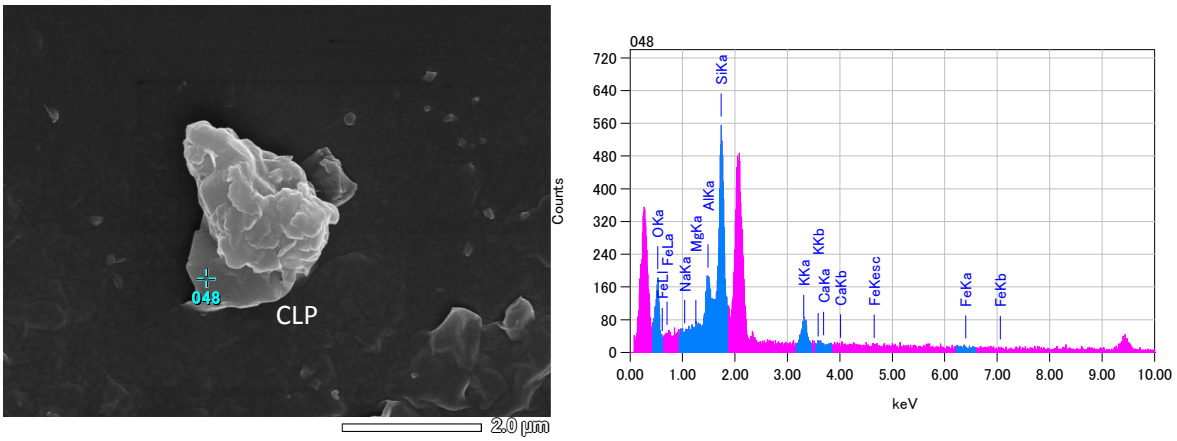
図 2.1.3-23　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (14)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5026
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.63						
Na K	1.041	7.72	0.64	10.98	Na2O	10.41	0.88	14.9891
Mg K	1.253	0.44	0.66	1.19	MgO	0.73	0.05	0.7159
Al K	1.486	10.10	0.70	12.23	Al2O3	19.07	0.98	18.9541
Si K	1.739	31.89	0.87	74.23	SiO2	68.22	2.99	62.4069
K K	3.312	0.79	0.77	0.66	K2O	0.95	0.05	1.8422
Ca K	3.690	0.44	1.04	0.71	CaO	0.61	0.03	1.0918
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	4.99	

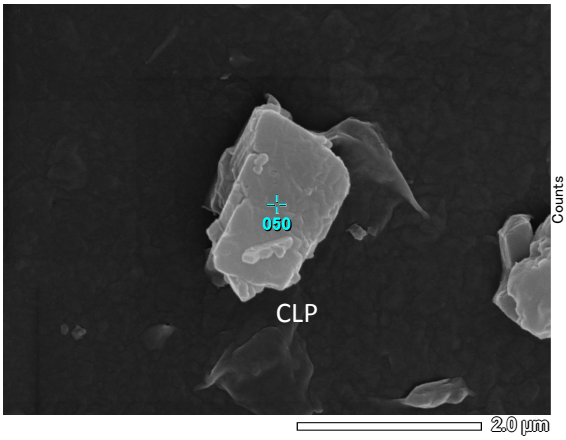
図 2.1.3-24　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果（15）

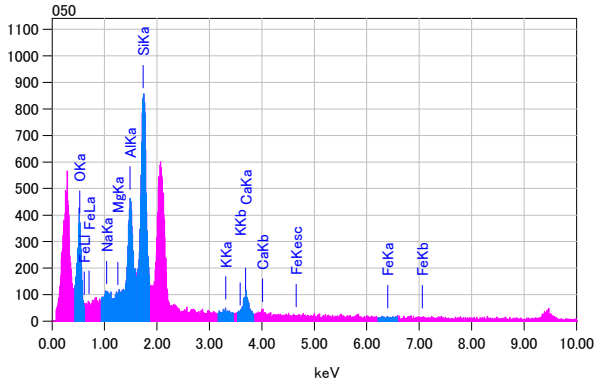


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6446
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.23						
Na K								
Mg K	1.253	0.47	1.22	1.27	MgO	0.77	0.23	0.7390
Al K	1.486	7.46	1.30	9.17	Al2O3	14.10	3.30	13.4754
Si K	1.739	34.57	1.59	81.69	SiO2	73.96	14.70	65.8304
K K	3.312	9.27	1.50	7.87	K2O	11.17	2.83	19.9552
Ca K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	21.06	

図 2.1.3-25　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果（16）

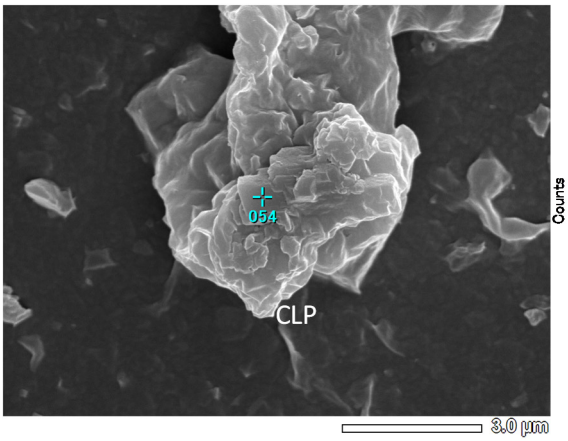


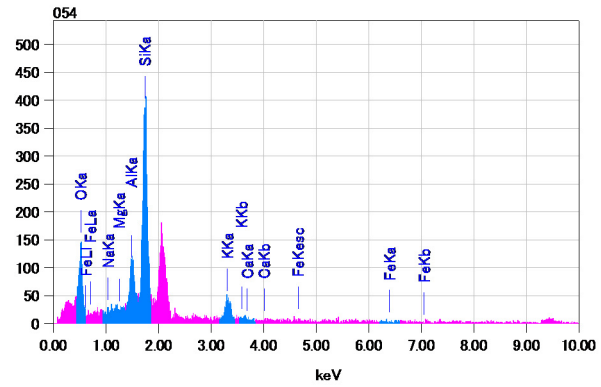


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5186
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.57						
Na K	1.041	1.35	0.86	1.94	Na2O	1.83	0.70	2.3993
Mg K	1.253	0.62	0.80	1.69	MgO	1.03	0.30	1.0199
Al K	1.486	12.52	0.86	15.31	Al2O3	23.66	5.50	23.3814
Si K	1.739	29.68	1.10	69.74	SiO2	63.49	12.53	55.8421
K K	3.312	0.79	0.97	0.66	K2O	0.95	0.24	1.7879
Ca K	3.690	6.47	1.31	10.65	CaO	9.05	1.91	15.5693
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	21.19	

図 2.1.3-26　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果（17）

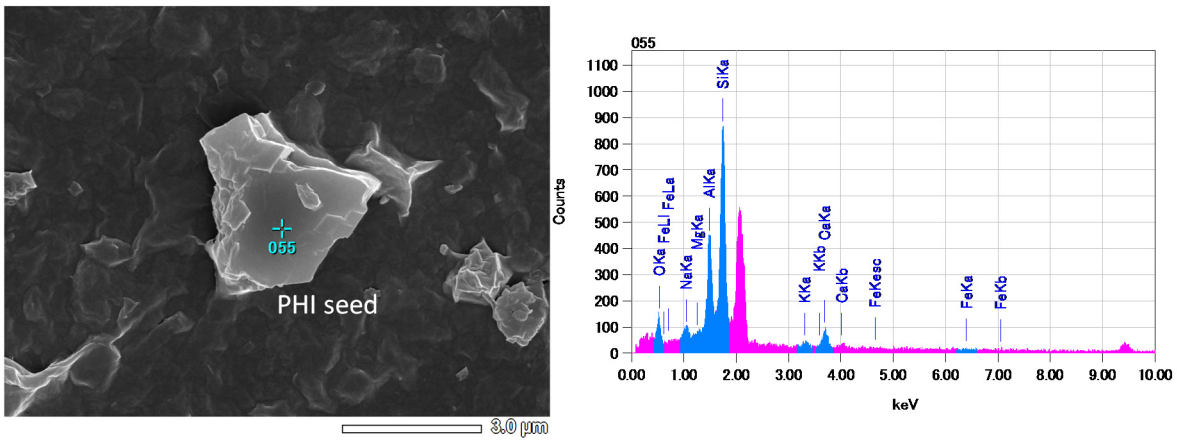




ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4460
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.63						
Na K	1.041	0.80	0.55	1.14	Na2O	1.07	0.41	1.3567
Mg K								
Al K	1.486	7.31	0.55	8.93	Al2O3	13.80	3.21	13.3236
Si K	1.739	35.20	0.67	82.69	SiO2	75.30	14.84	67.7651
K K	3.312	7.52	0.63	6.35	K2O	9.06	2.28	16.3344
Ca K	3.690	0.54	0.87	0.89	CaO	0.76	0.16	1.2201
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	20.90	

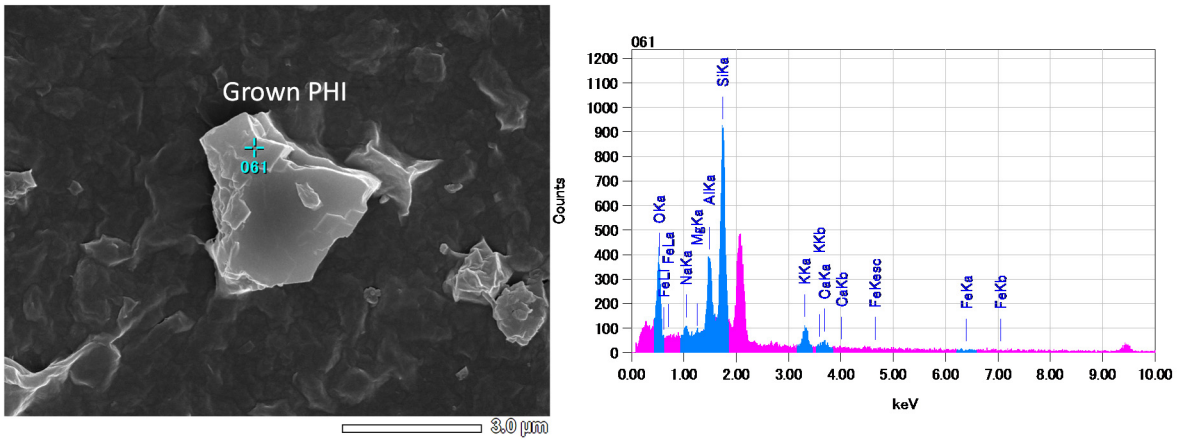
図 2.1.3-27　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果（18）



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4957
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.28						
Na K	1.041	2.01	0.68	2.92	Na2O	2.71	1.04	3.5618
Mg K	1.253	0.34	0.64	0.93	MgO	0.56	0.17	0.5503
Al K	1.486	12.68	0.68	15.65	Al2O3	23.96	5.61	23.5920
Si K	1.739	29.37	0.87	69.63	SiO2	62.84	12.48	55.0617
K K	3.312	1.27	0.76	1.08	K2O	1.53	0.39	2.8937
Ca K	3.690	5.51	1.03	9.15	CaO	7.71	1.64	13.2431
Fe K	6.398	0.54	2.52	0.64	FeO	0.69	0.11	1.0974
合計		100.00		100.00		100.00	21.44	

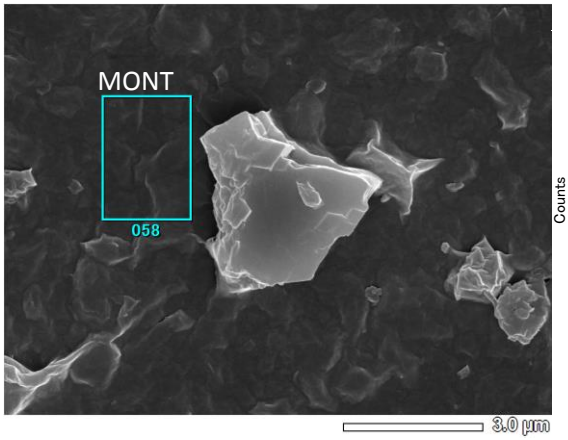
図 2.1.3-28　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (19)

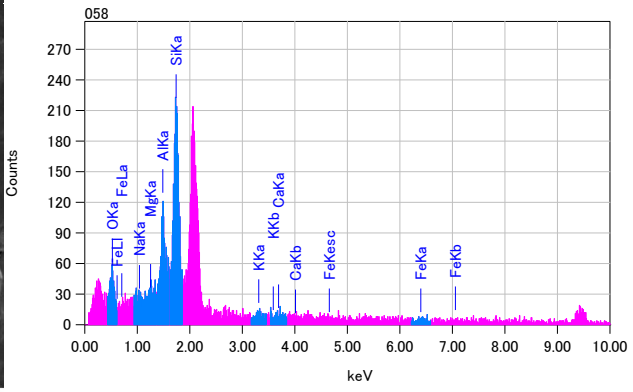


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4218
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.72						
Na K	1.041	2.33	0.56	3.39	Na2O	3.14	1.09	4.0894
Mg K	1.253	0.69	0.53	1.88	MgO	1.14	0.30	1.0941
Al K	1.486	10.43	0.57	12.90	Al2O3	19.70	4.15	18.9959
Si K	1.739	30.86	0.71	73.36	SiO2	66.01	11.79	57.9009
K K	3.312	5.95	0.64	5.08	K2O	7.17	1.63	13.2216
Ca K	3.690	2.03	0.88	3.38	CaO	2.84	0.54	4.6981
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	19.50	

図 2.1.3-29　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果 (20)





ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6752
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.55						
Na K	1.041	1.18	1.13	1.69	Na20	1.59	0.37	2.0890
Mg K	1.253	1.58	1.05	4.26	MgO	2.61	0.47	2.5970
Al K	1.486	10.69	1.13	13.01	Al203	20.19	2.87	19.9511
Si K	1.739	31.38	1.41	73.43	Si02	67.12	8.10	60.6125
K K	3.312	2.06	1.25	1.73	K20	2.48	0.38	4.7771
Ca K	3.690	1.06	1.69	1.74	CaO	1.49	0.19	2.6074
Fe K	6.398	3.51	4.09	4.13	FeO	4.51	0.46	7.3659
合計		100.00		100.00		100.00	12.84	

図 2.1.3-30　ALT21 試料の FESEM-EDS 観察結果（21）

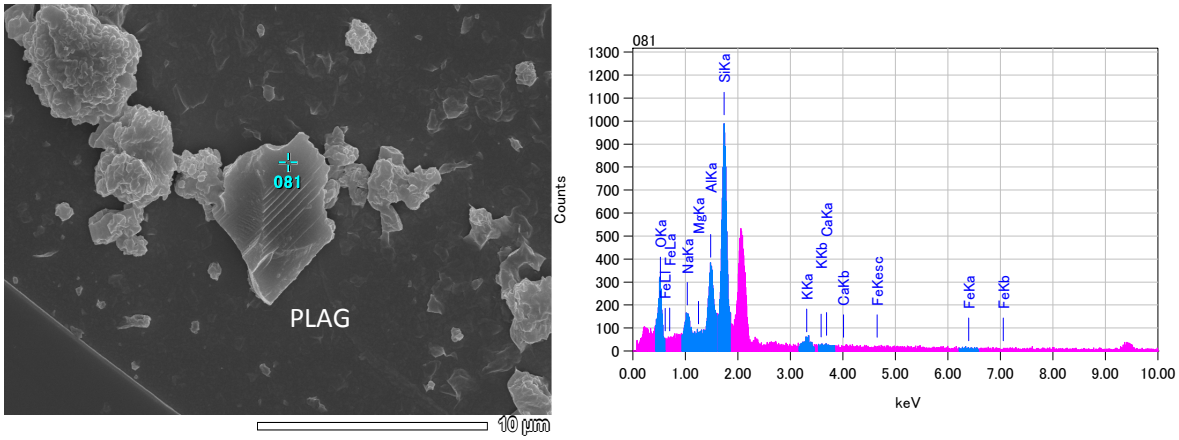
b. ALT22 (KV1-NAT)

ALT22 の FESEM-EDS の結果を、図 2.1.3-31 から図 2.1.3-47 に示す。この試料では溶解形態を示す斜長石(図 2.1.3-31)やカリ長石、サニディン（図 2.1.3-44)、アルバイト（図 2.1.3-46）の多様な成長粒子（図 2.1.3-32、図 2.1.3-34）を観察した。種結晶のナトロライトは丸みを帯びており溶解していた(図 2.1.3-33)。成長したクリノプチロライトは微細なシリカ凝集体と共存していることが多い（図 2.1.3-35～図 2.1.3-37）が、微細な結晶が一つの核に成長して大きな結晶として形成したメソクリスタル状組織を示すものも確認した（図 2.1.3-38、図 2.1.3-39)。その他にフィリップサイトも生成していた（図 2.1.3-41、図 2.1.3-42、図 2.1.3-47)。シリカは微細な結晶だけでなく粗粒な粒子としても確認した(図 2.1.3-40)。モンモリロナイトは K に富むものと未変質のものを確認した(図 2.1.3-43、図 2.1.3-45)。

これらの観察結果を表 2.1.3-5 にまとめて示す。ゼオライトは種結晶のナトロライトの組成を維持したものではなく、フィリップサイト組成の結晶がメソクリスタルとして成長していた。また初期随伴鉱物のクリノプチロライトも同様にメソクリスタル成長しており、この系ではナトロライトは不安定であることがわかった。石英やアルバイト質長石、サニディン質長石、カリ長石などアルカリ長石類も成長していた。

表 2.1.3-5 ALT22 の鉱物変質の特徴

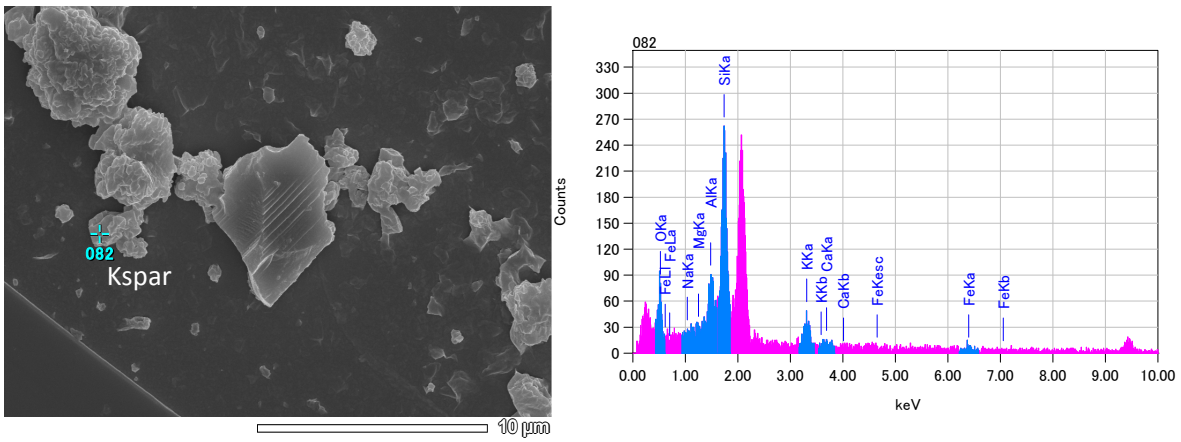
出発試料(KV1+NAT)	略称	出現した二次鉱物	特徴
モンモリロナイト	MONT		多くは 2 八面体組成を保持している。
石英	QZ	石英	凝集体を形成 自形性の良い結晶
長石	PLAG ALB SAD Kspar	斜長石 アルバイト サニディン カリ長石	溶解形状を示す 自形性の良い分散結晶 微細な分散結晶として生成
クリノプチロライト	CLP	クリノプチロライト	自形性の良い分散結晶 十文字型の双晶の分散結晶 メソクリスタル状の overgrowth
ナトロライト (種結晶)	NAT	フィリップサイト	溶解を示す NAT 分散結晶粒子 NAT を核とした PHI のメソクリスタル状 overgrowth 石英の凝集体と共存する PHI 自形性の良い CLP 分散結晶



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4519
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.03						
Na K	1.041	4.94	0.62	7.04	Na2O	6.65	0.56	9.2773
Mg K	1.253	0.32	0.62	0.87	MgO	0.53	0.03	0.5275
Al K	1.486	9.60	0.66	11.67	Al2O3	18.14	0.93	18.1466
Si K	1.739	33.24	0.81	77.60	SiO2	71.12	3.09	65.3681
K K	3.312	2.32	0.74	1.94	K2O	2.79	0.15	5.3530
Ca K	3.690	0.54	1.00	0.89	CaO	0.76	0.04	1.3275
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	4.80	

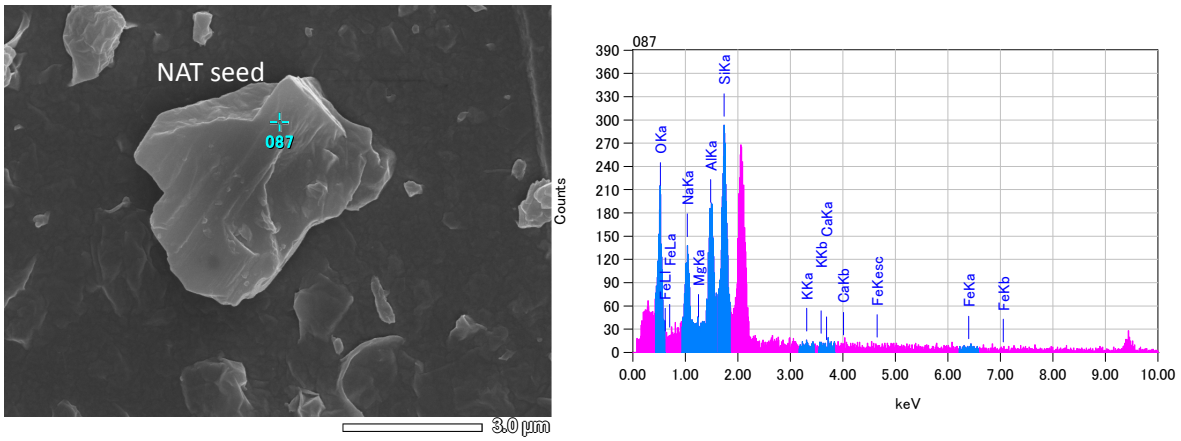
図 2.1.3-31 ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (1)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6611
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.80						
Na K	1.041	0.30	1.34	0.44	Na2O	0.41	0.04	0.4534
Mg K								
Al K	1.486	7.50	1.27	9.37	Al2O3	14.18	0.78	12.5768
Si K	1.739	30.89	1.52	74.09	SiO2	66.09	3.07	55.5679
K K	3.312	8.01	1.37	6.90	K2O	9.65	0.57	17.0004
Ca K	3.690	0.36	1.90	0.61	CaO	0.51	0.03	0.7929
Fe K	6.398	7.13	4.53	8.60	FeO	9.17	0.36	13.6086
合計		100.00		100.00		100.00	4.84	

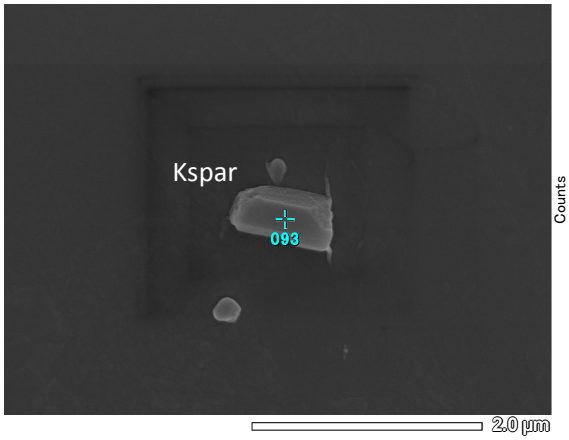
図 2.1.3-32　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (2)

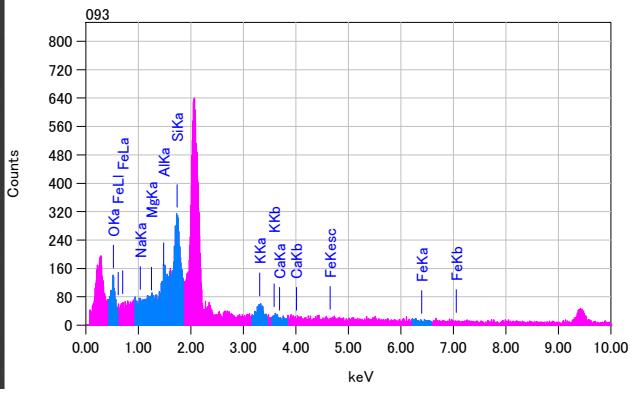


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5542
全酸素数 : 10.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.96						
Na K	1.041	13.41	0.82	19.98	Na2O	18.07	2.03	26.3570
Mg K								
Al K	1.486	14.55	0.96	18.47	Al2O3	27.48	1.88	25.9177
Si K	1.739	24.55	1.22	59.90	SiO2	52.52	3.04	44.3152
K K	3.312	0.70	1.01	0.61	K2O	0.84	0.06	1.6212
Ca K								
Fe K	6.398	0.85	3.31	1.04	FeO	1.09	0.05	1.7890
合計		100.00		100.00		100.00	7.06	

図 2.1.3-33　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (3)

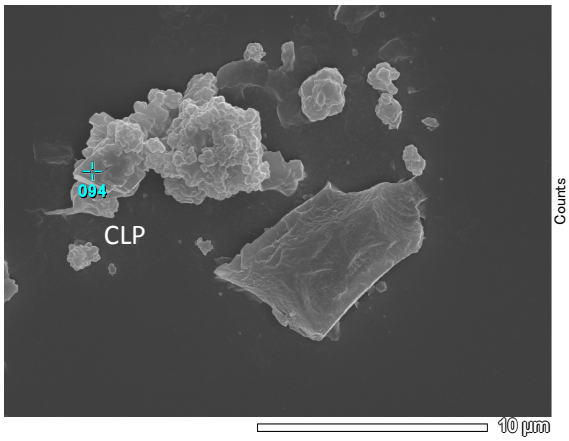


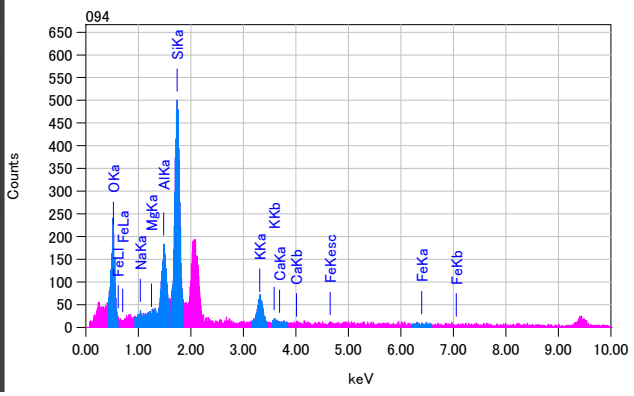


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.8132
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.84						
Na K	1.041	1.18	3.39	1.72	Na2O	1.59	0.14	1.9708
Mg K	1.253	1.17	3.16	3.22	MgO	1.94	0.13	1.8107
Al K	1.486	8.54	3.41	10.61	Al2O3	16.13	0.86	15.0079
Si K	1.739	31.48	4.19	75.19	SiO2	67.35	3.06	58.0775
K K	3.312	10.79	3.83	9.26	K2O	13.00	0.75	23.1331
Ca K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	4.95	

図 2.1.3-34　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (4)

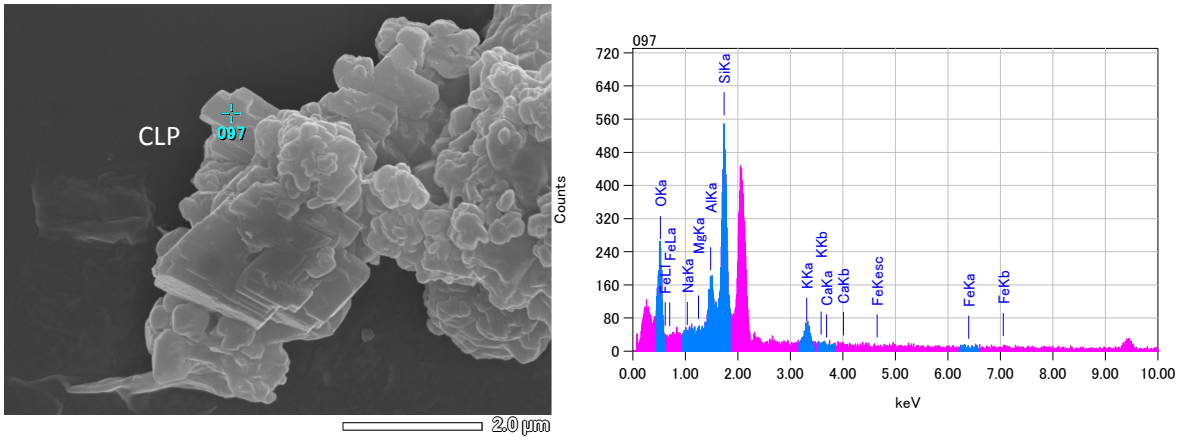




ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4452
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.41						
Na K	1.041	0.85	0.51	1.24	Na2O	1.15	0.44	1.4656
Mg K								
Al K	1.486	8.65	0.51	10.72	Al2O3	16.34	3.81	15.8694
Si K	1.739	34.00	0.63	80.99	SiO2	72.74	14.40	64.9840
K K	3.312	7.92	0.58	6.77	K2O	9.54	2.41	17.3013
Ca K	3.690	0.17	0.81	0.28	CaO	0.23	0.05	0.3797
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	21.12	

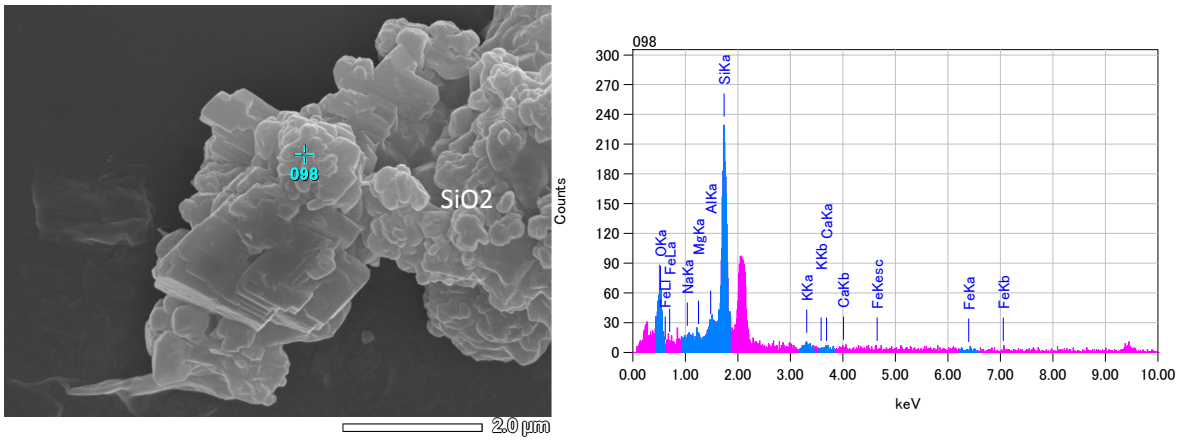
図 2.1.3-35　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (5)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5747
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.12						
Na K								
Mg K	1.253	0.75	1.08	2.01	MgO	1.24	0.36	1.2176
Al K	1.486	7.65	1.16	9.30	Al2O3	14.46	3.33	14.1867
Si K	1.739	35.44	1.43	82.73	SiO2	75.81	14.79	69.0787
K K	3.312	6.97	1.35	5.84	K2O	8.40	2.09	15.3557
Ca K	3.690	0.07	1.85	0.12	CaO	0.10	0.02	0.1612
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	20.59	

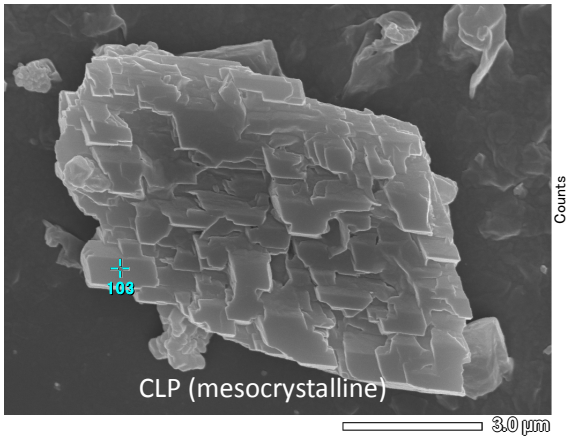
図 2.1.3-36　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (6)

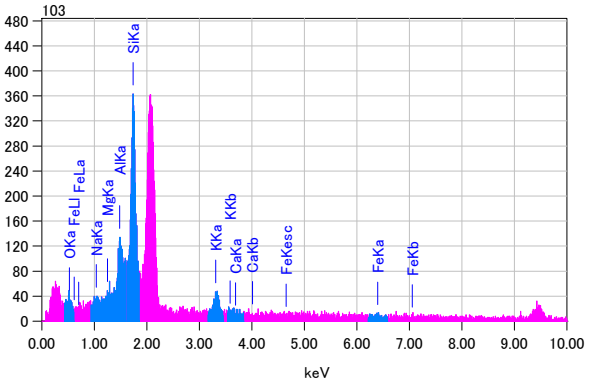


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5630
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		51.07						
Na K	1.041	0.02	0.76	0.03	Na2O	0.03	0.01	0.0325
Mg K	1.253	1.68	0.69	4.19	MgO	2.79	0.52	2.7211
Al K	1.486	1.45	0.75	1.62	Al2O3	2.74	0.40	2.6440
Si K	1.739	41.71	0.86	89.84	SiO2	89.23	11.17	85.7154
K K	3.312	1.88	0.86	1.46	K2O	2.27	0.36	4.1334
Ca K	3.690	1.17	1.16	1.76	CaO	1.63	0.22	2.7170
Fe K	6.398	1.02	2.79	1.10	FeO	1.31	0.14	2.0365
合計		100.00		100.00		100.00	12.82	

図 2.1.3-37　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (7)

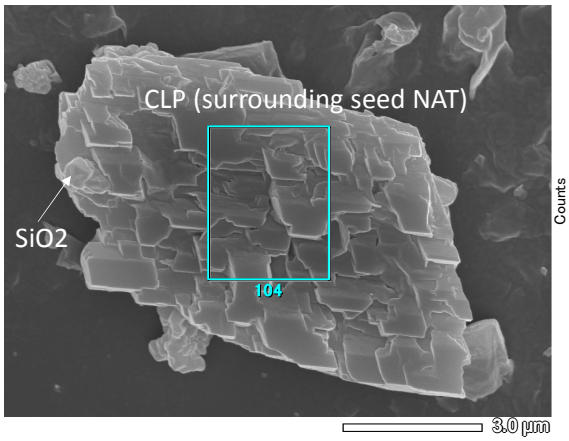


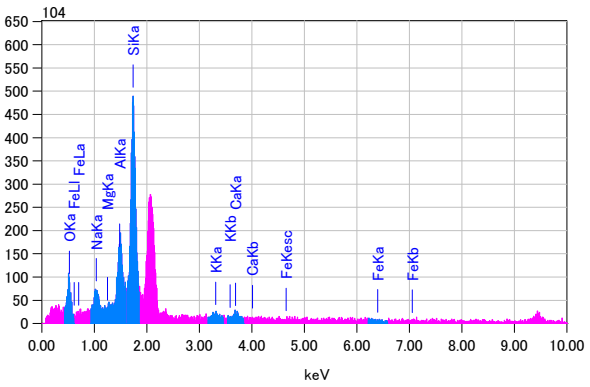


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6926
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.41						
Na K	1.041	1.64	1.30	2.33	Na2O	2.21	0.87	2.7361
Mg K	1.253	1.22	1.21	3.29	MgO	2.03	0.61	1.8845
Al K	1.486	6.91	1.30	8.37	Al2O3	13.06	3.11	12.1557
Si K	1.739	33.03	1.56	76.82	SiO2	70.66	14.29	62.3633
K K	3.312	7.07	1.44	5.90	K2O	8.51	2.20	15.4344
Ca K	3.690	0.24	1.98	0.40	CaO	0.34	0.07	0.5532
Fe K	6.398	2.47	4.72	2.89	FeO	3.18	0.54	4.8726
合計		100.00		100.00		100.00	21.69	

図 2.1.3-38　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (8)

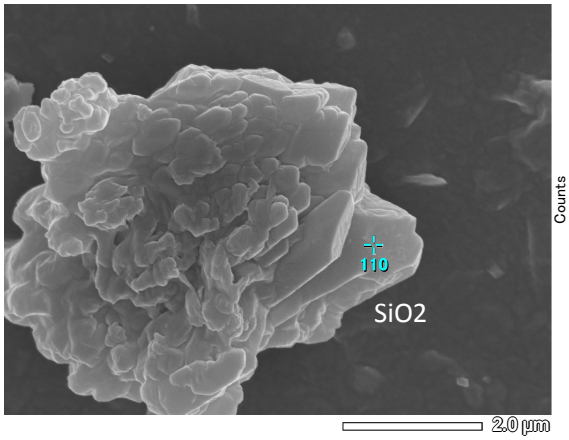


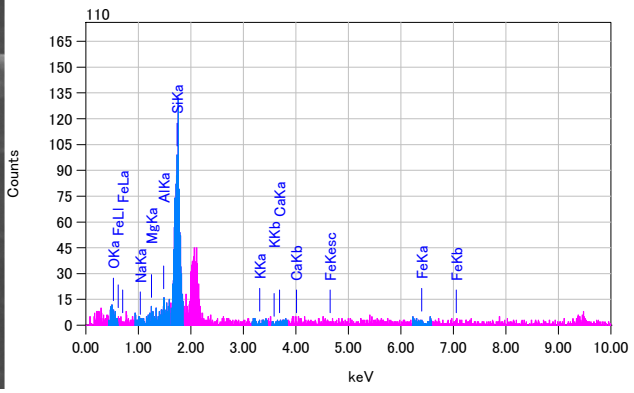


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5206
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.91						
Na K	1.041	4.85	0.68	6.84	Na2O	6.54	2.48	8.9413
Mg K	1.253	0.28	0.67	0.74	MgO	0.46	0.13	0.4492
Al K	1.486	8.93	0.71	10.73	Al2O3	16.87	3.90	16.6462
Si K	1.739	33.25	0.87	76.77	SiO2	71.14	13.94	65.0357
K K	3.312	1.41	0.79	1.17	K2O	1.70	0.43	3.2418
Ca K	3.690	2.19	1.07	3.54	CaO	3.06	0.64	5.3126
Fe K	6.398	0.18	2.59	0.21	FeO	0.23	0.04	0.3732
合計		100.00		100.00		100.00	21.56	

図 2.1.3-39　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (9)

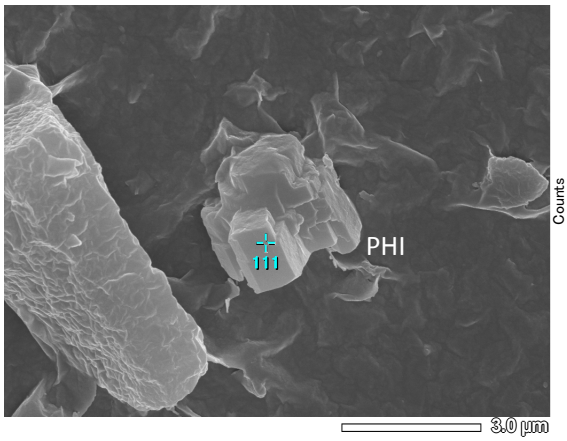


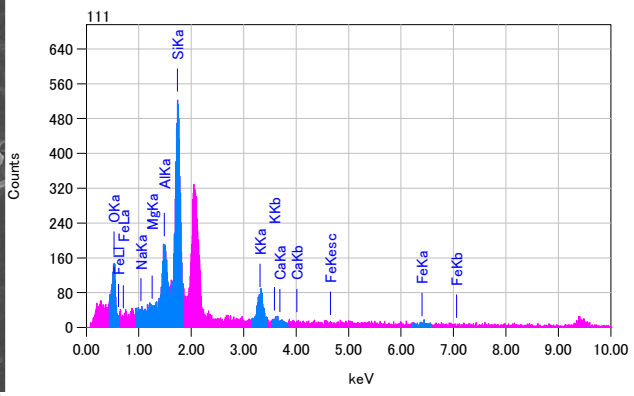


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7578
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		52.36						
Na K	1.041	1.04	1.07	1.36	Na2O	1.41	0.33	1.8424
Mg K	1.253	0.75	1.00	1.84	MgO	1.24	0.22	1.2204
Al K	1.486	0.73	1.06	0.81	Al2O3	1.38	0.20	1.3630
Si K	1.739	44.38	1.21	94.87	SiO2	94.94	11.59	93.8200
K K								
Ca K	3.690	0.74	1.65	1.11	CaO	1.04	0.14	1.7542
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	12.48	

図 2.1.3-40　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（10）

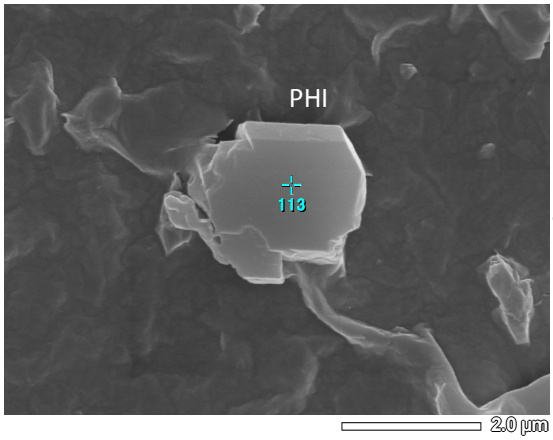


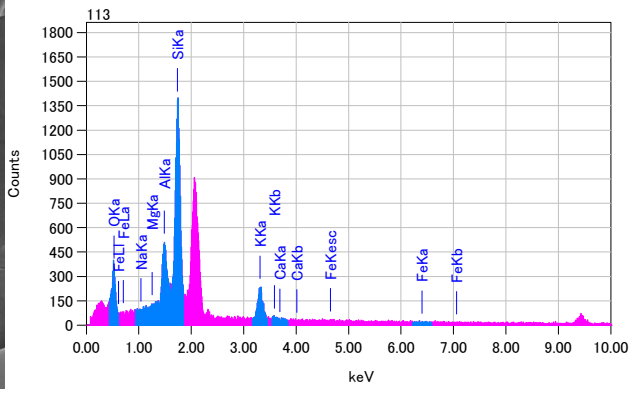


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5275
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.26						
Na K	1.041	0.77	0.79	1.13	Na2O	1.03	0.41	1.2619
Mg K	1.253	0.00	0.73	0.00	MgO	0.00	0.00	0.0026
Al K	1.486	8.76	0.77	10.97	Al2O3	16.55	3.96	15.5636
Si K	1.739	32.27	0.95	77.61	SiO2	69.03	14.00	59.8890
K K	3.312	9.22	0.87	7.96	K2O	11.10	2.87	19.8023
Ca K	3.690	0.49	1.21	0.83	CaO	0.69	0.15	1.0849
Fe K	6.398	1.24	2.88	1.50	FeO	1.60	0.27	2.3958
合計		100.00		100.00		100.00	21.66	

図 2.1.3-41　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果（11）

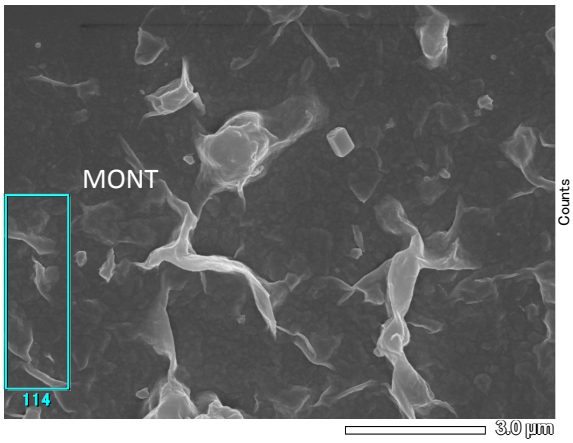


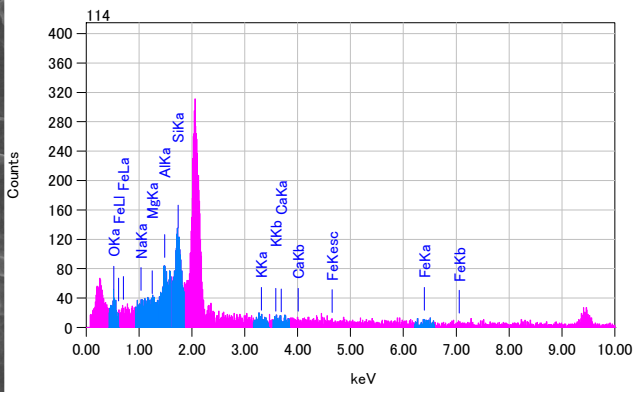


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4938
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.51						
Na K								
Mg K	1.253	0.03	0.73	0.07	MgO	0.04	0.01	0.0414
Al K	1.486	8.94	0.78	11.25	Al2O3	16.89	4.02	16.0249
Si K	1.739	32.75	0.97	79.20	SiO2	70.06	14.14	60.9559
K K	3.312	10.47	0.90	9.09	K2O	12.61	3.25	22.3796
Ca K								
Fe K	6.398	0.31	2.97	0.38	FeO	0.40	0.07	0.5982
合計		100.00		100.00		100.00	21.48	

図 2.1.3-42　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (12)

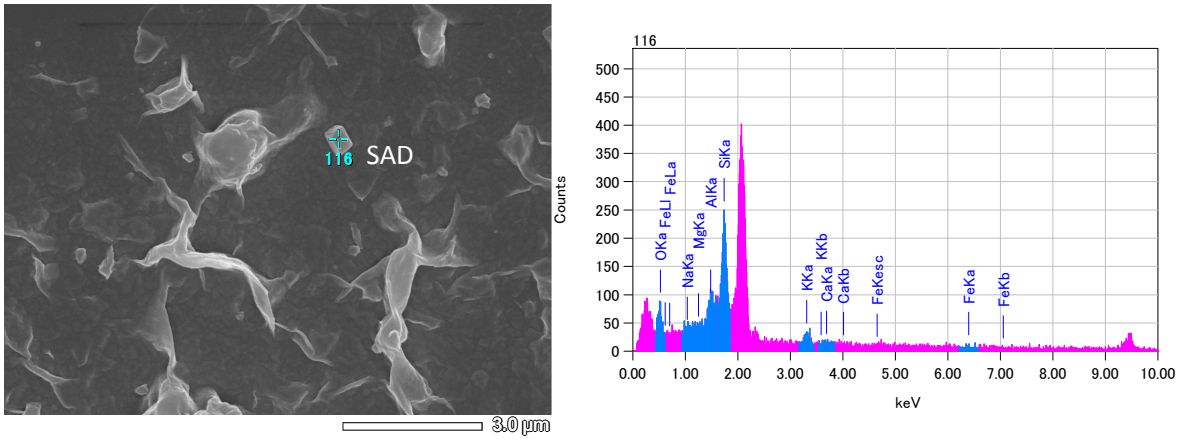




ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.8550
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.49						
Na K	1.041	3.01	3.24	4.26	Na2O	4.06	0.99	5.1592
Mg K	1.253	3.15	3.07	8.43	MgO	5.22	0.98	4.9184
Al K	1.486	9.47	3.34	11.42	Al2O3	17.89	2.66	16.5974
Si K	1.739	28.59	4.04	66.23	SiO2	61.16	7.71	53.3108
K K	3.312	3.45	3.50	2.87	K2O	4.15	0.67	7.9069
Ca K								
Fe K	6.398	5.83	11.47	6.79	FeO	7.50	0.79	12.1073
合計		100.00		100.00		100.00	13.80	

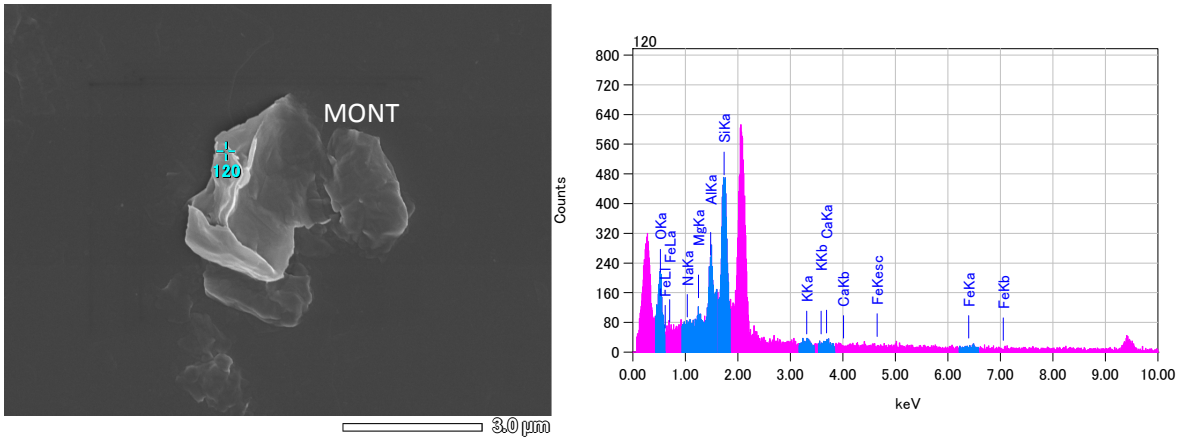
図 2.1.3-43　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (13)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7777
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.11						
Na K	1.041	1.63	2.59	2.29	Na2O	2.19	0.87	2.6228
Mg K	1.253	1.07	2.41	2.86	MgO	1.78	0.54	1.6103
Al K	1.486	5.58	2.57	6.69	Al2O3	10.55	2.53	9.6003
Si K	1.739	33.48	3.03	77.13	SiO2	71.62	14.57	62.8404
K K	3.312	6.72	2.81	5.56	K2O	8.10	2.10	14.5117
Ca K	3.690	0.77	3.87	1.25	CaO	1.08	0.24	1.7327
Fe K	6.398	3.64	9.24	4.22	FeO	4.68	0.80	7.0817
合計		100.00		100.00		100.00	21.64	

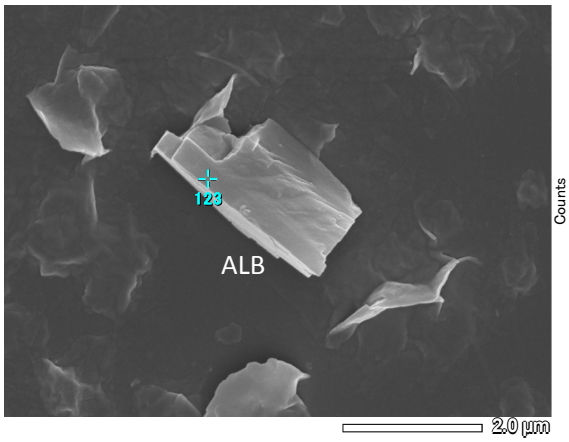
図 2.1.3-44　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (14)

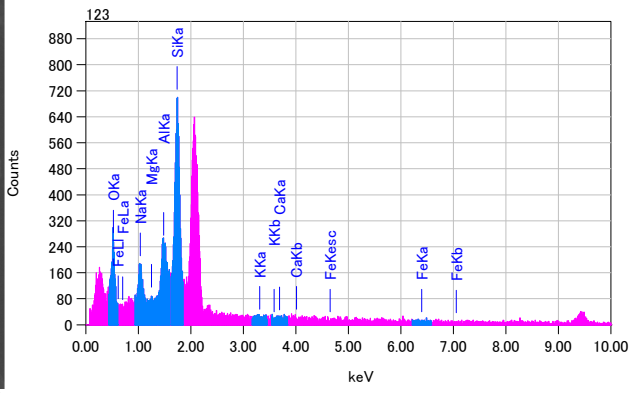


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6943
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.99						
Na K								
Mg K	1.253	3.43	1.48	9.09	MgO	5.69	0.99	6.1595
Al K	1.486	11.58	1.66	13.82	Al2O3	21.88	3.02	22.6870
Si K	1.739	32.08	2.10	73.56	SiO2	68.64	8.04	64.0386
K K	3.312	1.39	1.87	1.14	K2O	1.67	0.25	3.3113
Ca K	3.690	1.39	2.52	2.23	CaO	1.95	0.24	3.5193
Fe K	6.398	0.13	6.11	0.15	FeO	0.17	0.02	0.2842
合計		100.00		100.00		100.00	12.57	

図 2.1.3-45　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (15)

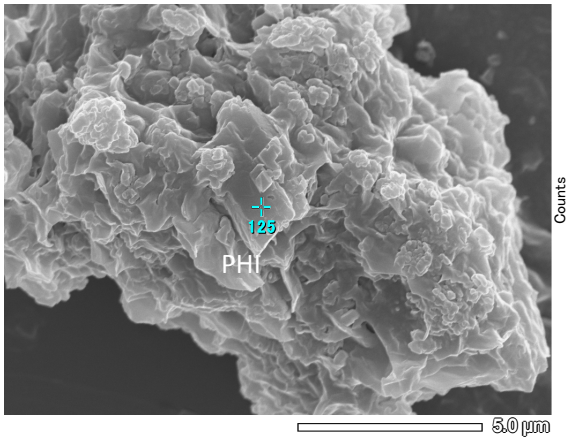


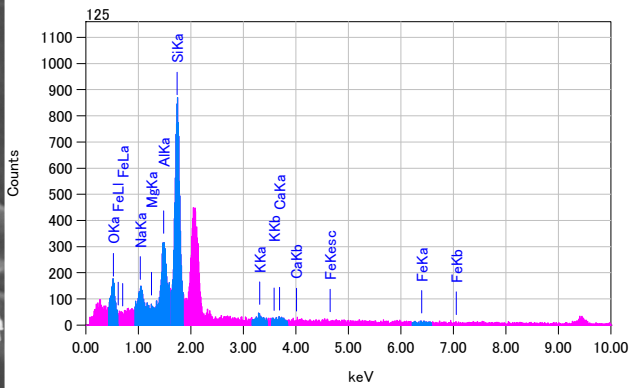


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6029
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.66						
Na K	1.041	9.45	1.09	13.15	Na2O	12.74	1.08	18.5283
Mg K	1.253	0.70	1.16	1.85	MgO	1.16	0.08	1.1192
Al K	1.486	8.06	1.22	9.56	Al2O3	15.23	0.79	14.9080
Si K	1.739	33.12	1.47	75.45	SiO2	70.86	3.10	65.4444
K K								
Ca K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	5.05	

図 2.1.3-46　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (16)





ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5027
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.28						
Na K	1.041	4.72	0.62	6.68	Na2O	6.36	2.40	8.8389
Mg K	1.253	0.36	0.61	0.95	MgO	0.59	0.17	0.5845
Al K	1.486	9.10	0.65	10.97	Al2O3	17.19	3.94	17.2411
Si K	1.739	33.86	0.80	78.41	SiO2	72.44	14.09	67.1531
K K	3.312	1.35	0.73	1.12	K2O	1.63	0.40	3.1319
Ca K	3.690	0.70	0.98	1.14	CaO	0.98	0.20	1.7289
Fe K	6.398	0.63	2.38	0.73	FeO	0.81	0.13	1.3217
合計		100.00		100.00		100.00	21.34	

図 2.1.3-47　ALT22 試料の FESEM-EDS 観察結果 (17)

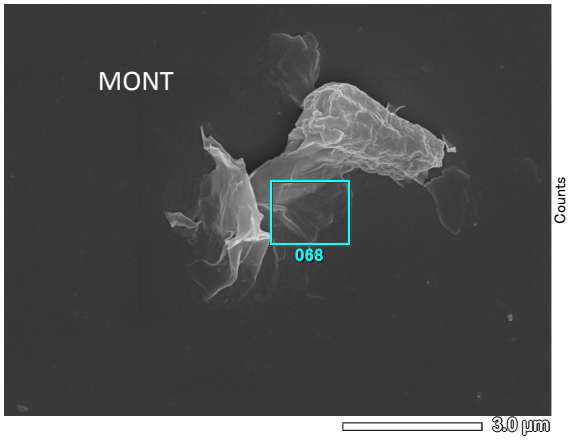
c. ALT23 (KV1, R-Ix2)

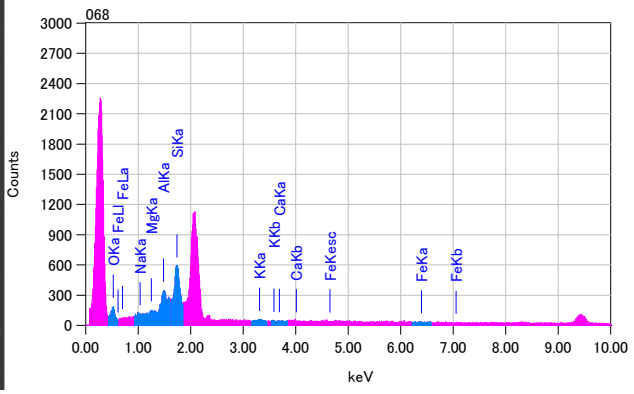
ALT23 の FESEM-EDS の結果を、図 2.1.3-48 から図 2.1.3-51 に示す。モンモリロナイトは ALT22 試料に比べるとやや K-rich 組成を示していた（図 2.1.3-48)。二次鉱物としてアルバイト(図 2.1.3-49)、石英(図 2.1.3-50)の成長結晶が確認されたが、クリノプチロライトは不定形を呈する初期鉱物由来のものがわずかに溶解して丸みを帯びた形で残存していた(図 2.1.3-51)。

これらの観察結果は表 2.1.3-6 に示す通りとなる。ゼオライトの成長は認められず、微細な石英とアルバイト質長石が二次鉱物として成長していた。

表 2.1.3-6 ALT23 の鉱物変質の特徴

出発試料(KV1)	略称	出現した二次鉱物	特徴
モンモリロナイト	MONT		多くは２八面体組成を保持している。
石英	QZ	石英	凝集体を形成
長石	PLAG ALB	斜長石 アルバイト	溶解を示す 自形性の良い分散結晶として生成
クリノプチロライト	CLP	クリノプチロライト	やや溶解した形状の分散結晶

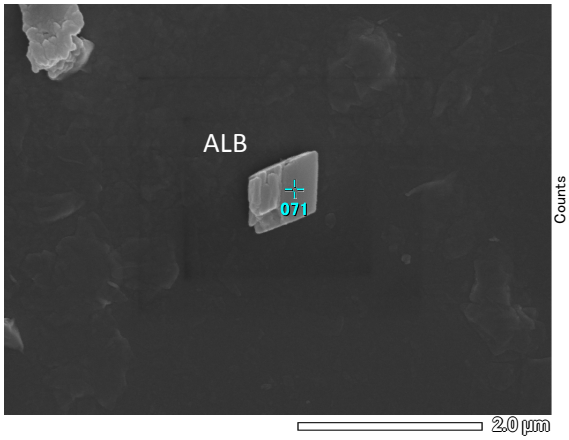


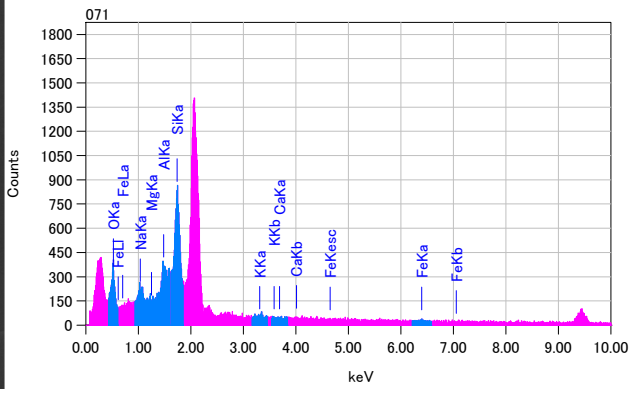


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 ： 0.8764
全酸素数 ： 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.55						
Na K	1.041	0.61	4.95	0.86	Na2O	0.82	0.19	1.1465
Mg K	1.253	2.88	4.60	7.69	MgO	4.78	0.84	5.0491
Al K	1.486	11.23	5.09	13.50	Al2O3	21.22	2.96	21.7095
Si K	1.739	32.02	6.41	73.99	SiO2	68.50	8.10	63.3786
K K	3.312	2.19	5.72	1.82	K2O	2.64	0.40	5.1703
Ca K	3.690	0.81	7.74	1.31	CaO	1.13	0.14	2.0263
Fe K	6.398	0.71	18.70	0.82	FeO	0.91	0.09	1.5197
合計		100.00		100.00		100.00	12.72	

図 2.1.3-48　ALT23 試料の FESEM-EDS 観察結果 (1)

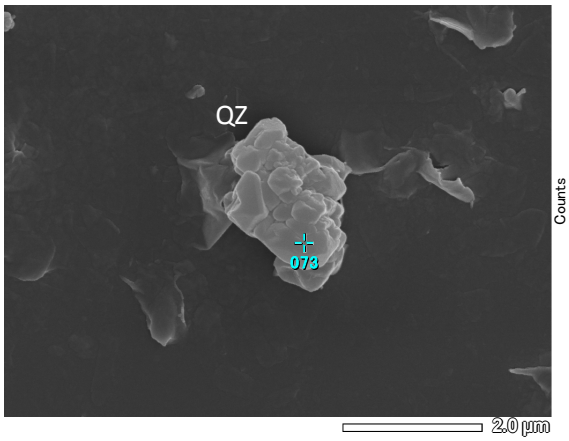


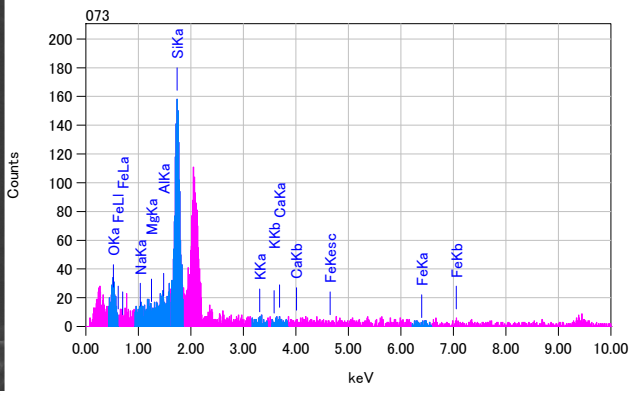


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7429
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.89						
Na K	1.041	7.38	2.40	10.37	Na2O	9.95	0.86	13.3317
Mg K	1.253	0.03	2.44	0.07	MgO	0.04	0.00	0.0409
Al K	1.486	7.30	2.55	8.73	Al2O3	13.79	0.72	13.1092
Si K	1.739	32.98	3.05	75.82	SiO2	70.55	3.14	63.8015
K K	3.312	1.40	2.76	1.16	K2O	1.69	0.10	3.1984
Ca K	3.690	0.77	3.72	1.25	CaO	1.08	0.05	1.8716
Fe K	6.398	2.25	9.02	2.60	FeO	2.89	0.11	4.6467
合計		100.00		100.00		100.00	4.98	

図 2.1.3-49　ALT23 試料の FESEM-EDS 観察結果 (2)

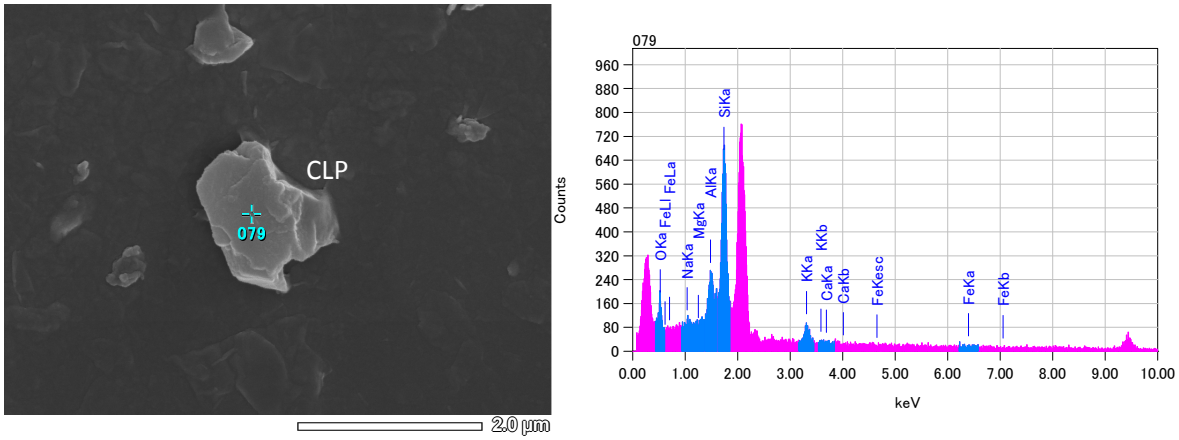




ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6931
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		51.21						
Na K	1.041	2.22	1.19	2.92	Na2O	2.99	0.72	3.7757
Mg K								
Al K	1.486	0.01	1.18	0.01	Al2O3	0.01	0.00	0.0110
Si K	1.739	43.40	1.34	93.36	SiO2	92.84	11.59	89.1959
K K	3.312	1.37	1.36	1.06	K2O	1.65	0.26	2.9538
Ca K	3.690	1.68	1.83	2.54	CaO	2.35	0.31	3.8455
Fe K	6.398	0.11	4.44	0.12	FeO	0.14	0.01	0.2181
合計		100.00		100.00		100.00	12.91	

図 2.1.3-50　ALT23 試料の FESEM-EDS 観察結果 (3)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6689
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.74						
Na K	1.041	1.04	1.52	1.49	Na2O	1.40	0.53	1.7967
Mg K	1.253	0.16	1.41	0.44	MgO	0.27	0.08	0.2612
Al K	1.486	7.84	1.50	9.60	Al2O3	14.81	3.43	14.4209
Si K	1.739	34.89	1.85	82.06	SiO2	74.64	14.68	67.4250
K K	3.312	7.05	1.73	5.95	K2O	8.49	2.13	15.4637
Ca K	3.690	0.28	2.39	0.46	CaO	0.39	0.08	0.6326
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	20.94	

図 2.1.3-51　ALT23 試料の FESEM-EDS 観察結果 (4)

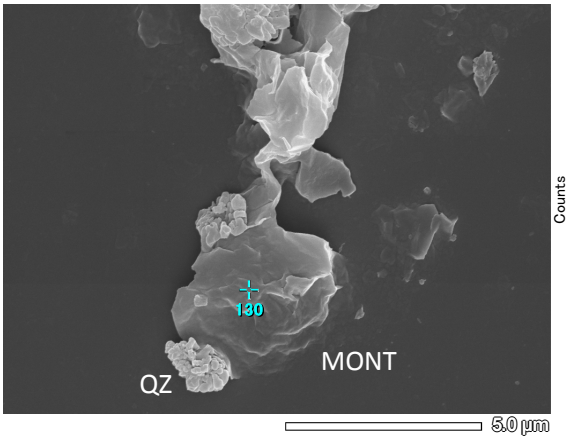
d. ALT24 (KV1, R-Ix4)

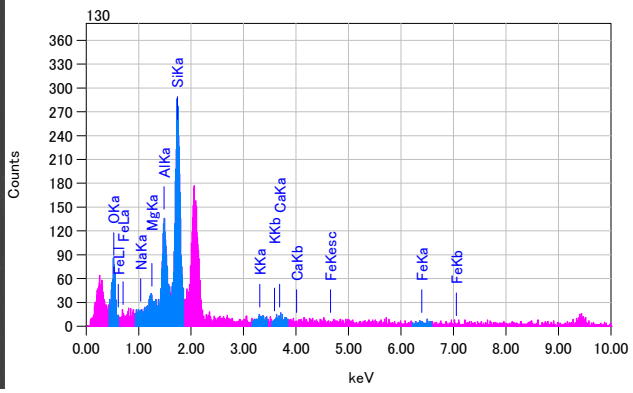
ALT24 の FESEM-EDS の結果を、図 2.1.3-52 から図 2.1.3-59 に示す。モンモリロナイトはやや Si-rich である(図 2.1.3-52、図 2.1.3-53、図 2.1.3-55)。微細なシリカの凝集体が随所に見られる(図 2.1.3-52, 図 2.1.3-53)。未溶解のフランボイダル黄鉄鉱（図 2.1.3-54）や生成した C/S の小さな CSH(図 2.1.3-57)、随伴鉱物の斜長石(図 2.1.3-58)、クリノプチロライトの成長結晶（図 2.1.3-59）が認められた。

観察結果をまとめると表 2.1.3-7 のとおりとなる。ゼオライトの成長は初期随伴鉱物に含まれるクリノプチロライトへの overgrowth のみが確認された。C/S 比の小さな CSH と微細な石英も成長していた。

表 2.1.3-7 ALT24 の鉱物変質の特徴

出発試料(KV1)	略称	出現した二次鉱物	特徴
モンモリロナイト	MONT		多くは２八面体組成を保持している。
石英	QZ	石英	凝集体を形成
長石	PLAG	斜長石	やや溶解した形状
クリノプチロライト	CLP	クリノプチロライト	Overgrowth したメソクリスタル やや溶解した形状の分散結晶
	CSH PY	CSH 黄鉄鉱	繊維状の沈殿組織 フランボイダル凝集体

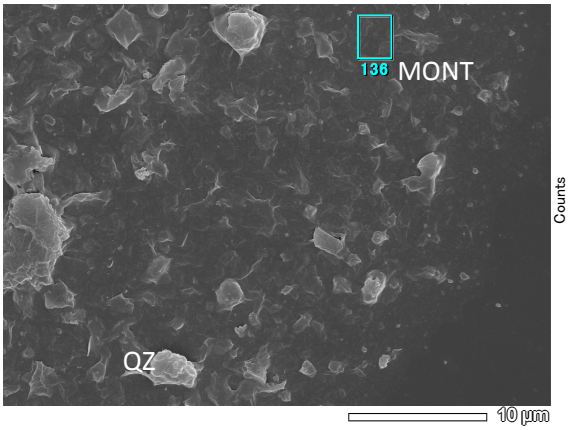


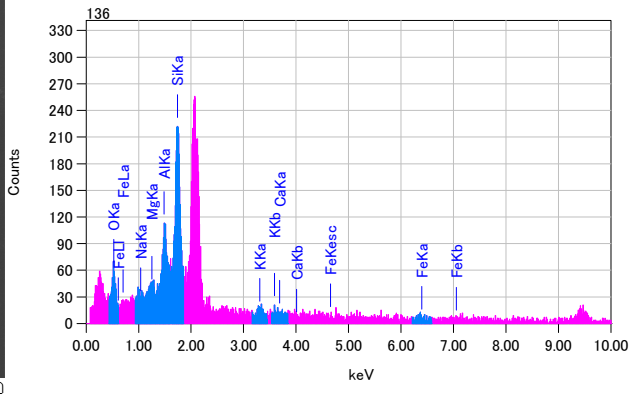


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.5625
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		50.20						
Na K								
Mg K	1.253	1.49	0.70	4.06	MgO	2.47	0.43	2.6417
Al K	1.486	12.47	0.77	15.29	Al2O3	23.56	3.24	24.7697
Si K	1.739	32.72	0.99	77.11	SiO2	70.00	8.17	65.2573
K K	3.312	1.54	0.88	1.31	K2O	1.86	0.28	3.6585
Ca K	3.690	0.80	1.19	1.32	CaO	1.11	0.14	2.0042
Fe K	6.398	0.77	2.88	0.92	FeO	1.00	0.10	1.6687
合計		100.00		100.00		100.00	12.35	

図 2.1.3-52　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果 (1)

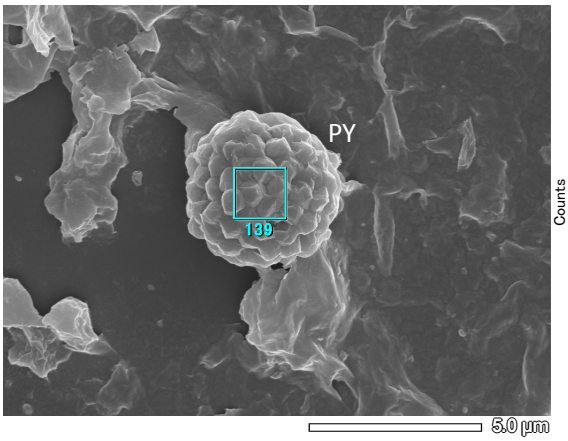


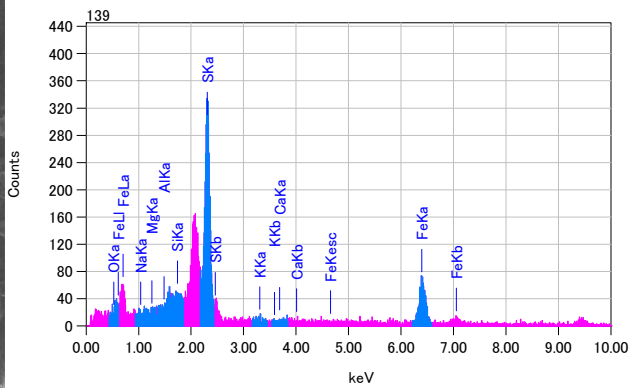


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7049
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.99						
Na K	1.041	0.66	1.43	0.94	Na2O	0.89	0.21	1.1480
Mg K	1.253	2.33	1.32	6.26	MgO	3.86	0.70	3.7839
Al K	1.486	9.77	1.43	11.86	Al2O3	18.46	2.66	17.8369
Si K	1.739	31.17	1.77	72.66	SiO2	66.68	8.14	59.5291
K K	3.312	4.06	1.57	3.40	K2O	4.89	0.76	9.2688
Ca K	3.690	0.35	2.14	0.58	CaO	0.49	0.06	0.8473
Fe K	6.398	3.67	5.16	4.30	FeO	4.72	0.48	7.5861
合計		100.00		100.00		100.00	13.02	

図 2.1.3-53　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果 (2)

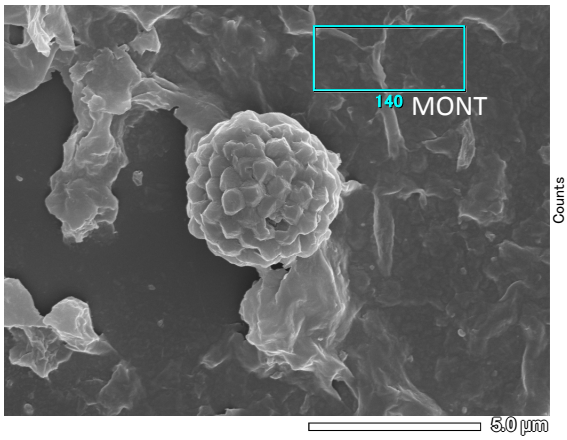


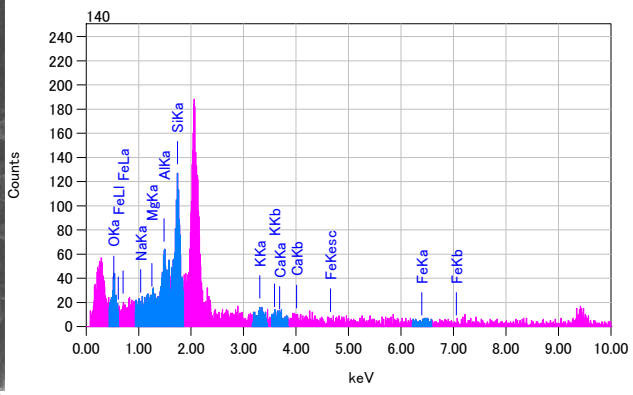


ZAF法 簡易定量分析
フィッティング係数 ： 0.4351

元素	(keV)	質量%	誤差%	原子数%	化合物	質量%	カチオン数	K
O K	0.525	0.52	0.61	1.33				0.4176
Na K								
Mg K	1.253	0.85	0.39	1.41				0.4644
Al K								
Si K	1.739	1.36	0.32	1.96				1.1124
S K	2.307	45.77	0.28	57.87				48.3083
K K	3.312	0.14	0.51	0.15				0.1410
Ca K								
Fe K	6.398	51.37	1.44	37.29				49.5564
合計		100.00		100.00				

図 2.1.3-54　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果 (3)

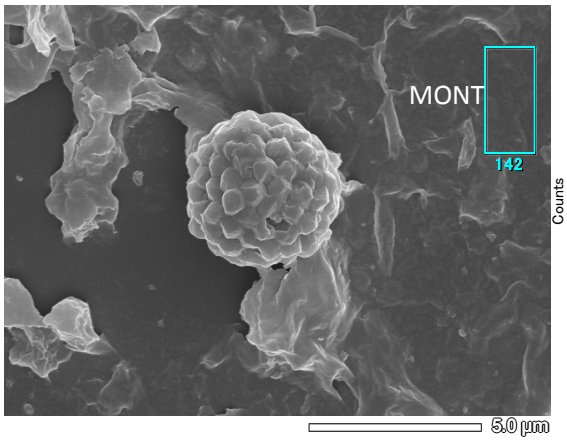


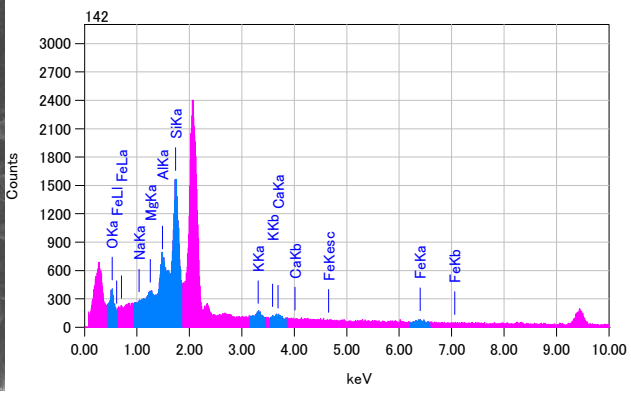


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 ： 0.8253
全酸素数 ： 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.36						
Na K	1.041	0.39	2.20	0.56	Na2O	0.53	0.12	0.6858
Mg K	1.253	1.91	2.03	5.12	MgO	3.17	0.57	3.1256
Al K	1.486	9.76	2.21	11.80	Al2O3	18.45	2.63	17.9198
Si K	1.739	31.64	2.75	73.44	SiO2	67.69	8.20	60.2911
K K	3.312	4.42	2.48	3.68	K2O	5.32	0.82	9.9349
Ca K	3.690	2.84	3.39	4.61	CaO	3.97	0.52	6.6739
Fe K	6.398	0.68	8.18	0.79	FeO	0.87	0.09	1.3689
合計		100.00		100.00		100.00	12.96	

図 2.1.3-55　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果 (4)

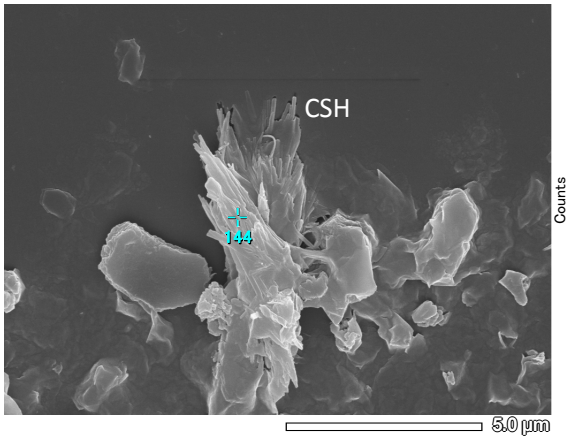


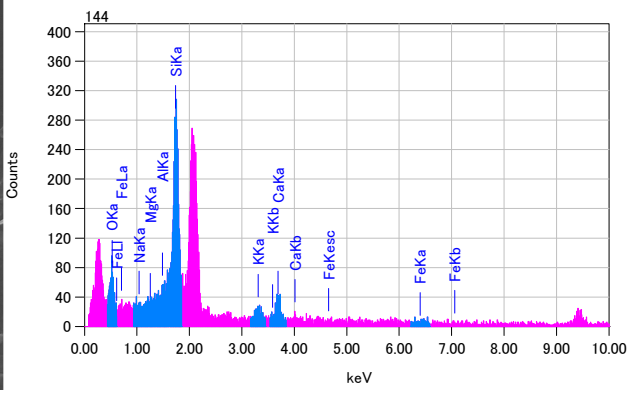


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7309
全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.55						
Na K	1.041	0.57	2.17	0.81	Na2O	0.77	0.19	0.9669
Mg K	1.253	2.48	1.99	6.61	MgO	4.12	0.76	3.9422
Al K	1.486	8.97	2.17	10.75	Al2O3	16.94	2.46	15.9748
Si K	1.739	30.74	2.64	70.84	SiO2	65.77	8.10	57.9774
K K	3.312	3.39	2.34	2.80	K2O	4.08	0.64	7.6502
Ca K	3.690	1.95	3.19	3.14	CaO	2.72	0.36	4.6276
Fe K	6.398	4.35	7.71	5.04	FeO	5.59	0.58	8.8610
合計		100.00		100.00		100.00	13.08	

図 2.1.3-56　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果 (5)

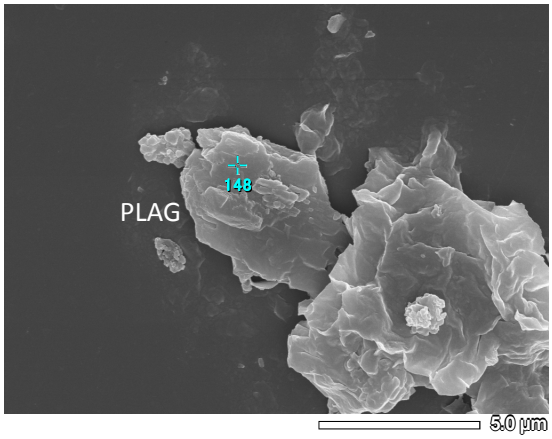


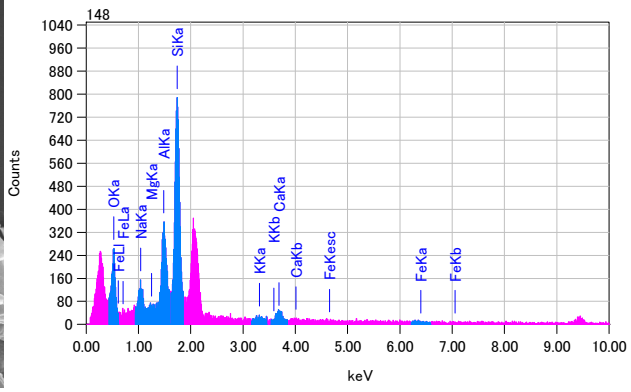


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7225
全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.25						
Na K	1.041	0.00	1.54	0.00	Na2O	0.00	0.00	0.0011
Mg K								
Al K	1.486	0.05	1.47	0.06	Al2O3	0.09	0.01	0.0818
Si K	1.739	38.09	1.66	81.83	SiO2	81.49	10.79	71.5312
K K	3.312	3.24	1.64	2.50	K2O	3.90	0.66	6.5364
Ca K	3.690	10.38	2.26	15.62	CaO	14.52	2.06	21.8496
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	13.53	

図 2.1.3-57　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果 (6)

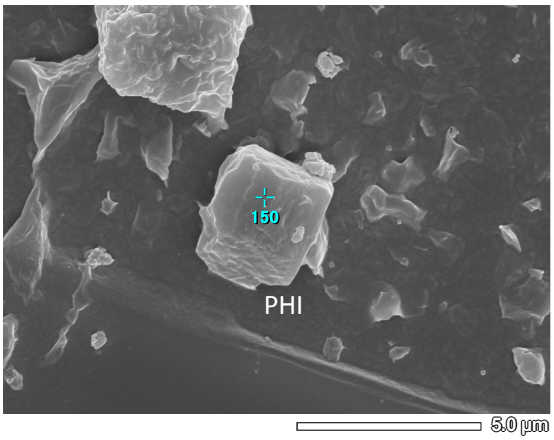


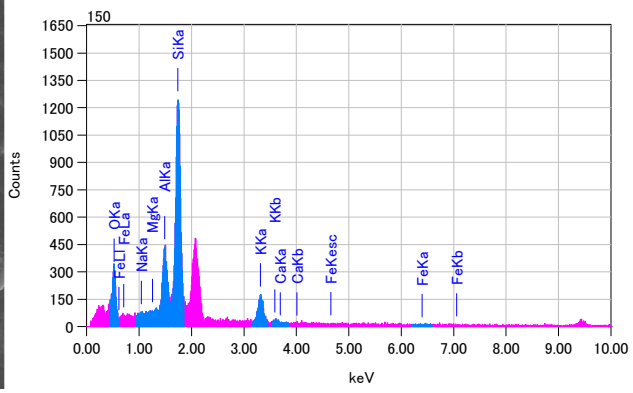


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.4262
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.34						
Na K	1.041	5.45	0.50	7.75	Na2O	7.35	0.63	10.0736
Mg K	1.253	0.46	0.50	1.24	MgO	0.76	0.05	0.7410
Al K	1.486	10.55	0.52	12.79	Al2O3	19.94	1.04	19.5808
Si K	1.739	30.94	0.65	72.04	SiO2	66.18	2.92	59.5059
K K	3.312	0.49	0.58	0.41	K2O	0.59	0.03	1.1267
Ca K	3.690	2.94	0.78	4.80	CaO	4.11	0.19	7.2296
Fe K	6.398	0.83	1.89	0.98	FeO	1.07	0.04	1.7422
合計		100.00		100.00		100.00	4.90	

図 2.1.3-58　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果 (7)





ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.3858
全酸素数 : 36.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.33						
Na K	1.041	0.40	0.46	0.59	Na2O	0.54	0.21	0.6843
Mg K								
Al K	1.486	9.03	0.45	11.26	Al2O3	17.06	3.99	16.5796
Si K	1.739	33.72	0.56	80.81	SiO2	72.13	14.31	64.1554
K K	3.312	8.53	0.52	7.34	K2O	10.27	2.60	18.5807
Ca K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	21.10	

図 2.1.3-59　ALT24 試料の FESEM-EDS 観察結果 (8)

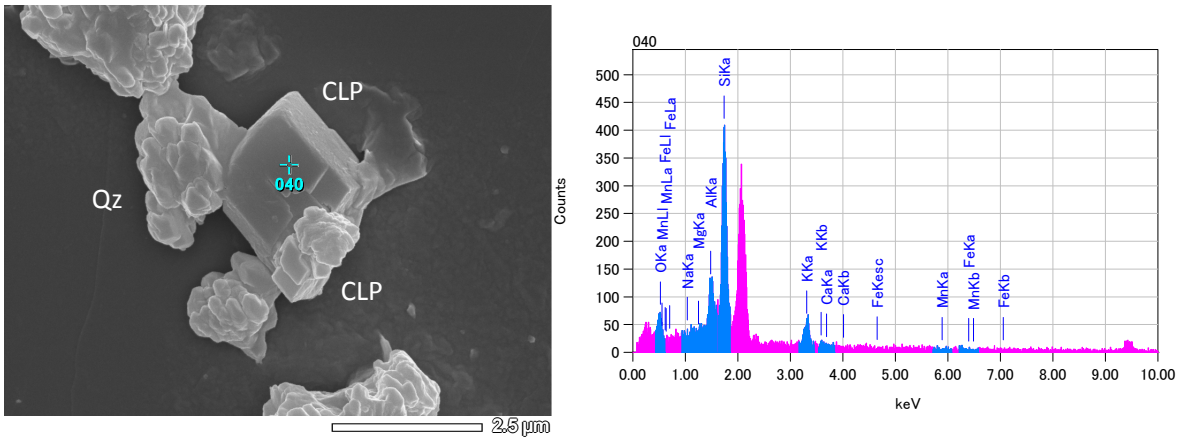
e. ALT-ref (KV1, R-I)

以上の高温高圧のシリンジ試験の参照試料として常温常圧の 1 気圧、25℃における R-I 溶液における KV1 のシリンジ試験試料の FESEM-EDS 観察結果を図 2.1.3-60 から図 2.1.3-62 に示す。初生的に含まれているゼオライトとして、小規模な溶解によって角が丸まった形状のクリノプチロライトが確認でき、それは二次鉱物として新たに成長したクリノプチロライトの核になっていた（図 2.1.3-60）。また分散結晶としてもクリノプチロライトは生成していた（図 2.1.3-61）。二次鉱物として思われるサニディン長石も確認された。以上のことから、常温常圧においてもアルカリ変質によってもベントナイトからシリカ、長石、ゼオライトは生成しうることが示された。

観察結果をまとめると表 2.1.3-8 のとおりである。ゼオライトの成長は認められなかったが、二次鉱物としては石英とサニディン質長石が確認された。

表 2.1.3-8 ALT-ref の鉱物変質の特徴

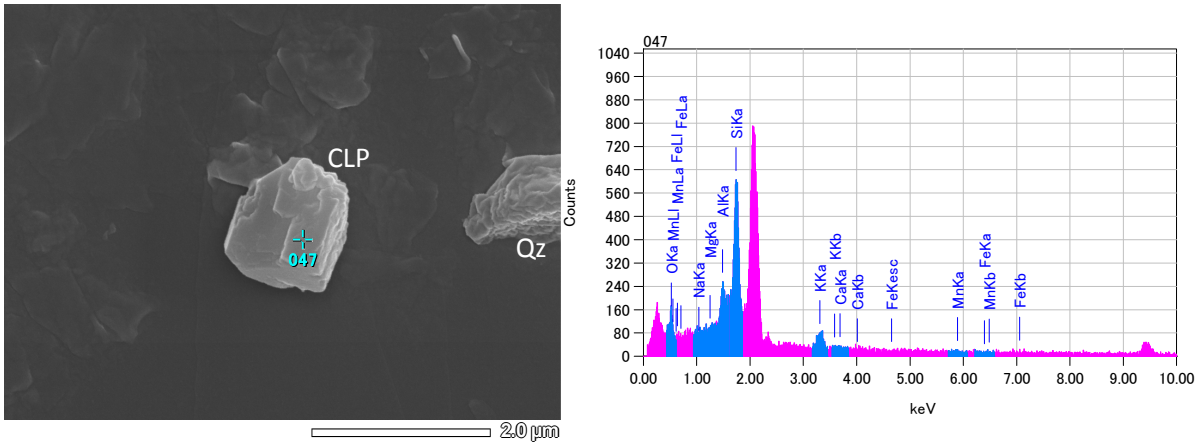
出発試料(KV1)	略称	出現した二次鉱物	特徴
モンモリロナイト	MONT	なし	
石英	QZ	石英	凝集体を形成
長石	SAD	サニディン	自形性の良い分散結晶
クリノプチロライト	CLP	クリノプチロライト	やや溶解した形状の自形分散結晶



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6016
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.54						
Na K								
Mg K								
Al K	1.486	7.10	0.93	8.72	Al2O3	13.42	2.78	12.8884
Si K	1.739	35.40	1.14	83.45	SiO2	75.73	13.29	67.8293
K K	3.312	8.65	1.08	7.32	K2O	10.42	2.33	18.5998
Ca K	3.690	0.31	1.50	0.51	CaO	0.43	0.08	0.6825
Mn K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	18.48	

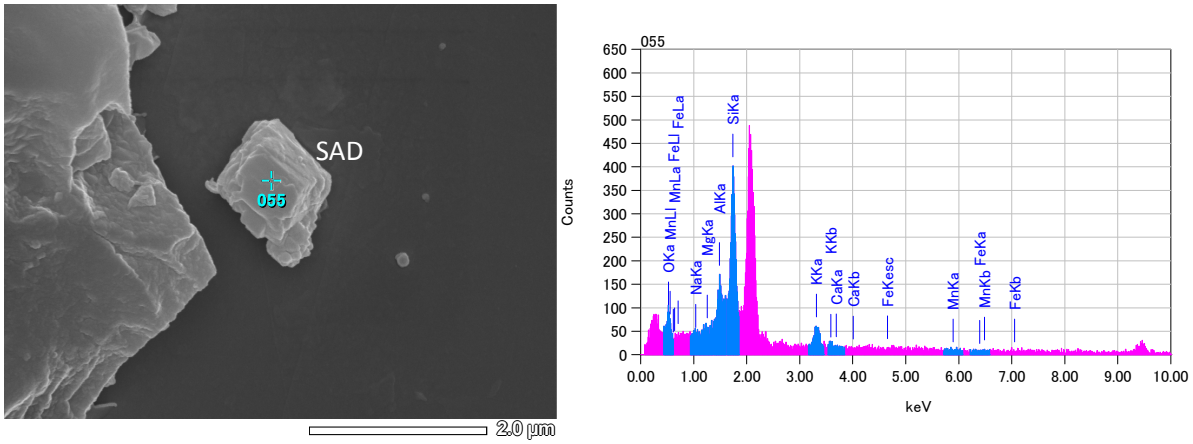
図 2.1.3-60　ALT-ref（参照試料）の FESEM-EDS 観察結果 (1)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.7119
全酸素数 : 32.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.02						
Na K	1.041	0.03	1.87	0.05	Na2O	0.05	0.02	0.0557
Mg K	1.253	0.41	1.71	1.13	MgO	0.69	0.18	0.6501
Al K	1.486	7.72	1.82	9.49	Al2O3	14.58	3.05	13.8909
Si K	1.739	33.93	2.23	80.14	SiO2	72.59	12.88	64.4825
K K	3.312	7.63	2.07	6.47	K2O	9.19	2.08	16.5879
Ca K	3.690	0.03	2.86	0.05	CaO	0.04	0.01	0.0670
Mn K	5.894	2.22	6.33	2.68	MnO	2.86	0.43	4.2658
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	18.64	

図 2.1.3-61　ALT-ref（参照試料）の FESEM-EDS 観察結果 (2)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)
フィッティング係数 : 0.6917
全酸素数 : 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.43						
Na K	1.041	1.61	1.71	2.35	Na2O	2.18	0.19	2.6964
Mg K								
Al K	1.486	7.54	1.70	9.36	Al2O3	14.25	0.75	13.3705
Si K	1.739	33.46	2.07	79.77	SiO2	71.58	3.22	62.6723
K K	3.312	9.96	1.93	8.52	K2O	11.99	0.69	21.2609
Ca K								
Mn K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	4.85	

図 2.1.3-62　ALT-ref（参照試料）の FESEM-EDS 観察結果 (3)

6)　XRD リートベルト解析

シリンジ試験後試料の XRD 分析及びリートベルト解析結果を図 2.1.3-63 及び図 2.1.3-64 にそれぞれ示す。

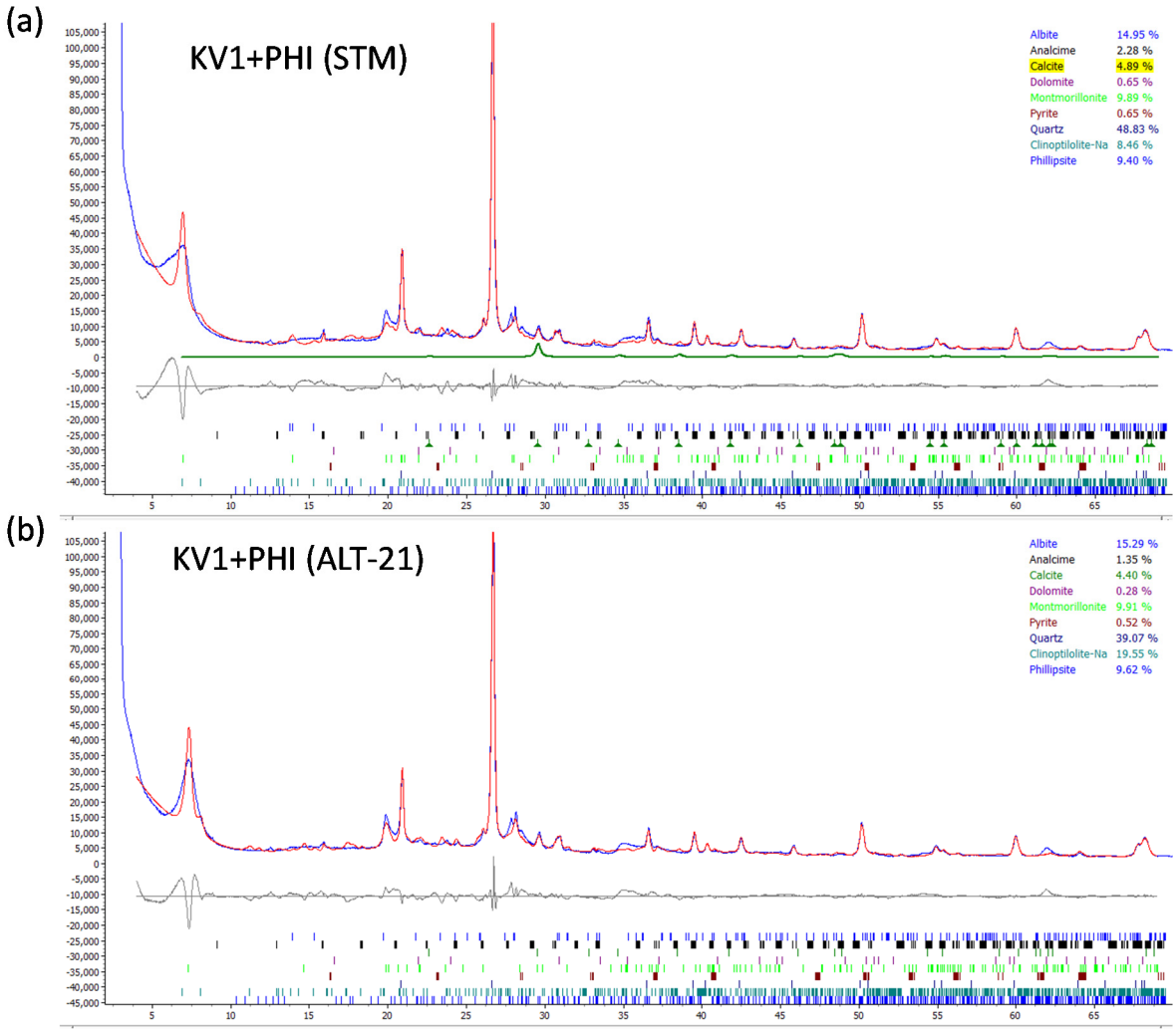


図 2.1.3-63　シリンジ試験 ALT21 試料のリートベルト解析結果

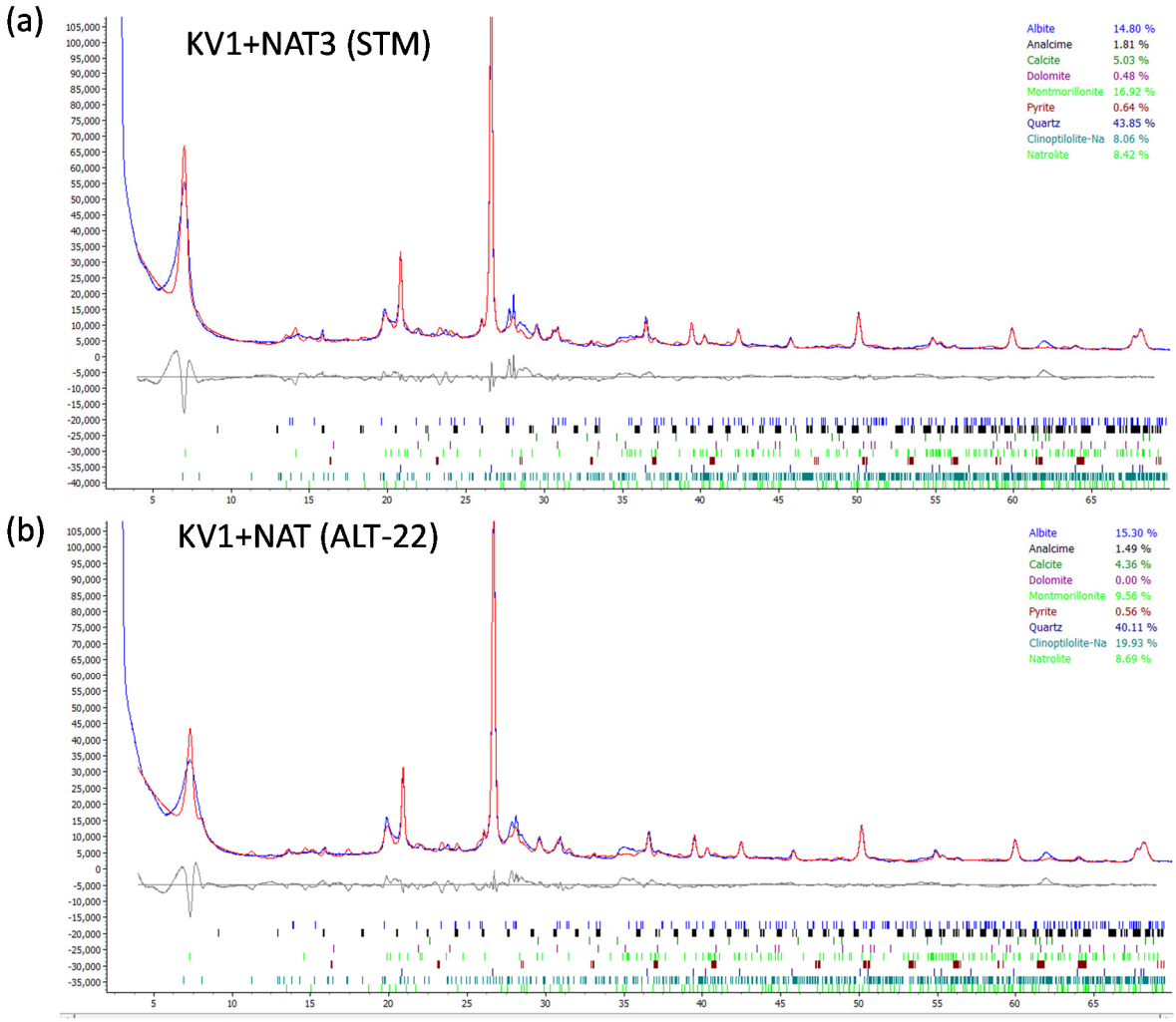


図 2.1.3-64　シリンジ試験 ALT22 試料のリートベルト解析結果

解析の結果得られる組成は、鉱物の重量組成（トータルを 100 mass%としている）となっている。従って、前後の鉱物の組成差は、実際のベントナイトで変化した鉱物の重量に換算することができない。そこで、ベントナイト中の石英が最も溶解が遅いことから、クニゲル V1 の石英の重量組成に対する各鉱物の相対比(=Wt min / Wt Qz)$_0$ を基準にして、αmin/Qz = (Wt min/Wt Qz)/ (Wt min/Wt Qz)$_0$ を求めて重量組成比の変化率をファクターとして得ることにした。このクニゲル V1 基準のα値を各出発試料および反応後試料に対して求め、次にそれらの出発試料の(Wt min/ Wt Qz)比を掛けて得られる各反応後試料の(Wt min/Wt Qz)比に Wt Qz 値を乗ずることで反応後の鉱物重量が求まる。この重量の初期重量に対する変化量を密度に基づき体積変換したものが、反応によって変化した体積となる。この計算結果を表 2.1.3-9 と表 2.1.3-10 に示す。この推定した鉱物量比の変化を見ると、クニゲル V1 の初期試料に含まれているアナルサイムは 100g あたり 0.4-0.5 cc の体積減少を示していて溶解のみを表しているが、フィリップサイト添加の ALT21 試験では出発試料よりも 0.1 cc/100 g で、ナトロライト添加の ALT22 試料では 0.12 cc/100 g で増量を示している。しかし、クリノプチロライトについては、もともとクニゲル V1 に含まれているため、どの試料においても増

量しており、4-7 cc/100 g も増量していた。その間、モンモリロナイトとアルバイトは溶解して体積が減少しているが、総合的な体積変化は 0.2-1.5 cc/100 g で増大する結果となった。このリートベルト解析から求めた全ゼオライトと全鉱物の体積増大量を、シリンジ試験で観測した体積増大量（100 g 換算）と比較すると、図 2.1.3-65 に示すように 2 桁のもの大きな食い違いを示す結果となった。

しかし一方で、ゼオライト種結晶の添加の有無で、シリンジの体積増大がコントロールされていたことが図 2.1.3-66 より読み取れることから、種結晶の存在でベントナイトの変質が影響を受けていたことが示唆される。

以上の結果より、リートベルト解析そのものは、まだ解析の定量的な精度には問題があると考えられ、シリンジの体積変化量を二次鉱物の生成量と一次鉱物の溶解量の差で表現することはできておらず課題を残したが、個々のゼオライトの組成変化については定性的には検出できており、クリノプチロライトの二次鉱物としての生成量が、添加した種結晶を含む他のゼオライトよりも一桁以上卓越していたことが示された。この説明としては、クニゲル V1 にはすでにクリノプチロライトが存在していることが大きな要因であると考えられる。

表 2.1.3-9　XRD リートベルト解析による鉱物重量組成と相対重量比

ALT#	Material	XRD-Rietveld (wt.)	Albite	Analcime	Calcite	Dolomite	Montmor.	Pyrite	Quartz	Phillipsite	Natrolite	Clinoptilolite	total	αAlb/Qz	αANA/Qz	αNAT/Qz	αPHI/Qz	αCLP/Qz	αMONT/Qz
KV1	STM		19.46	1.43	5.02	0.66	14.36	0.53	51.15	0	0	7.4	100.01	1.000	1.000	0.000	0.000	0.835	1.000
KV1+PHI	STM		14.95	2.28	4.89	0.65	9.89	0.65	48.83	9.4	0	8.46	100	0.805	1.670	0.000	1.000	1.000	0.721
KV1+NAT3	STM		14.8	1.81	5.03	0.48	16.92	0.64	43.85	0	8.42	8.06	100.01	0.887	1.476	1.000	0.000	1.061	1.374
ALT21	KV1+PHI		15.29	1.35	4.4	0.28	9.91	0.52	39.07	9.62	0	19.55	99.99	1.029	1.236	0.000	1.279	2.888	1.252
ALT22	KV1+NAT		15.3	1.49	4.36	0	9.56	0.56	40.11	0	8.69	19.93	100	1.003	1.329	1.128	0.000	2.868	0.618
ALT23	KV1		16.38	1.17	4.47	0	10.42	0.57	41.39	0	0	25.6	100	1.040	1.011	0.000	0.000	3.570	0.897
ALT24	KV1		15.64	1.35	3.39	0	10.58	0.54	41.29	0	0	27.22	100.01	0.996	1.169	0.000	0.000	3.805	0.913

表 2.1.3-10　シリンジ試験の鉱物量比変化とゼオライト成長速度

ALT#	dVANA (cc/100g)	dVNAT (cc/100g)	dVPHI (cc/100g)	dVCLP (cc/100g)	dVMont (cc/100g)	dVAlb (cc/100g)	dVQz (cc/100g)	dVtot (cc/100g)	dV Zeol (cc/100g)	dVsyringe (cc/100g)	Zeol Growth (cm)	Zeol rate (nm/s)	Syringe V rate (ml/d)
ALT21	-0.41	0.00	0.10	3.98	-0.23	-1.01	0.00	2.44	3.67	1.541	0.52	0.87	1.12E-02
ALT22	-0.35	0.12	0.00	4.13	-2.70	-0.47	0.00	0.73	3.90	0.676	0.53	0.89	4.91E-03
ALT23	-0.49	0.00	0.00	6.24	-1.44	-1.17	0.00	3.14	5.75	0.161	0.62	1.04	1.17E-03
ALT24	-0.41	0.00	0.00	6.84	-1.38	-1.45	0.00	3.60	6.43	0.544	0.68	1.14	3.95E-03

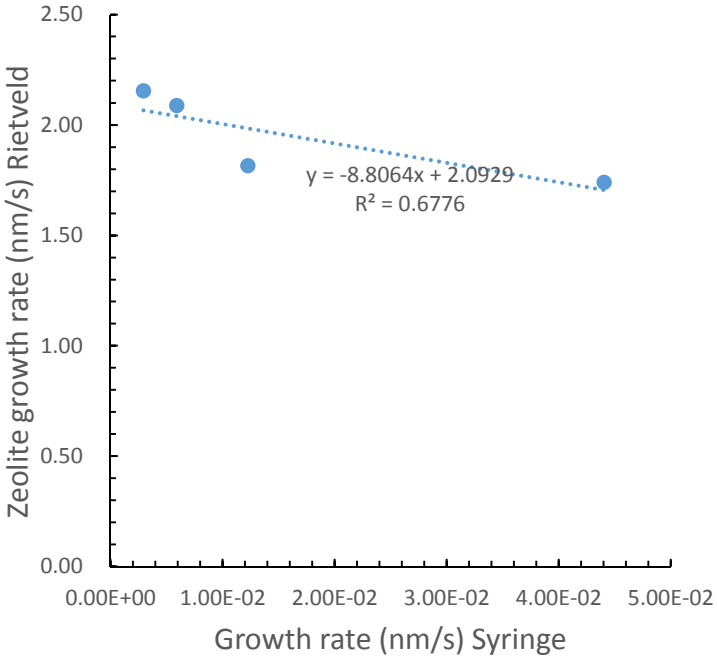


図 2.1.3-65　シリンジの体積増大速度とリートベルト解析から求めたゼオライト成長速度の比較

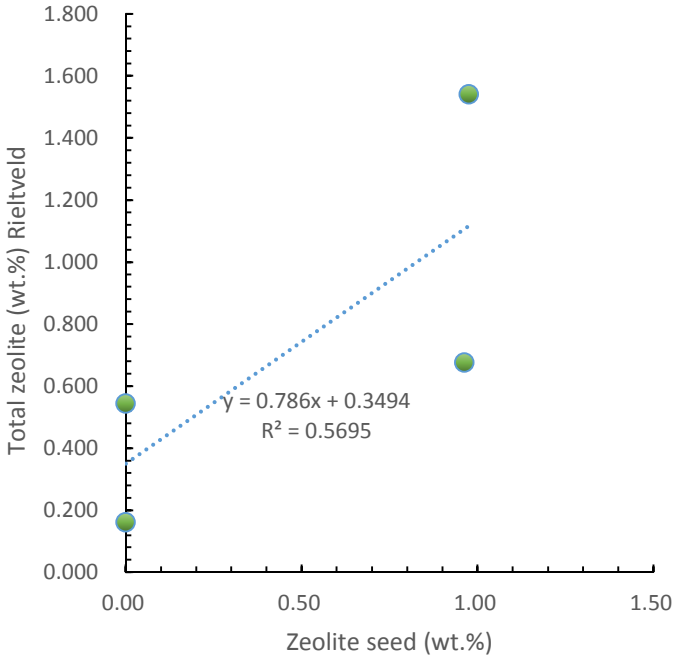


図 2.1.3-66　ゼオライト種結晶の設定値と XRD リートベルト解析による観測値

ゼオライトの成長速度と間隙水の過飽和度、シリンジ体積の増大の待ち時間について表 2.1.3-11 にまとめて示した。

表 2.1.3-11 シリンジ試験で得られたゼオライト成長速度と待ち時間および過飽和度推定値

ALT#	Zeol wt.%	Rate (cc/d)	Rate (nm/s)	IP (d)	S.I.	ln I	1/(lnS)^2
ALT21	0.98	2.32E-04	4.41E-02	33.4	1.49	14.8742676	0.08496
ALT22	0.96	6.44E-05	1.23E-02	67.8	0.20	15.5827478	4.71529
ALT23	0.00	3.11E-05	5.92E-03	4.7	2.78	12.9174354	0.02441
ALT24	0.00	1.55E-05	2.95E-03	553.8	0.62	17.6835499	0.49067

2.1.4 二次鉱物の生成挙動に関する考察

HMC 連成解析における化学変質挙動で重要なベントナイト系材料の変質に伴う二次鉱物生成挙動について、モンモリロナイト溶解に伴うゼオライトの生成に着目し、その過程を、シリンジを用いた体積変化測定と干渉計その場観察によって評価した。

平成 28 年度には、ベントナイトからのゼオライト生成を、古典的核形成理論における不均質核形成過程として反応の理解を進展させた[3]。平成 29 年度は、進展したゼオライト変質モデルの確証のために、ベントナイトの溶解に伴う各種ゼオライトの核生成挙動に関する知見を補足し、二次鉱物の生成挙動に関するモデルを検討した。具体的には、温度、圧力、液相組成は一定とし、結晶核の種類をこれまでのクリノプチロライトではなく、実際に成長しているフィリップサイト、ナトロライト、および Ca と Si に富むゼオライトとしてヒューランダイトとした補足的な試験を行った。これによって、界面自由エネルギーの違いが核形成待ち時間へ及ぼす影響を評価した。その結果、種結晶がフィリップサイトの場合、核形成までの待ち時間はクリノプチロライトの場合よりも長くなり、ゼオライトはクリノプチロライト組成側にシフトしたフィリップサイトが生成した。種結晶がナトロライトの場合も待ち時間はさらに長くなり、生成ゼオライトもよりクリノプチロライト寄りのフィリップサイトであった。ゼオライト種結晶と生成ゼオライトの化学組成の比較を図 2.1.4-2 に示す。

種結晶なしの系ではシリンジ体積変化はほとんど観測できず、わずかに含まれるゼオライトは種結晶ありの系と同様の組成か、おそらくベントナイト中に既存のクリノプチロライトであった。種結晶がヒューランダイトの場合、待ち時間はクリノプチロライトの場合(平成 27 年度, 平成 28 年度)と同程度であったが、生成したゼオライトはクリノプチロライトからフィリップサイトであった。

異種ゼオライト種付過程におけるゼオライト核形成の関係を整理すると、種結晶と生成結晶の間には界面自由エネルギーの差が存在しており、必ず大きな界面自由エネルギーを有する種結晶から小さな界面自由エネルギーの結晶が生成していて、両者の差が小さい場合、核形成が非常に遅くなる傾向が読み取れる。このことは、種結晶の溶解の観点から説明できる。つまり、系に与えたゼオライト種結晶は最初溶解するが、それが無くなることは実験後の試料の観察からも確認されていないので、共存している状態は保たれている。その場において、界面自由エネルギーが大きく溶解度が小さな種結晶は、間隙水の濃度が上昇する間そこにあり、ベントナイトが溶解し

てゼオライトについて過飽和な間隙水が生じている。しかし、同じ組成のゼオライトを生成するためには、たとえそのゼオライトについて溶液が過飽和であっても、界面自由エネルギーが大きいため、臨界過飽和に達する前に、より界面自由エネルギーの小さなゼオライトが先に核形成してしまう。これは一種のオストワルド則であり、種結晶と同じゼオライトの生成を困難にする一因となっていると考えられる。

しかし、クニゲルＶ１を例にとると、初生的にクリノプチロライトや場合によってはアナルサイムが含まれている。今回の試験で用いたクニゲルＶ１では種結晶が無添加である試料において、クリノプチロライト粒子が確認されており、この状況は平成 27、 28 年度試験のクリノプチロライト添加と同じ条件とみなすことができる。クリノプチロライトは測定したゼオライト中最大の界面自由エネルギーを有していて、この核形成則を適用すると、そこからはより界面自由エネルギーの小さなゼオライトのみが生成できる。そして多くの場合、溶液のアルカリ濃度に応じてフィリップサイトやナトロライトが生成することになると考えられる。

その場測定で得られたゼオライトの核形成待ち時間は、溶液分析結果からはすべて未飽和であったため過飽和度との比較ができなかった。その理由は通水溶液の分析値がゲル内の間隙水を正確に表せていないためである。そこで核形成待ち時間と種結晶ゼオライトの溶解度(LogIAP)と界面自由エネルギー($\gamma_{S/L}$)を比較して表 2.1.4-1 にまとめ、図 2.4.2-1 にプロットした。ヒューランダイトが大きく外れるが、生成したゼオライトにフィリップサイトおよびクリノプチロライトが観測された他の試験結果は界面自由エネルギーが小さく溶解度が大きいほど待ち時間が長くなっている。これは過飽和度が同じであったとすると予想とは逆である。しかし、間隙水の過飽和環境がわからないため判断は難しいが、種結晶の溶解が観測されている事実から考えると、溶解しやすいゼオライトがあり過飽和度の増大が予測される系にもかかわらず待ち時間は長くなっている系が存在するということである。一つの説明として、ゼオライト以外の別の結晶が先に形成されていれば、実際の間隙水の過飽和度は増大しておらず、核形成の遅れが生じていると考えることはできる。実際、回収試料の詳細な FESEM-EDS 観察を行うと、無数の自形をした石英やサニディン長石の成長結晶が確認できている。ゼオライトのみが核形成をすることはベントナイトのように多種鉱物で構成される粘土では少ないと考えられる。

表 2.1.4-1　その場観察試験のまとめ

Run#	Bentonite system	LogIAP	γS/L (mJ/m^2)	I.P. (min)	I.P. (d)	lnI
VSI5	*Kunigel-V1 fine+CLP*	-2.19E+02	71.31	15864.00	11.02	13.77
VSI8	*Kunigel-V1 fine+CLP*	-2.19E+02	71.31	6449.00	4.48	12.87
VSI9	*Kunigel-V1 fine+PHI*	-5.34E+01	59.89	7169.07	4.98	12.97
VSI10	*Kunigel-V1 fine+NAT*	-9.03E+01	60.00	7440.07	5.17	13.01
VSI11	*Kunigel-V1 fine+HEU*	-1.15E+02	59.09	33162.81	23.03	14.50

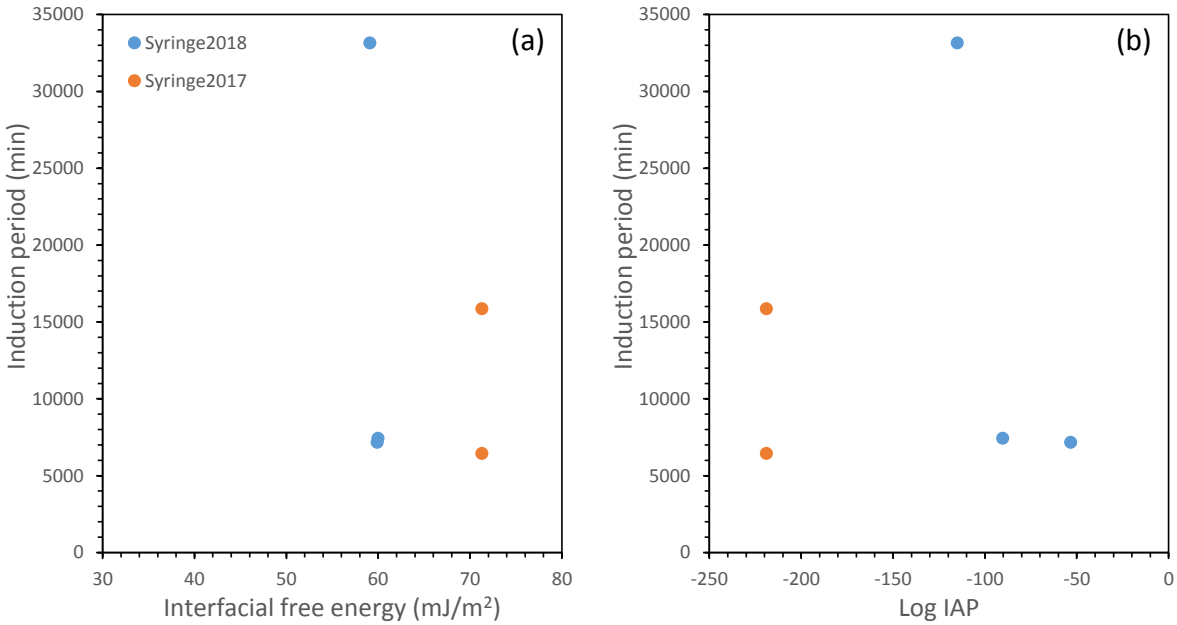


図 2.1.4-1　種結晶ゼオライトの界面自由エネルギー(a)と溶解度(b)、核形成待ち時間の関係

二次鉱物のゼオライトが種結晶の化学組成とは異なる組成で生成することは、上述のように、種結晶は下地として機能しておらず、それがベントナイト鉱物とともにわずかに溶解することで間隙水の化学組成を制御し、その液から生成可能な異種核が二次的なゼオライトの前駆体として機能していることを暗示していると考えられる。そこで、種結晶と生成したゼオライトの化学組成をゼオライトプロット上で比較してみた（図 2.1.4-2)。この組成関係が示していることは、種結晶の組成には無関係に溶液の組成(ナトロライト組成寄り)に影響を受けるトレンドと、クリノプチロライト側に影響を受けるトレンドが混在しているということである。従って、多くの二次的なゼオライトはナトロライトークリノプチロライト間の組成に集中する。これはフィリップサイトの組成領域に相当する。これはおそらくクニゲル V1 に元々含まれているゼオライト鉱物が溶解し、その成分を変質過程に供給していることを表している可能性が高い。

整理すると、セメント浸出溶液系ではゼオライトがない場合は、おそらくアナルサイムかナトロライトしか生成しないと思われるが、ベントナイトにクリノプチロライトが含まれている場合、そのクリノプチロライト組成とナトロライト、アナルサイム組成のタイライン上のゼオライトであるフィリップサイトが生成することになる。

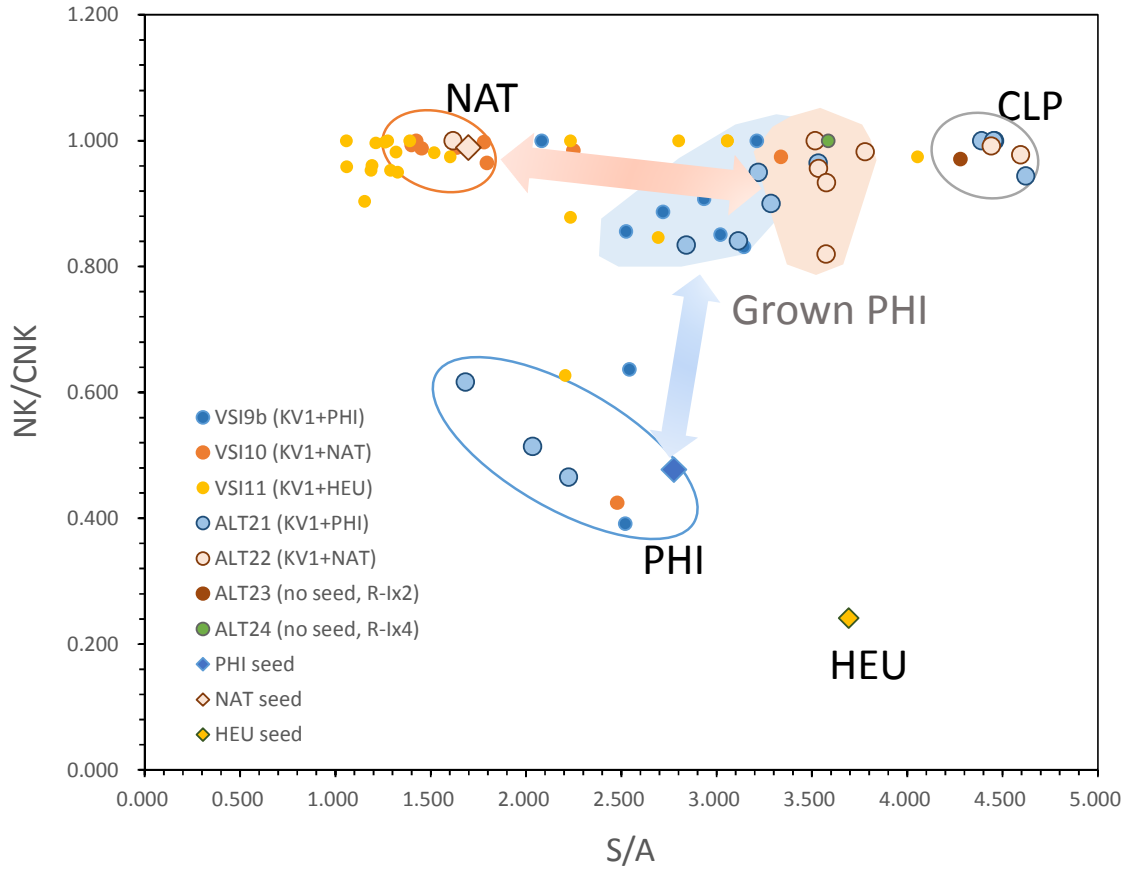


図 2.1.4-2　種結晶ゼオライトと生成ゼオライトの化学組成の比較

以上をまとめると、ベントナイト系緩衝材とアルカリ溶液との反応で生成する二次鉱物の種類とタイムスケールは以下の表 2.1.4-2 ようにまとめることができる。過去に実施した純粋なモンモリロナイト(KP)と NaOH 溶液との反応では、モンモリロナイトの組成と類似のゼオライトであるアナルサイムが常に生成しており、通水させると、Si, Al を失って蛇紋石化してクロソタイルを生成した。しかし、随伴鉱物のあるベントナイトとセメント浸出溶液系では、フィリップサイトが主なゼオライトとして、またシリカやサニディン長石が生成していた。長石とフィリップサイトはともに過飽和状態にあるが、常に長石が先に沈殿しており、これは核形成理論で説明可能な挙動であることがわかった。しかし大量に生成しているシリカ鉱物については、界面自由エネルギーは溶解度が小さいことから大きく、また同時にアルカリ溶液系では未飽和であると思われるが、その場合古典的核形成理論では待ち時間は非常に長くなることが予想され、試験的な結果とは大きく食い違う。前駆体が形成れるような複数のステップの核形成を検討する必要があると考えられる。

表 2.1.4-2 ベントナイトーセメント系の変質過程の鉱物変遷と変質のタイムスケール

ベントナイト一次鉱物	溶液	二次鉱物	二次鉱物待ち時間（LogQ/K = 1）
モンモリロナイト(KP)	NaOH	アナルサイムのみ（バッチ系） クリソタイル（通水過程）	~8h (瞬時)
モンモリロナイト	セメント浸出液 Region-I	K-rich 組成	瞬時
アルバイト		サニディン長石 アルバイト	短期間（古典的核形成理論で説明可能）
シリカ		微細結晶	短期間
クリノプチロライト		クリノプチロライト フィリップサイト	~1 年（古典的核形成理論で説明可能）

2.1.5 二次鉱物の生成モデルに関する検討

(1) 核形成待ち時間と過飽和度の関係

平成 29 年度のシリンジ試験によって得られた二次鉱物生成の待ち時間 lnI と、間隙水組成から推定したゼオライト(PHI-Na)の過飽和度 $1/(\ln S)^2$ が描くプロットを平成 28 年度の試験結果と合わせてプロットしたものを図 2.1.5-1 に示す。平成 29 年度の試験データは、平成 28 年度の結果とおおむね整合的であることがわかるが、その場観察による試験は高過飽和度条件であったと推定され、この領域におけるエラーは大きいことがわかる。このプロットにおける勾配は、後述の式によって示されるように界面自由エネルギーの 3 乗に比例する。これまでの核形成試験において、類似の勾配が示されているということは、ベントナイトからのゼオライト生成が古典的核形成モデルに従った現象として解釈できると考えられる。

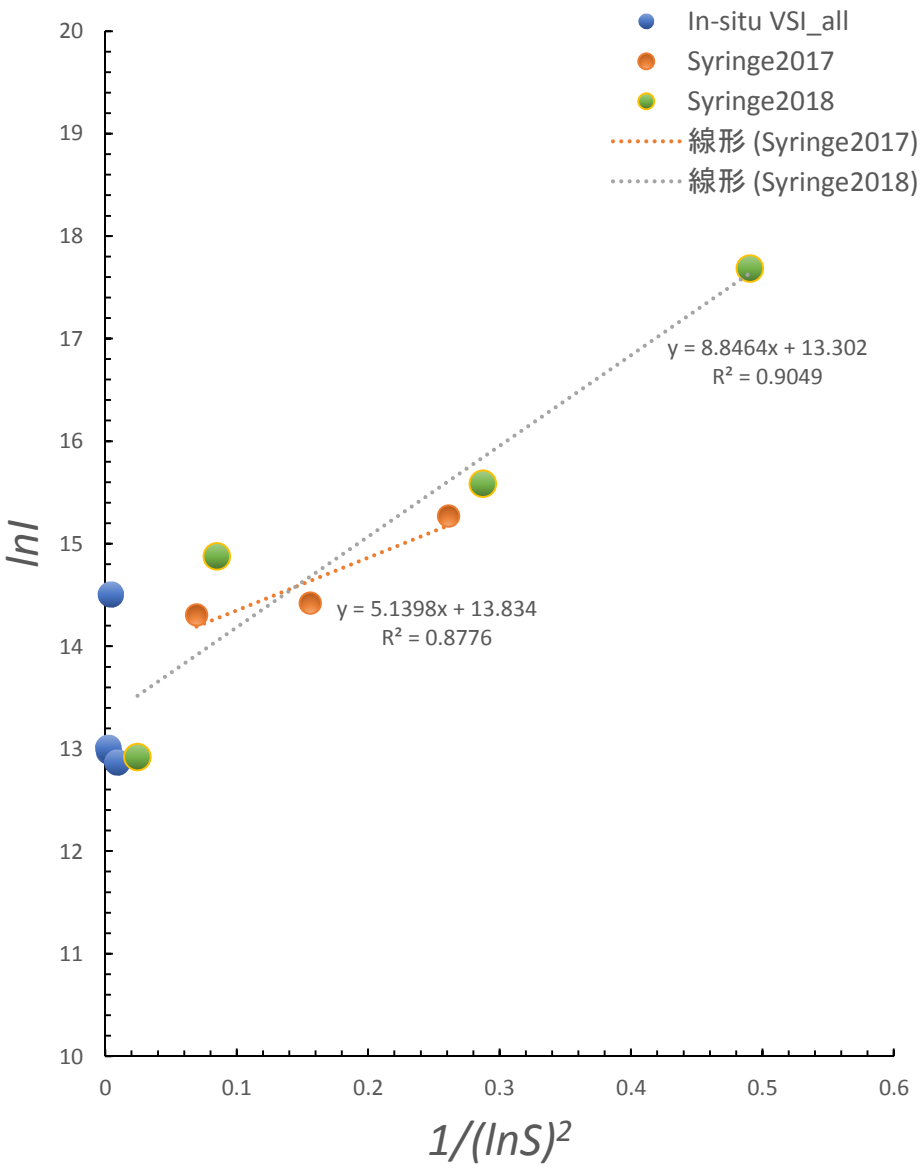


図 2.1.5-1 ゼオライトの過飽和度と核形成の待ち時間の関係

古典的核形成理論では、核形成速度 J (1/s)およびその逆数である待ち時間 I (s)は以下の式で表すことができる。

Nucleation rate :

$$J = A\exp\left[-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right] = A\exp\left[-\frac{\pi\gamma^3 v^2}{3k^3T^3(\ln S)^2}\right] \ (s^{-1})$$

Induction period

$$I = \frac{1}{J} = \frac{1}{A}\exp\left[\frac{\pi\gamma^3 v^2}{3k^3T^3(\ln S)^2}\right]$$

$$\ln I = -\ln A + \left[\frac{\pi\gamma^3 v^2}{3k^3T^3(\ln S)^2}\right]$$

$$\ln I = -\ln A + B\gamma^3\frac{1}{(\ln S)^2}$$

すなわち、待ち時間 I は速度定数 A と界面自由エネルギーγ^3と過飽和度 $\ln S^{-2}$ の単純な式で表すことが出来る。

(2) 臨界過飽和度の推定

平成 28 年度までに検討した二次鉱物生成に関するモデルにおいて、臨界過飽和度を推定するために必要な表面自由エネルギー(前述の(1)の式に示すγ)を、二次鉱物として生成する可能性のある鉱物について濡れ角を測定し算定した。その結果を踏まえ、化学解析に二次鉱物生成条件として使用する臨界過飽和度の算定を行った。

1) 鉱物の濡れ角測定

セメント浸出溶液 Region-I 溶液と各種長石、白雲母、各種ゼオライトの濡れ角測定を行った。図 2.1.5-2 にはその観察結果を示す。

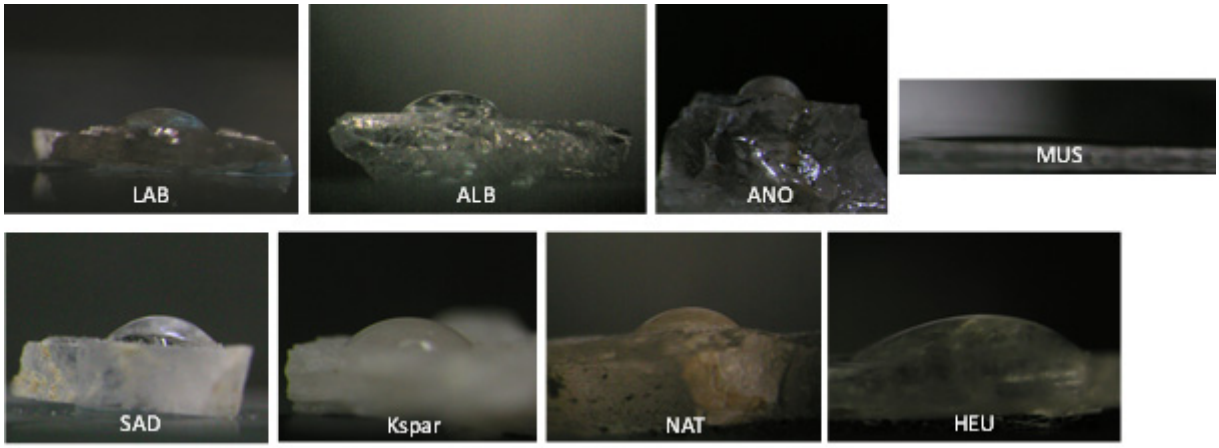


図 2.1.5-2 各種鉱物におけるセメント浸出液(R-I)の濡れ角測定

濡れ角測定結果と各種鉱物の溶解平衡定数、溶解度を表 2.1.5-1 にまとめて示す。

表 2.1.5-1　各種鉱物の溶解平衡定数 LogK、溶解度 LogIAP および界面自由エネルギー

Mineral	LogK	LogIAP	Liquid	Contact angle (θ, °)	$\gamma_{S/L}$ (mJ/m^2)	Note
Montmorillonite	3.281	-3.87E+01	H2O	28.15	40.70	2012 report
Montmorillonite	3.281	-7.89E+01	R-I	5.80	40.03	FY2017
Muscovite	11.337	-1.26E+02	R-I	21.56	44.16	FY2014
Zeolite-A (LTA)	45.159	-1.74E+02	H2O	unknown	12.40	Mutaftschiev (1993)
Analcime	6.643	-4.76E+01	R-I	33.91	50.54	do.
Phillipsite	1.449	-5.34E+01	R-I	46.92	59.89	do.
Clinoptilolite	-0.139	-2.19E+02	R-I	59.75	71.31	do.
Heulandite	2.457	-1.15E+02	R-I	80.64	59.09	do.
Natrolite	19.310	-9.03E+01	R-I	47.05	60.00	do.
Kspar	0.044	-5.48E+01	R-I	58.15	57.08	do.
Albite	4.139	-5.07E+01	R-I	43.39	57.11	do.
Labradorite			R-I	38.98	53.88	do.
Anorthite	25.305	-8.43E+01	R-I	54.45	66.36	do.
Sanidine	0.575	-5.42E+01	R-I	44.39	57.88	do.

LogIAP = LogK - npH, n = reaction index.

以上の結果を溶解度(LogIAP) vs. 界面自由エネルギーのプロットで表すと図 2.1.5-3 のようになる。ゼオライト、長石、層状ケイ酸塩で異なる勾配をもっていることがわかる。

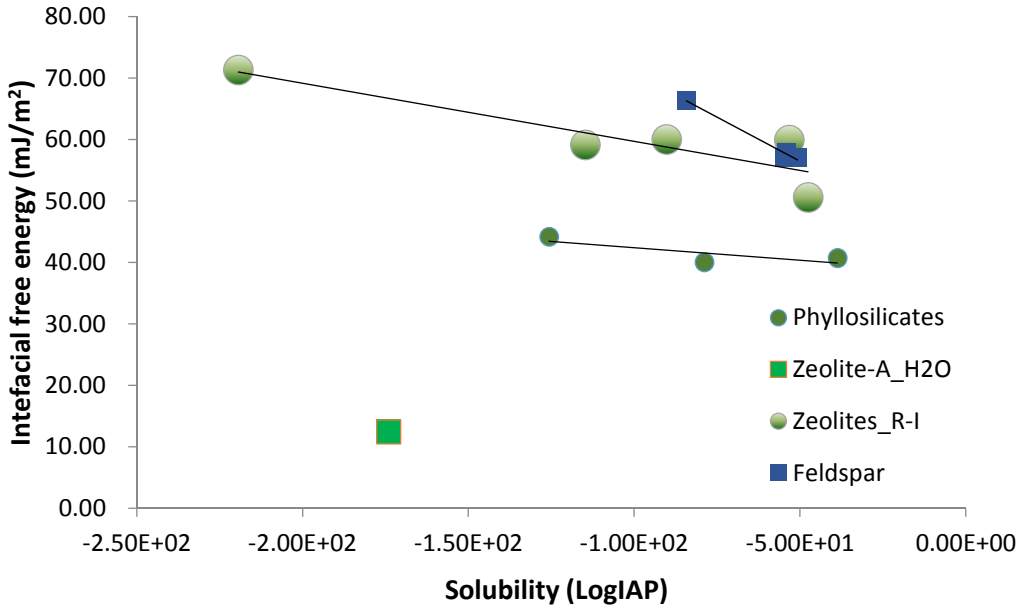


図 2.1.5-3　溶解度と界面自由エネルギーの関係

2)　古典的核形成理論の適用性と実際の系での変質の困難さの推定

核形成速度 J、核形成に必要な過飽和度 S、核形成待ち時間 I、待ち時間 I の過飽和度依存性については、以下の式で説明される。

$$J = A\exp\left[-\frac{\pi\gamma^3 v^2}{3k^3T^3(\ln S)^2}\right](s^{-1})$$

$$\ln S = \left[\frac{\pi\gamma^3 v^2}{3k^3T^3\ln(IA)}\right]^{1/2}$$

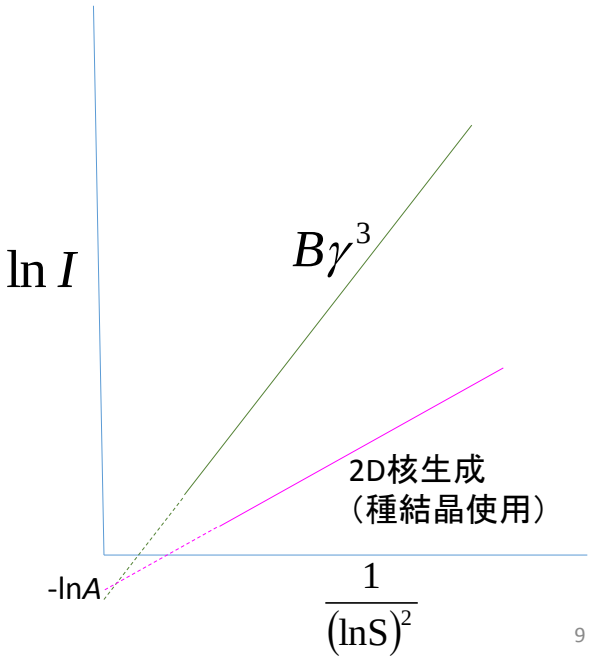
$$\ln I = -\ln A + B\gamma^3\frac{1}{(\ln S)^2}$$

$$\ln S = \left(\frac{B\gamma^3}{\ln I + \ln A}\right)^{1/2}$$

これをフィリップサイトが核形成した平成 28 年度の試験のクニゲル V1＋クリノプチロライト系に適用したときの関係式は

$$\ln I = 13.834 + 5.1398\frac{1}{(\ln S)^2}$$

と定式化した(図 2.1.5-4)。



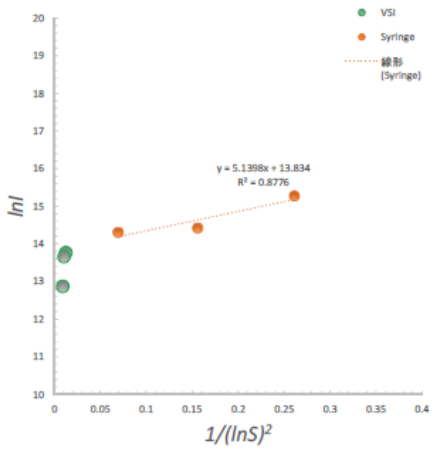


図 2.1.3-3 過飽和度と核形成の待ち時間の関係

図 2.1.5-4 ベントナイトにおけるゼオライト核形成の過飽和度と待ち時間の関係
(平成 28 年度報告書)

核形成の速度定数 A は非常に小さな値、A＝exp(-13.834)＝9.817E-7 [m/s]となり、これより

$B\gamma^3 = \pi\gamma^3\nu^2/(3k^3T^3) = 5.1398$

が得られる。ここでフィリップサイトの値、

γ = 59.9 [mJ/m^2]
ν = 3.973E-27 [m^3/unit cells, Z = 2, 8 unit cells, i.e., n = 16 とした]
k = 1.3806E-23 [J/K]
T = 343.15 [K]

である。以上より、

B = 2.39E+4

となる。表 2.1.5-2 には計算に用いたパラメータをまとめて示す。

表 2.1.5-2　計算に用いたパラメータのまとめ(PHI の場合)

T (°C)	T (K)	-lnA	A	γ obs (J/m^2)	ν (m^3/unit cellx4)	Bγ^3 obs	B calc	B
70	343.15	13.834	9.8168E-07	5.99E-02	3.97299E-27	5.14E+00	3.34E+04	2.39E+04
(K,Na,Ca)1-2(Si,Al)8O16•6(H2O)				γcalc (J/m^2)	Z = 2 n = 1 (m^3)	simulatable nucleation rate J (1/s)	S_{crit} at I = 30d	logQ/K
				5.36E-02	4.96624E-28	9.817E-07	1.60E+01	1.230

従って、上式は界面自由エネルギーγと過飽和度 S で表せて

$$\ln I = 13.834 + 2.39\times10^4\gamma^3\frac{1}{(\ln S)^2}$$

となる。J が実測されていれば、その時の lnS は核形成の臨界過飽和度として計算されるが、今回の実験値では lnS は lnI-13.834>0 の範囲でしか計算できない。つまり、核形成待ち時間 I の推定は exp(13.834) = 1018661.4 s = 11.8 d 以上の時間でのみ可能である。これは上述の速度定数 A が小さすぎるためである。化学解析の数値計算におけるタイムステップが 10 d 程度であることを考慮すると、今回の実験系を解析で表現することは有意とはいえない。しかし、実際の処分場では室温付近でおこる緩慢な現象であるとすると、この I の適用下限値は現象のタイムスケールとしては充分短い。

さて、J の速度を持つ核形成を起こすのに必要な過飽和度 S を、I という待ち時間を達成するための臨界過飽和度 S_{crit} と捉えることができる。一般には充分に速い J として 1/s (1 nuclei/s)を用いることが多いが、処分場現象においてはその速度は速すぎる値である。仮に、

今回適用できる I の値を数値解析のタイムステップを考慮して I = 30 d を設定する。その臨界過飽和度 S_{crit} は PHI で取得された速度定数 A が他の界面自由エネルギーや分子サイズが異なる種結晶に対して当てはまると考えると以下の式で推定できる。

$$S_{crit} = \exp\left[\left[\frac{\pi\nu^2/3k^3T^3}{(\ln I + \ln A)}\gamma^3\right]^{1/2}\right] = \frac{Q}{K_{sp}} - 1$$

ここの Q/K は平衡状態では当然ながら 1 であり、そのとき S_{crit} は 0 である。核形成に要する過剰な過飽和度は界面自由エネルギーの 3 乗に依存し、濡れ性の悪い鉱物ほど大きな過飽和度が必要である。処分場においてベントナイトからの核形成が考えられる各種ゼオライトとカリ長石について求めた I = 30、365d に対する臨界過飽和度 S_{crit} を図 2.1.5-5 に示す。ゼオライト中では、ナトロライトが最も小さな臨界過飽和度を示し、ゼオライトよりもカリ長石の方がより小さな臨界過飽和度で核形成できることがわかる。間隙水の過飽和度が徐々に増大する過程では常にカリ長石が先に生成し、その後ナトロライトからクリノプチロライト、ヒューランダイト、フィリップサイトの順に核形成する。

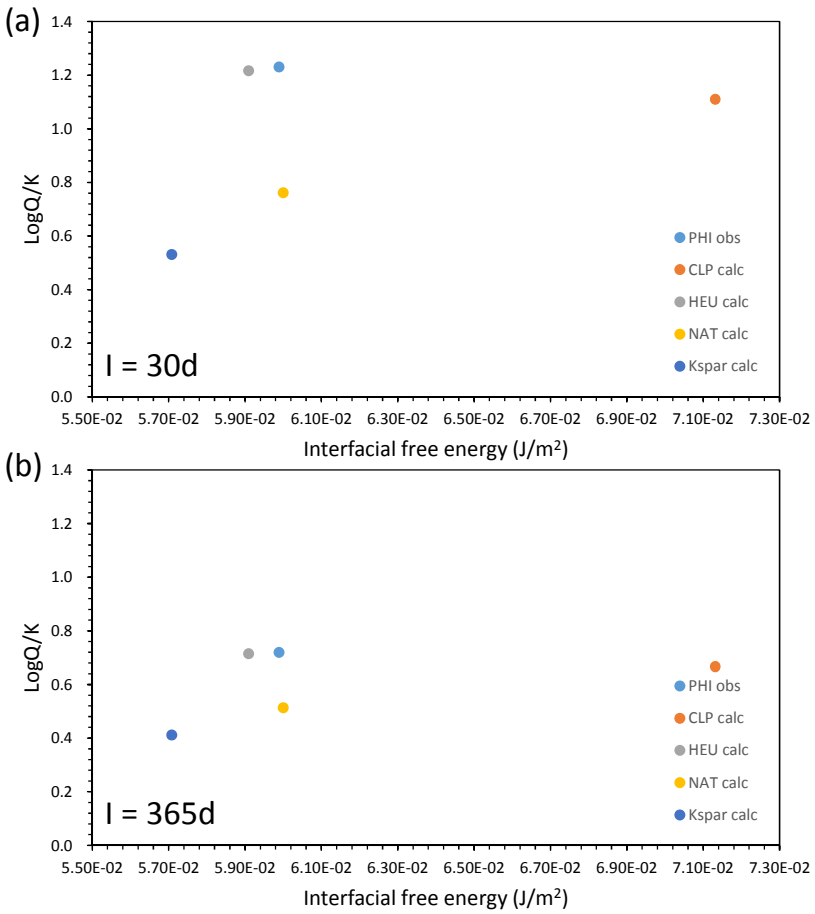


図 2.1.5-5 各種ゼオライトとカリ長石の界面自由エネルギーと臨界過飽和度 LogQ/K
(a: I = 30d; b: I = 365d)

化学解析でこの現象を再現するには、ある過飽和度(LogQ/K)までは、二次鉱物を飽和させなくする操作が必要である。そのために、二次鉱物に臨界過飽和度を設定し、ベントナイトの溶解によって増大した間隙水濃度が核形成に要する LogQ/K に達するまで沈殿を抑制する待ち時間を与える。速度定数 A は今回の試験が 70℃で取得されているため、室温でシミュレーション評価している処分場の計算体系においては常温の 25℃での速度定数に換算する必要がある。遷移状態理論より、反応分子の質量 m が絶対温度 T、移動距離δにおける速度定数 A は上式のとおりとなる。

$$A = \left[\frac{kT}{2\pi m}\right]^{1/2} \frac{1}{\delta}$$

A に無次元濃度 C(または過飽和度 S)を掛けると速度となる。従って、速度定数 A は√T に比例して大きくなると考えることができる。70℃の試験によって得た速度定数を上式によって 25℃に換算し、これに基づき計算した待ち時間 I = 365, 3650d における界面自由エネルギーと臨界過飽和度 LogQ/K の関係を図 2.1.5-6 に示す。

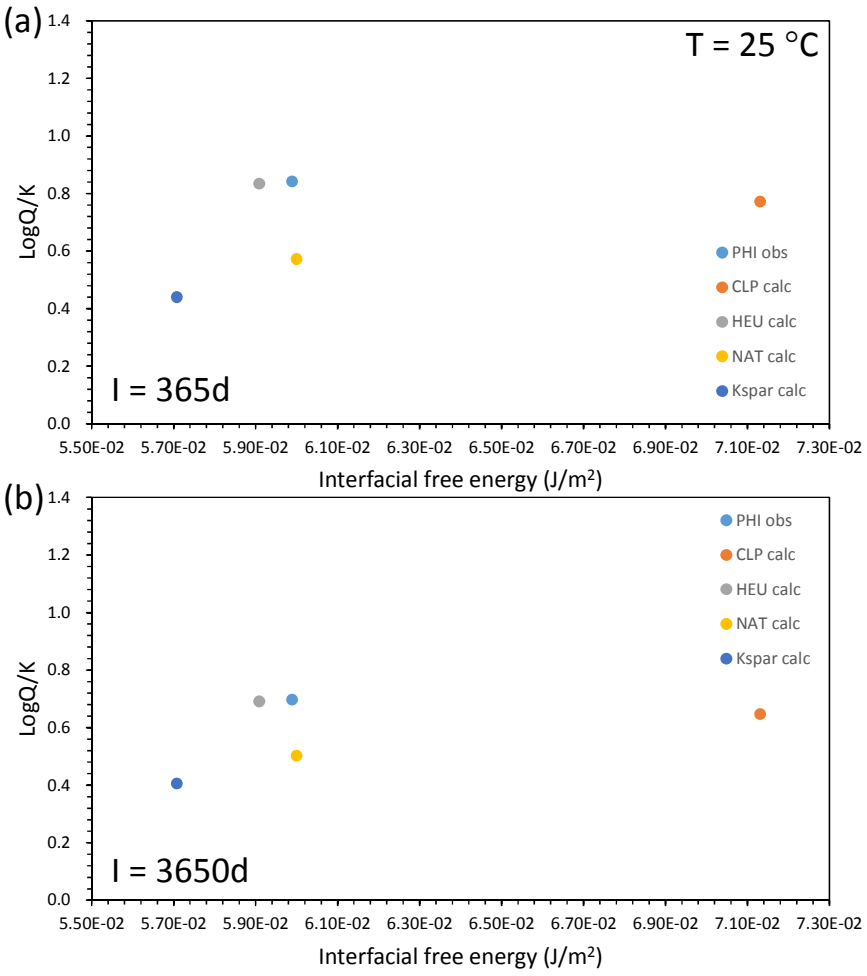


図 2.1.5-6　25℃における界面自由エネルギーに対する二次鉱物の臨界過飽和度
(a: I = 365d; b: I = 3650d)

実際には間隙水はすぐにベントナイト構成鉱物と平衡な濃度に達するはずであるが、そのときに生じた二次鉱物に対する過飽和度 LogQ/K が 0.5 以上であれば待ち時間 365-3650d 後にゼオライトが生成できることになる。そのときの Q/K と待ち時間 I の関係は図 2.1.5-7 の通りとなる。

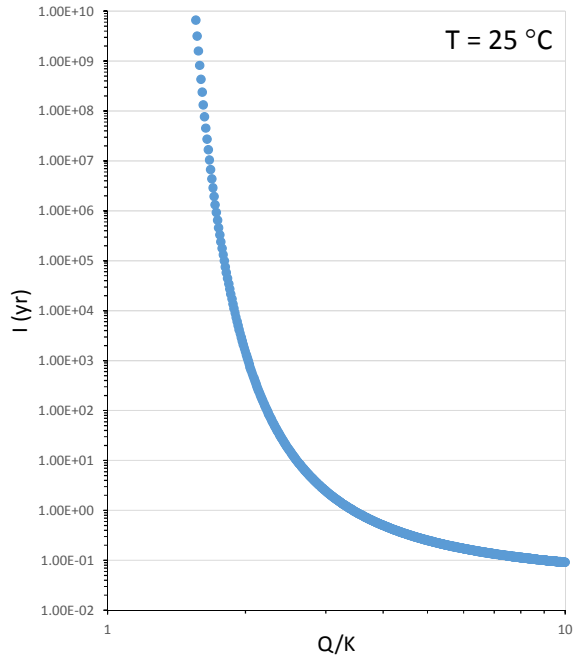


図 2.1.5-7　PHI の過飽和度と核形成待ち時間(yr)の関係

この関係はあくまで固定された過飽和度に対するひとつの推定であるが、実際には間隙水組成は変化しているはずで、待ち時間も応答して変動するはずである。したがってこの待ち時間推定は over-estimate であり、実際にはもっと早く核形成していると考えられる。

2.1.6　ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化のまとめ

閉鎖後長期の人工バリアにおけるベントナイトの化学的変質挙動に重要となる、セメント系材料の影響によるモンモリロナイトの溶解に伴う二次鉱物の生成について、ゼオライトを対象に生成する鉱物の種類やその生成タイミングに関して化学解析に反映することを目的に、干渉計によるその場観察試験およびシリンジ試験等により現象を確認してモデル化の検討を行った。

干渉計によるその場観察試験及びシリンジ試験によれば、モンモリロナイトとそれ以外のベントナイトに含まれる随伴鉱物の溶解により構成される液相の化学組成に依存して二次鉱物であるゼオライトが生成した。特に、随伴鉱物にクリノプチロライトが含まれる場合は、それとモンモリロナイトの間の化学組成のゼオライトが生成する。また、ゼオライトを種結晶として混合すると、その化学組成との間の化学組成のゼオライトが生成しやすい(図 2.1.4-2 参照)。そのため、試験ではフィリップサイトが生成しやすい結果となったと考えられる。また、ゼオライト鉱物等の表面の界面自由エネルギーが小さいほど二次鉱物は生成しやすいと考えていた点に関し、溶液と

の濡れ角から算出した界面自由エネルギーと試験で観察した二次鉱物の生成挙動の関係は一致した。これにより、生成する二次鉱物の種類は、界面自由エネルギーにより整理できるものと考えられる。二次鉱物の生成挙動のモデル化にあたり、これまで検討してきた古典的核形成理論に基づいて、平成 29 年度の試験結果により検討した。その結果、これまでの臨界過飽和度で生成挙動を整理できる見通しに加え、定式化していた溶液の過飽和度が大きいと生成までの待ち時間が短くなる関係が試験結果からも確認することが出来た。このことから、溶液の過飽和度とその維持時間により二次鉱物の生成タイミングを表現できると考えられる。

以上の知見に基づき、二次鉱物の生成挙動をモデル化することにより、化学解析に反映することで、生成する二次鉱物の種類やタイミングを長期挙動の解析に適切に反映できるものと考えられる。なお、化学解析における二次鉱物の生成挙動をより現実的な条件や挙動に対応させていくには、セメント系材料の変質段階がより進んだ Reigon II 以降の溶液条件、かつ、地下水条件を加えて試験データを拡充することによるモデル信頼性の向上および、ゼオライトの生成挙動への影響が認められた長石及び石英等の随伴鉱物の溶解挙動及びゼオライトの生成時の前駆体の生成等についてのモデル上での取り扱い、待ち時間と過飽和度の関係での二次鉱物生成挙動の化学解析手法への反映方法を検討していく必要がある。

2.2 セメントーベントナイト接触部の挙動把握

セメント系材料およびベントナイト系材料の界面近傍では地下水を介した化学的相互作用により二次鉱物の沈殿やモンモリロナイト等の鉱物溶解が生じ、ベントナイト系材料の物質移行特性等が変化することが想定される。処分施設における長期間に亘る人工バリア変質挙動評価の精度向上のためには、セメント系材料およびベントナイト系材料の界面近傍で生じる変化を解明し、ベントナイトの化学変質挙動の詳細なデータをモデルへ反映すること、さらに、そのモデルを検証することが重要となる。

平成 16 年度より、処分環境を模擬した試料によりベントナイトの化学変質を把握することを目的に、セメントペースト硬化体と圧密した圧縮ベントナイトを接触させたセメントーベントナイト接触試料を作製し、多様な模擬地下水に浸漬した浸漬試験を実施している[4]。平成 24 年度までにこのセメントーベントナイト接触試料を用いて、セメントーベントナイト相互作用により生じる接触界面のベントナイトの鉱物変質等について検討してきた[5]。また、現実的な条件でのベントナイトの化学変質挙動を把握する事を目的として、Nagra のグリムゼルテストサイトにおいて採取された試料（コンクリートーベントナイト砂混合土接触試料）について、X 線吸収微細構造（XAFS）等によるセメントーベントナイト接触界面近傍の分析を実施した。平成 27 年度の結果においては、ベントナイト側にわずかな C-S-H 生成を確認したが、深さ方向に 3mm間隔の分析であった[2]。そのため、平成 28 年度はより高分解能な XAFS の原位置分析によるセメントーベントナイト接触界面近傍の詳細な分析を実施し、接触部分のデータ取得と挙動評価における課題を抽出した[3]。

平成 29 年度は、高分解能な XAFS 分析手法を適用して、Nagra 試料の接触界面におけるベントナイトの鉱物組成を分析した。また、ベントナイトのセメント接触部分における、特に C-S-H 等の分布について、これまでの検討で得られた知見と共に体系的に整理して、人工バリアの長期挙動評価に反映する知見をまとめた。

2.2.1 Nagra のグリムゼルテストサイトより採取した試料の XAFS 分析

分析に供するセメントーベントナイト接触供試体は、Nagra のグリムゼルテストサイトに施工された Sand-boxes（箱型のコンクリート内にベントナイト混合土施工した供試体）から採取したコアおよび GMT サイロから採取した試料とした。Sand-boxes（Box-core-1～3）および GMT サイロから採取した試料の概要を表 2.2.1-1 に示す。平成 29 年度は、Box-core-1 および GMT サイロ試料の接触界面について XAFS により分析を行い、鉱物変化を検討した。

表 2.2.1-1　ボーリングコアの概要

No.	試料名	採取場所	採取方法	試料概要
1	Box-core-1	Sand-boxes B1	水平より 45° 傾斜	・壁コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分 ・コンクリートは OPC を使用
2	Box-core-2		水平より 30° 傾斜	
3	Box-core-3		ほぼ鉛直	・床コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分 ・コンクリートは OPC を使用
4	GMT サイロ		ー	セメントが混合セメントを使用

(2)　分析試料

1)　Box-core-1 試料

Sand-boxes（B1 箱）は、ベントナイト混合土を締固め施工試験後に飽和され、上部に鉄製フタを設置して養生されていた。この蓋は、鋼材によって坑道天井部に反力を取って一定の位置を維持するとともに、内部のベントナイト混合土の乾燥を防いでいた。この Sand-boxes（B1 箱）の Box-core-1 を分析した。この試料は、壁コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分を水平より 45° 傾斜で試料採取したコアであり、詳細分析については平成 26 年度[6]に実施した。Box-core-1 の断面写真を図 2.2.1-1 に示す。セメントとの接触界面近傍のベントナイト部分を約 1.5×2cm の測定用試料に加工した。測定試料を図 2.2.1-2 に示す。

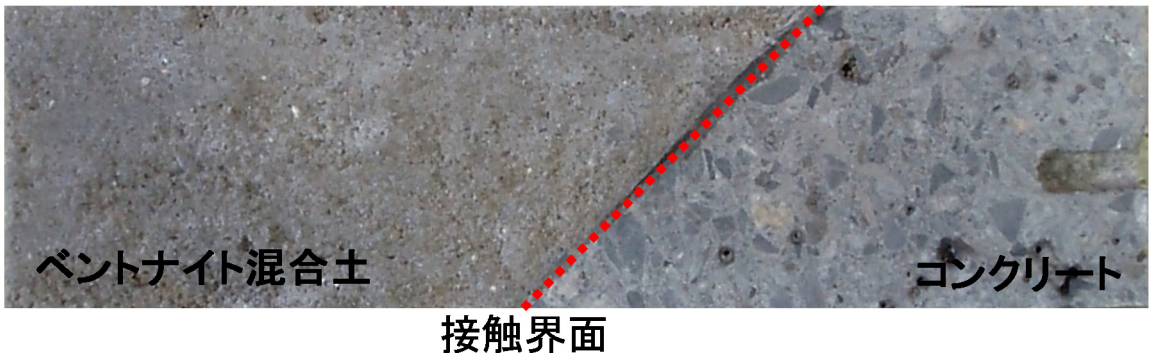


図 2.2.1-1　Box-core-1 の断面写真

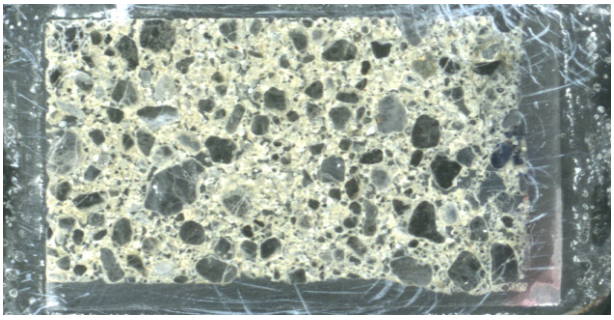


図 2.2.1-2　Box-core-1 の測定用試料

2)　GMT サイロ試料

GMT サイロ試料を図 2.2.1-3 に示す。平成 27 年度[2]には Silo-blok-1 の詳細分析を実施した。平成 29 年度は、セメントとベントナイトが接触した状態で採取した Silo-core-1 を用いて分析を行った。

(a)　Silo-block-1　　(b)　Silo-core-1

図 2.2.1-3　GMT サイロの写真

試料加工の状況を図 2.2.1-4 に示す。Silo-core-1 試料の加工では、まず、ベントナイトが落ちないために予め樹脂で保護した。次に、ベントナイト近傍のコンクリート部分のみを残し、コンクリート部分をカットして除去した。さらに、ベントナイト部分をスライスし、中央部の 1 枚について表面を研磨し、測定用試料とした。

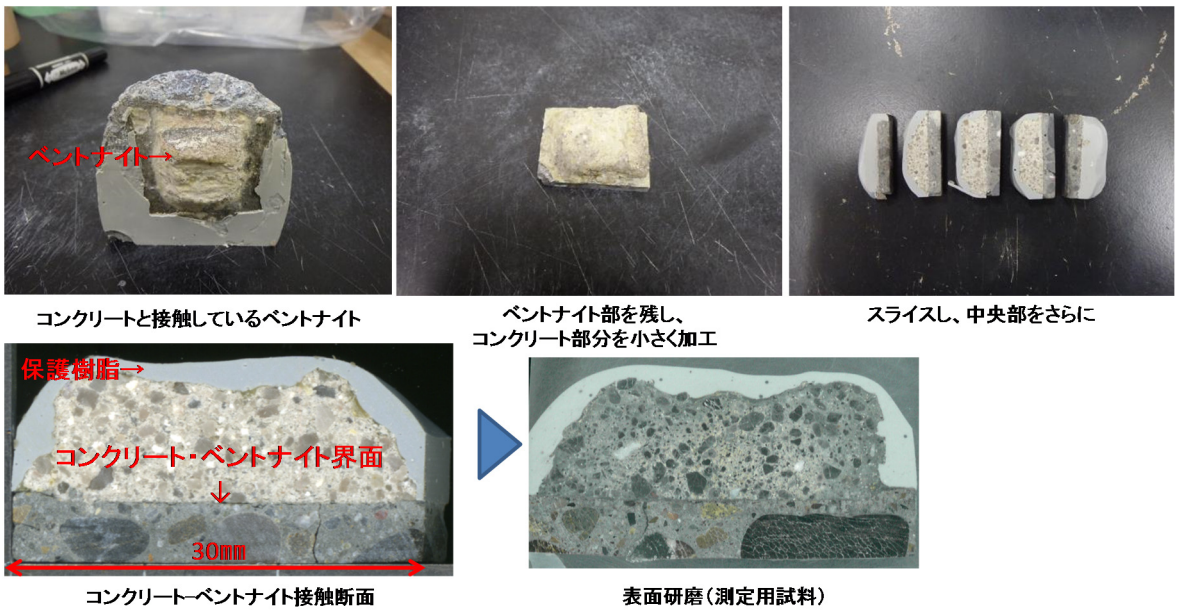


図 2.2.1-4　Silo-core-1 の加工状況および測定試料の写真

(3) 分析項目

分析項目の一覧表を表 2.2.1-2 に示す。Box-core-1 については、ベントナイト側のみ加工した試料の電子線マイクロアナライザー（EPMA）および XAFS 分析を実施した。Silo-core-1 については、ベントナイトに接触させた状態で加工したコンクリート側とベントナイト側の両方の EPMA 測定を実施した。XAFS 分析は、ベントナイト側のみを対象とした。

表 2.2.1-2 分析項目の一覧表

分析項目	Box-core-1		Silo-core-1	
	ベントナイト側	セメント側	ベントナイト側	セメント側
EPMA	○	×	○	○
XAFS	○	×	○	×

○：実施する，×：実施しない

1) EPMA による元素濃度分布

EPMA による面分析測定を行い、元素濃度分布を測定した。測定条件を表 2.2.1-3 に示す。

表 2.2.1-3 EPMA 測定条件

項 目	条 件
使用装置	JXA-8100（日本電子社製）
加速電圧/照射電流	15kV, 5×10^{-8}A
測定時間	40msec/ピクセル
分析元素	Ca、Si、Al、S、Mg、Fe、Na、K
ピクセルサイズ	全体：100×100 μm, 微小領域：10×10 μm

2) BL15A1 による XAFS 分析

XAFS 分析は、大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構（KEK）の放射光施設に設置されているビームライン 15A1（BL15A1）を使用した。BL15A1 では、差動排気システムの導入により、窓材（Be）を排除し、低エネルギー域の強度が向上している。ビーム幅は集光することによりセミマイクロオーダー（約 20μm）となっている。この BL15A1 を利用し、粉末試料とせずに形状を保持した状態 XAFS 測定を実施した。

試料のベントナイトは、砂-ベントナイト混合土であるため、砂の粒が多く確認される。この砂を回避し、ベントナイト部の測定を行うため、まず、Ca および Si の蛍光 X 線マッピングを行い、この結果を参考に XAFS の分析位置を決定した。分析位置を決定後、蛍光法により Ca の XAFS スペクトルを取得した。XAFS の測定条件を表 2.2.1-4 に示す。

取得した XAFS スペクトルは、解析ソフト Athena を用いて解析し、鉱物割合を算出した。

表 2.2.1-4　XAFS 測定条件

項　目	条　件
元素	Ca　K－edge
ビーム径	約 20 μm
測定エネルギー範囲	4.0～4.2keV
インターバル	1sec/点
測定点数	345 点
積算	2 回

(4)　結果

1)　パターンフィッティング対象試料の XAFS 測定結果

試料の XAFS スペクトルのパターンフィッティングを実施するにあたり、対象となる標準試料の XAFS 測定を行った。使用した標準試料の詳細を表 2.2.1-5 に示す。標準試料は、ベントナイトに含まれる Ca 型モンモリロナイト、C-S-H、カルサイト（$CaCO_3$）、斜長石（プラジオクレース）の 4 試料とし、試料測定と同様に蛍光法でデータを取得した。得られたスペクトルを図 2.2.1-5 に示す。このスペクトルを用いてパターンフィッティングを実施した。

表 2.2.1-5　標準試料の詳細

標準　試料	詳　細
Ca 型モンモリロナイト	Na 型クニピア P を Ca 型化した試料
C-S-H	Ca/Si モル比 0.83 で合成した C-S-H
カルサイト	鉱物試料　（カルサイト）
プラジオクレース	鉱物試料　（プラジオクレース）

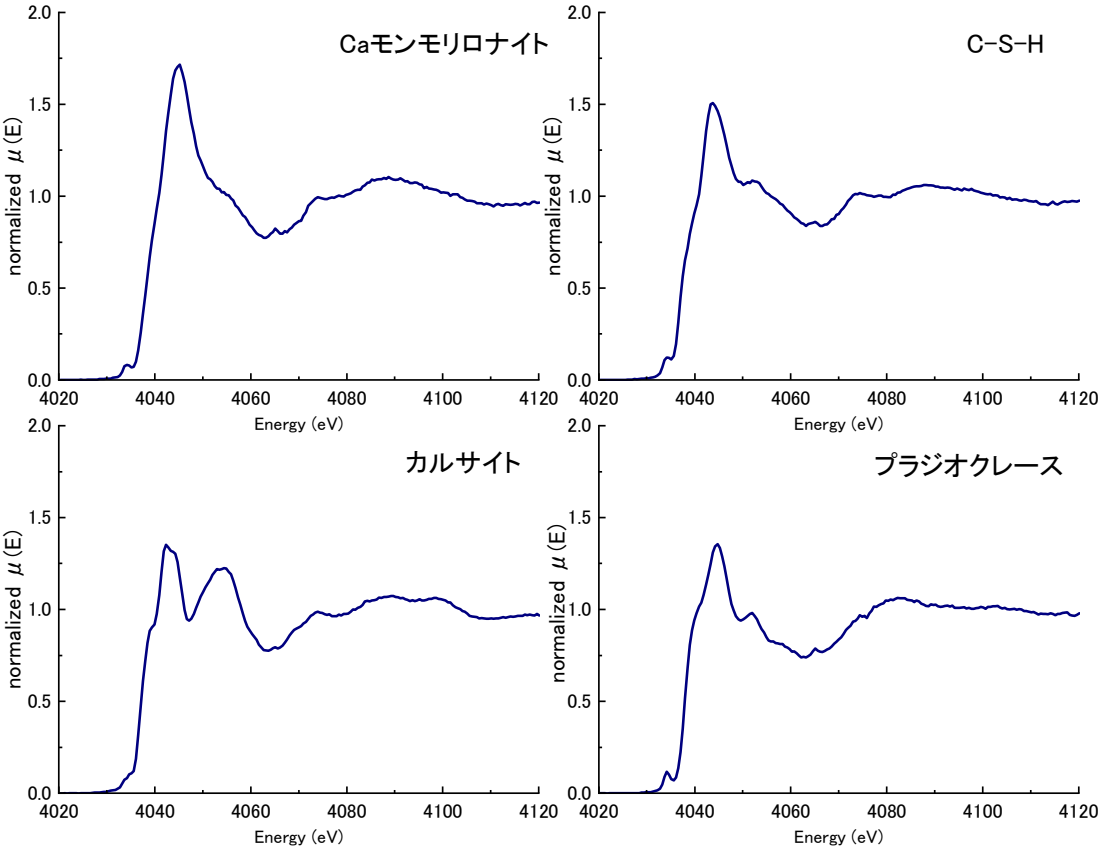


図 2.2.1-5　標準試料の XAFS スペクトル

2)　Box-core-1

a.　EPMA

Box-core-1 の EPMA 測定結果を図 2.2.1-6、図 2.2.1-7 に示す。EPMA 測定は、試料全体と接触界面 5×5mm の微小領域の測定を実施した。砂の範囲が大きいこともあり、接触界面近傍のベントナイトの Ca 濃度が、コンクリートから離れた箇所より明らかに高くなっている範囲は確認されなかった。平成 28 年度までは、EPMA と XAFS に用いる試料は異なっていたが、本年度は、同一試料を用いて XFAS 測定も実施した。

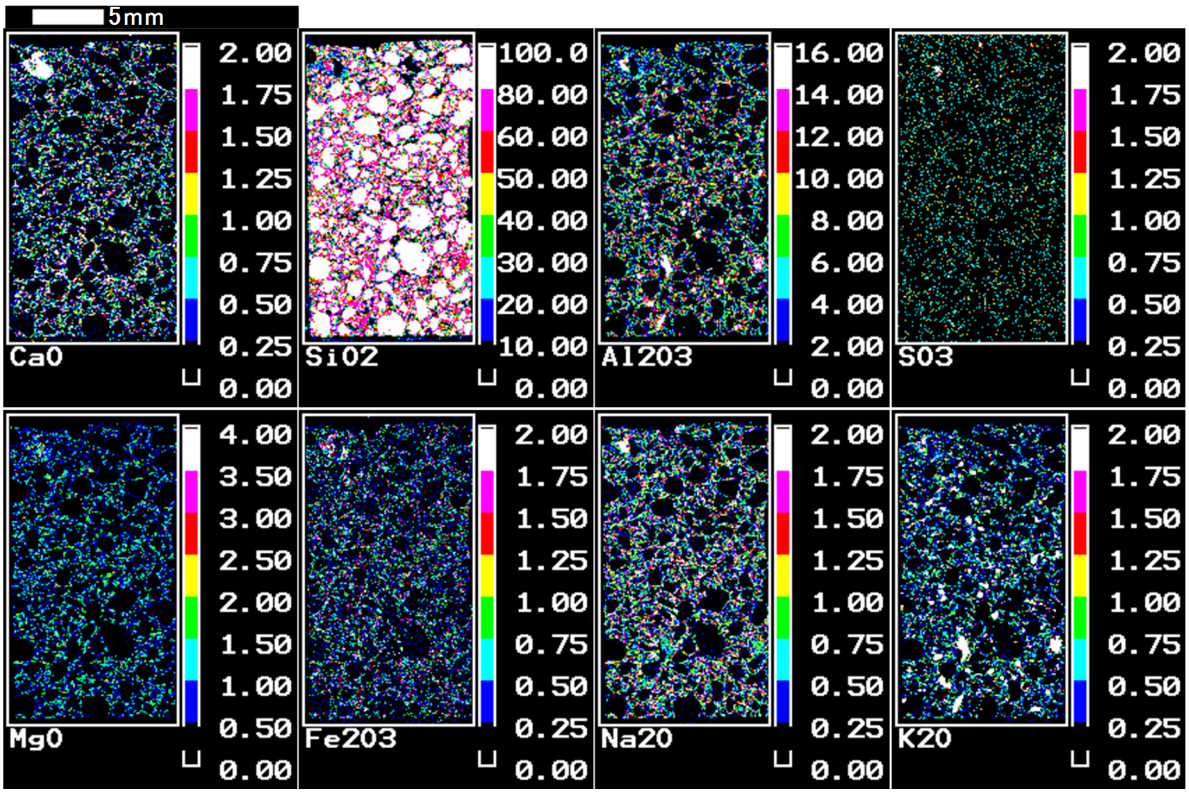


図 2.2.1-6　Box-core-1 の EPMA 測定結果（全体領域）

（上側が接触界面、カラーバーは wt%）

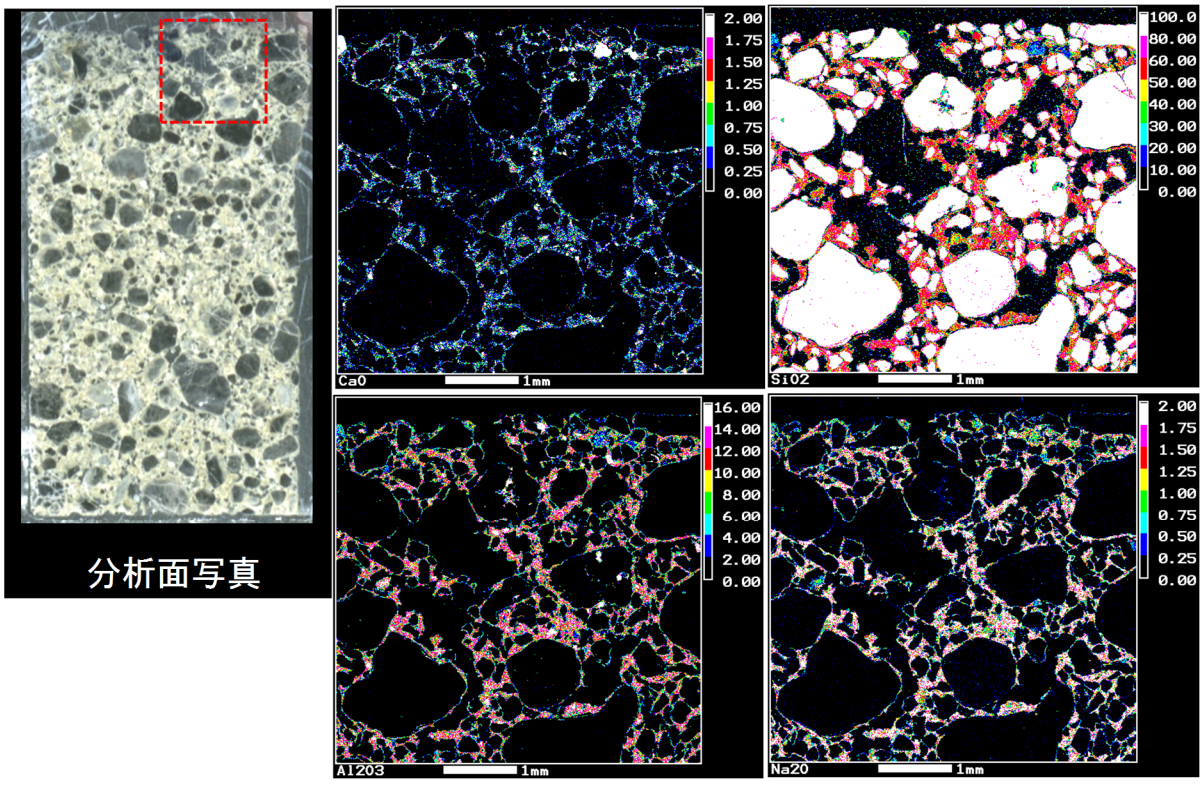


図 2.2.1-7　Box-core-1 の EPMA 測定結果（微小領域）

（分析写真赤点線内 5×5mm、図上側が接触界面、カラーバーは wt%）

b.　XFAS

XAFS 分析の測定点は、Ca および Si の蛍光 X 線マッピングの結果より決定した。Ca および Si の蛍光 X 線マッピングの結果を図 2.2.1-8 に示す。蛍光マッピングでは、20μm 毎に XY 方向 150 点測定し、3×3mm の範囲におけるマッピングを作成した。図中の赤線枠内が測定範囲である。Box-core-1 では、セメント接触付近において Ca が高くなっている箇所が認められなかったことから、接触界面から 0.5mm までの範囲における XAFS 測定を実施した。また、健全部として、接触界面から 1.0mm の点においても測定を実施した。測定位置を図 2.2.1-9 に示す。

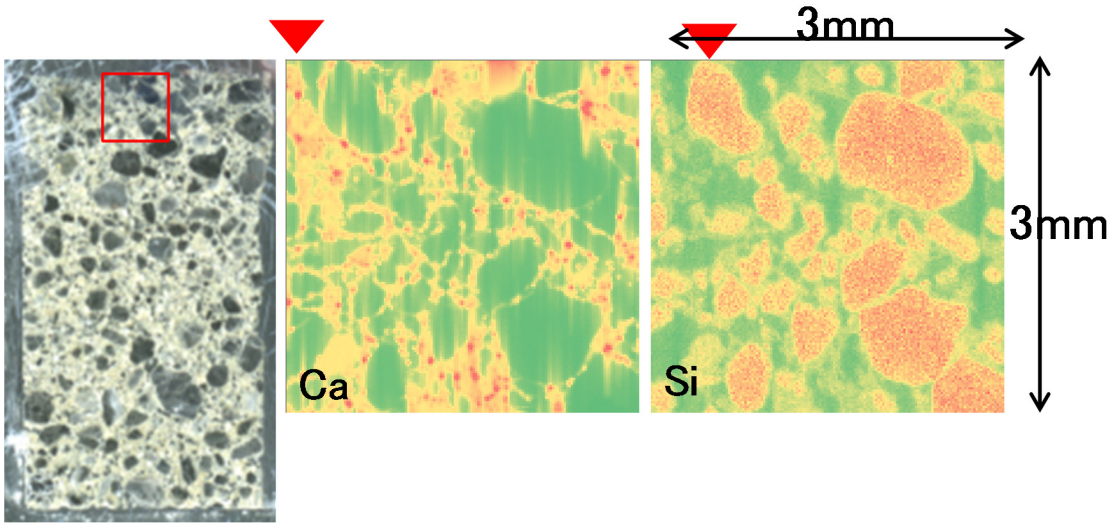


図 2.2.1-8　Box-core-1 の蛍光 X 線マッピング結果
（▼が接触界面）

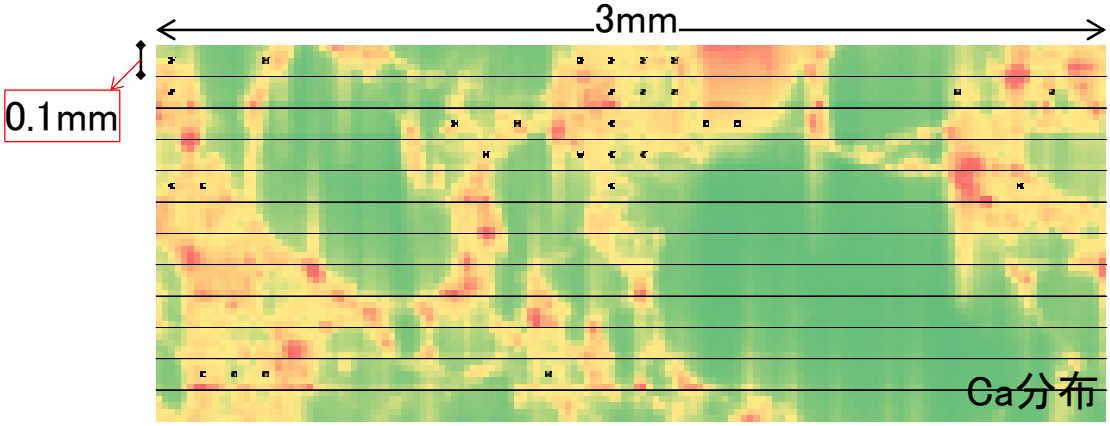
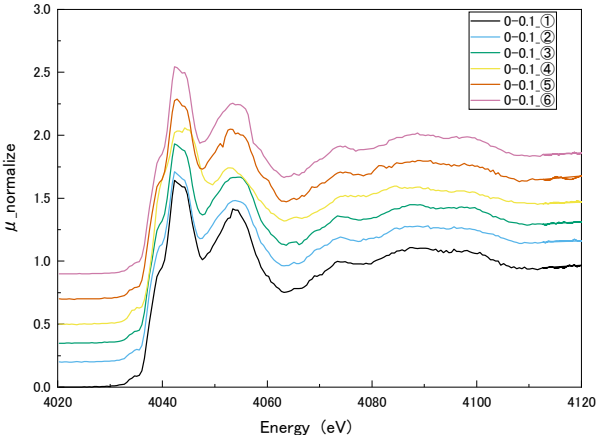


図 2.2.1-9　Box-core-1 の XAFS 測定位置
（黒点が測定位置）

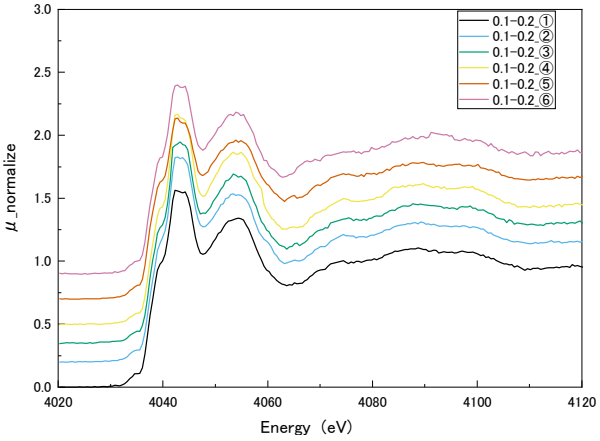
Box-core-1 の XAFS スペクトル測定結果を図 2.2.1-10 に示す。ほぼすべての測定点で同様な波形が得られ、それはカルサイトのスペクトルに類似していた。

測定した XAFS スペクトルは、ベントナイトに含まれるカルシウム鉱物、Ca 型モンモリロナイト、カルサイト（$CaCO_3$）、プラジオクレース（斜長石）、および二次鉱物として生成する C-S-H のスペクトルを用いてフィッティング解析を行い、それらの割合を求めた。解析結果を表 2.2.1-6 に、各測定点における Ca 鉱物割合を図 2.2.1-11 に示す。

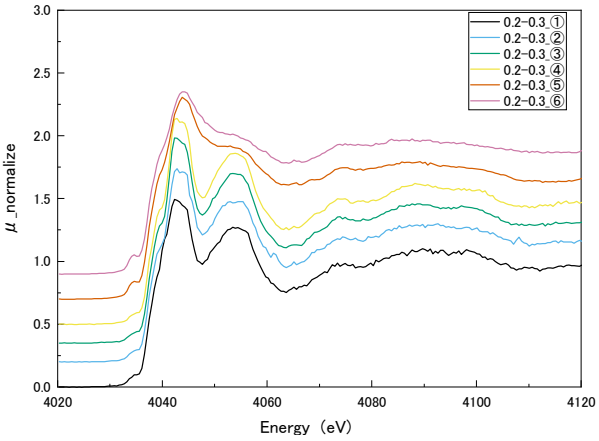
XFAS スペクトルの解析結果では、どの測定点においてもカルサイトと Ca 型モンモリロナイトの 2 種類の鉱物に割り当てられた。ほとんどの測定点においてカルサイトが 8 割以上占めていた。各測定点の Ca 含有量を特定することは困難であるが、EPMA の結果から Ca 含有量は多くても 2%以下であると推測される。つまり、2%の Ca 含有量に対して、Ca 型モンモリロナイトに起因する Ca 量は 0.4%となり、その含有量はかなり少ない結果となった。EPMA の結果からも、Box-core-1 試料では、セメントから Ca が移行している状況は確認されていない。つまり、ベントナイトにおいて測定点として選定した Ca の含有割合の高い箇所は、ベントナイトに随伴鉱物として含まれるカルサイトであると考えられ、セメント側からの Ca の移行はほとんど見られない試料であると推察された。



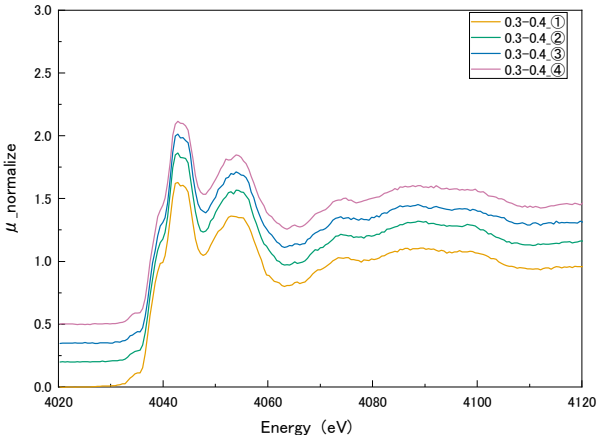
(a) 接触面 0～0.1mm



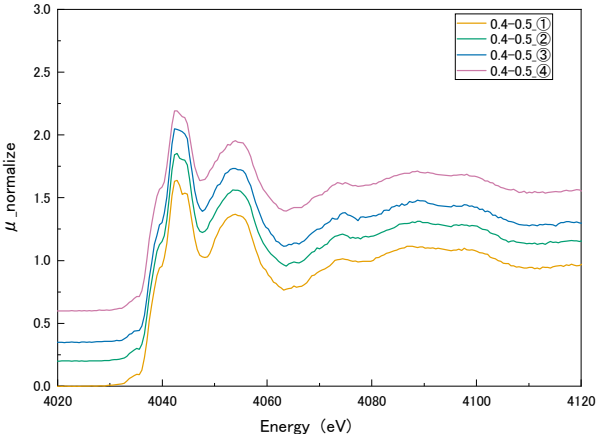
(b) 接触面 0.1～0.2mm



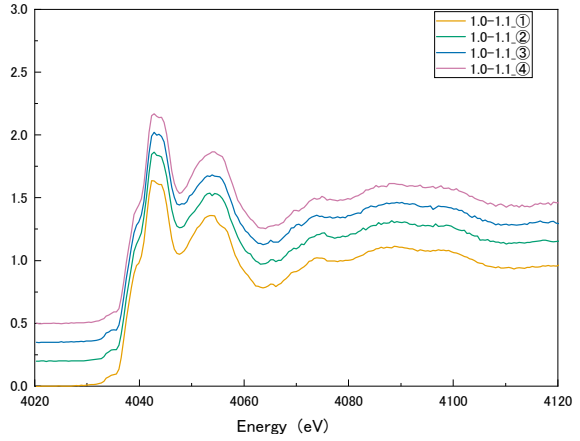
(c) 接触面 0.2～0.3mm



(d) 接触面 0.3～0.4mm



(e) 接触面 0.5～0.6mm



(f) 接触面 0.7～0.8mm

図 2.2.1-10　Box-core-1 の XAFS スペクトル測定結果

表 2.2.1-6　Box-core1 の解析結果

界面からの距離 (mm)	Ca 鉱物割合（%）						
	測定点	①	②	③	④	⑤	⑥
0–0.1	Ca モンモリロナイト	20.2	12.3	13.5	47.5	19.4	19.5
	カルサイト	79.8	87.7	86.5	52.5	80.6	80.5
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
0.1–0.2	Ca モンモリロナイト	16.1	21.3	20.7	21.0	10.4	11.3
	カルサイト	83.9	78.7	79.3	79.0	89.6	88.7
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
0.2–0.3	Ca モンモリロナイト	9.6	16.6	17.2	17.2	49.2	41.7
	カルサイト	90.4	83.4	82.8	82.8	50.8	50.3
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
0.3–0.4	Ca モンモリロナイト	16.9	16.9	18.8	18.9		
	カルサイト	83.1	83.1	81.2	81.1		
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0		
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0		
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0		
0.4–0.5	Ca モンモリロナイト	18.9	18.8	19.5	16.5		
	カルサイト	81.1	81.2	80.5	83.5		
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0		
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0		
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0		
1.0–1.1	Ca モンモリロナイト	22.5	24.9	24.8	22.5		
	カルサイト	77.5	75.1	75.2	77.5		
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0		
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0		
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0		

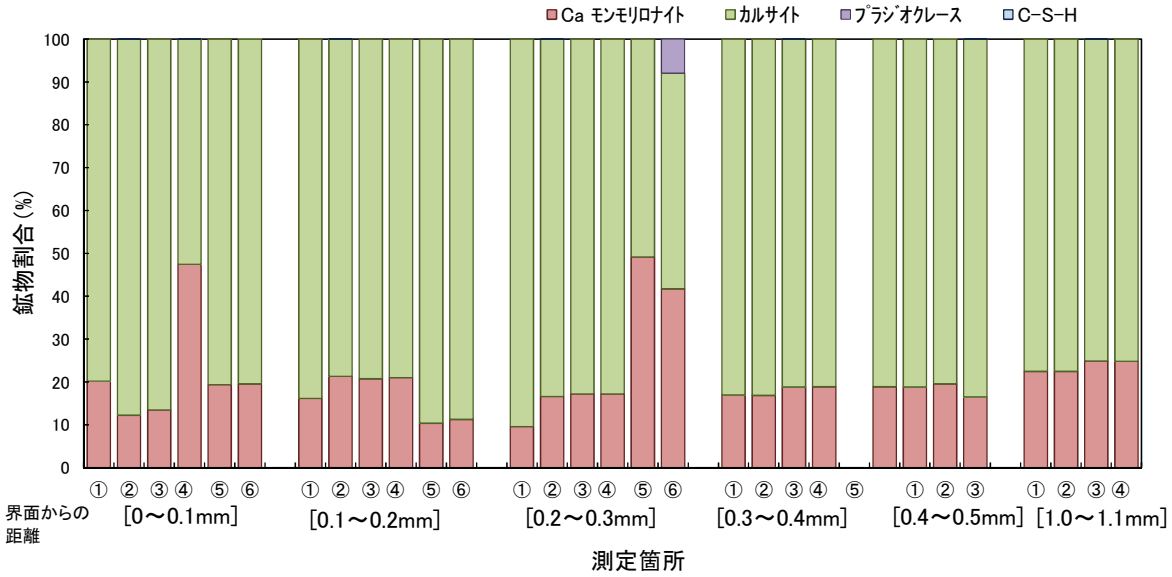


図 2.2.1-11　Box-core-1 測定点における鉱物割合

3)　Silo-core-1

a.　EPMA

Silo-core-1 の EPMA 測定結果を図 2.2.1-12、図 2.2.1-13 に示す。EPMA 測定は Box-core と同様に、試料全体と接触界面 5×5mm の微小領域の測定を実施した。Silo-core-1 では、接触界面近傍においてわずかに Ca 濃度が高くなっている範囲が確認された。この同一試料を用いて XFAS 測定を実施した。

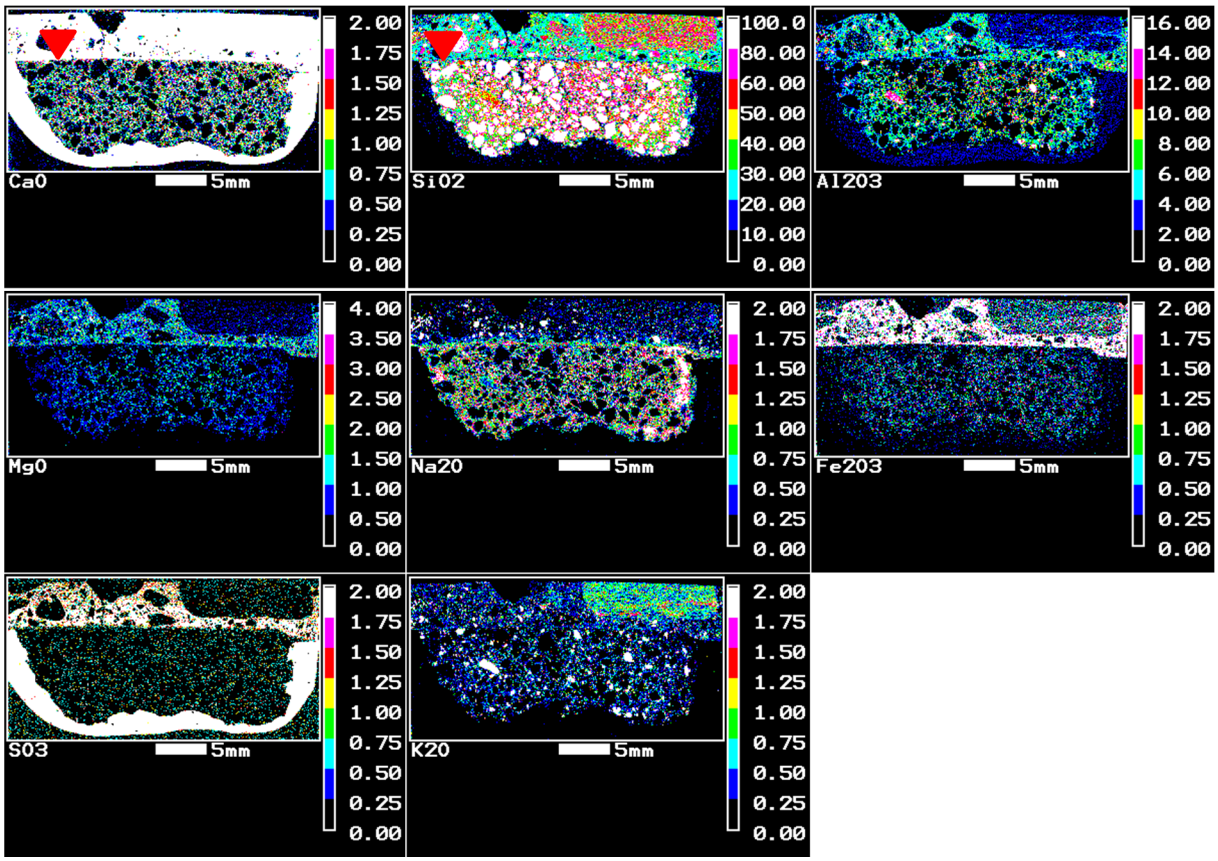


図 2.2.1-12　Silo-core-1 の EPMA 測定結果（全体領域）

（▼が接触界面、カラーバーは wt%）

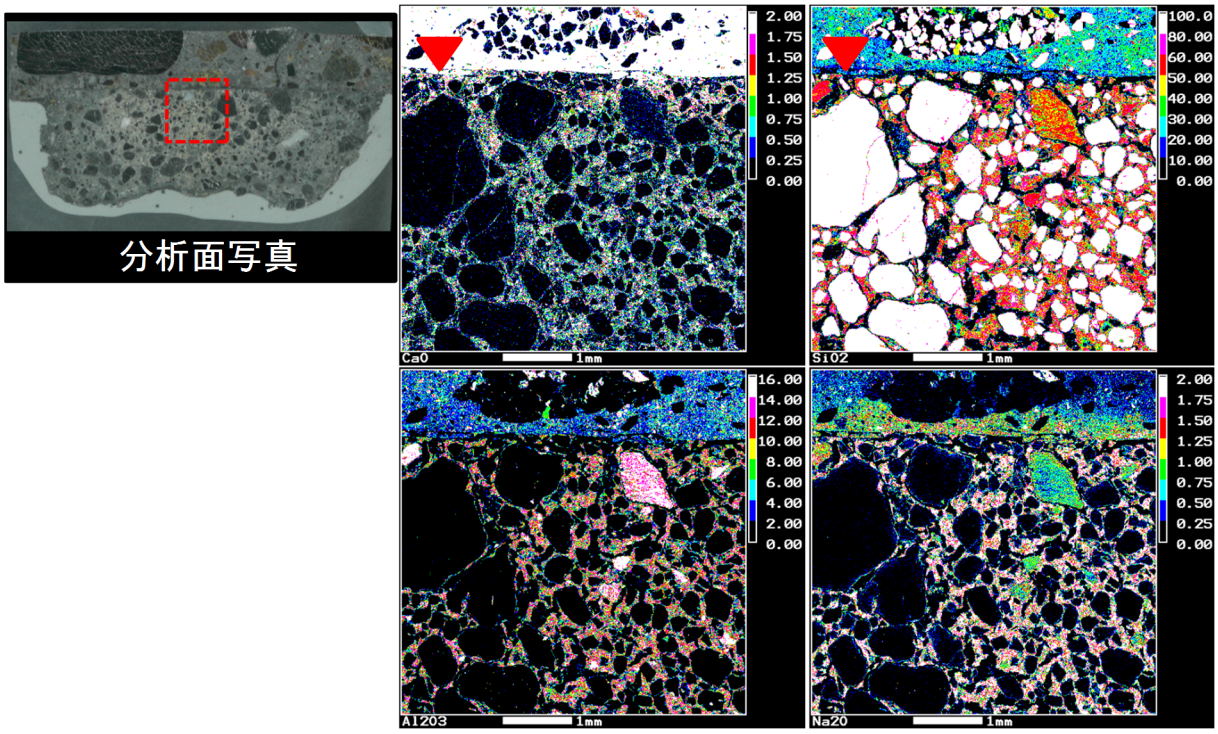


図 2.2.1-13　Silo-core-1 の EPMA 測定結果（微小領域）

（分析写真赤点線内 5×5mm、▼が接触界面、カラーバーは wt%）

b.　XAFS

Silo-core-1 の Ca および Si の蛍光 X 線マッピング結果を図 2.2.1-14 に示す。Silo-core-1 においても接触界面 3×3mm 範囲で測定を実施した。図中の赤線枠内が測定範囲である。Silo-core-1 では、EPMA の測定結果から、接触界面において Ca 濃度がわずかに高いが、その領域は 0.2mm 程度の範囲であったことから Silo-core-1 においても接触界面から 0.5mm の範囲までの XFAS 測定を実施した。また、健全部として、接触界面から Box-core-1 と同様に接触界面から 1.0mm の位置における XAFS 測定も実施した。測定位置を図 2.2.1-15 に示す。

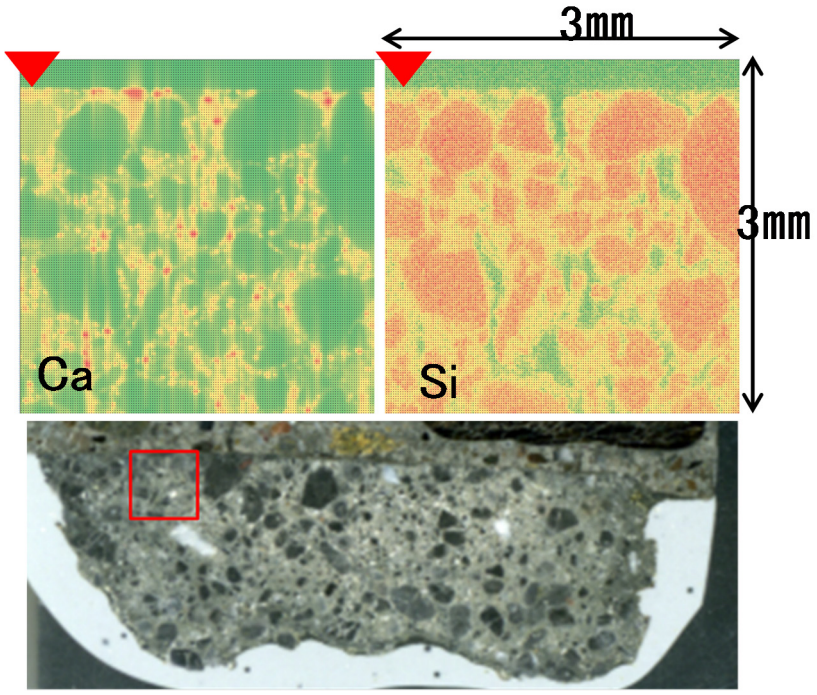


図 2.2.1-14　Silo-core-1 の蛍光 X 線マッピング結果

（▼が接触界面）

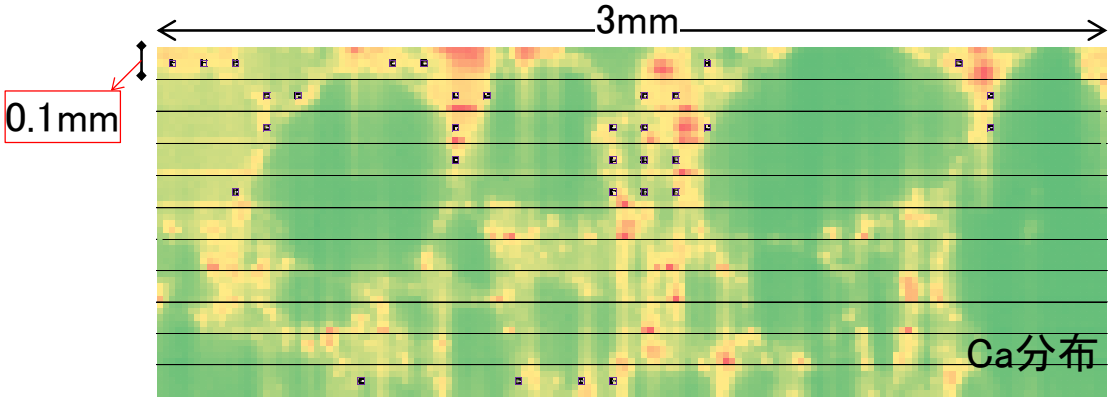


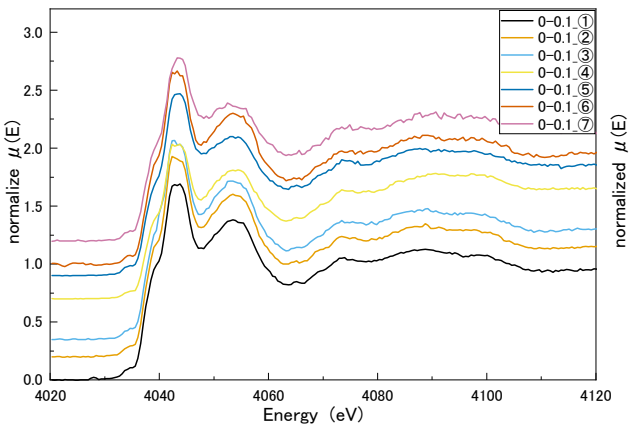
図 2.2.1-15　Silo-core-1 の XAFS 測定位置

（黒点が測定位置）

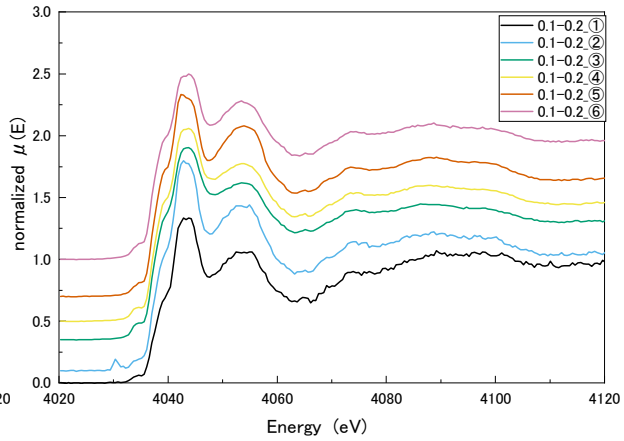
Silo-core-1 の XAFS スペクトル測定結果を図 2.2.1-16 に示す。概ね、どの位置のスペクトルもカルサイトのスペクトルと類似していた。

Silo-core-1 の試料においても、Box-core-1 と同様に XAFS スペクトルの解析を実施したフィッティング対象とした Ca 鉱物は、Ca 型モンモリロナイト、カルサイト（$CaCO_3$）、プラジオクレース（斜長石）および C-S-H である。解析結果を表 2.2.1-7 に、各測定点における Ca 鉱物割を図 2.2.1-17 に示す。

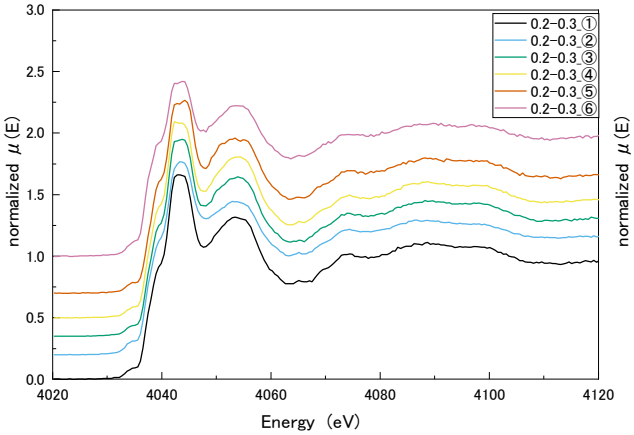
Silo-core-1 においても、多くの測定点でカルサイトと Ca 型モンモリロナイトの 2 種類の鉱物に割り当てられた。接触界面から 0.1～0.2mm の範囲で、C-S-H、カルサイト、Ca 型モンモリロナイトに割り当てられた測定点が存在した。EPMA の結果より、接触界面おいては、わずかに Ca 濃度が高くなっていることを考慮すると、C-S-H が生成している可能性が考えられる。界面近傍において C-S-H として定量された測定点が 3 点のみであるため、C-S-H の存在を明確には出来なかったが、測定点数を増やすことにより C-S-H の生成を確認できるものと思われる。また、Box-core-1 では、多くの点で Ca 型モンモリロナイトは 20%以下であったが、Silo-core-1 では、30~40%程度示す測定点も多く見られ、セメント側からの Ca の影響を受けている可能性が考えられる。



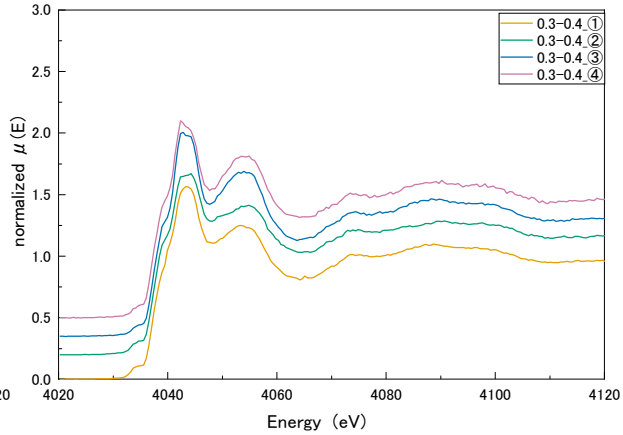
(a) 接触面 0～0.1mm



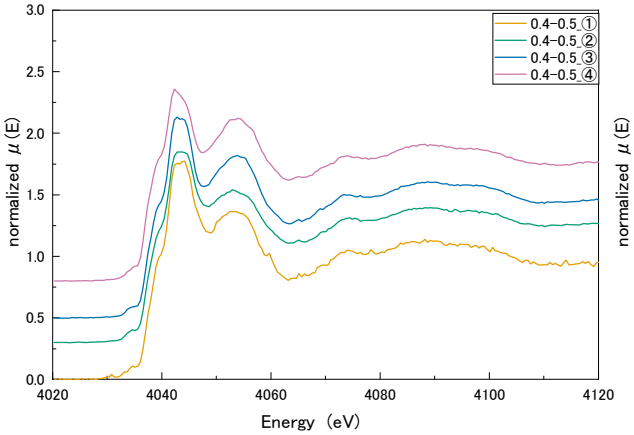
(b) 接触面 0.1～0.2mm



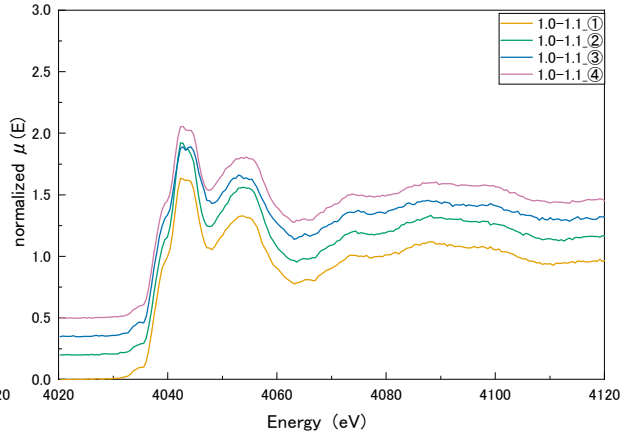
(c) 接触面 0.2～0.3mm



(d) 接触面 0.3～0.4mm



(e) 接触面 0.4～0.5mm



(f) 接触面 1.0～1.1mm

図 2.2.1-16　Silo-core-1 の XAFS スペクトル測定結果

表 2.2.1-7　Silo-core-1 の解析結果

界面からの距離	鉱物割合（%）								
(mm)	測定点	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
0–0.1	Ca モンモリロナイト	17.0	16.9	16.5	12.2	33.9	26.5	38.9	7.0
	カルサイト	83.0	83.1	83.5	66.4	66.1	73.5	61.1	62.9
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	21.5	0.0	0.0	0.0	30.2
	合計	100.0	100.0	100.0	78.5	100.0	100.0	100.0	100.0
0.1–0.2	Ca モンモリロナイト	25.2	20.5	20.5	14.6	19.9			
	カルサイト	74.8	72.4	72.6	85.4	73.5			
	C–S–H	0.0	7.1	7.0	0.0	6.6			
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0			
0.2–0.3	Ca モンモリロナイト	28.4	30.7	30.6	26.5	26.5	13.7		
	カルサイト	71.6	69.3	69.4	73.5	73.5	86.3		
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
0.3–0.4	Ca モンモリロナイト	28.9	28.6	23.7	17.8				
	カルサイト	71.1	71.4	76.3	82.2				
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0				
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0				
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0				
0.4–0.5	Ca モンモリロナイト	39.6	36.2	29.5	8.9				
	カルサイト	60.4	63.8	70.5	91.1				
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0				
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0				
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0				
1.0–1.1	Ca モンモリロナイト	22.9	22.9	22.8	20.4				
	カルサイト	77.1	77.1	77.2	79.6				
	C–S–H	0.0	0.0	0.0	0.0				
	プラジオクレース	0.0	0.0	0.0	0.0				
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0				

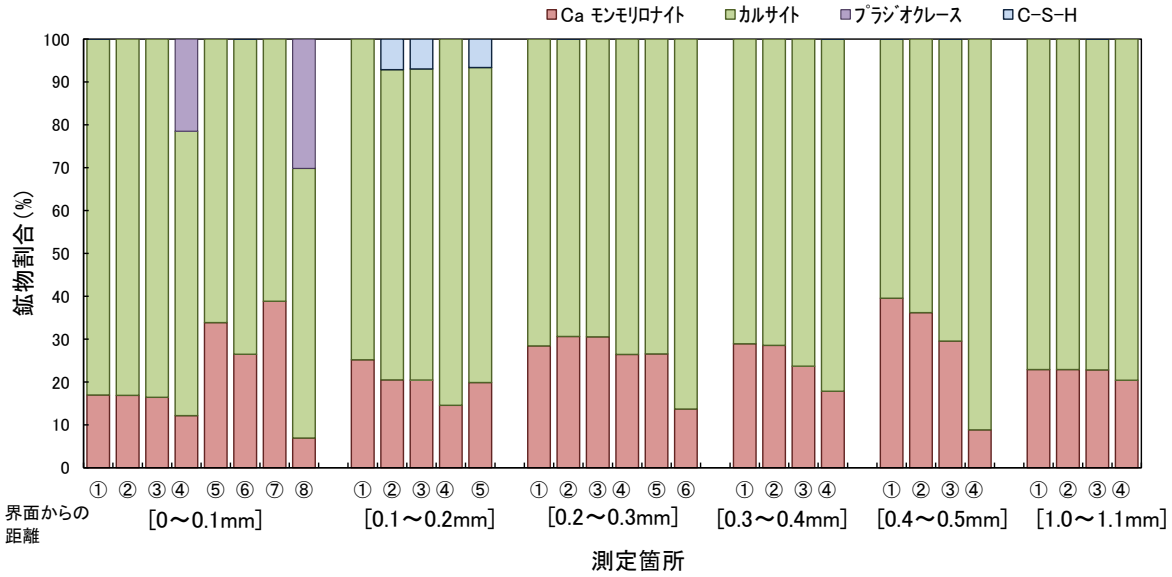


図 2.2.1-17　Silo-core1 測定点における鉱物割合

(5)　まとめ

Nagra のグリムゼルテストサイトに施工されたコンクリートーベントナイト砂混合土接触試料を用いて、形状を保持した状態でコンクリート接触界面近傍におけるベントナイト砂混合土の XAFS 分析を実施した。本検討では、空間分解能 20μm でデータを取得した。また、XAFS スペクトルによる手法では、予めの蛍光スペクトルデータを取得し、Ca 濃度分布を求めることにより、砂を除去したベントナイト部分のスペクトルを取得できた。

XAFS スペクトルの解析を行った結果、Box-core-1 試料の接触界面近傍のベントナイトには C-S-H が検出されなかった。Silo-core-1 では、C-S-H を検出した測定点が存在した。C-S-H の生成の有無は、さらに測定点を増やすことにより、明確な結果が得られるものと考えられる。

2.2.2　セメントーベントナイト接触部の挙動に関する整理

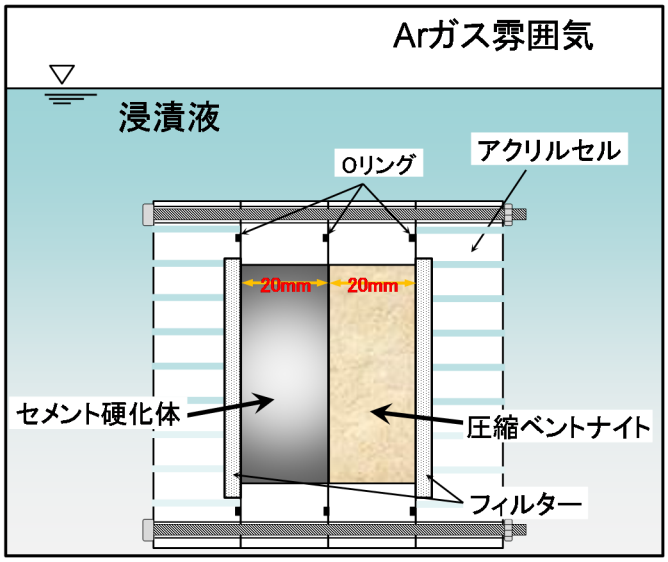
セメントーベントナイトの相互作用により生じる接触界面における変質挙動評価について、平成 29 年度までに取得したデータを整理し、人工バリアの長期挙動評価に反映する知見をまとめた。

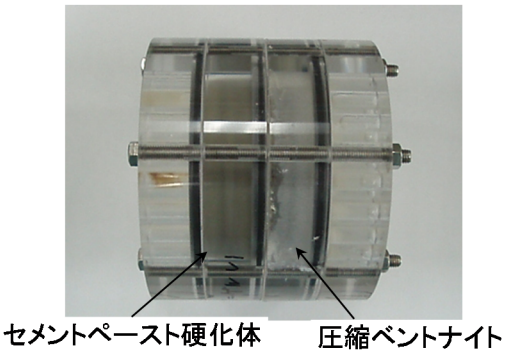
(1)　セメントーベントナイト接触試料（長期材齢の模擬試料）

セメントーベントナイト相互作用により生じるベントナイトの鉱物変質について評価するため、セメントペースト硬化体と圧密した圧縮ベントナイトを接触させたセメントーベントナイト接触試料を多様な模擬地下水に浸漬した試験を実施し、接触界面におけるデータを取得した。これまで取得したデータよりセメントーベントナイト接触界面における化学的挙動の変化について整理した。

1)　試験方法

より現実的なデータを取得するため、セメント硬化体と圧縮ベントナイトを接触させ、多様な地下水に浸漬し、データを取得した。試験系を図 2.2.2-1 に、試験条件を表 2.2.2-1 に示す。セメントーベントナイト供試体は片方を接触させ、接触させていないもう一方は浸漬液に接触した試験系となっている。





(a) 接触試料の浸漬試験模式図　　(b) 接触試料の写真

図 2.2.2-1　セメントーベントナイト接触供試体の浸漬試験模式図

表 2.2.2-1　セメントーベントナイト接触試料浸漬試験の条件

試料 No.	ベントナイト		セメント硬化体		浸漬液
	ベントナイト	乾燥密(g/cm^3)	セメント	水／セメント比	
①	クニゲル V1	1.6	OPC	0.6	純水
②		0.8		1	純水
③		1.6		0.6	FRHP
④		0.6		0.6	海水系
⑤		0.8		1	FRHP
⑥		0.8		1	海水系
⑦	MX80	1.6	OPC	0.6	FRHP
⑧					海水系
⑨	クニゲル V1	1.6	FAC30	0.6	FRHP
⑩					海水系

2)　化学的変質メカニズム

これまで得られた試験結果よりセメント系材料と接触するベントナイトは、セメント系材料の溶解変質による影響のため以下のような化学的変質を生じる。模擬試料による検討結果

を図 2.2.2-2 にまとめた。

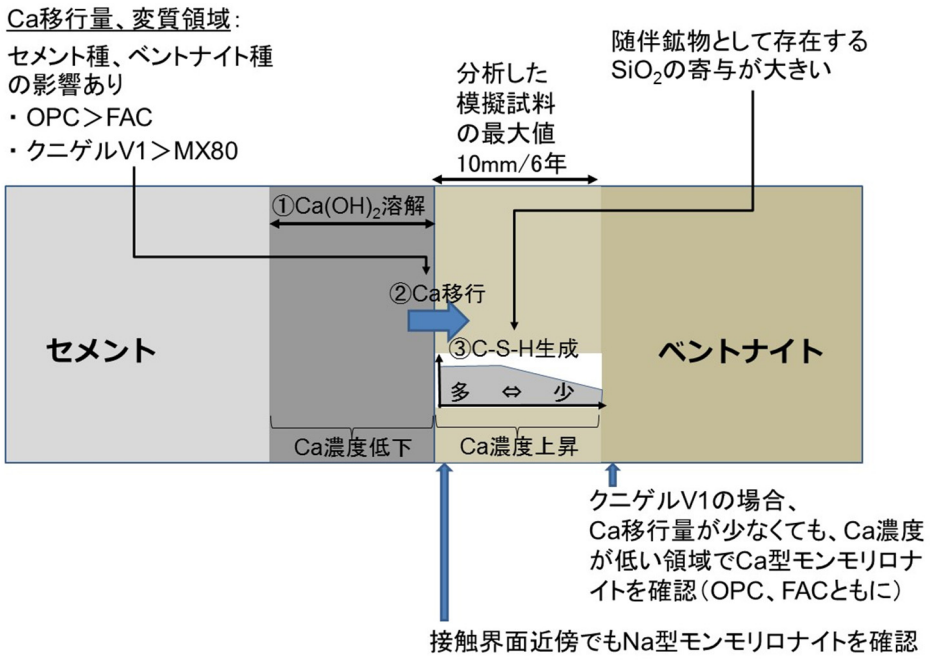


図 2.2.2-2　模擬試料による検討結果のまとめの概略図
（セメント-ベントナイト相互作用による接触界面の化学的変質挙動）

a.　セメント系材料の溶解挙動

試料③（OPC(W/C=0.6)－クニゲル V1(1.6g/cm^3),FRPH,76 ヶ月浸漬）の EPMA より求めた Ca 濃度分布測定結果を図 2.2.2-3 に、セメント側の $Ca(OH)_2$ 定量結果および XRD の測定結果を図 2.2.2-4 に示す。

セメント側のベントナイト接触界面に近い部分では、Ca 濃度の低下領域が確認でき、ベントナイト側では、Ca 濃度が高くなっていた。また、セメント側の Ca 低下領域では界面に近いほど $Ca(OH)_2$ 量が減少していることが確認された。セメント側から溶出した Ca は、ベントナイト側へと移行していることが確認された。セメント側が OPC の場合は、$Ca(OH)_2$ が選択的に溶脱し、セメントの溶解挙動と同様であることが推察される。

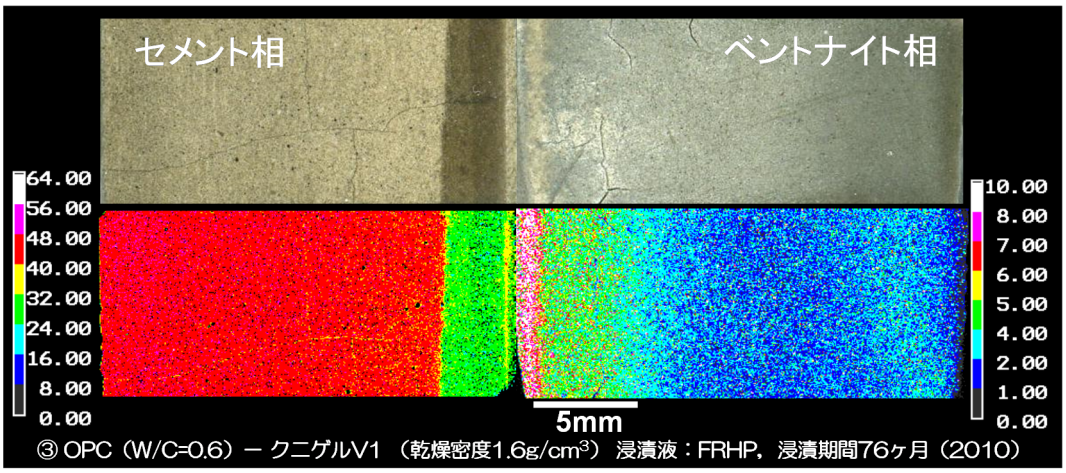
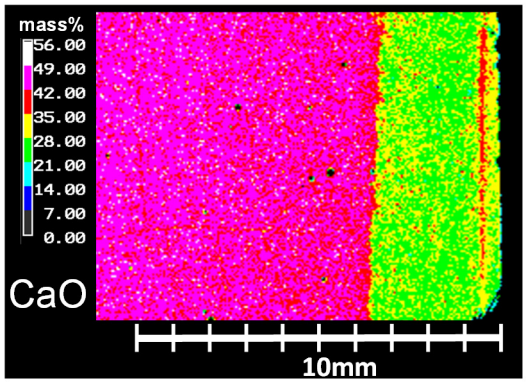
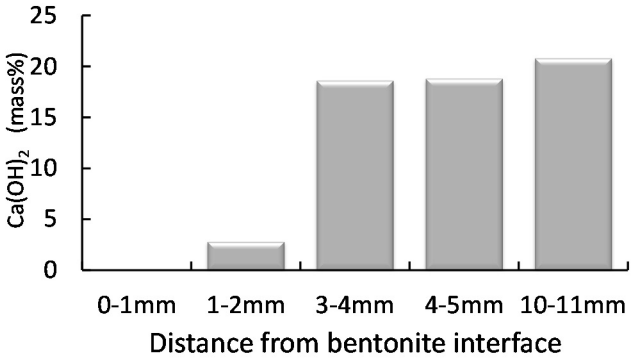


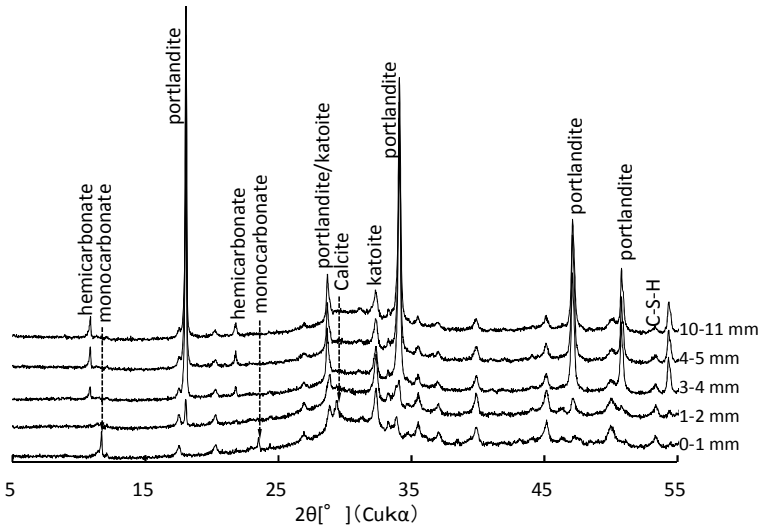
図 2.2.2-3　③OPC(W/C=0.6)－クニゲル V1(1.6g/cm³)，FRPH，76 ヶ月浸漬の Ca 濃度分布
（上：断面写真，下：CaO 濃度分布）



(a) セメント側 Ca 濃度分布



(b)Ca(OH)₂ 定量結果



(c)XRD 同定結果

図 2.2.2-4　試料③ セメント側の分析結果

b. 接触界面近傍のベントナイトの変質

試料⑤（OPC(W/C=1.0－クニゲル V1(0.8g/cm³),FRPH,94 ヶ月浸漬）の EPMA より求めた Ca 濃度分布測定結果を図 2.2.2-5 に示す。試料③と同様にセメント側の Ca が溶脱し、ベントナイト側へと移行していた。図 2.2.2-6 には、塩酸溶解成分の量とその結果より求めた C-S-H 生成率を示す。塩酸溶解成分は、セメントからのアルカリにより変質した SiO_2 およびモンモリロナイト量である。これらの溶解成分より C-S-H 生成率を求めている。界面に近いほど SiO_2 およびモンモリロナイトの溶解量が多く、C-S-H の生成率も多くなった。図 2.2.2-7 には XAFS 測定結果より求めたベントナイト中の Ca 鉱物割合を示す。XFAS の結果においても、界面近傍には C-S-H の割合が多くなっていた。以上より、セメントから Ca がベントナイトへと移行し、ベントナイト側では、ベントナイト中の SiO_2 およびモンモリロナイトが溶解し、C-S-H が二次鉱物として生成していることが確認された。また、図 2.2.2-6 より、モンモリロナイトの溶解よりも SiO_2 の溶解が占める割合が多く、C-S-H の生成には随伴鉱物として存在するカルセドニの寄与が大きいものと考えられる。図 2.2.2-8 に層間陽イオンの測定結果を示す。Na イオンの割合は、界面から距離による違いはほとんど見られなかった。C-S-H が生成している界面付近においても一定量の Na 型モンモリロナイトが存在していることとなり、圧縮ベントナイトにおいては、層間イオンのすべてが Ca へと置換しない可能性が推察された。以上より、セメント-ベントナイト相互作用により、ベントナイト側に C-S-H が生成することが確認された。ベントナイトの長期的な変質挙動をモデルに反映させるためには、この C-S-H 生成およびベントナイトの溶解がベントナイト中の物質移行にどのように影響するか、詳細を検討していく必要があると考える。

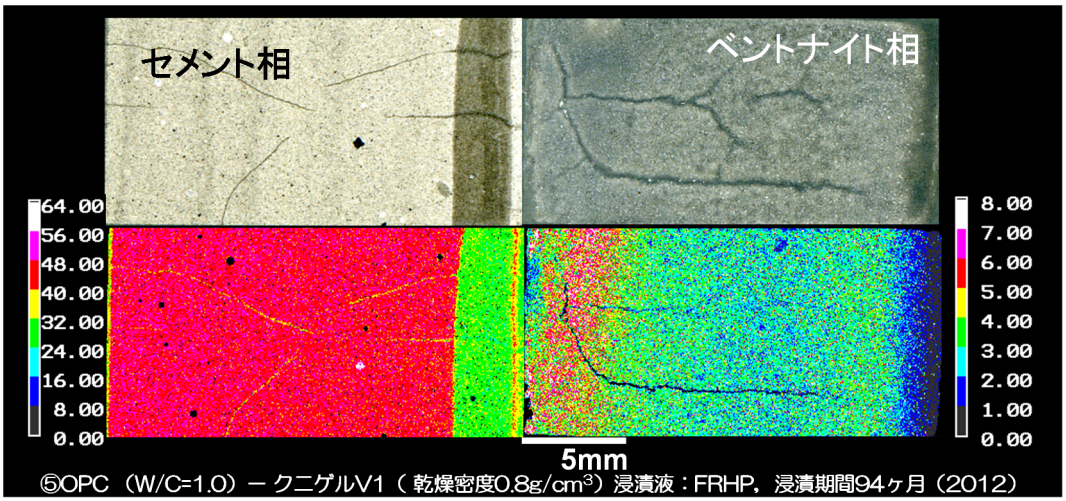
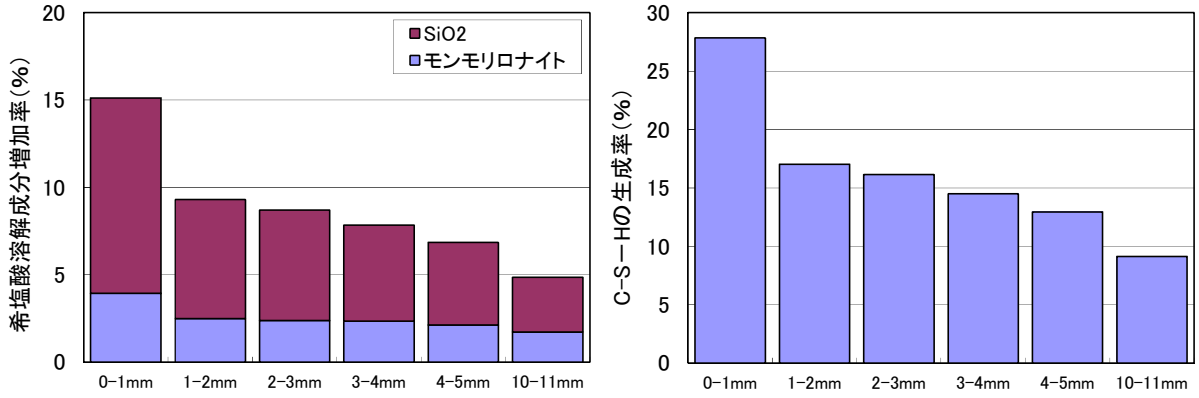


図 2.2.2-5 ⑤OPC(W/C=1.0)－クニゲル V1(0.8g/cm³)，FRPH，94 ヶ月浸漬の Ca 濃度分布（上：断面写真，下：CaO 濃度分布）



(a) 塩酸溶解量成分　　(b) C-S-H 生成量

図 2.2.2-6　試料⑤の溶解したモンモリロナイト量および SiO_2 量

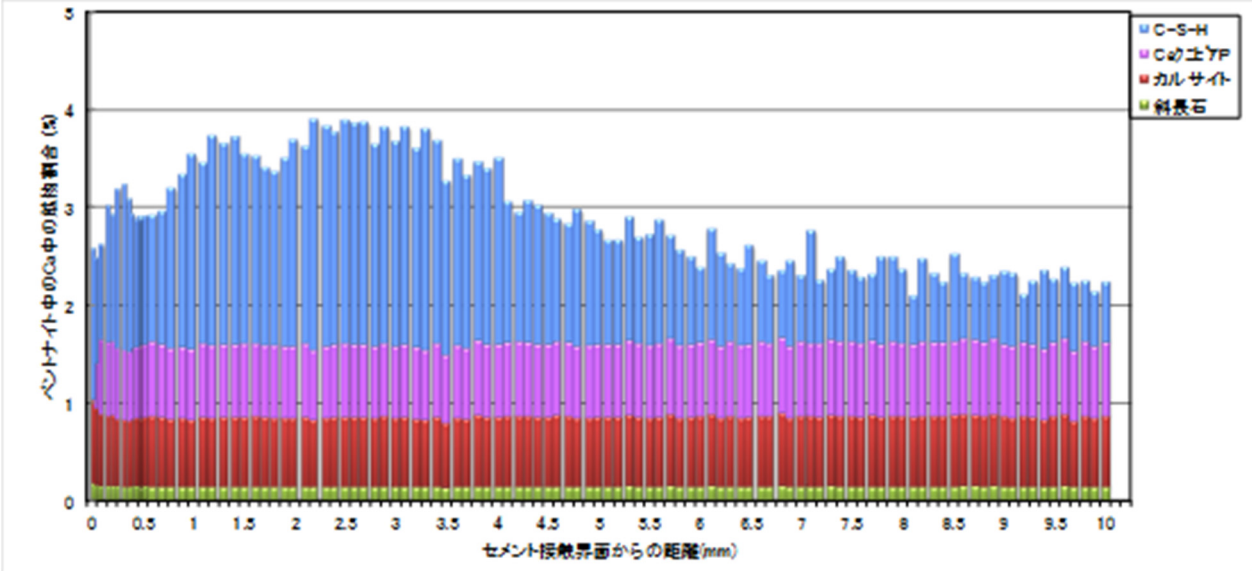


図 2.2.2-7　試料⑤の XAFS による Ca 鉱物の定量結果

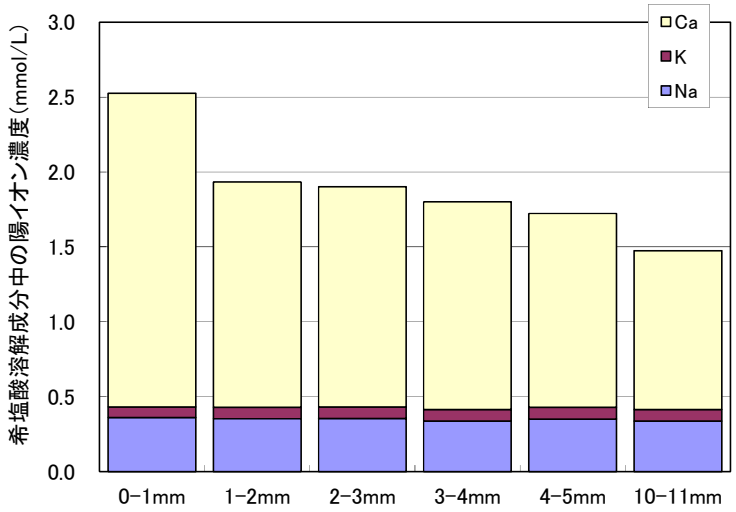


図 2.2.2-8　試料⑤の層間陽イオン量

c.　材料種の影響

セメントの種類の違いの変質挙動への影響を検討するため、試料⑨（FAC(W/C=0.6－クニゲル V1(1.6g/cm³),FRPH,91 ヶ月浸漬）の EPMA より求めた Ca 濃度分布を図 2.2.2-9 に示す。試料⑨の条件は、試料③とセメントの種類のみが違う試料となっている。試料⑨、界面近傍のセメント側では、Ca 濃度の低下している領域が確認されるが、ベントナイト側では、Ca 濃度が高くなっている領域は、EPMA からでは確認できなかった。試料③と比較すると、浸漬期間は長いが、OPC よりも明らかに界面近傍の変質領域は狭くなっていた。セメント系材料の溶脱挙動と同様に、Ca 量の少ない FAC では、OPC よりも変質は制限されることが確認できた。

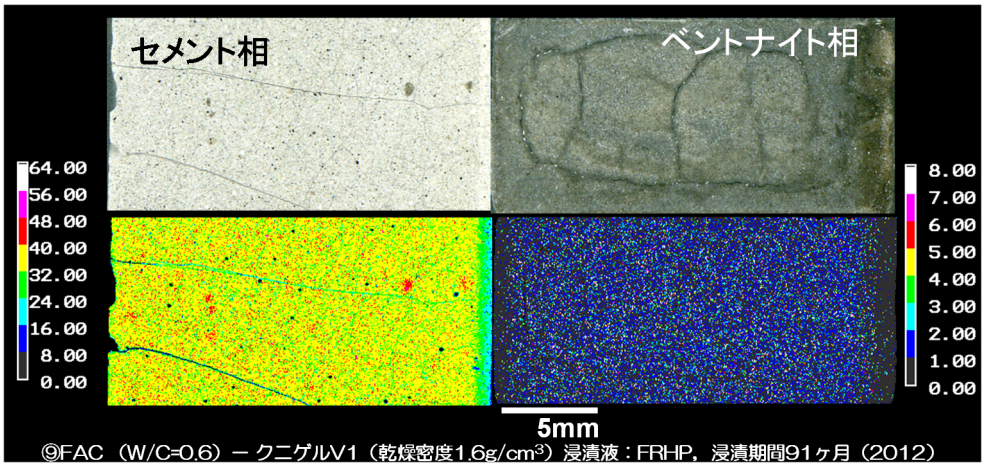


図 2.2.2-9　⑨FAC(W/C=0.6)-クニゲル V1(1.6g/cm³),FRHP,浸漬期間 91 ヶ月の Ca 濃度分布
（上：断面写真，下：CaO 濃度分布）

ベントナイトの種類による変質挙動の違いを検討するため、試料⑦（OPC(W/C=0.6－

MX-80(1.6g/cm^3),FRPH,76 ヶ月浸漬）の EPMA 測定結果より求めた Ca 濃度分布を図 2.2.2-10 に示す。試料⑦は、試料③とベントナイトの種類のみが違う試料となっており、浸漬期間もほぼ同程度である。試料③と比較すると、試料⑦のセメント側の Ca 溶脱領域が狭く、ベントナイト側の Ca 濃度が高い領域も狭くなっていた。試料③および試料⑦のセメント側の $Ca(OH)_2$ 量を図 2.2.2-11 に示す。$Ca(OH)_2$ 量からも MX-80 を用いた試料⑦の方が、$Ca(OH)_2$ の溶解領域が狭いことがわかる。MX-80 とクニゲル V1 比較すると MX-80 の方が変質は少ないことが確認された。ここで、両者試料の塩酸溶解した SiO_2 およびモンモリロナイト量を図 2.2.2-12 に示す。溶解量は試料③の方が多く、試料⑦は、試料③よりも変質が進んでいない結果となった。一般的に、クニゲル V1 と MX-80 では、ベントナイトに含まれるモンモリロナイト量が異なる。本試験系では、初期の試料の分析結果がないため明確にはならないが、C-S-H の生成にカルセドニの寄与が大きいならば、この含有量の違いにより変質速度に影響した可能性も考えられる。

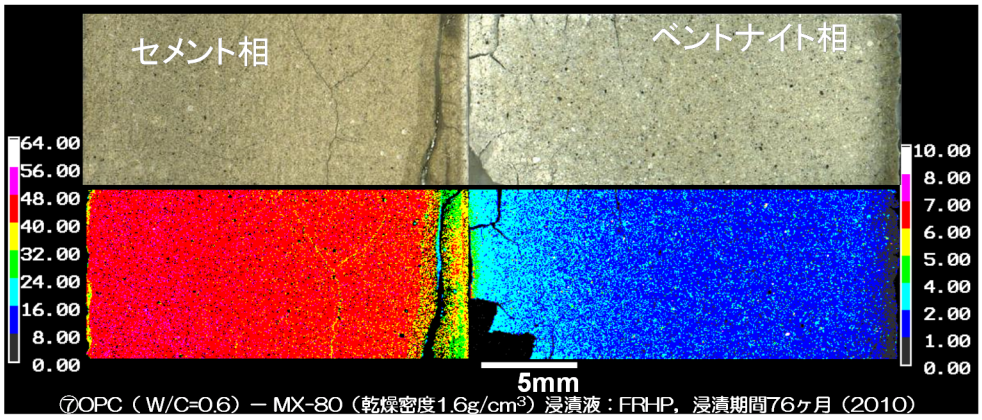


図 2.2.2-10　⑦OPC(W/C=0.6)-MX-80(1.6g/cm^3),FRHP,浸漬期間 76 ヶ月の Ca 濃度分布
（上：断面写真，下：CaO 濃度分布）

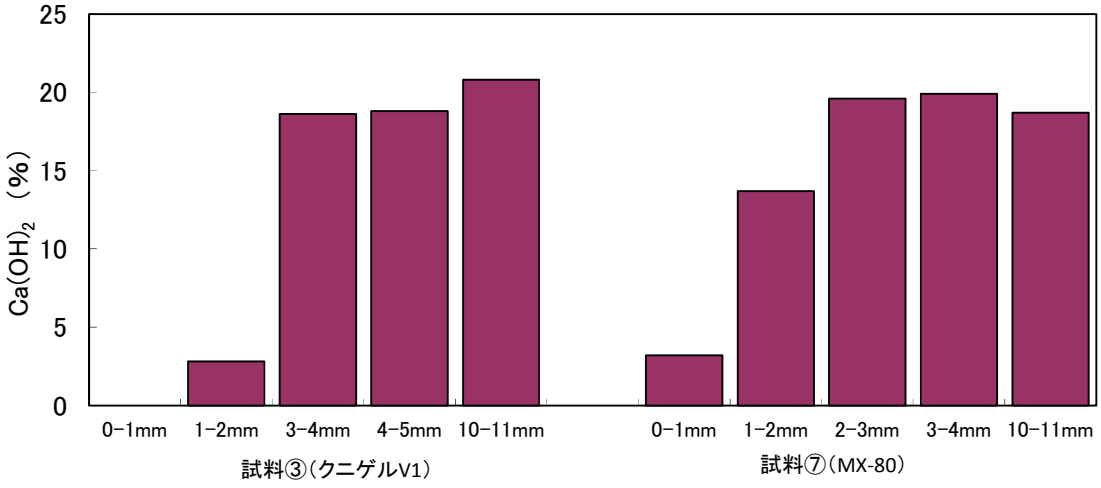


図 2.2.2-11　セメント側 $Ca(OH)_2$ 量

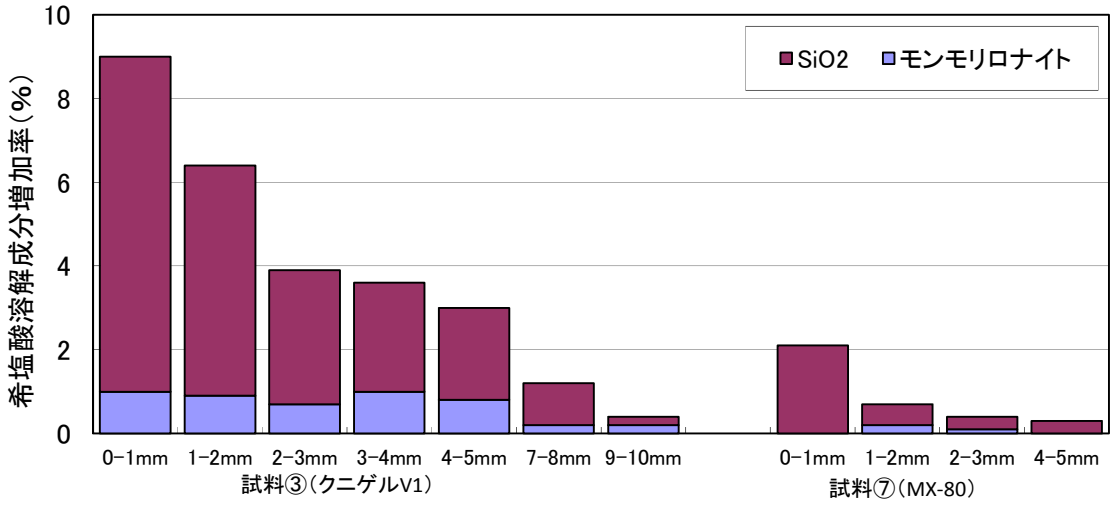


図 2.2.2-12　溶解したモンモリロナイト量および SiO_2 量

d.　今後の課題

セメント硬化体と圧縮ベントナイトを接触させた試料を用いて試験を実施した結果、Caの移行を主とする化学的な変質挙動を明確することができた。海水系地下水組成の影響、特に Mg の挙動などが注目されるが、平成 29 年度までの結果からはデータ取得ができていない。また、C-S-H 以外の鉱物に関しても不明な部分は多く、ベントナイトの化学的変質についてはさらデータを拡充する必要があると考えられる。また、C-S-H が生成したことによるベントナイトの物質移行特性への影響は明確となっていない。ベントナイトの変質による物質移行特性への影響を明らかにすることが重要な課題である。

(2)　Nagra のグリムゼルテストサイトより採取した試料

実環境下におけるベントナイトーセメント相互作用の化学的挙動を把握することを目的として、Nagra のグリムゼルテストサイトに長期間設置されていたコンクリートーベントナイト砂混合土供試体[7]から試料を採取し、接触界面におけるデータを取得した。コンクリートーベントナイト砂混合土試料の分析結果からこれまでに取得したデータについて整理した。

Nagra のコンクリートーベントナイト砂混合土試料では、角状のコンクリート内にベントナイト混合土施工した供試体（Sand－boxes）と GMT サイロコンクリートからコンクリートとベントナイト砂混合土が接触した部分の試料を採取した。試料の概要を表 2.2.2-2 示す。

Sand-boxes（B1 箱）は、ベントナイト混合土が締固め施工試験後に飽和され、上部に鉄製フタを設置して養生されていた。この蓋は、鋼材によって坑道天井部に反力を取って一定の位置を維持するとともに、内部のベントナイト混合土の乾燥を防いでいた。Box-core-1 および Box-core-2 は、壁コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分の試料である。Box-core-3 は、床コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分である。ここで、床コンクリートは壁コンクリートやベントナイト混合土の施工と時期が異なり、数年間坑道の床コンクリートとして供用された後にベントナイトが施工されていた。GMT サイロでは、躯体コンクリートと接触し

ていたベントナイト混合土を採取した Silo-block-1 とコンクリートと接触した状態でベントナイト混合土をレジンで固定し、接触部を残したまま採取した Silo-core-1 の 2 試料を採取した。また、GMT サイロで使用されているセメントは、フライアッシュおよびシリカフュームを添加した混合セメントが用いられていた。

これまでに Box-core-1、Box-core-3 および GMT サイロの Silo-block-1、Silo-core-1 の試料を分析した。

表 2.2.2-2　ボーリングコアの概要（表 2.2.1-1 の再掲）

No.	試料名	採取場所	採取方法	試料概要
1	Box-core-1	Sand-boxes B1	水平より 45° 傾斜	・壁コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分 ・コンクリートは OPC を使用
2	Box-core-2		水平より 30° 傾斜	
3	Box-core3		ほぼ鉛直	・床コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分 ・コンクリートは OPC を使用
4	Silo-block-1	GMT サイロ	ー	接触界面のベントナイト混合土のみ
	Silo-core-1		ー	コンクリートにベントナイト混合土が接触した部分

1)　Box-core-1

Box-core-1 は地下水流動が無い状況でのセメントーベントナイト接触部における化学変質挙動のケースである。ベントナイトの飽和度は 0.9 程度であった。

Box-core-1 の接触界面におけるコンクリート側とベントナイト側の Ca 濃度分布を図 2.2.2-13 に示す。また、コンクリート側の接触界面付近と接触界面から離れた部分（内部）から採取した試料の XRD 結果を図 2.2.2-14 に示す。コンクリート側の接触界面では、僅かな範囲ではあるが Ca 濃度が低下している領域が確認された。XRD の結果からも内部で確認された $Ca(OH)_2$ が接触界面では消失していた。この結果より、コンクリート側では Ca が溶脱している可能性が考えられた。一方、ベントナイト側では、コンクリート側からの Ca の移行による濃度上昇が確認されなかった。エチレングリコール処理したベントナイト側の XRD 測定結果を図 2.2.2-15 に、層間陽イオン量の測定結果を図 2.2.2-16 に示す。エチレングリコール処理後の XRD では、C-S-H が存在すると $CaCO_3$ のピークの低角側に C-S-H-の最強ピークが認められる。しかし、Box-core-1 では C-S-H のピークは認められなかった。層間陽イオン量では、接触界面 0-3mm の試料においても Ca イオン量は微量であり、Ca 型化の割合が少ないことが推測される結果となった。また、1.4.1 項の Box-core-1 の XFAS による Ca 鉱物定量結果（図 2.2.2-17）においても、ベントナイトに含有する Ca 鉱物は、カルサイトと Ca 型モンモリロナイトに分けられ、C-S-H の生成を確認することはできなかった。さらに Ca 鉱物の割合も 8 割以上はカルサイトが占める結果となり、Ca 型モンモリロナイトの生成もわずかであることが推測された。この試料においては、相互作用によるセメントからベントナイトへの Ca の移行は非常に僅かであり、ベントナイトでは、顕著な変質は見られなかった。

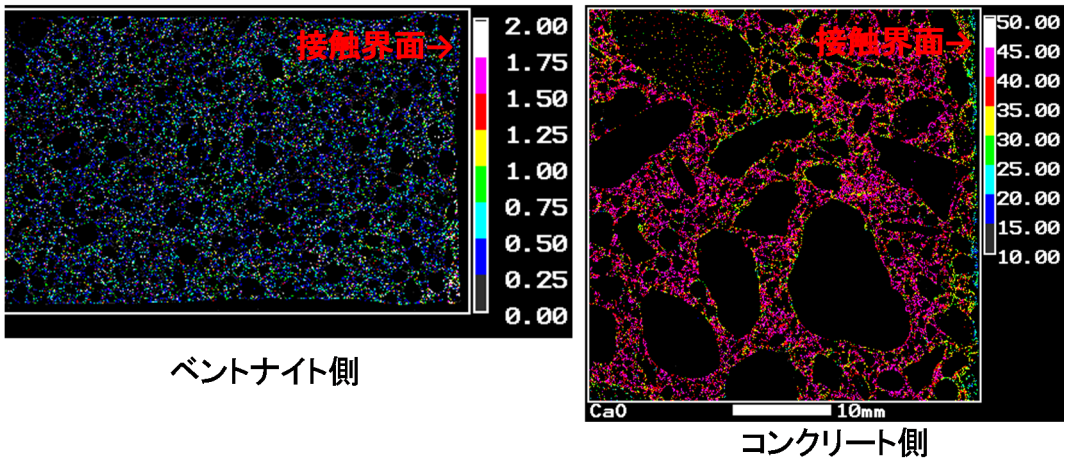


図 2.2.2-13　Box-core-1 の Ca 濃度分布

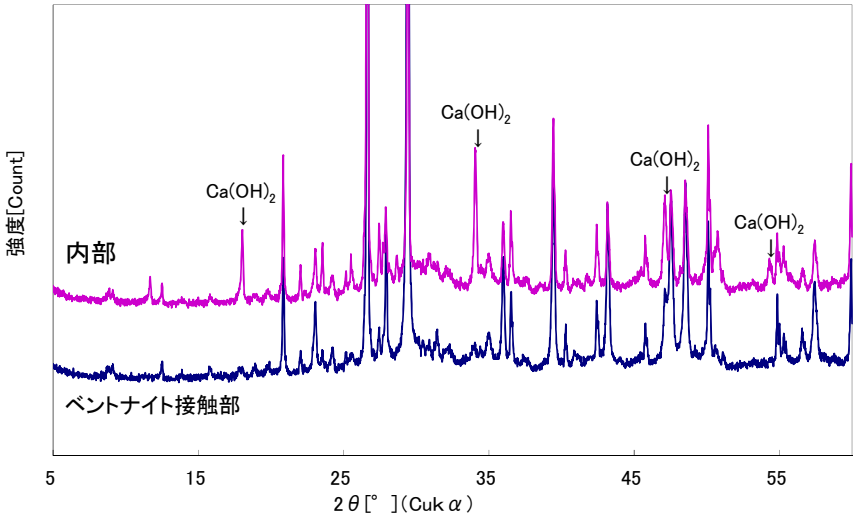


図 2.2.2-14　Box-core-1 コンクリート側の XRD

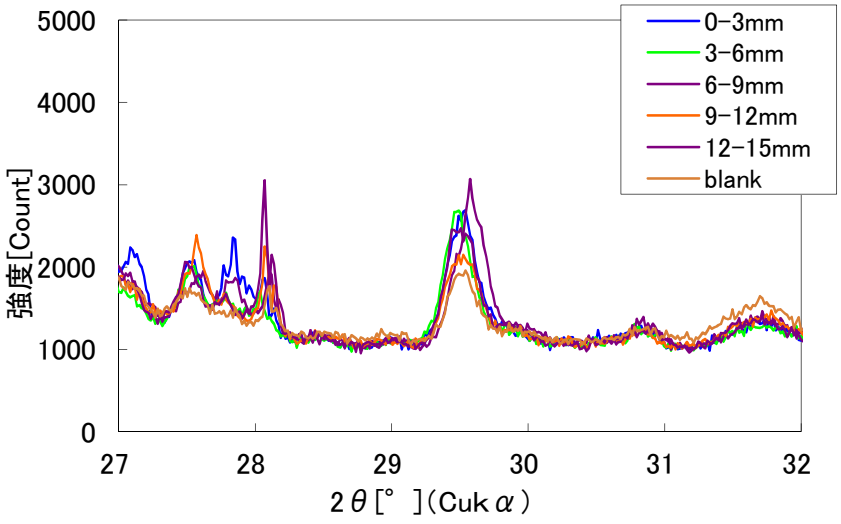


図 2.2.2-15　Box-core-1 のエチレングリコール処理後の XRD

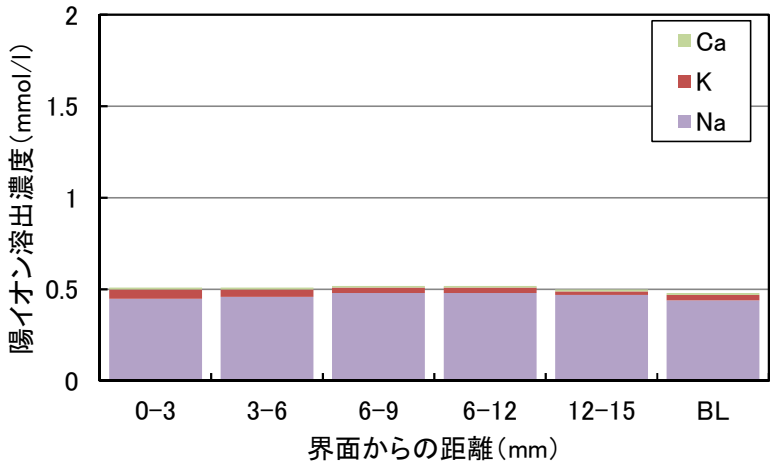


図 2.2.2-16　Box-core-1 の層間陽イオン量

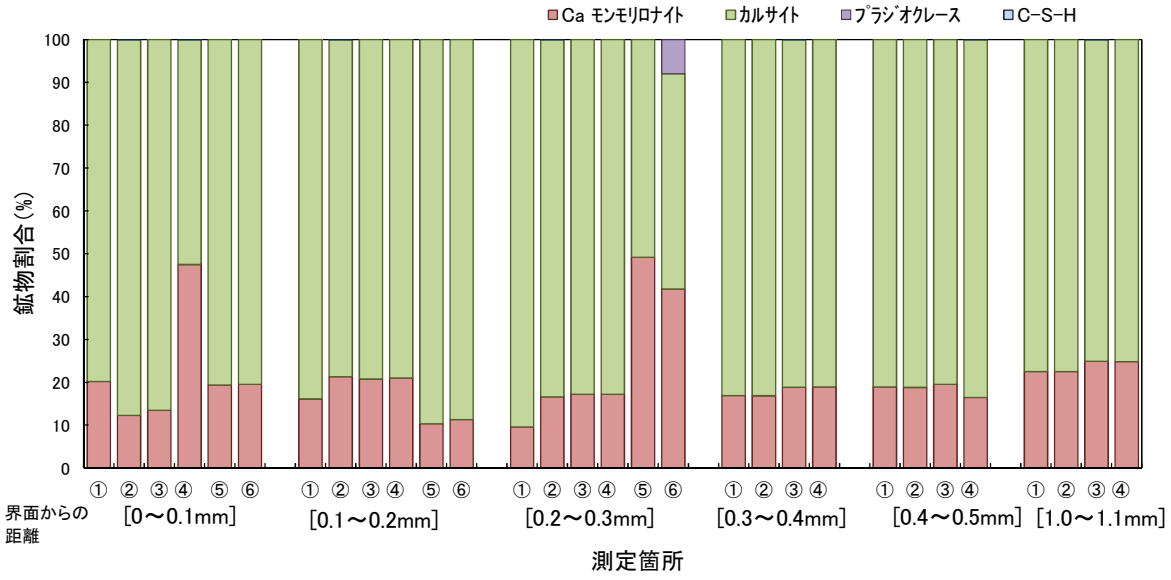


図 2.2.2-17　Box-core-1 の XAFS 分析より求めた Ca 鉱物割合（図 2.2.1-11 の再掲）

2)　Box-core-3

Box-core-3 は地下水流動が無い状況での炭酸化したセメントとベントナイトの接触部における化学変質挙動のケースである。後述するように分析からコンクリートの炭酸化が確認された。ベントナイトの飽和度は 0.9 程度であった。

Box-core-3 のコンクリート側の断面写真および Ca 濃度分布を図 2.2.2-18 に、コンクリート側の接触界面および接触界面から離れた部分（内部）から採取した試料の XRD 結果を図 2.2.2-19 に示す。Box-core-3 のコンクリート側では、接触界面から 30mm 程度の深さの領域において、Ca 濃度が極端に低下していないにも関わらず、フェノールフタレインによる発色が見られなかった。XRD による測定では、接触界面から採取した試料では、内部の試料に見られる $Ca(OH)_2$ は検出されず、$CaCO_3$ のピークが大きく、その含有量が多いことが示唆された。このことから Box-core-3 のコンクリートは、接触界面から 30mm 程度では炭酸化が生じていることが確認された。坑道の床コンクリートとして使用していた時期に炭酸化し、その後ベントナイトを施工した供試体であると推察された。

Box-core-3 ベントナイト側の Ca 濃度分布を図 2.2.2-20 に示す。ベントナイト側では、Ca 濃度は一様な分布となり、セメント側から Ca が移行している状況は確認されなかった。Box-core-3 のベントナイト側の層間陽イオン量の測定結果を図 2.2.2-21 に、XAFS により求めた Ca 鉱物割合を図 2.2.2-22 に示す。陽イオン量の測定結果からも Ca 型化している状況は確認されず、XFAS による結果においても C-S-H の生成および Ca 型モンモリロナイトは確認できなかった。Box-core-3 では、コンクリートが炭酸化していたことにより、セメントからの Ca 溶脱が見られず、セメントの影響によるベントナイトの変質は進んでいないものと推察された。

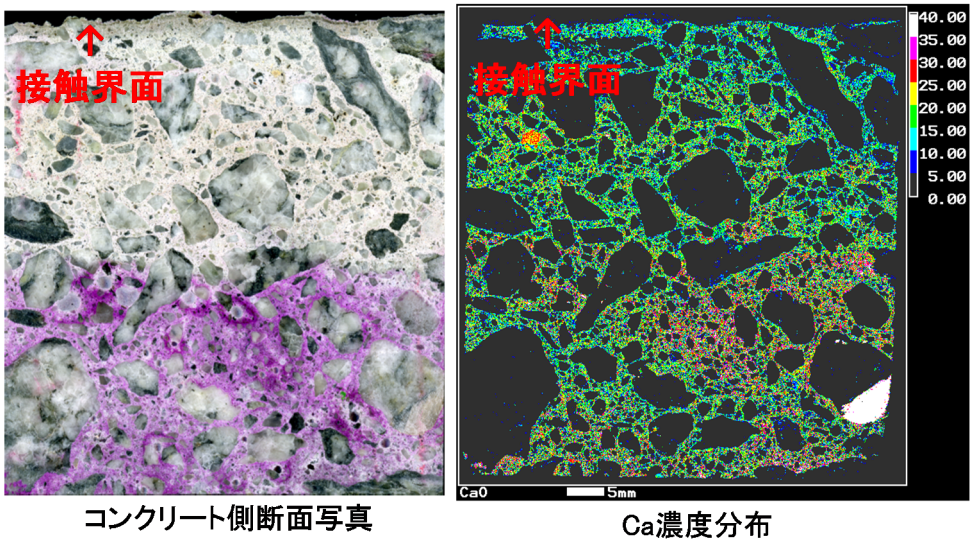


図 2.2.2-18　Box-core-3 のコンクリート側断面写真および Ca 濃度分布

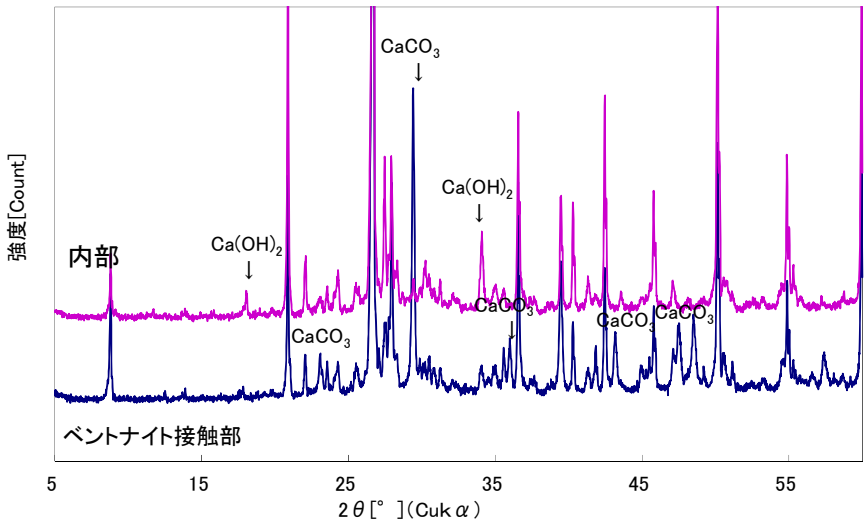


図 2.2.2-19　Box-core-3 のコンクリート側の XRD 結果

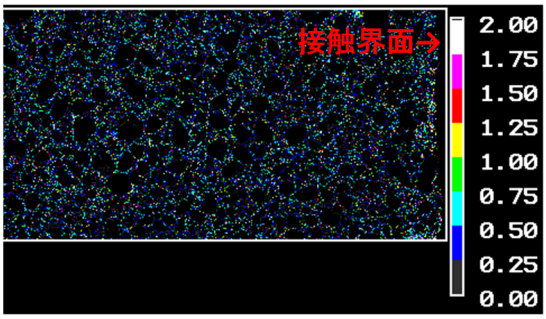


図 2.2.2-20　Box-core-3 のベントナイト側 Ca 濃度分布

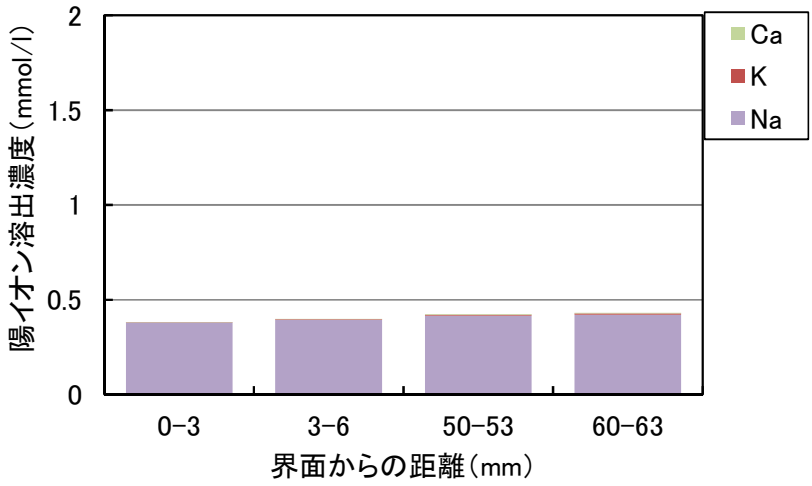


図 2.2.2-21　Box-core-3 の層間陽イオン量

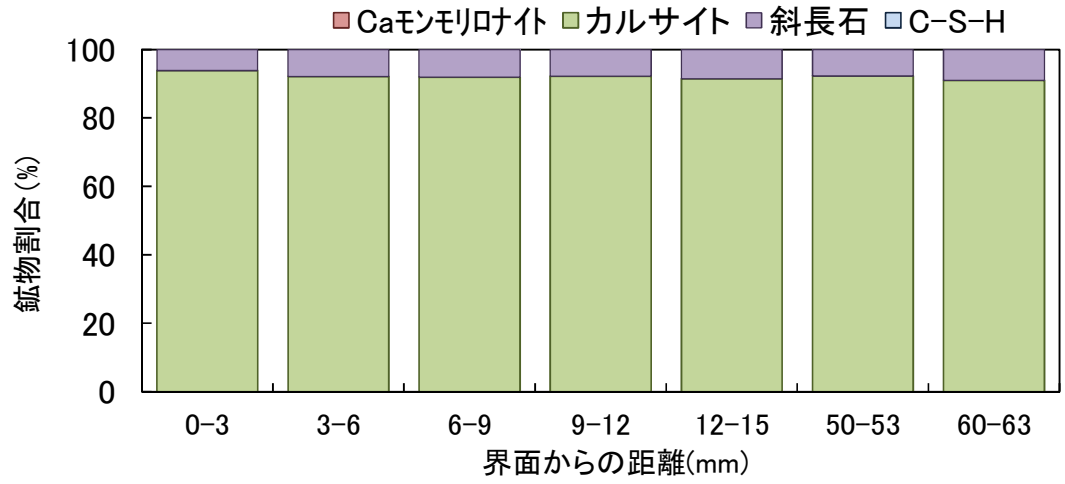


図 2.2.2-22　Box-core-3 の XAFS 分析より求めた Ca 鉱物割合

3)　GMT サイロ試料（Silo-block-1・Silo-core-1）

GMT サイロ試料は、混合セメントとベントナイトの接触部における化学変質挙動のケースである。採取前の試料は地下水に冠水していた。

Silo-core-1 の Ca 濃度分布を図 2.2.2-23 に示す。図 2.2.2-23 では同じ図をコンクリート側の濃度に合わせたカラーバー（左図）とベントナイト側の濃度に合わせたカラーバー（右図）で示した。コンクリート側においては、接触界面付近の Ca 濃度は一様で、接触界面付近で濃度が低下している状態は確認されなかった。一方、ベントナイト側では、接触界面付近にわずかに Ca 濃度が高い領域は存在していた。接触界面付近から採取したコンクリート試料および接触界面から遠い部分から採取したコンクリート試料（内部）の XRD 結果を図 2.2.2-24 に示す。接触界面付近と内部では概ね同じ XRD パターンとなり、接触界面付近のコンクリートに変質は見られない結果となった。GMT サイロ試料では、混合セメントが使用されており、内部においても $Ca(OH)_2$ のピークは小さく、健全なコンクリートにおいても OPC に比較して $Ca(OH)_2$ 量は少ない。そのため、セメント側からの Ca 溶脱は進みにくい状態であったと考えられる。Silo-block-1 のエチレングリコール処理後の XRD 結果を図 2.2.2-25 に、層間陽イオン量の測定結果を図 2.2.2-26 に示す。エチレングリコール処理後の XRD 結果から、接触界面 0-3mm においても C-S-H は確認されなかった。ベントナイトの層間陽イオン量では、接触界面 0-3mm で Ca はほとんど検出されず、層間陽イオンの分析結果からは Ca 型モンモリロナイトの生成も確認されなかった。1.4.1 項の XAFS による接触界面の Ca 鉱物割合の定量結果においては、接触界面近くの多くの測定点で Ca 鉱物はカルサイトと Ca 型モンモリロナイトに分けられ、測定点 3 点のみで C-S-H を含有する結果となった（図 2.2.2-27）。XAFS による結果では、Ca 型モンモリロナイトの存在が示唆されたが、Ca 型モンモリロナイトの割合は数%の Ca 含有量に対して 30%以下の点が多くを占め、Ca 型モンモリロナイトの割合はかなり少ない結果となっていた。以上より、GMT サイロ試料は、Sand box 試料と同様にセメントの影響によるベントナイトの変質はほとんど進んでいない状態であった。GMT サイロ試料では、コンクリートに混合セメントを使用しているため OPC より

も $Ca(OH)_2$ 量が少なく、ベントナイトへの Ca の移行が抑制され、ベントナイトの変質が進まなかったことが考えられる。

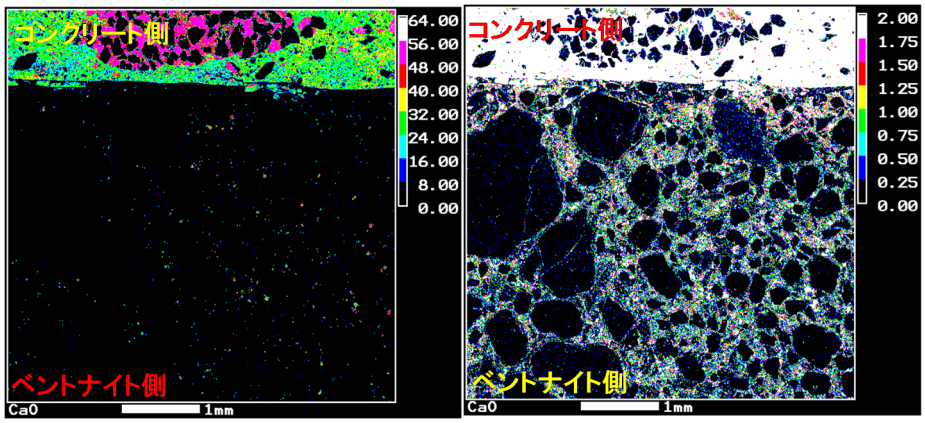


図 2.2.2-23　Silo-core-1 の Ca 濃度分布

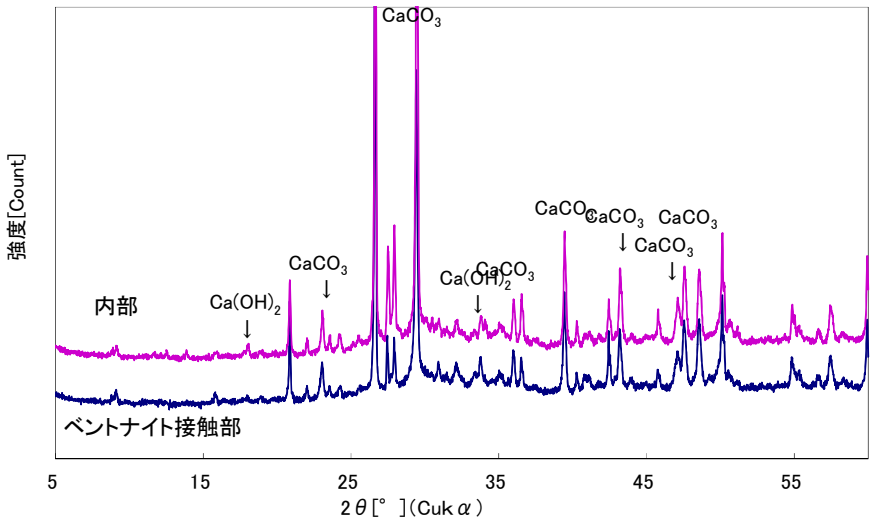


図 2.2.2-24　GMT サイロ試料のコンクリート部分の XRD 結果

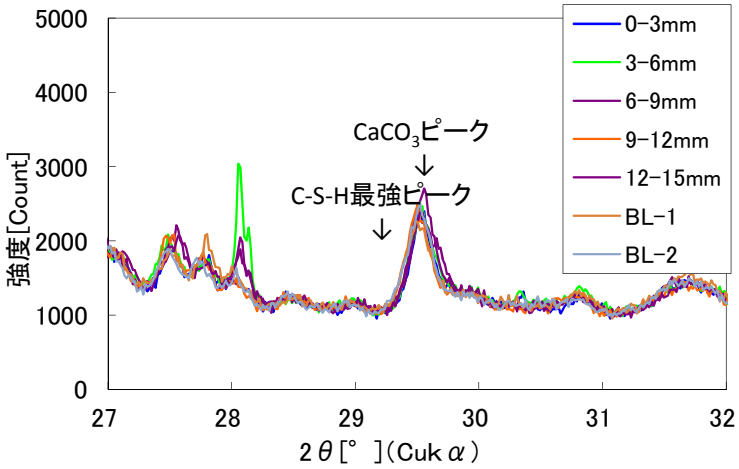


図 2.2.2-25　Silo-block-1 のエチレングリコール処理後の XRD

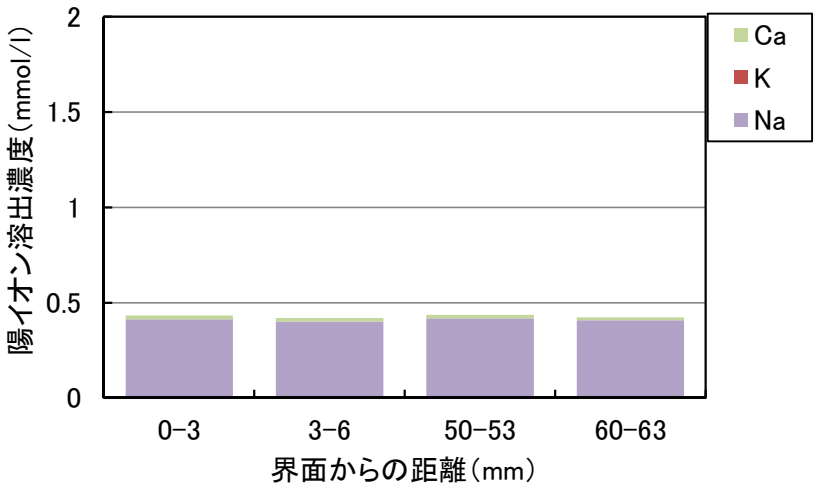


図 2.2.2-26　Silo-block-1 の層間陽イオン量

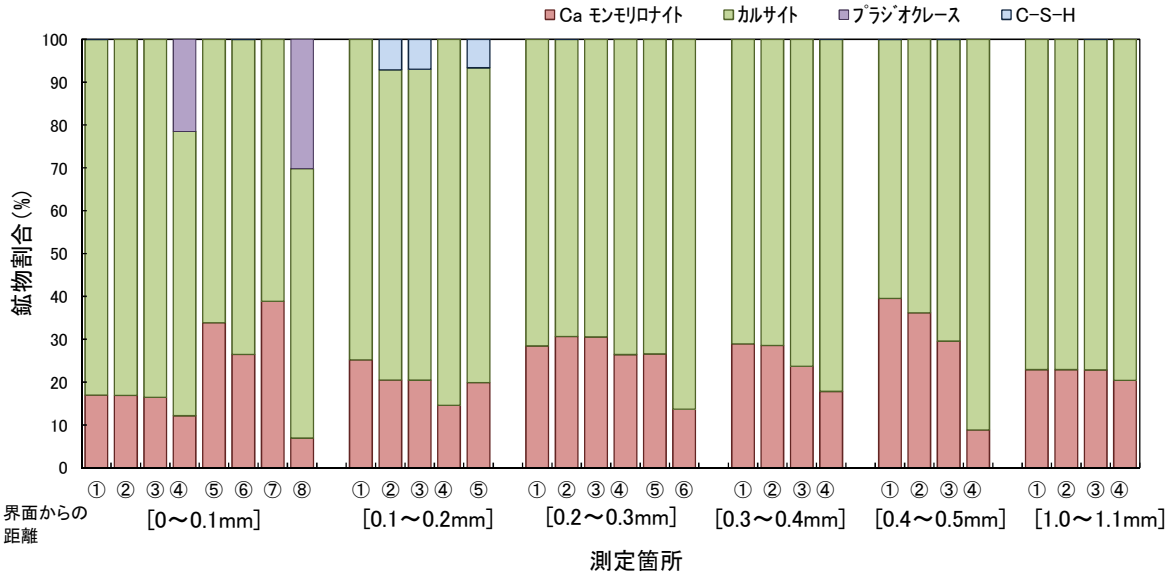


図 2.2.2-27　Silo-core-1 の XAFS 分析より求めた Ca 鉱物割合（図 2.2.1-17 の再掲）

(3)　まとめ

平成 29 年度までに取得したセメントーベントナイト接触界面の化学的変質に関するデータを整理し、変質メカニズムについてまとめた。

セメントーベントナイト接触試料の界面付近の詳細分析の結果からベントナイトと接触したセメント系材料から Ca が溶解し、ベントナイトへと移行することが確認できた。セメントの溶解挙動においては $Ca(OH)_2$ の選択的な溶解が確認され、ベントナイトと接触した場合にもセメント系材料からの Ca の溶脱過程は、溶液への溶解挙動と同様であった。また、OPC よりも Ca 量の少ない FAC では、Ca 溶脱が制限され、ベントナイトへの影響範囲も少ないことが確認された。セメントから移行した Ca は、Na 型モンモリロナイトを Ca 型化すると共にベントナイト側でベントナイトと反応し、二次鉱物として C-S-H を生成することを確認した。C-S-H の

生成にはベントナイトに含まれる SiO_2 やモンモリロナイトが寄与するが、C-S-H の生成にはモンモリロナイトよりも SiO_2 の溶解による寄与が大きいことが確認された。Na 型モンモリロナイトの Ca 型化については、Ca が少ない接触界面から離れた領域おいても生じる一方で、Ca の供給が十分な接触界面において、Na 型モンモリロナイトが残存する結果となった。このことから、圧縮ベントナイトにおいては Ca の供給が十分な状態でも Na 型モンモリロナイトが残存する可能性があることがわかった。圧縮ベントナイトの変質挙動は、材料種の影響や地下水組成の影響等明確ではない部分も残されることから、さらデータを拡充し、モデルへ反映させる必要があると考えられる。

Nagra GTS サイトから実環境条件下で長期間設置されていたコンクリートーベントナイト砂混合土接触供試体について接触界面付近の分析を実施し、セメントーベントナイト相互作用による実環境下の試料の変質状況を確認した。

① 壁コンクリートと接触した試料 Box-core-1 は、地下水流動が無い状況でのセメントーベントナイト接触部における化学変質挙動のケースである。Box-core-1 では、コンクリートからのベントナイト側への Ca の移行は少なく、ベントナイト側では C-S-H の生成は明確ではなかった。接触界面から 1mm の範囲では、Ca 型モンモリロナイトの存在が XAFS 分析より確認されたが、その量はごくわずかであることが推測された。

② 床コンクリートと接触した試料 Box-core-3 は、地下水流動が無い状況での炭酸化したセメントとベントナイトの接触部における化学変質挙動のケースである。Box-core-3 では、ベントナイトと接触させたコンクリート側に 30mm 程度の炭酸化層が見られ、コンクリートからの Ca の溶脱が認められなかった。そのため、ベントナイト側においても C-S-H の生成や Ca 型化のようなセメントによる影響は認められなかった。

③ GMT サイロ試料は、混合セメントとベントナイトの接触部における化学変質挙動のケースである。GMT サイロ試料 Silo-block-1・Silo-core-1 では、コンクリート側における Ca の溶脱範囲は非常に少なく、ベントナイトへの Ca 移行は僅かであったと推測された。GMT サイロ試料ではコンクリートに混合セメントが使用されており、OPC に比較して $Ca(OH)_2$ 量が少なかった。そのため、セメント影響によるベントナイト側の変質が顕著には確認されない結果になったことが考えられた。

2.2.3 セメントーベントナイト接触部の挙動把握のまとめ

セメント系材料およびベントナイト系材料の界面近傍では地下水を介した化学的相互作用により二次鉱物の沈殿やモンモリロナイト等の鉱物溶解が生じ、ベントナイト系材料の物質移行特性等が変化することが想定される。処分施設における長期間に亘る人工バリア変質挙動評価の精度向上のためには、セメント系材料およびベントナイト系材料の界面近傍で生じる変化を解明し、

モデルへ反映させることが重要となる。

平成 29 年度は、Nagra のグリムゼルテストサイトから採取したコンクリートーベントナイト砂混合土接触試料を分析した。この試料では、実環境下に長期間で設置していたことから、現実的な条件でのベントナイトの化学変質挙動に関するデータの取得を目的とした。また、ベントナイトのセメント接触部分における、特に C-S-H 等の分布について、これまでの検討で得られた知見と共に体系的に整理して、人工バリアの長期挙動評価に反映する知見をまとめた。

Nagra のグリムゼルテストサイトに施工されたコンクリートーベントナイト砂混合土接触試料を用いて、形状を保持した状態でコンクリート接触界面近傍におけるベントナイト砂混合土の XAFS 分析を実施した。本検討では、空間分解能 20μm でデータを取得することができた。また、XAFS スペクトルによる手法では、予めの蛍光スペクトルデータを取得し、Ca 濃度分布を求めることにより、砂を除去したベントナイト部分のスペクトルを取得できた。その結果、Box-core-1 試料の接触界面近傍のベントナイトには、Ca 型モンモリロナイトは確認されたが C-S-H の生成は確認できなかった。Silo-core-1 においても Ca 型モンモリロナイトは確認された。C-S-H については、検出した測定点が存在した。C-S-H の生成の有無は、さらに測定点を増やすことにより、明確な結果が得られるものと考えられる。

これまでに得られたセメントーベントナイト接触試料（長期材齢の模擬試料）及び Nagra のグリムゼルテストサイトから採取した試料の分析結果から、セメントーベントナイト接触試料界面近傍の化学変質について整理した。

長期材齢の模擬試料の界面付近の詳細分析の結果から、ベントナイトと接触したセメント系材料の変質挙動は、溶液に対する溶解挙動と同様な過程を辿ることが推測された。セメント側から Ca が溶脱し、ベントナイト側へ接触界面から Ca が移行することがわかった。ベントナイト側では、セメントから移行した Ca によりモンモリロナイトの Ca 型化及び二次鉱物として C-S-H が生成することが確認された。C-S-H の生成には、モンモリロナイトの溶解及びベントナイト中の随伴鉱物として存在する SiO_2 の溶解が寄与しているが、二次鉱物生成には SiO_2 の溶解の方が大きく寄与していたことが分かった。また、圧縮ベントナイト中では、Ca の供給が十分な接触界面においても Na 型モンモリロナイトが残存する可能性があることがわかった。圧縮ベントナイトの変質挙動は、材料種の影響や溶液組成の影響等明確ではない部分も残されることから、さらデータを拡充し、モデルへ反映させる必要があると考えられる。

Nagra のグリムゼルテストサイトから採取したコンクリートーベントナイト砂混合土接触供試体については、接触界面付近の分析結果を部位毎に整理した。地下水流動が無い状況でのセメントーベントナイト接触部における化学変質挙動のケースである Box-core-1 では、コンクリートからのベントナイト側への Ca の移行は少なく、ベントナイト側では Ca 型モンモリロナイトは確認されたが、C-S-H の生成は確認されなかった。地下水流動が無い状況での炭酸化したセメントとベントナイトの接触部における化学変質挙動のケースである Box-core-3 では、コンクリート側の炭酸化の影響と推測されるがコンクリートからの Ca の溶脱は認められなかった。また、ベントナイト側においても C-S-H の生成や Ca 型化のようなセメントによる影響は認められなかった。混合セメントとベントナイトの接触部における化学変質挙動のケースである GMT サイロ試料 Silo-block-1･Silo-core-1 では、コンクリート側における Ca の溶脱範囲は非常に少なく、ベント

ナイトへの Ca 移行は僅かであった。GMT サイロ試料ではコンクリートに混合セメントが使用されており、OPC に比較して $Ca(OH)_2$ 量が少なかった。そのため、セメント影響によるベントナイト側の変質が少なかったものと考えられる。

今後、本検討により得られた知見を化学解析の検証に活用し、解析の高度化に役立てていく。

2.2.4　－付録－　XAFS 分析の鉱物マッピングによるベントナイトの変質状況の観察

セメントーベントナイト接触試料による接触界面の分析では、ベントナイトの変質による鉱物変化を定量的に把握するために、XAFS 分析の適用性を検討した。

これまで、X 線吸収端近傍構造（XAFAS）測定で得られたベントナイトの XANES スペクトルをベントナイトに含まれる Ca 含有鉱物の XANES スペクトルを標準としてパターンフィッティングを行うことにより、二次鉱物として生成する C-S-H や Ca 型モンモリロナイトなどの Ca 含有鉱物の定量が可能であることがわかった。平成 27 年度[2]からは KEK 放射光施設の BL15A を利用し、試料形状を保持した状態で連続的に XAFS データを取得することにより、鉱物のマッピングデータを取得することを目的に検討した。

平成 28 年度、表 2.2.2-1 中の試料①を用いて XAFS による線分析を実施した[3]。測定対象とした試料①の Ca 濃度分布を図 2.2.1-1 に示す。試料①のベントナイト側は、接触界面から 6mm 程度までは Ca 濃度が高くなっている試料であった。試料①の接触界面近傍のベントナイト部分の XAFS 測定を実施した。

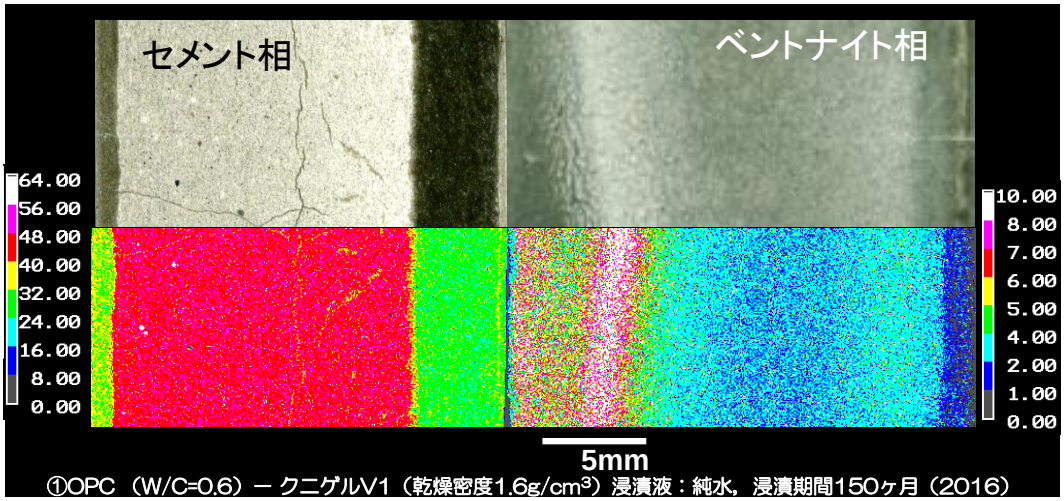


図 2.2.4-1　①OPC(W/C=0.6)－クニゲル V1(1.6g/cm³)，純水，76 ヶ月浸漬の Ca 濃度分布

線分析の測定条件を表 2.2.4-1 に示す。100μm 間隔で接触界面から 12mm までのデータを取得した。XANES スペクトルを図 2.2.4-2 に、そのデータをもとに鉱物割合をパターンフィ

ッティングから求めた結果を図 2.2.4-3 に示す。接触界面からベントナイト部分の鉱物変化を測定可能であることがわかった。

表 2.2.4-1　線分析測定条件

項　目	条　件
元素	Ca　K－edge
ビーム径	約 20 μm
測定エネルギー範囲	4.0～4.2keV
測定間隔	100 μm/点
測定点数	120 点
測定範囲	接触界面～12mm

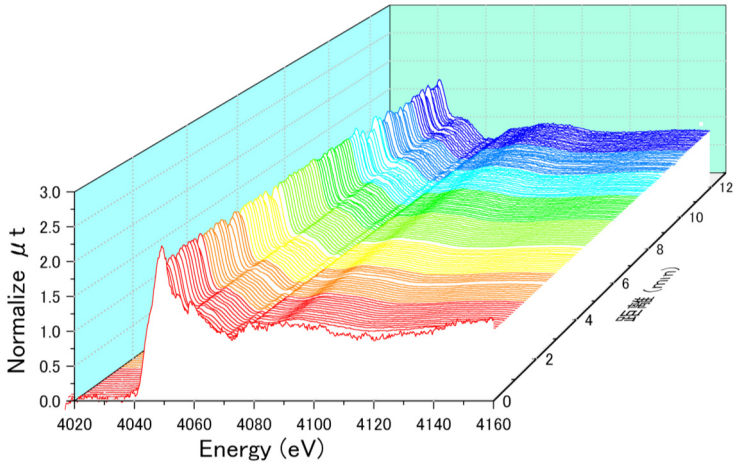


図 2.2.4-2　試料①の XANES スペクトル（接触界面から 12mm まで）

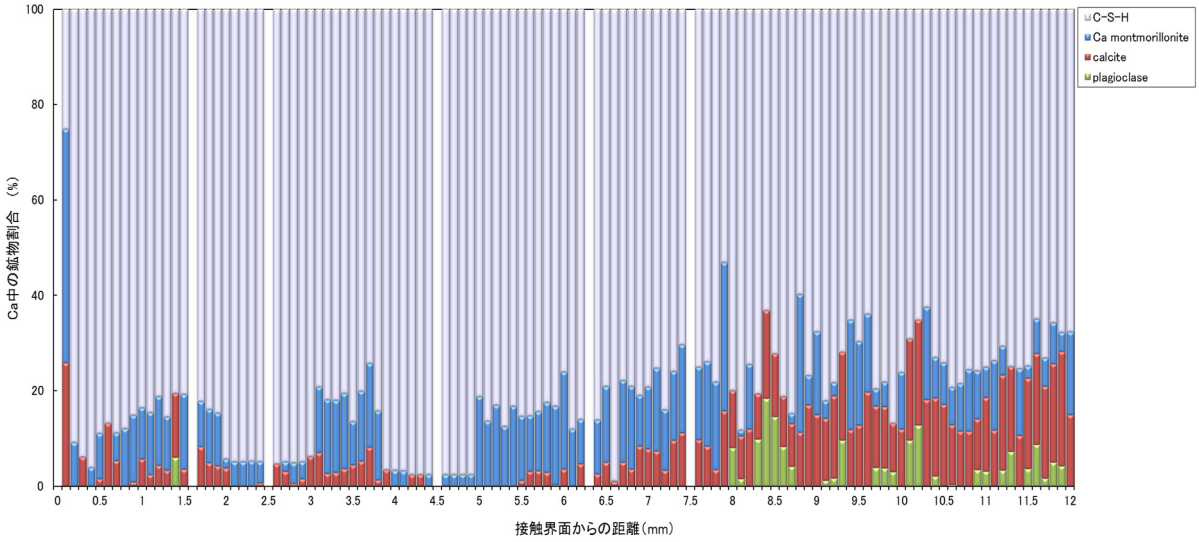


図 2.2.4-3　試料①の線分析による鉱物割合（CaO 中の鉱物割合）

平成 29 年度においては、面分析を実施し、鉱物のマッピングデータの取得を試みた。面分析の測定条件を表 2.2.4-2 示す。面分析では、測定間隔を 40μm とし、接触界面 0.5mm×奥側へ 6.0mm の範囲のデータを取得した。

表 2.2.4-2　面分析測定条件

項　目	条　件
元素	Ca　K－edge
ビーム径	約 20 μm
測定エネルギー範囲	4.0～4.2keV
測定間隔	40 μm/点
測定点数	1875 点
測定範囲	接触界面を含む 0.5×6.0mm

Ca の蛍光 X 線マッピングの結果を図 2.2.4-4 に示す。図 2.2.4-4 では、Ca 強度が高いほど白く、低い部分ほど黒く示されている。面分析の結果からパターンフィッティングにより鉱物割合を求めた。面分析のパターンフィッティングでは、解析処理を簡素化するために Ca 含有量に対して占める割合の多い鉱物である C-S-H、カルサイトおよび Ca 型モンモリロナイトにフィッティング対象鉱物を限定した。フィッティングにより求めた鉱物マッピングの結果を図 2.2.4-5 に示す。鉱物毎に割合を示したマッピング結果と 3 つの鉱物を合わせて示したマッピング結果を示す。鉱物のマッピング結果より、全体的に緑色示す結果となり、線分析の結果と同様に界面から 6mm の範囲においては C-S-H が占める割合が多くなっていたことがわかった。また、カルサイトの割合が多い部分が赤く点のように現れていた。この部分は Ca 蛍光 X 線マッピングにおける白い点となっている部分と対応する。ベントナイトの中には、カルサイトが粒のように存在しているか、あるいは凝集している箇所があることも確認された。

以上、セメント影響により変質したベントナイトの鉱物変化を、XAFS 分析を適用することにより、Ca 鉱物量のマッピングデータとして取得することが可能となった。このようにして求めた鉱物割合データと EPMA 等から測定した Ca 含有量のデータを合わせることにより、鉱物量を定量的に示すことができると考えられる。最適な測定条件の検討およびフィッティング精度の検証など検討の余地は残しているが、目的とした鉱物のマッピングデータを XAFS 分析により得られることがわかった。

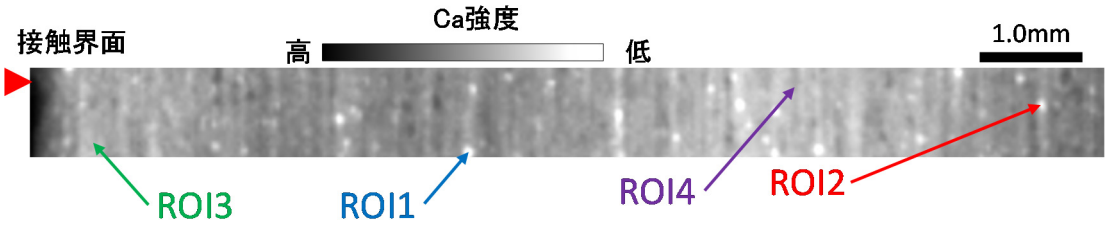


図 2.2.4-4　Ca 蛍光 X 線マッピング

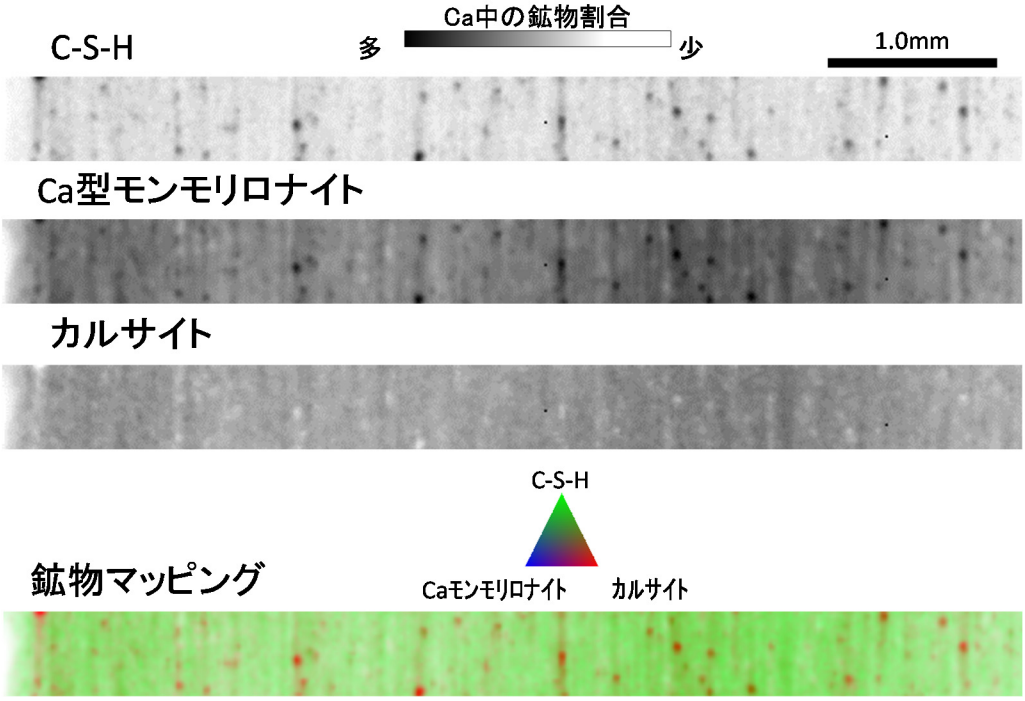


図 2.2.4-5　フィッティングより求めた鉱物マッピング

2.3　ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化

ここでは、人工バリアの長期挙動の化学解析におけるモンモリロナイトの溶解速度式の高度化を目的とし、圧密状態での実効反応表面積についてモデル化を行った。平成 24 年度までに圧縮系でのベントナイトの溶解速度に関する試験で把握した、圧密状態でのモンモリロナイトの粒子端面のマスキングによる溶解速度の低下[8]について、モンモリロナイトの溶解速度式の実効反応表面積を試験結果に基づく数学モデルにすることにより信頼性を向上させる検討を実施した。

平成 28 年度までに、ベントナイト系材料の変質に伴うモンモリロナイト溶解現象に関し、モンテカルロシミュレーションによる円盤状粒子を仮定した凝集構造の平衡状態の計算、その円盤状粒子同士の近接状態での反応表面積の減少を基に評価し、試験で観測されている圧密下での溶解速度の遅延を物理的に説明、定式化し、解析に反映するための検討を行った[3]。平成 29 年度は、これまでに検討したモンテカルロミュレーションによる手法[3]について、ベントナイト系材料の乾燥密度の変化に応じた実効反応表面積の応答を、充填粒子の平衡構造を考慮した物理学的意味づけが可能な数式を導出した。

2.3.1　緒論

(1)　実施概要

montmorillonite 粒子は、高密度に圧縮するとその溶解速度が大きく低下することが知られている。この原因の一つとして、密度の増加にともなって粒子の端部が他の粒子に遮蔽され、実効的な反応表面積が減少することが考えられている(マスキング効果)。montmorillonite 粒子は、低密度条件では粘土粒子特有の面－端構造を形成することが知られている。しかし、高密度条件では複雑な積層構造を有していると推察されるが、その構造はほとんど明らかにされていない。したがって、さまざまな密度条件において montmorillonite 粒子がどのような平衡構造を示し、粒子の反応表面積がどの程度であるか調べることが、溶解速度の予測において重要である。

これまでの研究 [2][3][6][7] では、montmorillonite 粒子を円板状粒子に近似した Monte Carlo 解析を行い、粒子の熱力学的平衡構造を計算してきた。低密度条件(～0.02 Mg/m^3 程度)では粒子間相互作用に四重極ポテンシャルを仮定し、マスキング効果による実効比端面積の減少について調べた [2]。四重極ポテンシャルは粘土粒子の相互作用をよく表し、粒子の面－端構造を適切に再現するが、モデルの性質上、電気二重層同士の干渉が生じるような高密度では適用できない。そこで、高密度条件では粒子間ポテンシャルに剛体ポテンシャルのみを仮定した Monte Carlo 解析により粒子の平衡構造を求め、実効比端面積の試算を行った [3]。また、粒子の多分散性の影響や粒子の初期配置の依存性を確認するために高密度条件における平衡構造の詳細解析を行った。その結果、高密度条件では粒子の多分散性が実効比端面積に及ぼす影響は小さく、初期配置によって平衡状態とは別の準安定状態のような構造を示す可能性があることが示唆された [3]。また、粒子層内の空隙の幾何学的特性量を定量化することによる平衡判定方法を用いて、剛体ポテンシャルを用いた Monte Carlo 解析を低－中密度条件まで拡張

し、四重極ポテンシャルを用いた低密度条件の解析結果との比較により、両ポテンシャルによる解析結果が中密度条件で整合的であるかを調べた。その結果、両ポテンシャルによる平衡構造は粒子の排除体積がオーバーラップするような密度条件 (0.01～0.05Mg/m^3 程度) では類似した構造を示すことが明らかになった。また、両ポテンシャルにおける実効比端面積の結果も全体として整合的であったことから、中ー高密度条件における剛体ポテンシャル解析の妥当性がある程度示された。さらに、AFM による montmorillonite の溶解速度の測定結果と本解析結果の比較を行うと、両者に良い一致が見られた。このことにより、montmorillonite 粒子の密度増加にともなう溶解速度の低下は、粒子端部が他の粒子によって遮蔽されることが主要な要因であることが示唆された [3]。

本検討では、溶解速度モデルへの本解析の適用性をより詳細に検討するために、四重極ポテンシャル解析における粒子数を剛体ポテンシャル解析における粒子数に統一した平衡構造の解析および、高密度条件における剛体ポテンシャル解析において計算領域のサイズ依存性を考慮した解析を行う。また、四重極ポテンシャルと剛体ポテンシャルの平衡構造の類似性に関して、統計力学的観点からその考察を行い、実効比端面積と乾燥密度の関係を物理的根拠のある形で定式化を行うことを目的とする。

2.3.2 解析方法

(1) 解析の概要

Monte Carlo 法は、ある統計集団の微視的状態を出現確率に応じて乱数により生成させて平衡状態を求める手法であり、分子や粒子集団の熱力学的平衡構造の解析などに用いられる [9][10]。本研究では本来シート状である montmorillonite 粒子を厚みのない円板状粒子 (platelet) と仮定した構造解析を行う。球状粒子のような等方的なポテンシャルを有する系の構造解析については数多く行われている。しかしながら、platelet のような粒子の場合は粒子の姿勢が相互作用に影響するため、本解析では密度条件に応じた 2 つの粒子間相互作用モデルを適用した。粒子間相互作用の詳細については後に詳述する。

Monte Carlo 解析によって得られた平衡構造に基づいて、円板状粒子の端部の内、他の粒子によって遮蔽される領域をモデル計算により同定する。さらに、得られた遮蔽領域と粒子端部の面積の比からさまざまな密度条件における実効比端面積を算出し、その定式化を行う。

(2) 解析条件

図 2.3.2-1 に、本解析で仮定した円板状粒子の概要を示す。本解析では montmorillonite 粒子を直径σ= 450 nm、厚さ d= 1 nm を有する単分散の円板状粒子と仮定した。ただし、Monte Carlo 解析による平衡構造の計算では厚みのない円板 (platelet) を仮定し、実効比端面積などの緒量を算出する際は上記の厚さを考慮した。

四重極ポテンシャルを仮定した解析および剛体ポテンシャルを仮定した低ー中密度条件における解析では、円板状粒子の粒子数 N= 400 とした。計算領域は全ての方向に周期境界を設定

した体積 Vの立方体を仮定し、密度条件に応じて計算領域の大きさを変化させて解析を行った。剛体ポテンシャルを仮定した高密度条件における解析では、計算領域の一辺の大きさを粒子直径の 3 倍に固定した立方体とし、密度条件に応じて粒子数を変化させて解析を行った。
初期条件は一様乱数を用いて粒子の位置ベクトルおよび法線ベクトルを与え、交差判定により粒子同士がオーバーラップしないように配置した。高密度条件では粒子が取り得る状態数が非常に少なくなり粒子をランダムに配置することが困難になるため、法線ベクトルに制限を設けることで粒子をあらかじめ一方向に配向させて初期条件を設定した。Monte Carlo 解析では粒子の位置及び姿勢を乱数によって更新し、Metropolis の方法に基づく推移確率の計算により推移後の状態を求めた。本解析では、1 並進あたりの最大移動量Δr=0.02σ、法線ベクトルの各成分の変化量Δv=0.02 とした。

四重極ポテンシャルを仮定した解析では、系全体のエネルギーが一定になった場合を平衡状態と判定とした。剛体ポテンシャルを仮定した解析では、粒子が交差しない場合のエネルギー差は 0、交差した場合のエネルギー差は無限大となるため、系全体のエネルギーをモニタリングすることができない。したがって、本解析では粒子層内の空隙の特性量を評価することにより平衡判定を行った過去の解析 [2] を参考にし、Monte Carlo step が 600 万回に達した場合を平衡構造と判定した。

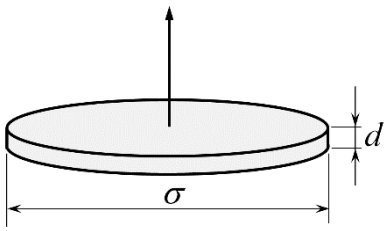


図 2.3.2-1　円板状粒子の形状

(3) 粒子間相互作用

4) 四重極ポテンシャル

本解析では低密度条件(～ 0.02 Mg/m³ 程度)における粒子間相互作用に Dijkstra et al. [11] によって提案された四重極ポテンシャルを仮定した。これは円板状粒子を均一な電荷分布をもつ粒子と周囲の電気二重層から成る“囲われた”セル(Wigner-Seitz cell)に置き換え、各セルが有する電気二重層の影響を含めた実効的なポテンシャルを厚みのない円板 (platelet) に作用させるという仮定に基づいて構築される。これらの仮定は、他の粒子が有する電荷によって別の粒子の電気二重層が乱されない程度に希薄な系でのみ成立する。Dijkstra et al.の論文では上記の仮定の成立範囲については具体的に述べられていない。

上記の仮定に基づき、以下では四重極ポテンシャルの粒子間相互作用の計算方法を示す。各粒子の中心の位置ベクトルを $\boldsymbol{R}_i$、単位法線ベクトルを $\boldsymbol{n}_i$とすると、$\{\boldsymbol{X}_i\}=\{\boldsymbol{R}_i,\boldsymbol{n}_i\}$ $(1\le i\le N)$ の configuration を有する N体の platelet 問題における系の総ポテンシャルエネルギー V_Nは次式のように表すことができる。

$$V_N(\{\boldsymbol{X}_i\})=\sum\sum_{i<j} v_{QQ}(\boldsymbol{X}_i,\boldsymbol{X}_j) \qquad (2.3.2\text{-}1)$$

$$v_{QQ}\left(\boldsymbol{X}_i,\boldsymbol{X}_j\right)=-\frac{1}{9}\boldsymbol{Q}_i:\boldsymbol{T}_{ij}^{(4)}:\boldsymbol{Q}_j \tag{2.3.2-2}$$

ここで $\boldsymbol{Q}_i$ は四重極テンソルとよばれる 2 階のテンソルであり、個々の platelet およびその周囲の電気二重層の影響を含む四重極モーメント Q(スカラー定数) を用いて次式で与えられる。

$$\boldsymbol{Q}_i=\frac{Q}{2}\left(3\boldsymbol{n}_i\boldsymbol{n}_i-\boldsymbol{I}\right) \tag{2.3.2-3}$$

四重極モーメント Q は [C·m²] の単位を持ち、個々の platelet およびその周囲の電気二重層の影響を含む見かけのポテンシャルの大きさを表す。また式 (2.3.2-2) に現れる $\boldsymbol{T}_{ij}^{(4)}$ は 4 階のテンソルであり、platelet の相対位置ベクトル $\boldsymbol{R}_{ij}(=\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)$ を用いて次式で表される。

$$\boldsymbol{T}_{ij}^{(4)}=-\nabla_i^{(4)}\frac{1}{\varepsilon\left|\boldsymbol{R}_{ij}\right|} \tag{2.3.2-4}$$

ここで ε は誘電率である。Blum and Torruella [12] によれば、式 (2.3.2-2) で与えられる 2 体間の相互作用ポテンシャルは、2 体間の相対的な位置関係から次式で表される。

$$v_{QQ}\left(\boldsymbol{R}_{ij},\boldsymbol{n}_i,\boldsymbol{n}_j\right)=\frac{3Q^2}{4\varepsilon\left|\boldsymbol{R}_{ij}\right|^5}\Phi^{224}(i,j) \tag{2.3.2-5}$$

ここで $\Phi^{224}(i,j)$ は platelet i および j に関する rotational invariant である。Fig.2.2 に示すように、各 platelet の法線ベクトル $\boldsymbol{n}_i$ および $\boldsymbol{n}_j$ を相対位置ベクトル $\boldsymbol{R}_{ij}$ を軸とした極座標 $\Omega_i=(\phi_i,\varphi_i)$ および $\Omega_j=(\phi_j,\varphi_j)$ として表した場合、$\Phi^{224}(i,j)$ は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\Phi^{224}(i,j)=&1-5\cos^2\phi_i-5\cos^2\phi_j-15\cos^2\phi_i\cos^2\phi_j\\&+2\left[\sin\phi_i\sin\phi_j\cos\left(\varphi_i-\varphi_j\right)-4\cos\phi_i\cos\phi_j\right]^2\end{aligned} \tag{2.3.2-6}$$

式 (2.3.2-5) および式 (2.3.2-6) より、2 つの platelet 間の相対位置および相対角度から、式 (2.3.2-2) の相互作用ポテンシャルが算出できる。

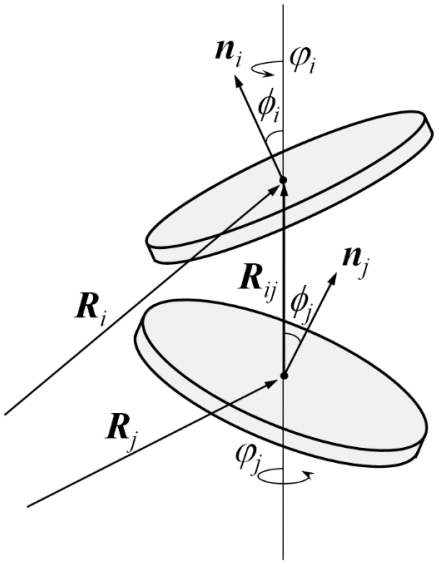


図 2.3.2-2　2 つの platelet の位置関係

実際の解析では、四重極モーメント Q は無次元ポテンシャル $Q^2/\varepsilon k_B T\sigma^5$ で与えられる。Dijkstra et al.[11] によると、$700e$ 程度の表面電荷を有する Laponite が 10^{-4}M 程度の電解質溶液中に存在する場合、無次元ポテンシャル $Q^2/\varepsilon k_B T\sigma^5$ は 0.065 程度になると概算されている。

上記の四重極ポテンシャルによる相互作用モデルを用いて、2 つの platelet 間のポテンシャル計算を行っている [2]。図 2.3.2-3 に示すような位置関係の platelet に関して、図 2.3.2-4 は platelet を縦に配置して、相対距離 l および相対角度 θ を変化させた場合の結果、また図 2.3.2-5 は粒子間距離 l を固定し、配置角度 α 及び相対角度 θ を変化させた場合の結果を示している。これらの結果より、四重極ポテンシャルでは 2 つの platelet が直交し、T 字状の配置を形成する場合がエネルギー的に有利であることがわかる。これは platelet が粘土粒子特有の面－端構造を有する "house of cards" 構造を取りやすくなることを表している。

実際は、四重極ポテンシャルのみを考慮した場合、粒子同士のオーバーラップのような非現実的な配置が起こり得るため、次節で述べる粒子の交差判定を併用し、粒子同士の交差を回避している。また、2 つの platelet がほとんど平衡に配置し、それぞれの法線ベクトルが R_{ij} に対して 45deg. 程度の方向を示す場合などにおいて、四重極ポテンシャルは非物理的な結果をもたらすことが報告されている。このような非現実的な相互作用を回避するために、platelet の中心間距離が $\sigma/2$ を下回る場合には過大なポテンシャルを作用させることで斥力の障害を設けている。

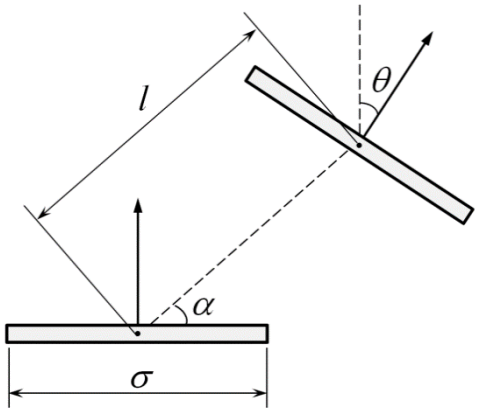


図 2.3.2-3　platelet の配置に関する変数の定義

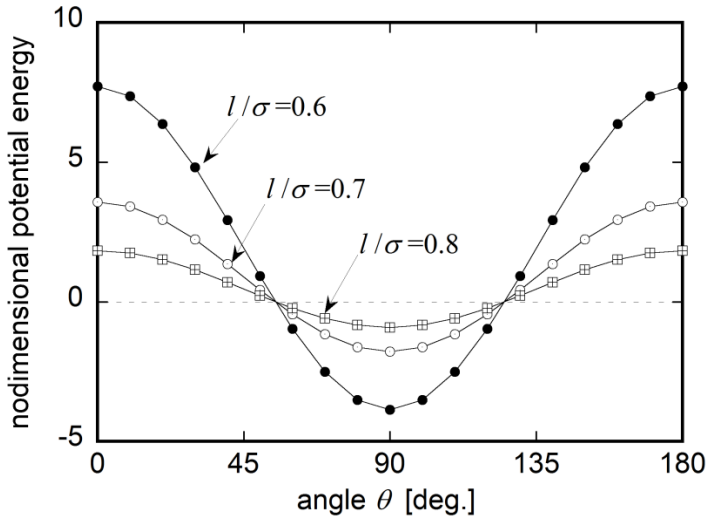


図 2.3.2-4　相対距離および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係(配置角度α=90deg.)[2]

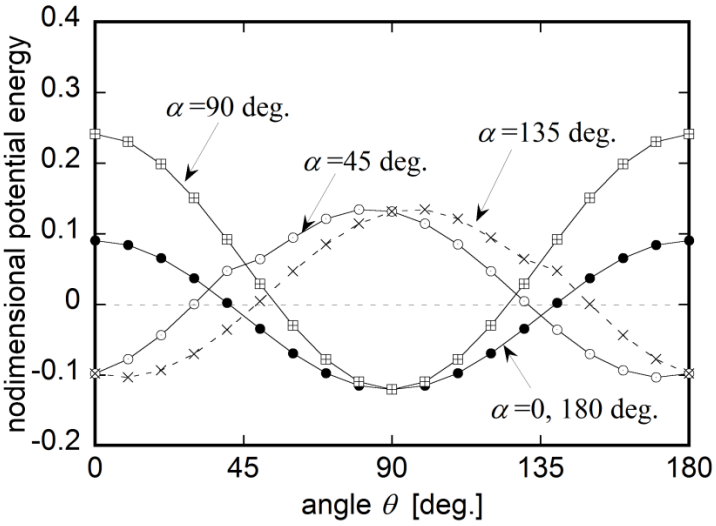


図 2.3.2-5　配置角度および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係(距離 l/σ=1.2)[2]

5)　剛体ポテンシャル

先に述べたように、四重極ポテンシャルはそのモデルの制約上、高密度条件では適用することができない。したがって、四重極ポテンシャルによる解析に加えて、円板状粒子の剛体ポテンシャルのみを仮定した構造解析を行った。剛体ポテンシャルによる解析は高温度条件下、すなわち前節で述べた無次元ポテンシャル $Q^2/\varepsilon k_B T\sigma^5=0$ の条件における四重極ポテンシャルの解析に相当する。

一般的な剛体球ポテンシャルはその等方性から粒子間距離のみの関数として表現されるが、本解析で用いた platelet の場合はその相対的姿勢にも依存するため、距離の関数として与えることはできない。そこで本解析では 2 体円板状粒子間の相対位置に関する幾何学的な計算から交差判定を行い、交差と判定された場合に過大なポテンシャルエネルギーを作用させることにより剛体ポテンシャルを導入した。

以下に、本解析で導入した円板状粒子の交差判定の計算方法を述べる。図 2.3.2-6 のよう

に、厚みのない 2 つの円板状粒子の中心座標の位置ベクトルをそれぞれ $\boldsymbol{p}$ および $\boldsymbol{q}$ 粒子の法線ベクトルをそれぞれ $\boldsymbol{m}$ および $\boldsymbol{n}$ とする。それぞれの円板が含まれる平面を考え、その交線を L とすると、交線 L の方向ベクトル $\boldsymbol{e}$ は次式で与えられる。

$$\boldsymbol{e}=\boldsymbol{m}\times\boldsymbol{n} \qquad \text{or} \qquad (e_x,e_y,e_z)=(m_yn_z-m_zn_y,m_zn_x-m_xn_z,m_xn_y-m_yn_x) \tag{2.3.2-7}$$

ただし $\boldsymbol{e}$ は単位ベクトルではない。また各円板を含む 2 つの平面の方程式はそれぞれ次式で与えられる。

$$m_xx+m_yy+m_zz=d_m \tag{2.3.2-8}$$

$$n_xx+n_yy+n_zz=d_n \tag{2.3.2-9}$$

ここで d_m および d_n は定数である。d_m および d_n は、それぞれの円板の中心が平面に含まれることから次のように求めることができる。

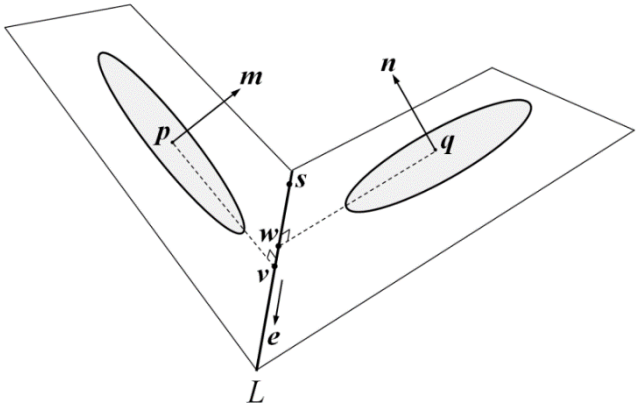


図 2.3.2-6　2 つの platelet の位置関係

$$d_m=m_xp_x+m_yp_y+m_zp_z \tag{2.3.2-10}$$

$$d_n=n_xq_x+n_yq_y+n_zq_z \tag{2.3.2-11}$$

次に、交線 L 上の任意の点の位置ベクトル $\boldsymbol{s}$ を求める。点 $\boldsymbol{s}$ には任意性があり、例えば点 $\boldsymbol{s}$ が x–y 平面に存在すると仮定すると、式(2.3.2-8)～ 式(2.3.2-11)から位置ベクトル $\boldsymbol{s}$ の各成分はそれぞれ次のように求められる。

$$s_x=\frac{d_mn_y-d_nm_y}{m_xn_y-m_yn_x}=\frac{1}{e_z}(d_mn_y-d_nm_y) \tag{2.3.2-12}$$

$$s_y=\frac{d_mn_x-d_nm_x}{-(m_xn_y-m_yn_x)}=-\frac{1}{e_z}(d_mn_x-d_nm_x) \tag{2.3.2-13}$$

$$s_z=0 \tag{2.3.2-14}$$

点 $\boldsymbol{s}$ が x–y 平面に存在しない場合(e_z=0)は s_y=0 として、

$$(s_x, s_y, s_z)=\left(-\frac{1}{e_y}(d_m n_z - d_n m_z), 0, \frac{1}{e_y}(d_m n_x - d_n m_x)\right) \quad (2.3.2\text{-}15)$$

さらに、e_y=0 および e_z=0 の場合は、

$$(s_x, s_y, s_z)=\left(0, \frac{1}{e_x}(d_m n_z - d_n m_z), -\frac{1}{e_x}(d_m n_y - d_n m_y)\right) \quad (2.3.2\text{-}16)$$

として任意の点 $\boldsymbol{s}$ を求めることができる。e_x、e_y および e_z が全て 0 の場合は 2 つの円板は平行であり、交線は存在しない。次に、$\boldsymbol{s}=(s_x, s_y, s_z)$ および $\boldsymbol{e}=(e_x, e_y, e_z)$ を用いて交線 L のパラメーター表示を行う。点 $\boldsymbol{s}$ を始点とした場合、交線 L 上の任意の点の位置ベクトル $\boldsymbol{x}=(x, y, z)$ は次式で表される。

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{s} + t\boldsymbol{e}, \qquad \text{or} \qquad (x, y, z) = (s_x + te_x, s_y + te_y, s_z + te_z) \quad (2.3.2\text{-}17)$$

ここで t は任意の定数である。片方の円板の中心 $\boldsymbol{p}$ から交線 L 上の任意の点に向かうベクトル $\boldsymbol{s} + t\boldsymbol{e} - \boldsymbol{p}$ が交線 L の方向ベクトル $\boldsymbol{e}$ と直交した場合、そのベクトルが点 $\boldsymbol{p}$ から下ろした垂線の足 $\boldsymbol{v}$ を表す。したがって 2 つのベクトルの内積からベクトル $\boldsymbol{v}$ が次のように表される。

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{s} + \frac{\boldsymbol{e}\cdot(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{s})}{\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{e}}\boldsymbol{e} \quad (2.3.2\text{-}18)$$

円板の中心 $\boldsymbol{p}$ と垂線の足 $\boldsymbol{v}$ の間の距離が円板半径 R よりも小さければ、交線 L と円板 $\boldsymbol{p}$ の表面は交わらない。したがって次式の条件が満たされれば、少なくとも 2 つの円板の交差は起こり得ないということがわかる。

$$|\boldsymbol{p}-\boldsymbol{v}| > R \quad (2.3.2\text{-}19)$$

同じように、もう 1 つの円板中心 $\boldsymbol{q}$ から下ろした垂線の愛を $\boldsymbol{w}$ とすると、ベクトル $\boldsymbol{w}$ は次式で表される。

$$\boldsymbol{w} = \boldsymbol{s} + \frac{\boldsymbol{e}\cdot(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{s})}{\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{e}}\boldsymbol{e} \quad (2.3.2\text{-}20)$$

式 (2.3.2-19) と同様に、円板 $\boldsymbol{q}$ が交線 L と交差しない条件は次のようになる。

$$|\boldsymbol{q}-\boldsymbol{w}| > R \quad (2.3.2\text{-}21)$$

2 つの円板に対して、式 (2.3.2-19) および式 (2.3.2-21) の両方の条件を満たさなかった場合は、交差が起こり得る。各円板が交線 L と交差する範囲は、交線 L 上のそれぞれ次の範囲である。

$$\boldsymbol{v} - \sqrt{R^2 - (\boldsymbol{p}-\boldsymbol{v})^2}\,\boldsymbol{e} < \boldsymbol{x} < \boldsymbol{v} + \sqrt{R^2 - (\boldsymbol{p}-\boldsymbol{v})^2}\,\boldsymbol{e} \quad (2.3.2\text{-}22)$$

$$\boldsymbol{w} - \sqrt{R^2 - (\boldsymbol{q}-\boldsymbol{w})^2}\,\boldsymbol{e} < \boldsymbol{x} < \boldsymbol{v} + \sqrt{R^2 - (\boldsymbol{q}-\boldsymbol{w})^2}\,\boldsymbol{e} \quad (2.3.2\text{-}23)$$

したがって、式 (2.3.2-22) および式 (2.3.2-23) で示されるそれぞれの範囲がオーバーラップした場合に、2 つの円板が交差すると判定される。円板が交差した場合には、前の状態からの

エネルギー差を無限大、交差しない場合にはエネルギー差 0 とすることにより、剛体ポテンシャルの導入を行う。

(4) 遮蔽領域のモデル化

Monte Carlo 解析によって得られた montmorillonite 粒子の平衡構造から実効比端面積の算出を行うために、他の粒子によって遮蔽される粒子端部の領域を算出する。本解析では遮蔽する粒子と遮蔽される粒子を判別せず、全ての粒子の端部から別の粒子の表面へ下ろした垂線の長さがある値*以下*であれば、その端部は遮蔽されていると判別するモデルを用いた。以下より今回用いた遮蔽領域の計算モデルの具体的な計算手順を示す。

図 2.3.2-7 のように 2 つの円板を考える。各円板の中心座標の位置ベクトルをそれぞれ $\boldsymbol{p}$ および $\boldsymbol{q}$、法線ベクトルを $\boldsymbol{m}$ および $\boldsymbol{n}$ とする。式(2.3.2-8)～(2.3.2-11)で示したように、それぞれの円板を含む平面の方程式はそれぞれ次のように与えられる。

$$m_x x + m_y y + m_z z = m_x p_x + m_y p_y + m_z p_z \tag{2.3.2-24}$$

$$n_x x + n_y y + n_z z = n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z \tag{2.3.2-25}$$

ここで、片方の円板中心 $\boldsymbol{p}$ から外縁に向かう任意の始点ベクトル $\boldsymbol{k}=(k_x, k_y, k_z)$ を定義する。この始点ベクトル $\boldsymbol{k}$ の x 座標 k_x を強制的に 0 とおくと、法線ベクトル $\boldsymbol{m}$ と垂直である条件から次式が得られる。

$$\left(k_x,\ \ k_y,\ \ k_z\right)=\left(0,\ \ -\frac{m_z}{m_y}\frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_y^2}},\ \ \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_y^2}}\right) \tag{2.3.2-26}$$

ただし法線ベクトル $\boldsymbol{m}$ の y 成分 $m_y = 0$ である場合には、支点ベクトル $\boldsymbol{k}$ を次のようにおく。

$$\left(k_x,\ \ k_y,\ \ k_z\right)=\left(-\frac{m_z}{m_x}\frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_x^2}},\ \ 0\ \ \ \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_x^2}}\right) \tag{2.3.2-27}$$

次に、図 2.3.2-7 に示すように、円板 $\boldsymbol{p}$ の外縁上でベクトルを微小角度$\Delta\varphi$(=1deg.)ずつ回転させる。回転角度がφに達した場合の外縁ベクトル $\boldsymbol{u}=(u_x, u_y, u_z)$ の各成分は以下のようになる。

$$u_x = a\left[k_x\cos\varphi+\left(m_y k_z - m_z k_y\right)\sin\varphi\right] \tag{2.3.2-28}$$

$$u_y = a\left[k_y\cos\varphi+\left(m_z k_x - m_x k_z\right)\sin\varphi\right] \tag{2.3.2-29}$$

$$u_z = a\left[k_z\cos\varphi+\left(m_x k_y - m_y k_z\right)\sin\varphi\right] \tag{2.3.2-30}$$

ここで $a=\sigma/2$ である。外縁ベクトル $\boldsymbol{u}$ から円板 $\boldsymbol{q}$ が存在する平面への垂線の足の座標 $\boldsymbol{w}=(w_x, w_y, w_z)$ の各成分は、式(2.3.2-25)で示した平面の方程式を用いて次のように与えられる。

$$w_x = u_x + n_x\left(n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z - n_x u_x - n_y u_y - n_z u_z\right) \tag{2.3.2-31}$$

$$w_y = u_y + n_y\left(n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z - n_x u_x - n_y u_y - n_z u_z\right) \tag{2.3.2-32}$$

$$w_z = u_z + n_z\left(n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z - n_x u_x - n_y u_y - n_z u_z\right) \tag{2.3.2-33}$$

この垂線の足の座標 $\boldsymbol{w}$ と円板 $\boldsymbol{q}$ の中心との距離を計算し、距離が円板の半径 a 以上であれば垂線の足は円板 $\boldsymbol{q}$ の表面上に存在しないと判定され、この場合、遮蔽候補からは除外する。一方、距離が半径 a 以下であれば垂線の足は円板 $\boldsymbol{q}$ の表面上に存在することになり、この場合は垂線の足と端部の座標間の距離(図の太線部)を求める。この距離が解析条件で設定した遮蔽パラメータ δ 以下であれば、この外縁は遮蔽されていると判定する。

以上の計算方法により、全ての円板状粒子の端部において、他の粒子に遮蔽されている領域を同定し、その面積を算出する。先に述べたように、Monte Carlo 解析は厚みのない円板(platelet)を想定しているので、この過程において実際の montmorillonite 粒子の厚さ d=1nm を計算に導入し、面積の算出を行う。得られた面積を montmorillonite 粒子の乾燥密度当たりに換算し、実効比端面積を算出する。

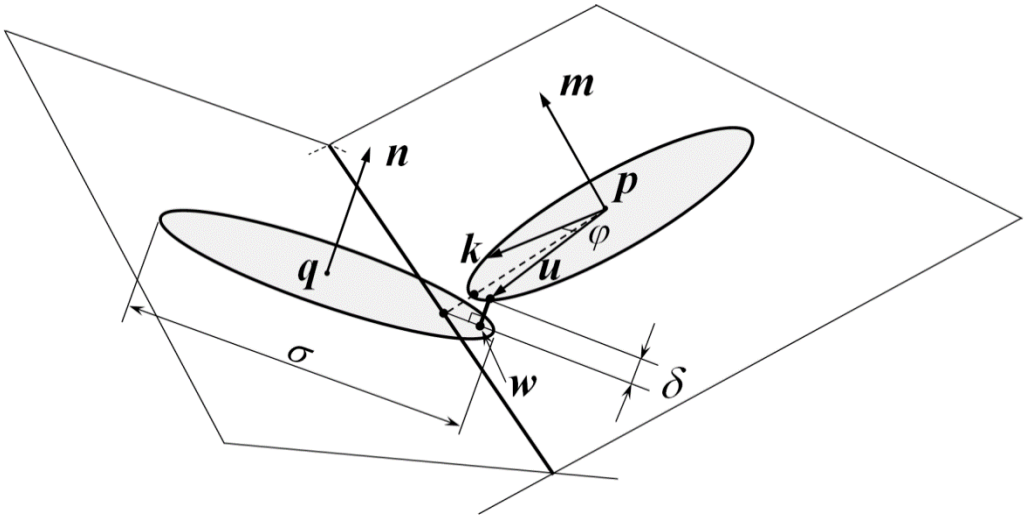


図 2.3.2-7　遮蔽パラメータ δ の定義

2.3.3　解析結果

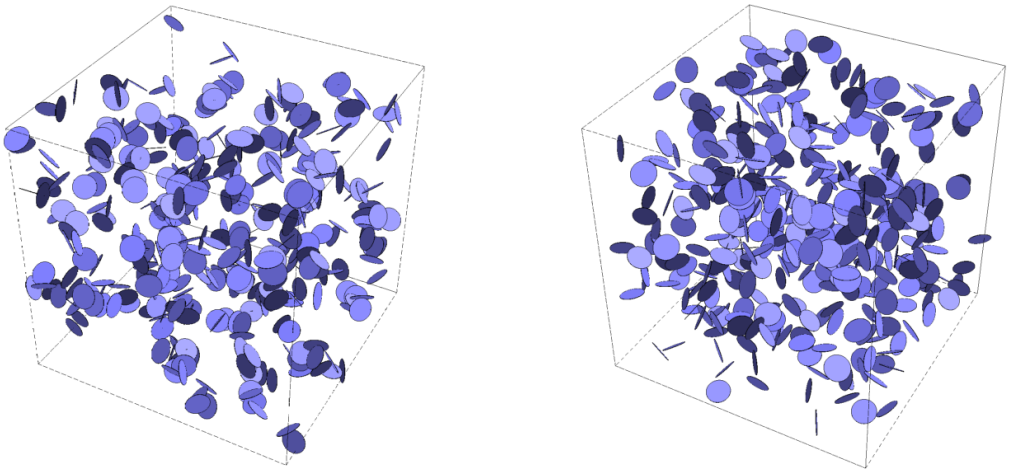
(1)　四重極ポテンシャルおよび剛体ポテンシャルによる解析結果

平成 29 年度は実効比端面積と乾燥密度の関係のモデル式を構築するため、四重極ポテンシャルを仮定した解析と剛体ポテンシャルでの解析の粒子数を統一(N= 400)した解析を行った。詳細な解析条件、解析手法および平衡判定方法は 2.2 節で述べた通りである。

図 2.3.3-1～図 2.3.3-4 に無次元数密度 $N\sigma^3/V$=0.25～5.0 の密度条件における四重極ポテンシャルおよび剛体ポテンシャルによる解析結果を示し、図 2.3.3-5 に無次元数密度 $N\sigma^3/V$=10 以上の密度条件における剛体ポテンシャルの解析結果を示す。例えば無次元数密度 $N\sigma^3/V$= 5.0 は、montmorillonite の物性(直径σ= 450 nm、厚さ d= 1 nm) を用いて換算すると、乾燥密度 0.021 Mg/m^3 に相当する条件となる。両ポテンシャルの解析において、非希薄条件では一様乱数を用いたランダムな初期配置が困難であったため platelet に角度制限を設け、あらかじめ粒子を 1 方向に配向させて初期配置を行った。また、低密度条件の平衡構造では粒子の大きさが変化しているように見えるが、すべての密度条件において粒子の大きさは一定で、無次元数密度 $N\sigma^3/V$=30 以下の条件では計算領域の大きさが変化している。一方、$N\sigma^3/V$=30 以上の条件では計算領域の大きさを一定とし、粒子数を変化させることで密度の調節を行っている。

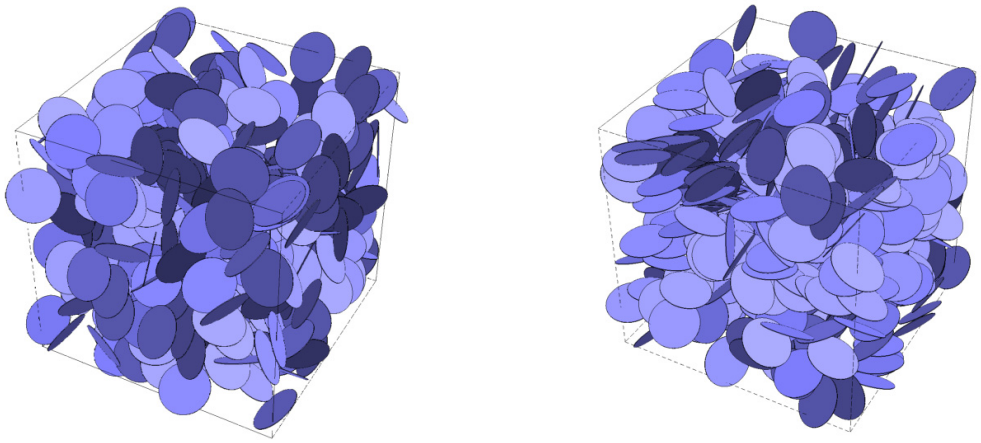
図 2.3.3-1 より、四重極ポテンシャルを仮定した低密度条件($N\sigma^3/V$= 0.25 程度) における平衡構造は、一見、剛体ポテンシャルの平衡構造のように粒子が等方的に分布した構造のように見えるが、これはグラフィック上の問題であり、実際は過去に行った粒子数 N= 100 とした解析結果 [2] で見られたような、粒子の面と端が接近した粘土粒子特有の ”house of cards” 構造が形成されている。このような面－端構造をともなう凝集体の形成は多くの遮蔽領域を生み出すため、系全体の実効比端面積の減少に直接寄与すると考えられる。したがって、低密度条件における溶解速度の予測を行う場合には、剛体ポテンシャルによる解析では実効比端面積を過小評価すると考えられるため、四重極ポテンシャルを用いた解析の方が適切であると判断される。

一方、図 2.3.3-2～図 2.3.3-4 より、密度が増加すると、円板状粒子は徐々に 1 方向に配向し、両ポテンシャルの平衡構造は類似した構造をとることがわかる。これは密度増加にともなって、円板状粒子 1 個当たりの排除体積がオーバーラップし、粒子の取り得る状態数が減少することが原因であると考えられる。これに関する考察は次節で詳述する。また図 2.3.3-5 に示した結果より、高密度条件における剛体ポテンシャル解析の平衡構造は平成 28 年度までの結果と同様に円板状粒子がほぼ 1 方向に配向しており、実験で観察されるような粘土粒子の圧密構造と類似した構造を示すことがわかる。



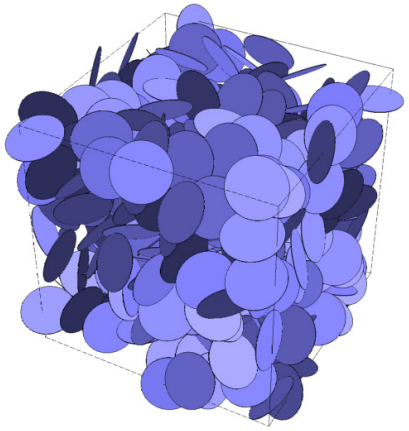
(a)　四重極ポテンシャル　　(b)　剛体ポテンシャル

図 2.3.3-1　Monte Carlo 解析結果（無次元数密度 $N\sigma^3/V$=0.25）

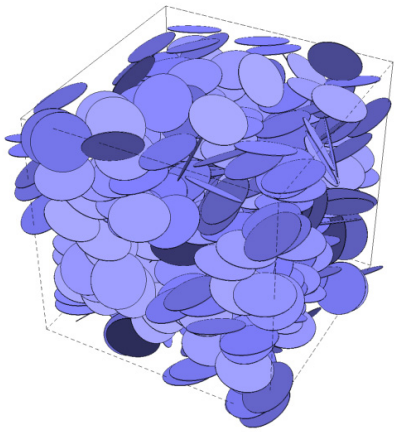


(a)　四重極ポテンシャル　　(b)　剛体ポテンシャル

図 2.3.3-2　Monte Carlo 解析結果（無次元数密度 $N\sigma^3/V$=3.0）

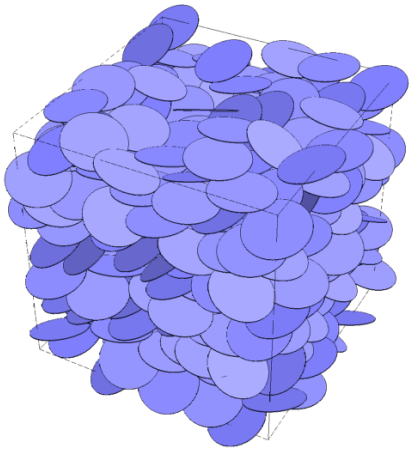


(a)　四重極ポテンシャル

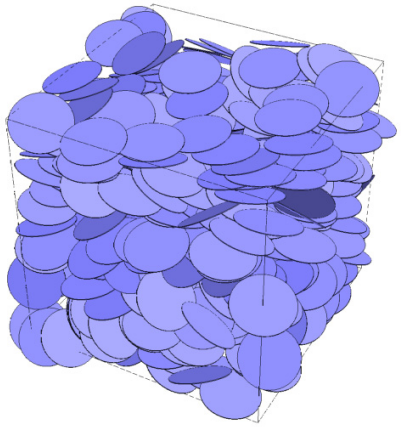


(b)　剛体ポテンシャル

図 2.3.3-3　Monte Carlo 解析結果（無次元数密度 $N\sigma^3/V$=4.0）

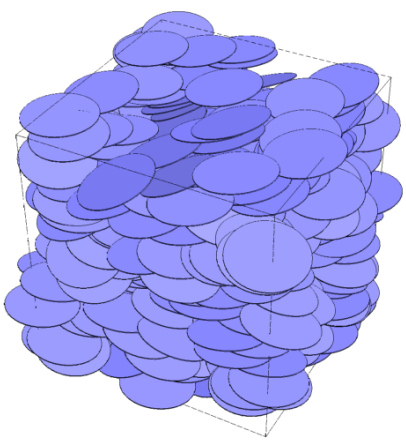


(a)　四重極ポテンシャル

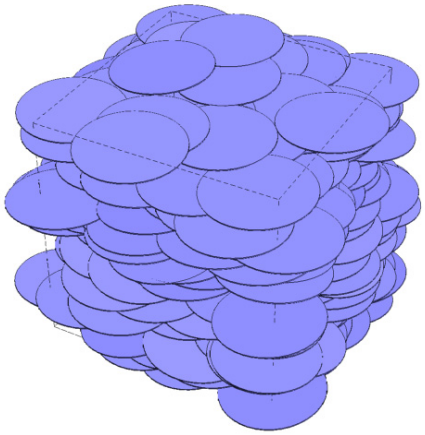


(b)　剛体ポテンシャル

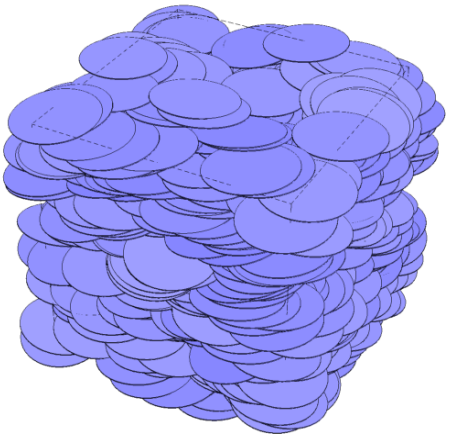
図 2.3.3-4　Monte Carlo 解析結果（無次元数密度 $N\sigma^3/V$=5.0）



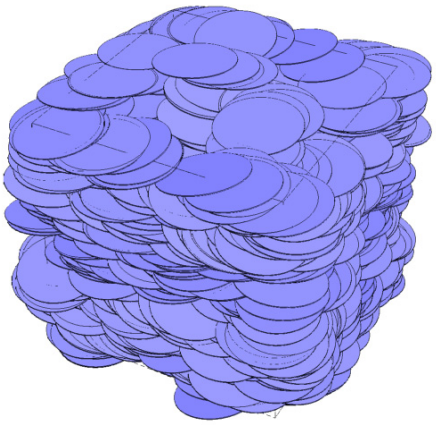
(a)　無次元数密度 $N\sigma^3/V=10$



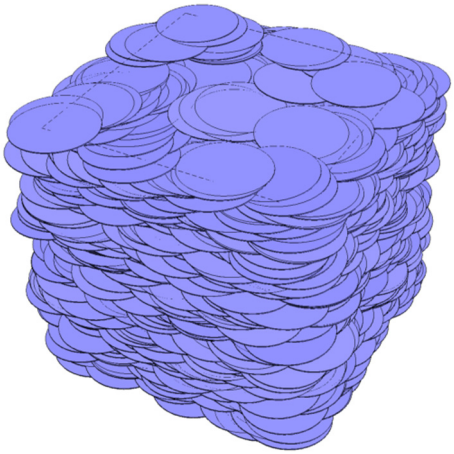
(b)　無次元数密度 $N\sigma^3/V=30$



(c)　無次元数密度 $N\sigma^3/V=50$



(d)　無次元数密度 $N\sigma^3/V=100$



(e)　無次元数密度 $N\sigma^3/V=170$

図 2.3.3-5　中ー高密度条件における剛体ポテンシャルによる Monte Carlo 解析結果

(2)　円板状粒子の相転移

前節で述べたように、四重極ポテンシャル解析による平衡構造と剛体ポテンシャル解析によ

る平衡構造は、希薄な条件(無次元数密度 $N\sigma^3/V$=0.25 程度)では面－端構造の有無などにおいて異なる構造を示したが、密度がある程度増加すると類似した構造を示す傾向が見られた。これは密度増加にともなって粒子 1 個当たりの排除体積がオーバーラップし、取り得る状態数が減少することが原因であると考えられる。このような排除体積のオーバーラップによる構造の変化は、非等方な形状の剛体粒子に関する統計力学 [13] によって説明可能である。

一般に、系が十分希薄で、粒子の配向が制限されない構造は isotropic 相と呼ばれ、粒子がある程度 1 方向に配向した構造は nematic 相と呼ばれる。isotropic 相から nematic 相への相転移(I/N 転移)は、密度増加にともなって粒子 1 個当たりの排除体積がオーバーラップし、取り得る状態数が減少することで生じる。Eppenga et al. [14] によると、厚みを仮定しない剛体円板における I/N 転移は無次元数密度 $N\sigma^3/V$= 4.0 付近で起こる。 isotropic 相と nematic 相の評価は、次式に示す nematic order parameter Sを用いて行われる。

$$S=\frac{1}{N}\left\langle\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{3}{2}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{u}_i)^2-\frac{1}{2}\right)\right\rangle \qquad (2.3.3\text{-}1)$$

上式において Nは粒子数、$\boldsymbol{n}$ は粒子の配向ベクトル (粒子の平均の配向方向を表す単位ベクトル)であり、$\boldsymbol{u}_i$は円板状粒子 iの法線ベクトルである。nematic order parameter Sは isotropic 相では S=0 付近の値を示し、全ての粒子が一方向に配向した nematic 相では S=1 を示す。

図 2.3.3-6 に本解析で得られた円板状粒子の四重極ポテンシャル解析 (quadrupole potential) および剛体ポテンシャル(rigid body potential) 解析の両結果における無次元数密度と nematic order parameter Sの関係を示す。ただし、四重極ポテンシャル解析はモデルの適用範囲から無次元数密度 $N\sigma^3/V$～5.0 までの結果を示している。図 2.3.3-6 より、両ポテンシャルにおいて nematic order parameter は無次元数密度 $N\sigma^3/V$=3.0～5.0 付近で急激に増加していることがわかる。このことから、本解析で用いた円板状粒子においても、isotropic 層から nematic 相への相転移(I/N 転移)は無次元数密度 $N\sigma^3/V$= 4.0 付近で起こると考えられる。

図 2.3.3-1 に示したように、無次元数密度 $N\sigma^3/V$=0.25～1.0 程度の希薄な密度条件における両ポテンシャルの平衡構造は凝集体の形成の有無などにおいて定性的に異なったが、nematic order parameter S は両ポテンシャルにおいておおよそ S = 0 の値をとっている。これは nematic order parameter は粒子の配向のみを評価する指標であり、粒子の構造には直接依存しないためであると考えられる。また、無次元数密度 $N\sigma^3/V$=3.0～4.0 程度では剛体ポテンシャルの方が四重極ポテンシャルよりも nematic order parameter Sは大きな値を示すが、無次元数密度 $N\sigma^3/V$=5.0 の条件では両ポテンシャルにおいて Sは同程度の値を示している。これは、四重極ポテンシャル解析では粒子の面と端部が接近した T 字状の構造がエネルギー的に有利になるため、I/N 転移付近の密度条件ではその影響が顕著に現れたが、無次元数密度 $N\sigma^3/V$ =5.0 程度では粒子の取り得る状態数が減少することから面－端構造を形成することが困難になり、配置エントロピーの減少の影響が現れたからであると考えられる。

以上の結果から、密度の増加にともなって両ポテンシャルの構造が類似する傾向が見られたのは、密度増加によって円板状粒子の I/N 転移が生じたからであると考えられる。

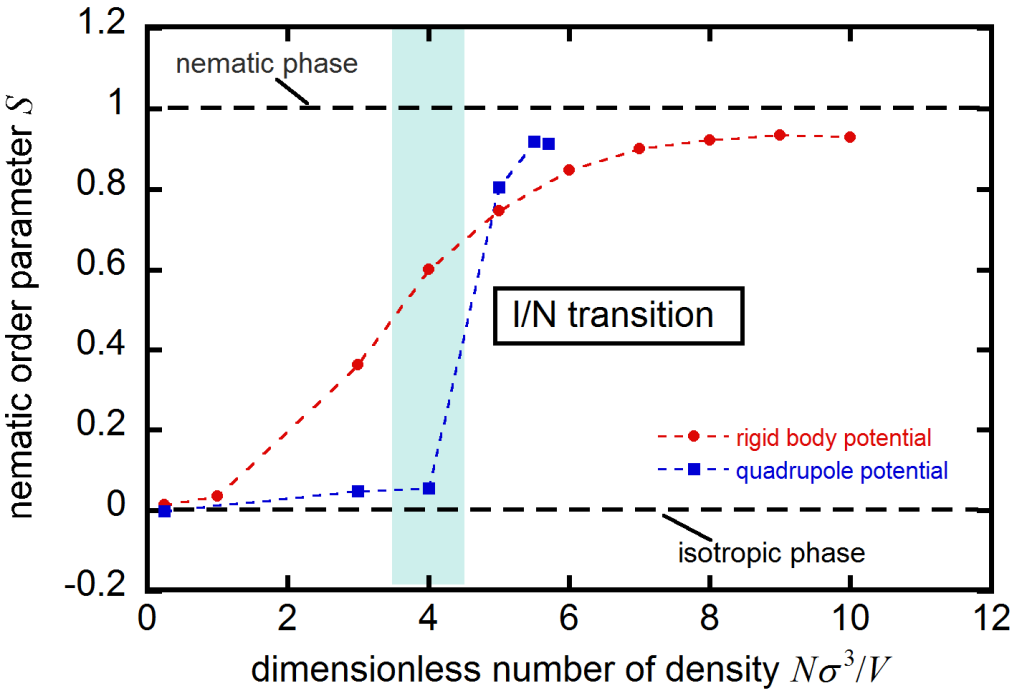


図 2.3.3-6　四重極ポテンシャルおよび剛体ポテンシャル解析における nematic order parameter

(3)　実効比端面積の評価

Monte Carlo 解析によって得られた四重極ポテンシャルおよび剛体ポテンシャルの平衡構造から粒子の実効比端面積を算出するために、2.3.2　(4)　節で示した遮蔽モデルによって粒子端部の内、他の粒子によって遮蔽される領域を抽出した。計算に用いたパラメータは遮蔽距離δ を粒子直径σで無次元化した遮蔽パラメータδ/σであり、δ/σ=0.01、0.02、0.04 および 0.08 とした。これらの値を montmorillonite 粒子 (σ=450nm) に換算すると、粒子端部が他の粒子にそれぞれ 4.5、9、18 および 36nm 接近した場合に端部を遮蔽とみなすことに相当する。

解析結果の一例として、図 2.3.3-7～図 2.3.3-11 に遮蔽パラメータδ/σ=0.04 の条件で求めた遮蔽領域の可視化結果を示す。図 2.3.3-7～図 2.3.3-10 には無次元数密度 $N\sigma^3/V$=0.25～5.0 における四重極ポテンシャルと剛体ポテンシャルの両方の解析結果を示し、図 2.3.3-11 には無次元数密度 $N\sigma^3/V$=30 以上の密度条件における剛体ポテンシャルの解析結果のみを示す。図中の赤色に着色された部分が遮蔽された端部を表している。図 2.3.3-7 より、低密度条件では四重極ポテンシャルの平衡構造の方が剛体ポテンシャルの平衡構造よりも多くの遮蔽領域が存在することがわかる。これは、四重極ポテンシャルを仮定した解析では希薄条件で凝集体が形成されることが原因であると考えられる。

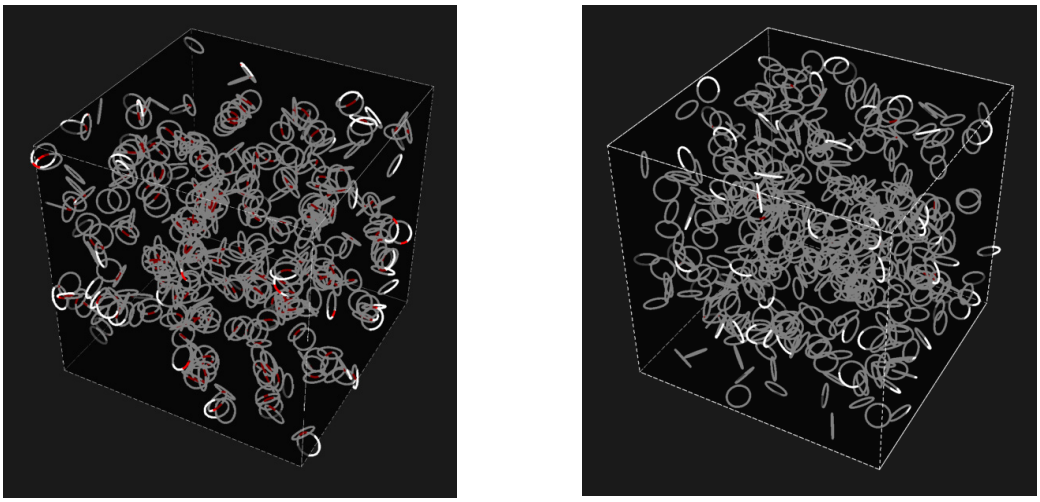
図 2.3.3-8～図 2.3.3-10 より、中密度条件 (無次元数密度 $N\sigma^3/V$=3.0～5.0 程度) では両ポテンシャルにおいて遮蔽領域が同じように増加していることがわかる。これは前節でも述べたように、密度の増加にともなって I/N 転移が生じ、両ポテンシャルの平衡構造が類似したためであると考えられる。また図 2.3.3-11 より、高密度条件 (無次元数密度 $N\sigma^3/V$=30 以上) では粒子端部のほとんどの領域が遮蔽されていることが確認できる。これは粒子がほぼ一方向に配向

した nematic 相を示し、粒子同士がより接近した構造になるためであると考えられる。

次に、上記の結果から、遮蔽領域を除外した粒子端部の単位質量当たりの面積である実効比端面積(Effective Edge Surface Area；Effective ESA)を計算した。密度が小さく十分な希薄な条件では、粒子同士が互いに干渉しないため遮蔽領域は存在しないと考えられる。したがって、希薄極限における実効比端面積は次式によって求められる。

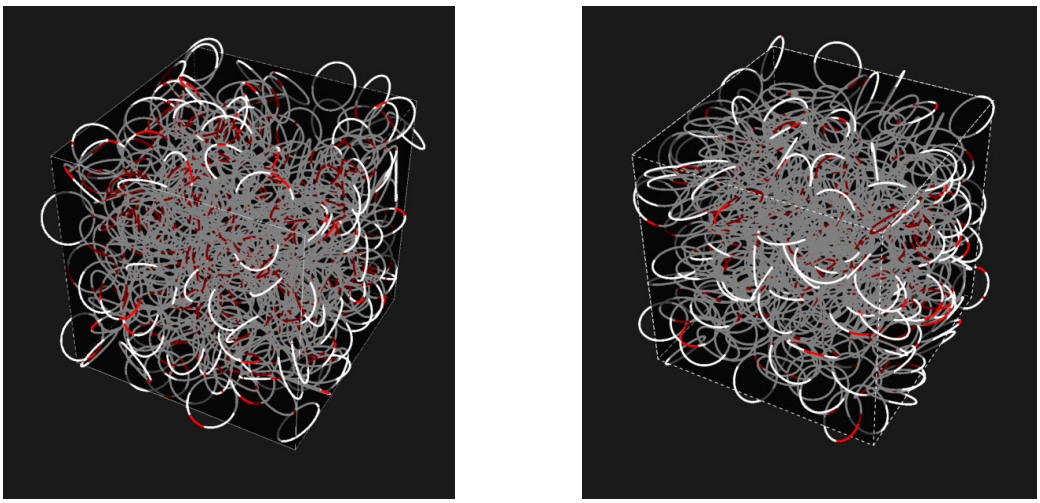
$$(\mathrm{Effective\,ESA}) = \frac{N\pi\sigma l}{N\rho_p \frac{\pi\sigma^2}{4} d} = \frac{4}{\rho_p \sigma} \qquad (2.3.3\text{-}2)$$

上式に montmorillonite の物性(密度ρ_p=2400kg/m^3、直径σ=450nm)を代入すると、希薄極限における実効比端面積の理論値 3.7 m^2/g が得られる。



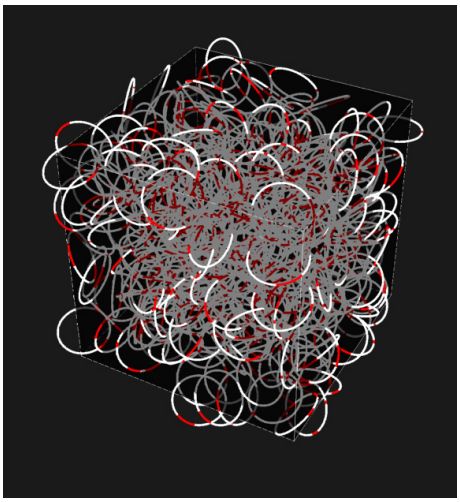
(a)　四重極ポテンシャル　　(b)　剛体ポテンシャル

図 2.3.3-7　遮蔽領域の可視化(無次元数密度 $N\sigma^3/V$=0.25, 遮蔽パラメータ δ/σ=0.04)

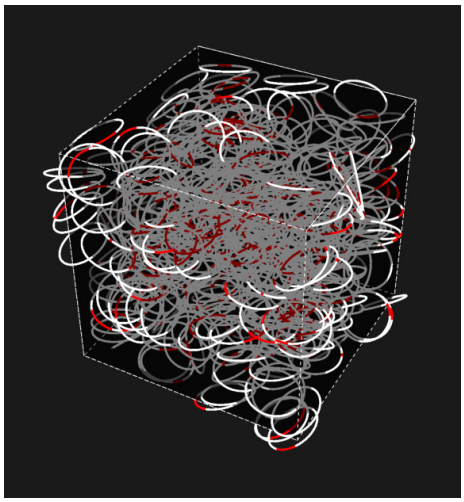


(a)　四重極ポテンシャル　　(b)　剛体ポテンシャル

図 2.3.3-8　遮蔽領域の可視化(無次元数密度 $N\sigma^3/V$=3.0, 遮蔽パラメータ δ/σ=0.04)

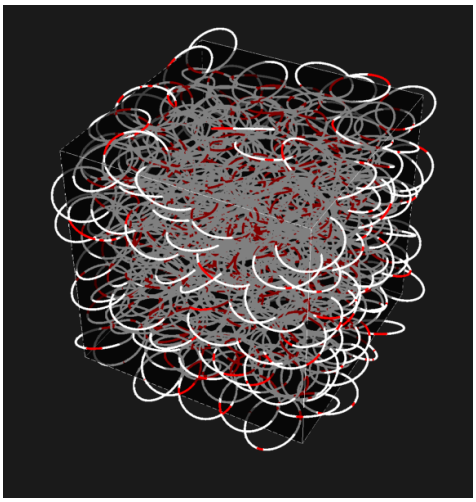


(a)　四重極ポテンシャル

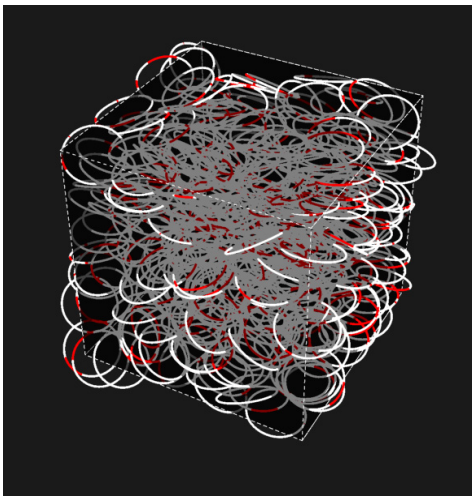


(b)　剛体ポテンシャル

図 2.3.3-9　遮蔽領域の可視化（無次元数密度 $N\sigma^3/V$=4.0, 遮蔽パラメータ δ/σ=0.04）

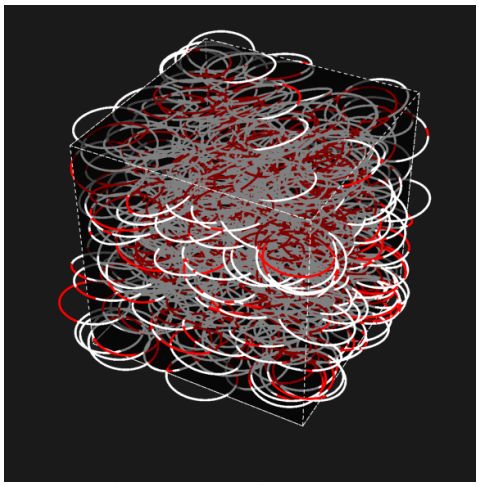


(a)　四重極ポテンシャル

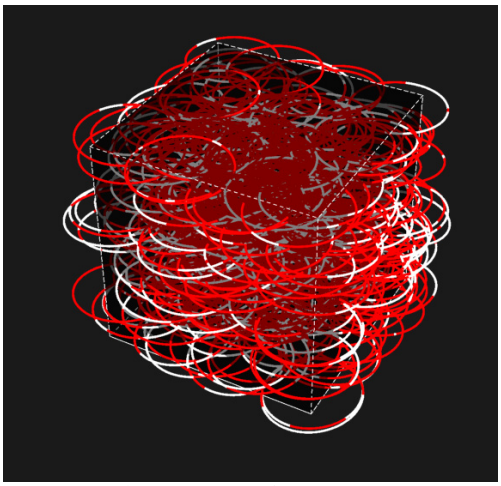


(b)　剛体ポテンシャル

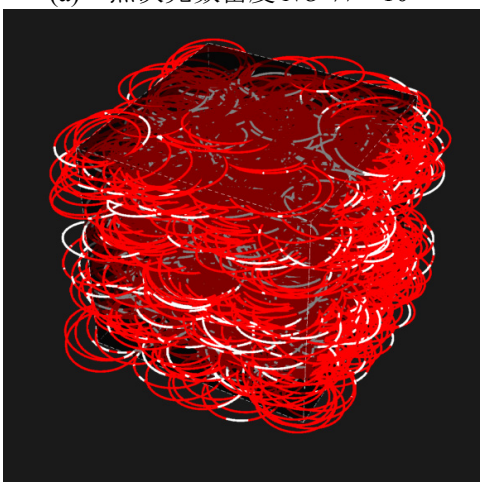
図 2.3.3-10　遮蔽領域の可視化（無次元数密度 $N\sigma^3/V$=5.0, 遮蔽パラメータ δ/σ=0.04）



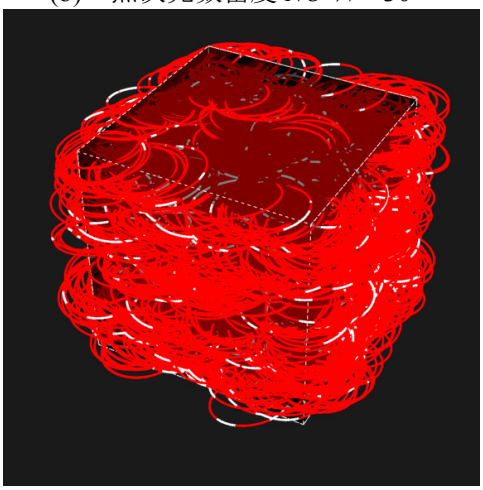
(a)　無次元数密度 $N\sigma^3/V$=10



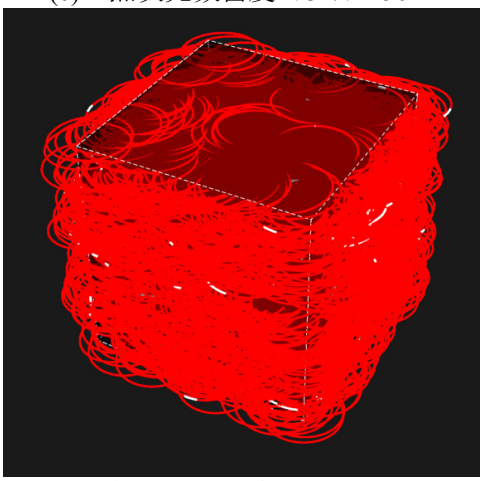
(b)　無次元数密度 $N\sigma^3/V$=30



(c)　無次元数密度 $N\sigma^3/V$=50



(d)　無次元数密度 $N\sigma^3/V$=100



(e)　無次元数密度 $N\sigma^3/V$=170

図 2.3.3-11　　中－高密度条件における剛体ポテンシャル解析の遮蔽領域の可視化
(遮蔽パラメータ δ/σ=0.04)

図 2.3.3-12 に、遮蔽パラメータ δ/σ をさまざまに変化させた場合の乾燥密度 (dry density) と実効比端面積 (Effective ESA) の関係および AFM による montmorillonite 粒子の溶解速度実験の結果 [3] から算出した実効比端面積を示す。図には剛体ポテンシャルと四重極ポテンシャルに

よる解析結果を併せて示しているが、四重極ポテンシャルの結果はその適用範囲から無次元数密度 $N\sigma^3/V$=5.0(乾燥密度換算で 0.021Mg/m³) 以下の結果のみを示している。一方、実験結果は各密度条件における AFM による反応速度の測定結果を希薄条件の測定値で規格化したものから実効比端面積を算出している。

図 2.3.3-12 に示されるように、実効比端面積は密度の増加にともなって減少し、特に乾燥密度 0.1～0.5Mg/m³ 付近において急激に減少している。また、遮蔽パラメータが大きいほど、遮蔽と判定される領域が大きくなるため実効比端面積は小さい値を示す傾向が見られる。

図 2.3.3-13 に希薄条件のみの乾燥密度と実効比端面積の関係を示す。剛体ポテンシャルおよび四重極ポテンシャルの解析結果を比較すると、全体として四重極ポテンシャルによる結果の方が小さな実効比端面積を示すことがわかる。これは前節までに述べたように低密度条件では四重極ポテンシャルを仮定した平衡構造では面－端構造を有する凝集体が形成されるのに対し、剛体ポテンシャルを仮定した平衡構造では粒子が等方的に分散するためである。平成 29 年度は四重極ポテンシャルの粒子数を剛体ポテンシャルの粒子数 N= 400 に統一した解析を行ったが、両ポテンシャルの解析結果は乾燥密度 0.021Mg/m³ 付近でなめらかに接合する傾向が見られた。これは中密度条件付近で両ポテンシャルの平衡構造が類似することと矛盾しない結果である。

図 2.3.3-12 および図 2.3.3-13 より、全体として実効比端面積の解析結果と実験結果は良く一致していることがわかる。このことから、密度増加にともなう montmorillonite 粒子の溶解速度の減少は、粒子の遮蔽効果が主因であると考えられる。

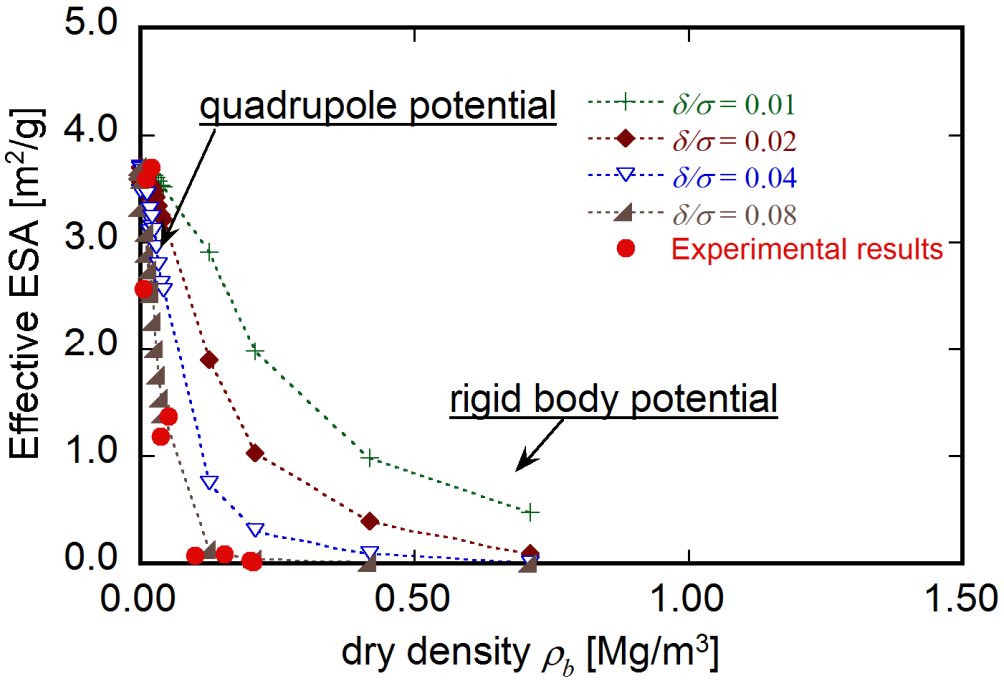


図 2.3.3-12　四重極ポテンシャル解析と剛体ポテンシャル解析の実効比端面積の比較

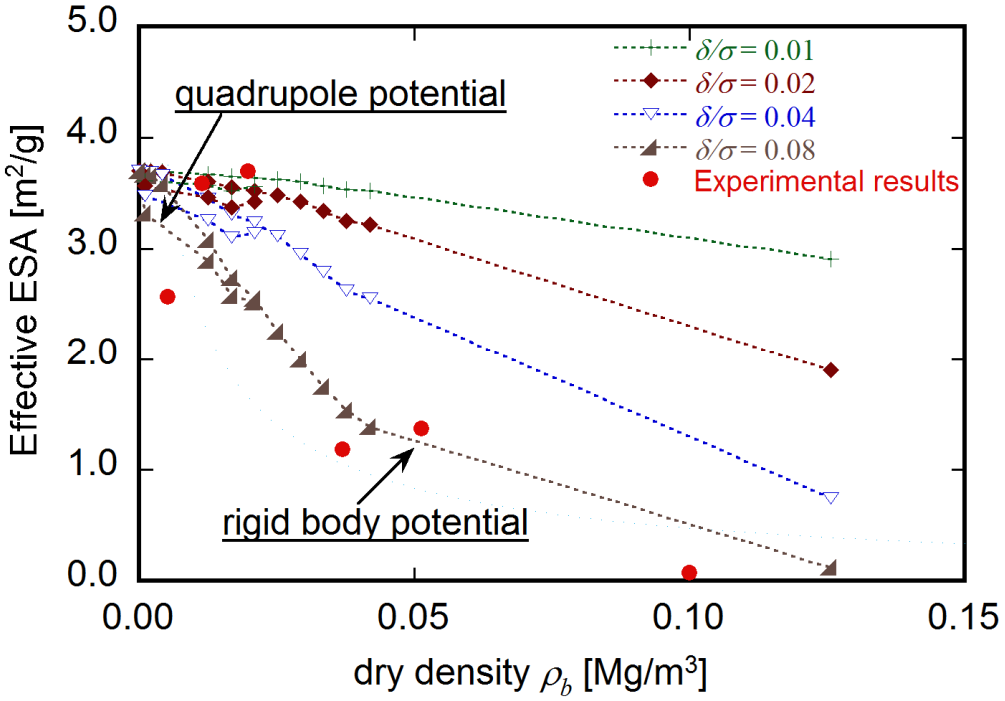


図 2.3.3-13　希薄条件における四重極ポテンシャル解析と
剛体ポテンシャル解析の実効比端面積の比較

2.3.4　実効比端面積の定式化

前節で示したように、Monte Carlo 解析によって得られた解析結果と、AFM による montmorillonite の溶解速度の測定結果から求めた反応表面積比を比較した結果、両者に良い一致が見られた。したがって、以下では実効比端面積と乾燥密度の関係の定式化について述べる。実効比端面積は乾燥密度が増加すると減少するが、特に低密度条件で急激に減少する傾向が見られる。この減少の傾向を詳細に調べると、実効比端面積は低密度条件ではおおよそ乾燥密度ρ_bの-1/3 乗に比例するが、密度増加にともなって徐々にその傾向は変化し、中ー高密度条件では乾燥密度ρ_bの-1 乗に比例していることがわかった。Paineau ら [15] によって、粘土粒子の密度変化にともなう粒子間距離の変化は、上で示した実効比端面積の変化と同様の傾向を示すことが報告されている。このような粒子間距離と密度(体積分率)の関係は、以下に示す cell model を使って簡単に説明することができる。

系が十分希薄で円板状粒子の排除体積がオーバーラップしない場合、各粒子を円板状粒子とその周りの排除体積の排除体積から成る一つの球状粒子とみなすことができる。図 2.3.4-1 に示すような直径σの球を仮定すると、球が占有できる領域はおおよそ一辺の長さが l_c である立方体とみなすことができる。この場合、体積分率ϕは l_cおよびσを用いて次式で表される。

$$n = \frac{1}{l_c^{\,3}} \tag{2.3.4-1}$$

図 2.3.4-1 より、粒子間距離はおおよそ立方体の一辺の長さ l_c とみなすことができるため、粒子間距離 l_cは次式で表される。

$$l_c \cong n^{-\frac{1}{3}} \tag{2.3.4-2}$$

式(2.3.4-2)より、円板状粒子の排除体積を球状に仮定できる程度に希薄な密度条件では、粒子間距離 l_cは体積分率ϕ の-1/3 乗に比例することがわかる。

一方、密度が大きくなると各粒子の排除体積がオーバーラップするため球状粒子を仮定できなくなる。この場合は図 2.3.4-2 に示すような円柱状の cell model を考える。直径をσ、厚みが d である円板状粒子が占有できる領域を、直径がσで高さが l_cである円柱とみなすことができる場合、体積分率ϕは次式で表される。

$$n = \frac{1}{\frac{\pi}{4}\sigma^2 l_c} \tag{2.3.4-3}$$

粒子間距離は球状粒子の場合と同様に、おおよそ円柱の高さ l_c とみなすことができるため、粒子間距離 l_cは次式で表される。

$$l_c \cong \frac{4}{\pi\sigma^2} n^{-1} \tag{2.3.4-4}$$

(2.3.4-4) 式より、排除体積がオーバーラップするような高密度な条件では粒子間距離は体積分率ϕの-1 乗に比例することがわかる。

数密度は粒子 1 個あたりの質量を乗じることにより、乾燥密度に換算することができる。したがって上記の cell model により、粒子間距離は希薄な密度条件では密度(体積分率)の-1/3 乗に比例し、粒子の排除体積がオーバーラップするような非希薄な密度条件では密度(体積分率)の-1 乗に比例することが示された。実効比端面積と粒子間距離の直接的な関係は定かではないが、明らかに両者は密度変化に対して同様の傾向を示すと考えられる。したがって、本解析で得られた実効比端面積の変化の傾向は、粒子間距離の変化と同様の機構により説明できる。

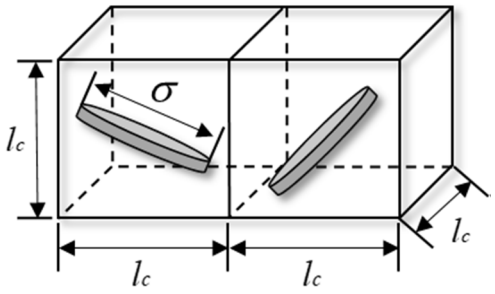


図 2.3.4-1　希薄条件における cell model

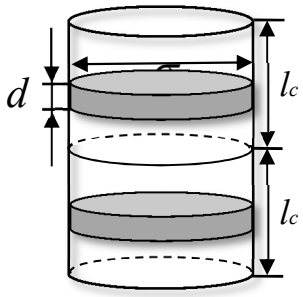


図 2.3.4-2　非希薄条件における cell model

以上の考察から、実効比端面積と乾燥密度の関係式として次式を提案する。

$$(\text{Effective ESA}) = \frac{\text{ESA}_0}{\left(\frac{\rho_b}{\rho_b^*}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{\rho_b}{\rho_b^*}\right)} \qquad (2.3.4\text{-}5)$$

ここで、ESA_0は希薄極限での実効比端面積である。また、ρ_bは乾燥密度であり、ρ_b^*は実効比端面積の傾きが変化するポイントを決定するパラメータである。実効比端面積の変化は粒子間距離の変化に対応していると推察されるため、実効比端面積の変化の傾向が希薄条件と非希薄条件で異なるのは、密度増加にともなって排除体積のオーバーラップが生じ、系の構造が変化するためであると考えられる。2.3.3 (1)で述べたように、系が十分希薄で粒子の配向が制限されない条件における平衡構造は isotropic 相とよばれ、各粒子の排除体積がオーバーラップし、粒子がある程度一方向に配向した構造は nematic 相とよばれる。図 2.3.3-6 で示したように、本解析で用いた円板状粒子の場合、isotropic 相から nematic 相への相転移 (I/N 転移) は四重極ポテンシャル、剛体ポテンシャルともに無次元数密度 $N\sigma^3/V = 4.0$ 付近で生じると考えられる。このことから、式(2.3.4-5)におけるρ_b^*は無次元数密度 $N\sigma^3/V = 4.0$ を乾燥密度に換算した値 (montmorillonite 換算では$\rho_b^* = 0.0168\,\text{Mg/m}^3$) とすることが妥当であると考えられる。

図 2.3.4-3～図 2.3.4-4 に、式(2.3.4-5)において$\rho_b^* = 0.0168\,\text{Mg/m}^3$とした場合の実効比端面積の理論値と解析結果の比較を示す。ただし、式(2.3.4-5)で示されるモデルは$\rho_b \to 0$ で無限大に発散してしまう。そのためモデルの適用範囲は、式(2.3.4-5)による実効比端面積が、希薄極限における実効比端面積 $ESA_0 = 3.7\,\text{m}^2/\text{g}$ と一致する乾燥密度ρ_{b0} (montmorillonite 換算では$\rho_{b0} = 0.00534\,\text{Mg/m}^3$) 以上とする。図 2.3.4-3～図 2.3.4-4 よりモデル式と解析結果、および実験結果は概ね一致することがわかる。

したがって、円板状粒子の実効比端面積と乾燥密度のモデル式として、その適用範囲を加味した次式を提案する。

$$(\text{Effective ESA}) = \begin{cases} \text{ESA}_0 & (0 \le \rho_b \le \rho_{b0}) \\ \dfrac{\text{ESA}_0}{\left(\frac{\rho_b}{\rho_b^*}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{\rho_b}{\rho_b^*}\right)} & (\rho_{b0} \le \rho_b) \end{cases} \qquad (2.3.4\text{-}6)$$

上式において、ESA_0は希薄極限における実効比端面積、ρ_bは乾燥密度、ρ_{b0} はモデルの下限値 (実効比端面積が希薄極限における実効比端面積 ESA_0になる乾燥密度)、ρ_b^*は I/N 転移が生じる乾燥密度を表す。montmorillonite 粒子の物性を用いて表すと、各パラメータの値はそれぞれ $ESA_0 = 3.7\,\text{m}^2/\text{g}$、$\rho_{b0} = 0.00534\,\text{Mg/m}^3$、$\rho_b^* = 0.0168\,\text{Mg/m}^3$ となる。

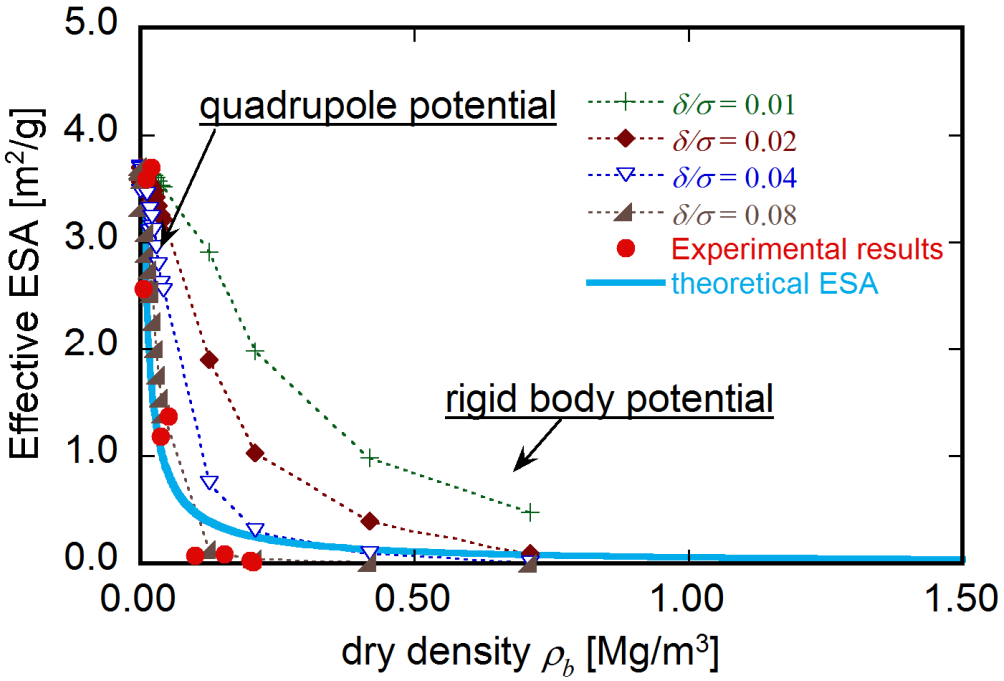


図 2.3.4-3　実効比端面積の解析結果、実験結果と理論値の比較

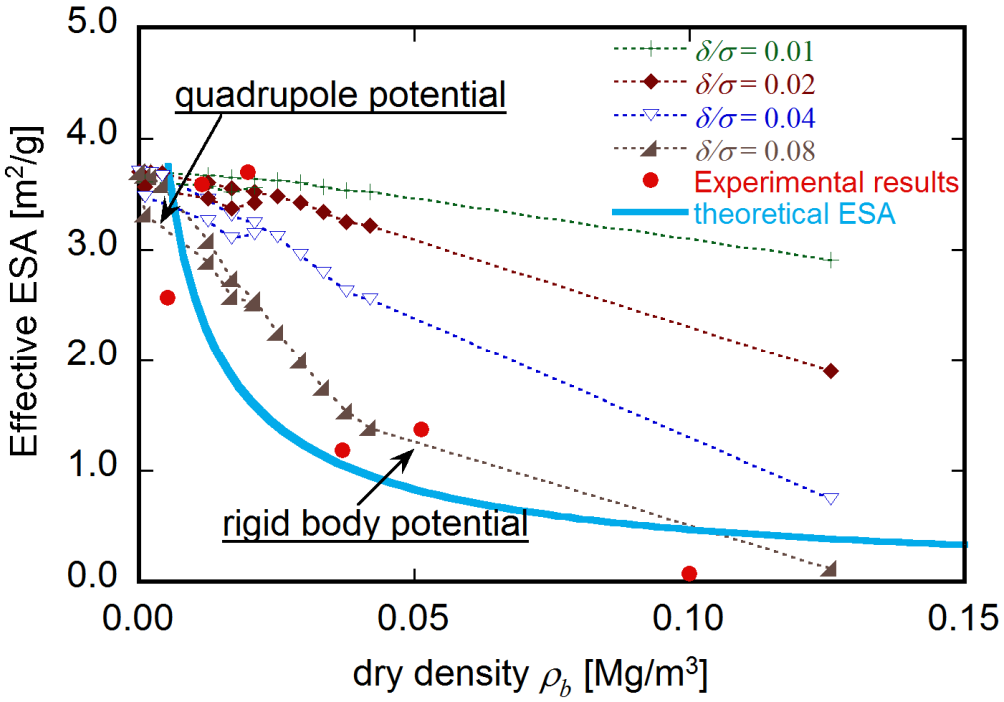


図 2.3.4-4　低密度条件における実効比端面積の解析結果、実験結果と理論値の比較

2.3.5　ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化まとめ

人工バリアの長期挙動の化学解析におけるモンモリロナイトの溶解速度式の高度化を目的とし、圧密状態での実効反応表面積についてモデル化を行った。平成 28 年度までに検討した、モンテカ

ルロシミュレーションによる円盤状粒子の積層構造から実効反応表面積を算定する手法により、乾燥密度の増加に伴う実効反応表面積の低下を定式化した[3]。平成 29 年度は、このモンテカルロミュレーションによる手法にもとづく、ベントナイト系材料の乾燥密度の変化に応じた実効反応表面積の応答を、充填粒子の平衡構造を考慮した物理学的意味づけが可能な数式で定式化した。

montmorillonite 粒子を円板状粒子に近似した Monte Carlo 解析により各密度条件における平衡構造を求めた。四重極ポテンシャル解析における粒子数を剛体ポテンシャル解析における粒子数に統一させた大規模な解析から平衡構造を求め、両ポテンシャルによる平衡構造の比較を行うことで、その整合性を調べた。また、剛体ポテンシャルにおける高密度条件の解析において計算領域の依存性を考慮し、計算領域の 1 辺の長さを粒子直径の 3 倍に固定した構造解析を行った。両ポテンシャルによって得られた平衡構造をもとに実効比端面積を算出し、乾燥密度との関係の定式化を行った。

Monte Carlo 解析によって得られた平衡構造を比較すると、希薄な条件では両ポテンシャルによる平衡構造は異なり、四重極ポテンシャル解析において面ー端構造をともなう凝集体が形成されたのに対して、剛体ポテンシャル解析では粒子が等方的に分散した構造が見られた。しかし、密度が増加すると四重極ポテンシャル解析において面ー端構造が顕著に見られなくなり、両ポテンシャルにおける平衡構造は類似した構造を示した。これは密度増加にともなって円板状粒子の排除体積がオーバーラップし、取り得る状態数が減少することにより、isotropic 相から nematic 相への相転移 (I/N 転移) が生じることが原因であると考えられる。本解析で用いた円板状粒子に関する nematic order parameter の算出により、I/N 転移は無次元数密度 $N\sigma^3/V$=4.0 付近で生じることがわかった。

両ポテンシャルにおける実効比端面積と AFM による montmorillonite 粒子の溶解速度実験の結果から算出した実効比端面積を比較した結果、両者に良い一致が見られた。この結果をもとに、実効比端面積と乾燥密度の関係の定式化を行った。実効比端面積は低密度条件では乾燥密度の-1/3 乗に比例し、密度が増加すると乾燥密度の-1 乗に比例する傾向が見られた。この傾向は montmorillonite 粒子の粒子間距離と乾燥密度の関係と同様であることから、密度増加にともなう実効比端面積の減少は粒子間距離の変化と同様の傾向を示すことが推測できる。このような実行比端面積の傾向を示すモデル式として、次式を提案する。

$$(\text{Effective ESA}) = \begin{cases} \text{ESA}_0 & (0 \le \rho_b \le \rho_{b0}) \\ \dfrac{\text{ESA}_0}{\left(\dfrac{\rho_b}{\rho_b^*}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\dfrac{\rho_b}{\rho_b^*}\right)} & (\rho_{b0} \le \rho_b) \end{cases}$$

上式において、ESA_0 は希薄極限における実効比端面積、ρ_b は乾燥密度、ρ_{b0} はモデル適用の下限値、ρ_b^* は I/N 転移が生じる乾燥密度を表す。montmorillonite の物性から各パラメータを求めると、それぞれ ESA_0=3.7 m²/g、ρ_{b0}=0.00534 Mg/m³、ρ_b^*=0.0168 Mg/m³ となる。

2.4　セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化

人工バリアの長期挙動の化学解析における、セメント系材料の物質移行特性（拡散係数）は、地下水によるセメント系材料の溶解変質により変化する。TRU2 次取りまとめ[1]では、拡散係数は空隙率との関数とし、配合や材料毎、変質段階毎に試験により拡散係数を測定しているために多大な時間と労力がかかっていた。本モデルは、セメント系材料の初期状態の物性値情報から、変質（地下水による溶解）の程度によって変わる拡散係数が予測できることをコンセプトとして検討している。平成 24 年度までに、OPC のセメントペーストの溶解に伴い変化する拡散係数をモデル化した[5]。平成 25 年度から平成 29 年度までの本フェーズでは、より現実的なセメント系材料の拡散係数の算定を可能とするために、混合セメント及び骨材を含むコンクリート、モルタル等の材料へ対応するためのモデルの高度化を課題として検討している。

セメントペーストについては構成要素（C-S-H、$Ca(OH)_2$、粗大空隙）に分けて 3 次元モデルを構築し、各々の変質挙動を考慮してランダムウォーク法により拡散係数を算出するモデル（拡散係数予測モデル）について検討した。検討初期に、既往の研究に基づき粗大空隙及び C-S-H の拡散係数を設定してモデル計算を実施したところ、実測値との差異が生じた。この原因は溶脱に伴う C-S-H の拡散係数変化を適切に反映できていない事が原因と考えられ、C-S-H の拡散係数を算出する手法を検討し、平成 28 年度にセメントペーストについては種々のセメント種の化学変質に伴う物質移行特性（拡散係数）変化の算定手法を提案した[3]。

また、実際に処分場で用いられる骨材を含む材料（モルタル、コンクリート）への対応は、セメントペースト、骨材、これらの界面である遷移帯を 3 次元に配置したマルチスケール拡散係数予測モデルを適用して同じくランダムウォーク法で拡散係数を算出する方法について検討した。こちらについては、既往の検討に基づき遷移帯の拡散係数を設定してモデル計算を実施するにあたり、溶脱後の遷移帯の拡散係数の設定の仕方が課題となっている。平成 29 年度は、モルタル材料の物質移行特性変化のモデル構築を検討した。モルタル試料を作製し、遷移帯の状態を観察し、遷移帯の変質過程の考察をした。また、得られた知見をモデルに反映し、モルタルの変質段階に応じた拡散係数を算出した。

2.4.1　溶脱に伴う遷移帯の変化を検討するための試験

(1)　試験試料

平成 25 年度に作製したモルタル試料を使用することとした。作成条件は以下のとおりであり、試料の配合と試料の略称を表 2.4.1-1 に示す。

セメント：・普通ポルトランドセメント（OPC）
・スラグセメント　高炉スラグ/OPC＝7/3（BFSC70）
・フライアッシュセメント　フライアッシュ/OPC=3/7（FAC30）

骨材　：一般的な陸砂

配合　：W/C　2 水準

骨材量：2 水準

養生　：50℃封緘養生，3 か月の後、室温保管

表 2.4.1-1　モルタル試料の配合と試料の略称

配合		OPC	BFSC70	FAC30
S/P (Vol)	W/C			
1	0.5	O-2	B-1	F-1
	0.6	O-3	－	－
1.4	0.5	O-4	－	－

モルタルの作製条件には遷移帯が形成されるように高 W/C の配合を入れた。なお、ブリーディング水が発生する程度の配合でないと遷移帯の形成が見られない可能性があるので、ブリーディング水発生を回避する手段は講じなかった。また、W/C を変えても骨材体積とセメントペースト体積が同じとなるように配合を決定した。

(2)　溶脱試験

硝酸アンモニウム溶液に浸漬して CaO 溶脱試料を作製した。溶脱試験条件と試料名を表 2.4.1-2 に示す。

・溶脱水準：3 水準

・硝酸アンモニウム溶液濃度　0.05M

・液固比（質量比）　100、150、250（セメントペースト分に対して）

・浸漬期間　3 か月間

表 2.4.1-2　溶脱試験条件と試料名

セメント種類	S/P 体積比	W/(C+B) 重量比	試料厚さ（㎜）	濃度 (mol/L)	液固比	試薬/固相比* (NS 比)	試料名
OPC	1.0	0.5	5.0	0.05	100	0.4	O-2-L
					150	0.6	O-2-M
					250	1.0	O-2-H
	1.0	0.6	5.0	0.05	100	0.4	O-3-L
					150	0.6	O-3-M
					250	1.0	O-3-H
	1.4	0.5	5.0	0.05	100	0.4	O-4-L
					150	0.6	O-4-M
					250	1.0	O-4-H
FAC	1.0	0.5	5.0	0.05	100	0.4	F-2-L
					150	0.6	F-2-M
					250	1.0	F-2-H
BFSC	1.0	0.5	5.0	0.05	100	0.4	B-2-L
					150	0.6	B-2-M
					250	1.0	B-2-H

*セメントペースト重量に対する比

(3)　試験項目

1)　空隙径分布

水銀圧入式ポロシメータを使用して空隙径分布を測定した。

試料形状：5mm 程度の塊状

試料乾燥：凍結乾燥機（到達真空度は 30～40Pa 程度）

測定圧力：14.7～60000psia

測定範囲：0.003～300μm

2)　セメントペースト部分の/鉱物相組成

粗粉砕したモルタル試料を Ar ガス雰囲気で乾燥した後で、目視確認できる骨材を除去し、100μm ふるい以下に調整し、重液分離（比重 2.35）を行い、骨材を完全に除去した。分離後試料を Ar ガス雰囲気で乾燥したセメントペースト粉末に対して XRD リートベルト法により鉱物相を定量した。

試料乾燥状態：Ar ガス乾燥

3) 試料断面の反射電子像

セメントペースト部分の粗大な空隙の分布状況および水和物の密度分布を把握するため、SEM を用いて背面反射電子像を測定した。

分解能：0.32μm

測定範囲：0.32μm 以上

4) マイクロインデンテーション

セメントペースト硬化体の微小領域の弾性係数を測定し、セメントペースト硬化体を構成する水和鉱物の力学特性を取得した。

5) 元素組成分布

電子線マイクロアナライザー（EPMA：日本電子データム株式会社製、JXA-8100）により、溶解試験前後の試料の元素組成分析を行い、溶解に伴う元素組成の変化や溶解状況を観察した。測定条件は加速電圧 15KV、照射電流 5×10^{-8}A、ビーム径 10μm とし、測定元素は、Ca、Si、Al、S、Na の 5 元素とした。

走査電子顕微鏡（SEM：日立ハイテクノロジーズ社製、SU5000）を使用し、15ｋV の加速電圧で発生した反射電子より試料断面の形態情報を取得した。また、EDS を使用して所定箇所の元素組成の簡易分析を実施した。

6) 塩化物 イオンの拡散係数測定

拡散セルを使用して、塩化物イオンの拡散係数を測定した。一次側に 0.4M の NaCl 溶液を入れ、二次側は超純水とした。試料中を拡散して二次側セルに移動した塩化物イオン濃度の変化を測定し、換算係数を算出した。

本試験条件ではセルの溶液体積（V）は 500cm^3 であり、溶液濃度は 0.4M である。試料の厚さは 5mm とした。

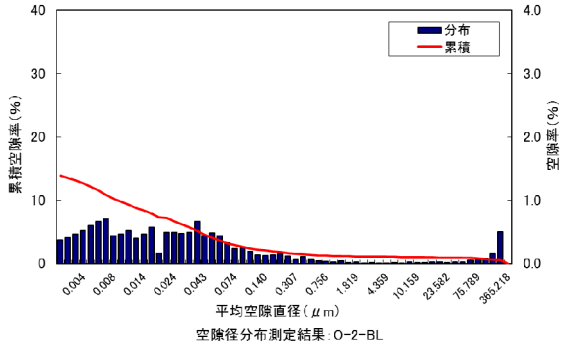
(4) 試験結果

1) 空隙径分布

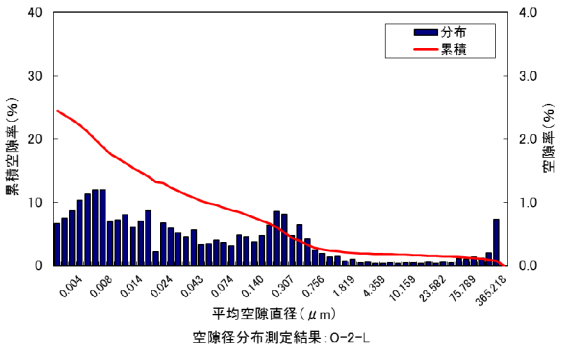
水銀圧入式ポロシメータで測定した密度および空隙率を表 2.4.1-3 に示す。各試料ともに試薬固相比が大きくなるほど空隙率は大きくなり、溶脱が進んでいた。健全試料の空隙率は混合セメントモルタルよりも普通ポルトランドセメントモルタルのほうが小さく、水セメントが小さく、S/P（砂/セメントペースト体積比）が大きいほど空隙率は小さかったが、試薬固相比 1.0 の溶脱量の多い試験条件の試料の空隙率はいずれも 30%程度とほとんど差が見られなかった。また、いずれのモルタルにおいても溶脱によって 0.1～数μm 程度の空隙が増加しており、混合セメント（F-2、B-2）では 0.01μm 程度の微細な空隙も増加していた。

表 2.4.1-3　密度の空隙率の測定結果

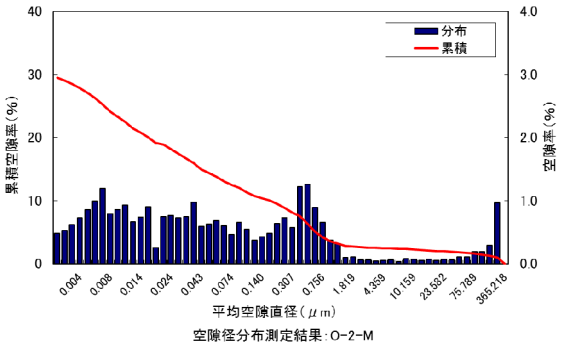
配合			溶脱条件	試料名	測定結果		
セメント	S/P (体積比)	W/(C+B) (重量比	試薬固相比		かさ密度 (g/ml)	真密度 (g/ml)	空隙率 (%)
OPC	1	0.5	–	O-2	2.09	2.43	13.9
			0.4	O-2-L	1.81	2.39	24.4
			0.6	O-2-M	1.69	2.40	29.5
			1.0	O-2-H	1.71	2.42	29.5
	1	0.6	–	O-3	2.01	2.42	16.9
			0.4	O-3-L	1.77	2.43	27.0
			0.6	O-3-M	1.75	2.45	28.8
			1.0	O-3-H	1.70	2.43	30.1
	1.4	0.6	–	O-4	2.08	2.44	14.6
			0.4	O-4-L	1.88	2.42	22.3
			0.6	O-4-M	1.85	2.45	24.6
			1.0	O-4-H	1.75	2.44	28.5
FAC30	1	0.6	–	F-2	1.89	2.42	22.2
			0.4	F-2-L	1.83	2.43	24.5
			0.6	F-2-M	1.79	2.42	26.2
			1.0	F-2-H	1.72	2.43	29.0
BFSC70	1	0.6	–	B-2	1.90	2.44	22.3
			0.4	B-2-L	1.84	2.41	23.8
			0.6	B-2-M	1.72	2.39	27.8
			1.0	B-2-H	1.70	2.42	30.0



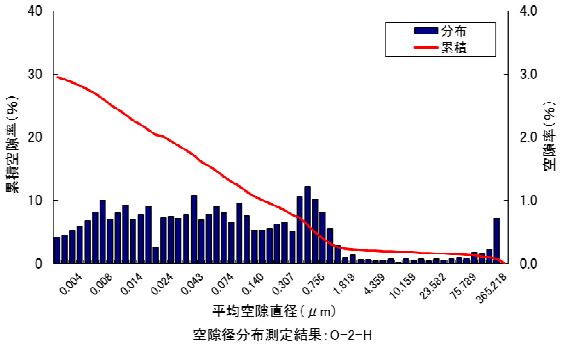
O-2



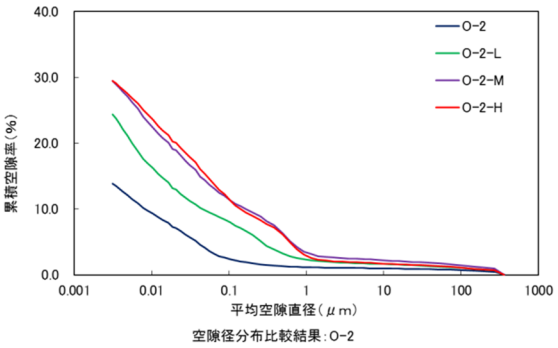
O-2-L



O-2-M

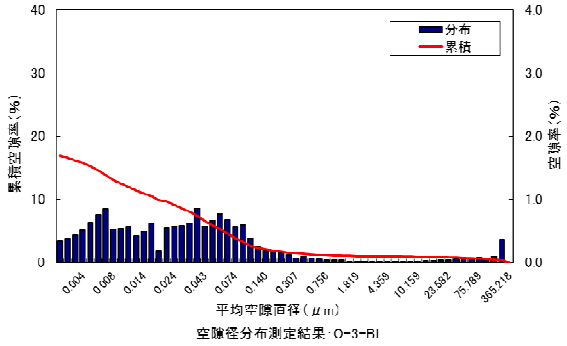


O-2-H

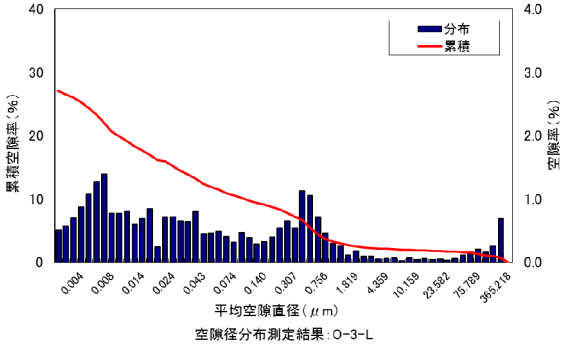


累積空隙率の比較

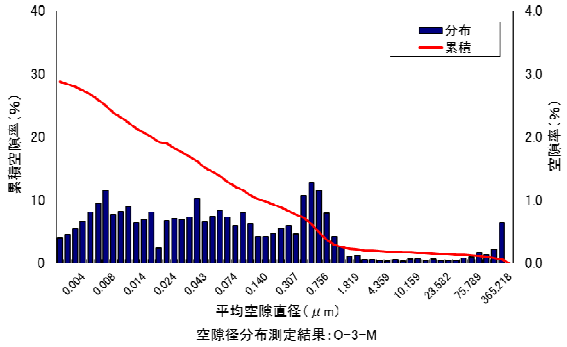
図 2.4.1-1　O-2 シリーズの空隙径分布



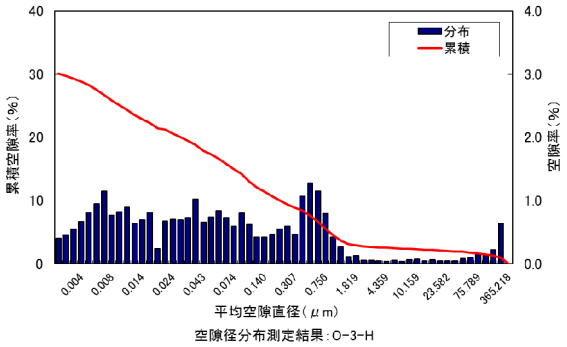
O-3



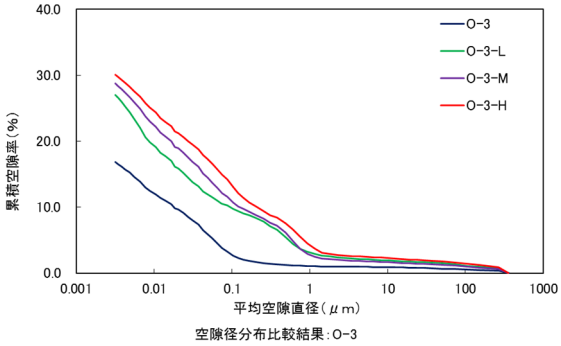
O-3-L



O-3-M

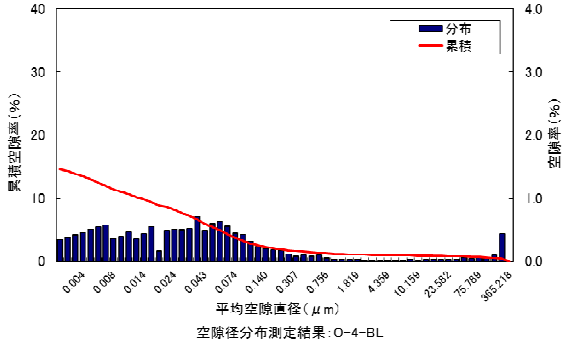


O-3-H

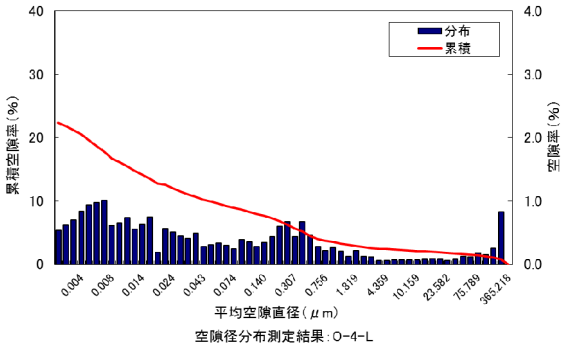


累積空隙率の比較

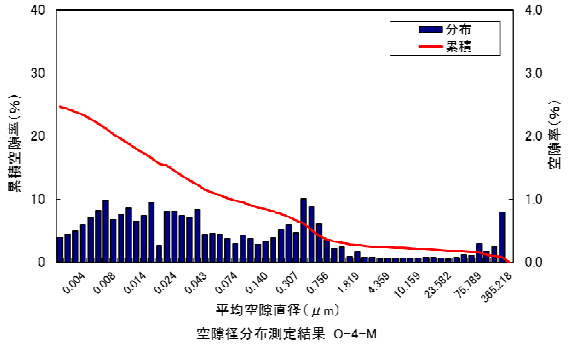
図 2.4.1-2　O-3 シリーズの空隙径分布



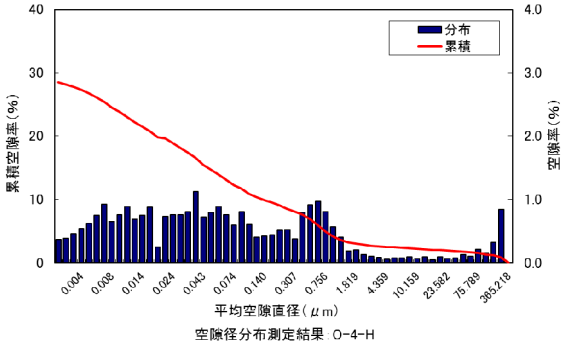
O-4



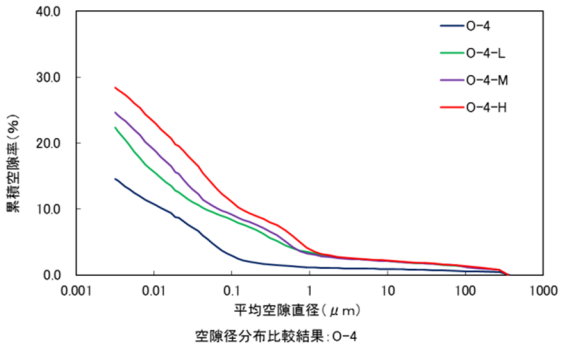
O-4-L



O-4-M

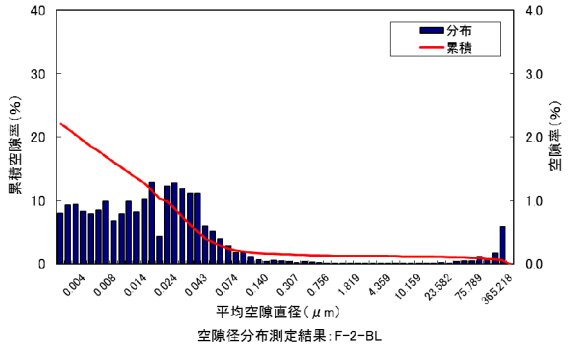


O-4-H

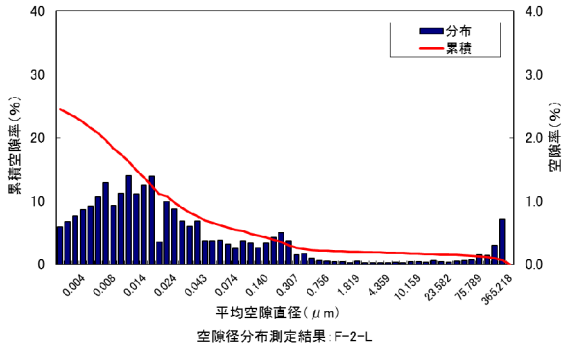


累積空隙率の比較

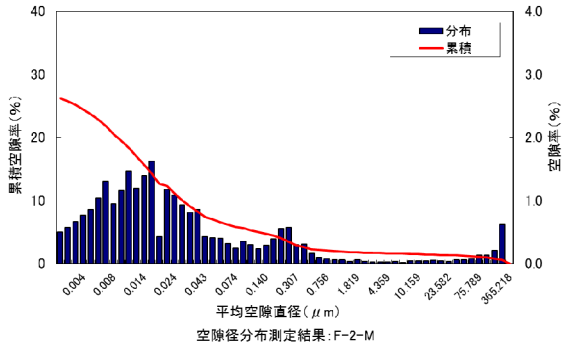
図 2.4.1-3　O-4 シリーズの空隙径分布



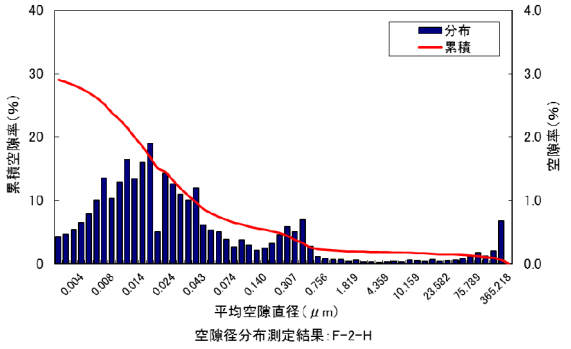
F-2



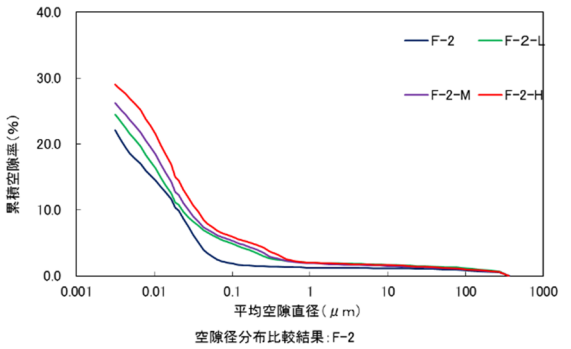
F-2-L



F-2-M

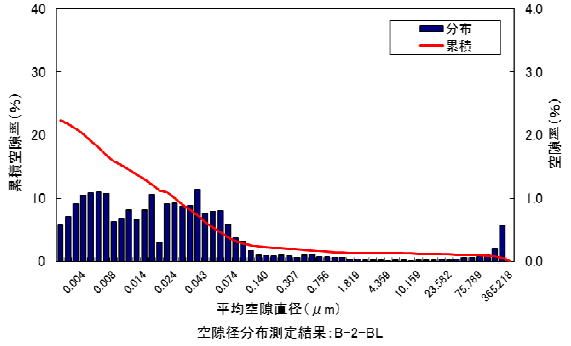


F-2-H

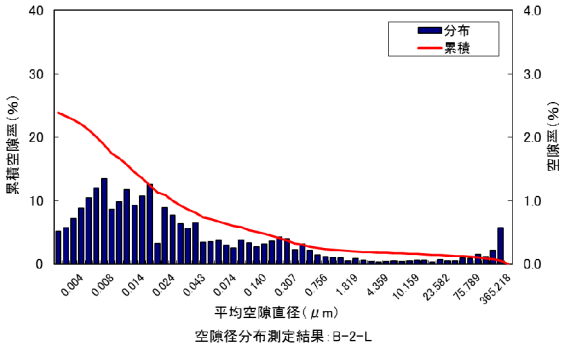


累積空隙率の比較

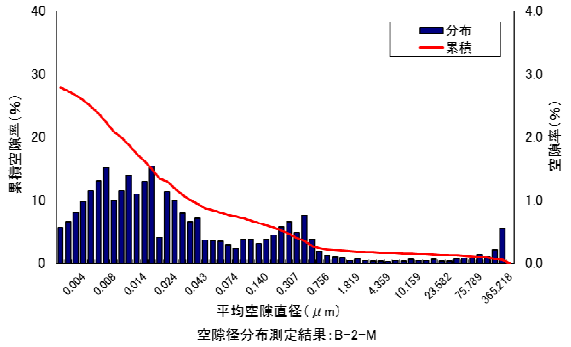
図 2.4.1-4　F-2 シリーズの空隙径分布



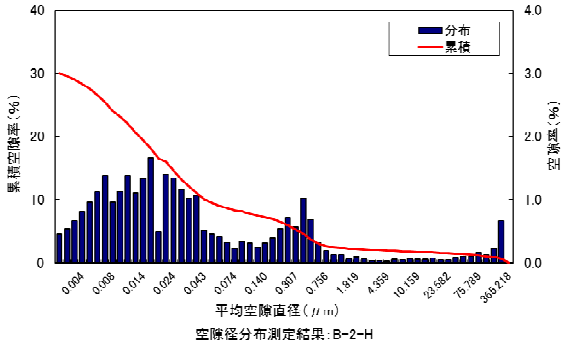
B-2



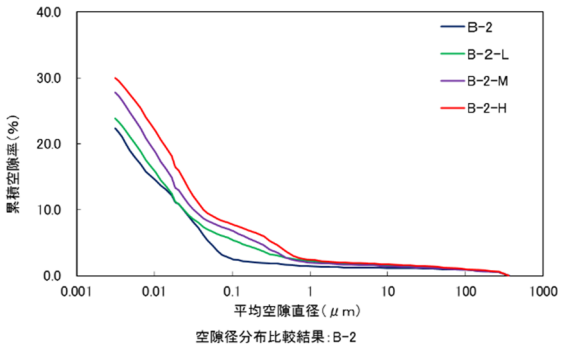
B-2-L



B-2-M



B-2-H



累積空隙率の比較

図 2.4.1-5　B-2 シリーズの空隙径分布

2) セメントペースト部分の鉱物相組成

XRD/リートベルト法により鉱物相組成を分析した結果を表 2.4.1-4～表 2.4.1-8、図 2.4.1-6～図 2.4.1-10 に示す。

すべての試料においてセメントクリンカーの未水和鉱物である C3S、C2S、C3A、C4AF と骨材成分である Quartz が確認された。

O-2 試料は溶脱試験によってセッコウ（gypsum、bassanite）、portlandite が消失した。硫酸塩型のアルミネート相では monosulfate が消失した。また、炭酸塩型のアルミネート相（monocarboaluminate、hemicarbonite）や C-A-S-H 系鉱物（anorthite、katoite）が確認された。溶脱試験操作により生成したと考えられる calcite、thenaldite（硫酸ナトリウム）、硝酸アンモニウムも一部確認されているが、溶解過程としては従来報告されている鉱物変遷と同様であった。O-3 試料、O-4 試料も O-2 試料と同じ結果だった。

F-2 試料ではフライアッシュの結晶相（mullite、hematite、rutile）が観察され、それ以外の鉱物相の変化は O-2 試料とおおむね同じだった。

B-2 試料ではスラグセメント水和物に存在する hydrotalcite（マグネシウムアルミナ炭酸塩）が確認されたが、hydrotalcite は溶脱試験では変化が見られなかった。それ以外の鉱物相の変化は O-2 試料とおおむね同じだった。

表 2.4.1-4　O-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

	O-2	O-2-L	O-2M	O-2-H
amorphous	70.8	77.9	84.3	85.1
C3S	2.6	3.6	1.6	1.4
C2S	1.2	-	0.2	0.3
C3A	0.2	-	-	-
C4AF	-	1.2	1.2	2.1
Gypsum	0.8	-	-	-
Bassanite	1.1	-	-	-
Portlandite	19.0	-	-	-
Ettringite	0.2	-	-	0.0
Afm	2.7	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	1.4	1.5	1.7	2.5
Anorthite	-	2.3	1.4	1.4
Katoite	-	9.3	7.8	4.8
Monocarboaluminate	-	3.2	1.1	1.0
hemicarbonate	-	0.5	-	0.1
Hydrotalcite	-	-	-	-
Lime	-	-	-	-
Potassium sulphate	-	-	-	-
Thenardite	-	0.1	-	-
Mullite	-	-	-	-
Hematite	-	-	-	-
Rutile	-	-	-	-
CaCO3	-	0.6	0.7	0.7
NH4NO3	-	-	-	0.6

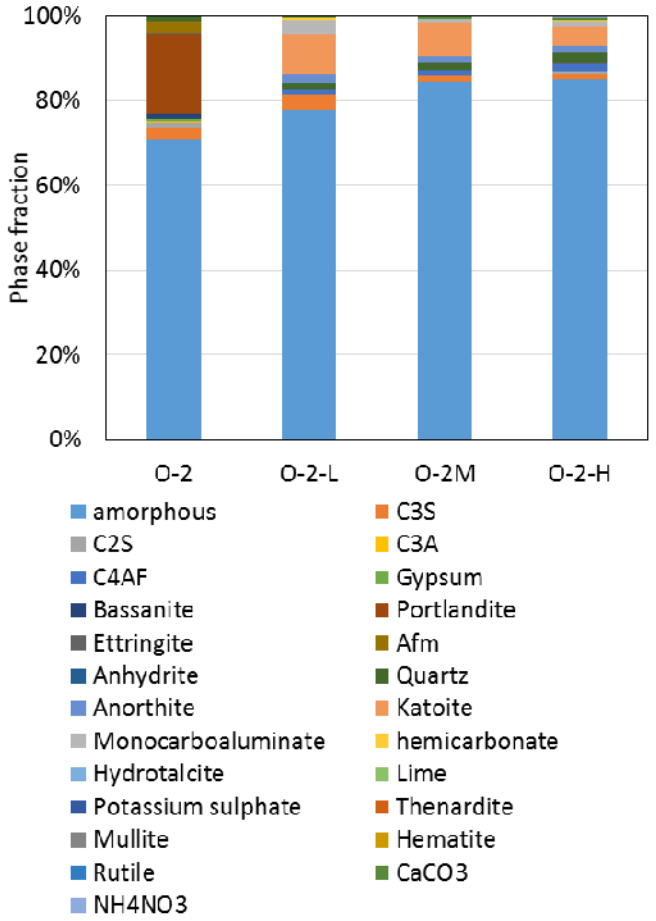


図 2.4.1-6　O-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

表 2.4.1-5　O-3 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

	O-3	O-3-L	O-3-M	O-3-H
amorphous	57.692	77.441	79.988	83.494
C3S	2.190	3.064	1.743	1.764
C2S	3.900	0.875	0.529	0.441
C3A	1.976	-	-	-
C4AF	-	1.111	1.463	1.681
Gypsum	0.214	-	-	-
Bassanite	0.534	-	-	-
Portlandite	23.932	-	-	-
Ettringite	-	-	0.436	0.496
Afm	5.823	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	3.739	1.684	2.303	2.535
Anorthite		2.222	1.836	1.185
Katoite		9.461	8.372	5.594
Monocarboaluminate		3.300	1.899	1.130
hemicarbonate		0.236	0.498	0.055
Hydrotalcite	-	-	-	-
Lime	-	-	-	-
Potassium sulphate	-	-	-	-
Thenardite	-	-	-	-
Mullite	-	-	-	-
Hematite	-	-	-	-
Rutile	-	-	-	-
CaCO3	-	0.606	0.840	0.937
NH4NO3	-	-	-	0.689

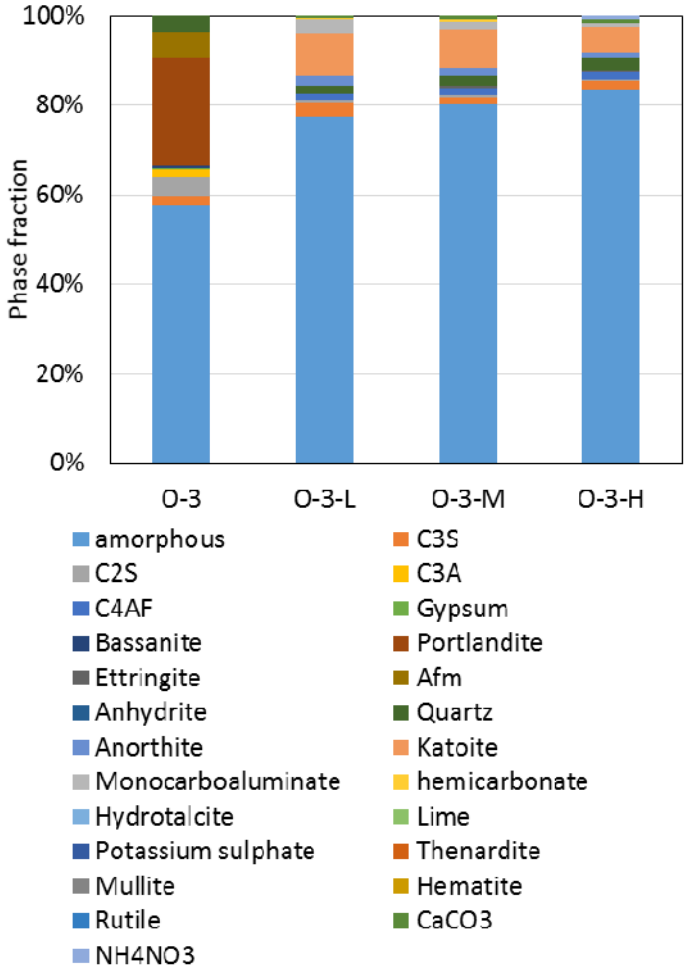


図 2.4.1-7　O-3 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

表 2.4.1-6　O-4 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

	O-4	O-4-L	O-4-M	O-4-H
amorphous	71.3	79.3	79.7	84.1
C3S	1.9	1.5	1.4	1.5
C2S	2.6	0.9	1.5	-
C3A	0.1	-	-	-
C4AF	-	1.2	0.9	1.4
Gypsum	1.0	-	-	-
Bassanite	1.1	-	-	-
Portlandite	16.1	-	-	-
Ettringite	0.9	0.3	0.5	0.7
Afm	3.1	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	2.0	3.3	3.6	2.8
Anorthite		1.8	1.9	1.1
Katoite		8.7	6.5	5.1
Monocarboaluminate		2.2	3.3	2.2
hemicarbonate		0.3	0.3	-
Hydrotalcite	-	-	-	-
Lime	-	-	-	-
Potassium sulphate	-	-	-	-
Thenardite	-	-	-	-
Mullite	-	-	-	-
Hematite	-	-	-	-
Rutile	-	-	-	-
CaCO3	-	0.5	0.4	0.4
NH4NO3	-	-	-	0.6

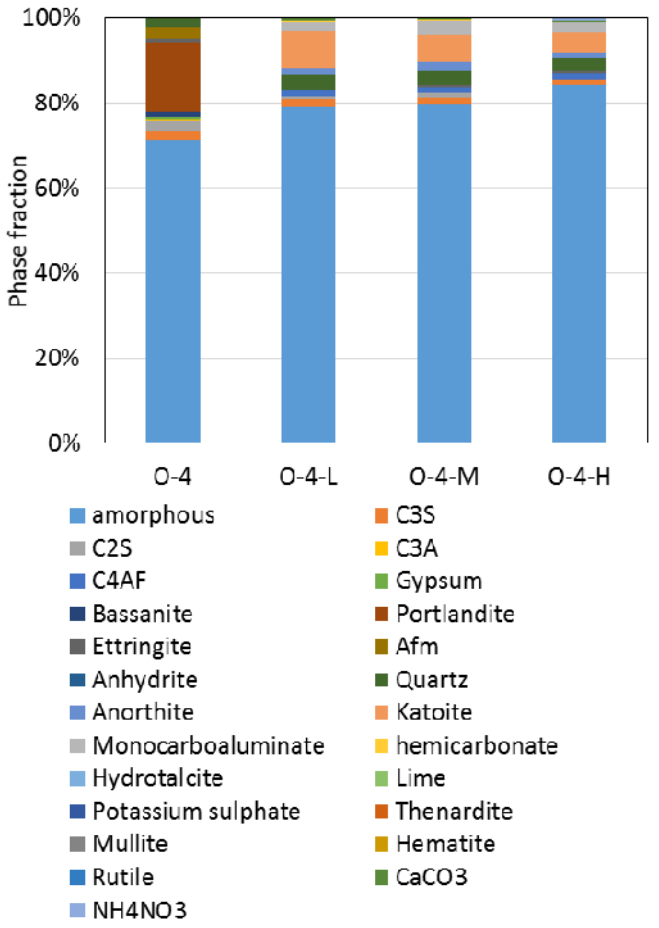


図 2.4.1-8　O-4 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

表 2.4.1-7　F-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

	F-2	F-2-L	F-2-M	F-2-L
amorphous	64.6	80.5	80.5	81.6
C3S	4.1	1.6	1.6	1.4
C2S	1.2	-	-	0.2
C3A	0.1	-	-	-
C4AF	-	0.6	0.6	0.7
Gypsum	0.8	-	-	-
Bassanite	1.3	-	-	-
Portlandite	6.3	-	-	-
Ettringite	-	0.2	0.3	0.4
Afm	7.6	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	5.7	7.2	7.2	7.3
Anorthite	-	1.0	2.0	1.4
Katoite	-	2.4	1.5	1.9
Monocarboaluminate	-	1.0	1.2	-
hemicarbonate	-	0.5	0.3	0.1
Hydrotalcite	-	-	-	-
Lime	0.0	-	-	-
Potassium sulphate	1.4	-	-	-
Thenardite	1.8	0.2	-	-
Mullite	3.0	4.2	4.3	4.6
Hematite	0.2	-	-	-
Rutile	0.2	-	-	-
CaCO3	1.7	0.7	0.4	0.5
NH4NO3	-	-	-	-

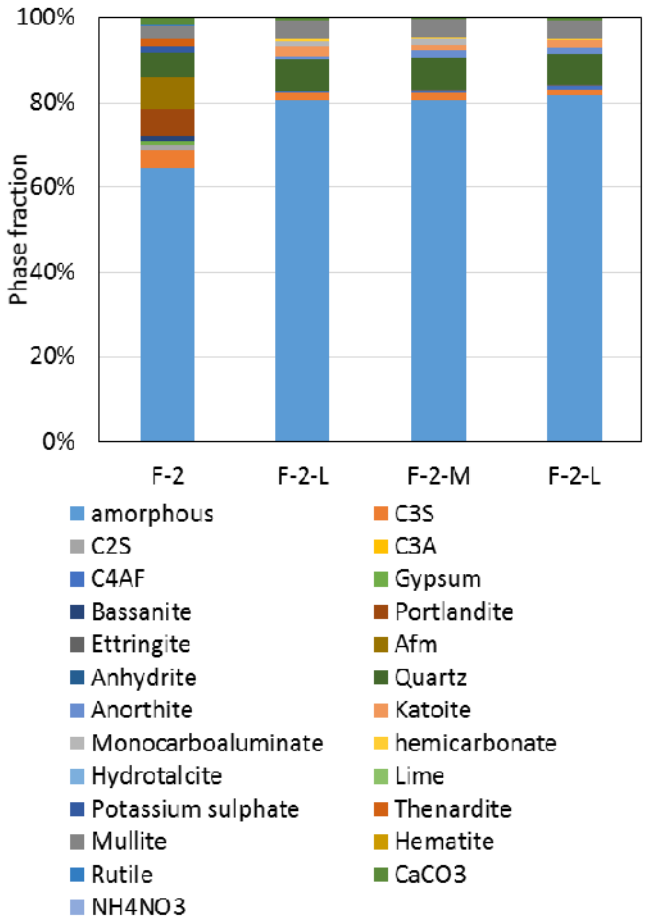


図 2.4.1-9　F-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

表 2.4.1-8　B-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

	B-2	B-2-L	B-2-M	B-2-H
amorphous	76.0	84.7	87.1	88.6
C3S	5.6	2.3	1.3	1.3
C2S	-	-	0.3	-
C3A	1.7	-	-	-
C4AF	-	0.1	0.2	0.2
Gypsum	1.2	-	-	-
Bassanite	1.9	-	-	-
Portlandite	1.3	-	-	-
Ettringite	-	0.1	0.0	0.1
Afm	9.6	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	2.4	3.8	4.2	3.4
Anorthite	-	2.2	1.3	1.9
Katoite	-	2.5	2.0	1.6
Monocarboaluminate	-	0.9	1.5	0.8
hemicarbonate	-	-	0.3	-
Hydrotalcite	0.4	1.3	0.9	0.9
Lime	-	-	-	-
Potassium sulphate	-	-	-	-
Thenardite	-	-	-	-
Mullite	-	-	-	-
Hematite	-	-	-	-
Rutile	-	-	-	-
CaCO3	-	1.5	0.7	1.0
NH4NO3	-	-	-	-

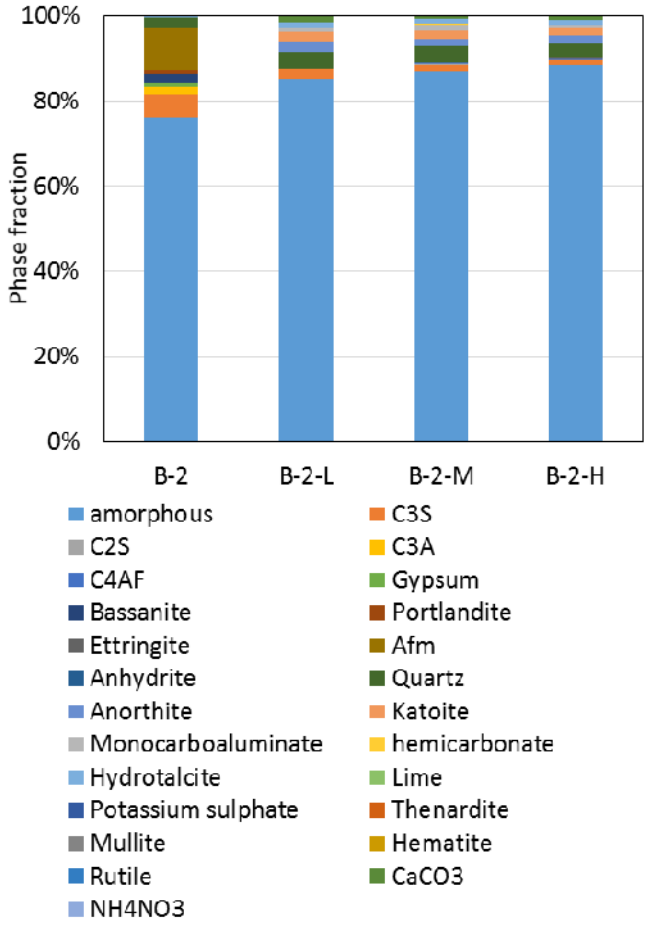


図 2.4.1-10　B-2 溶脱試料の XRD/リートベルトの結果

3) 試料断面の反射電子像

溶脱試料の反射電子像写真を図 2.4.1-11～図 2.4.1-15 に示す。それぞれ溶脱試験前の試料の写真も示した。いずれの試料においても溶脱によって空隙（写真では黒い部分）が多くなっているようにも見えるが、溶脱にともなって空隙が増加する傾向は目視では明確にならなかった。

反射電子像の輝度分布から構成相割合を算出した結果を表 2.4.1-9、図 2.4.1-16 に示した。溶脱試料では $Ca(OH)_2$ が消失しており、これは XRD の結果と整合する結果だった。また、溶脱試料は空隙が増加している傾向が見られるが、水銀圧入法で算出した空隙率に比較すると溶脱に伴う空隙量の変化は明確ではなかった。反射電子像では 32μm セルの輝度で構成相を判断しているため、微細な空隙増加を反映することができないためと考えている。

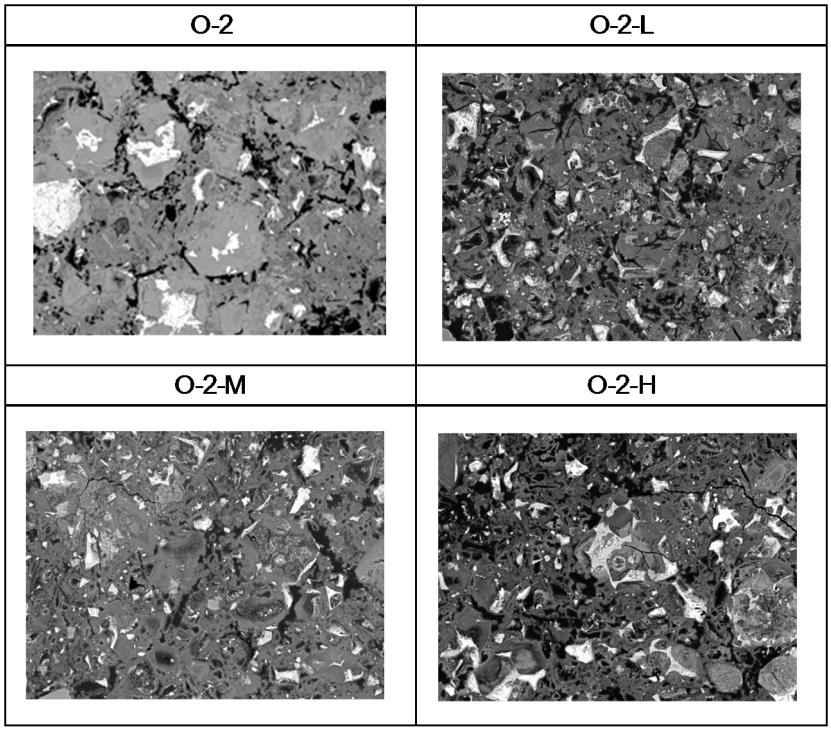


図 2.4.1-11　O-2 溶脱試料の反射電子像写真

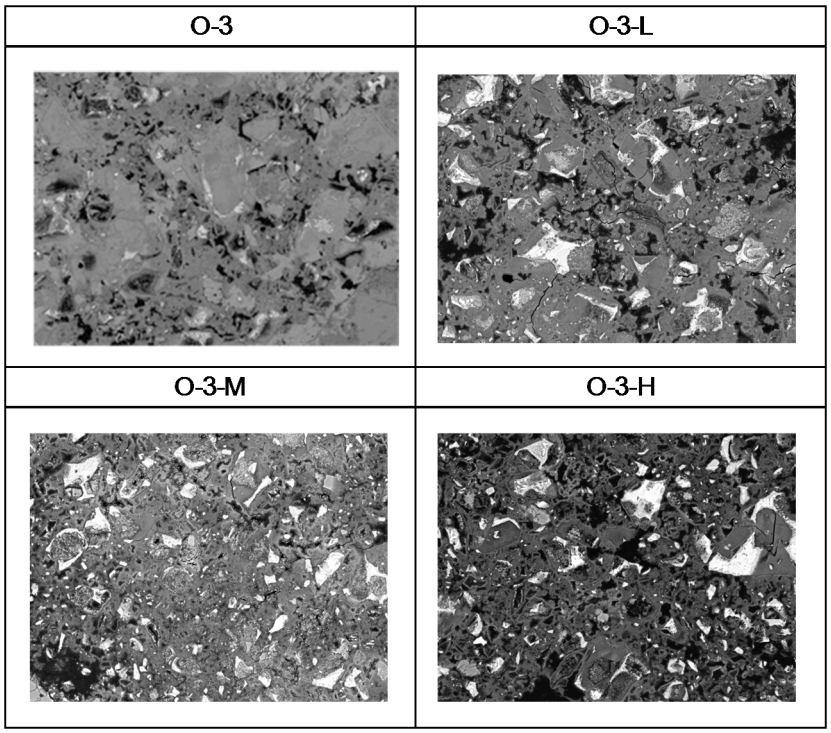


図 2.4.1-12　O-3 溶脱試料の反射電子像写真

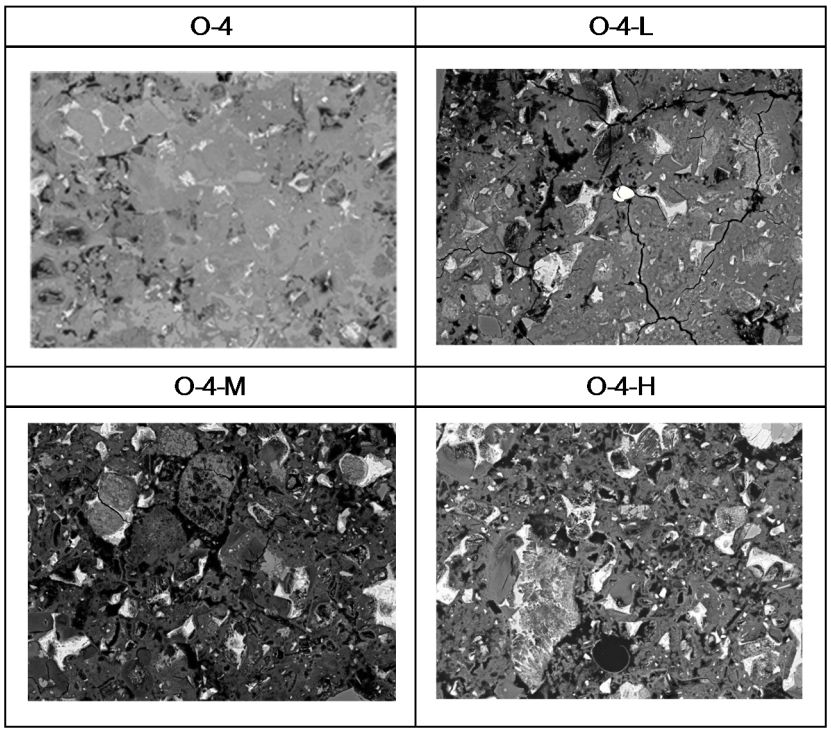


図 2.4.1-13　O-4 溶脱試料の反射電子像写真

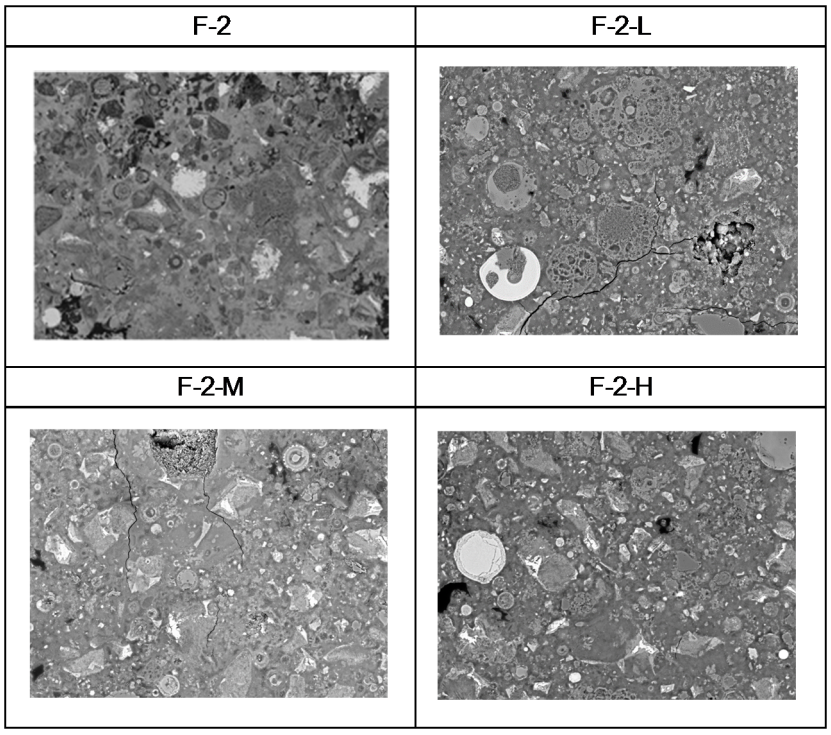


図 2.4.1-14　F-2 溶脱試料の反射電子像写真

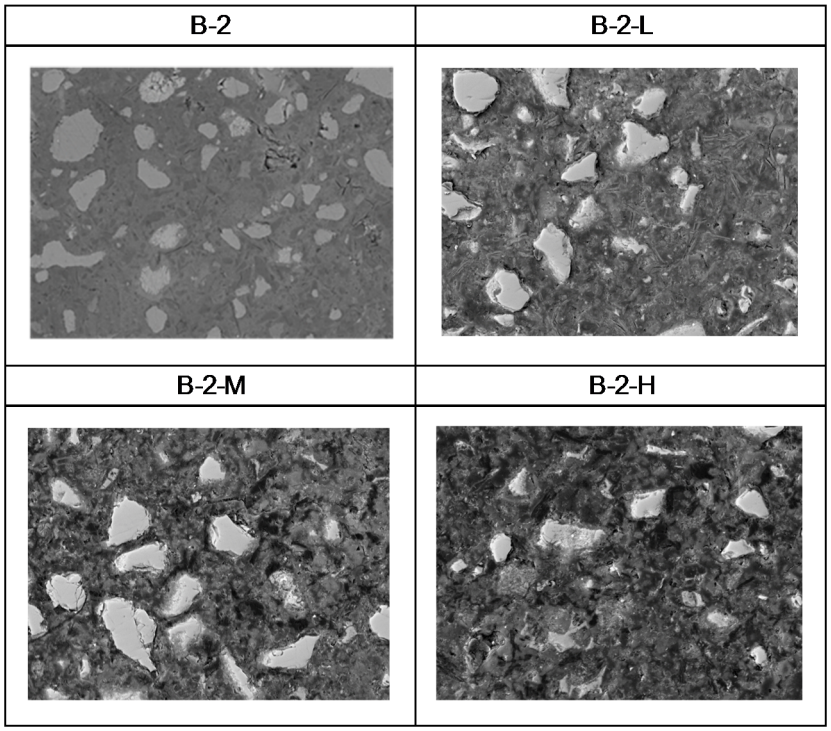


図 2.4.1-15　B-2 溶脱試料の反射電子像写真

表 2.4.1-9　反射電子像の輝度分布から算出した構成相割合

	UH 未水和鉱物	BFS スラグ	FA フライアッシュ	CH $Ca(OH)_2$	CSH	Pore 空隙
O-2	0.09	-	-	0.08	0.74	0.08
O-2-L	0.04	-	-	-	0.86	0.10
O-2-M	0.06	-	-	-	0.86	0.08
O-2-H	0.07	-	-	-	0.78	0.15
O-3	0.03	-	-	0.17	0.75	0.05
O-3-L	0.05	-	-	-	0.89	0.06
O-3-M	0.06	-	-	-	0.88	0.06
O-3-H	0.05	-	-	-	0.80	0.14
O-4	0.04	-	-	0.06	0.81	0.09
O-4-L	0.02	-	-	-	0.90	0.08
O-4-M	0.02	-	-	-	0.90	0.08
O-4-H	0.03	-	-	-	0.88	0.08
B-2	0.04	0.12	-	0.04	0.79	0.01
B-2-L	0.01	0.09	-	-	0.87	0.03
B-2-M	0.01	0.10	-	-	0.78	0.11
B-2-H	0.01	0.08	-	-	0.82	0.09
F-2	0.03	-	0.06	0.07	0.84	0.01
F-2-L	0.03	-	0.21	-	0.74	0.03
F-2-M	0.02	-	0.19	-	0.74	0.06
F-2-H	0.05	-	0.23	-	0.70	0.02

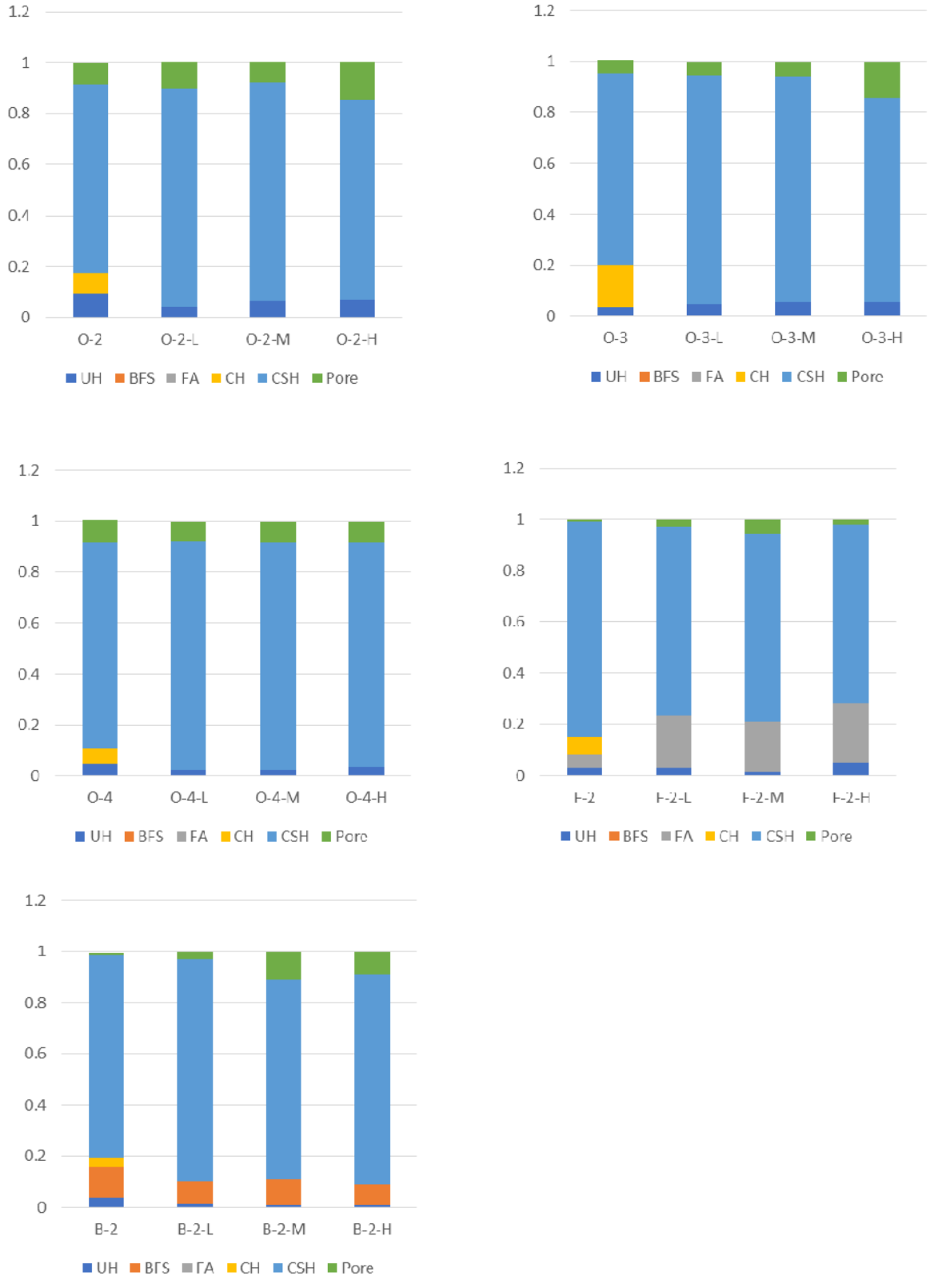


図 2.4.1-16　反射電子像の輝度分布から算出した構成相割合

4) マイクロインデンテーション

溶脱試料のマイクロインデンテーションの結果を表 2.4.1-10 に示す。溶脱試料は初期試料に比較してマイクロ弾性係数の値が小さくなっており、試薬固相比が大きいほどマイクロ弾性係数は小さくなる傾向が見られた。空隙率とマイクロ弾性係数の関係を図 2.4.1-17 に示す。マイクロ弾性係数は空隙率と相関があり、空隙率が大きい試料ほど小さくなったが OPC モルタルと混合セメントモルタルの違いは小さかった。

表 2.4.1-10　マイクロインデンテーション測定結果

配合			溶脱条件	試料名	マイクロ弾性係数 (Gpa)
セメント	S/P (体積比)	W/(C+B) (重量比	試薬固相比		
OPC	1	0.5	–	O-2	20.0
			0.4	O-2-L	13.8
			0.6	O-2-M	11.3
			1.0	O-2-H	10.3
	1	0.6	–	O-3	21.9
			0.4	O-3-L	11.8
			0.6	O-3-M	11.1
			1.0	O-3-H	11.2
	1.4	0.6	–	O-4	21.8
			0.4	O-4-L	12.0
			0.6	O-4-M	11.0
			1.0	O-4-H	11.1
FAC30	1	0.6	–	F-2	18.1
			0.4	F-2-L	15.1
			0.6	F-2-M	14.4
			1.0	F-2-H	装置故障により測定不可
BFSC70	1	0.6	–	B-2	20.8
			0.4	B-2-L	16.9
			0.6	B-2-M	13.5
			1.0	B-2-H	装置故障により測定不可

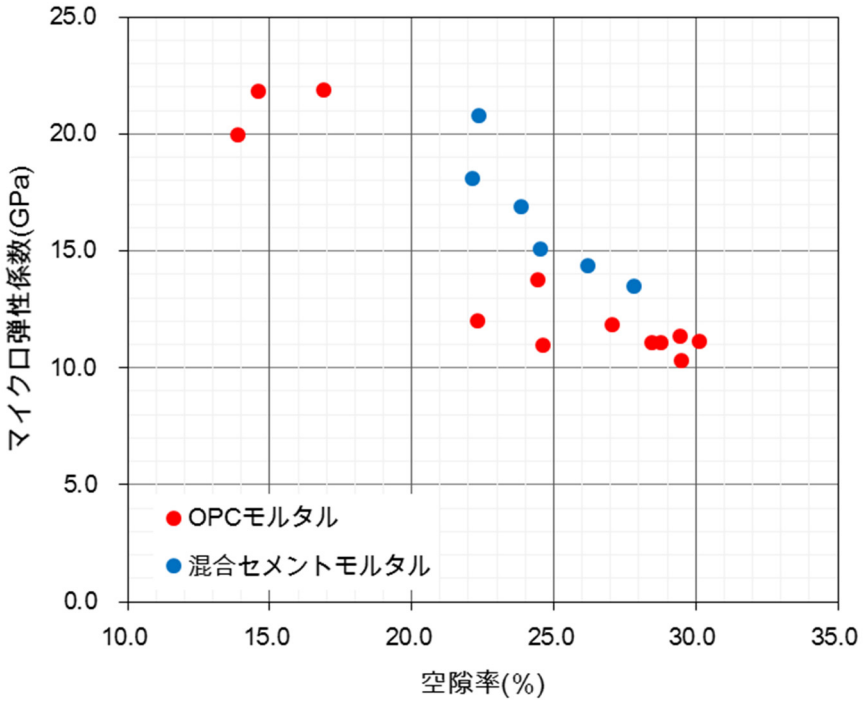


図 2.4.1-17　空隙率とマイクロ弾性係数の関係

5)　元素組成分布

EPMA によって試料断面の元素組成分布を測定した結果を図 2.4.1-18～図 2.4.1-22 に示す。いずれのモルタル試料も試薬固相比が大きく、溶脱の進んだ試料ほど Ca 濃度が低下していたが、他の元素組成には大きな変化は見られなかった。図 2.4.1-23、図 2.4.1-24 に CaO/SiO_2 モル比（以下、C/S 比）分布を比較した図を示した。C/S 比も試薬固相比が大きくなるほど、すなわち、溶脱が進むほど低下しており、この現象もセメントによる違いは見られなかった。図 2.4.1-25 に C-S-H の C/S 比と試薬固相比の関係を示した。EPMA では SiO_2 濃度の高い骨材部分の影響を受けて、SiO_2 濃度が高くなってしまい、C/S 比が小さく算出されてしまうことから、固相分析によって C-S-H の C/S 比と CaO 溶出率を算出することとした。結果を表 2.4.1-11 に示した。試薬固相比が大きくなるにしたがって、C/S 比は小さくなっており、OPC モルタルは配合が違ってもほぼ同じ組成となっていた。BFSC モルタルおよび FAC モルタルは OPC モルタルよりも C/S 比が小さかった。

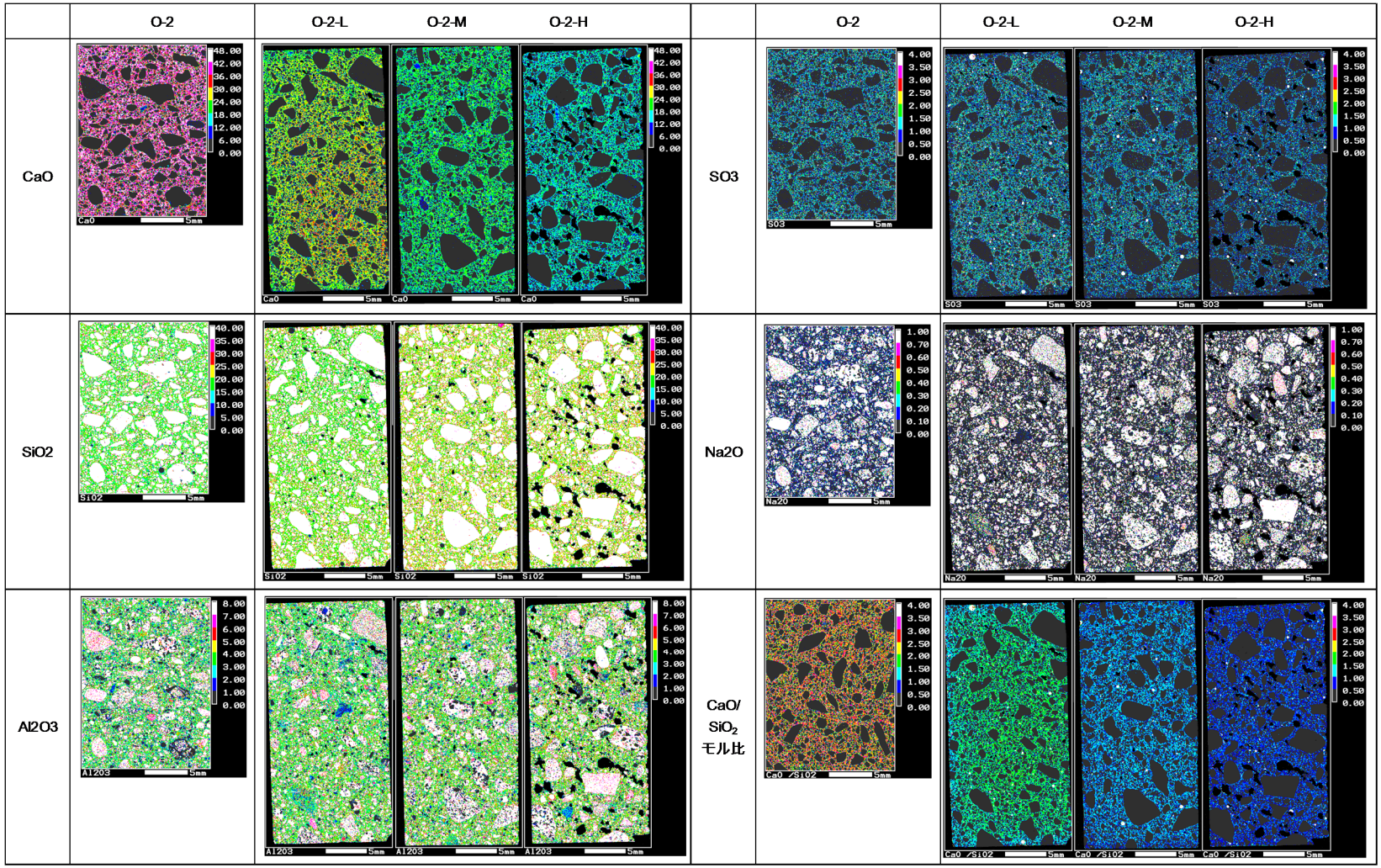


図 2.4.1-18　O-2 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA）

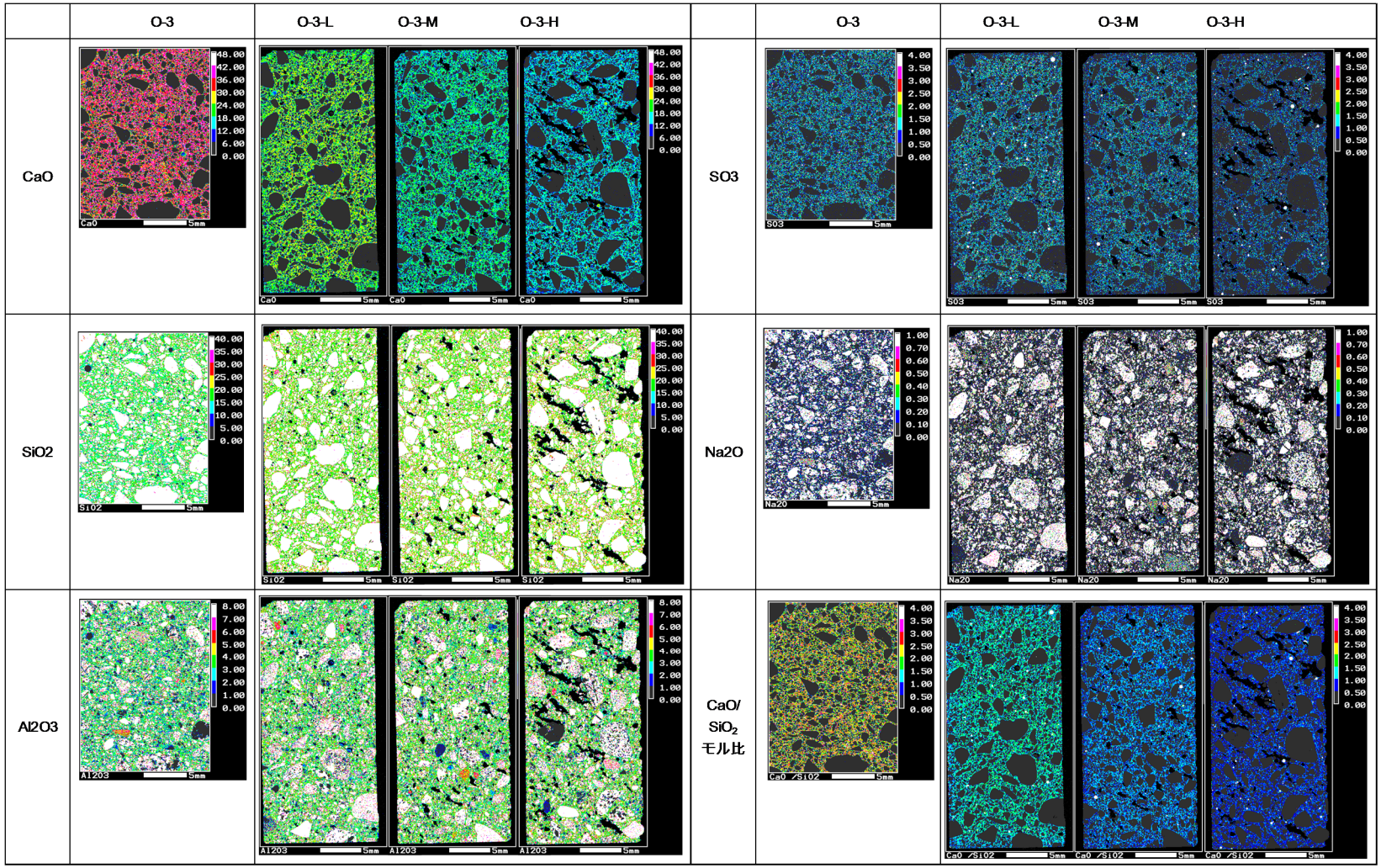


図 2.4.1-19　O-3 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA）

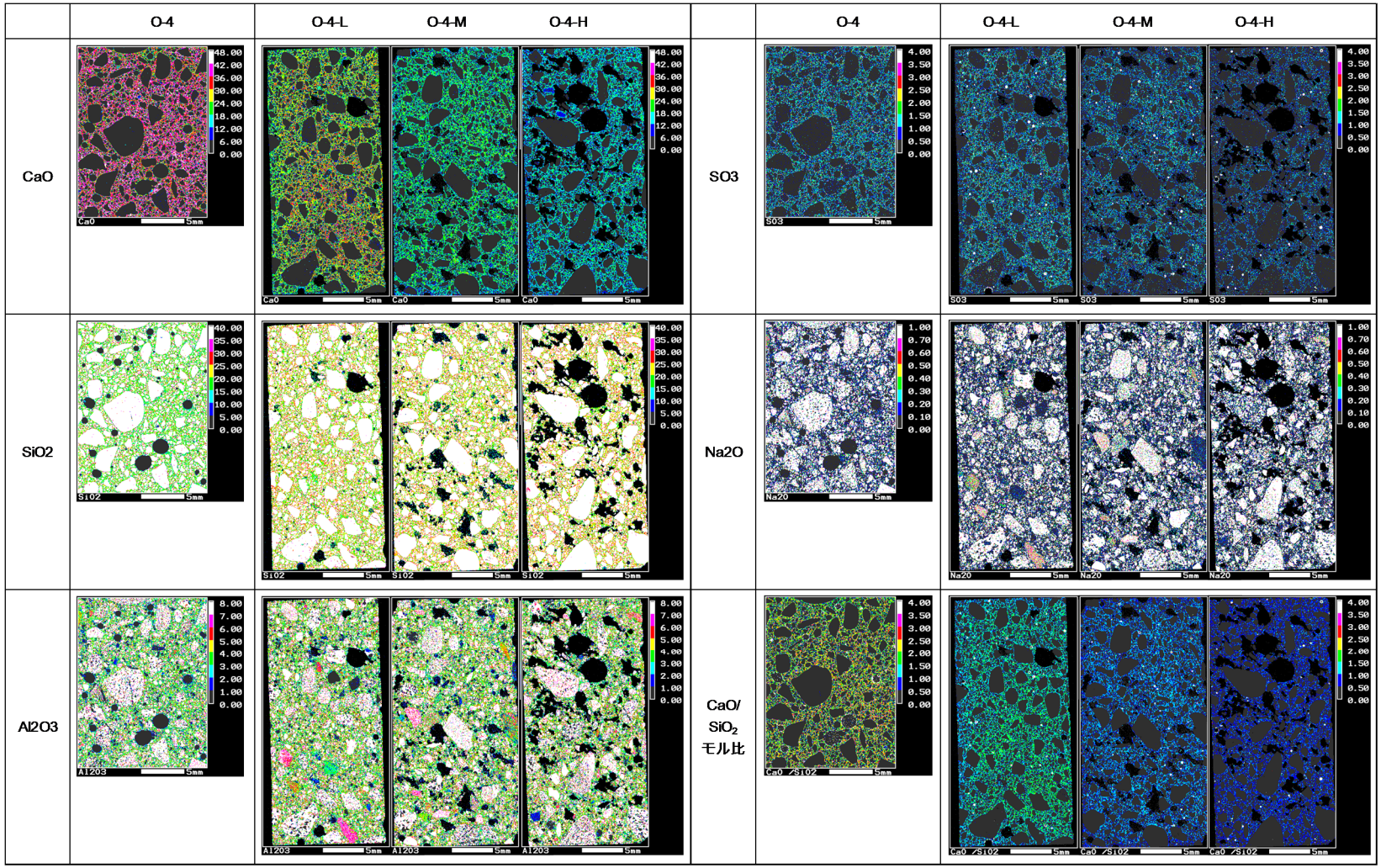


図 2.4.1-20　O-4 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA）

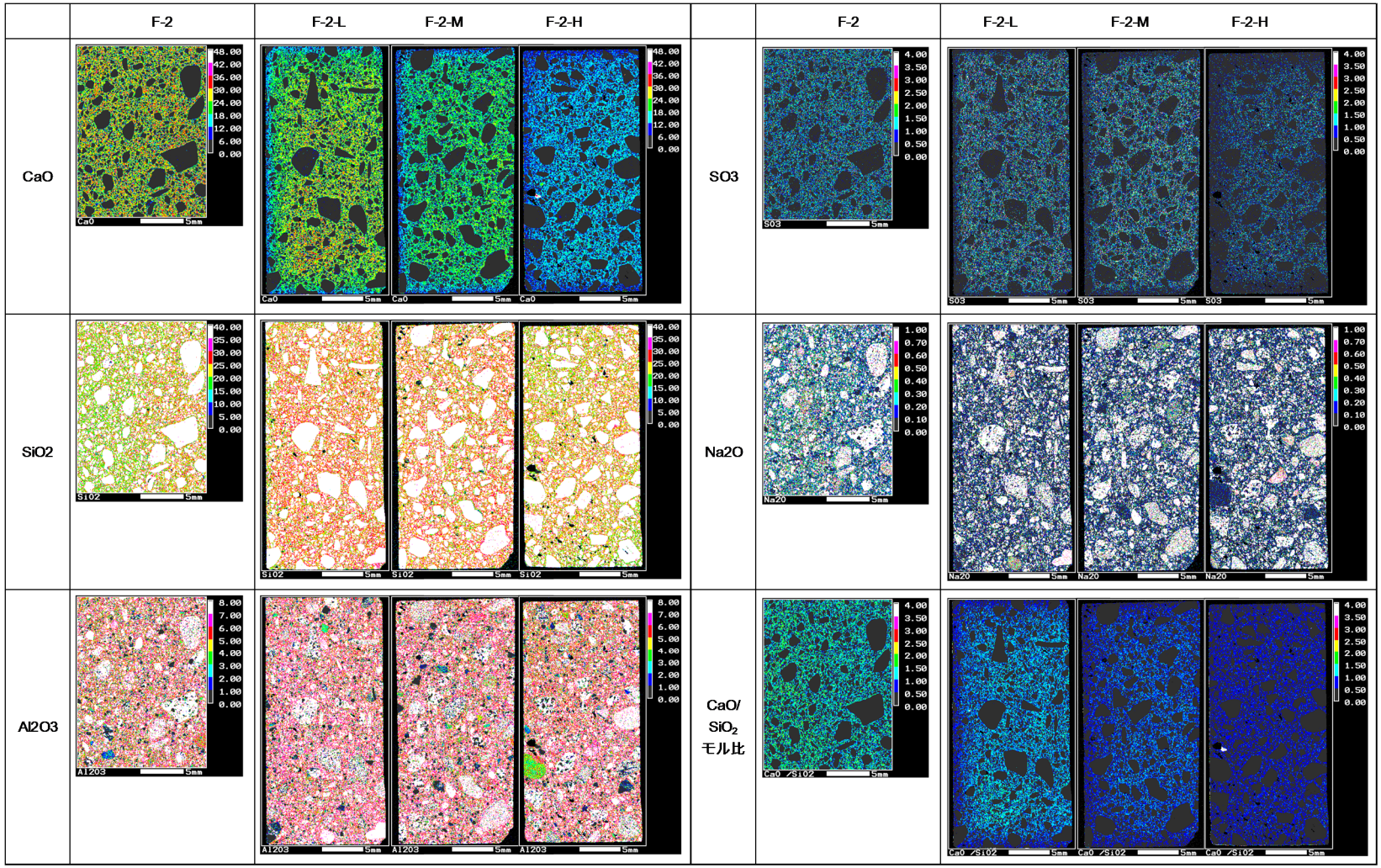


図 2.4.1-21　F-2 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA）

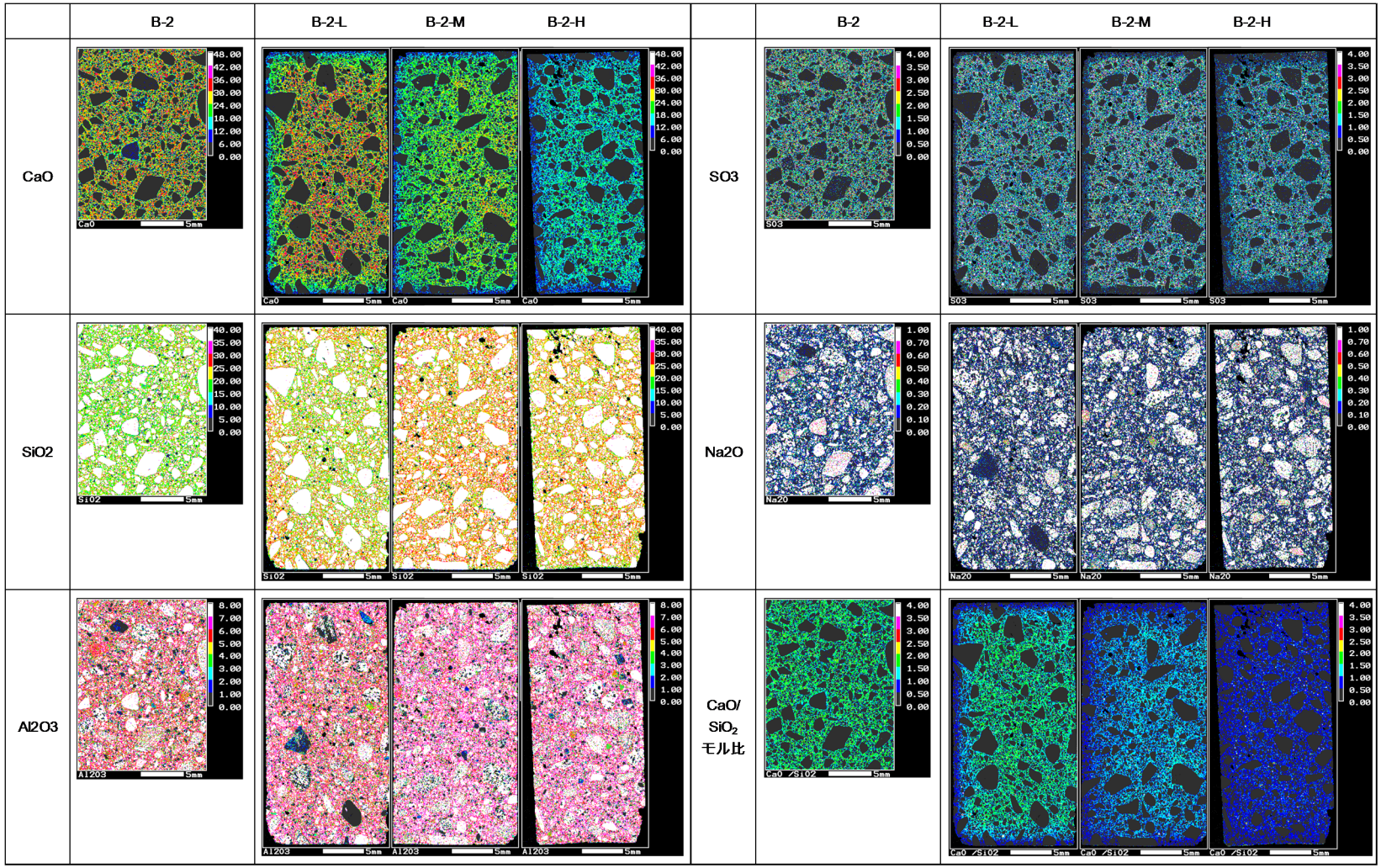


図 2.4.1-22　B-2 溶脱試料断面の元素組成分布（EPMA）

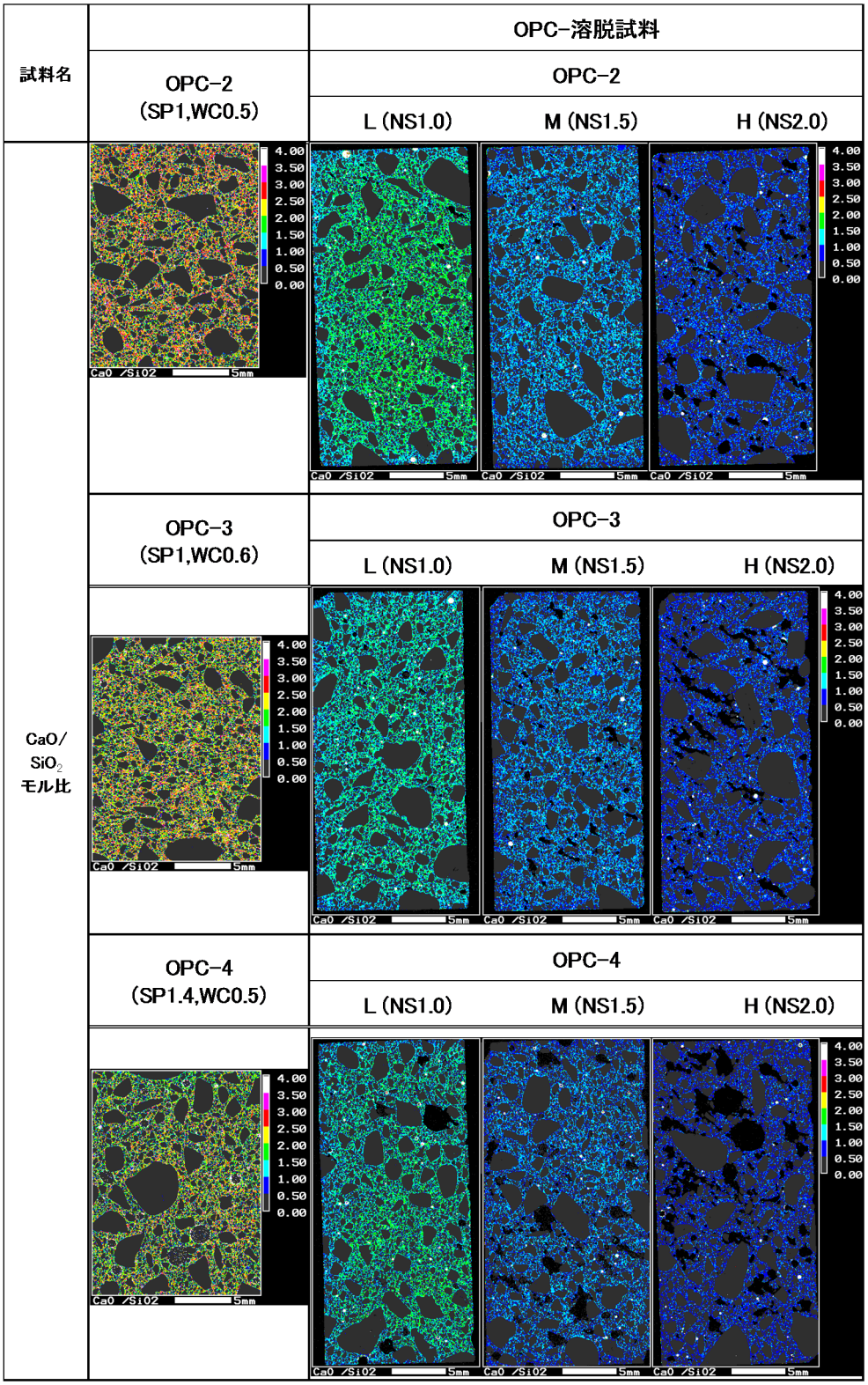


図 2.4.1-23　溶脱試験後試料の CaO/SiO_2 モル比（OPC モルタル）

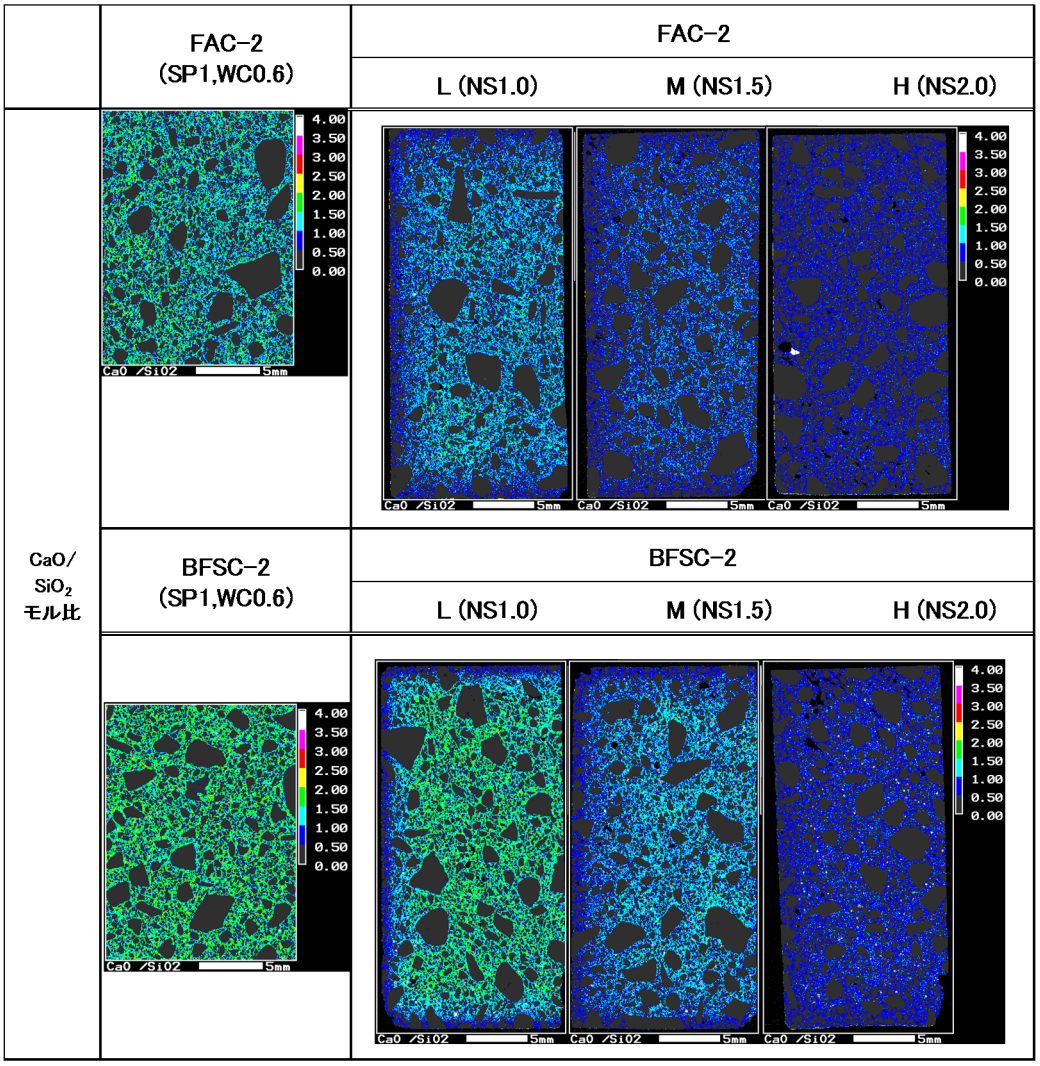


図 2.4.1-24　溶脱試験後試料の CaO/SiO_2 モル比（FAC モルタル、BFSC モルタル）

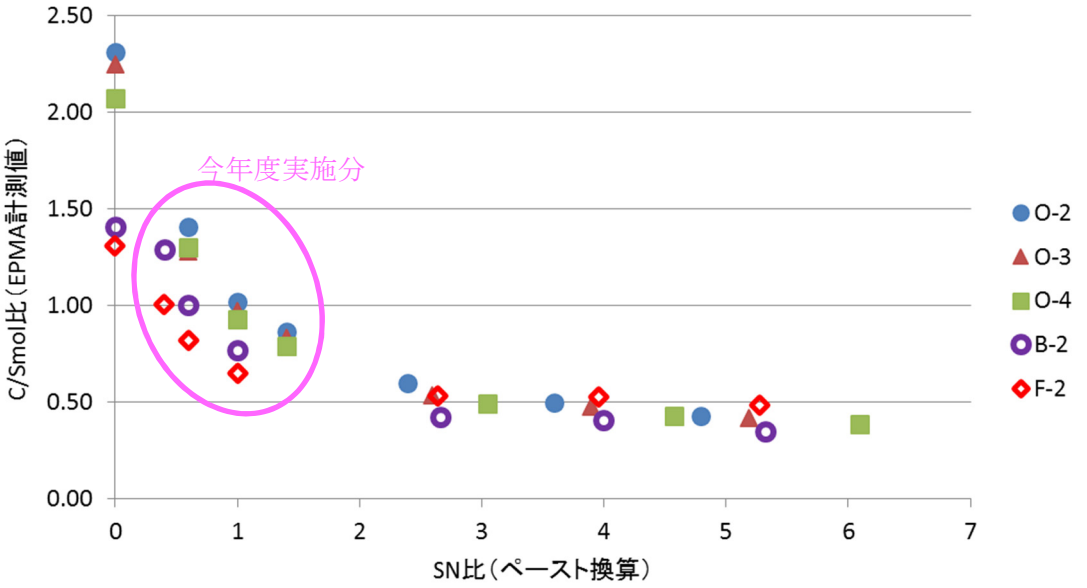


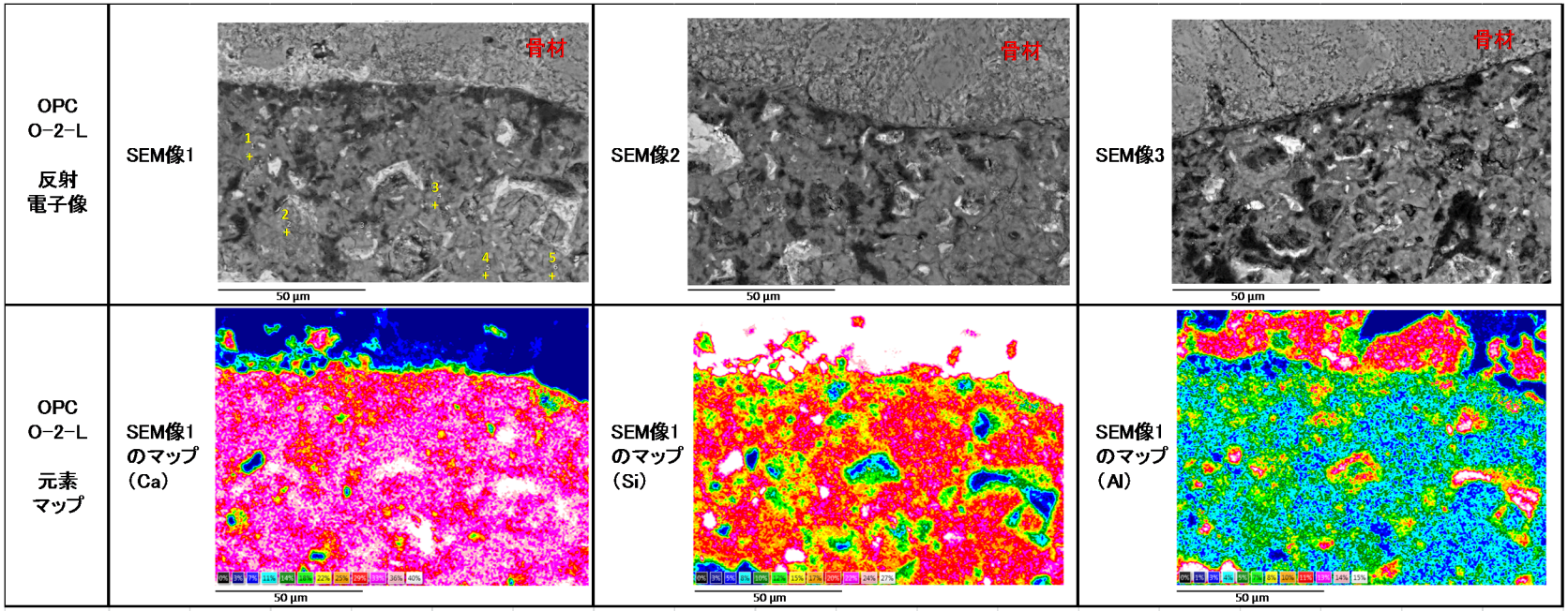
図 2.4.1-25　試薬固相比と C/S モル比（EPMA）

表 2.4.1-11 化学分析から求めた C-S-H 組成と溶脱率

配合			溶脱条件	試料名	C-S-Hの C/S比	C/S比の差分	CSHに対するCaO溶脱率(%)
セメント	S/P (体積比)	W/(C+B) (重量比	試薬固相比				
OPC	1	0.5	–	O-2	1.55		
			0.4	O-2-L	1.32	0.23	7.59
			0.6	O-2-M	0.96	0.59	18.35
			1.0	O-2-H	0.82	0.74	23.53
	1	0.6	–	O-3	1.52		
			0.4	O-3-L	1.20	0.32	9.27
			0.6	O-3-M	0.91	0.61	19.12
			1.0	O-3-H	0.78	0.74	23.26
	1.4	0.6	–	O-4	1.45		
			0.4	O-4-L	1.22	0.23	7.50
			0.6	O-4-M	0.88	0.58	18.27
			1.0	O-4-H	0.74	0.71	22.69
FAC30	1	0.6	–	F-2	1.11		
			0.4	F-2-L	0.97	0.15	5.76
			0.6	F-2-M	0.78	0.33	12.09
			1.0	F-2-H	0.61	0.50	19.67
BFSC70	1	0.6	–	B-2	0.87		
			0.4	B-2-L	0.81	0.06	3.40
			0.6	B-2-M	0.52	0.34	16.46
			1.0	B-2-H	0.30	0.56	25.78

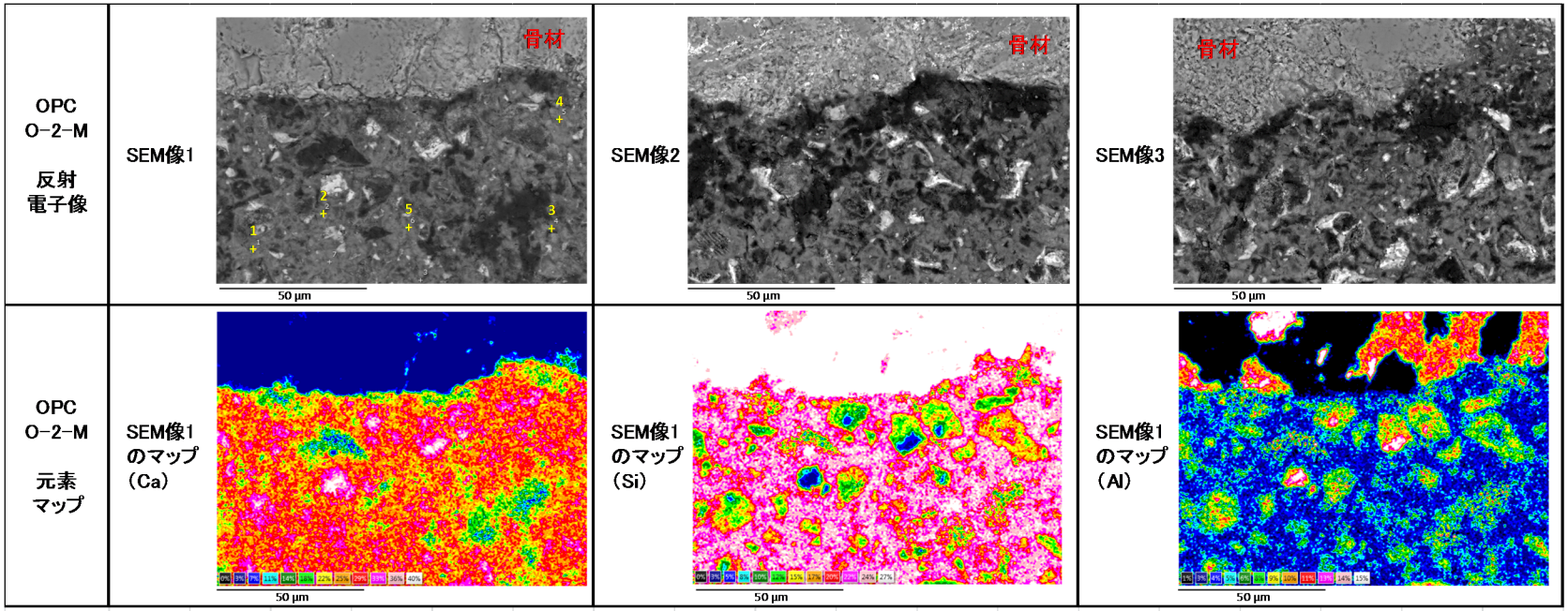
反射電子像観察と組成分析の結果を図 2.4.1-26～図 2.4.1-40 に示す。本分析では EDS による組成分析を行うため、観察面は鏡面研磨した。EDS の測定位置は像中に「+」表記で示しており、そのポイント No.と EDS 測定濃度の No.が対応している。反射電子像は測定対象の密度によって輝度が異なり密度が大きいものほど白く表示される。EDS により測定される化学組成は酸化物に換算して示してある。

溶脱前の試料で観察された遷移帯について、溶脱試験後試料では明確な鉱物が観察されなかった。しかし SEM 像上では、骨材の下部に遷移帯の跡地のようなものが黒～濃灰色で特徴的に観察された。二次電子像で周辺に対して暗くなっている部分は密度が低い（空隙が多い）場所である。したがって、遷移帯部分の空隙が増加している様子が観察されたことになる。一方、セメントペースト部分の空隙も増加するために、遷移帯とセメントペースト部分との差異は、特に混合セメントにおいては、明確には認められなかった。



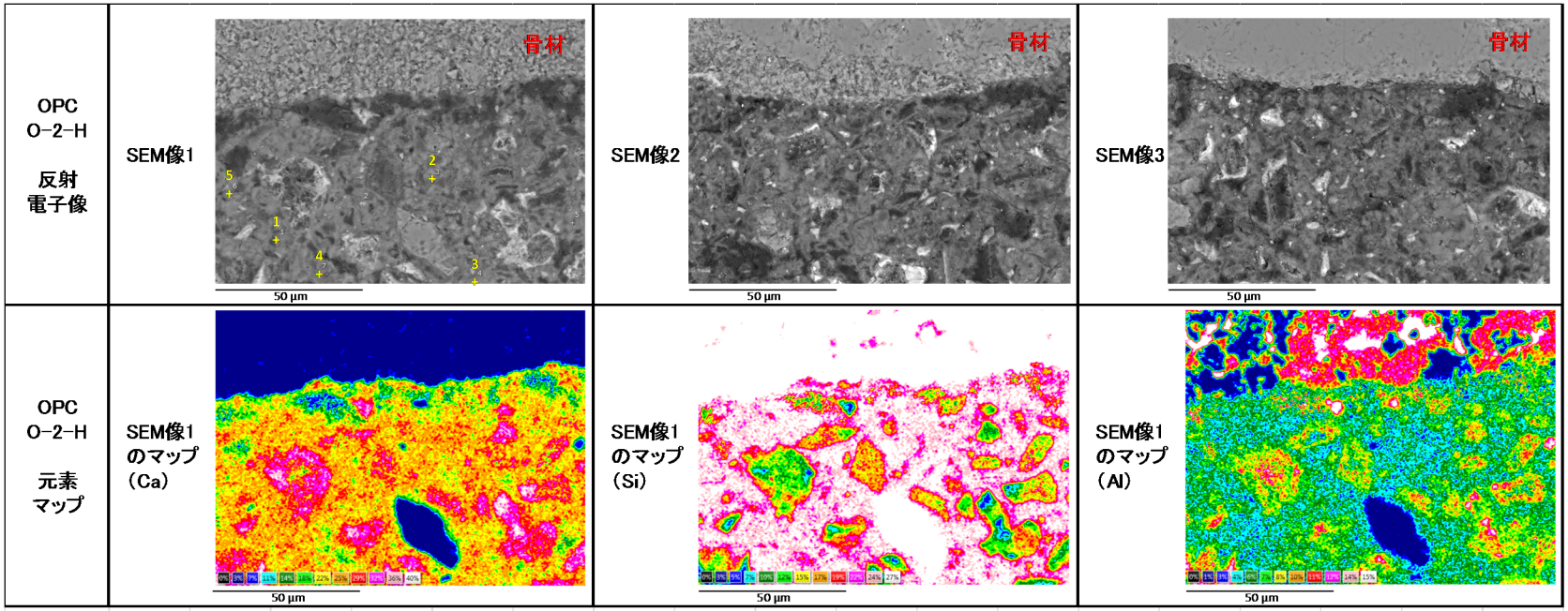
	測定位置 (像1のポイントと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
OPC O-2-L EDS 測定結果	CSH部	1	49.1	41.5	6.1	1.1	0.4	1.2	0.2	0.4	1.27	0.09	0.01	60%以上
		2	50.9	36.6	7.4	2.0	1.0	1.4	0.6	0.1	1.49	0.12	0.04	60
		3	46.9	44.2	5.8	0.7	0.5	0.7	1.1	0.1	1.14	0.08	0.02	50
		4	53.4	39.1	4.7	0.8	0.6	0.8	0.4	0.1	1.46	0.07	0.02	40
		5	55.3	37.0	4.4	1.1	1.1	0.7	0.4	0.0	1.60	0.07	0.04	30
		平均	51.1	39.7	5.7	1.1	0.7	1.0	0.5	0.1	1.39	0.08	0.03	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-26　O-2-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果



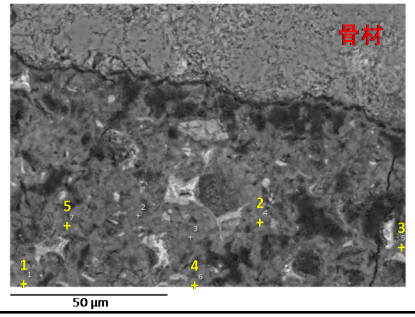
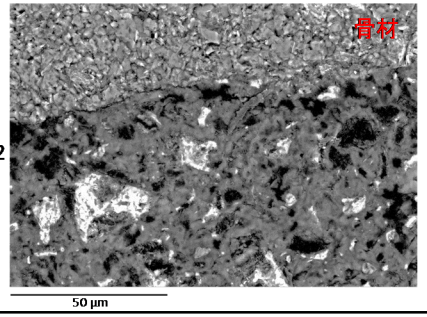
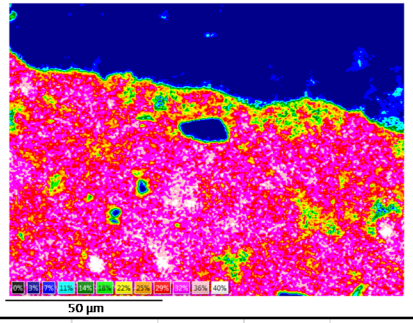
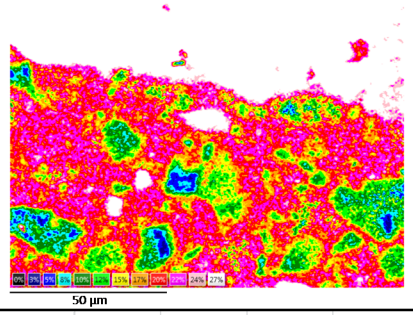
	測定位置 (像1のﾎﾟｲﾝﾄと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
OPC O-2-M EDS 測定結果	CSH部	1	38.0	49.4	7.0	1.4	1.1	2.0	0.3	0.8	0.82	0.08	0.03	60%以上
		2	45.3	33.6	9.4	4.5	4.7	2.3	0.2	0.1	1.44	0.16	0.21	60
		3	42.4	46.3	5.3	1.7	1.9	1.9	0.3	0.2	0.98	0.07	0.06	50
		4	39.0	41.8	10.6	2.3	3.0	2.7	0.5	0.1	1.00	0.15	0.11	40
		5	37.7	49.9	4.7	0.9	0.6	5.6	0.6	0.1	0.81	0.06	0.02	30
		平均	40.5	44.2	7.4	2.2	2.3	2.9	0.4	0.3	1.01	0.10	0.09	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-27　O-2-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果



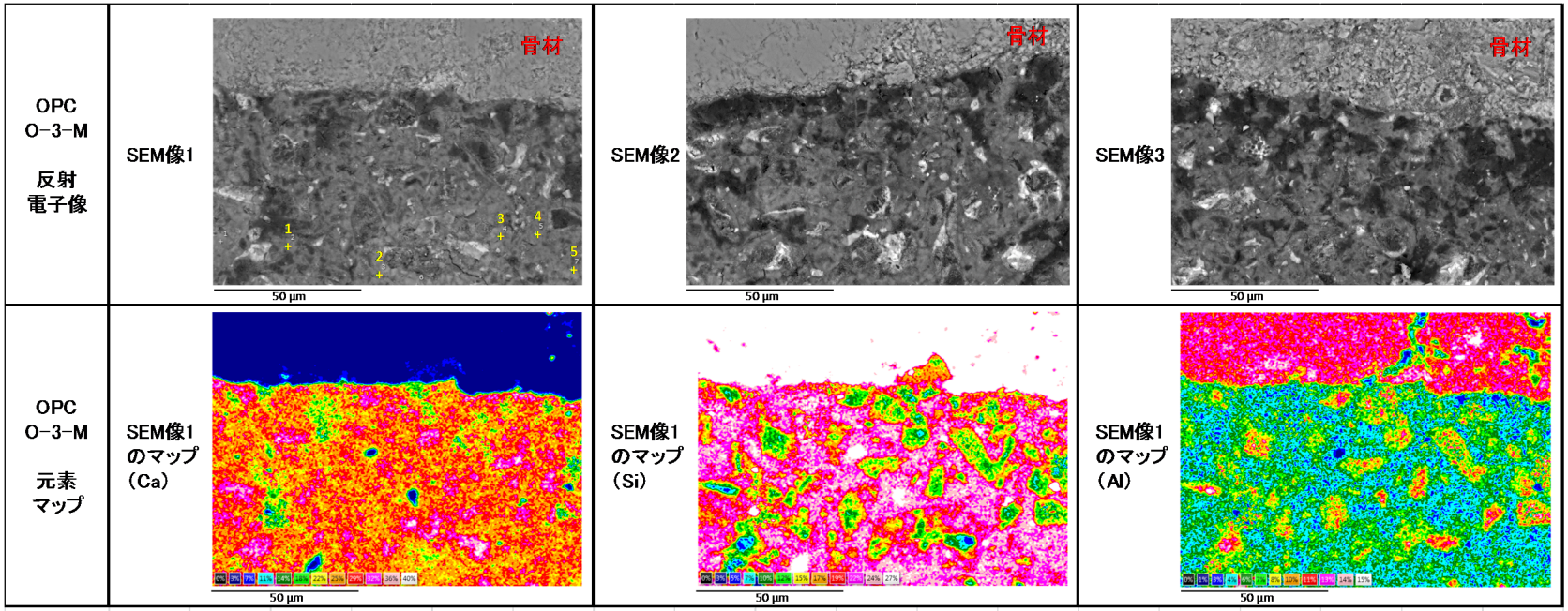
	測定位置 (像1のﾎﾟｲﾝﾄと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
OPC O-2-H EDS 測定結果	CSH部	1	35.8	54.8	6.5	1.0	0.4	1.0	0.4	0.1	0.70	0.07	0.01	60%以上
		2	40.2	51.8	5.7	0.9	0.5	0.5	0.3	0.1	0.83	0.06	0.01	60
		3	43.8	46.4	6.5	1.8	0.5	0.6	0.3	0.1	1.01	0.08	0.01	50
		4	40.9	48.7	6.9	1.5	0.4	0.6	0.6	0.3	0.90	0.08	0.01	40
		5	37.5	48.6	8.4	1.3	2.5	1.3	0.2	0.2	0.83	0.10	0.08	30
		平均	39.6	50.1	6.8	1.3	0.8	0.8	0.4	0.2	0.85	0.08	0.03	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-28　O-2-H　試料断面の SEM/EDS 観察結果

OPC O-3-L 反射 電子像	SEM像1		SEM像2 
OPC O-3-L 元素 マップ	SEM像1 のマップ (Ca)		SEM像1 のマップ (Si) 

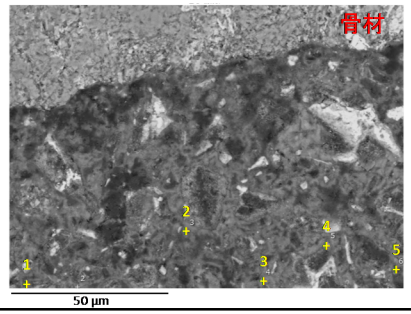
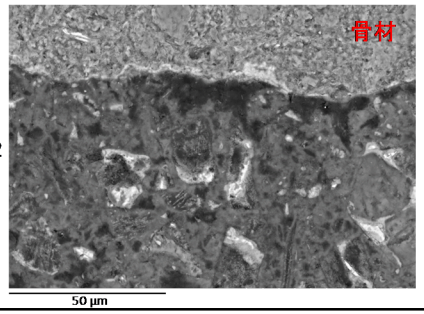
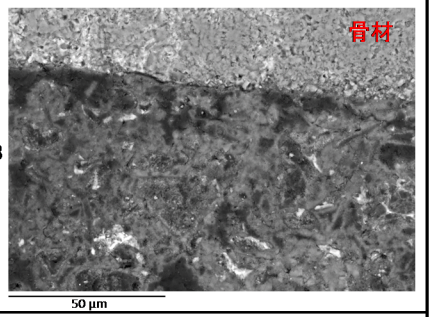
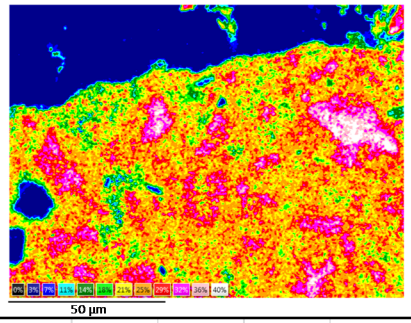
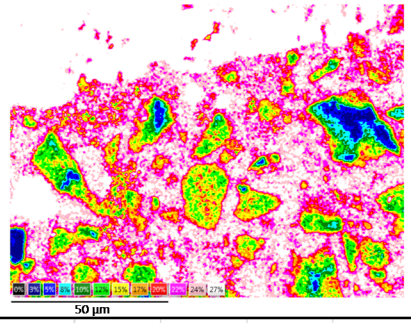
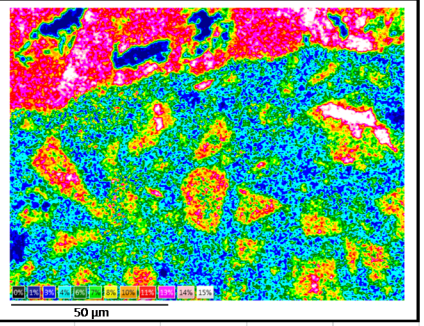
	測定位置 (像1のﾎﾟｲﾝﾄと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
OPC O-3-L EDS 測定結果	CSH部	1	53.7	40.3	3.8	0.8	0.8	0.5	0.1	0.0	1.43	0.06	0.03	60%以上
		2	53.0	40.3	4.1	0.8	0.6	1.0	0.2	0.0	1.41	0.06	0.02	60
		3	55.9	38.1	3.8	1.0	0.3	0.7	0.2	0.1	1.57	0.06	0.01	50
		4	51.6	41.9	4.0	0.7	0.6	0.8	0.2	0.1	1.32	0.06	0.02	40
		5	52.6	39.1	4.6	0.9	1.3	1.2	0.2	0.0	1.44	0.07	0.05	30
		平均	53.4	39.9	4.1	0.8	0.7	0.9	0.2	0.1	1.43	0.06	0.03	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-29　O-3-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果



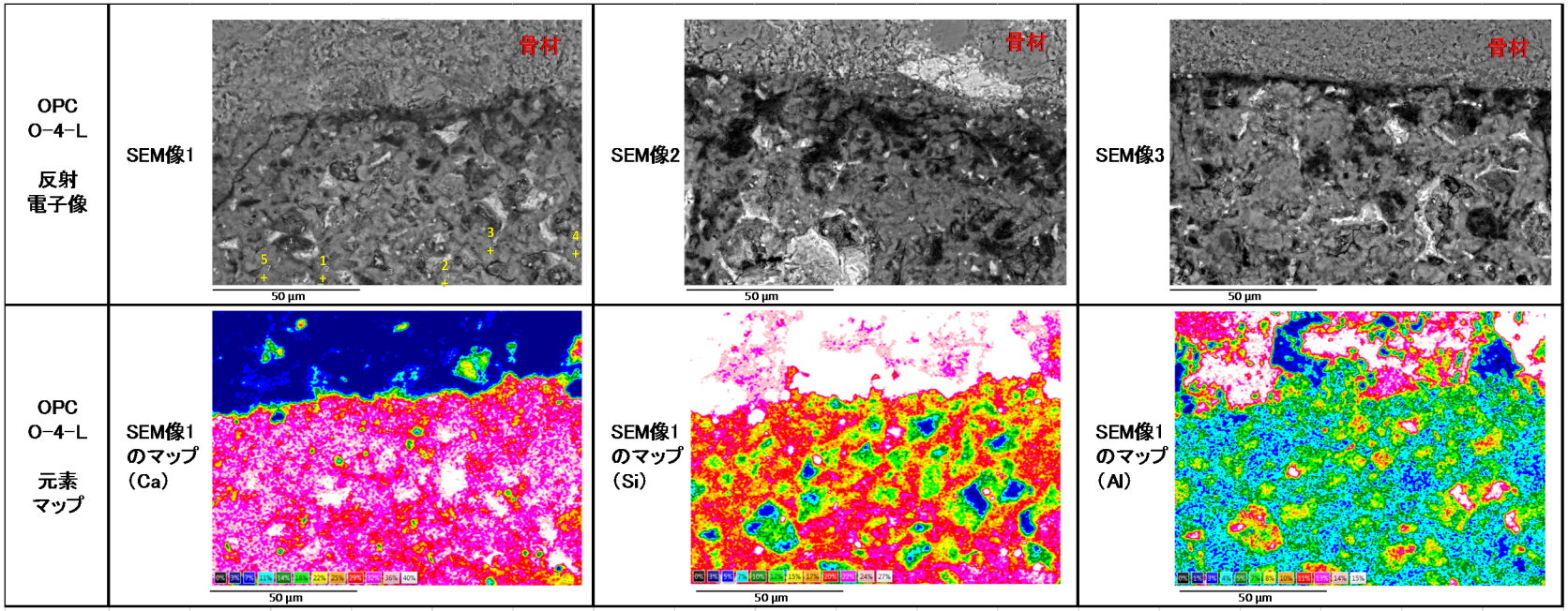
	測定位置 (像1のﾎﾟｲﾝﾄと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
OPC O-3-M EDS 測定結果	CSH部	1	40.2	50.4	6.3	0.7	0.3	1.3	0.4	0.3	0.85	0.07	0.01	60%以上
		2	45.4	44.1	6.5	1.9	0.8	0.8	0.3	0.2	1.10	0.09	0.03	60
		3	40.8	45.5	8.3	2.3	1.5	0.7	0.3	0.5	0.96	0.11	0.05	50
		4	41.6	49.9	5.9	0.8	0.2	1.3	0.2	0.1	0.89	0.07	0.01	40
		5	44.4	46.8	5.9	1.0	1.0	0.6	0.2	0.0	1.02	0.07	0.03	30
		平均	**42.5**	**47.4**	**6.6**	**1.3**	**0.8**	**0.9**	**0.3**	**0.2**	**0.97**	**0.08**	**0.03**	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-30　O-3-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果

OPC O-3-H 反射 電子像	SEM像1		SEM像2 
			SEM像3 
OPC O-3-H 元素 マップ	SEM像1 のマップ (Ca) 	SEM像1 のマップ (Si) 	SEM像1 のマップ (Al) 

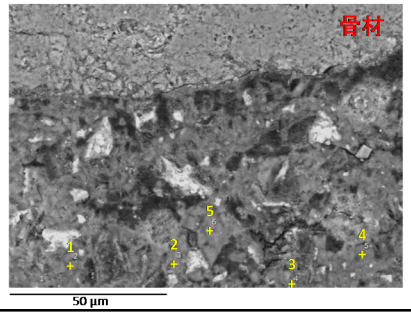
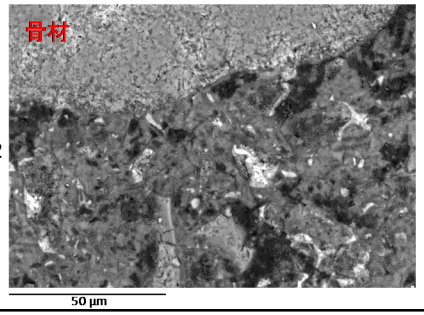
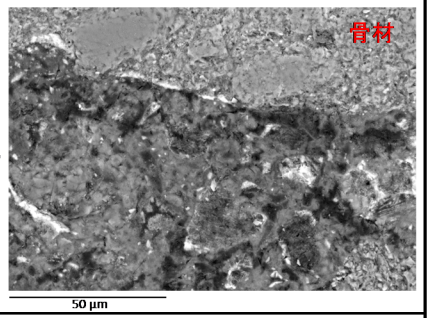
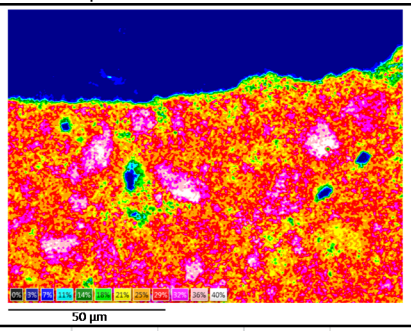
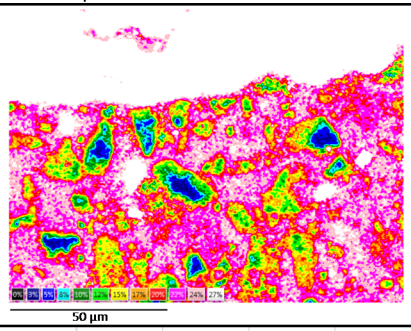
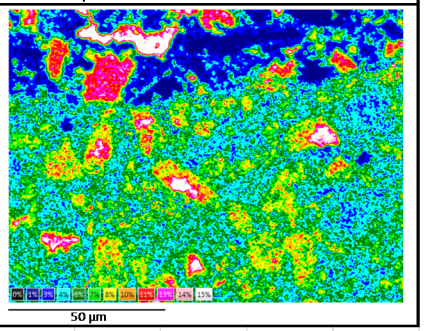
	測定位置 (像1のﾎﾟｲﾝﾄと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
OPC O-3-H EDS 測定結果	CSH部	1	41.3	49.5	5.4	1.4	1.2	0.9	0.2	0.2	0.89	0.06	0.04	60%以上
		2	34.9	56.7	5.6	0.7	0.5	0.9	0.3	0.4	0.66	0.06	0.01	60
		3	33.8	55.0	7.0	1.1	0.8	0.9	0.4	1.0	0.66	0.08	0.02	50
		4	38.3	46.9	8.2	2.0	2.1	2.1	0.3	0.0	0.88	0.10	0.07	40
		5	32.4	56.4	5.7	0.8	0.4	3.0	1.1	0.3	0.62	0.06	0.01	30
		平均	36.2	52.9	6.4	1.2	1.0	1.5	0.4	0.4	0.74	0.07	0.03	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-31　O-3-H　試料断面の SEM/EDS 観察結果



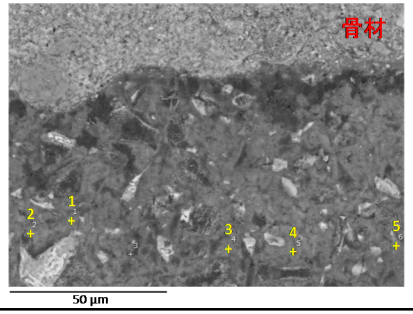
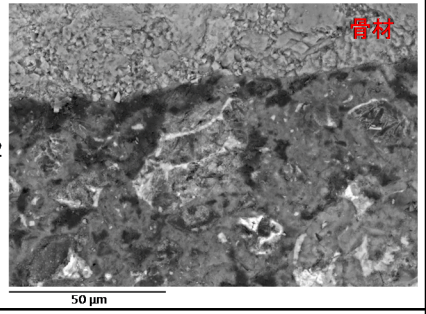
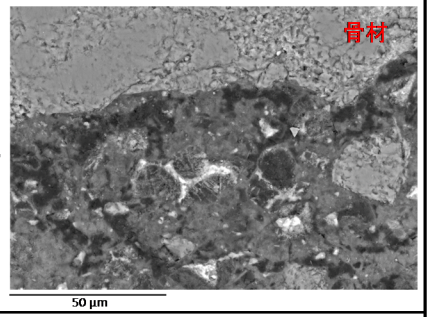
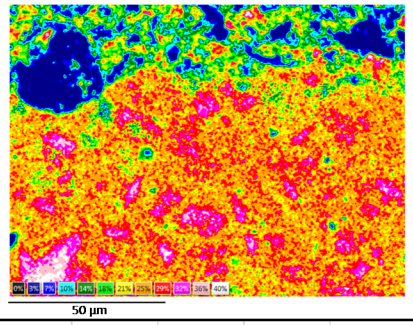
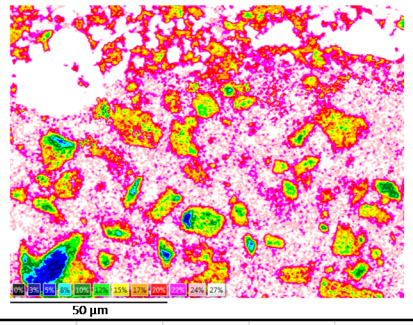
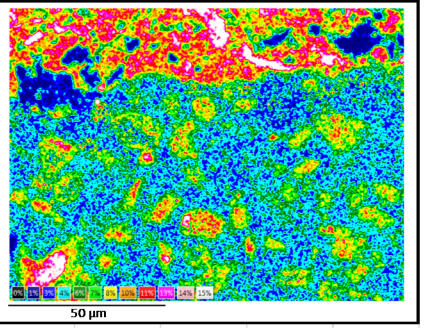
	測定位置 (像1のﾎﾟｲﾝﾄと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
OPC O-4-L EDS 測定結果	CSH部	1	49.5	40.2	6.4	1.7	0.7	1.2	0.4	0.1	1.32	0.09	0.02	60%以上
		2	43.2	48.6	5.5	0.8	0.5	0.7	0.7	0.1	0.95	0.07	0.01	60
		3	53.3	36.9	5.7	2.2	0.6	0.7	0.4	0.3	1.55	0.09	0.02	50
		4	52.1	40.0	5.2	1.0	0.4	0.9	0.4	0.1	1.40	0.08	0.01	40
		5	57.2	34.2	5.1	1.7	0.7	0.8	0.2	0.1	1.79	0.09	0.03	30
		平均	51.1	40.0	5.6	1.5	0.6	0.9	0.4	0.1	1.40	0.08	0.02	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-32　O-4-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果

OPC O-4-M 反射 電子像	SEM像1	
	SEM像2	
	SEM像3	
OPC O-4-M 元素 マップ	SEM像1 のマップ (Ca)	
	SEM像1 のマップ (Si)	
	SEM像1 のマップ (Al)	

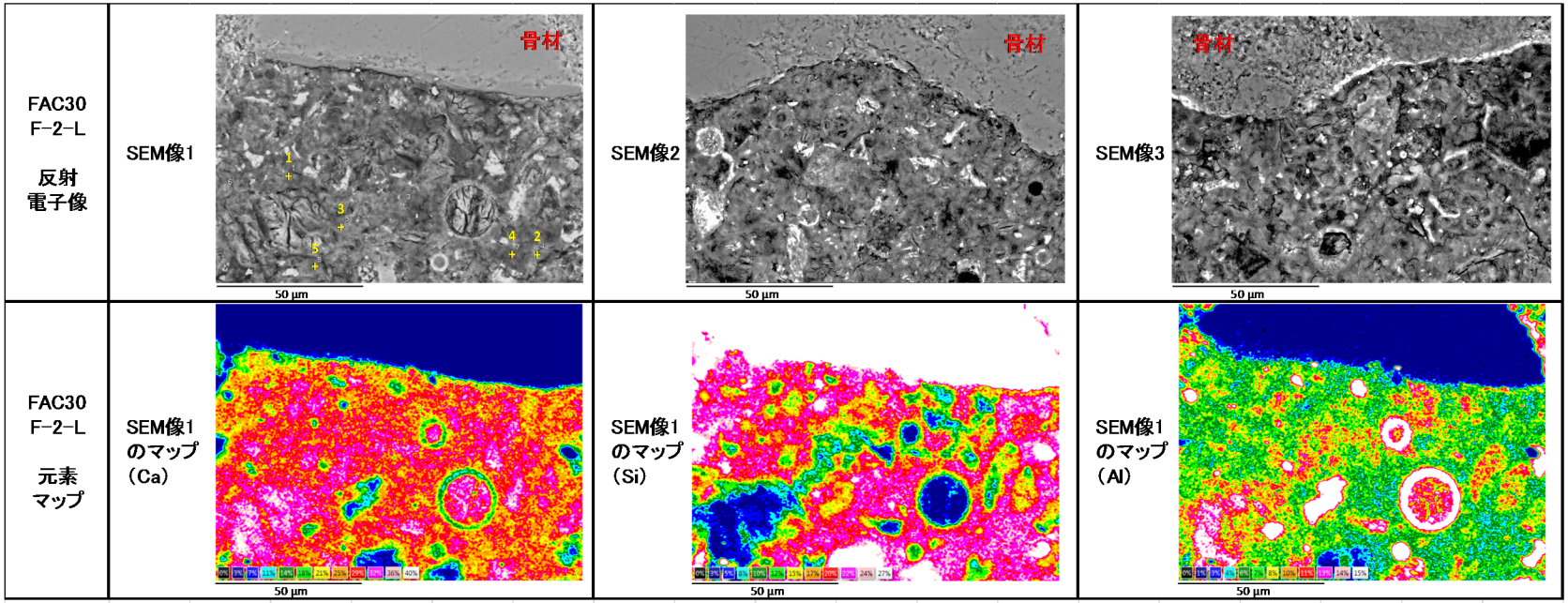
	測定位置 (像1のﾎﾟｲﾝﾄと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
OPC O-4-M EDS 測定結果	CSH部	1	48.2	40.5	6.2	2.8	0.5	0.9	0.5	0.3	1.27	0.09	0.02	60%以上
		2	39.6	48.8	7.6	1.3	0.8	0.9	0.8	0.2	0.87	0.09	0.03	60
		3	38.6	50.4	7.0	0.9	0.9	1.1	0.8	0.3	0.82	0.08	0.03	50
		4	39.7	51.4	6.1	0.9	0.4	0.6	0.6	0.3	0.83	0.07	0.01	40
		5	44.6	45.9	6.5	1.4	1.0	0.4	0.2	0.1	1.04	0.08	0.03	30
		平均	42.1	47.4	6.7	1.5	0.7	0.8	0.6	0.2	0.97	0.08	0.02	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-33　O-4-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果

OPC O-4-H 反射 電子像	SEM像1		SEM像2 	SEM像3 
OPC O-4-H 元素 マップ	SEM像1 のマップ (Ca)		SEM像1 のマップ (Si) 	SEM像1 のマップ (Al) 

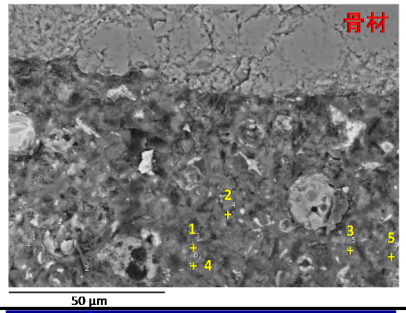
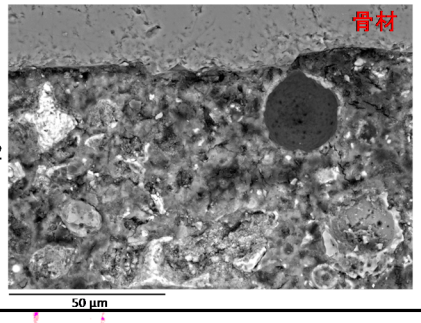
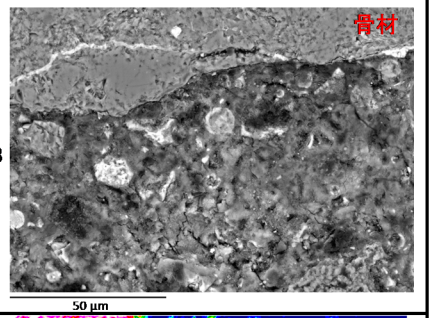
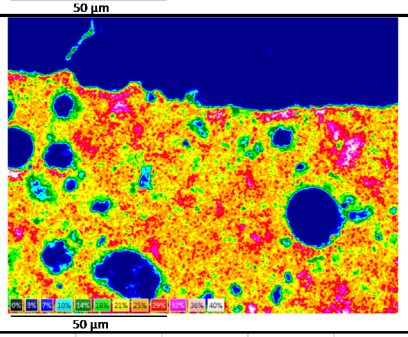
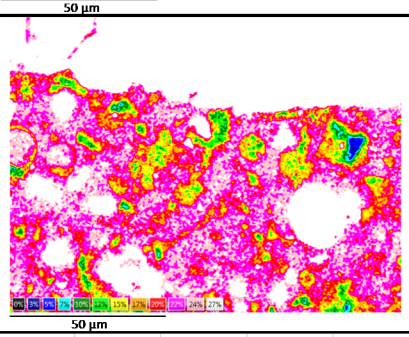
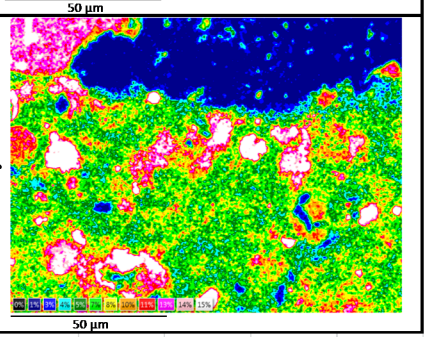
	測定位置 (像1のﾎﾟｲﾝﾄと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
OPC O-4-H EDS 測定結果	CSH部	1	41.2	50.8	5.0	1.6	0.6	0.4	0.2	0.2	0.87	0.06	0.02	60%以上
		2	38.4	52.7	5.6	1.5	1.2	0.4	0.2	0.1	0.78	0.06	0.03	60
		3	39.3	51.4	5.5	1.3	0.9	0.8	0.5	0.4	0.82	0.06	0.03	50
		4	43.5	46.6	5.5	2.2	1.4	0.6	0.1	0.1	1.00	0.07	0.04	40
		5	41.8	48.5	5.5	2.1	0.7	0.7	0.1	0.5	0.92	0.07	0.02	30
		平均	40.8	50.0	5.4	1.7	1.0	0.6	0.2	0.2	0.88	0.06	0.03	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-34　O-4-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果



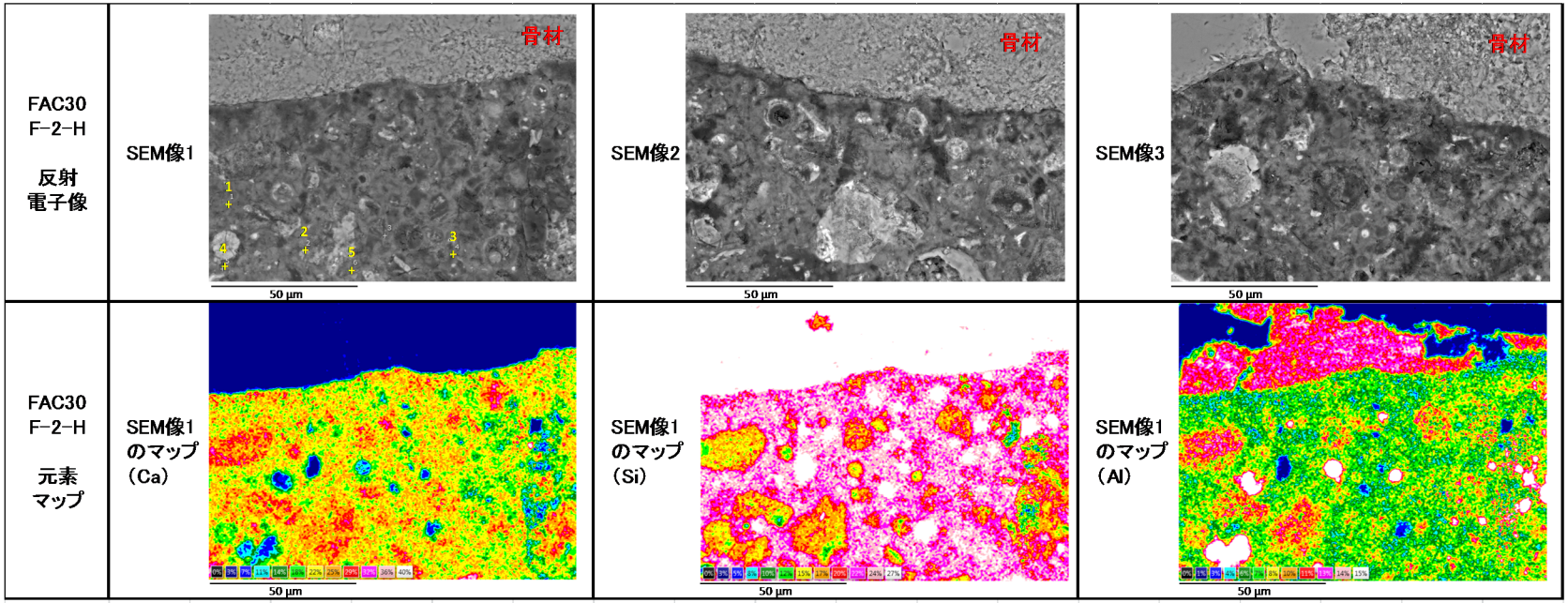
	測定位置（像1のポイントと対応）		酸化物換算した化学組成（%）								CSHの各mol比			濃度スケール（元素マップ非対応）
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
FAC30 F−2−L EDS 測定結果	CSH部	1	41.5	46.7	9.8	0.8	0.0	0.8	0.4	0.0	0.95	0.12	0.00	60%以上
		2	38.5	46.7	9.9	1.3	0.5	1.0	1.8	0.2	0.88	0.13	0.02	60
		3	29.5	41.0	27.4	0.8	0.2	0.6	0.5	0.0	0.77	0.39	0.01	50
		4	42.1	44.6	11.1	0.8	0.1	0.8	0.5	0.1	1.01	0.15	0.00	40
		5	37.6	44.6	11.7	1.0	0.9	2.7	1.3	0.2	0.90	0.16	0.03	30
		平均	37.8	44.7	14.0	0.9	0.4	1.2	0.9	0.1	0.90	0.19	0.01	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-35　F-2-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果

FAC30 F-2-M 反射 電子像	SEM像1		SEM像2 
	SEM像3		
FAC30 F-2-M 元素 マップ	SEM像1 のマップ (Ca)		SEM像1 のマップ (Si) 
	SEM像1 のマップ (Al)		

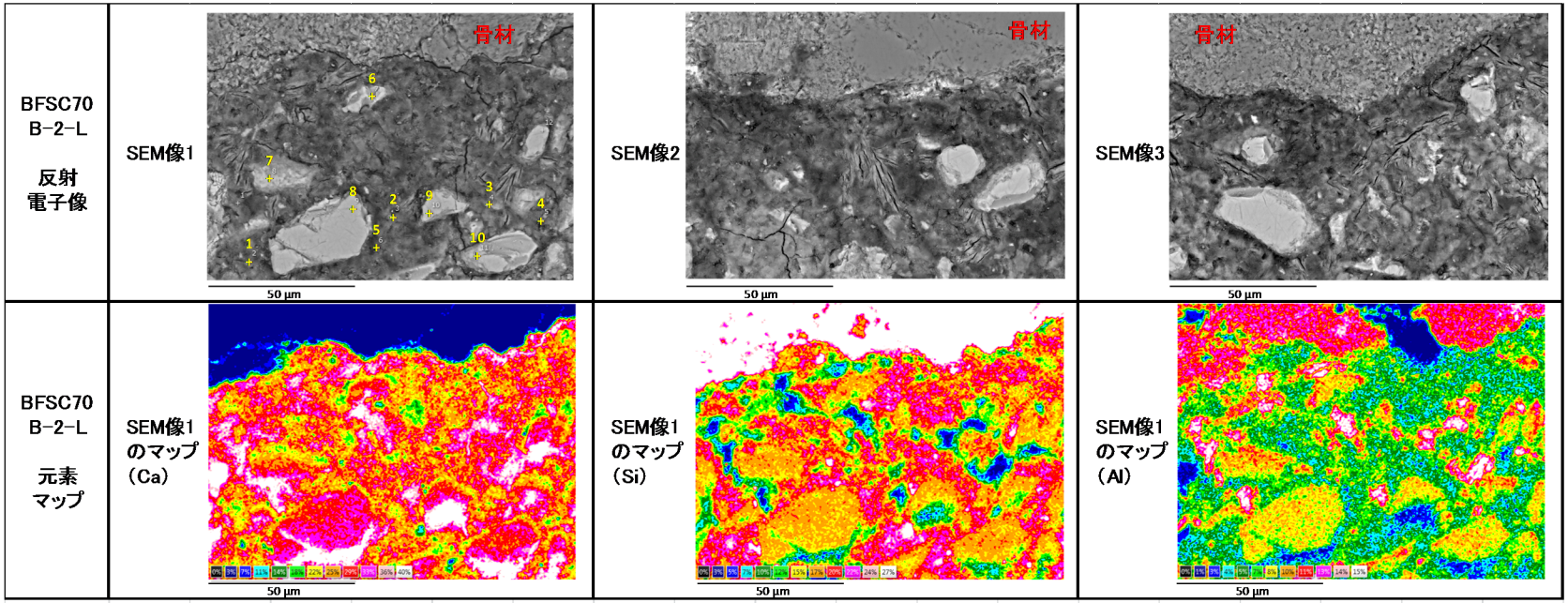
	測定位置 (像1のポイントと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
FAC30 F-2-M EDS 測定結果	CSH部	1	48.2	39.1	7.9	2.8	0.8	0.7	0.4	0.1	1.32	0.12	0.03	60%以上
		2	43.7	43.4	8.7	1.9	0.8	0.7	0.3	0.5	1.08	0.12	0.03	60
		3	38.6	41.6	15.2	2.6	0.7	0.8	0.5	0.1	1.00	0.21	0.02	50
		4	39.9	44.8	10.0	2.9	0.6	0.8	0.8	0.3	0.95	0.13	0.02	40
		5	41.1	45.6	9.6	1.9	0.4	0.7	0.5	0.2	0.97	0.12	0.01	30
		平均	**42.3**	**42.9**	**10.3**	**2.4**	**0.7**	**0.7**	**0.5**	**0.2**	**1.06**	**0.14**	**0.02**	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-36　F-2-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果



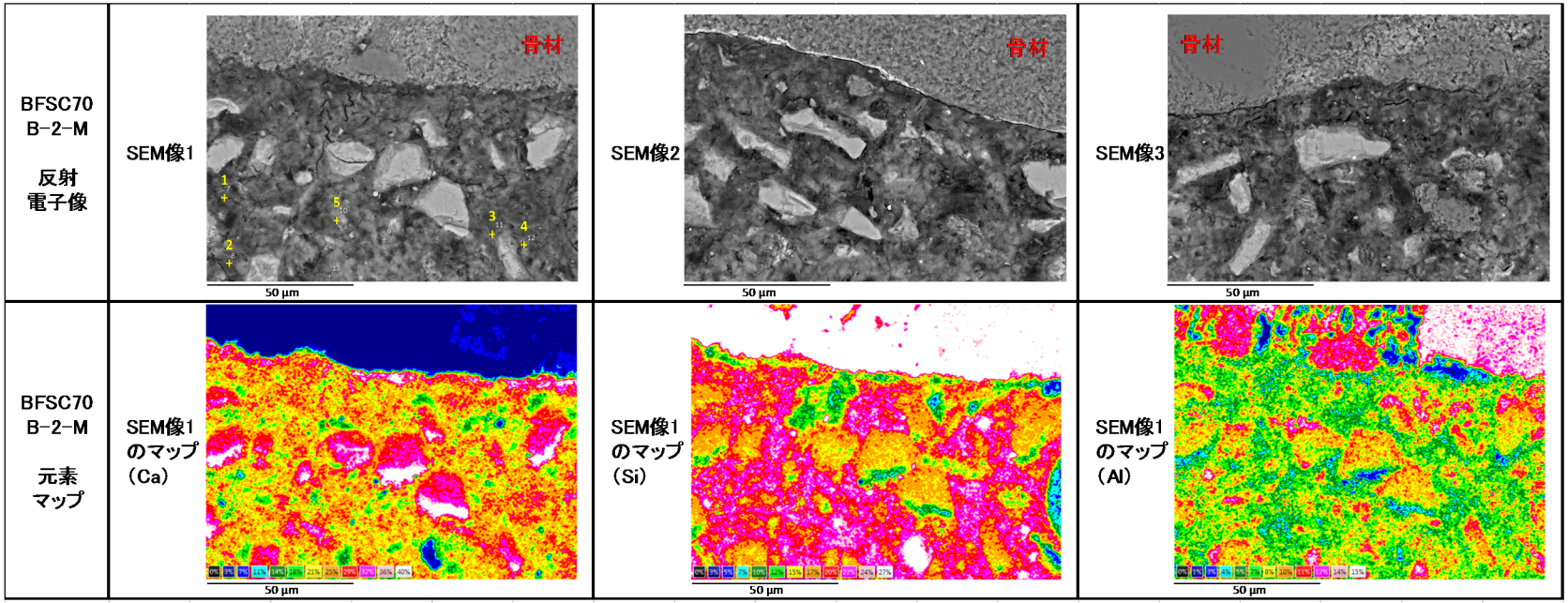
	測定位置（像1のポイントと対応）		酸化物換算した化学組成（%）								CSHの各mol比			濃度スケール（元素マップ非対応）
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
FAC30 F−2−H EDS 測定結果	CSH部	1	34.7	47.5	12.7	1.7	1.2	1.4	0.5	0.3	0.78	0.16	0.04	60%以上
		2	36.4	37.1	15.3	5.8	3.6	1.4	0.3	0.1	1.05	0.24	0.15	60
		3	41.6	45.5	9.1	2.1	0.3	0.8	0.3	0.3	0.98	0.12	0.01	50
		4	31.3	50.9	10.0	1.9	0.7	3.0	1.8	0.4	0.66	0.12	0.02	40
		5	38.2	44.5	11.6	2.7	1.4	0.7	0.6	0.3	0.92	0.15	0.05	30
		平均	**36.4**	**45.1**	**11.7**	**2.8**	**1.5**	**1.5**	**0.7**	**0.3**	**0.88**	**0.16**	**0.05**	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-37　F-2-H　試料断面の SEM/EDS 観察結果



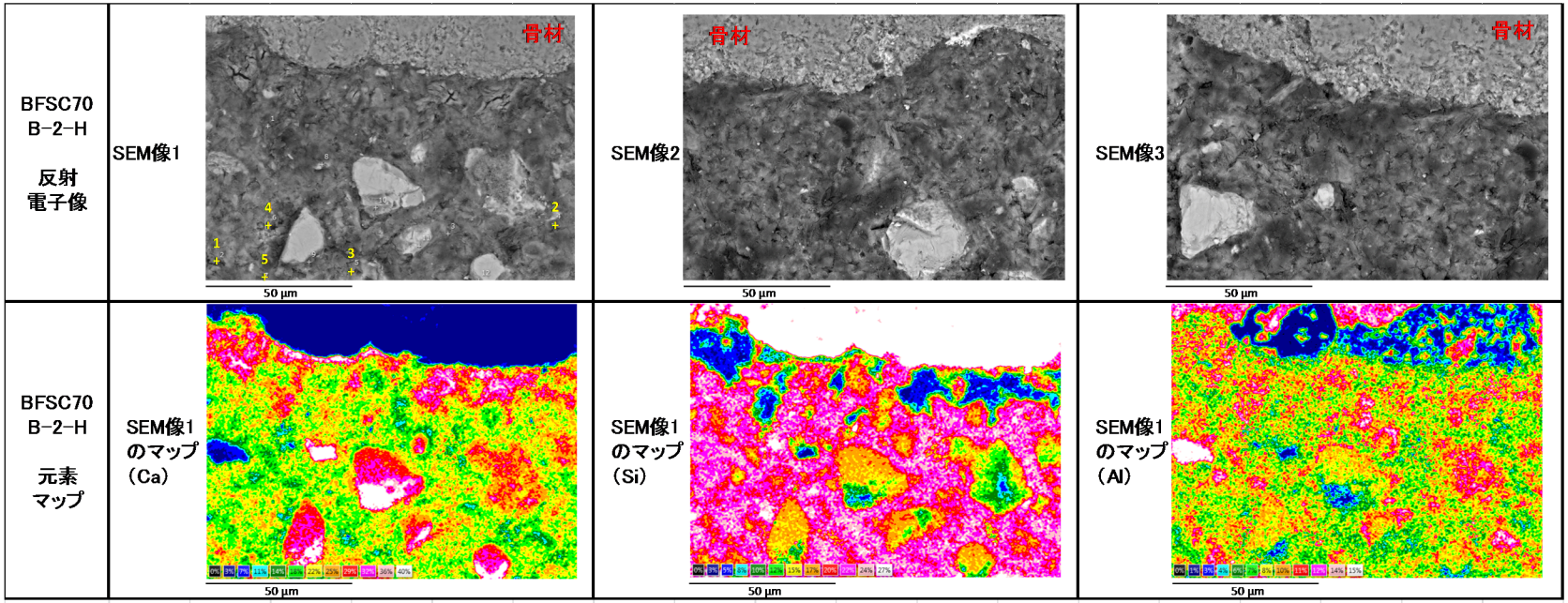
	測定位置	（像1のポイントと対応）	酸化物換算した化学組成（%）								CSHの各mol比 異常値のため平均に含めない			濃度スケール
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	（元素マップ非対応）
BFSC70 B−2−L EDS 測定結果	CSH部	1	52.5	35.8	6.2	1.3	2.2	1.4	0.5	0.1	1.57	0.10	0.09	60%以上
		2	56.9	18.5	11.3	0.8	4.5	7.5	0.5	0.1	3.30	0.36	0.37	60
		3	47.9	33.8	9.0	1.4	5.0	2.4	0.4	0.1	1.52	0.16	0.22	50
		4	47.2	34.4	8.5	0.4	1.0	7.3	1.0	0.2	1.47	0.15	0.05	40
		5	59.3	19.3	14.3	1.1	0.9	4.9	0.2	0.0	3.29	0.44	0.07	30
		平均	**52.7**	**28.4**	**9.9**	**1.0**	**2.7**	**4.7**	**0.5**	**0.1**	**1.52**	**0.13**	**0.12**	20
	未水和スラグ	6	37.6	36.2	16.1	0.1	6.8	2.4	0.5	0.4	1.11	0.26	0.28	10
		7	38.4	35.5	16.0	0.2	6.7	2.4	0.4	0.4	1.16	0.27	0.28	5
		8	42.1	34.3	15.4	0.2	5.4	2.1	0.2	0.3	1.32	0.26	0.24	1.0
		9	41.2	34.4	15.0	0.2	6.0	2.2	0.3	0.7	1.29	0.26	0.26	0.5
		10	42.1	34.8	14.9	0.2	5.1	2.2	0.3	0.4	1.30	0.25	0.22	0.3
		平均	**40.3**	**35.0**	**15.5**	**0.2**	**6.0**	**2.3**	**0.3**	**0.4**	**1.23**	**0.26**	**0.26**	0.0

図 2.4.1-38　B-2-L　試料断面の SEM/EDS 観察結果



	測定位置		酸化物換算した化学組成（%）								CSHの各mol比			濃度スケール
	（像1のポイントと対応）		CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	（元素マップ非対応）
BFSC70 B-2-M EDS 測定結果	CSH部	1	35.8	34.9	17.5	2.6	3.9	4.0	1.2	0.1	1.10	0.30	0.17	60%以上
		2	37.3	42.8	10.3	0.6	0.6	6.9	1.3	0.1	0.93	0.14	0.02	60
		3	35.3	46.5	11.3	0.6	3.3	1.5	1.3	0.2	0.81	0.14	0.11	50
		4	45.2	36.7	10.5	1.3	3.8	1.8	0.6	0.1	1.32	0.17	0.15	40
		5	37.5	46.5	10.5	0.7	1.7	2.2	0.8	0.2	0.86	0.13	0.05	30
		平均	38.2	41.5	12.0	1.2	2.7	3.3	1.1	0.1	1.01	0.18	0.10	20
														10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-39　B-2-M　試料断面の SEM/EDS 観察結果



	測定位置 (像1のポイントと対応)		酸化物換算した化学組成(%)								CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)
			CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO/SiO_2	Al_2O_3/SiO_2	MgO/SiO_2	
BFSC70 B-2-H EDS 測定結果	CSH部	1	40.9	36.7	10.6	2.7	1.2	7.4	0.4	0.2	1.19	0.17	0.05	60%以上
		2	39.9	39.2	10.7	1.8	2.2	5.5	0.6	0.2	1.09	0.16	0.08	60
		3	39.4	45.2	10.2	1.3	1.2	1.7	0.7	0.2	0.93	0.13	0.04	50
		4	39.7	39.7	12.1	2.4	2.8	2.6	0.4	0.3	1.07	0.18	0.10	40
		5	25.5	43.2	16.8	0.7	7.2	5.1	1.2	0.3	0.63	0.23	0.25	30
		平均	37.1	40.8	12.1	1.8	2.9	4.5	0.7	0.2	0.98	0.17	0.10	20
	未水和スラグ													10
														5
														1.0
														0.5
														0.3
														0.0

図 2.4.1-40　B-2-H　試料断面の SEM/EDS 観察結果

6) 塩化物イオンの拡散係数測定

溶脱試料の拡散係数測定結果を表 2.4.1-12 に示す。溶脱試料は健全試料に比較して拡散係数は大きくなったが、OPC モルタルに比較して混合セメントモルタルのほうが溶脱に伴う拡散係数の上昇量が大きかった。健全な混合セメントモルタルは空隙が緻密であり、OPC モルタルに比較して物質移行しにくい構造となっているが、溶脱に伴って発生する粗大空隙によって拡散係数は大きく上昇したと考えた。空隙率と拡散係数の関係を図 2.4.1-41 に示す。同じ空隙率でも混合セメントモルタルのほうが OPC モルタルよりも拡散係数は小さかったが、溶脱試料の拡散係数は OPC モルタルに近くなり、両者の違いはあまり見られなくなった。すべてのモルタルにおいて溶脱に伴って粗大な空隙が生成しており、拡散係数は粗大空隙の寄与が大きいため、OPC モルタルと混合セメントモルタルの差が小さくなったと考えた。

表 2.4.1-12　溶脱試料の拡散係数測定結果

配合			溶脱条件	試料名	拡散係数 (m^2/s)
セメント	S/P (体積比)	W/(C+B) (重量比	試薬固相比		
OPC	1	0.5	–	O-2	1.65E-11
			0.4	O-2-L	2.42E-11
			0.6	O-2-M	6.17E-11
			1.0	O-2-H	7.03E-11
	1	0.6	–	O-3	2.52E-11
			0.4	O-3-L	3.55E-11
			0.6	O-3-M	5.94E-11
			1.0	O-3-H	7.51E-11
	1.4	0.6	–	O-4	1.32E-11
			0.4	O-4-L	2.40E-11
			0.6	O-4-M	4.92E-11
			1.0	O-4-H	5.51E-11
FAC30	1	0.6	–	F-2	1.25E-12
			0.4	F-2-L	5.47E-12
			0.6	F-2-M	1.11E-11
			1.0	F-2-H	2.90E-11
BFSC70	1	0.6	–	B-2	4.32E-13
			0.4	B-2-L	2.23E-12
			0.6	B-2-M	6.77E-12
			1.0	B-2-H	1.58E-11

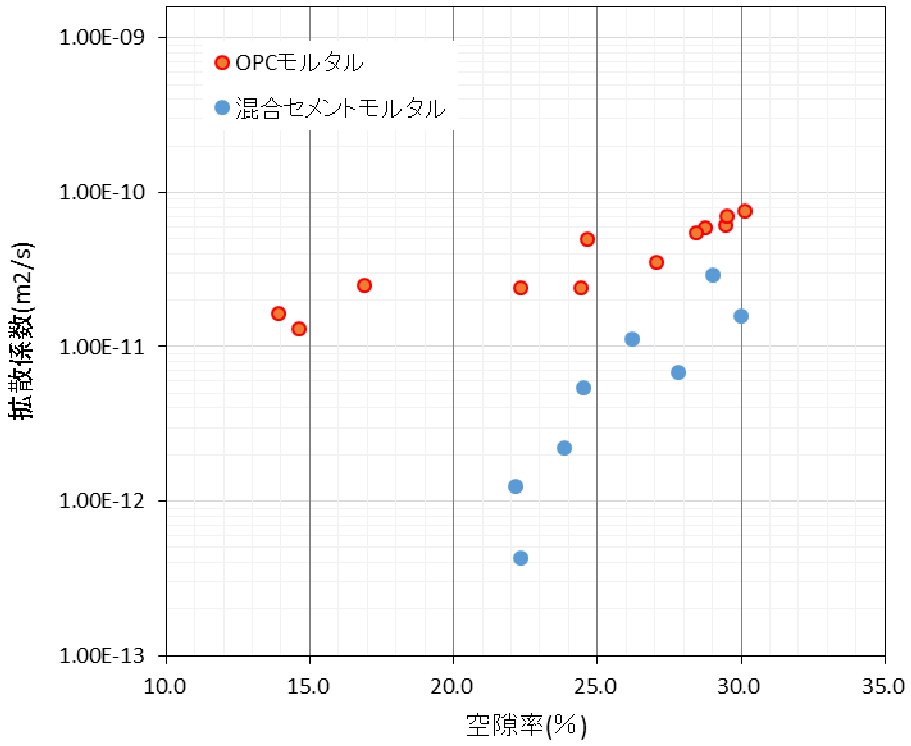


図 2.4.1-41　空隙率と拡散係数の関係

(5)　遷移帯の変質過程の考察

SEM/EDS により遷移帯部分を観察した結果を整理して図 2.4.1-42～図 2.4.1-46 に示す。初期試料は平成 28 年度の報告書の結果を使用し、二次電子像と CaO マッピングの図を抜粋して試料ごとにまとめた。

OPC モルタルの初期試料（BL）の二次電子像では、いずれの試料（O-2、O-3、O-4）においても骨材周囲に白く見える密度の高い鉱物が存在しており、元素組成の分析結果から、これらの鉱物は $Ca(OH)_2$ であることがわかった。$Ca(OH)_2$ が析出している部分が遷移帯であると判断した。また、FAC モルタルと BFSC モルタルの初期試料では骨材周辺に $Ca(OH)_2$ は観察されなかった。XRD では OPC モルタルに比較すると少量の $Ca(OH)_2$ が生成していたが、骨材周囲に特異的に生成している様子はなく、混合セメントモルタルの場合、骨材周囲には空隙が多く存在している様子が観察された。混合セメントにおいて骨材周辺に $Ca(OH)_2$ が得意的に認められなかったのは、$Ca(OH)_2$ が混和材と反応して C-S-H が生成したためであると考えられる。平成 27 年度に初期試料の EPMA の組成分析結果から OPC モルタルでは CaO 濃度が高い $Ca(OH)_2$ が生成していると考えられる層を遷移帯とし、混合セメントでは COMPO 像から、密度の低い（空隙の多い）層を遷移帯とした。SEM/EDS でも同じように観察され、これらの層を遷移帯と考えた。

OPC モルタルの溶脱試験後試料では $Ca(OH)_2$ は消失しており、溶解したことがわかった。XRD の結果からも溶脱試料では $Ca(OH)_2$ は消失しており、その結果とも整合した。二次電子像では、溶脱量が少ない L の試料では骨材周辺に大きな空隙（黒く見える部分）が多いように

見えた。M、H と溶脱量が多い水準でも骨材周辺はセメントペースト部分に比較して空隙が多いように見えるが、セメントペースト部分の空隙も増加するために、遷移帯とセメントペーストの差異は少し不明確になったように見えた。混合セメントモルタル（F-2、B-2）は全体の空隙が増加しており、遷移帯部分も溶脱にともなって空隙は増加していると考えられるが、セメントペースト部分の空隙も増加したために明らかな違いとしては観察されなかった。

以上のことから、OPC モルタルでは、溶脱にともない遷移帯に存在していた $Ca(OH)_2$ が溶脱し、遷移帯部分は空隙となり、セメントペースト部分よりも拡散係数は大きいと考えた。また、混合セメントモルタルでは、溶脱にともなって遷移帯の空隙量は増加していると考えられるが、セメントペースト部分も増加しているため、SEM/EDS では明確な差として観察されなかった。この事から、溶脱に伴いセメントペースト部分と遷移帯部分のいずれかの空隙が優先的に増加することは無いと考えた。したがって、全体の空隙増加量が同じだとすると、健全な状態において空隙が多かった遷移帯部分は溶脱後もセメントペースト部分よりも空隙は多くなっていると推察されることから、OPC モルタルと同様にセメントペースト部分よりも遷移帯部分のほうが拡散係数は大きくなると考えた。

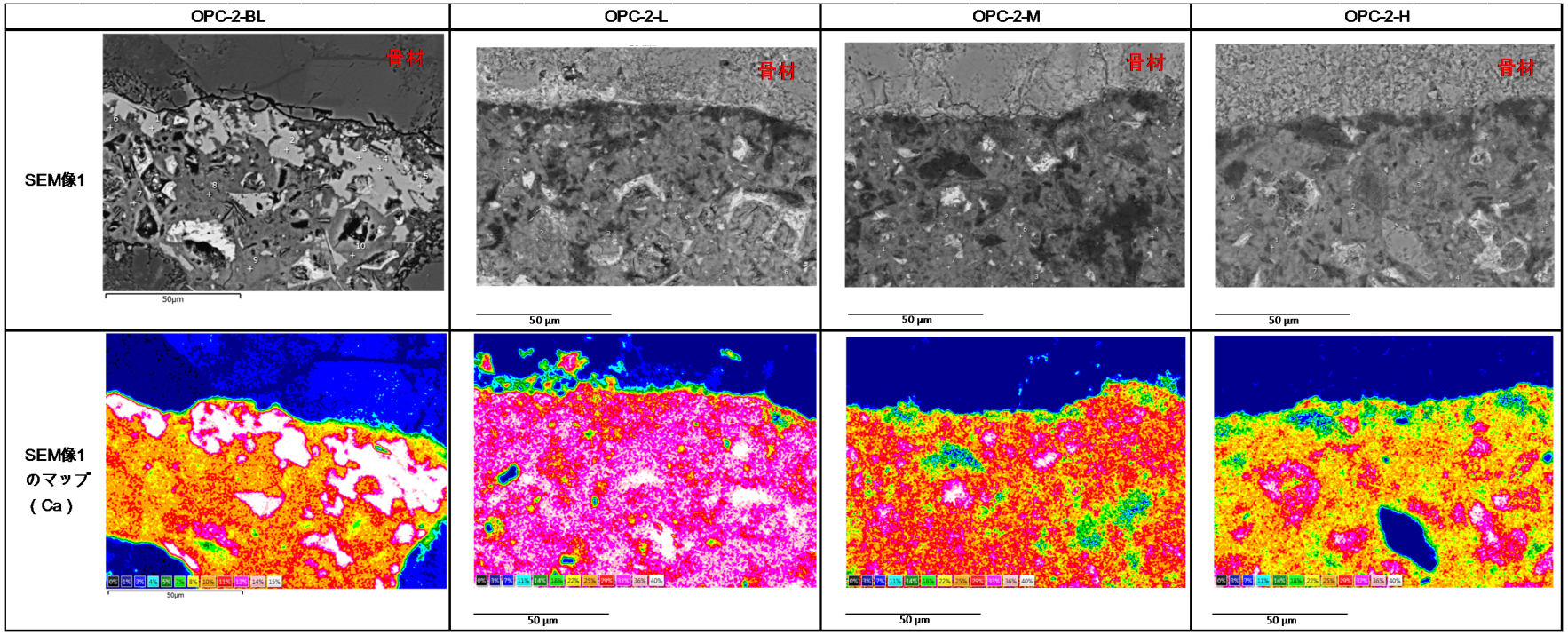


図 2.4.1-42　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（O-2）

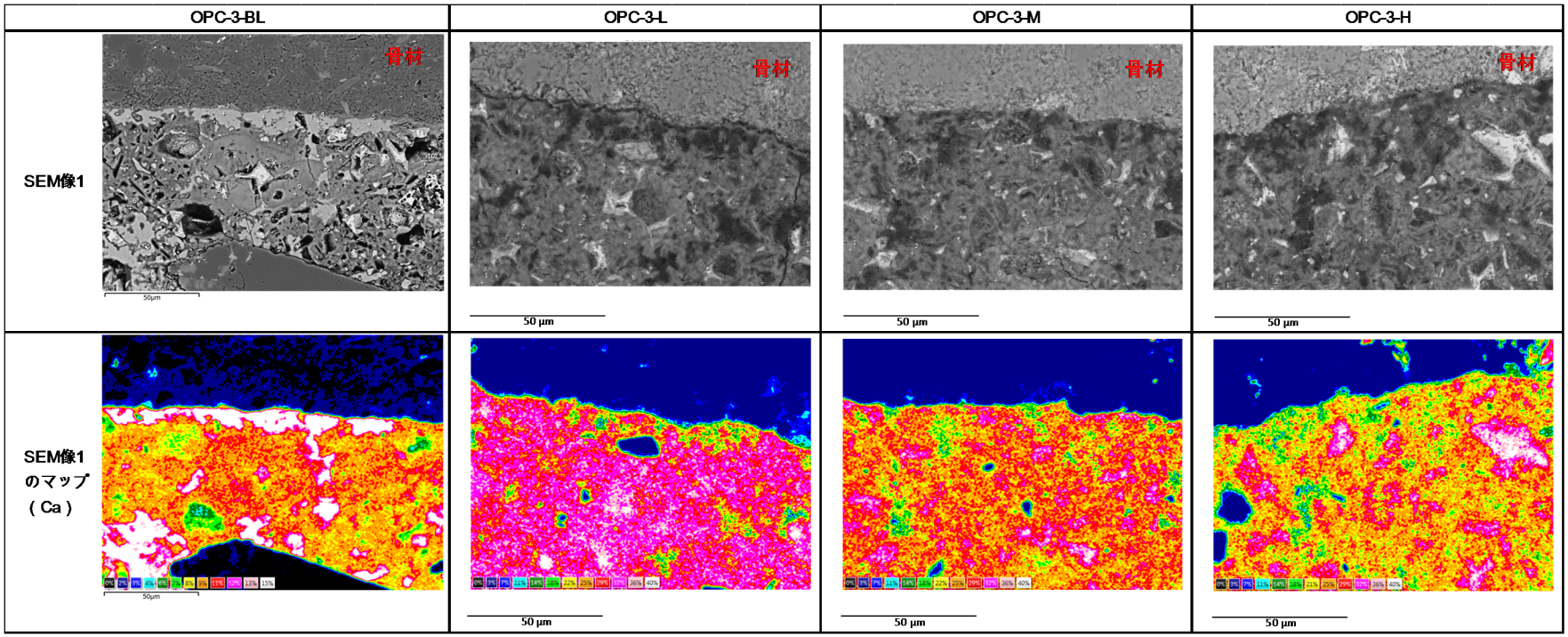


図 2.4.1-43　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（O-3）

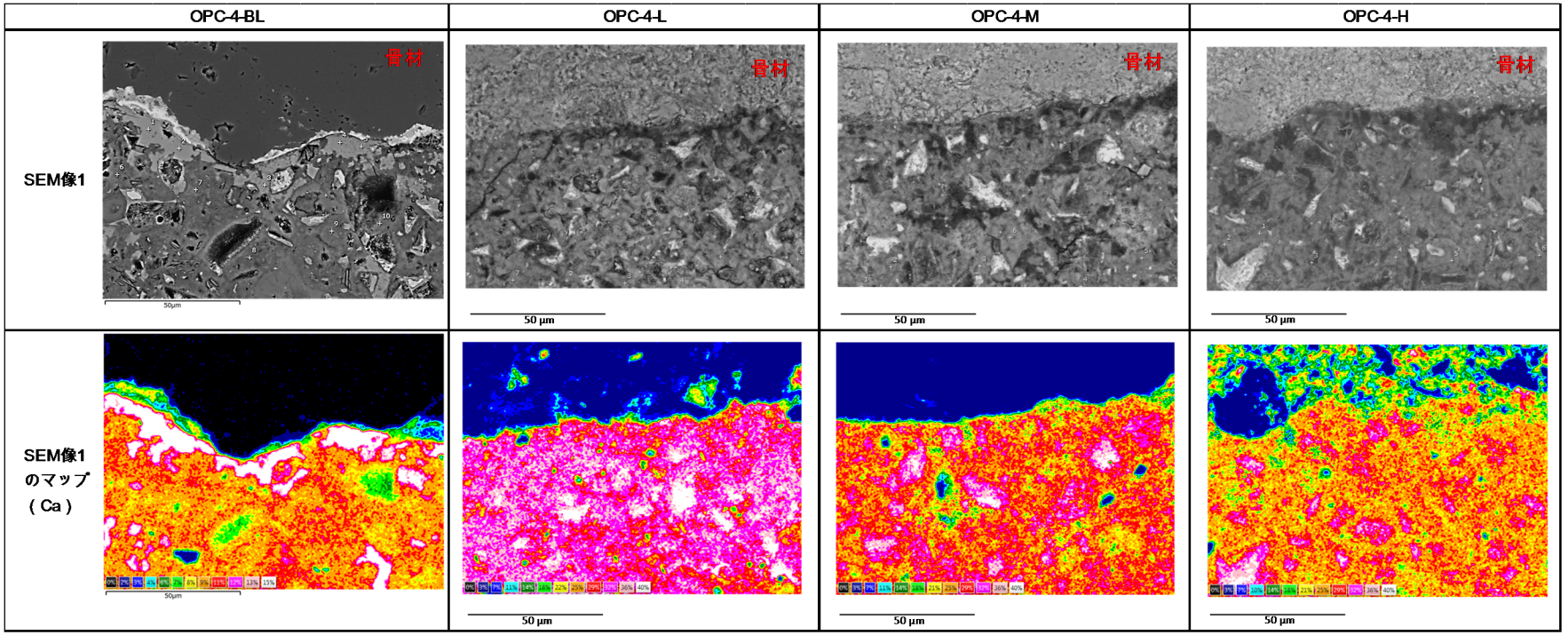


図 2.4.1-44　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（O-4）

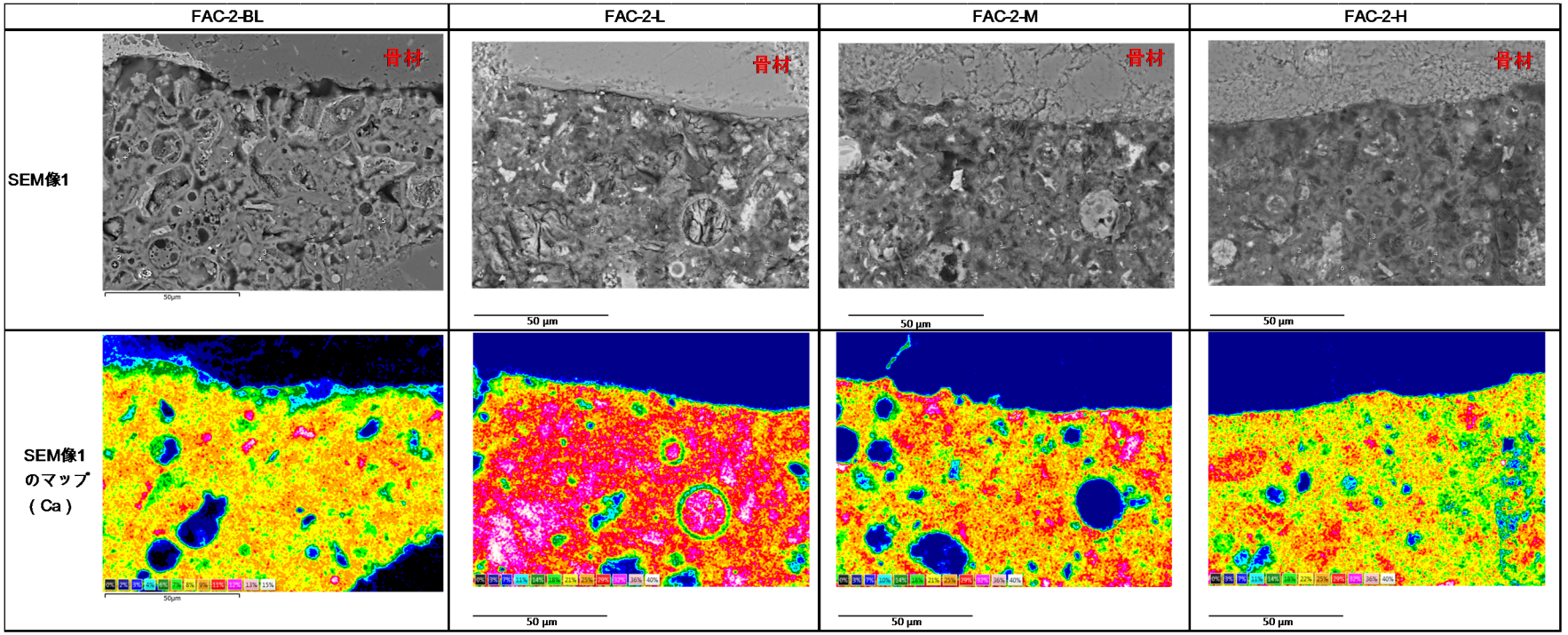


図 2.4.1-45　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（F-2）

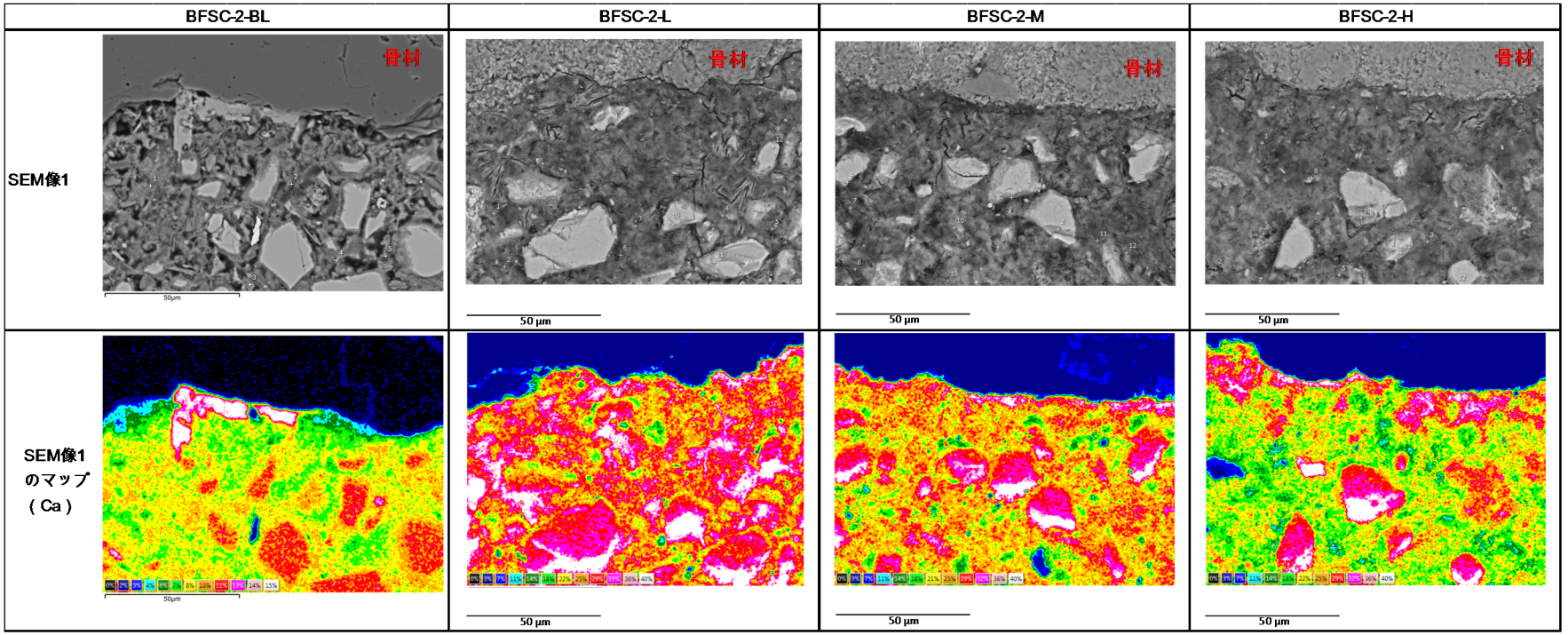


図 2.4.1-46　SEM-EDS による遷移帯部分の観察結果（B-2）

2.4.2 化学変質を考慮した物質移行特性モデルの検討

セメントペースト部分の溶解変質に伴う拡散係数予測に関しては平成 28 年度までに検討された OPC セメントペーストと混合セメントの溶解変質モデルを適用した。溶解試験後試料の骨材周辺の遷移帯部分の変化を分析した結果、遷移帯部分の空隙が増加している様子が観察されたが、周辺のセメントペースト部分の空隙も増加したことから、いずれか一方の空隙が優先的に増加することは無いと考えた。。この結果を踏まえて、本研究ではセメントペースト部分の拡散係数上昇に伴って遷移帯部分の拡散係数も上昇すると仮定し、溶脱試料に対しても Yang らの遷移帯モデルを適用することとした。セメントペーストと遷移帯部分の拡散係数を予測し、それを適用してマルチスケール拡散係数予測モデルによってモルタル材料の溶解変質に伴う拡散係数変化を予測した。また、拡散係数予測モデルの課題を抽出した。以下に詳細を記す。

(1) 溶脱試料に対するマルチスケール空隙構造モデルの適用性の検討

試験結果に基づき設定した溶脱後の遷移帯の設定を適用し、溶脱変質したモルタル材料に対してマルチスケール空隙構造モデルを適用して拡散係数を算出した。計算した結果と実測値を比較することで溶脱試料に対する遷移帯の設定の適用性を検討した。

1) マルチスケール空隙構造モデル

平成 24 年度まで検討したモデルではセメントペーストを対象としており、モルタル試料の解析は困難である（1cm 程度の解析を行う場合 1voxel を 10μm としたとき 1000×1000×1000 のモデルを解析する必要がある)。そこで HCSS モデル[16]を用いて拡散係数の推定を行った。このモデルでは大きなスケールでの解析を行うことが可能である。HCSS モデルでは、骨材量、骨材の粒度分布、遷移帯の厚さ、遷移帯中の拡散係数、ペースト部分の拡散係数を入力値として用いてランダムウォーク法によってモルタルの拡散係数を計算することができ、本研究ではこれをマルチスケール空隙構造モデルと呼ぶこととした。骨材はランダムに粒度分布に従って空間中に配置し、骨材周囲に一様に遷移帯を設定した。

本研究ではセメントペースト、骨材、遷移帯と 3 つの相に分けて拡散係数を設定することとした。Bentz ら[17]は、水セメント比、水和率、骨材量が拡散には大きく影響することを明らかにしている。そこで、今回は骨材を球形と仮定して解析を行った。また、遷移帯は骨材の周囲に一様に分布していると仮定した。骨材は物質移行経路にならないとし、イオンはセメントペースト部分と遷移帯部分を移動するとした。セメントペースト部分は反射電子像による相分離、マイクロインデンテーション測定値をもとに、空隙構造モデル[2]を使用して拡散係数を算出した。マイクロインデンテーション値は溶脱に伴う空隙構造変化が反映されており、溶脱試料のペースト部分の拡散係数を直接算出できる実験値である。遷移帯部分のマイクロインデンテーション測定は難しかったことから、EPMA によって実測した遷移帯厚さから、Yang らの遷移帯厚さと拡散係数値の関係（文献[18]の P.1564 Fig.6）より遷移帯の拡散係数比を算出して拡散係数を求めた。

Yang ら[18]は骨材量、配合の異なるモルタルの電気泳動試験から塩化物イオンの拡散係数

の測定を行い、骨材は球形と仮定しその周囲に一様に遷移帯が存在するとし、実測値に一致するように遷移帯厚さと遷移帯の拡散係数を算出している。算出方法は移動経路がセメントペースト部分と遷移帯の部分の 2 つとして算出し、下式により、モルタルの拡散係数を求めている。

$$D_{cl} = D_0(1-V_f)^{1.5} + D_0(\alpha-1)\beta V_f \qquad (1)$$

ここで、D_{cl}:モルタル中の拡散係数、D_0：セメントペーストの拡散係数、V_f：骨材体積比、αD_0：遷移帯の拡散係数、βV_f：遷移帯の体積比である。

マルチスケール空隙構造モデルの概要を図 2.4.2-1 に示す。

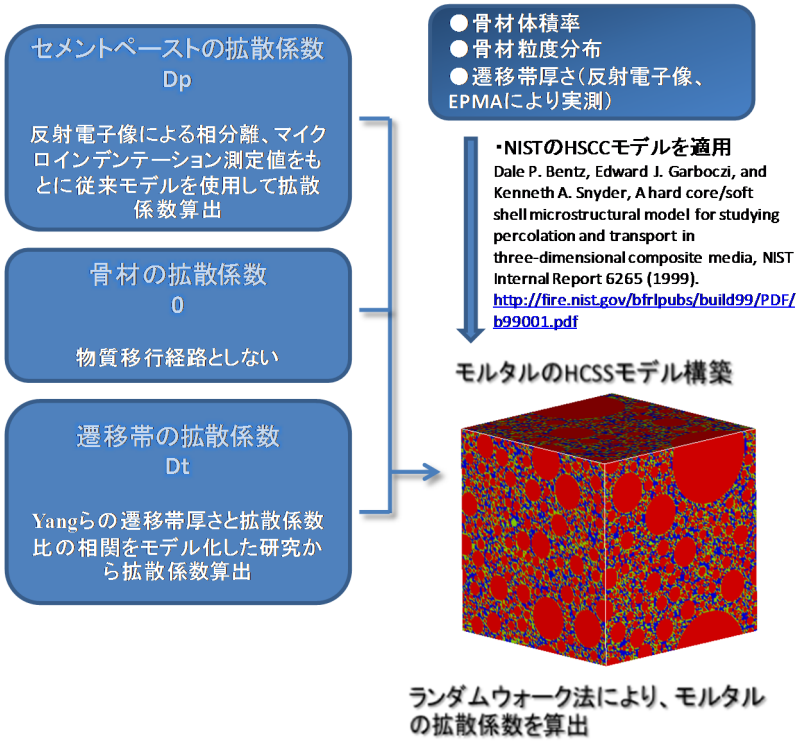


図 2.4.2-1　モルタルの拡散現象を評価するためのマルチスケール空隙構造モデル

2)　溶脱に伴う遷移帯の扱い

SEM 観察において、OPC モルタルでは溶脱にともない遷移帯に存在していた $Ca(OH)_2$ が溶脱し、遷移帯部分は空隙となっていた。この事から溶脱試料においても遷移帯部分はセメントペースト部分よりも拡散係数は大きく、遷移帯厚さは変化しないと考えた。これを踏まえて、モデルにおいては遷移帯の拡散係数は Yang モデルに基づきセメントペースト部分の比率として示し、溶脱前後でその比率及び遷移帯厚さは変化しないとした。混合セメントについては全体の空隙は増加傾向にあったが、SEM 観察で遷移帯が明確に観察されなかった。この事からセメントペースト部分と遷移帯の空隙は常に一定の比率を保ち、いずれかの空隙

が溶脱に伴い優先的に増加することは無いと考えた。なお、$Ca(OH)_2$と混和材が反応してC-S-Hが生成してしまい、$Ca(OH)_2$やエトリンガイトが多いポーラスな部分が見えにくくなっているためと考えられる。骨材周囲の$Ca(OH)_2$やエトリンガイトが多いポーラスな部分が物質の通り道になるという遷移帯の定義は変わらないので、混合セメントの遷移帯についてもOPCと同様の設定とした。

3) マルチスケール空隙構造モデルによる溶脱試料の拡散係数の計算

前述の遷移帯の設定の妥当性を確認するために、セメントペーストの拡散係数をマイクロインデンテーション測定値から算出したC-S-Hの拡散係数を使用して算出、この値を基に遷移帯の拡散係数を設定して、溶脱後のモルタルの拡散係数を算出した。C-S-Hの拡散係数をマイクロインデンテーション測定値から算出する手法については、本研究で対象とした試料のマイクロインデンテーション測定値から求めた空隙率がBejaoui[19]らの検討範囲から外れているが、Archieの法則から空隙率と拡散係数にはべき乗の相関があることが示されており、Bejaouiの考え方を拡張して考える事が出来ると考えた。平成26年度に、マイクロインデンテーション測定値を使用して算出したセメントペーストの拡散係数を用いて、健全試料については遷移帯の設定とマルチスケール空隙構造モデルが適切である事を確認している。平成29年度は前述の溶脱後の遷移帯の設定が適用可能か、マルチスケール空隙構造モデルにより算出したモルタルの拡散係数(解析結果)と実測したモルタルの拡散係数を比較した。

マルチスケール空隙構造モデルにより計算したモルタルの拡散係数を表2.4.1-1に、解析結果と実測値の相関を図2.4.2-2に示す。ほとんどの解析結果が実測値よりも小さくなったが、傾向は一致していた。実験結果と解析結果が一致したということから、溶脱試料においても遷移帯部分の設定（厚さや拡散係数）がおおむね妥当であると判断できた。

しかし、OPCモルタルとFACモルタルに比較してBFSCモルタルは実測値と解析値があまり一致しておらず、マルチスケール空隙構造モデルから算出した拡散係数は溶脱量に依存せず、ほとんど同じだった。SEMの結果からも試験試料には未水和のスラグが存在することがわかっている。未水和スラグの硬度はセメントペースト部分に比較して大きいことから、BFSCモルタルでは、その影響を受けた可能性が高く、未水和スラグの高い硬度の影響で溶脱量によるマイクロインデンテーション値の違いが見られなくなり、モルタルの拡散係数がほぼ一定値になったと考えた。

OPCモルタルとFACモルタルでは、溶脱試料においてもマルチスケール空隙構造モデルによる解析結果と実験結果が比較的良く一致しており、マルチスケール空隙構造モデルにおいて設定した遷移帯の設定（厚さや拡散係数）が妥当であることを確認した。

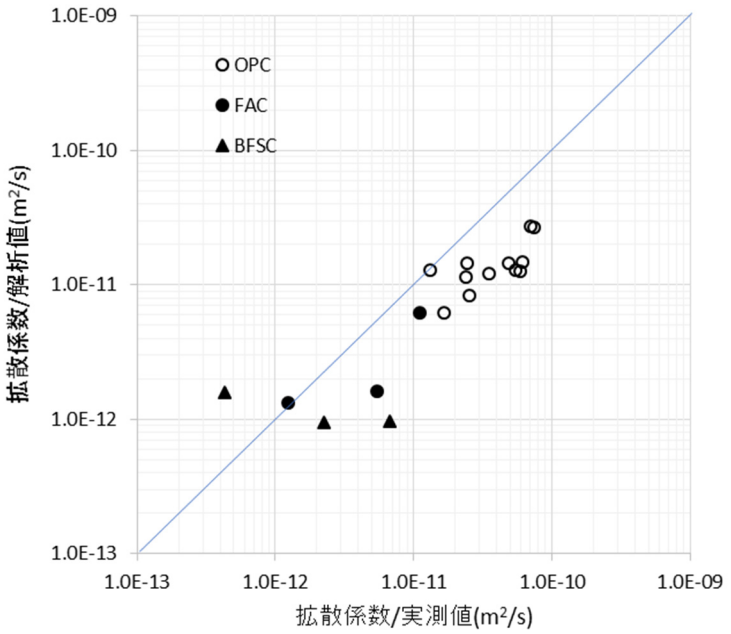


図 2.4.2-2　拡散係数の解析と実測値の相関

表 2.4.2-1　マルチスケールモデルで計算した拡散係数

	拡散係数(m^2/s)
O-2	6.2E-12
O-2-L	1.4E-11
O-2-M	1.5E-11
O-2-H	2.7E-11
O-3	8.4E-12
O-3-L	1.2E-11
O-3-M	1.3E-11
O-3-H	2.7E-11
O-4	1.3E-11
O-4-L	1.1E-11
O-4-M	1.5E-11
O-4-H	1.3E-11
F-2	1.3E-12
F-2-L	1.4E-12
F-2-M	1.5E-12
F-2-H	装置故障により計算不可
B-2	1.6E-12
B-2-L	9.5E-13
B-2-M	9.7E-13
B-2-H	装置故障により計算不可

(2) 溶脱に伴うモルタルの拡散係数変化の予測モデルの検討

前項において、セメントペースト部分の拡散係数、遷移帯厚さ、遷移帯部分の拡散係数を設定し、ランダムウォーク法で計算するマルチスケール空隙構造モデルによって、モルタル試料の拡散係数を算出できることがわかった。しかし、モルタルの変質（溶脱）に伴う性能変化を予測するという観点においては、溶脱した後の拡散係数を初期状態から予測する必要がある。そこで、本項ではマルチスケール空隙構造モデルに入力するパラメータであるペースト部分の拡散係数、遷移帯厚さ、遷移帯部分の拡散係数がどのように変化し、どのように設定するかを検討し、初期状態から溶脱試料の拡散係数の予測を試みた。

1) 溶脱に伴うモルタル試料の変化に関するモデル化

マルチスケール空隙構造モデルのパラメータはセメントペースト部分の拡散係数、遷移帯厚さ、遷移帯部分の拡散係数である。セメントペースト部分の溶脱に伴う拡散係数の変化は、平成 28 年度までに検討したセメントペーストの溶脱モデルに従うものとし、ポルトランダイトは溶脱し粗大空隙になり、C-S-H は CaO 溶脱率に伴い拡散係数が図 2.4.2-3 に示すように変化するとした。また、遷移帯については、前項で妥当性を確認した、試験結果に基づく設定（セメントペースト部分の拡散係数上昇に伴って遷移帯部分の拡散係数も上昇し、遷移帯厚さは変わらないと仮定し、溶脱試料に対しても Yang らの遷移帯モデルを適用する）に従い、拡散係数を求めた。

モルタル試料の溶脱に伴う物質移行の変化に関するモデル化の概要を表 2.4.2-2 に示した。マルチスケール空隙構造モデルに溶脱事象を反映させたパラメータを入れて、健全試料（溶脱前の状態）から、溶脱後の拡散係数を予測する計算をマルチスケール拡散係数予測モデルと呼ぶこととし、マルチスケール拡散係数予測モデルのパラメータ設定の考え方を図 2.4.2-4 に示した。

表 2.4.2-2 モルタル試料の溶脱に伴う物質移行の変化に関するモデル化の概要

	溶脱に伴う変化
セメントペーストの拡散係数	●ポルトランダイト→粗大空隙になる ●C-S-H→CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関式（図 2.4.2-3）から C-S-H の拡散係数を算出 初期試料の三次元モデルに上記の拡散係数を割り当てて計算し、溶脱試料の拡散係数とする。
骨材の拡散係数	変化無し（移行経路としない）
遷移帯の拡散係数	Yang らの遷移帯厚さと拡散係数比の相関をモデル化した研究から拡散係数算出 セメントペーストの拡散係数は上段の算出値を使用する

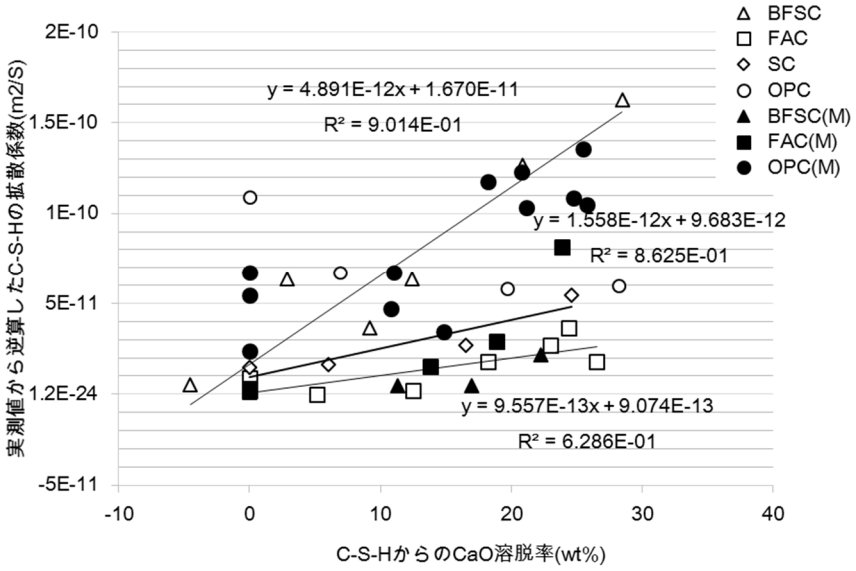


図 2.4.2-3　C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関

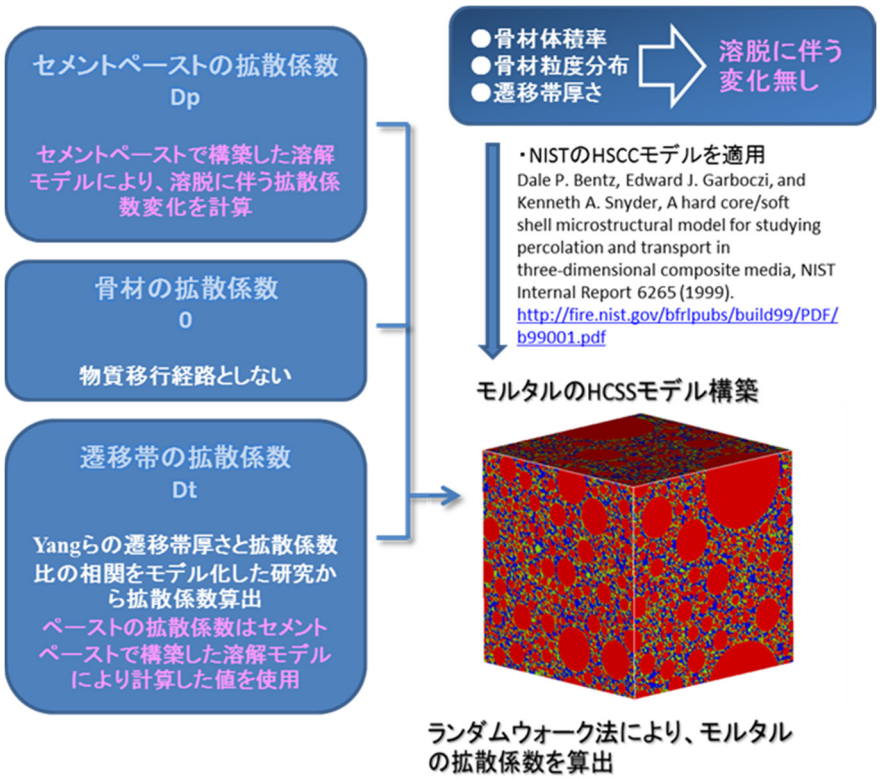


図 2.4.2-4　マルチスケール拡散係数予測モデルのパラメータ設定の考え方

2)　モルタル試料の溶脱に伴う拡散係数変化の予測

マルチスケール拡散係数予測モデルを使用してモルタル試料の溶脱に伴う拡散係数の変化を予測した結果と実測値を図 2.4.2-5 に示した。

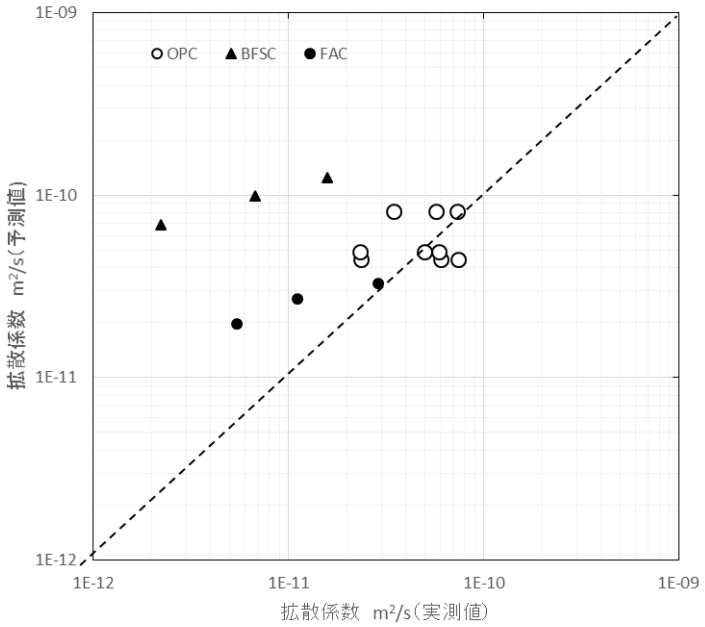


図 2.4.2-5　モルタル試料の拡散係数の実測値と予測値の比較

OPC モルタルと FAC モルタルは予測値と実測値が一致していた。モルタル試料の溶脱現象を表 2.4.2-2 に示すようにモデル化したが、予測値と実測値が一致したことから、遷移帯の扱いも含めて実現象を反映していると考えられ、OPC モルタルと FAC モルタルでは溶脱率を設定することで拡散係数を予測することができる見通しが得られた。しかし、BFSC モルタルは、予測値の拡散係数が実測値に比較して大きくなり、初期試料から拡散係数を予測できるとは言えなかった。各セメントのペースト部分の拡散係数予測の計算に使用した C-S-H からの CaO 溶脱率と実測値から逆算して求めた C-S-H の拡散係数の関係を図 2.4.2-6～図 2.4.2-8 に示す。モルタル試料の拡散係数から逆算した結果も合わせて示した。OPC や FACはセメントペースト試料で作製した相関式とモルタル試料の結果が比較的良く一致していたが、BFSC は大きく異なっており、これが予測値と実測値の乖離の原因の一つであると考えた。

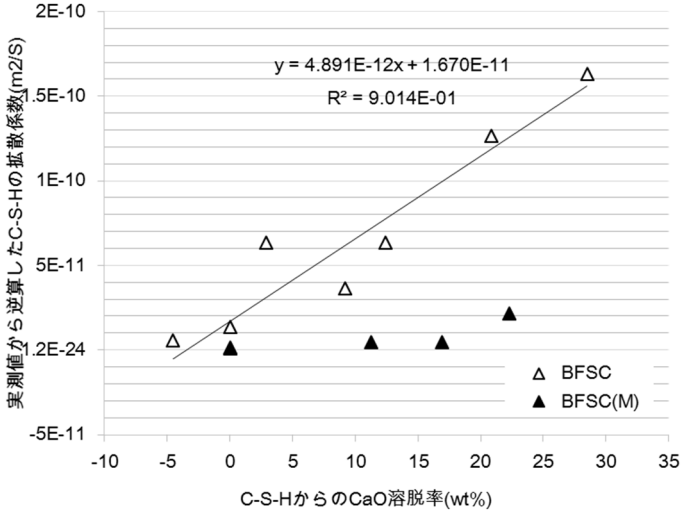


図 2.4.2-6　実測値から逆算した C-S-H の拡散係数（BFSC）

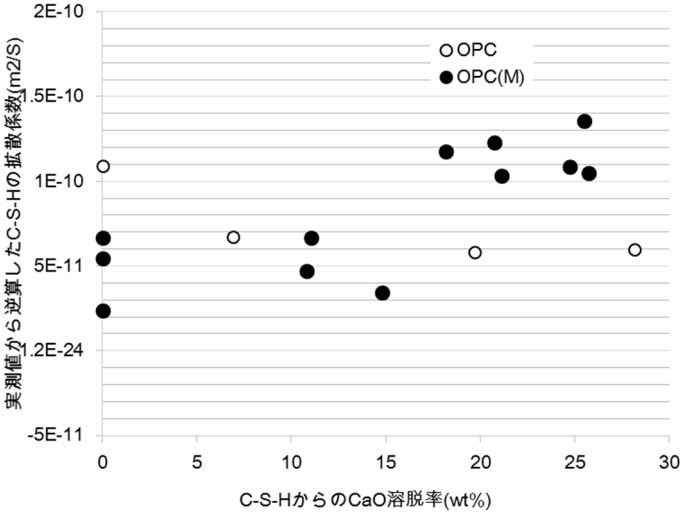


図 2.4.2-7　実測値から逆算した C-S-H の拡散係数（OPC）

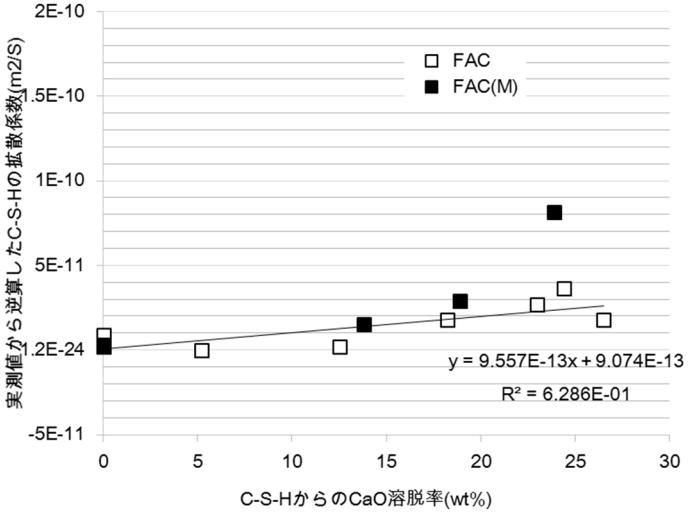


図 2.4.2-8　実測値から逆算した C-S-H の拡散係数（FAC）

図 2.4.2-9 に平成 28 年度～29 年度のモルタルの溶脱試験試料の C-S-H の C/S 比と実測値から逆算した C-S-H の拡散係数の関係を示す。OPC モルタルと混合セメントで異なる傾向を示した一方で、BFSC モルタルだけに特徴的な傾向は認められなかった。BFSC モルタルの結果から逆算した C-S-H の拡散係数は FAC モルタルと傾向が一致していることから、BFSC ペーストから逆算した C-S-H の拡散係数が実際と異なっている可能性が考えられた。

なお、OPC モルタルは溶脱にともなって C-S-H の C/S 比が小さくなっても C-S-H の拡散係数は大きく上昇しなかった。これについて、OPC モルタルはポルトランダイトの溶脱に伴う粗大空隙の増加が拡散係数に及ぼす影響が大きく、逆算したときの C-S-H の拡散係数に対する感度が小さかったと推定した。OPC モルタルと混合セメントモルタルでは、C/S 比 1.5 程度の C-S-H の拡散係数が大きく異なっていた。混合セメントの場合、ポルトランダイトも少なく、C-S-H の C/S 比は 1.5 程度であるのに対し、OPC モルタルは C/S 比 2.0 程度の C-S-H から溶脱して 1.5 に低下した状態であるためと推定した。また、OPC と混合セメントの水和物は構造が異なり、混合セメントのほうが微細な組織で形成されている。OPC モルタルと FAC モルタル、BFSC モルタルの空隙径分布を比較すると、FAC、BFSC モルタルは OPC モルタルに比較して 50nm 以下の径の空隙が多かった。以上の事から、OPC と混合セメントでは微細組織の違いによっても拡散係数が異なると推定した。

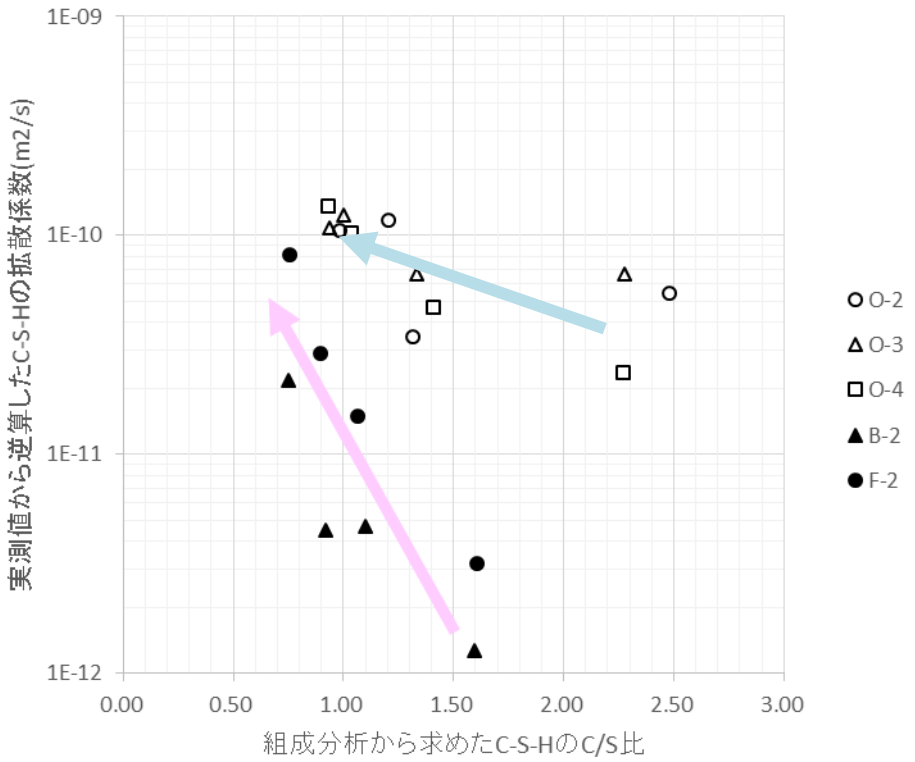


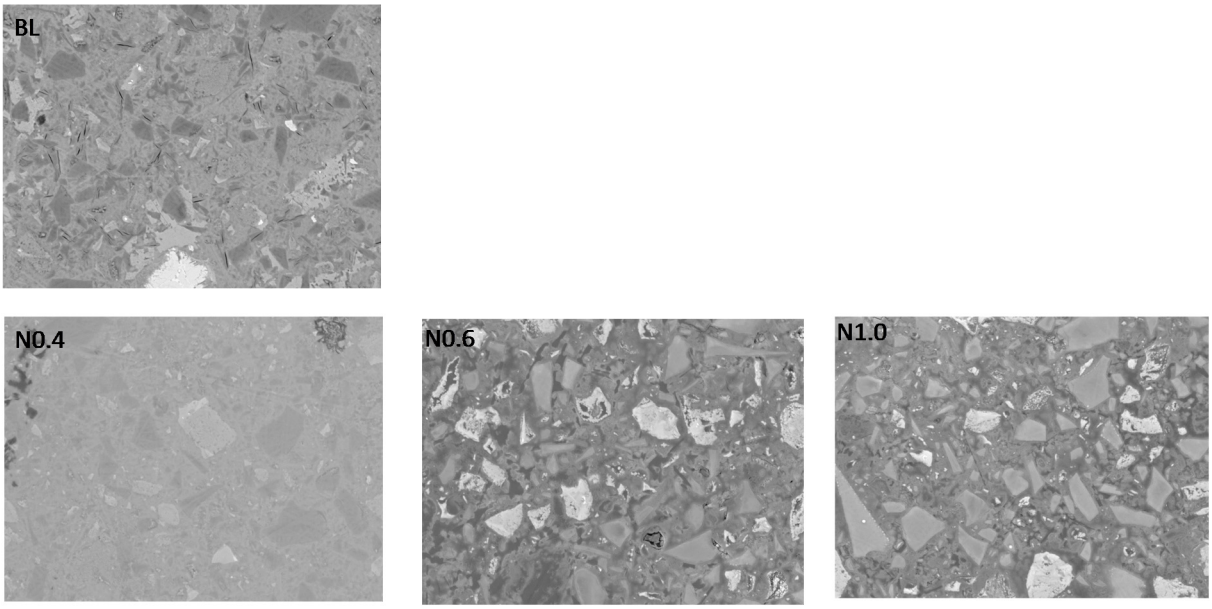
図 2.4.2-9　C-S-H の C/S 比と実測値から逆算した C-S-H の拡散係数
（モルタル）

本モデルにおいてセメントペースト試料の物質移行経路は粗大空隙と C-S-H である。粗大空隙量は反射電子像から求めており、ピクセルの大きさから 0.32μm 以上の空隙になる。反射電子像から求めた粗大空隙割合を表 2.4.2-3 に示す。BFSC ペーストの粗大空隙量は極めて小さく、他のセメントペースト試料と大きく異なっていた。BFSC ペースト試料の反射電子像と、BFSC ペーストと拡散係数（実測値）が比較的近い FAC ペースト試料の断面の反射電子像を図 2.4.2-10（平成 27 年度報告書から再掲）に示す。BFSC 試料は溶脱試験後試料であっても断面が緻密であり、空隙の増加はほとんど観察されなかった。図 2.4.2-10 に BFSC モルタルの反射電子像を示したが、溶脱にともない空隙が増加している様子が観察されており、セメントペースト試料とは様相が異なっていた。以上の事から、実測値から C-S-H の拡散係数を逆算したときに、BFSC ペーストは SEM 観察において粗大な空隙が少なかったために、C-S-H の拡散係数が大きく算出されたと推定した。

表 2.4.2-3　セメントペースト試料の空隙率と拡散係数

試料名	空隙率(%)	48.5nm以上の空隙率(%)	反射電子像から算出した粗大空隙率（32μm以上）	拡散係数（実測）m^2/s
OPC	37	8.52	0.3	6.93E-11
OPC-N0.6	55	28.45	16.4	1.49E-10
OPC-N1.0	63	33.25	21.6	1.76E-10
OPC-N1.4	66	36.30	24.1	1.87E-10
BFSC50	34.3	7.91	1.5	1.35E-11
BFSC50-N0.4	47.1	16.13	2.3	6.96E-11
BFSC50-N0.6	53.4	20.74	2.6	1.18E-10
BFSC50-N1.0	56	23.92	1.9	1.48E-10
BFSC70	37.5	2.29	0.1	7.54E-13
BFSC70-N0.4	43.1	8.63	1.1	6.17E-12
BFSC70-N0.6	50.8	12.36	3.1	3.83E-11
BFSC70-N1.0	54.2	14.36	4.7	7.01E-11
FAC15	39.2	10.97	0.8	6.87E-12
FAC15-N0.4	48.9	16.91	15.0	1.86E-11
FAC15-N0.6	56	22.39	11.0	6.20E-11
FAC15-N1.0	60.2	24.26	15.0	8.98E-11
FAC30	39.3	1.93	0.8	1.38E-12
FAC30-N0.4	49.8	12.14	17.0	1.73E-11
FAC30-N0.6	56.1	15.01	17.0	6.18E-11
FAC30-N1.0	57.6	15.05	21.0	8.11E-11
SC10	35.6	11.00	0.4	1.14E-11
SC10-N0.4	45.4	14.52	8.0	2.88E-11
SC10-N0.6	54.5	20.56	12.0	6.75E-11
SC10-N1.0	58.9	21.78	12.0	1.01E-10

BFSC50 ペースト



FAC15 ペースト

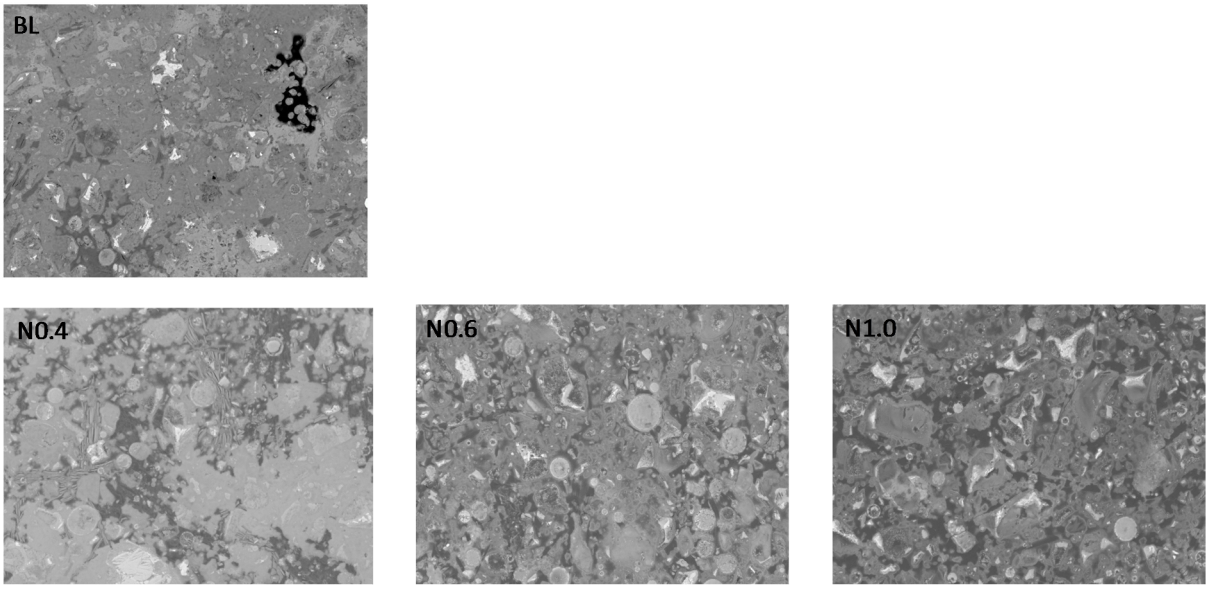


図 2.4.2-10　BFSC50 と FAC15 ペーストの反射電子像（下段が溶脱試料）

イオンの拡散に影響が大きいと報告されている 50nm 以上の空隙率と拡散係数の相関を検討した。図 2.4.2-11 には測定条件上、48.5nm 以上の空隙率でプロットした。空隙率と拡散係数には非常に良い相関があり、溶脱試料の作製と拡散係数の測定には大きな問題は無かったと考えられる。

以上の事から、平成 27 年度に実施した BFSC ペースト試料の溶解試験では、試料の研磨や視野の状態により、SEM の反射電子像から粗大な空隙を少なく見積もったため、結果とし

て C-S-H の拡散係数が大きく評価された可能性が高く、溶脱した BFSC ペーストの SEM 観察結果は実際の溶脱試料の状態を反映していなかったと判断した。

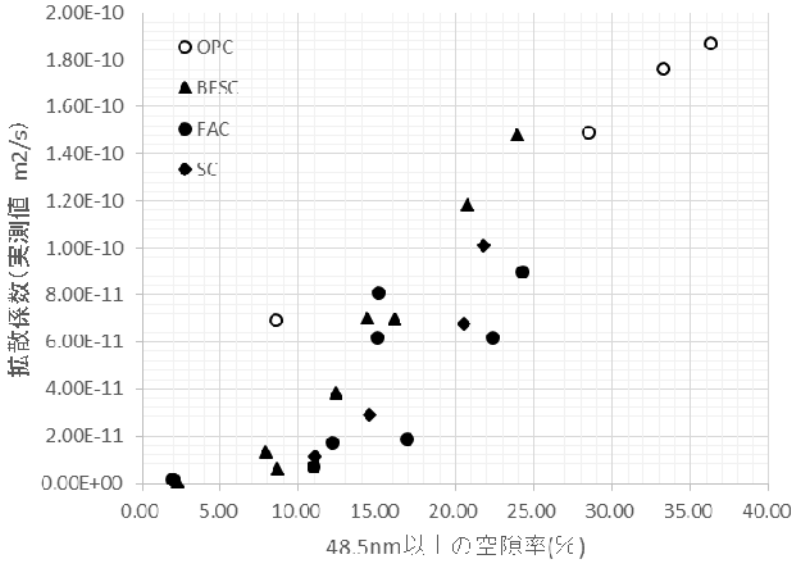


図 2.4.2-11　48.5nm 以上の空隙率拡散係数の相関(セメントペースト試料)

3)　C-S-H の拡散係数の予測

溶脱に伴う C-S-H の拡散係数の変化について、OPC では、$Ca(OH)_2$ の溶脱により生じた粗大空隙が拡散係数に支配的であり C-S-H の拡散係数の寄与が小さいため、逆算における感度が低いため、セメントペーストの拡散係数の予測計算上は一定値とみなしていた。しかし、実現象としては、C-S-H 中の CaO 溶脱率が増えると共にマイクロインデンテーション値が低下しており空隙が増加していると考えられる事を勘案すると、OPC 中の C-S-H の拡散係数も溶脱に伴い少し増加する傾向にあると考えられる。OPC モルタルの溶脱試験結果からの逆算で求めた相関式ではそのような傾向が認められた。また、BFSC については、溶脱試験後の BFSC セメントペーストの反射電子像の空隙量を過小評価した可能性が高いことから、モルタル試料から求めた層間のほうが実現象を再現していると考えた。混合セメントについては、混和材の添加量の差異によりモルタルの拡散係数に差異が生じるかの検証が今後必要であり、今回検討したモルタル配合の範囲ではあるが、モルタルの溶脱試験結果から逆算で求めた相関式が適切であると判断した。C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関を図 2.4.2-12～図 2.4.2-14 に示す。

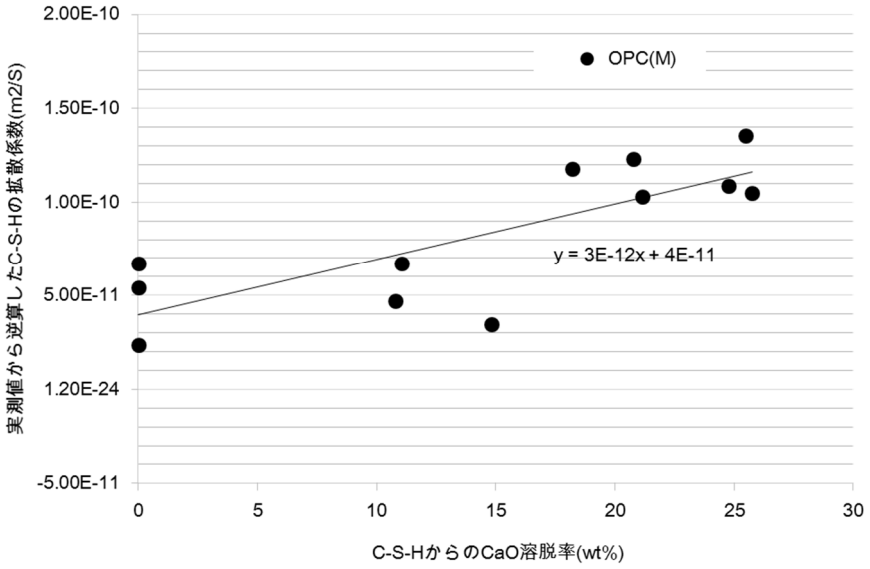


図 2.4.2-12　C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関（OPC ペースト）

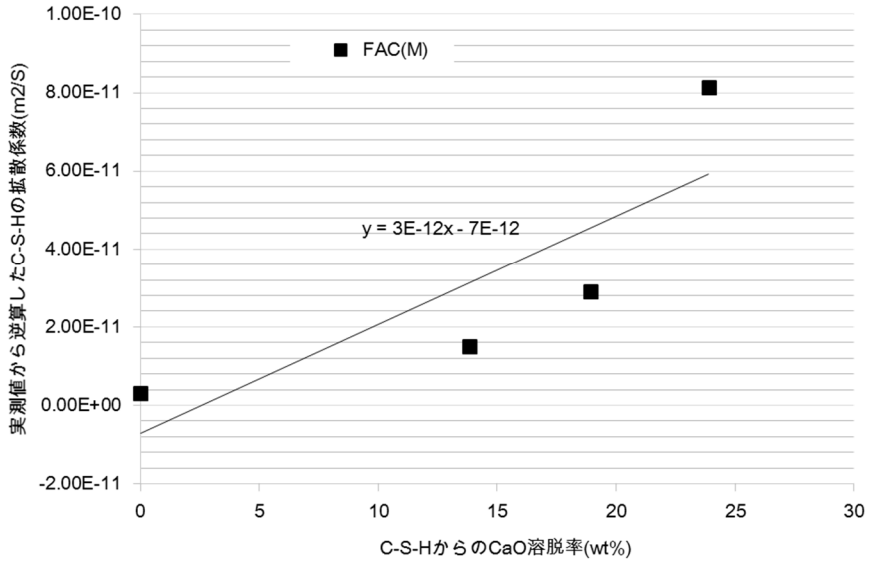


図 2.4.2-13　C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関（FAC ペースト）

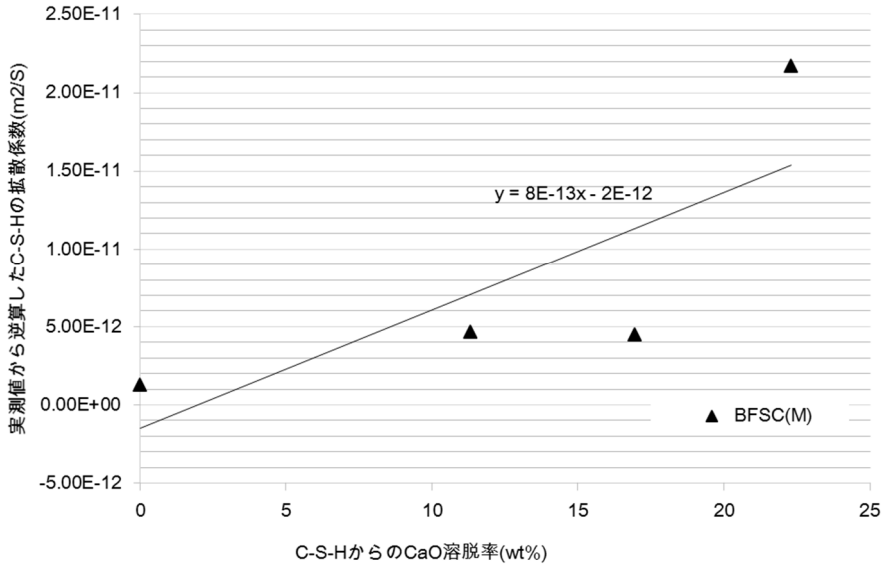


図 2.4.2-14　C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関（BFSC モルタル）

(3)　モルタルの拡散係数予測モデル

以上の検討から、モルタルの構成要素の拡散係数をモデル化し、マルチスケール拡散係数予測モデルを適用した結果、初期状態がわかれば、溶脱変質した状態の拡散係数を予測できると判断した。予測フローを図 2.4.2-15 に示す。セメントペースト部分の拡散係数を予測するための、モルタル試料の結果から算出した C-S-H からの CaO 溶脱量と C-S-H の拡散係数の相関（図 2.4.2-12～図 2.4.2-14）を使用した。

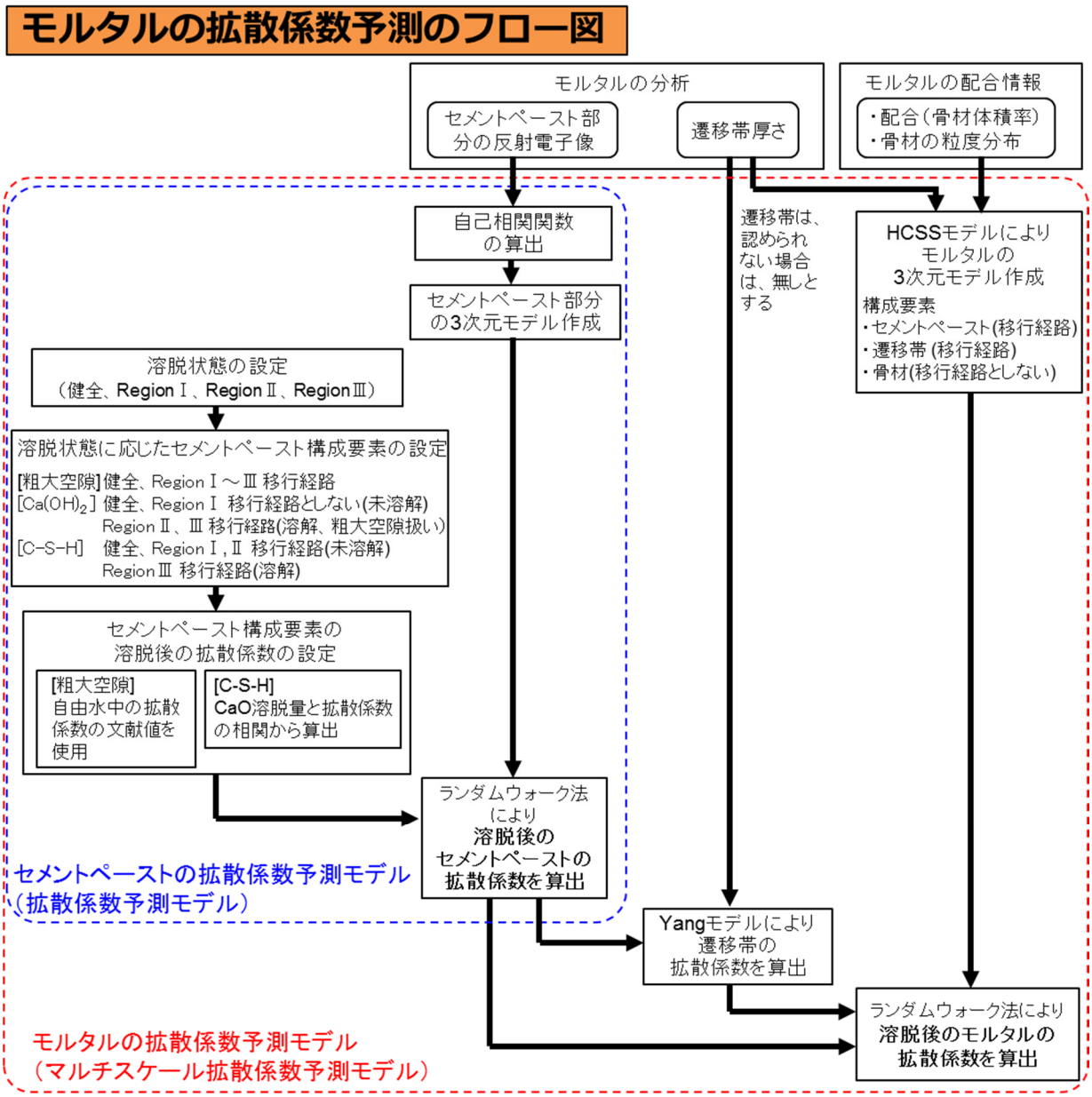


図 2.4.2-15　溶脱したモルタルの拡散係数の予測フロー

(4)　まとめと課題

セメントペースト試料の溶解試験結果から作製した溶解モデルと Yang らの遷移帯モデルを組み合わせることによって、マルチスケール拡散係数予測モデルを使用することでモルタル試料の溶脱に伴う拡散係数の変化を予測することができる見通しが得られた。

遷移帯は骨材周囲に一様に分布し、溶脱後もその厚さは変化しないと仮定した。また、溶脱した試料においても Yang らのモデルが成立すると仮定した。遷移帯の厚さを明確に定義する事は今後の課題であり、視野数や測定点数を増やして統計的に整理することが必要である。また、溶脱した試料における Yang らのモデルが成立したのは、溶脱にともなって遷移帯部分の空隙が多くなり密度低下している様子が観察され、遷移帯部分はセメントペースト部分よりも拡散係数は大きいと考えたためであるが、さらに配合や材料を変化させた試料の溶解試験前後

のデータを収集し、モデルの適用性を検討することが必要である。

処分場において、セメント系材料は実際にはコンクリートとしても使用されることが想定される。しかし、コンクリート試料の溶脱現象評価はほとんど実施されておらず、物質移行のモデル化も実施されていない。実験によってコンクリート試料の溶脱に伴う変化を詳細に検討していくとともに、溶脱現象をモデル化し、予測モデルを構築していくことが必要である。

2.4.3 セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化のまとめ

(1) 平成 29 年度の検討のまとめ

溶脱後のモルタル中の遷移帯の拡散係数のモデルにおける設定を検討するため、各種モルタル試料の溶脱試験を実施し、溶脱に伴う空隙構造や化学組成の変化を評価するとともに拡散係数を測定した。溶脱試験後の試料では、溶脱量に応じて空隙が増加し、Ca/Si モル比は低下した。これはセメント種類が異なっても同じ傾向であった。また、空隙量と拡散係数には比較的良い相関があることがわかったが、その傾向は OPC モルタルと混合セメントモルタルで分かれており、同じ空隙率でも混合セメントモルタルのほうが拡散係数は小さくなった。溶脱にともなって、OPC では SEM/EDS 等の分析では遷移帯部分の空隙は多くなっている事が確認されたが、混合セメントではセメントペースト部分の空隙も多くなったため、SEM/EDS 等の分析では明確に遷移帯部分を区別することはできなかった。しかし、骨材周囲の $Ca(OH)_2$ やエトリンガイトが多いポーラスな部分が物質の通り道になるという遷移帯の定義はセメント種によって変わらないので本研究では、溶脱に伴う遷移帯部分の変化は、遷移帯部分の空隙はセメントペースト部分よりも多くなっている、遷移帯の厚さは変化しないと仮定した。

以上の検討結果を元に、溶脱後の遷移帯の拡散係数は Yang のモデル[18]に従ってセメントペーストの拡散係数から算出した。溶脱試料に対するマルチスケール空隙構造モデルを用いて、この遷移帯の設定の溶脱試料への適用性を検討した。拡散係数の計算結果と実測値はおおむね一致したことから、マルチスケール空隙構造モデルにおける溶脱後の遷移帯の設定(厚さ、拡散係数は妥当なものであると判断した。

溶脱後のモルタルの拡散係数を予測するモデル（マルチスケール拡散係数予測モデル）においては、モルタルの溶脱に伴う変化をセメントペースト部分と遷移帯部分に分けてモデル化した。セメントペースト部分の溶脱に伴う変化は平成 28 年度までに検討した拡散係数予測モデルを使用した。セメントペーストの三次元モデルにおけるポルトランダイトは溶脱によって粗大空隙になるとし、C-S-H の拡散係数は、セメントペースト試料の溶脱試験結果から算出した C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関式に従うとした。遷移帯の拡散係数は Yang のモデルに従ってセメントペーストの拡散係数から算出した。これらの設定で、初期状態のモルタルの三次元モデルから溶脱試験後のモルタルの拡散係数を計算し、実測値と比較したところ、OPC モルタルと FAC モルタルは比較的良く一致した。セメントペースト試料の溶解試験結果から作製した溶解モデルと Yang らの遷移帯モデルを組み合わせることによって、マルチスケール拡散係数予測モデルを使用することでモルタル試料の溶脱に伴う拡散係数の変化を予測できる見通しが得られた。しかし、BFSC モルタルの拡散係数は、計算結果と実験結果

が一致しなかった。セメントペーストの溶脱試験結果から求めた C-S-H の CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関がモルタル試料のペースト部分の溶脱に伴う変化と一致していないと判断し、モルタル試料の溶脱試験結果から C-S-H の CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の相関式を算出し、マルチスケール拡散係数予測モデルに適用する事とした。

マルチスケール拡散係数予測モデルでは、遷移帯は骨材周囲に一様に分布し、溶脱後もその厚さは変化しないと仮定した。また、溶脱した試料においても Yang らのモデルが成立すると仮定した。遷移帯の厚さを明確に定義する事は今後の課題であり、視野数や測定点数を増やして統計的に整理することが必要である。また、溶脱した試料において Yang らのモデルを適用したのは、溶脱にともなって遷移帯部分の空隙が多くなり密度低下している様子が観察され、遷移帯部分はセメントペースト部分よりも拡散係数は大きいと考えたためであるが、さらに配合や材料を変化させた試料の溶解試験前後のデータを収集し、モデルの適用性を検討することが必要である。

処分場において、セメント系材料は実際にはコンクリートとしても使用されることが想定される。しかし、コンクリート試料の溶脱現象評価はほとんど実施されておらず、物質移行のモデル化も実施されていない。実験によってコンクリート試料の溶脱に伴う変化を詳細に検討していくとともに、溶脱現象をモデル化し、予測モデルを構築していくことが必要である。

(2) 平成 29 年度までの成果のまとめ

人工バリア材料の一つであるセメント系材料の長期的な物質移行特性変化を予測することを目的に、セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化を行った。

1) セメントペーストの溶脱現象のモデル化と拡散係数の予測

様々なセメント種の溶脱に伴う拡散係数変化を予測するためのモデルを検討した。

種々の配合の OPC、FAC、BFSC、SC ペーストを作製し、溶脱試験を実施した。硝酸アンモニウム溶液浸漬法によって溶脱試料の作製が極めて困難だった混合セメントペーストの溶脱試料を作製することができた。作製した溶脱試料の鉱物組成、空隙径分布の変化はイオン交換水浸漬試料と同じ傾向を示した。また、試薬／固相質量比（NS 比）によって溶脱量を変化させることができた。NS 比が大きくなるほど CaO 溶脱量は大きくなり、混合セメントペースト硬化体においても、C/S 比が 1 以下となる溶脱試料を作製できた。

モデルの検討においては、溶脱試験前後のセメントペースト試料の反射電子像から、粗大空隙、C-S-H、ポルトランダイト、未水和鉱物を構成要素として三次元モデルを構築した。イオンは粗大空隙と C-S-H を拡散するとして、それぞれにマイクロインデンテーション測定値から求めた拡散係数を与え、ランダムウォーク法でイオンの移動を計算した。このモデルを空隙構造モデルと呼んだ。拡散係数の実測値と計算値が一致したことから、空隙構造モデルの設定が妥当であると判断した。

次いで、初期状態から溶解変質後のセメントペーストの拡散係数を予測するにあたって、三次元モデルの構成成分の溶脱過程をモデル化した。ポルトランダイトは溶脱して粗大空隙に、C-S-H は溶脱程度に応じて拡散係数が変化する相関式を作成した。初期試料の反射電子像から、この溶脱過程モデルを組み込んだ拡散係数予測モデルを適用することで、溶脱後の

試料の拡散係数を予測することができた。セメントペーストの拡散係数予測モデルの構成を図 2.4.3-1 に示す。

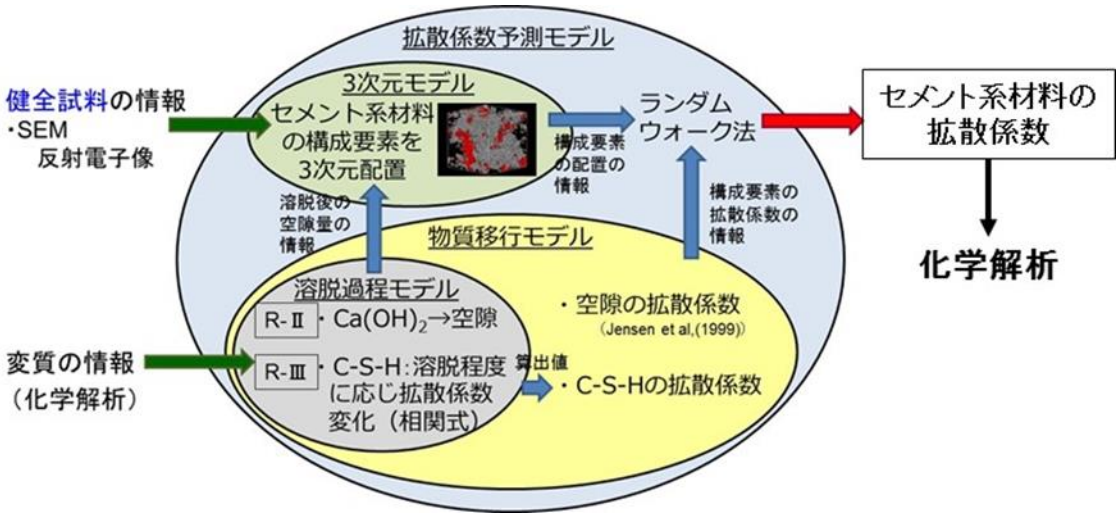


図 2.4.3-1　ペースト試料の拡散係数予測モデルの構成

2)　モルタルの溶脱現象のモデル化と空隙構造モデル

モルタル試料の溶脱にともなう拡散係数の変化を予測するモデルを構築することを目的に、種々の配合のモルタル試料を作製し、溶脱試験を実施するとともに、イオンの移動を解析するためのモデルを構築した。

モルタル試料では HCSS モデル[16]を用いて拡散係数の推定を行った。HCSS モデルでは、骨材量、骨材の粒度分布、遷移帯の厚さ、遷移帯部分の拡散係数、ペースト部分の拡散係数を入力値として用いてランダムウォーク法によってモルタルの拡散係数を計算することができ、本研究ではこれをマルチスケール空隙構造モデルと呼ぶこととした。骨材量、粒度分布、遷移帯厚さは配合や測定値を使用した。ペースト部分の拡散係数の算出には前述したペーストの空隙構造モデルを使用した。遷移帯の拡散係数については、溶脱前の試料においては Yang のモデル[18]に従ってセメントペーストの拡散係数から算出した拡散係数を適用した。マルチスケール空隙構造モデルによるモルタルの拡散係数の算出値と実測値とは近い値となり、モルタル試料の拡散係数の算出に際してマルチスケール空隙構造モデルが適用できる事、及び、溶脱前試料における遷移帯の拡散係数の設定の妥当性を確認した。一方で、溶脱後の試料の拡散係数の設定が課題として残った。

そこで、硝酸アンモニウム溶液浸漬法によって、モルタル試料についても種々の溶脱段階の試料を作製し、溶脱に伴う空隙構造や化学組成の変化を分析するとともに拡散係数を測定した。分析結果を踏まえ、溶脱に伴う遷移帯部分の変化は、遷移帯部分の空隙はセメントペースト部分よりも多く、遷移帯の厚さは変化しないと仮定し、溶脱前の試料同様 Yang モデルを適用する事とした。溶脱試験後のモルタル試料においても、マルチスケール空隙構造モ

デルを用いて拡散係数を算出した結果と実測値はおおむね一致したことから、溶脱後の試料における遷移帯の設定は妥当であると判断した。

初期状態から溶脱に伴う拡散係数の変化を予測するにあたっては、溶脱に伴う変化をセメントペースト部分と遷移帯部分に分けてモデル化（マルチスケール拡散係数予測モデル）した。セメントペースト部分の溶脱に伴う拡散係数変化は、前述したセメントペーストの拡散係数予測モデルを使用した。遷移帯の拡散係数は前述の通り Yang のモデルに従ってセメントペーストの拡散係数から算出した。これらの設定で、初期状態のモルタルの 3 次元モデルからマルチスケール拡散係数予測モデルにより溶脱試験後のモルタルの拡散係数を計算することができる見通しが得られた。

遷移帯部分の厚さや拡散係数の設定に関しては、多くの試料による検証が必要である。セメント系材料は、実際にはコンクリートとして使用されることも想定され、コンクリートは粗骨材を使用し、骨材料も多いことから、遷移帯の影響はさらに大きいと推察される。今後、遷移帯の設定（厚さや拡散係数）に関して、多くの事例から検討することが必要であり、コンクリートの溶脱についても検討していくことが必要だと考えている。

なお、平成 28 年度時点の成果に基づきモルタルの拡散係数を予測し、平成 29 年度の化学解析に反映した（5.1.1 項参照）。今後、本業務の成果を人工バリア閉鎖後の長期挙動評価に活用していく。

2.5　人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化まとめ

人工バリア材料であるベントナイト系材料及びセメント系材料の化学変質挙動に関し、人工バリアの長期挙動を評価するための HMC 連成解析で重要となる、化学変質に関わる現象、力学挙動との相互影響を考慮すべき現象等をとりあげ、そのモデル化について検討をした。

ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化（2.1 節）の検討では、セメント系材料の影響によるモンモリロナイトの溶解に伴う生成するゼオライト鉱物の種類やその生成タイミングに関して化学解析に反映することを目的に、干渉計によるその場観察試験およびシリンジ試験等により現象を確認してモデル化の検討を行った。試験により、ベントナイトの溶解により構成される液相の化学組成、ゼオライト鉱物表面の界面自由エネルギーに生成する二次鉱物の種類は依存することを確認した。これまでに検討した古典的核形成理論に基づいたモデル化案について、試験結果により検討した結果、臨界過飽和度で生成挙動を整理する方法(平成 29 年度の化学解析へ反映)に加え、定式化した溶液の過飽和度が大きいと生成までの待ち時間が短くなる関係を試験で確認し、溶液の過飽和度とその維持時間により二次鉱物の生成タイミングを表現できることが分かった。以上の知見に基づき、二次鉱物の生成挙動をモデル化することにより、化学解析に反映することで、生成する二次鉱物の種類やタイミングを長期挙動の解析に適切に反映できるものと考えられる。なお、多様な溶液条件や随伴鉱物の溶解、前駆体の生成及び待ち時間と過飽和度の関係での二次鉱物生成挙動の化学解析手法への反映方法を検討していく必要がある。

セメントーベントナイト接触部での挙動把握（2.2 節）では、セメントーベントナイト接触試料の分析結果をまとめた。セメントーベントナイト接触試料ではセメント側から $Ca(OH)_2$ が選択的に溶脱し、ベントナイト側では二次鉱物である C-S-H が生成していた。また、C-S-H の生成にはベントナイト中の随伴鉱物として存在する SiO_2 の溶解の寄与が大きい事、Na 型モンモリロナイトの Ca 型化は Ca が少ない接触界面から離れた領域においても生じる一方で、Ca の供給が十分な接触界面においても Na 型モンモリロナイトが残存していた。また、セメント及びベントナイト共に材料種により変質度合いが異なる事を確認した。Nagra GTS サイト試料については、地下水流動が無い状況、地下水流動が無くセメントが炭酸化した状況、及び、混合セメントを使用した状況におけるセメントーベントナイト接触部の変質のケースとして試料を分析し、いずれもベントナイトの変質（C-S-H の生成）は限定的であった。今後、本検討により得られた知見を化学解析の検証に活用し、解析の高度化に役立てていく。

ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化（2.3 節）では、化学解析におけるモンモリロナイトの溶解速度式の高度化を目的とし、圧密状態での実効反応表面積についてモデル化を行った。これまでに、モンテカルロシミュレーションによる円盤状粒子の積層構造から実効反応表面積を算定する手法により、乾燥密度の増加に伴う実効反応表面積の低下の挙動を数学モデルで表現することが出来た。このモンテカルロミュレーションによる手法にもとづく、ベントナイト系材料の乾燥密度の変化に応じた実効反応表面積の応答を、充填粒子の平衡構造を考慮した物理学的意味づけが可能な数式で定式化した。

セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化（2.4 節）では、マルチスケール拡散係数予測モデルにおける遷移帯の拡散係数の設定が課題であり、溶脱に伴う遷移帯部分の変化を観察するための実験を実施、OPC では溶脱に伴い $Ca(OH)_2$ が溶解して遷移帯の空隙が増加していた事、混合セメントでは遷移帯が明確に観察されなかったが全体の空隙が増加している事及びセメント種により比較的ポーラスな部分が物質の通り道になるという遷移帯の定義が変わらないとの判断から、遷移帯の拡散係数はセメントペースト部分より大きく、遷移帯厚さは変化しないと仮定した。その上で、溶脱後の遷移帯の拡散係数も溶脱前と同様 Yang モデルによりセメントペーストと一定比率を保つとモデル化し、妥当性を確認した。これらの結果を、各種セメントのモルタルの初期状態がわかれば溶脱変質した状態の拡散係数を予測できるモデルとしてまとめた。

2 章の参考文献

[1] 電気事業連合会 核燃料サイクル開発機構： TRU 廃棄物処分技術検討書 －第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発とりまとめ－（2005）

[2]（公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 27 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 4 分冊)－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－(2016)

[3]（公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 28 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 4 分冊)－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－(2017)

[4] （財） 原子力環境整備促進・資金管理センター： 平成 16 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査－人工バリア長期性能確証試験－ 報告書 (2005)

[5] （公財） 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 平成 19 年度～24 年度取りまとめ報告書（2013）

[6] （公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 26 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 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－(2015)

[7] （公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：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 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－(2014)

[8]（公財）原子力環境整備促進・資金管理センター、平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発報告書（第 1 分冊）－人工バリアの長期挙動の評価－(2013)

[9] 神山新一、佐藤 明、モンテカルロ・シミュレーション、朝倉書店 (1997).

[10] 上田 顕、 分子シミュレーション、裳華房 (2003)

[11] M. Dijkstra, J.-P. Hansen and P. A. Madden, Statistical model for the structure and gelation of smectite clay suspension, Phys. Rev. E, 55, 3044 (1997).

[12] L. Blum and A. J. Torruella, Invariant expansion of two-body correlations: thermodynamic functions, scattering, and the Ornstein-Zernike equation, J. Chem. Phys., 56, 303 (1972).

[13] L. Onsager, The effects of shape on the interaction of colloidal particles, Ann. NY Acad. Sci., 51, 627 (1949).

[14] R. Eppenga and D. Frenkel, Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets, Mol. Phys., 52, 1303 (1984).

[15] E. Paineau, I. Bihannic, C. Baravian, A. M. Philippe, P. Davidson, P. Levitz, S. S. Funari, C. Rochas and L.J. Michot, Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1.

Structure and electrostatic, Langmuir, 27, 5562 (2011) .
[16] Dale P. Bentz, Edward J. Garboczi, and Kenneth A. Snyder, A hard core/soft shell microstructural model for studying percolation and transport in three-dimensional composite media、NIST Internal Report 6265 (1999).
[17] Bentz, D.P., Garboczi, E.J., and Lagergren, E.S., Multi-Scale Microstructural Modeling of Concrete Diffusivity: Identification of Significant Variables, Cement, Concrete, and Aggregates, Vol. 20 (1), 129-139, 1998.
[18] C.C Yang, J K Su, Approximate migration coefficient of interfacial transition zone and the effect of aggregate content on the migration coefficient of mortar, Cement and Concrete Research, Volume 32, Issue 10, October 2002, P1559-1565.
[19] S. Bejaoui, B. Bary : Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model Original Research Article, Cement and Concrete Research, Volume 37, Issue 3, Pages 469-480(2007).

第3章　緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化

第 3 章では、HMC 連成解析手法に関わる、ベントナイト系材料の化学変質挙動を考慮した力学挙動モデルの検討を行った。平成 24 年度までに検討したモンモリロナイトの溶解を考慮した水理挙動及び力学挙動モデル[1]を、平成 25 年度からは二次鉱物の生成を考慮したモデルへの拡張、圧密膨潤の力学挙動に加え、せん断挙動のモデル化、及び透水係数モデルの高度化を実施した[2][3][4][5]。

平成 29 年度は、これまでの試験結果に基づいてモデル化を進めてきた、ベントナイトの化学変質(溶解と二次鉱物生成)を伴う力学挙動のモデルについて、これまで平衡膨潤量と完全飽和線がモンモリロナイト含有量が減少する程一致しない点に関して、Ca 型化の影響についてのモデル化の検討、及びベントナイトの限界状態線に関する検討を実施すると共にとりまとめを行った(以上 3.2 節)。水理挙動に関しては、透水係数モデルの高度化の検討を行うと共にこれまでの成果のとりまとめを行った (3.3 節)。

3.1　概要

本検討では、平成 20 年度～24 年度にかけて、ベントナイトの力学モデルの妥当性確認のための試験、及び化学的な変質がベントナイトの力学挙動、物質移行（とくに水理挙動）に及ぼす影響を考慮するための試験を実施した。ここで検討対象としている化学的な変質とは、モンモリロナイトの Ca 型化と溶解・非膨潤性鉱物化である。

その中で、力学材料としてのベントナイトをスメクタイト（モンモリロナイト）と非膨潤性鉱物（石英）の混合材料として考え、モンモリロナイトのモデル化を検討した。これは、これまでの地盤力学で研究対象としていた自然堆積粘土と図 3.2.1-1 に示すベントナイトの鉱物組成[6]を比較すると、著しい膨潤性や遮水性などのベントナイトの特徴とも言える力学挙動がモンモリロナイトに起因すると考えられるからである。このモンモリロナイトの力学挙動のモデル化に当たって、小林ら[7]に倣い、モンモリロナイトを力学的には、「吸水膨潤するだけで土骨格構造を形成している 2 次粒子が崩壊し応力履歴を忘れる材料」であるという概念で捉えている。さらに水理的には、モンモリロナイトとは、「吸水するだけで土骨格構造を形成している 2 次粒子が膨潤するために比表面積が増大する材料」であるという概念で捉えている（図 3.2.1-2 参照)。すなわち、ベントナイト系材料の化学的な変質を考慮した力学モデルと水理モデルは、どちらも、吸水によるモンモリロナイトの 2 次粒子の膨潤崩壊（分散）状況に依存することが骨子となっている。

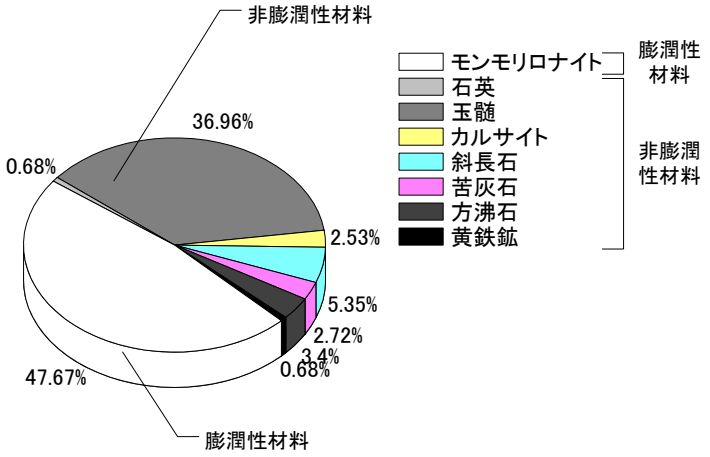


図 3.2.1-1　クニゲル V1 の鉱物組成

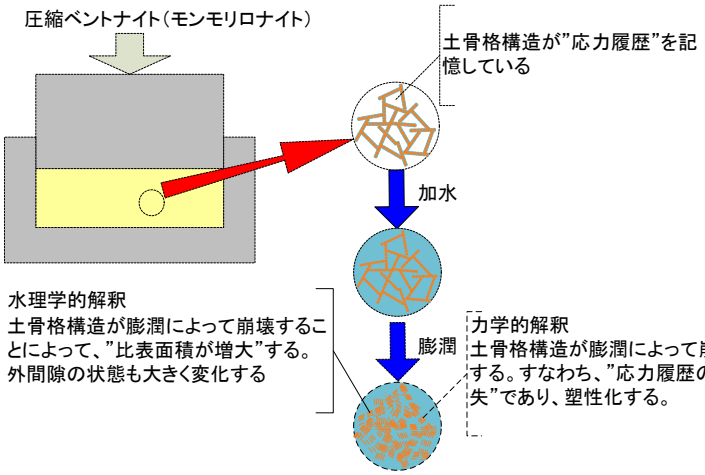


図 3.2.1-2　ベントナイトの膨潤による“応力履歴の亡失”と“比表面積の増大”のイメージ図

前フェーズ(平成 19 年度～平成 24 年度)では、この考えに従って、Na 型モンモリロナイトに非膨潤性鉱物としてケイ砂を混入した人工ベントナイト、及びベントナイト(クニゲル V1)の力学・水理特性を取得した。両者の比較により、モンモリロナイト含有率がベントナイトの力学・水理特性（「吸水による応力履歴の亡失」と「吸水による比表面積の増大」）に対して支配的であることを確認した。

本フェーズ(平成 25 年度～平成 29 年度)の研究では、モンモリロナイト含有率がベントナイトの力学・水理特性（「吸水による応力履歴の亡失」と「吸水による比表面積の増大」）に支配的であるという前フェーズの結果を基本として、図 3.2.1-3 に示すように、変質シナリオに応じて、モンモリロナイトと微粉砕ケイ砂にモンモリロナイトの溶解・沈殿によって生じる二次鉱物の割合、種類を変化させて混合させて、多様な化学変質シナリオに対しても本研究成果が適用可能であることを確認する。図 3.2.1-3 には本フェーズの全体計画のイメージを示す。別途実施している地球化学解析から想定されるモンモリロナイトの溶解・沈殿によって生じる二次鉱物の種類が本フェーズのパラメータである。

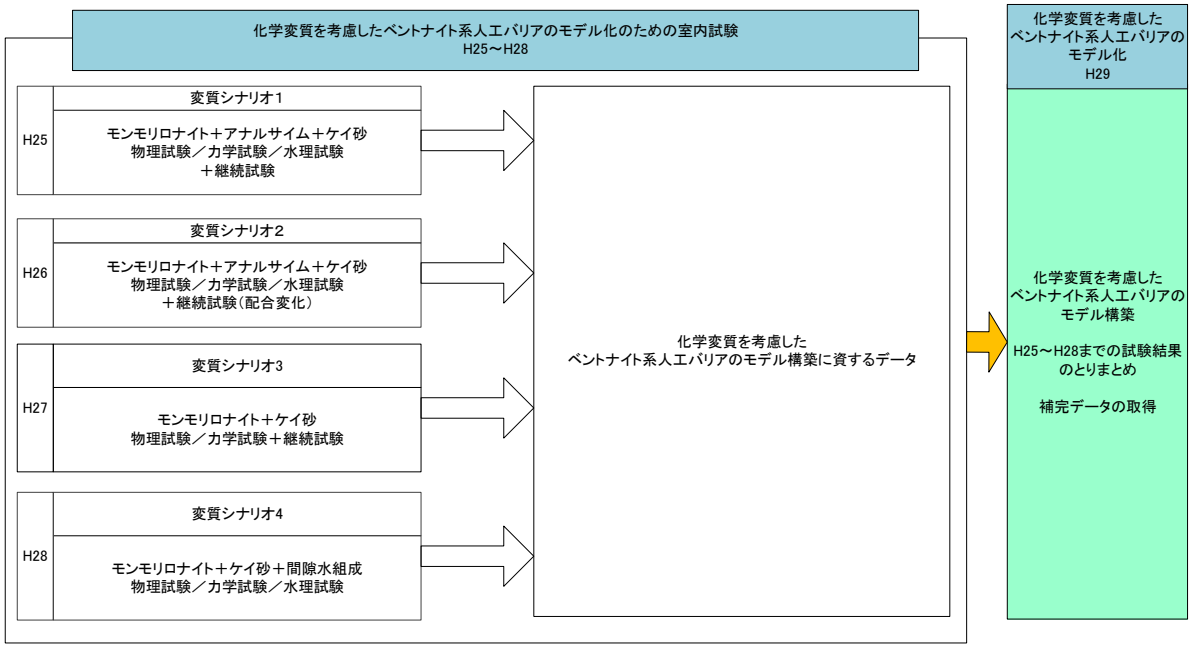


図 3.2.1-3　本フェーズの全体計画のイメージ

前フェーズで検討した変質シナリオは、モンモリロナイトが、モンモリロナイト(土粒子密度 2.75Mg/m^3 程度)と比較的土粒子密度の近い非膨潤性鉱物に変質した場合を取り上げて、この非膨潤性鉱物として微粉砕ケイ砂(土粒子密度 2.65Mg/m^3 程度)で模擬した。これにより、変質によるモンモリロナイト含有率の低下に伴う膨潤性能の変化を調べた。しかしながら、放射性廃棄物処分場の緩衝材のような体積変化の余地がない境界条件下で、モンモリロナイトが溶解し、ゼオライト系の二次鉱物が生成する等の土粒子密度が大きく変化する化学変質が発生した場合、膨潤性能の変化だけでなく有効応力が大きく変化する可能性がある。そのため、前フェーズでは考慮していない土粒子密度が大きく変化する化学変質を考慮することは重要である。そこで本フェーズからは、変質シナリオとして、モンモリロナイトが低土粒子密度の非膨潤性の鉱物に変質する場合を想定し、モンモリロナイトのアナルサイム化(土粒子密度 2.2Mg/m^3 程度)に対する影響の検討を実施した。

本フェーズにおいて、平成 26 年度までに二次鉱物の生成による低土粒子密度化の影響をモデル化するために、ゼオライト鉱物であるアナルサイムの割合を変化させた力学試験を実施した。この検討におけるモデル化では、前フェーズで構築したモデルをベースとしているが、この検討を通じて、前フェーズで構築したモデルの高度化に繋がる知見が得られた。加えて、平成 27 年度は、正規圧密線への低応力側(高含水比領域)の挙動の反映及び低モンモリロナイト量等での正規圧密と平衡膨潤が一致しない現象に関するモデルの課題に取り組んだ。なお、本フェーズで検討対象とするベントナイトの化学的変質は、前述のモンモリロナイトの溶解による非膨潤性二次鉱物化（含有率の低下）と前フェーズと同様に、Ca 型化である。この際、化学的変質は、水理／力学的変化に比べ平衡状態にあると考え、化学的変質を速度論的には取り扱わないものとする。

さらに、本フェーズから、ベントナイトの力学挙動評価においてせん断挙動に関する検討も開始した。これまでの研究フェーズでは、図 3.2.1-4 に示すように圧密挙動と膨潤挙動を中心に検

討を行ってきた。これまでの研究フェーズで実施してきた力学試験は、モンモリロナイトの圧密（圧縮・膨潤）変形のモデル化に資するものである。すなわち、図 3.2.1-4 に示すように、モンモリロナイトの圧密変形は間隙比と圧密圧力の関係としてまとめられる。ここで、間隙比は体積ひずみと一意的な関係にあるので、この間隙比と圧密圧力の関係は、体積変化に関する応力ひずみ関係である。この間隙比と圧密圧力の関係で、完全飽和線は、正規圧密線に相当し、降伏後の応力ひずみ関係である。また、圧密試験の除荷時の膨潤線は、弾性域の応力ひずみ関係であり、この両者の差から塑性体積ひずみを取得することができる。この塑性体積ひずみは、地盤材料の降伏曲面（弾性限界）の大きさを規定するパラメータ（硬化パラメータ）であり、この塑性体積ひずみを実験によって取得することは、力学構成モデルの降伏曲面の大きさ、形状を規定することを意味する。しかしながら、図 3.2.1-5 に示すように、自然堆積粘性土の力学モデルでは、粘土の変形は、圧密変形とせん断変形の線形和で表されるとされており、ベントナイトの力学モデルを構築する場合でも、せん断挙動のモデル化が不可欠である。

図 3.2.1-5 には、力学モデル、及び水理モデルの構築における本検討の位置付けも併せて示す。本研究では、ベントナイト水理モデルを Kozeny-Carman 則に基づいて構築している。Kozeny-Carman 則に必要なベントナイトの比表面積は、XRD から取得したベントナイトの２層膨潤状態の含水比（２層膨潤含水比）から算出できることを示し、さらに、２層膨潤含水比と比表面積の関係から透水係数を取得可能であることを示している。ただし、平成 26 年度の研究においては、前述のベントナイトがアナルサイム化した材料の透水係数に関する研究事例がなかったために、従来の透水試験方法による透水係数の取得を実施した。平成 29 年度は、平成 28 年度に検討した形状係数を屈曲度の関数とした Kozeny-Carman 則について、論理的に考察を深めた。

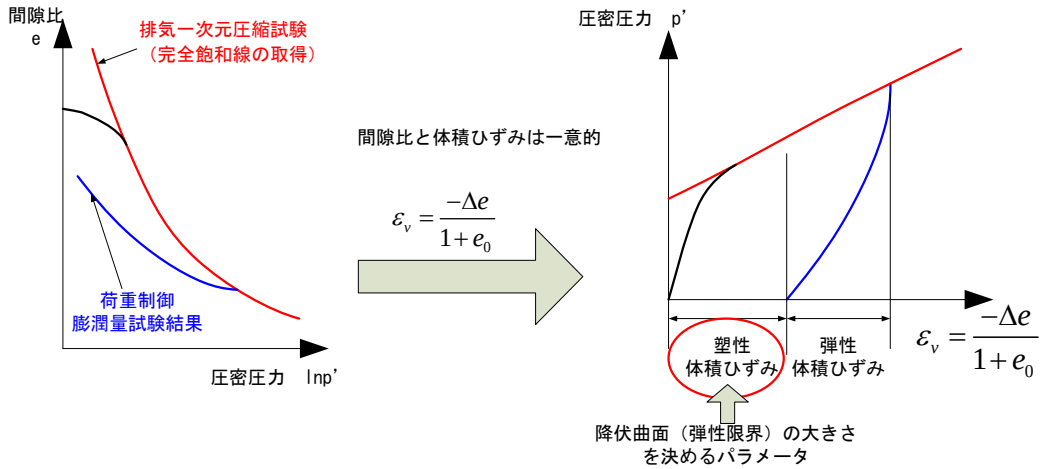


図 3.2.1-4　力学試験のモデルへの反映イメージ

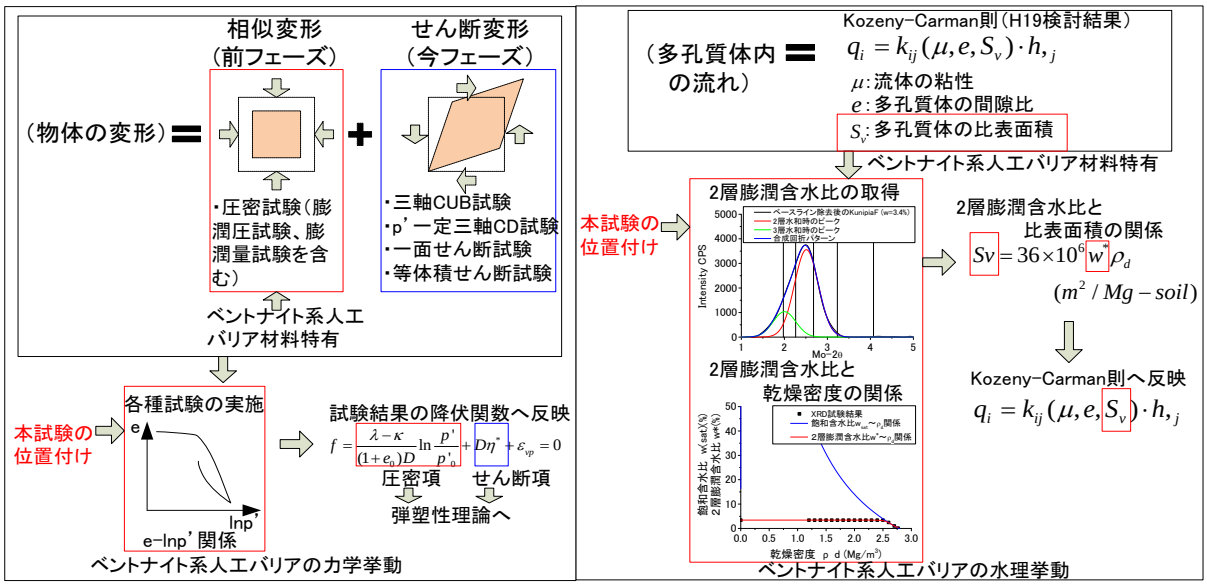


図 3.2.1-5　モデルの構築における本検討の位置付け

3.2　力学挙動に関する試験とモデル化

3.2.1　使用材料

化学変質を受けたベントナイトは、モンモリロナイト量が溶解して変化すること、二次鉱物の量が生成により変化することが起こる。これらを考慮した力学挙動試験を実施するため、試験に使用する試料は、ベントナイト中のこれらの構成要素の量を変化させた試料を作製した。ベントナイト試料の作製にあたっての使用材料及び配合割合は、以下の通りである。なお、ベントナイト試料の配合については、平成 28 年度までの試験の試料に関しても比較して示し、試験結果の比較検討などの一助とした。

(1)　モンモリロナイト

本試験で使用したモンモリロナイトは、クニゲル V1 を精製したクニピア F とした。ただし、一面せん断試験で使用するモンモリロナイトは、クニピア F とクニピア F をジェットミルで微粉砕したもの(平成 25 年度)を使用した。表 3.2.1-1 に前フェーズで取得したクニピア F の土粒子密度を示す。

表 3.2.1-1　クニピア F の土粒子密度（平成 25 年度成果）

試　料			クニピア F		
土粒子の密度	ρs	Mg/m³	2.766	2.781	2.779
平均値	ρs	Mg/m³	2.776		

(2) ケイ砂

本試験で使用するケイ砂は、3 号ケイ砂（愛知県産三河砂）と 5 号ケイ砂（オーストラリア産のアルバニー砂）を１：１の乾燥質量割合で混合したものとした。さらに、ケイ砂を疑似随伴鉱物として使用する場合は、上述のケイ砂をボールミルで微粉砕したもののうち、75μm の篩を通過したものを使用した。これは、図 3.2.1-2 に示したように、クニゲル V1 の随伴鉱物のほとんどの鉱物組成が石英および玉髄であるためである。表 3.2.1-2 に前フェーズで取得したケイ砂の土粒子密度を示す。

表 3.2.1-2　ケイ砂の土粒子密度（平成 25 年度成果）

試　料				粉砕ケイ砂			粉砕前ケイ砂		
土粒子の密度	ρs	Mg/m³		2.756	2.759	2.753	2.646	2.642	2.654
平均値	ρs	Mg/m³		2.638			2.647		

(3) 人工ベントナイト

本試験では、ベントナイトの特異な膨潤挙動や水理挙動がモンモリロナイトに依るものだと考え、使用するベントナイトのうち、Na 型モンモリロナイトに随伴鉱物を模擬した微粉砕ケイ砂を所定の含有率（乾燥質量比）で混合したものを人工ベントナイト、さらにアナルサイムを含まない人工ベントナイトを変質前人工ベントナイト、アナルサイムを含む人工ベントナイトを変質後人工ベントナイトと称している。さらに、Ca 型化モンモリロナイトに随伴鉱物を模擬した微粉砕ケイ砂を所定の含有率（乾燥質量比）で混合したものを Ca 型化人工ベントナイトと称す。

これまでの検討では、クニゲル V1 に相当するモンモリロナイト含有率約 60mass%の変質前人工ベントナイトを基本として、前フェーズで構築したモデルの高度化に資する検討を実施するために、モンモリロナイト含有率 80mass%の変質前人工ベントナイト（高モンモリロナイト含有率ケース）とモンモリロナイト含有率 20mass%の変質前人工ベントナイト（低モンモリロナイト含有率ケース）のケースを補間するために、モンモリロナイト含有率 40mass%の変質前人工ベントナイトとモンモリロナイト含有率 50mass%の変質前人工ベントナイト使用した。このように様々なモンモリロナイト含有率の変質前人工ベントナイトを試験に供することによって Na 型ベントナイトに関して、変質前人工ベントナイトの非可逆比とモンモリロナイト含有率の関係を取得した。

平成 29 年度は、Ca 型化をしたベントナイトの非可逆比とモンモリロナイト含有率の関係を取得するべく、Ca 型化モンモリロナイトと微粉砕ケイ砂を混合した Ca 型化人工ベントナイトを作製した。モンモリロナイト含有率は 20、40、50、60、80mass%で試験を行った。なお、なお、非可逆比とモンモリロナイト含有率の関係に関しては、前研究フェーズでも検討していなかったため、本検討では Ca 型化のみを検討し、モンモリロナイトの溶解に伴う 2 次鉱物化は扱わないものとした。

表 3.2.1-3 には、人工ベントナイト系材料の鉱物組成の変質前後のイメージを示す。表 3.2.1-3 には、平成 29 年度の検討内容の位置付けが俯瞰的に見えるようにするために、平成 26 年度までの検討で使用した変質後人工ベントナイト（モンモリロナイトと微粉砕ケイ砂とアナ

ルサイムの混合土）に関しても記載している。

表 3.2.1-3　人工ベントナイト系材料の鉱物組成の変質前後のイメージ

<table>
<tr><th></th><th>mass%</th><th>10</th><th>20</th><th>30</th><th>40</th><th>50</th><th>60</th><th>70</th><th>80</th><th>90</th><th>100</th><th>備考</th></tr>
<tr><td rowspan="13">人工
ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ</td><td rowspan="5">変質前</td><td colspan="5">Na 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ：50%</td><td colspan="5">微粉砕ケイ砂：50%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="5">Na 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ：40%</td><td colspan="5">微粉砕ケイ砂：60%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="6">Na 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ：59%</td><td colspan="4">微粉砕ケイ砂：41%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="9">Na 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ：80%</td><td colspan="1">微粉砕ｹｲ砂：20%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">Na 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ：20%</td><td colspan="8">微粉砕ケイ砂：80%</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="3">変質後</td><td colspan="3">Na 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ：29.5%</td><td colspan="3">ｱﾅﾙｻｲﾑ：29.5%</td><td colspan="4">41%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">Na 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ：20%</td><td colspan="4">39%</td><td colspan="4">41%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="5">Na 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ：40%</td><td colspan="2">19%</td><td colspan="3">41%</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="5">Ca 型化</td><td colspan="2">Ca 型化ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ:20%</td><td colspan="8">微粉砕ケイ砂：80%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="5">Ca 型化ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ:40%</td><td colspan="5">微粉砕ケイ砂：60%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="6">Ca 型化ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ:50%</td><td colspan="4">微粉砕ケイ砂：50%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="7">Ca 型化ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ:60%</td><td colspan="3">微粉砕ケイ砂：40%</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="9">Ca 型化ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ:80%</td><td colspan="1">微粉砕ｹｲ砂：20%</td><td></td></tr>
</table>

3.2.2　ベントナイト試料の物理試験

ベントナイトの物理性状のうち、土粒子密度試験について以下に示す。土粒子密度は、地盤材料の水理・力学試験を行う上で基本、かつ必須の物理量である。前フェーズでは、表 3.2.2-1 に示すように Na 型ベントナイト（クニゲル V1、MX80）、Ca 型化ベントナイト（Ca 型化クニゲル V1）、Na 型モンモリロナイト（クニピア F、水簸した MX80 のモンモリロナイト、微粉砕ケイ砂）微粉砕アナルサイムについて土粒子密度を求めてきた。土粒子密度試験は、【JGS0111-2000：地盤工学会基準　土の粒度試験方法】に則り実施した。

平成 29 年度使用する、変質前人工ベントナイトは、前フェーズで用いたモンモリロナイトと微粉砕ケイ砂からなるため、平成 29 年度は試験を実施せず、過去の試験結果を用いて土粒子密度を算出した。

表 3.2.2-1　これまでに実施した土粒子密度試験一覧

年度	材料
H20	Na 型モンモリロナイト
H21	Ca 型化モンモリロナイト
H22	ケイ砂含有 Na 型モンモリロナイト（人工ベントナイト） ケイ砂 微粉砕ケイ砂（アルミナ乳鉢） クニゲル V1（天然ベントナイト）
H23	微粉砕ケイ砂（陶器ボールによるボールミル） MX80 クニゲル V1 随伴鉱物 MX80 随伴鉱物
H25 H26	微粉砕アナルサイム

平成 29 年度の検討で新たに使用する人工ベントナイトは Ca 型化モンモリロナイト含有率が 20、40、50、60、80mass%の変質後人工ベントナイトである。人工ベントナイトは、特段の断りがない限り、モンモリロナイト、微粉砕ケイ砂の混合土である。表 3.2.2-2 に前研究フェーズで取得した人工ベントナイトの土粒子密度試験結果、およびこの試験結果を用いて平成 29 年度に使用する変質後 Ca 型化人工ベントナイトの土粒子密度を算出した結果を示す。

表 3.2.2-2　人工ベントナイトの土粒子密度

材料	ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ 含有率 (×100mass%)	ケイ砂 含有率 (×100mass%)	ｱﾅﾙｻｲﾑ 含有率 (×100mass%)	バルクの 土粒子密度 (Mg/m^3)	備考
ｸﾆﾋﾟｱ F	1	0	0	2.776	
Ca 型化ｸﾆﾋﾟｱ	1	0	0	2.735	
ｸﾆｹﾞﾙ V1	0.59	-	0	2.758	
ｸﾆｹﾞﾙ V1 随伴鉱物	0	-	0	2.636	
微粉砕ケイ砂	0	1	0	2.637	
変質前人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.59	0.41	0	2.763	
MX80	0.714※(0.861)	-	0	2.798	
MX80 随伴鉱物	0	-	0	2.767	
微粉砕ｱﾅﾙｻｲﾑ	0	0	1	2.288	
変質後人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.295	0.41	0.295	2.556	
変質後人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.2	0.41	0.39	2.527	
変質後人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.4	0.41	0.19	2.622	
変質前人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.8	0.2	0	2.747	
変質前人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.2	0.8	0	2.664	
変質前人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.4	0.6	0	2.691	
変質前人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.5	0.5	0	2.705	
変質前人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.6	0.4	0	2.719	
変質後 Ca 型化人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.2	0.8	0	2.656	平成 29 年度
変質後 Ca 型化人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.4	0.6	0	2.675	
変質後 Ca 型化人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.5	0.5	0	2.685	
変質後 Ca 型化人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.6	0.4	0	2.695	
変質後 Ca 型化人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	0.9	0.1	0	2.725	

※クニピア F のメチレンブルー吸着量を 1 とした場合の換算値

3.2.3　完全飽和線のモデル化（排気一次元圧縮試験）

(1)　試験概要

ベントナイトの力学モデルを構築する際に、圧密・膨潤特性は重要な特性である。そこで、二次鉱物が生成したことを模擬した試料を用いて、排気一次元圧縮試験を行った。ベントナイト系人工バリア材料の排気一次元圧縮試験を行えば、ベントナイト系人工バリアの正規圧密線、等飽和度線、等含水比線などの力学特性、平衡膨潤圧と平衡膨潤量の関係などの膨潤特性が得られるため、ベントナイト系人工バリア力学モデルの妥当性を検証し、変質に伴う力学挙動の変化を考慮するためには重要な試験である。本フェーズでは、平成 26 年度までに二次鉱物の生成を模擬した試料を用いて、排気一次元圧縮試験を行った。さらに、平成 27 年度以降は、載荷速度を高精度で制御可能な三軸試験装置を採用し、三軸セル内を CO_2 パージすることによって、これまで試験することができなかった高含水比領域の排気一次元圧縮試験を実施した。

図 3.2.3-1 に一次元圧縮試験から得られる結果の反映先と理論展開フローを示す。図中の赤字が材料毎に異なるパラメータである。様々な材料で一次元圧縮試験を実施し、フローに従って結果の整理を行うと、最終的には材料毎の完全飽和線が得られることになる。材料毎の完全飽和線の変化を化学的変質として平衡論的にまとめると最終的には力学モデルに化学変質を考慮できる。さらに、前研究フェーズにおいて実施した検討で導入したベントナイト系人工バリアの力学概念では、このようにして得られる完全飽和線は正規圧密曲線、ゼロ空隙曲線、平衡膨潤圧・膨潤量線であることが示されている。よって本検討で得られた完全飽和線から得られる正規圧密曲線、ゼロ空隙曲線、平衡膨潤圧・膨潤量線などの妥当性に関しても検討を行う（図 3.2.3-2 参照）。

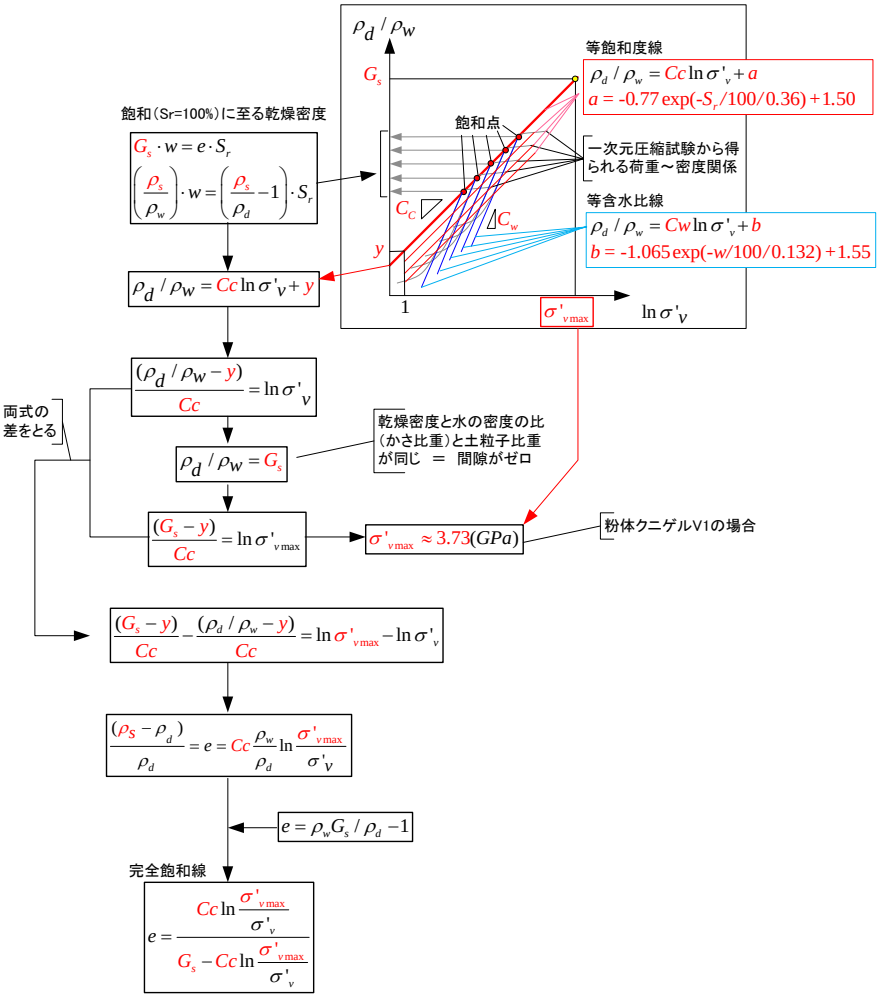


図 3.2.3-1　一次元圧縮試験の反映先と理論展開

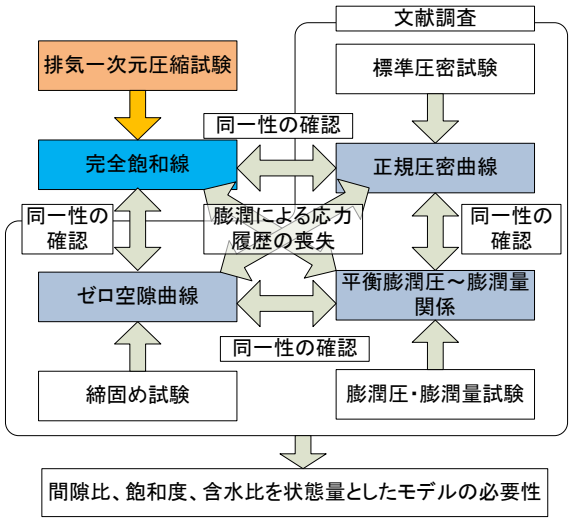


図 3.2.3-2　一次元圧縮試験のモデル構築への反映イメージ

表 3.2.2-1 に示すように、Na 型モンモリロナイト（クニピア F）、Ca 型化モンモリロナイト、クニミネ工業製のクニピア F にケイ砂を混合させた人工ベントナイトとベントナイト(クニゲル V1、MX80 など)の一次元圧縮試験を行い、完全飽和線を取得した。この結果、モンモリロナイト含有率の違いによって完全飽和線が平行移動すること、モンモリロナイトの産地の違いにより、完全飽和線の傾きが異なることなどが明らかとなった。さらに、本フェーズでは、モンモリロナイトがある割合でアナルサイム化した変質後人工ベントナイトの完全飽和線を取得して、モンモリロナイトが低土粒子密度の非膨潤性の鉱物に変質する化学変質が完全飽和線に及ぼす影響を定量評価した。さらに、平成 27 年度には、これまで試験の実施が不可能であった高含水比のケースについても一次元排気圧縮試験が出来るようにするために、CO_2 パージした三軸セル内で一次元排気圧縮試験を実施した。この結果、高含水比領域（低乾燥密度領域、低応力レベル）では、完全飽和線は直線ではなく非線形性を示し、乾燥密度~膨潤圧平面において、特定の応力に漸近するように推移する可能性があることを示した。平成 28 年度には、平成 27 年度と同様な三軸試験装置を用いて間隙水の pH が完全飽和線に及ぼす影響を調べた。

表 3.2.3-1　これまでの一次元排気圧縮試験一覧

年度	材料	液種	含水比	備考
H20	クニピア	蒸留水	3	アムスラー
H21	Ca 型化モンモリロナイト	蒸留水	3	アムスラー
H22	ケイ砂含有 Na 型モンモリロナイト（人工ベントナイト） クニゲル V1（天然ベントナイト）	蒸留水	各3	アムスラー
H23	ケイ砂含有率 80%の Na 型モンモリロナイト（人工ベントナイト） MX80	蒸留水	2	アムスラー
H25	変質後人工ベントナイト（M29.5、A29.5）	蒸留水	5	アムスラー
H26	変質後人工ベントナイト（M40、A19.5）、（M20、A39.5）	蒸留水	各3	アムスラー
H27	高含水比のクニゲル V1	蒸留水	2	三軸試験機 載荷速度変化 CO_2 パージ：無 pH の影響評価
	高含水比のクニピア、クニゲル V1、Ca 型化クニゲル V1	蒸留水	1	三軸試験機 CO_2 パージ：有
H28	人工クニゲル V1	NaOH	3	三軸試験機 CO_2 パージ：無
		NaOH	3	
		NaOH	3	
		模擬 Region I	3	

(2)　アムスラーを用いた試験手順

一次元排気圧縮試験は、モールドとアムスラーがあれば実施できる非常に簡便な試験である。その試験手順は次の通りである。

- 前述の土粒子密度試験より土粒子密度が既知となった各試料を用いて初期含水比をパラメータとして調整した材料を作製する。
- 各試料を締固めモールドにセットし、静的に一定速度で一次元圧縮する。
- その際の載荷圧と湿潤密度を記録する。
- 湿潤密度と初期含水比から乾燥密度 を算出し乾燥密度と静的締固め圧力 の関係としてまとめる。

以上の手順を図示すると、図 3.2.3-3 のようになる。

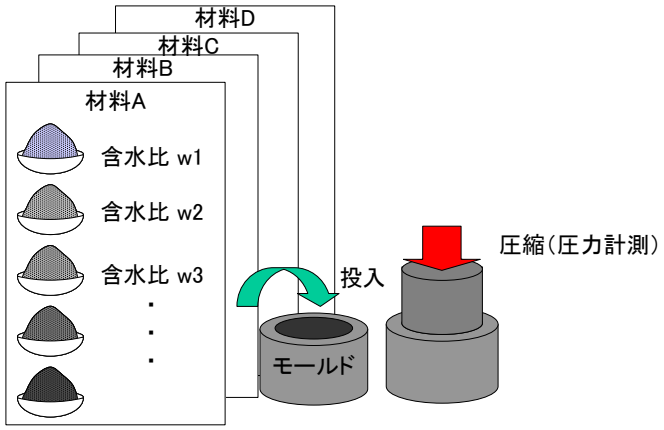


図 3.2.3-3　一次元排気圧縮試験の模式図

(3)　三軸試験装置を用いた試験手順

従来の一次元排気圧縮試験では、ベントナイト系人工バリア材料の完全飽和線を取得するには、速やかに排気がなされる程度の低含水比側でしか試験を実施できなかった。高含水比側では排気がなされる前に空隙が間隙水によって連通しなくなるため、低含水比側に比べて一次元圧縮速度を十分に下げなければ、間隙水の粘性や過剰間隙水圧の影響で完全飽和線を高めに見積もることになる。このため、このような高含水比側の完全飽和線は、完全飽和線が乾燥密度と応力の片対数平面において直線であるという仮定のもとに外挿して取得していた(図 3.2.3-4 参照)。

その一方で、この高含水比領域の完全飽和線は、高間隙比領域、あるいは低乾燥密度領域のベントナイトの膨潤挙動を記述するものであり、膨潤性能が期待されるベントナイト系人工バリアにおいては重要な領域と言える。しかしながら、これまでの荷重制御膨潤量試験による検討などにおいて、この高含水比領域における試験結果と完全飽和線が整合しないという結果が散見された。

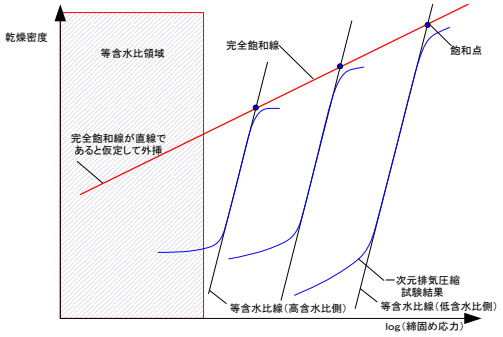


図 3.2.3-4　一次元排気圧縮試験結果の模式図

そこで、これまで取得したベントナイト系人工バリア材料の完全飽和線のうち、高含水比領域（低密度領域）の飽和点を実験によって取得するために、三軸試験機を用いた方法を適用した。以下に試験手順を示す。

① 前述の土粒子密度試験より土粒子密度が既知となった各試料を用いて初期含水比をパラメータとして調整した材料を作製する。
② 各試料を締固めモールドにセットし、CO_2 をパージする。
③ 静的に一定、かつ十分に遅い軸変位速度で一次元圧縮する。
④ その際の載荷圧と湿潤密度を記録する。
⑤ 湿潤密度と初期含水比から乾燥密度を算出し乾燥密度と静的締固め圧力の関係としてまとめる。

②の CO_2 パージは、一次元圧縮中に空隙がトラップされても周囲の間隙水に溶け込みやすくするための方策である。また、③の静的に一定、かつ十分に遅い軸変位速度は、過剰間隙水圧や間隙水の粘性の影響を除去できる速度であり、一次元排気圧縮中の応力変化によって判断可能である。一次元圧縮装置としては、CO_2 でパージする必要があるため、軸ひずみや体積変化が高精度で制御可能な三軸圧縮試験装置（スマート三軸試験装置）を用いることとした。三軸試験装置であれば、三軸セル内に CO_2 をパージしながら一次元圧縮することが可能である。

スマート三軸試験装置は図 3.2.3-5 に示す通り、圧縮装置と一体化した三軸セル、供試体に側圧や間隙水圧を載荷するポンプ、これらを制御するコントローラ及び付帯装置のデガッサ、ならびに制御計測用ソフトウエアーから構成される。スマート三軸試験装置は、一般の試験装置のようにバルブや配管をパネルに集約しておらず、そのほとんどが図 3.2.3-6 に示すように三軸セルの周囲に配置されている。これにより、供試体からの給排水や圧力の載荷機構を容易に操作することが出来る。圧縮装置は三軸セルの下部に設置されており、三軸セルと一体型となっている。モーター、減速機、ボールねじによりジャッキが構成され、ペデスタルを昇降し供試体を圧縮・伸張する仕組みになっている。圧縮装置に用いられるモーターは、外部から入力されるパルスに比例して回転するサーボモーターであり、減速機やボールねじとの組み合せで 1224 万パルス/5mm、すなわち $4.085\times10^{-4}\,\mu$ m/パルスの理論分解能を有する。圧縮能力は最大 20kN、最大速度は 0.2mm/sec である（図 3.2.3-6 参照）。

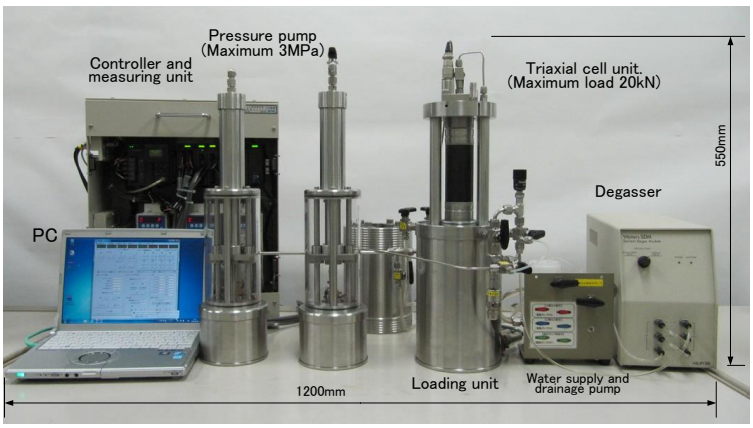


図 3.2.3-5　スマート三軸試験装置の全景

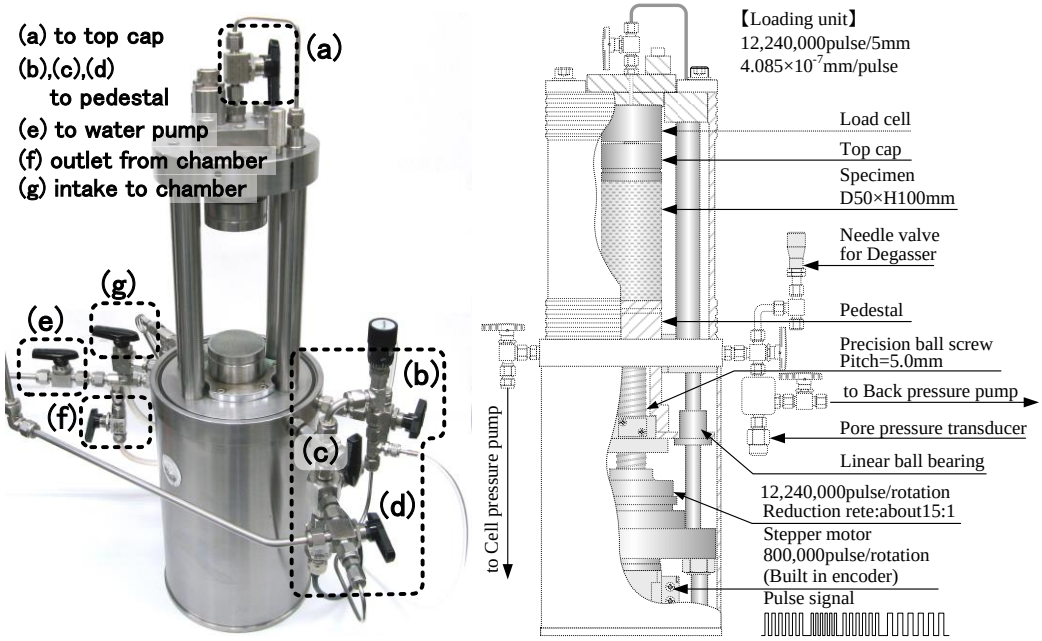


図 3.2.3-6　圧縮用アクチュエータの仕組み

表 3.2.3-2 にスマート三軸試験装置の概略仕様を示す。表に示すように、軸変位の分解能が 4.085×10^{-7}mm と非常に高性能であり、三軸セル内を CO_2 パージした後に、本試験装置で一次元排気圧縮を十分にゆっくりとした速度で実施すれば、間隙水の粘性や過剰間隙水圧の影響を除去することが可能となる。図 3.2.3-7 にスマート三軸試験装置による CO_2 パージ一次元排気圧縮試験状況を示す。

表 3.2.3-2　装置の概略仕様

	諸元	
供試体寸法	最大直径：　50mm 最大高さ：　100mm	
軸荷重	最大圧縮荷重：　20kN 最大変位：　30mm 分解能：　4.085×10^{-7}mm/pulse 最大圧縮速度：　0.2mm/sec	
セル圧 背圧	最大圧力：　3.0MPa 最大排水量：　100cc 分解能：　1.767×10^{-6}cc/pulse 最大排水速度：　0.884cc/sec	
実施可能試験	圧密試験：	等方、異方、K_0
	排水条件：	非排水、排水
	動的試験：	Sin波、ランダム波

(a) 全景　　(b) セル　　(c) 試験後供試体

図 3.2.3-7　CO_2 パージ一次元排気圧縮試験状況

(4)　モデル化検討

1)　基準乾燥密度とモンモリロナイト変質率

図 3.2.3-8 に変質後（アナルサイム化、低土粒子密度化）人工ベントナイトの一次元圧縮試験結果を示す。これまでの試験結果から、変質後人工ベントナイトの完全飽和線が、

$$\rho_d / \rho_w = 0.156 \ln \sigma'_v + \bar{\rho} \qquad \text{（式 3.2-1）}$$

として得られた。ただし、ここで、$\bar{\rho}$ は基準乾燥密度であり、あるベントナイトの膨潤圧が 1MPa となるときの乾燥密度 ρ_d^* と水の単位体積質量 ρ_w を用いて、

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_d^*}{\rho_w}$$

として定義した。基準乾燥密度は変質（アナルサイム化、低土粒子密度化）の度合いが増す毎に増加して、低変質の場合は 1.43、中変質の場合は 1.39、高変質の場合は 1.37 であった。

なお、高変質のケースにおける完全飽和線の決定では、高含水比の試料の飽和点を無視した。これは、高含水比の試料を排気圧縮中に得られる等含水比線の勾配が他の 2 ケースと比べて大きく異なっているためである。一次元排気圧縮試験は、間隙水よりも間隙空気が先に排出されることが前提となっているため、高含水比の場合試験を非常にゆっくりと行う必要があるなど、その実施が難しくなる。高含水比のケースの再現性を確認するとともに、含水比を更に変化させたケースを追加して試験を行う必要がある。

さらに、図 3.2.3-9 には、変質後人工ベントナイトの等飽和度線と前フェーズで取得した、モンモリロナイト含有率が 100%のクニピア F、59%クニゲル V1、20%の人工ベントナイトの完全飽和線の比較を示している。

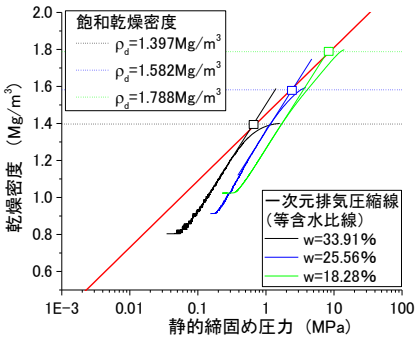
図 3.2.3-9 から、各材料の完全飽和線は、互いに平行であり、（式 3.2-2）で与えられることが分かった。

$$\rho_d / \rho_w = C_a \ln \sigma'_v + \bar{\rho} \qquad \text{（式 3.2-2）}$$

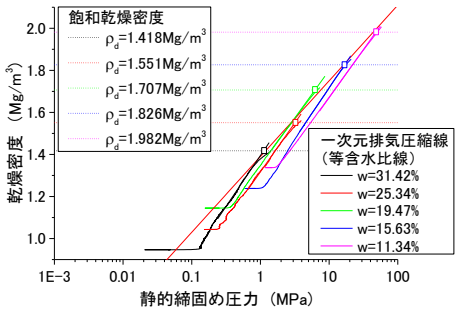
クニピア系のモンモリロナイトを含む材料のこれらのパラメータを表 3.2.3-3 に示す。表 3.2.3-3 には、（式 3.2-3）で定義したモンモリロナイト変質率 β_{mnt} も示した。

$$\beta_{mnt} = \frac{W_{anl}}{W_{mnt0}} \qquad \text{（式 3.2-3）}$$

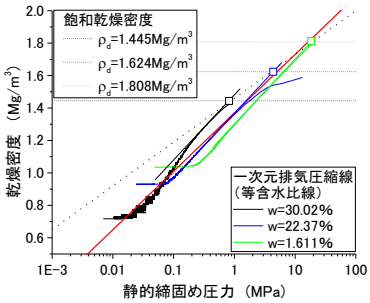
ただし、W_{anl} はアナルサイムの乾燥質量、W_{mnt0} は変質前のモンモリロナイトの乾燥質量である。また、$\sigma'_{v\max}$ は乾燥密度が土粒子密度と一致する、すなわち間隙比がゼロとなる圧力である。



(a) 低変質人工ベントナイト



(b) 中変質人工ベントナイト



(c) 高変質人工ベントナイト

図 3.2.3-8　変質後人工ベントナイトの一次元圧縮試験結果

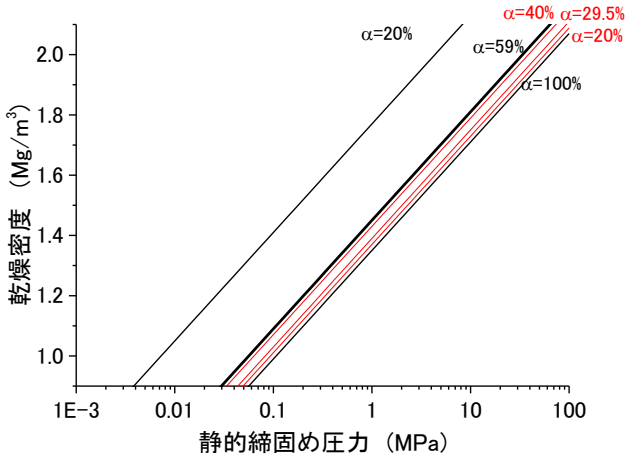


図 3.2.3-9　変質後人工ベントナイトの完全飽和線と既往の結果の比較

表 3.2.3-3　各材料の完全飽和線のパラメータ

材料	ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ 含有率 α_{mnt} (%)	ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ 変質率 β_{mnt} (%)	C_a (自然対数)	基準乾燥密度 $\bar{\rho}$	σ'_{vmax} (MPa)
ｸﾆﾋﾟｱF	100	0	0.156	1.35	9330
クニゲルV1	59	0		1.45	3730
人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	20	0		1.77	331
変質後人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	29.5	50		1.39	1762
	20	66.1		1.37	1831
	40	32.2		1.43	1663

ここで、モンモリロナイト変質率 β_{mnt} と基準乾燥密度 $\bar{\rho}$ の関係を図 3.2.3-10 に示す。

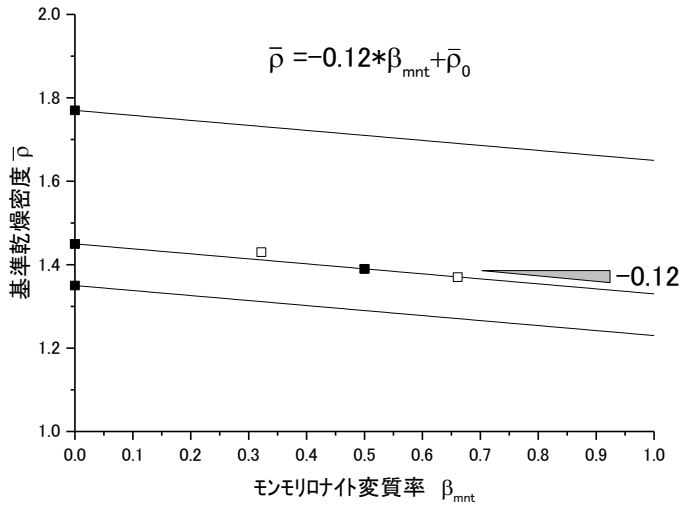


図 3.2.3-10　モンモリロナイト変質率と基準乾燥密度の関係

図では、初期のモンモリロナイト含有率が 0.59 の場合の結果から、モンモリロナイト変質率 β_{mnt} と基準乾燥密度 $\bar{\rho}$ の関係を、

$$\bar{\rho} = -0.12\beta_{mnt} + \bar{\rho}_0 \qquad \text{（式 3.2-4）}$$

とした。ここで、$\bar{\rho}_0$ は、変質前の基準乾燥密度である。（式 3.2-4）では、変質前のモンモリロナイトに依らず、モンモリロナイトの変化率に対する基準乾燥密度の変化割合が-0.12 で一定であると仮定した。

さらに、この変質前の基準乾燥密度 $\bar{\rho}_0$ とモンモリロナイト含有率 α_{mnt} の関係は、図 3.2.3-11 のようになる。

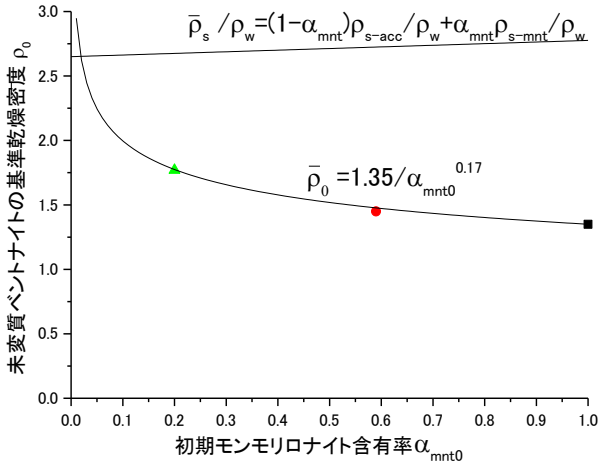


図 3.2.3-11　変質前の基準乾燥密度とモンモリロナイト含有率の関係

よって、（式 3.2-4）は、

$$\bar{\rho} = -0.12\beta_{mnt} + \frac{1.35}{\alpha_{mnt0}^{0.17}} \qquad \text{（式 3.2-5）}$$

として表される。

ここで、モンモリロナイト含有率毎のベントナイトの土粒子密度 ρ_{s-ben} は、随伴鉱物の土粒子密度を ρ_{s-acc}、モンモリロナイトの土粒子密度を ρ_{s-mnt} とすると、

$$\frac{\rho_{s-ben}}{\rho_w} = (1-\alpha_{mnt0})\frac{\rho_{s-acc}}{\rho_w} + \alpha_{mnt0}\frac{\rho_{s-mnt}}{\rho_w} \qquad \text{（式 3.2-6）}$$

で表される。（式 3.2-6）も図 3.2.3-11 に併せて示す。（式 3.2-5）と（式 3.2-6）の交点は、ベントナイトを土粒子密度まで締固めないと基準膨潤圧 1MPa を発揮できないモンモリロナイト含有率を示しており、交点よりもモンモリロナイト含有率が下がると、土粒子密度以上にベントナイトを締固めなければ基準膨潤圧 1MPa を発揮できないことになる。このため、モデル上の下限値 $\alpha_{mnt}^{\min}$ と考えても実用上差し支えない。よって本モデルの場合、α_{mnt0} の取りうる範囲は、

$$0.02 \le \alpha_{mnt0} \le 1 \qquad \text{（式 3.2-7）}$$

とした。なお、この下限値は、基準膨潤圧を低減させたり、図 3.2.3-11 の近似式を変更したりすることによって変化するが、現実的なモンモリロナイト含有率の範囲をカバーしていることや、モデルが複雑化することを避けるためにこれ以上の議論は避ける。

ここで、変質によりある割合がアナルサイム化したモンモリロナイト含有率 α_{mnt} は、アナルサイム以外の随伴鉱物の乾燥質量を W_{acc}、変質後のモンモリロナイトの乾燥質量 W_{mnt} として、

$$\alpha_{mnt} = \frac{W_{mnt}}{W_{acc} + W_{mnt} + W_{anl}} \qquad \text{（式 3.2-8）}$$

で表され、さらに、変質後のモンモリロナイトの乾燥質量 W_{mnt} は、

$$W_{mnt} = W_{mnt0} - W_{anl} = W_{mnt0} - \beta_{mnt} W_{mnt0} = (1-\beta_{mnt}) W_{mnt0} \qquad \text{（式 3.2-9）}$$

で表されるため、変質によりある割合がアナルサイム化したモンモリロナイト含有率 α_{mnt} は、

$$\alpha_{mnt} = \frac{(1-\beta_{mnt}) W_{mnt0}}{W_{acc} + (1-\beta_{mnt}) W_{mnt0} + \beta_{nmt} W_{mnt0}} = \frac{(1-\beta_{mnt}) W_{mnt0}}{W_{acc} + W_{mnt0}} = (1-\beta_{mnt}) \alpha_{mnt0} \qquad \text{（式 3.2-10）}$$

となる。ここで、α_{mnt0} は変質前のモンモリロナイト含有率であり、本検討で使用しているクニゲル V1 では 0.59 である。

2) 出発物質をモンモリロナイトとした変質率の定義

これまでの議論では、初期モンモリロナイト含有率とモンモリロナイトのアナルサイム化を個別に考えてきた。初期モンモリロナイト含有率は、ケイ砂含有率や随伴鉱物の量によって変化するが、概ねケイ砂と同等と考え実施した[1]。このケイ砂含有率が増加することとアナルサイム化する（アナルサイム含有率が増加する）ことは、どちらもモンモリロナイト含有率の低下という意味では同じである。しかしながら、ケイ砂は土粒子密度が 2.65Mg/m^3 程度であるのに対してアナルサイムは 2.2Mg/m^3 程度であるため、モンモリロナイトが溶解後に二次鉱物として沈殿した際の土粒子密度が、ケイ砂のようにモンモリロナイトの土粒子密度 2.8 Mg/m^3 程度に近い鉱物の場合は間隙体積があまり変化しないが、アナルサイムのようにモンモリロナイトの土粒子密度よりも小さい鉱物として沈殿した場合は、間隙体積を大きく減少させることになる。間隙体積の減少は、土粒子骨格同士の接触点数の増加に繋がる為、有効応力が増加する。そのため、図 3.2.3-12 に示すように、高土粒子密度の随伴鉱物の増加に伴うモンモリロナイト含有率の低下では 1MPa を発揮するのに必要な乾燥密度（基準乾燥密度）は増加し、低土粒子密度の随伴鉱物の増加に伴うモンモリロナイト含有率の低下では 1MPa を発揮するのに必要な乾燥密度（基準乾燥密度）は低下する。

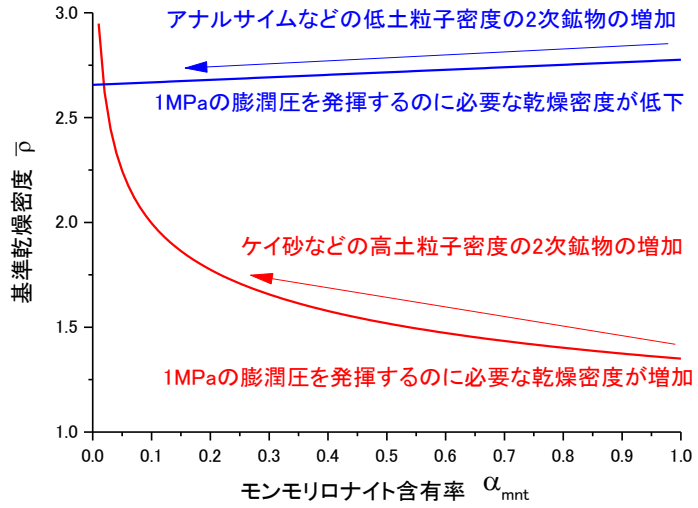


図 3.2.3-12　変質前の基準乾燥密度とモンモリロナイト含有率の関係

このような考え方を踏まえて、あるベントナイトの出発物質をモンモリロナイト単体として、そこから χ_{mnt} だけ変質して現在の状態に至っていると考えてもモデル上は差し支えない（χ_{mnt} は非モンモリロナイト鉱物含有率）。この場合のモンモリロナイト含有率は、(式 3.2-10) を用いて、

$$\alpha_{mnt0} = (1-\chi_{mnt})\cdot 1 \qquad \text{(式 3.2-11)}$$

で表される。よって、

$$\bar{\rho} = -0.12\beta_{mnt} + \frac{1.35}{(1-\chi_{mnt})^{0.17}} \qquad \text{(式 3.2-12)}$$

と表される。クニゲル V1 の場合、初期のモンモリロナイト含有率 α_{mnt0} が 0.59 であるため、χ_{mnt} は 0.41 で一定である。

ここで、間隙比がゼロとなる（乾燥密度が土粒子密度と一致する）圧力 $\sigma'_{v\max}$ は、(式 3.2-2) から、

$$\sigma'_{v\max} = \exp\left(\frac{\bar{\rho}_S/\rho_W - \bar{\rho}}{C_a}\right) = \exp\left(\frac{\bar{G}_s - \bar{\rho}}{C_a}\right)$$

で与えられるから、(式 3.2-12) を用いて、

$$\sigma'_{v\max} = \exp\left(\frac{\bar{G}_s - \bar{\rho}}{C_a}\right) = \exp\left(\frac{\bar{G}_s + 0.12\beta_{mnt} - \dfrac{1.35}{(1-\chi_{mnt})^{0.17}}}{C_a}\right) \qquad \text{(式 3.2-13)}$$

と表される。ただし、$\bar{\rho}_S$ ：変質後のバルクの土粒子密度、$\bar{G}_s$ ：変質後のバルクの土粒子比重である。(式 3.2-2) を変形すれば、変質後人工ベントナイトの $e \sim \ln p'$ 関係が (式 3.2-14) で与えられる。

$$e = \frac{C_a \ln \dfrac{\sigma'_{v\max}}{\sigma'_v}}{\bar{G}_s - C_a \ln \dfrac{\sigma'_{v\max}}{\sigma'_v}} \qquad \text{(式 3.2-14)}$$

ここで、変質後のバルクの土粒子密度 $\bar{\rho}_S$ は、

$$\bar{\rho}_S = a\rho_{s-acc} + b\rho_{s-mnt} + c\rho_{s-anl}$$

で表され、各係数は、

$$a = \frac{W_{s-acc}}{W} \quad \mathrm{g}$$

となる。ここで、

$$W = W_{s-acc} + W_{s-mnt} + W_{s-anl}$$

である。さらに、定義から、

$$a = \frac{W_{s-acc}}{W} = 1 - \alpha_{mnt0} = \chi_{mnt}$$

$$b = \frac{W_{s-mnt}}{W} = \alpha_{mnt} = \alpha_{mnt0}\left(1-\beta_{mnt}\right) = \left(1-\chi_{mnt}\right)\left(1-\beta_{mnt}\right)$$

$$c = \frac{W_{s-anl}}{W} = \frac{W_{s-mnt0}}{W}\frac{W_{s-anl}}{W_{s-mnt0}} = \alpha_{mnt0}\beta_{mnt} = \left(1-\chi_{mnt}\right)\beta_{mnt}$$

であるから、変質後のバルクの土粒子比重 $\bar{G}_s$ は、

$$\bar{G}_s = \frac{\bar{\rho}_S}{\rho_w} = \chi_{mnt}\frac{\rho_{s-acc}}{\rho_w} + \left(1-\chi_{mnt}\right)\left(1-\beta_{mnt}\right)\frac{\rho_{s-mnt}}{\rho_w} + \left(1-\chi_{mnt}\right)\beta_{mnt}\frac{\rho_{s-anl}}{\rho_w} \qquad \text{（式 3.2-15）}$$

で与えられる。ただし、ρ_{s-acc} はアナルサイム以外の随伴鉱物の土粒子密度、ρ_{s-anl} はアナルサイムの土粒子密度である。また、モンモリロナイトのアナルサイム化以外の鉱物化を考えない場合は、$\left(1-\chi_{mnt}\right) = \alpha_{mnt0} = 0.59$ としてもよい。

（式 3.2-13）、（式 3.2-15）を（式 3.2-14）に代入して得られる $e \sim \ln p'$ 関係を図示すると図 3.2.3-13 のようになる。図には、前フェーズで取得した、モンモリロナイト含有率が 100%のクニピア F、59%のクニゲル V1、20%の人工ベントナイトの $e \sim \ln p'$ 関係も併せて示している。

図から、一次元圧縮試験から得られた変質後の人工ベントナイトの $e \sim \ln p'$ 関係は、変質前の人工ベントナイト（クニゲル V1）とほぼ同等であった。両者の $e \sim \ln p'$ 関係を比較すると、モンモリロナイト含有率が変質によって低減しているのにもかかわらず、$e \sim \ln p'$ 関係はあまり変化していない。モンモリロナイト含有率が 20%の変質前人工ベントナイトと変質率 70%の変質後人工ベントナイトは、モンモリロナイト含有率がほぼ同等であるが、変質率 70%の変質後人工ベントナイトの方が、$e \sim \ln p'$ 関係が上側に存在している。このことからも、モンモリロナイトの減少に伴う膨潤圧の減少を、土粒子密度の低下（土粒子体積の増加）に伴う間隙体積の減少による土粒子骨格の形成、土粒子同士の接触点の増加などが補っているものと考えられる。

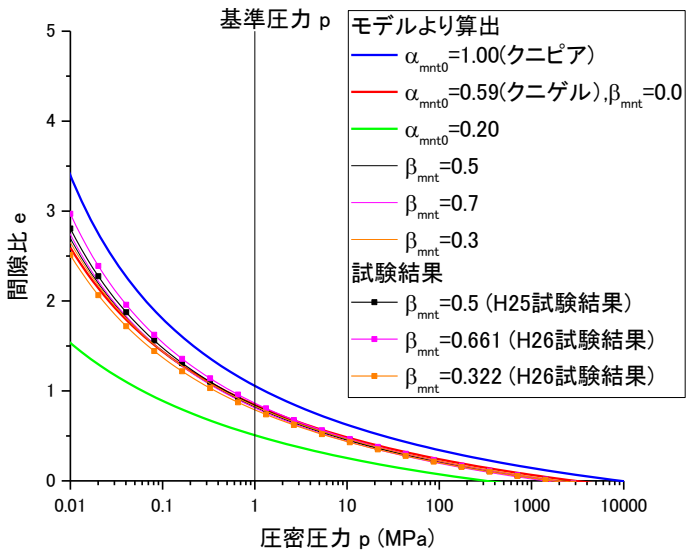


図 3.2.3-13　変質後人工ベントナイトの $e \sim \ln p'$ 関係

3)　完全飽和線パラメータ

これまで用いてきた完全飽和線は、一次元排気圧縮試験結果に基づいて次式で表される。

$$\rho_d / \rho_w = C_\alpha \ln \sigma'_v + \bar{\rho} \qquad \text{（式 3.2-16）}$$

しかしながら、後述する荷重制御膨潤量試験結果の内、低応力レベルの結果と完全飽和線との差異が大きいことが分かってきた。本検討で実施している一次元排気圧縮試験で低応力レベルの飽和点（高間隙比での平衡膨潤圧と膨潤量の点）を直接求めるためには、高含水比に調整した材料の一次元排気圧縮試験を行う必要があるが、過剰間隙水圧が発生し易いために試験が難しい。さらに、低応力レベルでは摩擦の影響が大きいために、試験結果の解釈も難しくなる。このような理由により、一次元排気圧縮試験から、高応力レベルから低応力レベルの完全飽和線が乾燥密度と圧縮応力の対数軸の平面において直線であるかどうかを確かめることが困難なのが現状である（図 3.2.3-8）。

この荷重制御膨潤量試験結果と一次元排気圧縮試験結果の差異には、幾つかの理由が考えられるものの、モデルとして多様な膨潤挙動を表現できるように高度化することは重要である。そこで、新たなパラメータを導入して、完全飽和線の表現能力を高めることとした。（式 3.2-17）に新しいパラメータ $\sigma'_{v\min}$ を導入した完全飽和線を示す。

$$\rho_d / \rho_w = C_\alpha \ln\left(\sigma'_v - \sigma'_{v\min}\right) + \bar{\rho} \qquad \text{（式 3.2-17）}$$

図 3.2.3-14 に $\sigma'_{v\min}$ を導入した完全飽和線を示す。図に示す通り、$\sigma'_{v\min}$ を導入した完全飽和線は、応力が $P = \sigma'_{v\min}$ の直線に漸近するに従って乾燥密度が急激に低下する。また、この $\sigma'_{v\min}$ の導入では、これまで実験結果と整合が取れていた応力レベルの完全飽和線はほとんど変化しないことも分かる。

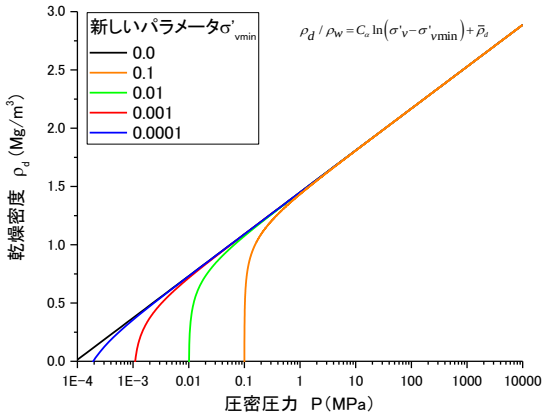


図 3.2.3-14　新しいパラメータを導入した完全飽和線

（式 3.2-17）を従来の完全飽和線と同じ手順で e-logP 関係に書き換えると（式 3.2-18）のようになる。

$$e = \frac{C_\alpha \ln \dfrac{(\sigma'_{vmax} - \sigma'_{vmin})}{(\sigma'_v - \sigma'_{vmin})}}{Gs - C_\alpha \ln \dfrac{(\sigma'_{vmax} - \sigma'_{vmin})}{(\sigma'_v - \sigma'_{vmin})}} \qquad \text{（式 3.2-18）}$$

図から、σ'_{vmin} を導入したことにより、低応力レベルの完全飽和線が σ'_{vmin} の値に応じて高間隙比に推移しているのが分かる。この σ'_{vmin} を用いて、前フェーズで実施したクニピア F とクニゲル V1 の荷重制御膨潤量試験結果に完全飽和線が整合するように σ'_{vmin} を決定すると、図 3.2.3-16 に示すように、どちらの材料の場合も $\sigma'_{vmin} = 0.04MPa$ となった。

以上の結果から、σ'_{vmin} の導入によって完全飽和線は、従来から整合していた応力レベルの膨潤挙動は変化することなく、完全飽和線とは整合しなかった応力レベルの膨潤挙動を上手く表すことができる高度化であると言える。また、定式化などはほとんど変わらないため、解析への導入も容易である。

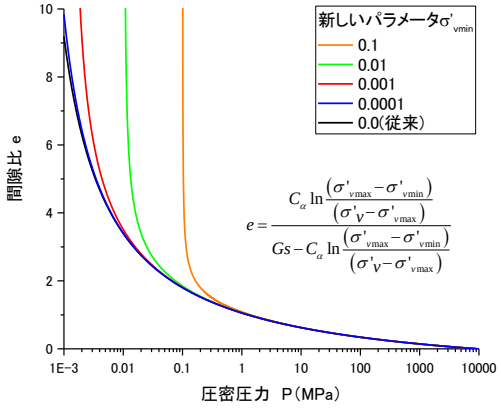


図 3.2.3-15　新しいパラメータを導入した e-logP 関係

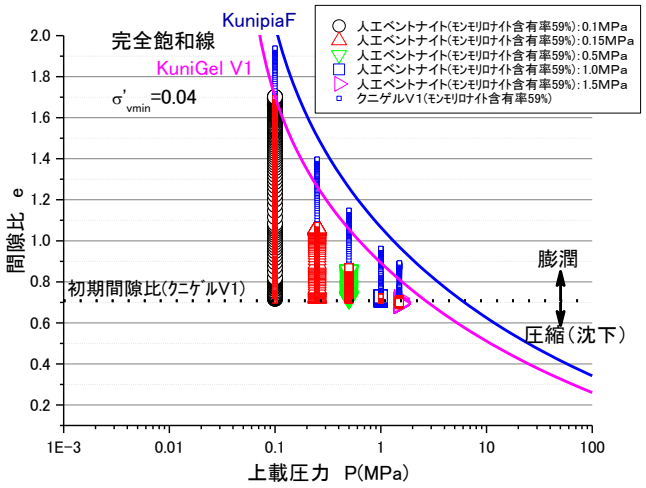


図 3.2.3-16　新しいパラメータの効果

図 3.2.3-14 に示した新しいパラメータを導入した完全飽和線は、実際の膨潤量試験の結果と完全飽和線が整合するようにすることが容易であることを示した。その一方で、非常に低密度でも有意な膨潤圧が存在するような不合理さを兼ね備えている。例えば、クニゲル V1 の液性限界である含水比 500%程度やブリーディングが発生する限界の含水比 1050%程度に相当する乾燥密度 0.186Mg/m^3 や 0.092Mg/m^3 のベントナイトが吸水膨潤することはほとんどないものと考えられる。完全飽和線がこのような乾燥密度に漸近するように修正するためには、（式 3.2-17）に示した式を（式 3.2-19）のようにしなければならない。

$$\rho_d / \rho_w = C_\alpha \ln\left(\sigma'_v + \sigma'_{v\min}\right) + \bar{\rho} \qquad \text{（式 3.2-19）}$$

図 3.2.3-14 に$\sigma'_{v\min}$を導入した完全飽和線を示す。図に示す通り、$\sigma'_{v\min}$を導入した完全飽和線は、応力が低下するに従って乾燥密度ρ_d / ρ_wが$C_\alpha \ln\left(\sigma'_{v\min}\right) + \bar{\rho}$に漸近することが分かる。ただし、この$\sigma'_{v\min}$の導入によって、低応力レベルにおける乾燥密度が大きめに見積もられることになる。

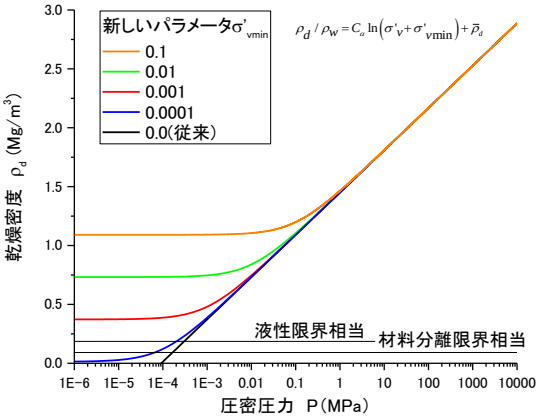


図 3.2.3-17　新しいパラメータを導入した完全飽和線

（式 3.2-19）を従来の完全飽和線と同じ手順で e-logP 関係に書き換えると（式 3.2-20）のようになる。（式 3.2-20）を図示すると図 3.2.3-18 のようになる。図に示すように、膨潤量が所定の間隙比に漸近するように変化していることが分かる。

$$e=\frac{C_\alpha \ln\dfrac{\left(\sigma'_{v\max}+\sigma'_{v\min}\right)}{\left(\sigma'_{V}+\sigma'_{v\min}\right)}}{Gs-C_\alpha \ln\dfrac{\left(\sigma'_{v\max}+\sigma'_{v\min}\right)}{\left(\sigma'_{V}+\sigma'_{v\min}\right)}} \qquad \text{（式 3.2-20）}$$

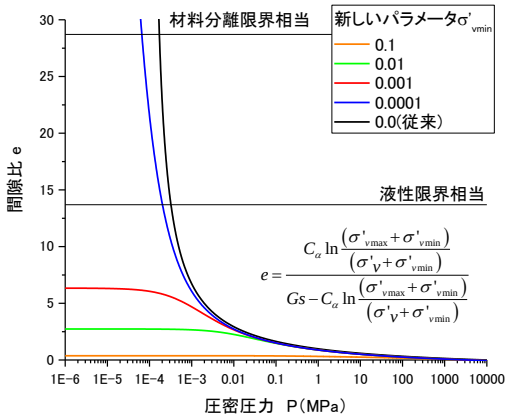


図 3.2.3-18　新しいパラメータを導入した完全飽和線 e-logP 関係

図 3.2.3-19 には、前フェーズで実施したクニピア F とクニゲル V1 の荷重制御膨潤量試験結果に、完全飽和線が整合するようにC_α、$\sigma'_{v\max}$、$\sigma'_{v\min}$を決定した結果を示している。クニゲル V1 に関しては、材料分離が発生する含水比に相当する間隙比に漸近するように各パラメータを調整した。クニピア F に関してはクニゲル V1 のパラメータを参考にして試験結果と整合するように決定した。

図に示すように、試験結果に完全飽和線を整合させるようにパラメータを決定すると、物理的な意味が曖昧になってしまうことが分かる。例えば、間隙比がゼロとなる応力$\sigma'_{v\max}$が

100~200MPa と非常に小さい応力レベルであったり、完全飽和線の傾きC_αが試験から得られる値である 0.156 よりも非常に大きな 0.25 であったりしている。

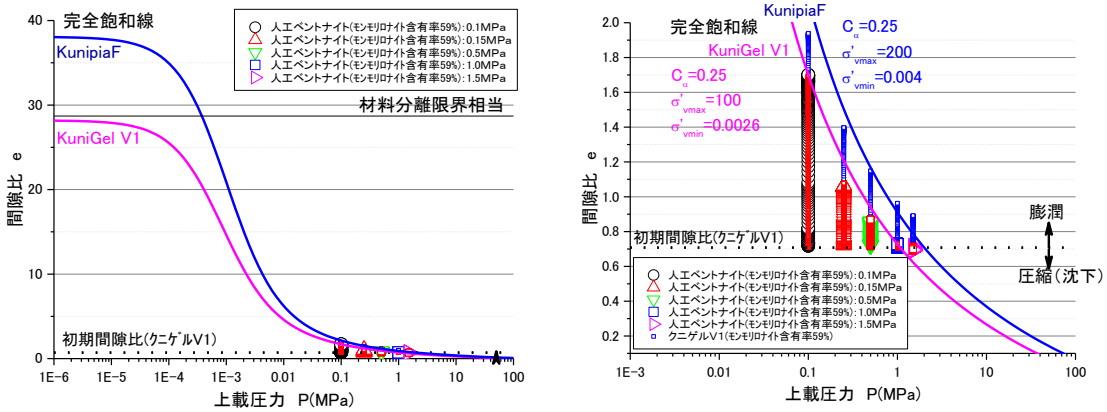


図 3.2.3-19　新しいパラメータの効果

4)　モデルの完全飽和線パラメータの取得

完全飽和線に基づくベントナイトの膨潤挙動のモデル化に関して高度化案を示した。両案の得失をまとめると表 3.2.3-5 のようになる。いずれも一長一短があるが、実用的な応力レベルにおいては案 1 の方が更なる検討に値すると考えられる。

定式化上は、両者の違いはσ'_{vmin}の符号のみであり、どちらも並行して検討可能である。よって、今後、両案の特性を踏まえつつ、試験結果を説明できるモデルを構築する必要がある。

表 3.2.3-4　修正完全飽和線の特徴

案	完全飽和線	長所	短所
1	$\rho_d/\rho_w = C_\alpha \ln\left(\sigma'_v - \sigma'_{vmin}\right) + \bar{\rho}$	パラメータの物理的意味が明確である。	液性限界や材料分離が生じる含水比でも有意な膨潤圧が発生(膨潤圧に下限が存在)
2	$\rho_d/\rho_w = C_\alpha \ln\left(\sigma'_v + \sigma'_{vmin}\right) + \bar{\rho}$	液性限界や材料分離が生じる含水比では膨潤しない(膨潤量の上限を設定可能)	パラメータの物理的意味が曖昧になる

そこで、H27 年度には前述の CO_2 パージした三軸試験セル内での高含水比領域の一次元排気圧縮試験を実施した。図 3.2.3-20 にクニゲル V1 の高含水比領域(含水比 46.7%)の一次元排気圧縮試験結果を示す。図には CO_2 パージを行った場合と CO_2 パージを行わなかった場合の結果を併せて示している。圧縮速度は 0.15mm/min であり、CO_2 パージを行わなかった場合については圧縮速度は 0.007mm/min とした場合も示している。

図から、CO_2 パージがない場合でも、圧縮試験装置を高精度化することにより、これまでに実施した含水比の上限が 35%であったのに対して、約 45%程度という高含水比であっても、ある程度の精度で一次元排気圧縮試験が実施可能であることが分かる。さらに、CO_2 パージをすることによって滑らかな等含水比線が得られ、等含水比線と飽和点が共に左側（低応力側）にシフトしていることが分かる。CO_2 パージを行った場合で圧縮速度は 0.15mm/min の

結果は、CO_2 パージを行わなかった場合で圧縮速度が 0.007mm/min の場合と同程度であった。このことから、CO_2 パージによって供試体内にトラップされた CO_2 が速やかに間隙水に溶け込んで、過剰空隙圧の発生を抑制していることが推察された。この際に得られた飽和点は、図 3.2.3-16 に示したクニゲル V1 の荷重制御膨潤量試験結果から得られる完全飽和線、

$$\rho_d / \rho_w = C_\alpha \ln(\sigma'_v - 0.04) + \bar{\rho} \qquad \text{（式 3.2-21）}$$

とも整合する結果となった。なお、CO_2 パージによる間隙水の pH の低下が膨潤性能に及ぼす影響については別途検討する必要がある。

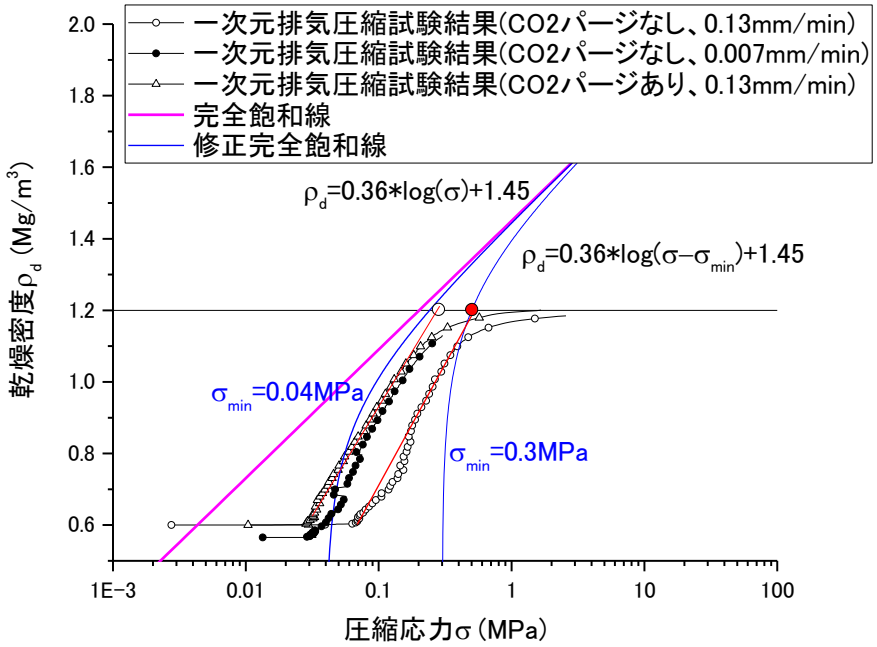


図 3.2.3-20　高含水比領域の一次元排気圧縮試験結果に対する CO_2 パージの影響
（ベントナイト：クニゲル V1）

図 3.2.3-21 には、ベントナイト(クニゲル V1)、Ca 型化ベントナイト(Ca 型化クニゲル V1)、Na モンモリロナイト(クニピア F)の結果を示す。図から、高含水比における飽和点は、従来の完全飽和線から乖離しており、この点を通過するように修正完全飽和線のパラメータ σ_{min} の値を決定すると表 3.2.3-5 のようになる。表には、従来の完全飽和線にも用いられてきたパラメータも示している。

従来の、ベントナイト(クニゲル V1)と Ca 型化ベントナイト(Ca 型化クニゲル V1)の完全飽和線は一致していたが、新しいパラメータの違いによって高含水比領域においては両者が異なるという結果となった。Ca 型化ベントナイトは乾燥密度 1.6Mg/m³ 以上の高密度の場合、膨潤圧が Na 型ベントナイトに比べ大きくなるが、膨潤量は小さいという特徴がある。これは、Ca 型化ベントナイトは密度変化による膨潤性能の変化量が大きいことを意味しており、Ca 型化ベントナイトの C_α の値が Na 型ベントナイトに比べ大きいことを示唆している。

さらに、Morodome.S[8]によれば、Ca 型化ベントナイトは Na 型ベントナイトに比べて水の吸着能が高い。そのため、Na 型ベントナイトと Ca 型化ベントナイトで同じ含水比で比較

すると、一次元排気圧縮時の挙動に対して Ca 型化ベントナイトの方が自由水が少なく、吸着水が多い可能性が高い。吸着水は非常にゆっくりと圧縮しなければ移動しないと考えられるため、従来の一次元排気圧縮方法では、間隙水は移動せずに過剰間隙水圧が発現されている可能性も否めない。

CO_2 パージという新たな一次元排気圧縮の方法の有効性に鑑みて、Ca 型化モンモリロナイトや Ca 型化ベントナイトの CO_2 パージ有りの一次元排気圧縮試験を行い、過剰間隙水圧の影響を除去した完全飽和線を取得して、これまでに取得した完全飽和線の妥当性を確認することも必要である。

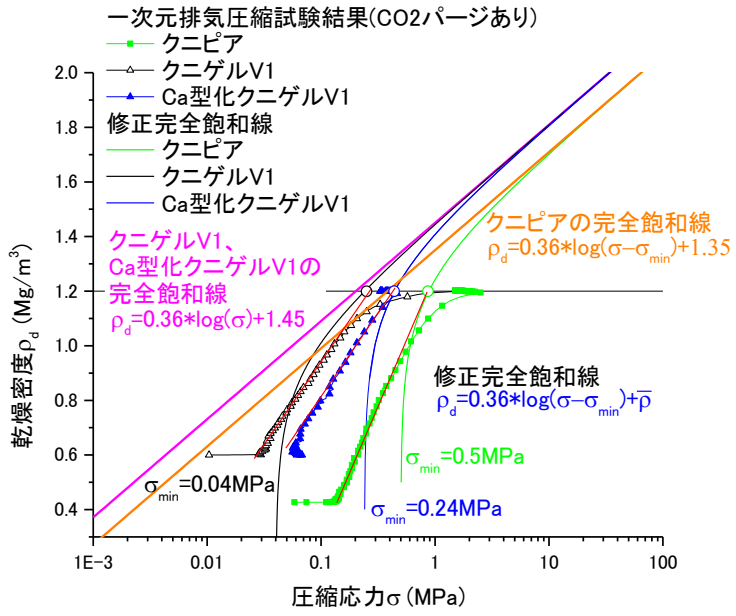


図 3.2.3-21　高含水比領域の一次元排気圧縮試験結果（CO_2 パージあり）

表 3.2.3-5　修正完全飽和線のパラメータ

材料 / 試験条件	クニゲル V1	Ca クニゲル V1	クニピア F
σ_{min}	0.04	0.24	0.50
Cα （常用対数）	0.36	0.36	0.36
$\bar{\rho}$	1.45	1.45	1.35

5)　完全飽和線パラメータに対する pH の影響

平成 28 年度は、ベントナイト系人工バリア材料の完全飽和線に対して間隙水組成が及ぼす影響について調べた。ベントナイト系人工バリア材料としては人工クニゲル V1（モンモリロナイト含有率 60mass%程度）、間隙水組成としては、NaOH 水溶液（イオン強度：0.01、0.1）を用いる。さらに、セメント浸出液を模擬した模擬 Region I 浸出液と模擬 Region I 浸出液と同じイオン強度の NaOH 水溶液も用いる。なお、模擬 Region I 浸出液として、0.3M

の KOH と 0.2M の NaOH、さらに 0.0005M(0.5mM) の $Ca(OH)_2$ を混合した溶液を使用した。この場合の、イオン強度は 0.5015 であり、pH は 13.4 である。

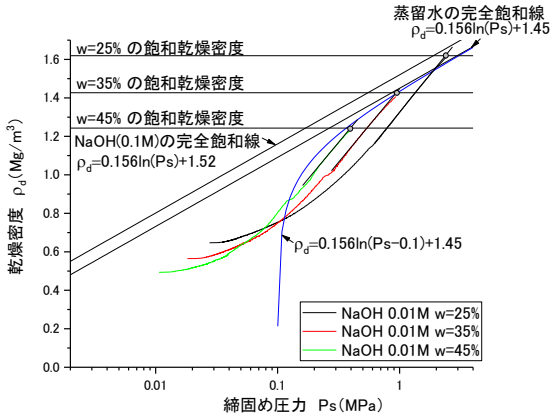
なお、試験は三軸試験装置を用いて行ったが、本試験では、間隙水に陽イオンが存在するため、CO_2 をパージすると間隙水中の陽イオンと重曹 $NaHCO_3$ などの難溶性塩が生成され、pH が変動する可能性がある。また、間隙水が有意なイオン強度を有している場合、モンモリロナイトが十分に膨潤しないため、蒸留水で実施する高含水比の一次元排気圧縮試験に比べて、高含水比であっても排気は比較的スムーズであると考えられる。そこで三軸セル内は CO_2 ではなく、N_2 ガスを使用した。

図 3.2.3-22 に各水溶液を用いた場合の一次元排気圧縮試験結果を示す。図から、NaOH 水溶液がイオン強度 0.01 程度であれば完全飽和線は蒸留水と大差ないことが分かる。ただし、低応力レベル（低乾燥密度領域）の膨潤挙動を規定するパラメータ $\sigma'_{v\min}$ は、蒸留水の場合 0.04MPa であったが、イオン強度 0.01 の NaOH 水溶液では 0.1MPa であった。これは、低応力レベル（低乾燥密度領域）では間隙水のイオン強度が土骨格に及ぼす影響が大きいためであると考えられる。

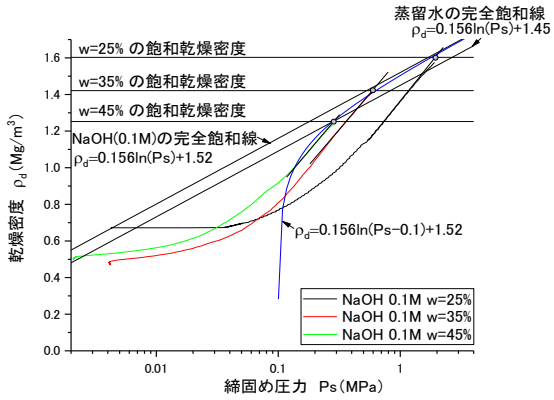
一方、NaOH 水溶液がイオン強度 0.1 の場合、完全飽和線の基準乾燥密度 $\bar{\rho}$ が 1.45Mg/m^3 から 1.52Mg/m^3 に平行移動している。基準乾燥密度 $\bar{\rho}$ は膨潤圧が 1MPa となるのに必要な乾燥密度であり、イオン強度が高くなり膨潤性能が低下するため、1MPa の膨潤圧を発揮するのに必要な乾燥密度が増加したと解釈できる。この際の低応力レベル（低乾燥密度領域）の膨潤挙動を規定するパラメータ $\sigma'_{v\min}$ は、0.1MPa のままであった。さらに、イオン強度 0.5 の NaOH 水溶液でも完全飽和線はイオン強度 0.1 の NaOH 水溶液の場合と同等であった。このことは、既往の研究において、膨潤挙動に対するイオン強度の影響はイオン強度 0.1 程度までが大きく、それ以上イオン強度が増加してもその影響は小さいという結果と整合している[9]。また、NaOH 水溶液がイオン強度 0.01 から 0.5 まで低応力レベル（低乾燥密度領域）の膨潤挙動を規定するパラメータ $\sigma'_{v\min}$ が 0.1MPa で一定なのは、低応力レベルでは、イオン強度 0.01 のイオン強度でも十分に大きな影響を及ぼし、それ以上イオン強度が増加しても、一次粒子の凝集などによる膨潤挙動への影響は小さいことを意味しているものと考えられる。

模擬 RegionI 浸出液のケースでは、イオン強度が 0.5 程度で、陽イオンが K と Na が主体であるため、完全飽和線はイオン強度が 0.5 の NaOH 水溶液の場合と同等であった。Region Ⅱの浸出液では、陽イオンとして Ca イオンが主体となるため、本試験とは異なる結果となる可能性もある。

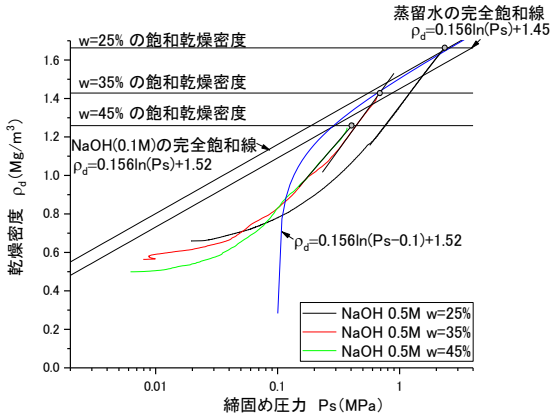
本試験結果を前述の表 3.2.3-5 に追記すると表 3.2.3-6 のようになる。特定のイオン強度や pH を有する間隙水の場合の膨潤挙動も、前述の完全飽和線で十分に表現可能であることが分かった。短期間ではモンモリロナイトの溶解が発生しないため、地下水組成の影響は pH よりもイオン強度によるものと考えた方が妥当である。様々な地下水組成での完全飽和線の各パラメータを取得することによって、モデルの適用範囲が明確になるものと考えられる。



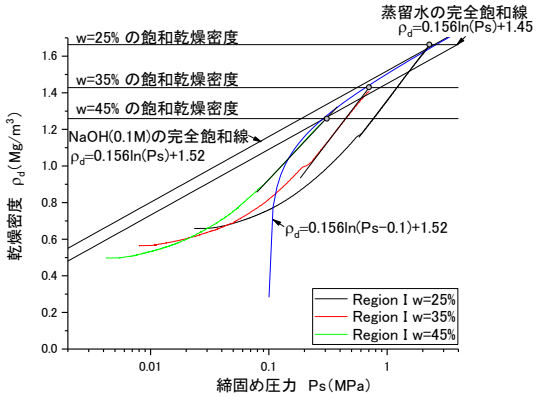
(a) NaOH イオン強度：0.01



(b) NaOH イオン強度：0.1



(c) NaOH イオン強度：0.5



(d) 模擬 Region I イオン強度：0.5015

図 3.2.3-22　様々な溶液を用いた一次元排気圧縮試験結果

表 3.2.3-6　間隙水の組成の影響を考慮した修正完全飽和線のパラメータ

材料 / 試験条件	ｸﾆｹﾞﾙ V1					Ca ｸﾆｹﾞﾙ V1	ｸﾆﾋﾟｱ F
液種	蒸留水	pH				蒸留水	蒸留水
		0.01	0.1	0.5	※模擬 RegionI		
σ_{min}	0.04	0.1	0.1	0.1	0.1	0.24	0.50
$C\alpha$（常用対数）	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
$\bar{\rho}$	1.45	1.45	1.52	1.52	1.52	1.45	1.35

※模擬 Region I ：0.3M KOH+0.2M NaOH+0.0005M(0.5mM) $Ca(OH)_2$、イオン強度：0.5015、pH13.4

3.2.4　膨潤挙動に関するモデル化

(1)　荷重制御膨潤量試験

本検討では、ベントナイトの膨潤を弾塑性力学の観点から、「ベントナイトは、吸水するだけで応力履歴を忘れてしまう弾塑性材料」と見なし、この概念を試験によって検証してきた。

試験手順は次の通りである。

① クニピア F とケイ砂及びアナルサイムを所定の重量比で混合したものを準備する。
② 各試料を締固めモールドにセットし、乾燥密度 1.6Mg/m3 になるように締固める。
③ 体積一定条件で膨潤圧試験を行う。
④ 平衡膨潤圧に達したことを確認したら、0.1、0.2、0.5、1.0MPa 程度の荷重一定条件で膨潤量試験を行う。
⑤ 上記の試験ケースの内、0.2MPa のケースに関しては、平衡状態に達したことが確認されたら 0.1MPa に上載圧力を低下させる。

この試験のメリットは、様々なモンモリロナイト含有率の膨潤線を同時並行で取得できる点である。なお、モンモリロナイト含有率などの配合が変化することで、見かけの土粒子密度が変化するため、乾燥密度を 1.6Mg/m^3 にそろえて試験した場合、その乾燥密度に相当する間隙比が若干変化することになる。

これまでに実施した試験ケースを表 3.2.4-1 にまとめて示す。これらの試験から得られた平衡時の膨潤圧と間隙比が、各材料を用いて実施された前述の一次元排気圧縮試験から得られる完全飽和線に到達するかどうかを判断することで、ベントナイト系人工バリア材料が、膨潤によって応力履歴を忘れ、正規化するという概念の確からしさを示すことができる。

表 3.2.4-1　既往の荷重制御膨潤量試験数量

年度	材料	初期乾燥密度 Mg/m^3	ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ含有率 mass%	試験ケース
H22	ケイ砂含有 Na 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ（人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ）	1.6	30,59,100	各 1 セット
	クニゲル V1（天然ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ）		59	1 セット
H23	変質前人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	1.6	20	1 セット
	MX80（天然ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ）		天然鉱物	1 セット
H24	MX80（天然ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ）	1.6	天然鉱物	0.1MPa、0.25 MPa、1.5 MPa
H25	変質後ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ(変質率：0.5)	1.6	29.5	0.1MPa、0.2⇒0.1MPa、0.5MPa、1.0 MPa
H26	変質前人工ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ	1.6	20,40,60,80	0.1MPa

※1 セットにつき、1.5、1.0、0.5、0.25、0.1MPa の死荷重を付与

図 3.2.4-1 に、試験結果として膨潤量の経時変化を示す。図から、上載圧力が一定の場合はモンモリロナイト含有率がほぼ同じである変質後の人工ベントナイト（モンモリロナイト含有率 29.5%）と平成 22 年度[10]に実施した人工ベントナイト（モンモリロナイト含有率 30%）は同等の挙動を示している。このことから、二次鉱物が膨潤挙動に及ぼす影響は小さく、膨潤挙動はモンモリロナイト含有率が支配的であることが分かった。

図 3.2.4-1 の結果の内、変質後人工ベントナイト、ベントナイト(クニゲル V1)、人工ベントナイト(人工クニゲル V1)、Na 型モンモリロナイト(クニピア F)の結果を e-logP 平面に示すと図 3.2.4-2 のようになる。図に示す通り、モンモリロナイト含有率が同等なクニゲル V1 と人工ベントナイト（モンモリロナイト含有率 59%）では大きな相違がないことが分かった。また、

モンモリロナイト含有率が小さいほど、荷重制御膨潤量試験の平衡値と完全飽和線との乖離が激しいことが分かった。

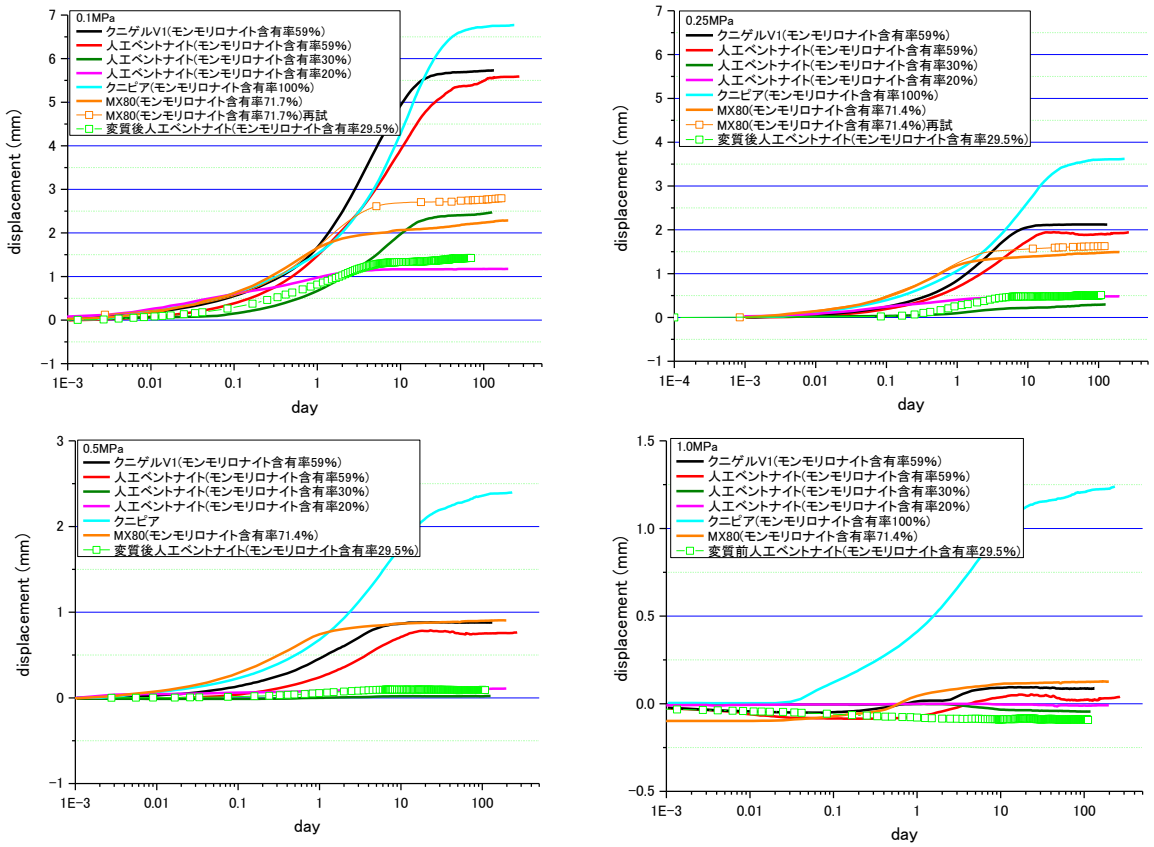


図 3.2.4-1　モンモリロナイト含有率毎の膨潤量試験結果

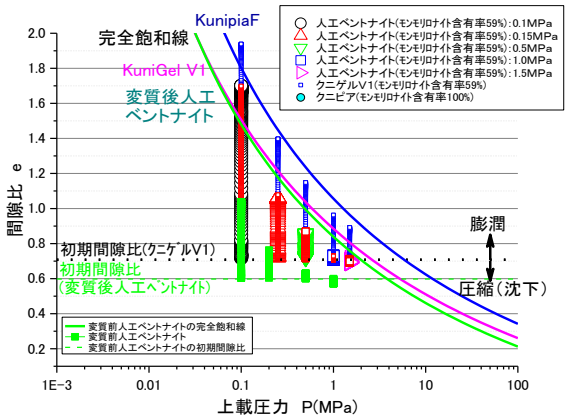


図 3.2.4-2　e-logP 平面における膨潤量試験結果

これまでに実施した試験結果をまとめると図 3.2.4-3 になる。図 3.2.4-3 では、各モンモリロナイト含有率のベントナイトの平衡膨潤量を e-logP 平面に示している。この各モンモリロナイト含有率のベントナイトの平衡膨潤量から算出された間隙比 e を連ねた線は通常の地盤材料であれば膨潤線に相当する。しかしながら、図から、高モンモリロナイト含有率の材料ほど膨潤線は完全飽和線まで至っており、完全飽和線が正規圧密曲線と一致するという実験事実に照ら

せば、モンモリロナイトは膨潤によって塑性化すると解釈できる。

さらに、モンモリロナイト含有率が低下すると平衡膨潤量は完全飽和線から乖離する傾向がある。その大小関係は、随伴鉱物の土粒子密度の大きさに依存し、微粉砕ケイ砂のように土粒子密度がモンモリロナイトと同程度の随伴鉱物の場合、平衡膨潤量は完全飽和線よりも大きくなり、アナルサイムのように、土粒子密度がモンモリロナイトよりも小さい場合、平衡膨潤量は完全飽和線よりも小さくなる。これは、モンモリロナイトの膨潤に対して、非膨潤性随伴鉱物の土骨格構造の応力履歴が影響しているためと考えられる。

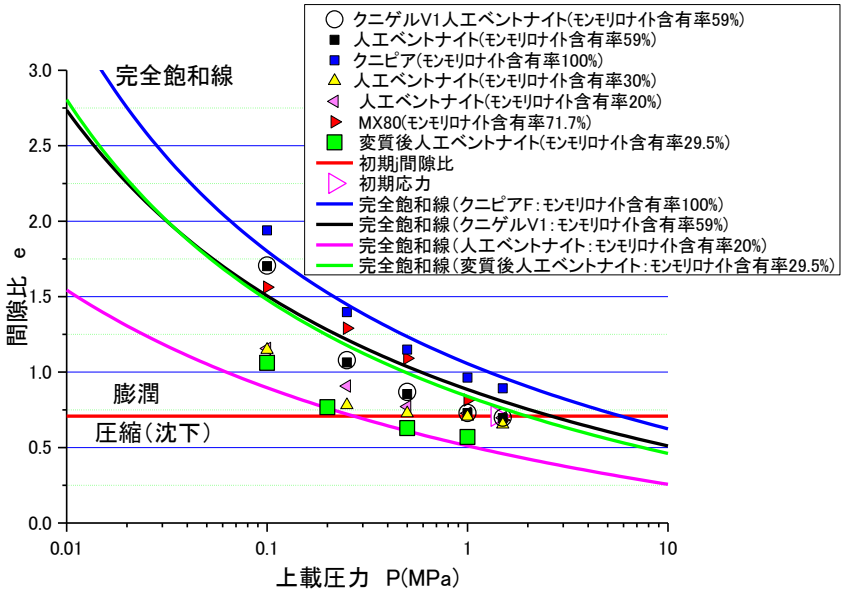


図 3.2.4-3　*e*-logP 平面における膨潤量試験結果と完全飽和線

これまでの試験結果から、

- 高モンモリロナイト含有率の材料ほど膨潤線は完全飽和線まで至っており、モンモリロナイトは膨潤によって塑性化すると解釈できる。
- 低応力レベルでは、モンモリロナイト含有率が低下すると平衡膨潤量は完全飽和線から小さく、逆にモンモリロナイト含有率が高いと平衡膨潤量は完全飽和線から大きくなる傾向がある。
- 微粉砕ケイ砂のように土粒子密度がモンモリロナイトと同程度の随伴鉱物の場合、平衡膨潤量は完全飽和線よりも大きくなり、アナルサイムのように、土粒子密度がモンモリロナイトよりも小さい場合、平衡膨潤量は完全飽和線よりも小さくなる。

という傾向が分かったため、モンモリロナイトの膨潤に対して、非膨潤性随伴鉱物の土骨格構造の応力履歴が影響しているとの推論が得られた。完全飽和線は、粉体状態から飽和まで単調圧縮した場合の応力と乾燥密度（間隙比）の関係であるため、完全飽和線上では正規状態と考えられる。ただし、モンモリロナイト含有率が小さくて、随伴鉱物の土粒子密度が大きい場合と随伴鉱物の土粒子密度が小さい場合を比較すると、後者の方が土粒子径が大きいために骨格構造が形成されやすい。このため、随伴鉱物の土粒子密度の大きさと含有率によって完全飽和線と平衡膨潤量の関係が変化するものと考えられる（図 3.2.4-4 参照）。

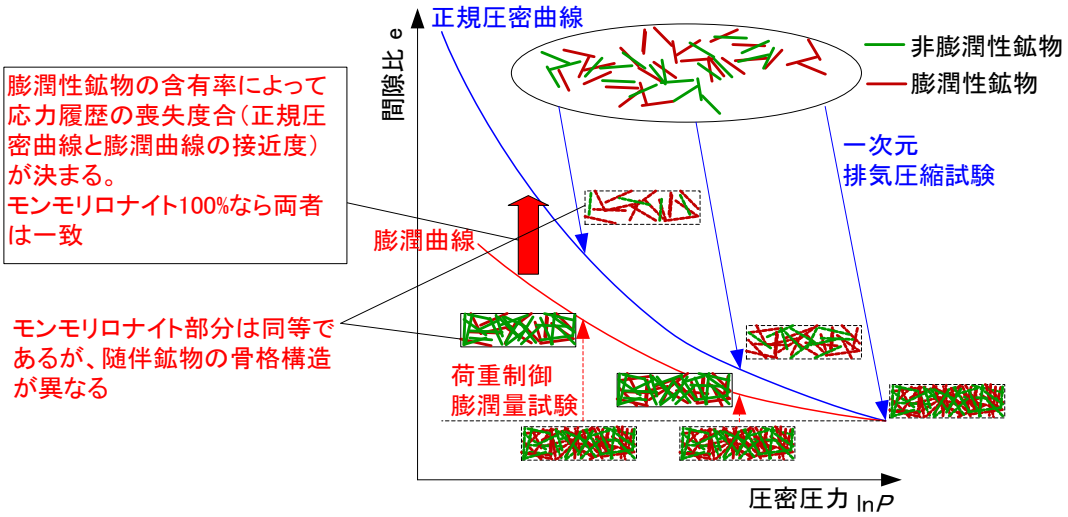


図 3.2.4-4　随伴鉱物の土骨格構造と膨潤性鉱物の分離のイメージ

随伴鉱物の骨格構造がモンモリロナイトの膨潤時に及ぼす影響としては、随伴鉱物とモンモリロナイトの分離や随伴鉱物の骨格構造によるモンモリロナイトの膨潤の阻害などが考えられる。そこで、先ず平成 26 年度の検討[3]では、表 3.2.4-1 に示すような条件で、膨潤時の随伴鉱物とモンモリロナイトの分離の影響について下記の手法で調べた。表 3.2.4-1 に示した人工ベントナイトについて、荷重制御膨潤量試験を行い、試験前後にメチレンブルー吸着量試験を実施する。モンモリロナイト含有率の均一性の変化を図 3.2.4-5 に示す方法で取得する。手順を以下に列挙する。

① 人工ベントナイトを乾燥密度 1.6Mg/m^3 に締固めた供試体を図 3.2.4-6 に示すスライサーでスライスする。

② ①で得られたスライスした各供試体に対してメチレンブルー吸着量試験を行い、モンモリロナイト含有率の均一性を確認する。

③ ①と同様に作成した供試体を死荷重 0.1MPa とした荷重制御膨潤量試験に供し、定常状態に達したら、②と同様にスライスする。

④ ③で得られたスライスした各供試体に対してメチレンブルー吸着量試験を行い、モンモリロナイト含有率の均一性が変化していないかどうかを確認する。

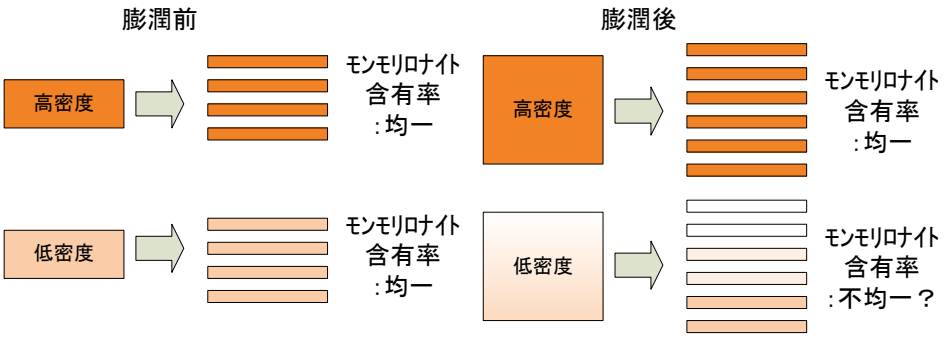


図 3.2.4-5　試験後のモンモリロナイト含有率の計測方法

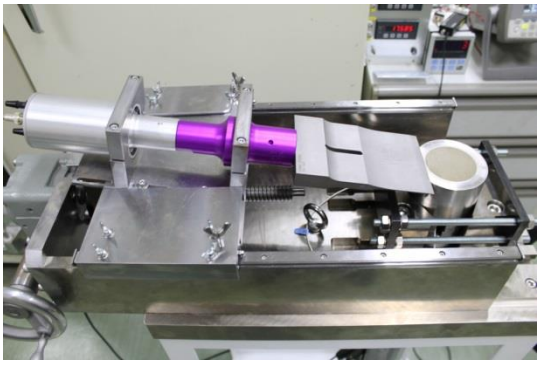


図 3.2.4-6　解体用スライサー

これらの結果を図示すると図 3.2.4-7 のようになる。試験前の供試体では、供試体上下面近傍の乾燥密度が小さいものの、モンモリロナイト含有率は概ね均一であることが分かる。これは、モンモリロナイト含有率が質量割合であるため、バルクの乾燥密度に無関係に鉱物の質量割合のみで決まるためである。

一方、膨潤量試験後では、モンモリロナイト含有率 20mass%のケースでは、密度分布に大きな変化はなく、40mass%になると給水側のみが乾燥密度が小さく、モンモリロナイト含有率が高い 60mass%や 80mass%では、膨潤によって全体的に乾燥密度が低下しながらも、給水側の方が排水側よりも乾燥密度の低下割合が大きい傾向を示している。

モンモリロナイト含有率は、膨潤前後の乾燥密度の変化に比べて、ほとんど変化しない結果となった。このことは、モンモリロナイトの膨潤に伴って随伴鉱物も一体となって移動していることを意味している。言い換えれば、随伴鉱物が骨格構造を有している場合、モンモリロナイトの膨潤を妨げる要因になっている可能性がある。このために、完全飽和線（正規圧密線）と膨潤線が、図 3.2.4-8 に示すようにモンモリロナイト含有率に応じてずれると考えることが自然である。この膨潤線と完全飽和線はクニゲル V1 程度のモンモリロナイト含有率ではほぼ一致していることから、両者のズレは、モンモリロナイト含有率に対して線形ではなく、非線形であることが予想される。すなわち、

$$\kappa = C_{\alpha} \cdot f(\alpha_{mnt})$$

としてモデル化できる。ただし、κ は膨潤指数、$f(\alpha_{mnt})$ はモンモリロナイト含有率による膨潤指数への影響の関数である。この $f(\alpha_{mnt})$ の具体的な関数は、これまでに実施してきた完全飽和線と荷重制御膨潤量試験の結果をまとめ直すことによって取得することが可能となるが、さらなるデータの蓄積が必要である。

一般の地盤材料において、正規圧密曲線と膨潤線のズレは非可逆比というパラメータで表される。非可逆比は、図 3.2.4-9 に示すように、圧縮指数と膨潤指数の比の関数で表され、0 であれば圧縮指数と膨潤指数は一致し、1 であれば、膨潤指数が 0 を意味する。ただし、一般的な地盤材料では、非可逆比が 0 や 1 となることはなく、概ね 0.4～0.8 程度である。

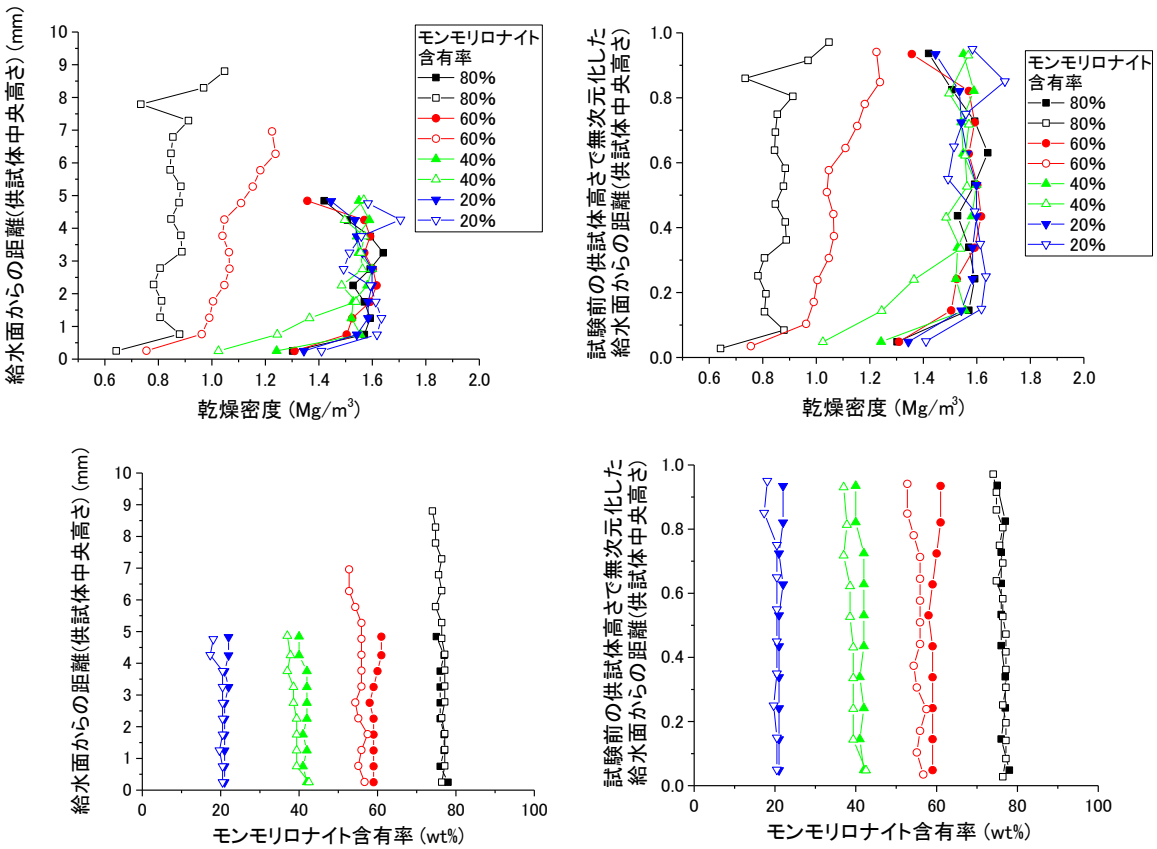


図 3.2.4-7　膨潤量試験前後の供試体の乾燥密度とモンモリロナイト含有率の分布

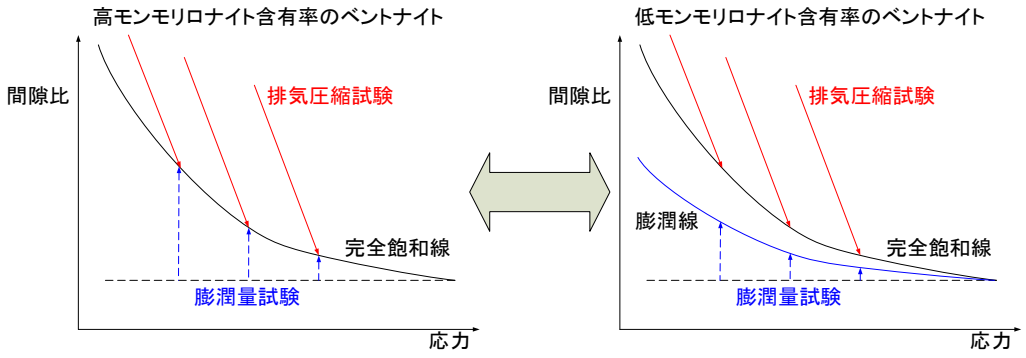


図 3.2.4-8　随伴鉱物の影響のイメージ

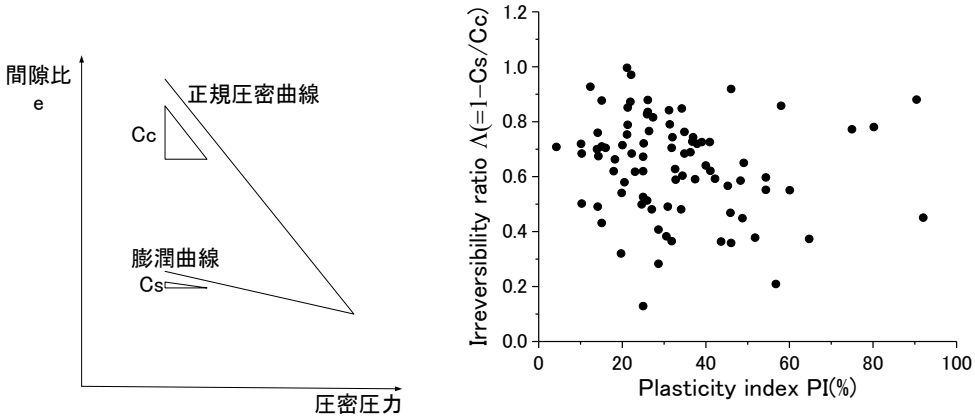


図 3.2.4-9　地盤材料の非可逆比
（飯塚[11]をもとに作成）

図 3.2.4-10 に非可逆比を用いた随伴鉱物の影響のモデル化のイメージを示す。本検討では、完全飽和線が正規圧密曲線と一致するという実験事実に基づいて、非可逆比を完全飽和線の勾配と飽和度 100%の膨潤線の勾配の比として定義している。

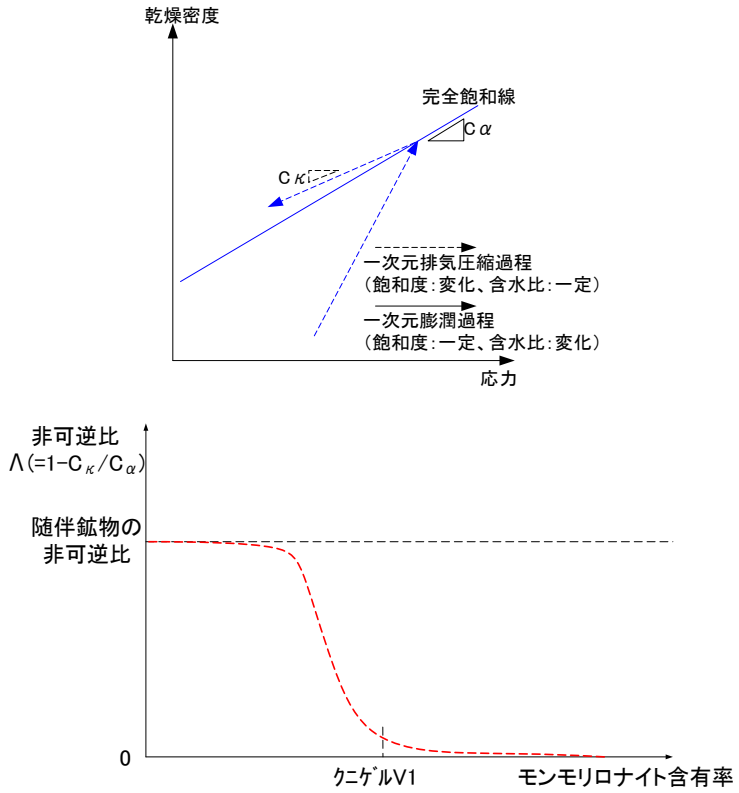


図 3.2.4-10　非可逆比を用いた随伴鉱物の影響のモデル化のイメージ

(2)　非可逆比とモンモリロナイト含有率の関係

1)　Na 型モンモリロナイト

これまでの検討を受けて、平成 27 年度からは、随伴鉱物の骨格構造がモンモリロナイトの膨潤に及ぼす影響を調べる目的で、表 3.2.4-2 に示す人工ベントナイトについて荷重制御膨潤量試験を行った。モンモリロナイト含有率の違いによる膨潤挙動の違いを計測する。図 3.2.4-11 に試験結果のイメージを示す。

表 3.2.4-2　荷重制御膨潤量試験数量

モンモリロナイト 含有率　mass%	微粉砕ケイ砂 含有率　mass%	含水比 %	備考
80	20	15, 25	各含水比で飽和点が得られるまで載荷し、除荷時の勾配が得られるように除荷する
20	80	15, 25	
60	40	15, 25	
50	50	15, 25	
40	60	15, 25	

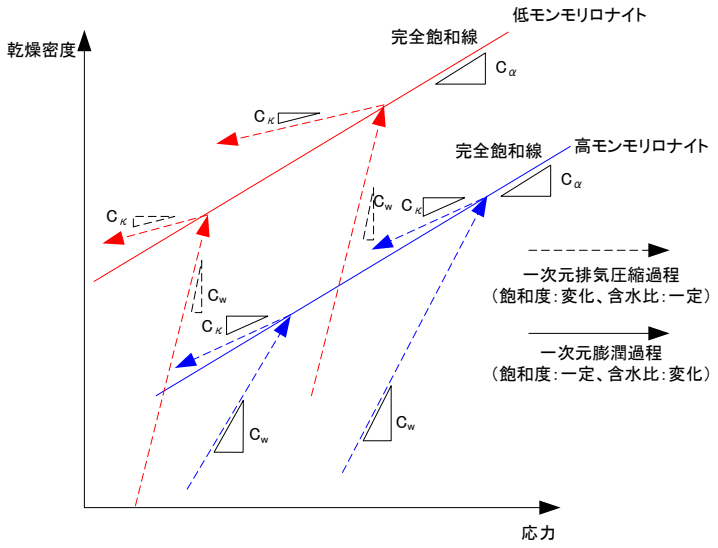


図 3.2.4-11　随伴鉱物による骨格構造の形成とモンモリロナイトの膨潤のイメージ

この試験から得られるパラメータは、完全飽和線の勾配 Cα、等含水比線の勾配 Cw、膨潤時の勾配 Cκ である。これらをまとめると表 3.2.4-3 に示すような成果が得られる。この結果を様々なモンモリロナイト含有率で実施すれば、膨潤指数とモンモリロナイト含有率の関係（応力履歴の亡失とモンモリロナイト含有率の関係）が得られる。これらの結果を非可逆比としてまとめて示すと図 3.2.4-12 のようになる。

表 3.2.4-3　荷重制御膨潤量試験結果イメージ

パラメータ	モンモリロナイト含有率 mass%		備考
	80	20	
Cα	○	○	既往の研究から、産地が同じであれば同じ勾配となる
Cw	△	▼	既往の研究から、モンモリロナイト含有率が異なれば、勾配が異なることが予想される
Cκ	◇	■	

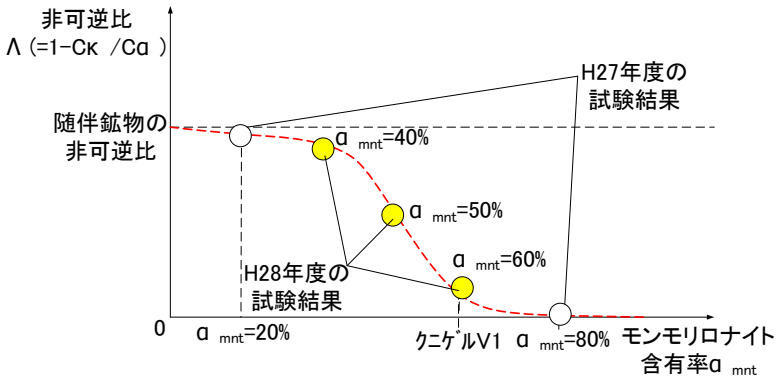


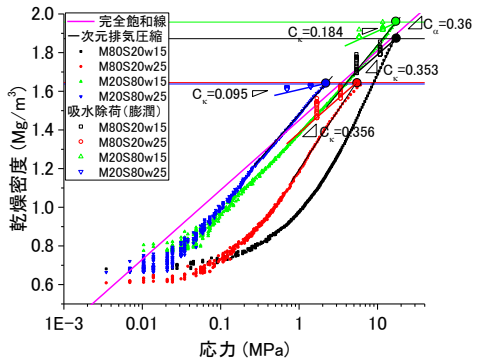
図 3.2.4-12　随伴鉱物の影響のモデル化のイメージ

図 3.2.4-13 に一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験時の乾燥密度－logP 関係を示す。各試験ケースともに飽和乾燥密度付近まで一次元排気圧縮した後に段階的に吸水除荷をさせた。吸水除荷は 2 段階として、各段階で荷重一定とした。図には昨年度実施したモンモリロナイト含有率 80mass%と 20mass%のケースも併せて示している（図 3.2.4-13(a)）。なお、図 3.2.4-14 に示すように、段階除荷時の膨潤量の経時変化から、各ケース共に、概ね定常状態に至っていることを確認している。

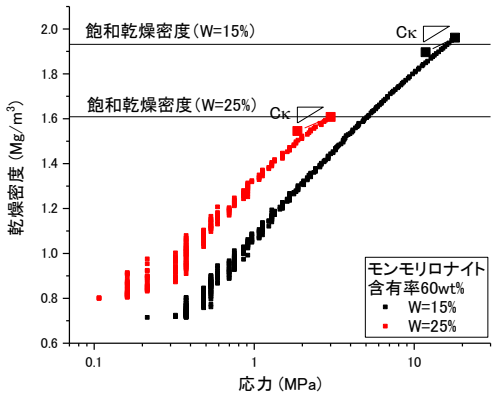
図 3.2.4-13 から、モンモリロナイト含有率 60%のケースの除荷時の勾配 Cκ は、0.356 と 0.302 であり、モンモリロナイト含有率 50%のケースの除荷時の勾配 Cκ は、0.170 と 0.167 となり、このモンモリロナイト含有率付近で膨潤性能は大きく低下することが分かった。さらに、モンモリロナイト含有率 40%のケースの除荷時の勾配 Cκ は、0.139 と 0.099 であり、昨年度実施したモンモリロナイト含有率 20%のケースの除荷時の勾配 Cκ が 0.184 と 0.095 であることから、このモンモリロナイト含有率付近で膨潤性能の低下は収束することが分かった。なお、完全飽和線の勾配 Cα 0.36（自然対数軸で 0.156）はほぼ同等である。この結果から、吸水除荷（膨潤）時の経路がモンモリロナイト含有率の影響を受けることが分かった。

これらの結果をまとめると表 3.2.4-4 のようになる。表には、一次元排気圧縮中の等含水比線の勾配 Cw も示している。表に示すように、モンモリロナイト含有率に依らず、完全飽和線の勾配 Cα は 0.36 程度と見なせる。また、等含水比線の勾配 Cw と膨潤線の勾配 Cκ はモンモリロナイト含有率毎に概ね一定と見なせることが分かる。

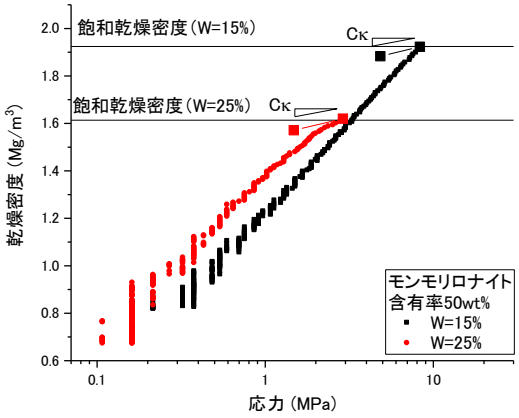
図 3.2.4-15 には、Cκとモンモリロナイト含有率の関係を示す。図に示すように、モンモリロナイト含有率がある程度の大きさになると、完全飽和線の勾配Cαである 0.36 に漸近することが分かる。昨年度の試験結果及びクニゲル V1 のモンモリロナイト含有率 59mass%であっても、正規圧密曲線と膨潤線の勾配が概ね同等であるという実験事実から、Cκは、少なくともモンモリロナイト含有率 60mass%付近までは Cα と同等であり、それ以下になると急激に小さくなり、最終的には随伴鉱物の Cκに漸近すると推測したが、試験結果は、概ね、この推察を裏付けるものとなった。



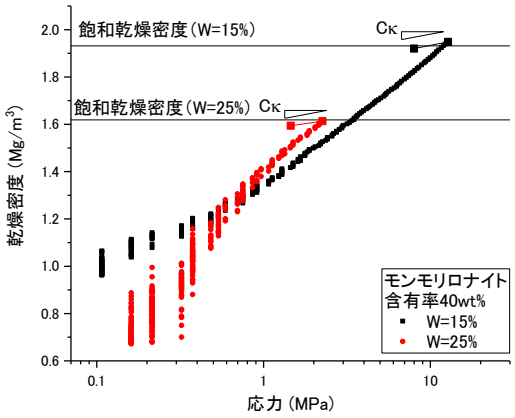
(a) モンモリロナイト含有率 80mass%,20mass%(H27 成果)



(b) モンモリロナイト含有率 60mass%

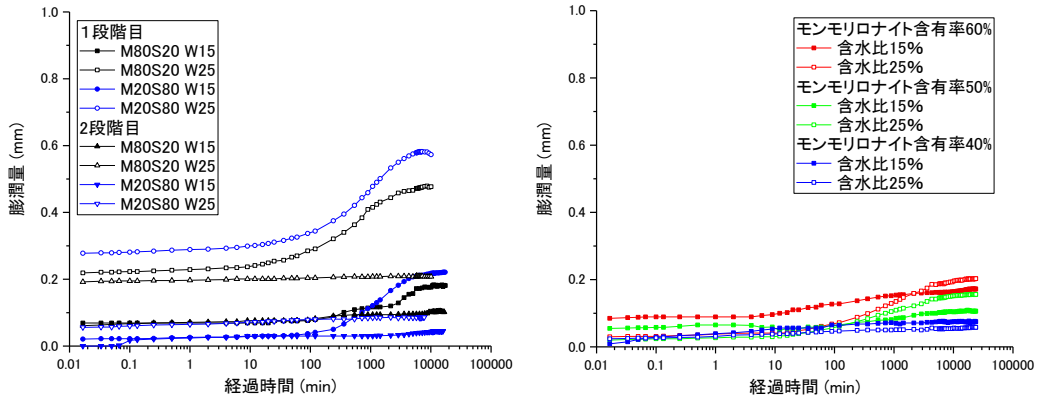


(c) モンモリロナイト含有率 50mass%



(d) モンモリロナイト含有率 40mass%

図 3.2.4-13　一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験時の乾燥密度－log$P$関係



(a) モンモリロナイト含有率 80mass%,20mass%(H27 成果)　(b) モンモリロナイト含有率 60mass%, 50mass%, 40mass%

図 3.2.4-14　段階除荷時の膨潤量の経時変化

表 3.2.4-4　一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験結果の一覧

パラメータ	含水比	モンモリロナイト含有率 mass%					備考
	%	80	60	50	40	20	
完全飽和線の勾配 Cα	15	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	既往の研究から、産地が同じであれば同じ勾配となる
	25	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	
等含水比線の勾配 Cw	15	0.853	0.723	0.796	0.569	0.495	既往の研究から、モンモリロナイト含有率が異なれば、勾配が異なることが予想される
	25	0.616	0.696	0.713	0.743	0.495	
膨潤線の Cκ	15	0.353	0.356	0.170	0.139	0.184	
	25	0.356	0.302	0.167	0.099	0.095	

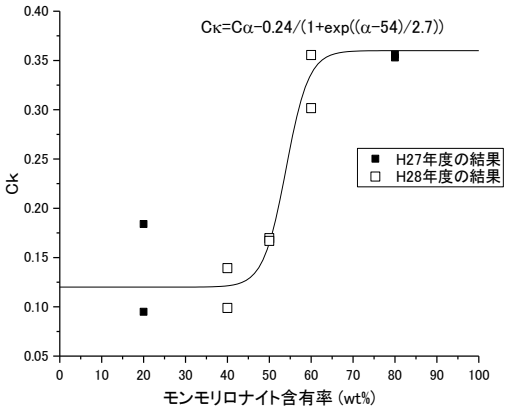


図 3.2.4-15　Cκ とモンモリロナイト含有率の関係

図 3.2.4-16 には、非可逆比Λとモンモリロナイト含有率の関係を示す。なお、この非可逆比は、通常の地盤工学では、正規圧密曲線の勾配（圧縮指数）Cc と膨潤線の勾配（膨潤指数）Cs を用いて、

$$\Lambda = 1 - \frac{C_s}{C_c}$$

で表されるが、ここでは、乾燥密度～logP 平面における完全飽和線の勾配 Cα と膨潤線の勾配 Cκ を用いて、

$$\Lambda = 1 - \frac{C_\kappa}{C_\alpha}$$

で定義していることに注意を要する。

図から、非可逆比Λはモンモリロナイト含有率 80%のケースでは、急激に小さくなることが分かる。これを、図 3.2.4-15 と同様に、近似線を描くと、クニゲル V1 のモンモリロナイト含有率である 50～60mass%付近で非可逆比Λが急激に小さくなり、概ね 0.01 程度まで小さくなるという結果となった。

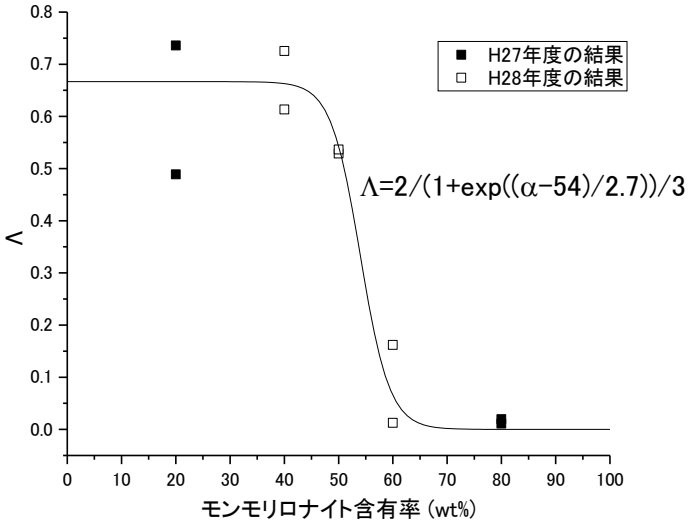


図 3.2.4-16　非可逆比Λとモンモリロナイト含有率の関係

図 3.2.4-17 には、限界状態理論における非可逆比Λの意味を示している。図には、Cam-Clay モデルの降伏曲面を示している。降伏曲面の内側は弾性域であり、弾塑性状態では応力点は降伏曲面上にある。図に示すように、先行圧密圧力、ダイレイタンシー係数などは一定として、非可逆比Λのみを変化させると、降伏曲面の大きさが変化することが分かる。非可逆比Λが大きくなると弾性域が小さくなり、非可逆比Λが小さくなると弾性域が大きくなっている。

このことを本試験結果に当てはめると、モンモリロナイト含有率が高いほど非可逆比Λが小さくなるため、弾性域が大きくなり、モンモリロナイト含有率が低いほど非可逆比Λが大きくなるため、弾性域が小さくなる。なお、図 3.2.4-17 の本検討は、先行圧密圧力、ダイレイタンシー係数などは一定として、非可逆比Λのみを変化させた場合の結果であり、一般的

には、弾性域が大きいほど、材料の剛性や強度は増すと考えられるため、モンモリロナイト含有率が大きくなるほど弾性域が大きくなる（剛性や強度が小さくなる）という結果は実験事実と合致しない。このことから、非可逆比Λが変化する際には先行圧密圧力や限界応力比、若しくはダイレイタンシー係数なども変化するものと考えられる。

これらの結果は、モンモリロナイト含有率によってベントナイトの降伏曲面の形状や弾性域の大きさが変化することを示唆しており、今後、データの拡充が必要である。

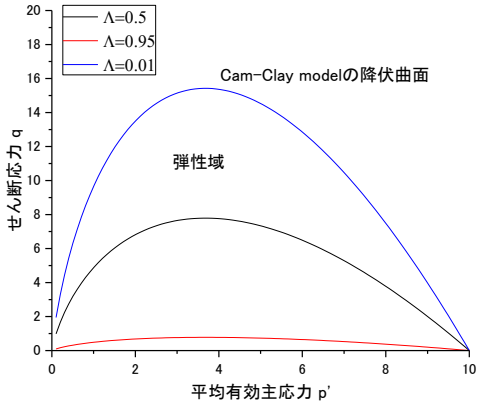


図 3.2.4-17　限界状態理論における非可逆比Λの意味

2)　Ca 型モンモリロナイト

平成 28 年度までに実施した随伴鉱物の骨格構造がモンモリロナイトの膨潤に及ぼす影響評価では、比可逆比と Na 型モンモリロナイト含有率の関係を取得した。この結果として、Na 型モンモリロナイトの場合、図 3.2.4-16 に示すように、非可逆比Λはモンモリロナイト含有率がクニゲル V1 のモンモリロナイト含有率である 40～60mass%付近で急激に小さくなり、概ね 0.01 程度まで小さくなるという結果となった。また、比可逆比Λと既往の限界状態理論に基づく弾塑性モデルとの関係から、モンモリロナイト含有率によってベントナイトの降伏曲面の形状や弾性域の大きさが変化することが示唆され、さらなるデータの拡充の必要性が示された。

そこで、平成 29 年度は、Ca 型化モンモリロナイトを用いて、随伴鉱物の骨格構造が Ca 型化モンモリロナイトの膨潤に及ぼす影響評価を取得する。表 3.2.4-5 に試験ケースの一覧を示す。試験に供する材料は Ca 型化モンモリロナイトに微粉砕ケイ砂を混合させた変質後 Ca 型化人工ベントナイトである。試験ケースは、平成 27～28 年度にかけて実施した Na 型モンモリロナイトの試験ケースと同等とした。また、各モンモリロナイト含有率のケースで含水比を 15%と 25%の 2 通りに調整して一次元排気圧縮後、吸水膨潤させて比可逆比を取得した。表 3.2.4-6 に供試体の諸元を示す。概ね計画通りに供試体を作製できていることが分かる。

表 3.2.4-5　荷重制御膨潤量試験ケース一覧

Ca 型ﾓﾝﾓﾘﾛﾅｲﾄ 含有率　wt%	微粉砕ケイ砂 含有率　wt%	含水比 %	荷重条件
80	10	15, 25	各含水比で飽和点が得られるまで載荷し、除荷時の勾配が得られるように除荷する
60	40	15, 25	
50	50	15, 25	
40	60	15, 25	
20	80	15, 25	

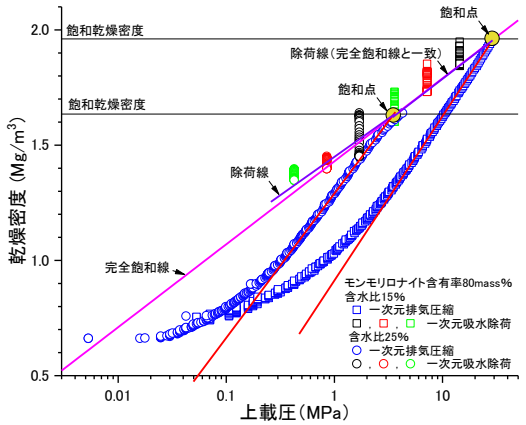
表 3.2.4-6　荷重制御膨潤量試験供試体諸元

モンモリロナイト 含有率 （mass%）		80	60	50	40	20	80	60	50	40	20
含水比 （%）		15.20	14.84	14.49	14.94	15.53	25.06	25.02	25.13	24.98	24.96
土粒子の密度 （Mg/m^3）		2.770	2.766	2.764	2.763	2.759	2.770	2.766	2.764	2.763	2.759
一次元排気圧縮強さ(MPa)		28.89	25.32	21.46	16.95	16.67	3.351	2.389	2.000	1.955	1.597
供試体高さ （cm）		0.5001	0.5000	0.4988	0.5001	0.4982	0.4985	0.4993	0.4990	0.4995	0.4995
供試体体積 （cm3）		14.140	14.137	14.103	14.140	14.086	14.095	14.117	14.109	14.123	14.123
湿潤質量 （g）		31.74	31.84	31.95	31.78	31.55	28.90	28.89	28.86	28.88	28.87
含水比 （%）		15.20	14.84	14.49	14.94	15.53	25.06	25.02	25.13	24.98	24.96
乾燥質量 （g）		27.55	27.73	27.90	27.64	27.31	23.11	23.11	23.06	23.11	23.10
乾燥密度 （Mg/m^3）		1.949	1.961	1.978	1.955	1.939	1.640	1.637	1.635	1.636	1.636
間隙比		0.421	0.410	0.397	0.413	0.423	0.689	0.690	0.691	0.689	0.687
飽和度 （%）		99.93	100.0	100.8	99.93	101.2	100.7	100.3	100.5	100.2	100.2
除荷荷重 （MPa）	予備圧密	28.89	25.32	21.48	16.95	16.67	3.351	2.389	2.000	1.956	1.597
	1 段階	14.40	12.70	10.70	8.500	8.300	1.700	1.200	1.000	1.000	0.800
	2 段階	7.200	6.350	5.350	4.250	4.150	0.850	0.600	0.500	0.500	0.400
	3 段階	3.600	3.175	2.675	2.125	2.075	0.425	0.300	0.250	0.250	0.200

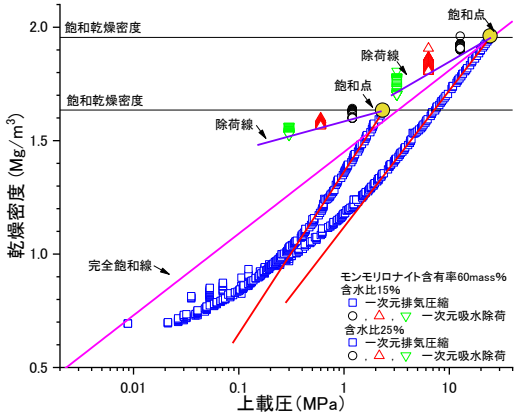
図 3.2.4-18(a)～(e)に一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験時の乾燥密度－log$P$ 関係を示す。各試験ケースともに飽和乾燥密度付近まで一次元排気圧縮した後に段階的に吸水除荷をさせた。吸水除荷は 3 段階として、各段階で荷重一定とした。各除荷時の上載圧は表 3.2.4-6 に示すとおりである。また、図 3.2.4-19 には、除荷時の膨潤による乾燥密度の経時変化を示す。図から、全てのケースで概ね平衡状態に至っていることが分かる。

図 3.2.4-18 の結果をまとめると表 3.2.4-7 のようになる。ここで、表に示した膨潤線の乾燥密度と上載圧の常用対数軸で定義した勾配である C_κ と Ca 型化モンモリロナイト含有率の関係を図示すると図 3.2.4-20 のようになる。図には、図 3.2.4-15 に示した、Na 型モンモリロナイトを用いた人工ベントナイトのケースも併せて示す。図から、高モンモリロナイト含有率の場合、両者に大きな違いは見られないが、低モンモリロナイト含有率において Ca 型

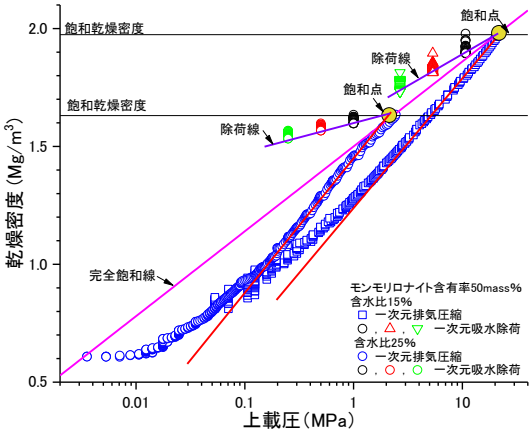
化ベントナイトの C_κ の値が小さくなっていることが分かる。このことは、Ca 型化ベントナイトで低モンモリロナイト含有率の場合、ほとんど膨潤変形を生じないことを意味する。また、Ca 型化モンモリロナイト含有率の低下に伴う C_κ の値の低下は Na 型モンモリロナイトのケースに比べ緩やかであった。



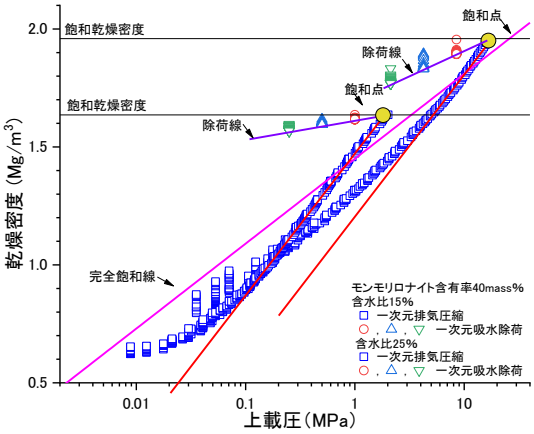
(a) Ca 型化モンモリロナイト含有率 80mass%



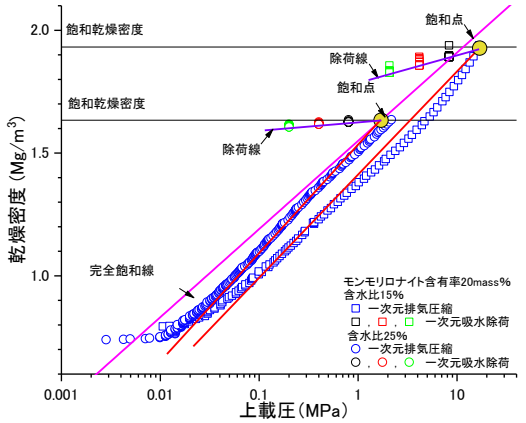
(b) Ca 型化モンモリロナイト含有率 60mass%



(c) Ca 型化モンモリロナイト含有率 50mass%

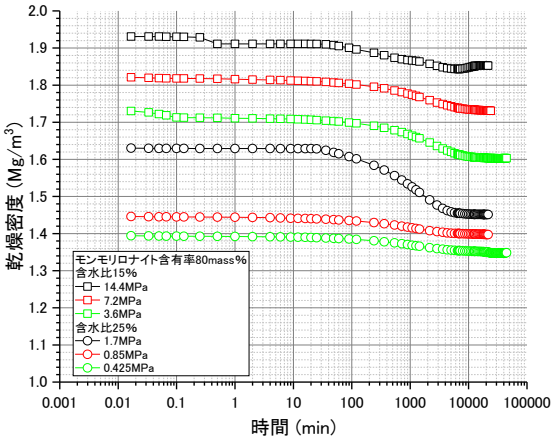


(d) Ca 型化モンモリロナイト含有率 40mass%

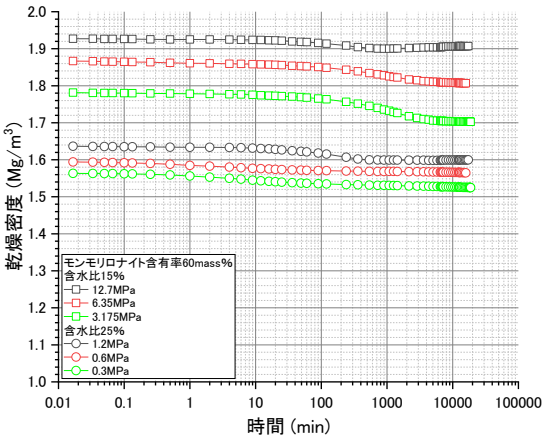


(e) Ca 型化モンモリロナイト含有率 20mass%

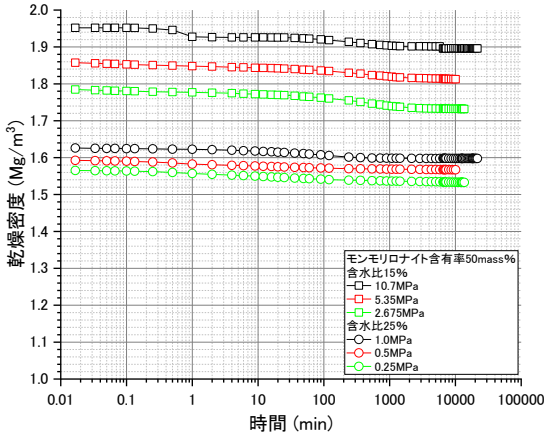
図 3.2.4-18　一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験時の乾燥密度－log$P$関係



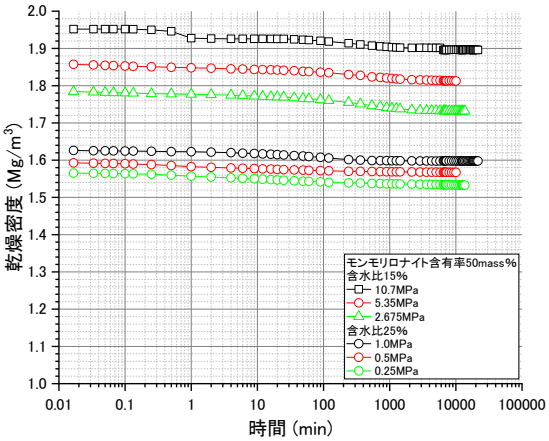
(a) Ca 型化モンモリロナイト含有率 80mass%



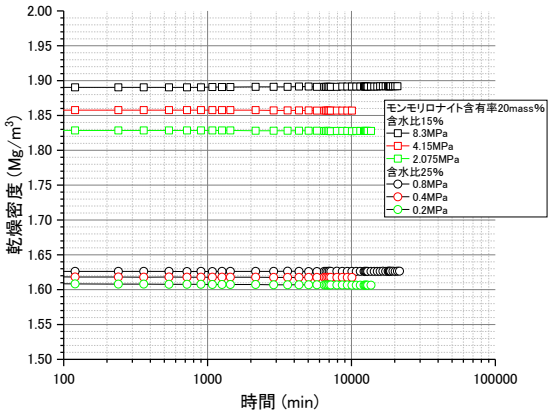
(b) Ca 型化モンモリロナイト含有率 60mass%



(c) Ca 型化モンモリロナイト含有率 50mass%



(d) Ca 型化モンモリロナイト含有率 40mass%



(e) Ca 型化モンモリロナイト含有率 20mass%

図 3.2.4-19　段階除荷時の乾燥密度の経時変化

さらに、図 3.2.4-21 には、Ca 型化モンモリロナイト含有率とΛの関係を示す。図には、図 3.2.4-16 に示した Na 型モンモリロナイトを用いた人工ベントナイトの結果も併せて示している。モンモリロナイト含有率が 80%の場合、除荷時の最終値が完全飽和線上に至っており、Ca 型化ベントナイトであってもモンモリロナイト含有率が 80%以上であれば、応力履歴を亡失することが明らかとなった。Ca 型化モンモリロナイトも含有率 60%付近で膨潤線の勾配が急激に小さくなり、最終的にはΛが 0.8 程度となった。この低モンモリロナイト含

有率のΛの定常値はNa型モンモリロナイトの場合、0.667であったため、Ca型化モンモリロナイトの方が応力履歴の亡失程度が大きいと言える。別な言い方をすれば、Ca型化したベントナイトは、低モンモリロナイト含有率で除荷時や再載荷時の弾性挙動がNa型ベントナイトに比べ顕著であるといえる。ただし、Ca型化モンモリロナイト含有率の低下に伴うΛの増加はNa型モンモリロナイトのケースに比べ緩やかであったため、モンモリロナイト含有率が40～50%付近でCa型化モンモリロナイトのケースの方が弾性挙動が顕著となる可能性があることが分かった。

表 3.2.4-7　一次元排気圧縮～吸水除荷（膨潤）試験結果の一覧（Ca型化ベントナイト）

パラメータ	含水比	モンモリロナイト含有率 mass%					備考
	%	80	60	50	40	20	
完全飽和線の勾配 Cα※	15	0.36					既往の研究から、産地が同じであれば同じ勾配となる
	25						
等含水比線の勾配 Cw※	15	0.713	0.602	0.550	0.602	0.420	既往の研究から、モンモリロナイト含有率が異なれば、勾配が異なることが予想される
	25	0.626	0.714	0.570	0.602	0.441	
膨潤線の Cκ※	15	0.361	0.269	0.267	0.214	0.112	
	25	0.332	0.127	0.122	0.081	0.034	

※常用対数での勾配

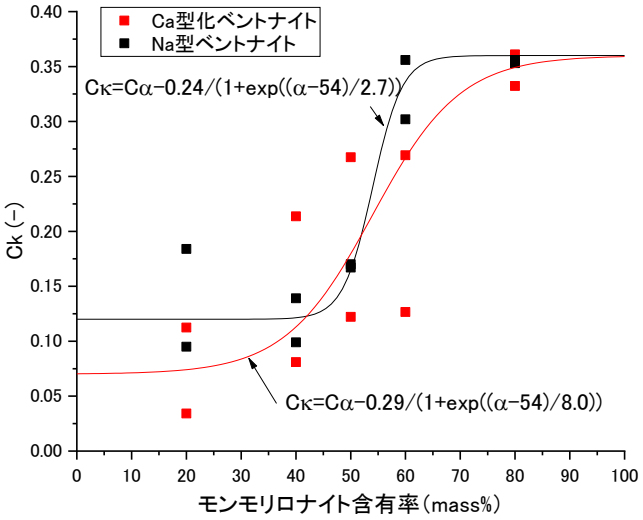


図 3.2.4-20　Cκ と Ca型化モンモリロナイト含有率の関係

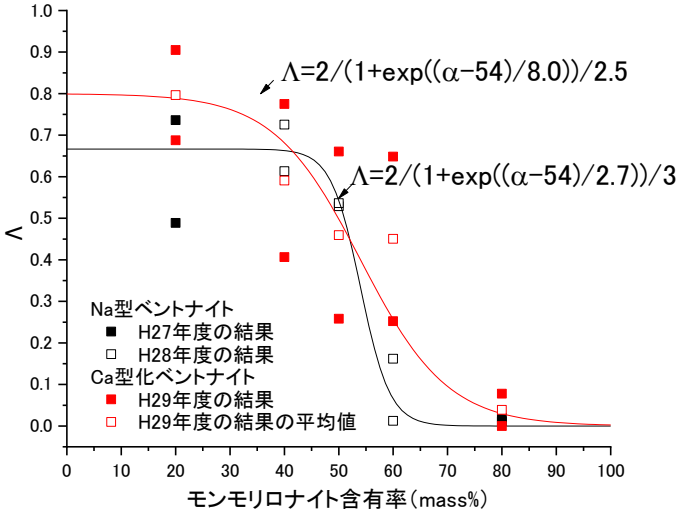


図 3.2.4-21　非可逆比Λと Ca 型化モンモリロナイト含有率の関係

3.2.5　せん断挙動に関するモデル化

前フェーズまでの検討では、ベントナイト系人工バリア材料の力学挙動として、膨潤挙動を中心に取得してきた。これは、弾塑性力学においては相似（圧密）変形に類するものであり、得られた結果は、弾塑性力学に立脚した構成モデルにおいては圧密項に反映される情報である。弾塑性力学に立脚した構成モデルにおいけるせん断変形に反映すべき情報は、せん断試験から得られるが、ベントナイト系人工バリア材料のせん断挙動はあまり取得されておらず、力学モデルの構築のためにはせん断挙動の取得が求められてきた。そこで、ベントナイトのせん断挙動試験により、基本的な力学挙動に関する知見を蓄積、化学変質のせん断挙動への影響についても把握して、力学挙動モデルに反映するためのせん断挙動のモデル化の検討をした。

(1)　膨潤圧がモンモリロナイトのせん断強度に及ぼす影響

本検討では、せん断挙動のモデル化に向けた第一歩として、せん断挙動に膨潤圧が及ぼす影響について調べた。具体的には、鉱物組成、間隙液組成、密度、飽和度が同じで膨潤圧が異なるモンモリロナイト供試体のせん断強度を取得して、膨潤圧がせん断強度に及ぼす影響を取得するとともに、膨潤圧を有効応力として取り扱うべきか、間隙水圧として取り扱うべきかに関する議論に資する情報を取得した。

図 3.2.5-1 には、粉砕方法が異なるモンモリロナイトの膨潤圧の経時変化を示している。これらの材料は、粉砕方法が異なるだけで、鉱物組成、間隙液組成、密度、飽和度がほぼ同じである。図から、鉱物組成、間隙液組成、密度、飽和度がほぼ同じであっても、粉砕方法の違いにより、膨潤圧が倍半分で異なることが分かる。よって、この粉砕方法が異なる材料のせん断挙動を調べることによって、膨潤圧がせん断挙動に及ぼす影響を調べることが可能となる。なお、図 3.2.5-2 に示す XRD の回折パターンから、この粉砕の過程で、回折パターンのピークが２～３層膨潤から、１～２層膨潤状態にシフトしている。さらに、全体的に回折パターンがブロードである。これは、粉砕過程で、シート状のモンモリロナイトの引き裂かれるように粉砕され

たのではなく、図 3.2.5-3 に示すような二次粒子が劈開して細かな二次粒子になったために、比表面積が増えて自由水が吸着水となったためであると考えられる。このことは、別途実施された AFM によっても確認されている。

よって、力学的には、この粉砕過程によって材料は何ら変化しておらず、膨潤圧だけが異なる材料と見なしてよい。さらに、粉砕作業に起因するメカノケミカル反応に関しても考慮が必要であるとの指摘があるが、メカノケミカル反応が比表面積の増加に伴う化学的な活性の増加だとすれば、粉砕中に上記のような二次粒子の劈開しか発生していないとすると、メカノケミカル反応は、不活性な層間が粉砕という物理的な力によって活性化され、水が浸透できる層間が増えることであると言える。これは、まさに膨潤圧だけが変わっていることに他ならず、膨潤中には、モンモリロナイトの層間の陽イオンに水分子が集まるだけで、化学的な変質が生じているわけではないため、セメント系材料のような材料の比表面積の増加に伴う水和反応の促進などとは意味合いが異なるものと考えられる。

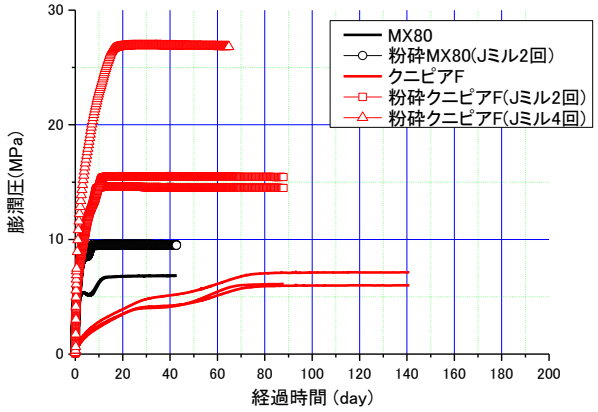


図 3.2.5-1　微粉砕モンモリロナイトの膨潤性能変化

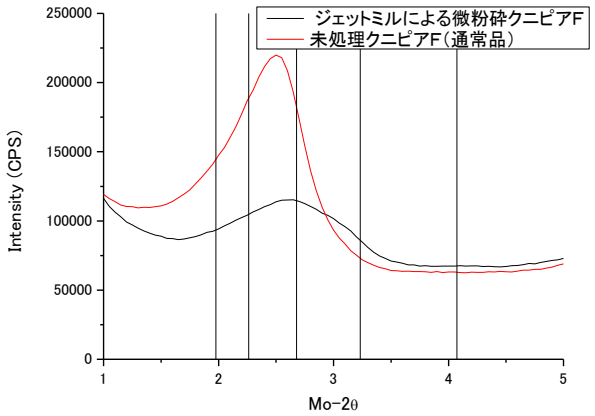


図 3.2.5-2　XRD によるモンモリロナイトの粉砕によるアスペクト比の変化の確認結果

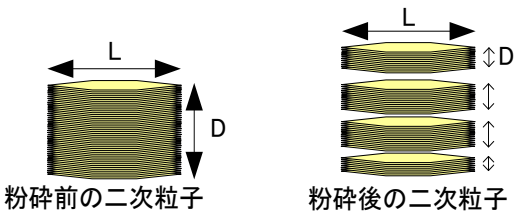


図 3.2.5-3　モンモリロナイトの粉砕によるアスペクト比の変化イメージ

図 3.2.5-4 にせん断試験のイメージを示す。本検討では、せん断試験として、等体積一面せん断試験を実施する。これは、せん断前の膨潤圧試験が容易であること、せん断中の体積拘束が容易であることなどのメリットがあるためである。図 3.2.5-4 に示すようなせん断箱を図 3.2.5-5 に示す一面せん断試験機にセットしてせん断を行った。図 3.2.5-6 に示すように、下せん断箱には凹凸をつけたポーラスメタルを設置し、凸部を連ねた位置にせん断面が発生するようにした。表 3.2.5-1 に試験ケースの一覧を示す。

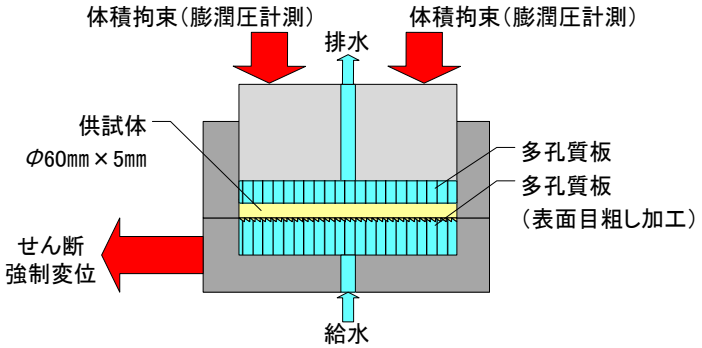


図 3.2.5-4　せん断試験イメージ図

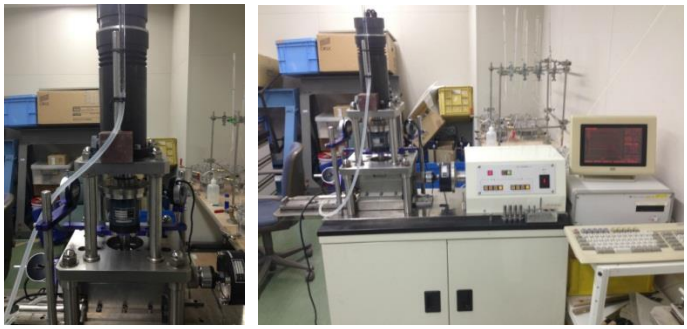


図 3.2.5-5　一面せん断試験機の全景

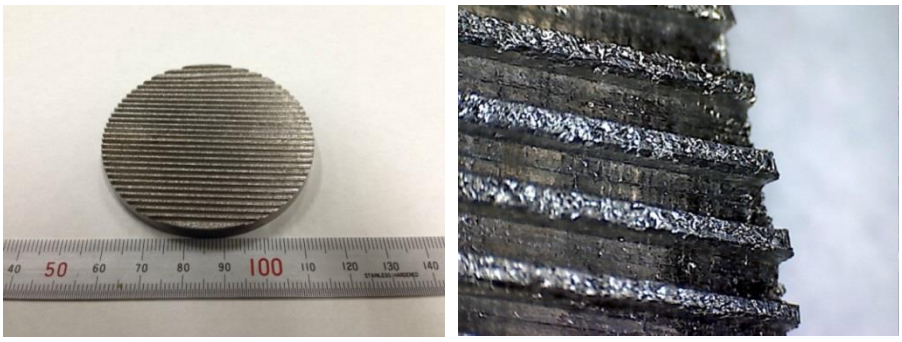


図 3.2.5-6　下せん断箱の凹凸を施したポーラスメタル

表 3.2.5-1　せん断試験ケース

鉱物	ミル	間隙液組成	乾燥密度 (Mg/m³)	備考
モンモリロナイト（クニピア F)	0 回	蒸留水	1.2	膨潤圧の影響等体積せん断
	4 回		1.2	
鉱物	ミル	間隙液組成	1.2	備考
カオリンナイト	0 回	蒸留水	1.2	膨潤圧の影響等体積せん断
	4 回		1.2	

試験では、膨潤圧のみが異なるモンモリロナイトのせん断試験に加え、鉱物の微粉砕がそのせん断強度に及ぼす影響を調べるために、鉱物組成、間隙液組成、密度、飽和度が同じ非膨潤性材料であるカオリンナイト供試体のせん断試験のケースも実施した。微粉砕の有無が強度に影響しないという結果が得られれば、メカノケミカルによるせん断強度への影響は小さいと言える。

図 3.2.5-7 にモンモリロナイトとカオリンの等体積一面せん断試験中の応力経路を示す。図から、微粉砕したカオリンは、微粉砕したモンモリロナイトに比べ、圧縮し難く、乾燥密度 1.2Mg/m³ に一次元排気圧縮するのに 2.13MPa の鉛直応力が必要であった。これに対して、未粉砕カオリンでは、未粉砕モンモリロナイトに比べ乾燥密度 1.2Mg/m³ に一次元排気圧縮するのに必要な鉛直応力は 0.23MPa であり、未粉砕のモンモリロナイトに比べて小さな鉛直応力であった。

地盤材料のような粉体材料の強度は、一般的に有効拘束圧に依存する。モンモリロナイトもカオリンの場合、初期鉛直応力が大きい微粉砕試料の方が、せん断強度が増加した。しかしながら、微視的に考えると、モンモリロナイトの場合、この有効拘束圧の増加分にはモンモリロナイトの膨潤圧と鉱物間の接触応力である有効応力が含まれるものと考えられるが、カオリンの場合には、拘束圧の増加は、有効応力の増加分のみであると考えられる。しかしながら、モンモリロナイトの有効拘束圧の増加のうち、モンモリロナイトの膨潤圧と鉱物間の接触応力である有効応力を分離することが難しい。そこで、図 3.2.5-7 を各試験の初期鉛直応力で無次元化することによって、初期鉛直応力の違いを排除して強度の相違を議論した。本試験では、せ

ん断直前の乾燥密度も 1.2Mg/m^3 で揃えてせん断試験を行っているため、強度の増減に影響を及ぼす因子は膨潤圧の大きさのみである。図 3.2.5-8 に初期鉛直応力で無次元化したせん断試験中のストレスパスを示す。図より、カオリンの場合では、粉砕の有無がピーク強度や残留強度に及ぼす影響は小さいと言えるのに対して、モンモリロナイトの場合では、微粉砕することでピーク強度と残留強度が増加していることが分かる。このことからも、膨潤圧が強度増加にある程度寄与していると言える。

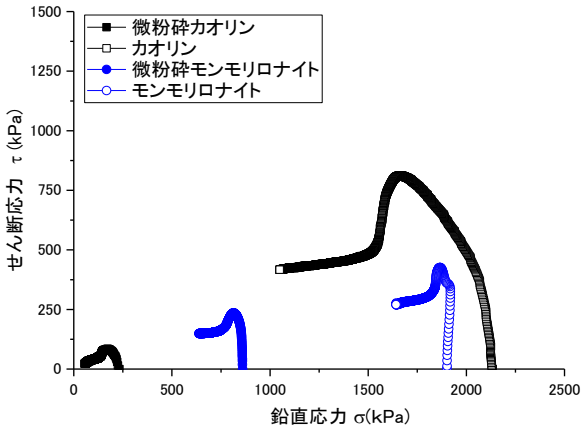


図 3.2.5-7　カオリンの等体積一面せん断試験中のストレスパス

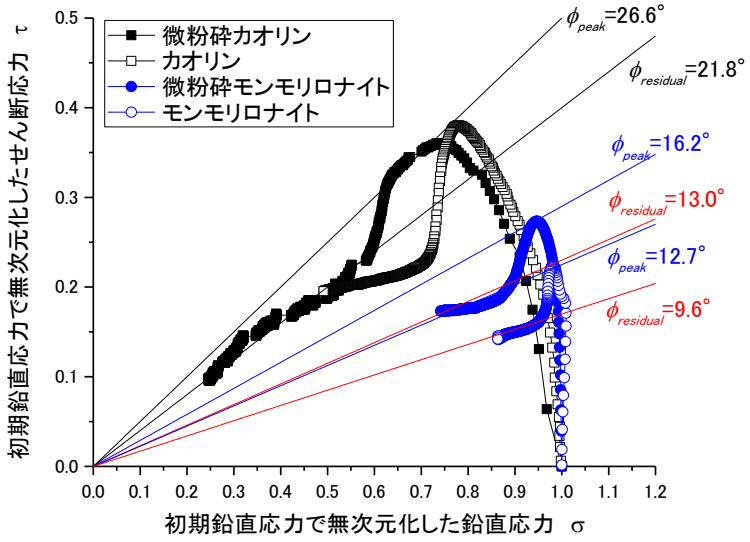


図 3.2.5-8　初期鉛直応力で無次元化したせん断試験中のストレスパス

(2)　モンモリロナイトの非排水せん断挙動（一次元排気圧縮～等体積一面せん断試験）

一般的に自然体積粘土の力学挙動は、限界状態理論に基づいて記述されることが多く、粘土の限界状態線は、その力学挙動を記述する上で重要な情報である。また、限界状態理論によれば、せん断試験から得られる限界状態線は、e-logP 平面では正規圧密曲線とほぼ平行に存在する。仮にベントナイト系人工バリア材料のせん断試験から得られる限界状態線が正規圧密曲線

と並行に存在する結果が得られれば、ベントナイト系人工バリア材料のせん断挙動のモデル化のために有用な情報である。そこで、本検討では、等体積一面せん断試験を実施し限界状態線と、正規圧密曲線と等価であることが示されている完全飽和線の関係を以下の手順で調べた。

試験手順は以下の通りである。

① 表 3.2.5-2 に示した所定の含水比に調整した人工クニゲル V1 を飽和点になるまで一次元排気圧縮する。
② ①の工程で作製した飽和供試体を除荷することなく、そのまま一面せん断に供する。
③ せん断中は体積一定条件を課し、鉛直応力と水平応力を計測する。

このようにすれば、一連の手順で完全飽和線と限界状態線が得られ、両者を e-logP 平面で整理することで、両者の関係を明確にすることができる。ただし、この際、既往の研究から Ko 値は 1 を仮定して整理する。表 3.2.5-2 に試験条件を、図 3.2.5-9 に得られるせん断試験結果のイメージを示す。

表 3.2.5-2　等体積一面せん断試験ケース

鉱物	間隙液組成	初期含水比 (%)	飽和乾燥密度 (Mg/m³)	先行圧密圧力
人工クニゲル V1	蒸留水	15	1.938	一次元排気圧縮過程で取得
		25	1.623	

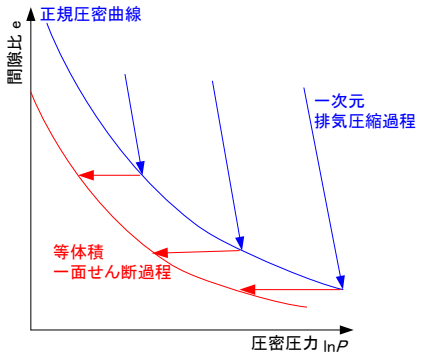


図 3.2.5-9　せん断試験結果のイメージ

表 3.2.5-3 に供試体諸元を示す。本試験では、一般的な等体積一面せん断試験装置を用いたため、表 3.2.5-2 に示した含水比 15%で飽和乾燥密度まで圧縮するためには荷重が足りなかった。そのため、含水比 18%の飽和乾燥密度である 1.8Mg/m³ 程度を高密度ケースとして試験を実施した。

表 3.2.5-3　供試体諸元

	No.1	No.2
土粒子の密度　Mg/m³	2.768	
下部ポーラスメタル溝体積　cm³	1.319	
直径　mm	60	60
高さ　mm	5.0	5.0
供試体体積　cm³	15.457	15.457
湿潤質量　g	31.61	33.58
含水比　%	24.97	18.34
乾燥質量　g	25.30	28.38
湿潤密度　Mg/m³	2.045	2.173
乾燥密度　Mg/m³	1.637	1.836
間隙比	0.691	0.508
飽和度　%	100.0	100.0

図 3.2.5-10 に一次元排気圧縮過程とせん断過程の乾燥密度と鉛直応力の関係、さらに間隙比と鉛直応力の関係を併せて示す。図に示すように、せん断終了時の鉛直応力を乾燥密度と鉛直応力の平面にプロットすると、その応力点を連ねた限界状態線は完全飽和線と平行関係にあることが分かる。このため、間隙比と鉛直応力の平面においては、完全飽和線と限界状態線が平行関係にならない。

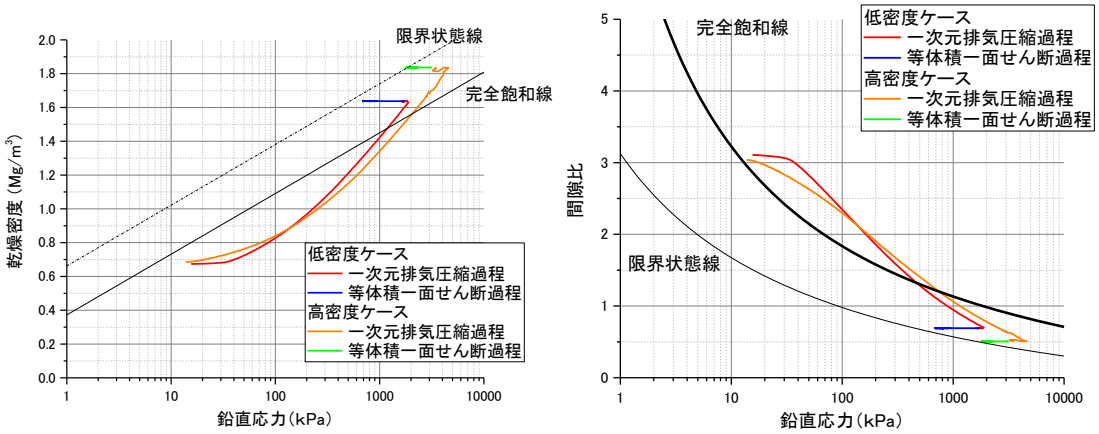


図 3.2.5-10　一次元排気圧縮過程とせん断過程の乾燥密度と鉛直応力の関係と間隙比と鉛直応力の関係

限界状態理論によれば[12]、ある応力比 $\eta(=q/p')$ で圧密された粘土の正規圧密曲線と限界状態線の間隔は、次式で与えられる。

$$\Delta e=(\lambda-\kappa)\left(1-\frac{\eta}{\mathrm{M}}\right) \qquad \text{（式 3.2-22）}$$

ただし、λ は圧縮指数（=0.434*Cc*）、κ は膨潤指数（=0.434*Cs*）、M は限界状態応力比である。このため、e ～ $\ln p'$ 平面において限界状態線と正規圧密曲線が応力に依らず平行関係にあること

が分かる。

一方、図 3.2.5-10 に示したように、乾燥密度ρ_d～$\ln p'$平面で限界状態線と完全飽和線が平行関係にあると仮定すると、e～$\ln p'$平面において限界状態線と正規圧密曲線は平行とはならない。ここで、飽和したベントナイトの静止土圧係数 Ko が 1 であったという実験事実[13]に基づいて、ベントナイトが等方材料であると仮定すれば、$\eta(=0/p')=0$であるから、(式 3.2-22) は、

$$\Delta e=\lambda-\kappa \qquad \text{(式 3.2-23)}$$

となる。さらに、図 3.2.5-10 に示したe～$\ln p'$関係のように、低間隙比になるほど限界状態線と正規圧密曲線の間隔が広がるためには、低間隙比（高密度）になるほど、λとκの差が大きくなる必要がある。

ここで、限界状態理論に基づけは、(式 3.2-23) は、

$$\Delta e=\lambda-\kappa=(1+e_0)MD \qquad \text{(式 3.2-24)}$$

と書き直せるので、限界状態応力比Mやダイレイタンシー係数Dが間隙比（密度）に依存するという取扱いも考えられる。

図 3.2.5-11 には、せん断変位とせん断応力の関係を示す。高密度のケースはピーク強度までは線形的に応力が増加し、ピーク強度後に残留状態に漸近する傾向を示しているのに対して、低密度のケースはピーク強度までの応力増加も緩やかであり、残留強度とピーク強度の差異も小さい。これは、自然堆積粘土のせん断挙動に照らして考えれば、高密度のケースが重い過圧密で低密度のケースが軽い過圧密状態であるようにも見える。

図 3.2.5-12 には、ストレスパスを示す。両者のストレスパスを比較すると、形状が明確に異なることが分かる。パスの立ち上がり方が異なることから、高密度のケースよりも低密度のケースにおいて負のダイレイタンシーが顕著である可能性がある。このことは、前述のe～$\ln p'$平面において限界状態線と正規圧密曲線は平行ではない理由として、限界状態応力比Mやダイレイタンシー係数Dが間隙比（密度）に依存するという考察と整合する。

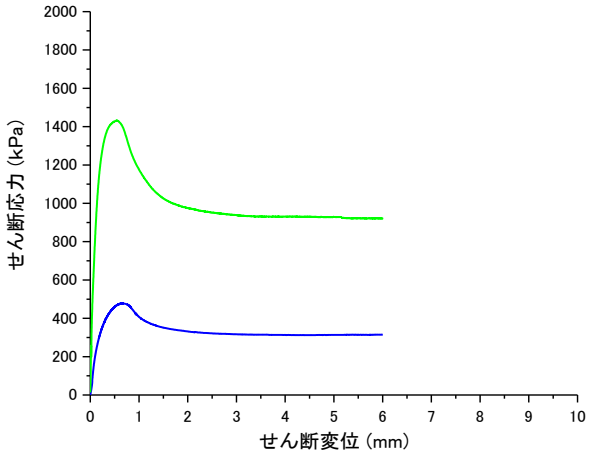


図 3.2.5-11　せん断変位とせん断応力の関係

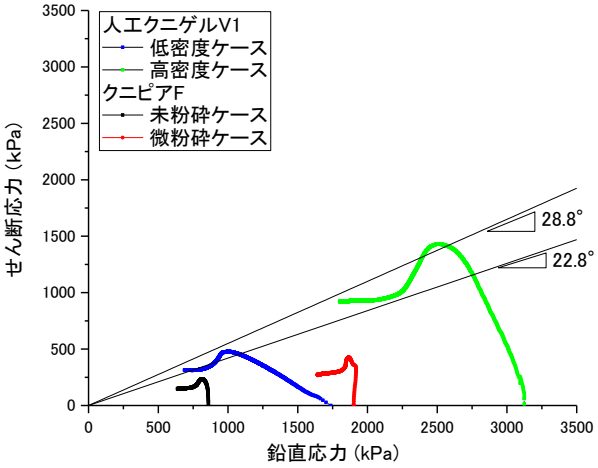


図 3.2.5-12　ストレスパス

前述のように、ベントナイト系人工バリア材料のせん断挙動が、鉛直応力の大小で応力経路が大きく異なることが分かった。有効応力経路の形状から、低密度供試体の場合、せん断初期に負のダイレイタンシーが発生していることが予想されたが、それ以外にも拘束圧と膨潤圧の大小関係によってせん断面付近に局所的な膨潤が発生し、せん断挙動が変化した可能性もある（図 3.2.5-13）。そこで、表 3.2.5-4 に示すようなケースに対して一面せん断を実施し、拘束圧と膨潤圧の大小関係によるせん断挙動の違いを調べた。

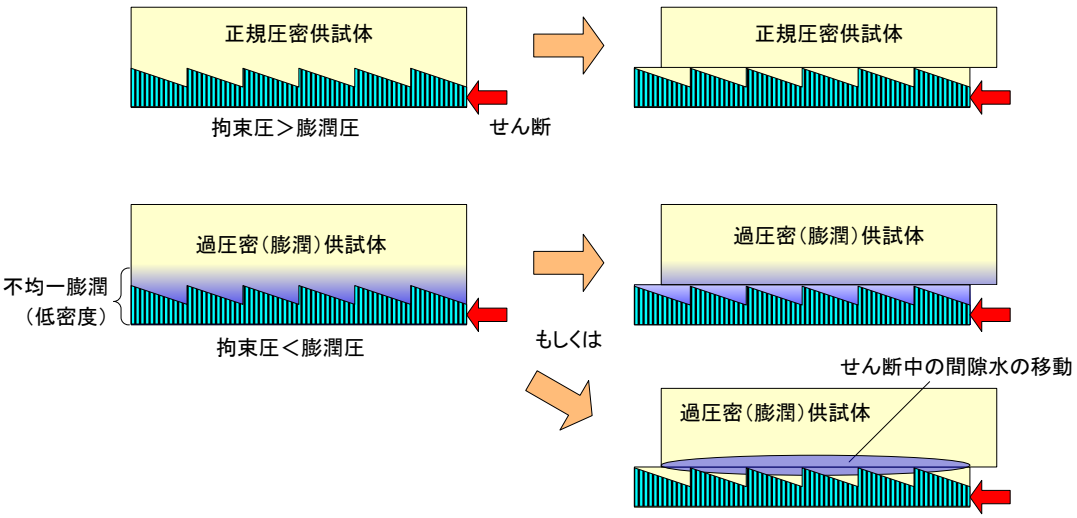


図 3.2.5-13　せん断試験中の供試体内の変化イメージ図

表 3.2.5-4　膨潤圧の影響評価試験ケース

鉱物	間隙液組成	初期 乾燥密度 (Mg/m³)	拘束圧（上載圧） (MPa)	備考
クニゲル V1	蒸留水	1.6	0.5	完全飽和線から推定される膨潤圧 1.45MPa
			1.0	
			2.0	

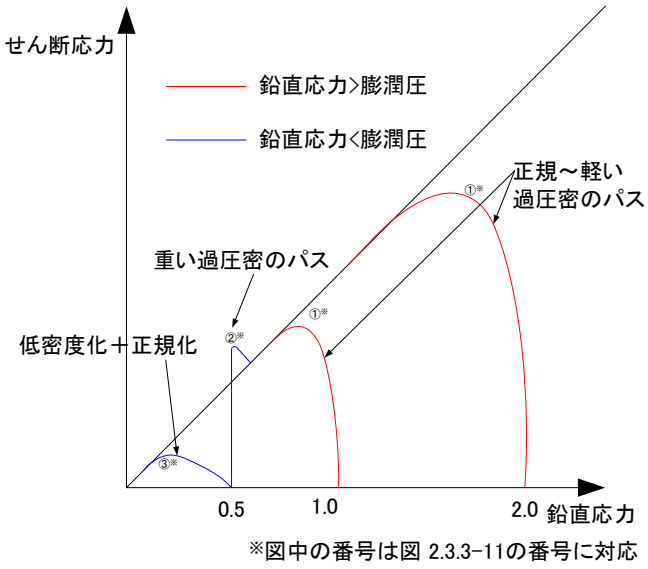


図 3.2.5-14　せん断試験成果のイメージ図

平成 27 年度の試験[4]では、一次元排気圧縮後に拘束圧（上載圧）を付与するため、試験手順を以下ようにした。

① 表 3.2.5-2 に示した所定の含水比に調整した人工クニゲル V1 を飽和点になるまで一次元排気圧縮する。
② 体積拘束した条件で所定の拘束圧を付与する。
③ 拘束圧一定条件で、給排水を許容した状態で体積拘束を解除する。
④ 圧密、若しくは膨潤挙動が収束したら一面せん断に供する。
⑤ せん断中は再び体積一定条件を課し、鉛直応力と水平応力（せん断応力）を計測する。

図 3.2.5-15 にはせん断試験中の乾燥密度の経時変化を示す。図から、拘束圧が 2.0MPa の場合、膨潤（乾燥密度が低下）することなく、圧密（乾燥密度が増加）している。一方、拘束圧が 1.0MPa と 0.5MPa の場合は膨潤（乾燥密度が低下）していることが分かる。このことから、本試験の場合、膨潤圧が 1.0～2.0MPa の間であることが分かった。完全飽和線から推定されるクニゲル V1 の膨潤圧は 1.45MPa であり、概ね整合する。ただし、供試体とセルの界面の摩擦や凹凸をつけた底部多孔質板などの影響が含まれている可能性がある。

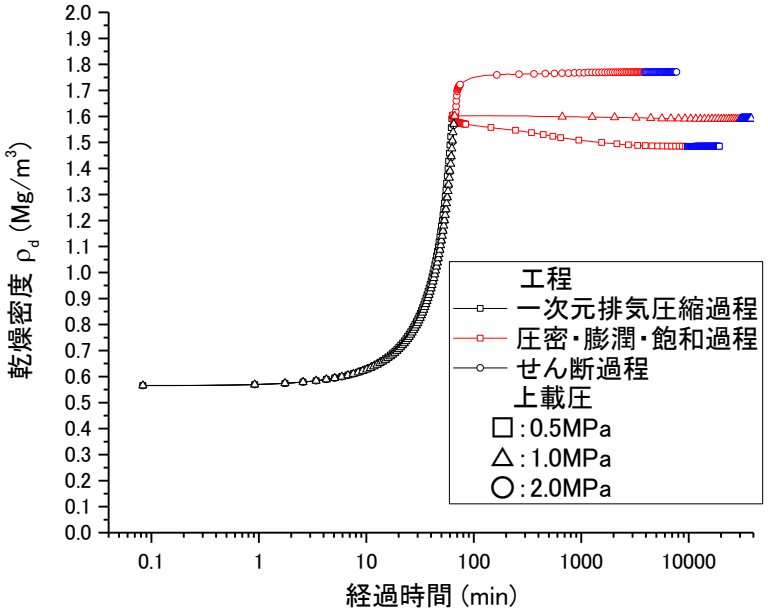


図 3.2.5-15　せん断試験中の乾燥密度の経時変化

図 3.2.5-16 には、せん断中の応力ひずみ関係と有効応力経路を示す。なお、有効応力経路の鉛直応力は、せん断面に作用している値と考えられる供試体下面で計測されている値を使用した。供試体下面（せん断面）に作用している垂直応力は供試体とせん断リングの間の摩擦により、供試体上面に作用している垂直応力よりも小さくなる。

図より、応力ひずみ関係は軟化型を示し、せん断変位が 1 ㎜程度でピーク強度に達し、その後、緩やかに残留強度に至っている。拘束圧が 2.0MPa のケースでは、せん断前の圧密過程で圧密挙動を示しており、応力状態は正規状態となっていると考えられるが、正規状態であっても応力ひずみ関係が軟化型となっている。

有効応力経路では、拘束圧が 2.0MPa のケースでは、せん断初期に急勾配で立ち上がっており、平成 26 年度[3]に実施した高密度ケース（拘束圧が大きなケース）と類似の形状を示している。一方、せん断前の圧密過程で膨潤挙動を示した拘束圧が 0.5MPa のケースでは、応力状態が過圧密状態となっていると考えられるため、せん断初期の立ち上がりが他のケースよりも直線的であり、ピーク強度から残留強度に至る挙動は重い過圧密土の挙動に類似している。拘束圧が 1.0MPa のケースでは、両者の中間のような有効応力経路である。

図 3.2.5-17 には、応力履歴の違いによる有効応力経路の形状の違いを比較し易くするために、図 3.2.5-16 に示した有効応力経路を各拘束圧で正規化した有効応力経路を示す。図から、せん断初期の有効応力経路の立ち上がりの勾配は、拘束圧が低いほど急であることが分かる。このことは、過圧密状態の粘土を等体積せん断すると弾性的な挙動を示すために、せん断中拘束圧が変化しないが、正規圧密状態の粘土を等体積せん断するとせん断中にダイレイタンシーに伴う過剰間隙水圧の分だけ有効応力が低下する（有効応力経路は左に移動する）という、従来の粘土の非排水せん断挙動と合致した挙動がベントナイトであっても得られることを示唆している。

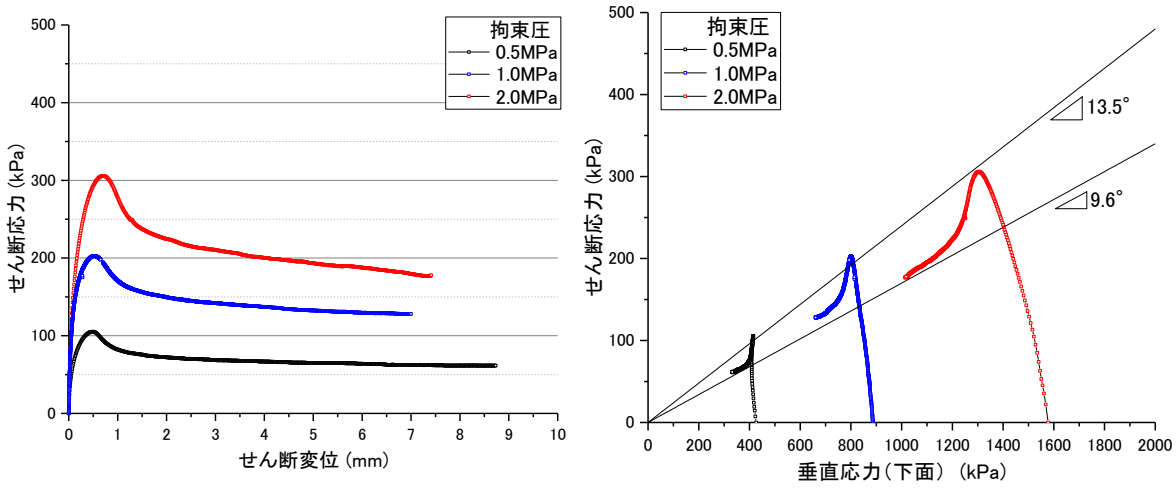


図 3.2.5-16　せん断中の応力ひずみ関係と有効応力経路

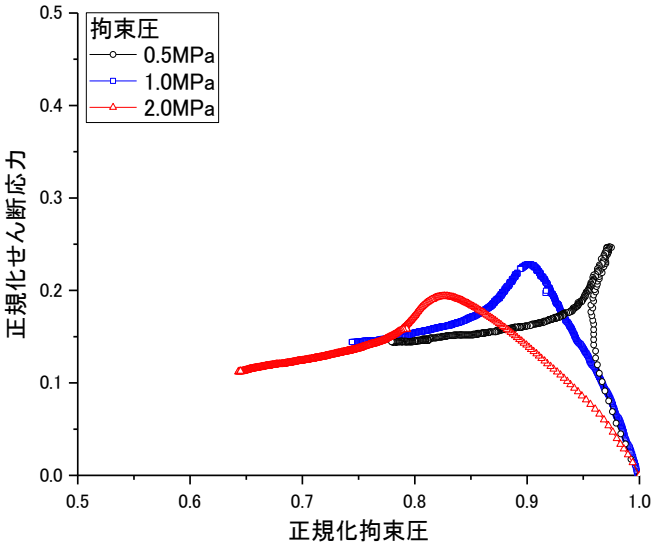


図 3.2.5-17　拘束圧で正規化した有効応力経路

図 3.2.5-18 には、ρd-logp 平面、及び e-logp 平面での全試験過程における応力経路を示している。図から、平成 26 年度の低密度ケースは一次元排気圧縮後に応力を維持したままでせん断されているのに対して、高密度ケースは一次元排気圧縮後に応力が低下（図中赤丸箇所）していることが分かる。これは、言い換えれば、平成 26 年度の低密度ケースは正規圧密状態、高密度ケースは過圧密状態でせん断されていることになる。このことは、平成 27 年度の試験結果から得られた、応力履歴による有効応力経路の変化とも整合している。図 3.2.5-13 で説明すれば、高密度ケースが過圧密供試体であり、低密度供試体が正規圧密供試体に相当することになる。

ベントナイト系人工バリア材料であっても、正規圧密状態ではせん断時に過剰間隙水圧が発生することが分かったが、ベントナイト系人工バリア材料の場合、過剰間隙水圧の発生領域では浸透膨潤による局所的な密度低下も考えられる。一般的な過圧密粘土供試体における非排水

せん断時の有効応力経路は、せん断応力が漸増して限界状態に至るが、ベントナイト系人工バリア材料の場合、正規圧密状態であってもピーク強度を示す。さらに、一般的な過圧密粘土供試体における非排水せん断時の有効応力経路は直線的に拘束圧軸に対して垂直に増加するのが典型的であるが、本試験における過圧密供試体のせん断時の有効応力経路は反り上がる傾向を示す。

これらの一般的な粘性土と異なる挙動の原因が、図 3.2.5-13 に示したような、せん断時の間隙水のマイグレーションに伴う浸透膨潤による影響であるかどうかは、せん断試験後の供試体の速やかな解体などを行い、含水比分布や密度分布を取得する必要がある。今後の課題である。

さらに、図 3.2.5-18 に示した、ρ d-logp 平面、及び e-logp 平面での全試験過程における応力経路では、一次元排気圧縮終了時の応力が完全飽和線を越えている。これは、垂直応力を供試体下面で評価していること、供試体の底面に凹凸があるためであると考えられる。

限界状態線は、平成 25 度の結果から規定しているが、平成 26 年度の結果も併せて、平成 27 年度の結果もほぼ同じ限界状態線に至っている。このことから、ベントナイト系材料の限界状態線は、応力履歴に依らず、間隙比と拘束圧の関係において平行にならず、乾燥密度と間隙比の関係において平行と見なすことが妥当と考えられる。

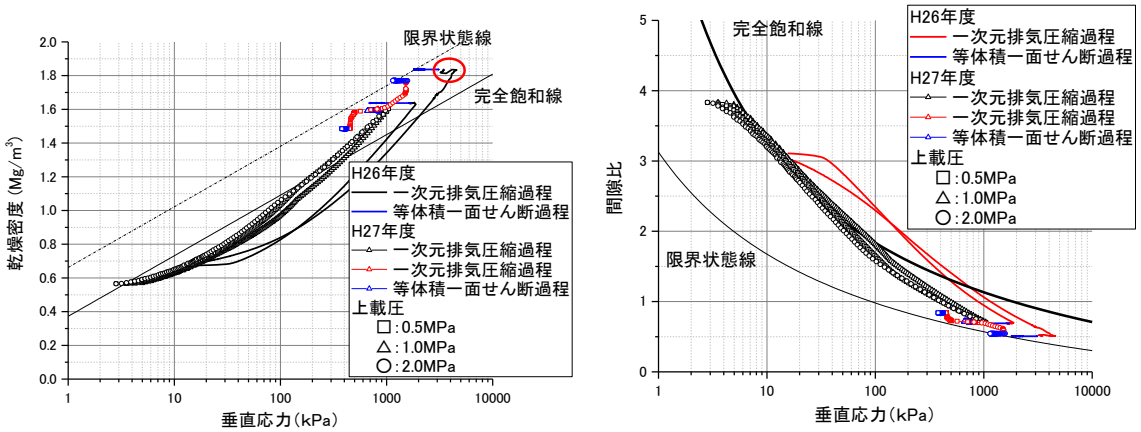


図 3.2.5-18　ρ_d-logp 平面、及び e-logp 平面での全試験過程における応力経路

(3)　せん断挙動に対する変質影響評価

本検討では、これまで、図 3.2.5-19 に示すような試験装置を用いて膨潤圧試験を実施し、ベントナイト系人工バリア材料の膨潤挙動に対して変質挙動が及ぼす影響について検討を行ってきた。その一方で、図 3.2.5-20 に示すような試験装置を用いて、蒸留水を用いた一面せん断試験を実施して、主にせん断時の飽和乾燥密度などの応力履歴をパラメータとしたせん断挙動について検討してきた。平成 28 年度に、図 3.2.5-20 示すような一面せん断試験装置を用いて、せん断挙動に対する変質影響評価を実施した。

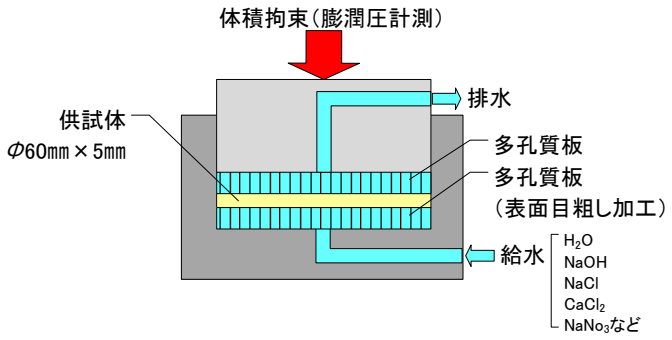


図 3.2.5-19　膨潤挙動に対する変質影響評価のイメージ図

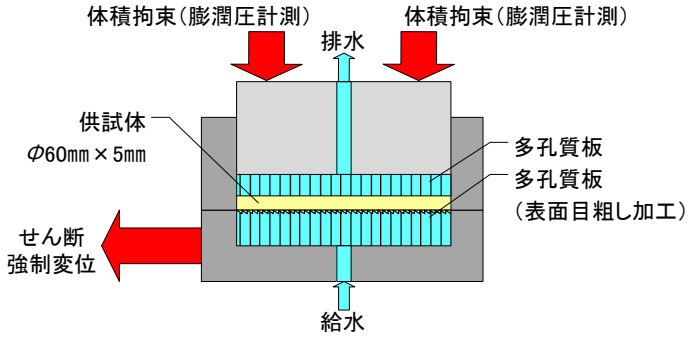


図 3.2.5-20　せん断挙動に対する変質影響評価のイメージ図

供給液は比較のための蒸留水と NaCl 水溶液と $CaCl_2$ 水溶液として、イオン強度はどちらも 0.1 とした。試験手順は以下の通りである。

① せん断箱内で、蒸留水を用いて乾燥密度 1.6Mg/m³ の飽和含水比(26%程度)に調整したクニゲル V1 を、過剰間隙水圧が発生しないように十分にゆっくりと一次元排気圧縮し、乾燥密度 1.6Mg/m³ になるようにする。

② 供試体下面から供給水を作用させる。

③ 体積一定条件で一面せん断試験を実施する。

④ せん断試験後はせん断面の鉱物分析を行う。

これらのケースをまとめると表 3.2.5-5 のようになる。図 3.2.5-21 には試験結果のイメージを示す。

表 3.2.5-5　せん断挙動に対する変質影響評価試験ケース

鉱物	一次元排気圧縮時の間隙液組成	供給液	イオン強度	初期乾燥密度 (Mg/m³)	備考
クニゲル V1	蒸留水	H_2O	－	1.6	供給液をせん断面に供給し変質させる
		NaCl	0.1	1.6	
		$CaCl_2$	0.1	1.6	

※NaOH のモル濃度をパラメータに振るとイオン強度の影響評価になる（瞬時に変質しない）ので、Ca 型化の影響が見込める $CaCl_2$ を加えた。

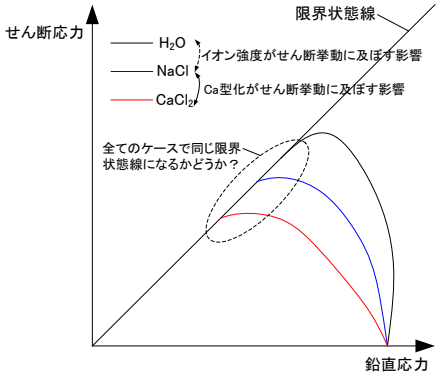


図 3.2.5-21　せん断試験成果のイメージ図

表 3.2.5-6 には、せん断挙動に対する変質影響評価試験の各工程時の供試体諸元を示す。一次元排気圧縮前と直後は概ね同じ応力履歴を経ていることが分かる。一方、一次元排気圧縮後に液種を変更させた場合に応力に変化が発生している。

表 3.2.5-6　せん断挙動に対する変質影響評価試験の供試体諸元

	材料			蒸留水	NaCl 水溶液	$CaCl_2$ 水溶液
一次元排気圧縮前	土粒子密度	ρ_s	(g/cm³)	2.733	2.733	2.733
	直径	D	(cm)	6.000	6.000	6.000
	高さ	H_0	(cm)	1.5000	1.5000	1.5000
	断面積	A	(cm²)	28.274	28.274	28.274
	体積	V_0	(cm³)	42.412	42.412	42.412
	溝体積	V_t	(cm³)	1.319	1.319	1.319
	全体積	V_0	(cm³)	43.731	43.731	43.731
	湿潤質量	m_t	(g)	30.78	30.64	30.72
	含水比	w	(%)	24.46	23.91	24.23
	乾燥質量	m_d	(g)	24.73	24.73	24.73
一次元排気圧縮後	垂直応力（上面）		(kPa)	1944.64	1957.61	1667
	垂直応力（下面）		(kPa)	1786.07	1809.65	1521.40
	垂直変位		(mm)	10.000	10.000	1376.99
	供試体高さ		(mm)	5.000	5.000	10.000
	乾燥密度		(g/cm³)	1.600	1.600	5.000
	間隙比		(---)	0.708	0.708	1.600
	飽和度		(%)	94.4	92.3	0.708
せん断直前（液種変化後）	垂直応力（上面）		(kPa)	1944.64	2258.85	1523.20
	垂直応力（下面）		(kPa)	1786.07	1149.45	1238.46
	垂直変位		(mm)	10.000	1091.69	1177.75
	供試体高さ		(mm)	5.000	0.000	0.000
	乾燥密度		(g/cm3)	1.600	5.000	5.000
	間隙比		(---)	0.708	1.603	1.600
	飽和度		(%)	94.4	93.94	93.49

図 3.2.5-22 には ρ_d-log$P$ 平面、及び e-log$P$ 平面での全試験過程（一次元排気圧縮～溶液作用～等体積一面せん断）における応力経路を示す。図には、図 3.2.5-18 に示した完全飽和線と限界状態線も併せて示す。図から、各ケースの違いは等体積せん断過程のみであるため、全体的に大きな差異は見られない。

一次元排気圧縮中の間隙水は蒸留水であるため、全てのケースで圧縮中の経路はほぼ一致している。ここで、一次元排気圧縮時の飽和点が H_2O の完全飽和線と一致していないのは、下面のポーラスメタルの凹凸の影響であると考えられる。その後、溶液を作用させた際の応力の変

化量は、図 3.2.5-22 中に併せて示した蒸留水とイオン強度 0.1 の NaOH 水溶液の完全飽和線の差とほぼ同程度であった。また、図 3.2.5-23 に示すように、せん断強度はまだ完全に残留状態には至っていないため、せん断過程の最終応力状態は限界状態に向かって推移している過程であると考えられる。液種を変化させても、限界状態に至る過程は大差なく、図 3.2.5-22 中に併せて示したこれまでの検討から取得した限界状態線に対して概ね整合する結果となった。このことから、液種が限界状態に及ぼす影響は小さい可能性がある。ただし、前述の一次元排気圧縮試験の結果から、間隙水のイオン強度が及ぼす影響は低応力レベル（低乾燥密度領域）において非常に大きいことから、低乾燥密度の場合の結果も実施する必要がある。

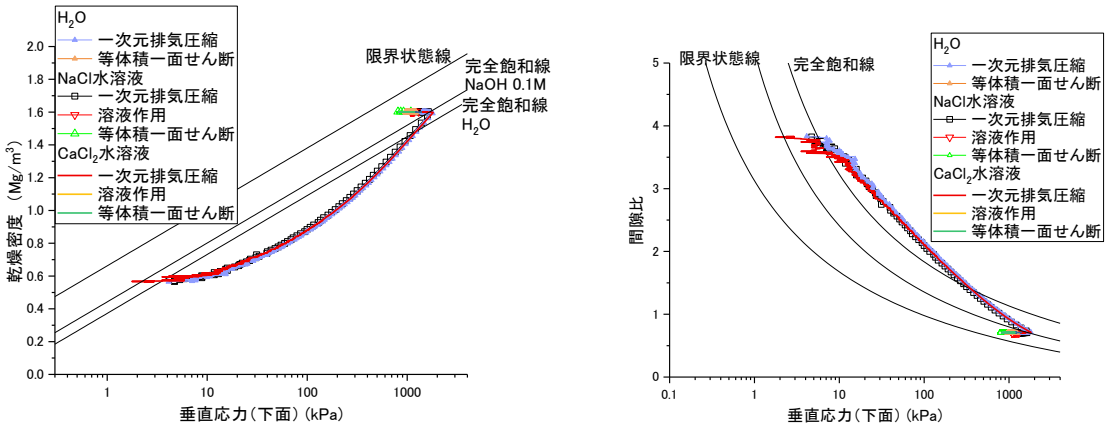


図 3.2.5-22　ρ_d-logp 平面、及び e-logp 平面での全試験過程における応力経路

図 3.2.5-23 左図に液種の違いによるせん断挙動の違いを示す。全てのケースで一次元排気圧縮過程までは蒸留水を使用しているため、先行圧密圧力は同等と言えるが、一次元排気圧縮後に溶液を作用させた後に等体積一面せん断に移行するため、それぞれのケースで等体積一面せん断直前の鉛直応力（図 3.2.5-23 左図の X 切片）が異なっている。

全てのケースの有効応力経路は、図 3.2.5-16 に示した有効応力経路の正規圧密の場合に類似した形状であることが分かる。ただし、応力経路の形状は、蒸留水と NaCl 水溶液のケースで類似しており、$CaCl_2$ 水溶液のケースは、他のケースに比べ応力経路の立ち上がりが緩い。さらに、蒸留水のケースは平成 27 年度のピーク強度での ϕ や残留強度での ϕ と同様であったのに対し、NaCl 水溶液と $CaCl_2$ 水溶液を作用させたケースは、蒸留水よりもピーク強度と残留強度が若干増加した。また、NaCl 水溶液と $CaCl_2$ 水溶液で比較すると、ピーク強度に若干の差異はあるものの、残留強度は概ね同等であった。

図 3.2.5-23 右図には、せん断変位とせん断応力の関係を示す。図に示すように、せん断直前の垂直応力が若干異なるのにも拘らず、蒸留水と NaCl 水溶液のケースのせん断変位とせん断応力の関係は全てのケースで概ね一致している。$CaCl_2$ 水溶液のケースは、他のケースよりも剛性が小さめで、ピーク強度から残留強度に至る過程が緩やかである。

図 3.2.5-24 には、せん断直前の鉛直応力で正規化した有効応力経路を示す。図から、蒸留水から NaCl 水溶液に間隙水が変化すると、ピーク強度や残留強度が増加する可能性があること

が分かる。また、蒸留水から $CaCl_2$ 水溶液に変化すると、ピーク強度や残留強度が増加するとともに、ダイレイタンシーによる過剰間隙水圧の発生状況が変化する可能性があることが分かる。

図 3.2.5-25 には各種応力の経時変化を示す。蒸留水のケースでは、せん断中に正のダイレイタンシーが発生し、一時的に垂直応力が増加に転じていることが分かる。この垂直応力の増加がダイレイタンシーによるものか局所的な膨潤によるものかは不明である。一方、NaCl 水溶液のケースでは、垂直応力はせん断中に漸減し、せん断応力はなだらかなピークを示し、その後わずかに減少して定常に至っている。

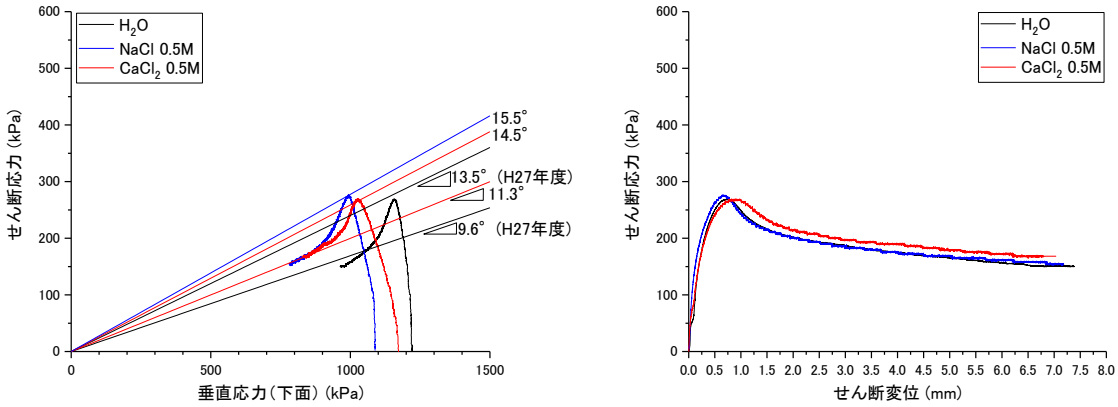


図 3.2.5-23　液種の違いによるせん断挙動の違い

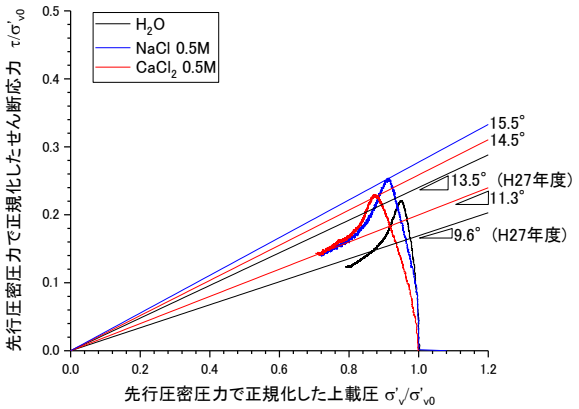


図 3.2.5-24　液種の違いによるせん断挙動の違い（正規化した有効応力経路）

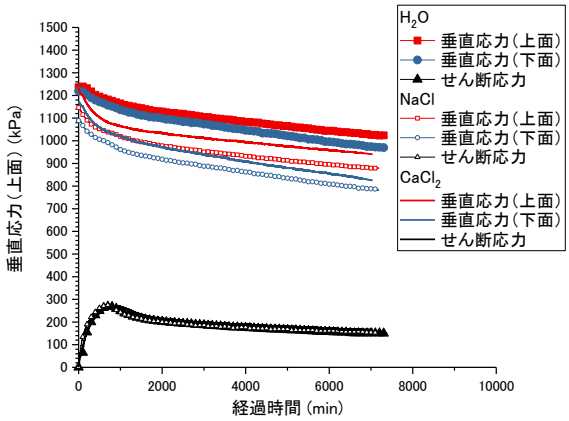


図 3.2.5-25　液種の違いによる各種応力の経時変化の違い

図 3.2.5-26 には、図 3.2.5-25 に示した供試体の上面と下面の垂直応力の差から算出した摩擦応力の推移を示す。蒸留水に比べて NaCl 水溶液のケースと $CaCl_2$ 水溶液のケースの摩擦応力が大きいことが分かる。また、蒸留水のケースと NaCl 水溶液のケースでは、摩擦応力の大きさは異なるが、せん断に伴う推移の傾向はほぼ同じである。

図 3.2.5-27 には、摩擦応力に各応力レベルで算出したφ'を摩擦係数と見なして水平応力を算出し、垂直応力に三角形分布を仮定して重心位置で算出した垂直応力を用いて Ko 値（水平応力/垂直応力）のせん断中の推移を示す。図から、ピーク強度付近までは Ko 値が減少し、等方状態（Ko=1）付近まで低下するが、その後、せん断応力が残留状態に至る過程で Ko 値は漸増していることが分かる。Ko 値の推移は、NaCl 水溶液のケースと $CaCl_2$ 水溶液のケースは概ね一致しており、蒸留水のケースは、他のケースとその傾向は同様であるが、一定間隔で小さい傾向を示している。

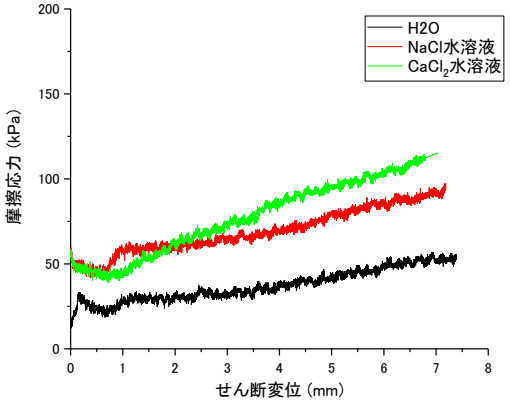


図 3.2.5-26　側面摩擦の推移

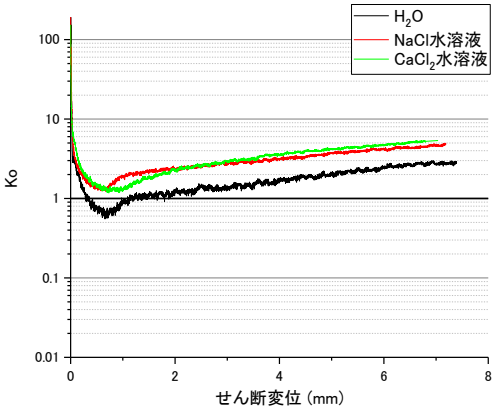


図 3.2.5-27　側面摩擦から算出した Ko 値の推移

(4)　三軸圧縮試験によるベントナイト系人工バリアのせん断挙動評価

等体積一面せん断によるせん断挙動評価には以下のような得失が存在する。欠点としては、

①　せん断中主応力が回転する。

②　仮定をしなければ平均有効主応力~せん断応力関係を取得できない。

③　ひずみの定義が出来ない。

などが挙げられ、長所としては、

④　供試体サイズが小さい。

⑤　せん断面をある程度制御できる。

⑥　体積拘束が容易である。

などが挙げられる。

一方、三軸 $\overline{CU}$ 試験によるせん断挙動評価には以下のような得失が存在する。欠点としては、

①　供試体寸法が大きい(φ50 ㎜×H100 ㎜程度が一般的)。

②　拘束圧付与に時間が掛かる。

③　飽和中の膨潤挙動に対して体積拘束が難しい。

などが挙げられ、長所としては、

④　３主応力を制御可能である。

⑤　平均有効主応力~せん断応力関係を取得できる。

⑥　応力ひずみ関係が取得できる。

⑦　間隙水圧を計測できる。

⑧　さまざまな応力履歴を与えられる。

などが挙げられる。

等体積一面せん断の欠点を解決することは困難であるが、三軸 $\overline{CU}$ 試験の欠点①、②は供試体寸法を小さくすることで解決可能である。そこで、三軸 $\overline{CU}$ 試験によるベントナイトのせん断挙動、限界状態線のモデル化にあたり、供試体寸法を小さくするための試験への供試体寸

法の影響についての検討、ベントナイトに混合する珪砂の寸法の試験への影響、試験時の拘束圧を決定するための三軸圧縮試験での検討を行った

1) せん断挙動評価に対する供試体寸法の影響せん断挙動評価に対する供試体寸法の影響

三軸 $\overline{CU}$ 試験の供試体寸法は、学会基準：土の三軸試験の供試体作製・設置方法（JGS0520-2000）に依れば、最大粒径 20mm 以下の材料の三軸せん断試験の場合の供試体は、直径 35 ㎜～100 ㎜として、供試体高さは直径の 1.5～2.5 倍の円筒形と定めている。ここでモンモリロナイトの 1 次粒子の粒子径は 100nm 程度と考えられるため、最大粒径 20mm に対して 20 万分の 1 であるのに対して、供試体寸法の範囲は 3 倍弱である。仮にベントナイト供試体の直径を 10 ㎜としても、最大粒径に対して直径が 10 万倍であるのに対して、最大粒径 20mm の材料の供試体直径を 100 ㎜とした場合はわずかに 5 倍である。このことからもベントナイト系人工バリア材料の直径を小さくすることはある程度の合理性があると考えられる。さらに、この供試体寸法は最大粒径でだけでなく、計測精度などの面からも規定されていると考えられるため、計測精度が担保出来る範囲で供試体寸法をベントナイト系人工バリア材料に合わせて小さくすることは、上記の多くの長所に鑑みて検討に値するものと考えられる。

そこで、平成 28 年度に、クニゲル V1 を用いて、供試体直径をパラメータとした 1 軸圧縮せん断試験を行い、試験から得られる一軸圧縮強さや変形係数などを比較し、ベントナイト系人工バリアの場合の妥当な供試体寸法を取得した。

試験ケースをまとめると表 3.2.5-7 の通りである。表に示す通り、供試体直径は 10mm、20mm、35mm、50mm の 4 通りであり、縦横比は 2:1 とした。また、乾燥密度は 1.6Mg/m^3 である。供試体寸法を検討する場合、供試体作製の容易さも重要である。そこで、供試体作製方法として、所定の高さの供試体を 1 回の静的締固め（仕上がり厚さ＝供試体高さ）とした場合と、所定の高さの供試体を 10 層に分割して 10 回の静的締固め（仕上がり厚さ×10＝供試体高さ）とした場合も比較した。

表 3.2.5-8 に供試体諸元を示す。また、表 3.2.5-8 には一軸圧縮強さ、破壊ひずみ、変形係数も併せて示す。

表 3.2.5-7　せん断挙動評価に対する供試体寸法の影響評価試験ケース

鉱物	間隙液組成	供試体直径 ϕ(mm)	供試体高さ	初期乾燥密度 (Mg/m^3)	1層当たりの仕上がり層厚(mm)		備考
クニゲル V1	蒸留水	10	ϕ×2	1.6	1 層締固め	20	各 3 回実施する
		20		1.6		40	
		35		1.6		70	
		50		1.6		100	
		10	ϕ×2	1.6	10 層締固め	2	各 3 回実施する
		20		1.6		4	
		35		1.6		7	
		50		1.6		10	

表 3.2.5-8　せん断挙動評価に対する供試体寸法の影響評価試験の供試体諸元および試験結果

供試体 No			φ10mm					
			1層締固め			10層締固め		
			No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3
直径	φ	(cm)	0.996	0.993	0.994	0.999	0.999	0.999
高さ	H	(cm)	2.038	2.036	2.034	2.005	2.002	2.000
体積	V	(cm^3)	1.589	1.578	1.577	1.571	1.568	1.567
湿潤質量	mt	(g)	3.0600	3.1100	3.1100	3.1360	3.1240	3.1250
乾燥質量	md	(g)	2.4900	2.5400	2.5100	2.5800	2.5780	2.5810
含水比	w	(%)	22.89	22.44	23.90	21.55	21.18	21.08
湿潤密度	ρt	(g/cm^3)	1.926	1.971	1.972	1.997	1.993	1.995
乾燥密度	ρd	(g/cm^3)	1.567	1.610	1.592	1.643	1.644	1.647
間隙比	e		0.744	0.698	0.717	0.664	0.662	0.659
飽和度	Sr	(%)	84.14	87.90	91.13	88.73	87.43	87.41
一軸圧縮強さ	qu	(kN/m^2)	1505.26	1664.56	1580.67	2137.17	2132.08	2299.44
破壊ひずみ	εf	(%)	5.41	5.46	5.86	4.36	4.30	4.86
変形係数	E50	(MN/m^2)	5.83E+01	6.14E+01	6.42E+01	8.72E+01	1.02E+02	8.50E+01
供試体 No			φ20mm					
			1層締固め			10層締固め		
			No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3
直径	φ	(cm)	1.995	1.993	1.994	1.998	1.998	1.998
高さ	H	(cm)	4.052	4.059	4.074	3.998	4.001	4.004
体積	V	(cm^3)	12.665	12.661	12.725	12.533	12.547	12.550
湿潤質量	mt	(g)	25.1900	25.0600	25.2800	25.0400	25.0460	25.0870
乾燥質量	md	(g)	20.3300	20.3400	20.4900	20.2140	20.3020	20.3050
含水比	w	(%)	23.91	23.21	23.38	23.87	23.37	23.55
湿潤密度	ρt	(g/cm^3)	1.989	1.979	1.987	1.998	1.996	1.999
乾燥密度	ρd	(g/cm^3)	1.605	1.607	1.610	1.613	1.618	1.618
間隙比	e		0.703	0.701	0.697	0.695	0.689	0.689
飽和度	Sr	(%)	93.00	90.45	91.63	93.94	92.68	93.39
一軸圧縮強さ	qu	(kN/m^2)	1507.62	1537.25	1455.75	1716.10	1785.65	1737.96
破壊ひずみ	εf	(%)	5.12	5.41	4.54	4.93	4.79	4.80
変形係数	E50	(MN/m^2)	8.83E+01	9.02E+01	7.58E+01	7.98E+01	7.93E+01	8.29E+01
供試体 No			φ35mm					
			1層締固め			10層締固め		
			No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3
直径	φ	(cm)	3.492	3.495	3.497	3.496	3.496	3.496
高さ	H	(cm)	7.004	6.997	6.992	6.998	7.001	7.001
体積	V	(cm^3)	67.091	67.128	67.138	67.151	67.210	67.192
湿潤質量	mt	(g)	134.5600	134.0200	134.3300	133.9900	134.0200	133.9800
乾燥質量	md	(g)	108.2800	107.6800	107.8600	107.9600	108.1600	108.6100
含水比	w	(%)	24.27	24.46	24.54	24.11	23.91	23.36
湿潤密度	ρt	(g/cm^3)	2.006	1.996	2.001	1.995	1.994	1.994
乾燥密度	ρd	(g/cm^3)	1.614	1.604	1.607	1.608	1.609	1.616
間隙比	e		0.693	0.704	0.701	0.700	0.698	0.691
飽和度	Sr	(%)	95.66	94.99	95.66	94.15	93.58	92.42
一軸圧縮強さ	qu	(kN/m^2)	1420.15	1436.29	1412.84	1453.60	1424.29	1509.74
破壊ひずみ	εf	(%)	4.85	5.03	4.23	4.42	4.40	4.35
変形係数	E50	(MN/m^2)	7.84E+01	7.17E+01	9.26E+01	9.36E+01	8.33E+01	9.68E+01
供試体 No			φ50mm					
			1層締固め			10層締固め		
			No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3
直径	φ	(cm)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.001	5.000
高さ	H	(cm)	9.993	9.998	10.008	9.993	9.990	10.011
体積	V	(cm^3)	196.215	196.336	196.523	196.202	196.196	196.526
湿潤質量	mt	(g)	392.8100	393.9000	394.9900	391.4900	393.0300	393.0500
乾燥質量	md	(g)	315.7300	316.6200	317.3900	315.3000	316.5300	316.3700
含水比	w	(%)	24.41	24.41	24.45	24.16	24.17	24.24
湿潤密度	ρt	(g/cm^3)	2.002	2.006	2.010	1.995	2.003	2.000
乾燥密度	ρd	(g/cm^3)	1.609	1.613	1.615	1.607	1.613	1.610
間隙比	e		0.698	0.695	0.692	0.701	0.694	0.698
飽和度	Sr	(%)	95.53	96.02	96.53	94.25	95.18	94.94
一軸圧縮強さ	qu	(kN/m^2)	1476.32	1547.66	1519.88	1397.18	1447.25	1406.53
破壊ひずみ	εf	(%)	5.35	5.86	5.67	4.36	3.84	4.31
変形係数	E50	(MN/m^2)	9.16E+01	8.90E+01	7.92E+01	8.21E+01	8.92E+01	7.42E+01

図 3.2.5-28 には様々な供試体寸法の一軸圧縮試験の結果として、応力とひずみの関係を示す。図には、供試体の作製方法の違いの影響も併せて示す。図から、供試体の寸法が大きくなる程、同じ方法で作製した応力ひずみ関係のばらつきが小さいことが分かる。一方、供試体の作製方法の違いによる応力ひずみ関係の違いは、φ35mm のケースが最も影響が小さく見える。

ここで、表 3.2.5-9 には、一軸圧縮試験後の供試体一覧を示す。写真から、1 層締固めに比べ、10 層締固めのせん断面が幾何学的に複雑であることが分かる。一般的に、締固め層内では、表面が高密度であり、底面が低密度になる。このため、1 層締固めは供試体の上面が高密度で底面が低密度である。一方、10 層締固めは各層毎に上面が高密度で底面が低密度となっている。物体の強度は最弱部で決まる為、締固め方法の相違に起因する低密度領域の位置の相違によってせん断面が異なると考えられる。また、せん断面が幾何学的に複雑になるほど強度が高くなると考えられるため、10 層締固めで作製した供試体の方が、1 層締固めで作製した供試体よりも強度が大きくなることが自然である。

このように考えると、供試体寸法でφ10mm、20mm の 10 層締固めが妥当な結果を示しており、φ35mm 以上になると、10 分割して締固めても各層内の密度分布が供試体全体の強度に対して大きな影響を及ぼしていることが予想される。

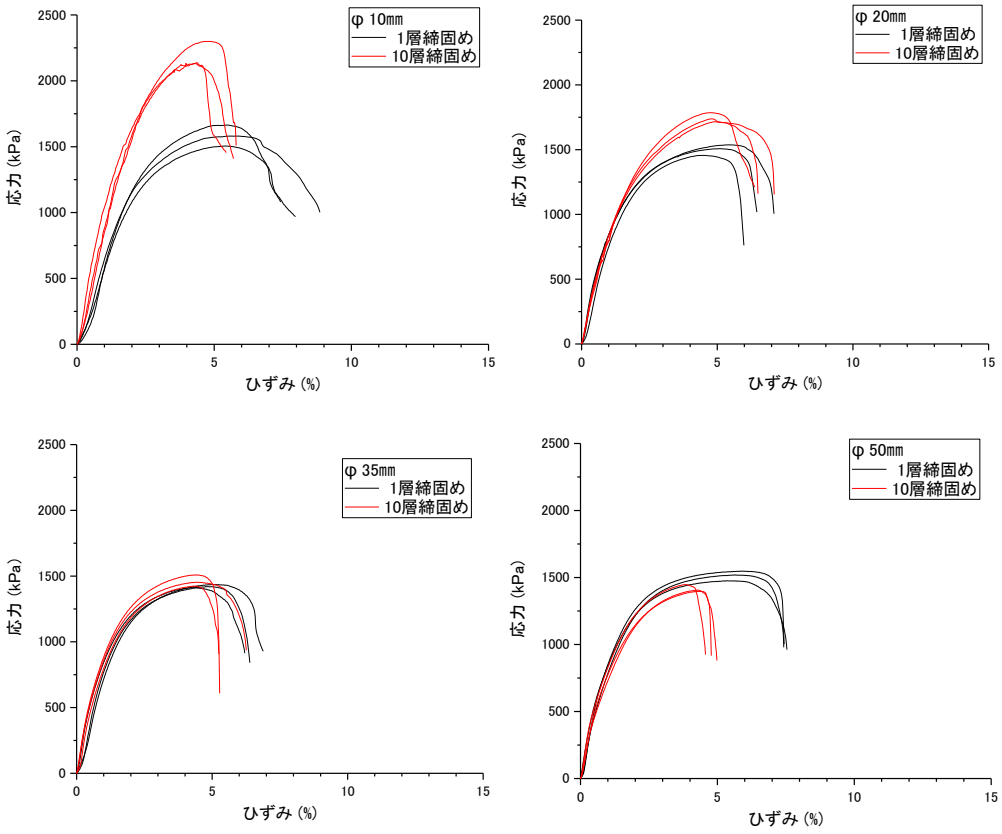


図 3.2.5-28　様々な供試体寸法の一軸圧縮試験結果（応力～ひずみ関係）

図 3.2.5-29 には、供試体寸法と一軸圧縮試験結果のまとめとして、供試体直径と一軸圧縮強度、変形係数、破壊ひずみの関係を示す。10 層締固めの一軸圧縮強度は、供試体寸法が小さくなる程大きくなり、1 層締固めは供試体寸法に鈍感である。ただし、1 層締固めの一軸圧縮強さは、10 層締固めの一軸圧縮強度の下限値と一致しており、φ10mm であっても 1 層締固めで供試体を作製すると密度の不均質さによって強度が低下することを示している。変形係数は供試体寸法や作製方法に対して鈍感であるが、φ10mm であるとばらつく傾向があることが分かる。これは、供試体寸法が小さく作製精度が悪化するためであると考えられる。破壊ひずみに関しては、10 層締固めの供試体では寸法に依らずほぼ一定であるが、1 層締固めの場合、供試体寸法が大きくなる程大きくなる傾向がある。これは、1 層締固めで供試体寸法が大きくなる程、密度の小さい領域が大きくなり、破壊に至るまでの変形量が増えるためだと考えられる。図 3.2.5-30 には、供試体作製時の撒出し厚と強度・剛性の関係を示す。撒出し厚が 20mm よりも小さくなると、強度と剛性が急激に増加する傾向を示している。このことからも、均質に供試体を作り、低密度領域の影響を小さくするためには供試体寸法を極力小さくする必要がある。一方、図 3.2.5-31 には、供試体寸法ごとの作製精度を示す。図から、締固め方法に依らずφ20mm の供試体のばらつきが最も小さいことが分かる。供試体寸法を小さくすると、わずかな人為的誤差の試験結果に及ぼす影響が大きくなるため、供試体寸法の決定には様々な観点から検討する必要がある。

以上から、一軸圧縮試験における供試体寸法の影響評価をまとめると表 3.2.5-10 のようになる。総合的に判断すると、圧縮せん断試験に供するベントナイト系人工バリア材料の寸法はφ20mm×高さ 40mm が妥当であると言える。また、締固め層数は、φ10mm で 10 層締固めの方が圧縮強度が高かったことから、φ20mm においても 20 層以上の締固め層数が望ましいと言える。ただし、あまり締固め層数を増やすと、1 層当たりの撒き出し量が小さくなり、均一に撒き出せなくなるなどの新たな誤差要因が生じるので注意を要する。

図 3.2.5-32 には、φ20mm×H40mm の供試体の一軸圧縮試験結果を示す。図から、φ20mm の供試体寸法でも十分な精度で乾燥密度の違いによる一軸圧縮強度の差異を表すことができ、再現性も担保出来ることが分かる。

表 3.2.5-9　一軸圧縮試験後の供試体一覧

供試体	作製方法	0°	90°	180°	270°
φ10mm	1 層締固め				
	10 層締固め				
φ20mm	1 層締固め				
	10 層締固め				
φ35mm	1 層締固め				
	10 層締固め				
φ50mm	1 層締固め				
	10 層締固め				

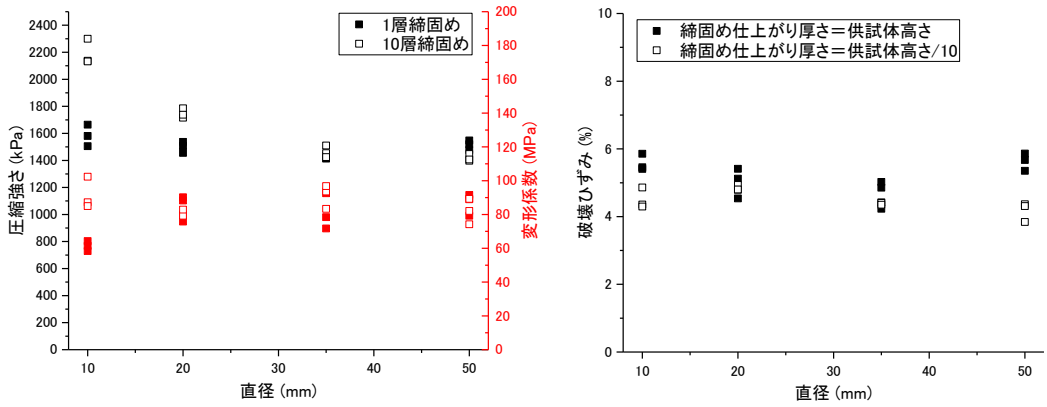


図 3.2.5-29　供試体寸法と一軸圧縮試験結果のまとめ

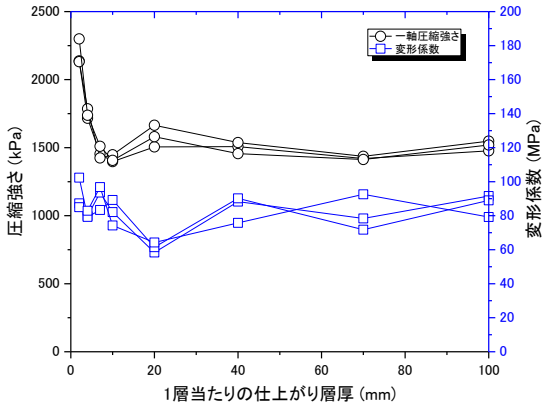


図 3.2.5-30　供試体作製時の撒出厚と強度・剛性の関係

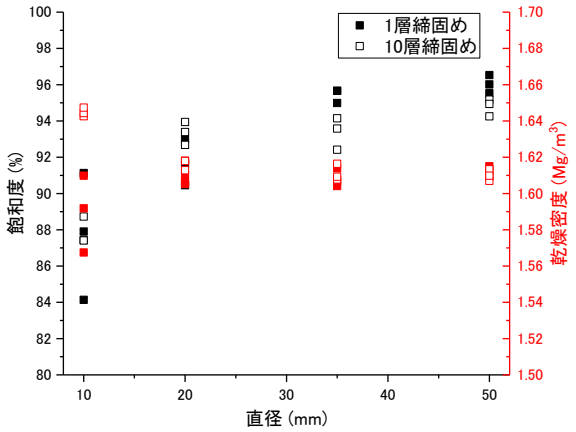


図 3.2.5-31　供試体寸法ごとの作製精度

表 3.2.5-10　一軸圧縮試験における供試体寸法の影響評価

供試体直径 (mm)	試験時間短縮効果	取り扱い	寸法精度	密度分布	試験精度	総合評価	
10	0.04	×	×	○	○	試験時間は非常に短縮できるが、取り扱いに難がある	○
20	0.16	○	○	○	○	試験時間が短縮できて、試験精度も確保できる	◎
35	0.5	○	△	△	△	精度はそこそこであるが試験時間が非常に長くかかる	△
50	1	○	×	×	×	精度が悪く、試験時間が非常に長くかかる	×

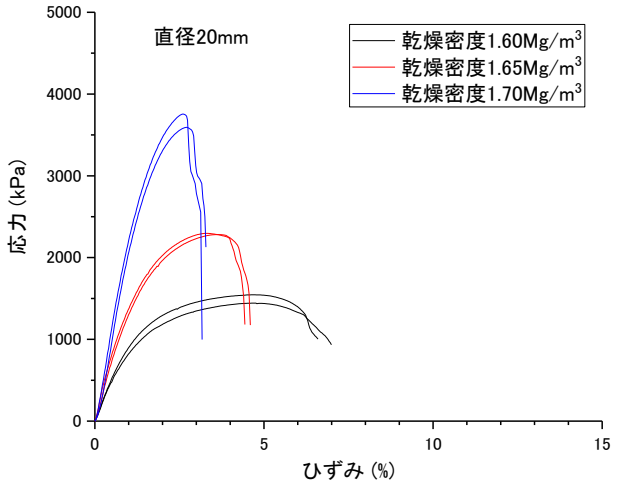


図 3.2.5-32　φ20mm×H40mm の供試体の一軸圧縮試験結果

2)　ケイ砂の最大粒径の影響

ここまでの検討で、地盤材料のせん断挙動をモデル化する上で重要となる三軸$\overline{cu}$試験を実施するに当たり、適切な供試体寸法を取得するために一軸圧縮試験を実施し、直径 20mm×高さ 40mm が適切であるという結果を得た。しかしながら、ベントナイト系人工バリア材料としてケイ砂混合ベントナイトを考えた場合、φ50mm×H100mm の供試体寸法に対して 3 号ケイ砂と 5 号ケイ砂を混合する場合とφ20mm×H40mm の供試体に同じケイ砂を混合する場合で、ケイ砂の最大粒径が及ぼす影響が同じとは限らない。供試体寸法が小さくなったことに伴い、混合するケイ砂の寸法も検討する必要がある。

そこで、使用するベントナイト系人工バリアに使用するケイ砂が一軸圧縮試験結果に及ぼす影響を調べるために、表 3.2.5-11 に示すように、3 号ケイ砂、5 号ケイ砂、7 号ケイ砂を用いて一軸圧縮試験を実施し、試験結果を比較した。図 3.2.5-33 には、本検討で使用した各ケイ砂の粒径の粒径加積曲線を示す。

なお、本検討でこれまで使用してきたケイ砂は、微粉砕したものを除けば、3 号ケイ砂と 5 号ケイ砂を１：１で混合したものを使用しており、φ50mm×H100mm の供試体に対して、クニゲル V1 を 70mass%、3 号ケイ砂と 5 号ケイ砂を１：１で混合したものを 30mass%使用した場合の基準とした。そこで、図 3.2.5-29 に示したベントナイト単体の各供試体寸法ごとの一軸圧縮試験結果のうち、φ50mm×H100mm の供試体を 10 層に分けて締固めた供試体の結果で他の寸法の供試体の結果を正規化したものを図 3.2.5-34 に示す。この図は、ベン

トナイト単体であるため、材料の最大粒径は供試体寸法に対して十分に小さく、一軸圧縮試験結果に対するスケール効果を表しているといえる。図から、供試体の寸法をφ50mm からφ20mm にするだけで、スケール効果により一軸圧縮強度が 21.5%程度増加するが、変形係数に対しては明確なスケール効果は見られないことが分かる。

表 3.2.5-11　せん断挙動に対するケイ砂の最大粒径の影響評価試験ケース

鉱物	間隙液組成	供試体直径φ (mm)	供試体高さ	初期乾燥密度 (Mg/m^3)	ケイ砂の含有率 (mass%)	ケイ砂の最大粒径	N 数
ケイ砂含有クニゲル V1	蒸留水	20	φ×2	1.6	30	7 号	各 2 回
						5 号	
						3 号＋5 号	
		50				3 号＋5 号	

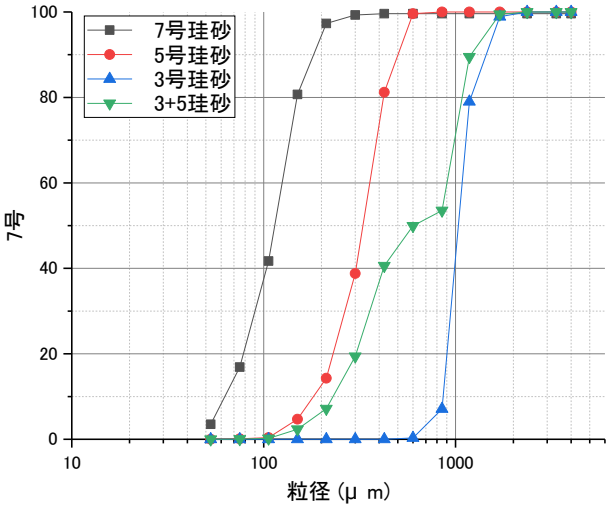


図 3.2.5-33　各ケイ砂の粒径加積曲線

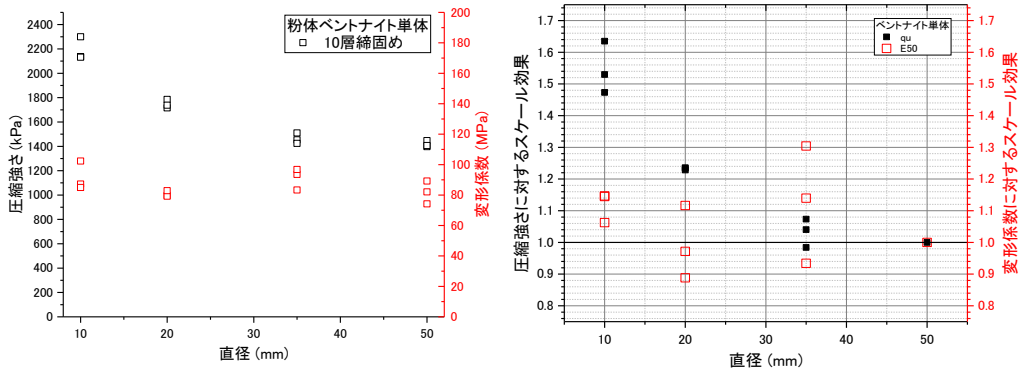


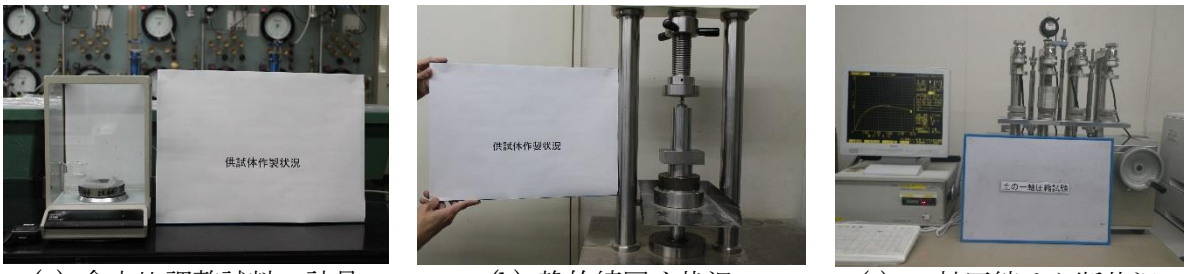
図 3.2.5-34　ベントナイト単体の一軸圧縮強度に対するスケール効果

表 3.2.5-12 には、せん断挙動に対するケイ砂の最大粒径が及ぼす影響を評価するための試

験の供試体諸元、および試験結果の一覧を示す。供試体は概ね計画通りに作製できていることが分かる。

表 3.2.5-12　せん断挙動に対するケイ砂の最大粒径の影響評価試験結果一覧

試料 No.			φ20-7 号ケイ砂①			φ20-7 号ケイ砂②		
供試体 No			1	2	3	1	2	3
直径	D	(cm)	1.998	1.998	1.998	1.998	1.999	1.998
高さ	H	(cm)	4.001	4.001	4.000	4.004	4.000	4.005
乾燥質量	md	(g)	20.124	20.101	20.169	20.045	20.120	20.114
含水比	w	(%)	23.88	24.06	23.65	24.23	23.75	23.74
乾燥密度	ρd	(g/cm3)	1.604	1.602	1.608	1.598	1.604	1.602
間隙比	e		0.691	0.694	0.687	0.698	0.692	0.694
飽和度	Sr	(%)	93.71	94.10	93.34	94.13	93.14	92.86
一軸圧縮強さ	qu	(kN/m2)	501.68	488.55	534.62	497.61	529.06	522.82
破壊ひずみ	εf	(%)	5.31	5.51	6.22	5.13	5.63	6.16
変形係数	E50	(MN/m2)	2.06E+01	1.90E+01	1.99E+01	2.32E+01	2.58E+01	2.47E+01
試料 No.			φ20-5 号ケイ砂①			φ20-5 号ケイ砂②		
供試体 No			1	2	3	1	2	3
直径	D	(cm)	1.998	1.998	1.998	1.998	1.998	1.998
高さ	H	(cm)	4.002	4.003	4.002	4.001	4.002	4.001
乾燥質量	md	(g)	20.168	20.137	20.118	20.026	20.098	20.110
含水比	w	(%)	23.18	23.44	23.60	24.03	23.80	23.69
乾燥密度	ρd	(g/cm3)	1.608	1.604	1.603	1.596	1.602	1.603
間隙比	e		0.684	0.687	0.688	0.696	0.690	0.689
飽和度	Sr	(%)	91.75	92.30	92.81	93.52	93.38	93.15
一軸圧縮強さ	qu	(kN/m2)	480.80	477.43	481.57	412.66	431.43	445.27
破壊ひずみ	εf	(%)	5.05	5.58	5.12	6.17	6.71	7.17
変形係数	E50	(MN/m2)	2.43E+01	2.34E+01	2.48E+01	1.98E+01	1.82E+01	1.90E+01
試料 No.			φ20-3 号+5 号ケイ砂①			φ20-3 号+5 号ケイ砂②		
供試体 No			1	2	3	1	2	3
直径	D	(cm)	1.998	1.998	1.998	1.998	1.998	1.998
高さ	H	(cm)	4.002	4.002	4.002	4.001	4.002	4.002
乾燥質量	md	(g)	20.024	20.023	20.099	20.089	20.115	20.102
含水比	w	(%)	24.11	24.00	23.64	23.91	23.75	23.79
乾燥密度	ρd	(g/cm3)	1.596	1.595	1.601	1.601	1.603	1.602
間隙比	e		0.697	0.697	0.691	0.690	0.689	0.689
飽和度	Sr	(%)	93.70	93.23	92.67	93.77	93.36	93.41
一軸圧縮強さ	qu	(kN/m2)	412.02	410.92	430.31	430.57	426.66	426.84
破壊ひずみ	εf	(%)	5.92	6.05	6.32	5.94	6.21	6.13
変形係数	E50	(MN/m2)	1.91E+01	2.07E+01	2.12E+01	2.07E+01	2.25E+01	1.96E+01
試料 No.			φ50-3 号+5 号ケイ砂①			φ50-3 号+5 号ケイ砂②		
供試体 No			1	2	3	1	2	3
直径	D	(cm)	5.003	5.001	5.001	5.001	5.002	5.002
高さ	H	(cm)	9.986	10.012	10.014	10.011	9.994	10.001
乾燥質量	md	(g)	313.640	314.200	313.920	315.750	314.460	316.090
含水比	w	(%)	23.96	24.14	23.89	23.80	23.65	23.62
乾燥密度	ρd	(g/cm3)	1.598	1.597	1.596	1.605	1.601	1.608
間隙比	e		0.694	0.695	0.696	0.686	0.690	0.683
飽和度	Sr	(%)	93.45	94.07	92.87	93.90	92.70	93.61
一軸圧縮強さ	qu	(kN/m2)	328.23	335.22	313.43	321.57	354.12	328.61
破壊ひずみ	εf	(%)	4.46	4.24	3.50	4.93	5.68	5.29
変形係数	E50	(MN/m2)	1.68E+01	1.57E+01	1.59E+01	1.31E+01	1.47E+01	1.24E+01



(a) 含水比調整試料の計量　(b) 静的締固め状況　(c) 一軸圧縮せん断状況

写真 3.2.5-1　一軸圧縮試験（φ20 mm×H40mm）の状況写真

図 3.2.5-35 には、各試験ケースの一軸試験から得られる応力とひずみの関係を示す。φ20mm の試験ケースの応力とひずみの関係に比べ、φ50mm の試験ケースの方が強度と破壊ひずみが小さくいことが分かる。図 3.2.5-36 には、この応力とひずみの関係から得られる一軸圧縮強さと変形係数をケイ砂の最大粒径でまとめた図を示す。図から、φ20mm の供試体の一軸圧縮強さと変形係数がφ50mm のものよりも大きい傾向があることが分かる。また、φ20mm の供試体において、ケイ砂の最大粒径が小さくなるほど一軸圧縮強さと変形係数が大きくなる傾向があることが分かる。

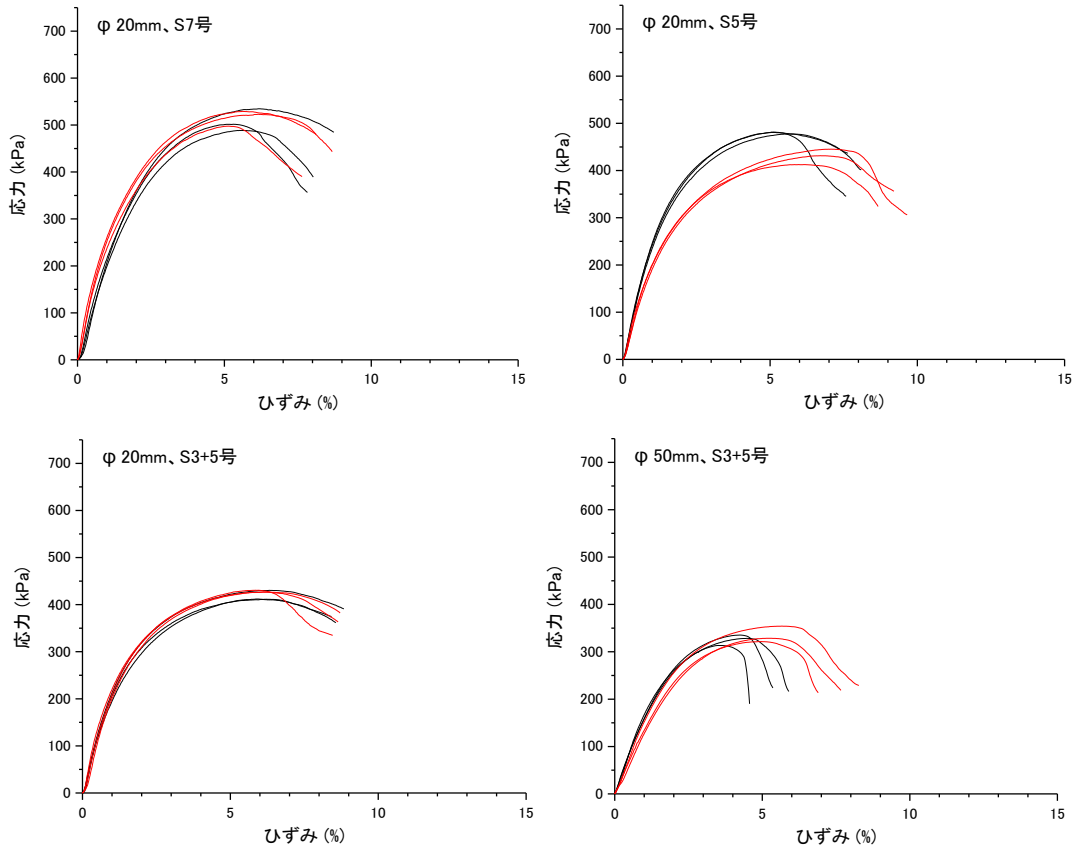


図 3.2.5-35　一軸試験結果に対するケイ砂の最大粒径の影響（応力とひずみの関係）

ここで、図 3.2.5-34 に示したφ50mm の供試体の一軸圧縮強度を基準とした際のφ20mm の供試体に対するスケール効果を考慮して、図 3.2.5-36 に示したφ20mm の供試体の結果を 1.215 で除した結果も図 3.2.5-36 に併せて示す。図に示すように、スケール効果により強度増加した分を補正したφ20mm の供試体の強度は全てのケースでφ50mm の供試体の一軸圧縮強度に近づくことが分かる。特に、ケイ砂 3 号と 5 号を 1：1 で混合したケースの一軸圧縮強度はφ50mm のケースとほぼ同じ値となった。このことは、供試体寸法をφ50mm からφ20mm に変更しても、同じケイ砂を使用すれば良いことを意味している。なお、変形係数に関しては平成 28 年度の結果においては明確なスケール効果は見られなかったが、平成 29 年度の結果ではφ50mm の供試体の変形係数がφ20mm の供試体よりも小さくなっている。これは、φ50mm とφ20mm の供試体で、締固め時の仕上がり層厚が 10mm と 4mm で 2.5 倍となり、φ50mm の供試体では各締固め層内で密度分布が発生しているためではないかと考えられる。実際に、図 3.2.5-36 には、φ50mm の供試体の締固め層厚をφ20mm の供試体と同じ 4mm にした場合の結果も示しているが、締固め層厚を小さくすると一軸圧縮強度はあまり変化しないものの、変形係数が増加し、φ20mm の供試体と概ね同じ値となっていることが分かる。

表 3.2.5-13 には試験後の供試体の破壊状況を示す。表に示すように、全てのケースで袈裟切り状のせん断面が形成されており、破壊形態に起因する強度や剛性の差異は小さいものと考えられる。

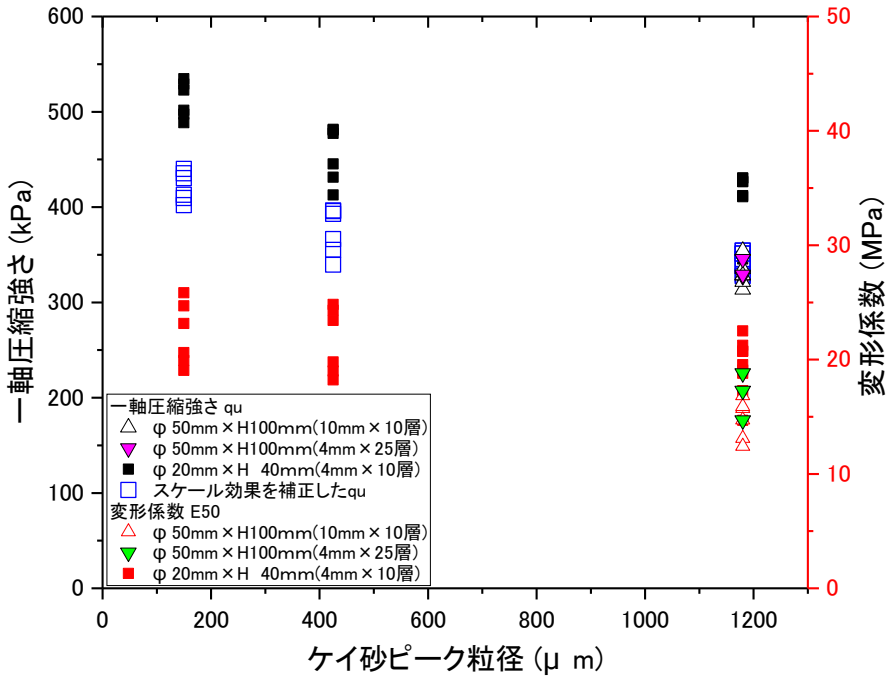


図 3.2.5-36　一軸試験結果に対するケイ砂の最大粒径の影響（一軸圧縮強さと変形係数）

表 3.2.5-13　一軸圧縮試験後の供試体の破壊状況

供試体寸法	供試体 1	供試体 2	備考
φ20mm × H40mm			・ ケイ砂:7 号 ・ 締固め層厚:4mm ・ 締固め層数:10 層
			・ ケイ砂:5 号 ・ 締固め層厚:4mm ・ 締固め層数:10 層
			・ ケイ砂:3 号＋5 号 ・ 締固め層厚:4mm ・ 締固め層数:10 層
φ50mm × H100mm			・ ケイ砂:3 号＋5 号 ・ 締固め層厚:10mm ・ 締固め層数:10 層
			・ ケイ砂:3 号＋5 号 ・ 締固め層厚:4mm ・ 締固め層数:25 層

3)　三軸膨潤圧・膨潤量試験

前述のように、三軸$\overline{CU}$試験は、地盤材料の力学モデルを構築する上で様々な長所があるものの、幾つかの欠点があげられる。その中でも、“③　飽和中の膨潤挙動に対して体積拘束が難しい”という点については、十分にその影響や対策を講じる必要がある。図 3.2.5-37 に三軸$\overline{CU}$試験の一般的な手順を示す。このうち、②の飽和過程では、供試体が変形しない（有効応力が変化しない）ように供試体内の間隙水圧（背圧）とセル圧を制御して、③の圧密過程では圧密変形以外の変形が発生しないように、所定の有効応力にしなければならない。通常の地盤材料では、有効応力が変化しなければ変形が発生しないため、背圧とセル圧を制御すれば良いが、ベントナイト系人工バリアの場合、給水に伴う膨潤圧が発生するため、通常の試験手順であれば、試験者が意図しない変形が供試体に生じてしまう可能性が高い。例えば、図 3.2.5-38 に示すように、飽和過程で変形しないようにセル圧と背圧を制御しても、給水膨潤により供試体が樽状に膨潤変形してしまったり、所定の圧密圧力（セル圧と背圧の差）で圧密させる予定でも背圧に膨潤圧が加わることにより、セル圧よりも大きくなって、逆に供試体が膨潤したりすることも考えられる。

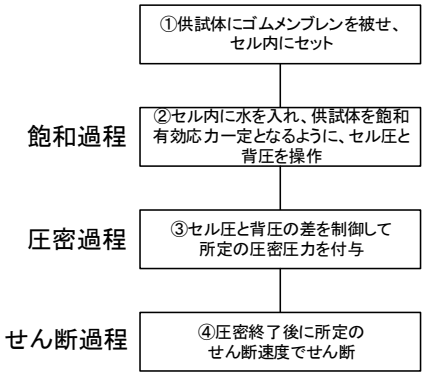


図 3.2.5-37　三軸$\overline{CU}$試験の手順

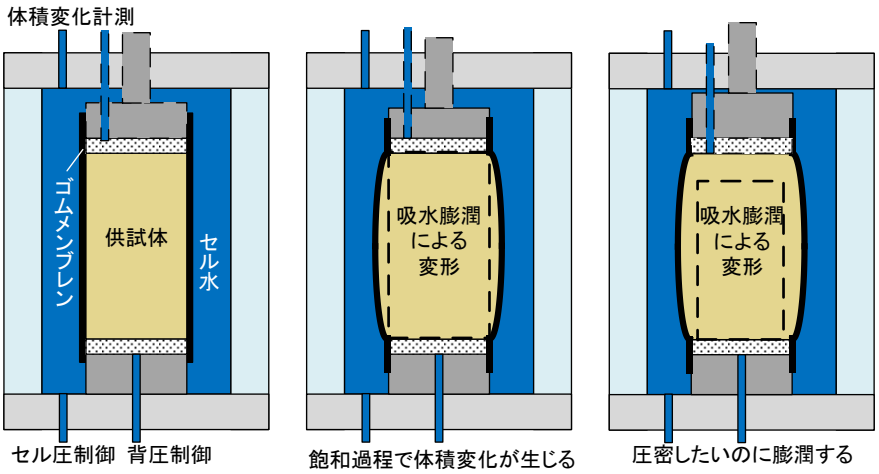


図 3.2.5-38　ベントナイト系人工バリアに対する三軸$\overline{CU}$試験の難しさ

そこで、これらの課題を解決すべく、三軸膨潤圧・膨潤量試験を実施する。先ず、三軸膨潤圧試験では、高さ固定で半径方向に膨潤出来る条件で膨潤圧を計測する。この際、高さを固定する際の反力から軸圧、さらにセル圧で体積拘束を行う。表 3.2.5-14 に試験ケースを示す。初期乾燥密度をパラメータにして、体積変化が発生しないようにセル圧を制御する。これにより、各乾燥密度を維持するセル圧の大きさが決定できる。これにより、飽和過程での供試体の変形を防ぐことができる。さらに、軸方向の膨潤圧と半径方向の膨潤圧を計測することができるために、膨潤圧の異方性も取得することが可能となる。

表 3.2.5-14　せん断挙動評価に対する三軸膨潤圧の影響評価試験ケース

鉱物	間隙液組成	供試体直径 φ (mm)	供試体高さ	初期乾燥密度 (Mg/m^3)	応力状態	拘束圧 (MPa)	N 数
ケイ砂 30mass% 含有クニゲル V1	蒸留水	20	φ×2	1.0	NC?	体積変化ゼロになるように間隙水圧（軸圧・セル圧）を制御	各 1 回
				1.3	NC?		
				1.6	NC?		
				1.8	NC?		

試験手順は以下の通りである。

①三軸セルに初期乾燥密度に圧縮した不飽和供試体をセット

②通水飽和中、間隙水圧（若しくは軸力、セル圧）制御して体積拘束する

③定常状態になった時の間隙水圧（若しくは軸力、セル圧）から膨潤圧を算出

なお、本試験では、体積変化量をゼロにすべくセル圧を制御するため、精度よく体積変化量を計測しなければならない。そこで、二重セルを使用することとした。図 3.2.5-39 に示すように、二重セルを用いると、供試体の変形に対する排水量の計測分解能が向上するだけでなく、内セルと外セルのセル圧を同じにすることで内セル自体の変形をゼロにすることができるため、高精度で体積変化を計測することに有効である。なお、本試験では、φ20mm×H40mm の供試体に対してスマート三軸試験を用いることから、作業スペースの確保が課題となる。そこで、内セルも図 3.2.5-40 に示すようなテレスコピック型を採用することとした。図 3.2.5-41 に成果のイメージを示す。

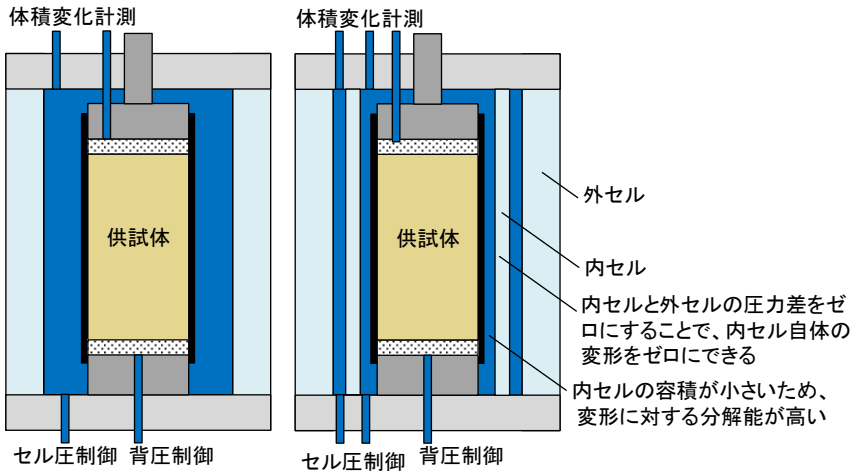
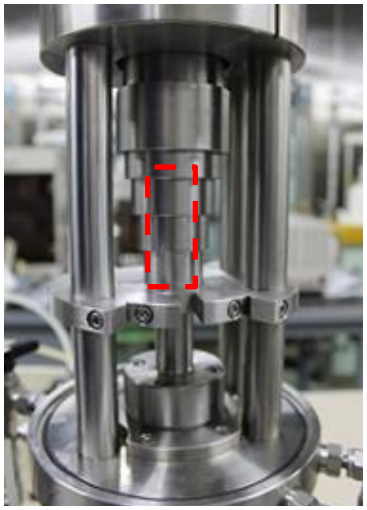


図 3.2.5-39　二重セルの意味

（a）ダミー供試体とテレスコピック型内セル（折り畳み状態）



(b) テレスコピック型内セル（伸長状態）

（b）外セルとテレスコピック型内セル（伸長状態）

図 3.2.5-40　二重セルの設置状況図

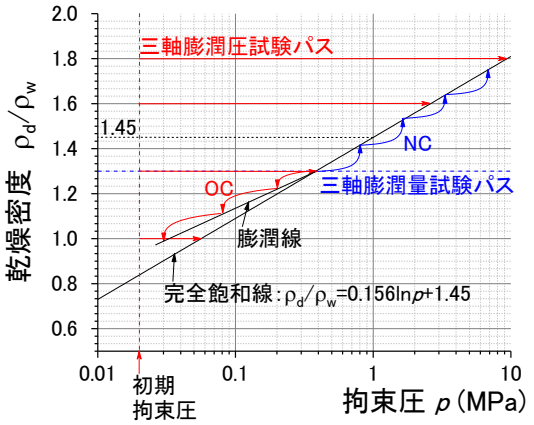


図 3.2.5-41　三軸膨潤圧・膨潤量試験の成果イメージ図

次に、三軸膨潤量試験では、軸圧・セル圧一定条件で膨潤量を計測する。表 3.2.5-15 に試験ケースを示す。試験では、初期乾燥密度を 1.3Mg/m³ 程度として、軸圧とセル圧によって制御する拘束圧をパラメータとする。拘束圧が一定のままで給水させ変形量を計測する。これにより、所定の拘束圧と釣り合う乾燥密度が取得できる。乾燥密度と釣り合う拘束圧が取得できれば、ベントナイト系人工バリアの乾燥密度が既知の供試体に対して適正な拘束圧を設定でき、圧密過程で意図しない膨潤を発生させることを防ぐことができる。図 3.2.5-42 には三軸膨潤量試験装置を示す。本試験でも、二重セルを採用し、体積変化に対する計測分解能を高めることとした。図 3.2.5-41 に成果のイメージを示す。

表 3.2.5-15　せん断挙動評価に対する三軸膨潤量の影響評価試験ケース

鉱物	間隙液組成	供試体直径 φ (mm)	供試体高さ	初期乾燥密度 (Mg/m³)	拘束圧の載荷 (MPa)	応力状態	N 数	備考
ケイ砂 30mass% 含有クニゲル V1	蒸留水	20	φ ×2	1.3	膨潤圧付近で 5 拘束圧	NC OC	各 1 回	Ps は三軸膨潤圧試験結果（ρd=1.3Mg/m³ のケース）

試験手順は以下の通りである。

① 三軸セルに初期乾燥密度に圧縮した不飽和供試体をセット
② 膨潤圧相当の拘束圧一定条件下で通水飽和
③ 定常状態時の体積変化を計測
④ 定常状態になり次第、拘束圧を変化
⑤ 拘束圧一定条件下で通水飽和
⑥ 定常状態時の体積変化を計測
⑦ （一部のケースで④～⑥を繰り返す。）

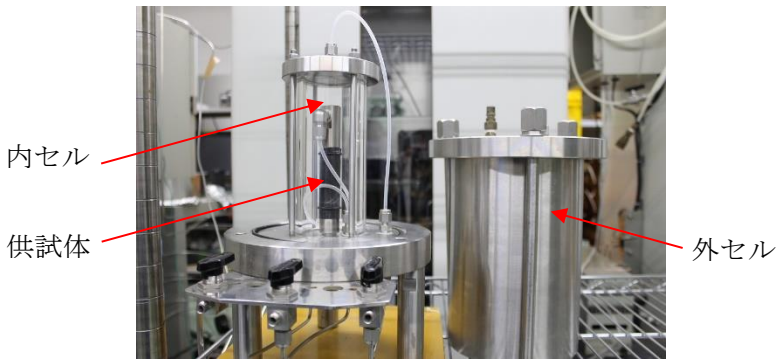


図 3.2.5-42　三軸膨潤量試験装置

4)　三軸膨潤圧試験結果

表 3.2.5-16 には、三軸膨潤圧試験の供試体諸元を示す。表から高乾燥密度のケースほど初期飽和度が低いことが分かる。これは、高乾燥密度になると、わずかな含水比の誤差で過飽和状態になり、目標乾燥密度に達しなくなるため、安全を見て初期含水比を低めに設定したためである。乾燥密度に関しては概ね計画通りであることが分かる。

図 3.2.5-43 には、三軸膨潤圧試験の半径ひずみと軸ひずみの経時変化を示す。なお、本業務では、圧縮側を正としている。図から、半径ひずみも軸ひずみもゼロとなるように制御したが、厳密にゼロにすることが難しいことが分かる。ただし、最大でも乾燥密度 1.6Mg/m^3 のケースにおいて軸ひずみが圧縮方向に 2%以下であり、せん断に及ぼす影響は小さいものと考えられる。さらに、図 3.2.5-44 には、体積ひずみの経時変化を示す。体積ひずみも厳密にゼロにはなっていないが、おおむね体積ひずみがゼロ付近で維持できていることが分かる。ただし、乾燥密度 1.6Mg/m^3 のケースにおいて体積ひずみが最大で圧縮側に 3.2%程度であった。図 3.2.5-45 には、体積ひずみと半径ひずみの関係を示す。図から、乾燥密度 1.3Mg/m^3 のケース以外は、半径方向に圧縮され、その分、軸方向伸張していることが分かる。乾燥密度 1.3Mg/m^3 のケースは、軸方向に圧縮され、半径方向に膨張する傾向であった。

表 3.2.5-16　三軸膨潤圧試験の供試体諸元

Case(設計乾燥密度)		1.0	1.3	1.6	1.8
直径 D_0	(cm)	1.978	1.991	1.996	1.999
高さ H_0	(cm)	3.955	4.004	4.031	4.03
質量 m_0	(g)	19.760	22.12	24.38	26.05
土粒子密度ρ_s	(g/cm^3)	2.707	2.707	2.707	2.707
初期乾燥密度 ρ_d	(g/cm^3)	1.010	1.292	1.585	1.777
初期含水比 w_0		60.93	37.34	22.84	16.50
初期飽和度 Sr	(%)	98.17	92.30	87.36	85.37
初期間隙比 e		1.679	1.094	0.708	0.523

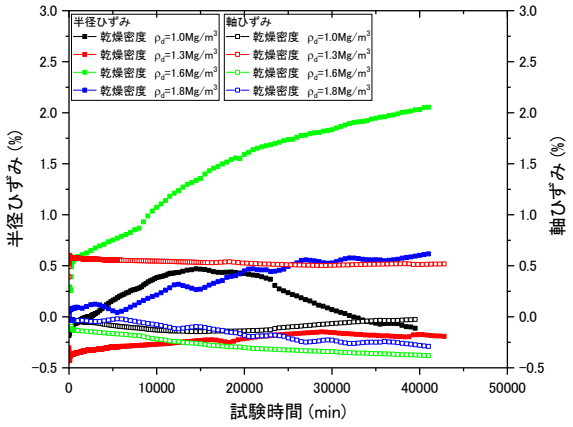


図 3.2.5-43　三軸膨潤圧試験の半径ひずみと軸ひずみの経時変化

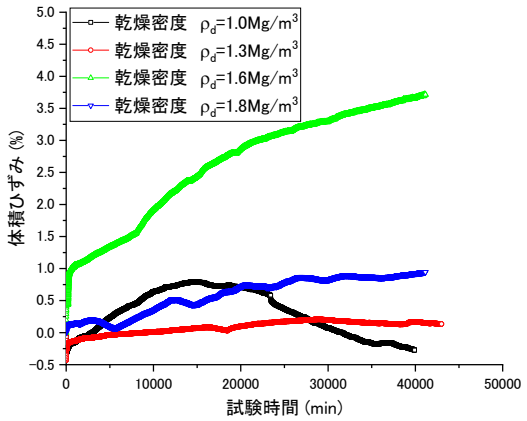


図 3.2.5-44　三軸膨潤圧試験の体積ひずみの経時変化

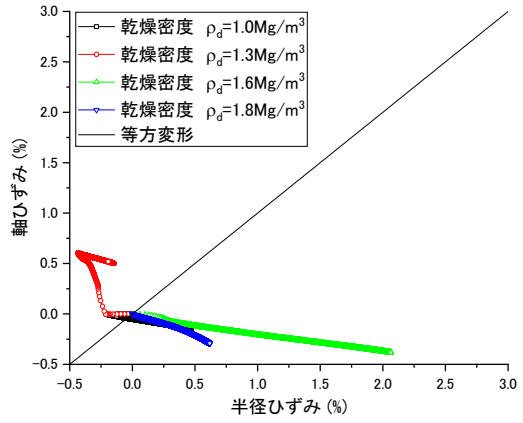


図 3.2.5-45　三軸膨潤圧試験における半径ひずみと軸ひずみの関係

図 3.2.5-46 には、平均有効主応力 p'の経時変化を示す。平均有効主応力は、三軸試験では拘束圧などとも呼ばれ、供試体を相似変形させる応力であり、次式で表される。

$$p' = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = \frac{1}{3}(\sigma_a + \sigma_r + \sigma_r) = \frac{1}{3}(\sigma_a + 2K_0\sigma_a) = \frac{1}{3}(1 + 2K_0)\sigma_a$$

ただし、三軸条件$\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_r$を使用した。

図から、漸増傾向にあることが分かる。これは、飽和に伴って膨潤圧が漸増するため、体積拘束するための反力としての平均有効主応力が増加したものと考えられる。図 3.2.5-47 には、軸差応力 q の経時変化を示す。軸差応力は、三軸条件ではせん断応力そのものであり、次式で表される。

$$q = \sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_a - \sigma_r = \sigma_a - K_0\sigma_a = (1 - K_0)\sigma_a$$

図から、軸差応力は給水を開始した直後にピークを示し、その後漸減して概ね平衡値に達していることが分かる。このことから、給水開始直後には縦方向の膨潤圧と半径方向の膨潤圧に差があり、体積拘束するためには、軸応力と半径方向応力に差をつけなければならないが、給水開始してからしばらくすると、軸方向応力と半径応力の差が小さくなり、これに伴って軸差応力が漸減していったことが分かる。

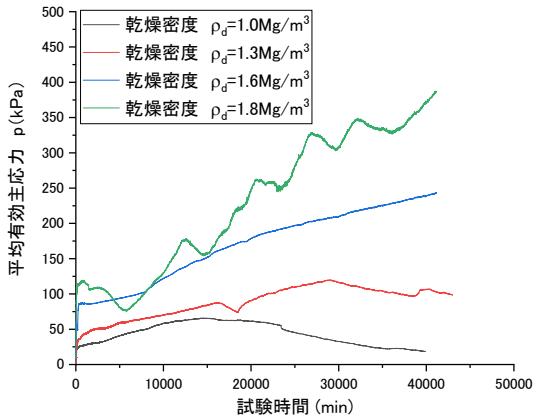


図 3.2.5-46　三軸膨潤圧試験における平均有効主応力の経時変化

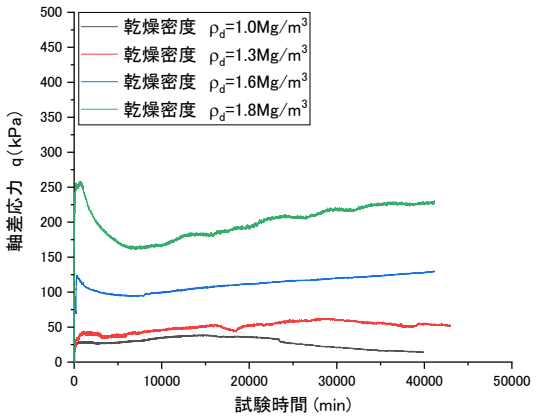


図 3.2.5-47　三軸膨潤圧試験における軸差応力の経時変化

図 3.2.5-48 には、Ko 値の経時変化を示す。Ko 値は、先行時の静止土圧係数とも呼ばれ、半径方向にひずみを出さずに軸方向のみに変形をさせる場合の軸方向の応力に対する半径方向の応力で定義され、一般の土では 0.5 程度とされている。図から、Ko 値が給水開始直後に急激に減少し、その後漸増に転じ、最終的には 0.6 付近で収斂していることが分かる。これは、軸応力に対して、0.6 倍の応力を半径方向に与えれば軸方向にひずみが出ないこと

を意味している。

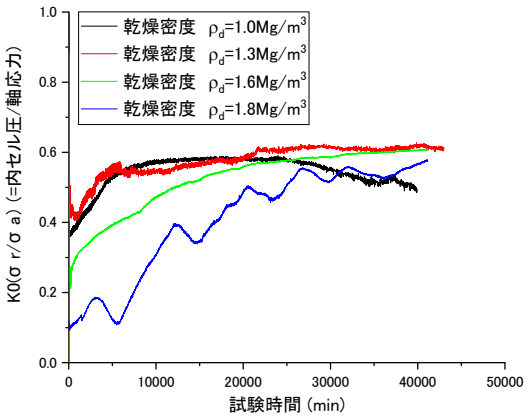


図 3.2.5-48　三軸膨潤圧試験における Ko 値の経時変化

図 3.2.5-49 には、p'-q 平面におけるストレスパス、図 3.2.5-50 には、$\sigma_r - \sigma_a$平面におけるストレスパスを示す。図から、軸応力が先行して発揮し（$\sigma_r > \sigma_a$）、その後、軸応力と半径応力の増分がおおむね同じとなったことが分かる（$\Delta\sigma_r \cong \Delta\sigma_a$）。

このような経時変化になったのは、円筒形の供試体の下面から給水を行っているため、軸方向の応力が先行して発揮され、浸潤面が上面に達する過程で徐々に半径方向の応力が増加したためであると考えられる。このような給水飽和の過程で発生する軸差応力の影響を軽減するためには、別途、飽和セルなどの剛なセルで体積拘束した状態で飽和した供試体をセルから取り出し、三軸試験にセットして、拘束圧を付与することによってセルから取り出した応力履歴を忘れさせるなどの工夫が必要であると考えられる。

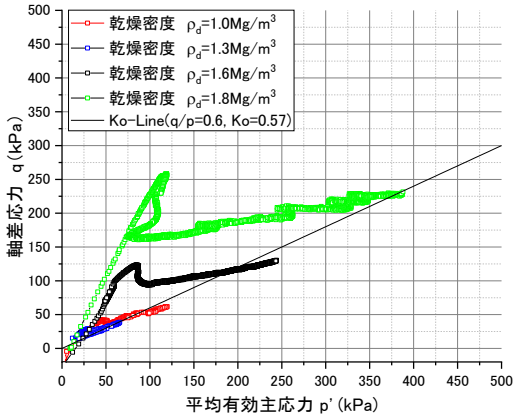


図 3.2.5-49　三軸膨潤圧試験における p'-q 平面上でのストレスパス

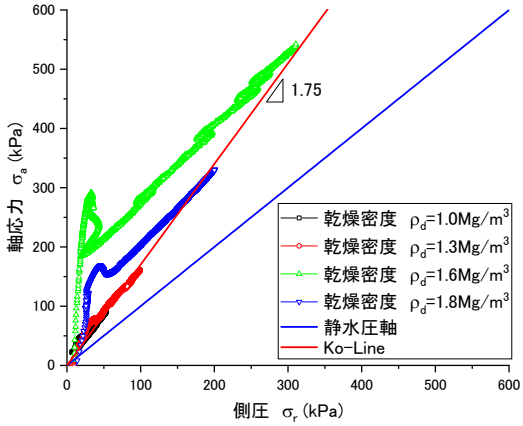


図 3.2.5-50　三軸膨潤圧試験における$\sigma_r - \sigma_a$平面上でのストレスパス

5)　三軸膨潤量試験結果

表 3.2.5-17 には、三軸膨潤量試験の供試体諸元を示す。表から乾燥密度に関しては概ね計画通りであることが分かる。初期の乾燥密度が同じことから、初期含水比や初期飽和度も全てのケースでおおむね同様である。ただし、拘束圧が 0.1MPa のケースは、拘束圧が 0.3MPa のケースから除荷して 0.1MPa の拘束圧にしたため、供試体の諸元は拘束圧 0.3MPa の最終値である。

表 3.2.5-17　三軸膨潤量試験の供試体諸元

Case（設計拘束圧（MPa））		0.3	0.5	1.0	2.0	0.3→0.1
材料		B70S30	B70S30	B70S30	B70S30	B70S30
土粒子密度	(Mg/m^3)	2.707	2.707	2.707	2.707	2.707
設計乾燥密度	(Mg/m^3)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
設計含水比	(%)	37.98	37.98	37.98	37.98	37.98
静的締固め層数	(層)	10	10	10	10	10
等方膨潤圧	(MPa)	0.3	0.5	1.0	2.0	0.3⇒0.1
直径	(cm)	1.988	1.985	1.987	1.99	---
高さ	(cm)	3.989	3.976	3.95	3.95	---
断面積	(cm^2)	3.103	3.093	3.101	3.111	---
体積	(cm^3)	12.381	12.299	12.251	12.287	---
初期乾燥密度	(Mg/m^3)	1.309	1.313	1.324	1.317	1.364
初期含水比	(%)	33.5	33.75	33.62	33.62	39.05
初期飽和度	(%)	84.9	86.06238	87.2	86.2	100

図 3.2.5-51 には、三軸膨潤量試験中の含水比と飽和度の経時変化を併せて示している。図から、拘束圧が高いものほど飽和に至る速度が速いことが分かる。これは、拘束圧によって供試体が圧縮されるために空隙が力学的に狭められるためであると考えられる。また、拘束圧 0.1MPa と拘束圧 0.3MPa のケースは、試験開始から含水比が増加しており、排水よりも吸水が卓越しており、初期拘束圧が 0.5MPa のケースは初期含水比がほとんど変化していな

いことが分かる。それ以上の拘束圧では含水比が低下していることから、圧密による排水が生じていると考えられる。

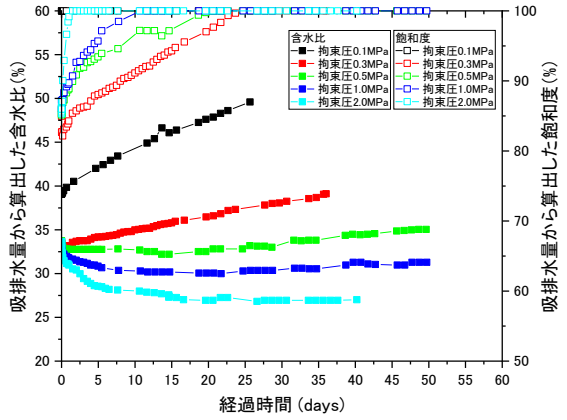


図 3.2.5-51　三軸膨潤量試験における給水中の含水比と飽和度の経時変化

一方、図 3.2.5-53 には、三軸膨潤量試験における吸・排水量と膨潤・圧密量の経時変化を示す。図では、吸水と膨潤を正値で示している。図から、拘束圧が 0.1MPa のケースでは吸水膨潤が生じており、拘束圧が 0.3MPa のケースでは吸水しながら圧密が生じていることが分かる。これは、表 3.2.5-17 に示すように、初期の供試体は不飽和状態であり、この空隙に水が供給されながら全体としては排気圧縮したものと考えられる。拘束圧 0.5MPa のケースも吸排水はおおむねゼロであるが排気圧縮されている。

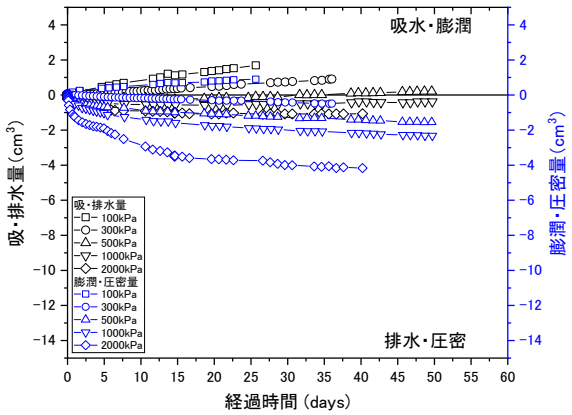


図 3.2.5-52　三軸膨潤量試験における吸・排水量と膨潤・圧密量の経時変化

図 3.2.5-53 には、三軸膨潤量試験中の平均有効主応力 p'の経時変化を示す。図から、拘束発は、計画通りの圧力が概ね一定に付与されていることが分かる。図 3.2.5-54 には、乾燥密度の経時変化を示す。拘束圧 1.0MPa のケースでは乾燥密度が減少していることから、膨潤しており、その他のケースでは乾燥密度が増加していることから圧縮、もしくは圧密していることが分かる。このことから、本試験の等方膨潤圧は 0.1～0.3MPa の範囲に存在すること

が分かった。

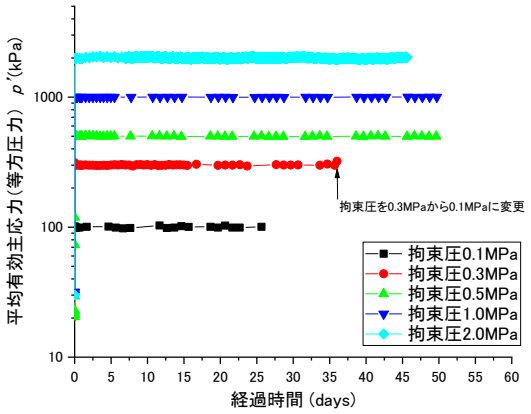


図 3.2.5-53　三軸膨潤量試験における平均有効主応力 p'の経時変化

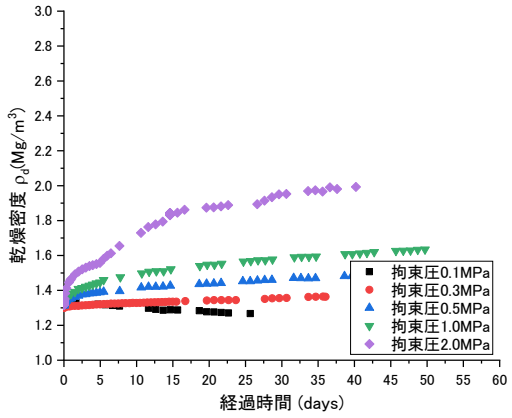


図 3.2.5-54　三軸膨潤量試験における乾燥密度の経時変化

6)　三軸試験における拘束圧と乾燥密度の関係

図 3.2.5-55 には、三軸膨潤量試験中の$\rho_d - p'$関係を示す。図には三軸膨潤圧試験の結果も併せて示す。図には、平均有効主応力 p'で記述した完全飽和線と、三軸膨潤圧試験から取得した Ko 値から算出した鉛直応力σ'_vで記述した完全飽和線を併せて示している。図から、三軸膨潤圧試験は、試験結果が概ね完全飽和線付近で収束しているが、三軸膨潤量試験では、その結果が完全飽和線よりもかなり上側で収束する傾向を示している。これは、三軸膨潤圧試験は、ほとんどが圧密（圧縮）側の変形挙動であったのに対して、三軸膨潤量試験は体積一定の挙動であったため先行圧密圧力よりも大きな応力が作用せずに、応力履歴の影響により完全飽和線の上側で収束したものと考えられる。このことは、完全飽和線との間隔は、高乾燥密度ほど大きいという結果とも整合する。

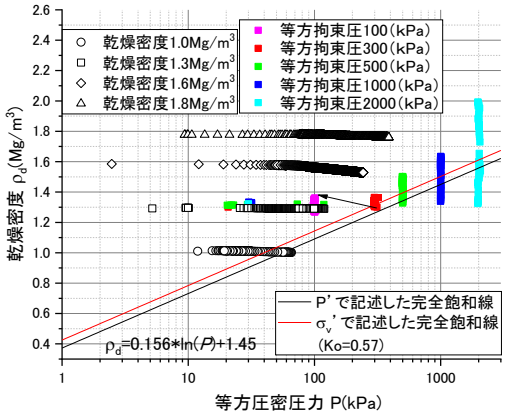


図 3.2.5-55　三軸膨潤圧試験と三軸膨潤量試験中の$\rho_d - p'$関係

さらに、三軸膨潤圧試験のストレスパスから、三軸膨潤圧試験中、軸応力が先行して発揮し（σ r>σa）、その後、軸応力と半径応力の増分がおおむね同じとなることが分かった（Δσr≅Δσa）。このような経時変化になったのは、円筒形の供試体の下面から給水を行っているため、軸方向の応力が先行して発揮され、浸潤面が上面に達する過程で徐々に半径方向の応力が増加したためであると考えられる。このような給水飽和の過程で発生する軸差応力の影響を軽減するためには、別途、飽和セルなどの剛なセルで体積拘束した状態で飽和した供試体をセルから取り出し、三軸試験にセットして、拘束圧を付与することによってセルから取り出した応力履歴を忘れさせるなどの工夫が必要であると考えられる

これらの結果から、ベントナイト系人工バリア材料の三軸圧縮せん断試験を実施する場合、拘束圧と乾燥密度だけではなく、応力履歴も初期状態を規定するためには重要であることが分かった。ただし、乾燥密度が低い場合には給水によって応力履歴を忘れやすい傾向も得られたため、例えば、

① 低乾燥密度に締め固めた供試体を三軸飽和セルで飽和させる。この時点で供試体は概ね正規状態になるものと考えられる。
② 三軸飽和セルから飽和供試体を取り出して三軸セルにセットし、拘束圧を付与する。
③ 正規圧密供試体のせん断の場合には、圧密終了時にそのまません断する。
④ 過圧密供試体のせん断の場合には、圧密終了後に除荷して、除荷が終了してからせん断を行う。

という方法が最も良い三軸試験方法と考えられる。

3.2.6　力学挙動に関する試験とモデル化のまとめ

(1)　完全飽和線のモデル化（排気一次元圧縮試験）

平成 26 年度に完全飽和線を高度化するために、新たに$\sigma'_{v\min}$なるパラメータを導入した修正完全飽和線、

$$\rho_d / \rho_w = C_\alpha \ln\left(\sigma'_v - \sigma'_{v\min}\right) + \bar{\rho}_d$$

を用いて、高含水比材料のベントナイト（クニゲル V1）、Ca 型ベントナイト（Ca 型化クニゲ

ル V1)、モンモリロナイト（クニピア）の一次元排気圧縮試験を実施し、高度化の妥当性確認と $\sigma'_{v\min}$ の取得を行った。その結果、完全飽和線は乾燥密度～logP 平面で直線とはならず、高含水比領域では低乾燥密度側（高間隙比側）に折れ曲がることが示唆された。この実験事実を表現するためには、上式の $\sigma'_{v\min}$ の符号は“ - (マイナス)”であり、クニゲル V1、Ca 型化クニゲル V1、クニピアの $\sigma'_{v\min}$ が、それぞれ 0.04MPa、0.24MPa、0.50MPa となることが分かった。

これまでのベントナイトの圧密挙動の成果を踏まえ、ベントナイト系人工バリア材料の完全飽和線に対して間隙水組成が及ぼす影響について調べた。ベントナイト系人工バリア材料としては人工クニゲル V1（モンモリロナイト含有率 60mass%程度)、間隙水組成としては、NaOH 水溶液（イオン強度：0.01、0.1）を用いた。さらに、セメント浸出液を模擬した模擬 Region I 浸出液と模擬 Region I 浸出液と同じイオン強度の NaOH 水溶液も用いた。

試験結果の結果、NaOH 水溶液がイオン強度 0.01 程度であれば完全飽和線は蒸留水と大差ないことが分かった。ただし、低応力レベル（低乾燥密度領域）の膨潤挙動を規定するパラメータ $\sigma'_{v\min}$ は、0.1MPa であった。これは、低応力レベル（低乾燥密度領域）では間隙水のイオン強度が土骨格に及ぼす影響が大きいためであると考えられる。

一方、NaOH 水溶液がイオン強度 0.1 の場合、完全飽和線の基準乾燥密度 $\bar{\rho}$ が 1.45Mg/m^3 から 1.52Mg/m^3 に平行移動した。この際の低応力レベル（低乾燥密度領域）の膨潤挙動を規定するパラメータ $\sigma'_{v\min}$ は、0.1MPa のままであった。さらに、イオン強度 0.5 の NaOH 水溶液でも完全飽和線はイオン強度 0.1 の NaOH 水溶液の場合と同等であった。このことは、既往の研究において、膨潤挙動に対するイオン強度の影響は 0.1 程度までが大きく、それ以上イオン強度が増加してもその影響は小さいという結果と整合している。また、NaOH 水溶液がイオン強度 0.01 から 0.5 まで低応力レベル（低乾燥密度領域）の膨潤挙動を規定するパラメータ $\sigma'_{v\min}$ が 0.1MPa で一定なのは、低応力レベルでは、イオン強度 0.01 のイオン強度でも十分に大きな影響を及ぼし、それ以上イオン強度が増加しても、一次粒子の凝集などによる膨潤挙動への影響は小さいことを意味しているものと考えられる。

模擬 RegionI 浸出液のケースでは、イオン強度が 0.5 程度で、陽イオンが K と Na が主体であるため、完全飽和線はイオン強度 0.5 が NaOH 水溶液の場合と同等であった。Region Ⅱの浸出液では、陽イオンとして Ca イオンが主体となるため、本試験とは異なる結果となる可能性もある。

本試験結果から、特定のイオン強度や pH を有する間隙水の場合の膨潤挙動も、H26 年度に高度化した完全飽和線で十分に表現可能であることが分かった。短期間ではモンモリロナイトの溶解が発生しないため、地下水組成の影響は pH よりもイオン強度によるものと考えた方が妥当である。

(2) 膨潤挙動

これまでの検討で、二次鉱物の種類が膨潤挙動に及ぼす影響は小さく、膨潤挙動はモンモリロナイト含有率が支配的であること、モンモリロナイトは膨潤によって塑性化することなどが明らかとなっている。その一方で、モンモリロナイト含有率が同等なクニゲル V1 と人工ベントナイト（モンモリロナイト含有率 59%）では大きな相違がないが、モンモリロナイト含有率が小さいほど、荷重制御膨潤量試験の平衡値は完全飽和線よりも小さい値を示すことが分かった。さらに、モンモリロナイト含有率が高い場合でも、上載圧が小さく膨潤量が非常に大きいケースでも、その平衡値は完全飽和線よりも大きい値を示すことが分かった。

このため、モンモリロナイト含有率が低下する程、完全飽和線（正規圧密線）と膨潤線が乖離するものと考え、モンモリロナイト含有率と完全飽和線（正規圧密線）と膨潤線の乖離を定量評価した。完全飽和線（正規圧密線）と膨潤線の乖離の程度は非可逆比Λを用いた。この非可逆比は、完全飽和線の傾き C_α と膨潤線の傾き C_κ を用いて、$\Lambda=1-C_\kappa/C_\alpha$ として定義して、モンモリロナイト含有率と非可逆比Λの関係を取得した。

試験の結果、非可逆比Λは、クニゲル V1 の Na 型モンモリロナイト含有率である 40～60mass%付近で急激に小さくなり、モンモリロナイト含有率が 60mass%以上になると概ね 0.01 程度まで小さくなるという結果となった。この傾向は、Ca 型化したクニゲル V1 の場合でも同様であった。ただし、モンモリロナイト含有率が 40%以下になると、比可逆比Λは、Na 型モンモリロナイトの場合、0.67 程度、Ca 型化モンモリロナイトの場合 0.80 程度で一定値を示した。このことから、Ca 型化したベントナイトは、低モンモリロナイト含有率で除荷時や再載荷時に弾性挙動が Na 型ベントナイトに比べ顕著であるといえる。ただし、Ca 型化モンモリロナイト含有率の低下に伴うΛの増加は Na 型モンモリロナイトのケースに比べ緩やかであったため、モンモリロナイト含有率が 40～50%付近で Ca 型化モンモリロナイトのケースの方が弾性挙動が顕著となる可能性があることが分かった。

(3) せん断挙動

1) せん断挙動に対する変質影響評価(等体積一面せん断)

ベントナイト系人工バリア材料のせん断挙動を取得すべく、等体積一面せん断を実施した。これまでの試験により、完全飽和線と限界状態線が乾燥密度 ρ_d～logP 平面で概ね平行関係にあることを確認した。

せん断面が地下水組成の変化によって化学的な影響を受けた場合に、上記の完全飽和線や限界状態線の関係が変化するかどうかを調べるために、蒸留水とイオン強度 0.1 の NaCl 水溶液と $CaCl_2$ 水溶液をせん断前にせん断面に作用させた等体積一面せん断を実施した。

その結果、液種を変化させても、限界状態に至る過程は大差なく、これまでの検討から取得した限界状態線に対して概ね整合する結果となった。このことから、液種が限界状態に及ぼす影響は小さい可能性がある。ただし、前述の一次元排気圧縮試験の結果から、間隙水のイオン強度が及ぼす影響は低応力レベル（低乾燥密度領域）において非常に大きいことから、低乾燥密度の場合の結果も実施する必要がある。

応力経路の形状は、蒸留水と NaCl 水溶液のケースで類似しており、$CaCl_2$ 水溶液のケースは、他のケースに比べ応力経路の立ち上がりが緩い。さらに、蒸留水のケースは H27 年度

のピーク強度でのφや残留強度でのφと同様であったのに対し、NaCl 水溶液と $CaCl_2$ 水溶液を作用させたケースは、蒸留水よりもピーク強度と残留強度が若干増加した。また、NaCl 水溶液と $CaCl_2$ 水溶液で比較すると、ピーク強度に若干の差異はあるものの、残留強度は概ね同等であった。せん断変位とせん断応力の関係は、せん断直前の垂直応力が若干異なるのにも拘らず、蒸留水と NaCl 水溶液のケースのせん断変位とせん断応力の関係は全てのケースで概ね一致している。$CaCl_2$ 水溶液のケースは、他のケースよりも剛性が小さめで、ピーク強度から残留強度に至る過程が緩やかであった。せん断直前の鉛直応力で正規化した有効応力経路から、蒸留水から NaCl 水溶液に間隙水が変化すると、ピーク強度や残留強度が増加する可能性があることが分かった。また、蒸留水から $CaCl_2$ 水溶液に変化すると、ピーク強度や残留強度が増加するとともに、ダイレイタンシーによる過剰間隙水圧の発生状況が変化する可能性があることが分かった。

せん断箱の上下面に作用する垂直応力差から算出した摩擦応力に各応力レベルで算出したφ'を摩擦係数と見なして水平応力を算出し、垂直応力に三角形分布を仮定して重心位置で算出した垂直応力を用いて Ko 値（水平応力/垂直応力）のせん断中の推移を取得した。その結果、ピーク強度付近までは Ko 値が減少し、等方状態（Ko=1）付近まで低下するが、その後、せん断応力が残留状態に至る過程で Ko 値は漸増していることが分かる。Ko 値の推移は、NaCl 水溶液のケースと $CaCl_2$ 水溶液のケースは概ね一致しており、蒸留水のケースは、他のケースとその傾向は同様であるが、一定間隔で小さい傾向を示している。

2) 一軸圧縮せん断試験による評価手法の検討

等体積一面せん断によるせん断挙動評価では、せん断中主応力が回転する、一般的には平均有効主応力~せん断応力関係を取得できない、ひずみの定義が出来ない、などの欠点があり、これらを解決することは難しい。一方、三軸 $\overline{CU}$ 試験によるせん断挙動評価では、供試体寸法が大きい(φ50 ㎜×H100 ㎜程度が一般的)、拘束圧付与に時間が掛かる、飽和中の膨潤挙動に対して体積拘束が難しい、などの欠点が挙げられる。しかしながら、三軸 $\overline{CU}$ 試験の長所としては、3 主応力を制御可能である、平均有効主応力~せん断応力関係を取得できる、応力ひずみ関係が取得できる、間隙水圧を計測できる、さまざまな応力履歴を与えられる、などが挙げられ、地盤材料のせん断挙動を取得するためには強力なツールである。そこで、三軸 $\overline{CU}$ 試験の欠点を解決し、ベントナイト系人工バリア材料のせん断挙動のモデル化に適用するために、供試体寸法を小さくした場合の試験結果の変化について、一軸圧縮せん断試験によって調べた。

クニゲル V1 を用いて、供試体直径をパラメータとした 1 軸圧縮せん断試験を行い、試験から得られる一軸圧縮強さや変形係数などを比較し、ベントナイト系人工バリアの場合の妥当な供試体寸法を取得した。所定の高さの供試体を 10 層に分割して 10 回の静的締固め（仕上がり厚さ×10＝供試体高さ）とした場合も比較した。

試験結果から、圧縮せん断試験に供するベントナイト系人工バリア材料の寸法はφ20mm×高さ 40mm が妥当であると言える。また、締固め層数は、φ10mm で 10 層締固めの方が圧縮強度が高かったことから、φ20mm においても 20 層以上の締固め層数が望ましいと言える。

さらに、φ20mm×高さ 40mm の供試体における適切な混合ケイ砂の最大粒径について検討した。検討の結果、混合ケイ砂の粒径は、従来用いられてきたφ50mm×高さ 100mm のものと同等（3 号ケイ砂と 5 号ケイ砂の等量混合）であることが分かった。これば、ベントナイト系人工バリア材料の強度は、ベントナイト部分の強度が支配的であり、ケイ砂を細かくしてケイ砂側に含水比を奪われると相対的にベントナイト部分の含水比が低下し、強度が増加するためであると考えられる。ストレスパスから、三軸膨潤圧試験中、軸応力が先行して発揮し（$\sigma_r > \sigma_a$）、その後、軸応力と半径応力の増分がおおむね同じとなったことが分かった（$\Delta\sigma_r \cong \Delta\sigma_a$）。

このような経時変化になったのは、円筒形の供試体の下面から給水を行っているため、軸方向の応力が先行して発揮され、浸潤面が上面に達する過程で徐々に半径方向の応力が増加したためであると考えられる。このような給水飽和の過程で発生する軸差応力の影響を軽減するためには、別途、飽和セルなどの剛なセルで体積拘束した状態で飽和した供試体をセルから取り出し、三軸試験にセットして、拘束圧を付与することによってセルから取り出した応力履歴を忘れさせるなどの工夫が必要であると考えられる。

3) 三軸圧縮せん断試験

三軸膨潤圧試験では、軸差応力は給水を開始した直後にピークを示し、その後漸減して概ね平衡値に達していることが分かった。このことから、給水開始直後には縦方向の膨潤圧と半径方向の膨潤圧に差があり、体積拘束するためには、軸応力と半径方向応力に差をつけなければならないが、給水開始してからしばらくすると、軸方向応力と半径応力の差が小さくなり、これに伴って軸差応力が漸減していったことが分かった。このことは、ストレスパスから、三軸膨潤圧試験中、軸応力が先行して発揮し（$\sigma_r > \sigma_a$）、その後、軸応力と半径応力の増分がおおむね同じとなったこと（$\Delta\sigma_r \cong \Delta\sigma_a$）からも明らかである。

このような経時変化になったのは、円筒形の供試体の下面から給水を行っているため、軸方向の応力が先行して発揮され、浸潤面が上面に達する過程で徐々に半径方向の応力が増加したためであると考えられる。このような給水飽和の過程で発生する軸差応力の影響を軽減するためには、別途、飽和セルなどの剛なセルで体積拘束した状態で飽和した供試体をセルから取り出し、三軸試験にセットして、拘束圧を付与することによってセルから取り出した応力履歴を忘れさせるなどの工夫が必要であると考えられる。さらに、三軸膨潤圧試験から得られた Ko 値は、0.57 程度であった。

一方、三軸膨潤量試験では、拘束圧によって圧密するものと給水膨潤するものとが存在し、不飽和の場合には、排気しながら吸水圧縮する場合があることが分かった。

これらの結果をまとめて$\rho_d - p'$関係にプロットし、平均有効主応力 p’で記述した完全飽和線と、三軸膨潤圧試験から取得した Ko 値から算出した鉛直応力σ'_vで記述した完全飽和線と比較すると、三軸膨潤圧試験は、試験結果が概ね完全飽和線付近で収束しているが、三軸膨潤量試験では、その結果が完全飽和線よりもかなり上側で収束する傾向があることが分かった。これは、三軸膨潤圧試験は、ほとんどが圧密（圧縮）側の変形挙動であったのに対して、三軸膨潤量試験は膨潤側の挙動であったため、三軸膨潤量試験は体積一定の挙動であったため先行圧密圧力よりも大きな応力が作用せずに、応力履歴の影響により完全飽和線の上側で

収束したものと考察された。このことは、完全飽和線との間隔は、高乾燥密度ほど大きいという結果とも整合する。

これらの結果から、ベントナイト系人工バリア材料の三軸圧縮せん断試験を実施する場合、拘束圧と乾燥密度だけではなく、応力履歴も初期状態を規定するためには重要であることが分かった。ただし、乾燥密度が低い場合には給水によって応力履歴を忘れやすい傾向も得られたため、例えば、

① 低乾燥密度に締め固めた供試体を三軸飽和セルで飽和させる。この時点で供試体は概ね正規状態になるものと考えられる。
② 三軸飽和セルから飽和供試体を取り出して三軸セルにセットし、拘束圧を付与する。
③ 正規圧密供試体のせん断の場合には、圧密終了時にそのまません断する。
④ 過圧密供試体のせん断の場合には、圧密終了後に除荷して、除荷が終了してからせん断を行う。

という方法が最も良い三軸試験方法と考えられる。

3.3 水理挙動に関するモデル化

水理挙動に関して、緩衝材の透水係数のモデル化を Kozeny-Carman 側を用いて検討してきた[1]。この成果を 3.3.1 とりまとめるとともに、いくつかの改良等の検討を実施した結果について 3.3.2 以降に述べる。3.3.2 は吸着水の体積を考慮した定式化について、3.3.3 は形状係数を屈曲度の関数にすることによる Ca 型化の考慮について、加えて、屈曲度に関して、3.3.4 に設定手法に関する検討、3.3.5 にペクレ数の算定方法について述べた。最後に 3.3.6 で以上の成果を整理した。

3.3.1 これまでの成果

(1) Kozeny-Carman 則

本検討では、浸潤に伴うモンモリロナイトの微視的構造の変化を考慮できるベントナイトの水理モデルとして、Kozeny-Carman 則を採用し、様々な検討を実施してきた。以下に、その成果をとりまとめたレビューを行う。

先ず、Kozeny-Carman 則は次式の通りである:

$$k = \frac{1}{C}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^2}\frac{e^3}{1+e} \qquad \text{(式 3.3-1)}$$

ここで、k は透水係数，C は土粒子の形状係数（通常 5 で一定)，ρ は間隙液の密度，g は重力加速度，μ は粘性係数，S_v は単位体積当たりの表面積（比表面積)、e は間隙比である.なお、図 3.3.1-1 に示した比表面積は単位質量当たりの表面積であり、Kozeny-Carman 則に必要な単位体積当たりの表面積にするためには乾燥密度を乗じるなどの計算が必要であることに注意が必要である。さらに、表中の比表面積は大量の水に対して十分に分散させた系での比表面積であり、Kozeny-Carman 則に必要なのはある乾燥密度に締固められた状態での比表面積であ

ることにも注意を要する。

この Kozeny-Carman 則は、球状の土粒子と Hazen-Poiseuille 流れを仮定しており、本検討対象と必ずしも整合しない点があるといえるものの理論的に導かれた式であるため、透水係数の定義できる乾燥密度の範囲 $0<\rho_d<\rho_s$ において単調減少関数であるなど、大局的には物理現象を齟齬なく表現できる長所がある。さらに、この Kozeny-Carman 則は、（式 3.3-1）に示すように、微視的構造を表すパラメータと巨視的構造を表すパラメータから成っている。すなわち、間隙比は、全土粒子体積に対する全間隙体積の割合であり、それだけでは土粒子の細かさや土粒子構造の変化を表現できないために巨視的構造のパラメータと言える。一方、比表面積は、粒径の大きさや膨潤程度などによって変化する土粒子構造に応じて変化するため、微視的構造のパラメータと言える。例えば、（式 3.3-1）を用いれば、図 3.3.1-1 に示したカオリナイトとモンモリロナイトの同じ間隙比での透水係数の違いを表 3.3.1-1 に示した比表面積の差として表すことが可能であり、さらに体積一定条件下での浸透膨潤による微視的構造でも、比表面積の増加として止水性能の向上（透水係数の低下）を表現可能である。

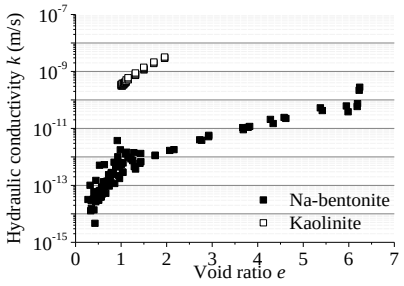


図 3.3.1-1　カオリナイトとモンモリロナイトの透水係数の比較

表 3.3.1-1　モンモリロナイトとカオリナイトの比表面積の比較[14]

粘土鉱物	粒子形状	粒径 μ m	比表面積 m^2/g
モンモリロナイト	シート	0.1 × 0.1 × 0.001～ 1 × 1 × 0.001	760～810
カオリナイト	パネル シート	1 × 1 × 0.02～ 1 × 1 × 0.1	9 ～40

このように、ベントナイト系人工バリアの止水性能評価のための水理モデルとして Kozeny-Carman 則を採用した場合、これまで主流であった乾燥密度と透水係数の関係を実験的に取得するアプローチに比べて表現できる事象が多く、理論的に導かれた式であるために予測能力が高いと考えられる。その一方で、Kozeny-Carman 則を採用するためには、締固められた膨潤性粘性土のある浸潤状態の比表面積を体積一定条件で取得する必要がある。

(2)　XRD を用いた膨潤性粘土鉱物の比表面積の取得

ベントナイトの比表面積計測に関する既往の研究としては、Kozaki の研究[15]が挙げられる。Kozaki は、ベントナイト中の放射性核種の拡散挙動に対して微視的構造が及ぼす影響を評価す

るために、SEM や AFM による表面観察、粒度分布の測定、マイクロフォーカス X 線 CT による内部観察などを実施している。この中で、窒素ガスを用いた BET 法とエチレングリコールモノエチルエーテルを用いた表面吸着法（EGME 法）による比表面積を実施し、両者の測定差から、1 次粒子間の表面積の算出を試みている（表 3.3.1-2 参照）。しかしながら、窒素ガスを用いた BET 法や EGME 法はどちらも粉体の絶乾試料を用いた試験であり、この試験で得られる表面積と Kozeny-Carman 則に必要な間隙流体と鉱物の接触面積とが必ずしも一致するとは限らない。

前述のように、ベントナイト系人工バリア中のベントナイトは締固められた膨潤性粘性土であり、乾燥密度だけでなく間隙を満たす液体の種類によって微視的構造が変化するものと考えられる。そのため、Kozeny-Carman 則でベントナイト系人工バリアの止水性能を評価するためには、浸潤状態のベントナイトの比表面積を体積一定条件で取得する方法が必要である。そこで本検討では、この比表面積を合理的に取得する方法を以下の通り提案した。

表 3.3.1-2　モンモリロナイト試料の BET 法および EGME 法による比表面積の測定結果[15]

粒径分布 Mesh	BET 法 m^2/g	EGME 法 m^2/g
100-200	45	7.0×102
<330	62	7.0×102

まず、鉱物表面における水 1 分子当たりの占有面積は、その射影面積として 10.8Å²(m^2)として考えられる[16]。そのため、水の単位質量当たりの鉱物表面での占有面積 S_g は次式で表される。

$$S_g = 10.8\,\text{Å}^2 \times 6.02\times10^{23}/18 = 3.6\times10^3 (m^2/g-water) \qquad \text{（式 3.3-2）}$$

ここで、6.02×10^{23} はアボガドロ数であり、18(g/mole)は水の分子量である。

ここで、図 3.3.1-2 に示すように、水分子がモンモリロナイトの 1 次粒子の表面に過不足なく単分子吸着した場合、1 次粒子間には水分子が 2 層存在することになる。よって、この状態を 2 層膨潤状態と定義し、2 層膨潤状態の含水比を 2 層膨潤含水比 w^* と定義する。この 2 層膨潤含水比 w^* を用いると、単位質量当たりの比表面積 sv は次式のように表される。

$$sv = 3.6\times10^3 \times w^* (m^2/g-soil) \qquad \text{（式 3.3-3）}$$

Kozeny-Carman 則で必要な比表面積は、単位体積当たりの表面積であるため、（式 3.3-3）の両辺に乾燥密度 ρ_d (Mg/m^3)を乗じると、

$$S_v = 3.6\times10^3 \times w^* \times \rho_d = 3.6\times10^9 w^* \rho_d (m^2/m^3-soil) \qquad \text{（式 3.3-4）}$$

が得られる。この式を用いれば、ある乾燥密度に締固められたモンモリロナイトの単位体積当たりの表面積 S_v は、2 層膨潤含水比 w^* によって算出可能である。

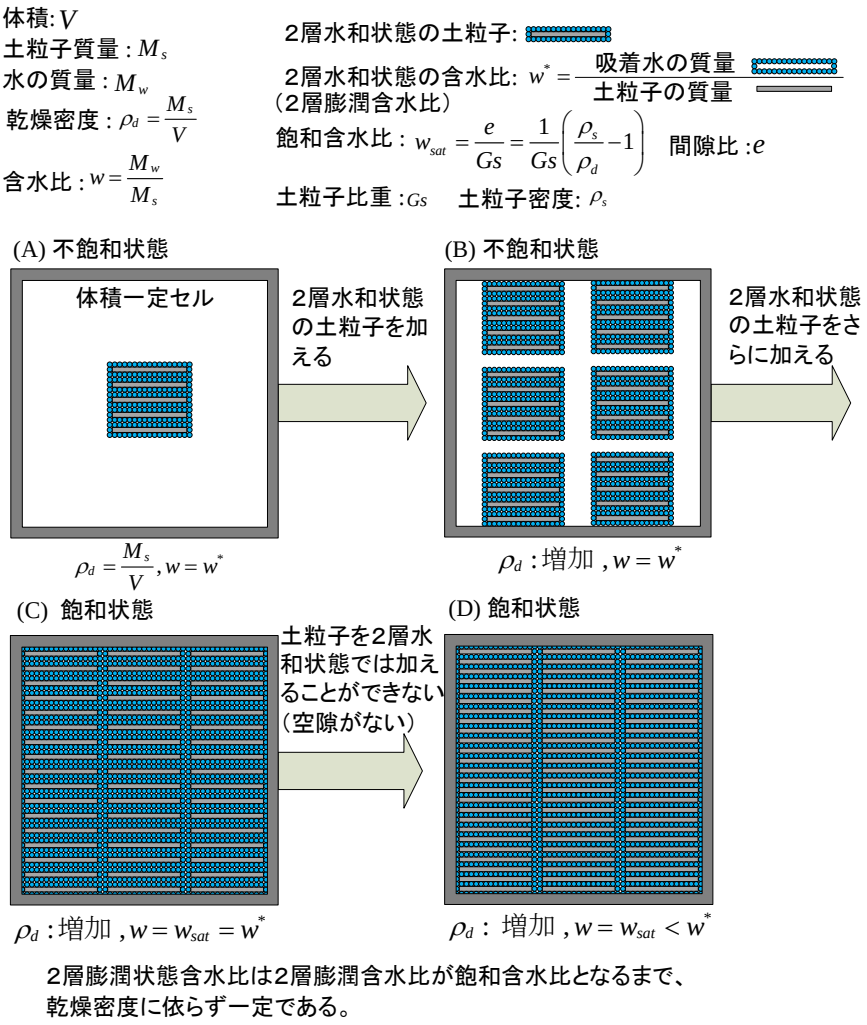


図 3.3.1-2　2 層膨潤状態の概念

本検討では、2 層膨潤状態の判断を X 線回折（XRD）によって行った。通常、X 線回折（XRD）は結晶のような原子が規則的に配列された材料の原子間隔を計測するのに適用される。これに対して、本検討では、モンモリロナイトが浸透膨潤すると 1 次粒子の間隔が均等に広がる性質に着目して、図 3.3.1-3 に示すように、複数の 1 次粒子の間隔を X 線回折(XRD)パターンのピーク位置によって計測し、その距離から 1 次粒子間の水分子の数を算出するという方法で 2 層膨潤状態の判断する方法を採用した。この XRD による 2 層膨潤状態の判断では、Kawamura et al.[17]による“その場 XRD”を援用した。その場 XRD とは、体積一定条件で通水可能な XRD セルに所定の乾燥密度に締固めたモンモリロナイトを入れ、通水飽和過程のモンモリロナイトの 1 次粒子間の変化を観察可能な XRD 手法であり、本検討に適した手法である。

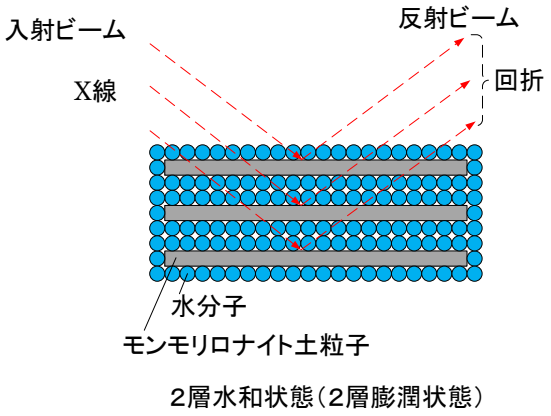


図 3.3.1-3　XRD によるモンモリロナイトの 2 層膨潤状態の計測

本検討では、Na 型モンモリロナイト、Ca 型モンモリロナイト、Na 型ベントナイト、Ca 型ベントナイト、人工 Na 型ベントナイトの 5 種類の材料を対象に 2 層膨潤含水比を計測した。Na 型ベントナイトは、山形県産の天然のベントナイトであり、Na 型モンモリロナイトは、Na ベントナイトからモンモリロナイトだけを抽出したものである。さらに、Ca 型モンモリロナイトと Ca 型ベントナイトは、Na 型モンモリロナイトと Na 型ベントナイト、$CaCl_2$ 水溶液で強制的に陽イオン交換反応させて精製したものである.また、人工ベントナイトは、天然の Na 型ベントナイトのモンモリロナイト含有率と同等になるように Na 型モンモリロナイトに微粉砕ケイ砂を混合したものである。

各材料の 2 層膨潤含水比 w^* の取得手順は以下の通りである。

1) 各ベントナイトと氷を-20℃程度まで冷却する。
2) 冷却した氷をまま微粉砕して粉末状にする。
3) 冷却したベントナイトと氷を所定の含水比となるように粉体混合する。
4) 粉末状にした氷と冷却したベントナイトの混合物を図 3.3.1-3 に示す XRD セルに入れ、所定の乾燥密度になるように締固める。締固め後、しっかり蓋をする。以上の 1)から 4)までの作業は、全て粉末状にした氷が解けないように-20℃の環境で実施する。
5) XRD セルに封入された粉末状にした氷と冷却したベントナイトの混合物を室温で自然解凍することによって含水比の調整が完了する。このような手順で、1%刻みで含水比に調整した各ベントナイトを準備する。なお、XRD セルは 1.5mm ポリカーボネイト製のパイプと体積拘束のためのステンレス製の鞘管から構成されており、ステンレス製の鞘管には X 線を透過させるための窓が設けてある。XRD の際には、X 線はこの窓からポリカーボネート製のパイプを透過して含水比調整試料に到達し、回折した X 線は反対側の窓を透過して計測される。なお、本検討で使用した XRD の管球の線源は、モリブデンである(MoKα).
6) 各試料に対して XRD を行い、含水比ごとの 1 次粒子間の距離を計測する。回折パターンはピーク分離を行い、1 から 4 層膨潤状態のどの回折強度が最も高いかによって膨潤状態を判断する。例えば、含水比が低い試料から高い試料の順で XRD を実施すると、ピ

ーク分離した回折パターンのうち最も強度が高い膨潤状態が 1 層から 4 層に推移する。このため、3 層膨潤状態が最も強度が高い状態になった直前の含水比を 2 層膨潤含水比 w^* として決定する。

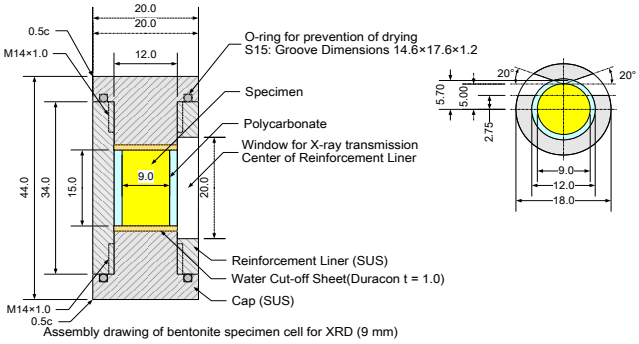


図 3.3.1-4　2 層膨潤含水比計測用 XRD セル

図 3.3.1-5 に全てのケースの XRD パターンを示す。赤色の縦線は層間距離がゼロ、水分子 1 個分から 4 個分に対応する回折角を示している。よって 2 層膨潤状態は真ん中の赤線の位置(2.6792°)に相当する。図中の凡例の括弧内の数値はモンモリロナイトの乾燥質量に対する間隙水の質量で定義したモンモリロナイト部分含水比である。

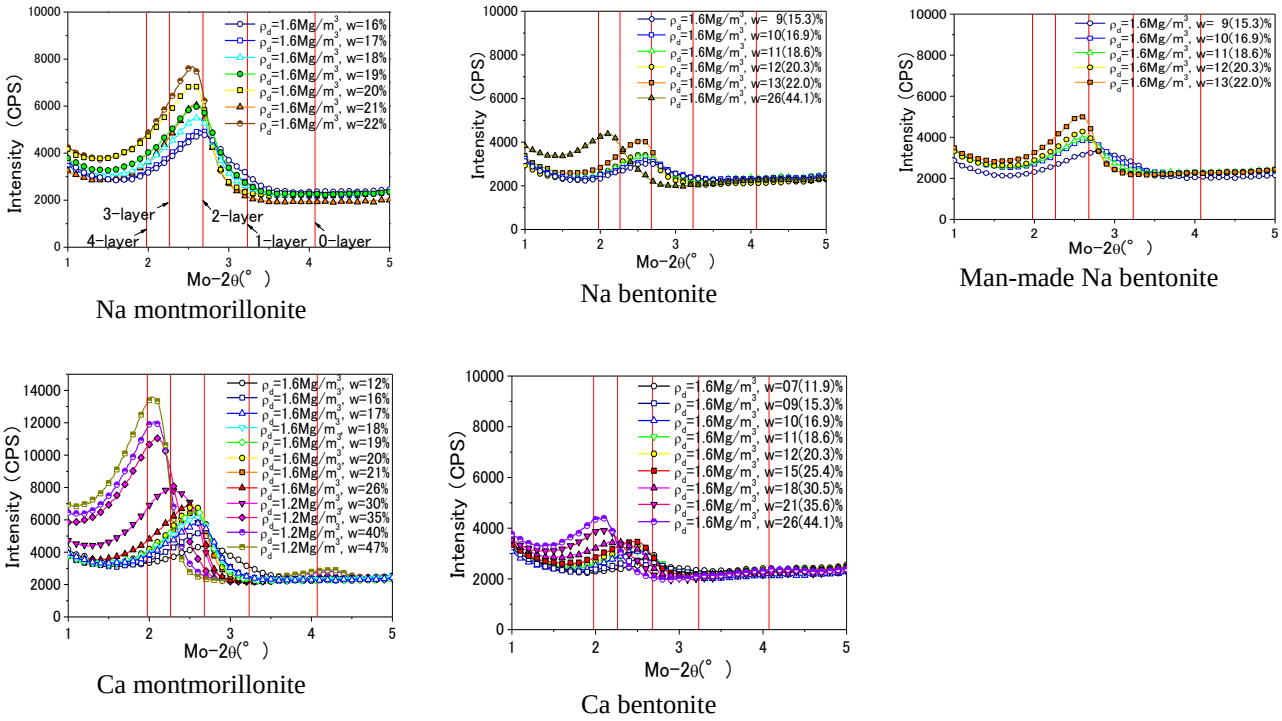


図 3.3.1-5　XRD 回折パターン

図から、全てのケースで試料の含水比が増加するに従って回折ピークの位置が左側に移動し

ているのが分かる。これは含水比が多いほど層間の水分子が多くなり層間距離が増加したことを意味している。よって、含水比をパラメータにして XRD を行い、回折ピークの位置が 2.6792°となる含水比が 2 層膨潤含水比となる。ただし、図 3.3.1-5 に示した回折パターンには、ポリカーボネート製のパイプの影響などを含んでいるため、ベースラインの除去を行う必要がある。さらに、1 次粒子間に含まれる水分子の数は、常に均一ではなくある程度の幅を有しているため、ピーク分離の操作を行い 2 層膨潤状態の判断を行った。

図 3.3.1-6 には、Na 型モンモリロナイトの場合のベースライン除去とピーク分離の例を示す。上図に示すように、含水比 19%では、2 層膨潤状態(2.6792°)の回折強度が大きいが、下図に示すように、含水比が 20%になると 2 層膨潤状態の強度が急激に小さくなり、3 層膨潤状態(2.6792°)の回折強度が増加して、両者が同等になっていることが分かる。このような手順で XRD を行い、含水比を 1%刻みで増加させて 2 層膨潤状態の回折強度が急激に低下する直前の含水比を 2 層膨潤含水比と定義した。この定義に従って、Na 型モンモリロナイトの 2 層膨潤含水比は 19%となった。

さらに、試験の結果、2 層膨潤状態のベントナイトのモンモリロナイト部分含水比は、モンモリロナイトの種類が同じであれば概ね一定であることが分かった。

ここで、モンモリロナイト部分含水比 w_{mnt} は、次式のように表される。

$$w_{mnt} = \frac{M_w}{M_{smnt}} = \frac{M_w}{\chi_{mnt} M_s} = \frac{w}{\chi_{mnt}} \qquad \text{(式 3.3-5)}$$

ただし、M_w は間隙水の質量，M_{smnt} はモンモリロナイトの乾燥質量，M_s は全土粒子質量，$w = M_w / M_s$ はベントナイトの含水比、χ_{mnt} はモンモリロナイト含有率（本検討では 0.59)である。（式 3.3-5）は、2 層膨潤含水比の場合でも成り立つため、ベントナイトの 2 層膨潤含水比 w^* はモンモリロナイト含有率を用いて $w^*_{mnt} = \chi_{mnt} w^*$ と表される.

すなわち、モンモリロナイトの種類が同じでその含有率が異なるベントナイトの 2 層膨潤含水比は、モンモリロナイト単体の 2 層膨潤含水比を取得して、モンモリロナイト含有率を掛けることで取得可能である。

このことは、ベントナイトに加えた水のほとんどがモンモリロナイトに吸着され、随伴鉱物の保水量が僅かであることを意味している。

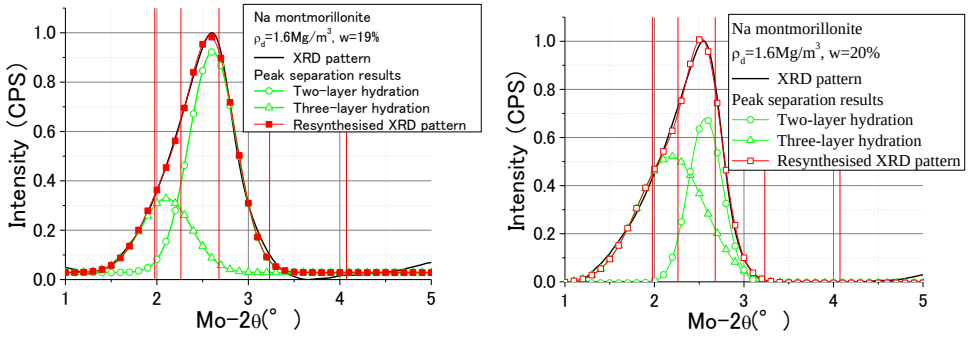


図 3.3.1-6　XRD 回折パターンのピーク分離例

(3) 2 層膨潤含水比と乾燥密度の関係

全ての試験結果をまとめると表 3.3.1-3 のようになる。表に示すように、天然の Na 型ベントナイトと人工ベントナイトの 2 層膨潤含水比は同じであった。このため、2 層膨潤含水比に対して随伴鉱物の影響はほとんどないことが分かる。このことは延いては、ベントナイト系人工バリアの止水性能に対して随伴鉱物の影響が小さいことを意味している。ここで、これらの試験結果を用いて、乾燥密度と 2 層膨潤含水比の関係は以下のようにして決定した。

まず、図 3.3.1-2 に示したように、2 層膨潤含水比は飽和含水比 w_{sat} 以下であれば乾燥密度に無関係であると考えられるため、

$$w^* = const.\ where\ w^* < w_{sat} \qquad \text{（式 3.3-6）}$$

を満足しなければならない。一方、間隙体積が小さく、2 層膨潤状態になるための空間が不足するような高乾燥密度の場合、2 層膨潤含水比よりも飽和含水比の方が小さくなる。このような状態では、2 層膨潤含水比は飽和含水比と等しいとみなした。

既往の研究[18]によれば、このような状態は、ベントナイトの乾燥密度が 1.7Mg/m^3 以上の場合である。実際でも、このような高乾燥密度領域では、土粒子同士が直接接触するようになるものと考えられることから、ある乾燥密度以上では、乾燥密度の増加に伴って比表面積は減少するものと考えられる。よって、

$$w^* = w_{sat} = \frac{e}{Gs} = \frac{1}{Gs}\left(\frac{\rho_s}{\rho_d} - 1\right)\ where\ w^* > w_{sat} \qquad \text{（式 3.3-7）}$$

という条件を満足しなければならないと仮定した。本検討では、このような条件を満足する乾燥密度 ρ_d と 2 層膨潤含水比 w^* の関係を、

$$w^* = \frac{0.01\chi_{mnt}}{c_{mnt} + a_{mnt}\chi_{mnt}\rho_d^{\,b_{mnt}\chi_{mnt}}} \qquad \text{（式 3.3-8）}$$

と定義した。ここで、a_{mnt}、b_{mnt}、c_{mnt} はフィッティングパラメータであり、表 3.3.1-3 に示す通りである。さらに、表中のベントナイトの欄には、試験結果から決定した乾燥密度と 2 層膨潤含水比の関係だけでなく、モンモリロナイト単体の試験結果にモンモリロナイト含有率を掛けて取得した乾燥密度と 2 層膨潤含水比の関係を記載している。

表 3.3.1-3 有効ベントナイト乾燥密度と 2 層膨潤含水比の関係

Material	w^*	有効ベントナイト乾燥密度と 2 層膨潤含水比の関係
Na 型モンモリロナイト	0.19	$w^* = \chi_{mnt}/\left(0.052 + 3.8\chi_{mnt}E - 6\rho_d^{\,12.1\chi_{mnt}}\right)$
Ca 型モンモリロナイト	0.15	$w^* = \chi_{mnt}/\left(0.066 + 2.6\chi_{mnt}E - 7\rho_d^{\,15.16\chi_{mnt}}\right)$
Na ベントナイト	0.11	$w^* = 0.01/\left(0.091 + 2.2E - 8\rho_d^{\,17.57}\right)$ $\approx \chi_{mnt}/\left(0.052 + 3.8\chi_{mnt}E - 6\rho_d^{\,12.1\chi_{mnt}}\right)$
人工 Na ベントナイト	0.11	$w^* = 0.01/\left(0.091 + 2.2E - 8\rho_d^{\,17.57}\right)$ $\approx \chi_{mnt}/\left(0.052 + 3.8\chi_{mnt}E - 6\rho_d^{\,12.1\chi_{mnt}}\right)$
Ca ベントナイト	0.09	$w^* = 0.01/\left(0.11 + 3.9E - 11\rho_d^{\,24.5}\right)$ $\approx \chi_{mnt}/\left(0.066 + 2.6\chi_{mnt}E - 7\rho_d^{\,15.16\chi_{mnt}}\right)$

表に示すように、乾燥密度と 2 層膨潤含水比の関係は、層間陽イオンの種類によって異なる

ことが分かる.このような層間陽イオンが止水性能に及ぼす影響を表すためには、Ca 型化率CRという指標を用いることが可能である[19]。層間陽イオンに含まれる Na イオン当量$\left[Na^{+}\right]$(meq/100g)と Ca イオン当量$\left[Ca^{2+}\right]$(meq/100g)の総和に占める$\left[Ca^{2+}\right]$の割合をRとすると、

$$R=\frac{\left[Ca^{2+}\right]}{\left[Ca^{2+}\right]+\left[Na^{+}\right]} \qquad \text{（式 3.3-9）}$$

となる。この時、Ca 型化率CRは次式で表される。

$$CR=\frac{R-R_0}{R_{100}-R_0} \qquad \text{（式 3.3-10）}$$

ただし、下添え字 0 は天然状態のRであり、100 は完全に層間の Na イオンが Ca イオンに交換された場合のRである。このように定義すると、天然の状態のベントナイトの場合CRは 0 であり、Na イオンが全て Ca イオンに置き換わった時にはCRが 1 となる。本試験では、試験ケースとしてCRが 0 と 1 の場合しかないため、a_{mnt}，b_{mnt} and c_{mnt}をCRの関数とするためには線形近似することになる。CRをパラメータとして同様の検討をおこなえば、CRがa_{mnt}，b_{mnt}、c_{mnt}に及ぼす影響を詳細にモデル化できる。

(4)　2 層膨潤含水比を用いた Kozeny-Carman 則の適用

図 3.3.1-7 には、Na 型モンモリロナイトの乾燥密度ρ_dと 2 層膨潤含水比w^*の関係（左図)、乾燥密度と単位質量当たりの表面積svの関係（中図)、乾燥密度と単位体積当たりの表面積S_vの関係（右図）をそれぞれ示す。2 層膨潤含水比の関係（左図）2 層膨潤含水比の関係（左図）.図から、単位質量当たりの表面積は飽和含水比まで一定で、それ以降は、（式 3.3-7）の条件に従って飽和含水比の低下に伴って表面積も小さくなっている。また、中図に示した単位質量当たりの表面積は、表 3.3.1-1 に示したモンモリロナイトよりも小さめの値となっている。これは、表 3.3.1-1 が分散系のモンモリロナイトの比表面積であるのに対して、図中の比表面積が圧縮系で得られた値だからである。

Kozeny-Carman 則に必要な単位体積当たりの比表面積は、右図に示すように、乾燥密度 1.8Mg/m³ 付近で最大値となっている。この乾燥密度は、土粒子密度 2.766 Mg/m³ の Na 型モンモリロナイトの 2 層膨潤含水比 19%が飽和含水比となる乾燥密度（1.813 Mg/m³）として算出できる。

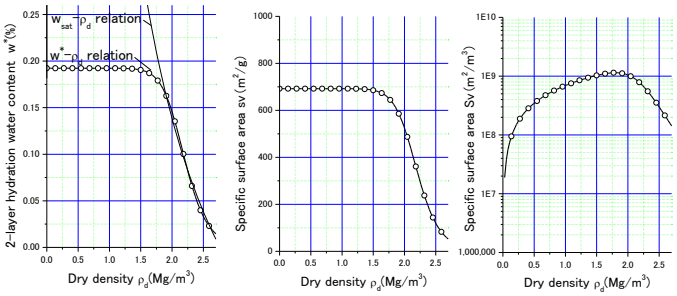


図 3.3.1-7　2 層膨潤含水比と有効ベントナイト乾燥密度の関係（Na 型モンモリロナイト）

ここで、全ての材料について、図 3.3.1-8 に示す手順で算出した乾燥密度と透水係数の関係

を図 3.3.1-9 に示す。図には、既往の研究で提案された乾燥密度と透水係数の関係（[20], [21]）と既往の研究で示された Na 型ベントナイトの実験結果も併せて示している[22]。図から、Na 型ベントナイトについて、Kozeny-Carman 則が既往の研究に比べ、実験結果と概ね整合していることがわかる。ただし、Kozeny-Carman 則の結果は実験値よりも大きめの値を与えている。

図 3.3.1-9 には、Na モンモリロナイト、Ca モンモリロナイト、、Ca ベントナイトの結果も示している。図から、同じ乾燥密度でも層間陽イオンやモンモリロナイト含有率の違いによって透水係数が異なることを表現できていることが分かる。

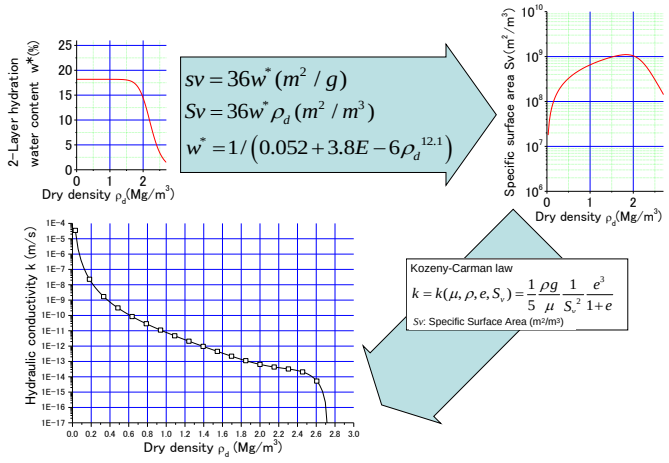


図 3.3.1-8　透水係数の算出手順

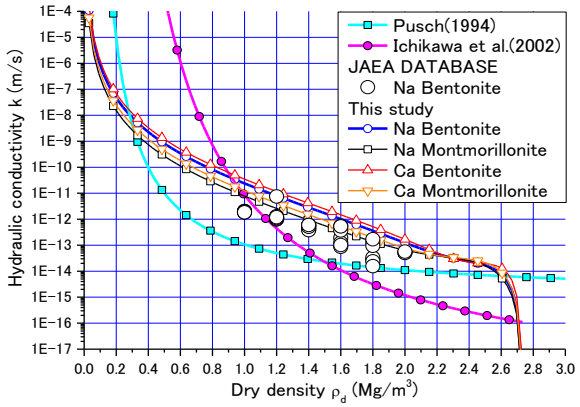


図 3.3.1-9　2 層膨潤含水比を用いた Kozeny-Carman 則と実験結果の比較

(5)　内間隙と外間隙の分離

図 3.3.1-9 に示したように、2 層膨潤含水比から求めた比表面積を用いて Kozeny-Carman 則から算出した乾燥密度と透水係数の関係が、既往の研究に比べ、実験結果と概ね整合しているものの、その値は実験値よりも大きめの値を与えている。そこで、本検討では、内間隙と外間隙を分割して、それぞれの透水係数について考察を行った。

Na 型モンモリロナイトでは、浸潤した水は層間に吸着され、最終的には水の中に一次粒子が分散した状態になる。一方、Ca 型モンモリロナイトは、Na 型モンモリロナイトよりも膨潤性

能が劣るために、浸潤した水は最大でも 3 から 4 層膨潤状態にしかなれず、それ以上水が浸潤すると最終的には材料分離状態となる。従って、内間隙と外間隙の割合は、層間陽イオンの種類に依存すると考えられる。これらの割合は、微視的構造のパラメータであり、これらを個別に検討することは水理性能を評価する上で重要である。内間隙と外間隙の分離のために、先ず、内間隙の定義を行なった。

本検討では、2 層膨潤状態までを内間隙と定義した。これにより、それ以外の間隙が全て外間隙となる。このように定義すると、内間隙比 e_{int} は 2 層膨潤含水比 w^* を用いて、次式で表される。

$$w^* = \frac{M^*_w}{M_s} = \frac{\rho_w V_{int}}{\rho_s V_s} = \frac{e_{int}}{G_s} \qquad \text{(式 3.3-11)}$$

$$e_{int} = G_s w^*$$

ただし、G_s は土粒子比重、ρ_w と ρ_d は水の密度と乾燥密度、V_{int} と V_s はそれぞれ内間隙と土粒子の体積である。さらに、外間隙比 e_{ext} は全間隙比 e と内間隙比 e_{int} を用いて次式で表される。

$$e_{ext} = e - e_{int} = \frac{w_{sat} G_s}{1} - w^* G_s = \left(w_{sat} - w^*\right) G_s \qquad \text{(式 3.3-12)}$$

図 3.3.1-10 には、乾燥密度と全間隙比、内間隙比、外間隙比の関係を示す。図から、外間隙比は 1.3 Mg/m^3 付近で内間隙比よりも小さくなり、乾燥密度 1.813Mg/m^3 でゼロとなっている。これは、既往の研究[18]と概ね整合する結果である。この外間隙が消滅する乾燥密度 ρ_d^* は次式で表される。

$$\rho_d^* = \frac{\rho_s}{w^* G_s + 1} \qquad \text{(式 3.3-13)}$$

さらに、この乾燥密度 ρ_d^* を超えると全間隙比と内間隙比は一致する。

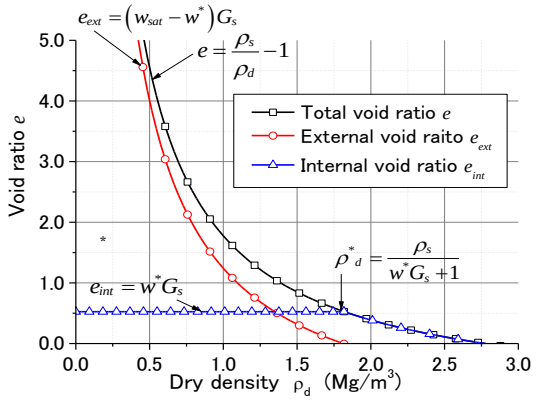


図 3.3.1-10　Na モンモリロナイトの内間隙と外間隙の分離

なお、本検討では、内間隙の定義を 2 層膨潤状態までとしたが、これは 1 次粒子間の水が吸着水ではなく自由水として振る舞うことができるのが 3 層膨潤状態以上と考えたからである。実際には、3 層膨潤状態でも 1 次粒子間の水は吸着水の影響を受けるものと考えられるため、

現実的には、実験結果を上手く表現できる内間隙の定義を行うべきである。本検討では、内間隙と外間隙の分離手順を示すことも重要であると考え、上記のような定義とした。なお、内間隙の定義を別の膨潤状態とする場合は、2 層膨潤含水比 w^* を定義と整合する膨潤状態の含水比に変更するだけである。

(6) 内間隙と外間隙を考慮した Kozeny-Carman 則

内間隙比と外間隙比は、2 層膨潤状態までを内間隙と定義することで定量的に分離できることを示した。ここで、この分離した内間隙比と外間隙比を用いた Kozeny-Carman 則による透水係数の算出を試行した.まず、内間隙の透水係数 k_{int} と外間隙の透水係数 k_{ext} を次式で定義した。

$$k_{\mathrm{int}} = \frac{1}{C}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_{vint}{}^2}\frac{e_{int}{}^3}{1+e_{int}} \qquad \text{(式 3.3-14)}$$

$$k_{ext} = \frac{1}{C}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_{vext}{}^2}\frac{e_{ext}{}^3}{1+e_{ext}} \qquad \text{(式 3.3-15)}$$

ここで、S_{vint} は単位体積当たりの内間隙の表面積であり、S_{vext} は単位体積当たりの外間隙の表面積である.ただし、S_{vint} と S_{vext} は論理的に分離することができないため、全間隙比と内間隙比、外間隙比の割合を用いて以下のように仮定した。

$$S_{vint} = S_v\left(\frac{e_{int}}{e}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{(式 3.3-16)}$$

$$S_{vext} = S_v\left(\frac{e_{ext}}{e}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{(式 3.3-17)}$$

ここで、ベントナイト系人工バリア内でモンモリロナイトの内間隙と外間隙に並列状態で水が浸潤する（両者に同じ動水勾配が作用している）と仮定すると、全体の透水係数は次式で表される（並列モデル)。

$$k = k_{int} + k_{ext} \qquad \text{(式 3.3-18)}$$

一方、内間隙と外間隙が直列状態で水が浸潤する（両者の流量が同じ）と仮定すると、全体の透水係数は次式で表される（直列モデル)。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{int}} + \frac{1}{k_{ext}} \qquad \text{(式 3.3-19)}$$

並列モデルは両透水係数の内、大きな透水係数によって全体の透水係数が決まり、直列モデルは全体の透水係数が小さい方の透水係数で決まる。

図 3.3.1-11 に Na 型ベントナイトの乾燥密度と透水係数の関係を内間隙のみ、外間隙のみ、直列モデル、並列モデルで算出した結果を示す。図には、図 3.3.1-9 に示した既往の研究の実験結果も併せて示している。

図から、内間隙の透水係数と直列モデルの透水係数が、通常の Kozeny-Caman 則と比較して実験結果とよく整合していることが分かる。内間隙の透水係数よりも外間隙の透水係数が小

さくなる乾燥密度では、外間隙が存在できない（外間隙と内間隙の区別ができない）ため、全体の透水係数が主に内間隙によって決まっているといえよう。この結果は、ある程度の乾燥密度のベントナイト系人工バリアでは、外間隙が存在しても、それぞれの外間隙は連通しておらず、独立状態であることを示唆している。

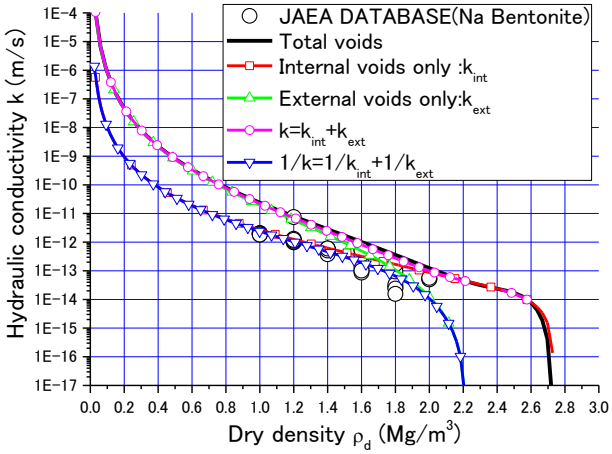


図 3.3.1-11　内間隙と外間隙を考慮した Kozeny-Carman 則と実験結果の比較

3.3.2　吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則

2 層膨潤状態では、鉱物の表面に 1 分子分の水が過不足なく吸着している（吸着水）状態である。この吸着水は、鉱物に吸着していて自由に動けないため、自由水とは区別される。また、飽和状態であっても吸着水は存在するため、この吸着水の体積の分だけ実際の水が流れる水みちの断面積は減少する。そこで、吸着水の分だけ間隙が小さくなることを考慮した Kozeny-Carman 則を検討する。まず、2 層膨潤含水比 w^* を用いて 2 層膨潤湿潤密度 ρ_d^* を、

$$\rho_d^* = (1+w^*)\rho_d \qquad \text{（式　3.3-20）}$$

と定義する。この際の間隙比を 2 層膨潤間隙比 e^* とすると、

$$e^* = \frac{\rho_s}{\rho_d^*} - 1 \qquad \text{（式　3.3-21）}$$

となる。この 2 層膨潤間隙比 e^* を用いた Kozeny-Carman 則は

$$k = \frac{1}{C}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^{\,2}}\frac{e^{*3}}{1+e^*} \qquad \text{（式　3.3-22）}$$

で表される（図 3.3.2-1 参照）。吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則と図 3.3.1-9 に示した既往の研究の実験結果の比較を図 3.3.2-2 に示す。図 3.3.2-2(b)には従来の Kozeny-Carman 則も併せて示す。

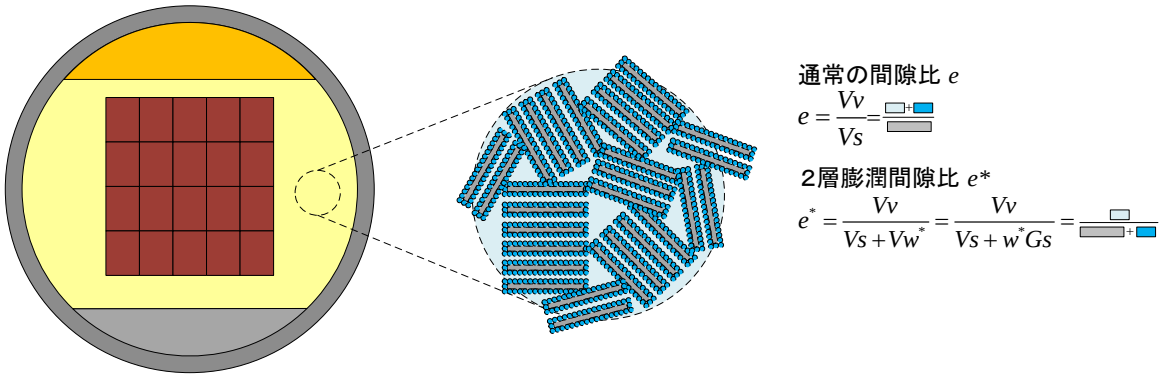
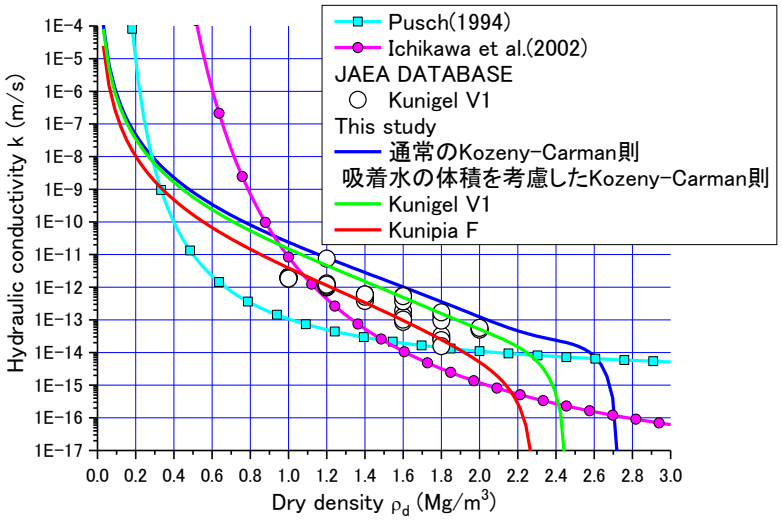


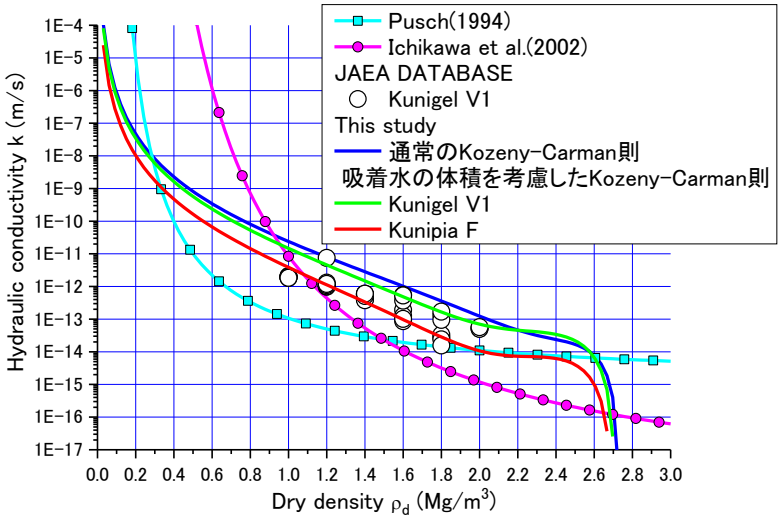
図 3.3.2-1　吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則に用いる 2 層膨潤間隙比のイメージ

図から、吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則は実験結果と非常に良く整合していることが分かる。この吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則は全て実験結果に基づいてパラメータを決定できるため、非常に有用である。なお、図 3.3.2-2(a)では、吸着水は圧密によって排水されないとして、2 層膨潤含水比は密度に依らず一定としている。そのため、土粒子密度よりも小さい乾燥密度で透水係数が急激に低下していることが分かる。これは、固体と見なした吸着水が間隙を埋めており、水の移流を阻害するためである。

さらに、表 3.3.1-3 に示した各パラメータをこのモデルに適用して、Ca 型化が乾燥密度と透水係数の関係に及ぼす影響をこのモデルが適切に表現できるかどうかを調べた。結果を図 3.3.2-3 に示す。図に示すように、クニピア F と Ca 型化クニピア F、さらにクニゲル V1 と Ca 型化クニゲル V1 を比較すると、乾燥密度が大きいほど両者の対数軸における差が大きくなる傾向を示している。この傾向は、乾燥密度が大きくなるほど対数軸で Ca 型化の影響が小さくなるという実験事実とは逆の傾向である。このことから、吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則であっても別途 Ca 型化を表現する方法を考慮する必要がある。



（a）2 層膨潤含水比は乾燥密度に依らず一定



（b）2 層膨潤含水比＞飽和含水比となる乾燥密度の場合、2 層膨潤含水比＝飽和含水比

図 3.3.2-2　吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則と実験結果の比較

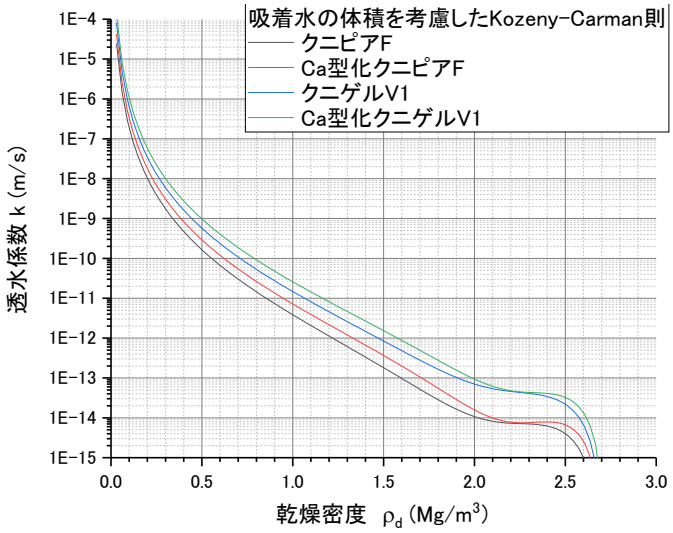


図 3.3.2-3　吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則による Ca 型化の影響評価

3.3.3　Ca 型化を考慮した Kozeny-Carman 則

本検討では、前述のように、ベントナイト系人工バリアの物質移行特性として、Kozeny-Carman 則を取り上げ、Kozeny-Carman 則に必要な比表面積を計測する技術を開発してその適用性を検討してきた。検討では、ベントナイト系人工バリアの 2 層膨潤状態を定義し、2 層膨潤状態を XRD によって計測することによってベントナイト系人工バリアの比表面積を乾燥密度一定で湿潤状態で計測した。その結果、内間隙と外間隙を非常に簡単な式で分離できることを示した。また、内間隙で定義した透水係数と外間隙で定義した透水係数によって、バルクの透水係数の合成方法についても検討した。しかしながら、図 3.3.3-1 に示すように、これまでの成果で取得した内間隙に基づく透水係数 k_{int} と外間隙に基づく透水係数 k_{ext} と既往の研究成果[13]を比較すると、Ca 型化による透水係数の増加を適切に表現できているとは言い難い。Ca 型化による透水係数の増加は、内間隙と外間隙の割合の変化と理解できることから、現状で得られている知見を基に、内間隙と外間隙の分解方法などを検討した。

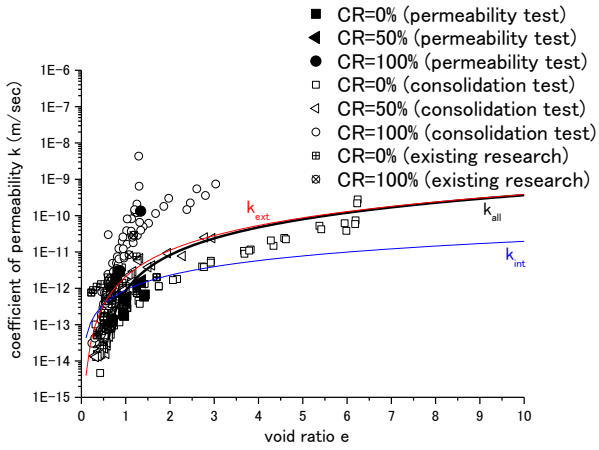


図 3.3.3-1　透水係数に Ca 型化が及ぼす影響と本検討で得られた知見の比較

Darcy 則によれば、粉体を充填したカラムの断面積 A、カラムの長さ l、カラム両端の圧力差 ΔP、カラムを通過する流量 Q とすると、透水係数 K は

$$K = \frac{Q/A}{\Delta P/l}$$

で表される。ここで、U_e を流動速度とすると、

$$U_e = \frac{Q}{A}$$

となる。流れに直交する断面の空隙と固相の面積比は、多孔質体の空隙率 $n = \frac{V_v}{V}$ に等しいと仮定すると、多孔質体中の空隙での真の流動速度 U と U_e との間には、次式の関係がある。

$$U_e = Un$$

ここで、多孔質体内の流路に円筒管を仮定し、流れに Hagen-Poiseulle 流を仮定すると、

$$Q_c = \frac{\pi \Delta P}{8\eta l_c}\left(\frac{d_c}{2}\right)^4 、$$

ここで、Q_c：円筒管の流量、$\frac{d_c}{2}$：円筒管の半径、l_c：円筒管長さ、η：粘性係数である。さらに、

多孔質体内の流路に平行平板を仮定し、流れに Hagen-Poiseulle 流を仮定すると、

$$Q_p = \frac{2b\Delta P}{3\eta l_p}\left(\frac{d_c}{2}\right)^3 、$$

ここで、Q_p：平行平板の流量、$\frac{d_c}{2}$：平板の距離、b：平板の幅（奥行）、l_p：平行平板長さである。

よって、円筒管流れを仮定した場合、

$$U = \frac{Q_c}{A_c} = \frac{Q_c}{\pi r^2} = \frac{Q_c}{\pi\left(\frac{d_c}{2}\right)^2} = \frac{\Delta P}{8\eta l_c}\left(\frac{d_c}{2}\right)^2$$

となり、平行平板流れを仮定した場合、

$$U = \frac{Q_p}{A_p} = \frac{Q_p}{bd_c} = \frac{\Delta P}{3\eta l_p}\left(\frac{d_c}{2}\right)^2$$

となる。ここで、流路の表面積を S、固相の単位体積当たりの表面積を S_v とすると、

$$\frac{\pi\left(\frac{d_c}{2}\right)^2 l_c}{2\pi\left(\frac{d_c}{2}\right) l_c} = \frac{V_v}{S} = \frac{d_c}{4}$$

だから、

$$\frac{d_c}{2} = 2\frac{V_v}{S} = 2\frac{V}{S}\frac{V_v}{V} = 2n\frac{V}{S} = 2n\frac{V_s}{S}\frac{V}{V_s} = 2\frac{1}{S_v}\frac{n}{1-n} = 2\frac{e}{S_v}$$

となり、円筒管流れを仮定した場合、

$$U = \frac{\Delta P}{8\eta l}\left(\frac{d_c}{2}\right)^2 = \frac{\Delta P}{2\eta l_c}\left(\frac{e}{S_v}\right)^2$$

平行平板流れを仮定した場合、

$$\frac{\left(\frac{d_c}{2}\right)bl_c}{bl_c}=\frac{V_v}{S}=\frac{d_c}{2}$$

だから、

$$\frac{d_c}{2}=\frac{V_v}{S}=\frac{V}{S}\frac{V_v}{V}=n\frac{V}{S}=n\frac{V_s}{S}\frac{V}{V_s}=\frac{1}{S_v}\frac{n}{1-n}=\frac{e}{S_v}$$

$$U=\frac{Q_p}{A_p}=\frac{Q_p}{bd_c}=\frac{\Delta P}{3\eta l_p}\left(\frac{e}{S_v}\right)^2$$

となる。ここで、カラム長さ l 実際の流路の長さ l_c 、 l_p を使って、見かけの流速は、それぞれ、

$$U_e=\frac{Un}{\left(\frac{l_c}{l}\right)}\quad 、\quad U_e=\frac{Un}{\left(\frac{l_p}{l}\right)}$$

である。よって、円筒管流れを仮定した場合、

$$U_e=\frac{n}{\left(\frac{l_c}{l}\right)}\frac{\Delta P}{2\eta l_c}\left(\frac{e}{S_v}\right)^2=\frac{1}{2\left(\frac{l_c}{l}\right)^2}\frac{\Delta P}{\eta S_v{}^2 l}ne^2=\frac{1}{2\left(\frac{l_c}{l}\right)^2}\frac{\Delta P}{\eta S_v{}^2 l}\frac{e}{1+e}e^2=\frac{1}{2\left(\frac{l_c}{l}\right)^2}\frac{1}{\eta S_v{}^2}\frac{e^3}{1+e}\frac{\Delta P}{l}$$

平行平板流れを仮定した場合、

$$U_e=\frac{n}{\left(\frac{l_p}{l}\right)}\frac{\Delta P}{3\eta l_p}\left(\frac{e}{S_v}\right)^2=\frac{1}{3\left(\frac{l_p}{l}\right)^2}\frac{1}{\eta S_v{}^2}\frac{e^3}{1+e}\frac{\Delta P}{l}$$

となる。

以上から、Kozeny-Carman 則の透水係数は、

$$k=\frac{1}{C}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v{}^2}\frac{e^3}{1+e}$$

で表され、形状係数 C は、円筒流れを仮定した場合、

$$C=2\left(\frac{l_c}{l}\right)^2$$

となり、平行平板を仮定した場合、

$$C=3\left(\frac{l_p}{l}\right)^2$$

となる。ここで、$\frac{l_c}{l}$ や $\frac{l_p}{l}$ は屈曲度 τ である。

これまでの検討では、Carman による実験的な検討に基づいて形状係数 C は材料に依らず一定として

$$C=5$$

としてきた。実際のベントナイト中の流路の形状は、平行平板や管路といった単純な形状ではなく、乾燥密度や間隙水の組成などによって変化するものと考えられる。そこで、屈曲度 τ と乾燥密度や間隙水の組成の関係について検討した。

屈曲度と空隙率の関係は、既往の研究において幾つか提案されている（内海,2014）[23]。

$$\tau = \sqrt{\phi^{-\frac{1}{3}}} \quad \text{(Millington, 1959) [24]}$$

$$\tau = \sqrt{1-0.5\ln(\phi)} \quad \text{(Weissberg, 1963) [25]}$$

$$\tau = \sqrt{1-2\ln(\phi)} \quad \text{(Boudreau, 1996) [26]}$$

$$\tau = 1+0.8\cdot(1-\phi) \quad \text{(Koponen et al., 1996) [27]}$$

さらに、ベントナイトに関しても、佐藤(1998)[28]によって屈曲度と空隙率の関係が算出されており、その結果をフィッティングすると次式で与えられている。

$$\tau = 0.35+0.65\cdot\exp(1.26\cdot\rho_d) \quad \text{(佐藤, 1998) [28]}$$

ここで、空隙率と間隙比、乾燥密度の関係は、

$$\phi = \frac{V_v}{V} = \frac{e}{1+e} = \frac{\rho_s - \rho_d}{\rho_s}$$

で与えられる。ここで、Kozeny-Carman 則を

$$k = \frac{1}{2\tau^2}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^{\,2}}\frac{e^3}{1+e} \quad \text{（円筒形モデル）}$$

$$k = \frac{1}{3\tau^2}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^{\,2}}\frac{e^3}{1+e} \quad \text{（平行平板モデル）}$$

として既往の試験結果との整合性について検討した。図 3.3.3-2 に、上記の屈曲度モデルを示す。屈曲度の物理的な意味から、乾燥密度 0 の際には屈曲度は 1 となるべきであるが、全てのモデルでこの条件を満足している。また、佐藤(1998)[28]は比較的低い乾燥密度から屈曲度が増加するのに対して、他は非常に高い乾燥密度領域で急激に屈曲度が増加することが分かる。

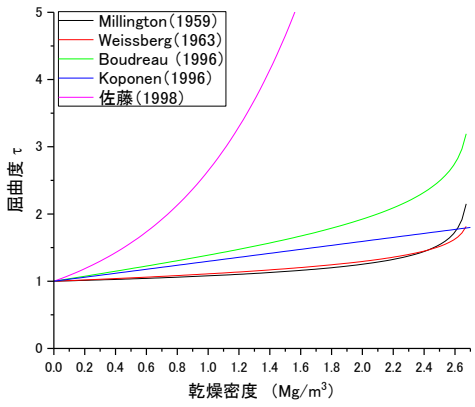


図 3.3.3-2　様々な屈曲率モデル

図 3.3.3-3 に、様々な屈曲率モデルを導入した Kozeny-Carman 則と実験結果の比較を示す。図には、円筒管モデルと平行平板モデルを併せて示している。図 3.3.3-4 には各モデルと実験結果の比較を示す。図から、佐藤のモデルは平行平板モデルで概ね良好な一致を示し、その他は円筒管モデルで良好な一致を示している。

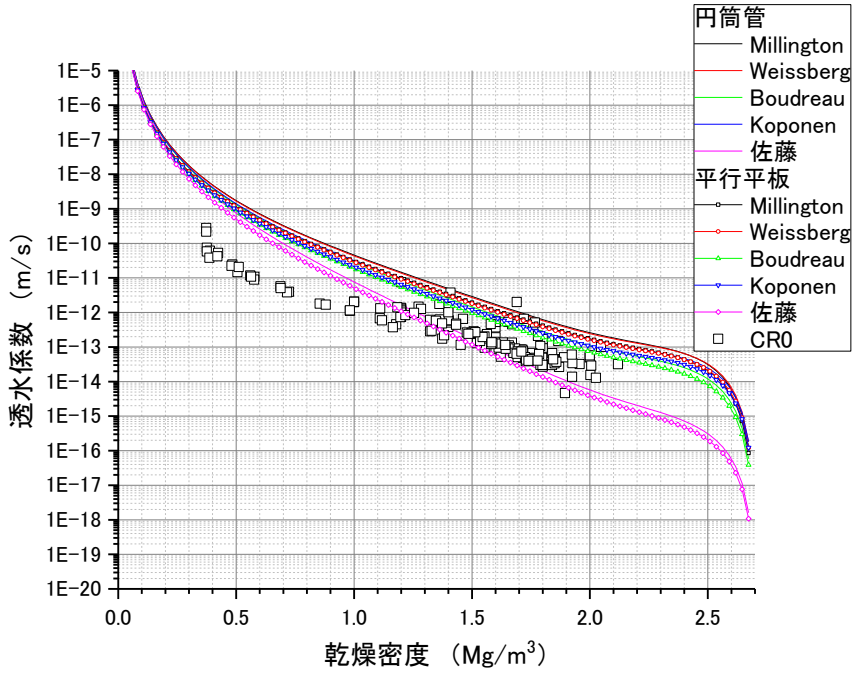


図 3.3.3-3　様々な屈曲率モデルを導入した Kozeny-Carman 則と実験結果の比較図

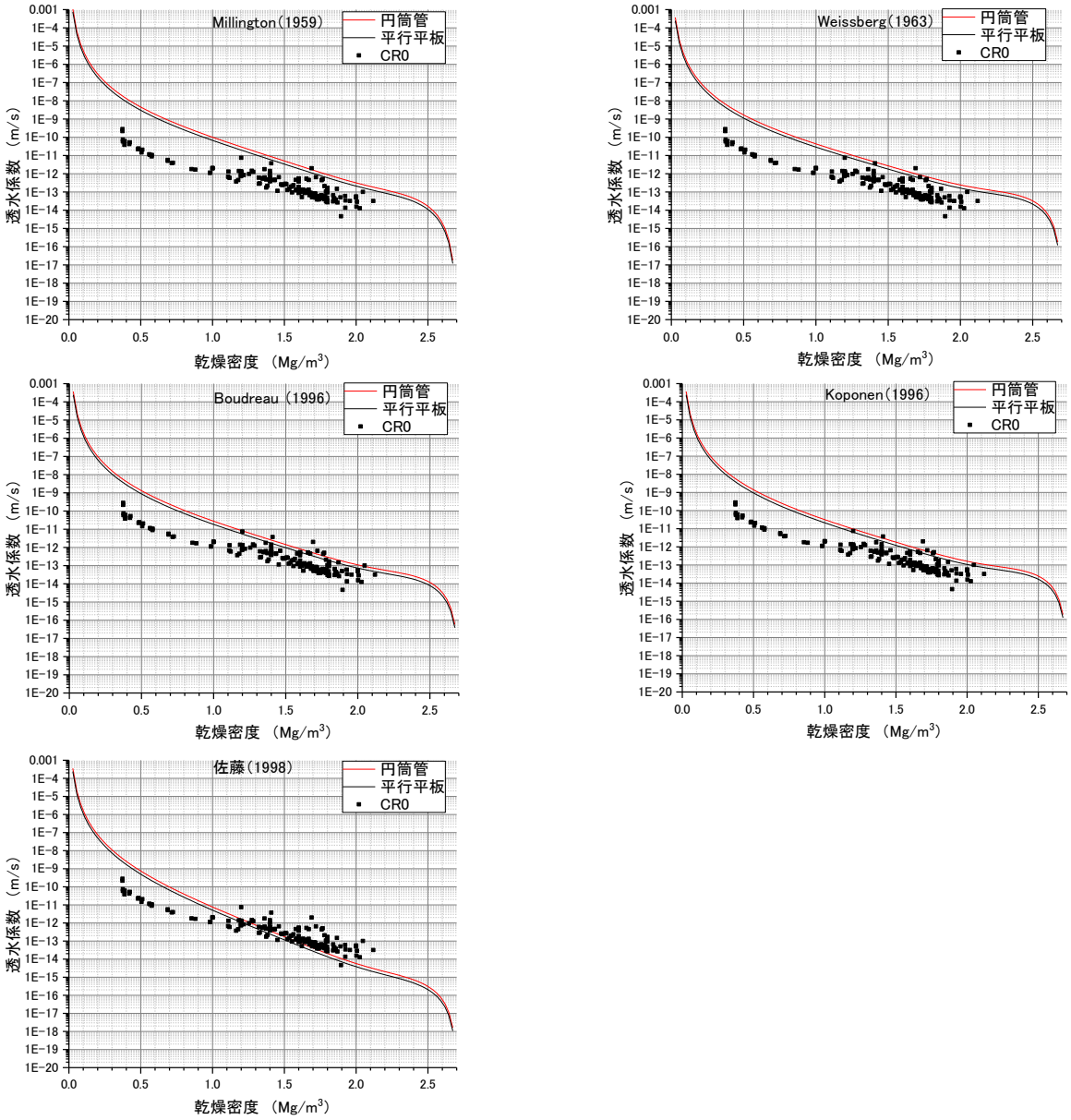


図 3.3.3-4　屈曲率モデルを導入した Kozeny-Carman 則と実験結果の比較

これらの結果から、物理的に矛盾がなく、関数として単純であり、かつ実験結果と概ね整合している平行平板モデルで実験と概ね整合した佐藤による実験のフィッティング式、

$$\tau = 0.35+0.65\cdot\exp(1.26\cdot\rho_d)$$

を採り上げて検討した。

図 3.3.3-5 に Ca 型化率毎の乾燥密度と透水係数の関係を示す。図には、Ca 型化率 0%、50%、100%の実験結果を示している。図から、Ca 型化率が大きいほど透水係数は大きいが、その影響は乾燥密度が大きいほど小さくなる傾向があることが分かる。Ca 型化したモンモリロナイトは膨潤性が小さくなるため、Na 型モンモリロナイトに比べ、同じ乾燥密度で外間隙の平均径が大きいことが予想される。このことは、観点を変えれば、乾燥密度一定で、Na 型モンモリロナイトが Ca 型化するとその屈曲度が小さくなるとも表現できる。このことから、形状係数を Ca 型化率の関係とすることで Ca 型化による止水性能の変化を表現することには合理性がある。

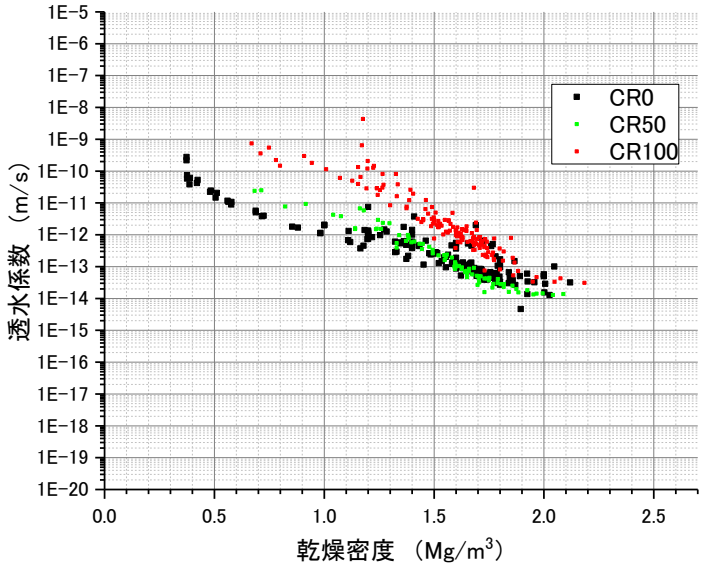


図 3.3.3-5　Ca 型化率毎の乾燥密度と透水係数の関係

そこで、Kozeny-Carman 則の形状係数Cを屈曲度と Ca 型化率の関数とした場合の満たすべき条件をまとめると下記の通りである。

① 乾燥密度が高くなると Ca 型化率の影響は小さくなる。

② Ca 型化率が 50%程度までは影響が小さく、Ca 型化率が 50%を超えると急激にその影響が大きくなる。

この条件を満たすモデルとして、

$$C = \frac{\tau^2}{C^*}$$

$$C^* = a\left(1.0 + \frac{CR^e}{1+\exp\{b - c\cdot(\rho_d - d)\}}\right)$$

と仮定した。ここで、C^*は Ca 型化の影響の補正係数であり、パラメータ a は透水係数の大きさを補正するパラメータであり、bは Na 型ベントナイトの Ca 型ベントナイトの透水係数が概ね同じになる乾燥密度の値を決定するパラメータであり、 c は Ca 型化の影響が発揮される Ca 型化率を決定するパラメータである。なお、パラメータ a は、円筒形モデルと平行平板モデルの違いによって現れる屈曲度に掛かる係数（円筒形モデル：2、平行平板モデル：3）を含める形とした。

図 3.3.3-6 に Ca 型化の影響の補正係数のパラメータの効果を示す。図から各パラメータが想定通りの役割を果たしていることが分かる。さらに図 3.3.3-7 には Ca 型化率毎の Ca 型化の影響の補正係数を示す。図では、$a=0.1$、$b=5.0$、$c=5.0$、$d=1.0$、$e=3.0$としている。

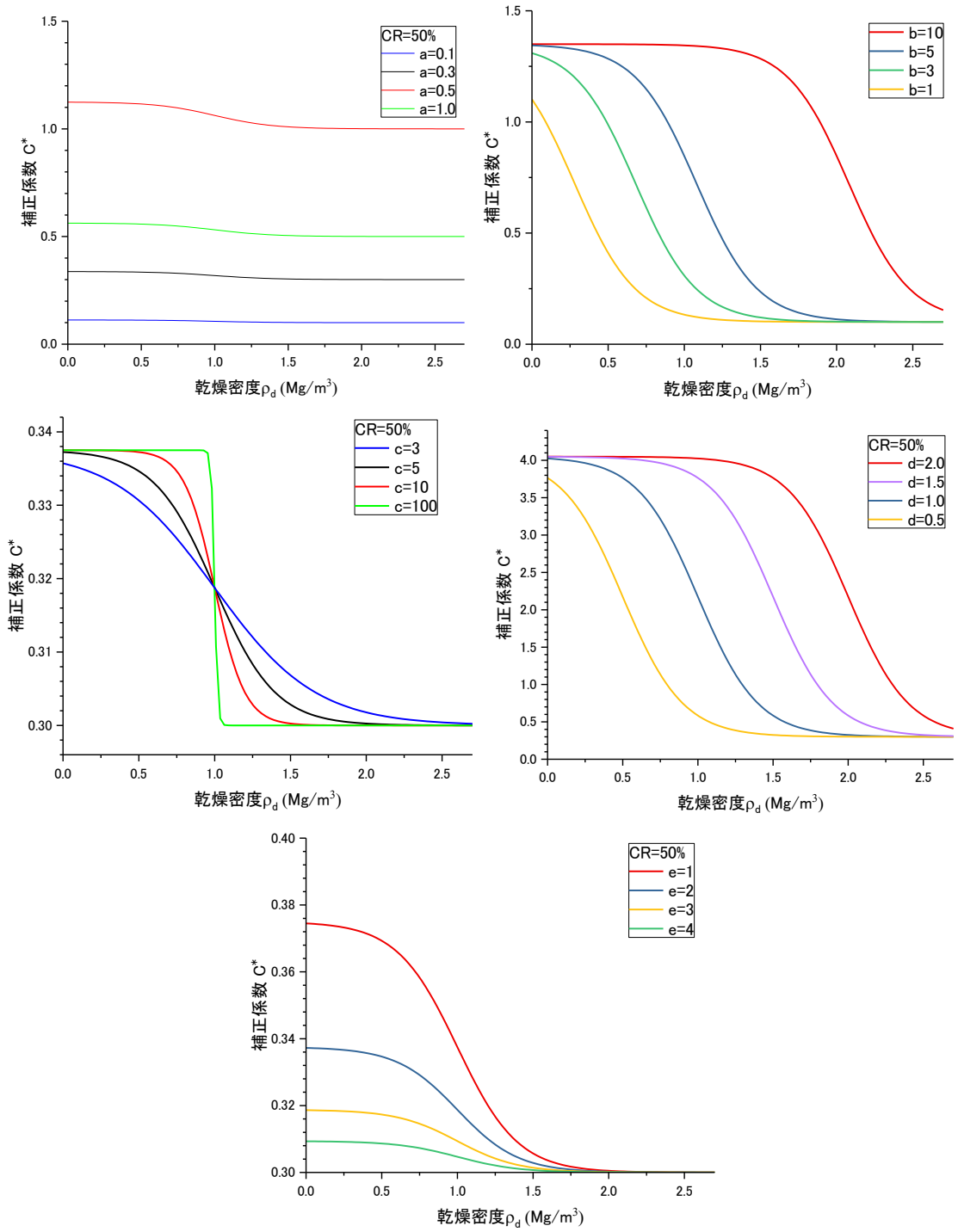


図 3.3.3-6　Ca 型化の影響の補正係数のパラメータの効果

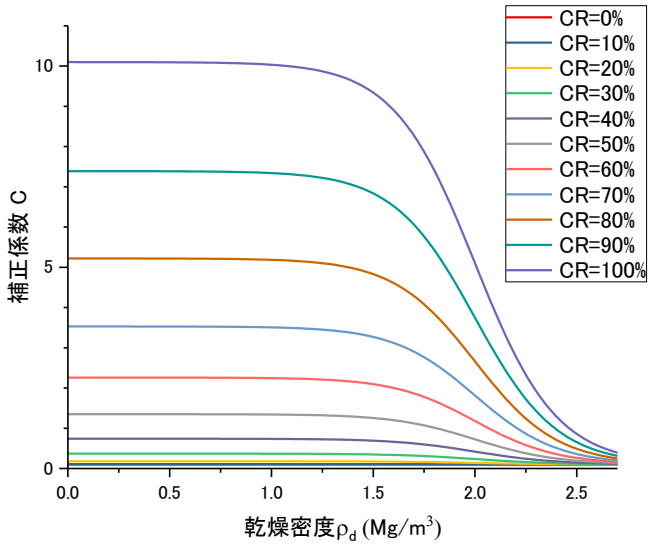


図 3.3.3-7　Ca 型化率毎の Ca 型化の影響の補正係数

佐藤による実験のフィッティング式を適用した場合の Kozeny-Carman 則による Ca 型化ごとの透水係数を図 3.3.3-8 に示す。パラメータは $a=0.5$、$b=5.0$、$c=5.0$、$d=1.2$、$e=5.0$ とした。図から、適切にパラメータを設定することによって、Ca 型化率が 50%程度まではあまり透水係数が増加しないことや乾燥密度が高い領域では Ca 型化率の影響がほとんどなくなることなど、実験事実を上手く表現できることが分かる。

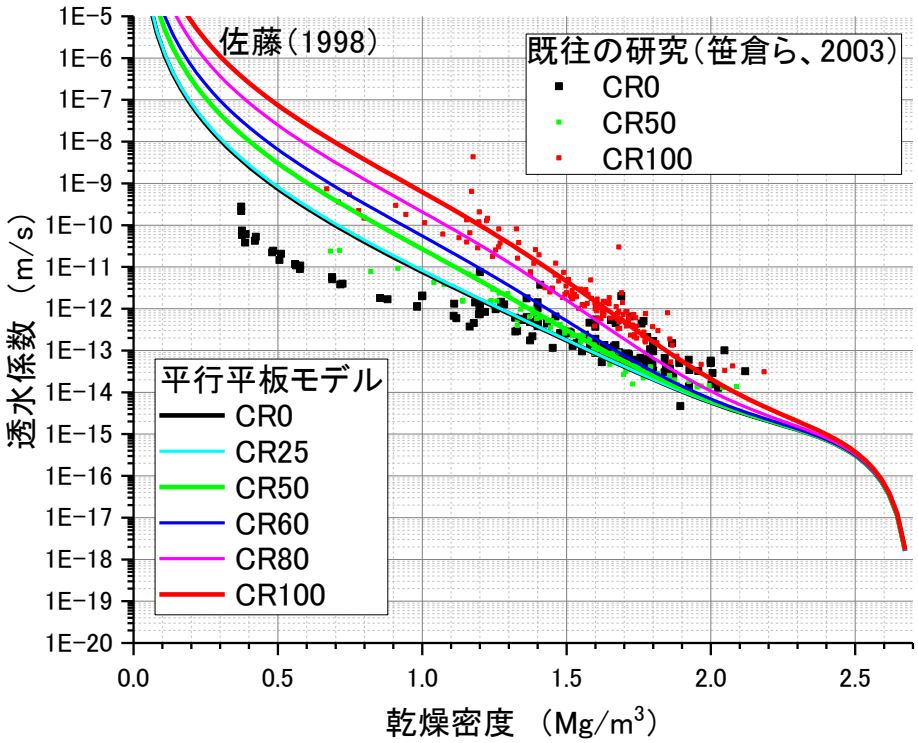


図 3.3.3-8　Ca 型化を考慮した形状係数を用いた Kozeny-Carman 則による Ca 型化ごとの透水係数

3.3.4　透水係数と拡散係数から取得した屈曲度の比較

前述のように、Kozeny-Carman 則の形状係数を屈曲度の関数とすることで Kozeny-Carman 則の表現力が飛躍的に強化されることが分かった。一方で、物理的意味が明確な屈曲度は 1 よりも大きくなくてはならないなどの制約がある。Kozeny-Carman 則から得られた透水係数を透水係数の実測値と合致させるために屈曲度をパラメータとして取り扱うと、この屈曲度の物理的意味に反する数値となる可能性もある。

そこで、室内試験から得られた透水係数に Kozeny-Carman 則を用いて逆算して、屈曲度の値の妥当性を検討する。さらに、逆算した屈曲度と、別途、既往の研究[15]拡散試験から取得された屈曲度を比較して、移流と拡散の 2 つの物理現象を考慮して屈曲度の妥当性についても検討する。

先ず、図 3.3.4-1 左図に JAEA データベース[29]から取得した透水係数のデータから Kozeny-Carman 則を用いて逆算した屈曲度と乾燥密度の関係をケイ砂含有率毎にプロットの種類を変えたものを示す。なお、図には、蒸留水を用いた場合のみを示している。図から、屈曲度が 1 以下になるケースは存在しないことが分かる。一方、ケイ砂含有率が高いケースでは、乾燥密度が小さいほど屈曲度が大きくなっていることが分かる。このことは、屈曲度（=（実際の流路長さ）/（最短流路長さ））の定義から考えると矛盾する。この原因として、Kozeny-Carman 則に 2 層膨潤含水比から算出した比表面積を用いて取得した透水係数に比べ、実験値から得られた透水係数の方が非常に小さいことが挙げられる。Kozeny-Carman 則を用いて透水係数を推定する場合、乾燥密度の変化による透水係数の変化に寄与するのは屈曲度と間隙比と比表面積である。Kozeny-Carman 則に必要な単位体積当たりの比表面積は、図 3.3.1-7 に示したように、2 層膨潤含水比に対する飽和乾燥密度で最大値となる。この関数は、単位質量当たりの 2 層膨潤含水比が低密度領域では一定であるという仮定を満足する関数に乾燥密度を乗じて得られるものである。また、間隙比については、透水係数が $e^3/(1+e)$ に比例する関数形となっているが、これは理論的に導き出されるものである。どちらも、物理的に矛盾のない仮定に基づいて設定されている。しかしながら、Kozeny-Carman 則で算出される透水係数は、主に低乾燥密度領域において JAEA データベースの実測値よりも低い値を示す。この乖離の辻褄合わせを全て屈曲度に負わせたためにこのような結果になったものと考えられる。図 3.3.4-1 右図には、同じデータを有効粘土密度で整理したものを示す。この場合も、有効粘土密度が大きいほど屈曲度が小さくなるという傾向を示しており、物理的意味と矛盾する結果となっている。なお、JAEA データベースには、特にケイ砂含有率が高いケースと低乾燥密度のケースにおいて、透水係数が小さ過ぎると思われるデータが混在しているため、データの精査が必要である。

両図には、既往の研究[15]で図 3.3.4-2 に示すような試験装置を用いて行ったトリチウム水の拡散試験から求めた屈曲度も併せて示している。この試験では、クニピア F を用いており、上記のベントナイト混合土の透水試験結果から求めた屈曲度と単純に比較はできないが、拡散試験から求めた屈曲度と比較することで、屈曲度として取り得る値の妥当性を確認することができる。

この試験では、空隙拡散係数 D_p（m²/s）、空隙率 ε、乾燥密度 ρ_d（Mg/m³）、分配係数もしくは執着係数 K_d（Mg/m³）、実効拡散係数 D_e（m²/s）として、見かけの拡散係数 D_a（m²/s）を以下のように定義している。

$$D_a = \frac{D_p \varepsilon}{\varepsilon + \rho_d K_d} = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho_d K_d}$$

この見かけの拡散係数に対して、トリチウムのような陰イオンの粘土への収着が無視できる（$K_d \cong 0$）とすると、

$$D_a = D_p = D_0 f$$

$$D_e = D_p \varepsilon = D_0 f \varepsilon$$

となる。ただし、自由水の拡散係数 D_0（m²/s）、媒質の形状因子もしくは幾何学的因子 f である。さらに、この幾何学的因子 f は、収斂度δ、屈曲度τとして

$$f = \frac{\delta}{\tau^2}$$

で表される。ここで既往の研究では、トリチウムの自由水中の拡散係数が 2.27×10^{-9}（m²/s）であり、収斂度を 1 として図 3.3.4-2 に示した試験から取得した実効拡散係数から屈曲度を求めている。図 3.3.4-1 に示した両者の比較から、透水係数のデータから Kozeny-Carman 則を用いて逆算した屈曲度と拡散試験から求めた屈曲度の数値範囲は概ね整合していることが分かる。ここで、通常の Kozeny-Carman 則において形状係数が 5 で固定というのは屈曲度 1.58 に相当し、拡散試験から得られる屈曲度よりも小さいことが分かる。形状係数が固定ということは、屈曲度も材料や乾燥密度に依らず固定ということを意味しており、拡散試験結果と矛盾する。Kozeny-Carman 則の形状係数は、少なくとも屈曲度の適切な範囲で乾燥密度や材料に応じで変化させることが妥当であるといえる。

図 3.3.4-3 には、JAEA データベース[29]から取得した透水係数のデータから Kozeny-Carman 則を用いて逆算した屈曲度と乾燥密度の関係をイオン強度毎にプロットの種類を変えたものを示す。データのばらつきがあるものの、イオン強度が増加すると屈曲度が低下する傾向があることが分かる。また、人工海水に対しては屈曲度が 1 以下になっているケースも見られる。これは、2 層膨潤含水比の取得は蒸留水で取得されたものしかなく、蒸留水の結果を人工海水に適用したためであると考えられる。

このように、拡散係数や透水係数に大きな影響を及ぼすケイ砂含有率やイオン強度などを考慮して屈曲度と乾燥密度の関係を取得すれば、屈曲度の設定を適切に行うことができる。図 3.3.4-4 には、屈曲度のフィッティング関数を用いた Kozeny-Carman 則から透水係数を求めた場合のイメージを示す。屈曲度を拡散試験から求め、乾燥密度と屈曲度の関係を取得し（図 3.3.4-4 左図）、その関係を Kozeny-Carman 則に適用すれば透水係数の予測精度が向上する（図 3.3.4-4 右図）。このためには、既往の結果の整理や実験の実施が必要である。今後の課題としたい。

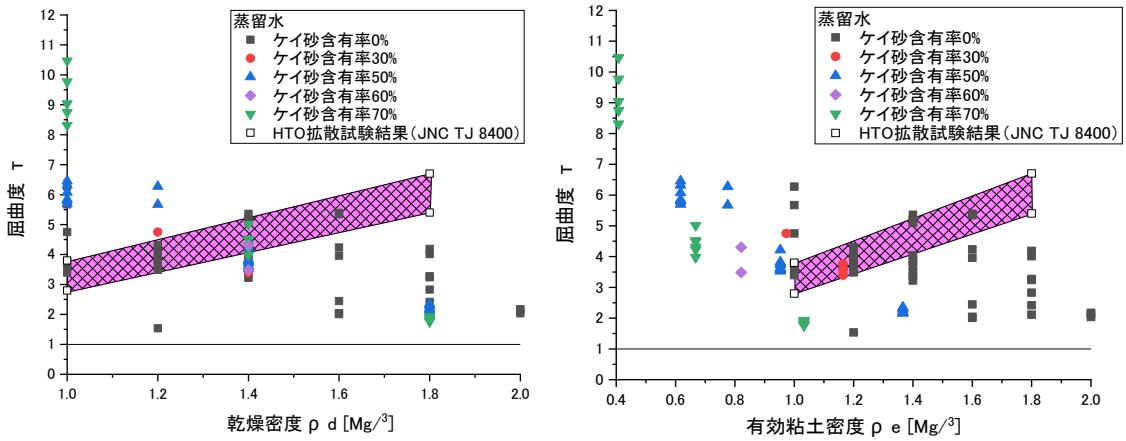


図 3.3.4-1　Kozeny-Carman を用いて逆算した屈曲度（ケイ砂含有率）

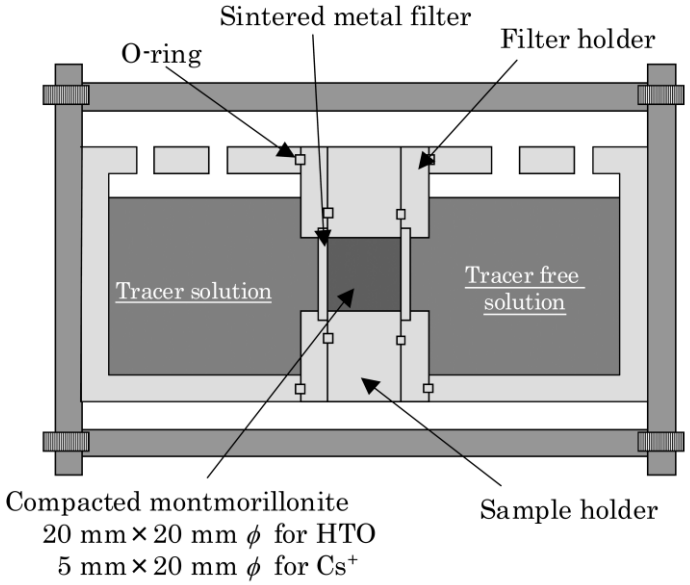


図 3.3.4-2　実効拡散係数測定用セル

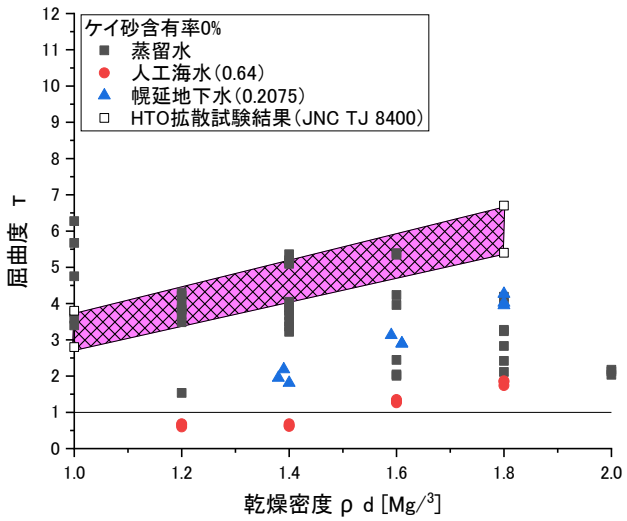


図 3.3.4-3　Kozeny-Carman を用いて逆算した屈曲度（イオン強度）

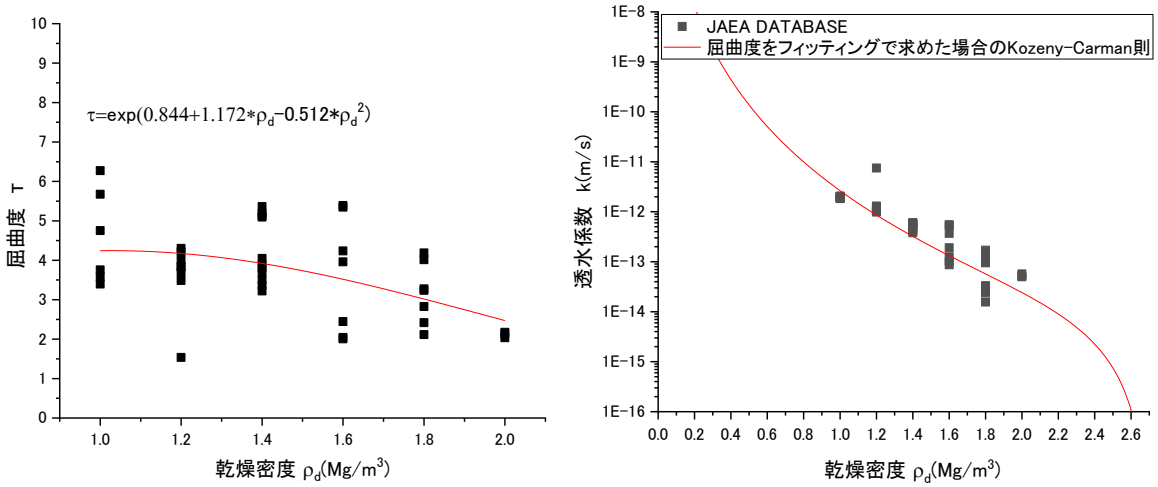


図 3.3.4-4　屈曲度から Kozeny-Carman を用いて透水係数を決定した場合のイメージ

3.3.5　Kozeny-Carman 則による透水係数とペクレ数

本検討では、Kozeny-Carman 則の形状係数が屈曲度の関数であることに着目して、乾燥密度と屈曲度の関係から、Kozeny-Carman 則の高度化を試みた。Kozeny-Carman 則の導出過程に鑑みれば形状係数が材料や材料の乾燥密度に依らず常に 5 で一定であるという実験事実の方が不自然に思える。長期的な予測に供するモデルを構築するためには、理論的な妥当性を正とする姿勢が大切である。

以上をまとめると、Kozeny-Carman 則は、

$$k = \frac{1}{C}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^{\,2}}\frac{e^3}{1+e}$$

で与えられる。この時、比表面積は、2 層膨潤含水比を用いて、

$$S_v = 3.6\times10^3 \times w^* \times \rho_d = 3.6\times10^9 w^* \rho_d \,(m^2/m^3 - soil)$$

で与えられる。さらに、2 層膨潤含水比は、

$$w^* = \chi_{mnt} \Big/ \left(0.052 + 3.8\chi_{mnt} E - 6\rho_d^{\,12.1\chi_{mnt}}\right)$$

である。ここで、Kozeny-Carman 則の形状係数が屈曲度の二乗に比例することから、

$$C = \frac{\tau^2}{C^*}$$

として定義した。この時、屈曲度は、

$$\tau = 0.35 + 0.65\cdot\exp(1.26\cdot\rho_d)$$

で与えられ、屈曲度を考慮した形状係数の補正係数を、

$$C^* = a\left(1.0 + \frac{CR^e}{1+\exp\{b - c\cdot(\rho_d - d)\}}\right)$$

で与えられる。

なお、本検討で用いた乾燥密度と屈曲度の関係は、本来であれば試験によって取得すべきものであり、この際に Ca 型化を考慮すれば、前述の様々な仮定が排除され、より説明性の高いモデル

となる。どのような試験を実施すればよいかなど、既往の研究を参考しながら考える必要がある。

ここで、既往の研究[29]によれば、クニゲル V1 の水の実行拡散係数 D_e を乾燥密度 $1.0Mg/m^3 \le \rho_d \le 2.0Mg/m^3$ の範囲において

$$D_e = 4.54E-9\exp\left(-2.27\rho_d\right)$$

として与え、ペクレ数の変動範囲を評価している。なお、ペクレ数 Pe は、

$$\text{ペクレ数：}\ P_e = \frac{V_d L}{D_e} = \frac{kiL}{D_e} = \frac{kiL}{n\frac{\delta}{\tau^2}D_0}$$

で与えられる。ここで，P_e：ペクレ数、V_d：ダルシー流速(m/s)、L：拡散媒体の代表長さ(m)、D_e：実効拡散係数(m²/s)、D_0：自由水中での拡散係数(m²/s)、δ：収斂度、n：間隙率、k：拡散媒体の透水係数(m/s)、i：代表長さ L の拡散媒体の平均動水勾配、である。ここで、最も保守的な設定として、代表長さ L を浸潤距離とすると、動水勾配 i は、

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

となる。これは、閉鎖後に処分場に地下水が浸潤している状態といえる。ここで、Δh は代表長さ L の間の全水頭差であり、このように代表長さを定義するとペクレ数は、

$$P_e = \frac{V_d L}{D_e} = h\frac{k}{D_e} = \Delta h\frac{k}{n\frac{\delta}{\tau^2}D_0}$$

となる。静水圧地盤を仮定し、深度 300m での処分場を仮定すると、$\Delta h = 300m$ であるため、

$$P_e = 300\frac{k}{D_e} = 300\frac{k}{n\frac{\delta}{\tau^2}D_0}$$

として表される。ここで、本研究結果で求めた透水係数の式を用いてペクレ数を定義すると

$$P_e = \frac{V_d L}{D_e} = \frac{kiL}{D_e} = \frac{\frac{1}{2\tau^2}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^2}\frac{e^3}{1+e}}{\varepsilon\frac{\delta}{\tau^2}D_0} = \frac{\frac{1}{2\tau^2}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^2}\frac{e^3}{1+e}}{\frac{e}{1+e}\frac{\delta}{\tau^2}D_0} = \frac{\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^2}e^2}{2\delta D_0}iL = \frac{\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^2}\left(\frac{\rho_s}{\rho_d^2}-1\right)^2}{2\delta D_0}iL$$

となり、拡散支配となる乾燥密度を示すことができる。NUMO の公開資料[30]によれば、ペクレ数が 0.1 以下であることが拡散支配の閾値として考えられているため、これを満足する乾燥密度は、図 3.3.5-1 に示すように 0.75Mg/m³ 以上となる。ただし、図 3.3.5-1 は、収斂度は既往の研究[28]に倣い、収斂度 $\delta = 1$ とした。なお、この乾燥密度の値は、水の実効拡散係数の設定や代表長さなどによって変化することに注意が必要である。

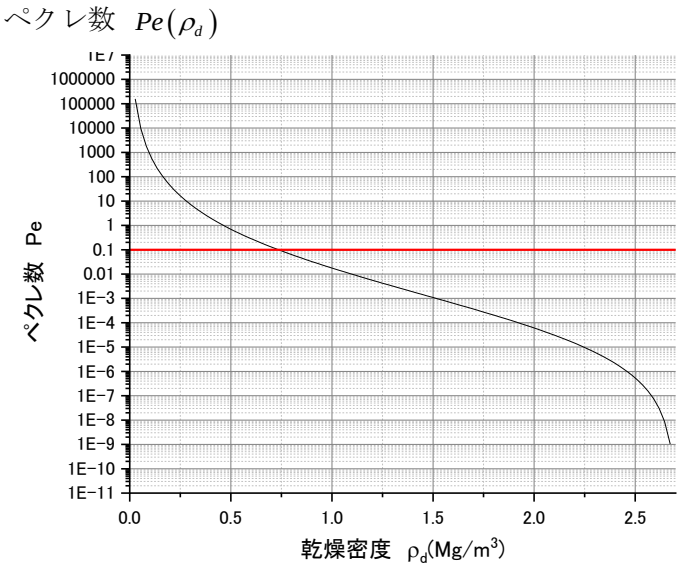


図 3.3.5-1　実効拡散係数の経験式から算出したペクレ数

3.3.6　ベントナイト系人工バリアの物質移行特性モデルのまとめ

本検討では Kozeny-Carman 則を用いたベントナイト系人工バリアの物質移行特性のモデル化を進めてきた。表 3.3.6-1 にその得失を示す。さらに、その結果をまとめたものを表 3.3.6-2 に示す。モデルの評価は、実験事実との整合性など優先すべき評価項目があるため、総合評価は○×の数ではなく、工学的な観点で評価した。表から、検討を重ねるにつれてモデルが高度化されていることが分かる。その一方で、モデル化高度化すると仮定が増えて、物理的な意味が明確ではないパラメータも増える傾向があることが分かる。今後、ベントナイト系人工バリアの物質移行特性モデルに要求される仕様（密度の範囲や変質の程度）などを考慮して、使い易く精度の良いモデルに絞り込みをかける必要がある。また、いくつかの式を提案しているため、解析手法への反映を考慮し、1 つの式への統合も検討する必要がある。

表 3.3.6-1 ベントナイト系人工バリアの物質移行特性モデルのまとめ 1

モデル	長所	短所
Kozeny-Carman（KC）則	・ 理論から導き出されている。 ・ パラメータの物理的意味が明確（形状係数以外）。	・ 比表面積の求め方が困難。 ・ 透水係数が実験事実よりも高めになる。 ・ Ca 型化の影響を表現できない。
吸着水を考慮して比表面積を求める KC 則	・ 理論から導き出されている。 ・ パラメータの物理的意味が明確で形状係数以外は全て実験で求められる。	・ 透水係数が実験事実よりも高めになる。 ・ Ca 型化の影響を表現できるがその大きさが小さめになる。
内・外間隙を分離した KC 則	・ 概ね理論から導き出されている。 ・ 透水係数が実験事実に合わせることができる。	・ 内間隙の定義、内間隙と外間隙の各透水係数の算出、全体の透水係数の算出に仮定が必要。 ・ Ca 型化の影響を表現できるがその大きさが小さめになる。
吸着水の体積を考慮した KC 則	・ 理論から導き出されている。 ・ パラメータの物理的意味が明確で形状係数以外は全て実験で求められる。 ・ 透水係数が実験事実に整合する。	・ Ca 型化の影響を表現できるがその大きさが若干小さめになる。
屈曲度を考慮した KC 則	・ 概ね理論から導き出されている。 ・ 透水係数が実験事実に合わせることができる。 ・ Ca 型化の影響を表現できる。	・ パラメータの物理的意味が不明確なパラメータが多い。

表 3.3.6-2 ベントナイト系人工バリアの物質移行特性モデルのまとめ 2

モデル	理論的（仮定が少ない）	実験事実との整合性	パラメータの決定の容易さ	Ca 型化	総合
Kozeny-Carman（KC）則	○	△	×	×	×
吸着水を考慮して比表面積を求める KC 則	○	△	○	△	△
内・外間隙を分離した KC 則	△	○	△	△	△
吸着水の体積を考慮した KC 則	△	○	○	△	○
屈曲度を考慮した KC 則	△	○	○	○	○

3.3.7　水理挙動に関するモデル化のまとめ

本検討では、浸潤に伴うモンモリロナイトの微視的構造の変化を考慮できるベントナイトの水理モデルとして、Kozeny-Carman 則を採用し、様々な検討を実施してきた。ベントナイト系人工バリアの止水性能評価のための水理モデルとして Kozeny-Carman 則を採用した場合、これまで主流であった乾燥密度と透水係数の関係を実験的に取得するアプローチに比べて表現できる事象が多く、理論的に導かれた式であるために予測能力が高いと考えられる。その一方で、Kozeny-Carman 則を採用するためには、締固められた膨潤性粘性土のある浸潤状態の比表面積を体積一定条件で取得する必要があった。そこで、本検討では、XRD を用いた膨潤性粘土鉱物の比表面積の取得方法を開発し、その適用性を検討した。これは、2 層膨潤状態のモンモリロナイトの含水比とモンモリロナイトの吸着水の鉱物表面における占有面積から比表面積を算出する方法であり、Na 型のモンモリロナイトの場合 2 層膨潤状態の含水比が 19%であり、圧縮状態のモンモリロナイトの比表面積は 684m²/g と算出することができた。さらに、この過程で、2 層膨潤までを内間隙として、内間隙と外間隙を分離する方法も提案し、内間隙と外間隙のそれぞれで透水係数を定義して、バルクの透水係数を算出する方法なども検討してきた。しかしながら、Ca 型化に伴う比表面積の変化が小さいことから、これまでの検討から得られた水理モデルでは十分に Ca 型化を表現することができなかった。そこで、Ca 型化の影響を Kozeny-Carman 則で表現するための検討を行った。

平成 28 年度は、理論上、屈曲率の関数であるが、Carman による検討で一般的に材料に依らず 5 で一定値とされていた Kozeny-Carman 則の形状係数を屈曲率の関数として、Ca 型化の表現可能性について検討した。屈曲率は空隙率や乾燥密度の関数として与えられる既往のモデルを参考にした。また、これまでの検討で得られている、乾燥密度が高くなると Ca 型化率の影響は小さくなる、Ca 型化率が 50%程度までは影響が小さく、Ca 型化率が 50%を超えると急激にその影響が大きくなる、などの知見を表すことができる関数を決定した。

その結果、適切にパラメータを設定することによって、Ca 型化率が 50%程度まではあまり透水係数が増加しないことや乾燥密度が高い領域では Ca 型化率の影響がほとんどなくなることなど、実験事実を上手く表現できることが分かった。なお、本検討で用いた乾燥密度と屈曲度の関係は、本来であれば試験によって取得すべきものであり、この際に Ca 型化を考慮すれば、前述の様々な仮定が排除され、より説明性の高いモデルとなる。どのような試験を実施すればよいかなど、既往の研究を参考しながら検討する必要があるかについても検討、とりまとめた。

平成 29 年度は、吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則による透水係数式を検討し、Na 型ベントナイトの透水係数の算定の信頼性向上を行った。加えて、屈曲率を導入した Kozeny-Carman 則を用いてペクレ数を求めた。ペクレ数は物質移行に関して移流場と拡散場のどちらが支配的かを示すパラメータであり、拡散係数と透水係数の関数である。屈曲率を導入した Kozeny-Carman 則で定義した透水係数では、拡散係数と透水係数がどちらも屈曲率の関数となり、ペクレ数を収斂度だけの関数にすることができる。これにより、収斂度に対する仮定だけでペクレ数と乾燥密度の関係を示すことができた。

さらに、これまでに検討した Kozeny-Carman 則をベースにした水理モデルについて、その得失をまとめた。水理モデルの得失をまとめるにあたり、吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman

則も評価対象に加えた。Ca 型化による透水係数の増加を扱わなければ、吸着水の体積を考慮した Kozeny-Carman 則が良いが、Ca 型化の影響を評価するためには、屈曲度を考慮した Kozeny-Carman 則が有効である。今後、解析手法への反映を鑑み、以上の検討を統合した定式化をしていく必要がある。

3.4　緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化のまとめ

第 3 章では、HMC 連成解析手法に関わる、ベントナイト系材料の化学変質挙動を考慮した力学挙動モデルおよび透水係数モデルの検討を行った。

力学挙動に関する試験とモデル化（3.2 節）では、化学変質の影響を受けた場合の力学挙動について、圧密挙動、膨潤挙動及び限界状態線に関わるせん断挙動に関して、試験による挙動の把握と定式化を行った。圧密挙動は、完全飽和線で定式化し、モンモリロナイトの溶解及び二次鉱物の生成による影響、および溶液の組成の影響（イオン強度で整理）を完全飽和線の移動で表現できるものとした。地下水の組成の影響も考えられることから、同様にイオン強度や完全飽和線の移動で整理できるか検討する必要もある。膨潤挙動は、化学変質によりモンモリロナイト量が減少した場合に、平衡膨潤量は、完全飽和線まで至らないことから試験結果を元に Na 型および Ca 型の両ケースで非可逆比で定式化を行った。限界状態線は、等体積一面せん断試験により完全飽和線と平行になることを確認してきており、試験により溶液種により限界状態線は概ね変わらないことを確認した。加えて、せん断挙動のより信頼性の高いモデル化のために三軸 $\overline{CU}$ 試験を ϕ20×40mm 供試体で実施する手法を寸法効果の影響の確認、混合する珪砂の粒子の影響がないこと、三軸試験での拘束圧の設定について検討して整理を行った。なお、人工バリアのベントナイトの力学挙動の評価における今後の課題としては、せん断挙動(変形)への化学変質の及ぼす影響、ガス移行挙動によるサクションの変化等の応力場の変化の考慮、セメンテーションの力学挙動モデルへの解析への反映を踏まえた考慮などが挙げられ、検討していく必要がある。

水理挙動に関するモデル化（3.3 節）では、これまでに検討、提案した化学変質を考慮した Kozeny-Carman 則による透水係数式についてとりまとめると共に、いくつかの改良等の検討を実施した。形状係数を屈曲度の関数にすることでベントナイトが Ca 型化した場合の透水係数の算定の信頼性を高めた。加えて、吸着水の体積を式に考慮したすることにより、Na 型ベントナイトでの透水係数の算定の信頼性を高めた。屈曲度の設定の方法、屈曲度からペクレ数を算定する方法についても検討して水理挙動の評価の一助とした。なお、Kozeny-Carman 則による透水係数式への形状係数及び吸着水の体積の考慮の成果は、個別の式で提示しているため、解析手法へ反映するためには、今後、統一した式にする検討も必要である。

3 章の参考文献

[1] (公財) 原子力環境整備促進･資金管理センター, 平成 24 年度 地層処分技術調査等事業　TRU 廃棄物処分技術　人工バリア長期性能評価技術開発　平成 19 年度～24 年度取りまとめ報告書 (2013).

[2] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 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 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2014).

[3] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 26 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 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2015).

[4] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 27 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 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2016).

[5] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 28 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 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2017).

[6] 伊藤雅和, 岡本真由美, 鈴木啓三, 他 : ベントナイトの鉱物組成分析, 原子力誌, 36[11], 1055 (1994).

[7] 小林一三, 戸井田克, 笹倉剛, 太田秀樹 : 等含水比線と等飽和度線を用いた締固めベントナイトの圧縮･膨潤挙動の解釈, 土木学会論文集 C, Vol. 63, No.4, pp.1065-1078 (2007).

[8] Morodome.S: On swelling behavior of montmorillonite with various exchangeable cations and structure of montmorillonite –water systems –In situ observation and numerical simulation of X-ray diffraction and small angle X-ray scattering method, Doctoral thesis of Tokyo Institute of Technology (2008).

[9] 戸井田克, 笹倉剛, 横関康祐, 小林一三, 渡邉賢三, 芦澤良一 : 人工バリア材料の力学的物性取得試験, JNC TJ8400 2004-036 (2005).

[10] 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 22 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書（第 1 分冊）－人工バリアの長期挙動の評価－(2011)

[11] 飯塚敦 : 軟弱地盤の変形・安定解析に関する基礎的研究、京都大学学位論文 (1988).

[12] Andrew Schofield and Peter Wroth: Critical State Soil Mechanics, McGraw-Hill (1968).

[13] 笹倉剛, 畔柳幹雄, 小林一三, 岡本道孝 : ベントナイト変遷挙動のモデル化のためのデータ取得Ⅱ, JNC TJ8400 2003-048 (2003).

[14] Clay Science Society of Japan (CSSJ): Clay handbook,2nd Edition (1987).

[15] 小崎完:緩衝材中の核種移行挙動に対する粘土の幾何学的微細構造の影響に関する研究 (III), JNC TJ8400 2002-053 (2003).

[16] Sudo, S: Specific surface area of soil and measurement by BET method. Journal of the Japanese Soci-ety of Soil Physics, JSSP, Vol.16, pp39-42 (1967).

[17] Kawamura, K., Ichikawa, Y., Nakano, M., Kitayama, K. and Kawamura, H.: Swelling properties of smectite up to 90°C: In situ x-ray diffraction experimental and molecular dynamics simulation, Engineering Geology, 54, pp.75-59 (1999).

[18] Sato, H.,: Thermodynamic model on swelling of bentonite buffer and backfill materials, Physics and chemistry of the earth 33, S538–S543 (2008).

[19] Sasakura, T., Kobayashi, I., Sahara, F., Murakami, T., Ohi, T., Mihara, M. & Itoh,H. : Studies on the mechanical behavior of bentonite for development of an elasto-plastic constitutive model, DisTec 2004, In-ternational Conference on Radioactive Waste Disposal, pp. 498-507 (2004).

[20] Ichikawa, Y., Kawamura, K., Fujii, N. and Theramast, N.: Molecular dynamics and multiscale homogenization analysis of seepage/diffusion problem in bentonite clay, International Journal of Numerical Method in Engineering, 54, pp.1717-1749 (2002).

[21] Pusch, R.: Waste Disposal in Rock, Elsevier, 490 (1994).

[22] JAEA, Buffer Material Database, http://bufferdb.jaea.go.jp/bmdb/

[23] 内海秀幸：粒状多孔質体に対する新たな屈曲度推定モデル，千葉工業大学研究報告 理工編 No. 61, pp.75-84 (2014).

[24] Millington, R. J.: Gas diffusion in porous media, Science, Vol.130, pp. 100 -102 (1959).

[25] Weissberg, H.: Effective diffusion coefficients in porous media, Journal of Applied Physics, Vol. 34, pp. 2636 2639 (1963).

[26] Boudreau, B. P.: The diffusive tortuosity of fine – grained unlithified sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.60, No. 16, pp. 3139- 3142 (1996).

[27] Koponen, A., Kataja, M., Timonen, J., Kokusho, T.: Tortuous flow in porous media, Physical Review E, Vol. 54, No. 1, pp. 406 410 (1996).

[28] 佐藤治夫：放射性廃棄物地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究, PNC TN8410 97-202 (1998).

[29] 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所：緩衝材中の物質移動の拡散支配に関する検討―様々な緩衝材条件におけるペクレ数の変動範囲の簡略的評価―，PNC TN8410 98-085 (1998).

[30] 窪田茂：NUMO セーフティーケースに関する外部専門家ワークショップ（3）処分場の設計と工学技術 (2016).

第4章　人工バリア評価の初期条件の設定

人工バリアの長期挙動評価の解析の起点は、処分場が建設、操業を経た閉鎖後である。この解析の起点における材料特性値等の初期条件は、長期の解析結果に影響を及ぼすため、より正確な設定が必要である。そのため、解析の初期条件は、従来用いられてきた材料自体の特性に関する情報に加え、建設や閉鎖までの影響を考慮する必要がある。

処分施設の上限温度の設定はその施設の安全性担保の考え方に基づいて行われ、TRU 廃棄物の地層処分施設ではセメント系材料の熱変質を抑制する観点から、上限温度が 80℃とされている。この上限温度の設定は、第 2 次 TRU レポート[1]において、セメントの主要な水和鉱物であるケイ酸カルシウム水和物（以下、C-S-H とする）が結晶化しない上限を水和鉱物の状態図[2]に基づいて設定したものであり、セメント系材料が熱変質の影響を受けない温度であると考えられている。しかしながら、平成 24 年度までの人工バリアの長期挙動の評価[3]における、長期材齢を経たセメント系材料（以下、アナログ試料という）の調査結果から、数十年程度、推定 80℃程度の温度環境下にあったコンクリート中の C-S-H がトバモライト化（以下、本報告書ではトバモライト化を結晶化と表記）していることが確認された。人工バリアでの操業期間として TRU 廃棄物の場合は 25 年 [1][4]、また、高レベル放射性廃棄物の場合は比較的余裕のある工程の 50 年[4]が想定されており、アナログ試料の材齢と同等である。80℃以下の温度で C-S-H の結晶化が確認されたことは、処分場環境下においても閉鎖時には施工時のセメント系材料の水和鉱物組成とは異なる可能性があることを示唆している。熱影響によるセメント系材料の構成鉱物の変化は、強度をはじめとする機械的特性の変化、空隙率の変化による透水係数及び拡散係数の変化、核種の収着性の変化など多岐にわたる影響の原因となると推定される。そのため、長期解析の初期条件を適切に設定するためには、熱影響により処分場閉鎖時までに変遷するセメント系材料の諸特性を明らかにする必要があると考えられる。

第 4 章では、セメント系材料の材料特性値（拡散係数、力学特性等の物性値）に対する、処分場の閉鎖までの放射性廃棄物の熱による変質の影響について、4.1　節では、セメント系材料の熱変質の主な原因となる C-S-H の結晶化条件を検討するための定温度試験について、4.2　節では、平成 27 年度より開始した、セメント系材料の熱変質が材料特性値へ及ぼす影響について検討した。4.3　節では、これまでに実施した試験結果に基づき、セメント系材料の熱変質条件（C-S-H の結晶化条件）についてまとめた。また、4.4　節では C-S-H の結晶化がベントナイトの長期変質挙動に与える影響に関して、化学解析を実施して検討した。

4.1　セメント系材料の熱変質条件（C-S-H の結晶化条件）の把握のための試験

前述のように、熱影響によるセメント系材料の構成鉱物の変化は、強度をはじめとする機械的特性の変化、空隙率の変化による透水係数及び拡散係数の変化、核種の収着性の変化など多岐にわたる影響の原因となると推定される。そのため、処分場の閉鎖時を起点とする長期挙動評価の初期条件へ C-S-H の結晶化の影響が及ぶ可能性がある。

そこで、4.1　節では、セメント系材料の熱変質の主な原因となる C-S-H の結晶化という現象自体を把握するために、C-S-H の結晶化に関わる要因及び条件を検討した。平成 25 年度より C-S-H の結晶化する温度条件、材料、配合等を把握するために、C-S-H の定温度試験を継続した。C-S-H の定温度試験は、合成 C-S-H やセメントを水和させて作製した試料を、処分環境で想定されるような高温条件下（100℃以下）で養生し、結晶化を検討しているものである。平成 25 年度においては、C/S の異なる C-S-H を合成し、50℃～90℃の温度条件において結晶化を検討した[5]。平成 26 年度および平成 28 年度には、実際のセメント中における C-S-H は Al を含んだ C-A-S-H で存在することから、C-S-H に Al が含まれることによる結晶化への影響を確認するため C-A-S-H を合成し、結晶化を検討した[6] [7]。また、より現実的な現象を模擬するため、平成 26 年度より普通ポルトランドセメント（以下、OPC）用いた定温度試験を開始し[6]、平成 28 年からはポゾラン材を添加した混合セメントを用いて、高温環境下における C-S-H の結晶化を継続して試験した[7]。これらの試験から、C/S が 0.83 のトバモライト組成に近い C-S-H は 80℃以下の環境条件においてもトバモライトへと変遷することが確認された。

平成 29 年度は、継続して実施している定温度試験についてデータを取得し、4.3　節での検討に反映した。。

4.1.1　合成 C-A-S-H による定温度試験

これまでに実施している定温度試験の一覧を表 4.1.1-1 に示す。

表 4.1.1-1　定温度試験の一覧

実施項目	実施年度	目的	試験水準
1.合成 C-S-H による定温度試験[5]	平成 25 年度開始	80℃以下の温度環境下における C-S-H の結晶化に関する温度条件を検討。	・温度:50,70,80,90℃ ・合成 C-S-H: C/S=0.83,1.1,1.4
2.合成 C-A-S-H による定温度試験[6]	平成 26 年度	実際のセメント中における C-S-H は C-A-S-H で存在することから、80℃以下の温度環境における C-A-S-H の結晶化に関する条件を検討。	・温度:50,70,80,90℃ ・合成 C-A-S-H: C/S=0.83 A/C=0.05, 0.2
3.合成 C-A-S-H による定温度試験[7]	平成 28 年度開始	上記試験から C/S の水準を拡充し、C-A-S-H の結晶化に関する条件を検討。	・温度:50,80℃ 合成 C-A-S-H 条件: 表 4.1.1-3
4.OPC を用いた定温度試験[6]	平成 26 年度開始	OPC を用いた場合に、合成 C-S-H と同様な条件で C-S-H の結晶化が生じるか検討。	・温度:50,70,80,90℃ ・セメント:OPC ・Si 源:石英型 SiO_2, 非晶質 SiO_2
5.混合セメントを用いた定温度試験[7]	平成 28 年度開始	混合セメントを用いた場合に C-S-H の結晶化が生じるか検討。	・温度:50,80℃ ・セメント:FAC10, FAC30, SC10 ・Si 源:石英型 SiO_2

セメントの主要な水和物はカルシウムシリケート水和物（C-S-H）と考えられてきたが、C-S-H には Al が固溶し、$CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$（C-A-S-H）となっていることが指摘されている[8][9][10]。また、Al を含有した場合の方が、C-S-H は容易にトバモライトへ変化するという知見も見られる[11]。平成 27 年度[12]より合成 C-A-S-H を用いた定温度試験を開始し、平成 28 年度までの結果では、Al を含有した水準の方が早期にトバモライトへ変化する傾向が認められた。平成 29 年度は、さらに時間が経過した状態のデータを取得し、C-A-S-H の結晶化が生じる条件を整理した。

(1)　定温度試験の方法

合成 C-A-S-H の作製条件を表 4.1.1-2 に、C-A-S-H の配合および定温度試験条件を表 4.1.1-3 に示す。

定温度試験では、原料を所定の配合で密閉ボトルに入れ、50℃で 1 週間反応させて C-A-S-H を作製した。原料に用いた水酸化カルシウムが反応したことを XRD 測定により確認し、定温度試験の初期試料とした。この初期試料を反応容器ごと 50℃および 80℃の恒温槽に移し、定温度試験を開始した。平成 29 年度は、13 週、26 週、1 年における結晶化の状態を XRD により測定した。

表 4.1.1-2　作製条件

項　目	条　件
材 料	・Ca 源：水酸化カルシウム ・Si 源：アエロジル（非晶質の活性シリカ） ・Al 源：γ-Al_2O_3 ・水：超純水
液相/固相(質量比)	L/S=15
初期合成温度	50℃
合成期間	7 日間

表 4.1.1-3　合成 C-A-S-H（C-S-H）の配合および定温度試験条件

No.		A/C	C/S	C/(S+A)	温度(℃)	材齢
①	0-CS083_50	0	0.83	0.83	50	13w, 26w, 1y
	0-CS083_80	0	0.83	0.83	80	
②	005-CS075_50	0.05	0.75	0.72	50	
	005-CS075_80	0.05	0.75	0.72	80	
③	005-CS083_50	0.05	0.83	0.80	50	
	005-CS083_80	0.05	0.83	0.80	80	
④	005-CS09_50	0.05	0.9	0.86	50	
	005-CS09_80	0.05	0.9	0.86	80	
⑤	005-CS11_50	0.05	1.1	1.04	50	
	005-CS11_80	0.05	1.1	1.04	80	
⑥	02-CS083_50	0.2	0.83	0.71	50	
	02-CS083_80	0.2	0.83	0.71	80	
⑦	02-CS09_50	0.2	0.9	0.76	50	
	02-CS09_80	0.2	0.9	0.76	80	
⑧	02-CS11_50	0.2	1.1	0.90	50	
	02-CS11_80	0.2	1.1	0.90	80	
⑨	02-CS12_50	0.2	1.2	0.97	50	
	02-CS12_80	0.2	1.2	0.97	80	

※A/C：Al/Ca モル比，C/S：Ca/Si モル比，C/(S+A)=Ca/(Si+Al)モル比

(2)　分析方法

1)　C-A-S-H の結晶化の確認

C-A-S-H の粉末 X 線回折（XRD）を測定し、トバモライトのピークから C-A-S-H の結晶化を確認した。測定条件を表 4.1.1-4 に示す。

表 4.1.1-4　XRD 測定条件

使用装置	X'Pert PRO MPDP（パナリティカル社製）
管電圧	45kV
管電流	40mA
走査範囲	5～60°
ステップ幅	0.02°

2)　トバモライト割合

結晶化の指標として、定温度試験開始前の C-A-S-H と合成トバモライトを基準としてトバモライトの割合を算出した。具体的には、前項で測定した XRD パターンを、定温度試験開始前の C-A-S-H および合成トバモライトのそれぞれの XRD パターンでフィッティングを行い、トバモライトの割合を決定した。パターンフィッティングには XRD 解析ソフト X'pert Highscore plus（PANalytical 社）の自動スケール解析を用いた。自動スケール解析では、結晶化度 100%および結晶化度 0%の既知試料を解析対象試料と同一条件で XRD 測定を行い、標準の XRD パターンとする。この標準 XRD パターンを用いて解析対象の XRD パターンをフィッティングすることにより、その割合を求めることが可能である。この機能を利用し、C-A-S-H 中のトバモライト含有量を求めた。標準試料とした初期の C-S-H および合成トバモライトの XRD パターン図 4.1.1-1 に示す。また、初期 C-S-H と合成トバモライトの混合比を 2：8、5：5、8：2 で混合した混合試料の XRD パターンも併せて図示した。混合試料についてパターンフィッティングをした解析結果を表 4.1.1-5 に示す。トバモライトの混合割合を概ね再現できた。定温度試験による試料は混合した試料とは異なるが、結晶化度の指標としてトバモライト割合を求めた。

結晶化度 0%の標準とした試料は、定温度試験に用いた初期試料であり、結晶化度 100%の標準とした試料は、180℃で 8 時間反応させた合成トバモライトとした。

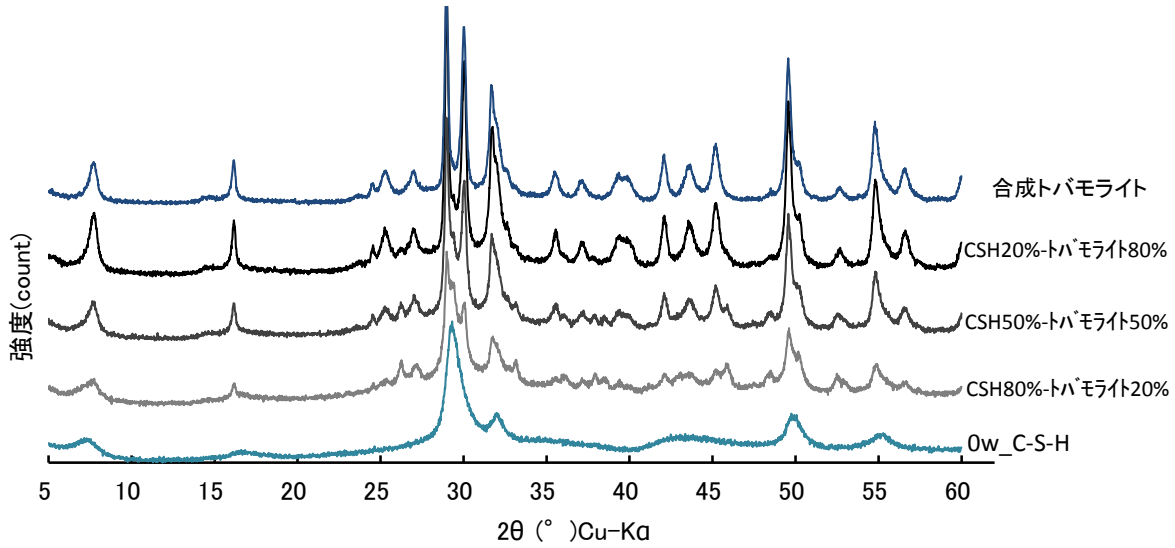


図 4.1.1-1　標準試料および混合試料の XRD パターン

表 4.1.1-5　混合試料のパターンフィッティング解析結果

試料名	解析結果(%)		R-factor
	初期 C-S-H	合成トバモライト	
CSH80%-トバモライト 20%	80.5	19.5	0.058
CSH50%-トバモライト 50%	52.4	47.6	0.050
CSH20%-トバモライト 80%	15.7	84.3	0.040

3)　固体 NMR

固体 NMR 測定により Si 鎖および Al の配置等の C-A-S-H の構造を詳細に解析し、Al が C-S-H の結晶化に及ぼす影響を検討するため、試料の ^{29}Si NMR 及び ^{27}Al NMR のスペクトルを測定した。測定試料は、C/S=0.9,A/C=0.05(C/(S+A)=0.86),80℃,4w とした。

試料を微粉砕し、^{29}Si NMR 及び ^{27}Al NMR スペクトル測定に供した。測定装置は以下の通りとし、測定条件を表 4.1.1-6 に示す。

・装　置：核磁気共鳴分析装置（日本電子株式会社製 JNM-ECA600）
・測定モード：シングルパルス法
・試料管回転数：20,000 Hz

表 4.1.1-6　固体 NMR の測定条件

	^{29}Si NMR	^{27}Al NMR
励起パルス	2.8 μs(90°)	0.47 μs(18°)
パルス繰り返し時間	40 秒	0.5 秒
積算回数	2,000 回	10,000 回
化学シフト基準	テトラメチルシラン（0 ppm）	硫酸カリウムアルミニウム(−0.21 ppm)

得られたスペクトルの解析の概略を以下に記す。

図 4.1.1-2 に示すように C-A-S-H はシリケートアニオン鎖と CaO 層で構成されており、シリケートアニオンの一部が Al に置換している。シリケートアニオンはダイマーを基本構造としている。以下、ダイマーをつなぐ位置をブリッジングサイト、ダイマーを構成する位置をペアリングサイトと呼び、それぞれ「b」「p」の添え字を付ける。また、「Q」は結合状態を示しており、添え字の数字は結合数を示す。^{29}Si-NMR について表 4.1.1-7 に示す Q0～Q4 をそれぞれ以下のように同定した。

・Q_0　：未水和のクリンカー鉱物（Alite や Blite）の SiO_2
・Q_1, Q_2 : C-A-S-H 及び C-S-H のシリケートアニオン（Q_1 はダイマー及びシリケートアニオン鎖端の位置にあるシリケートアニオン、Q_2 はシリケートアニオン鎖中を示す。）
・Q_3, Q_4 : 骨材やフライアッシュの Si（Q_3 は鎖同士の結合部にあるシリケートアニオン、Q_4 はさらに結合が進んだ立体構造を示す）

シリケートアニオンの平均鎖長（MCL）は以下の式[13]で計算した。

$$MCL = \frac{Q1 + 3/2Q2(1Al) + Q2}{1/2Q1}$$

C-A-S-H 及び C-S-H 中の Al/Si 比は以下の式で算出した。

$$Al/Si = \frac{1/2Q2(1Al)}{Q1 + Q2(1Al) + Q2}$$

なお、C-S-H のシリケートアニオン鎖に Al が置換した場合には、^{29}Si-NMR スペクトルの -82ppm 付近に Q2(1Al)のピークが観察される。この Q2(1Al)のピークと他の Q1、Q2 ピークの面積比からシリケートアニオン鎖中の Al の割合を計算できる。また、シリケートアニオンに置換した Al は 4 配位であり、Al[4]のピーク面積比率は大まかには全 Al のうちシリケートアニオンに存在する Al の比率を示すと考えられるが、Stratlingite(C2ASH8)には 4 配位の Al が存在することから[14]、Al[4]の全てが C-S-H 中に存在する Al というわけではない。

^{27}Al-NMR については、スペクトルを以下のように同定した。化学シフトと帰属を表 4.1.1-8 に示す。

・4 配位の Al(Al[4])：C-A-S-H 内に存在している Al(60～70ppm)

・5 配位の Al(Al[5])：C-A-S-H の層間に存在する Al(30ppm くらいにブロードなスペクトル)

・6 配位の Al(Al[6])：アルミネート水和物(エトリンガイト 13ppm 付近、AFm 相 9.8ppm 付近、Katoite も 10ppm 程度にスペクトルを示すが、AFm 相と区別することは難しい)

・他のスペクトル：非晶質の Stratlingite(C2ASH8)や $Al(OH)_3$、TAH(Third Aluminate Hydrate)

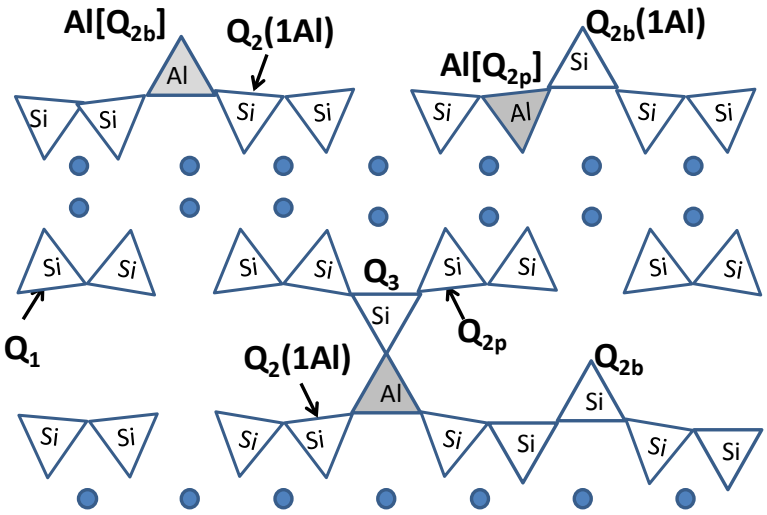


図 4.1.1-2　C-A-S-H の構造モデル

表 4.1.1-7　^{29}Si-NMR の化学シフトと帰属

Si 配位数	化学シフト(ppm)	帰属
4	−74.0 ～ −65.0	Q0
	−77.2 ～ −76.0	Q2b(1A1)
	−80.0 ～ −79.2	Q1
	−82.0 ～ −81.0	Q2p(1A1)
	−83.5 ～ −82.0	Q2b
	−86.0 ～ −85.0	Q2p
	−94.0 ～ −90.0	Q3
	−100 ～	Q4

表 4.1.1-8　^{27}Al-NMR の化学シフトと帰属

Al 配位数	化学シフト(ppm)	帰属	
4	60	Q3	Stratlingite
	67	Q2B	シリケートアニオン鎖のブリッジングサイト Ca^{2+}とチャージバランス
	72	Q2B	シリケートアニオン鎖のブリッジングサイト※1 Al[5],Al[6]とチャージバランス
		Q2P	Pardal:シリケートアニオン鎖のペアリングサイト※2,3
5	30		C-A-S-H の層間に存在
6	13		Ettringite
	12		Katoite
	9.8		AFm 相(C2AH6, フリーデル氏塩等の区別つかない)
	9		Stratlingite
	8(, 1)		Gibbsite
	3～5		TAH Ca^{2+}と結合している AFm タイプの calcium aluminate layer AFt, AFm の分解物※4 結晶性の悪い $Al(OH)_3$※5

※1 G. K. Sun, J. F. Toung, R. J. Kirkpatrick, Cem. Concr. Res., 2006, 36(1), 18–29
※2 H. Manzano, J. S. Dolado, A. Ayuela, J. Phys. Chem. B, 2009,113(9), 2832–2839
※3 X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat, Inorganic Chemisty, 2012, 51, 1827–1836
※4 M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, Cem. Concr. Res., 2006, 36, 2–7
※5 C. A .Love, I. G. Richardosn, A. R. Brough, Cem. Concr. Res. 2007, 37, 109–117

(3) 結果

1) C-S-A-H の結晶化の確認

XRD 測定結果から同定した C-A-S-H の結晶ピークを表 4.1.1-9 に示す。なお、表中にはトバモライトの底面間隔(002)に相当する d 値を示した。また、C-A-S-H の XRD チャートを図 4.1.1-3～図 4.1.1-20 に示す。

50℃では、C/(S+A)=0.86（配合④）の試料において 8w で 1.4nm-トバモライトのピークが検出された。26w では、C/S=0.83（配合①）、C/(S+A)=0.76（配合⑦）、C/(S+A)=0.90（配合⑧）の試料で 1.1nm-トバモライトのピークが確認された。C/(S+A)=1.04（配合⑤）では、26w で結晶化のピークが見え始めているがトバモライトのピークと共にジェナイトのピークが検出された。C/(S+A)=1.2（配合⑨）においても 1y の試料でトバモライトのピークが確認できるようになった。50℃において 1y までに結晶化のピークが確認できなかった配合は、

C/(S+A)=0.72（配合②）、C/(S+A)=0.80（配合③）および C/(S+A)=0.76（配合⑥）であった。Al を含めた C/(S+A)が 0.83 より大きい配合において結晶化が確認された。配合⑦は、C/(S+A)=0.76 であり、0.83 よりも小さい配合条件であるがトバモライトのピークが確認されている。配合⑥～⑨では γ-Al_2O_3 のピークが確認され、原料が反応せずに残っている状態である。配合⑦において生成している C-A-S-H は、C/(S+A)が 0.76 よりも大きくなっていることが考えられる。

80℃では、8w までにトバモライトのピークが確認された配合①、④、⑤、および⑦～⑨は、13w 以降よりピークが明確になった。また、さらに 13w で C/(S+A)=0.80（配合③）で 1.1nm-トバモライトのピークが明確になった。80℃においては、C/(S+A)=0.72（配合②）のみが 1 年を経過しても結晶相のピークは確認されなかった。また、C/(S+A)=0.90（配合⑧）および C/(S+A)=1.2（配合⑨）では、1.1nm-トバモライトのピークとともにカトアイトのピークが確認された。配合⑧および⑨では、1w までは原料の γ-Al_2O_3 が確認されたが、それ以降は検出されなかった。初期の C/(S+A)とは異なる C/(S+A)の C-A-S-H とカトアイトが生成しているものと考えられる。そして、生成している C-A-S-H はトバモライト組成に近いことが推測される。

表 4.1.1-9 には、トバモライトの 002 面の d 値を示した。80℃、材齢 8 週以降では、1.1nm-トバモライトのピークが確認されているが、配合⑥～⑨の A/C=0.2 の条件では、d 値が 1.2nm 以上と大きい値となり、1.1nm-トバモライトよりも底面間隔が広い傾向が見られた。Al 置換型トバモライトでは、Si^{4+}⇆Al^{3+}の置換固溶により底面間隔が増加すると報告されている[15]。本試験の結果においても Al の固溶によりトバモライトの底面間隔の増加が見られていることが考えられる。

表 4.1.1-9　C-A-S-H の結晶相の同定結果

定温度条件				結晶化状態						
No.	温度	C/S(A/C)	C/(S+A)	0w	1w	4w	8w	13w	26w	1y(52w)
①	50℃	0.83(0.0)	0.83						1.4T	→
②		0.75(0.05)	0.72							
③		0.83(0.05)	0.80							
④		0.9(0.05)	0.86				1.4T	→	→	→
⑤		1.1(0.05)	1.04						J	J, 1.16T
⑥		0.83(0.2)	0.71	Al	Al	→	→	→	→	→
⑦		0.9(0.2)	0.76	Al	Al	→	→	→	1.22T, Al	1.19T, Al
⑧		1.1(0.2)	0.90	Al	Al	→	→	→	1.22T, Al	1.21T, Al
⑨		1.2(0.2)	0.97	Al	Al	→	→	→	→	1.26T,Al
No.	温度	C/S(A/C)	C/(S+A)	0w	1w	4w	8w	13w	26w	52w
①	80℃	0.83(0.0)	0.83			1.39T	1.19T	→	1.18T	1.17T
②		0.75(0.05)	0.72							
③		0.83(0.05)	0.80					1.21T	1.19T	→
④		0.9(0.05)	0.86		1.35T	→	→	1.25T	1.18T	→
⑤		1.1(0.05)	1.04			1.18T	→	→	1.18T, J	→
⑥		0.83(0.2)	0.71	Al	→	→	→	→	→	→
⑦		0.9(0.2)	0.76	Al	1.19T	→	→	→	→	→
⑧		1.1(0.2)	0.90	Al	→	1.23T	→	→	→	1.23T,K
⑨		1.2(0.2)	0.97	Al	→	1.26T	→	1.26T,K→	→	→

T:トバモライト[()内の数字は底面間隔(002)に相当するd値(Å)], J:ジェナイト, Al: γ-Al_2O_3, K:カトアイト
→:変化なし, 空白:結晶相は検出されず、C-S-H のみ
1.4nm-Tobermorite[$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 8H_2O$], 1.1nm-Tobermorite[$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$]
Jennite[$(Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8H_2O)$], カトアイト(Katoite)[$Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$; x=1.5-3]

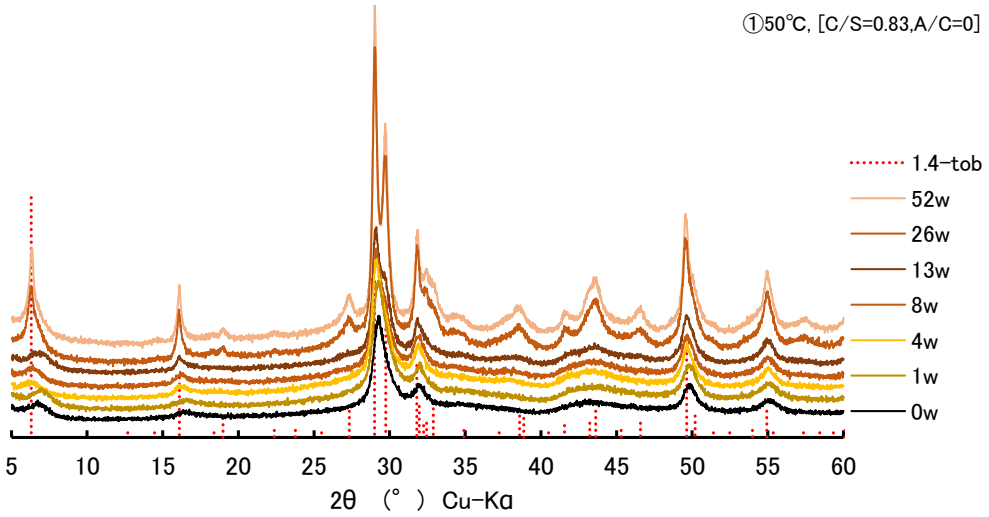


図 4.1.1-3　C-S-H(①C/S=0.83(A/C=0), 50℃)の XRD 測定結果

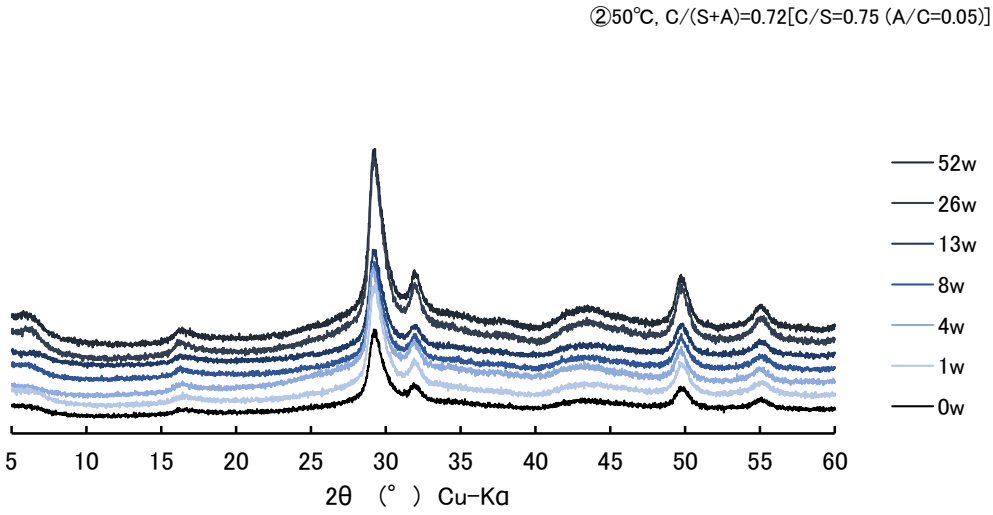


図 4.1.1-4　C-A-S-H(②C/(S+A)=0.72 (A/C=0.05，C/S=0.75)，50℃)の XRD 測定結果

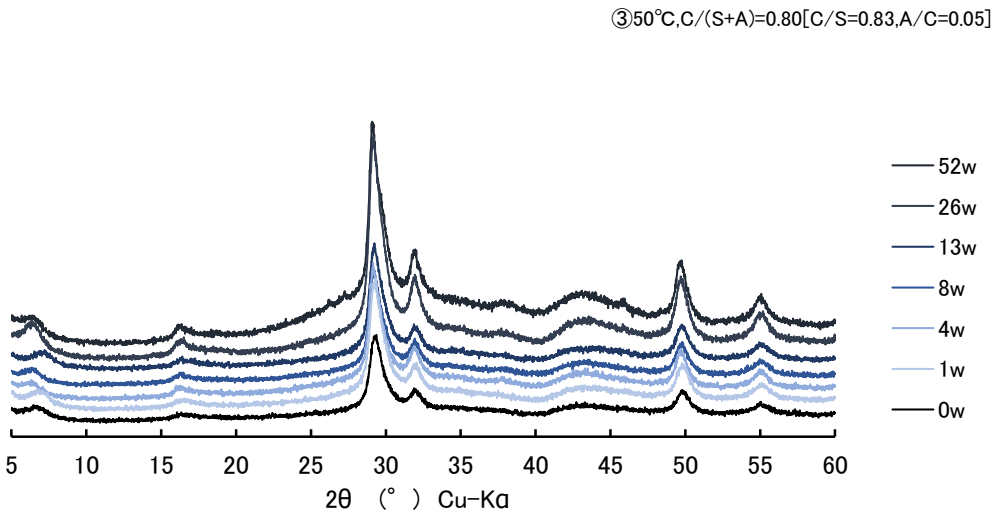


図 4.1.1-5　C-A-S-H(③C/(S+A)=0.80 (A/C=0.05，C/S=0.83)，50℃)の XRD 測定結果

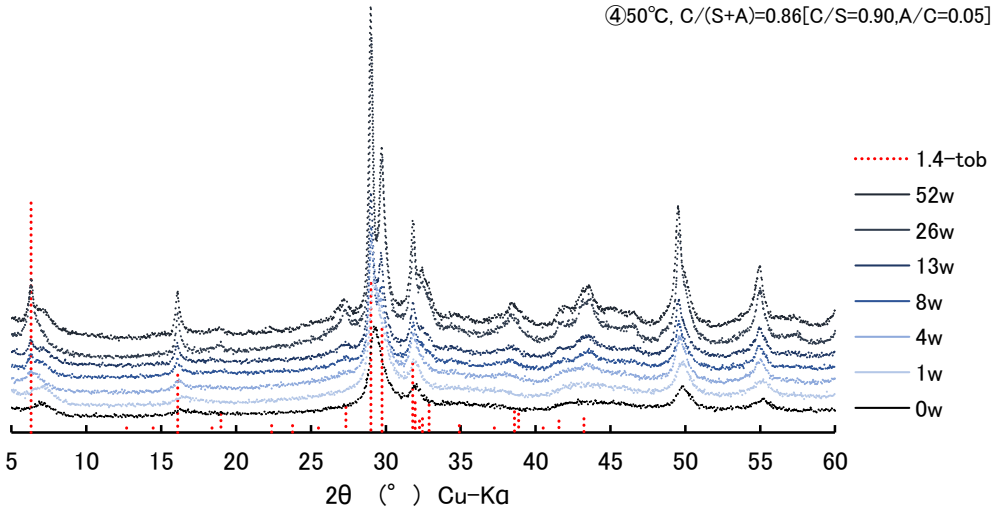


図 4.1.1-6　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86 (A/C=0.05，C/S=0.9)，50℃)の XRD 測定結果

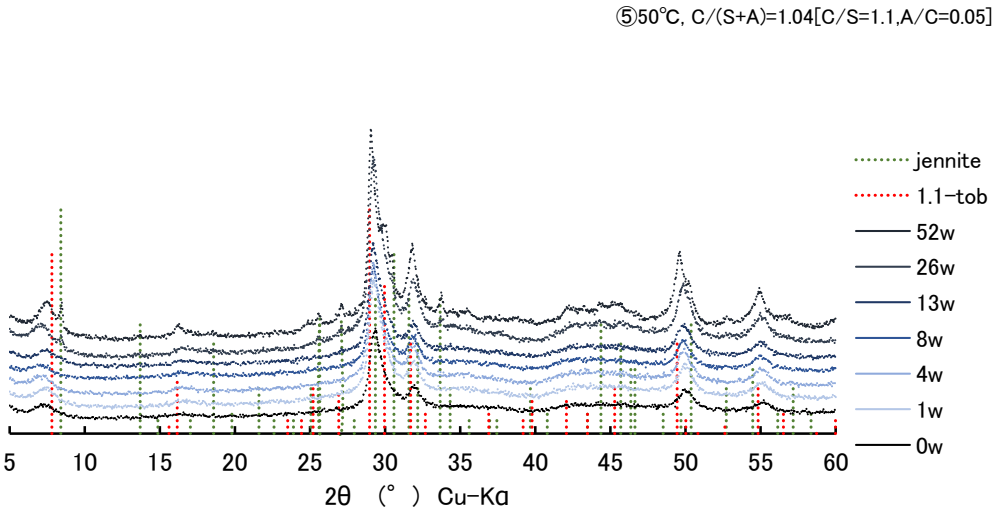


図 4.1.1-7　C-A-S-H(⑤C/(S+A)=1.04 (A/C=0.05，C/S=1.1)，50℃)の XRD 測定結果

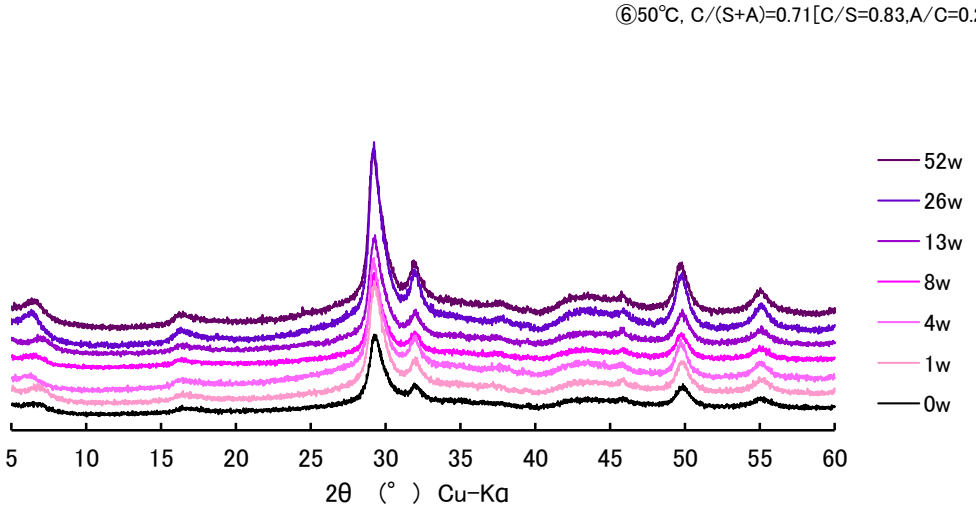


図 4.1.1-8　C-A-S-H(⑥C/(S+A)=0.71 (A/C=0.2，C/S=0.83)，50℃)の XRD 測定結果

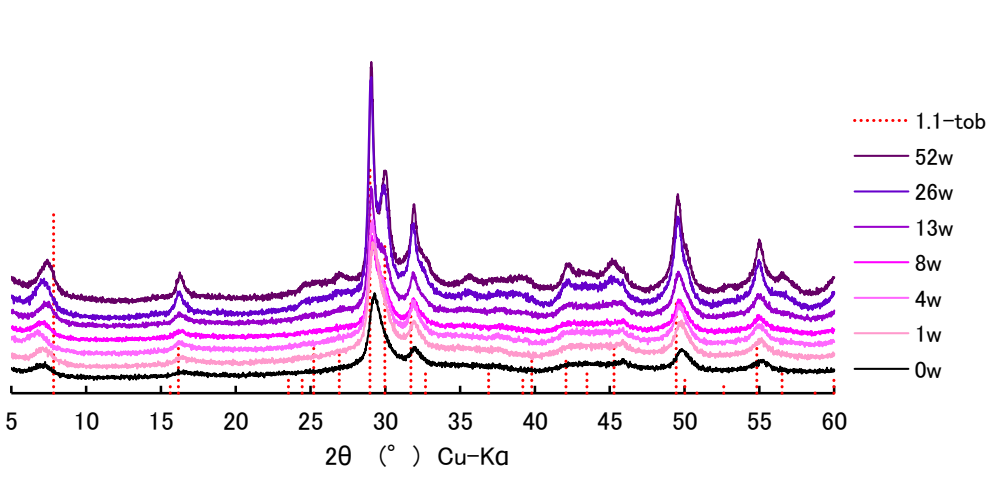


図 4.1.1-9　C-A-S-H(⑦C/(S+A)=0.76 (A/C=0.2，C/S=0.9)，50℃)の XRD 測定結果

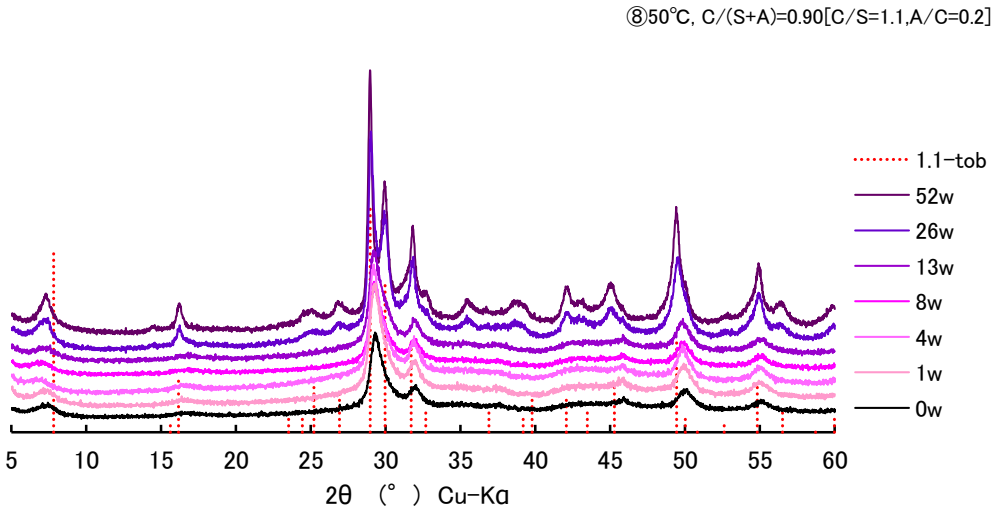


図 4.1.1-10　C-A-S-H(⑧C/(S+A)=0.90 (A/C=0.2，C/S=1.1)，50℃)の XRD 測定結果

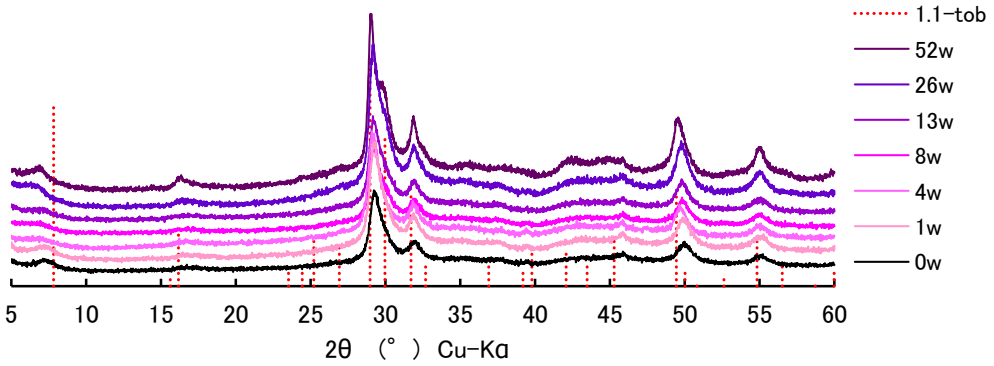


図 4.1.1-11　C-A-S-H(⑨C/(S+A)=0.97 (A/C=0.2，C/S=1.2)，50℃)の XRD 測定結果

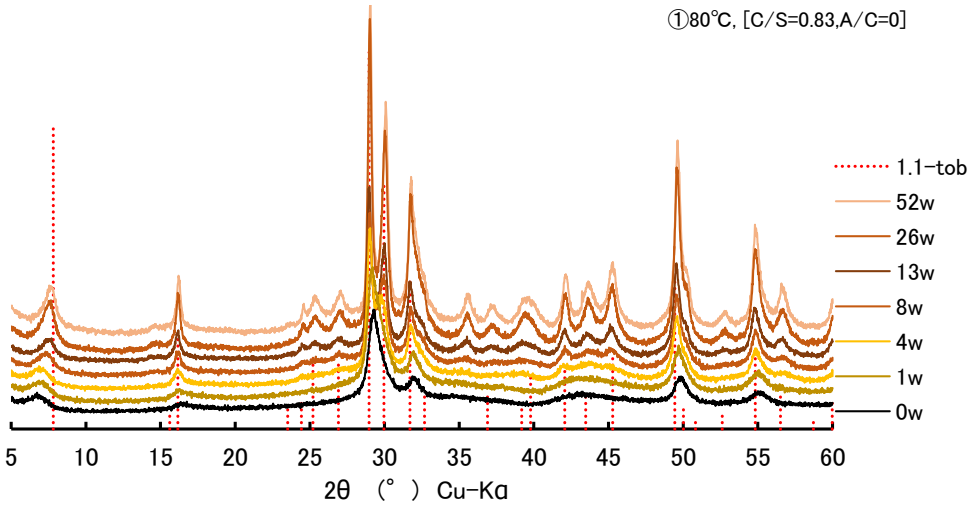


図 4.1.1-12　C-S-H(①C/S=0.83(A/C=0)，80℃)の XRD 測定結果

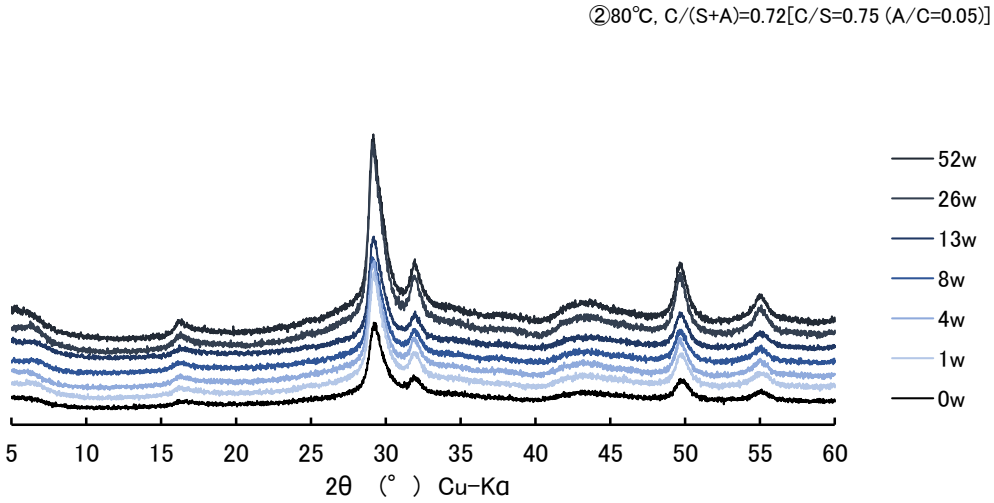


図 4.1.1-13　C-A-S-H(②C/(S+A)=0.72 (A/C=0.05，C/S=0.75)，80℃)の XRD 測定結果

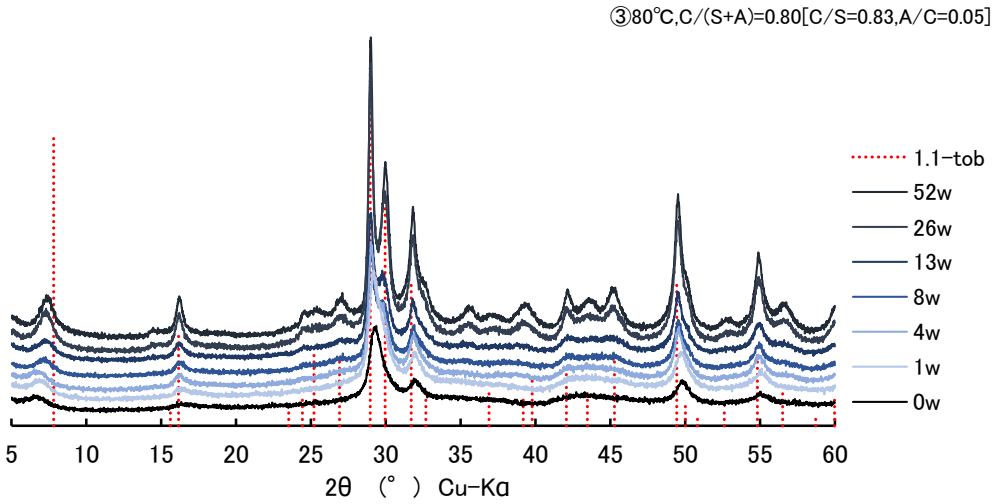


図 4.1.1-14　C-A-S-H(③C/(S+A)=0.80 (A/C=0.05，C/S=0.83)，80℃)の XRD 測定結果

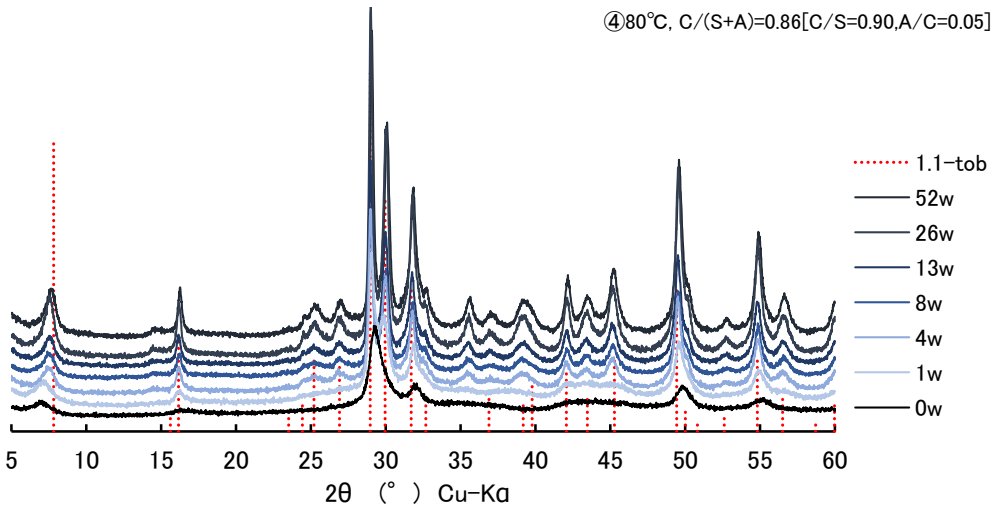


図 4.1.1-15　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86 (A/C=0.05，C/S=0.9)，80℃)の XRD 測定結果

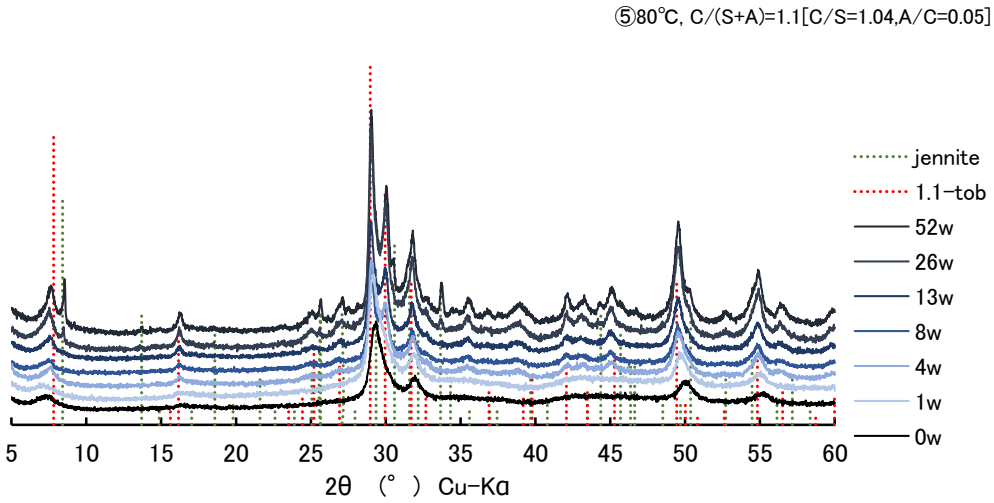


図 4.1.1-16　C-A-S-H(⑤C/(S+A)=1.04 (A/C=0.05，C/S=1.1)，80℃)の XRD 測定結果

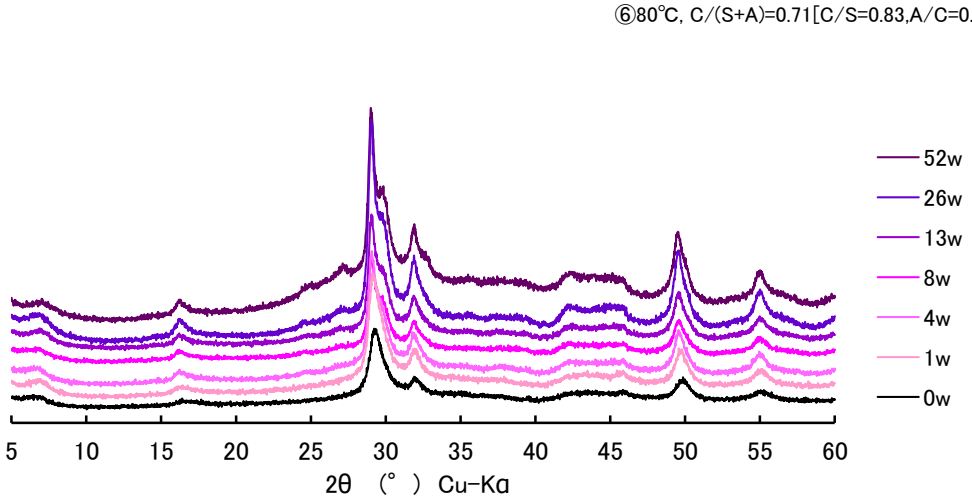


図 4.1.1-17　C-A-S-H(⑥C/(S+A)=0.71 (A/C=0.2，C/S=0.83)，80℃)の XRD 測定結果

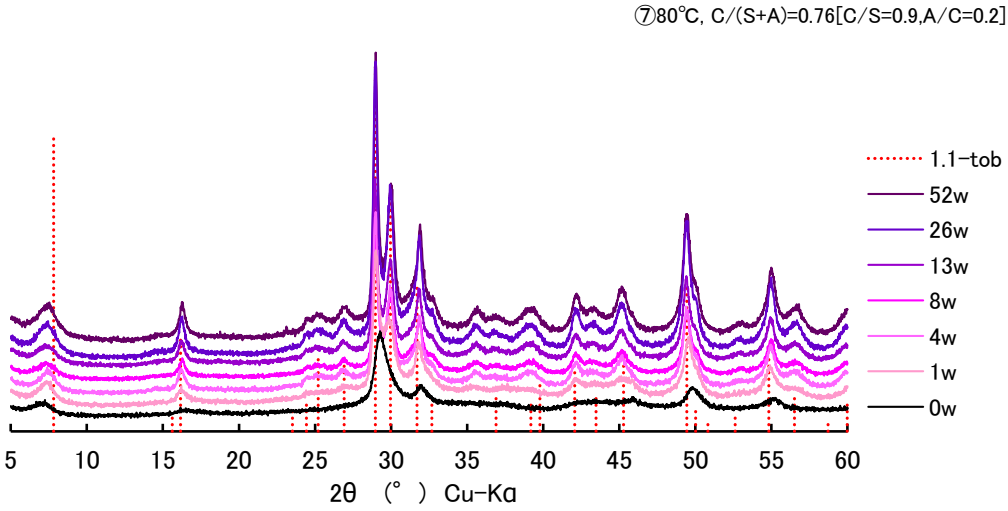


図 4.1.1-18　C-A-S-H(⑦C/(S+A)=0.76 (A/C=0.2，C/S=0.9)，80℃)の XRD 測定結果

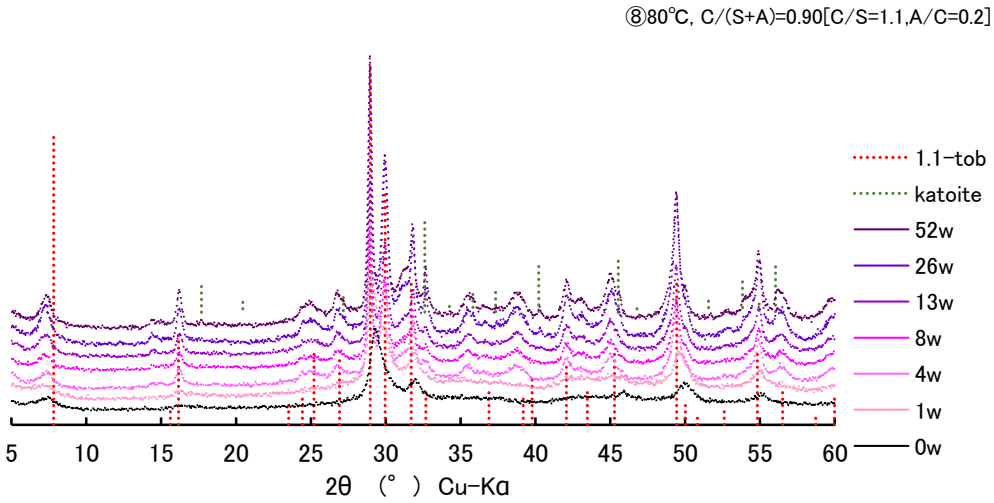


図 4.1.1-19　C-A-S-H(⑧C/(S+A)=0.90 (A/C=0.2，C/S=1.1)，80℃)の XRD 測定結果

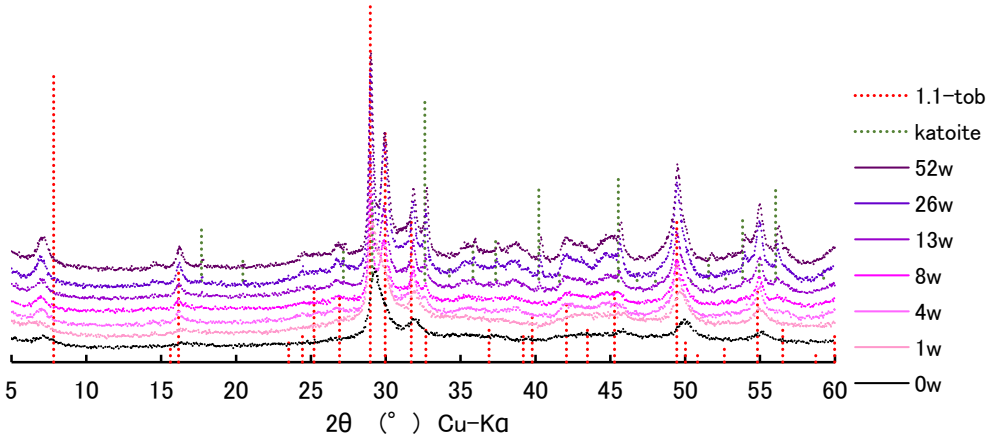


図 4.1.1-20　C-A-S-H(⑨C/(S+A)=0.97 (A/C=0.2，C/S=1.2)，80℃)の XRD 測定結果

2)　トバモライト割合

合成 C-A-S-H の定温度試験試料においてトバモライトの割合を解析した結果を表 4.1.1-10、表 4.1.1-11 に示す。表中に示した R-factor は 0 に近い値ほどフィッティングが良いと判断される。ここで、R-factor の異なる解析結果を図 4.1.1-21 に示す。図 4.1.1-21(b)では、フィッティング結果と測定結果のフィッティングがあまり良くないことが分かる。80℃, 1y の配合⑧試料は、カトアイトが含有しているため、フィッティングに影響していると考えられる。また、定温度試験で変化した C-A-S-H は、非晶質の C-A-S-H とトバモライトが混合された状態ではなく、微結晶と結晶の間の状態にあると考えられる。この状態の差異もフィッティング結果に影響しているものと推察される。トバモライト割合の解析結果にはフィッティングが良くないデータも含まれているものの、トバモライト割合で整理することにより、配合による結晶化の経時的変化の傾向は概ね確認できるものと判断された。

表 4.1.1-10　合成 C-A-S-H のトバモライト割合解析結果（50℃）

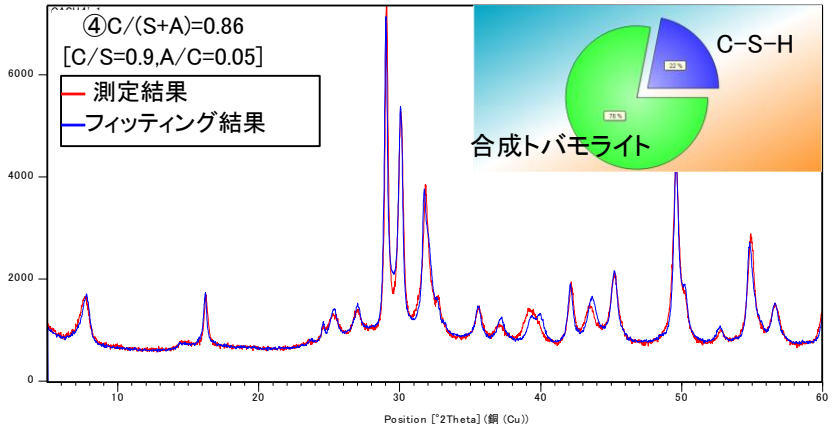
No.	C/S(A/C)	C/(S+A)	50℃						
			割合(%)	1w	4w	8w	13w	26w	1y
①	0.83(0.0)	0.83	C-S-H	98.9	94.9	93.9	91.7	83.2	82.5
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	1.1	5.1	6.1	8.3	16.8	17.5
			R-factor	0.033	0.052	0.047	0.050	0.110	0.125
②	0.75(0.05)	0.72	C-A-S-H	99.0	98.3	98.4	98.3	96.7	96.8
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	1.0	1.7	1.6	1.7	3.3	3.2
			R-factor	0.033	0.070	0.033	0.034	0.035	0.034
③	0.83(0.05)	0.8	C-A-S-H	98.5	96.0	96.9	97.2	94.7	93.0
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	1.5	4.0	3.1	2.8	5.3	7.0
			R-factor	0.033	0.049	0.043	0.038	0.043	0.095
④	0.9(0.05)	0.86	C-A-S-H	97.7	91.8	90.2	88.1	80.1	73.6
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	2.3	8.2	9.8	11.9	19.9	26.4
			R-factor	0.034	0.059	0.074	0.080	0.105	0.105
⑤	1.1(0.05)	1.04	C-A-S-H	98.8	96.9	97.1	97.2	96.8	83.2
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	1.2	3.1	2.9	2.8	3.2	16.8
			R-factor	0.034	0.042	0.044	0.039	0.039	0.052
⑥	0.83(0.2)	0.71	C-A-S-H	98.7	97.0	97.6	97.9	96.0	95.8
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	1.3	3.0	2.4	2.1	4.0	4.2
			R-factor	0.033	0.058	0.038	0.035	0.039	0.036
⑦	0.9(0.2)	0.76	C-A-S-H	97.0	93.1	92.5	88.1	77.5	69.9
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	3.0	6.9	7.5	11.9	22.5	30.1
			R-factor	0.035	0.045	0.043	0.047	0.059	0.061
⑧	1.1(0.2)	0.9	C-A-S-H	98.1	97.1	98.2	97.0	77.4	62.9
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	1.9	2.9	1.8	3.0	22.6	37.1
			R-factor	0.036	0.057	0.041	0.040	0.067	0.105
⑨	1.2(0.2)	0.97	C-A-S-H	99.1	97.3	98.2	98.2	95.2	88.5
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	0.9	2.7	1.8	1.8	4.8	11.5
			R-factor	0.035	0.063	0.041	0.041	0.043	0.057

※R-factor は 0 に違いほどフィッティングが良い

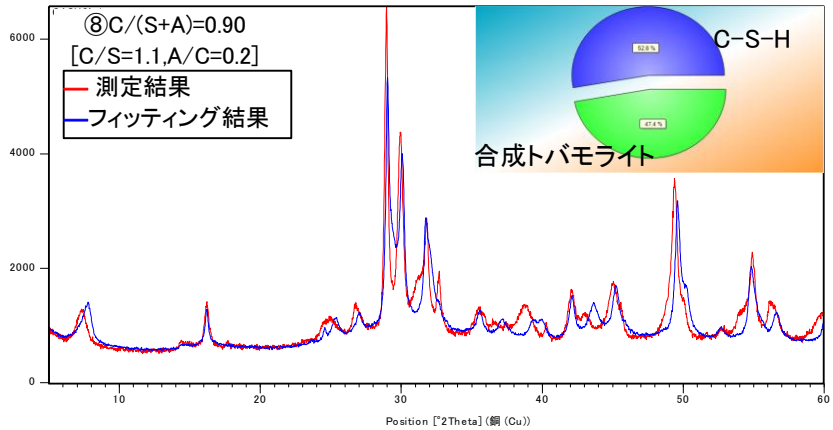
表 4.1.1-11　合成 C-A-S-H のトバモライト割合解析結果（80℃）

No.	C/S(A/C)	C/(S+A)	80℃						
			割合(%)	1w	4w	8w	13w	26w	1y
①	0.83(0.0)	0.83	C-S-H	94.8	78.6	67.8	51.5	31.1	25.2
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	5.2	21.4	32.2	48.5	68.9	74.8
			R-factor	0.035	0.053	0.055	0.052	0.046	0.044
②	0.75(0.05)	0.72	C-A-S-H	97.6	96.7	97.0	96.1	95.0	94.5
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	2.4	3.3	3.0	3.9	5.0	5.5
			R-factor	0.036	0.041	0.039	0.040	0.041	0.041
③	0.83(0.05)	0.8	C-A-S-H	95.8	87.4	84.6	79.8	62.8	47.7
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	4.2	12.6	15.4	20.2	37.2	52.3
			R-factor	0.036	0.051	0.054	0.058	0.070	0.069
④	0.9(0.05)	0.86	C-A-S-H	84.3	54.6	46.1	36.5	23.1	22.0
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	15.7	45.4	53.9	63.5	76.9	78.0
			R-factor	0.050	0.065	0.062	0.065	0.072	0.065
⑤	1.1(0.05)	1.04	C-A-S-H	97.0	84.9	82.7	80.3	75.0	69.5
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	3.0	15.1	17.3	19.7	25.0	30.5
			R-factor	0.053	0.054	0.067	0.059	0.065	0.073
⑥	0.83(0.2)	0.71	C-A-S-H	96.0	91.6	89.6	88.4	84.7	88.1
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	4.0	8.4	10.4	11.6	15.3	11.9
			R-factor	0.038	0.048	0.049	0.050	0.051	0.104
⑦	0.9(0.2)	0.76	C-A-S-H	81.2	64.6	63.4	63.5	53.0	53.8
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	18.8	35.4	36.6	36.5	47.0	46.2
			R-factor	0.055	0.079	0.079	0.083	0.095	0.086
⑧	1.1(0.2)	0.9	C-A-S-H	91.9	65.9	61.4	57.4	46.9	52.6
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	8.1	34.1	38.6	42.6	53.1	47.4
			R-factor	0.053	0.112	0.116	0.113	0.135	0.144
⑨	1.2(0.2)	0.97	C-A-S-H	95.1	82.3	78.7	78.3	71.3	68.3
			ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	4.9	17.7	21.3	21.7	28.7	31.7
			R-factor	0.048	0.079	0.085	0.091	0.107	0.108

※R-factor は 0 に違いほどフィッティングが良い



(a) 配合④(C/S=0.9,A/C=0.05)、80℃、材齢 1y の解析結果、R-factor：0.065



(b) 配合⑧(C/S=1.1,A/C=0.2)、80℃、材齢 1y の解析結果、R-factor：0.144

図 4.1.1-21　トバモライト割合解析結果

50℃のトバモライト割合の経時変化を図 4.1.1-22 に、80℃のトバモライト割合の経時変化を図 4.1.1-23 に示す。

50℃ではいずれの配合もトバモライトの割合は少ないことがわかる。配合④、⑦、⑧の比較的早期からトバモライトのピークが確認された試料においても、それほど急激にトバモライトへ変化する様子は確認されなかった。

80℃では、26w から 1y の期間では多くの配合でトバモライト割合が変化していない結果であった。配合による違いも明確であり、配合①および④と C/(S+A)が 0.83 のトバモライト組成に近い配合においてトバモライト割合が多くなった。C/(S+A)が低い配合②および⑥では、結晶化が進んでいないことがわかった。後述する Al を含まない合成 C-S-H のトバモライト割合の経時変化（図 4.1.2-1）でも、温度の違いによる影響は明らかであり、C-S-H の結晶化条件として温度の影響は非常に大きいことが明確となった。

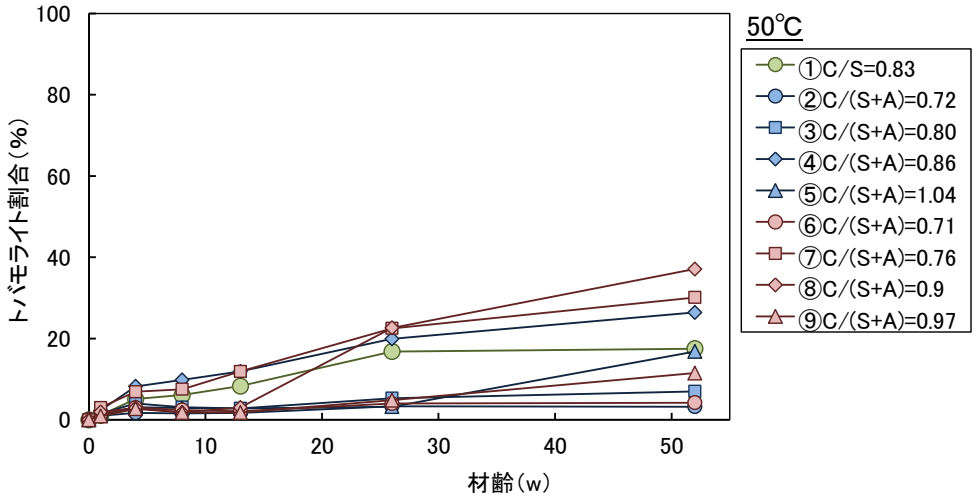


図 4.1.1-22　合成 C-S-A-H のトバモライト割合の経時変化（50℃）

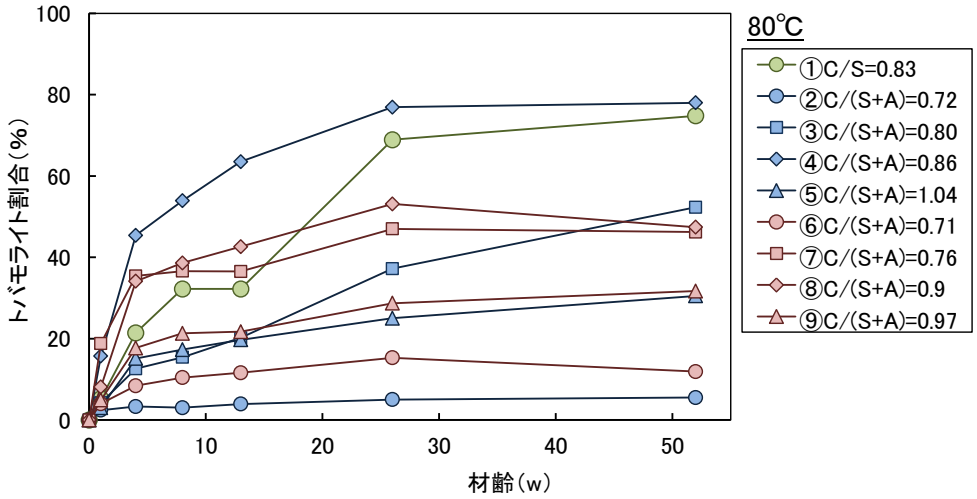


図 4.1.1-23　合成 C-S-A-H のトバモライト割合の経時変化（80℃）

3)　固体 NMR

本年度固体 NMR を測定した 80℃,C/(S+A)=0.86,A/C=0.05(配合④),4w の試料と昨年度測定した 50℃,C/(S+A)=0.86,A/C=0.05(配合④),4w の XRD 測定結果を図 4.1.1-24 に示す。XRD 測定結果においては、80℃の試料は 50℃に比較してトバモライトのピークが明確になっている試料である。

80℃,C/(S+A)=0.86,A/C=0.05(配合④),4w の NMR スペクトルを図 4.1.1-25 に、ピークの帰属と面積比を表 4.1.1-12 に示す。シリケートアニオンの平均鎖長は 9.04 だった。この試料と同じ組成と期間で温度が 50℃の試料の NMR の結果を平成 28 年度に報告している[7]。平成 28 年度に報告した結果を図 4.1.1-26、表 4.1.1-13 に再掲する。50℃の C-A-S-H のシリケートアニオンの平均鎖長は 8.32 であり、若干長くなっているが、大きな違いは確認できなかった。原澤らは 70℃で合成した C-S-H の平均鎖長は C/S 比 0.8 で 6.42、C/S 比 1.0 で

0.95 と報告している[16]。L'Hopital らは C/S 比 0.8 で 19、C/S 比 1.0 で 5 と報告している[17]。結晶化が進むと平均鎖長は長くなると考えられるが、本試験結果の 50℃と 80℃では、Si の平均鎖長には違いはみとめられなかった。しかし、80℃のスペクトルでは、50℃でほとんど確認されない Q3 のピークが観察された。この点においては、80℃の方が 50℃に比較して結晶化が進行している状態を推察できた。また、C-S-H のシリケートアニオン鎖に Al が置換した場合には、^{29}Si NMR スペクトルの-82ppm 付近に Q2(1Al)のピークが観察される。この Q2(1Al)のピークと他の Q1、Q2 ピークの面積比からシリケートアニオン鎖中の Al の割合を計算できる。また、シリケートアニオンに置換した Al は 4 配位であり Stratlingite（C2ASH8）には 4 配位の Al が存在することから[14]、Al[4]の全てが C-S-H 中に存在する Al というわけではないが、Al[4]のピーク面積比率は大まかには全 Al のうちシリケートアニオンに存在する Al の比率を示すと考えられる。80℃試料の ^{29}Si NMR の Q2(1Al) ピーク面積から求めたシリケートアニオン鎖中の Al/Si 比は 0.05 であり、Si の 5%程度が Al に置換していた。また、^{27}Al NMR の結果では、全 Al に対するシリケートアニオン中の Al を示す Al[4]は 90.4%であり、添加したほとんどの Al がシリケートアニオン鎖中に存在していることがわかった。昨年度測定した 50℃の試料ではシリケートアニオン鎖中の Al が少なく、C-S-H 中に Al がほとんど置換していない結果だったが、80℃の試料においては Al が構造内に入っていることがわかった。

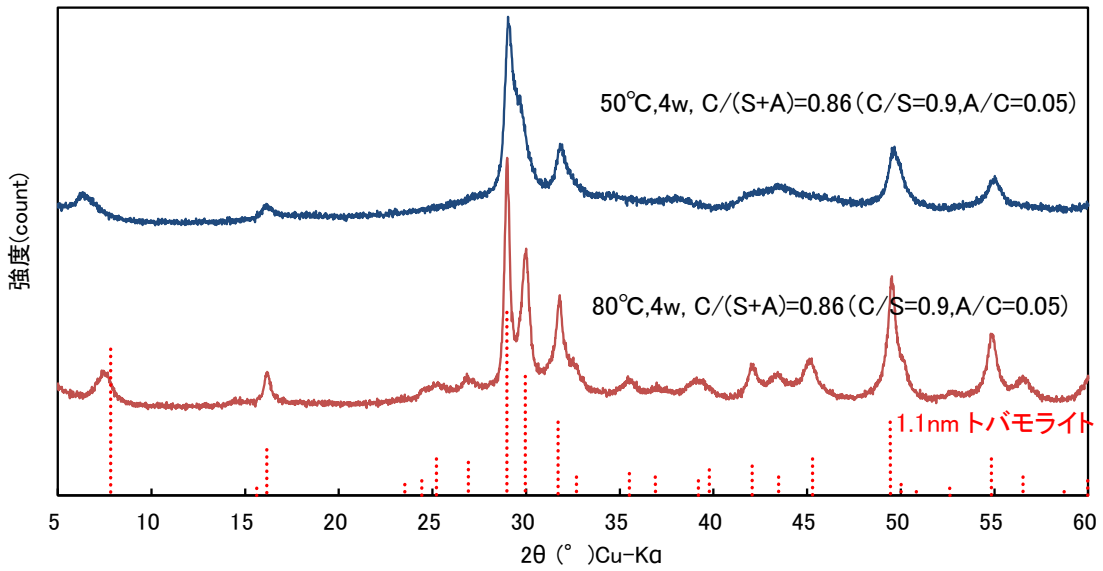
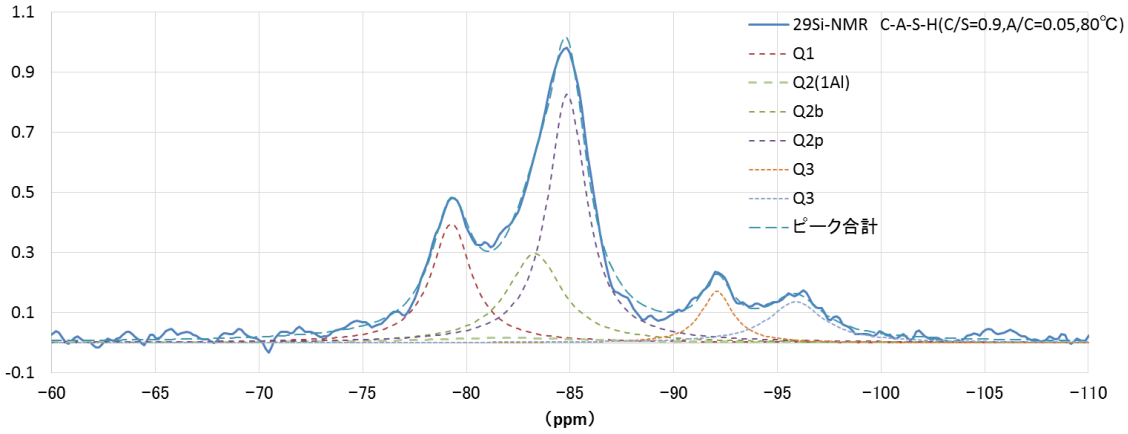
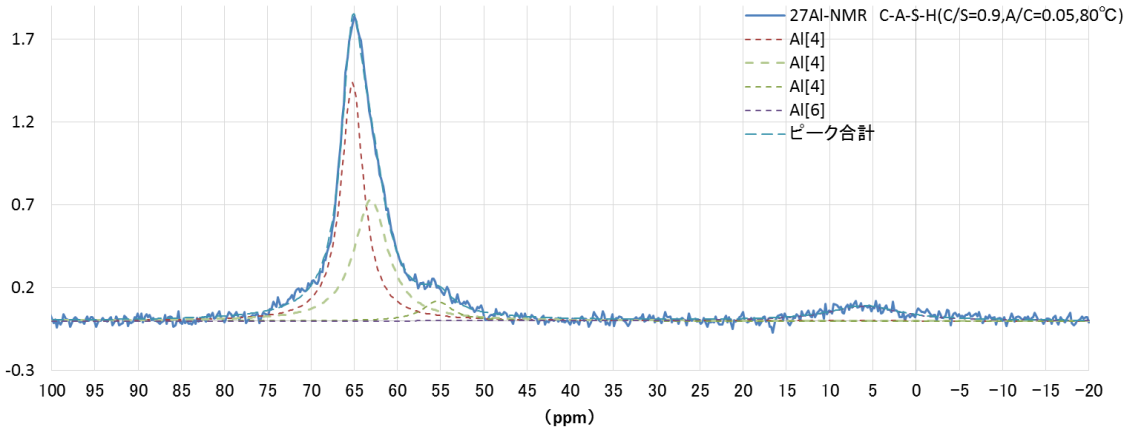


図 4.1.1-24　NMR 測定試料の XRD
（配合④[C/(S+A)=0.86,A/C=0.05],4w の 50℃および 80℃）



(a) ^{29}Si NMR スペクトル



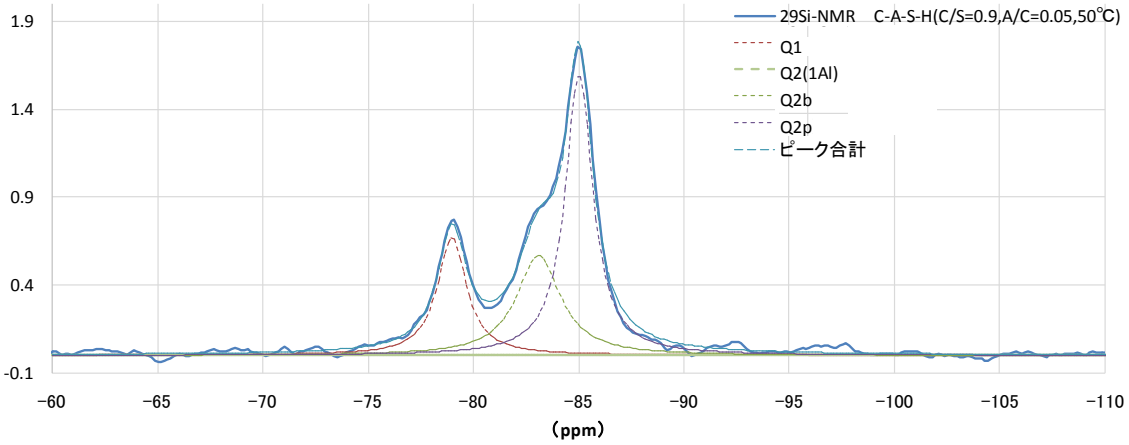
(b) ^{27}Al NMR スペクトル

図 4.1.1-25　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86[A/C=0.05,C/S=0.9]),80℃,4w の NMR スペクトル

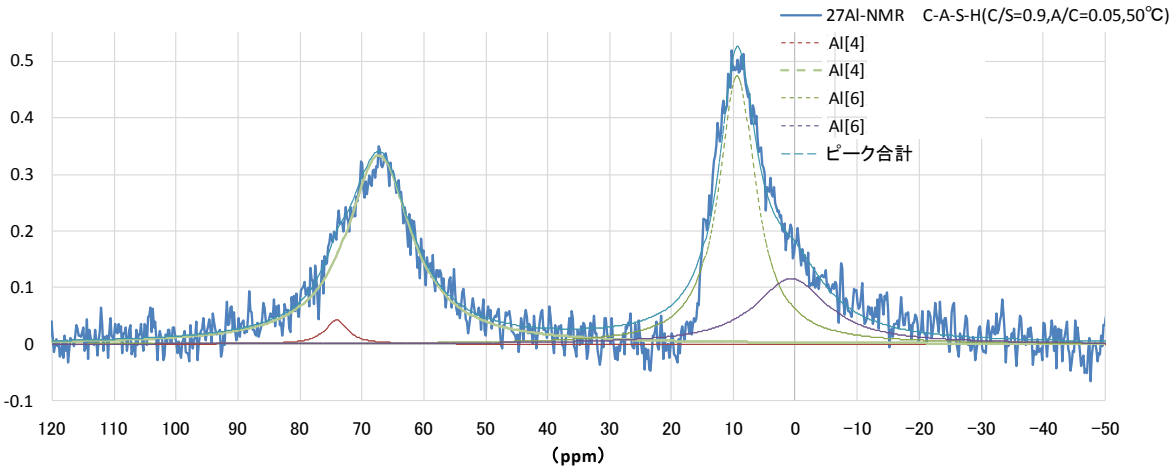
表 4.1.1-12　C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86[(A/C=0.05,C/S=0.9)),80℃4w のピーク面積比

^{29}Si NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Q1	−79.3	0.19
Q2(1Al)	−81.9	0.08
Q2b	−83.3	0.15
Q2p	−84.9	0.39
Q3	−92.1	0.08
Q3	−95.9	0.12
MCL(平均鎖長)		9.04
C-S-H 中の Al/Si 比		0.05

^{27}Al NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Al[4]	65.2	0.48
Al[4]	63.1	0.37
Al[4]	55.4	0.05
Al[6]	6.0	0.10
Al[4] 割合		90.4



(a) ^{29}Si NMR スペクトル



(b) ^{27}Al NMR スペクトル

図 4.1.1-26 C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86[A/C=0.05,C/S=0.9]),50℃,4w の NMR スペクトル[7]

表 4.1.1-13 C-A-S-H(④C/(S+A)=0.86[(A/C=0.05,C/S=0.9)),50℃4w のピーク面積比[7]

^{29}Si NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Q1	−79.0	0.24
Q2(1Al)	−81.9	0.01
Q2b	−83.1	0.27
Q2p	−85.0	0.48
MCL(平均鎖長)		8.32
C-S-H 中の Al/Si 比		0.01

^{27}Al NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Al[4]	74.1	0.02
Al[4]	67.2	0.44
Al[6]	9.3	0.36
Al[6]	0.6	0.17
Al[4] 割合		46.3

4.1.2　合成 C-S-H による定温度試験

C-S-H の結晶化条件を検討するため、平成 25 年度、温度条件 50℃、70℃、80℃、90℃の 4 水準による合成 C-S-H の定温度試験を実施し、50℃程度の温度環境においてもトバモライトへ変化することが確認された[5]。C-S-H の結晶化に関して人工バリアの長期挙動評価へ反映させるためには、トバモライトの含有量を決定する必要があると考えられる。そこで、合成 C-S-H の定温度試験結果より、トバモライトの割合を求めることを平成 28 年度に検討した[7]。同様な方法で、70℃および 90℃条件下の試料におけるトバモライト割合を求め、合成 C-S-H の各温度における結晶化について検討した。

(1)　解析方法

解析対象試料は、合成 C-S-H を用いて 70℃および 90℃条件下で実施した 2 年までの定温度試験試料とした。

トバモライト割合の算出は、前述の C-A-S-H におけるトバモライト割合の解析と同様に、定温度試験開始前の合成 C-S-H と合成トバモライトの XRD パターンを基準として、試料のパターンフィッティングを行い、トバモライト割合を算出した。

(2)　結果

合成 C-S-H のトバモライト割合解析結果を表 4.1.2-1 に、温度ごとのトバモライト割合の経時変化を図 4.1.2-1 に示す。いずれの温度条件においても時間の経過とともにトバモライト割合が多くなる傾向が確認された。また、温度が高いほど早期にトバモライトへと変化する傾向が認められた。90℃の条件下では、1w でトバモライト割合が 32.3%、27w では 90.4%と水熱合成により作製した合成トバモライトと同程度の結晶化度を示している。C-S-H の結晶化は、温度による影響が大きいことが確認された。

表 4.1.2-1　合成 C-S-H のトバモライト割合解析結果

材齢	CSH50℃			CSH70℃			CSH80℃			CSH90℃		
	割合(%)		R-factor	割合(%)		R-factor	割合(%)		R-factor	割合(%)		R-factor
	C-S-H	ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ		C-S-H	ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ		C-S-H	ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ		C-S-H	ﾄﾊﾞﾓﾗｲﾄ	
1w	99.3	0.7	0.033	94.9	5.1	0.0372	84.8	15.2	0.0440	67.7	32.3	0.0531
4w	97.1	2.9	0.041	83.0	17.0	0.0498	67.0	33.0	0.0772	41.2	58.8	0.0643
6w	98.9	1.1	0.042	80.0	20.0	0.0621	65.7	34.3	0.0886	30.3	69.7	0.0579
8w	94.7	5.3	0.040	74.5	25.5	0.0644	62.6	37.4	0.0858	24.3	75.7	0.0460
27w	84.7	15.3	0.072	59.4	40.6	0.0771	38.9	61.1	0.9489	9.6	90.4	0.0365
1y	75.6	24.4	0.109	52.4	47.6	0.0767	32.0	68.0	0.9830	7.8	92.2	0.0328
1.5y	74.1	25.9	0.071	40.5	59.5	0.0569	24.4	75.6	0.0860	2.0	98.0	0.0337
2y	74.8	25.2	0.087	35.4	64.6	0.0601	19.4	80.6	0.0929	0.0	100.0	0.0000

※R-factor は 0 に違いほどフィッティングが良い

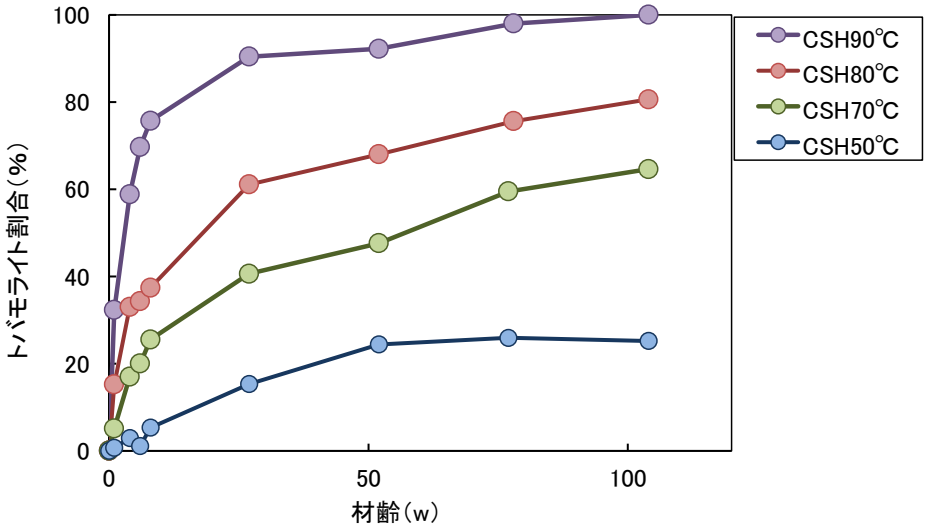


図 4.1.2-1　合成 C-S-H のトバモライト割合の経時変化

4.1.3　混合セメントの紛体試料による定温度試験

地層処分施設において使用されるセメントは、普通セメントだけでなく混合材を用いた混合セメントの使用も想定される。フライアッシュおよびシリカフューム等のポゾラン材料を用いたセメント系材料は、ポゾラン反応により生成する C-S-H の C/S が普通セメントを用いた場合の C-S-H のそれよりも低下することが考えられる。すなわち、普通セメントを使用する場合よりも C-S-H の結晶化が生じやすい環境下であると推測される。また、フライアッシュの主な反応成分であるガラス相には Al が含まれるため、フライアッシュセメントは、普通セメントの C-S-H よりも Al 含有量の多い C-A-S-H が生成することが考えられる。合成 C-A-S-H の検討では、Al の共存によりトバモライトへの変化が促進される傾向が確認された。本項では、混合セメントを使用した場合の C-S-H の結晶化条件について検討するため、混合セメントを用いた定温度試験を平成 28 年度より開始した[7]。平成 29 年度は、混合セメントによる定温度試験を継続し、C-S-H の結晶化について検討した。

(1)　定温度試験の方法

混合セメント紛体試料による定温度試験条件を表 4.1.3-1 に示す。混合セメントの紛体試料を用いた定温度試験では、フライアッシュ混合セメント（FAC15、FAC30）およびシリカフューム混合セメント（SC10）を用いてペースト硬化体紛体を作製し、この紛体試料に、骨材からの SiO_2 成分の供給を模擬するため試薬の石英型 SiO_2 を加えて、定温度試験を実施した。具体的には、50℃で混合セメントペーストを十分に水和させた後に 250μm 以下に粉砕した試料と二酸化ケイ素微粉末を超純水とともに密閉し、50℃および 80℃恒温槽で定置した。平成 29 年度は、定温度試験の 13 週および 26 週の試料について分析した。

表 4.1.3-1　混合セメント紛体試料による定温度試験条件

項　目		条　件
浸漬試料	セメント水和物	・FAC：[FAC15]FA15%添加、[FAC30]FA30%添加 ・SC10：SF10%添加 （ペースト硬化体の作製：W/C=100%、50℃で 3 ヶ月養生）
	定温度試験用 材　料	・セメント紛体：上記セメントペースト硬化体を 250 μm 以下に調製 ・試薬　石英型二酸化ケイ素　0.8 μm 粒度調製品（高純度化学） ・超純水
	配　合（質量比）	ペースト硬化体：石英型 SiO_2 ＝2：1
	液相/固相重量比	液／固=10
温度条件		50、80℃
測定対象の材齢		13w, 26w

(2)　分析方法

1)　結晶化の確認

13w および 26w の XRD 測定を行い、XRD パターンより結晶相の同定を行ない、C-S-H の結晶化の進行程度を確認した。XRD の測定条件を表 4.1.3-2 に示す。

表 4.1.3-2　XRD 測定条件

使用装置	X'Pert PRO MPDP（パナリティカル社製）
管電圧	45kV
管電流	40mA
走査範囲	5～60°
ステップ幅	0.02°

2)　液相分析

13w および 26w 試料の液相を回収し、pH および化学成分濃度を測定した。

測定元素：Ca、Al、Si、Mg、Fe、S、Na、K

(3)　結果

1)　結晶化の確認

XRD の測定結果を図 4.1.3-1～図 4.1.3-6 に示す。

50℃では、FAC15 26w において 2θ=7° 付近と 2θ=29.9° 付近のトバモライトのピークが僅かに確認された。FAC30 および SC10 では変化が見られなかった。

80℃では、FAC15 26w で 2θ=29.9° 付近のピークが 50℃より明確になっている。また、FAC30、SC10 においても 2θ=29° の C-S-H のピークの高角側に肩が確認されることから結晶化の傾向が見られている。混合セメントにおいても、Si の供給がある条件下では C-S-H の結晶化が生じるものと推察される。さらに結晶化進んだ状態まで試験を継続し、結晶化度を比較することにより、セメントの種類の違いを明確にできると考えられる。

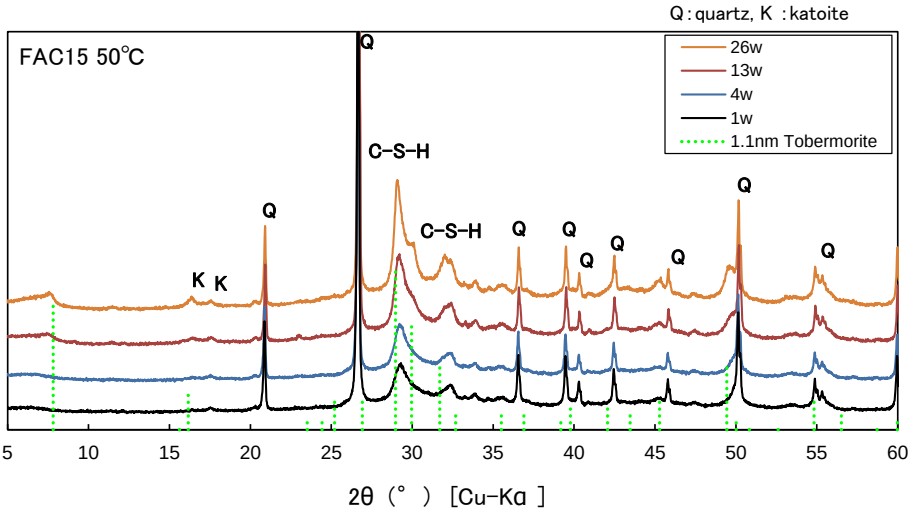


図 4.1.3-1　FAC15, 50℃の XRD 測定結果

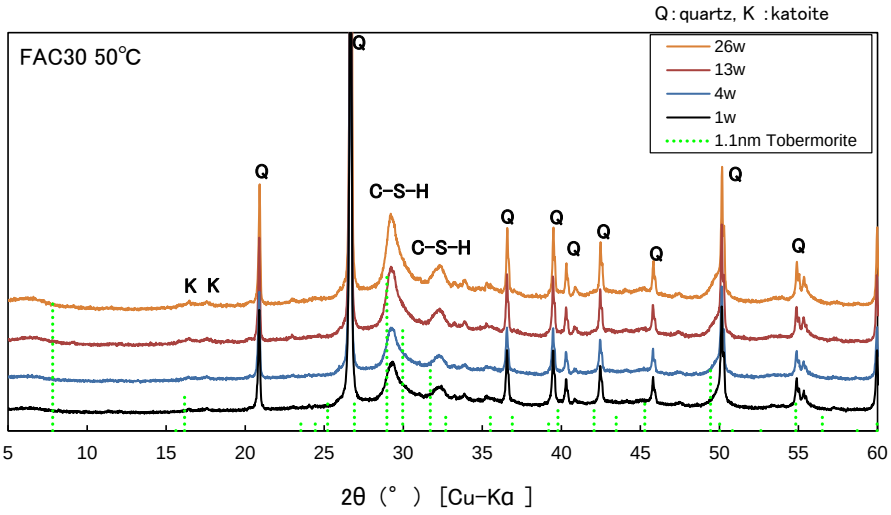


図 4.1.3-2　FAC30, 50℃の XRD 測定結果

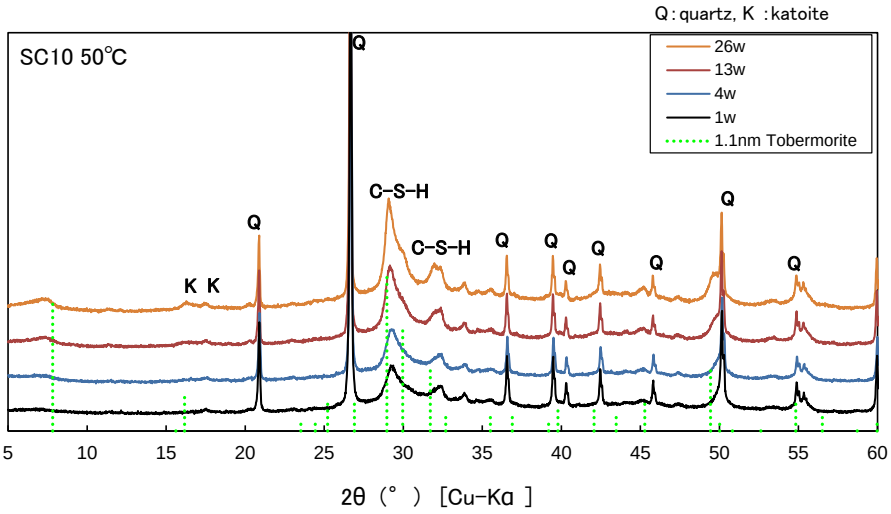


図 4.1.3-3　SC10, 50℃の XRD 測定結果

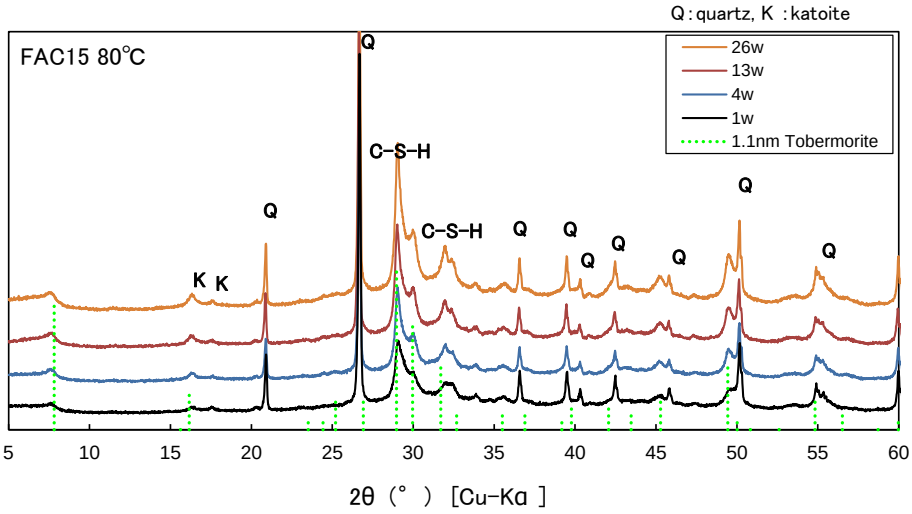


図 4.1.3-4　FAC15, 80℃の XRD 測定結果

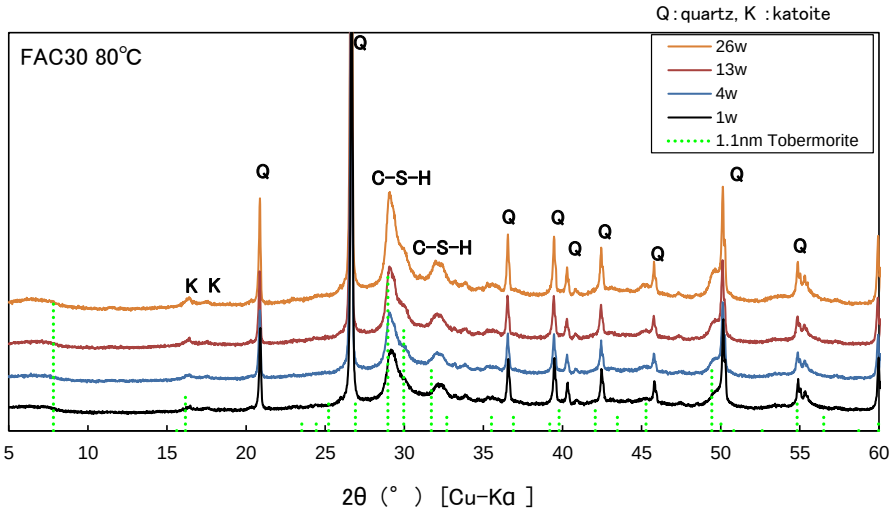


図 4.1.3-5　FAC30, 80℃の XRD 測定結果

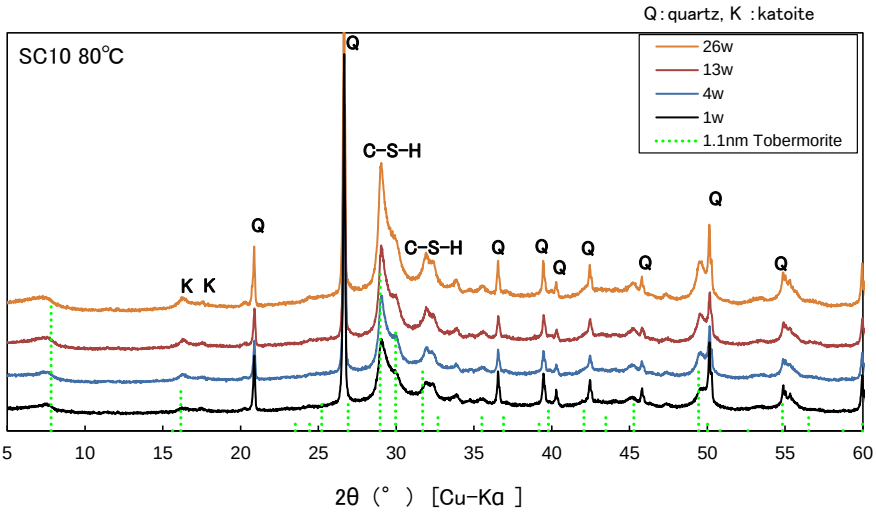


図 4.1.3-6　SC10, 80℃の XRD 測定結果

2) 液相化学成分

液相化学成分の分析結果を表 4.1.3-3 に示す。また、液相 pH および濃度変化が確認された Ca、Si、S、Na、K 濃度を図 4.1.3-7 および図 4.1.3-8 に示す。なお、図中には、石英型シリカを添加した OPC 紛体の定温度試験の液相分析結果と併せで示す。

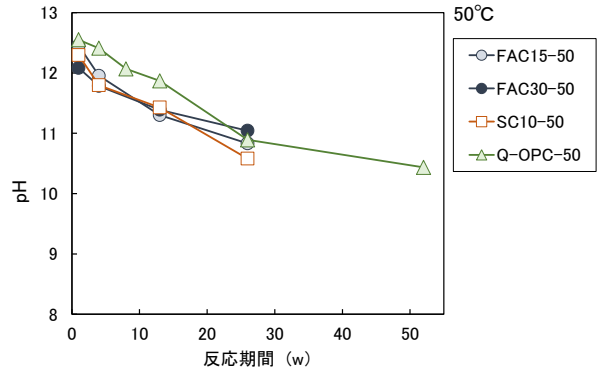
50℃の pH では、いずれのセメントでも同程度の値の pH を示し、材齢が進むに伴い低下し、26w で pH11 程度を示した。Na 濃度および K 濃度が pH と同様に材齢とともに低下する傾向が確認されることから、Na および K が液相 pH を支配しているものと考えられる。Ca 濃度では、OPC のみが 1w から 4w にかけて一旦低下し、その後わずかに濃度が高くなっているが、FAC15、FAC30 および SC10 では、材齢の経過に伴いわずかに高くなった。

80℃の pH は、26w までは 50℃と同様に材齢とともに低下し、pH10 程度で 50℃よりも低い値を示した。OPC は 26w 以降の pH には変化が見られないため、混合セメントにおいても一定の値となることが推測される。80℃の Ca 濃度は、OPC と混合セメントでは同様な変化となり、13w まで濃度が上昇した後に 26w になると低下する傾向が確認された。

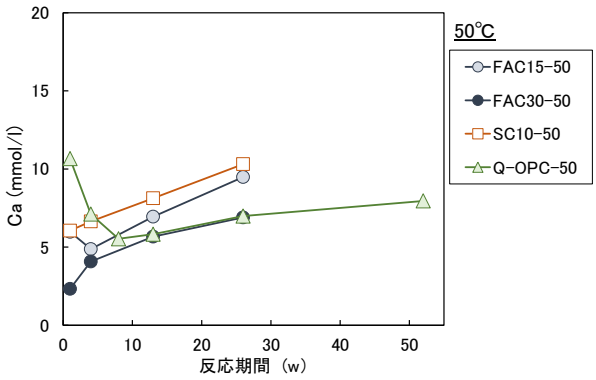
50℃および 80℃のいずれの温度条件においても、概ねセメント種類による差異は少なく、液相濃度はいずれのセメントにおいても同様な経時変化を示していることが確認された。OPC だけでなく FAC15、FAC30、SC10 のいずれの系においても液相は pH11 以下まで低下していることから、固相中の $Ca(OH)_2$ は、ポゾラン材か添加した二酸化ケイ素微粉末と反応し消費されているものと考えられる。

表 4.1.3-3 液相化学成分の分析結果

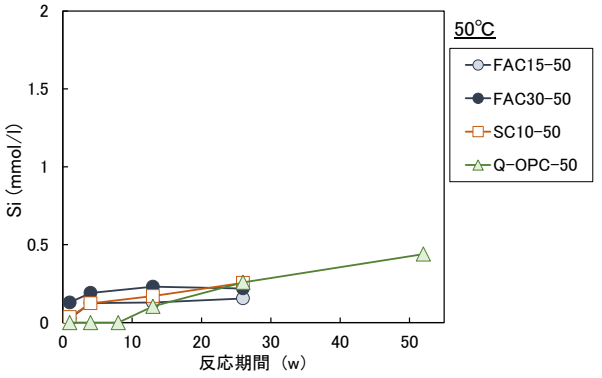
試料名	温度	材齢	pH	化学成分濃度 (mmol/L)							
				Ca	Si	Al	Fe	Mg	Na	K	S
FAC15-50	50℃	1w	12.5	5.97	0.03	0.02	<0.004	<0.008	10.71	13.56	1.02
		4w	12.0	4.87	0.13	0.04	<0.004	<0.008	7.86	9.82	9.02
		13w	11.3	6.95	0.13	0.01	<0.004	0.01	7.28	6.23	12.04
		26w	10.8	9.49	0.16	<0.01	<0.004	<0.008	6.29	4.03	13.99
FAC30-50	50℃	1w	12.1	2.33	0.13	0.15	<0.004	<0.008	9.86	10.62	7.18
		4w	11.8	4.07	0.19	0.07	<0.004	<0.008	8.80	9.03	9.68
		13w	11.4	5.67	0.23	0.03	<0.004	<0.008	8.47	6.78	11.88
		26w	11.0	6.90	0.22	0.02	<0.004	<0.008	9.32	6.69	13.74
SC10-50	50℃	1w	12.3	6.05	0.03	0.01	<0.004	<0.008	6.96	9.29	3.85
		4w	11.8	6.64	0.12	0.02	<0.004	<0.008	6.40	7.82	9.44
		13w	11.4	8.13	0.17	<0.01	<0.004	<0.008	5.74	4.91	11.52
		26w	10.6	10.31	0.26	<0.01	<0.004	<0.008	4.59	3.98	14.02
FAC15-80	80℃	1w	11.4	7.63	0.10	0.02	<0.004	<0.008	17.83	11.62	12.89
		4w	10.5	9.77	0.18	<0.01	<0.004	<0.008	6.24	6.16	13.96
		13w	10.0	13.33	0.34	<0.01	<0.004	<0.008	6.96	4.22	17.77
		26w	9.4	13.89	0.40	<0.01	<0.004	<0.008	6.55	3.54	18.41
FAC30-80	80℃	1w	11.1	7.53	0.32	0.03	<0.004	<0.008	14.86	11.76	13.87
		4w	10.6	9.34	0.17	0.01	<0.004	<0.008	7.60	5.49	14.79
		13w	9.6	11.23	0.29	<0.01	<0.004	<0.008	10.64	5.42	17.04
		26w	9.3	11.65	0.33	<0.01	<0.004	<0.008	7.55	4.44	16.71
SC10-80	80℃	1w	11.1	9.48	0.15	<0.01	<0.004	<0.008	6.95	7.04	12.81
		4w	10.3	12.17	0.29	<0.01	<0.004	<0.008	5.90	4.74	14.99
		13w	9.8	15.31	0.55	<0.01	<0.004	<0.008	4.48	3.18	18.46
		26w	9.7	14.10	0.53	<0.01	<0.004	<0.008	4.51	3.35	17.14



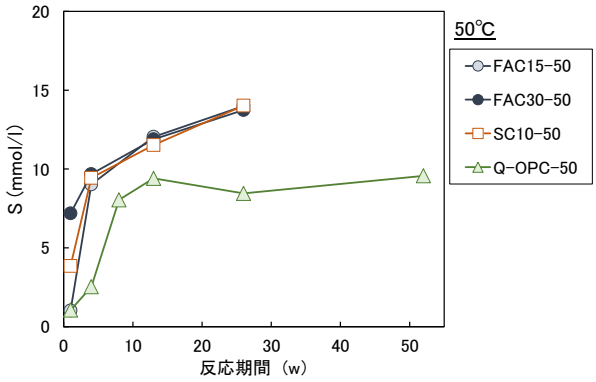
(a) pH



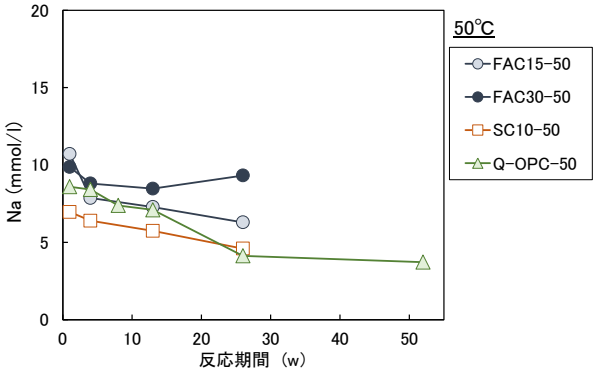
(b) Ca 濃度



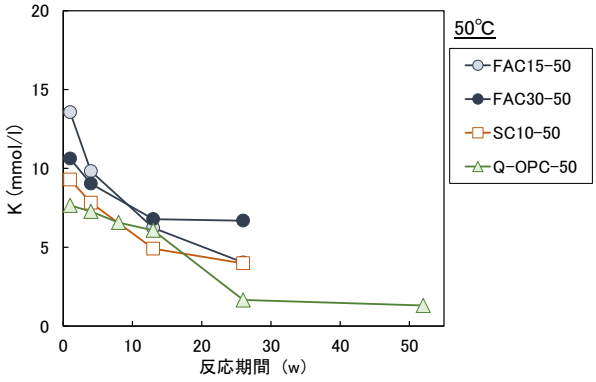
(c) Si 濃度



(d) S 濃度

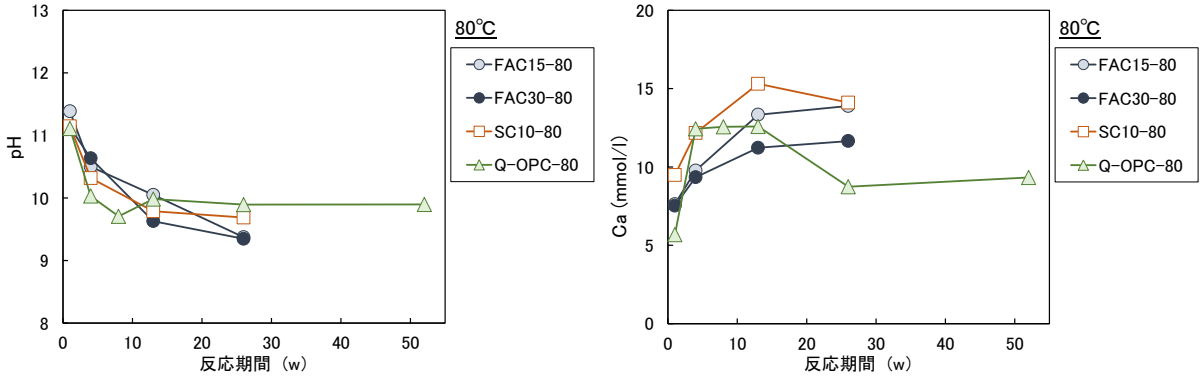


(e) Na 濃度



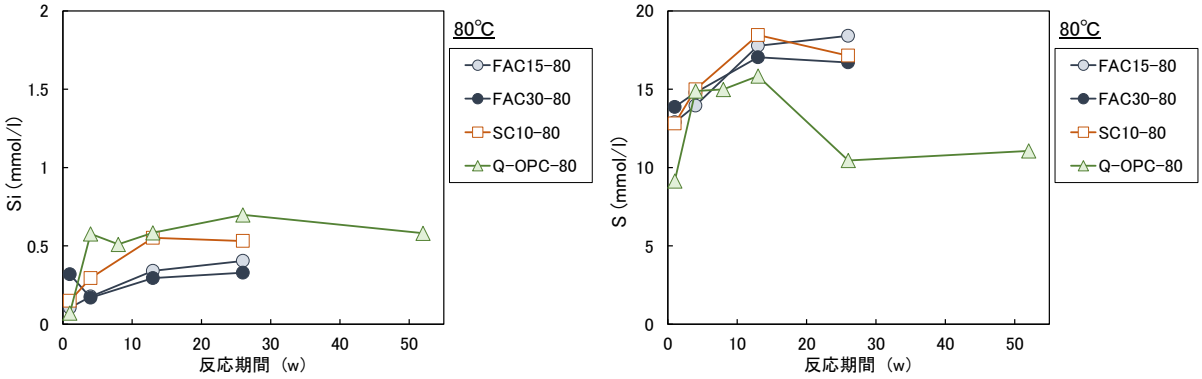
(f) K 濃度

図 4.1.3-7　液相化学成分の濃度変化（50℃）



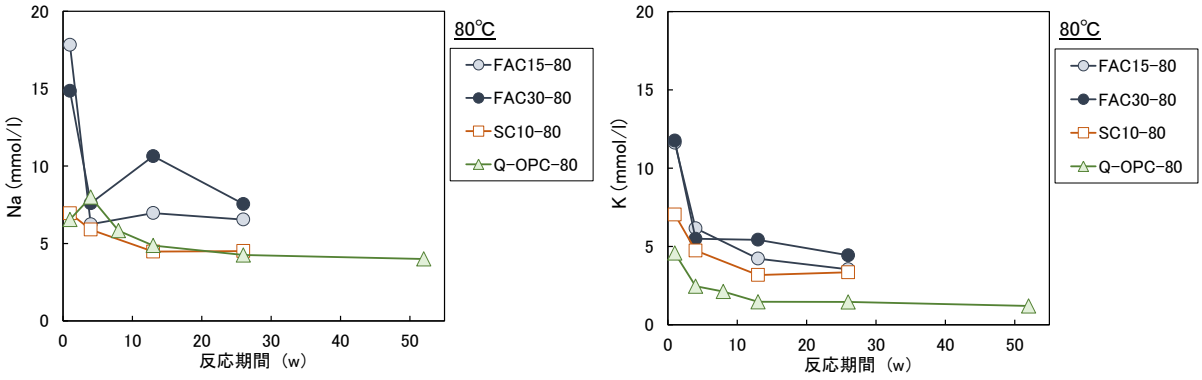
(a) pH

(b) Ca 濃度



(c) Si 濃度

(d) S 濃度



(e) Na 濃度

(f) K 濃度

図 4.1.3-8　液相化学成分の濃度変化（80℃）

4.1.4　固体 NMR による OPC 水和物中の C-S-H の構造解析

実際のセメント系材料に近い条件下において C-S-H の結晶化について検討するため、平成 26 年度[6]、普通セメント（OPC）に試薬の石英型 SiO_2 を混合した系で定温度試験を実施した。その結果、OPC を用いた場合にも合成 C-S-H と同様にトバモライトへ変化していることが確認された。本年度は、OPC 硬化体中の C-S-H の結晶化による構造変化等を検討するために、^{29}Si NMR および ^{27}Al NMR を測定した。試料は、OPC 紛体試料による定温度試験試料のうち、3 試料について測定を実施した。

(1)　OPC 紛体試料を用いた定温度試験試料

OPC ペースト紛体試料のよる定温度試験条件を表 4.1.4-1 に示す。OPC 紛体試料を用いた定温度試験では、十分に水和させて微粉砕した OPC ペーストと石英型 SiO_2 微粉と混合し、XRD により C-S-H の変化を検討した。この定温度試験の中で以下の 3 試料について固体 NMR 測定を実施した。

試料：①50℃ 1w，②50℃ 1y，③80℃ 1y

表 4.1.4-1　OPC 紛体試料による定温度試験条件

項　目		条　件
浸漬試料	セメント水和物	・OPC ペースト （W/C=100%、50℃で 4 ヶ月養生）
	定温度試験用 材　料	・セメント紛体：上記セメントペースト硬化体を 250 μm 以下に調製 ・試薬　石英型二酸化ケイ素　0.8 μm 粒度調製品（高純度化学） ・超純水
	配　合（質量比）	ペースト硬化体：石英型 SiO_2 ＝2：1
	液相/固相重量比	液／固=10
温度条件		50、80℃

(2)　固体 NMR

固体 NMR 測定により Si 鎖および Al の配置等の OPC 中における C-S-H の構造を解析した。測定装置は以下の通りとし、測定条件を表 4.1.4-2 に示す。

・装　置：核磁気共鳴分析装置（日本電子株式会社製 JNM-ECA600）
・測定モード：シングルパルス法
・試料管回転数：20,000 Hz

表 4.1.4-2　固体 NMR の測定条件

	^{29}Si−NMR	^{27}Al−NMR
励起パルス	2.8 μs（90°）	0.47 μs（18°）
パルス繰り返し時間	40 秒	0.5 秒
積算回数	2,000 回	10,000 回
化学シフト基準	テトラメチルシラン（0 ppm）	硫酸カリウムアルミニウム（−0.21 ppm）

(3) 結果

NMR 測定試料の XRD 測定結果を図 4.1.4-1 に示す。①50℃ 1w の試料は $Ca(OH)_2$ (Portlandite)のピークが強く確認され、石英型 SiO_2(Quartz)との反応は進んでいない試料である。②50℃ 1y および③80℃ 1y は、$Ca(OH)_2$ のピークは消失し、石英型 SiO_2 のピークは小さくなっている試料であり、$Ca(OH)_2$ と石英型 SiO_2 の反応がかなり進んでいる。また、トバモライトのピークも確認されている試料となっている。

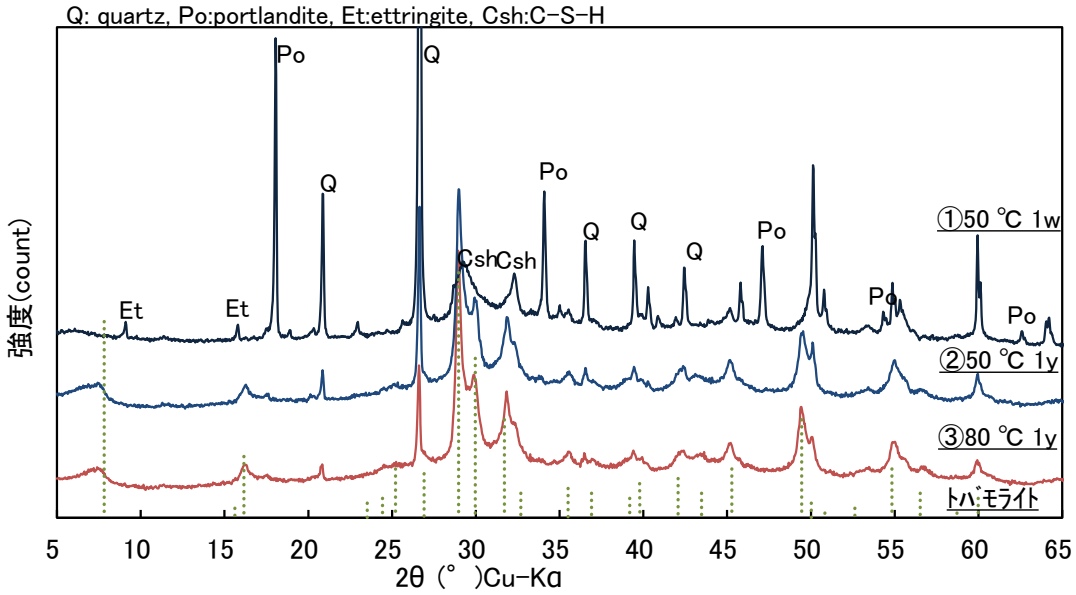


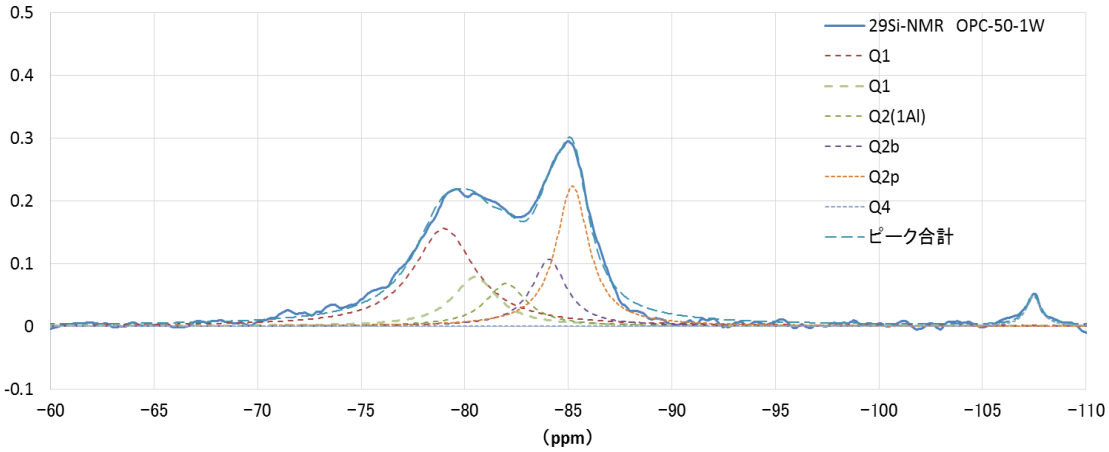
図 4.1.4-1 NMR 測定試料の XRD（①50℃ 1w，②50℃ 1y，③80℃ 1y）

①50℃ 1w の NMR スペクトルを図 4.1.4-2 に、ピークの帰属と面積比を表 4.1.4-3 に示す。^{29}Si NMR スペクトルで確認されたシリケートアニオンの平均鎖長は 4.32 であり、結晶化したときに確認される Q3 のスペクトルは確認されず、トバモライトは生成していないと判断した。また、Q2(1Al)のピーク面積から計算されたシリケートアニオン中の Al/Si モル比は 0.05 だった。5、6 配位の Al が観察されており、13.2ppm の Al[6]の比較的強いスペクトルはエトリンガイトに起因するもので、9.7ppm は AFm 相に起因するスペクトルである。XRD の結果では AFm は確認されていないがエトリンガイトは確認されており、整合する結果となった。また、0ppm 付近のスペクトルは非晶質の Al 系鉱物に起因すると考えている。シリケートアニオン中の Al を示す Al[4]の比率は 24.8%だった。1w 試料では Al は C-A-S-H として存在するよりも、他の鉱物として存在する割合が大きかった。

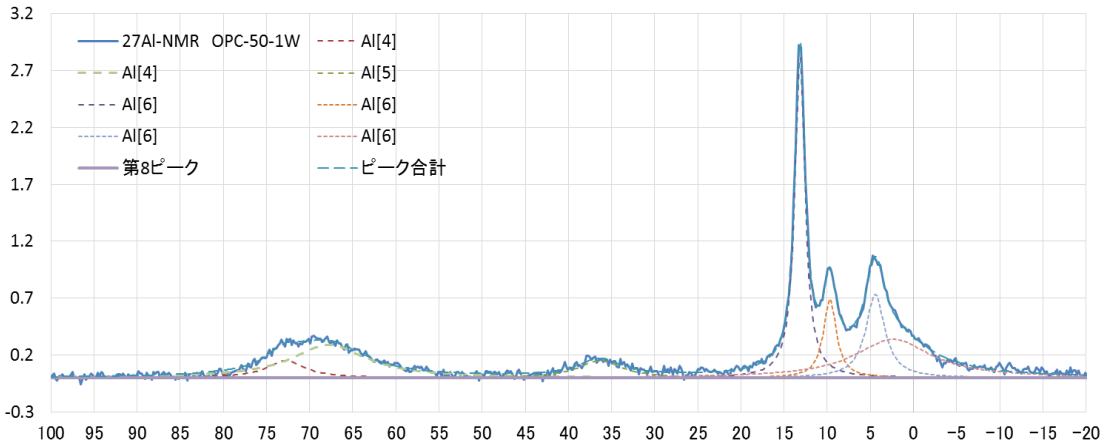
50℃で 1 年間経過した試料（②50℃ 1y）の NMR スペクトルを図 4.1.4-3 に、ピークの帰属と面積比を表 4.1.4-4 に示す。^{29}Si NMR スペクトルで確認されたシリケートアニオンの平均鎖長は 17 となっており、1w に比較して長くなっており、縮合が進んでいる様子が確認された。また、Q2(1Al)のピーク面積から計算されたシリケートアニオン中の Al/Si モル比は 0.09 であ

り、1w の試料に比較して倍近くの Al がシリケートアニオン構造内に入っていることがわかった。結晶性鉱物の存在を示す Q3 のスペクトルが確認されたことから、^{29}Si NMR からもトバモライトの存在が示された。^{27}Al NMR では 4 配位の Al のスペクトルは 65ppm と 56.5ppm の 2 つが確認された。シリケートアニオン鎖中に存在する Al に起因するスペクトルは 65～75ppm 程度に観察されることから、56.5ppm の Al[4]のスペクトルは C-A-S-H に起因するものではなく、65ppm のスペクトルのみが C-A-S-H 構造に存在する Al によるものだと考えた。C-A-S-H に存在する Al の割合は 50%と 1w の 24.8%に比較すると倍量となっており、この結果は ^{29}Si-NMR の結果とも整合するものだった。56.5、9.5ppm のスペクトルは Stratlingite に起因するピークと推定されるが、XRD では Al 系鉱物の存在は確認されておらず、非晶質のアルミネート系鉱物が存在していると考えている。

80℃で 1 年間経過した試料（③80℃ 1y）の NMR スペクトルを図 4.1.4-4 に、ピークの帰属と面積比を表 4.1.4-5 に示す。^{29}Si NMR スペクトルで確認されたシリケートアニオンの平均鎖長は 15 となっており、②50℃ 1y の試料と同様に縮合が進んでいる様子が確認された。また、Q2(1Al)のピーク面積から計算されたシリケートアニオン中の Al/Si モル比は 0.08 であり、②50℃ 1y の試料と変わらない結果となった。Richardson らが OPC 水和物の C-A-S-H の組成を TEM/EDS によって分析した結果[18]は、C/S が大きな C-A-S-H は Al の含有量は小さく、C/S 比が小さい C-A-S-H には比較的多くの Al が置換しており、C/S 比が 1.2 程度で Al/Si 比は 0.9 程度であった。本試験では結晶化しやすい条件とするために石英型 SiO_2 微粉を添加して、C/S 比の小さい C-A-S-H を生成するように配合している。①50℃ 1w 試料では SiO_2 微粉の存在を示す Q4 のスペクトルと、XRD で石英が確認されており、反応が不十分で C/S 比がそれほど下がっていない C-A-S-H となっていたと予測されるが、1 年間の反応期間で SiO_2 微粉は消失しており、トバモライトが生成したことから、比較的 C/S 比の小さな（1 に近い）C-A-S-H が生成していると考えられる。それに伴って Al の置換率も増加したと考えられる。Richardson らのデータと比較しても Al の置換量は最大量に近かった。③80℃ 1y の試料ではトバモライトの存在を示す Q3 のスペクトルが観察されており、その面積比（存在比）は②50℃ 1y よりも多いことから、温度上昇によりトバモライトの生成量が増加したことがわかった。^{27}Al NMR では 4 配位の Al のスペクトルは②50℃ 1y の試料と同様に 65ppm と 56.5ppm の 2 つが確認された。前述したように 56.5ppm の Al[4]のスペクトルは C-A-S-H に起因するものではなく、65ppm のスペクトルのみが C-A-S-H 構造に存在する Al によるものだと考えた。C-A-S-H に存在する Al の割合は 48%と②50℃ 1y の試料とほとんど変わらなかった、この結果は ^{29}Si NMR の結果とも整合するものだった。また、②50℃ 1y の試料と同様に 56.5ppm、9.1ppm のスペクトルの存在から、非晶質のアルミネート系鉱物が存在していると考えている。



(a) ^{29}Si NMR スペクトル



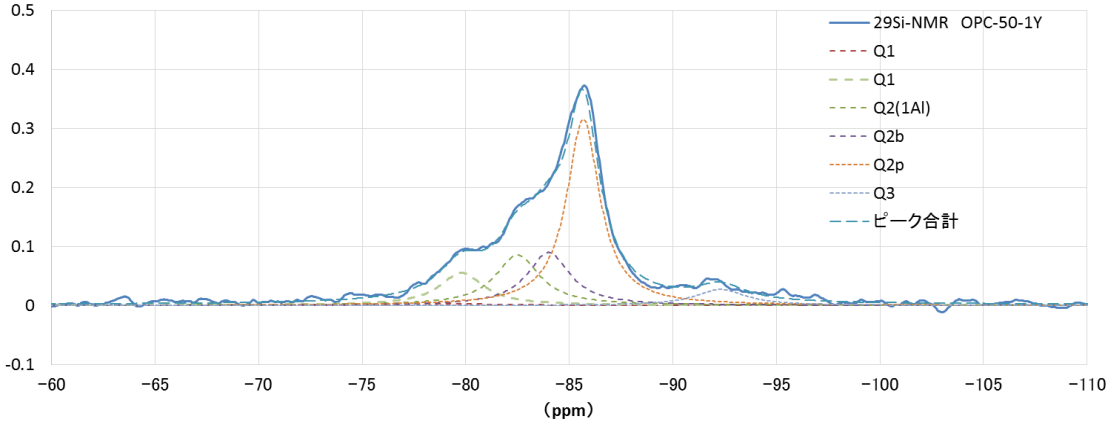
(b) ^{27}Al NMR スペクトル

図 4.1.4-2 ①50℃ 1w の NMR スペクトル

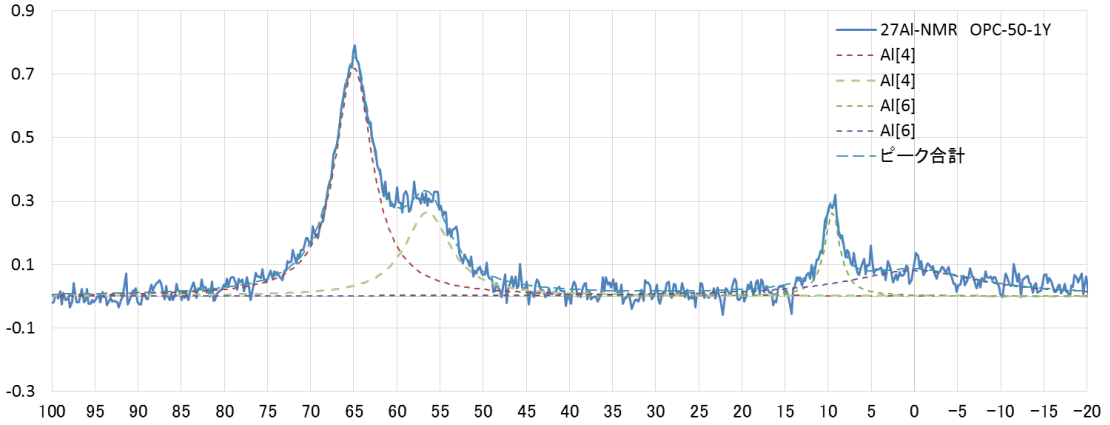
表 4.1.4-3 ① 50℃ 1w のピーク面積比

^{29}Si NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Q1	−79.0	0.35
Q1	−80.5	0.13
Q2(1Al)	−82.0	0.10
Q2b	−84.1	0.13
Q2p	−85.2	0.27
Q4	−107.5	0.03
MCL（平均鎖長）		4.32
C-S-H 中の Al/Si 比		0.05

^{27}Al NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Al[4]	72.8	0.05
Al[4]	67.7	0.20
Al[5]	36.3	0.06
Al[6]	13.2	0.26
Al[6]	9.7	0.08
Al[6]	4.4	0.12
Al[6]	2.4	0.23
Al[4] 割合		24.8



(a) ^{29}Si NMR スペクトル



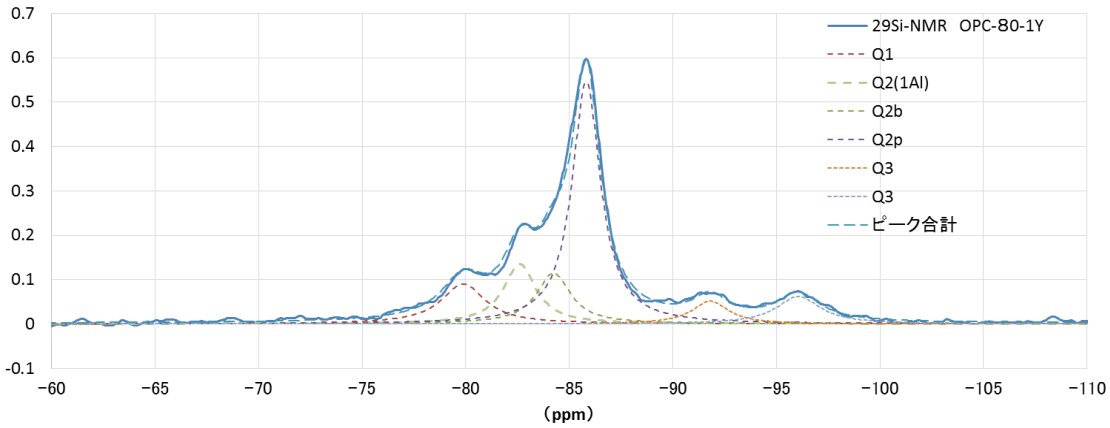
(b) ^{27}Al NMR スペクトル

図 4.1.4-3 ②50℃ 1y の NMR スペクトル

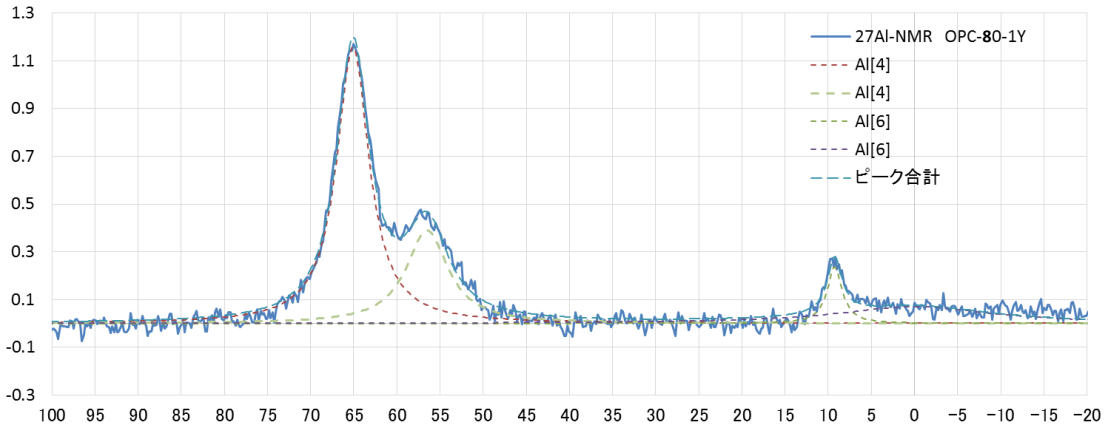
表 4.1.4-4 ②50℃ 1y のピーク面積比

^{29}Si NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Q1	−79.1	0.01
Q1	−79.8	0.11
Q2(1Al)	−82.5	0.17
Q2b	−84.0	0.17
Q2p	−85.7	0.47
Q3	−92.3	0.06
MCL（平均鎖長）		17.00
C-S-H 中の Al/Si 比		0.09

^{27}Al NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Al[4]	65.0	0.50
Al[4]	56.5	0.23
Al[6]	9.5	0.07
Al[6]	0.0	0.20
Al[4] 割合		72.5
C-A-S-H の Al[4] 割合		50.0



(a) ^{29}Si NMR スペクトル



(b) ^{27}Al NMR スペクトル

図 4.1.4-4 ③80℃ 1y の NMR スペクトル

表 4.1.4-5 ③80℃ 1y のピーク面積比

^{29}Si NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Q1	−79.9	0.12
Q2(1Al)	−82.6	0.14
Q2b	−84.2	0.12
Q2p	−85.8	0.48
Q3	−91.8	0.06
Q3	−96.1	0.08
MCL（平均鎖長）		15.11
C-S-H 中の Al/Si 比		0.08

^{27}Al NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
Al[4]	65.2	0.48
Al[4]	56.5	0.37
Al[4]	9.1	0.05
Al[6]	−1.4	0.10
Al[4] 割合		90.4
C-A-S-H の Al[4] 割合		48.0

4.1.5　セメント系材料の熱変質条件（C-S-H の結晶化条件）の把握のための試験のまとめ

合成 C-S-H および合成 C-A-S-H のトバモライト割合解析結果より、材齢 26w および 1y のトバモライト割合（結晶化度）を C/(S+A)で整理した図を図 4.1.5-1 に示す。

いずれの配合においても同じ C/(S+A)であれば温度が高い方が、結晶化は促進されていた。特に、C/(S+A)が 0.83 のトバモライト組成に近い配合の A/C=0 の 80℃、90℃および A/C=0.05 の 80℃において、結晶化が進んでいた。50℃条件において配合の違いによるトバモライト割合を比較すると、A/C=0 の C/(S+A)=0.83 の配合では結晶化がほとんど進んでいないが、Al を含む A/C=0.05 および A/C=0.2 の配合では、A/C=0 よりもトバモライト割合が大きい配合が見られた（図 4.1.5-1 の色付部分）。80℃以上の温度が高い場合には Al 含有の影響は明確でないが、50℃の場合には、Al を含有した配合の方が結晶化は促進されていた。NMR の結果より、XRD において結晶化のピークが明確な試料では、Al は Si 鎖に入り、トバモライト構造を形成していることが推察された。松井ら[19]は、トバモライトの Si 四面体中のブリッジングサイトの Si を Al に置換することにより生成エネルギーが低下することを量子化学計算より明らかにし、Al の含有はトバモライトの構造安定性に寄与し、トバモライトの生成を促進すると考察している。本試験においても、温度が 50℃と低い条件下では、Al が共存するケースの方がトバモライトへと変化しやすい環境であったことが考えられる。また、C/(S+A)=0.83 に近いほどトバモライトへと変化しやすことが推定されたが、1.0 付近の高 C/(S+A)配合においても 80℃では結晶化が進んでいることが確認された。一方、C/(S+A)が 0.7 付近の低 C/(S+A)配合では結晶化が認められなかった。水熱合成によるトバモライトの生成機構においては、液相中の C/S が高く維持されていると固相の C-S-H はトバモライトへの転化が促進されると報告されている[20]。本試験の C/(S+A)が高い配合では液相中の C/S が高く保たれ、トバモライト変化しやすい条件であったものと推測される。100℃以下に環境における C-S-H からトバモライトへの結晶化のメカニズムは、飽和蒸気圧下によるトバモライトの生成機構と変わらないことが考えられる。

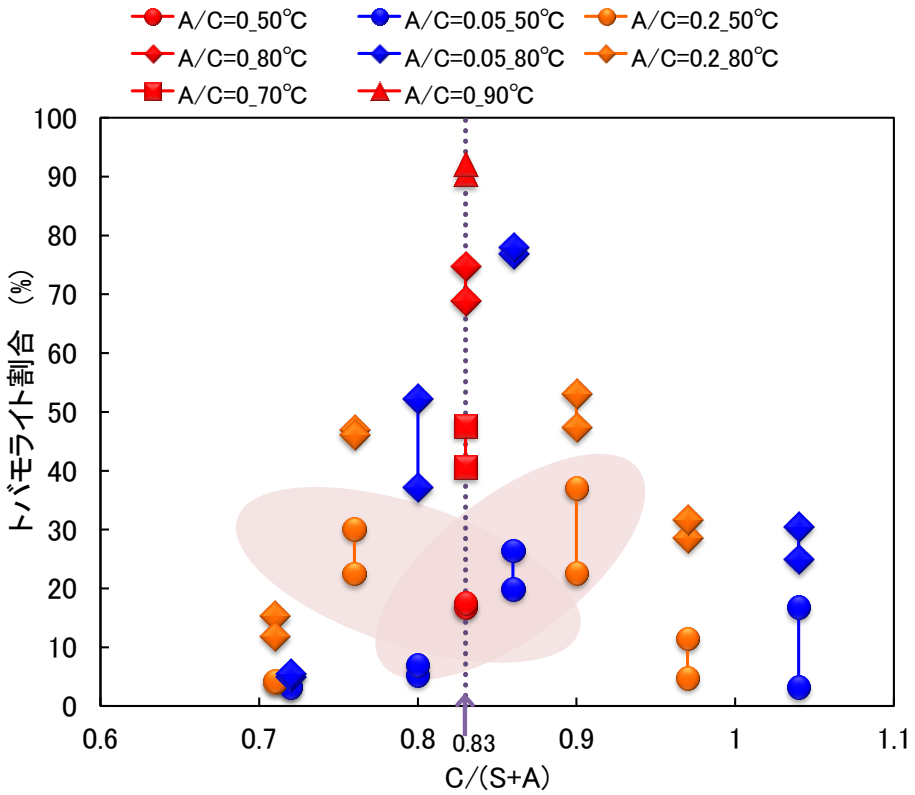


図 4.1.5-1　定温度試験 材齢 26w および 1 年の C/(S+A)とトバモライト割合

混合セメントの紛体試料による定温度試験では、反応期間 26 週で 80℃においては、結晶化の兆候であるトバモライトのピークが確認され、50℃条件下でも結晶化の兆候が確認された。混合セメントを用いた場合にも条件により C-S-H がトバモライトへと変化する可能性が確認された。50℃よりも 80℃条件の方がトバモライトのピークが明確になっていることから、温度による影響は大きいと言える。FAC15、FAC30 および SC10 の各セメントの違いによる結晶化への影響は、本試験では明確とならなかった。また、OPC を用いた定温度試験の NMR の結果から、XRD によりトバモライトのピークが確認された反応期間 1 年の試料の C-S-H は、構造中に Al を含有していることがわかった。合成 C-A-S-H の NMR の結果においても、結晶化した試料は構造中に Al を含有していることが確認された。セメントの水和により生成した C-S-H がトバモライトへと変化する条件としては、合成 C-S-H の結晶化条件と同様であり、C-S-H の C/S がトバモライト組成に近くなることである。C-S-H の C/S が低下する過程においては、C-S-H の構造中に Al を含有する C-A-S-H となり、この C-A-S-H は、Al を含有しない場合よりもトバモライトへと変化しやすいことが推察された。また、C-A-S-H のトバモライトへの過程には、環境温度の影響は大きく、温度が高い程結晶化しやすいことが明確となった。

4.2　セメント系材料の熱変質（C-S-H の結晶化）が材料物性値に及ぼす影響

平成 26 年度までの文献調査、経年コンクリートの分析及び前節 4.1　の定温度試験の結果等から、TRU 廃棄物の地層処分の制限温度 80℃[1]以下の条件下で、セメント系材料の主要な水和物である珪酸カルシウム水和物（以下、C-S-H）の結晶化の進行が懸念される。熱影響による C-S-H の結晶化は、機械的強度特性の変化、空隙率の変化による透水係数および拡散係数等の水理特性の変化、核種の収着性の変化など多岐にわたる影響が推定される。そのため、処分場の閉鎖時を起点とする長期挙動評価の初期条件へ C-S-H の結晶化の影響が及ぶ可能性がある。したがって、結晶化に関わる要因及び条件を整理していくのに加え、結晶化が物性値に及ぼす影響を明らかにし、初期条件の設定への影響や制限温度（80℃）への関係ついても明らかにする必要がある。

4.2　節では、セメント系材料の機械的特性及び物質移行特性等の各種物性値を支配する空隙特性へのセメント系材料の熱変質の影響を試験により把握することを目的として、硬化体を用いた定温度試験を実施し、C-S-H の結晶化による微細空隙構造の変化および物性に及ぼす影響について検討した。平成 27 年度から開始した普通ポルトランドセメント硬化体を用いた試験を継続すると共に、平成 28 年度からは混合セメント硬化体を用いた試験を開始した。

4.2.1　ペースト硬化体による定温度試験

(1)　ペースト硬化体試料

ペースト硬化体による定温度試験条件を表 4.2.1-1 に示す。ペースト硬化体を用いて定温度試験を行い、C-S-H の結晶化への確認および微細構造の変化を確認するため、次項のデータを取得した。ペースト硬化体試料は、骨材との反応を模擬するため、シリカ微粉末を添加した硬化体を作製し、十分に水和が進むまで 20℃で水中養生を行い、その後、20℃、50℃、80℃の定温度試験を開始した。本年度は、OPC 硬化体については 2 年の試料、混合セメント硬化体については 6 ヶ月まで試料を対象の評価を実施した。

表 4.2.1-1　ペースト硬化体の定温度試験条件

項　目	条　件
セメントの種類	①普通ポルトランドセメント(OPC)
	②FAC15[OPC にフライアッシュ 15%混合]
	③FAC30[OPC にフライアッシュ 30%混合]
	④SC10[OPC にシリカフューム 10%混合]
シリカ微粉末	シリカ微粉末(SiO_2):粒径 4 μm、高純度化学社製の試薬
ペースト配合	セメントにシリカ微粉を 40mass%混合，水／紛体比＝50mass%
養　生	①:20℃、水中養生 3 ヶ月 ②, ③, ④:20℃、水中養生 6 ヶ月
形　状	ペースト:2×2×3cm
温度の条件	20℃、50℃、80℃

(2) 分析方法

1) ペースト硬化体の質量および長さ変化

C-S-H の結晶化による密度の変化が、ペースト硬化体質量および寸法の変化に影響するか把握するために、時間変化によるデータ取得を実施した。硬化体質量は 1mg まで、長さはノギスを用いて 0.01mm まで計測した。初期試料の値を初期値とし、初期値からの変化率を求めた。

2) XRD による鉱物の同定

結晶化の状況を確認するため、硬化体を微粉砕し、XRD を測定し、鉱物の同定行った。測定条件を表 4.2.1-2 に示す。

表 4.2.1-2 XRD 測定条件

使用装置	X'Pert PRO MPDP（パナリティカル社製）
管電圧	45kV
管電流	40mA
走査範囲	5～60°
ステップ幅	0.02°

3) $Ca(OH)_2$ の定量

ペースト硬化体中の $Ca(OH)_2$ を定量するために TG-DTA 測定を行った。450℃付近に現れる $Ca(OH)_2$ の脱水量より、試料中に含有する $Ca(OH)_2$ 量を算出した。また、100℃から 1000℃までの重量減少量を結合水量として求め、ペースト硬化体の水和率の目安とした。なお、700℃付近に $CaCO_3$ の脱炭酸による重量減少が確認された場合には、その減少量より $CaCO_3$ の含有量を算出した。TG-DTA の測定条件を表 4.2.1-3 に示す。

表 4.2.1-3 TG-DTA の測定条件

装　置	条　件
使用装置	Thermo plus EVO2（リガク社製）
昇温速度	10℃/min
測定温度範囲	室温～1000℃
測定雰囲気	N_2 ガス，ガス流量 300ml/min
リファレンス	α-Al_2O_3
試料量	約 15mg

4) EPMA による Ca/Si モル比

C-S-H の C/S の変化を検討するため、電子線マイクロアナライザー（EPMA）による面分析測定を行い、Ca および Si の濃度分布測定結果した。この測定結果を用いて、測定領域の Ca/Si モル比を算出し、測定領域における C-S-H の Ca/Si を推定した。測定条件を表 4.2.1-4 に示す。

表 4.2.1-4　EPMA 測定条件

装　置	条　件
使用装置	JXA-8100（日本電子社製）
加速電圧	15kV／
照射電流	5×10^{-8}A
測定時間	40msec/ピクセル
分析元素	Ca、Si
分光結晶	TAP:Si, PET:Ca
標準試料	Ca, Si:Wollastonite（CaO：48.3mass%、SiO_2：51.7mass%）
プローブ径	＜0.5 μm
ピクセルサイズ	1×1 μm
ピクセル数	400×400（面分析範囲　400×400 μm）
視野数	3 視野

5)　水銀圧入法による空隙径分布

空隙構造の変化を把握するために、水銀圧入式ポロシメータによる空隙率および空隙径分布を測定した。測定条件を表 4.2.1-5 に示す。

表 4.2.1-5　水銀圧入式ポロシメータ測定条件

装　置	条　件
使用装置	オートポアⅣ9500(マイクロメリティクス社製)
測定範囲	0.5～60000psi(0.03～300μm 相当)
条件	水銀表面張力 484mN/m 接触角=130°

6)　SEM による水和物の形態観察

温度条件の違いによる C-S-H の形態の違いを検討するため、電子走査顕微鏡（SEM）によるペースト硬化体中の水和物の形態観察を行なった。SEM の観察条件を表 4.2.1-6 に示す。

表 4.2.1-6　SEM 観察条件

装　置	条　件
使用装置	SEM　SU-5000（日立ハイテクノロジー社製）
加速電圧	15kV
観察倍率	適宜調整

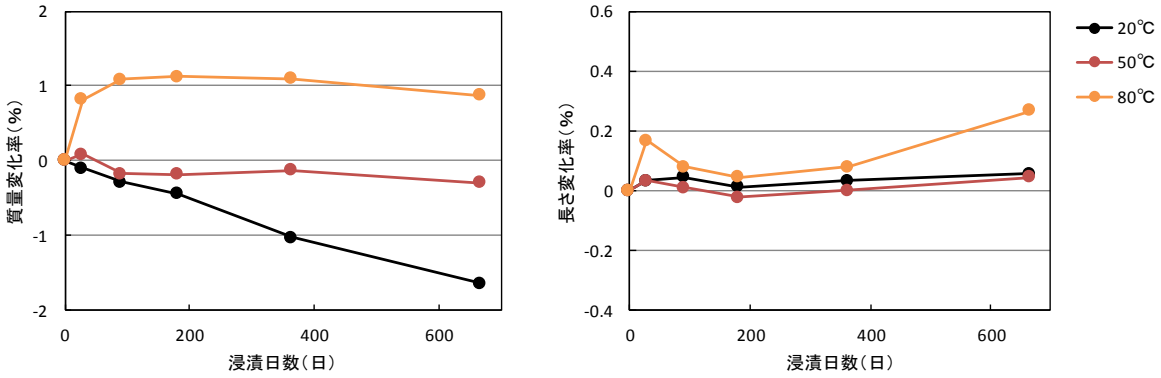
(3) 結果

1) ペースト硬化体の質量および長さ変化

ペースト硬化体の質量変化率および長さ変化率の経時変化を図 4.2.1-1～図 4.2.1-4 に示す。また、各測定結果値を表 4.2.1-7～表 4.2.1-10 に示す。

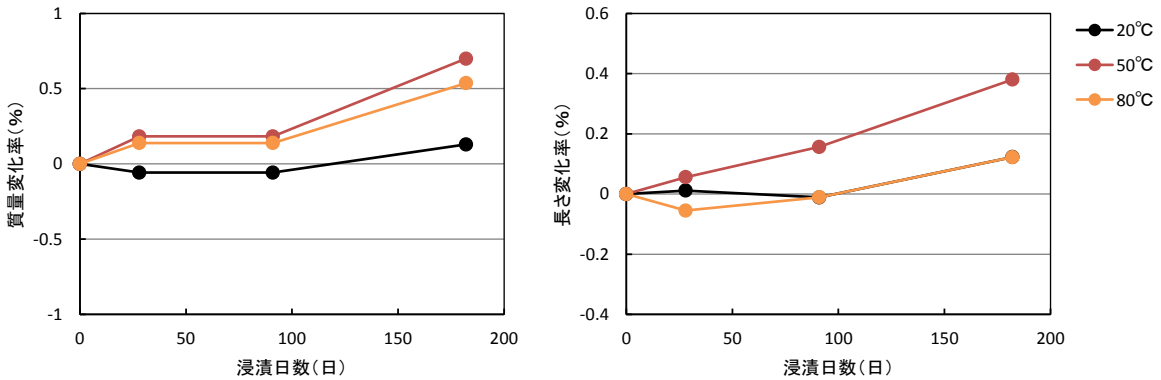
OPC の 20℃では、質量減少が見られた。硬化体からの浸漬液へセメント成分が溶解していることも考えられる。長さ変化では、80℃の 2y が大きくなっているように見えるが、さらに長期的なデータから変化傾向にあるかを判断する必要がある。

FAC15 では、質量および長さ変化ともプラス方向に変化している。FAC30 では、質量はプラス方向に変化しているが、長さ変化率はほとんど一定の値となった。SC10 では、50℃および 80℃で、質量および長さ変化率ともにプラス方向への変化が見られた。混合セメントにおいても変化しているように見える試料もあるが、ペーストの質量変化や長さ変化の測定においては、バラツキも大きいと考えられることからさらにデータを取得し、傾向を観察する必要があると考えられる。



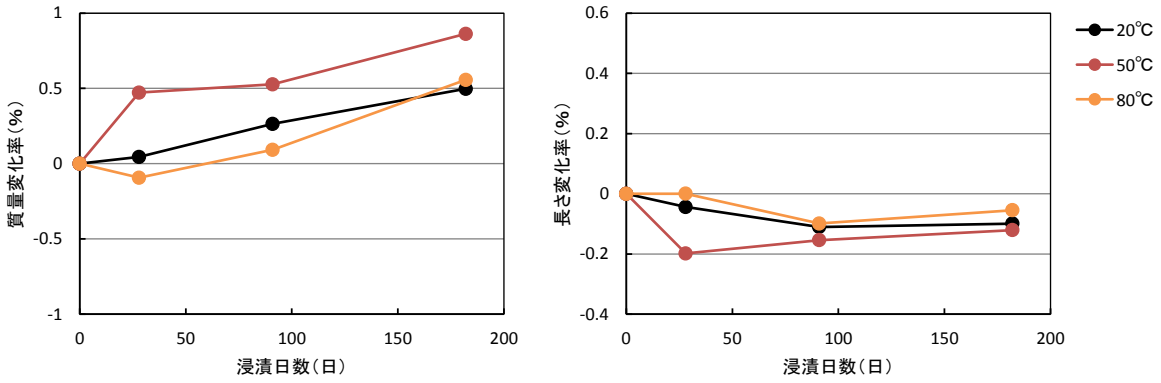
(a) 質量変化　　(b) 長さ変化

図 4.2.1-1　OPC ペースト硬化体の質量変化および長さ変化率



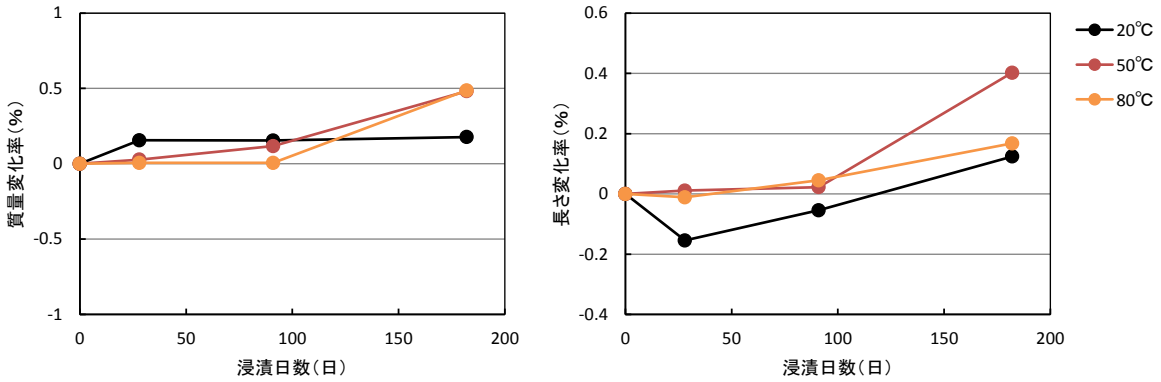
(a) 質量変化　　(b) 長さ変化

図 4.2.1-2　FAC15 ペースト硬化体の質量変化および長さ変化率



(a) 質量変化　　(b) 長さ変化

図 4.2.1-3　FAC30 ペースト硬化体の質量変化および長さ変化率



(a) 質量変化　　(b) 長さ変化

図 4.2.1-4　SC10 ペースト硬化体の質量変化および長さ変化率

表 4.2.1-7　OPC ペースト硬化体の質量

温度	N	初期	1ヶ月		3ヶ月		6ヶ月		1年		2年	
(℃)		質量(g)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)
20	①	22.043	22.021	−0.10	21.978	−0.29	21.945	−0.45	21.810	−1.06	21.669	−1.70
	②	21.856	21.827	−0.13	21.781	−0.34	21.744	−0.51	21.614	−1.11	21.497	−1.64
	③	22.125	22.108	−0.08	22.076	−0.22	22.039	−0.39	21.916	−0.94	21.774	−1.59
	Av.	—	—	−0.10	—	−0.29	—	−0.45	—	−1.04	—	−1.64
50	①	21.700	21.719	0.09	21.660	−0.18	211.657	−0.20	21.672	−0.13	21.648	−0.24
	②	21.657	21.670	0.06	21.610	−0.22	21.612	−0.21	21.620	−0.17	21.574	−0.38
	③	22.107	22.132	0.11	22.080	−0.12	22.073	−0.15	22.084	−0.10	22.050	−0.26
	Av.	—	—	0.09	—	−0.17	—	−0.19	—	−0.13	—	−0.29
80	①	21.964	22.149	0.84	22.207	1.11	22.215	1.14	22.213	1.13	22.164	0.91
	②	21.947	22.116	0.77	22.172	1.03	22.184	1.08	22.176	1.04	22.128	0.82
	③	21.927	22.113	0.85	22.175	1.13	22.181	1.16	22.173	1.12	22.122	0.89
	Av.	—	—	0.82	—	1.09	—	1.13	—	1.10	—	0.87

表 4.2.1-8　OPC ペースト硬化体の長さ変化

温度	N	初期	1ヶ月		3ヶ月		6ヶ月		1年		2年	
(℃)		長さ(mm)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)
20	①	30.00	29.98	−0.07	30.00	0.00	30.00	0.00	29.99	−0.03	30.00	0.00
	②	29.71	29.73	0.07	29.72	0.03	29.70	−0.03	29.72	0.03	29.73	0.07
	③	29.91	29.94	0.10	29.94	0.10	29.93	0.07	29.94	0.10	29.94	0.10
	Ave.	—	—	0.03	—	0.04	—	0.01	—	0.03	—	0.06
50	①	29.48	29.50	0.07	29.49	0.03	29.51	0.10	29.52	0.14	29.51	0.10
	②	29.39	29.38	−0.03	29.35	−0.14	29.35	−0.14	29.34	−0.17	29.37	−0.07
	③	29.97	29.99	0.07	30.01	0.13	29.96	−0.03	29.98	0.03	30.00	0.10
	Ave.	—	—	0.03	—	0.01	—	−0.02	—	0.00	—	0.04
80	①	29.97	29.99	0.07	29.97	0.00	29.98	0.03	29.98	0.03	30.01	0.13
	②	29.96	30.02	0.20	30.00	0.13	29.98	0.07	29.99	0.10	30.06	0.33
	③	29.92	29.95	0.10	29.95	0.10	29.93	0.03	29.95	0.10	30.02	0.33
	Ave.	—	—	0.17	—	0.08	—	0.04	—	0.08	—	0.27

表 4.2.1-9　混合セメントペースト硬化体の質量

温度	n=	初期値	1ヶ月			3ヶ月			6ヶ月		
		質量 (g)	質量 (g)	変化率 (%)	変化率 Ave. (%)	質量 (g)	変化率 (%)	変化率 Av. (%)	質量 (g)	変化率 (%)	変化率 Ave. (%)
FAC15											
20℃	①	582.4	582.6	0.03	0.03	582.4	0.00	0.00	582.8	0.07	0.07
	②	582.9	583.1	0.03		582.9	0.00		583.2	0.05	
	③	581.1	581.3	0.03		581.1	0.00		581.6	0.09	
50℃	①	574	574	0.00	−0.01	573.7	−0.05	−0.04	573.5	−0.09	−0.02
	②	577.2	577.1	−0.02		577	−0.03		577.2	0.00	
	③	576.1	576.1	0.00		575.9	−0.03		576.2	0.02	
80℃	①	574.5	572.6	−0.33	−0.35	572.3	−0.38	−0.40	572.6	−0.33	−0.35
	②	573.1	570.9	−0.38		570.6	−0.44		571.0	−0.37	
	③	575.2	573.2	−0.35		573	−0.38		573.1	−0.37	
FAC30											
20℃	①	582.4	582.6	0.03	0.03	582.4	0.00	0.00	582.8	0.07	0.07
	②	582.9	583.1	0.03		582.9	0.00		583.2	0.05	
	③	581.1	581.3	0.03		581.1	0.00		581.6	0.09	
50℃	①	574	574	0.00	−0.01	573.7	−0.05	−0.04	573.5	−0.09	−0.02
	②	577.2	577.1	−0.02		577	−0.03		577.2	0.00	
	③	576.1	576.1	0.00		575.9	−0.03		576.2	0.02	
80℃	①	574.5	572.6	−0.33	−0.35	572.3	−0.38	−0.40	572.6	−0.33	−0.35
	②	573.1	570.9	−0.38		570.6	−0.44		571.0	−0.37	
	③	575.2	573.2	−0.35		573	−0.38		573.1	−0.37	
SC10											
20℃	①	575.5	575.6	0.02	0.01	575.4	−0.02	−0.03	575.4	−0.02	−0.02
	②	571.4	571.4	0.00		571.1	−0.05		571.2	−0.04	
	③	576.8	576.9	0.02		576.6	−0.03		576.7	−0.02	
50℃	①	575	575	0.00	−0.01	574.8	−0.03	−0.04	574.8	−0.03	−0.02
	②	575.6	575.5	−0.02		575.3	−0.05		575.4	−0.03	
	③	574.3	574.3	0.00		574.1	−0.03		574.3	0.00	
80℃	①	578.7	577.3	−0.24	−0.25	576.9	−0.31	−0.32	577.1	−0.28	−0.29
	②	573.6	572.1	−0.26		571.7	−0.33		571.8	−0.31	
	③	581.6	580.2	−0.24		579.8	−0.31		579.9	−0.29	

表 4.2.1-10　混合セメントペースト硬化体の長さ変化

温度 (℃)	N	初期	1ヶ月		3ヶ月		6ヶ月	
		長さ(mm)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)
FAC15								
20	①	29.83	29.87	0.13	29.83	0.00	29.87	0.13
	②	29.86	29.85	−0.03	29.85	−0.03	29.90	0.13
	③	30.15	30.13	−0.07	30.15	0.00	30.18	0.10
	Ave.	―	―	0.01	―	−0.01	―	0.12
50	①	29.82	29.85	0.10	29.86	0.13	29.94	0.40
	②	29.83	29.84	0.03	29.92	0.30	29.96	0.44
	③	29.76	29.77	0.03	29.77	0.03	29.85	0.30
	Ave.	―	―	0.06	―	0.16		0.38
80	①	29.93	29.93	0.00	29.95	0.07	30.00	0.23
	②	30.06	30.05	−0.03	30.07	0.03	30.11	0.17
	③	30.19	30.15	−0.13	30.15	−0.13	30.18	−0.03
	Ave.	―	―	−0.06	―	−0.01	―	0.12
FAC30								
20	①	30.18	30.16	−0.07	30.14	−0.13	30.14	−0.13
	②	30.24	30.19	−0.17	30.16	−0.26	30.17	−0.23
	③	30.13	30.16	0.10	30.15	0.07	30.15	0.07
	Ave.	―	―	−0.04	―	−0.11	―	−0.10
50	①	30.04	30.07	0.10	30.10	0.20	30.13	0.30
	②	30.10	30.11	0.03	30.08	−0.07	30.10	0.00
	③	30.22	30.00	−0.73	30.04	−0.60	30.02	−0.66
	Ave.	―	―	−0.20	―	−0.15	―	−0.12
80	①	30.15	30.16	0.03	30.17	0.07	30.16	0.03
	②	30.14	30.14	0.00	30.15	0.03	30.18	0.13
	③	30.32	30.31	−0.03	30.20	−0.40	30.22	−0.33
	Ave.	―	―	0.00	―	−0.10	―	−0.05
SC10								
20	①	29.69	29.71	0.07	29.76	0.24	29.79	0.34
	②	30.10	29.93	−0.56	29.97	−0.43	29.98	−0.40
	③	29.91	29.92	0.03	29.92	0.03	30.04	0.43
	Ave.	―	―	−0.15	―	−0.05	―	0.12
50	①	29.86	29.84	−0.07	29.89	0.10	29.92	0.20
	②	29.81	29.79	−0.07	29.81	0.00	30.03	0.74
	③	29.91	29.96	0.17	29.90	−0.03	29.99	0.27
	Ave.	―	―	0.01	―	0.02	―	0.40
80	①	29.67	29.66	−0.03	29.73	0.20	29.71	0.13
	②	30.00	29.99	−0.03	29.97	−0.10	30.02	0.07
	③	29.91	29.92	0.03	29.92	0.03	30.00	0.30
	Ave.	―	―	−0.01	―	0.05	―	0.17

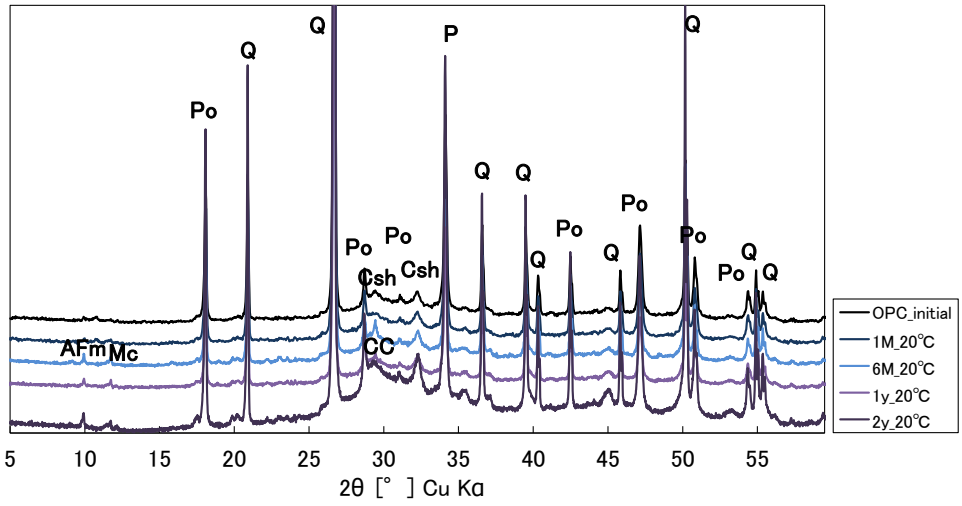
2) XRD による鉱物の同定

OPC ペースト硬化体の XRD 測定結果を図 4.2.1-5 に示す。OPC ペースト硬化体は、2 年まで材齢が経過したが 80℃においてもトバモライトのピークは確認されなかった。材齢 1 年と 2 年では、XRD 測定結果においては変化が認められなかった。

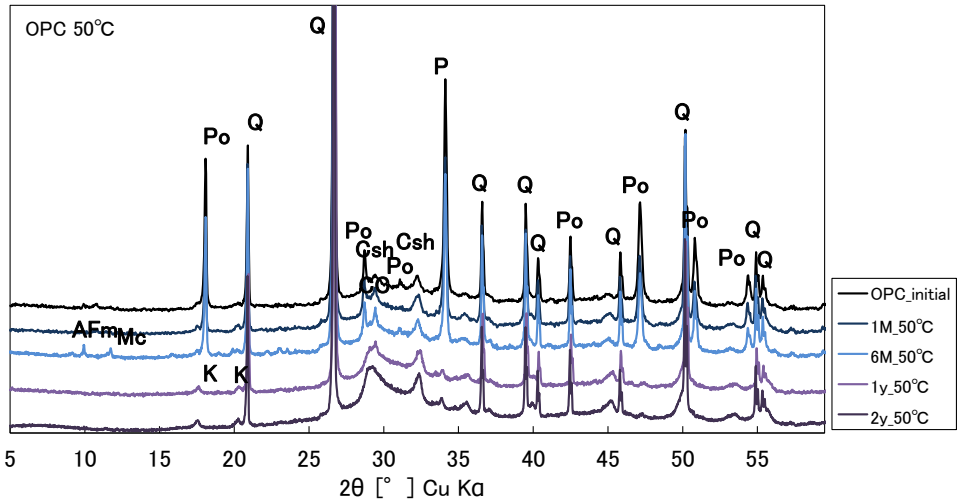
20℃の混合セメント硬化体の XRD 測定結果を図 4.2.1-6 に、50℃の XRD 測定結果を図 4.2.1-7 に、80℃の XRD 測定結果を図 4.2.1-8 に示す。

FAC15 および SC10 の 20℃では、6M まで材齢が経過しても初期からあまり変化は見られなかった。FAC30 では、初期試料に比較してポルトランダイト（$Ca(OH)_2$）のピークが小さくなっていた。フライアッシュの混合量が多い FAC30 では、ポゾラン反応が進み、$Ca(OH)_2$ が消費されたものと考えられる。50℃および 80℃では、FAC15、FAC30、SC10 のいずれのセメントもポルトランダイト（$Ca(OH)_2$）のピークが小さくなっている、または検出されなくなり、$Ca(OH)_2$ が反応していることがわかった。養生温度が高いことにより、フライアッシュおよびシリカフュームの混合率が少ない FAC15 および SC10 においても反応が促進され、$Ca(OH)_2$ が消費されたものと考えられる。結晶化への変化においては、20℃および 50℃の条件では、トバモライトのピークは検出されなかった。FAC30 の 80℃、6M において、2θ=29° の C-S-H にピークの高角側にショルダーピークが確認できる。さらに、このピークが明確になるか確認する必要はあるが、硬化体試料においても C-S-H がトバモライトへと変遷していることが考えられる。

Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite AFm:Monosulfate, Mc:Monocarbonate



Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite, K:katoite, AFm:Monosulfate, Mc:Monocarbonate



Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite, K:katoite

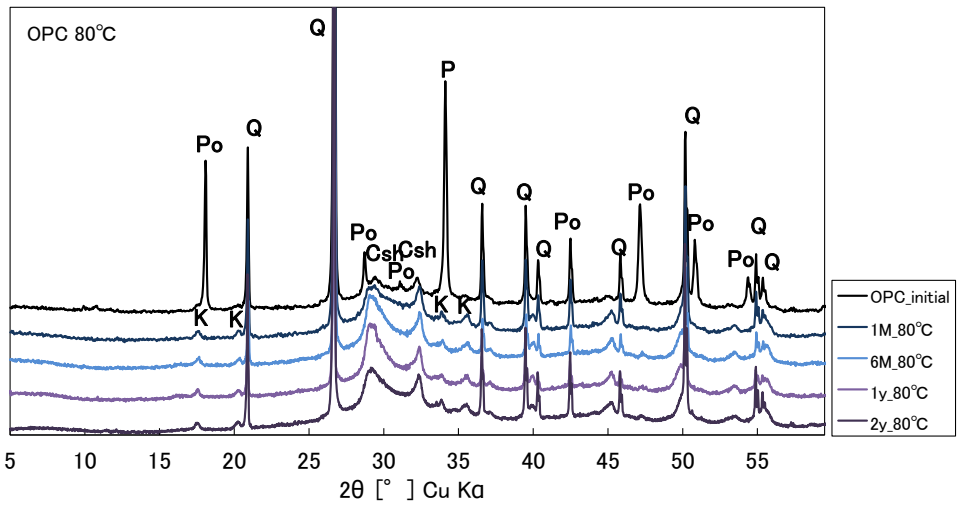


図 4.2.1-5 OPC ペースト硬化体の XRD 測定結果

（上：20℃，中：50℃，下：80℃）

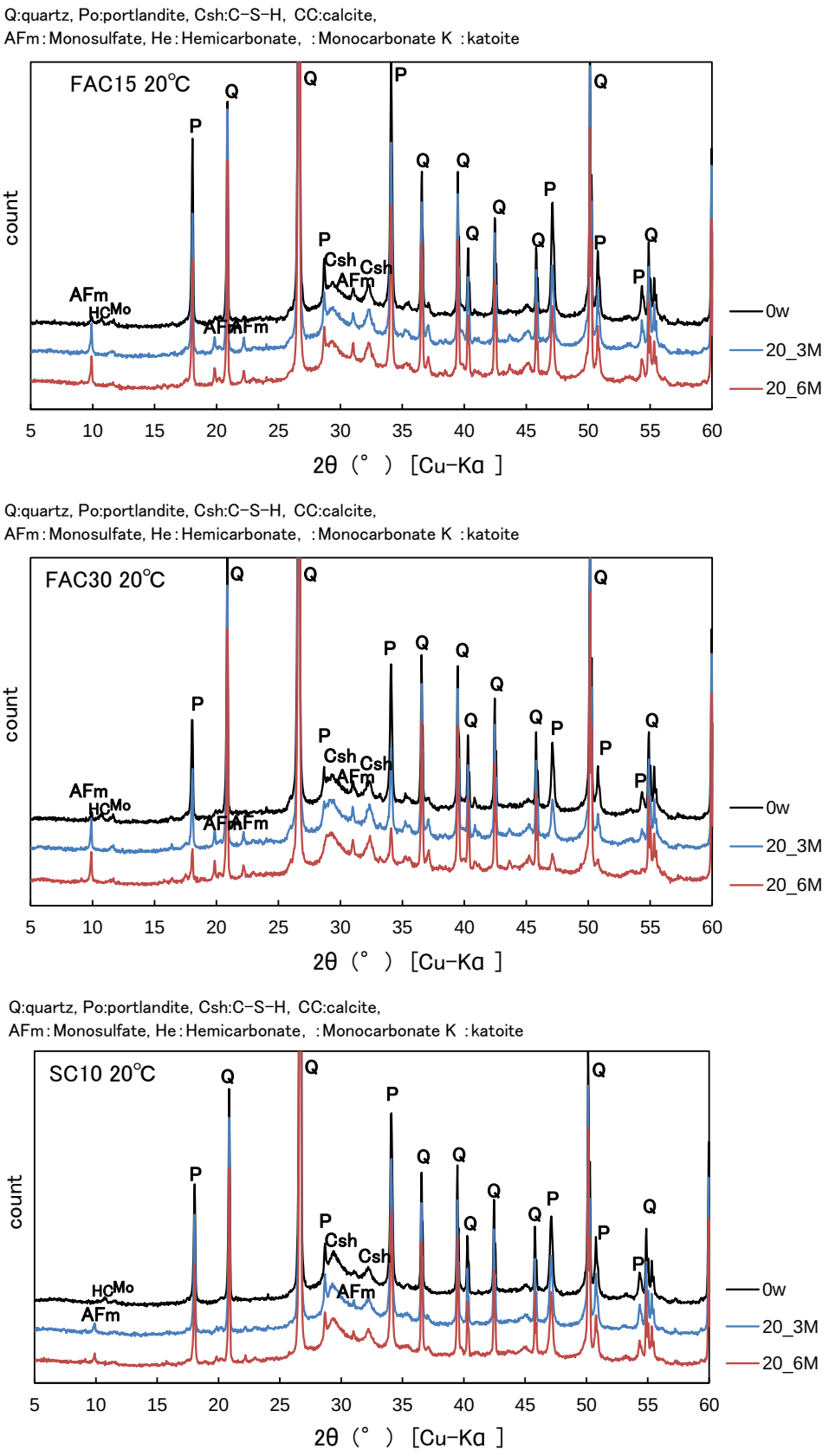


図 4.2.1-6　20℃　混合セメントペースト硬化体の XRD 測定結果
（上：FAC15，中：FAC30，下：SC10）

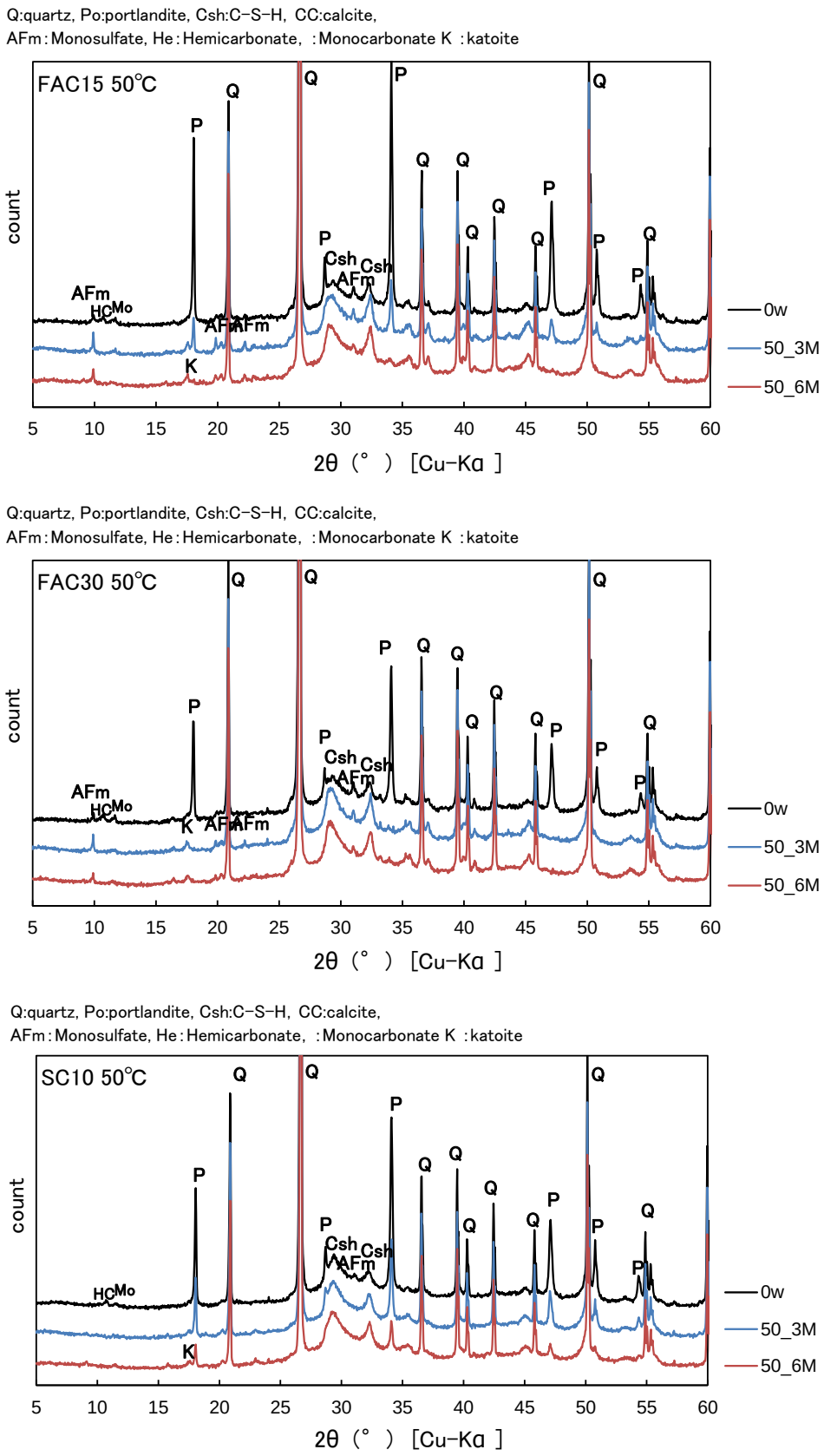


図 4.2.1-7　50℃　混合セメントペースト硬化体の XRD 測定結果
（上：FAC15，中：FAC30，下：SC10）

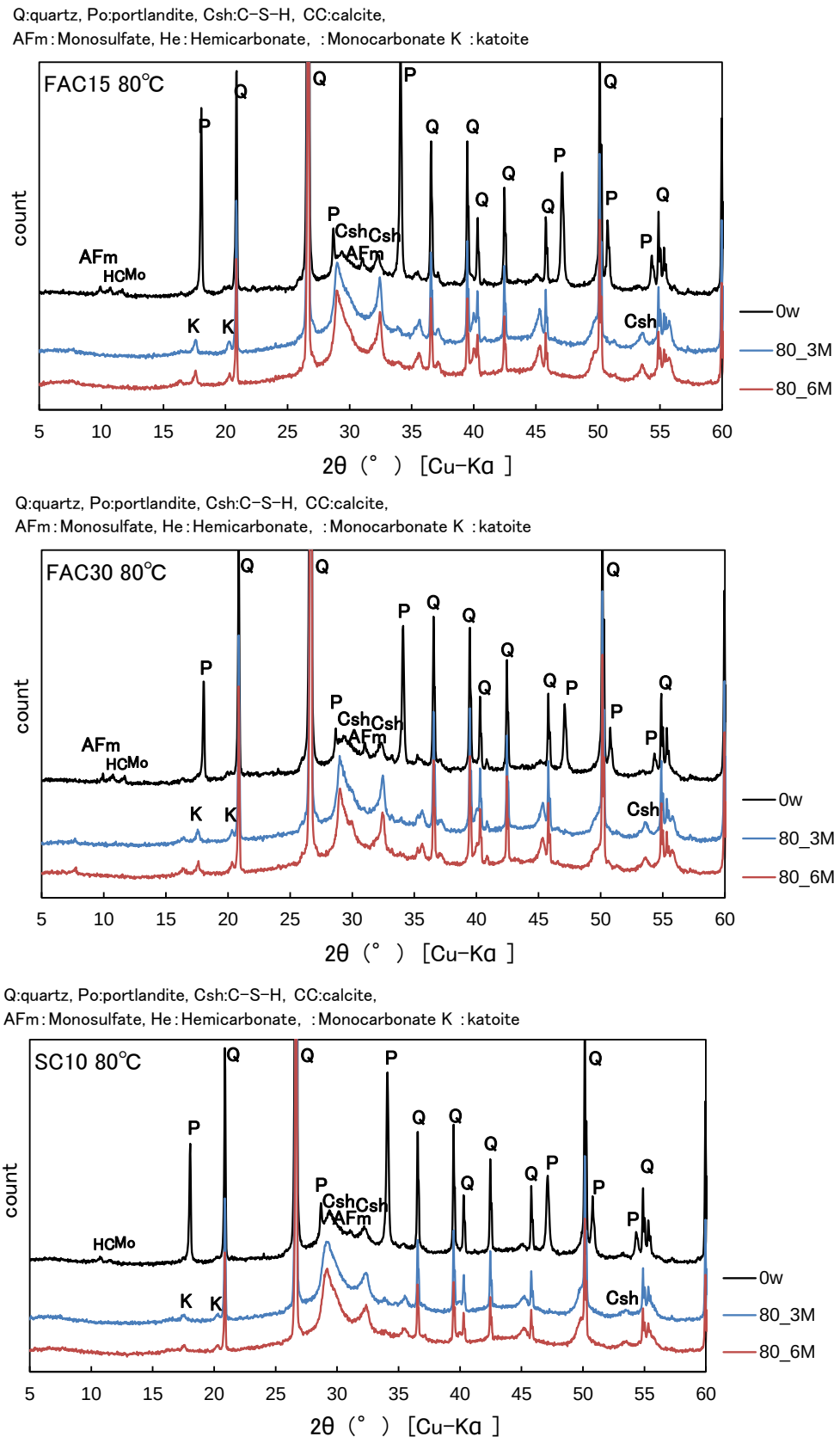


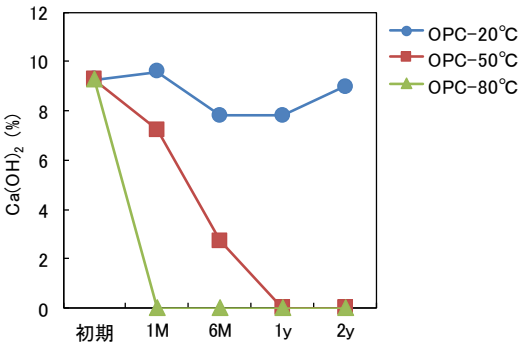
図 4.2.1-8　80℃　混合セメントペースト硬化体の XRD 測定結果
（上：FAC15，中：FAC30，下：SC10）

3)　$Ca(OH)_2$ の定量

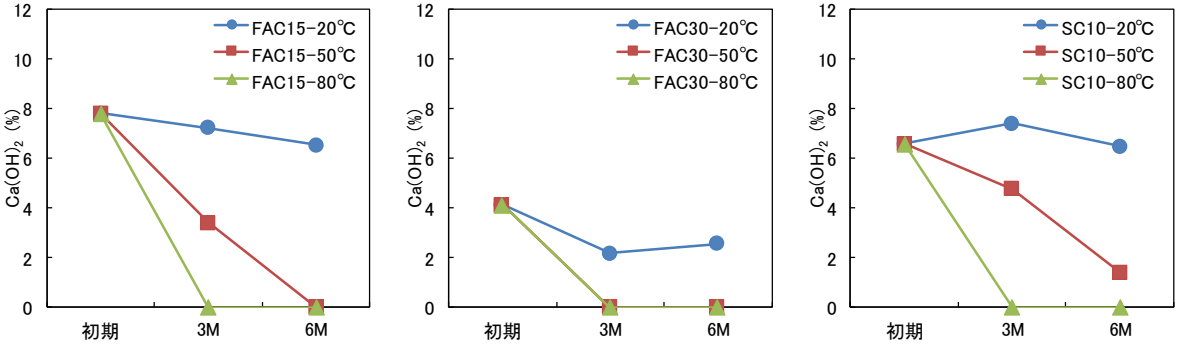
TG 測定結果より求めた $Ca(OH)_2$ の定量結果を図 4.2.1-9 に、TG-DTA の測定結果を表 4.2.1-11 に示す。

OPC 場合、20℃では材齢が経過しても $Ca(OH)_2$ 量はほとんど変化がなく、シリカと反応していないことが分かる。50℃および 80℃では、材齢の経過とともに $Ca(OH)_2$ 量は少なくなり、80℃では材齢 3M、50℃では材齢 1y の段階で $Ca(OH)_2$ 量はすべて反応していた。50℃以上の温度条件では、水和により生成した $Ca(OH)_2$ は、結晶質のシリカと反応し消費されることが確認された。

フライアッシュを混合した FAC15、FAC30 の 20℃では、初期試料と比較すると、材齢 6M で $Ca(OH)_2$ が減少した。SC10 の場合は、20℃では、$Ca(OH)_2$ 量に大きな変化は見られなかった。50℃および 80℃では、FAC15、FAC30、SC10 のいずれのセメントにおいても材齢とともに $Ca(OH)_2$ 量は減少し、材齢 6M ではほとんど消失していた。前述の通り OPC において、20℃では結晶質のシリカと $Ca(OH)_2$ は反応せず、50℃以上の条件で反応していることが確認された。同様に混合セメントの場合も考えると、20℃では結晶質シリカはほとんど反応せず、ポゾラン材と $Ca(OH)_2$ の反応が支配していると考えられる。50℃および 80℃では結晶質のシリカも反応するため、未反応のポゾラン材および結晶質のシリカが Si 源となり、$Ca(OH)_2$ と反応し C-S-H を生成しているものと考えられる。



(a) OPC



(a) FAC15　　(b) FAC30　　(c) SC10

図 4.2.1-9　$Ca(OH)_2$ 量

表 4.2.1-11　TG-DTA 測定結果

セメント	材齢	結合水量(%)※	$Ca(OH)_2$(%)		$CaCO_3$(%)	
		(100-1000℃)	減少量	生成量	減少量	生成量
OPC	初期試料	12.8	2.3	9.3	—	—
	20℃ 1M	12.2	2.3	9.6	—	—
	20℃ 6M	13.4	1.9	7.8	0.7	1.5
	20℃ 1y	13.1	1.9	7.8	0.5	1.1
	20℃ 2y	12.1	2.2	9.0	—	—
	50℃ 1M	11.9	1.8	7.2	—	—
	50℃ 6M	12.1	0.7	2.7	0.4	0.8
	50℃ 1y	12.0	—	—	—	—
	50℃ 2y	12.0	—	—	—	—
	80℃ 1M	12.0	—	—	—	—
	80℃ 6M	12.1	—	—	—	—
	80℃ 1y	11.9	—	—	—	—
	80℃ 2y	12.3	—	—	—	—
FAC15	初期試料	11.8	1.9	7.8	1.0	2.3
	20℃ 3M	12.4	1.8	7.2	-	-
	20℃ 6M	12.6	1.6	6.5	-	-
	50℃ 3M	12.1	0.8	3.4	-	-
	50℃ 6M	12.1	-	-	-	-
	80℃ 3M	11.9	-	-	-	-
	80℃ 6M	12.0	-	-	-	-
FAC30	初期試料	10.8	1.0	4.1	0.3	0.7
	20℃ 3M	10.3	0.5	2.2	-	-
	20℃ 6M	11.3	0.6	2.5	-	-
	50℃ 3M	10.9	-	-	-	-
	50℃ 6M	10.8	-	-	-	-
	80℃ 3M	9.9	-	-	-	-
	80℃ 6M	10.3	-	-	-	-
SC10	初期試料	12.0	1.6	6.6	0.4	0.9
	20℃ 3M	12.5	1.8	7.4	-	-
	20℃ 6M	11.6	1.6	6.5	-	-
	50℃ 3M	12.0	1.2	4.8	-	-
	50℃ 6M	11.7	0.3	1.4	-	-
	80℃ 3M	11.8	-	-	-	-
	80℃ 6M	11.9	-	-	-	-

※結合水量:100℃から 1000℃までの重量減少率

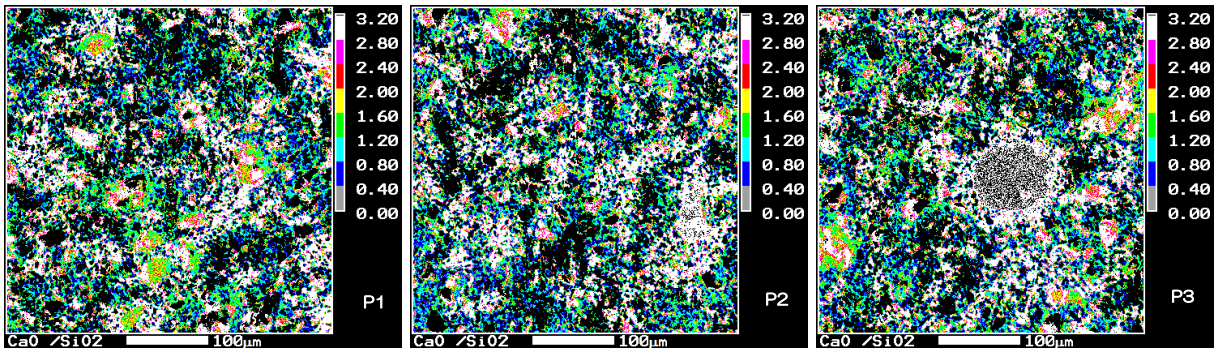
4) EPMA による Ca/Si モル比

EPMA の測定は、1 試料に付き 3 視野について行い、測定領域の C/S 分布を求めた。求めた 3 視野の C/S 分布を合算し、C/S を 0.1 刻みでピクセル数のヒストグラムを図示した。通常 OPC ペーストでは C-S-H が主要な水和物であるため、測定範囲においては C-S-H が存在するピクセル（測定点）が最も多くなり、C/S で整理すると C-S-H の C/S に近い値の中央値を有する正規分布形状となる。シリカを添加した本試験の試料においても同様に整理し、C-S-H の C/S を推定した。OPC の EPMA 測定結果を図 4.2.1-10～図 4.2.1-12 に示す。

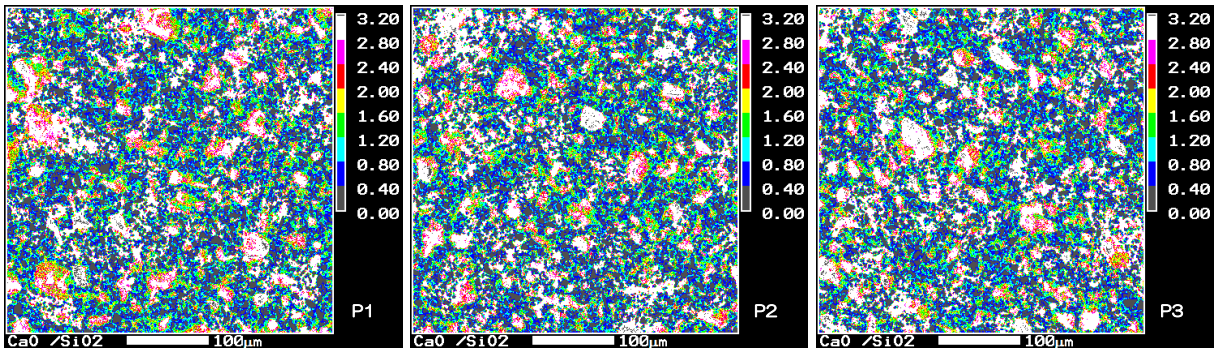
20℃ 2y の C/S 分布は、C/S が高い白色部分と C/S が低い黒色部分が混在する結果となった。高 C/S 領域では、OPC のみが反応し、高 C/S の C-S-H や $Ca(OH)_2$ が主に存在する。一方、低 C/S 領域では、主にシリカが反応せずにそのまま存在する領域となっている。材齢が 1M から 2y まで経過しても C/S 分布には大きな違いは見られなかった。ヒストグラムの結果においても C/S＜0.4 および C/S＜3 にあたるピクセルが多く存在し、C/S に対する正規分布の形状が見られず、C-S-H の C/S を推定することはできなかった。

50℃ 2y の C/S 分布では C/S=1.2～1.6 の領域が多くを占めている。材齢 1M の C/S 分布では高 C/S 領域である白色部分が見られるが、材齢が進むと C/S が高い領域が減少し、同一色に変化している。TG から求めた $Ca(OH)_2$ 量の変化からも、材齢の経過とともにその量が減少していることから、シリカと $Ca(OH)_2$ の反応により C-S-H が生成しているためと考えられる。ヒストグラムにおいても材齢 1y および 2y では C/S=1.1 に中央値が存在する。測定領域において C-S-H の存在する割合が増加したため、正規分布の形状が現れたものと考えられる。50℃ 2y の試料の C-S-H は C/S=1.1 程度と考えられる。

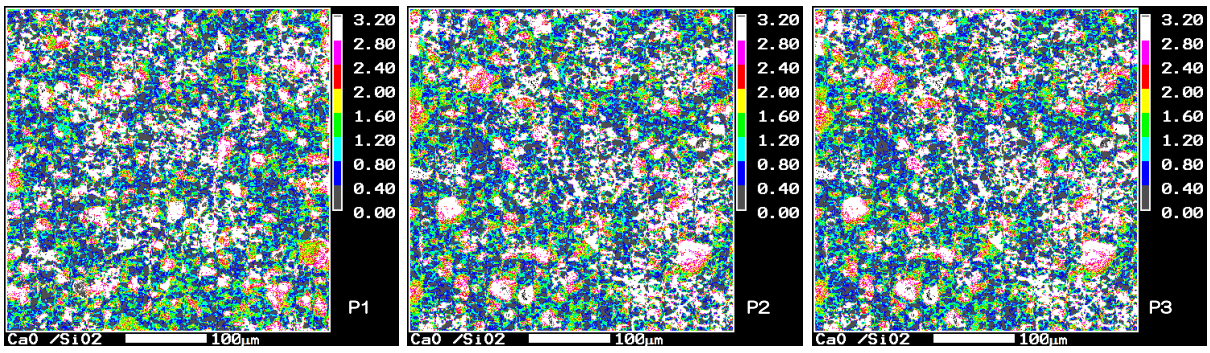
80℃の C/S 分布では、材齢 1M から高 C/S の白色部分は少なく、材齢の経過とともに C/S は低下した。TG の測定結果では、材齢 1M で $Ca(OH)_2$ は検出されなかったことから、シリカと $Ca(OH)_2$ が反応し、測定領域において C-S-H が占める割合が多くなっていると考えられる。C/S のヒストグラムからも、材齢の経過とともに中央値が低い値へと変化していた。C/S の高い C-S-H が生成し、材齢の経過に伴い C-S-H の C/S は低い方へと変化していることが推察された。材齢 1y および 2y では、ヒストグラムの中央値は両者とも C/S=0.9 であるが、2y においては C/S=0.8 にクラス分けされたピクセル数が多く、材齢 1y から 2y にかけて C/S はさらに低下していることが考えられる。



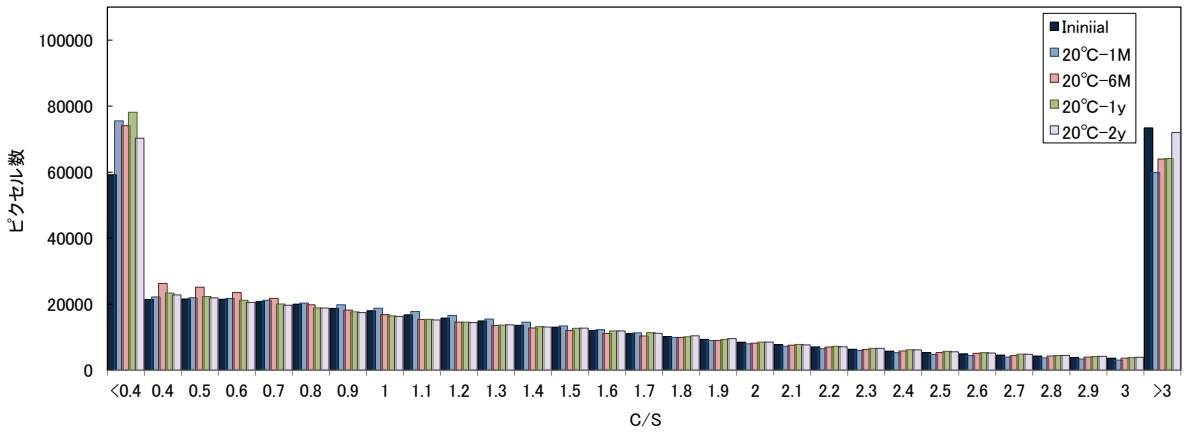
(a) 20℃_1M C/S 分布



(b) 20℃_6M C/S 分布

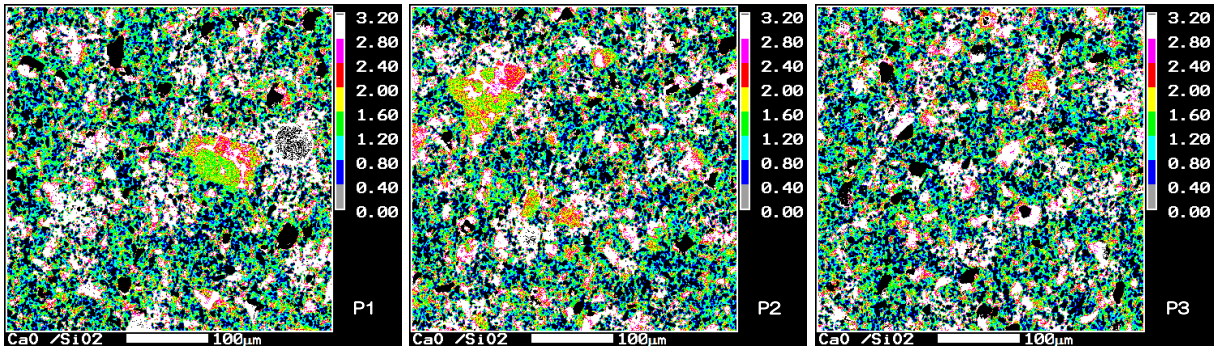


(c) 20℃_2y C/S 分布

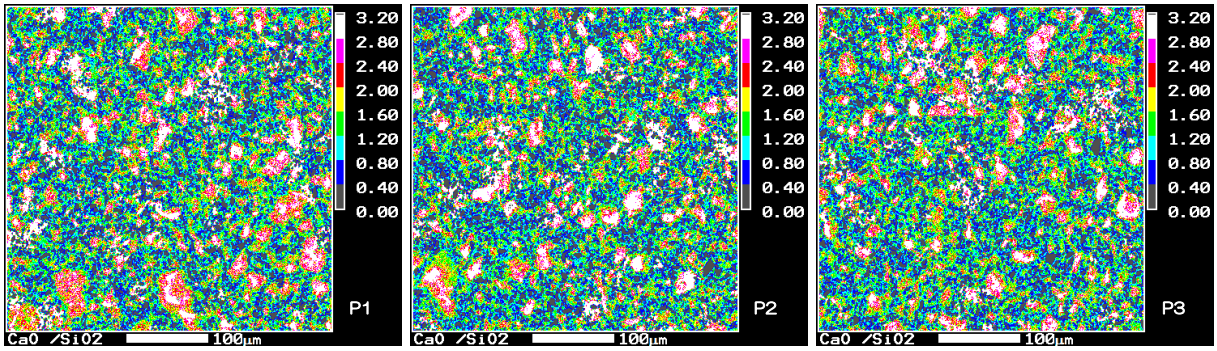


(d) 20℃試料の C/S ヒストグラム

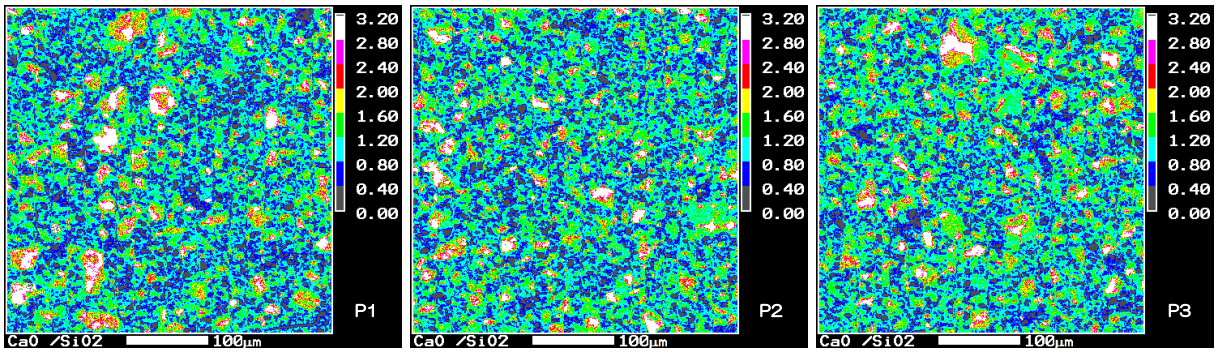
図 4.2.1-10　OPC, 20℃試料の EPMA 測定結果



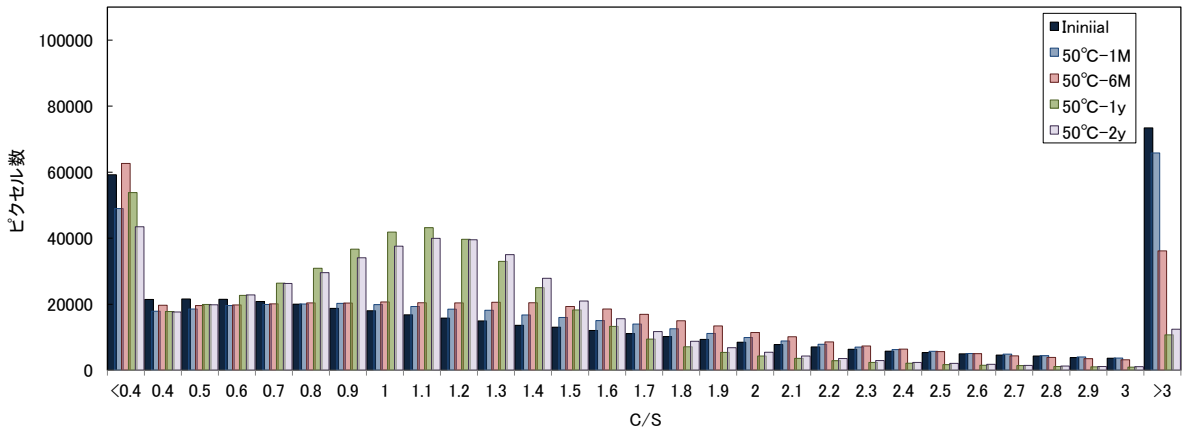
(a) 50℃_1M C/S 分布



(b) 50℃_6M C/S 分布

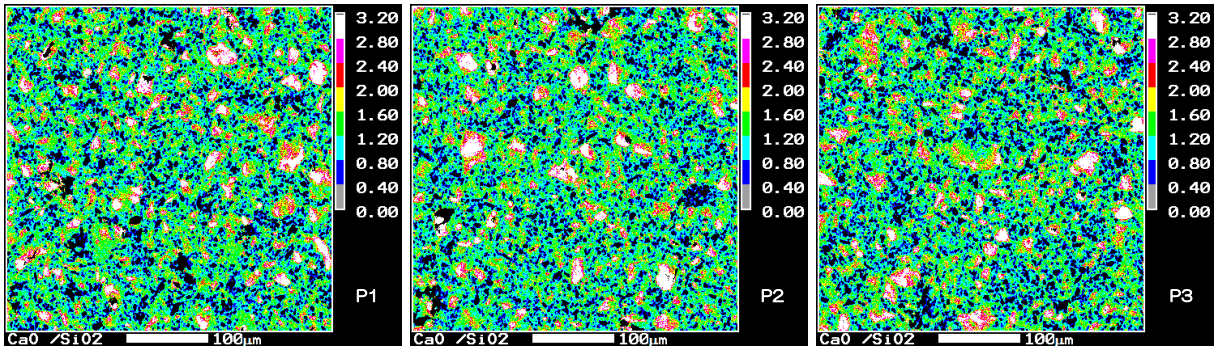


(c) 50℃_2y C/S 分布

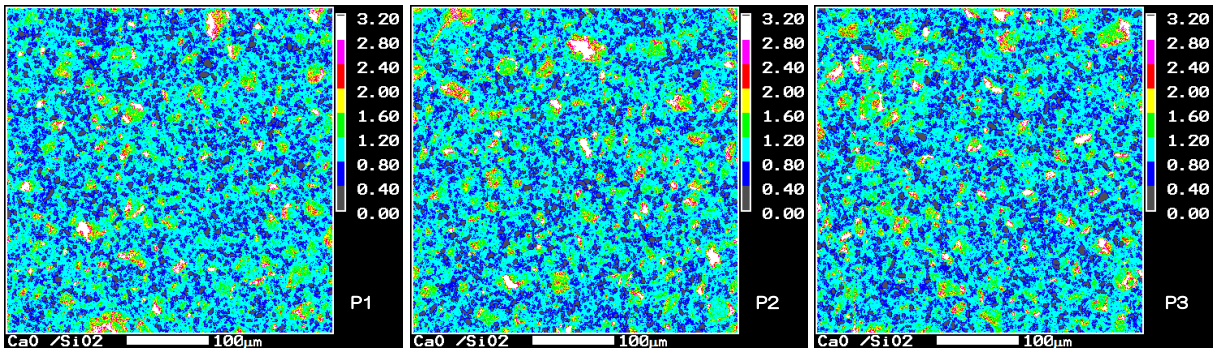


(d) 50℃試料の C/S ヒストグラム

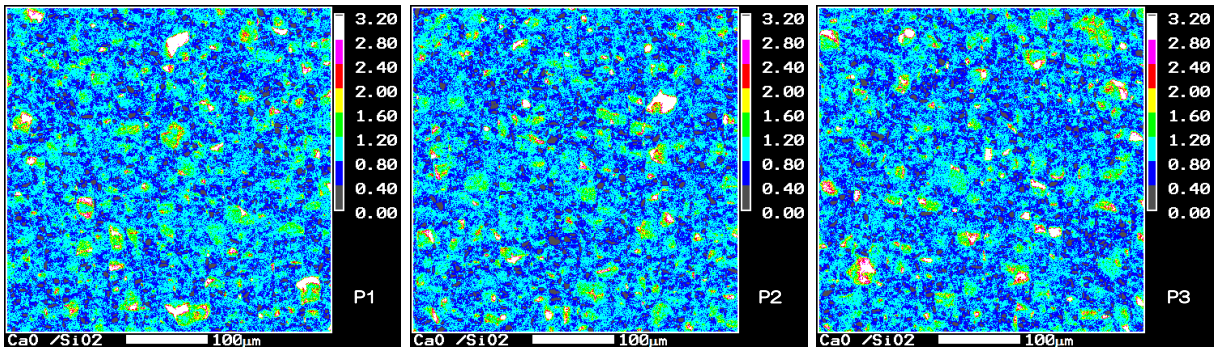
図 4.2.1-11　OPC, 50℃試料の EPMA 測定結果



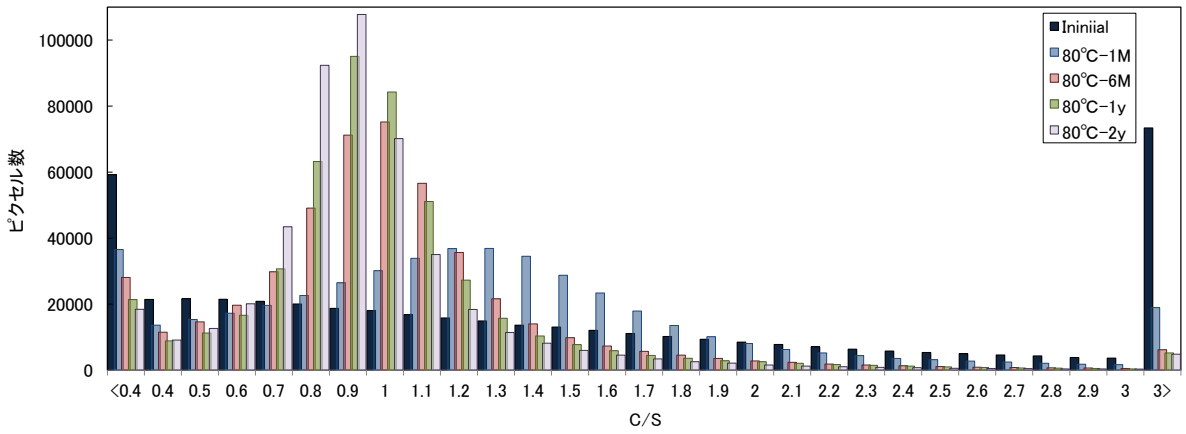
(a) 80℃_1M C/S 分布



(b) 80℃_6M C/S 分布



(c) 80℃_2y C/S 分布



(d) 80℃試料の C/S ヒストグラム

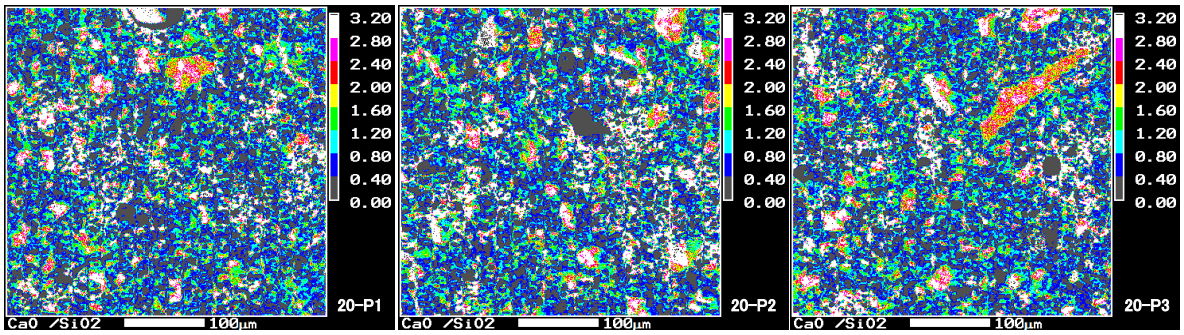
図 4.2.1-12　OPC, 80℃試料の EPMA 測定結果

FAC15 の EPMA 測定結果を図 4.2.1-13～図 4.2.1-15 に、FAC30 の EPMA 測定結果を図 4.2.1-16～図 4.2.1-18 に、SC10 の測定結果を図 4.2.1-19～図 4.2.1-21 に示す。

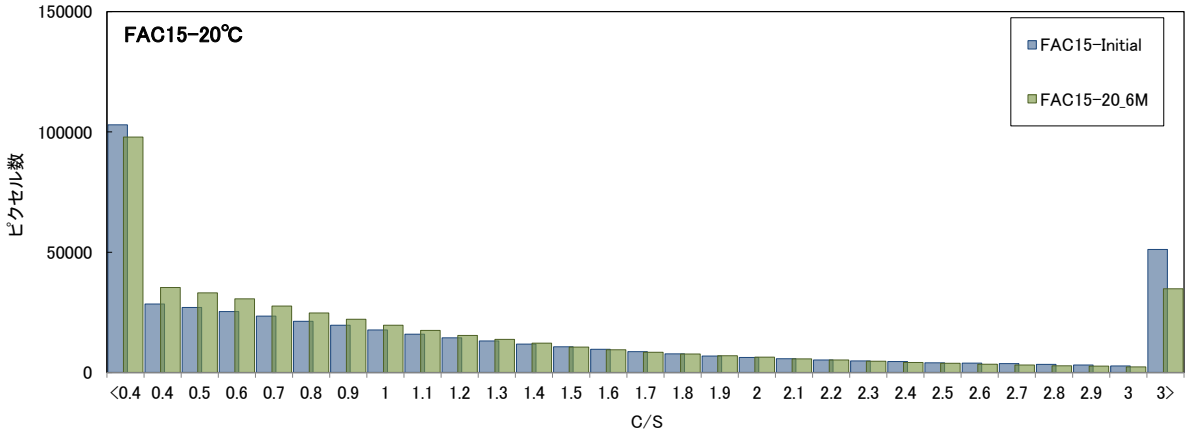
FAC15 20℃の C/S 分布では、C/S＜0.8 の範囲が多くを占め、未反応のシリカ部分が多く残存していた。50℃では、高 C/S の白色部分が減少し、全体的に C/S が 20℃よりも高い部分が増加した。$Ca(OH)_2$ とシリカが反応し、C-S-H の割合が増加しているものと考えられる。FAC15 の 20℃および 50℃の C/S のヒストグラムでは、明確な中央値は現れなかった。80℃ 6M においては、50℃の C/S 分布よりも C/S は低くなっていた。80℃ 6M の C/S ヒストグラムでは、C/S=0.9 を中央値とする正規分布の形状が見られ、測定範囲における C-S-H の割合が増加した。C-S-H の C/S は 0.9 程度と考えられる。

FAC30 の C/S 分布は、各温度条件による違いは明確ではなかった。C/S ヒストグラムは、FAC15 と同様に 20℃および 50℃では明確な中央値は現れず、80℃ 6M では C/S=0.7～0.8 を中央値とする分布となった。FAC15 の 80℃試料よりも C/S が低い傾向にあった。

SC10 の C/S 分布は、20℃よりも 50℃の方が C/S が高い部分が増加し、80℃では全体的に C/S が 50℃よりも低下している結果となった。C/S ヒストグラムでは、20℃および 50℃では明確な中央値は現れなかった。80℃ 6M では、C/S=0.9 の中央値が確認され、C-S-H の C/S は 0.9 に相当するものと推測される。

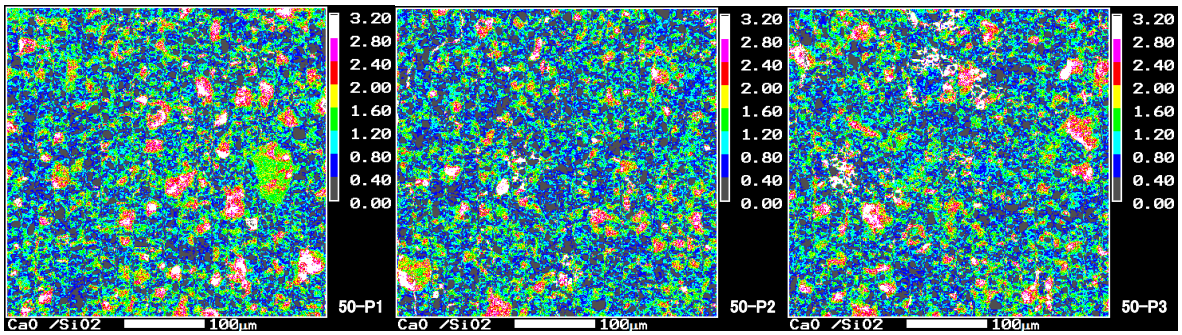


(a) FAC15 20℃ 6M の C/S 分布

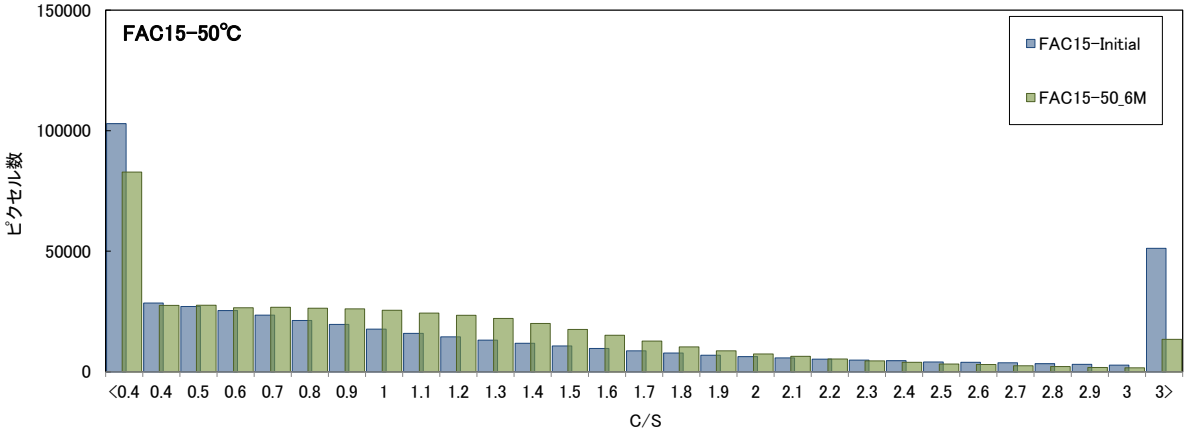


(b) FAC15 20℃の C/S ヒストグラム

図 4.2.1-13　FAC15, 20℃試料の EPMA 測定結果

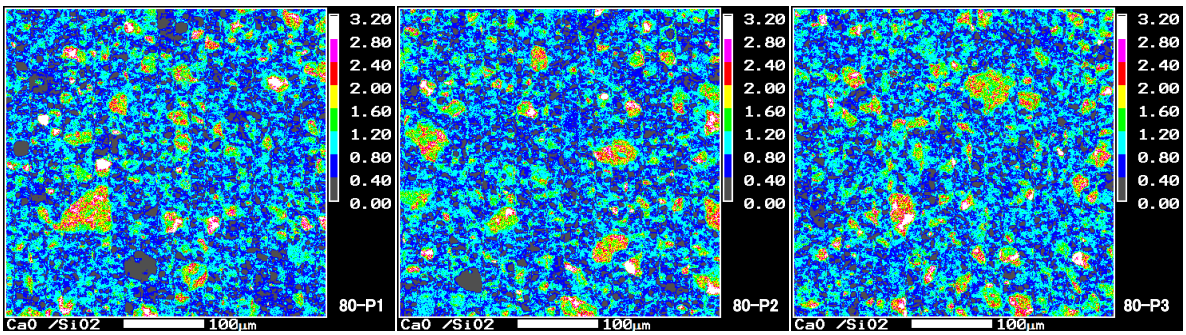


(a) FAC15 50℃ 6M の C/S 分布

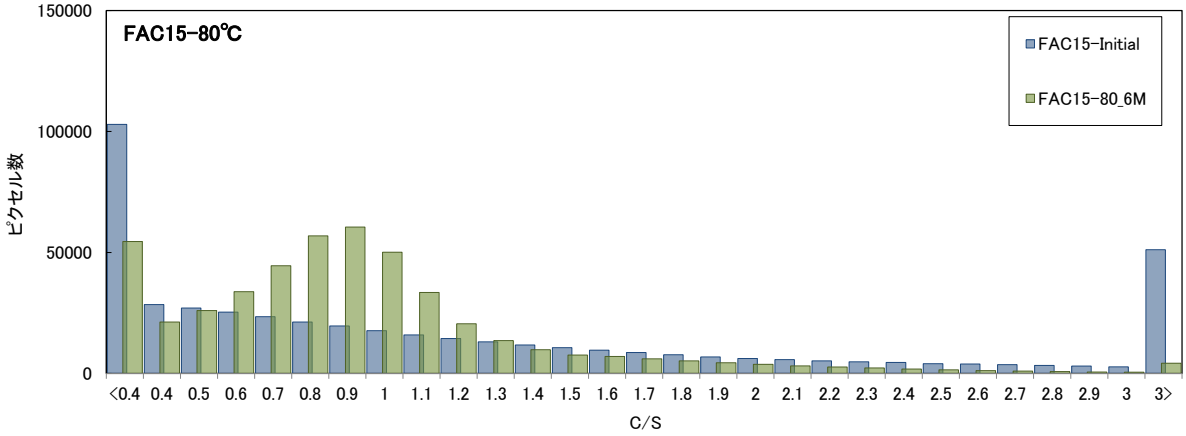


(b) FAC15 50℃の C/S ヒストグラム

図 4.2.1-14　FAC15, 50℃試料の EPMA 測定結果

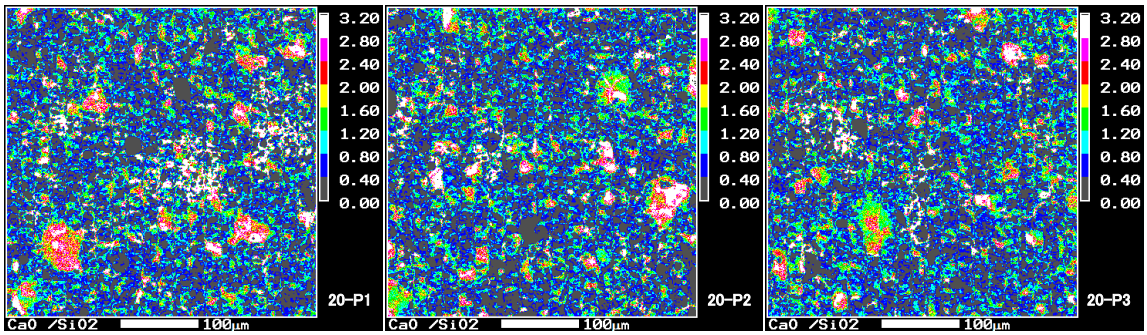


(a) FAC15 80℃ 6M の C/S 分布

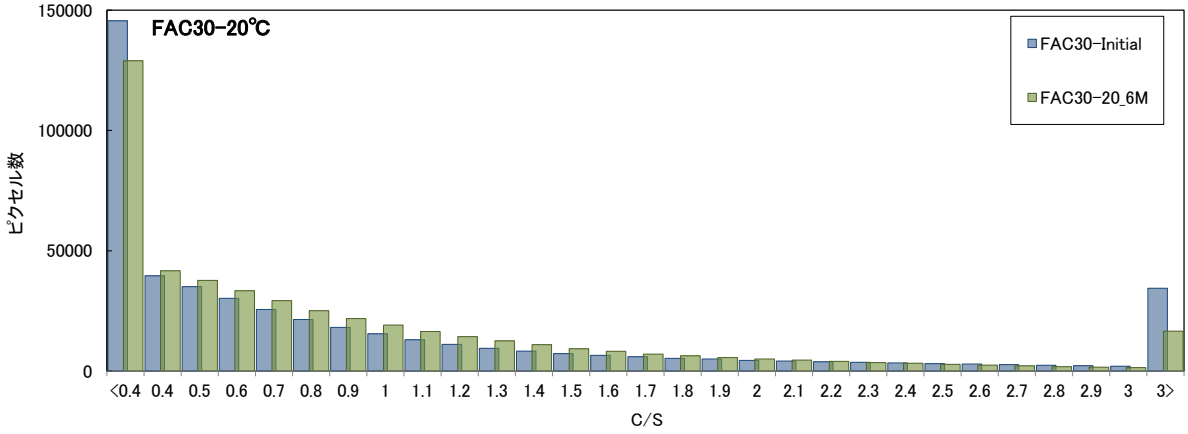


(b) FAC15 80℃の C/S ヒストグラム

図 4.2.1-15　FAC15, 80℃試料の EPMA 測定結果

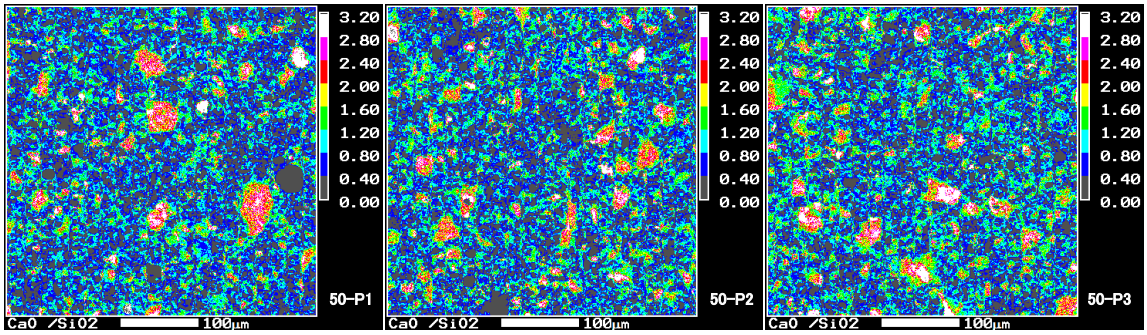


(a) FAC30 20℃ 6M の C/S 分布

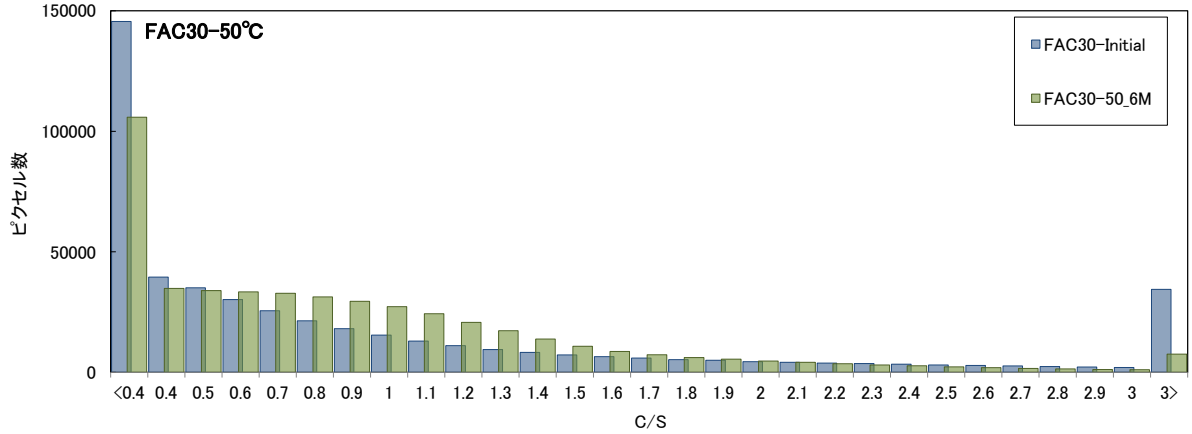


(b) FAC30 20℃の C/S ヒストグラム

図 4.2.1-16 FAC30, 20℃試料の EPMA 測定結果

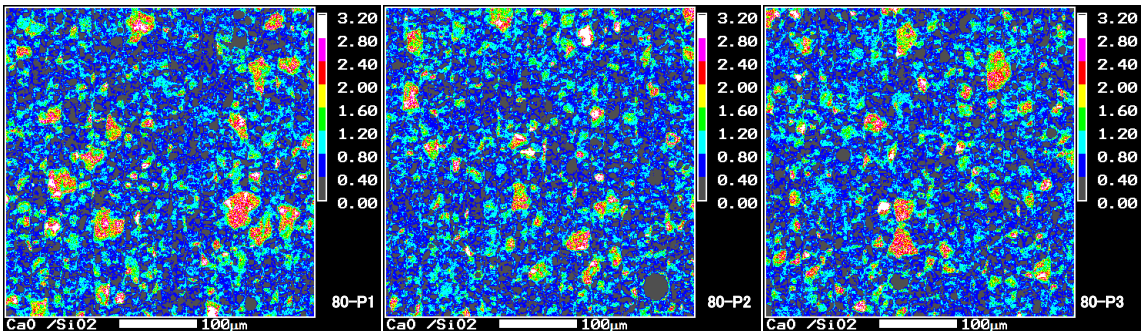


(a) FAC30 50℃ 6M の C/S 分布

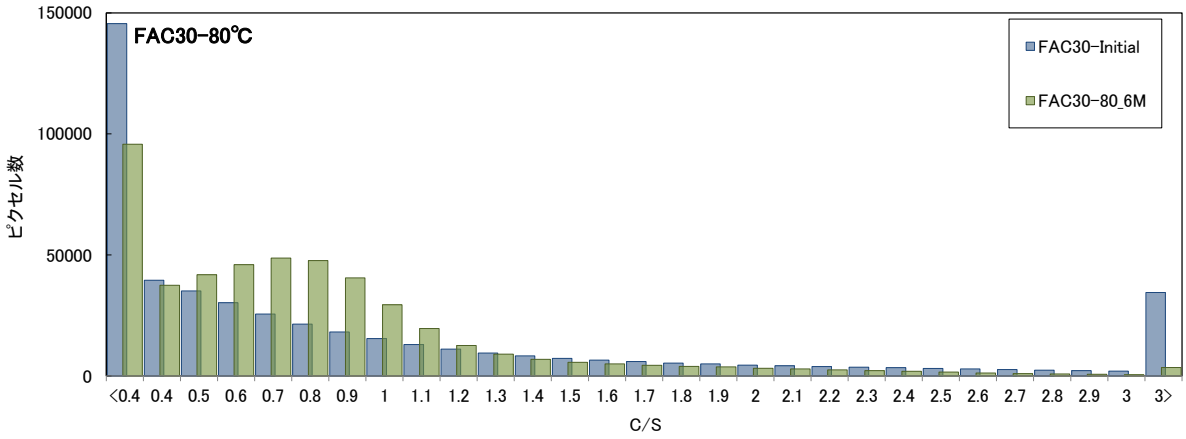


(b) FAC30 50℃の C/S ヒストグラム

図 4.2.1-17 FAC30, 50℃試料の EPMA 測定結果

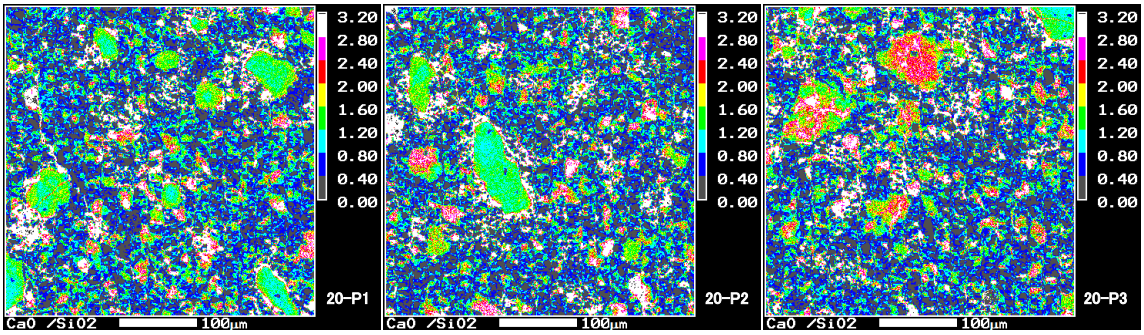


(a) FAC30 80℃ 6M の C/S 分布

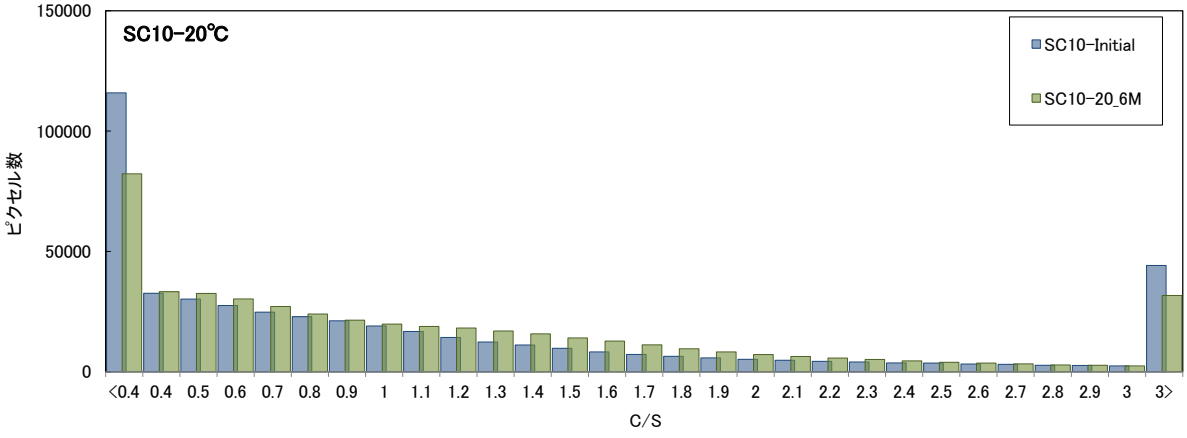


(b) FAC30 80℃の C/S ヒストグラム

図 4.2.1-18 FAC30, 80℃試料の EPMA 測定結果

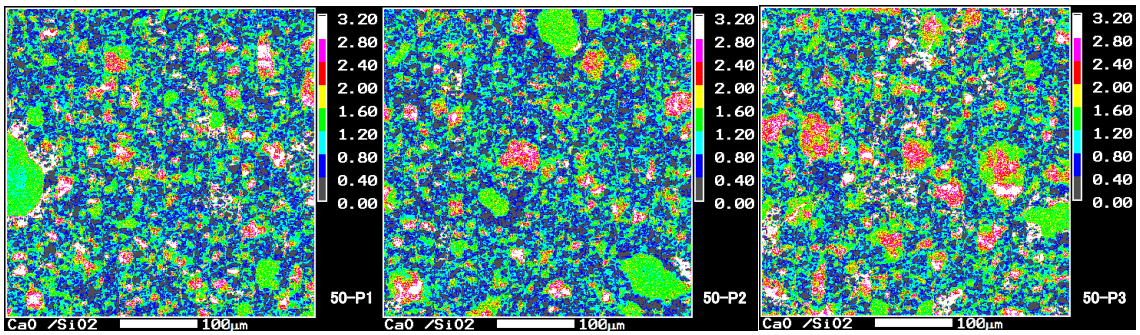


(a) SC10 20℃ 6M の C/S 分布

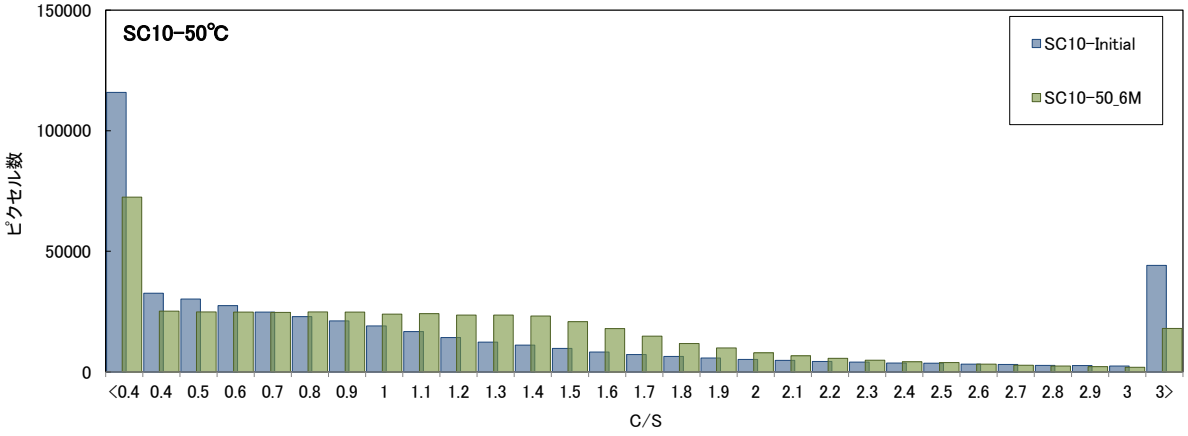


(b) SC10 20℃の C/S ヒストグラム

図 4.2.1-19 SC10, 20℃試料の EPMA 測定結果

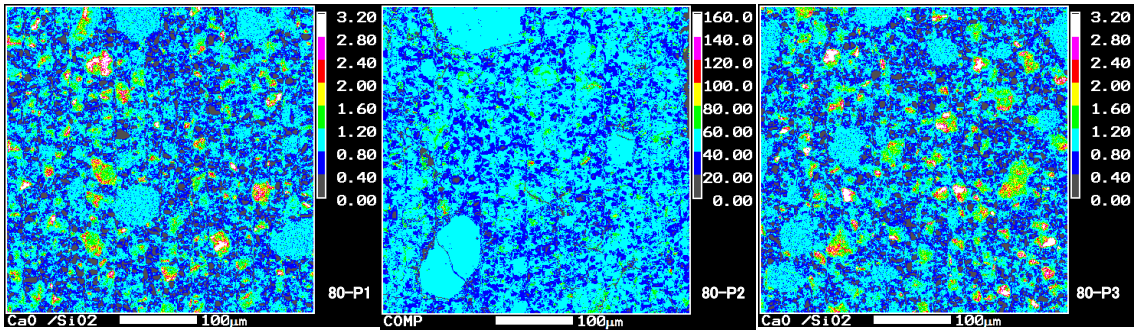


(a) SC10 50℃ 6M の C/S 分布

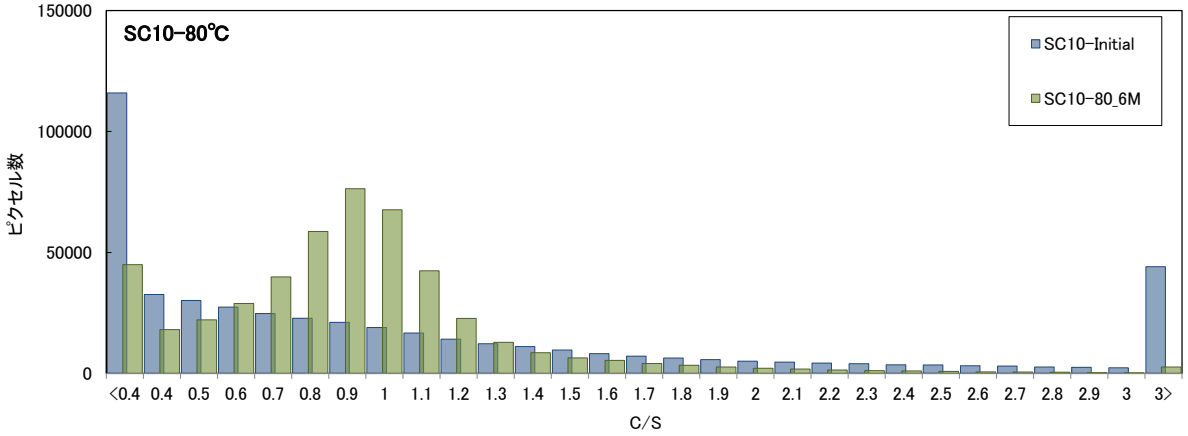


(b) SC10 50℃の C/S ヒストグラム

図 4.2.1-20 SC10, 50℃試料の EPMA 測定結果



(a) SC10 80℃ 6M の C/S 分布



(b) SC10 80℃の C/S ヒストグラム

図 4.2.1-21 SC10, 80℃試料の EPMA 測定結果

5) 水銀圧入法による細孔径分布

細孔径分布の測定結果を表 4.2.1-12 に、細孔径分布図を図 4.2.1-22～図 4.2.1-33 に示す。

OPC の 20℃では、いずれの材齢でも細孔径分布に違いは見られなかった。50℃および 80℃では、材齢の経過とともに大きな細孔径が減少し、全体の空隙率も減少した。これは、シリカと $Ca(OH)_2$ が反応し、C-S-H が生成したことにより大きな径の空隙が C-S-H で埋められためと考えられる。

FAC15 の 20℃では、初期試料よりわずかに大きな空隙径の分布が小さな径へとシフトしている。50℃および 80℃では、3M、6M は大きな径の空隙は減少し、小さな径へとシフトした。FAC30 においても FAC15 と同様な傾向であり、50℃および 80℃では初期試料に比較して、大きな径から小さな径へと細孔径分布がシフトした。

SC10 では、20℃および 50℃で初期試料と 6M までの試料の細孔径分布には差異が見られなかった。SC10 の 80℃では、初期試料よりも 3M および 6M の方が小さい細孔径へとシフトし、空隙率も減少していた。SC10 の 50℃においても $Ca(OH)_2$ の減少が確認されることから、$Ca(OH)_2$ とシリカの反応は進んでいるものと考えられる。細孔径分布においては、SC10 では、初期試料においてすでに 0.05μm 以上の大きな径の空隙が少ないため、50℃では明確な違いが現れなかったことが考えられる。

表 4.2.1-12　細孔径分布測定結果

セメント	温度	材齢	空隙率（%）	かさ密度（g/cm^3）	見かけ密度（g/cm^3）	メジアン径（μm）	平均径（μm）
OPC	初期試料		37.1	1.42	2.26	0.040	0.017
	20℃	1M	39.1	1.37	2.24	0.040	0.016
		6M	39.9	1.33	2.22	0.044	0.019
		1y	37.9	1.42	2.29	0.034	0.014
		2y	39.4	1.34	2.07	0.034	0.013
	50℃	1M	39.9	1.36	2.27	0.035	0.014
		6M	37.3	1.35	2.16	0.026	0.013
		1y	37.7	1.35	2.17	0.012	0.009
		2y	33.7	1.36	2.06	0.009	0.007
	80℃	1M	35.6	1.39	2.15	0.013	0.010
		6M	32.1	1.35	1.99	0.006	0.006
		1y	28.2	1.34	1.86	0.006	0.006
		2y	24.6	1.40	1.85	0.005	0.005
FAC15	初期試料		38.6	1.37	2.23	0.034	0.014
	20℃	3M	40.5	1.34	2.26	0.027	0.013
		6M	38.5	1.36	2.21	0.026	0.013
	50℃	3M	37.6	1.31	2.10	0.018	0.011
		6M	39.3	1.37	2.26	0.018	0.011
	80℃	3M	35.5	1.37	2.12	0.008	0.007
		6M	35.2	1.36	2.09	0.007	0.007
FAC30	初期試料		39.1	1.36	2.23	0.030	0.014
	20℃	3M	40.9	1.37	2.31	0.022	0.013
		6M	41.3	1.36	2.32	0.020	0.012
	50℃	3M	33.3	1.08	1.61	0.014	0.010
		6M	40.5	1.34	2.25	0.015	0.010
	80℃	3M	38.9	1.32	2.16	0.012	0.009
		6M	40.4	1.28	2.16	0.012	0.009
SC10	初期試料		37.0	1.41	2.23	0.018	0.010
	20℃	3M	37.0	1.40	2.23	0.018	0.010
		6M	35.9	1.42	2.21	0.019	0.010
	50℃	3M	37.4	1.38	2.21	0.017	0.010
		6M	36.2	1.39	2.18	0.017	0.010
	80℃	3M	32.5	1.38	2.04	0.007	0.007
		6M	31.9	1.34	1.98	0.006	0.006

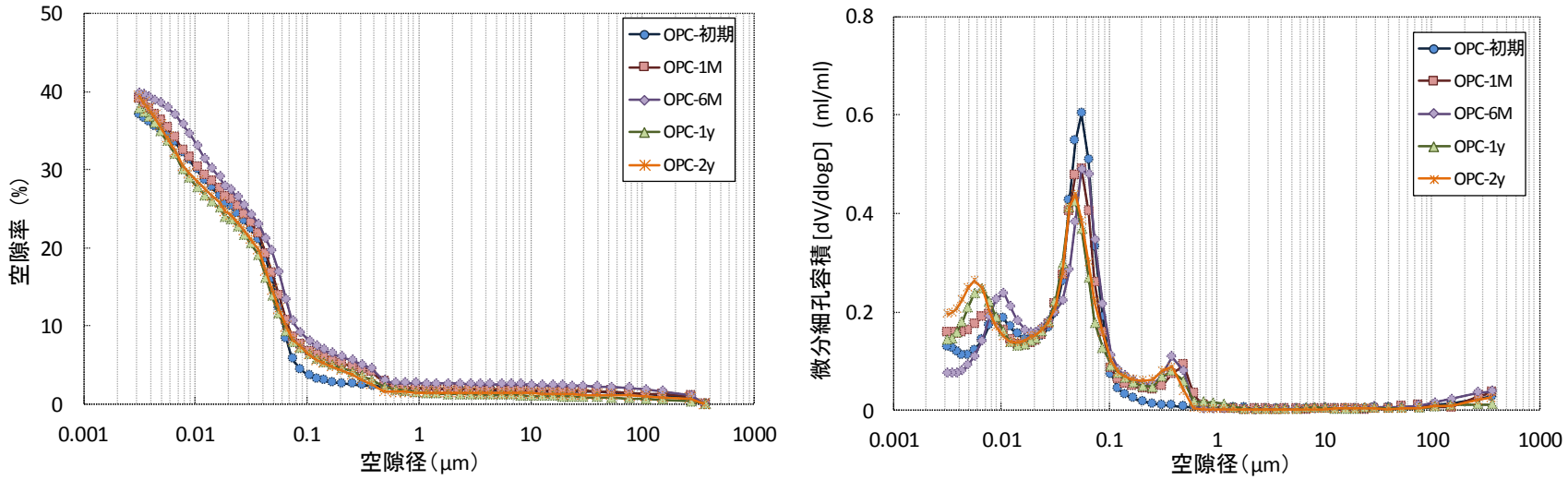


図 4.2.1-22　OPC ペーストの細孔径分布（20℃）

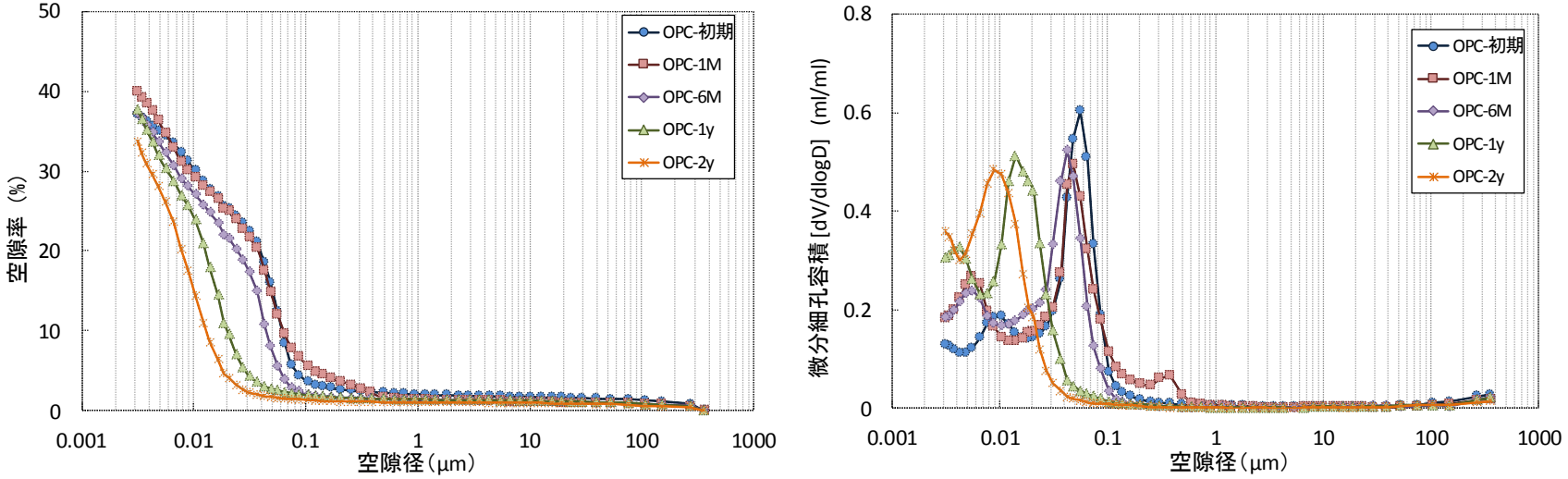


図 4.2.1-23　OPC ペーストの細孔径分布（50℃）

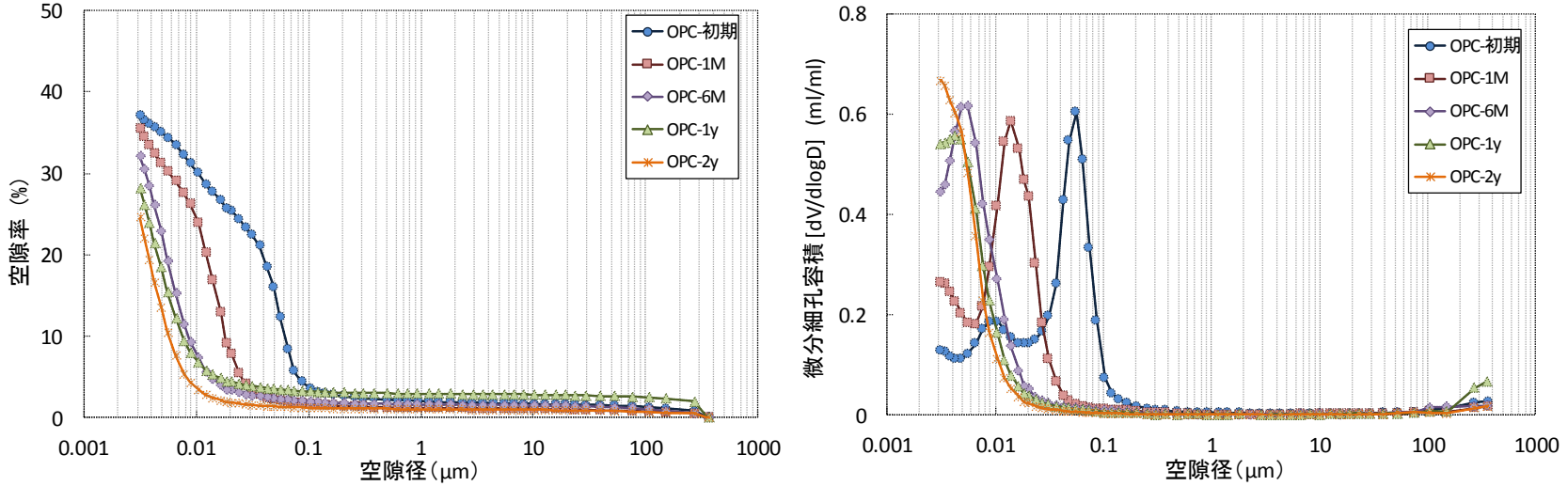


図 4.2.1-24　OPC ペーストの細孔径分布（80℃）

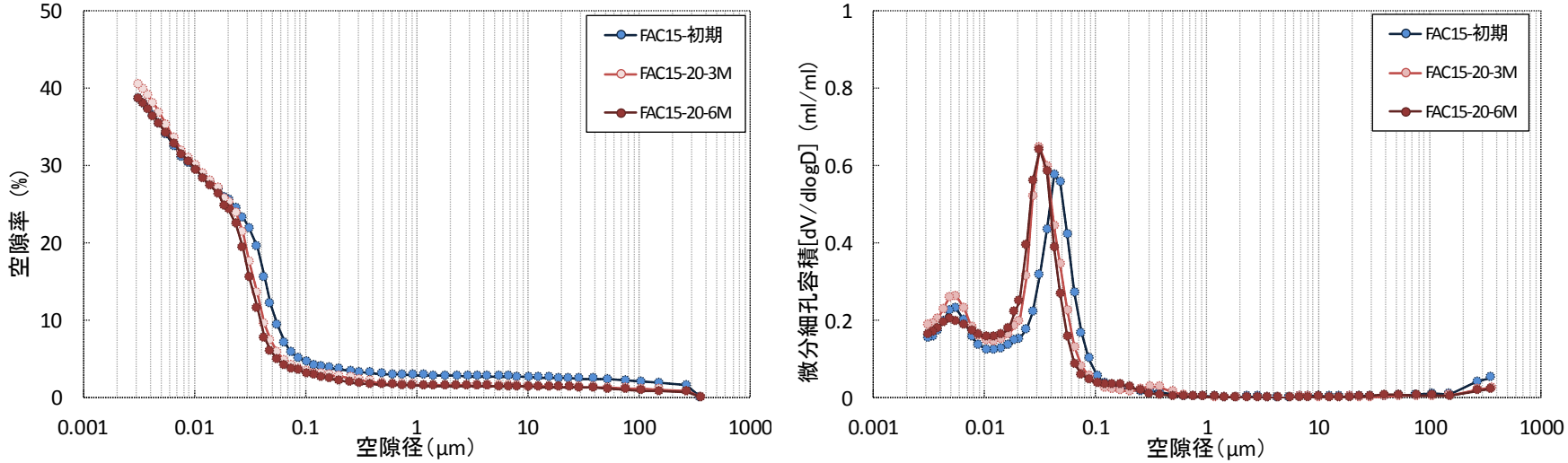


図 4.2.1-25　FAC15 ペーストの細孔径分布（20℃）

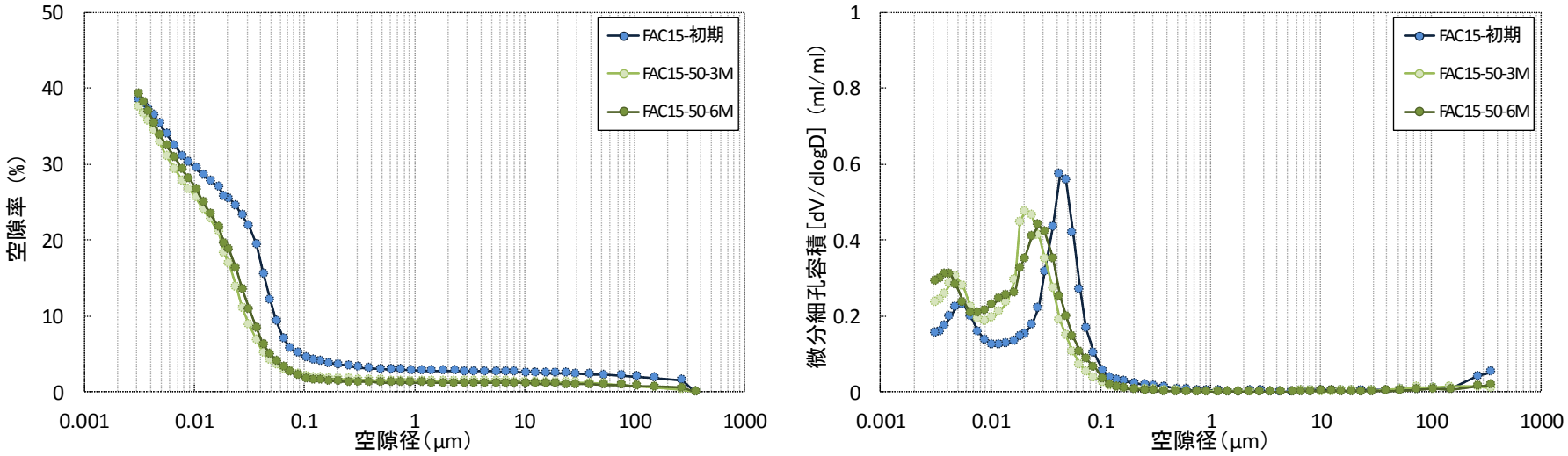


図 4.2.1-26　FAC15 ペーストの細孔径分布（50℃）

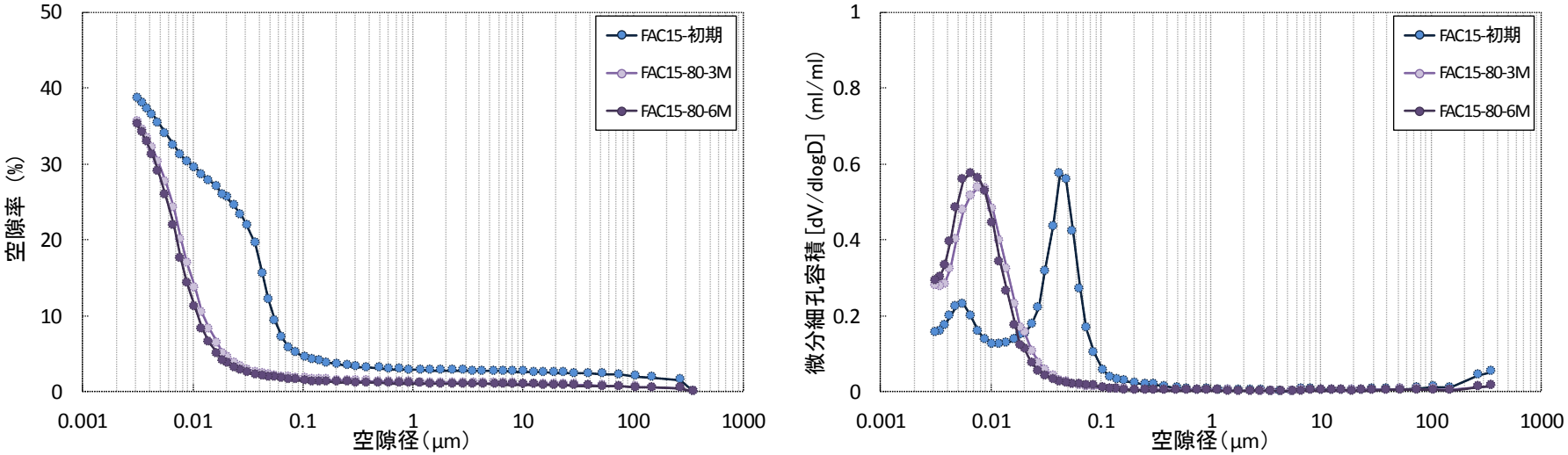


図 4.2.1-27　FAC15 ペーストの細孔径分布（80℃）

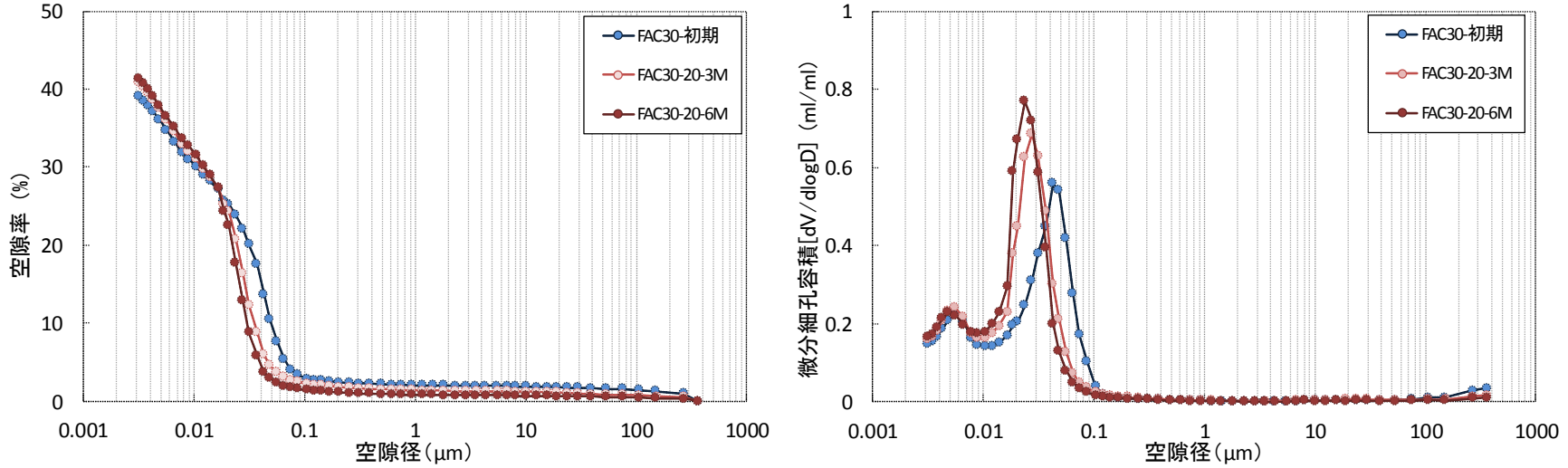


図 4.2.1-28　FAC30 ペーストの細孔径分布（20℃）

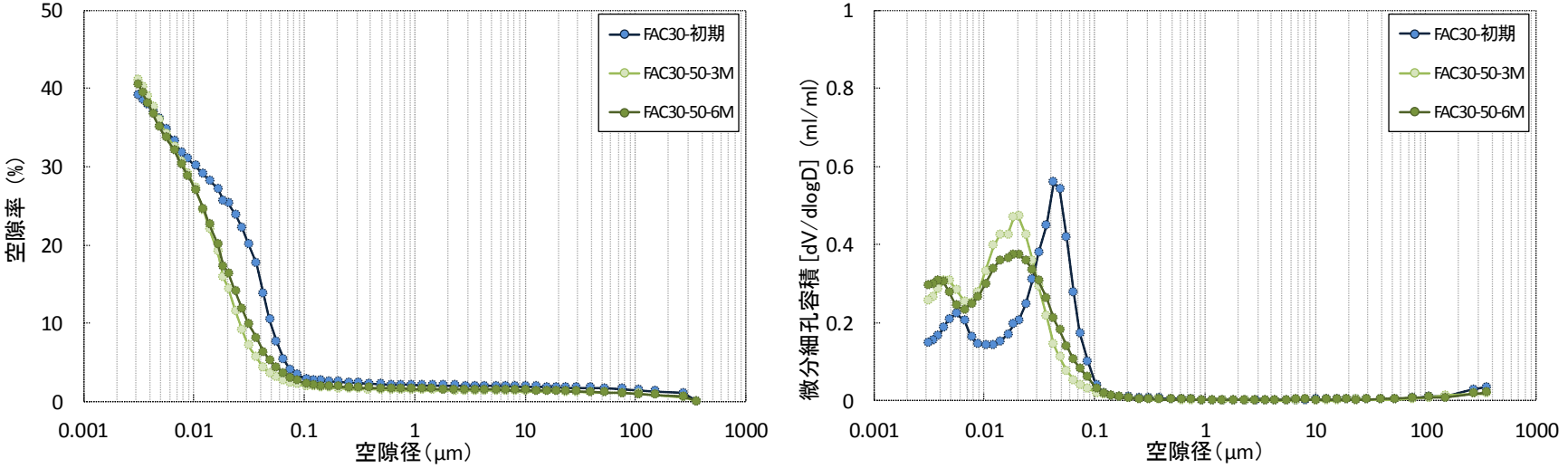


図 4.2.1-29　FAC30 ペーストの細孔径分布（50℃）

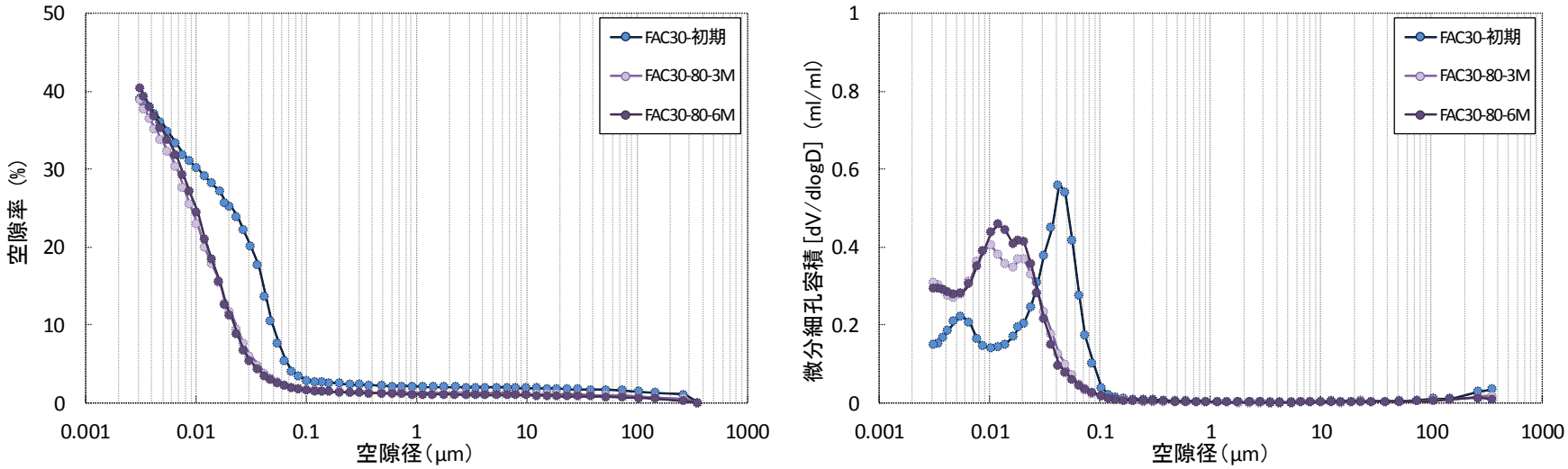


図 4.2.1-30　FAC30 ペーストの細孔径分布（80℃）

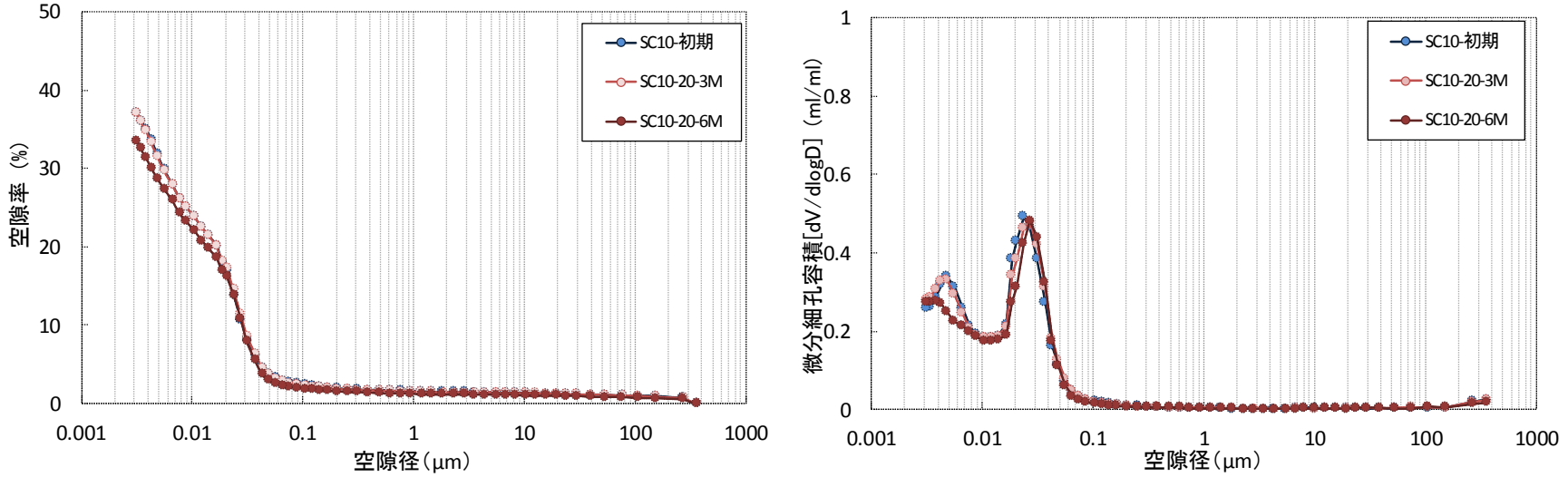


図 4.2.1-31　SC10 ペーストの細孔径分布（20℃）

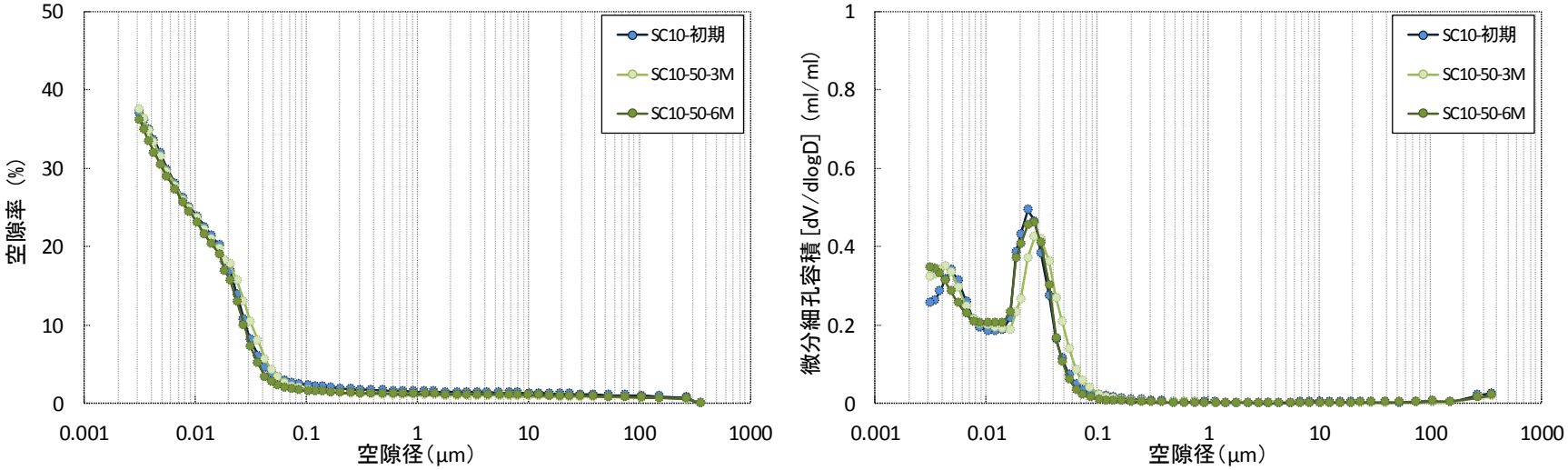


図 4.2.1-32　SC10 ペーストの細孔径分布（50℃）

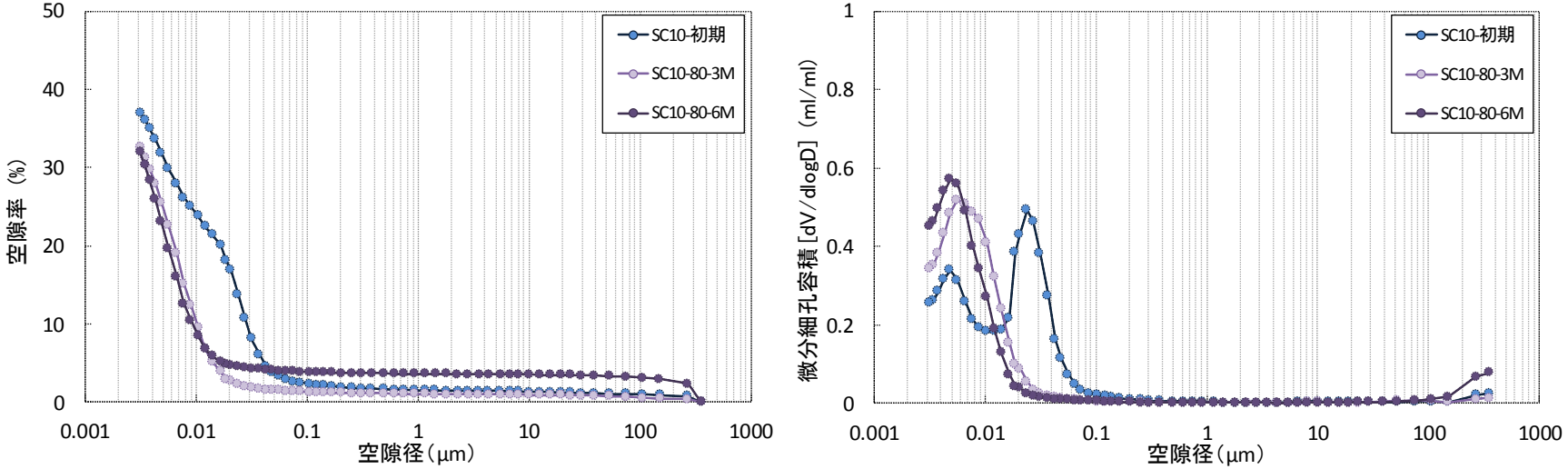
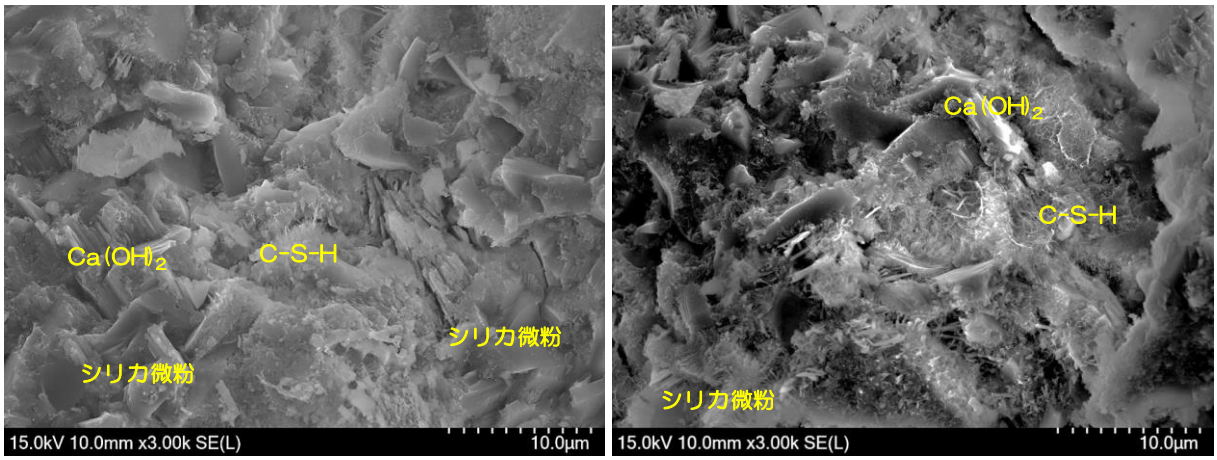


図 4.2.1-33　SC10 ペーストの細孔径分布（80℃）

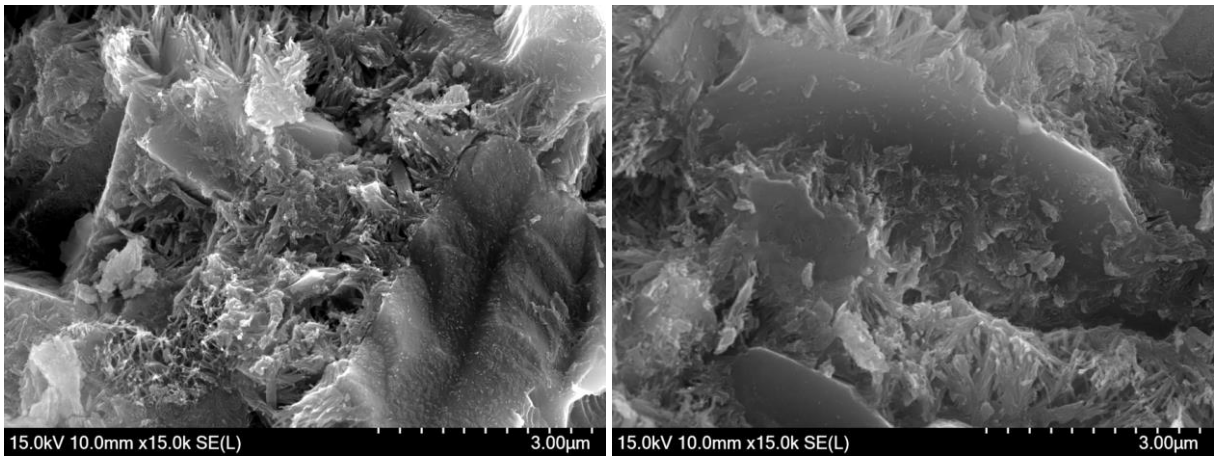
6) SEM による水和物の形態観察

OPC の材齢 2 年 20℃試料の SEM 写真を図 4.2.1-34 に、50℃試料を図 4.2.1-35 に、80℃試料を図 4.2.1-36 に示す。

20℃では、$Ca(OH)_2$ と大きなシリカ微粉が多く存在した。C-S-H の形態は針状に広がっているものが多かった。50℃では、$Ca(OH)_2$ の結晶は目立たなくなった。針状や不定形の C-S-H が多いが、一部、薄片広がった形状を示す C-S-H も見られた。80℃になると、$Ca(OH)_2$ は確認されず、シリカ微粉も少なくなっていた。明確にトバモライトのような板状形態を示すものはないが、薄片状に広がる部分が多く、50℃試料よりも大きく成長した状態の結晶が見られた。

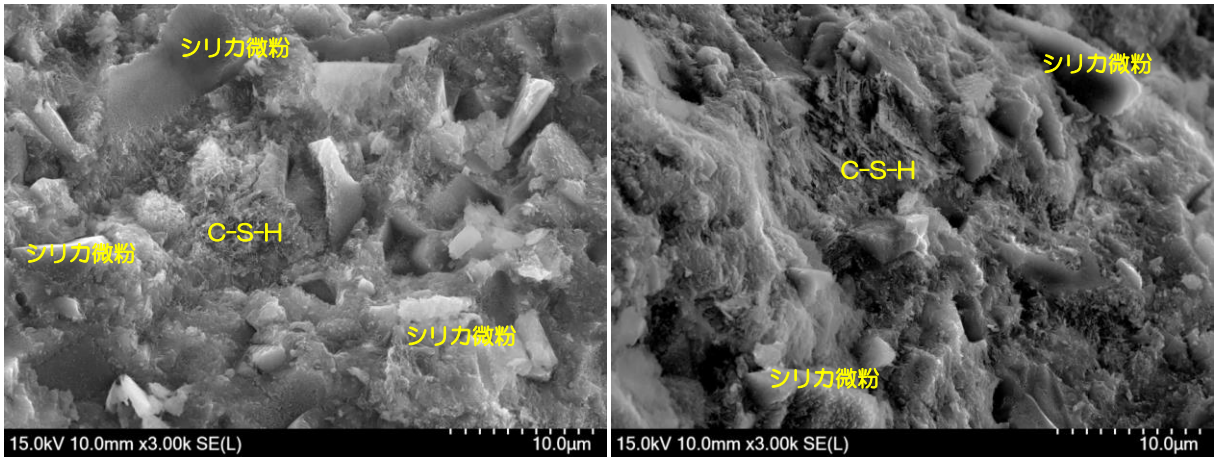


(a) 3,000 倍 SEM 写真

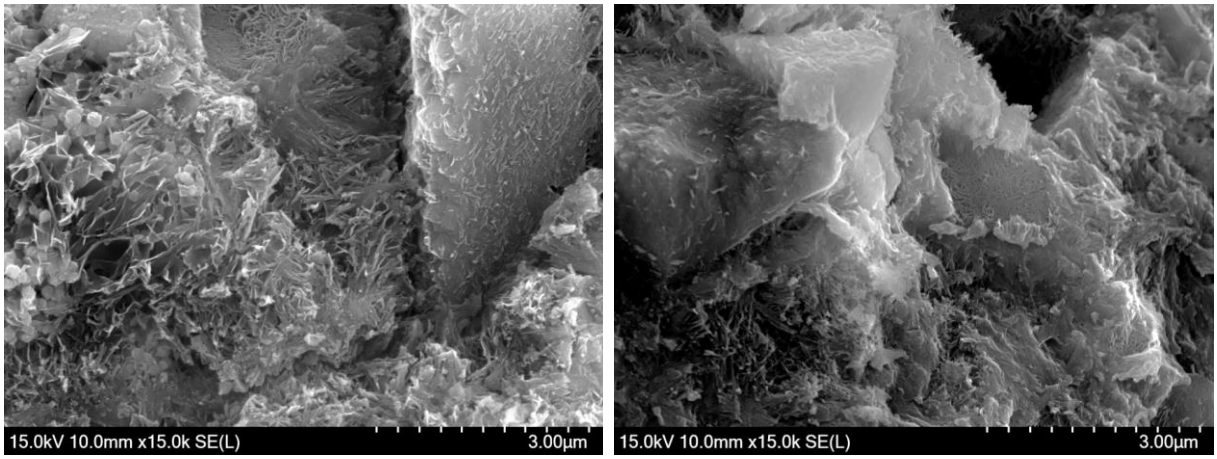


(b) 15,000 倍 SEM 写真

図 4.2.1-34 OPC,20℃,2 年試料の SEM 写真

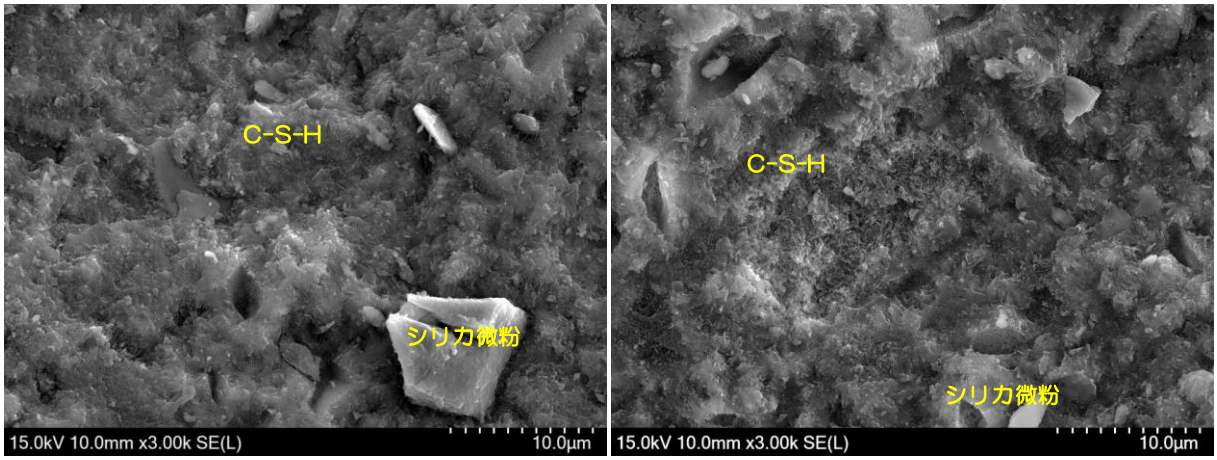


(a) 3,000 倍 SEM 写真

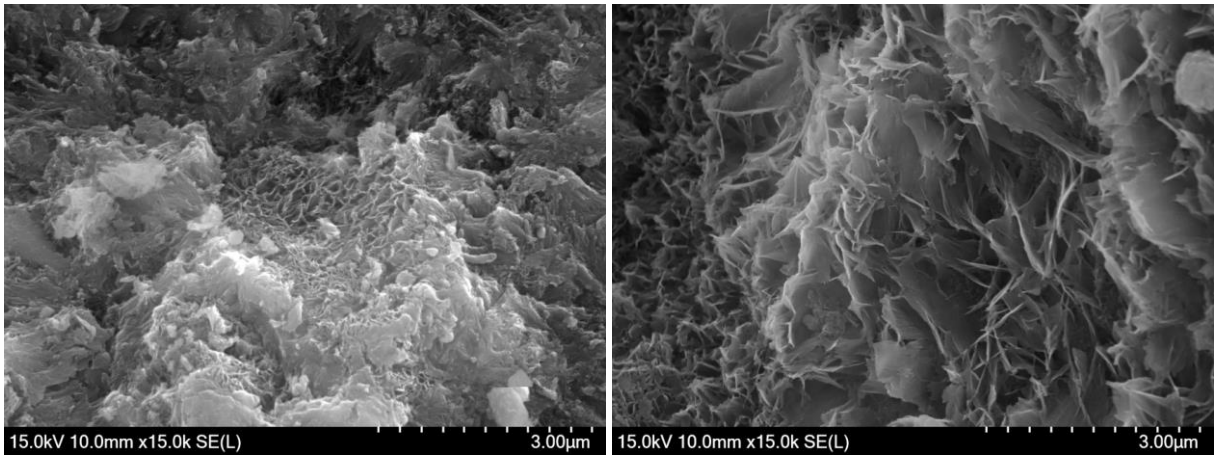


(b) 15,000 倍 SEM 写真

図 4.2.1-35　OPC,50℃,2 年試料の SEM 写真



(a) 3,000 倍 SEM 写真



(b) 15,000 倍 SEM 写真

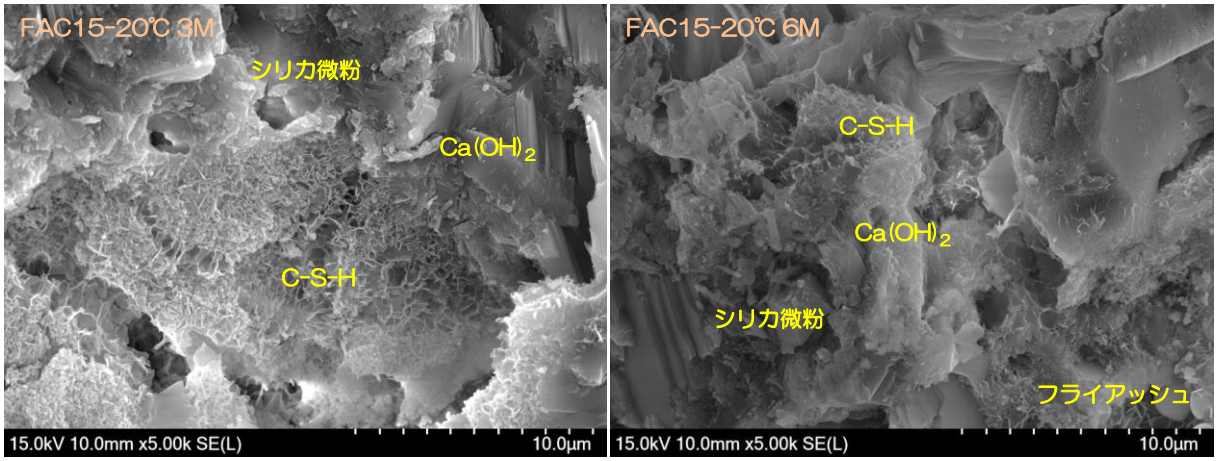
図 4.2.1-36　OPC,80℃,2 年試料の SEM 写真

FAC15 の 3 ヶ月および 6 ヶ月の SEM 写真を図 4.2.1-37～図 4.2.1-39 に、FAC30 の 3 ヶ月および 6 ヶ月の SEM 写真を図 4.2.1-40～図 4.2.1-42 に SC10 の 3 ヶ月および 6 ヶ月の SEM 写真を図 4.2.1-43～図 4.2.1-45 に示す。

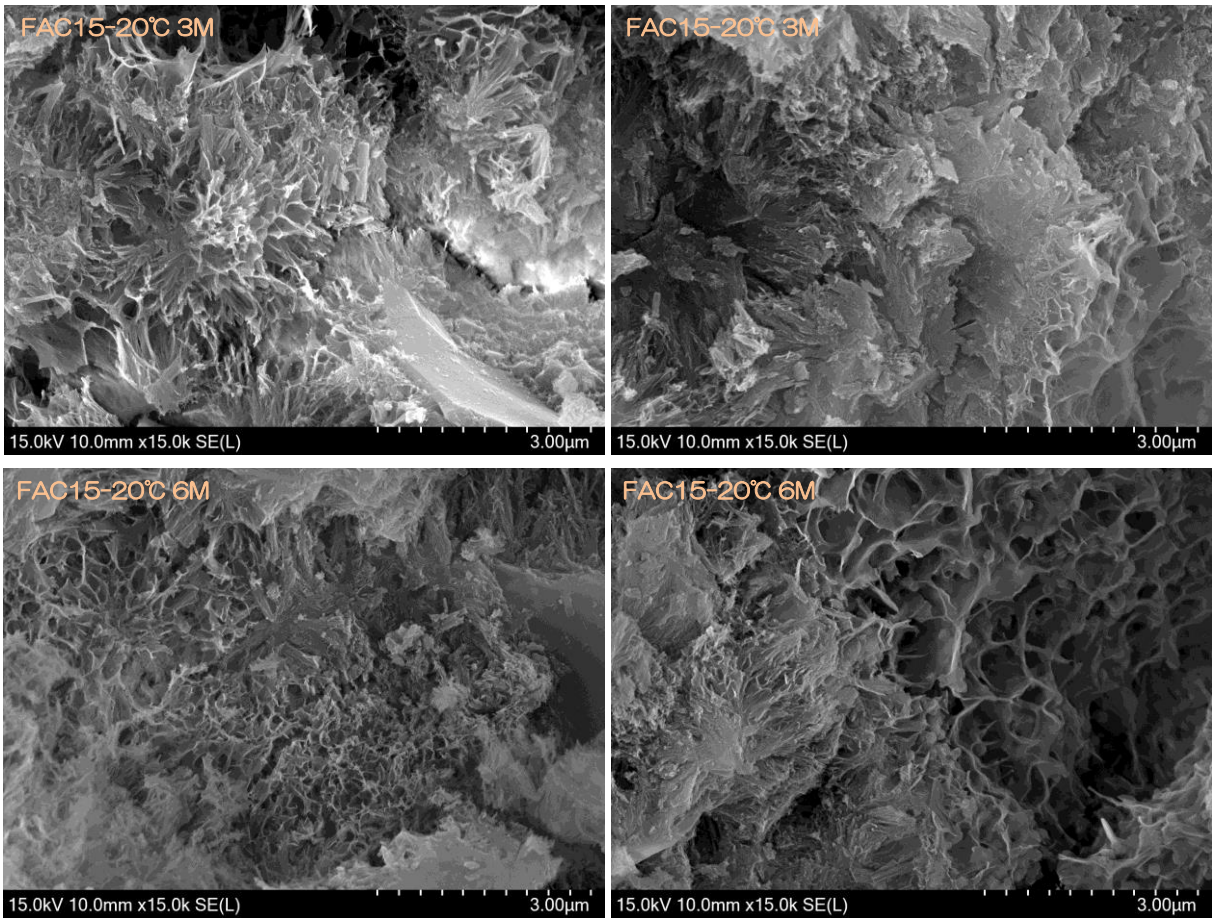
FAC15 20℃では、6M においても $Ca(OH)_2$ が見られた。C-S-H の形態は針状や細かい編み目状であり、3M と 6M で差は見られなかった。50℃の 3M で $Ca(OH)_2$ があまり見られなくなり、6M では確認できなかった。C-S-H の形態は、3M および 6M とも 20℃と同様な形態であり、細かい編み目状であった。80℃では、3M 試料で $Ca(OH)_2$ は確認されず、シリカ微粉も C-S-H に埋もれるような状態で反応が進んでいる状況であった。編み目状から薄片状に形状が明確なものが多くなり、3M から 6M にかけて結晶が成長している印象であった。

FAC30 においても FAC15 と同様な傾向が見られた。20℃では、6M まで $Ca(OH)_2$ の結晶が見られ、50℃および 80℃では確認されなかった。C-S-H の形態においても、20℃および 50℃条件下では、6M までは針状や編み目状の C-S-H が主要な形態であった。80℃では薄片状を示す C-S-H が目立っていた。80℃ 6M では、一部、板状に成長した結晶も確認された。

SC10 の場合、20℃では 6M まで $Ca(OH)_2$ が確認された。50℃において少ないものの 6M まで $Ca(OH)_2$ が確認された。20℃の C-S-H は細かい編み目状であった。50℃は 20℃同様編み目状のもが多いが、6M となると薄片状の結晶が確認された。80℃では、薄片状の形態を有する C-S-H が 3M および 6M の試料とも多く見られた。

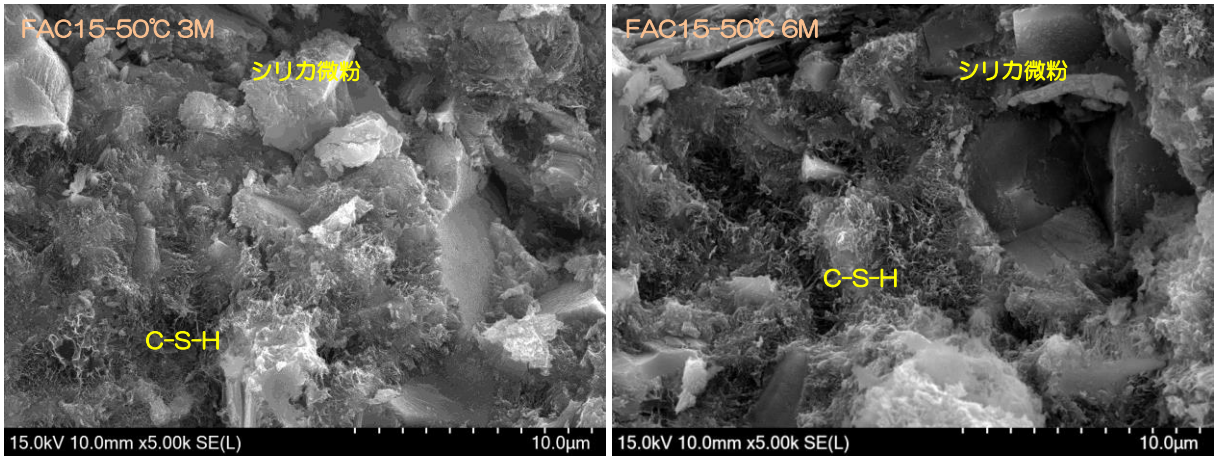


(a) 5,000 倍 SEM 写真（左：3 ヶ月試料，右：6 ヶ月試料）

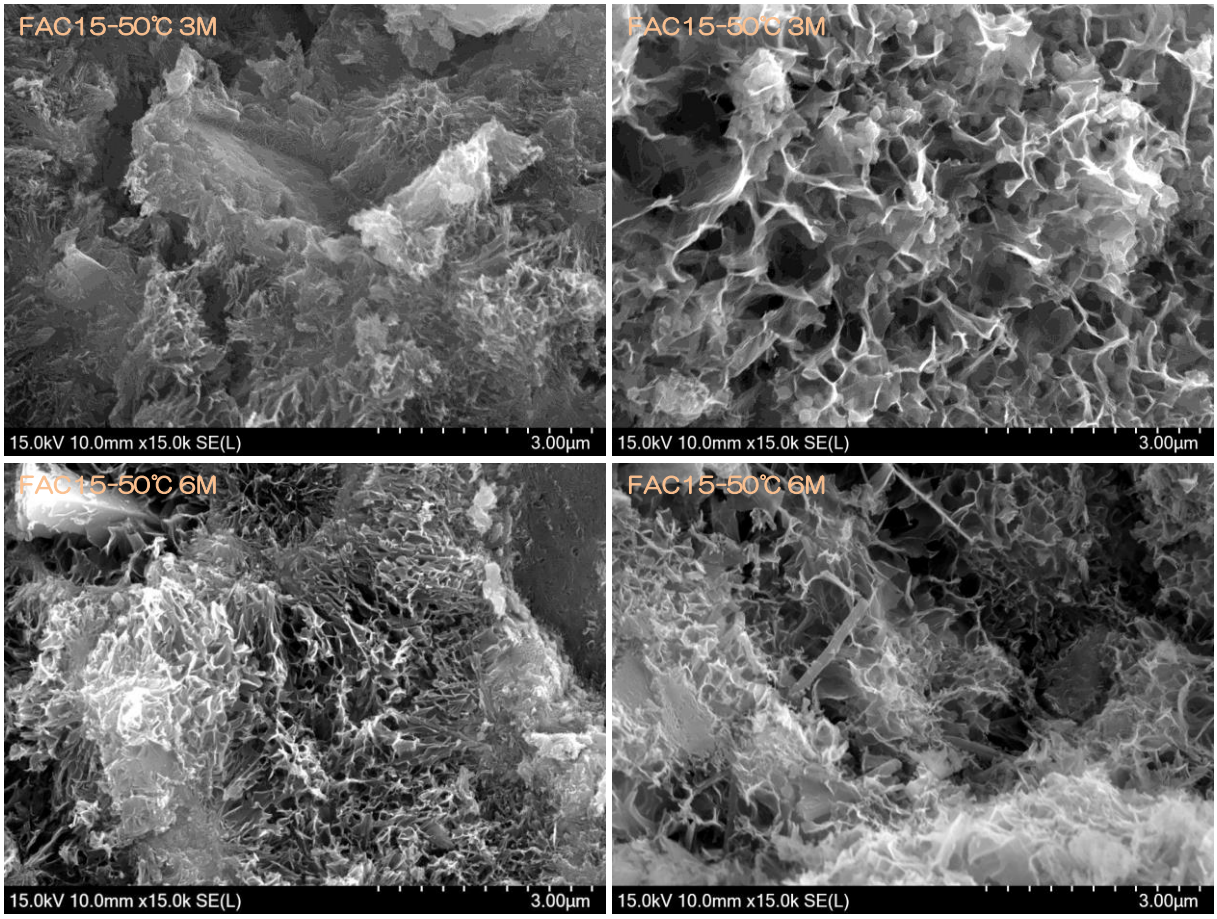


(b) 15,000 倍 SEM 写真（上：3 ヶ月試料，下：6 ヶ月試料）

図 4.2.1-37　FAC15,20℃試料の SEM 写真

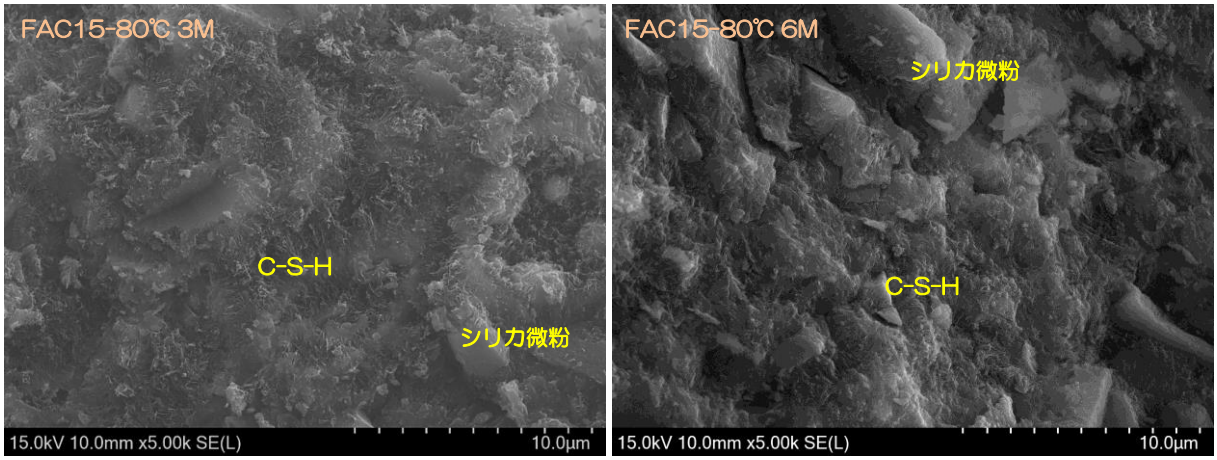


(a) 5,000 倍 SEM 写真（左：3 ヶ月試料，右：6 ヶ月試料）

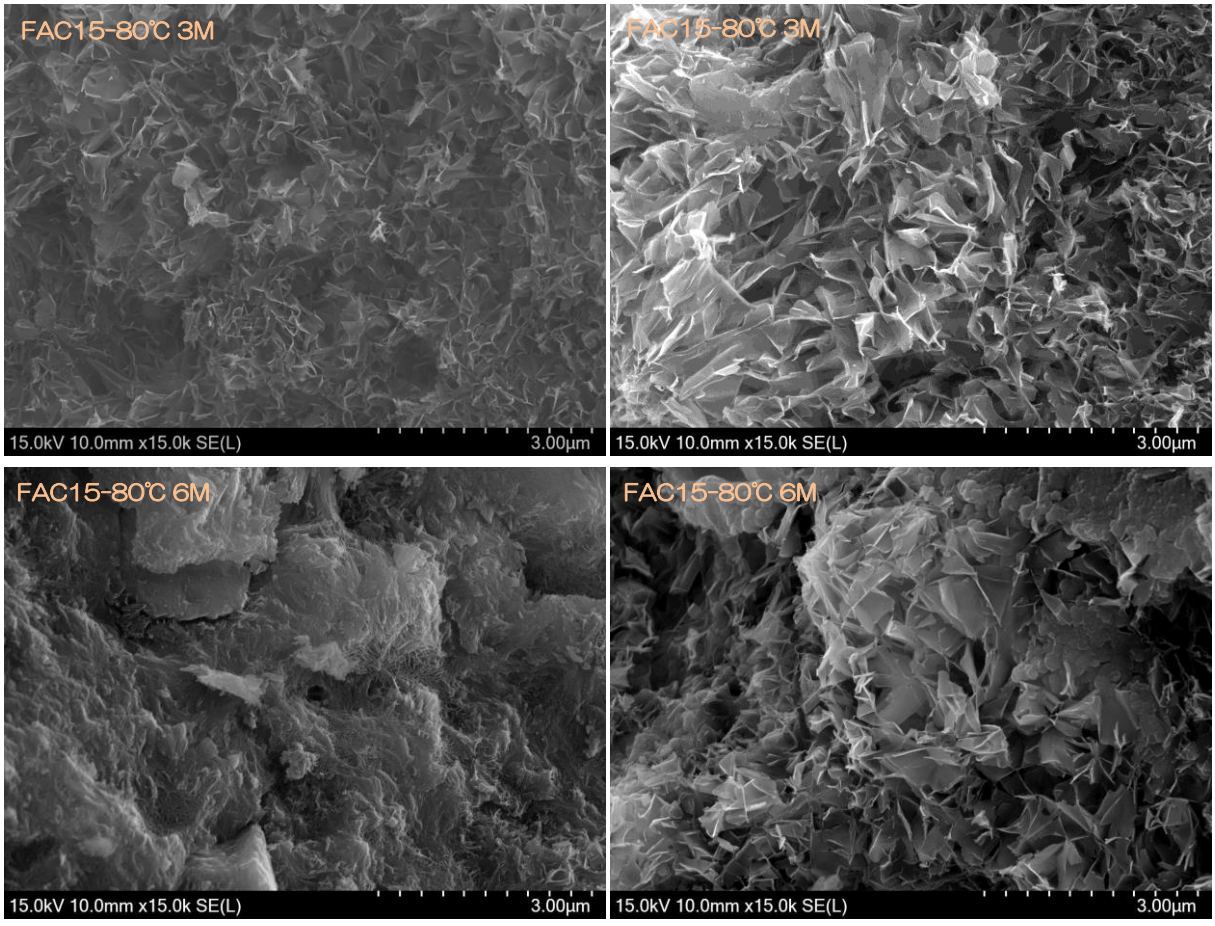


(b) 15,000 倍 SEM 写真（上：3 ヶ月試料，下：6 ヶ月試料）

図 4.2.1-38　FAC15,50℃試料の SEM 写真

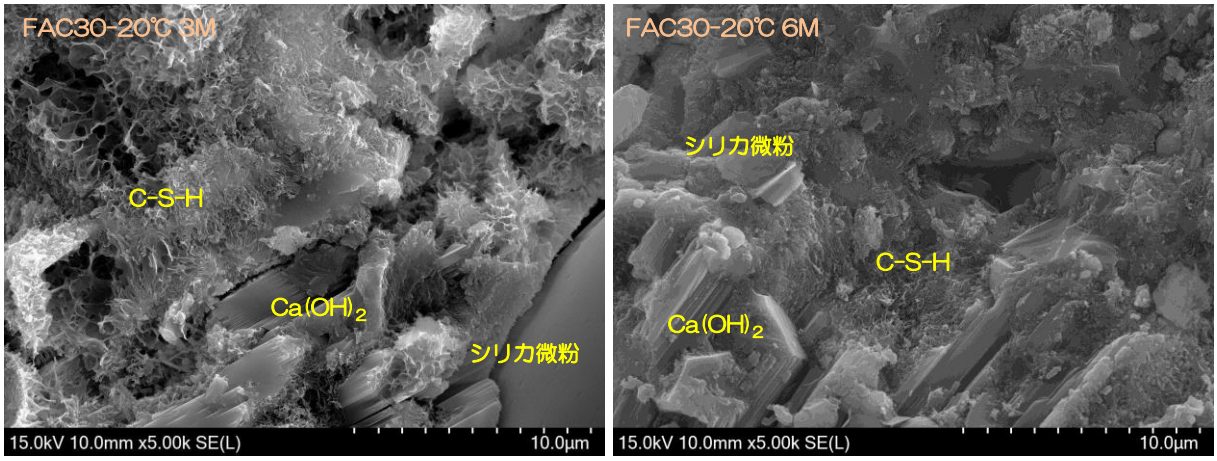


(a) 5,000 倍 SEM 写真（左：3 ヶ月試料，右：6 ヶ月試料）

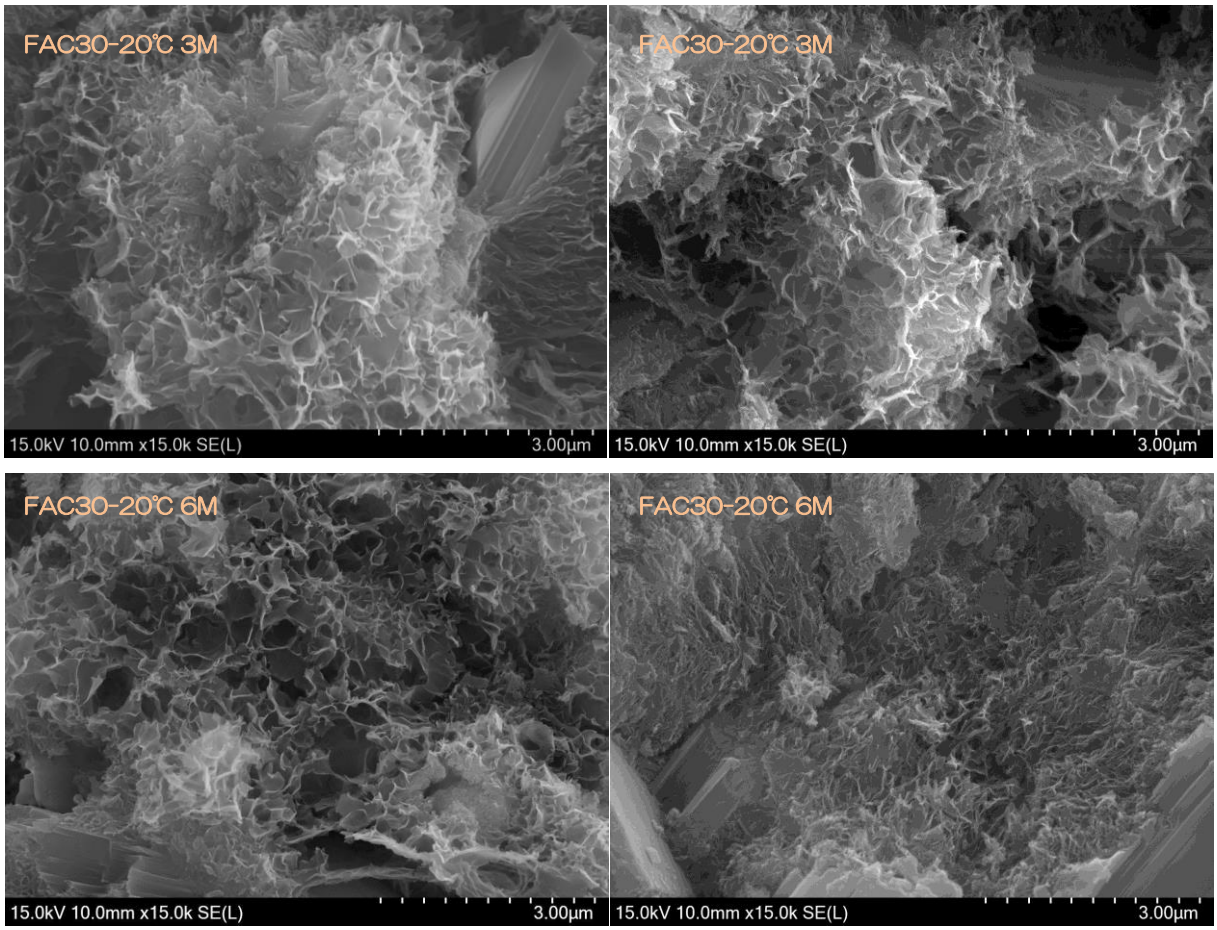


(b) 15,000 倍 SEM 写真（上：3 ヶ月試料，下：6 ヶ月試料）

図 4.2.1-39　FAC15,80℃試料の SEM 写真

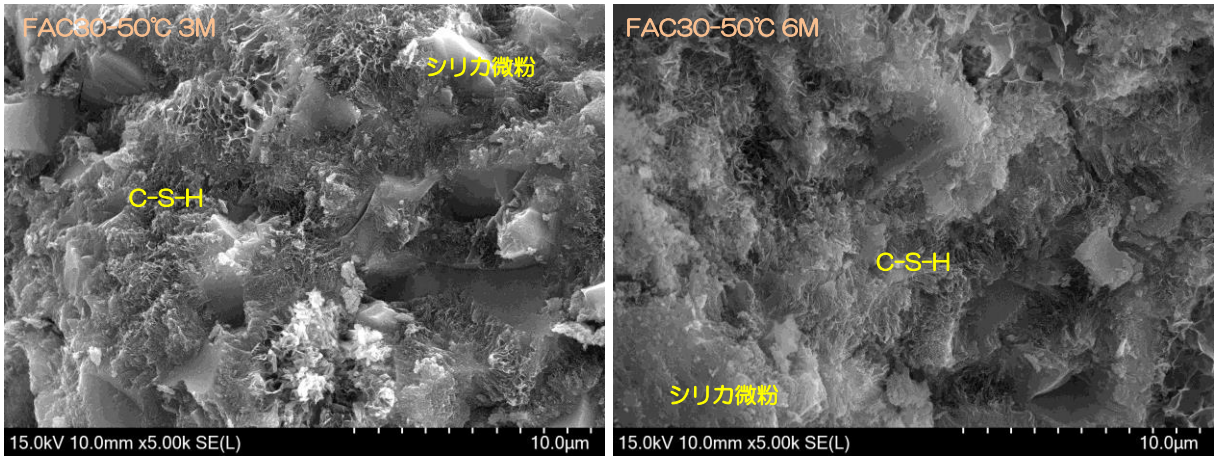


(a) 5,000 倍 SEM 写真（左：3 ヶ月試料，右：6 ヶ月試料）

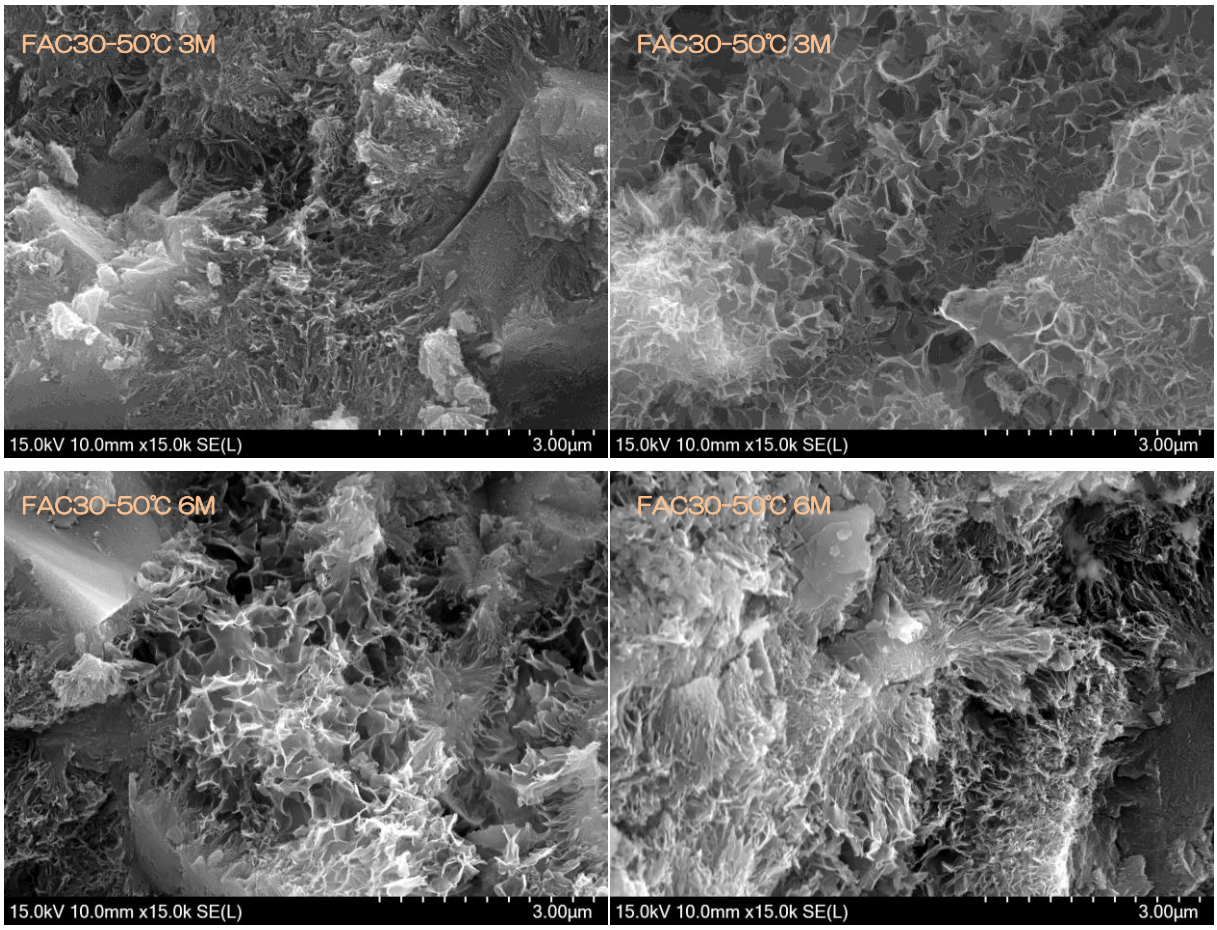


(b) 15,000 倍 SEM 写真（上：3 ヶ月試料，下：6 ヶ月試料）

図 4.2.1-40　FAC30,20℃試料の SEM 写真

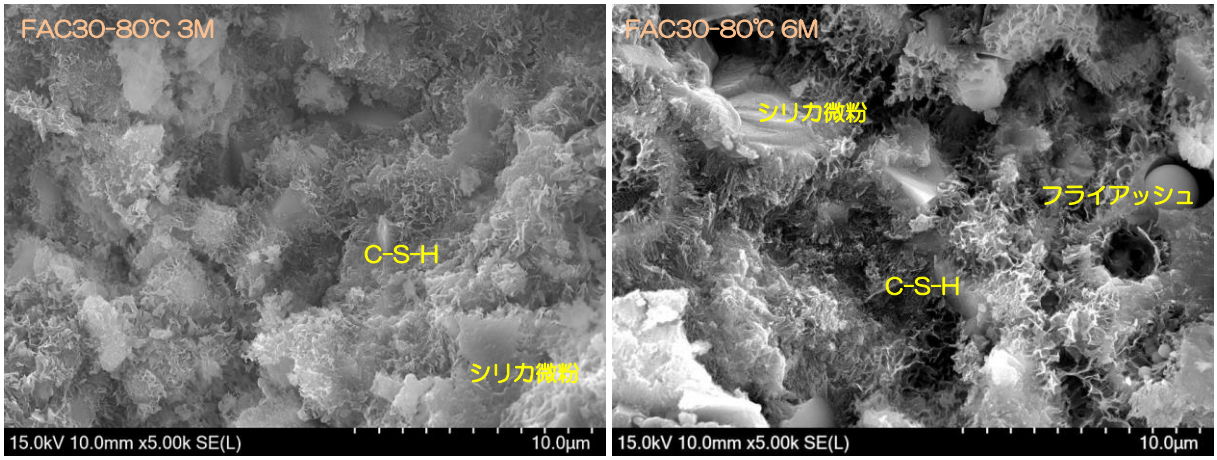


(a) 5,000 倍 SEM 写真（左：3 ヶ月試料，右：6 ヶ月試料）

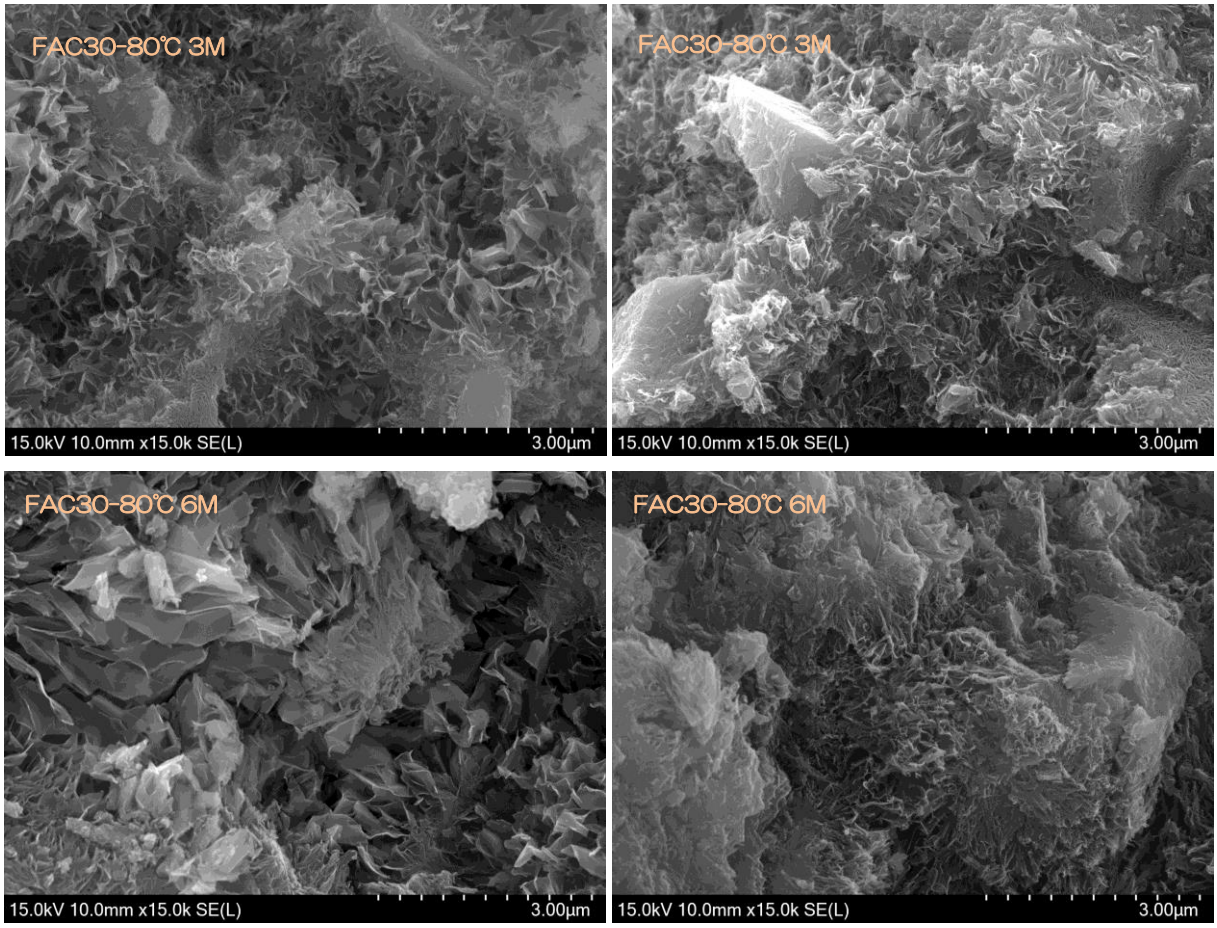


(b) 15,000 倍 SEM 写真（上：3 ヶ月試料，下：6 ヶ月試料）

図 4.2.1-41　FAC30,50℃試料の SEM 写真

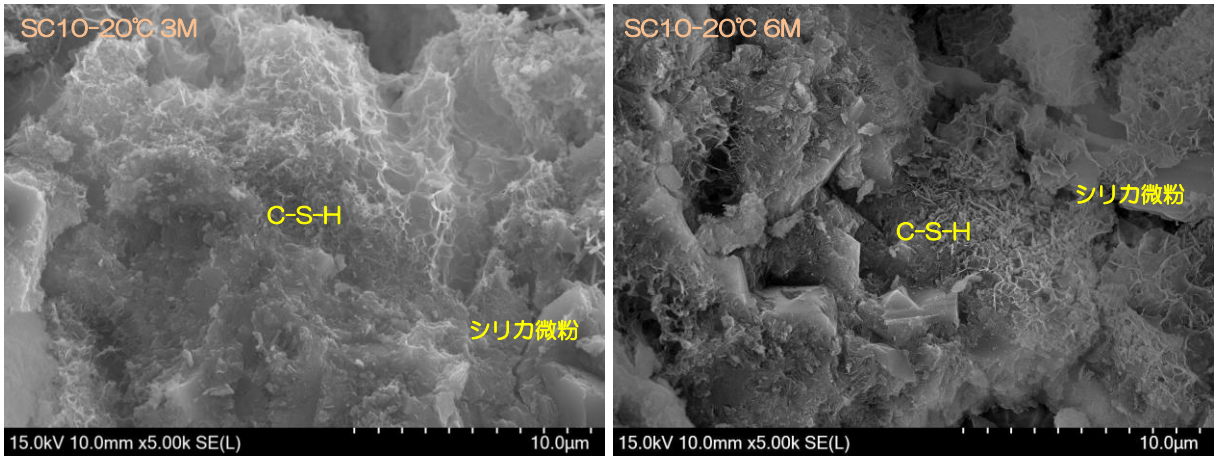


(a) 5,000 倍 SEM 写真（左：3 ヶ月試料，右：6 ヶ月試料）

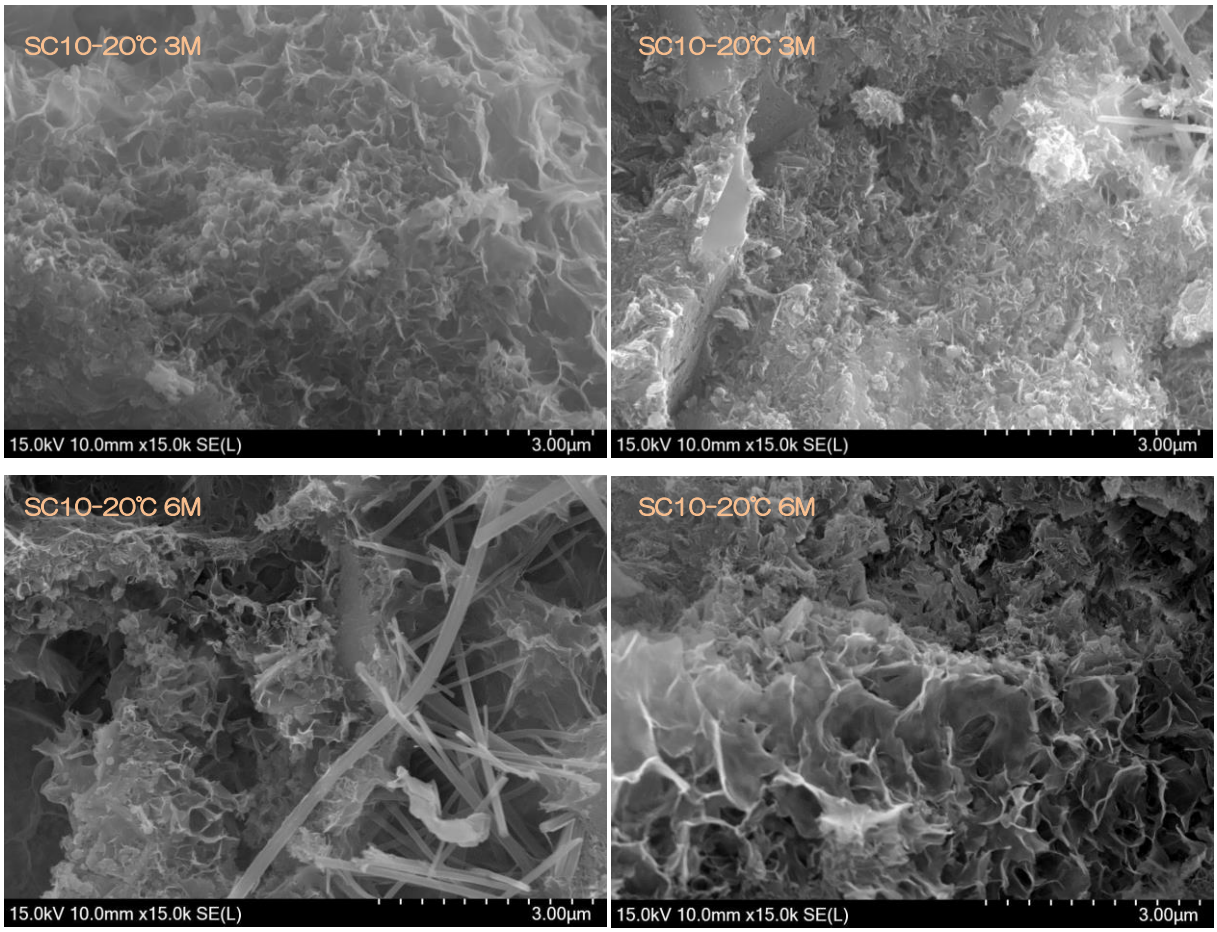


(b) 15,000 倍 SEM 写真（上：3 ヶ月試料，下：6 ヶ月試料）

図 4.2.1-42　FAC30,80℃試料の SEM 写真

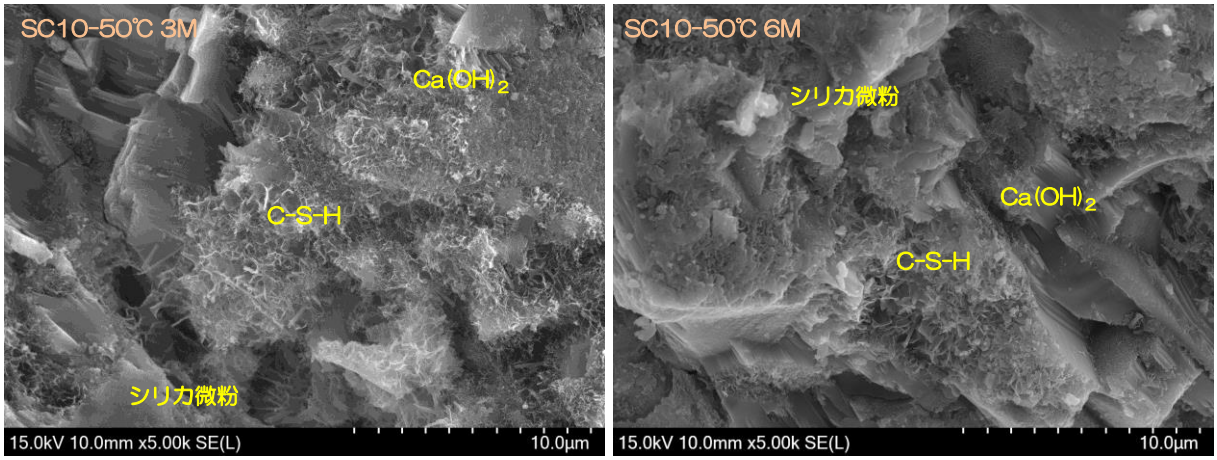


(a) 5,000 倍 SEM 写真（左：3 ヶ月試料，右：6 ヶ月試料）

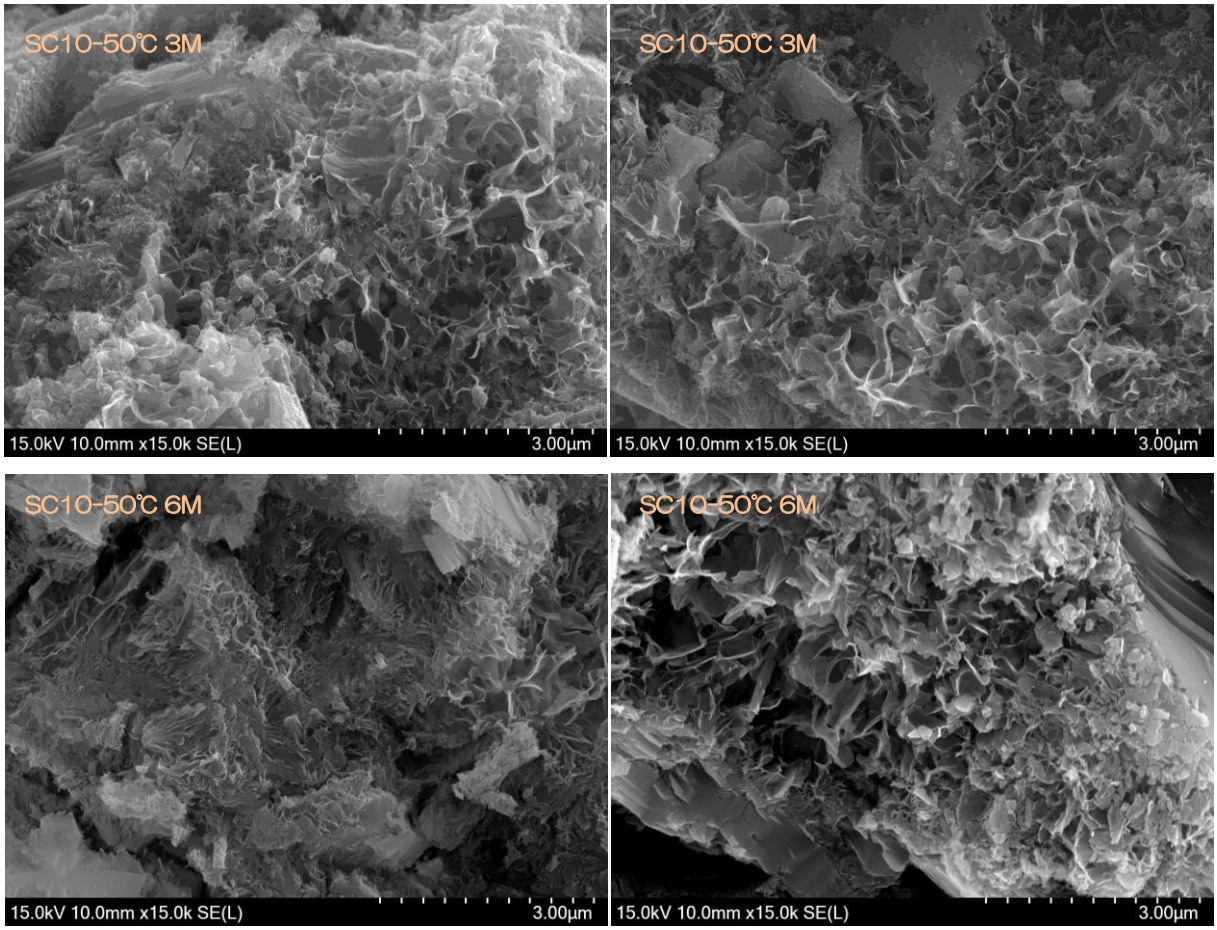


(b) 15,000 倍 SEM 写真（上：3 ヶ月試料，下：6 ヶ月試料）

図 4.2.1-43　SC10,20℃試料の SEM 写真

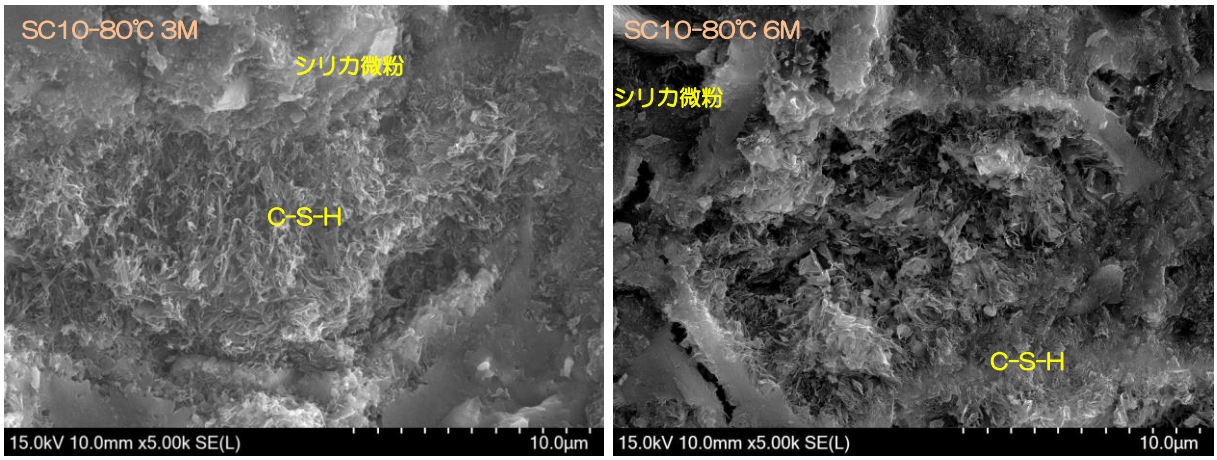


(a) 5,000 倍 SEM 写真（左：3 ヶ月試料，右：6 ヶ月試料）

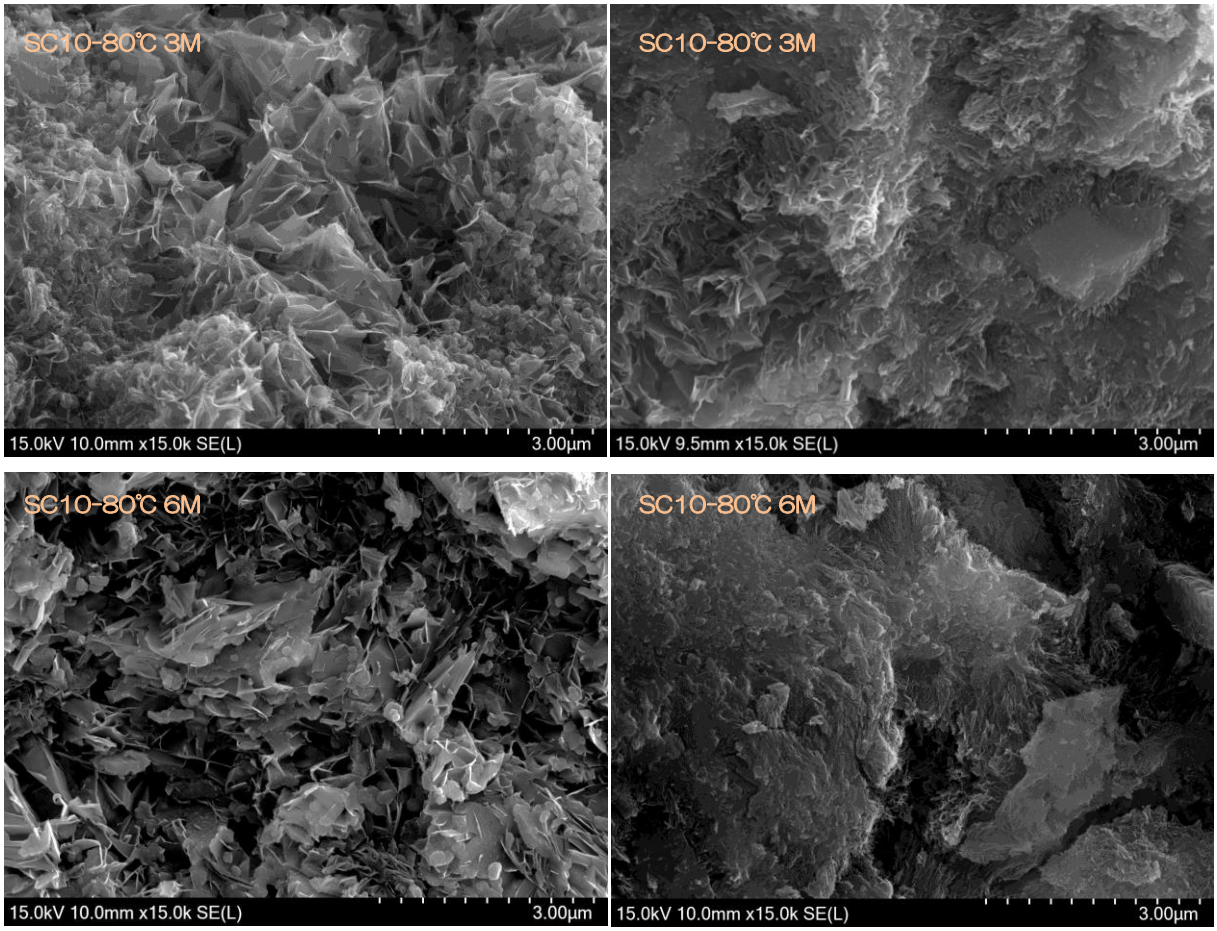


(b) 15,000 倍 SEM 写真（上：3 ヶ月試料，下：6 ヶ月試料）

図 4.2.1-44　SC10,50℃試料の SEM 写真



(a) 5,000 倍 SEM 写真（左：3 ヶ月試料，右：6 ヶ月試料）



(b) 15,000 倍 SEM 写真（上：3 ヶ月試料，下：6 ヶ月試料）

図 4.2.1-45　SC10,80℃試料の SEM 写真

4.2.2　モルタル硬化体による定温度試験

(1)　モルタル試料

モルタル硬化体による定温度試験条件を表 4.2.2-1 に示す。モルタル硬化体を用いて定温度試験を行い、結晶化が物性に及ぼす影響を検討した。ここでは、モルタルの長さ変化を経時的に測定し、物性に及ぼす影響を推察した。本年度の測定対象試料を表 4.2.2-2 に示す。本年度は、OPC 硬化体は材齢 2y、混合セメント硬化体は材齢 1 ヶ月、3 ヶ月および 6 ヶ月を分析対象とした。

表 4.2.2-1　モルタル硬化体の定温度試験条件

項　目	条件
セメントの種類	①普通ポルトランドセメント(OPC)
	②FAC15[OPC にフライアッシュ 15%混合]
	③FAC30[OPC にフライアッシュ 30%混合]
	④SC10[OPC にシリカフューム 10%混合]
シリカ微粉末	シリカ微粉末(SiO_2):粒径 4 μm、高純度化学社製の試薬
砂	石灰石砂
モルタル配合	セメントにシリカ微粉を 40mass%混合，水／紛体比＝50mass%，砂／ペースト=1.0（vol.）
養　生	①:20℃、水中養生 3 ヶ月 ②，③，④:20℃、水中養生 6 ヶ月
形　状	モルタル:4×4×16cm
温度の条件	20℃、50℃、80℃

表 4.2.2-2　モルタル試料における評価試料の一覧

セメント	温度(℃)	初期試料	1M	3M	6M	1y	2y
OPC	20	●	●	●	●	●	○
	50		●	●	●	●	○
	80		●	●	●	●	○
FAC15	20	●	○	○	○	－	－
	50		○	○	○	－	－
	80		○	○	○	－	－
FAC30	20	●	○	○	○	－	－
	50		○	○	○	－	－
	80		○	○	○	－	－
SC10	20	●	○	○	○	－	－
	50		○	○	○	－	－
	80		○	○	○	－	－

●:実施済，○:H29 年度実施，－:次年度以降に実施

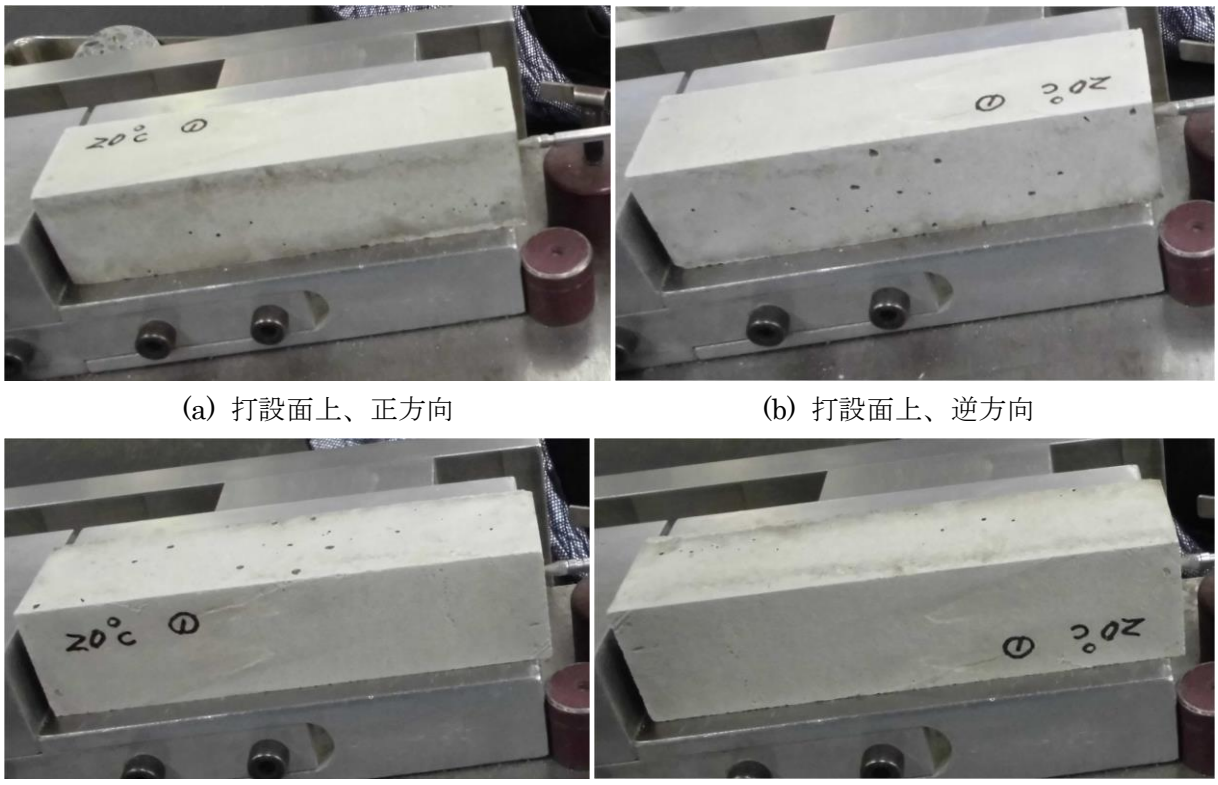
(2)　分析方法

1)　供試体質量測定

供試体間で大きな差がなく、均一な供試体であるか確認するため、モルタル供試体の質量を 0.1g まで測定した。

2) モルタルによる長さ変化

C-S-H の結晶化により、密度に変化が生じることが推測され、密度変化により微細空隙構造が変化し、硬化体の物理的性状に影響を及ぼすことも考えられる。しかし、硬化体における C-S-H の結晶化は、年単位での期間に亘る反応であることが推測される。ここでは、密度の変化および空隙構造の変化を長さ変化の値として把握することにより、長期にわたる温度影響のデータを取得することを目的とした。モルタル供試体の長さ変化をコンパレータ法により測定した。供試体の長さ変化測定では、供試体のゆがみ等の影響を考慮するため、供試体 1 検体につき 4 方向（打設面を上に正および逆方向、打設面を手前に正および逆方向）から測定した。最小値は 0.01mm である。長さ変化の測定方向を図 4.2.2-1 に示す。



(a) 打設面上、正方向　　(b) 打設面上、逆方向

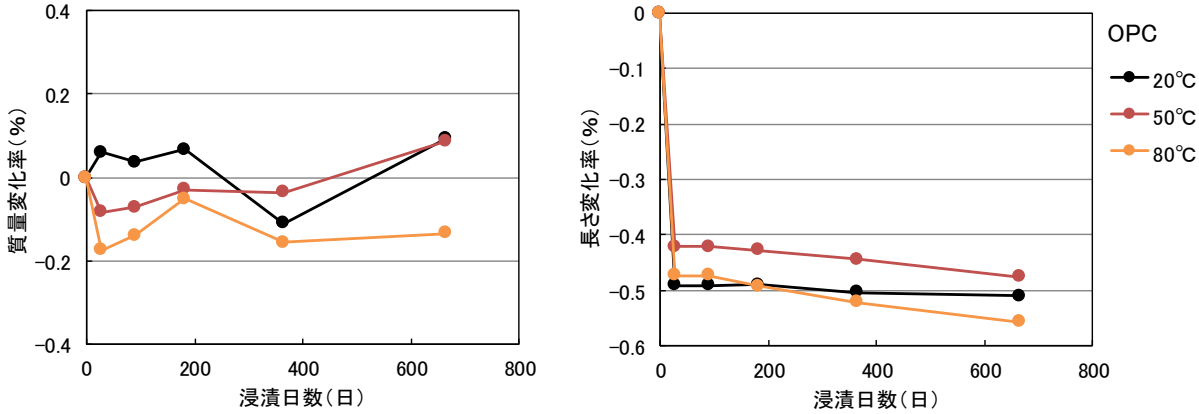
(c) 打設面手前、正方向　　(d) 打設面手前、逆方向

図 4.2.2-1　長さ変化の測定方向

(3) 結果

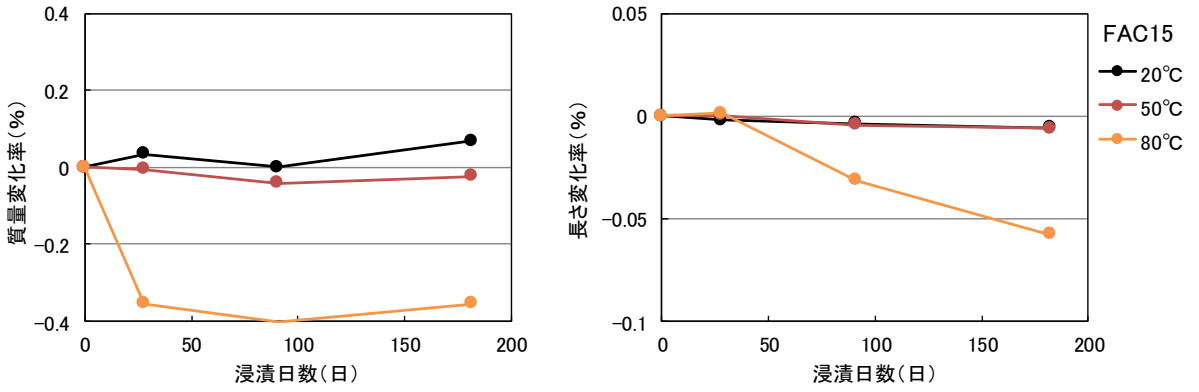
モルタルの質量変化率および長さ変化率を図 4.2.2-2～図 4.2.2-5 に示す。なお、測定値は表 4.2.2-3～表 4.2.2-7 に示す。

OPC の長さ変化率で、いずれの温度条件においても若干の減少傾向にあった。混合セメント系の FAC15、FAC30、SC10 の長さ変化率は、同様な傾向を示し、20℃および 50℃では変化が少なく、80℃のみが減少していた。質量も同様に減少していることから、セメント成分の溶脱の影響も考慮し、さらに長期の変化を観察し、熱影響が長さ変化に及ぼす影響を考察する必要があると考える。



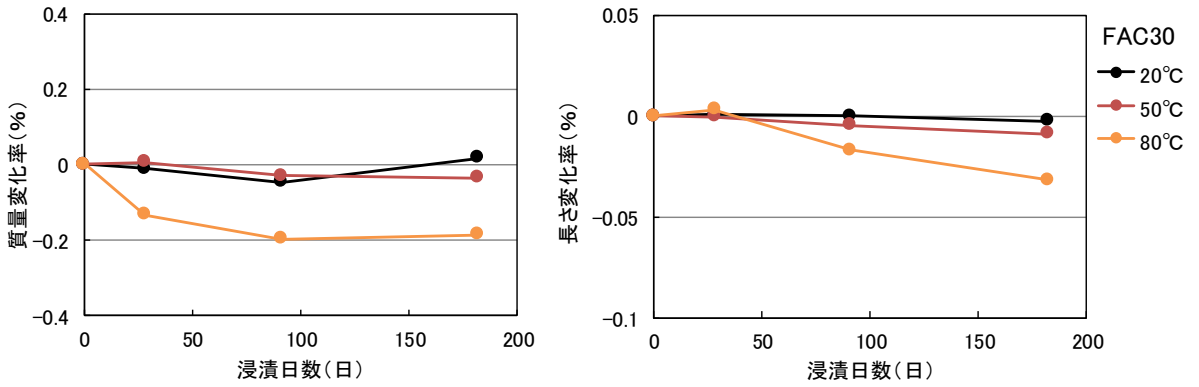
(a) 質量変化　　(b) 長さ変化率

図 4.2.2-2　OPC モルタル供試体の質量変化、長さ変化率



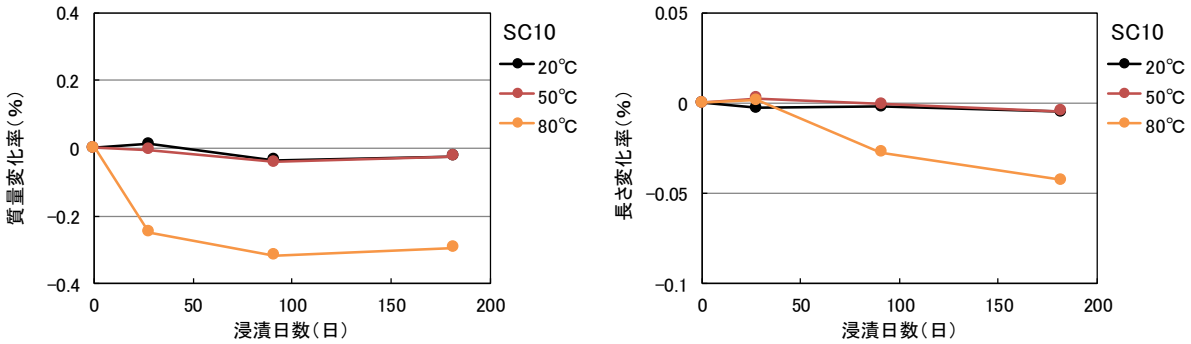
(a) 質量変化　　(b) 長さ変化率

図 4.2.2-3　FAC15 モルタル供試体の質量変化、長さ変化率



(a) 質量変化　　(b) 長さ変化率

図 4.2.2-4　FAC30 モルタル供試体の質量変化、長さ変化率



(a) 質量変化　　(b) 長さ変化率

図 4.2.2-5　SC10 モルタル供試体の質量変化、長さ変化率

表 4.2.2-3　OPC モルタル供試体質量

温度	n=	初期値	1ヶ月			3ヶ月			6ヶ月			1年			2年		
		質量	質量	変化率	変化率 Av.	質量	変化率	変化率 Av.	質量	変化率	変化率 Av.	質量	変化率	変化率 Av.	質量	変化率	変化率 Av.
		(g)	(g)	(%)	(%)	(g)	(%)	(%)	(g)	(%)	(%)	(g)	(%)	(%)	(g)	(%)	(%)
20℃	①	581.5	581.8	0.05	0.06	581.7	0.03	0.04	581.9	0.07	0.07	580.8	−0.11	−0.11	582.2	0.11	0.09
	②	580.5	580.8	0.05		580.7	0.03		580.8	0.05		579.7	−0.15		580.9	0.06	
	③	581.5	582	0.08		581.8	0.04		582.0	0.08		581.1	−0.07		582.2	0.12	
50℃	①	576.9	576.4	−0.08	−0.08	576.4	−0.08	−0.07	576.7	−0.02	−0.03	576.7	−0.03	−0.04	577.3	0.08	0.09
	②	575.5	575.0	−0.09		575.1	−0.07		575.2	−0.05		575.2	−0.06		576.0	0.08	
	③	576.4	575.9	−0.08		576	−0.07		576.3	−0.02		576.2	−0.02		577.0	0.10	
80℃	①	576.9	575.9	−0.18	−0.17	576.1	−0.14	−0.14	576.6	−0.06	−0.05	576.0	−0.15	−0.16	576.2	−0.12	−0.13
	②	577.8	576.8	−0.17		577	−0.14		577.5	−0.05		576.8	−0.17		577.0	−0.14	
	③	576.0	575.0	−0.17		575.2	−0.14		575.7	−0.05		575.1	−0.15		575.2	−0.14	

表 4.2.2-4　OPC モルタル供試体長さ変化

温度	n=	基長				1ヶ月						3ヶ月					
		打設面　上(mm)		打設面　手前 (mm)		打設面　上(mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av.	平均 変化量	打設面　上(mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av.	平均 変化量
		正	逆	正	逆	正	逆	正	逆	(mm)	(mm)	正	逆	正	逆	(mm)	(mm)
20℃	①	−0.030	−0.032	−0.031	−0.033	−0.716	−0.767	−0.754	−0.794	−0.758		−0.716	−0.767	−0.754	−0.794	−0.758	
	②	−0.029	−0.027	−0.030	−0.029	−0.701	−0.664	−0.730	−0.714	−0.702	−0.785	−0.701	−0.664	−0.730	−0.714	−0.702	−0.785
	③	−0.035	−0.036	−0.038	−0.038	−0.857	−0.886	−0.921	−0.918	−0.896		−0.857	−0.886	−0.921	−0.918	−0.896	
	―	―	―	―	―	変化率(%)					−0.491	変化率(%)					−0.491
50℃	①	−0.025	−0.028	−0.028	−0.029	−0.675	−0.677	−0.670	−0.698	−0.680		−0.675	−0.677	−0.670	−0.698	−0.680	
	②	−0.030	−0.031	−0.031	−0.031	−0.739	−0.744	−0.734	−0.740	−0.739	−0.674	−0.739	−0.744	−0.734	−0.740	−0.739	−0.674
	③	−0.025	−0.025	−0.026	−0.025	−0.600	−0.583	−0.617	−0.606	−0.602		−0.600	−0.583	−0.617	−0.606	−0.602	
	―	―	―	―	―	変化率(%)					−0.421	変化率(%)					−0.421
80℃	①	−0.030	−0.029	−0.030	−0.029	−0.712	−0.695	−0.730	−0.699	−0.709		−0.712	−0.695	−0.730	−0.699	−0.709	
	②	−0.031	−0.032	−0.032	−0.033	−0.742	−0.760	−0.764	−0.799	−0.766	−0.756	−0.742	−0.760	−0.764	−0.799	−0.766	−0.756
	③	−0.033	−0.032	−0.034	−0.033	−0.789	−0.782	−0.802	−0.801	−0.794		−0.789	−0.782	−0.802	−0.801	−0.794	
	―	―	―	―	―	変化率(%)					−0.473	変化率(%)					−0.473

温度	n=	6ヶ月						1年						2年					
		打設面　上(mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av.	平均 変化量	打設面　上(mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av.	平均 変化量	打設面　上(mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av.	平均 変化量
		正	逆	正	逆	(mm)	(mm)	正	逆	正	逆	(mm)	(mm)	正	逆	正	逆	(mm)	(mm)
20℃	①	−0.717	−0.771	−0.748	−0.802	−0.760		−0.728	−0.784	−0.772	−0.834	−0.780		−0.741	−0.797	−0.775	−0.847	−0.790	
	②	−0.696	−0.660	−0.735	−0.710	−0.700	−0.783	−0.713	−0.676	−0.766	−0.734	−0.722	−0.805	−0.727	−0.686	−0.780	−0.740	−0.733	−0.816
	③	−0.843	−0.876	−0.909	−0.927	−0.889		−0.864	−0.890	−0.941	−0.953	−0.912		−0.872	−0.907	−0.949	−0.971	−0.925	
	―	変化率(%)					−0.489	変化率(%)					−0.503	変化率(%)					−0.510
50℃	①	−0.682	−0.685	−0.680	−0.706	−0.688		−0.710	−0.718	−0.709	−0.738	−0.719		−0.765	−0.766	−0.755	−0.789	−0.769	
	②	−0.746	−0.752	−0.742	−0.748	−0.747	−0.683	−0.769	−0.774	−0.765	−0.771	−0.770	−0.711	−0.819	−0.824	−0.811	−0.819	−0.818	−0.760
	③	−0.613	−0.593	−0.632	−0.614	−0.613		−0.645	−0.620	−0.666	−0.643	−0.644		−0.696	−0.671	−0.718	−0.692	−0.694	
	―	変化率(%)					−0.427	変化率(%)					−0.444	変化率(%)					−0.475
80℃	①	−0.735	−0.709	−0.748	−0.714	−0.727		−0.765	−0.737	−0.783	−0.736	−0.755		−0.829	−0.798	−0.878	−0.778	−0.821	
	②	−0.768	−0.823	−0.821	−0.828	−0.810	−0.788	−0.790	−0.836	−0.874	−0.888	−0.847	−0.833	−0.854	−0.901	−0.925	−0.940	−0.905	−0.891
	③	−0.812	−0.835	−0.818	−0.839	−0.826		−0.883	−0.897	−0.891	−0.917	−0.897		−0.937	−0.935	−0.948	−0.965	−0.946	
	―	変化率(%)					−0.492	変化率(%)					−0.521	変化率(%)					−0.557

表 4.2.2-5　混合セメントモルタル供試体質量

温度	n=	初期値	1ヶ月			3ヶ月			6ヶ月		
		質量(g)	質量(g)	変化率(%)	変化率 Av.(%)	質量(g)	変化率(%)	変化率 Av.(%)	質量(g)	変化率(%)	化率 Av.(%)
FAC15											
20℃	①	582.4	582.6	0.03	0.03	582.4	0.00	0.00	582.8	0.07	0.07
	②	582.9	583.1	0.03		582.9	0.00		583.2	0.05	
	③	581.1	581.3	0.03		581.1	0.00		581.6	0.09	
50℃	①	574.0	574	0.00	−0.01	573.7	−0.05	−0.04	573.5	−0.09	−0.02
	②	577.2	577.1	−0.02		577	−0.03		577.2	0.00	
	③	576.1	576.1	0.00		575.9	−0.03		576.2	0.02	
80℃	①	574.5	572.6	−0.33	−0.35	572.3	−0.38	−0.40	572.6	−0.33	−0.35
	②	573.1	570.9	−0.38		570.6	−0.44		571.0	−0.37	
	③	575.2	573.2	−0.35		573	−0.38		573.1	−0.37	
FAC30											
20℃	①	582.4	582.6	0.03	0.03	582.4	0.00	0.00	582.8	0.07	0.07
	②	582.9	583.1	0.03		582.9	0.00		583.2	0.05	
	③	581.1	581.3	0.03		581.1	0.00		581.6	0.09	
50℃	①	574.0	574	0.00	−0.01	573.7	−0.05	−0.04	573.5	−0.09	−0.02
	②	577.2	577.1	−0.02		577	−0.03		577.2	0.00	
	③	576.1	576.1	0.00		575.9	−0.03		576.2	0.02	
80℃	①	574.5	572.6	−0.33	−0.35	572.3	−0.38	−0.40	572.6	−0.33	−0.35
	②	573.1	570.9	−0.38		570.6	−0.44		571.0	−0.37	
	③	575.2	573.2	−0.35		573	−0.38		573.1	−0.37	
SC10											
20℃	①	575.5	575.6	0.02	0.01	575.4	−0.02	−0.03	575.4	−0.02	−0.02
	②	571.4	571.4	0.00		571.1	−0.05		571.2	−0.04	
	③	576.8	576.9	0.02		576.6	−0.03		576.7	−0.02	
50℃	①	575	575	0.00	−0.01	574.8	−0.03	−0.04	574.8	−0.03	−0.02
	②	575.6	575.5	−0.02		575.3	−0.05		575.4	−0.03	
	③	574.3	574.3	0.00		574.1	−0.03		574.3	0.00	
80℃	①	578.7	577.3	−0.24	−0.25	576.9	−0.31	−0.32	577.1	−0.28	−0.29
	②	573.6	572.1	−0.26		571.7	−0.33		571.8	−0.31	
	③	581.6	580.2	−0.24		579.8	−0.31		579.9	−0.29	

表 4.2.2-6　混合セメントモルタル供試体長さ変化（FAC15，FAC30）

FAC15																			
		1ヶ月						3ヶ月						6ヶ月					
		打設面　上 (mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av. (mm)	平均 変化量 (mm)	打設面　上 (mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av. (mm)	平均 変化量 (mm)	打設面　上 (mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av. (mm)	平均 変化量 (mm)
温度	n=	正	逆	正	逆			正	逆	正	逆			正	逆	正	逆		
20℃	①	−0.004	0.002	−0.004	−0.004	−0.003		−0.006	−0.001	−0.007	−0.007	−0.005		−0.009	−0.004	−0.009	−0.008	−0.008	
	②	−0.004	−0.004	0.000	−0.004	−0.003	−0.003	−0.004	−0.007	−0.006	−0.008	−0.006	−0.006	−0.006	−0.009	−0.011	−0.010	−0.009	−0.009
	③	−0.007	−0.004	0.000	−0.003	−0.004		−0.011	−0.007	−0.003	−0.007	−0.007		−0.014	−0.008	−0.008	−0.012	−0.011	
		変化率(%)					−0.002	変化率(%)					−0.004	変化率(%)					−0.006
50℃	①	−0.002	0.000	−0.001	−0.001	−0.001		−0.013	−0.009	−0.009	−0.009	−0.010		−0.014	−0.010	−0.012	−0.011	−0.012	
	②	0.005	0.002	0.004	0.000	0.003	0.001	−0.005	−0.002	0.000	−0.005	−0.003	−0.007	−0.006	−0.004	−0.005	−0.011	−0.006	−0.010
	③	0.000	0.002	0.001	−0.001	0.001		−0.010	−0.007	−0.008	−0.007	−0.008		−0.011	−0.010	−0.013	−0.012	−0.012	
		変化率(%)					0.000	変化率(%)					−0.004	変化率(%)					−0.006
80℃	①	0.005	0.007	0.007	0.005	0.006		−0.026	−0.050	−0.021	−0.026	−0.031		−0.061	−0.090	−0.041	−0.069	−0.065	
	②	−0.007	−0.010	−0.006	−0.001	−0.006	0.002	−0.081	−0.075	−0.083	−0.061	−0.075	−0.050	−0.137	−0.121	−0.138	−0.104	−0.125	−0.092
	③	0.004	0.005	0.005	0.010	0.006		−0.049	−0.045	−0.046	−0.036	−0.044		−0.096	−0.096	−0.080	−0.071	−0.086	
		変化率(%)					0.001	変化率(%)					−0.031	変化率(%)					−0.058
FAC30																			
20℃	①	−0.004	0.002	−0.004	−0.004	−0.003		−0.006	−0.001	−0.007	−0.007	−0.005		−0.009	−0.004	−0.009	−0.008	−0.008	
	②	−0.004	−0.004	0.000	−0.004	−0.003	−0.003	−0.004	−0.007	−0.006	−0.008	−0.006	−0.006	−0.006	−0.009	−0.011	−0.010	−0.009	−0.009
	③	−0.007	−0.004	0.000	−0.003	−0.004		−0.011	−0.007	−0.003	−0.007	−0.007		−0.014	−0.008	−0.008	−0.012	−0.011	
		変化率(%)					−0.002	変化率(%)					−0.004	変化率(%)					−0.006
50℃	①	−0.002	0.000	−0.001	−0.001	−0.001		−0.013	−0.009	−0.009	−0.009	−0.010		−0.014	−0.010	−0.012	−0.011	−0.012	
	②	0.005	0.002	0.004	0.000	0.003	0.001	−0.005	−0.002	0.000	−0.005	−0.003	−0.007	−0.006	−0.004	−0.005	−0.011	−0.006	−0.010
	③	0.000	0.002	0.001	−0.001	0.001		−0.010	−0.007	−0.008	−0.007	−0.008		−0.011	−0.010	−0.013	−0.012	−0.012	
		変化率(%)					0.000	変化率(%)					−0.004	変化率(%)					−0.006
80℃	①	0.005	0.007	0.007	0.005	0.006		−0.026	−0.050	−0.021	−0.026	−0.031		−0.061	−0.090	−0.041	−0.069	−0.065	
	②	−0.007	−0.010	−0.006	−0.001	−0.006	0.002	−0.081	−0.075	−0.083	−0.061	−0.075	−0.050	−0.137	−0.121	−0.138	−0.104	−0.125	−0.092
	③	0.004	0.005	0.005	0.010	0.006		−0.049	−0.045	−0.046	−0.036	−0.044		−0.096	−0.096	−0.080	−0.071	−0.086	
		変化率(%)					0.001	変化率(%)					−0.031	変化率(%)					−0.058

表 4.2.2-7　混合セメントモルタル供試体長さ変化（SC10）

SC10																			
		1ヶ月						3ヶ月						6ヶ月					
		打設面　上 (mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av.	平均変化量	打設面　上 (mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av.	平均変化量	打設面　上 (mm)		打設面　手前 (mm)		変化量 Av.	平均変化量
温度	n=	正	逆	正	逆	(mm)	(mm)	正	逆	正	逆	(mm)	(mm)	正	逆	正	逆	(mm)	(mm)
20℃	①	0.001	0.001	−0.011	0.004	−0.001	−0.004	−0.007	−0.003	−0.005	0.003	−0.003	−0.003	−0.012	−0.008	−0.010	−0.002	−0.008	−0.008
	②	−0.008	−0.022	−0.001	−0.002	−0.008		−0.008	−0.006	−0.004	−0.005	−0.006		−0.011	−0.010	−0.008	−0.009	−0.009	
	③	0.001	−0.012	0.000	−0.002	−0.003		0.001	−0.002	−0.005	−0.001	−0.002		−0.004	−0.007	−0.009	−0.007	−0.007	
		変化率(%)					−0.003	変化率(%)					−0.002	変化率(%)					−0.005
50℃	①	0.006	0.004	0.003	0.005	0.005	0.004	0.002	0.002	−0.002	0.001	0.001	−0.001	−0.008	−0.007	−0.012	−0.005	−0.008	−0.008
	②	0.003	0.001	−0.018	0.006	−0.002		0.001	−0.002	−0.009	0.001	−0.002		−0.005	−0.010	−0.009	−0.006	−0.008	
	③	0.026	0.005	0.004	0.003	0.010		−0.001	−0.002	−0.001	−0.001	−0.001		−0.006	−0.008	−0.007	−0.007	−0.007	
		変化率(%)					0.003	変化率(%)					−0.001	変化率(%)					−0.005
80℃	①	−0.006	−0.002	−0.002	−0.002	−0.003	0.003	−0.065	−0.071	−0.063	−0.062	−0.065	−0.044	−0.103	−0.109	−0.107	−0.094	−0.103	−0.069
	②	0.008	0.005	0.001	0.001	0.004		−0.022	−0.031	−0.053	−0.058	−0.041		−0.032	−0.064	−0.081	−0.093	−0.068	
	③	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007		−0.025	−0.024	−0.027	−0.023	−0.025		−0.032	−0.035	−0.037	−0.035	−0.035	
		変化率(%)					0.002	変化率(%)					−0.027	変化率(%)					−0.043

4.2.3　セメント系材料の熱変質（C-S-H の結晶化）が材料物性値に及ぼす影響のまとめ

熱影響による C-S-H の結晶化が物性へ及ぼす影響を把握するため、OPC および混合セメントを用いて硬化体を作製し、硬化体による定温度試験を実施した。ペーストの分析や SEM による C-S-H の形態観察から、C-S-H の C/S は低下し、C-S-H の結晶も成長している様子が確認された。OPC では、反応期間 2 年が経過したが、XRD では明確な結晶化（トバモライト）のピークは確認できなかった。混合セメントでは、XRD で結晶化の兆候が確認された条件もあった。OPC と同様に、C-S-H の C/S の低下や C-S-H の形態変化も確認されたことから、いずれも C-S-H の結晶化の過程にあるものと考えられる。C-S-H の結晶化が物性へ及ぼす影響は明確にはなっていないが、結晶化による微細構造の変化は、微細な空隙構造を変化させることにより、透水係数や拡散係数などの物質移行特性を変化させることが考えられる。継続してデータを取得することにより、結晶化の影響を明確にする必要がある。

4.3　セメント系材料の熱変質条件の検討（C-S-H の結晶化条件）

平成 29 年度までに実施した、経年コンクリートの分析、合成 C-S-H 及び合成 C-A-S-H の定温度試験、セメント水和物粉体の定温度試験、及び、セメント硬化体の定温度試験から得られた知見を基に、セメント系材料の熱変質条件（C-S-H の結晶化条件）を検討した。

4.3.1　経年コンクリート試料による結晶化の確認

処分場環境において想定される温度環境におけるコンクリートの結晶性の変化を調査した事例は少なく、熱影響を受けたコンクリートの調査から得られる知見は実験結果の検証においても重要である。そこで本検討では、熱に曝された条件に対して変質程度がどのくらいかを確認する事を目的に、経年コンクリート（普通セメントコンクリート）を分析した[5][6][7]。また併せて、フライアッシュセメントを使用した長期間経過した経年コンクリートについては、試験室における数年間の実験では得られない長期経過後の水和の状態や C-A-S-H の状態などに関する検証データも取得した[7]。

(1)　経年コンクリート試料

セメントの製造過程において、セメントクリンカを焼成するキルンは約 1500℃と高温で運転される。このセメントキルンを支えるキルン下のコンクリートは、セメントが製造される長期間に亘り高温状態に曝されている。本研究では、セメント製造が終了したセメント工場より、キルン下のコンクリートを採取し、高温環境下に曝されたコンクリートコアの分析を実施した。特に、セメント水和物の温度影響への結晶化の有無について検討した。分析を実施した経年コンクリートコアの詳細を表 4.3.1-1 に示す。温度解析結果より、採取したコンクリートのいずれも供試体も高くても 100℃以下の温度履歴であることが確認された。この温度は、TRU 廃棄物処分施設で想定される温度環境に近い条件であった。

表 4.3.1-1　熱影響を受けたコンクリートコアの詳細

No.	試料名	採取場所	竣工年	温度履歴 （解析より予測）	分析開始 年度
1	33 年	埼玉県セメント工場	1933 年(昭和 8 年)	70～100℃	[21]
2	59 年	山口県セメント工場	1959 年(昭和 34 年)	40～60℃	[22]
3	60 年	埼玉県セメント工場	1960 年(昭和 35 年)	解析未実施	[23]
4	75 年	セメント工場	1975 年(昭和 50 年)	50℃程度	[7]

(2)　経年コンクリートの分析

コンクリートコアのモルタル部分の XRD 測定結果を図 4.3.1-1～図 4.3.1-4 に示す。33 年の最も古い試料では、トバモライトのピークが明確に確認された。60 年試料および 75 年試料で

は、2θ=7.8°付近にトバモライトの小さなピークが確認されていることから、若干結晶化したC-S-Hが存在していると推定された。また、59年試料では、トバモライトのピークは確認されなかったが、SEMによるC-S-Hの形態観察では、59年試料においても板状のトバモライトに近い結晶が確認された。経年コンクリート試料のSEM写真を図 4.3.1-5に示す。33年試料では、5μm以上の大きな板状の結晶が確認された。60年試料および75年試料では、薄片状の結晶化が確認された。59年の試料においても同様な薄片状の結晶化が見られたが、大きさは他の試料と比べると小さかった。XRDの結果と整合する状況が確認できた。以上、経過年数や温度環境の影響により結晶化度は異なるが、100℃以下の温度環境下にあったコンクリート中には、C-S-Hから変化したと推定されるトバモライトが実構造物において検出された。この温度環境は、想定される処分施設の温度に近く、また、高温環境下に曝された年数は、最も長く見積もった試料においても73年である。50～80℃程度の温度、50~100年程度の期間においてC-S-Hの結晶化は起こり得ることが推察された。

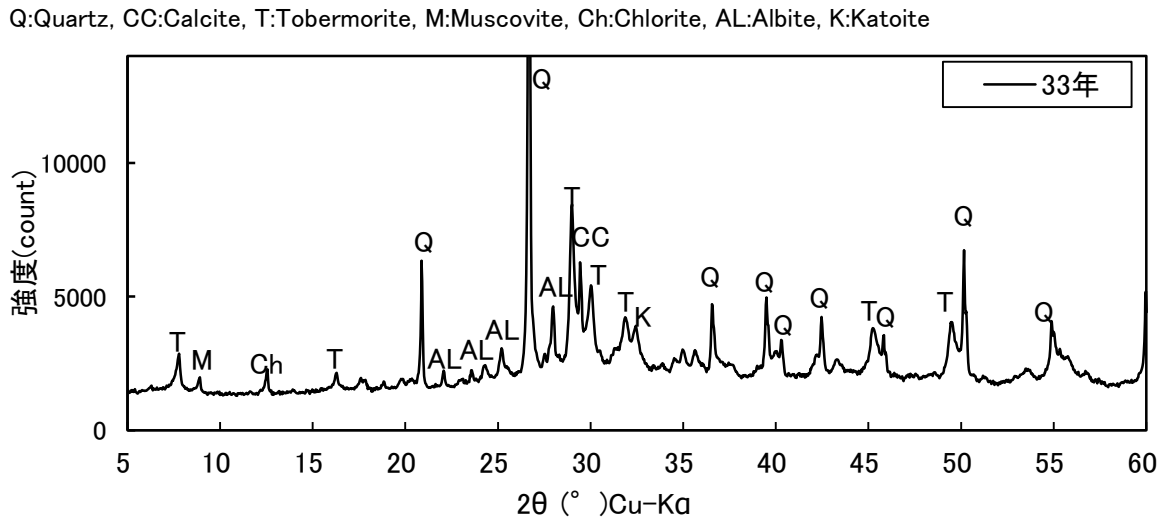


図 4.3.1-1　33年試料XRDパターン

Q:Quartz, CC:Calcite, CS:C-S-H, E:Ettringite, Ch:Chlorite, AL:Albite, K:Katoite

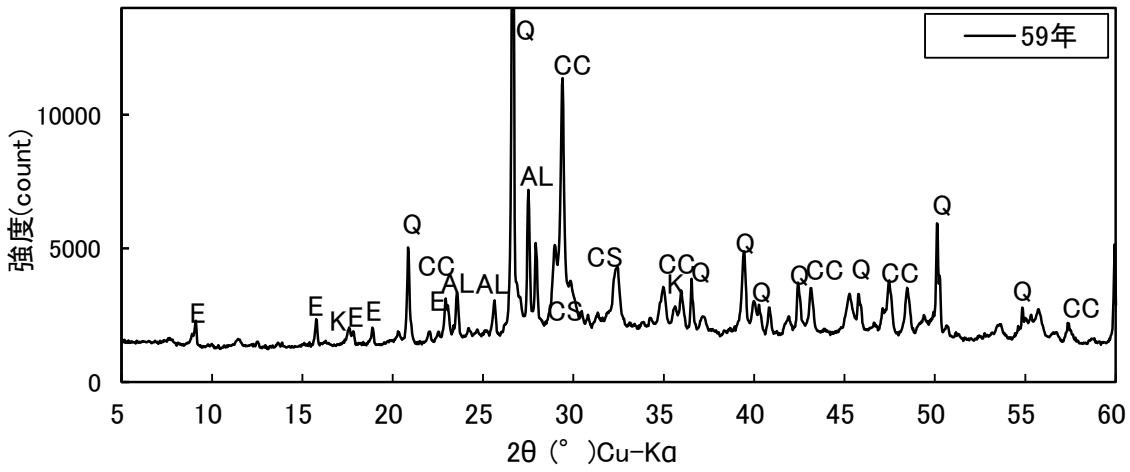


図 4.3.1-2　59 年試料 XRD パターン

Q:Quartz, CC:Calcite, T:Tobermorite, M:Muscovite, Ch:Chlorite, AL:Albite, K:Katoite

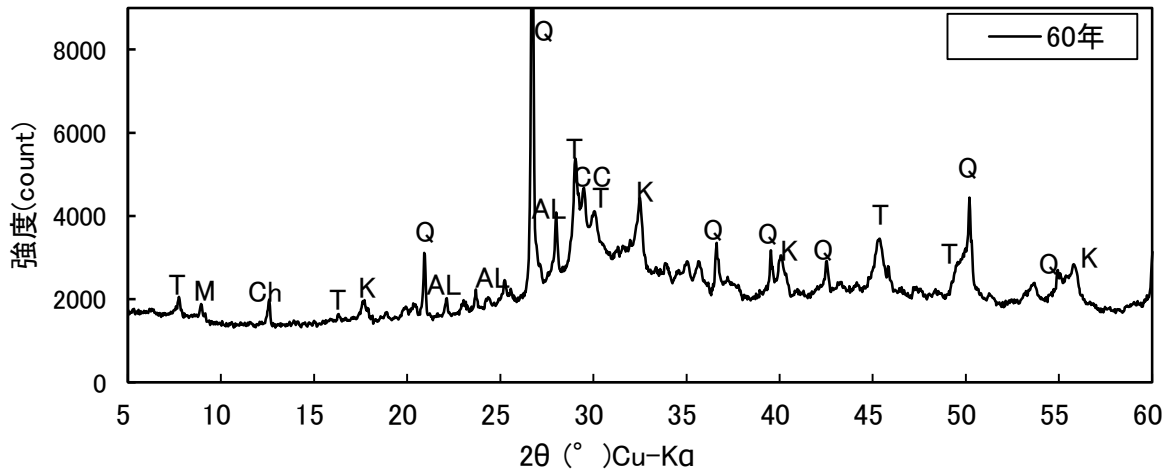


図 4.3.1-3　60 年試料 XRD パターン

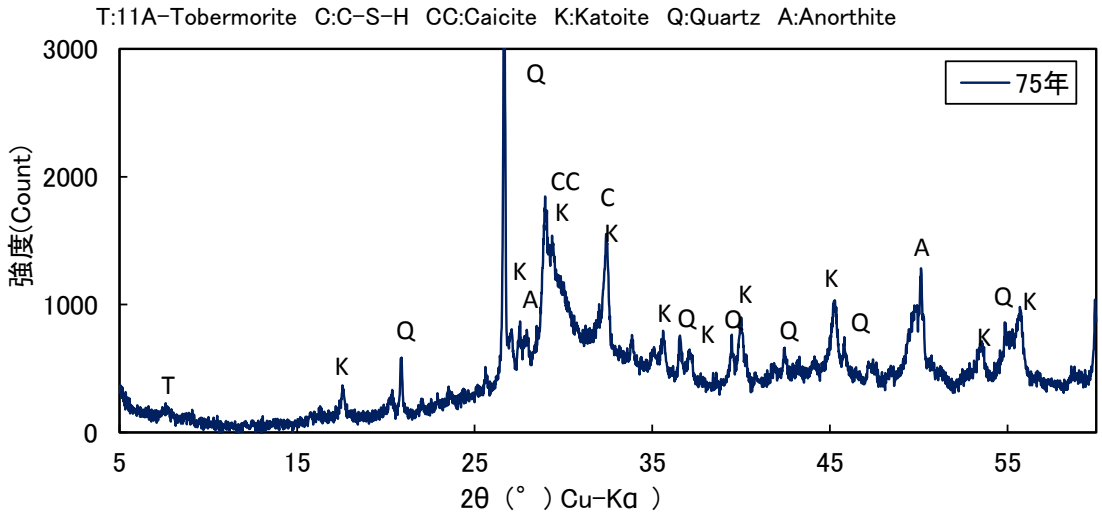


図 4.3.1-4　75 年試料 XRD パターン

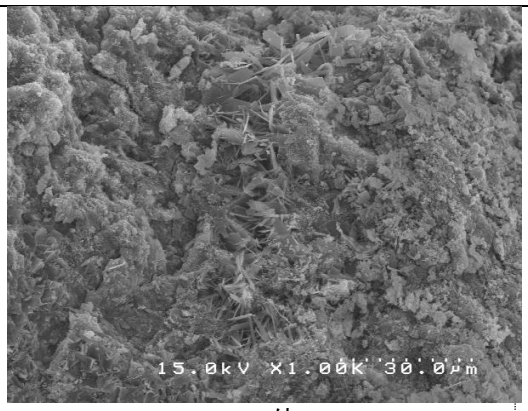
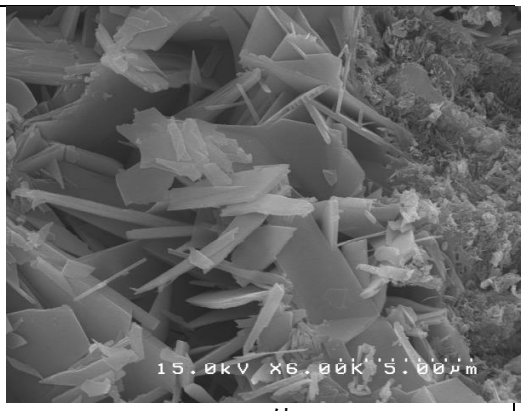
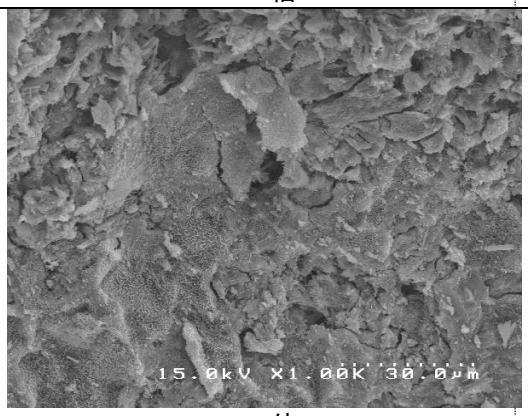
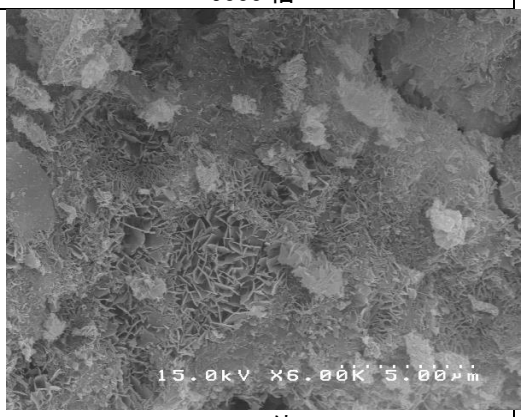
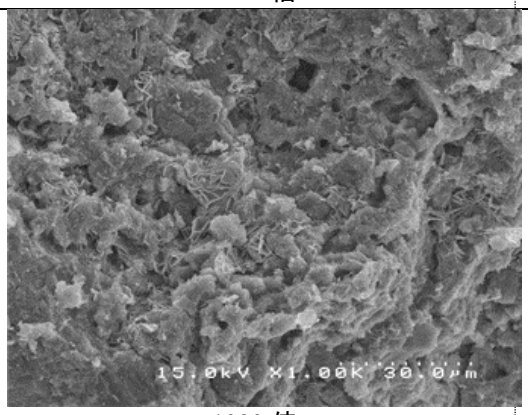
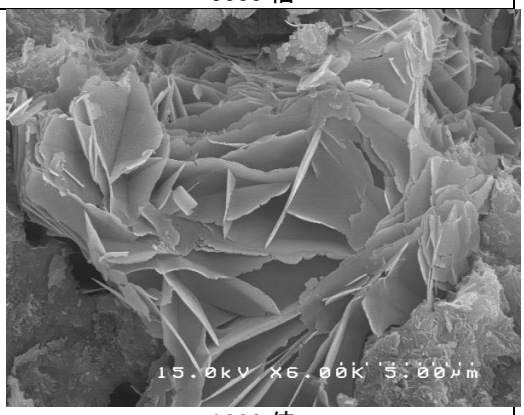
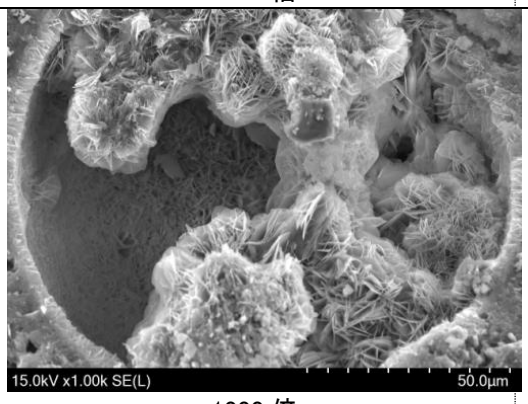
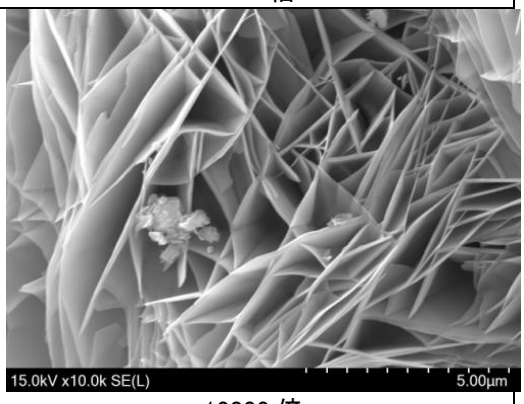
33 年試料	 1000 倍	 6000 倍
59 年試料	 1000 倍	 6000 倍
60 年試料	 1000 倍	 6000 倍
75 年試料	 1000 倍	 10000 倍

図 4.3.1-5　経年コンクリート試料の SEM 写真

経年コンクリート試料の EPMA による C/S の測定結果を図 4.3.1-6 に示す。経年コンクリート試料のペースト部分の C/S は、33 年試料で 0.84、59 年試料および 60 年試料で 1.3 程度、75 年試料で 1.1 程度であった。いずれの試料も普通セメントが水和した際に生成する C-S-H の C/S（C/S=1.7 程度と想定される）と比較して低くなった。トバモライトへの結晶化が進んでいると考えられる 33 年の試料は、トバモライトの C/S に近い値まで低下していた。経年コンクリートは、地上に設置された実構造物から採取した試料であるため、雨水による Ca 成分の溶脱も考えられるが、分析で使用した試料は表層ではなくコンクリート内部から採取したものである。骨材の SiO_2 成分が溶解し、C-S-H 系の水和物となったことにより全体の C/S が低下したと考えた。33 年試料では、ペースト－骨材界面に反応リムの存在が確認された（図 4.3.1-7）。骨材界面の反応リムにおいては Ca 濃度が低く、骨材からの SiO_2 の供給により C-S-H の C/S が低下した可能性は高いと推察された。

以上、経年コンクリートの分析結果より 80℃以下の環境条件で C-S-H の結晶化が生じる可能性があることがわかった。その場合、コンクリート中の水和物はトバモライト組成に近づくように C/S が低下していた。本検討で分析した試料では、C/S の低下は、Ca 成分の溶脱によるものではなく骨材からの SiO_2 の供給による起因する可能性が高いことが示唆された。処分場では、骨材等から供給される Si と $Ca(OH)_2$ が反応し C-S-H を生成、さらに、冠水前は $Ca(OH)_2$ が消費されると高 Ca/Si の C-S-H と骨材等からの Si が反応し C-S-H の Ca/Si が低下し、冠水後は高 Ca/Si の C-S-H から Ca が溶脱して C-S-H の Ca/Si が低下すると考えられるが、環境条件と起こる反応の関係について更なる知見の積み上げが必要である。

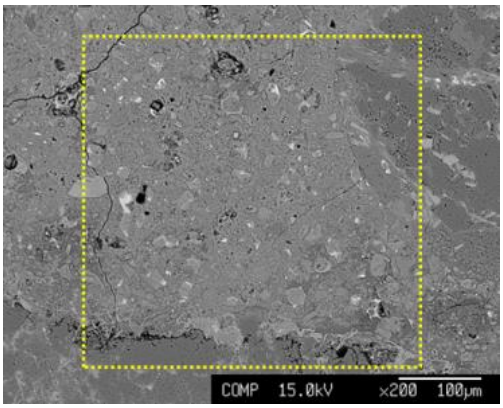
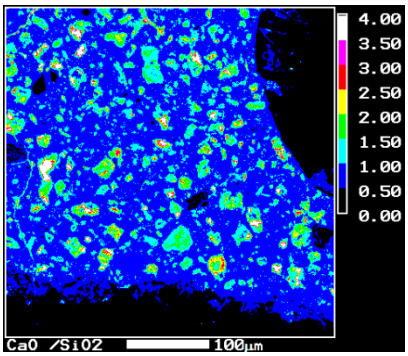
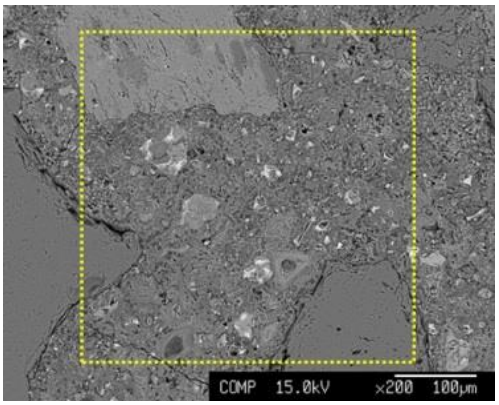
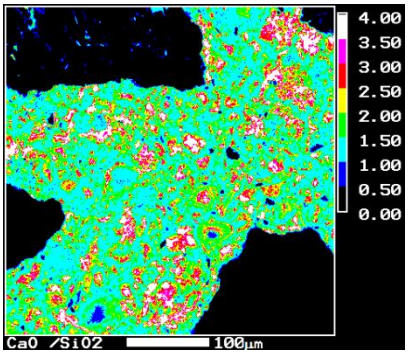
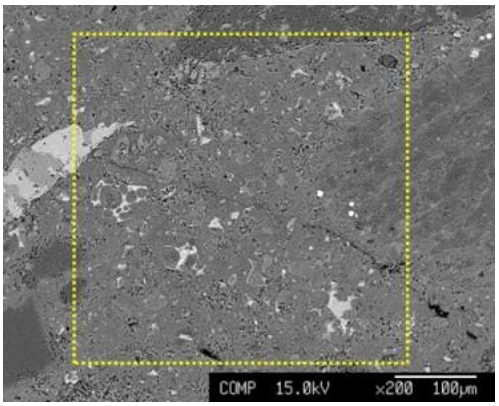
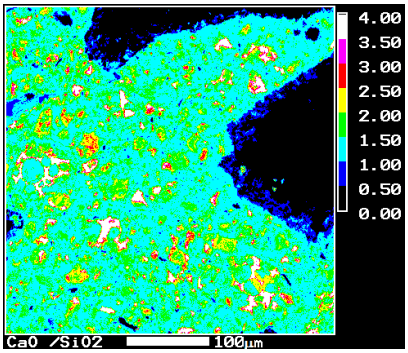
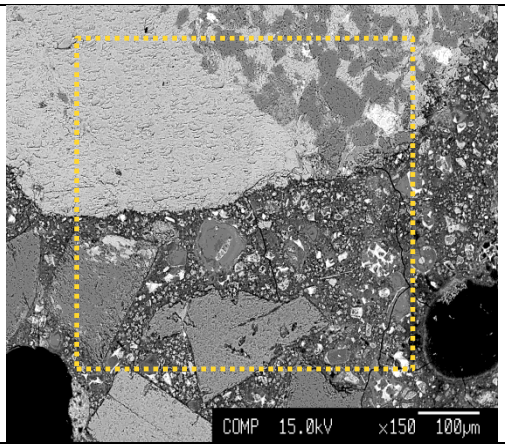
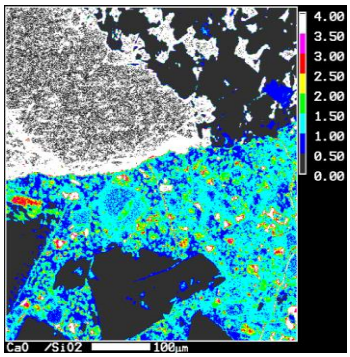
試料名	COMPO 像	CaO/SiO_2 モル比
33 年試料		
59 年試料		
60 年試料		
75 年試料		

図 4.3.1-6　経年コンクリート試料の EPMA による C/S 比

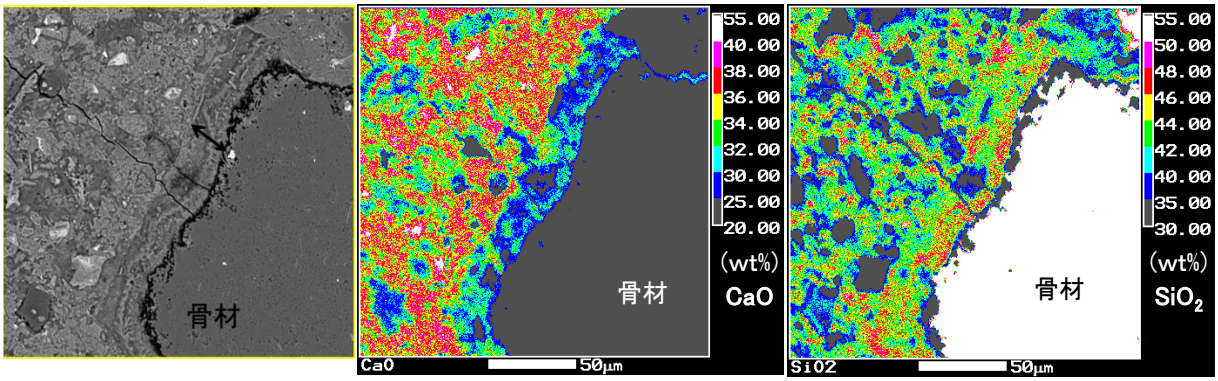


図 4.3.1-7　33 年試料のペースト－骨材界面における CaO,SiO_2 濃度分布

(3)　経年フライアッシュコンクリートの分析からの知見

試験室における数年間の実験では得られない長期経過後の水和の状態や C-A-S-H の状態などに関する検証データを取得する目的で、フライアッシュセメントを使用し、かつ、高温にさらされていない試料（FA コンクリート試験体）の分析を行った。本試料では、セメントの未水和鉱物が比較的多く観察され、セメントの水和は途中であることが分かった一方、フライアッシュの未水和の球状粒子はほとんど存在しなかった。また、FA コンクリート試験体の C-S-H の Ca/Si 比及び Al/Si 比は、それぞれ、1.3 と 0.12 程度であった。また、Al/Si 比の分布からセメントの水和により生成したと考えられる Al が少ない C-S-H と、フライアッシュの水和によって生成した可能性がある Al 含有量が多い C-S-H とが存在すると考えられた[7]。その後、同試料を用いて新たに測定点を増やして測定した C-S-H 中の Ca/Si 比及び Al/Si 比はそれぞれ、1.35 と 0.2 程度であり、Al/Si 比の分布は一様と報告されている[24]。なお、^{29}Si-NMR の測定から、C-S-H 中の Al のほとんどはシリケートアニオン鎖の Si と置換して鎖中に存在していることが確認され[7]、その後の検討もそれを支持するものであった[24]。

4.3.2　定温度試験による結晶化の確認

経年コンクリートの分析により、100℃以下、期間数 10 年程度でコンクリートの C-S-H が結晶化する可能性が示唆された。並行して、合成した C-(A)-S-H を 80℃前後の温度環境に置き、結晶化への変化を検討した。この合成 C-(A)-S-H の定温度試験結果より、4.1.1　項及び 4.1.2 項で示したように 50℃においてもトバモライトへの変化が確認されることがわかった。トバモライトへの変化が生じる場合は、C-S-H の C/S がトバモライト組成の C/S=0.83 に近くなることが条件であった。また、トバモライトへの変化は、Al を含んだ C-A-S-H の方が Al を含まない C-S-H よりも結晶化しやすいことがわかった。

OPC の紛体試料による定温度試験、50℃の XRD を図 4.3.2-1 に示す。ポルトランダイトのピークは 1w まで確認されるが、4w 以降は消失している。ポルトランダイトは骨材の模擬として添加した SiO_2 微粉と反応し、C-S-H を生成しているものと考えられる。4w 以降、ポルトランダイトが消失した後にも SiO_2 微粉であるクオーツのピークは反応期間とともに小さくなり、セメント起源の Ca と反応していることが推測される。粉体試料による試験では、C-S-H の C/S を確認していないことから OPC ペースト硬化体を用いた定温度試験、80℃試料の C/S ヒストグラムを図 4.3.2-2 に示す。OPC 硬化体の場合、6M 以降にはポルトランダイトは確認されていないが、C-S-H の C/S は反応期間が長くなるとともに低下する傾向が確認された。$Ca(OH)_2$ は SiO_2 と反応し C-S-H を生成し、高 C/S の C-S-H も SiO_2 と反応により C/S が低下した。

以上、定温度試験結果より、C/S がトバモライト組成に近い場合は、50℃環境においても結晶化することが確認され、結晶化は OPC を用いた場合にも生じることがわかった。セメントペースト中の $Ca(OH)_2$ は Si と反応して C-S-H を生成するとともに、高 C/S の C-S-H は Si と反応し C/S が低下することが確認された。これらの反応は、温度が高いほど促進された。また、4.1.3　項に示したように、FAC や SC を用いた場合においても結晶化の兆候が確認され、OPC と同様な結晶化の過程を辿ることが考えられる。

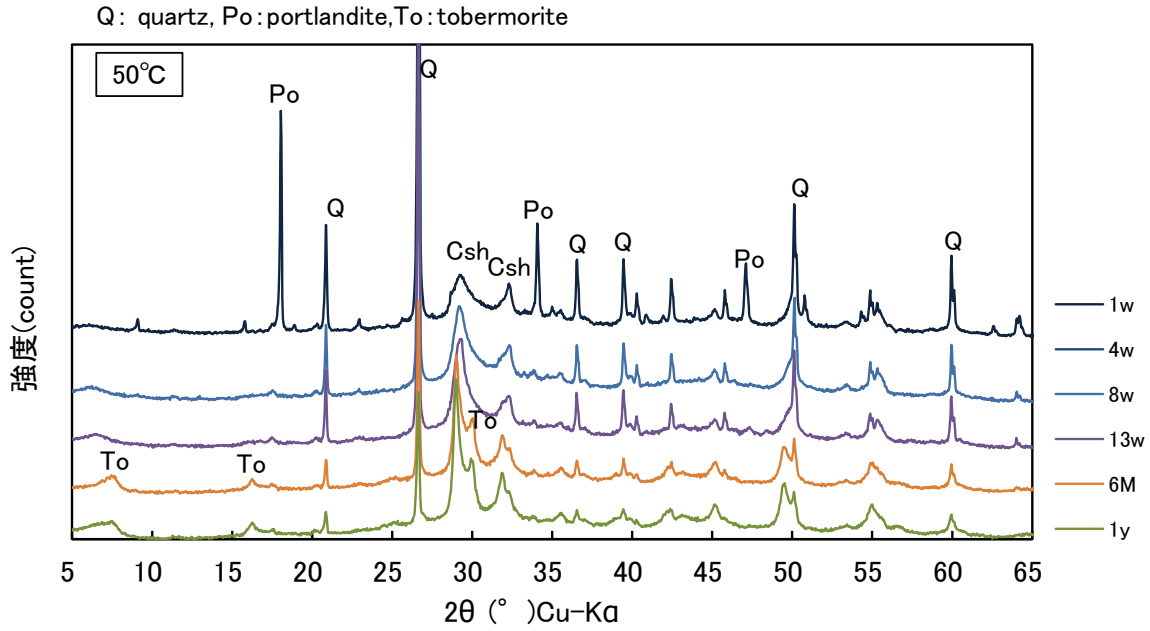


図 4.3.2-1　OPC の紛体試料による定温度試験、50℃試料の XRD

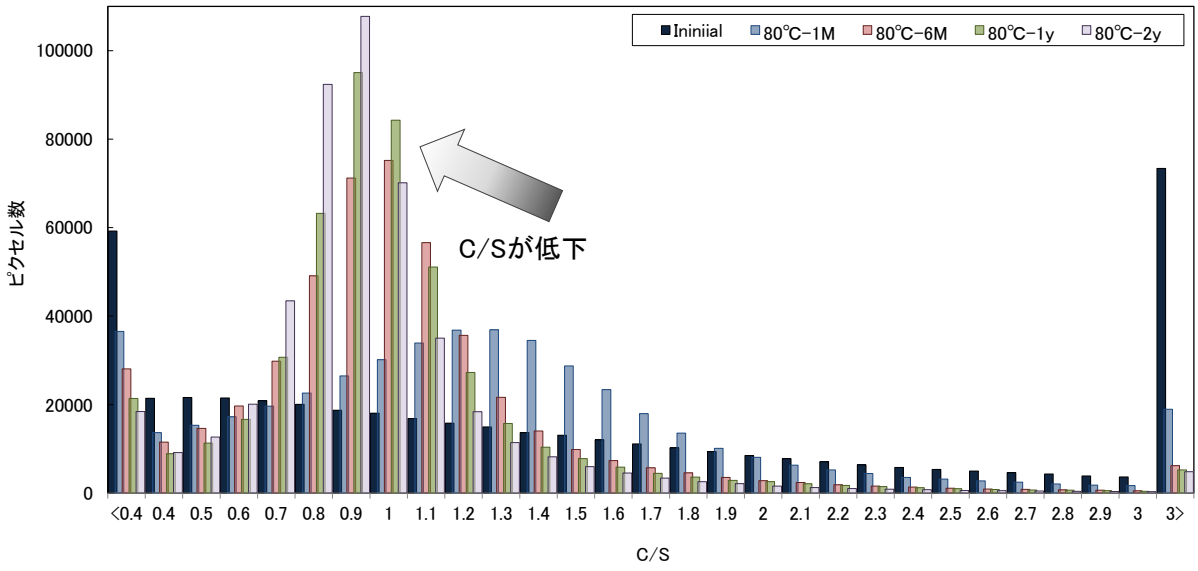


図 4.3.2-2　OPC ペースト硬化体による定温度試験、80℃試料の C/S ヒストグラム

4.3.3　熱影響によるセメント系材料の結晶化過程の考察

平成 29 年度までに取得した経年コンクリートの分析結果および定温度試験結果よりセメント系材料の結晶化過程を以下のように整理した（図 4.3.3-1）。

・骨材等から供給される Si と $Ca(OH)_2$ が反応し C-S-H を生成する。さらに、冠水前は $Ca(OH)_2$ が消費されると高 Ca/Si の C-S-H と骨材等からの Si が反応し C-S-H の Ca/Si

が低下すると考えられる。冠水後は、高 Ca/Si の C-S-H から Ca が溶脱して C-S-H の Ca/Si が低下すると考えられる。

・結晶化は Ca/Si、または、Ca/(Si+Al)がトバモライト組成の 0.83 付近となることが条件であるため、C-S-H の Ca/Si、または、Ca/(Si+Al)が 0.83 程度まで低下するとトバモライトへと結晶化する。

・Si と Ca の反応および結晶化への変化は、環境温度が高いほど促進される。

・Al を含む C-A-S-H は、Al を含まない C-S-H よりも結晶化しやすい。

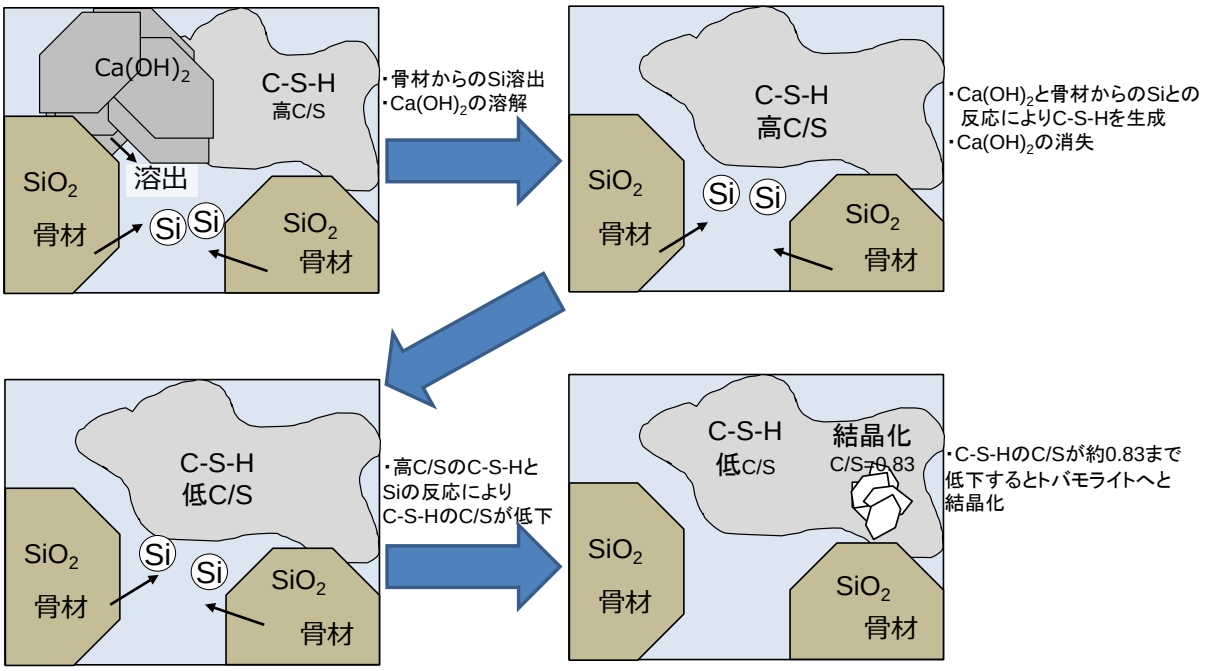


図 4.3.3-1　結晶化過程の模式図

C-S-H の結晶化の要因としては環境温度の影響が大きいが、温度だけではなく、C-S-H の C/S がトバモライト組成へと変化する要因となる $Ca(OH)_2$ 量や骨材からの Si の供給にも影響される。その他、結晶化への変化には C-A-S-H となる Al にも影響され、結晶化条件には、セメント系材料を構成する材料特性にも左右されることも確認された。様々な因子が複雑に影響することからセメント系材料の熱影響に関するデータをさらに拡充し、結晶化に与える要因を整理することが必要であると考えられる。

4.3.4　セメント系材料の熱変質条件の把握（C-S-H の結晶化条件）のまとめ

経年コンクリートの分析およびセメント系材料の定温度試験の結果から、C-S-H の結晶化は環境温度が高いほど促進されることが確認された。更に、温度だけではなく、結晶化には、セメント系材料を構成する材料特性にも左右されることも確認された。これまでの検討から、C-S-H の

結晶化は環境温度の影響が大きく、50℃以上の環境条件で 100 年まで経過しない期間にセメント系材料は結晶化が生じる可能性があることは明らかとなった。この事から、廃棄物の温度に応じて、結晶化の長期解析の初期条件への反映が必要となる可能性がある。

一方で、経年コンクリートの分析結果から処分施設閉鎖時にコンクリートがどのような状態であるか推測した場合、TRU 廃棄物処分施設において上限温度として想定される 80℃、処分場閉鎖までの時間として想定される 100 年程度の期間において、コンクリートに含有する C-S-H のすべてがトバモライト鉱物に変化する状態は考えにくく、経年コンクリートで分析したような C/S の低下とともに一部トバモライトへ変化した状態であると考えられる。処分場閉鎖時のコンクリートの状態を推測するためにも、今後、様々な経年コンクリートのデータを蓄積することは重要であると考えられる。また、熱影響による結晶化に及ぼす要因として、温度だけではなく、セメント系材料を構成する材料特性に左右されることがわかった。今後、結晶化に及ぼす様々な要因を整理するとともに、結晶化したセメント系材料の特性を検討し、長期解析の初期条件への反映の要否を検討していく必要がある。

4.4　人工バリアのベントナイトの長期挙動に及ぼす C-S-H ゲルのトバモライト化の影響

C-S-H ゲルのトバモライト化（結晶化）を初期条件に考慮した化学解析を実施し、C-S-H ゲルのトバモライト化がベントナイトの長期的な変質にどのような影響を及ぼすかを検討した。

4.4.1　解析ケース

これまでの検討結果から、C-S-H の C/S がトバモライトの理想組成である C/S=0.83 に近づいた後に、C-S-H のトバモライト化（結晶化）が起きると考えられる。そこで、計算では、C-S-H ゲルのすべてが C/S＝0.83 のケースとトバモライトのケースで計算を行った。

また、一部の条件においては、セメント系材料中のアルカリ成分（初期鉱物の Na_2O と K_2O）を除外したケースで計算を行った。

表 4.4.1-1　解析ケース

ケース	設定条件	C-S-H ゲル
0-1	初期設定 二次鉱物にトバモライト設定なし	CSH(1.8)
0-2	初期設定 二次鉱物にトバモライト設定なし 初期鉱物に Na_2O、K_2O 設定なし	CSH(1.8)
1	初期設定 二次鉱物にトバモライト設定あり	CSH(1.8)
2-1	トバモライト化率 0% 二次鉱物にトバモライト設定なし	CSH(0.833)
3	トバモライト化率 0% 二次鉱物にトバモライト設定あり	CSH(0.833)
4-1	トバモライト化率 100%	トバモライト
2-2	トバモライト化率 0% 二次鉱物にトバモライト設定なし 初期鉱物に Na_2O、K_2O 設定なし	CSH(0.833)
4-2	トバモライト化率 100% 初期鉱物に Na_2O、K_2O 設定なし	トバモライト

4.4.2　解析条件

解析体系は、平成 24 年度[25]に使用した 1 次元体系とする。廃棄物層側のモルタル部は半径長さを設定した。

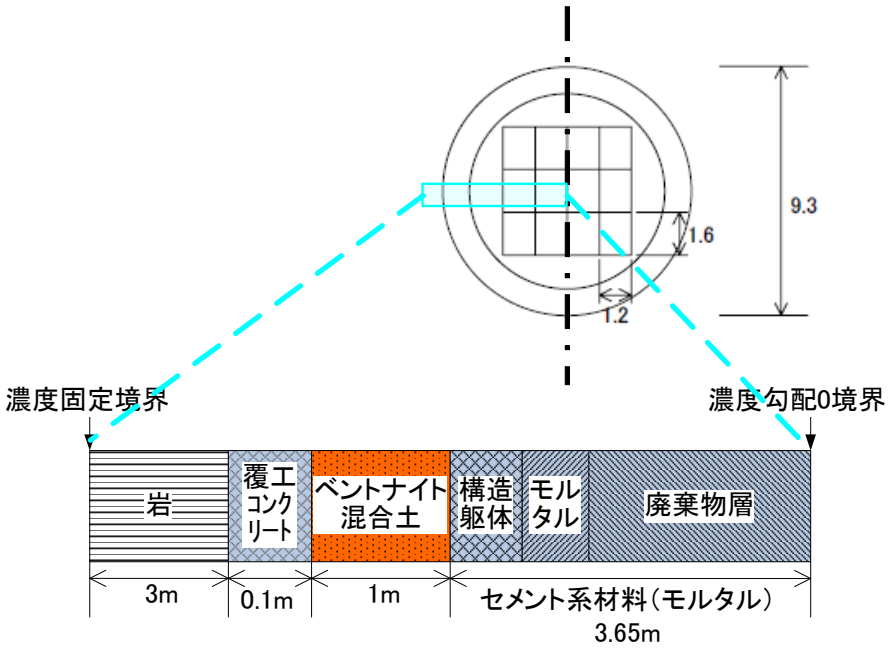


図 4.4.2-1　処分施設の 1 次元解析体系

使用するパラメータは、TRU2 次レポートを参照した[1]。表 4.4.2-1 より、解析に使用する地下水組成として、Na で電荷バランスを調整し、表 4.4.2-2 に示した組成を用いた。

表 4.4.2-1　地下水組成

	組成 [mol/L]
	FRHP 降水系高 pH 型地下水
pH	8.5
pe	-4.8
Na	3.6E-3
Ca	1.1E-4
K	6.2E-5
Mg	5.0E-5
Fe	9.7E-10
Al	3.4E-7
C	3.5E-3
S	1.1E-4
B	2.9E-4
P	2.9E-6
F	5.4E-5
N	2.3E-5
Cl	1.5E-5
Si	3.4E-4
Br	—
I	—

表 4.4.2-2　解析に用いた地下水組成

	組成［mol/L］
	FRHP 降水系高 pH 型地下水
pH	8.5
Na*	3.6E-3
Ca	1.1E-4
K	6.2E-5
Mg	5.0E-5
Al	3.4E-7
C	3.5E-3
S	1.1E-4
Cl	1.5E-5
Si	3.4E-4

ベントナイトの仕様を表 4.4.2-3～表 4.4.2-5 に示す。これらから、初期固相量として表 4.4.2-6 に示す。

表 4.4.2-3　ベントナイト系緩衝材の仕様

乾燥密度［Mg/m^3］	1.6
ケイ砂混合率［%］	30
空隙率［-］	0.4

表 4.4.2-4　クニゲル V1 の鉱物組成

鉱物	含有率［mass%］
モンモリロナイト	48
カルセドニ	38
カルサイト	2.6

表 4.4.2-5　ベントナイトの交換性陽イオン組成

交換性陽イオン組成	Meq/100g
NaZ	51.4
CaZ2	7.4
KZ	0.6
MgZ2	0.7

表 4.4.2-6　ベントナイト系緩衝材の初期鉱物組成

初期鉱物		鉱物濃度［mol/L_water］
モンモリロナイト	Na-Mont	3.13
	Ca-Mont	0.45
	K-Mont	0.04
	Mg-Mont	0.04
カルセドニ	CHALCEDO	17.71
カルサイト	CALCITE	0.73

セメント系材料の仕様を表 4.4.2-7～表 4.4.2-8 に示す。これらから、各セメント系材料における初期固相量を表 4.4.2-9 に示す。なお、ケース 2～4 では、骨材が溶解し Si が C-S-H に供給されることを考慮した。

表 4.4.2-7　セメントの化学組成

化学組成 [mass%]	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	Na2O	K2O
OPC	21.5	5.2	2.9	64.0	1.5	2.0	0.3	0.5

表 4.4.2-8　セメント系材料の仕様

	間隙率 [-]	W/C [%]	単位セメント量 [kg/m³]	単位水量 [kg/m³]	細・粗骨材量 [kg/m³]
支保工コンクリート	0.13	55	300	165	1877
廃棄体モルタル層	0.19	55	483	266	1449

表 4.4.2-9　セメント系材料の初期鉱物濃度

ケース	初期鉱物		鉱物濃度［mol/L_water］	
			支保工 コンクリート	廃棄体 モルタル層
0-1,1	ポルトランダイト	PORTLAN	9.34	10.28
	エトリンガイト	ETTRINGI	0.19	0.21
	ブルーサイト	BRUCITE	0.86	0.95
	CSH(1.8)		14.59	16.07
	Na_2O		0.11	0.12
	K_2O		0.12	0.13
0-2	ポルトランダイト	PORTLAN	9.34	10.28
	エトリンガイト	ETTRINGI	0.19	0.21
	ブルーサイト	BRUCITE	0.86	0.95
	CSH(1.8)		14.59	16.07
	Na_2O		—	—
	K_2O		—	—
2-1,3	エトリンガイト	ETTRINGI	0.19	0.21
	ブルーサイト	BRUCITE	0.86	0.95
	CSH(0.833)		23.93	26.36
	Na_2O		0.11	0.12
	K_2O		0.12	0.13
4-1	エトリンガイト	ETTRINGI	0.19	0.21
	ブルーサイト	BRUCITE	0.86	0.95
	トバモライト	TOBERMOR	4.79	5.27
	Na_2O		0.11	0.12
	K_2O		0.12	0.13
2-2	エトリンガイト	ETTRINGI	0.19	0.21
	ブルーサイト	BRUCITE	0.86	0.95
	CSH(0.833)		23.93	26.36
	Na_2O		—	—
	K_2O		—	—
4-2	エトリンガイト	ETTRINGI	0.19	0.21
	ブルーサイト	BRUCITE	0.86	0.95
	トバモライト	TOBERMOR	4.79	5.27
	Na_2O		—	—
	K_2O		—	—

また、各材料の物質移行特性（拡散係数）は、TRU2 次レポート[1]に従う（セメント系材料について、ひび割れなしケース）。

セメント系材料の拡散係数

$$De=D^* \varepsilon^{3.05}$$

D^*：自由水中の拡散係数

ε ：空隙率

セメント系材料の透水係数

$K=4.34\times10^{-9}\ \varepsilon^{3}(1-\varepsilon)^{-2}$

ε ：空隙率

ベントナイト系材料の拡散係数

$De=2.27\times10^{-9}\ \varepsilon^{n}$

$n=2.02f_b^{0.13}+1$

$n=2.22f_s^{0.13}+1$

f_b：ベントナイト混合割合

f_s：モンモリロナイト含有割合

ε ：間隙割合

ベントナイト系材料の透水係数

$K=10^{1.30Ci}esme^{3.48Ci}K_0$

ただし $Ci\leqslant10^{1.49ESP-1.0}$

$K\leqslant10^{1.63esme-0.24}K_0$ かつ $K\leqslant10^{-5}$

$K_0=(0.91-1.57ESP+2.00ESP^2)\times10^{-13}\times esme^{7.44-5.69ESP}$ ：$esme\leqslant7.0$

$K_0=(0.91-1.57ESP+2.00ESP^2)\times10^{-13}\times7.0^{7.44-5.69ESP}(esme/7.0)^{11.4}$ ：$7.0<esme$

ただし $K_0|_{ESP=1}\leqslant K_0\leqslant10^{-5}$

Ci：間隙水の当量イオン濃度

ESP：ベントナイトの交換性ナトリウム割合

esme：スメクタイト間隙比

ここで、反応を考慮する固相のうちベントナイトに含まれるモンモリロナイトについては溶解速度を考慮する。その溶解速度は次の式に従う。

$$Rate=\left(4.74\cdot10^{-6}\cdot e^{-3957/RT}\cdot\frac{177\cdot e^{2037/RT}\cdot a_{OH^-}}{1+177\cdot e^{2037/RT}\cdot a_{OH^-}}+1.70\cdot e^{-69.67/RT}\cdot\frac{0.0297\cdot e^{2357/RT}\cdot a_{OH^-}}{1+0.0297\cdot e^{2357/RT}\cdot a_{OH^-}}\right)\cdot A_{\min}\cdot\left\{1-\exp\left(6\cdot10^{-10}\cdot(2\cdot\Delta Gr/RT)^6\right)\right\}$$

$Rate$：モンモリロナイト溶解速度 [mol/s]

A_{min}：鉱物の反応表面積 [m^2]

R：気体定数 [kJ/K mol]

T：絶対温度 [K]

a_{OH-}：水酸化物イオンの活量

ΔGr：反応のギブス自由エネルギー変化 [kJ/mol]

モンモリロナイトの反応表面積について、平成 24 年度[25]で使用した、遮蔽パラメータδ=0.02σの条件における対数回帰曲線により定式化した次の式を用いる。

$$A_{min}(\rho_d) = -0.6\ln(\rho_d) + 0.2$$

A_{min}：実効露出端面積 [m²/g]、ρ_d：乾燥密度 [Mg/m³]

4.4.3 解析結果

1000 年、1 万年、10 万年における pH と空隙水組成、固相組成、C-S-H ゲル組成、モンモリロナイト組成、空隙率について、計算ケース 0-1 と計算ケース 1 の結果を比較したものを図 4.4.3-1～図 4.4.3-3 に、計算ケース 2-1 と計算ケース 3 の結果を比較したものを図 4.4.3-4～図 4.4.3-6 に、計算ケース 4-1 の結果を図 4.4.3-7～図 4.4.3-8 に、計算ケース 0-2 の結果を図 4.4.3-9～図 4.4.3-10 に、計算ケース 2-2 と計算ケース 4-2 の結果を比較したものを図 4.4.3-11～図 4.4.3-13 に示す。

初期設定値であるケース 0-1 では、ベントナイト系緩衝材近傍のセメント系材料中の C-S-H ゲルの C/S 比は、10 万年後には初期状態 1.8 から 1.0 まで低下する結果となった。一方、二次鉱物としてトバモライトを設定したケース 1 では、セメント系材料中にトバモライトが生成することが確認された。初期の C-S-H ゲルの C/S 比を 0.833 とした場合、トバモライトを二次鉱物として設定していないケース 2-1 での C-S-H ゲルは、セメント系材料中のエトリンガイトから Ca^{2+}イオンを受け取ることで、C/S 比 0.9～1.0 で安定となった。一方、二次鉱物にトバモライトを設定したケース 3 では、C/S＝0.833 の C-S-H ゲルはすべてトバモライト化し、初期の C-S-H ゲルとすべてトバモライトと設定したケース 4-1 と同じ解析結果となった。

C-S-H ゲル組成については、二次鉱物としてトバモライト化を考慮しない場合では、10 万年後では C/S 比 0.9～1.0 で安定となり、C/S 比が 0.833 まで低下することはなかった。一方、トバモライト化を考慮すると、C/S 比が低い C-S-H ゲルよりもトバモライトの方が安定であることがわかった。

液組成および固相組成について、ケース 0 とケース 1 では液組成に大きな差は見られなかったが、固相組成ではセメント系材料中のエトリンガイトとポルトランダイトの溶解がケース 0 の方がわずかに早い結果となった。一方、ケース 2-1 とケース 3 を比較すると、ケース 2-1 では間隙水中の pH が 1 桁程度低くなっており、Ca^{2+}イオンや Si イオンの濃度高い結果となった。固相組成は、セメント系材料中のエトリンガイトの溶解がケース 3 と比べ促進されていた。また、pH が低いためモンモリロナイトの溶解が抑制されている結果となっているが、セメント系材料中のアルカリ成分の影響を除外したケース 0-2、2-2、4-2 の解析結果ではモンモリロナイトの溶解が起きていないことから、トバモライト化によるモンモリロナイトの溶解への影響は見られなかった。

モンモリロナイト組成については、トバモライト化を考慮した方は Ca 型化が抑制される結果となった。また、空隙率については、トバモライト化を考慮したケースと考慮しなかったケースとで大きな差異は認められなかった。細かく見れば、トバモライト化を考慮したケースの方が、

ベントナイト部分の空隙率はわずかに高いが、ベントナイト境界付近のセメント系材料の空隙率はわずかに低い結果となった。

トバモライト化を考慮しない場合では、間隙水中の pH は低いためモンモリロナイトの溶解が抑制されたものの、セメント系材料の変質が早く進んだために間隙水中の Ca^{2+}イオン濃度が上昇し、モンモリロナイトの Ca 型割合が多い結果となった。一方、トバモライト化を考慮した場合では、トバモライト化によりセメント系材料の変質が抑制されたため、エトリンガイトが間隙水中の pH に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

以上、平成 29 年度の解析結果からは、セメント系材料中の C-S-H ゲルの全てが C/S 比 0.83 程度まで低下した場合では、トバモライト化により、セメント系材料の変質及びモンモリロナイトの Ca 型化が抑制される可能性があることが示唆された一方、モンモリロナイトの溶解への影響は認められなかった。本解析結果を試験結果等で検証し、解析の設定に反映していくことも必要である。

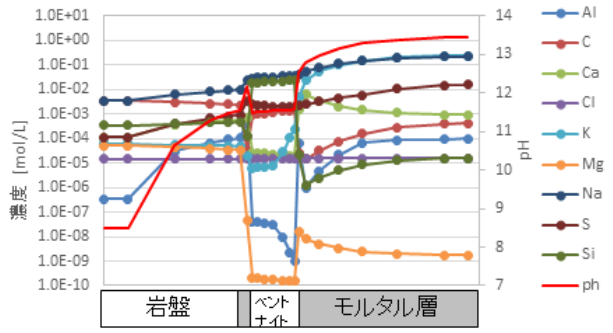
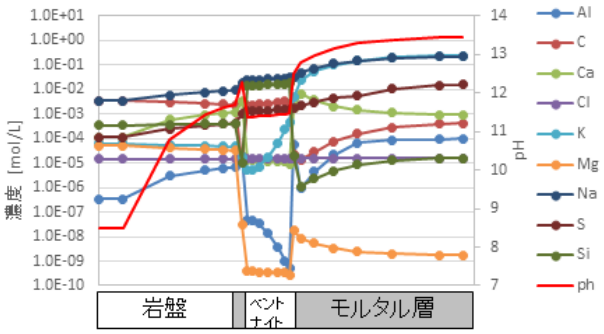
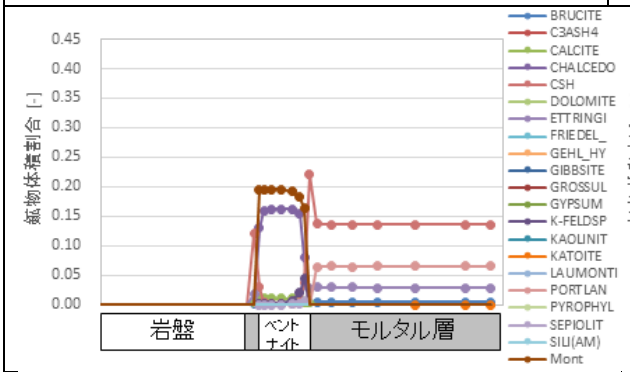
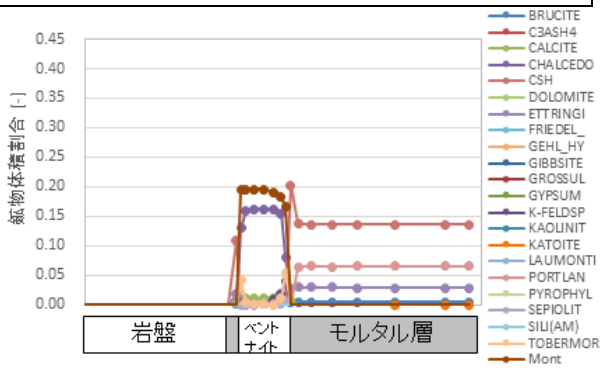
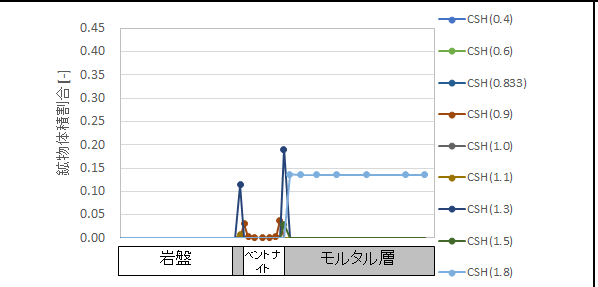
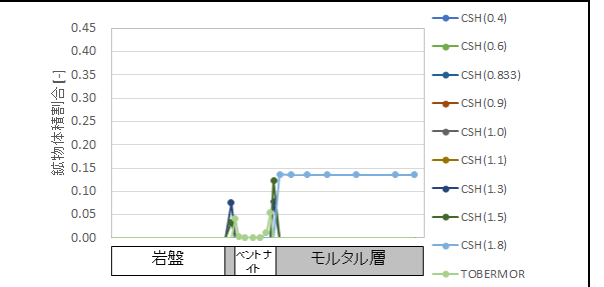
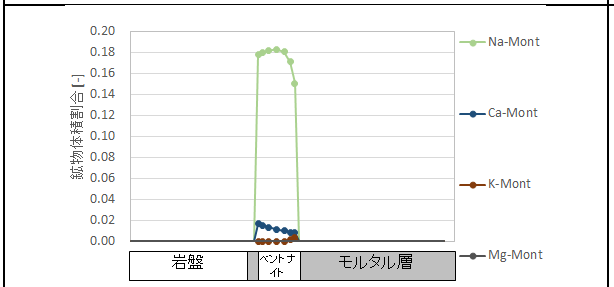
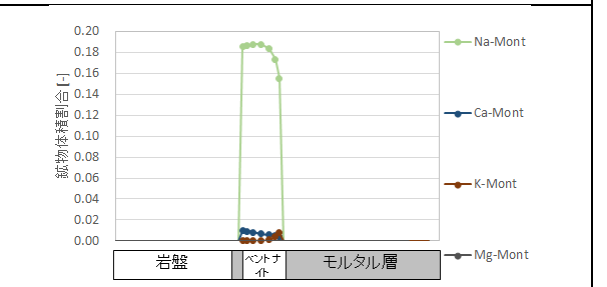
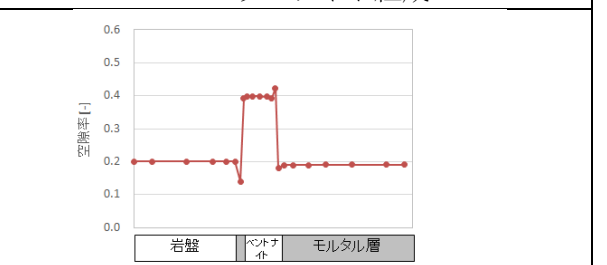
計算ケース 0-1（トバモライト設定なし）	計算ケース 1（トバモライト設定あり）
	
間隙水組成	間隙水組成
	
固相組成	固相組成
	
C-S-H ゲル組成	C-S-H ゲル組成
	
モンモリロナイト組成	モンモリロナイト組成
	
空隙率	空隙率

図 4.4.3-1　計算ケース 0 と計算ケース 1 における解析結果の比較（1000 年）

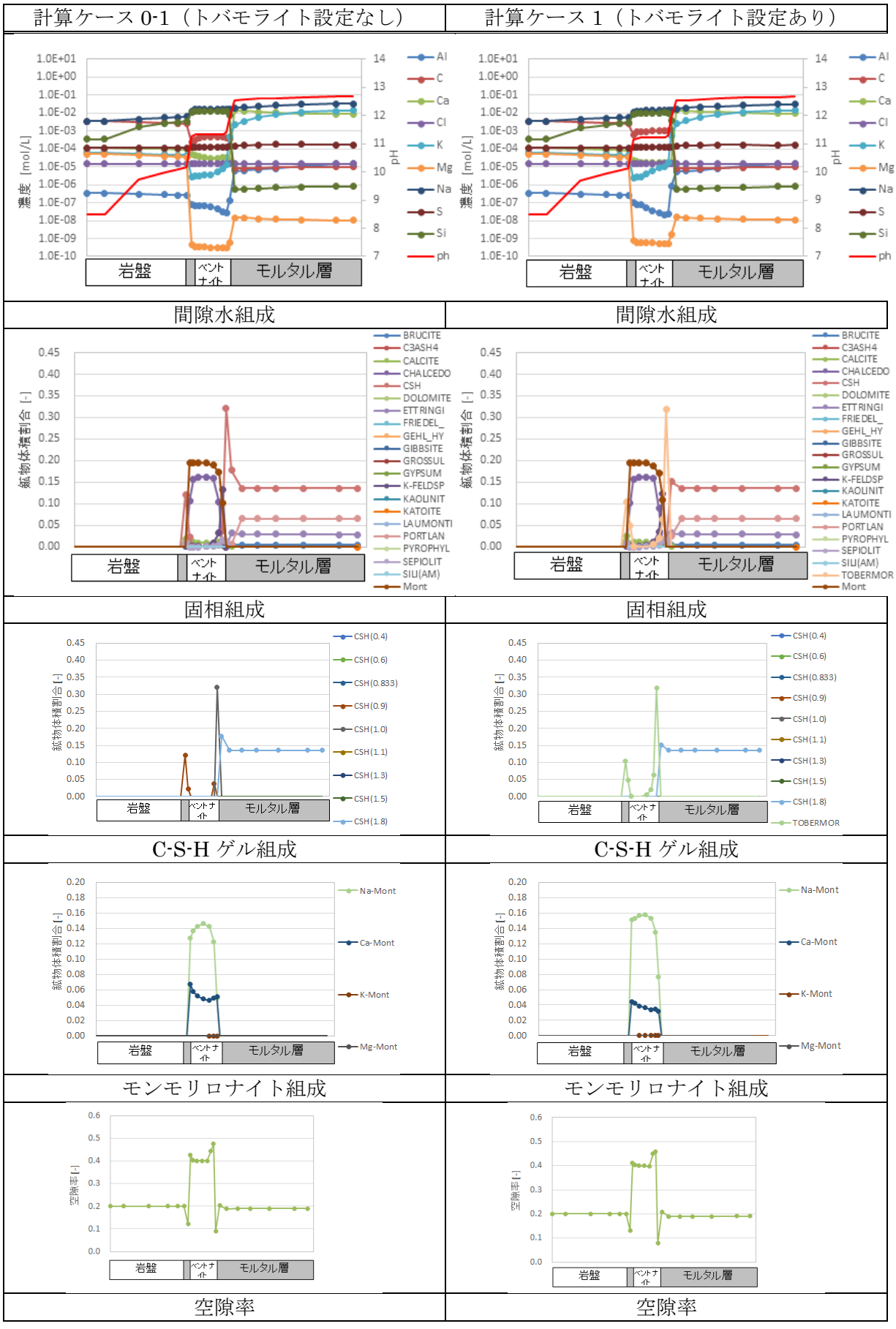


図 4.4.3-2　計算ケース 0 と計算ケース 1 における解析結果の比較（1 万年）

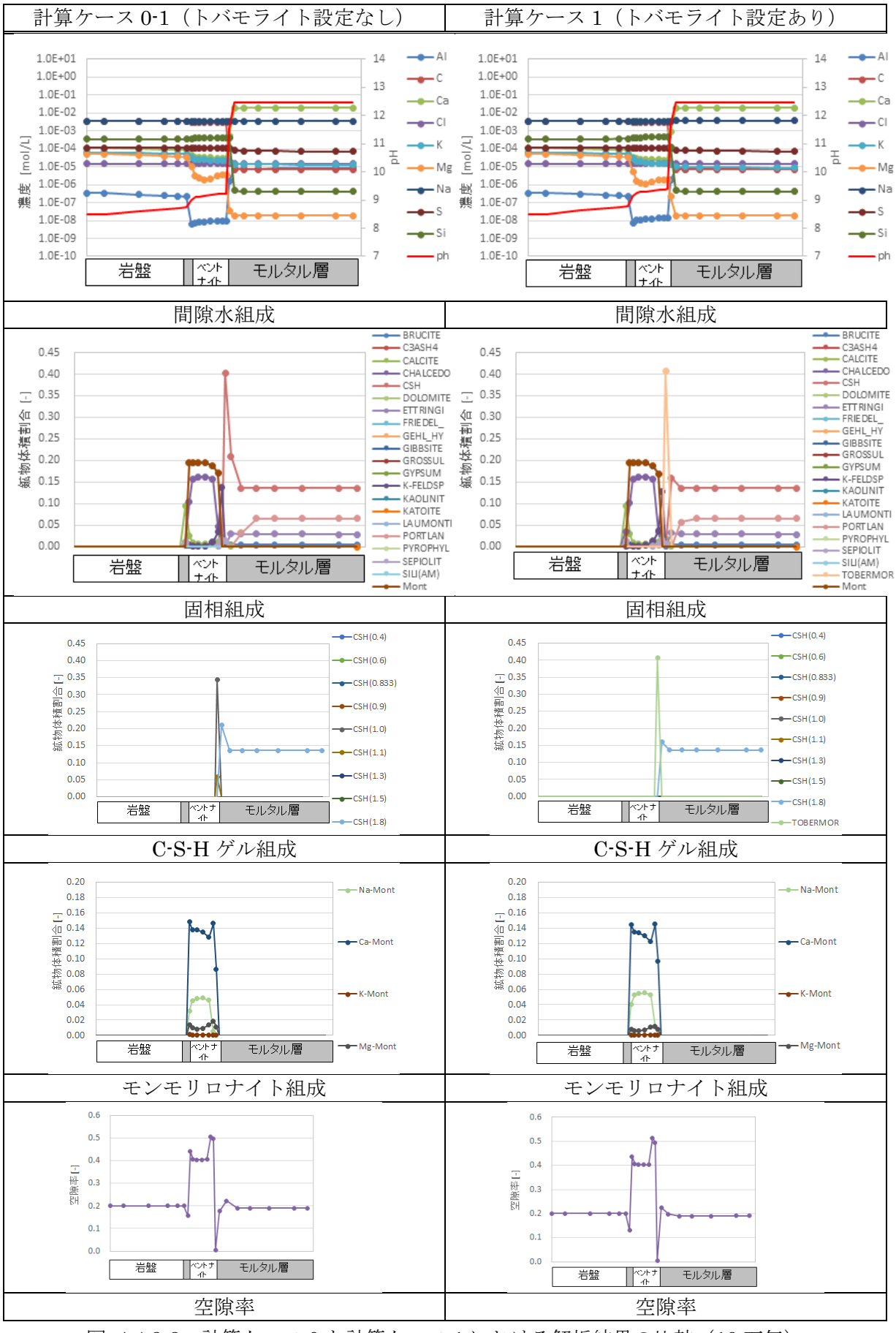


図 4.4.3-3　計算ケース 0 と計算ケース 1 における解析結果の比較（10 万年）

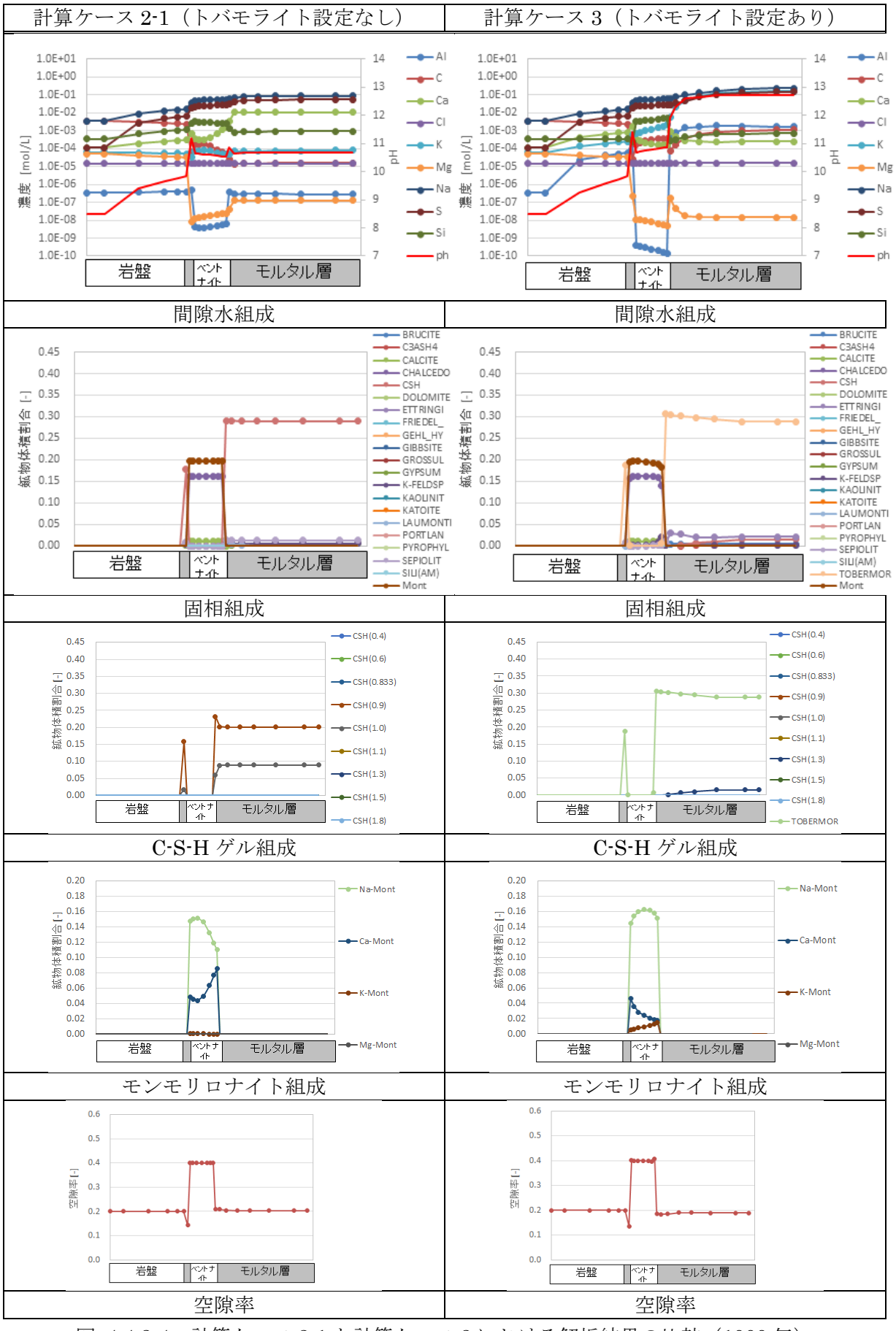


図 4.4.3-4　計算ケース 2-1 と計算ケース 3 における解析結果の比較（1000 年）

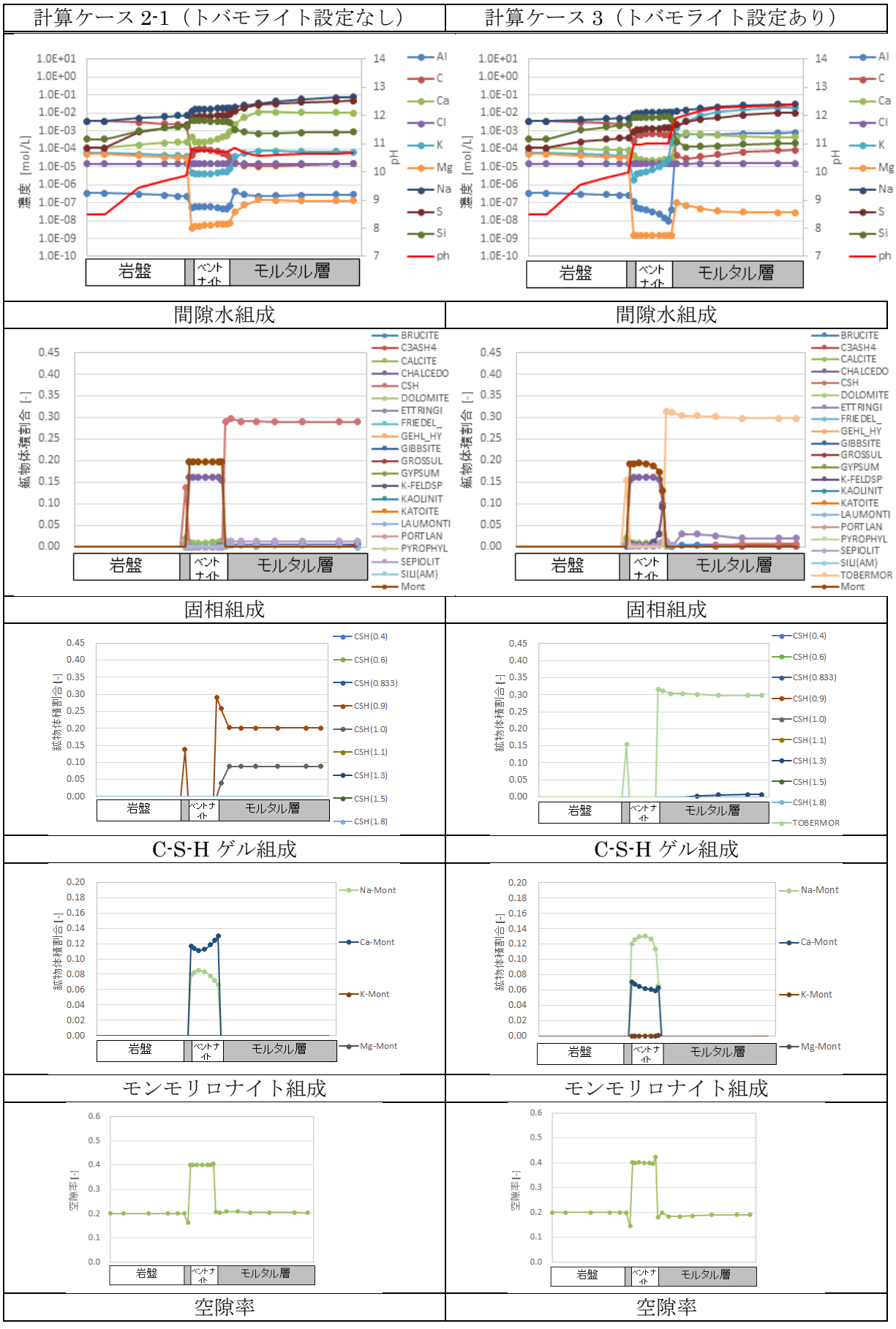


図 4.4.3-5　計算ケース 2-1 と計算ケース 3 における解析結果の比較（1 万年）

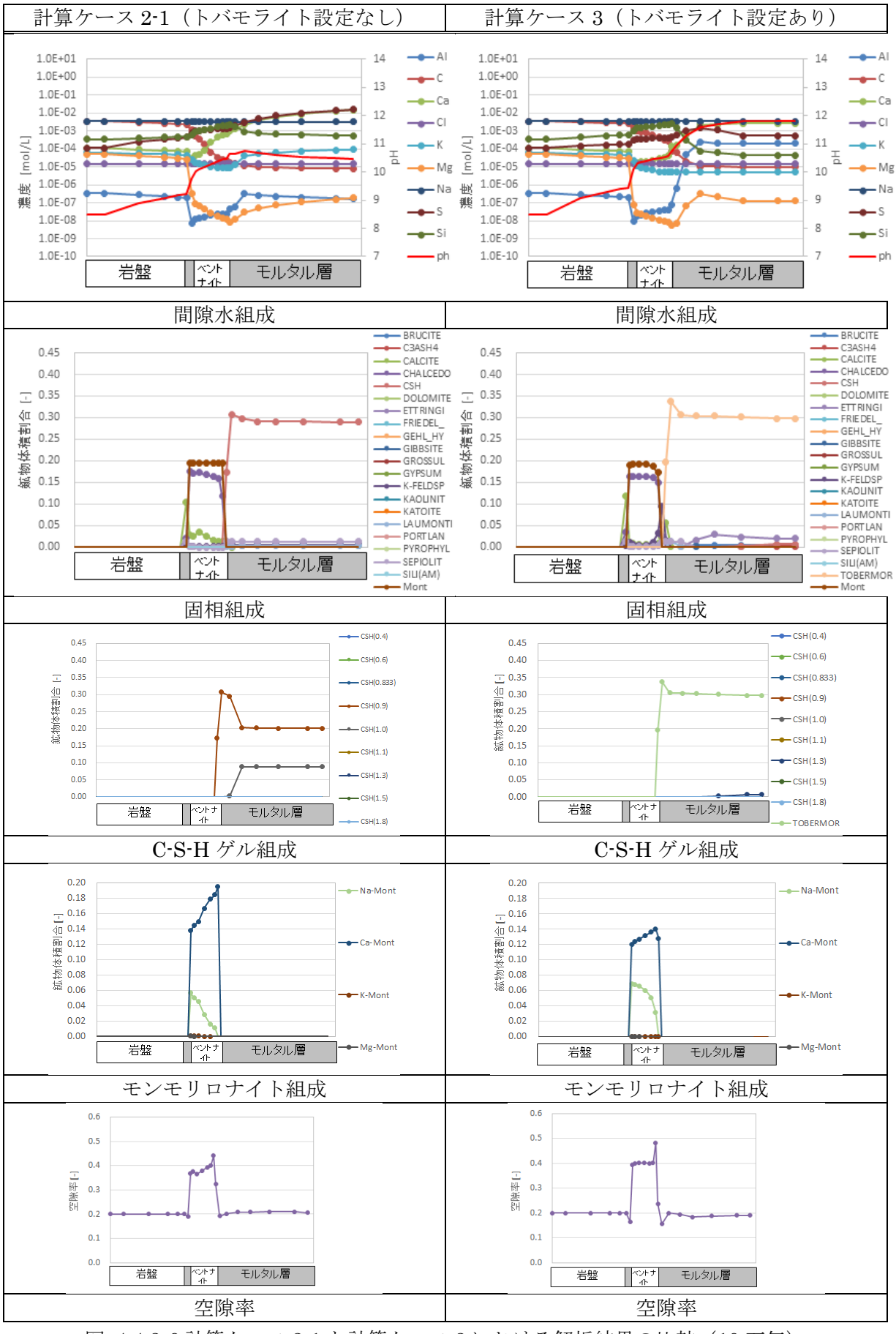


図 4.4.3-6 計算ケース 2-1 と計算ケース 3 における解析結果の比較（10 万年）

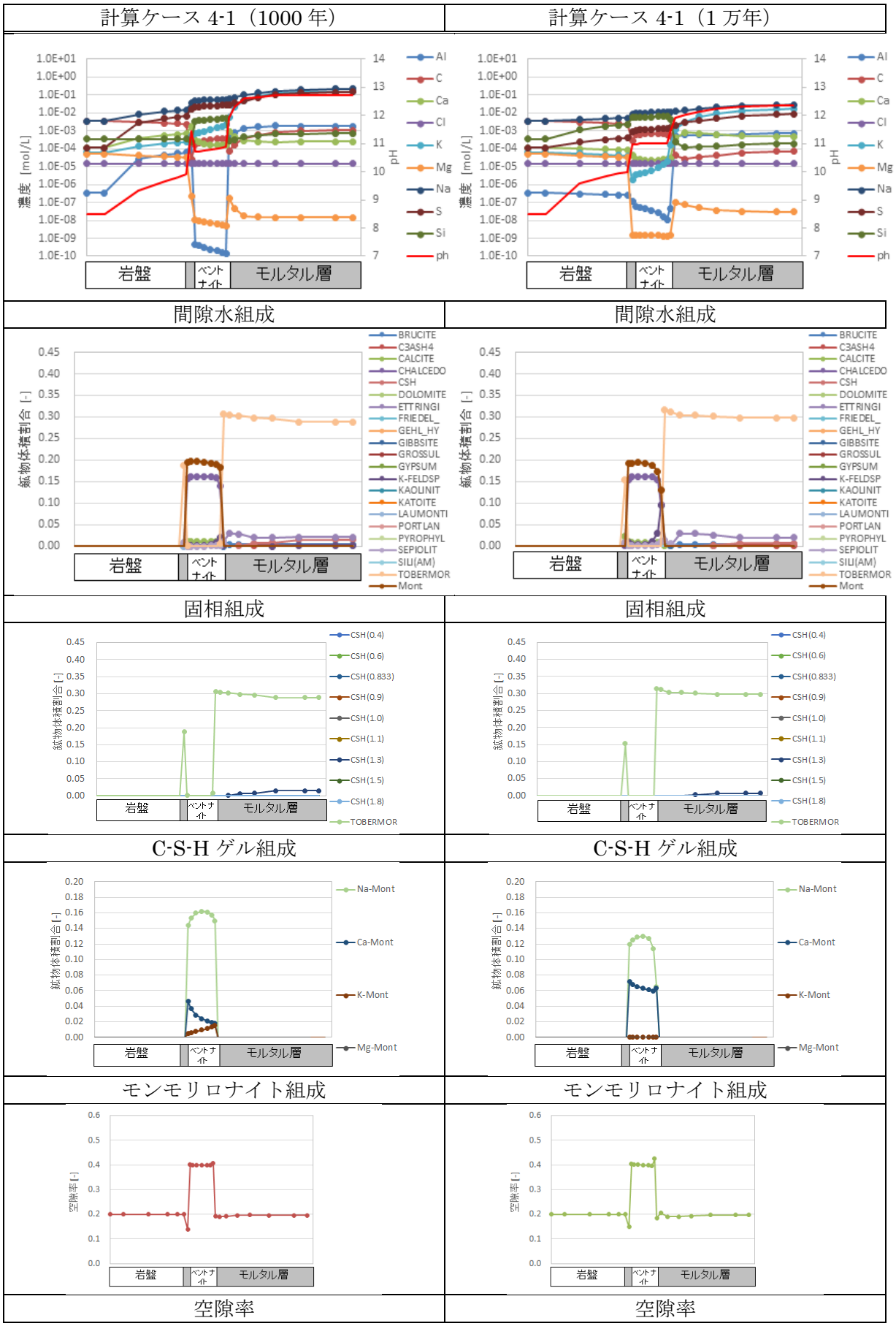
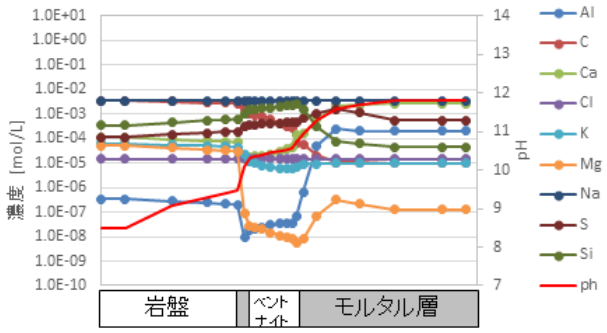
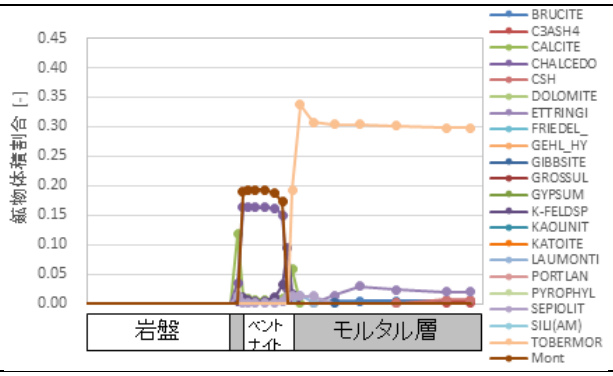


図 4.4.3-7　計算ケース 4-1 における解析結果の比較（1000 年、1 万年）

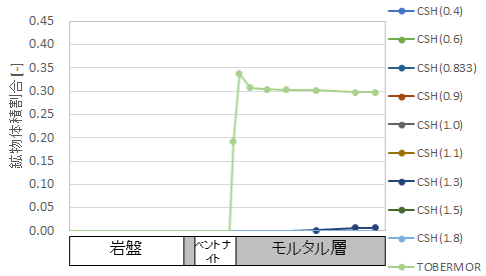
計算ケース 4-1（10 万年）



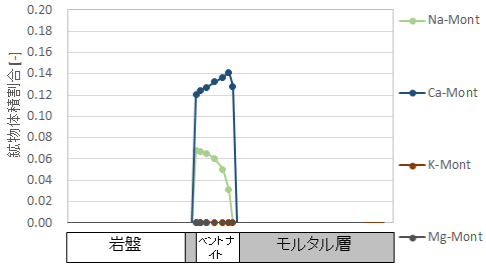
間隙水組成



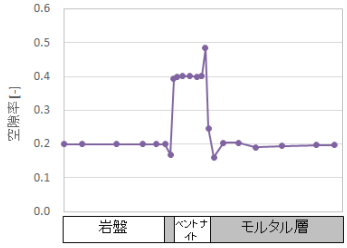
固相組成



C-S-H ゲル組成



モンモリロナイト組成



空隙率

図 4.4.3-8　計算ケース 4-1 における解析結果の比較（10 万年）

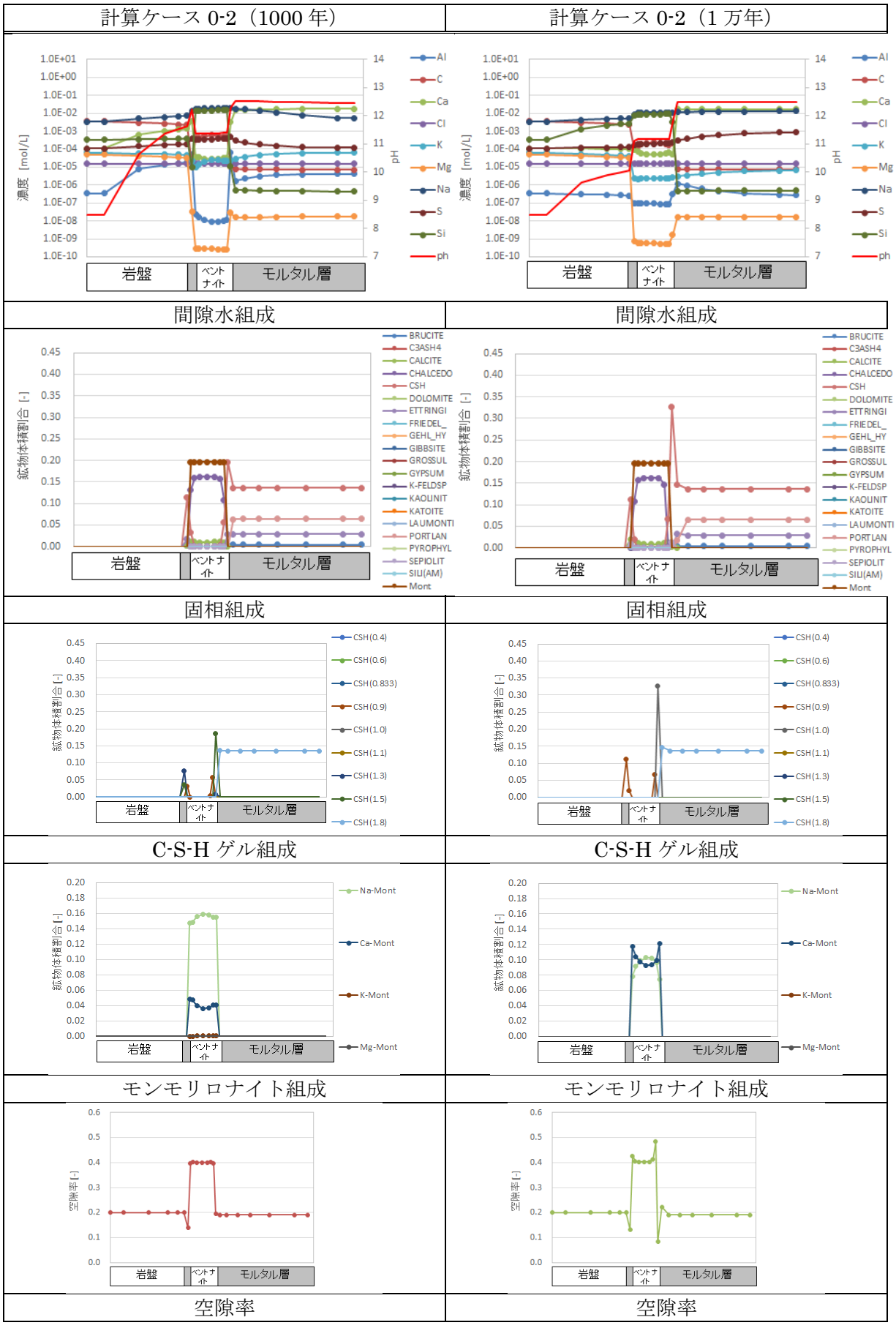
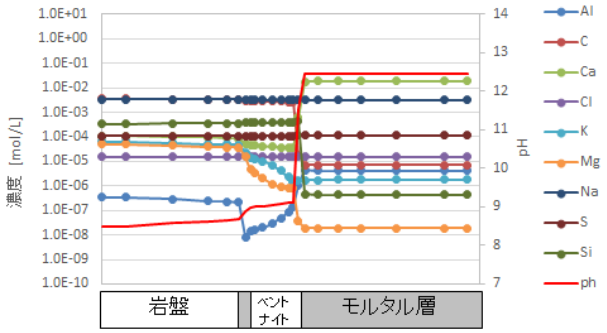
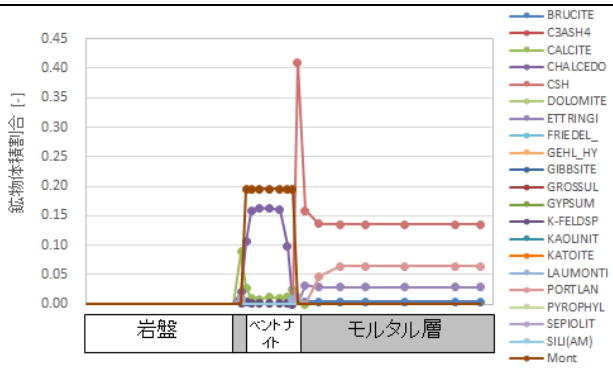


図 4.4.3-9　計算ケース 0-2 における解析結果の比較（1000 年、1 万年）

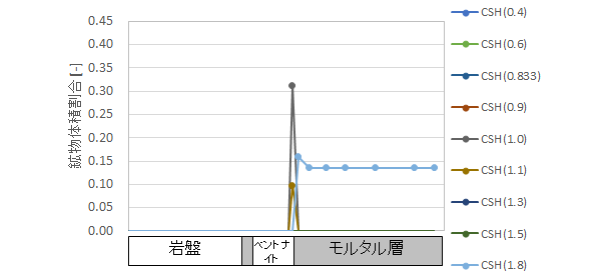
計算ケース 0-2（10 万年）



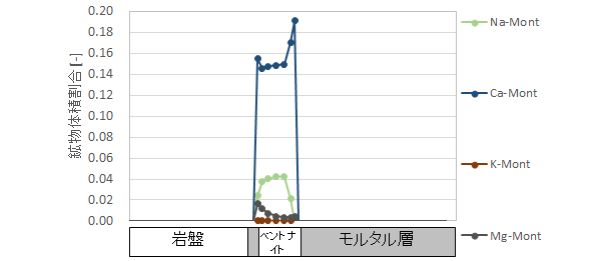
間隙水組成



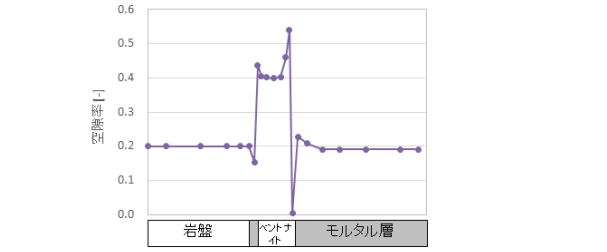
固相組成



C-S-H ゲル組成



モンモリロナイト組成



空隙率

図 4.4.3-10　計算ケース 0-2 における解析結果の比較（10 万年）

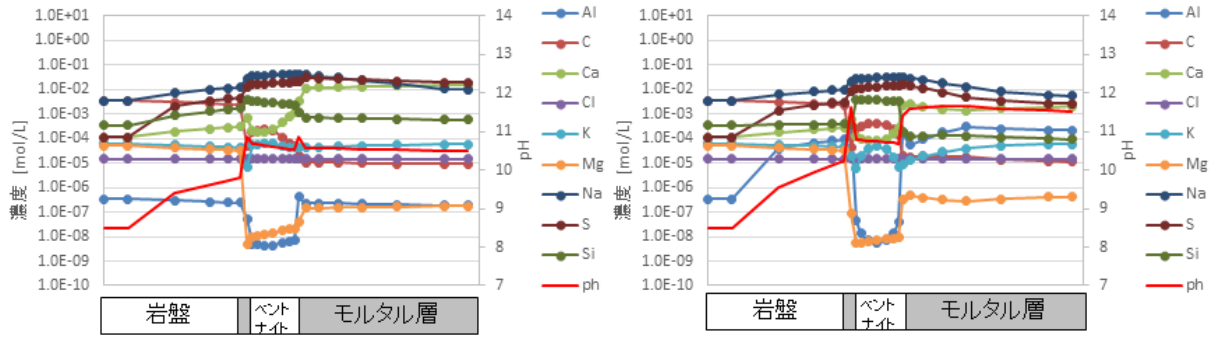
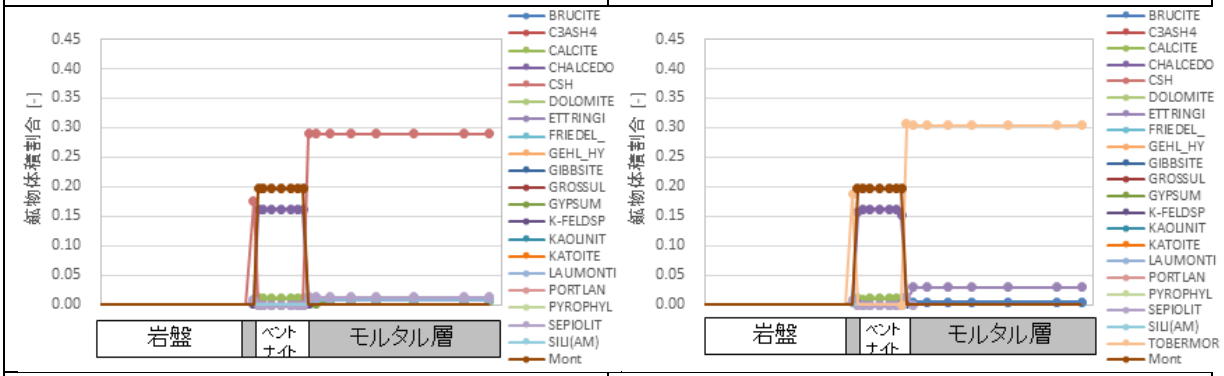
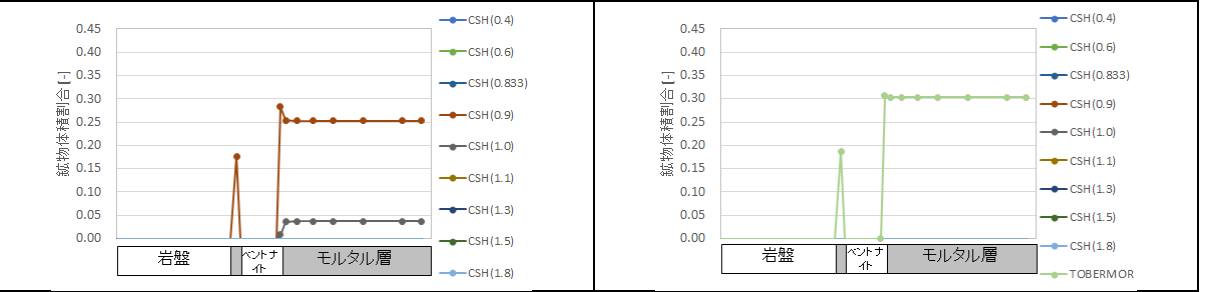
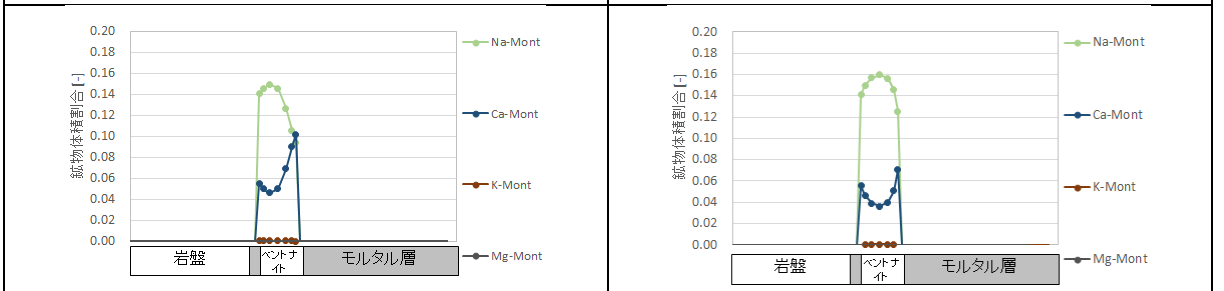
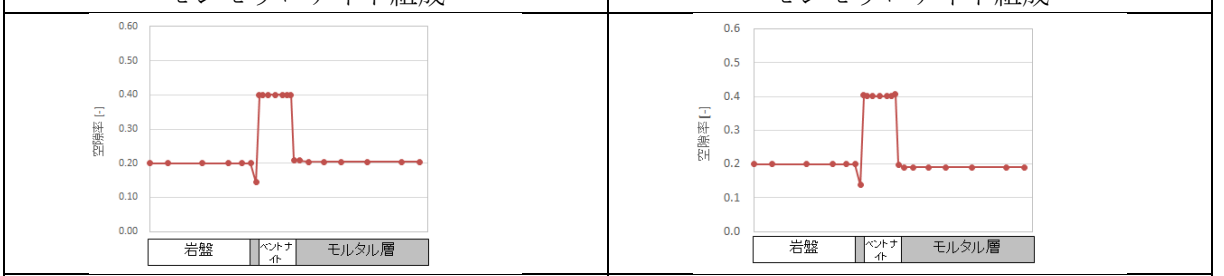
計算ケース 2-2（トバモライト化率 0%）	計算ケース 4-2（トバモライト化率 100%）
	
間隙水組成	間隙水組成
	
固相組成	固相組成
	
C-S-H ゲル組成	C-S-H ゲル組成
	
モンモリロナイト組成	モンモリロナイト組成
	
空隙率	空隙率

図 4.4.3-11　計算ケース 2-2 と計算ケース 4-2 における解析結果の比較（1000 年）

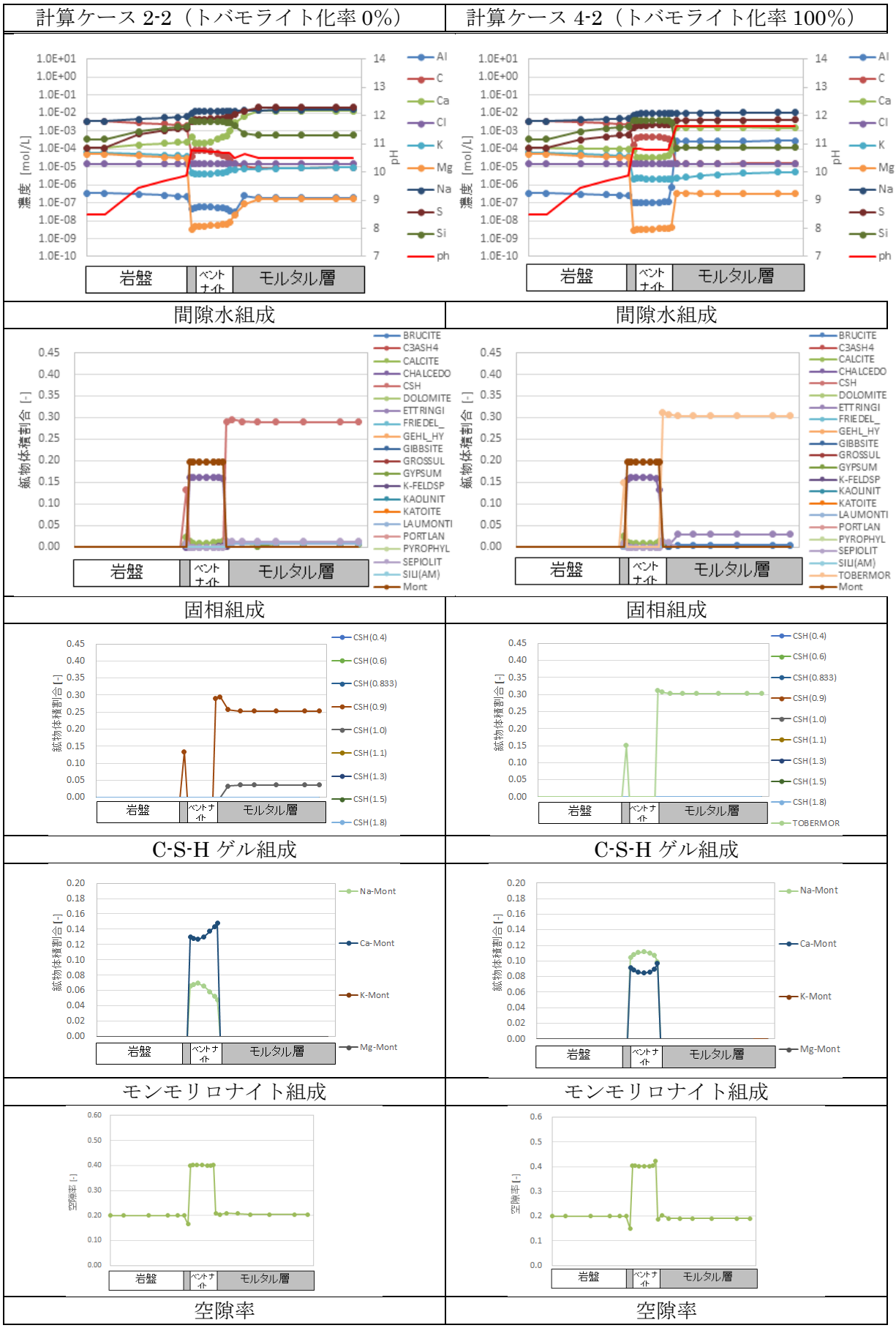


図 4.4.3-12　計算ケース 2-2 と計算ケース 4-2 における解析結果の比較（1 万年）

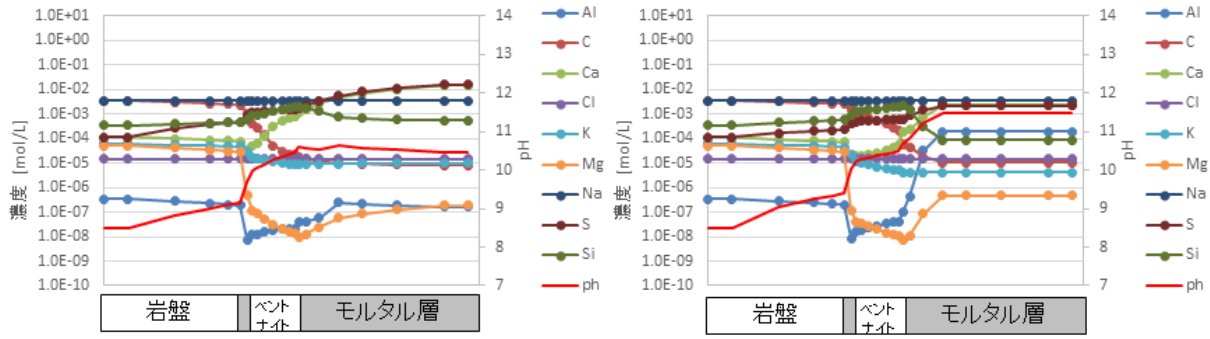
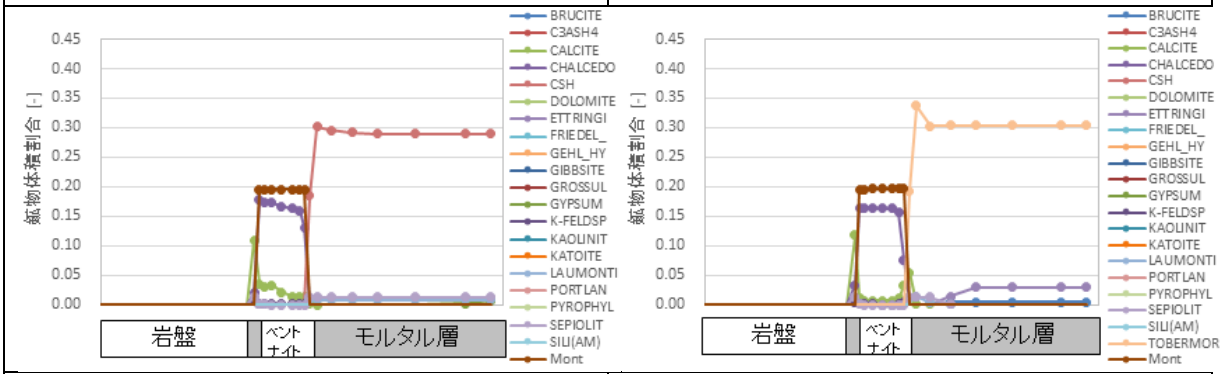
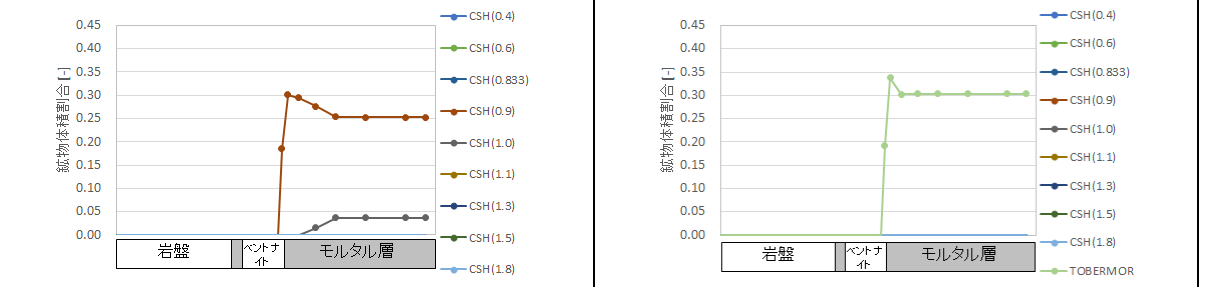
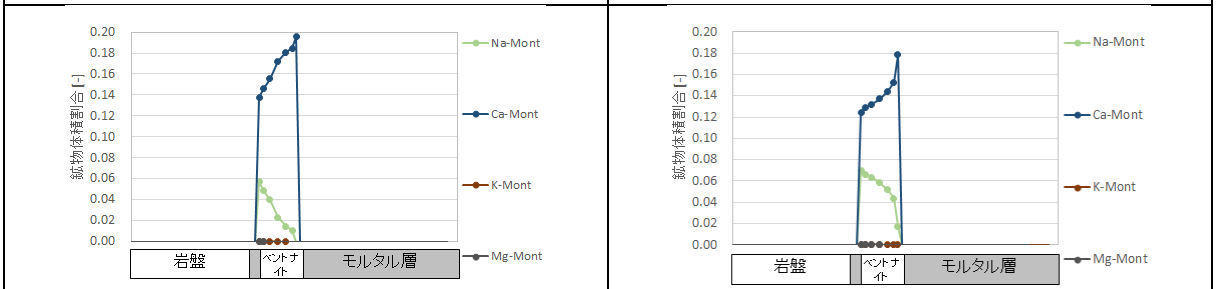
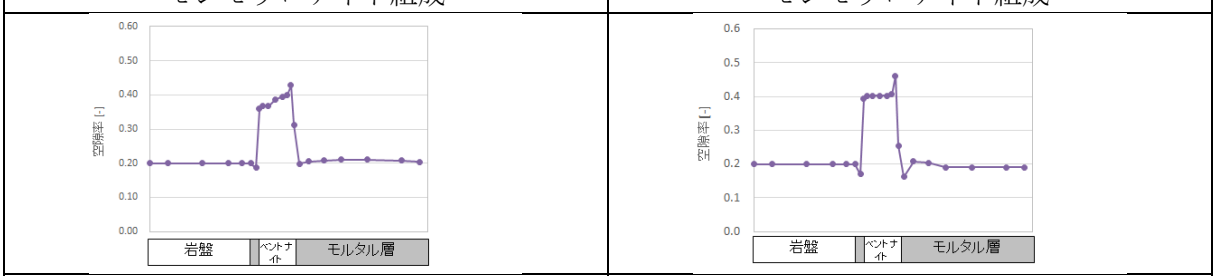
計算ケース 2-2（トバモライト化率 0%）	計算ケース 4-2（トバモライト化率 100%）
	
間隙水組成	間隙水組成
	
固相組成	固相組成
	
C-S-H ゲル組成	C-S-H ゲル組成
	
モンモリロナイト組成	モンモリロナイト組成
	
空隙率	空隙率

図 4.4.3-13　計算ケース 2-2 と計算ケース 4-2 における解析結果の比較（10 万年）

4.5　人工バリア評価の初期条件の設定のまとめ

セメント系材料が 100℃程度の温度条件に長期間曝された場合、セメントの主要な水和物である C-S-H は結晶化し、トバモライトへと変化する可能性がある。C-S-H の結晶化条件を検討するため実施した合成 C-S-H 及び合成 C-A-S-H の定温度試験結果にて、C-S-H は温度条件 50℃においてもトバモライトへと変化し、その反応は温度が高いほど促進されることがわかった。結晶化においては、C-S-H の C/S がトバモライト組成に近いことが条件であった。NMR の結果より、C-A-S-H の場合は、C-S-H の構造に Al が入りトバモライトを形成するため、C/(S+A)が 0.83 に近い組成となることにより結晶化することがわかった。さらに Al を含有する C-A-S-H の方が結晶化は促進される結果となった。セメント水和物粉末を用いた定温度試験では、混合セメントにおいては 26 週の期間ではすべての水準で明確なトバモライトのピークを検出するまでには至らなかったが、結晶化の兆候を示すピークを確認した。また、OPC を用いた定温度試験試料の NMR 測定を実施し、結晶化による C-S-H 構造の変化を測定した。XRD においてトバモライトが確認された期間 1 年の試料では、期間 1 週の試料に比べ Si 鎖が長く、結晶性鉱物の存在を示すピークも確認された。C-S-H の構造においては、1 週では C-S-H の構造に Al が存在する割合が少ないが、1 年では C-A-S-H として構造中に存在することが確認された。

C-S-H の結晶化が物性へ及ぼす影響の検討では、OPC ペースト硬化体及び OPC モルタル硬化体の 2 年までの結果より、C-S-H は C/S が低下し、トバモライトへと変化している過程であると考えられ、組織として徐々に変化していることが示唆された。また、混合セメントにおいても 6 ヶ月経過後の試料の分析から、C-S-H がトバモライトに変化する過程にあることが示唆された。平成 29 年度までの結果では、C/S の変化ともに C-S-H の形態の変化が確認されたのみで、物性への影響は明確とならなかった。しかし、C-S-H の形態変化は、微細な空隙構造を変化させ、透水係数や拡散係数などの物質移行特性を変化させることが考えられる。また、C-S-H の表面積や表面性状に変化をもたらし、核種の収着特性を変化させる可能性が考えられる。今後、C-S-H の結晶化による強度特性など物性への影響を明らかにするため、さらに結晶化が進んだ状態と比較することが必要であり、試験を継続して今後の変化を見極めることが重要であると考えられる。

経年コンクリートの分析については、平成 28 年度分析した約 50℃程度まで温度が上昇していたと推測される経年コンクリート試料においても、C-S-H が結晶化している可能性が示唆され、C-S-H の C/S が 1.0 程度まで低下しており、トバモライトに近い組成となっている事を確認した。実構造物においても、C-S-H の C/S がトバモライト組成に近づくと、反応は遅いながらも約 50℃の温度環境下において結晶化が生じることが示唆された。

これまでに得た経年コンクリートの分析結果及び平成 29 年度までに取得した定温度試験結果を整理し、セメント系材料の結晶化過程について検討した。処分場閉鎖時までに、セメント系材料に存在する C-S-H のすべてがトバモライト化するわけではないが、一部結晶化する可能性があることがわかった。結晶化の条件としては、結晶化過程を考慮すると環境温度のみでなく、セメント系材料を構成する材料特性に左右される部分も大きいことが明らかとなった。処分場閉鎖時

のコンクリートの結晶化状態を推測するためにも、経年コンクリートデータの蓄積と結晶化過程の解明は重要であると考えられる。

化学解析により、C-S-H のトバモライト化がベントナイトの長期挙動に及ぼす影響について検討した。平成 29 年度の解析結果では、C-S-H のトバモライト化によりベントナイトの Ca 型化が抑制される事、また、空隙率とモンモリロナイトの溶解にはあまり影響が無い事が示唆された。今後、解析の信頼性を向上させていくためには、条件設定について検討が必要と考える。

以上を踏まえ、長期解析の初期条件への C-S-H のトバモライト化の反映について考察した。50℃以上の環境条件で 100 年まで経過しない期間にセメント系材料は結晶化が生じる可能性があること、また、これまでの試験から、結晶化は環境温度が高いほど促進されることが確認されたことから、廃棄物の温度に応じて、結晶化の長期解析の初期条件への反映が必要となる可能性がある。一方で、結晶化が物性値に及ぼす影響は平成 29 年度までの結果では明確になっておらず、今後、結晶化に及ぼす様々な要因を整理するとともに、結晶化したセメント系材料の特性を検討し、長期解析の初期条件への反映の要否を検討していく必要がある。

4 章の参考文献

[1] 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会 : 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－ (2005).

[2] H.F.W.Taylor：The Chemistry of Cements, Vol.1, Academic Press, London (1964).

[3](公財) 原子力環境整備促進･資金管理センター:平成 24 年度　地層処分技術調査等事業　TRU 廃棄物処分技術　人工バリ長期性能評価技術開発　平成 19 年度～24 年度取りまとめ報告書 (2013)

[4]原子力発電環境整備機構：地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性、NUMO-TR-10-03 (2011)

[5]（公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：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 4 分冊)－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－(2014)

[6]（公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 26 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 4 分冊)－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－(2015)

[7]（公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 28 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 4 分冊)－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－(2017)

[8] I.G.Richardson, Tobermorite/jennite- and tobermotite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, ß-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, Cement and Concrete Research, 34, 1733-1777 (2004).

[9] M.D. Andersen, et al., A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by 27Al and 29Si NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research, 36, 3-17 (2006).

[10] G.L.Saout, et al., Chemical structureof cement agedat normal and elevated temperatures and pressures part Ⅰ. Class G oilwell cement, Cement and Concrete Research, 36, 71-78, (2006).

[11]原 尚道：非晶質シリカによるジェナイトとトバモライトの合成, Journal of the society of inorganic materials, Japan 7, 133-142 (2000).

[12]（公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 27 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 4 分冊)－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－(2016)

[13] E.L'Hopital, B.Lothenbach, K.Scrivener, D.A.Kulik, Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate(C-A-S-H), Cement and Concrete Research, 85, 122-136 (2016).

[14] S.Kwan, et al., 29Si and 27Al MASNMR Study of Stratlingite, J. Am. Ceram. Soc., 78 ,7

1921-26 (1995).
[15] 安江、塩谷、荒井：アルコキシド法による Al^{3+}置換型トバモライトの合成と性質, 日本セラミック協会学術論文誌, 99[9], 780-787 (1991).
[16] 原澤修一ほか：セメント水和物の Cs の相互作用に関する検討(1)Al の固溶が C-S-H の Cs 収着特性に与える影響, 第 68 回セメント技術大会講演要旨,122-123(2014)
[17] E.L'Hopital, B.Lothenbach, D.A.Kulik, K.Scrivener, Influence of calcium to silica on alminium uptake in calcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research, 85, 111-121 (2016)
[18] I.G.Richardson, G.W.Groves, Microstructure and microanalysis of hardened ordinaly Portland cement pastes, Journal of materials science 28, 265-277(1993).
[19] 松井久仁雄ほか：第一原理計算を用いたトバモライト結晶構造の解析：Al 置換による構造安定性におよび表面エネルギー変化について、第 67 回セメント技術大会講演要旨, 188-189(2013).
[20] 松井、小川、松野、名雪：その場 X 線回折と固体 NMR によるトバモライト生成過程の解析：CaO-SiO_2-H_2O 系における γ-Al_2O_3 および石膏添加の影響, セメントコンクリート論文集, 67, 10-17 (2013).
[21]（財）原子力環境整備促進･資金管理センター：平成 17 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査－人工バリア長期性能確証試験－報告書（1／2）(2006).
[22]（財）原子力環境整備促進･資金管理センター：平成 18 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査－人工バリア長期性能確証試験－報告書（1／2）(2005).
[23]（財）原子力環境整備促進･資金管理センター： 平成 19 年度 地層処分技術調査委託費等 TRU 廃棄物処分技術－人工バリア長期性能評価技術開発－報告書（第一分冊）(2007).
[24] 高橋、芳賀、石川：材齢 50 年を経た中熱フライアッシュダムコンクリートの C-A-S-H、第 72 回セメント技術大会講演要旨（2018）（2018 年 5 月公開予定）
[25] （公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発 報告書（第 1 分冊）－人工バリアの長期挙動の評価－（2013）

第5章　HMC 連成解析手法の検討と閉鎖後長期の評価

第 5 章では、閉鎖後長期の人工バリアの長期挙動に関する HMC 連成解析手法を検討及び長期挙動解析による評価結果について述べる。

平成 28 年度までに、化学解析に関して、本フェーズの課題として挙げた、解析体系の 2 次元化及び 2 章で検討した各種現象モデルの反映手法について検討進めてきた(地球化学・物質移動連成解析コード PHREEQC-TRANS[1][2])。力学解析に関しては、これまで構成モデルが化学変質による固相量や鉱物種の変化による体積変化が質量保存則により考慮できなかった点について考慮し、2 次元 FEM で解析が可能となり、弾塑性での力学挙動の取り扱いが可能となった(土/水連成有限要素プログラム DACSAR-BA[3])。これにより力学解析と化学解析との 2 次元での連成が可能となった[4][5]。これを使用した HMC 連成解析により、緩衝材の変質により生成する二次鉱物の種類によって、人工バリア断面の長期的な力学挙動が異なること、生成長期挙動解析の初期条件となる閉鎖時の人工バリアの断面における緩衝材の乾燥密度の不均一は、均一な初期条件と比較して、乾燥密度の部位による差が大きい等の長期的な挙動が異なることなどを確認した[6][7]。これにより HMC の連成解析は、人工バリアの長期性能の評価に有効であることも示された。

平成 29 年度は、化学解析手法について、これまでに人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化（第 2 章）で検討してきた、ベントナイト系材料の溶解、ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成、及び、セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化の各現象モデルを化学解析に組み込み、これらの現象を考慮する事による長期挙動解析の結果への効果等を考察した。(5.1)。長期挙動解析の初期条件の設定の影響について検討するために、坑道埋め戻し後の冠水過程で生じる緩衝材の密度分布を力学解析により計算した。この結果を処分場閉鎖時点の設定（初期条件）として、5.1 項で検討した現象モデルを組み込んだ化学解析による長期挙動解析を力学解析に反映して、2 次元の長期挙動解析を実施した(5.2)。人工バリアの長期挙動(変質等の長期変遷)の長期的な性能への影響について、核種移行の観点からも、核種移行解析を実施して確認した(5.3)。以上の長期挙動解析の結果に基づき、人工バリアの長期挙動及び性能について、従来の評価結果とも比較し、本事業で検討した各種現象モデルの効果も含め、考察してまとめた(5.4)。

5.1　HMC 連成解析に関わる化学解析手法に関する検討及び長期解析

これまで、人工バリア材料の化学変質挙動と力学挙動の相互影響を考慮した HMC 連成解析を構築するために、化学解析手法について検討してきた。平成 29 年度は、これまでの化学変質、力学挙動（透水係数の現象モデル）等の検討をふまえた人工バリアの長期挙動評価を実施する。長期評価には、次のような、別途検討を行ってきた項目について反映した解析を行う。これにより、長期的なバリア性能、処分施設の成立性について評価し、今後必要と考えられる検討事項を抽出

する。

① セメント系材料における、セメント変質に伴う拡散係数の取り扱いについて更新する。
② ベントナイト系緩衝材における透水係数につき、Kozeny-Carman 則に基づいた高度化された透水係数モデルを導入する。
③ モンモリロナイト溶解変質モデルについて、前項までの検討の成果を導入する（モンモリロナイト溶解速度式、二次鉱物の過飽和度を考慮することによる生成の遅れ）。
④ セメント系材料における、トバモライト結晶化の影響。

5.1.1 化学解析方法

処分場 2 次元断面における力学－化学連成解析に向けて、化学的変質解析を行う。

平成 23 年度[8] にまとめた、化学解析、力学解析それぞれのプログラムに必要とされるパラメータを表 5.1.1-1 に示す。これらのうち、共通するパラメータとして、モンモリロナイト量（含有率）、Ca 型化割合、空隙率、乾燥密度である。このうち、乾燥密度については真密度が一定であれば空隙率を指定すれば一意の値となるため、空隙率の変化（固相体積割合の変化）として連成パラメータとして取り扱った。

表 5.1.1-1 各プログラムに必要とされるパラメータ

パラメータ	
力学解析	化学解析
モンモリロナイト含有率	モンモリロナイト含有率
Ca 型化率	Ca 型化率
間隙比	空隙率
乾燥密度	乾燥密度
2 層膨潤含水比	空隙水の pH、pe 等空隙水組成
比表面積	単位体積あたりの各鉱物濃度
透水係数	水頭
完全飽和線パラメータ	流速
外間隙の圧縮指数	透水係数
外間隙の膨潤指数	拡散係数
ダイレイタンシー係数	

連成するパラメータとして次に示す。

- モンモリロナイト量（モンモリロナイト含有率）
- Ca 型化割合

・　空隙率／乾燥密度

また、化学－力学連成解析において連成させる密度データについては、次のように考える。

力学－化学連成解析において連成させるデータについて

力学解析結果から地化学変質解析への反映は、空隙率分布とする。このとき、地化学解析における力学解析データ反映前後での空隙率変化による固相量については保存されないこととなる。力学解析と化学解析における、空隙水量と固相量についての考え方を図 5.1.1-1 に示す。このとき、力学解析結果（間隙比結果）を化学解析に反映する方法（固相濃度の与え方）については図 5.1.1-2 に示す。このとき、間隙比（e）と空隙率（ε）は次のような関係である。

$$\frac{V_eps}{V_all} = \varepsilon = \frac{e}{1+e}$$

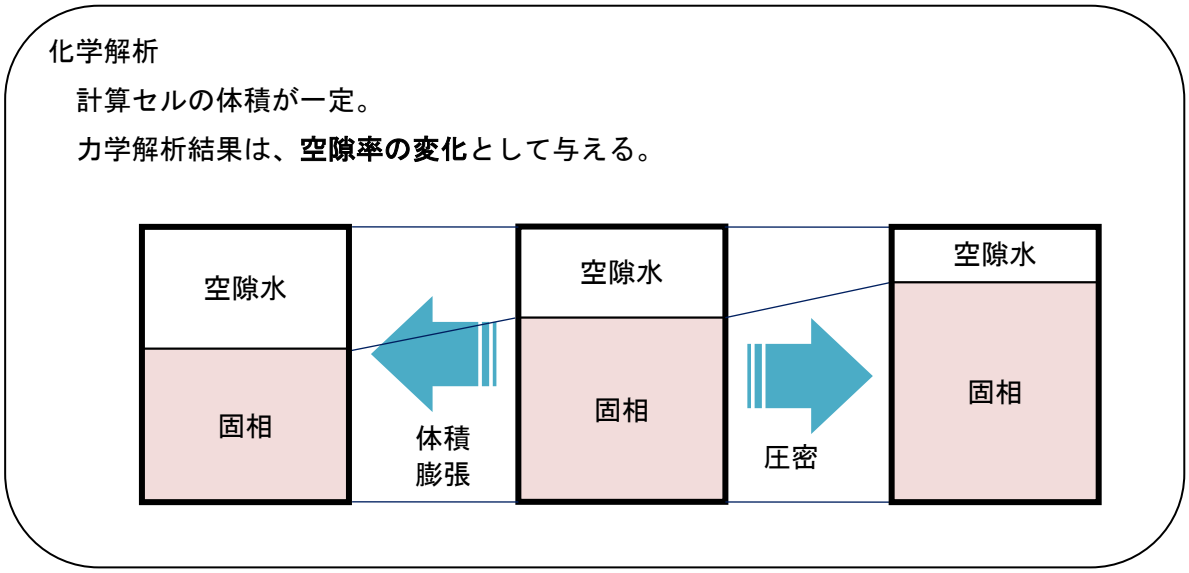
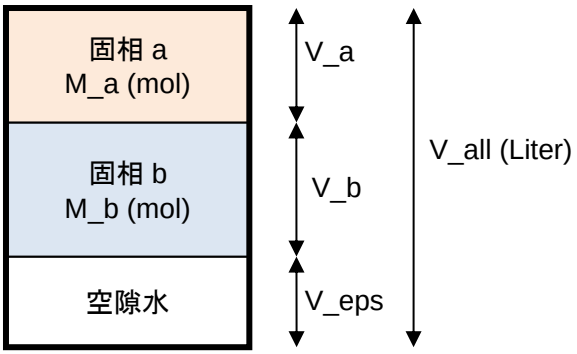


図 5.1.1-1　地化学解析における力学解析結果の反映

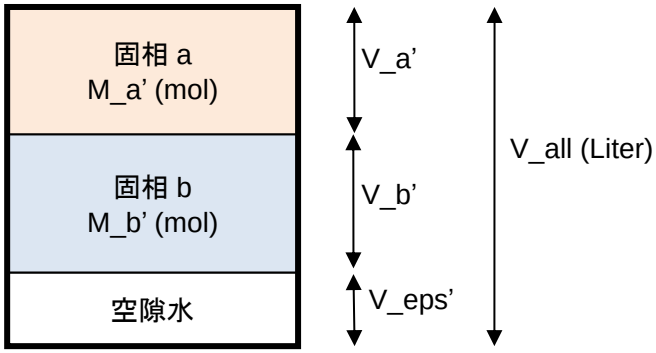
空隙水体積を V_eps、固相 a の体積を V_a、固相 b の体積を V_b、全体の体積を V_all、
また、固相 a の mol 量を M_a、固相 b の mol 量を M_b とする。



① 全体積中濃度 (mol/L_all)
M_a ／ V_all
M_b ／ V_all
② 空隙水中濃度 (mol/L_water)
M_a ／ V_eps
M_b ／ V_eps

力学解析により間隙比が更新される

間隙比（空隙率）が変化する → 空隙水体積は V_eps'に更新。
よって、空隙率の変化に伴って、固相 a の体積を V_a'、固相 b の体積を V_b'とする。
ただし、全体の体積は V_all。
また、固相 a の mol 量は M_a'、固相 b の mol 量は M_b'となる。



① 全体積中濃度 (mol/L_all)
M_a' ／ V_all
M_b' ／ V_all
② 空隙水中濃度 (mol/L_water)
M_a' ／ V_eps'
M_b' ／ V_eps'

ここで、M_a : M_b = M_a' : M_b'

【力学解析後の濃度として】
空隙水中濃度 M_a' ／ V_eps'　（= (M_a' ／ V_all) ÷ ε' ）
この濃度を、化学解析のリスタート時の濃度とする。
（ただし、ここで、固相の量は保存されていないことになる。）

図 5.1.1-2　地化学解析において考慮している濃度単位

(1)　解析体系

処分施設は TRU 廃棄物グループ 2（第 2 次 TRU レポート [9]）を想定した円形断面とする。本年度は、平成 28 年度までの 2 次元体系を変更し、解析体系を処分坑道の半分とし解析メッシュサイズを小さくした。解析体系概念図を図 5.1.1-3 に示す。処分施設内においては拡散律速であると想定し、処分施設の半分をモデル化した。坑道の外周には支保工を設定した（約 0.6m）。

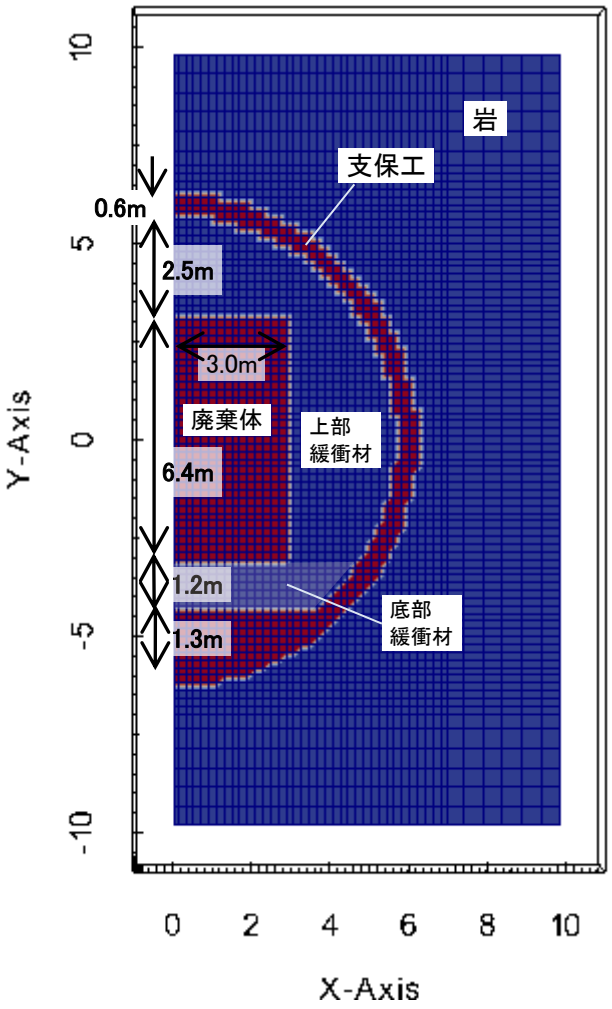


図 5.1.1-3　2 次元解析体系

(2)　パラメータ

計算に使用するパラメータについては、従来の地化学解析との比較を行う上で処分場体系のリファレンスと考えられる第 2 次 TRU レポートにおいて使用されているパラメータを基本とする。

1)　モンモリロナイトの反応速度式

第 2 次 TRU レポートにおける溶解速度式は次式である。

$$Rate = \left(4.74 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-3957/RT} \cdot \frac{177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}}{1+177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}} + 1.70 \cdot e^{-69.67/RT} \cdot \frac{0.0297 \cdot e^{2353/RT} \cdot a_{OH^-}}{1+0.0297 \cdot e^{2353/RT} \cdot a_{OH^-}} \right) \cdot A_{\min} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(6 \cdot 10^{-10} \cdot \left(2 \cdot \Delta Gr / RT \right)^6 \right) \right\}$$

$Rate$：モンモリロナイト溶解速度［mol/s］

A_{min}：鉱物の反応表面積［m²］

R：気体定数［kJ/K mol］

T：絶対温度［K］

a_{OH-}：水酸化物イオンの活量

ΔGr：反応のギブス自由エネルギー変化［kJ/mol］

このうち、反応表面積について次のように更新する。

$$A_{min}(\rho_d) = -0.6 \ln(\rho_d) + 0.2$$

A_{min}：実効露出端面積［m²/g］、ρ_d：乾燥密度［Mg/m³］

2) ベントナイト二次鉱物の待ち時間

ベントナイトの二次鉱物生成の待ち時間（生成の遅れ）は、臨界過飽和度を設定することで考慮する。

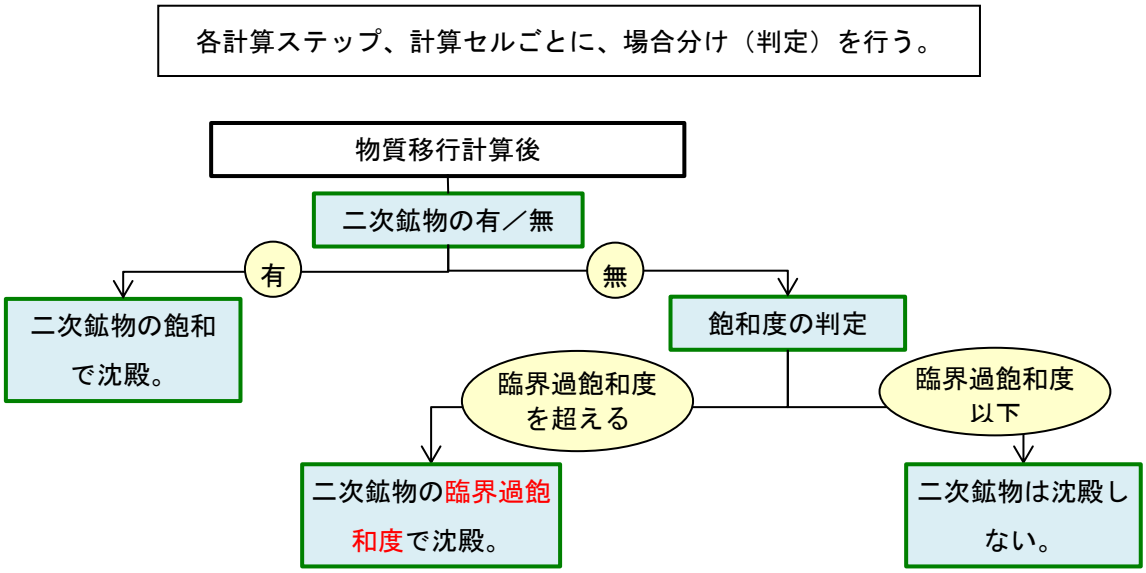


図 5.1.1-4 臨界過飽和度を考慮した二次鉱物の生成遅れ計算フロー図

なお、ここでは、ベントナイトにおいて生成する二次鉱物を限定した解析を行うこととする。Na 型モンモリロナイトから生成する可能性のある二次鉱物として、ヒューランダイトの

生成の遅れを考慮することとする。

3) 変質に伴うセメントの拡散係数変化

溶脱に伴う拡散係数の変化を拡散係数予測モデルから計算した結果を、表 5.1.1-2、図 5.1.1-5～図 5.1.1-7 に示す。

表 5.1.1-2 拡散係数の計算結果

C-S-HのCaOに対するCaO溶脱率(%)	OPCの拡散係数(m^2/s)			FACの拡散係数(m^2/s)		
	C/S	モルタル	コンクリート	C/S	モルタル	コンクリート
0 （健全）	3.2	1.06E-11	5.90E-12	1.5	1.75E-12	9.96E-13
0 （CH無し）	2.1	6.80E-11	3.77E-11	1.3	1.75E-12	9.96E-13
10	1.9	6.80E-11	3.77E-11	1.2	5.27E-12	3.00E-12
30	1.3	6.80E-11	3.77E-11	0.8	1.39E-11	7.88E-12
50	0.7	6.80E-11	3.77E-11	0.4	2.20E-11	1.25E-11

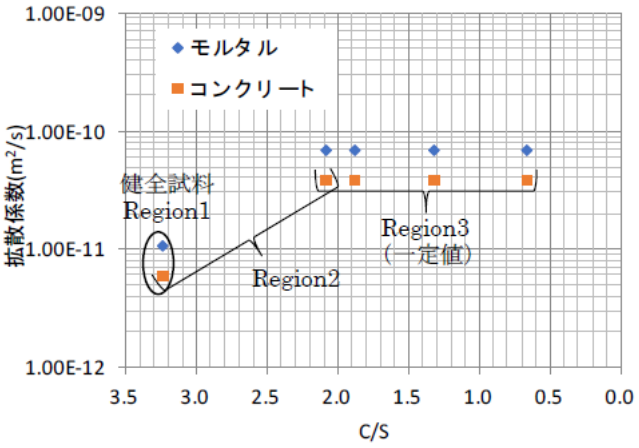


図 5.1.1-5 OPC 系材料の拡散係数変化（縦軸：対数）

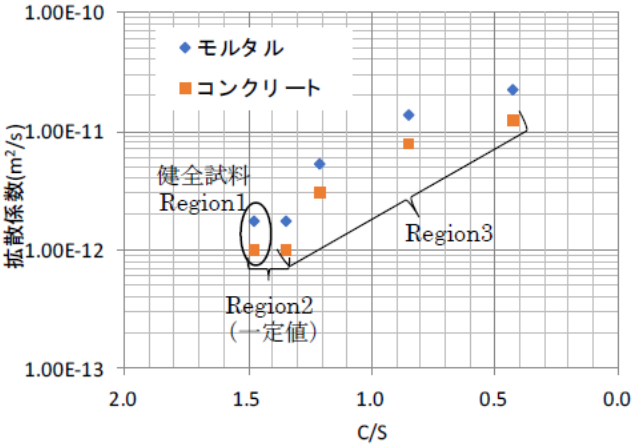


図 5.1.1-6 FAC 系材料の拡散係数変化（縦軸：対数）

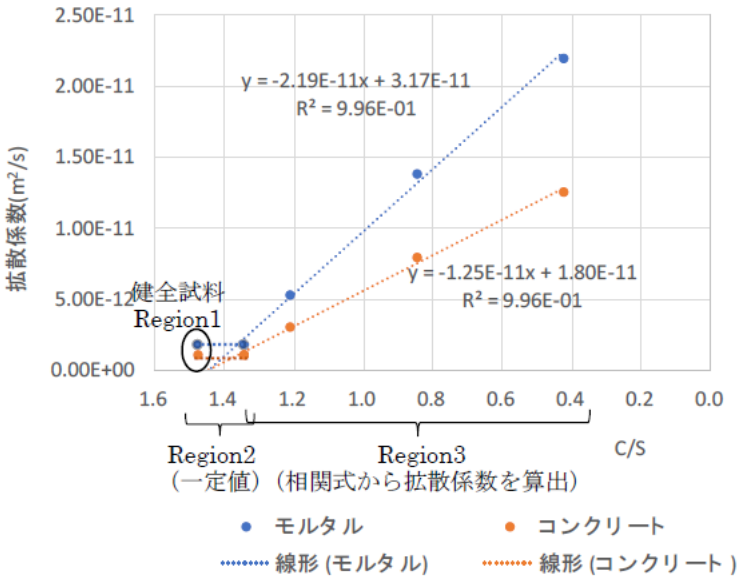


図 5.1.1-7　FAC 系材料の拡散係数変化と Region3 における相関式

これらの結果より、解析条件として次のように取り扱うこととする。

【化学解析における拡散係数の取り扱い】

① OPC

- 健全試料の拡散係数は、モルタル 1.06×10^{-11}m²/s、コンクリート 5.90×10^{-12}m²/s とする。
- Region1 の拡散係数は、一定値（モルタル 1.06×10^{-11}m²/s、コンクリート 5.90×10^{-12}m²/s = 健全試料と同じ値）とする。
- Region2 の拡散係数は、健全試料と CH 無しの 2 点の拡散係数値から線形補完して算出する。

  モルタル：y = -5.22E-11x + 1.78E-10 ， コンクリート：y = -2.89E-11x + 9.84E-11
- Region3 の拡散係数は、一定値（モルタル 6.80×10^{-11}m²/s、コンクリート 3.77×10^{-11}m²/s）とする。

② FAC

- 健全試料の拡散係数は、モルタル 1.75×10^{-12}m²/s、コンクリート 9.96×10^{-13}m²/s （= CH 無しと同じ値）とする。
- Region1 の拡散係数は、一定値（モルタル 1.75×10^{-12}m²/s、コンクリート 9.96×10^{-13}m²/s = CH 無しと同じ値）とする。

・ Region2 の拡散係数は、一定値（モルタル $1.75\times10^{-12}m^2/s$、コンクリート $9.96\times10^{-13}m^2/s$）とする。
・ Region3 の拡散係数は、C/S>1.3 の時は一定値（モルタル $1.75\times10^{-12}m^2/s$、コンクリート $9.96\times10^{-13}m^2/s$）、C/S≦1.3 の時は図 5.1.1-7 に記した相関式から算出する。

※ FAC ではポルトランダイトを保守的に空隙と見なし、拡散係数を算出した。

なお、従来使用してきた拡散係数については、次に示す。第 2 次 TRU レポート[9]において、セメント系材料についてひび割れなしケースで使用されたものである。

セメント系材料の拡散係数

$De=D^* \varepsilon^{3.05}$

D^*：自由水中の拡散係数

ε ：空隙率

4) 変質に伴うベントナイトの透水係数変化

ベントナイト材料の透水係数変化式は、平成 28 年度[7]の水理挙動に関するモデル化の成果を参照する。

Kozeny-Carman 則に適用した透水係数は次式で表される。

$$k = \frac{1}{C}\frac{\rho g}{\mu}\frac{1}{S_v^2}\frac{e^3}{1+e}$$

比表面積 S_vは、2 層膨潤含水比 w^*を用いて次式で表される。 ρ_d は乾燥密度である。

$$S_v = 3.6\times10^3\times w^*\times\rho_d = 3.6\times10^9 w^*\rho_d(m^2/m^3-soil)$$

2 層膨潤含水比は次式である。

$$w^* = X_{mnt}/\left(0.052+3.8X_{mnt}E-6\rho_d^{12.1X_{mnt}}\right)$$

Kozeny-Carman 則の形状係数 C は屈曲度 τ の二乗に比例する。

$$C=\frac{\tau^2}{C^*} \qquad \tau = 0.35+0.65\times exp(1.26\times\rho_d)$$

屈曲度を考慮した形状係数の補正係数を、次式で与える。

$$C^* = a\left(1.0+\frac{CR^e}{1+exp(b-c\times(\rho_d-d))}\right)$$

5) ベントナイトの拡散係数変化

ベントナイトの拡散係数は、TRU2 レポート[9]を参照し、次式に従う。

ベントナイト系材料の拡散係数

$De=2.27\times10^{-9}\ \varepsilon^{n}$

$n=2.02f_b^{0.13}+1$

$n=2.22f_s^{0.13}+1$

f_b：ベントナイト混合割合

f_s：モンモリロナイト含有割合

ε：間隙割合

6) 地下水組成

地下水組成は、TRU2 レポート[9]より次のように設定する。

表 5.1.1-3　地下水組成

	組成(mol/l)
	FRHP 降水系高 pH 型地下水
pH	8.5
pe	-4.8
Na	3.6E-3
Ca	1.1E-4
K	6.2E-5
Mg	5.0E-5
Fe	9.7E-10
Al	3.4E-7
C	3.5E-3
S	1.1E-4
B	2.9E-4
P	2.9E-6
F	5.4E-5
N	2.3E-5
Cl	1.5E-5
Si	3.4E-4
Br	－
I	－

表 5.1.1-4　解析に用いた地下水の組成

	組成(mol/l)
	FRHP 降水系高 pH 型地下水
pH	8.5
Na *	3.4E-3
Ca	1.1E-4
K	6.2E-5
Mg	5.0E-5
Al	3.4E-7
C	3.5E-3
S	1.1E-4
Cl	1.5E-5
Si	3.4E-4

*電荷バランスを調整

7) 初期固相組成

セメント系材料とベントナイト系材料の固相組成については、第 2 次 TRU レポート[9]を参照し、次のように設定する。

表 5.1.1-5　セメントの化学組成

化学組成 wt%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	備考
OPC	21.5	5.2	2.9	64	1.5	2	0.3	0.5	TRU 廃棄物処分概念検討書(H12.3) [1]
FA	47	14	0	7	0	0	0	0	H18(実測値)[10]

表 5.1.1-6　セメント系材料の仕様

	間隙率 (−)	W/C (%)	単位 セメント量 (kg/m^3)	単位 水量 (kg/m^3)	細・粗骨 材量 (kg/m^3)
インバート コンクリート	0.13	55	300	165	1877
廃棄体 モルタル層	0.19	55	483	266	1449

表 5.1.1-7　緩衝材の仕様

	底部緩衝材	上部緩衝材
有効粘土密度 (Mg/m^3)	1.36	
乾燥密度 (Mg/m^3)	1.60	1.36
ケイ砂混合率 (%)	30	0

表 5.1.1-8　クニゲル V1 の鉱物組成

鉱物	含有率（wt%）
モンモリロナイト	48
カルセドニ	38
カルサイト	2.6

表 5.1.1-9　クニゲル V1 の交換性陽イオン組成

交換性陽イオン組成	meq/100g
NaZ	51.4
CaZ2	7.4
KZ	0.6
MgZ2	0.7

これらの組成から、初期固相組成を次のように設定する。

なお、セメント初期水和鉱物の割り当て方法は、次に示す。

・全ての S をエトリンガイトに割り当てる

・すべての Fe を C3F に割り当てる

・全ての Mg をブルーサイトに割り当てる

・セメント中 Ca/Si 比を Ca/Si 比とした C-S-H ゲルに Ca と Si を割り当てる

・残りの Al は C-S-H ゲルに取り込まれる

表 5.1.1-10　初期鉱物濃度

初期鉱物 及び二次鉱物		鉱物濃度(mol/L_water)				mol 体積 (L/mol)
		廃棄体 モルタル	インバート コンクリート 支保工	底部緩衝材	上部緩衝材	
ポルトランダイト	PORTLAN	9.98	9.06	0.0	0.0	0.0332
エトリンガイト	ETTRINGI	0.212	0.192	0.0	0.0	0.726
ブルーサイト	BRUCITE	0.946	0.859	0.0	0.0	0.0244
CSH(1.8)		16.4	14.9	0.0	0.0	0.0445
カルサイト	CALCITE	0.0	0.0	0.727	0.707	0.0369
石英	QUARTZ	0.0	0.0	17.7	17.2	0.0227
モンモリロナイト	Na-Mont	－	－	3.66	3.56	0.134
Na2O		0.123	0.112	－	－	－
K2O		0.135	0.122	－	－	－

FA セメントは、次表のように、フライアッシュ配合率 30%とする（平成 24 年度報告書 表 6.1.1-3 [11]）。

表 5.1.1-11　初期セメント量設定条件

	セメント 試料	混和材 含有率(%)	W/(OPC+ 混和材)	真密度※ (kg/m^3)
OPC(0.6)	OPC	0	0.6	3170
OPC(1.0)	OPC	0	1.0	3170
BFSC70	高炉スラグ セメント	70	0.6	2981
FAC30	フライアッシュ セメント	30	0.6	2849

※セメント工学ハンドブックより設定。高炉スラグセメントはスラグの真密度を 2900kg/m^3 として、OPC とスラグの混合率より算出した。

表 5.1.1-12　初期鉱物濃度　(FAC)

初期鉱物 及び二次鉱物		鉱物濃度(mol/L_water)		mol 体積 (L/mol)
		廃棄体 モルタル (FAC30)	インバート コンクリート 支保工 (FAC30)	
ポルトランダイト	PORTLAN	0.0	0.0	0.0332
エトリンガイト	ETTRINGI	0.148	0.135	0.726
ブルーサイト	BRUCITE	0.662	0.601	0.0244
CSH(1.8)		5.40	4.90	0.0445
CSH(1.5)		14.0	12.7	
カルサイト	CALCITE	0.0	0.0	0.0369
石英	QUARTZ	0.0	0.0	0.0227
モンモリロナイト	Na-Mont	－	－	0.134
Na2O		0.0861	0.0782	－
K2O		0.0888	0.0806	－

表 5.1.1-13　考慮した二次鉱物

二次鉱物		mol 体積 (L/mol)	備考
C-S-H ゲル	CSH(0.833)～ CSH(1.8)	0.0547 (CSH(1.0))	
カトアイト	KATOITE	0.137	
アナルサイム	ANALCIM1	0.0974	
ゲーレナイトハイドレート	GEHL_HY	0.216	
フリーデル氏塩	FRIEDEL_	0.244	
C3ASH4		0.160	
C4AH13		0.216	
C4AH19		0.216	
イライト	ILLITE	0.141	
カリ長石	K-FELDSP	0.106	
ハイドロタルサイト	HYDROTAL	0.222	
ドロマイト	DOLOMITE	0.0611	
ヒューランダイト	HEULANDI	0.212	生成遅れを考慮 (臨界過飽和度 0.22)
クリノプチロライト	CLINOP_a	0.213	
	CLINOP_d	0.210	
フィリップサイト	PHILLI_a	0.146	生成遅れを考慮 (臨界過飽和度 0.22)
	PHILLI_d	0.143	

表 5.1.1-14　初期物性値

透水係数 [m/s]	廃棄体	4.5E-11
	コンクリート	1.3E-11
	上部緩衝材	6.9E-13
	底部緩衝材	6.4E-13
	岩盤	1.0E-8
実効拡散係数 [m^2/s]	廃棄体	1.1E-11
	コンクリート	5.9E-12
	上部緩衝材	2.8E-10
	底部緩衝材	1.6E-10
	岩盤	2.0E-10
空隙率 [-]	廃棄体	0.19
	コンクリート	0.13
	上部緩衝材	0.50
	底部緩衝材	0.40
	岩盤	0.20

(3)　計算ケース

処分場 2 次元断面の化学的変質解析における計算ケースを表 5.1.1-15 に示す。計算ケース 1 M は、再冠水過程において力学解析を行って再冠水時の密度分布を求め、再冠水時の密度分布を初期条件としたケースである。また、二次鉱物生成の待ち時間を考慮する場合、計算の収束性が悪く二次鉱物からセピオライトを除外した。

表 5.1.1-15　計算ケース

ケース	モンモリロナイト溶解速度式	二次鉱物生成の待ち時間	セメント拡散係数変化	ベントナイト透水係数変化	混合セメント	備考
0	1)項で示した、反応表面積について更新した式	考慮しない	従来（TRU2）	従来（TRU2）	OPC	従来の条件
1	1)項で示した、反応表面積について更新した式	考慮する（ヒューランダイト、フィリップサイト）	セメント溶脱に伴う拡散係数変化（3)項）	Kozeny-Carman 則に適用した透水係数（4)項）	OPC	今フェーズの検討を考慮し、各モデルを更新
1 M	1)項で示した、反応表面積について更新した式	考慮する（ヒューランダイト、フィリップサイト）	セメント溶脱に伴う拡散係数変化（3)項）	Kozeny-Carman 則に適用した透水係数（4)項）	OPC	再冠水過程の力学解析を考慮した初期密度分布を考慮する。（化学解析条件は

						ケース１と同等）
2	1)項で示した、反応表面積について更新した式	考慮する（ヒューランダイト、フィリップサイト）	セメント溶脱に伴う拡散係数変化（3)項）	Kozeny-Carman 則に適用した透水係数（4)項）	FAC	セメント系材料について、FAC とする。

5.1.2　計算結果

(1)　計算ケース０

計算ケース０（従来の計算条件）における計算結果を、図 5.1.2-1 から図 5.1.2-11 に示す。

図 5.1.2-1 に示す pH 分布結果より、時間経過に従って、セメント領域の高 pH が処分施設の外側へ拡散によって広がっていく結果となった。計算領域の外側境界は地下水組成固定境界として pH8.5 で固定され、長期間経過後は全体的に pH が下がる傾向となる。

図 5.1.2-2、図 5.1.2-3 は、施設中心を通る鉛直断面を 1 次元的に切り出した結果である。空隙水中濃度分布、固相分布、物性値（化学変質に伴う透水係数・空隙率の変化）を示す。処分施設底部のインバートの存在により、処分施設底部のほうが比較的 pH が高い。材料境界（セメント系材料／ベントナイト系材料）において、変質が進んでおり、ベントナイト側ではシリカ成分（QUARTZ）の溶出による空隙の増大が顕著である。セメント系材料側では、CSH ゲルの生成により空隙の低下が顕著であった。

図 5.1.2-4、図 5.1.2-5 は、施設中心を通る水平断面を切り出した結果の分布である。水平断面においても、材料境界部で変質が進んでおり、セメント系材料側で空隙率減少傾向であり、ベントナイト系材料側で空隙率増加傾向であった。

ベントナイト系材料では、随伴鉱物として設定したシリカ（QUARTZ）の溶解及び二次鉱物としてヒューランダイトや CSH およびアナルサイムが生成した。1 万年以降 10 万年後には、材料境界部においてモンモリロナイトの溶解が進み、ベントナイト系材料の透水係数を大きくした。

セメント系材料では、ベントナイト系材料と接する部分から変質が進み、ポルトランダイトの溶出、ベントナイト系材料からの Si 供給による CSH の生成（Ca/Si 比の小さい CSH）により、空隙を減少させた。地下水側では、カルサイトの沈殿が顕著であった。

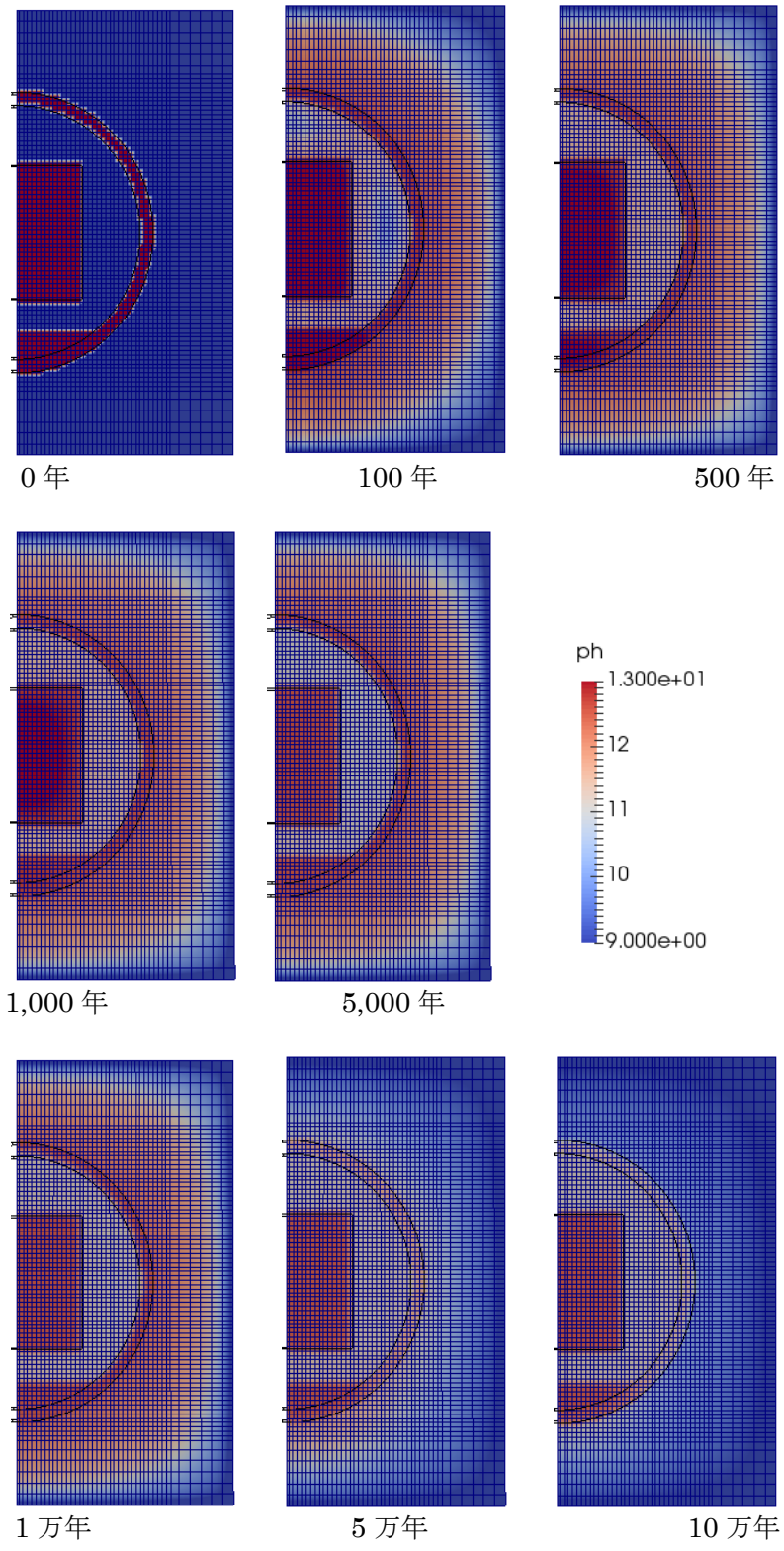


図 5.1.2-1　pH 分布結果（計算ケース０）

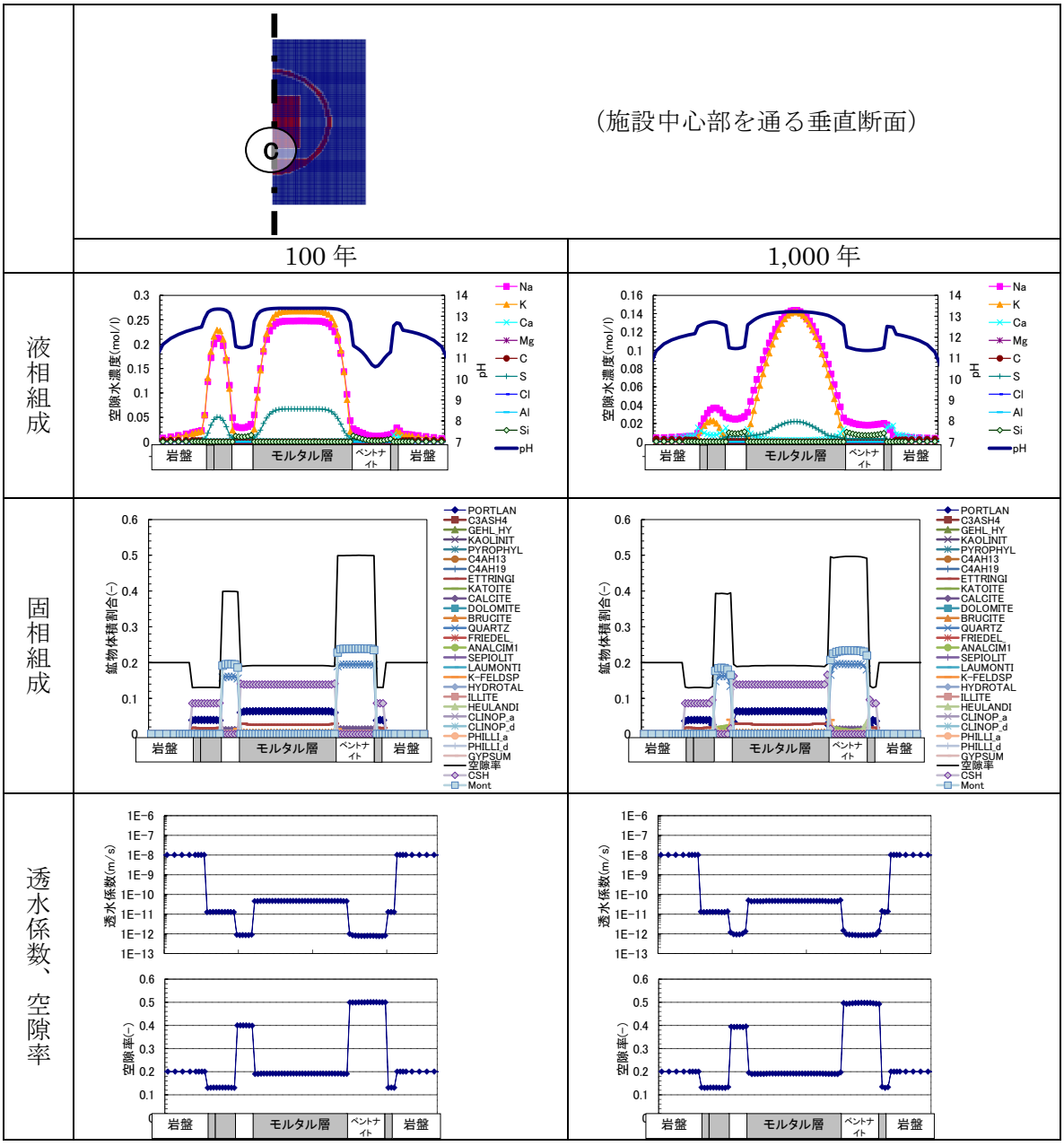


図 5.1.2-2　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース０）

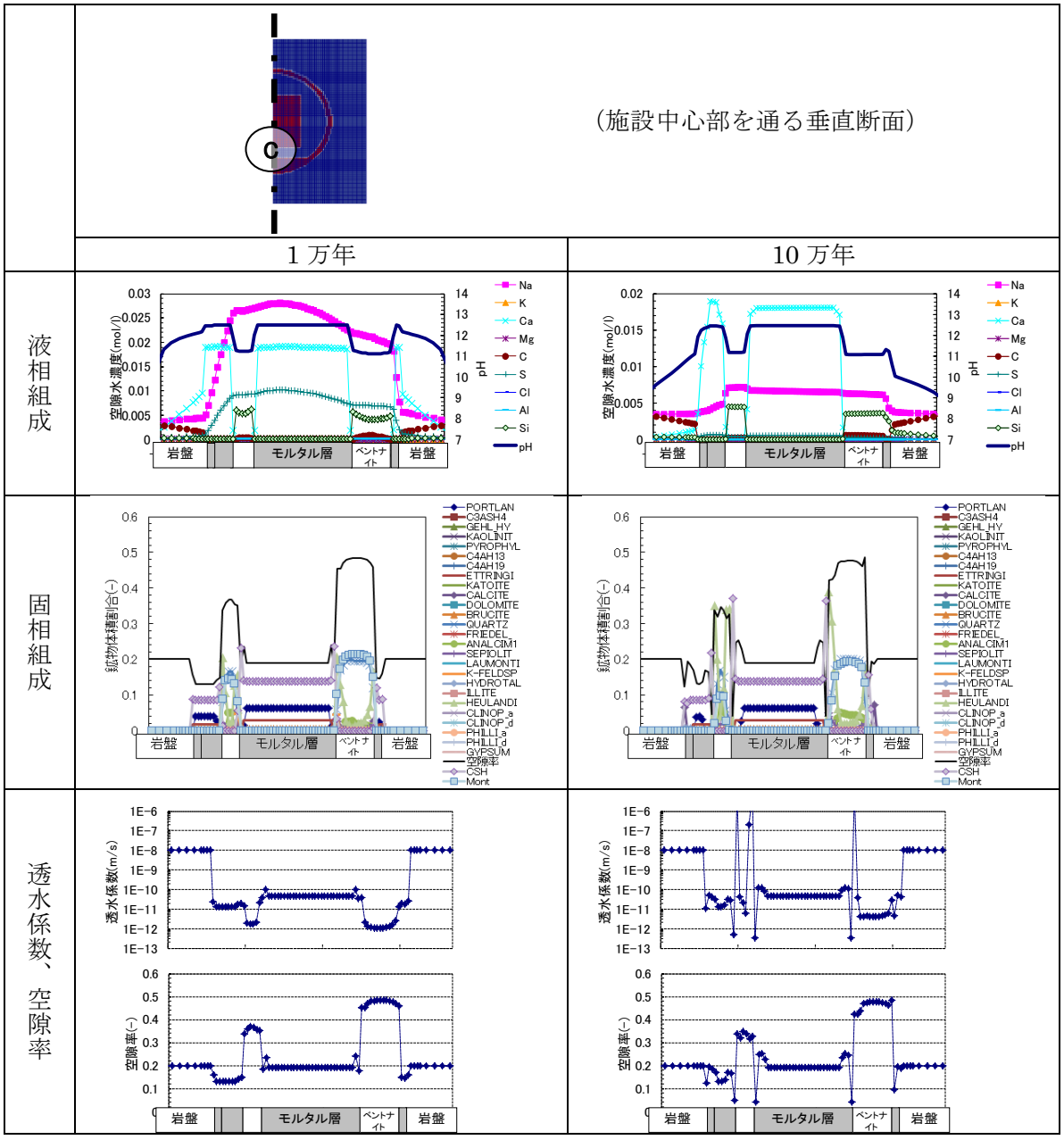


図 5.1.2-3　1 万年後、10 万年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース０）

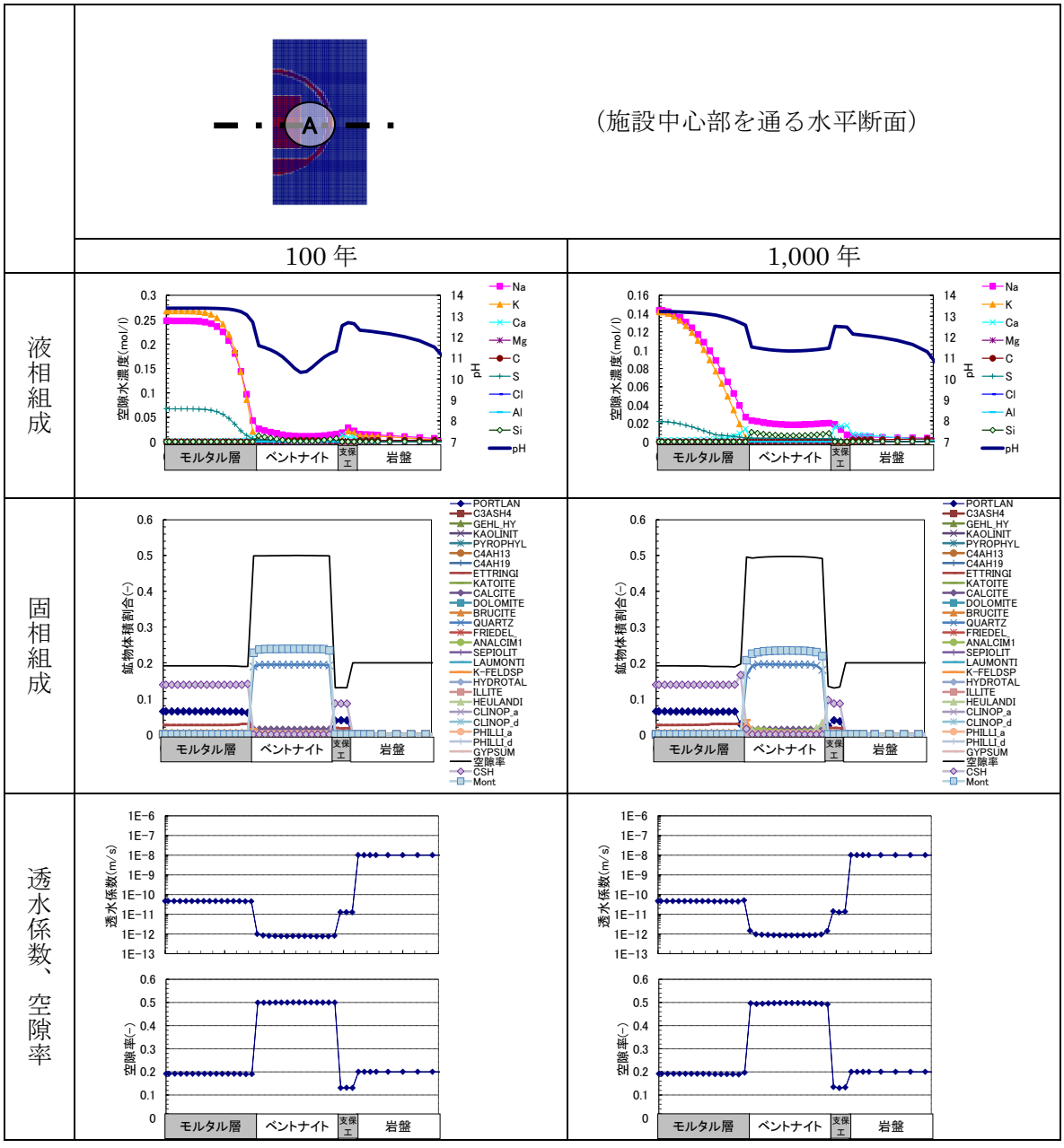


図 5.1.2-4　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース０）

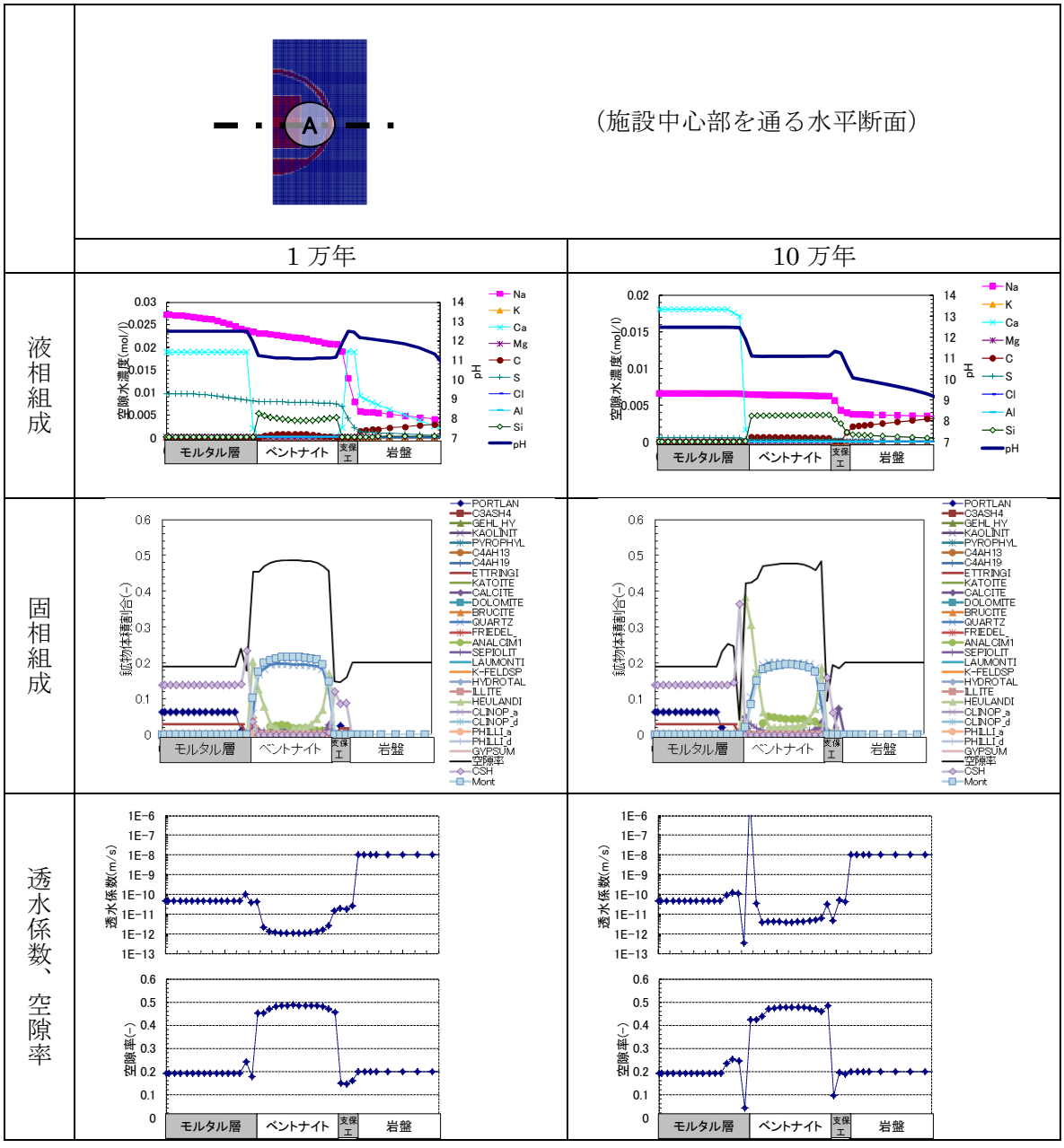
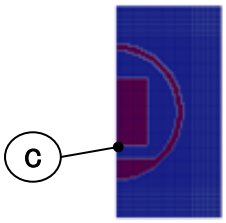
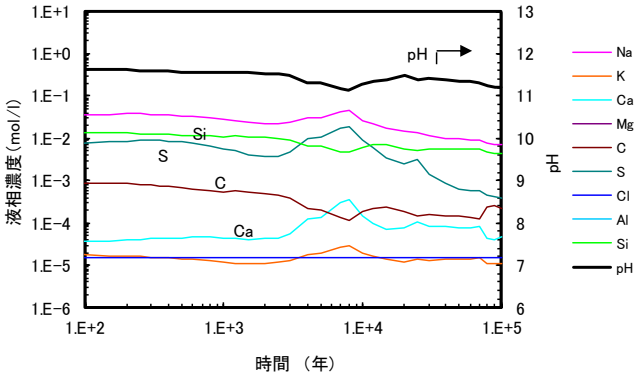
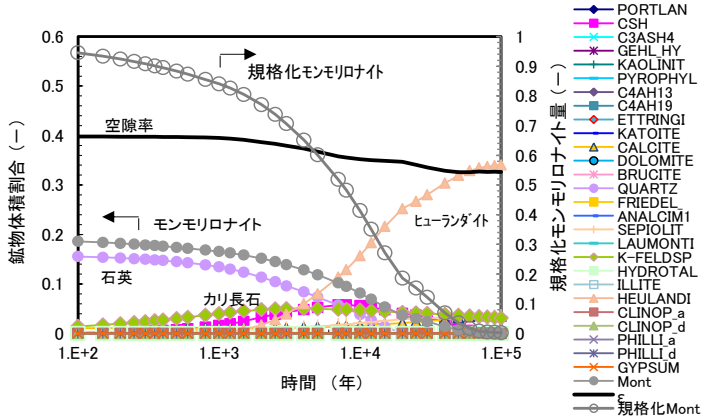


図 5.1.2-5　1 万年後、10 万年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース０）

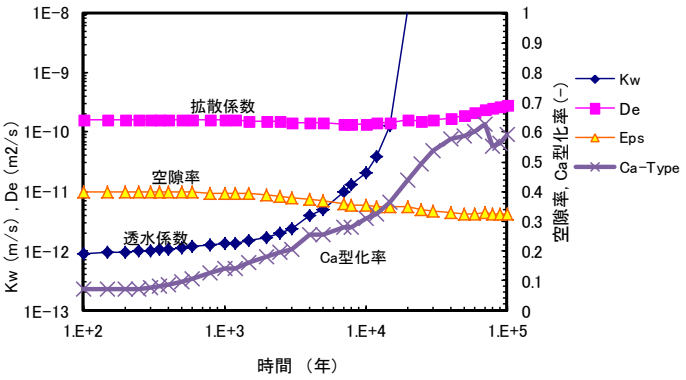




液相組成

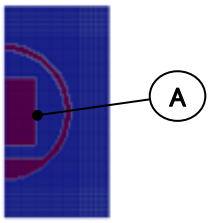


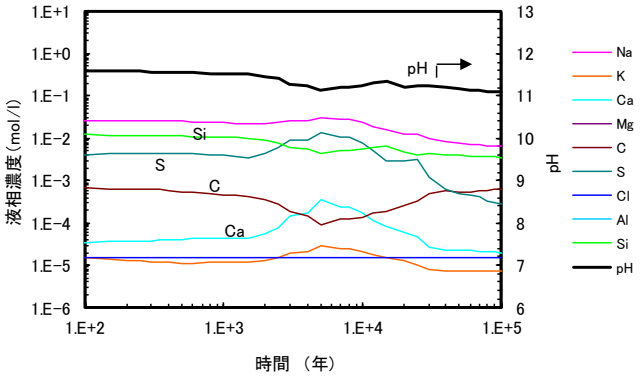
固相組成(体積割合)



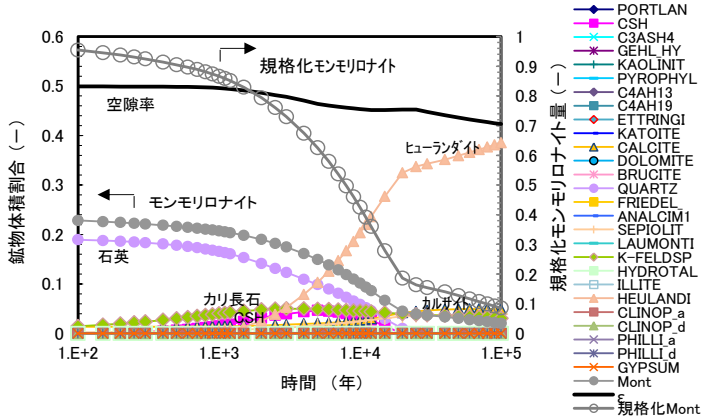
物性値

図 5.1.2-6　底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点（0.0,-3.3）の経時変化結果（計算ケース０）

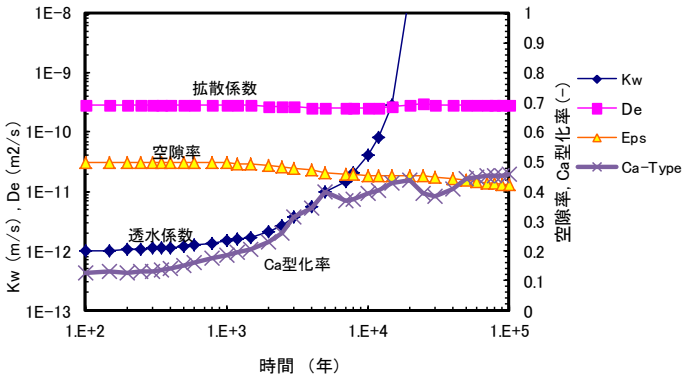




液相組成

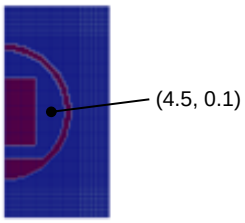


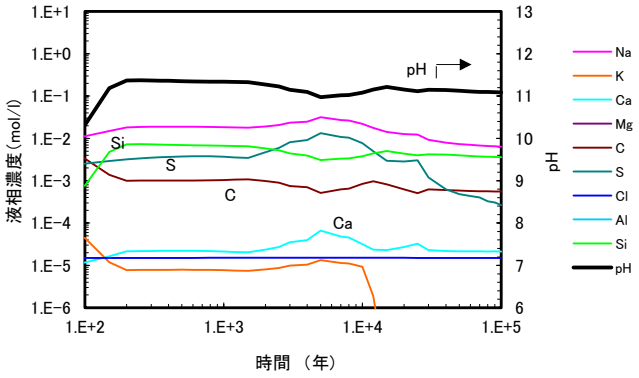
固相組成(体積割合)



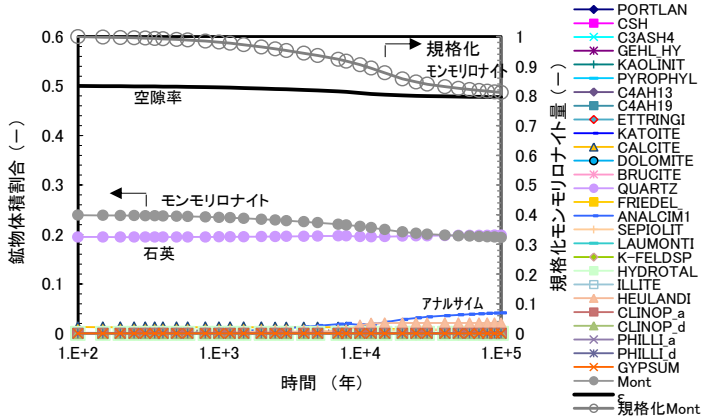
物性値

図 5.1.2-7　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点（3.1,0.1）の経時変化結果（計算ケース０）

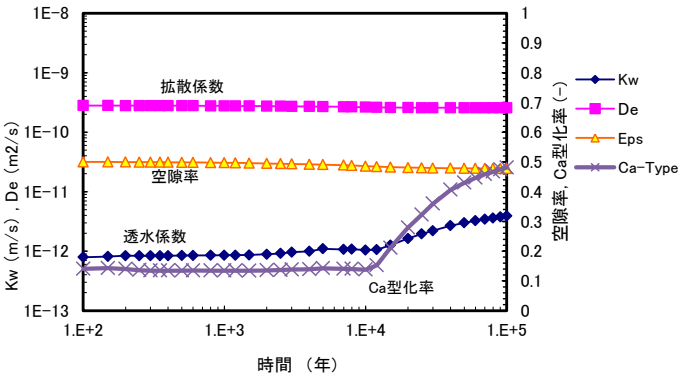




液相組成

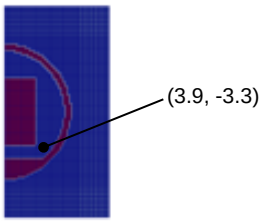


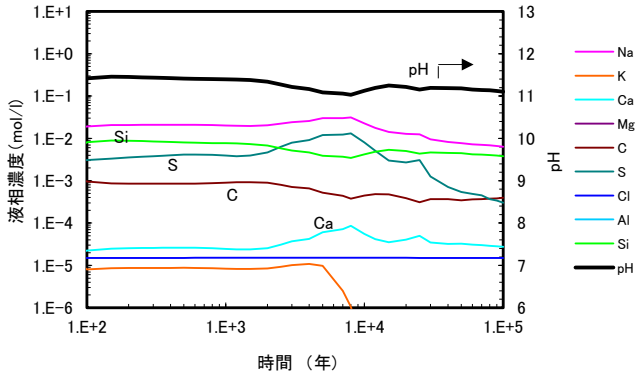
固相組成(体積割合)



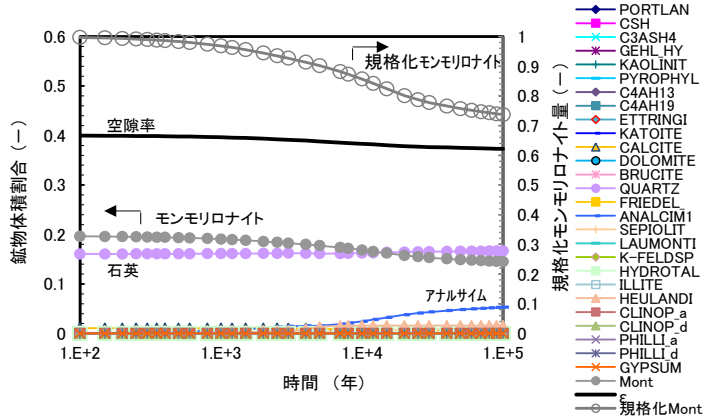
物性値

図 5.1.2-8　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部（4.5,0.1）の経時変化結果（計算ケース０）

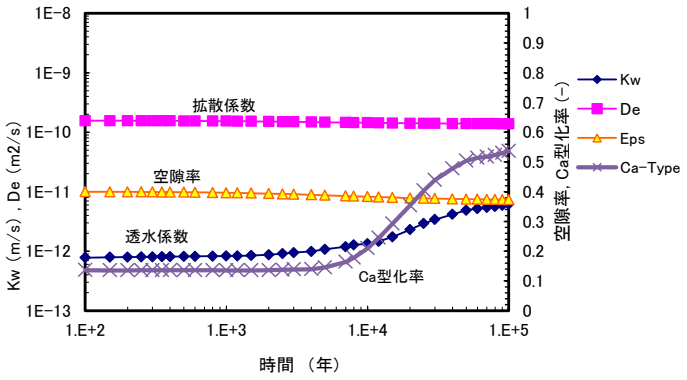




液相組成

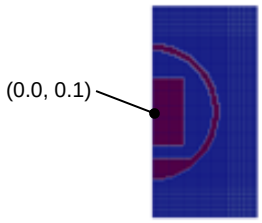


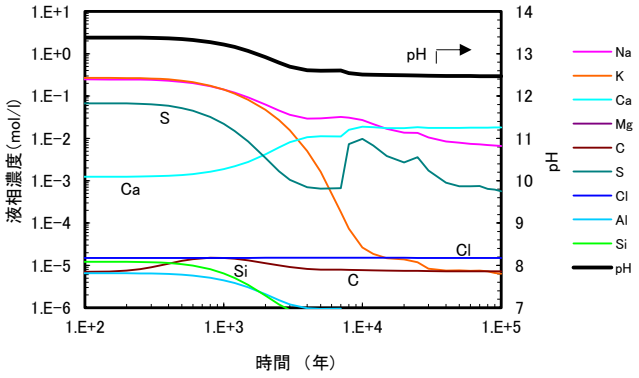
固相組成(体積割合)



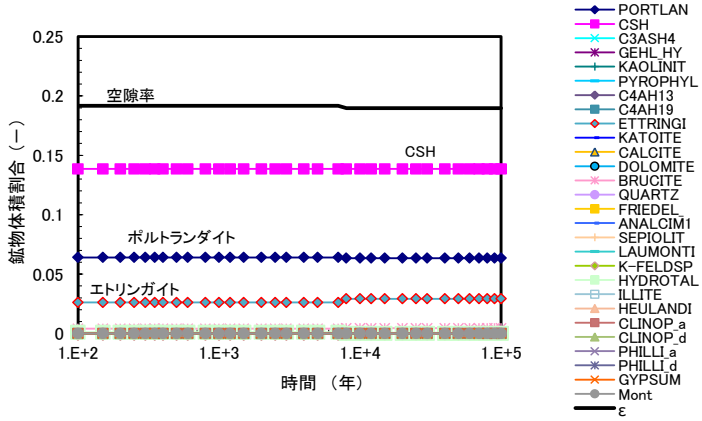
物性値

図 5.1.2-9　底部緩衝材の支保工側中央部（3.9,-3.3）の経時変化結果（計算ケース０）

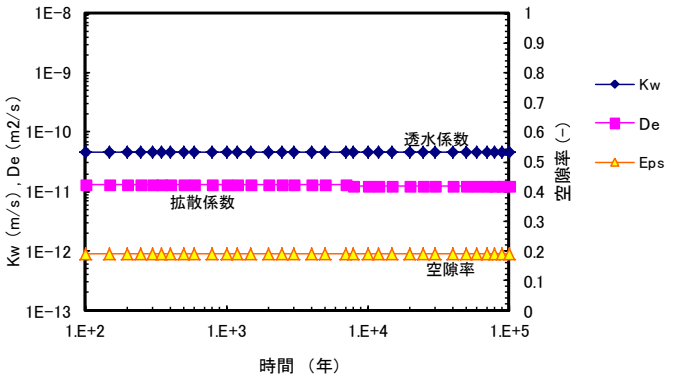




液相組成

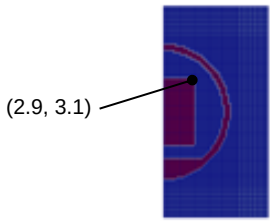


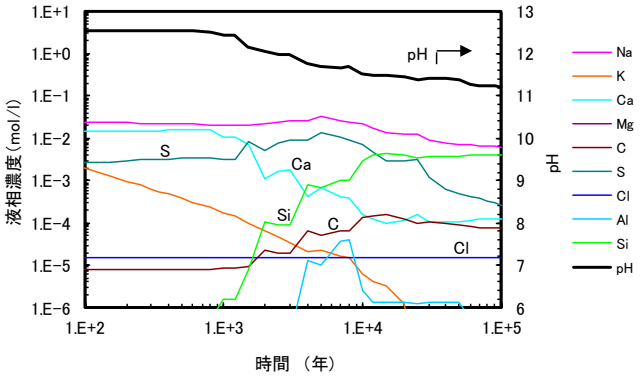
固相組成(体積割合)



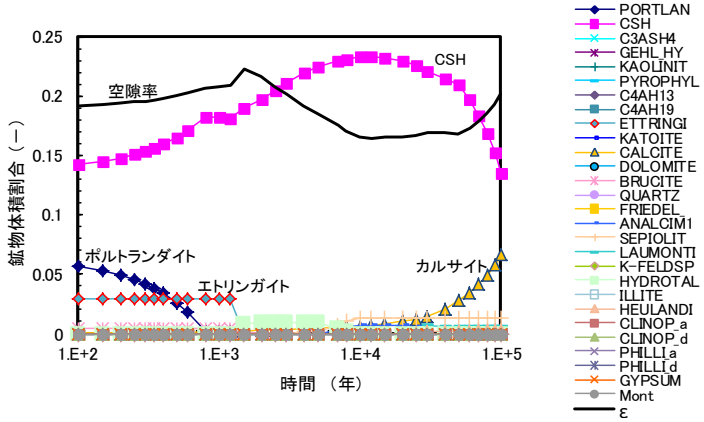
物性値

図 5.1.2-10　廃棄体モルタル中心部（0.0,0.1）の経時変化結果（計算ケース０）

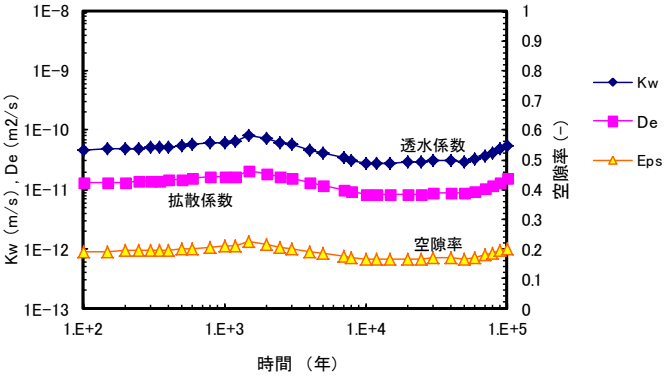




液相組成



固相組成(体積割合)



物性値

図 5.1.2-11　廃棄体モルタル部の最上端かつ側面（2.9,3.1）の経時変化結果（計算ケース０）

(2)　計算ケース１

計算ケース１（今フェーズの検討を考慮）における計算結果を、図 5.1.2-12 から図 5.1.2-21

に示す。この計算ケースでは、計算の収束性が悪く 10 万年まで計算できず、8.5 万年までの計算結果である。

図 5.1.2-12、図 5.1.2-13 は、施設中心を通る鉛直断面を 1 次元的に切り出した結果である。空隙水中濃度分布、固相分布、物性値（化学変質に伴う透水係数・空隙率の変化）を示す。処分施設底部のインバートの存在により、処分施設底部のほうが比較的 pH が高い。材料境界で変質が進み、ベントナイト側ではシリカ成分（QUARTZ）の溶出による空隙の増大が顕著である。セメント系材料側では、CSH ゲルの生成により空隙の閉塞が顕著であった。

図 5.1.2-14、図 5.1.2-15 は、施設中心を通る水平断面を切り出した結果の分布である。水平断面においても、材料境界部で変質が進んでおり、セメント系材料側で空隙率減少傾向であり、ベントナイト系材料側で空隙率増加傾向であった。

計算ケース 0 と比較すると、緩衝材中のシリカ成分（QUARTZ）の溶出が多かった。ベントナイトの二次鉱物生成の遅れと、モンモリロナイト溶解速度の遅れによって、緩衝材領域の反応としてシリカ成分（QUARTZ）が卓越したと考えられる。ベントナイトの二次鉱物生成の遅れを考慮したことで二次鉱物としてカリ長石（K-FELDSP）は生成したが空隙の閉塞は遅れ、緩衝材領域の空隙率は計算ケース 0 よりも大きくなった。（計算ケース 0 では、モンモリロナイトの溶解に伴うヒューランダイトの生成により空隙率は計算ケース 1 よりも小さい。）

ベントナイト系材料では、随伴鉱物として設定したシリカ（QUARTZ）の溶解が顕著であり、モンモリロナイトの溶解は少なく、二次鉱物としてカリ長石や CSH が生成したが空隙率は大きくなった。1 万年以降、材料境界部において空隙率が大きくなり、ベントナイト系材料の透水係数を大きくした。

セメント系材料では、ベントナイト系材料と接する部分から変質が進み、ポルトランダイトの溶出、ベントナイト系材料からの Si 供給による CSH の生成により、空隙を減少させた。地下水側では、カルサイトの沈殿が顕著であった。計算ケース 0 と比較すると、緩衝材領域のシリカ成分の溶解量が増大したことで、セメント系材料領域の CSH 生成量が増え、空隙閉塞が顕著となった。

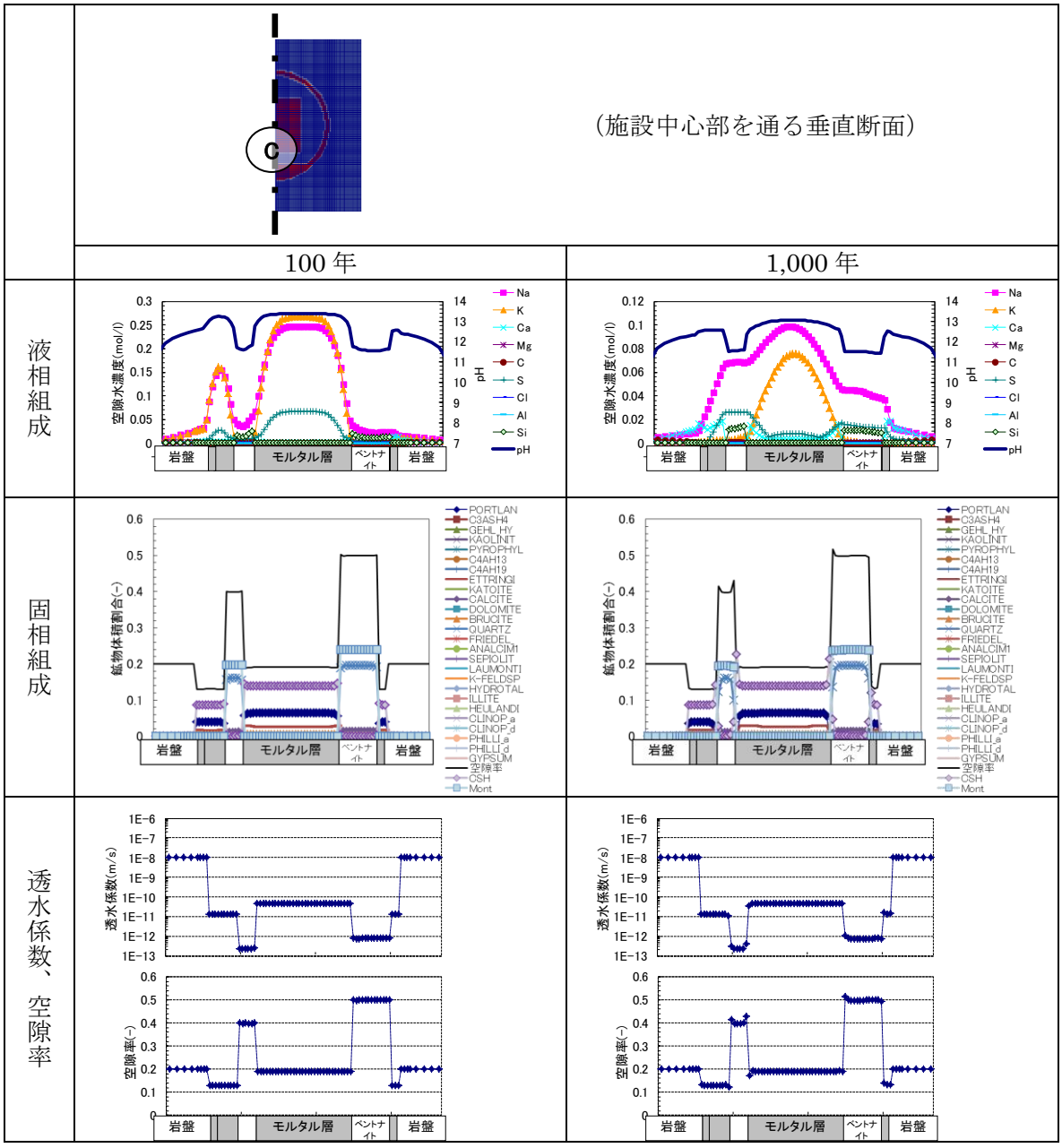


図 5.1.2-12　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース 1）

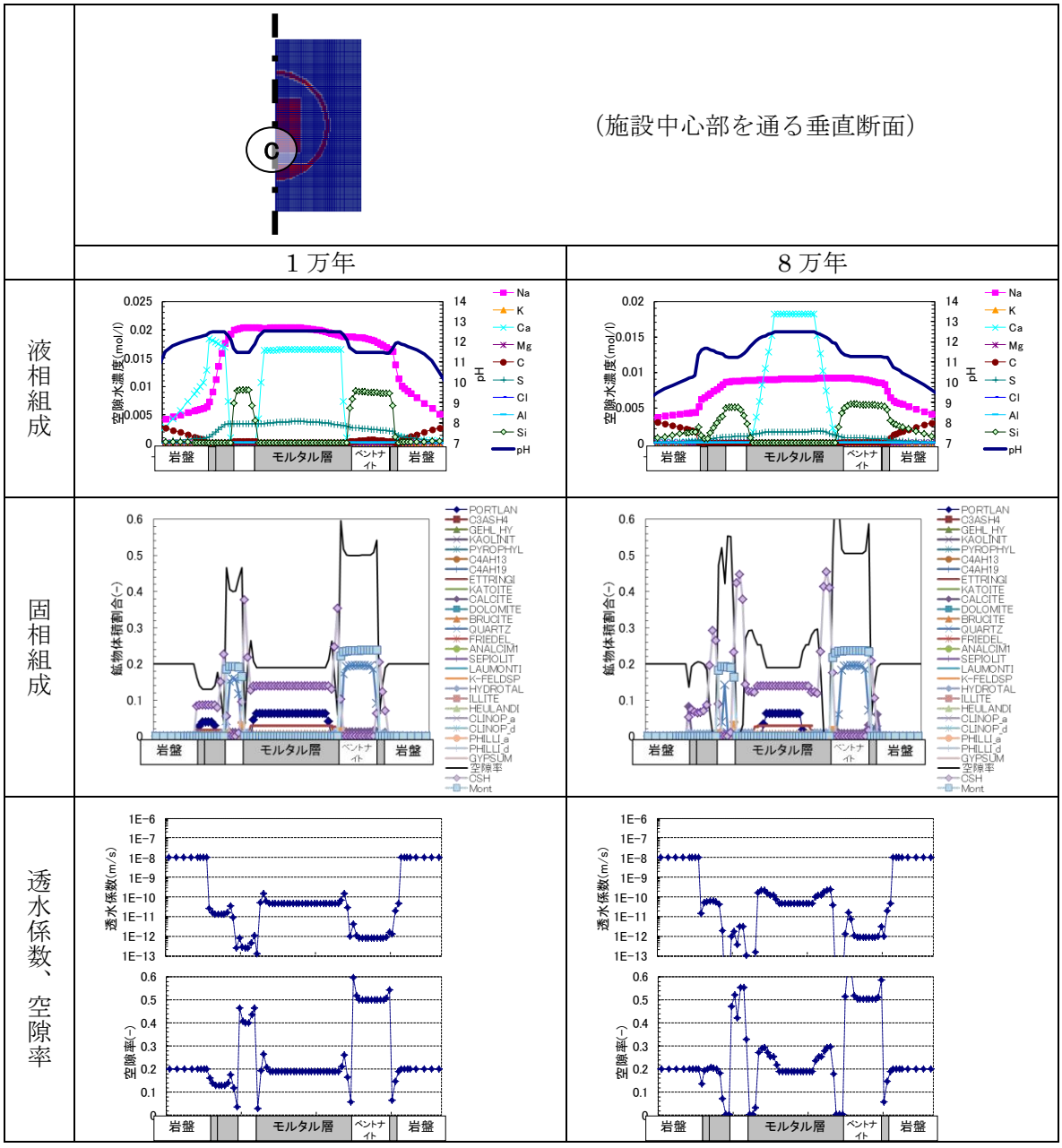


図 5.1.2-13　1 万年後、8 万年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース 1）

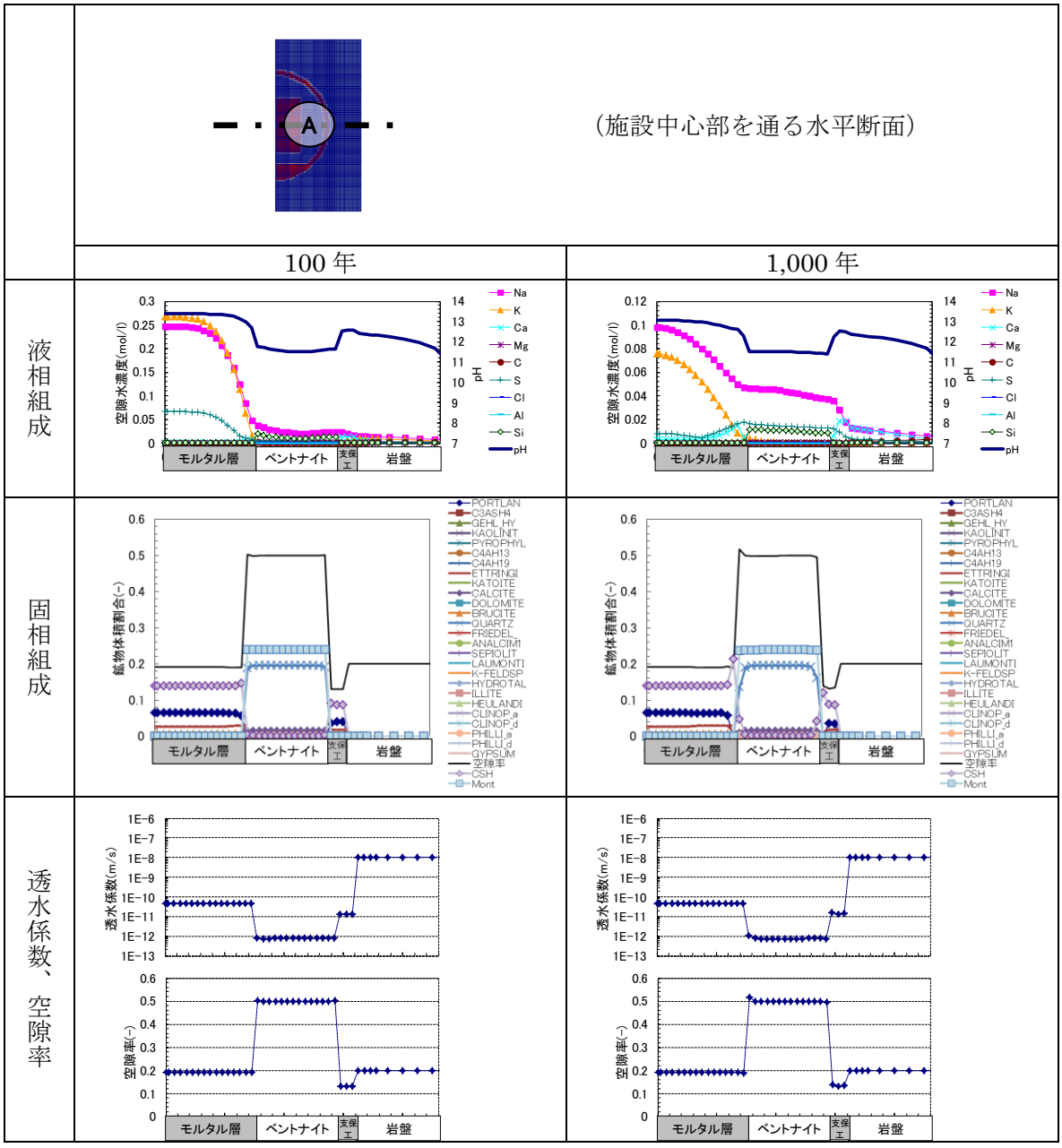


図 5.1.2-14　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース 1）

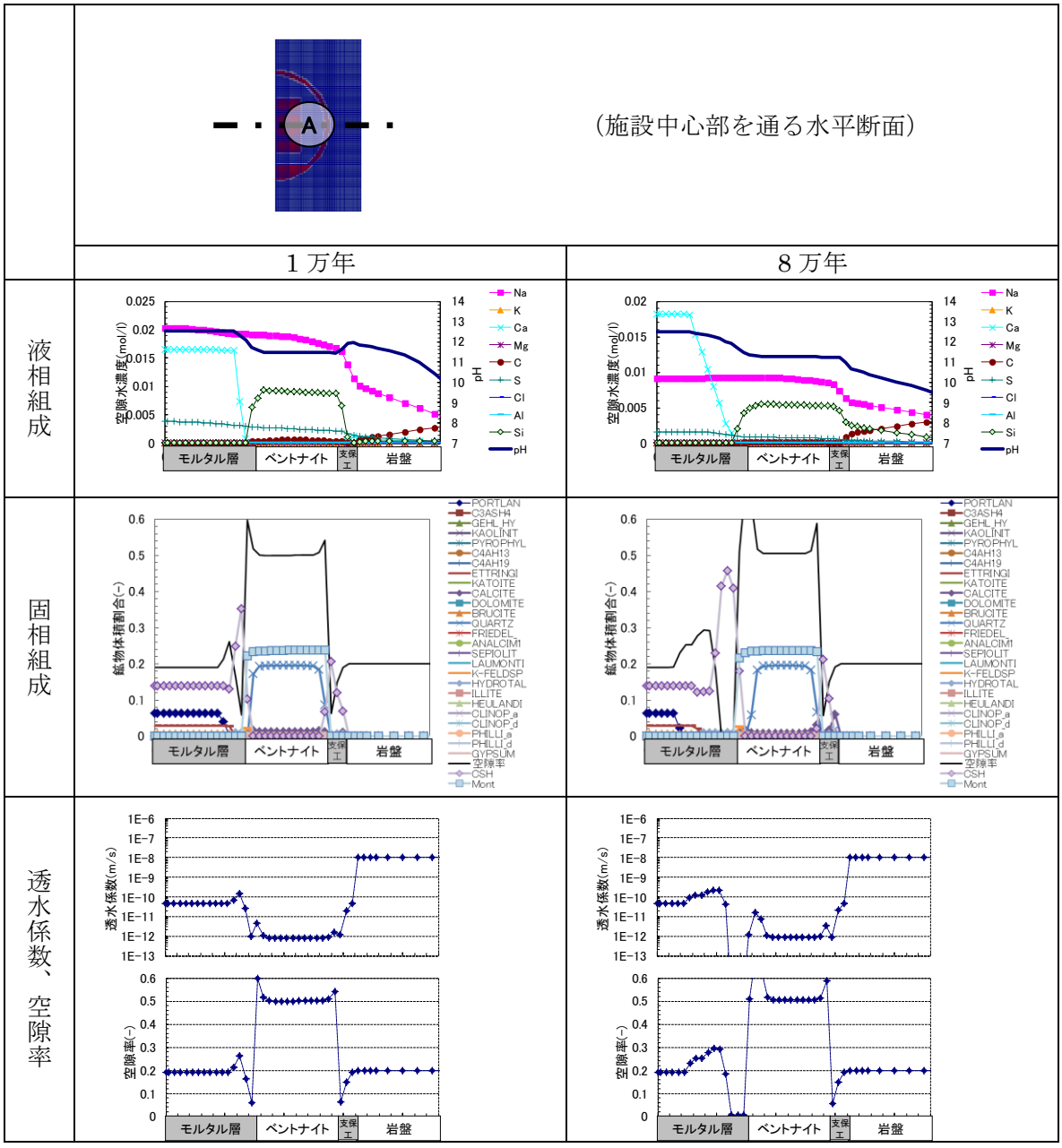
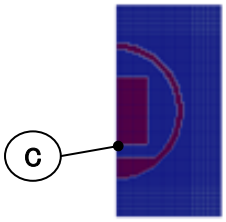
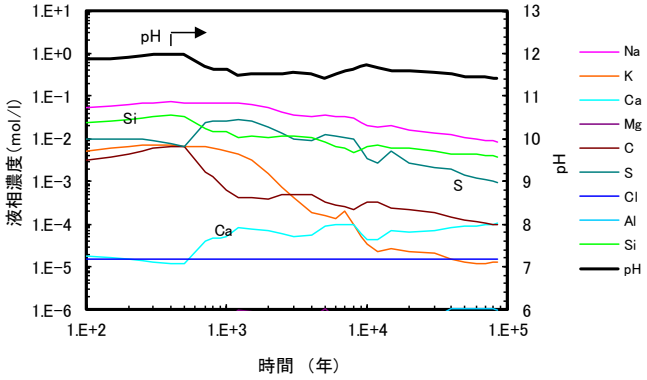
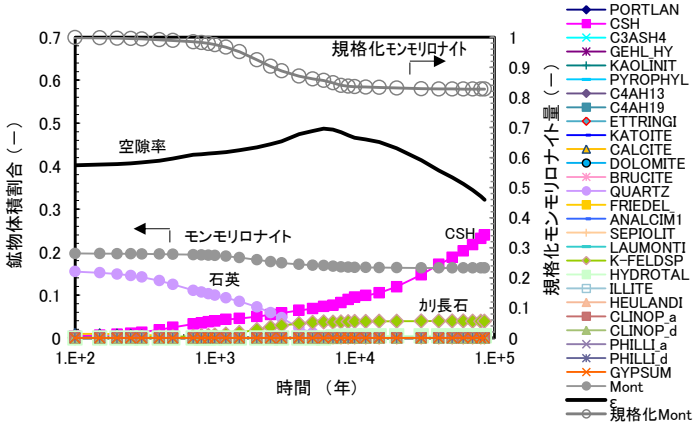


図 5.1.2-15　1 万年後、8 万年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース 1）

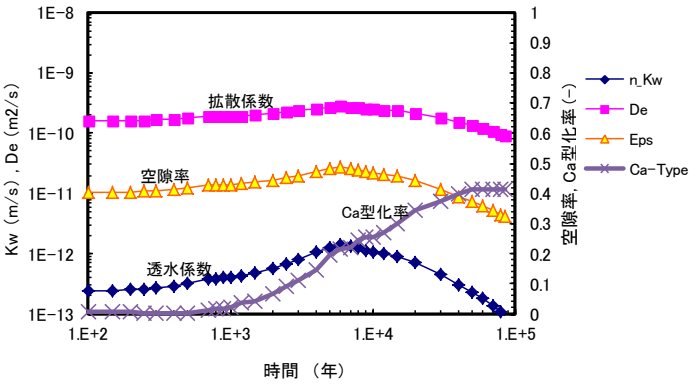




液相組成

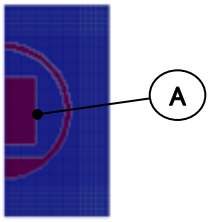


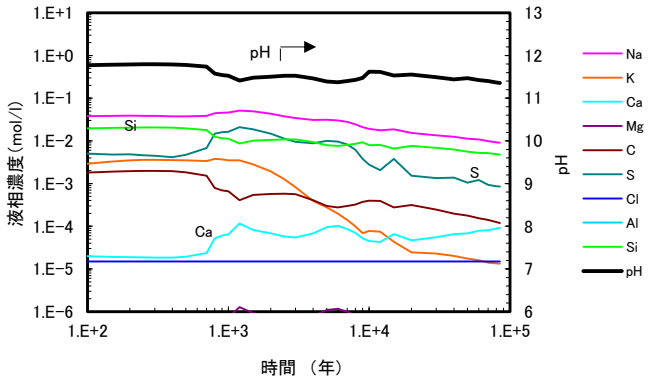
固相組成(体積割合)



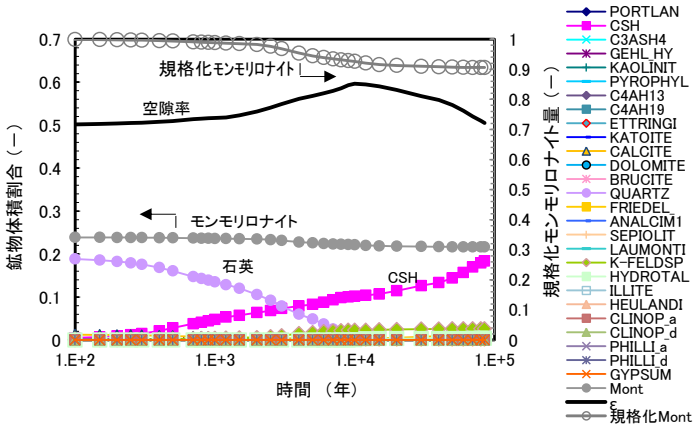
物性値

図 5.1.2-16　底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点（0.0,-3.3）の経時変化結果（計算ケース１）

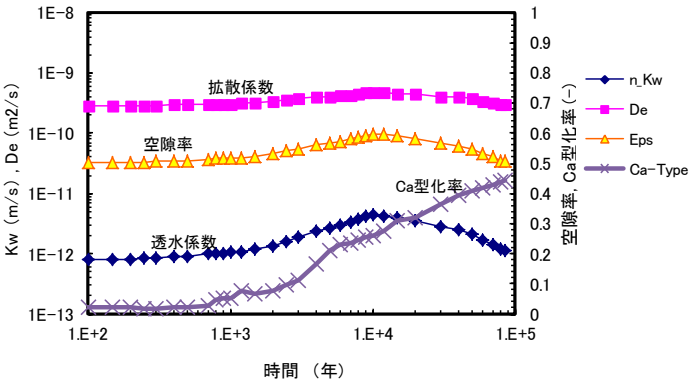




液相組成

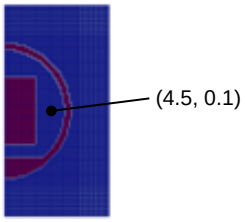


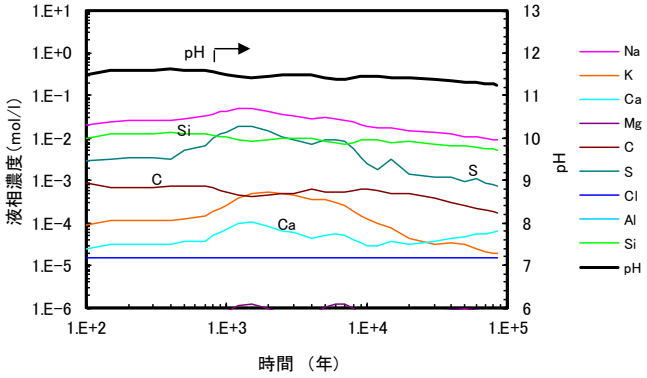
固相組成(体積割合)



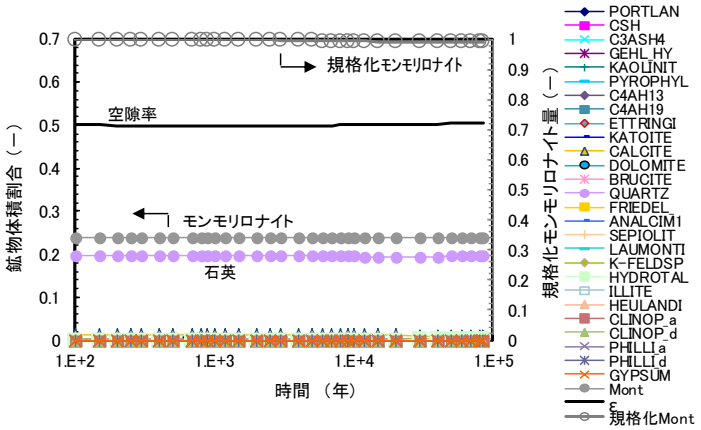
物性値

図 5.1.2-17　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点（3.1,0.1）の経時変化結果（計算ケース１）

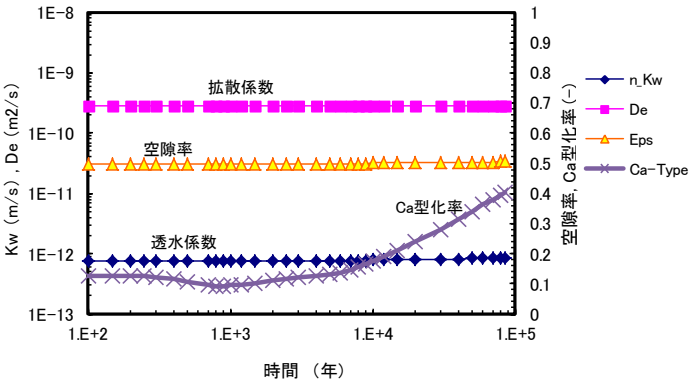




液相組成

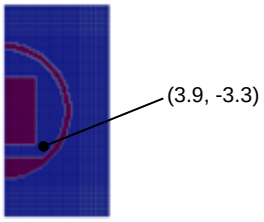


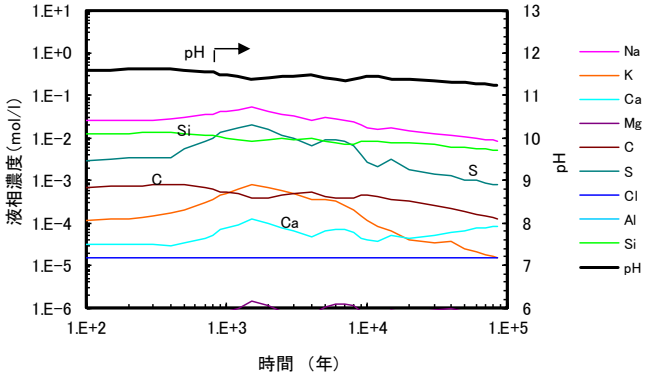
固相組成(体積割合)



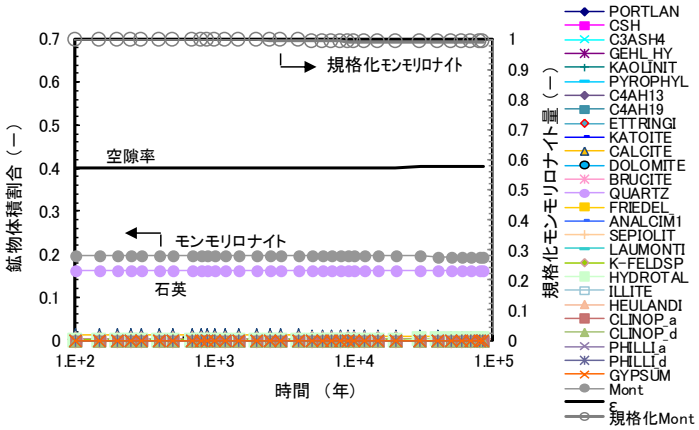
物性値

図 5.1.2-18　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部（4.5,0.1）の経時変化結果（計算ケース１）

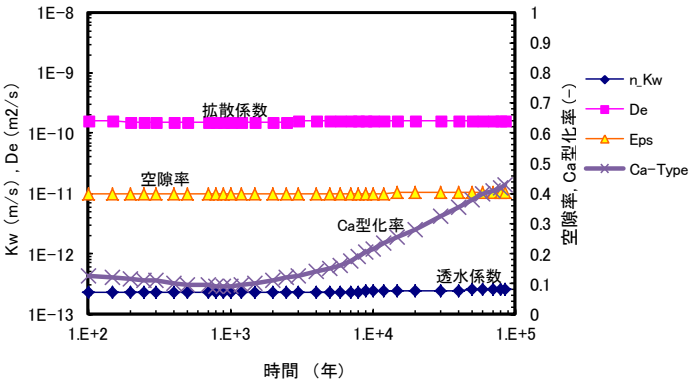




液相組成

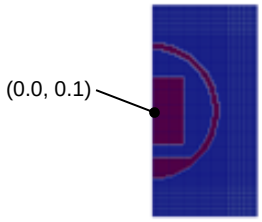


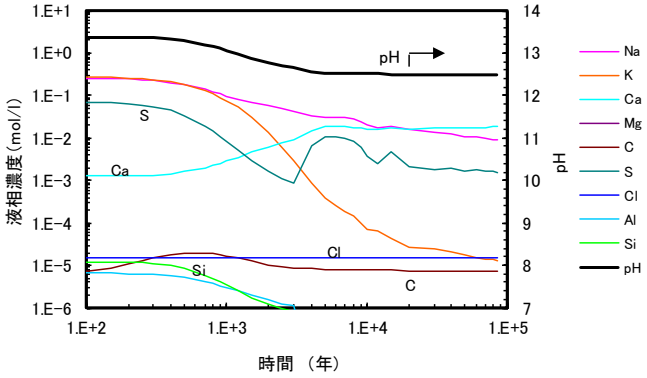
固相組成(体積割合)



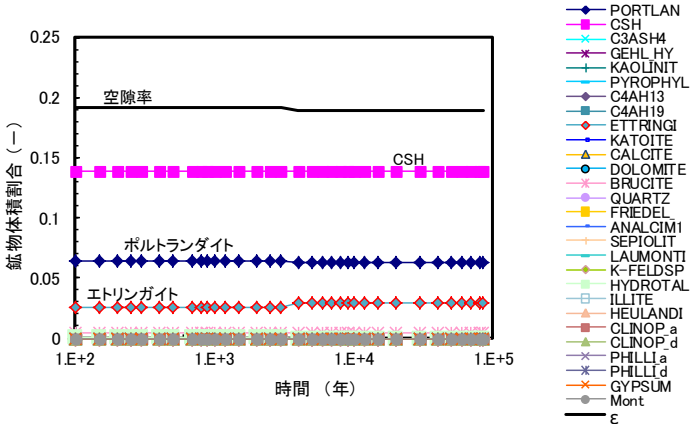
物性値

図 5.1.2-19　底部緩衝材の支保工側中央部（3.9,-3.3）の経時変化結果（計算ケース１）

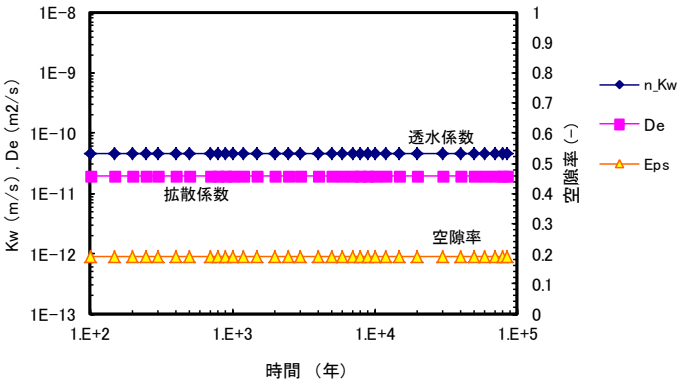




液相組成

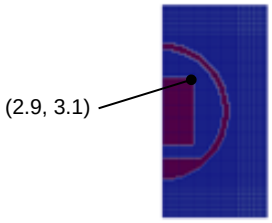


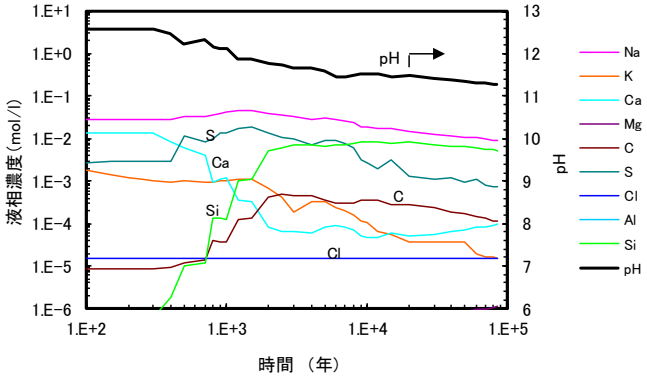
固相組成(体積割合)



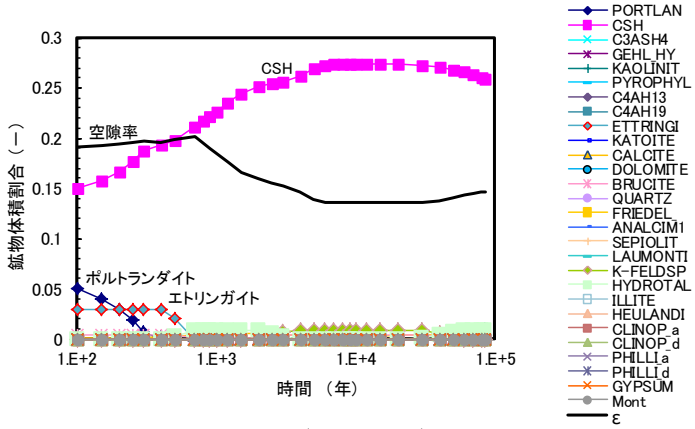
物性値

図 5.1.2-20　廃棄体モルタル中心部（0.0,0.1）の経時変化結果（計算ケース１）

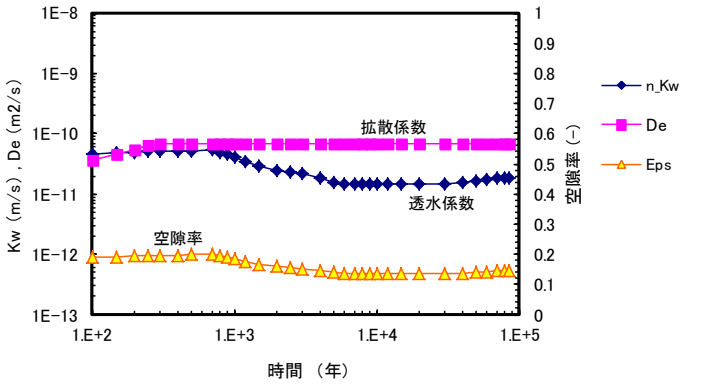




液相組成



固相組成(体積割合)



物性値

図 5.1.2-21　廃棄体モルタル部の最上端かつ側面（2.9,3.1）の経時変化結果（計算ケース１）

(3) 計算ケース１M

計算ケース１M（再冠水時の密度分布を初期条件としたケース）における計算結果を、図 5.1.2-22 から図 5.1.2-31 に示す。この計算ケースは計算ケース１と同様、計算の収束性が悪く 10 万年まで計算できず、8.5 万年までの計算結果である。

図 5.1.2-22、図 5.1.2-23 は、施設中心を通る鉛直断面を 1 次元的に切り出した結果である。空隙水中濃度分布、固相分布、物性値（化学変質に伴う透水係数・空隙率の変化）を示す。処分施設底部のインバートの存在により、処分施設底部のほうが比較的 pH が高い。材料境界で変質が進み、ベントナイト側ではシリカ成分（QUARTZ）の溶出による空隙の増大が顕著である。セメント系材料側では、CSH ゲルの生成により空隙の閉塞が顕著であった。

図 5.1.2-24、図 5.1.2-25 は、施設中心を通る水平断面を切り出した結果の分布である。水平断面においても、材料境界部で変質が進んでおり、セメント系材料側で空隙率減少傾向であり、ベントナイト系材料側で空隙率増加傾向であった。

計算ケース１と比較すると、初期に、底部緩衝材は空隙率がやや大きく、上部緩衝材は空隙率がやや小さかった。再冠水過程の力学解析を考慮すると、緩衝材において、上部緩衝材と底部緩衝材の密度が平均化されるような密度分布となったためである。ただし、完全に平均化されたものではなく、計算ケース１と計算ケース１M の化学変質結果は同様の傾向であった。

緩衝材領域の経時変化結果（図 5.1.2-26～図 5.1.2-29）より、モンモリロナイトの溶解は、計算ケース１と比較して緩やかであった。初期乾燥密度の平均化によって空隙率が変わったことによってセメント成分の空隙水中濃度が変化し、二次鉱物であるカリ長石（K-FELDSP）の生成量が減少し、それに伴ってモンモリロナイトの溶解が緩やかになったと考えられる。

なお、随伴鉱物であるシリカ（QUARTZ）の溶解が顕著であることは、計算ケース１と同様であった。

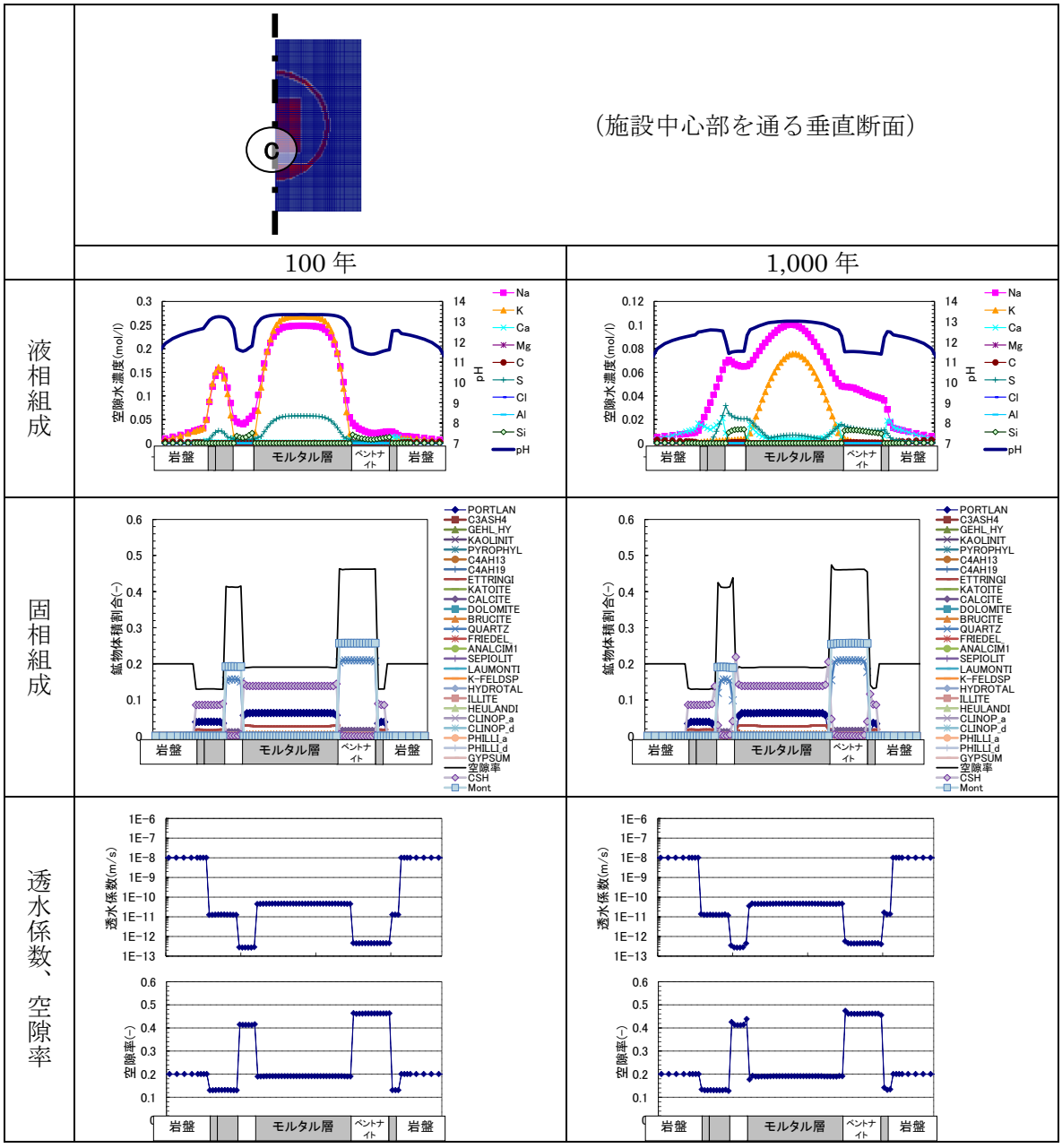


図 5.1.2-22　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース 1 M）

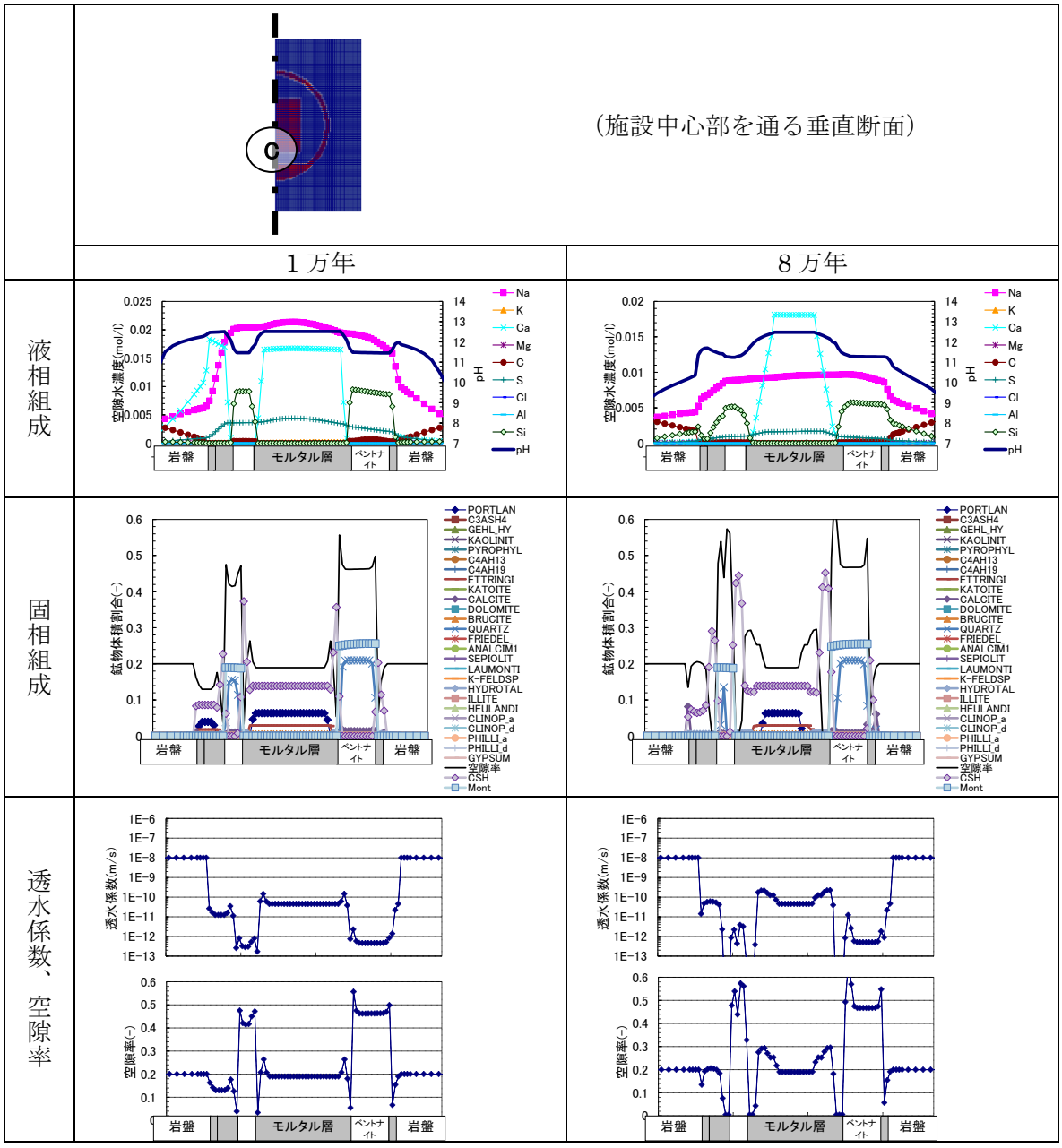


図 5.1.2-23　1 万年後、8 万年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース 1 M）

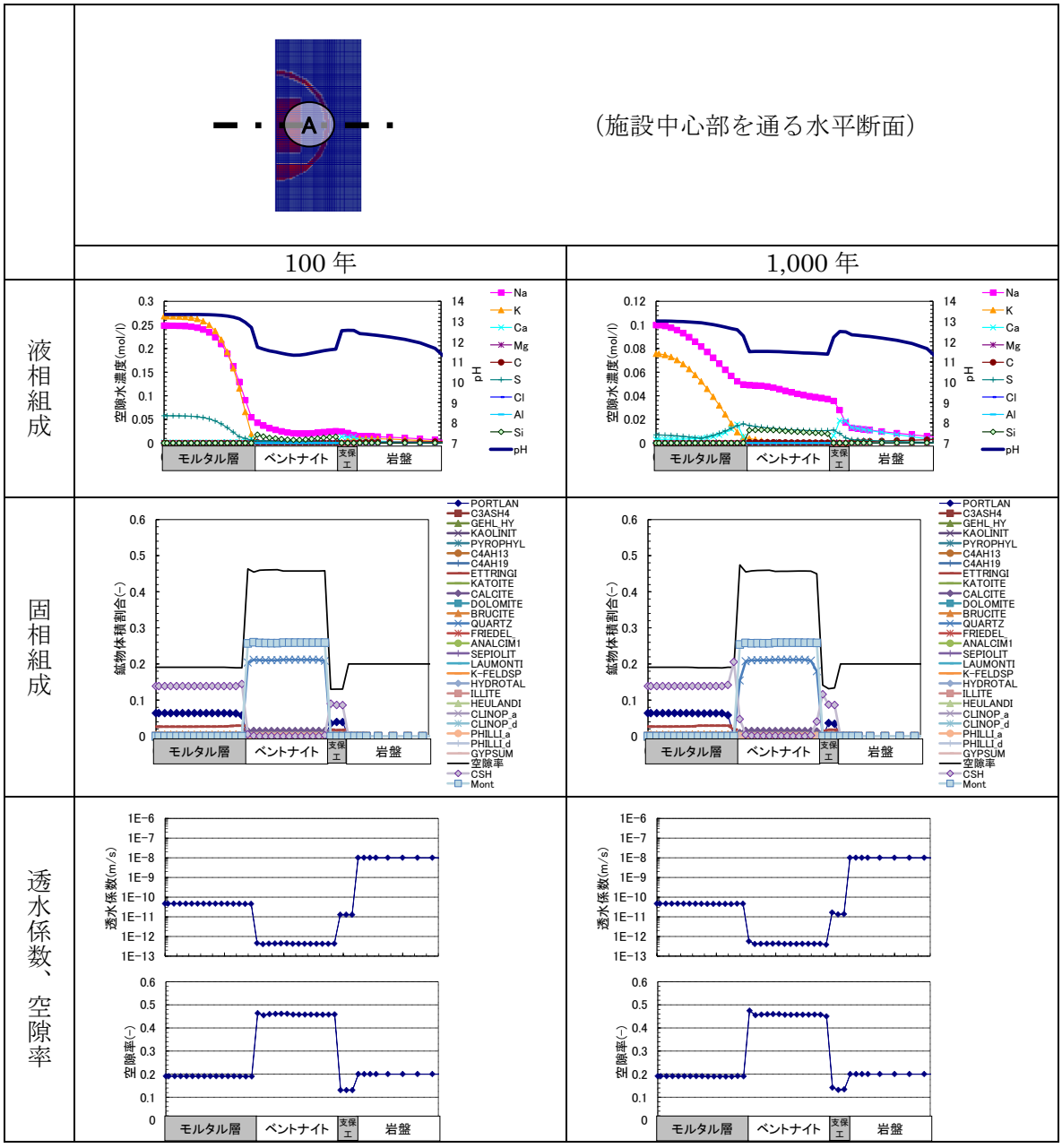


図 5.1.2-24　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース 1 M）

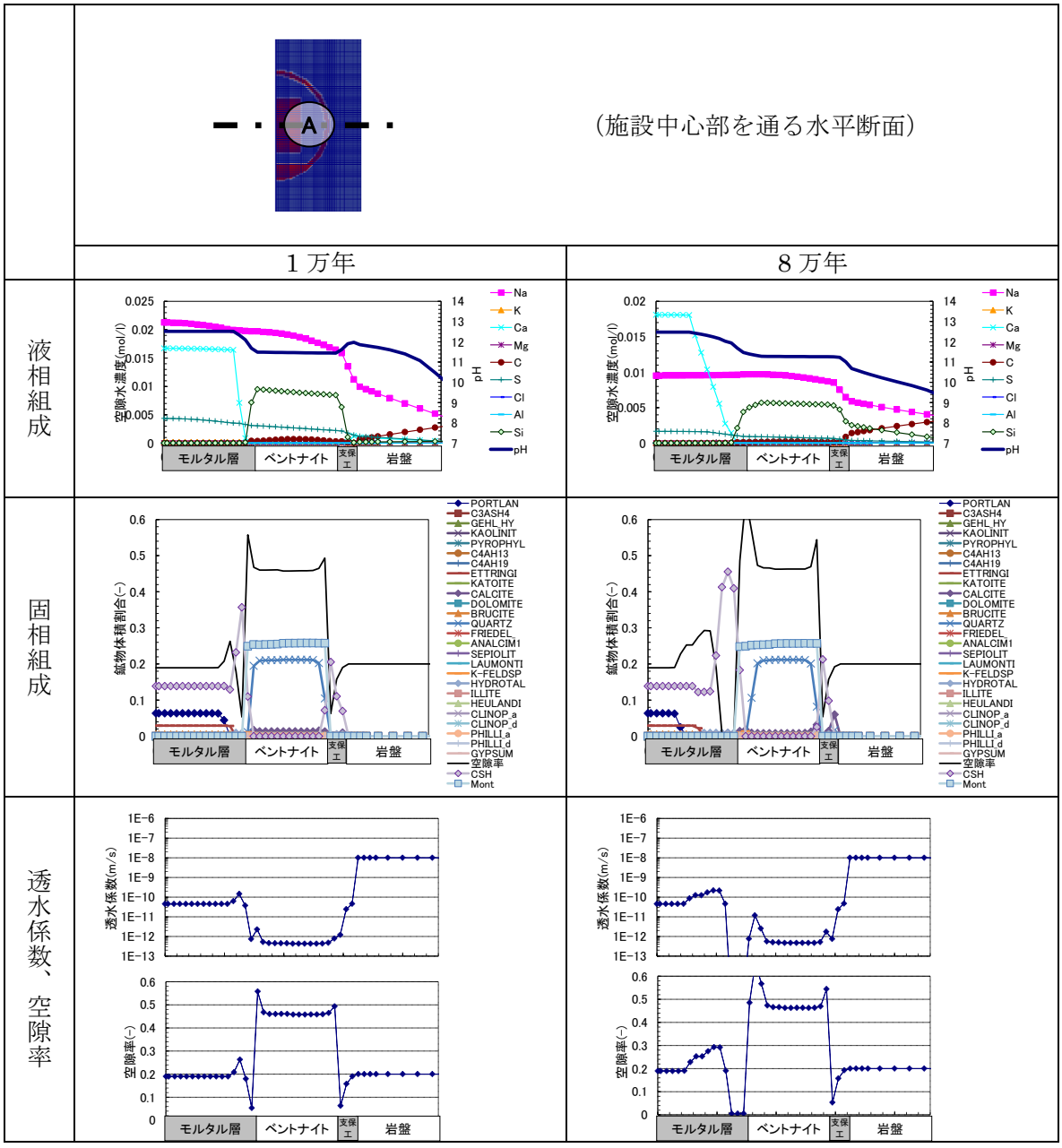
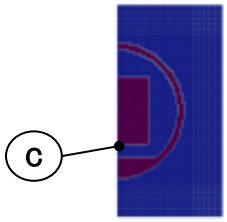
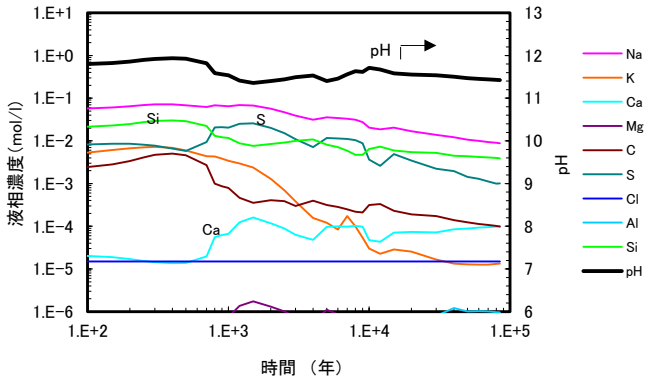
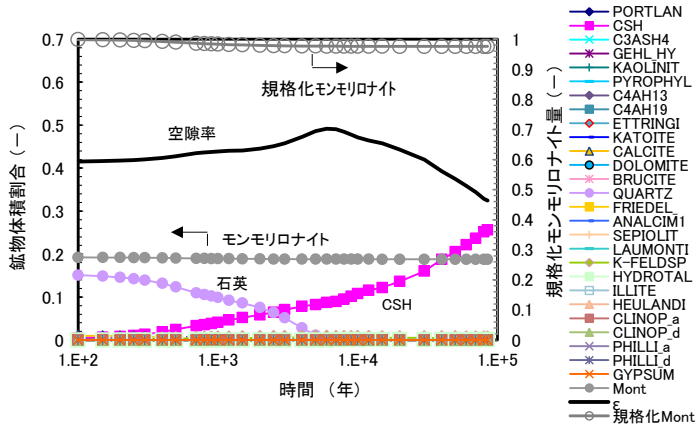


図 5.1.2-25　1 万年後、8 万年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース 1 M）

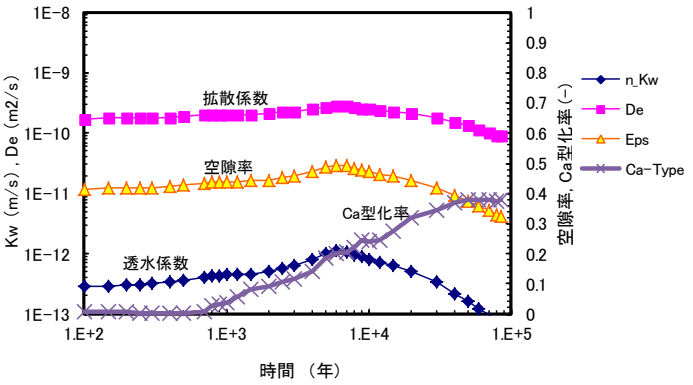




液相組成

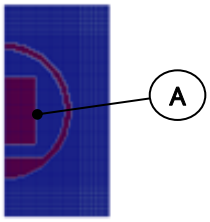


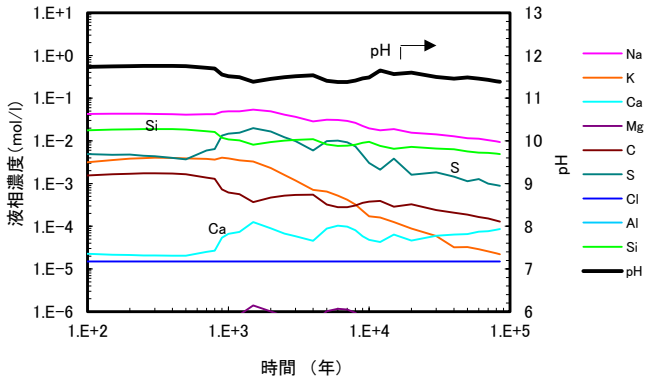
固相組成(体積割合)



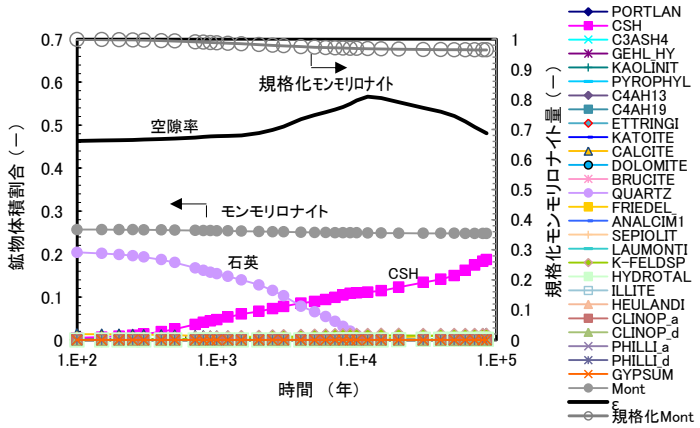
物性値

図 5.1.2-26　底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点（0.0,-3.3）の経時変化結果（計算ケース１M）

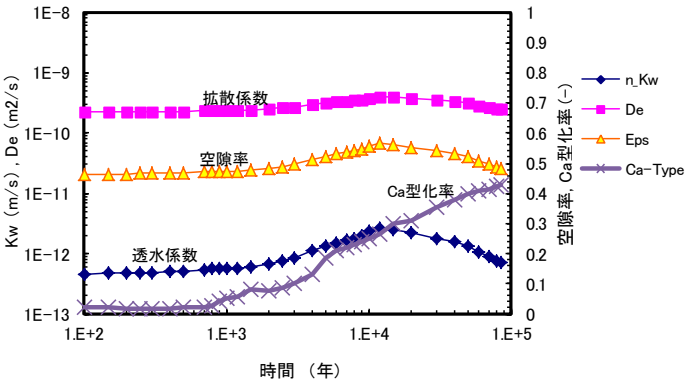




液相組成

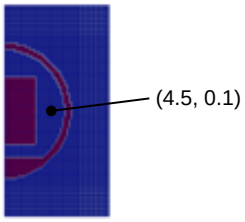


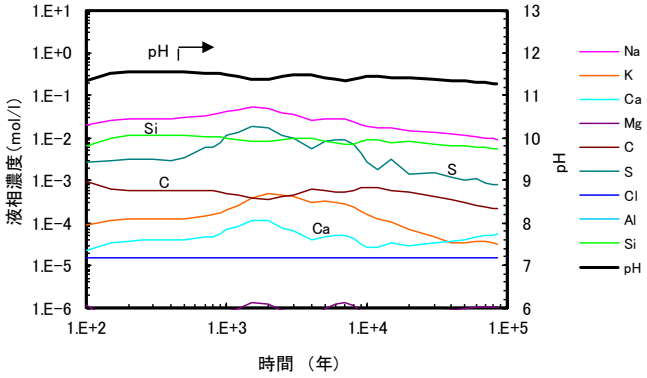
固相組成(体積割合)



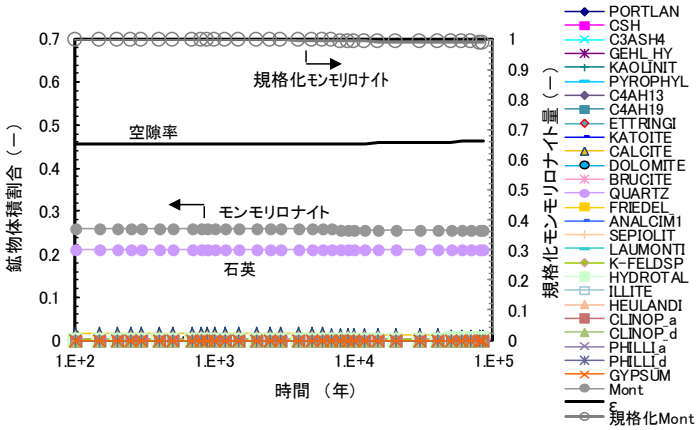
物性値

図 5.1.2-27　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点（3.1,0.1）の経時変化結果（計算ケース１M）

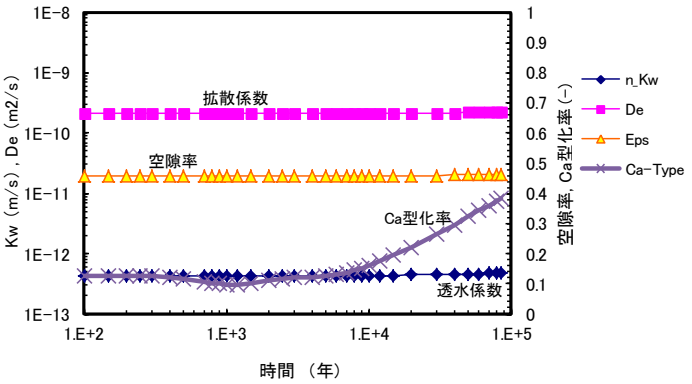




液相組成

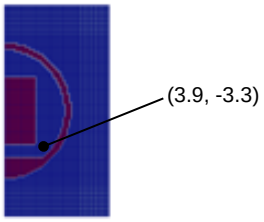


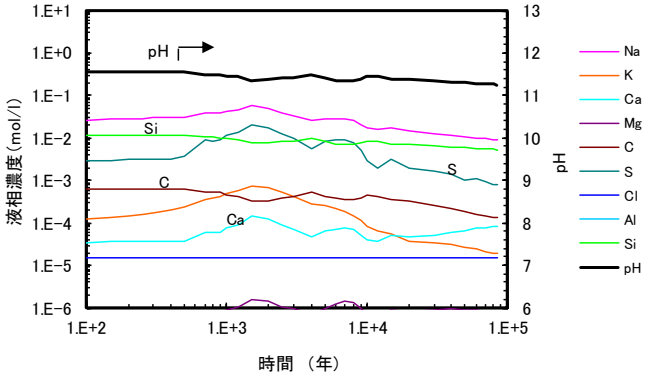
固相組成(体積割合)



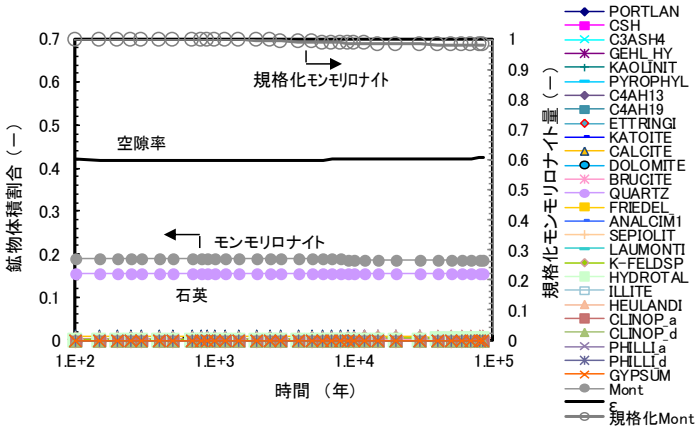
物性値

図 5.1.2-28　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部（4.5,0.1）の経時変化結果（計算ケース１M）

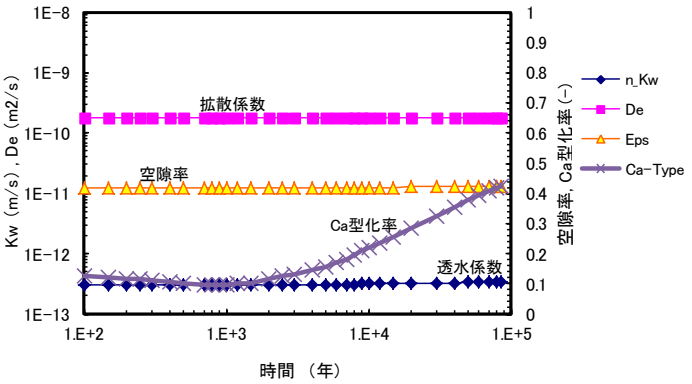




液相組成

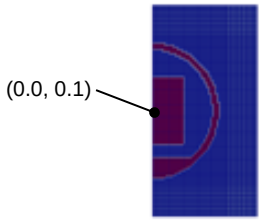


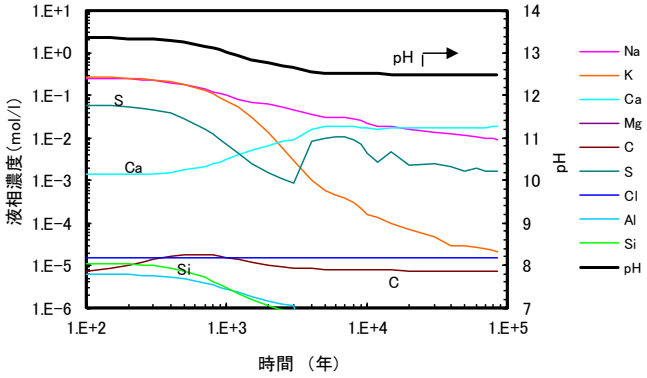
固相組成(体積割合)



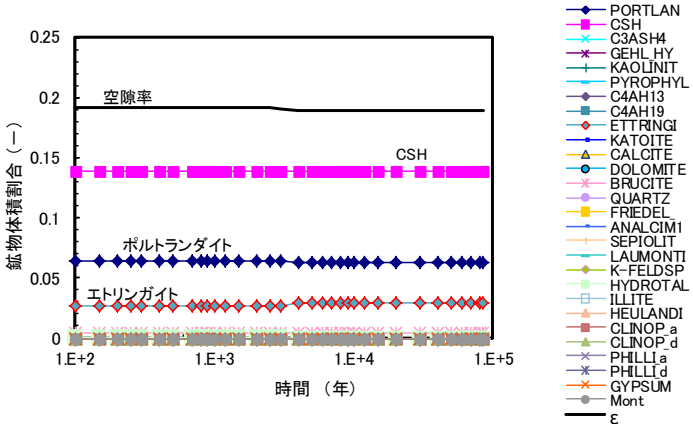
物性値

図 5.1.2-29　底部緩衝材の支保工側中央部（3.9,-3.3）の経時変化結果（計算ケース１M）

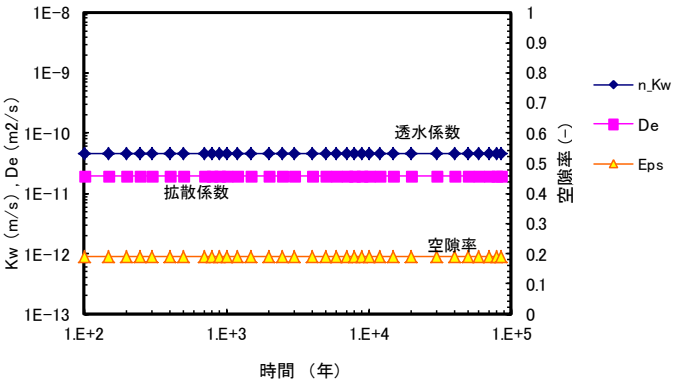




液相組成

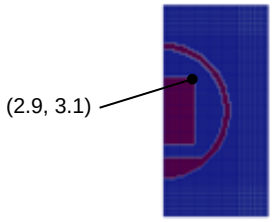


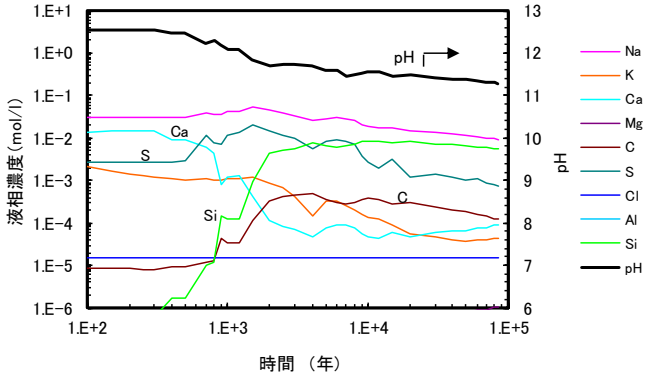
固相組成(体積割合)



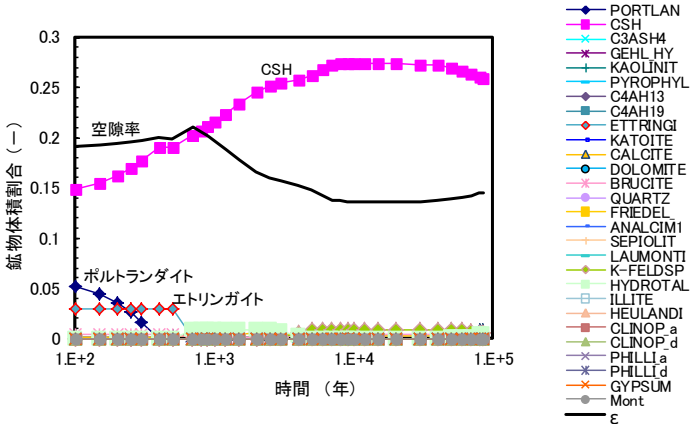
物性値

図 5.1.2-30　廃棄体モルタル中心部（0.0,0.1）の経時変化結果（計算ケース１M）

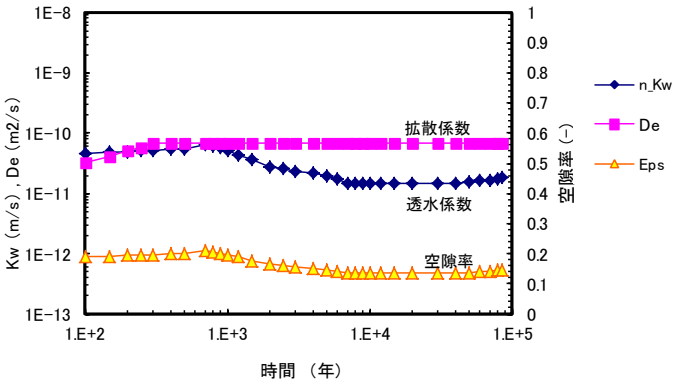




液相組成



固相組成(体積割合)



物性値

図 5.1.2-31　廃棄体モルタル部の最上端かつ側面（2.9,3.1）の経時変化結果（計算ケース１M）

(4) 計算ケース２

計算ケース２（FAC）における計算結果を、図 5.1.2-32 から図 5.1.2-41 に示す。

図 5.1.2-32、図 5.1.2-33 は、施設中心を通る鉛直断面を 1 次元的に切り出した結果である。空隙水中濃度分布、固相分布、物性値（化学変質に伴う透水係数・空隙率の変化）を示す。処分施設底部のインバートの存在により、処分施設底部のほうが比較的 pH が高い。材料境界で変質が進むが、計算ケース１にくらべて変質は非常に緩やかとなった。

図 5.1.2-34、図 5.1.2-35 は、施設中心を通る水平断面を切り出した結果の分布である。水平断面においても、算ケース１にくらべて変質は非常に緩やかであった。

計算ケース１と比較すると、セメント系材料領域の Na,K 成分や pH の低下が遅く、これはセメント系材料領域の拡散係数が小さいためであると考えられる。このため、セメント系材料からのベントナイト緩衝材へのアルカリ成分のアタックが少なくなり、変質が緩やかとなったと考えられる。

緩衝材領域において比較的変質が早い場所である C 地点(図 5.1.2-36)や A 地点(図 5.1.2-37)の経時変化結果より、変質はシリカ成分（QUARTZ）の溶解と空隙の増大、モンモリロナイトの Ca 型化割合の増加で、ほとんどモンモリロナイトは溶解せず、ほとんど二次鉱物が生成しなかった。

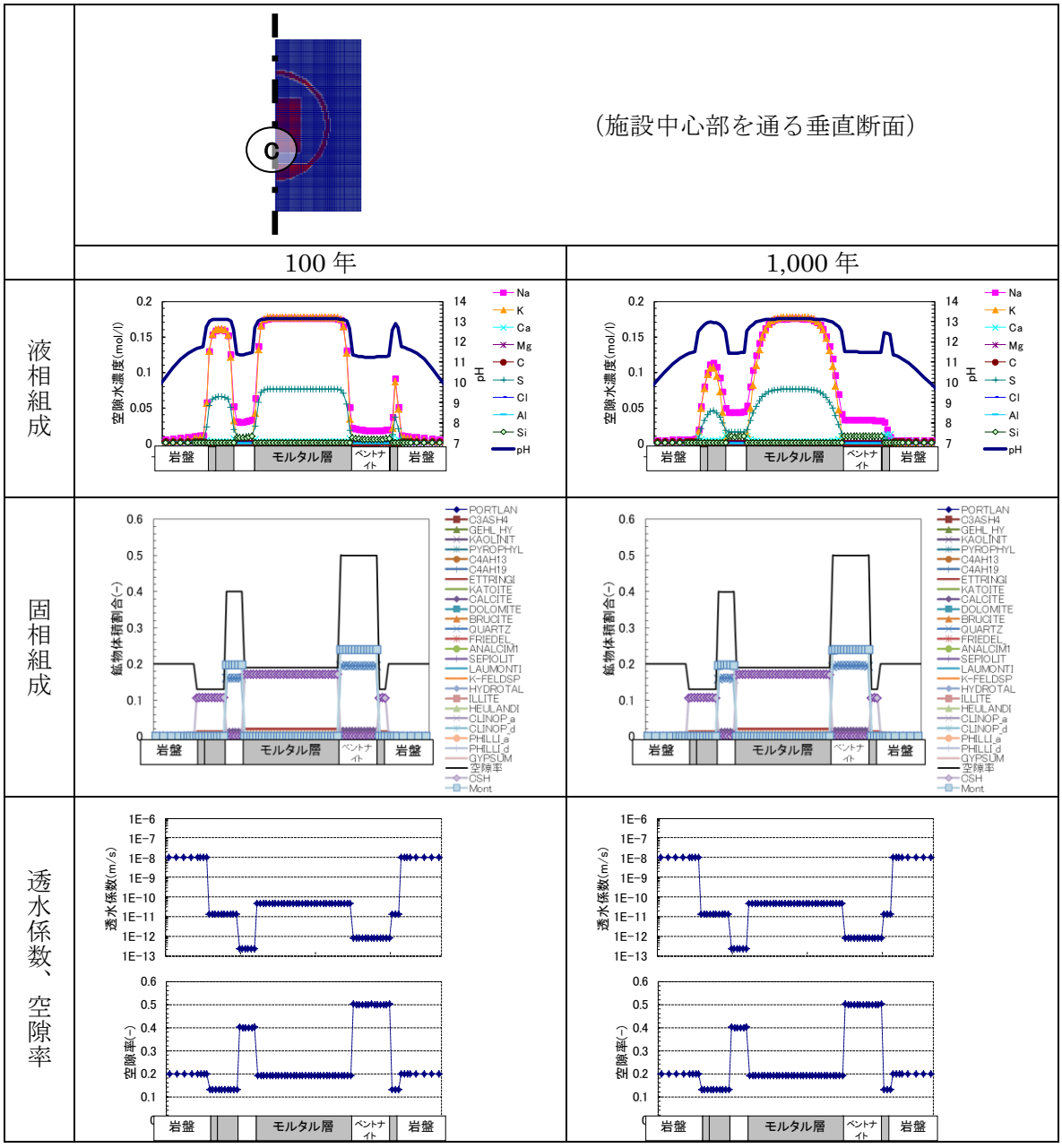


図 5.1.2-32　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース２）

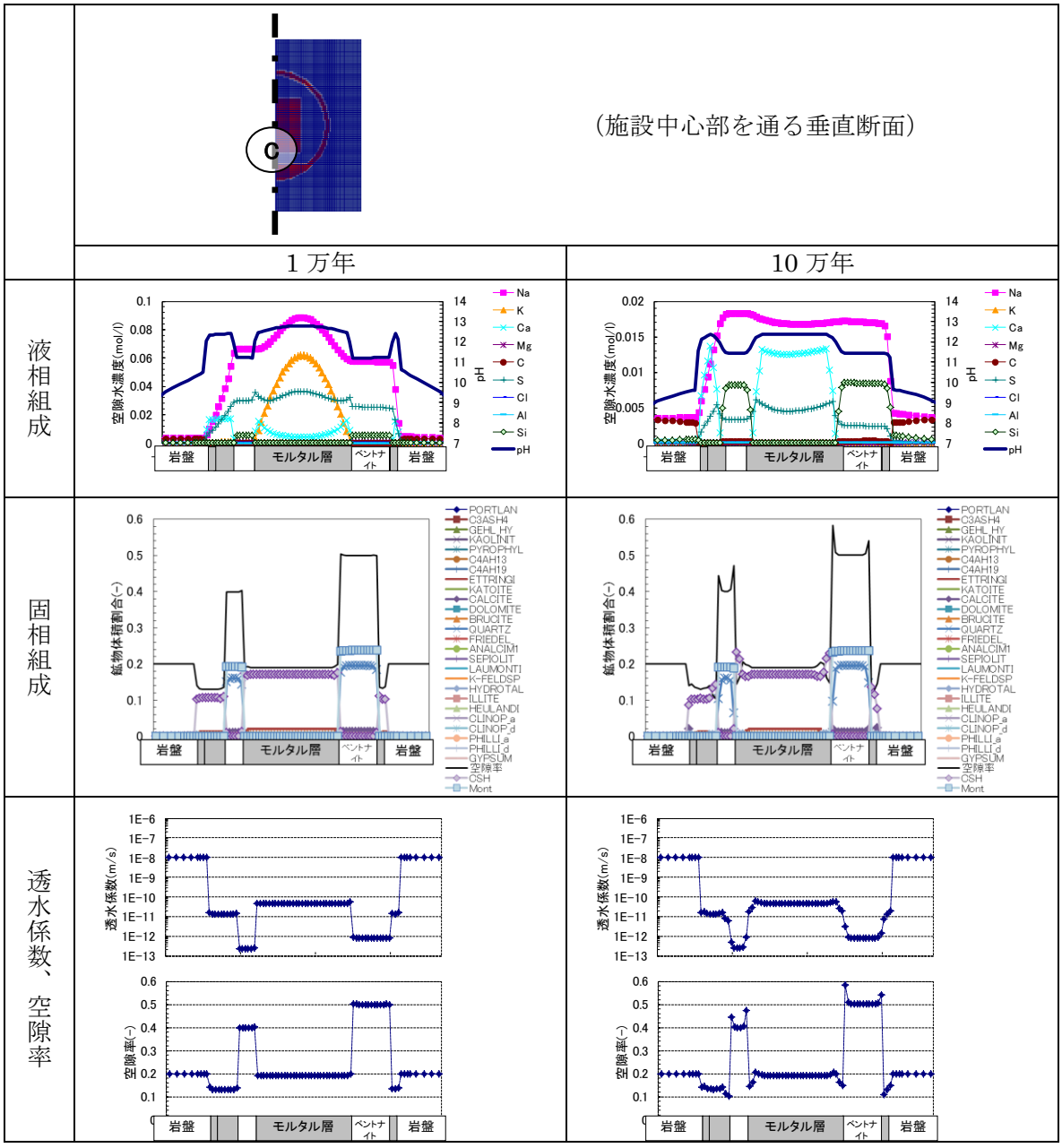


図 5.1.2-33　1 万年後、10 万年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面；計算ケース 2）

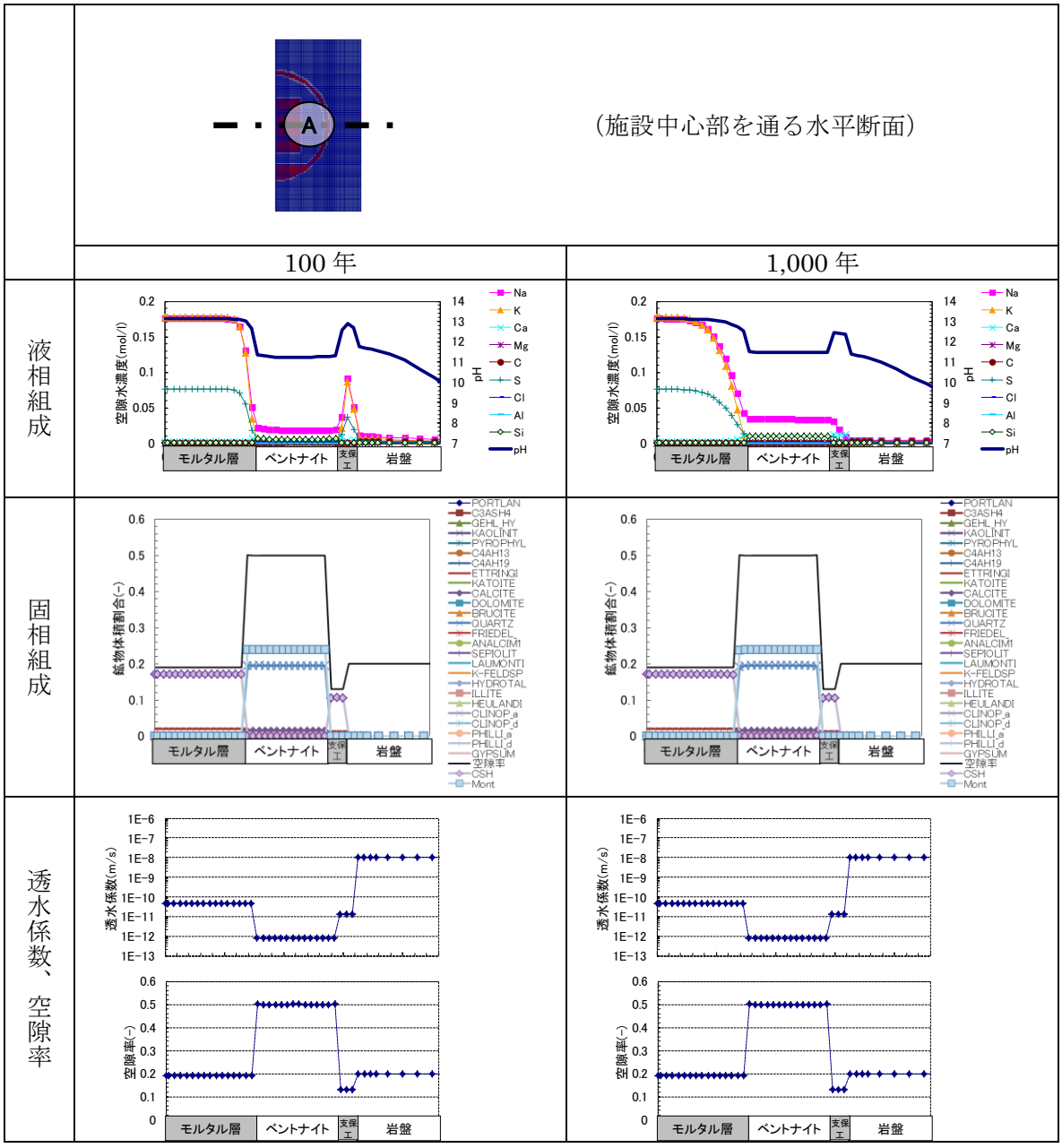


図 5.1.2-34　100 年後、1,000 年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース２）

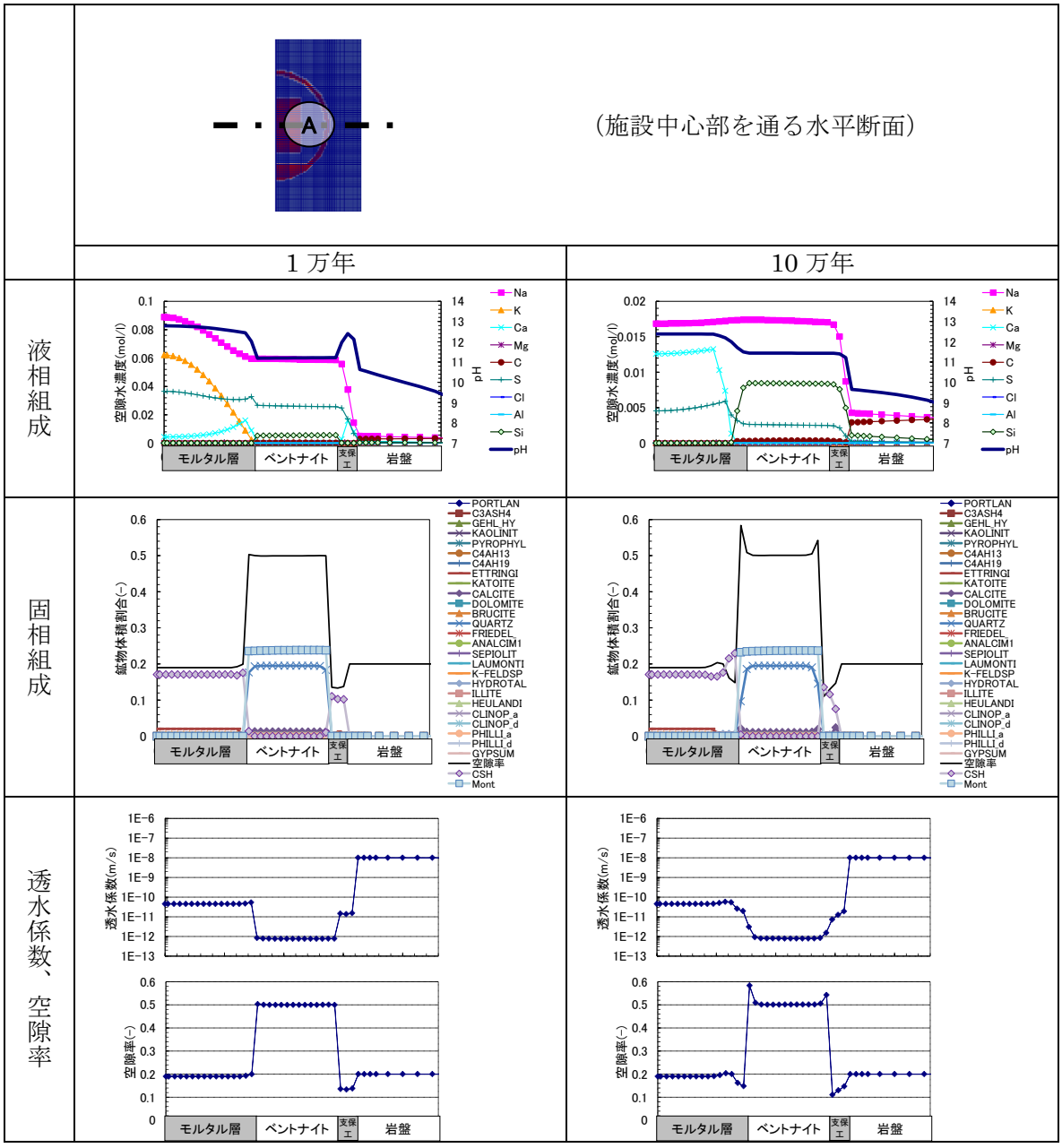
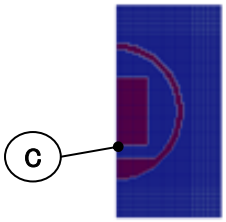
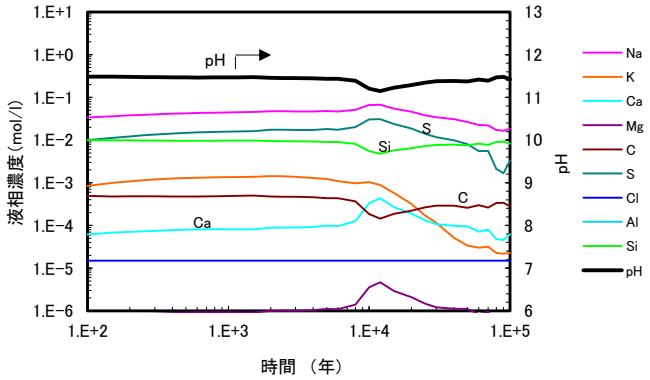
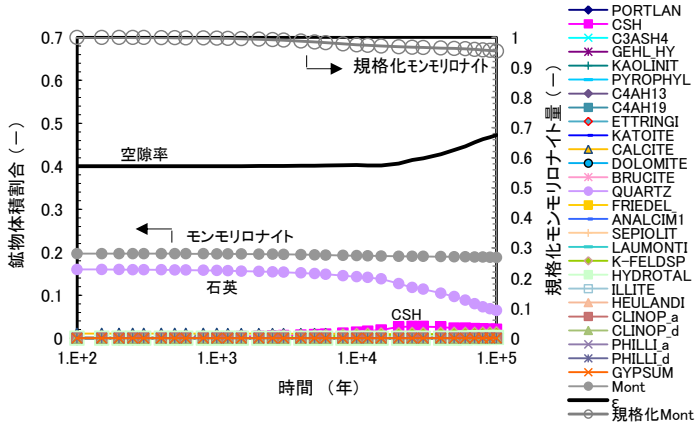


図 5.1.2-35　1 万年後、10 万年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面；計算ケース 2）

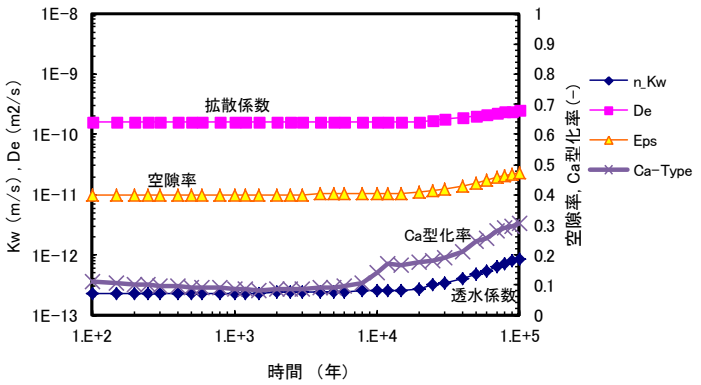




液相組成

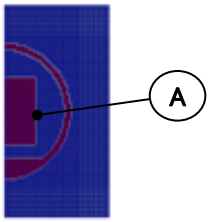


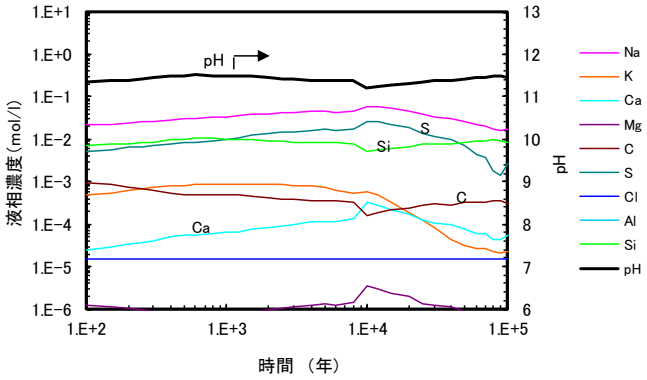
固相組成(体積割合)



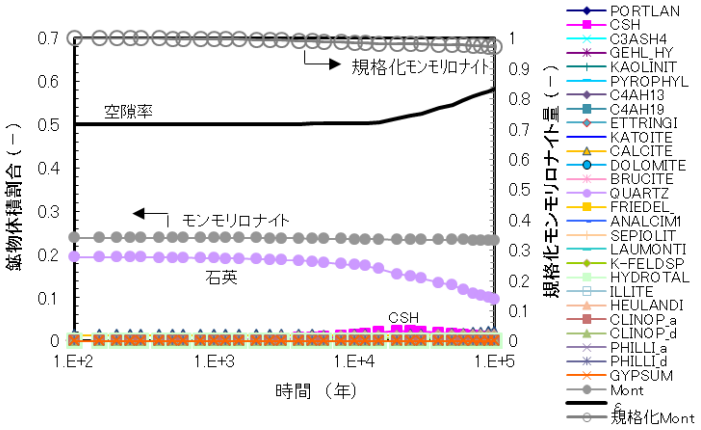
物性値

図 5.1.2-36　底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点（0.0,-3.3）の経時変化結果（計算ケース２）

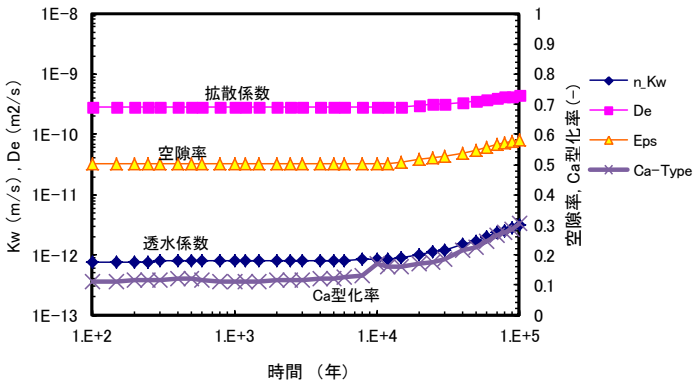




液相組成

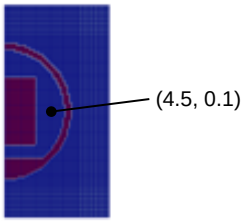


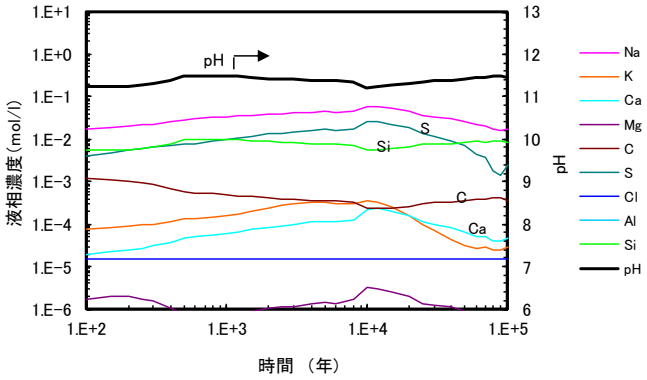
固相組成(体積割合)



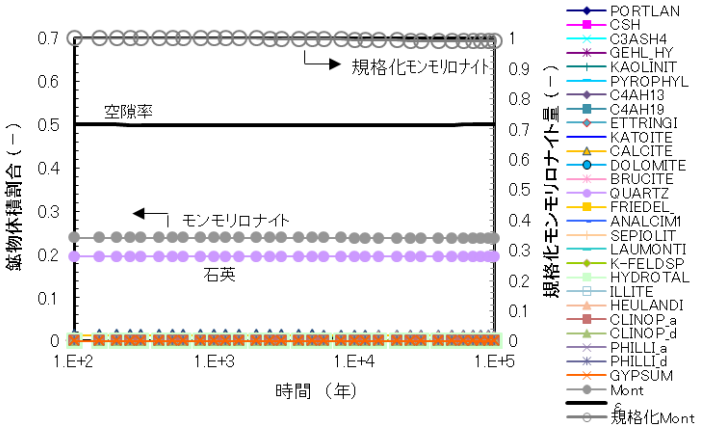
物性値

図 5.1.2-37　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点（3.1,0.1）の経時変化結果（計算ケース２）

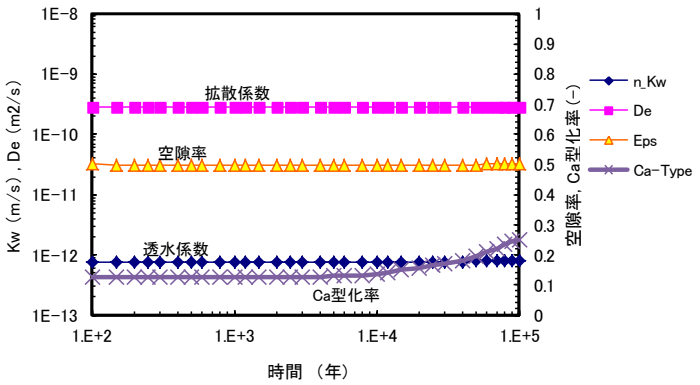




液相組成

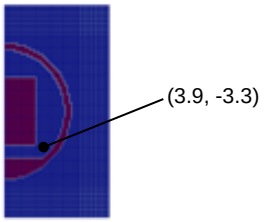


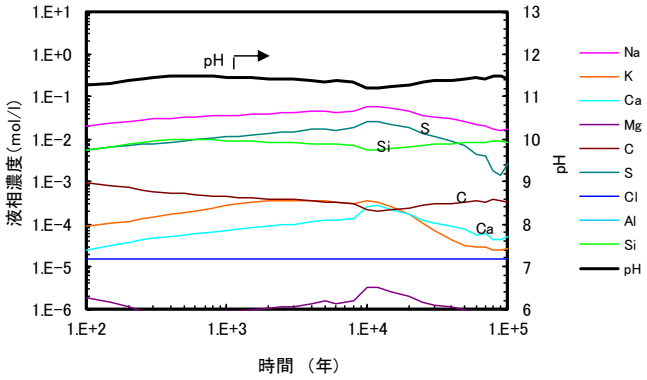
固相組成(体積割合)



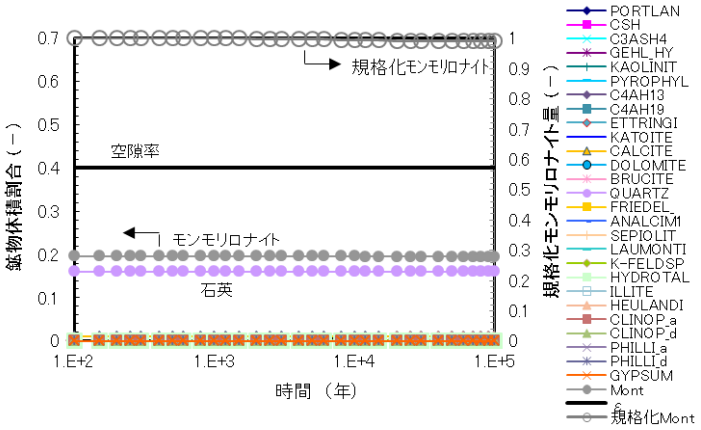
物性値

図 5.1.2-38　施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部（4.5,0.1）の経時変化結果（計算ケース２）

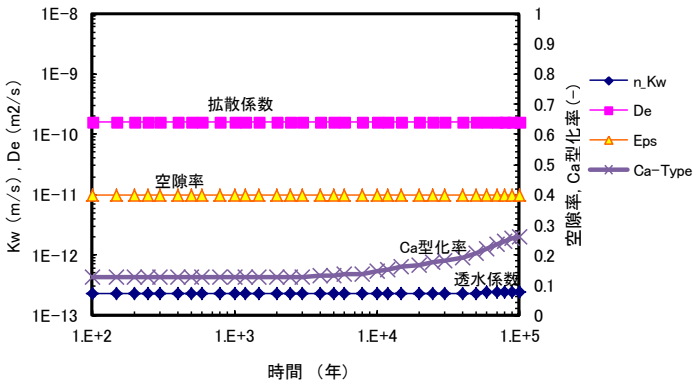




液相組成

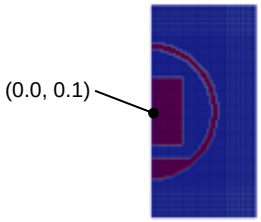


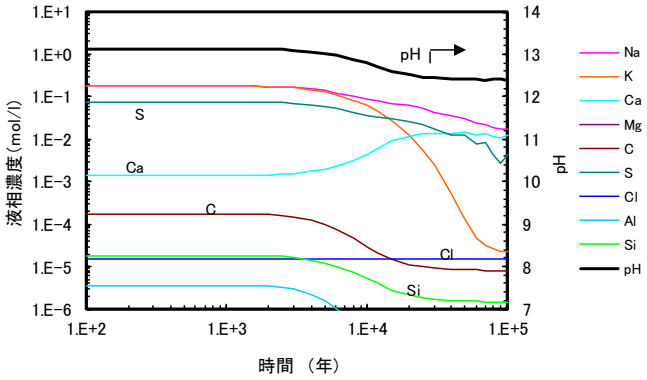
固相組成(体積割合)



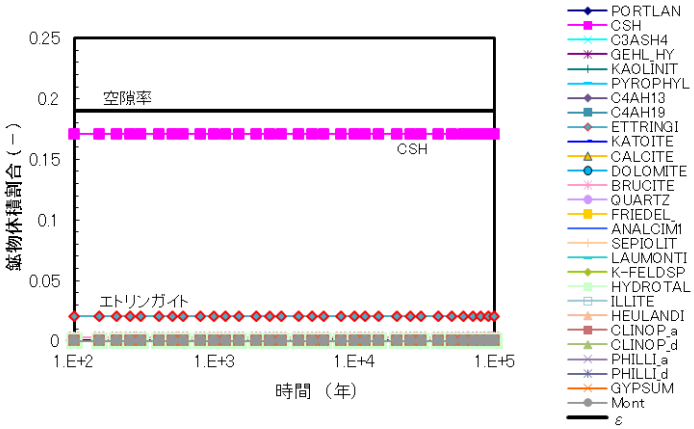
物性値

図 5.1.2-39　底部緩衝材の支保工側中央部（3.9,-3.3）の経時変化結果（計算ケース２）

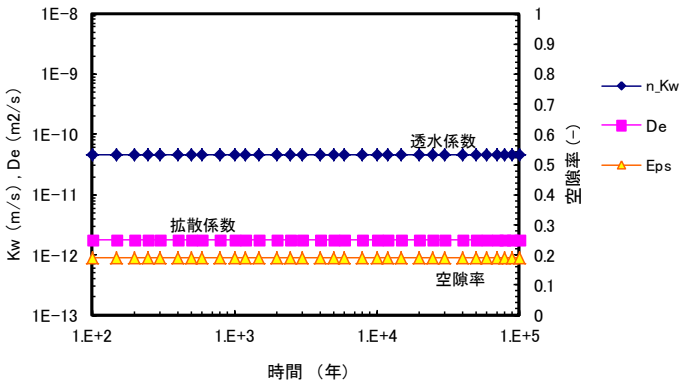




液相組成

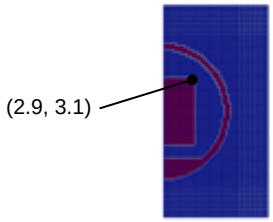


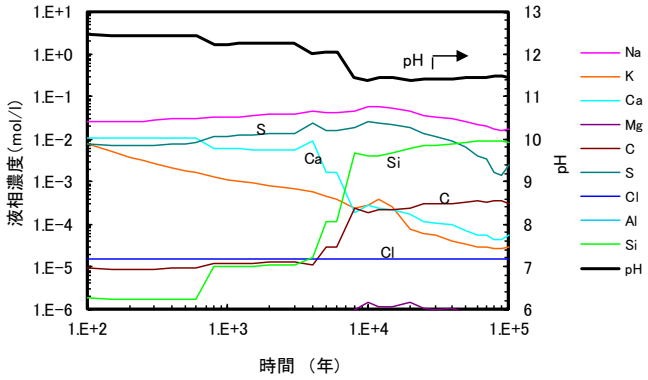
固相組成(体積割合)



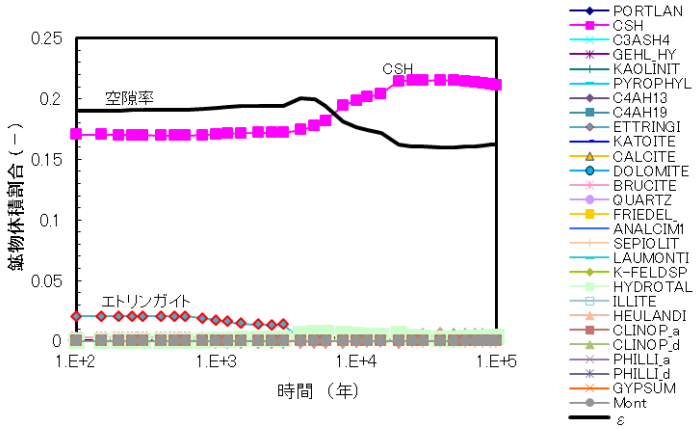
物性値

図 5.1.2-40　廃棄体モルタル中心部（0.0,0.1）の経時変化結果（計算ケース２）

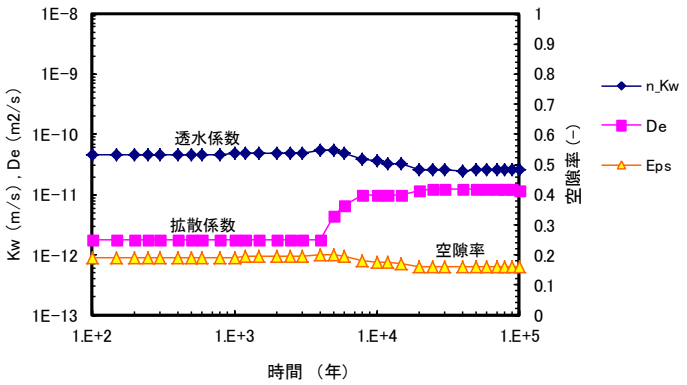




液相組成



固相組成(体積割合)



物性値

図 5.1.2-41　廃棄体モルタル部の最上端かつ側面（2.9,3.1）の経時変化結果（計算ケース２）

5.1.3　HMC 連成解析に関わる化学解析手法に関する検討のまとめ

処分施設を模擬した 2 次元体系における化学的変質解析を行い、力学解析を考慮した変質解析についても検討した。今フェーズの検討を考慮しモデルを更新した解析では、従来のモデルの解析結果に比較して、特に二次鉱物生成の遅れの効果によってモンモリロナイトの溶解が遅れる効果が顕著であった。本検討では、反応速度を考慮したのはモンモリロナイトだけであり、二次鉱物についても生成の遅れを考慮した。そのため、瞬時平衡を仮定したシリカ成分（QUARTZ）の溶解が顕著となる結果となった。随伴鉱物であるシリカ成分は、モンモリロナイトよりも反応は速いと考えられるが、今回の解析結果のように速やかに溶解するかどうかは検討が必要である。シリカのような随伴鉱物が溶解するために、モンモリロナイトの溶解が遅くなっている、ということが考えられるため、今後はモンモリロナイトの反応が遅いという効果だけでなく、随伴鉱物についても反応速度の検討が必要であると考えられる。

力学解析を考慮した検討は、再冠水における緩衝材領域の密度の不均質を考慮した検討である。つまり、化学変質解析の初期条件として、緩衝材領域の乾燥密度が不均質である条件である。本検討では、力学的な解析を考慮した化学変質解析結果においては、力学解析を考慮しない場合と比較して、緩衝材領域のモンモリロナイトの溶解が緩やかになった。これは、初期の緩衝材領域の不均質による空隙率の不均質による空隙水組成の変化による影響であると考えられる。本検討の解析では、空隙水組成が変化することにより、二次鉱物であるカリ長石（K-FELDSP）の生成が減少し、二次鉱物が生成しないためにモンモリロナイトの溶解が抑えられたと考えられる。なお、シリカ成分の溶解は、力学解析を考慮しない場合と同様に溶解する傾向であった。

これらの解析的検討から、次のようなことが分かった。

・力学解析結果を反映した化学変質解析が可能であること
・二次鉱物生成の遅れを考慮することでモンモリロナイトの溶解が緩やかになる効果を化学変質解析に考慮することが可能であること

また、次のような懸念事項も考えられた。

・空隙水組成が変わる（環境が変わる）ことによる二次鉱物生成傾向の変化
・シリカ成分を瞬時平衡させることによる早い溶解

5.2　人工バリアの閉鎖後長期の化学変質を考慮した力学水理挙動解析(HMC 連成解析)

ここでは、人工バリアの閉鎖後長期の力学挙動解析を実施し、長期的な人工バリアの挙動を検討した。長期挙動解析の初期条件の設定の影響について検討するために、坑道埋め戻し後の冠水過程で生じる緩衝材の密度分布を力学解析により計算し(5.2.2)、この結果を処分場閉鎖時点の設定（初期条件）として、5.1 項で検討した現象モデルを組み込んだ化学解析による長期挙動解析を力学解析に反映して、2 次元の長期挙動解析を実施した(5.2.3)。

5.2.1　力学解析方法

本検討での力学解析では、地下 300 メートルに位置する処分施設が再冠水し、その後に化学的な変質履歴を経るまでの長期にわたる力学的性状の変化を解析しようとするものである。平成 28 年度に実施した長期解析では、再冠水過程を経てベントナイト緩衝材が地下水で飽和した状態を初期状態に採り、それ以降の 10 万年後までの化学変質に伴う力学性状の変化を解析した。これに対して本検討では、処分坑道の二次元断面を解析対象とし、施設が再冠水する前の不飽和状態を解析上の初期条件に採用する。この初期状態を時間軸の起点にとって、再冠水過程をシミュレーションすることにより、施設が再冠水し、ベントナイト緩衝材が飽和化した状態を解析的に得ることを第一の目的（閉鎖後長期の解析の初期条件）に据える。飽和化したベントナイト緩衝材の乾燥密度分布や応力分布は、再冠水過程をシミュレーションすることによって得られる初期値境界値問題の解となる。このような再冠水過程シミュレーションを実施した後に、再冠水後の状態を初期状態に採った長期解析を行う。この長期解析では、化学変質の影響を考慮し、それに伴う長期の力学性状の変化を解析的に得ることを目的としている。

このように本研究で実施する解析は、連続する時刻歴を対象としながらも、取り扱う連成現象によってシミュレーションを２段構えで実施することになる。先んじて実施する再冠水過程シミュレーションでは、不飽和状態にあるベントナイト緩衝材の飽和化現象を対象とするものであり、不飽和土の力学問題と浸透問題の連成解析を取り扱うため、不飽和状態にあるベントナイト緩衝材の力学応答を表現する弾塑性構成モデル[12]を実装した不飽和土／水／空気連成解析コード DACSAR-BA[13]を用いた解析を実施する。

再冠水過程の後の長期力学シミュレーションでは、飽和状態にあるベントナイト緩衝材を含む処分施設の水理―力学―化学連成現象を対象とした Unilateral 連成解析を行う。Unilateral 連成解析手法は、考慮する幾つかの現象の内、ある特定の現象に関する空間分布を追跡する解析を先行して実施した後に、同時刻歴に対する残りの他の現象を解析する手法である。先行して実施される解析の結果を後続の解析に対する入力条件として一方的に与えることから「Unilateral」と称される。データの授受を双方向に行わず、一方向にのみ行うため、現象間に生じる相互作用が強い連成問題を扱う場合には、不向きな手法ではある。一方で、相互作用がそもそも不明瞭であり相互作用を記述する数理モデルが未構築の場合は、全現象の全自由度を扱う大規模マトリクス計算を行うよりも、連成問題を簡潔にすることを優先して、この手法を採用する選択肢もあり得る。

本研究における長期力学シミュレーションは、化学解析コード PHREEQC-TRANS[1]を用いて、処分施設に生起する長期の地球化学反応と物質輸送現象を先行して解析し、その空間分布の変遷を土／水連成解析コード DACSAR-BA に入力して同時刻歴における力学変状を解析しようとするものである。平成 28 年度においては、化学変質を考慮した力学変状のシミュレーションにおいて、ベントナイト緩衝材の構成モデルに弾塑性モデルと弾性モデルの二つのオプションを考慮したが、本年度はこの内、弾性モデルを採用し、長期力学シミュレーションを行う。

5.2.2　閉鎖後長期の HMC 連成解析のための初期条件の検討

(1)　シミュレーション概要

このシミュレーションでは、地下 300 メートルに位置する処分施設が再冠水し、地下水の間隙水圧が静水圧に至るまでのベントナイト緩衝材の力学的変状を解析する。再冠水後のベントナイト緩衝材の乾燥密度分布や応力分布を解析的に得て、その後の化学変質を伴う長期解析の初期状態に供することが目的となる。このシミュレーションで対象とする現象は、不飽和状態にあるベントナイト緩衝材の飽和化現象であり、不飽和土の力学問題と浸透問題の連成解析を取り扱うことになる。これらの現象による応力変化や乾燥密度変化に注目するために、熱の影響は無視している。また、本来であれば、解析対象全体が完全な飽和状態に至るよりも以前に、部分的・局所的にでも鉱物の溶解や変質が生じ始めることも考えられるが、ここでの再冠水過程シミュレーションでは、化学変質を考慮に入れないものとする。すなわち、解析対象内のベントナイト緩衝材に含まれるモンモリロナイト含有率は変化しないものとし、また、ベントナイト緩衝材の鉱物密度（土粒子密度）も不変であるとした。

(2)　解析条件

再冠水過程のシミュレーションでは、土／水／空気連成有限要素解析コード DACSAR-MP[14][15]を用いる。解析は二次元平面ひずみ条件で行い、第２次 TRU レポート[9]に記載されている Gr.2 の処分施設坑道（直径 12.6 m）と周辺岩盤を解析対象とする。解析対象とする２次元断面を図 5.2.2-1 に示す。処分施設坑道の中心について左右の対称性を仮定し、半断面を解析領域に採っている。幾何学的境界条件は、図に示す通りであり、全ての境界面において変位スライド境界としている。水理学的境界条件は、対称軸となる解析領域左端面のみ非排水（水頭未知）境界条件とし、他の境界面は再冠水の履歴に応じた全水頭を既知として与える排水（水頭既知）境界条件とした。この排水境界条件における全水頭の値は、＋300 m まで上昇させることを目標とする。ただし、解析領域の下端面を水頭の基準高さに採り、地下水位が地表面近傍まで回復することを想定している。初期応力状態は、解析領域全域にわたって全応力を 0 kPa とした。

解析領域内において、支保工・インバートとベントナイト緩衝材の間には、数値解析の安定化を図るために、仮想境界弾性体を設けている。実際に、ベントナイト緩衝材を弾塑性体でモ

デル化し、再冠水過程シミュレーションを実施すると、支保工・インバートに近接するベントナイト緩衝材の要素において、平均有効応力が負になり計算が破綻してしまう。この破綻は、計算上、ベントナイト緩衝材の透水係数と地下水位の上昇スピードを変えることにより、回避できる可能性もある。一方で、本来であれば、ベントナイト緩衝材の破過や支保工・インバートとの剥離として生じるべき挙動を、使用した解析コードが表現できないために、計算上の破綻として顕在化したという見方も成立する。今回用いる DACSAR-MP では、接触・剥離現象を取り扱うことができず、直接的にこの問題に対峙することが困難である。以上のことから、ベントナイト緩衝材と支保工・インバートの間に平均有効応力の負圧化を許容し、かつ、低い剛性を有する線形弾性体を仮想境界弾性体として設置した。図 5.2.2-2 に仮想境界弾性体の設置のイメージ図を示す。再冠水過程の比較的初期には、無設置の場合に生じた計算の破綻を回避するように仮想境界弾性体は膨張する。また、ベントナイト緩衝材の内部に地下水が十分浸潤する再冠水過程の比較的後期には、ベントナイト緩衝材の内部が吸水によって膨張するため、仮想境界弾性体は再度圧縮する。

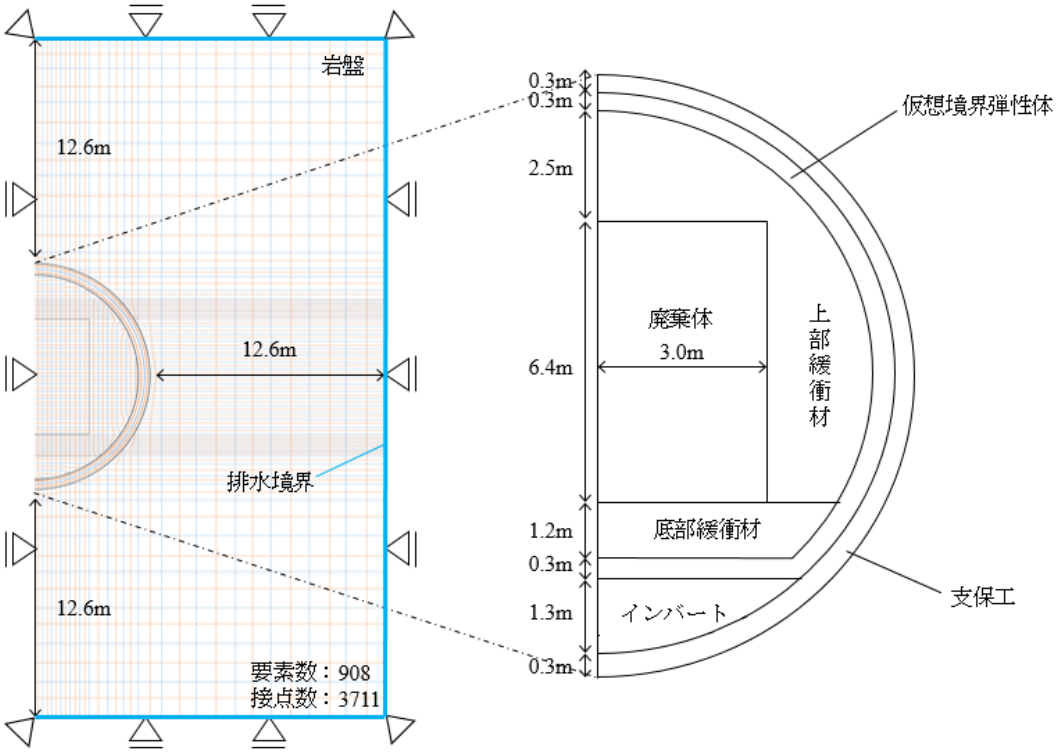


図 5.2.2-1 解析モデルおよび境界条件

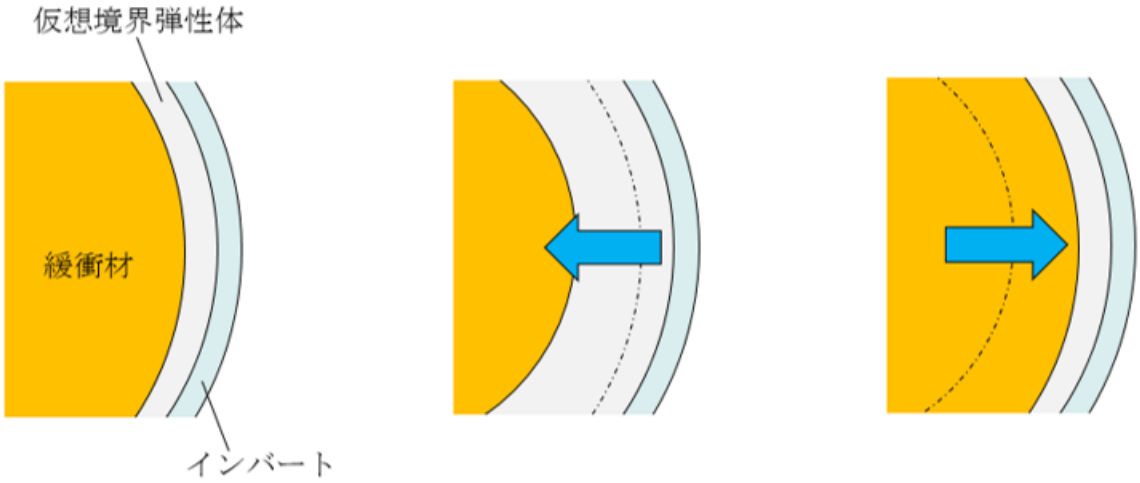


図 5.2.2-2 仮想境界弾性体の配置イメージ

ベントナイト緩衝材の仕様は、表 5.2.2-1 に示すように、底部緩衝材と上部緩衝材の初期乾燥密度をそれぞれ 1.60、 1.36 Mg/m^3 とする。表 5.2.2-2 にベントナイト緩衝材の材料パラメータをまとめる。初期飽和度は、底部・上部緩衝材ともに 50 %とする。この初期飽和度に対応するサクションを水分特性の主吸水曲線から算出し、初期サクションとした。表 5.2.2-3 から表 5.2.2-6 に線形弾性体としてモデル化した仮想境界弾性体、岩盤、インバート・支保工、廃棄体の材料パラメータをそれぞれまとめる。

表 5.2.2-1 緩衝材の仕様

	底部緩衝材	上部緩衝材
乾燥密度（Mg/m^3）	1.60	1.36
ケイ砂混合率（%）	30	0

表 5.2.2-2 再冠水解析における緩衝材の材料パラメータ

λ	κ_0	M	ν'	l
0.14	0.01	0.5	0.45	5
m	a	n	n_E	γ_t (tf/m^3)
3	20	1	1.8	1.712
A_D	B_D	A_W	B_W	S_{r0}
-27.41	4.2	-7.35	1.6	0.1
k_{ax} (m/day)	k_{ay} (m/day)	e_0	α_{mon}	S_{ri}
0.28	0.28	1.007（上部） 0.706（底部）	0.480（上部） 0.336（底部）	0.5

表 5.2.2-3 再冠水解析における仮想境界弾性体の材料パラメータ

$\tilde{\lambda}(MPa)$	$\tilde{\mu}(MPa)$	k_{wx} (m/day)	k_{wy} (m/day)
100	100	0.0000043	0.0000043
m	e_0	γ_t (tf/m^3)	S_{r0}
0.6	0.429	1.398	0.1
A_D	B_D	A_W	B_W
-27.4139	4.2	-7.34818	1.6
k_{ax} (m/day)	k_{ay} (m/day)	S_{ri}	
0.00043	0.00043	0.5	

表 5.2.2-4 再冠水解析における岩盤の材料パラメータ

$\tilde{\lambda}(MPa)$	$\tilde{\mu}(MPa)$	k_{wx} (m/day)	k_{wy} (m/day)
235.47	156.98	0.000086	0.000086
m	e_0	γ_t (tf/m^3)	S_{r0}
0.6	0.031	1.2	0.1
A_D	B_D	A_W	B_W
-27.4139	4.2	-7.34818	1.6
k_{ax} (m/day)	k_{ay} (m/day)	S_{ri}	
0.0086	0.0086	0.5	

表 5.2.2-5 再冠水解析におけるインバート・支保工の材料パラメータ

$\tilde{\lambda}(MPa)$	$\tilde{\mu}(MPa)$	k_{wx} (m/day)	k_{wy} (m/day)
8444.4	12666.7	0.0000043	0.0000043
m	e_0	γ_t (tf/m^3)	S_{r0}
0.6	0.429	1.398	0.1
A_D	B_D	A_W	B_W
-27.4139	4.2	-7.34818	1.6
k_{ax} (m/day)	k_{ay} (m/day)	S_{ri}	
0.00043	0.00043	0.5	

表 5.2.2-6 再冠水解析における廃棄体の材料パラメータ

$\tilde{\lambda}(MPa)$	$\tilde{\mu}(MPa)$	k_{wx} (m/day)	k_{wy} (m/day)
4861.1	7291.7	0.3456	0.3456
m	e_0	γ_t (tf/m^3)	S_{r0}
0.6	0.429	1.906	0.1
A_D	B_D	A_W	B_W
-27.4139	4.2	-7.34818	1.6
k_{ax} (m/day)	k_{ay} (m/day)	S_{ri}	
34.56	34.56	0.5	

表 5.2.2-7 にまとめるように、再冠水過程シミュレーションは２つの条件で実施している。この内、再冠水解析①では、土／水／空気連成解析において、土骨格の変位・間隙水の全水頭・間隙空気の空気圧の全てを未知数として扱っている。一方、再冠水解析②では、解析領域全体における間隙空気圧を常に大気圧と等しい値においた、縮約した土／水／空気連成解析を実施している。結果については後に詳述するが、再冠水解析①では地下水位を＋300 m まで上昇させることができず、計算が破綻する。ここでは、計算の破綻が生じなかった上昇地下水位＋40 m までの結果を再冠水解析①の結果として示すものとする。また、この結果を受けて、不飽和状態における計算条件を緩和し、過剰間隙空気圧の発生しない、いわゆる完全排気条件で再冠水解析②を実施したところ、地下水位を＋300 m まで上昇させることが可能となった。目標とする地下水位まで上昇させることが可能であった再冠水解析②の最終状態をもって、長期解析の初期状態に供する。

表 5.2.2-7 再冠水解析の解析ケース

	間隙空気圧の取扱い	冠水水位	備考
再冠水解析①	未知	+40 m	再冠水解析のみ
再冠水解析②	既知（固定）	+300 m	長期解析に移行

(3) 解析結果

1) 再冠水解析①の結果(水位 40m)

図 5.2.2-3 から図 5.2.2-5 に再冠水解析①における飽和度分布変化､体積ひずみ分布変化、間隙水圧分布変化をそれぞれ示す。地下水位上昇開始から、(1 年)、10 年、100 年、1,500 年後の分布図を示している。図 5.2.2-3 の飽和度分布変化を見ると、再冠水過程初期において早々に岩盤領域および支保工・インバート領域が飽和化するが、ベントナイト緩衝材が飽和化するには長期の時間を要している。図 5.2.2-4 の体積ひずみ分布変化を見ると、岩盤領域および支保工･インバート領域には､ほとんど体積変化が生じていないことが分かる。一方、ベントナイト緩衝材領域には､再冠水過程初期においては仮想境界弾性体に膨張変形が生じ、さらに時間が経過すると、内部のベントナイト緩衝材が膨潤することによって仮想境界弾性体が再圧縮していることが分かる。図 5.2.2-5 の間隙水圧分布を見ると、岩盤領域および支保工・インバート領域は再冠水過程の初期に静水圧分布となっているが、ベントナイト緩衝材には長期にわたって負圧が残留することが分かる。

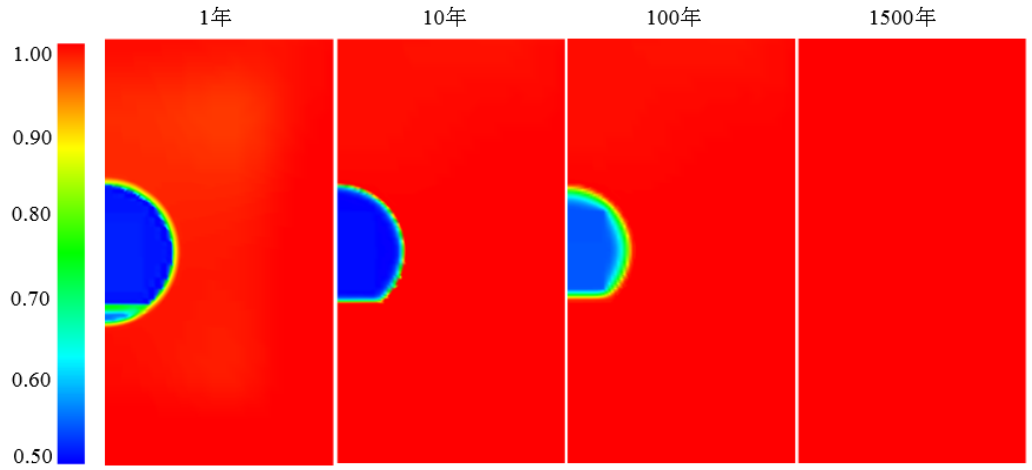


図 5.2.2-3 再冠水解析①における飽和度分布変化

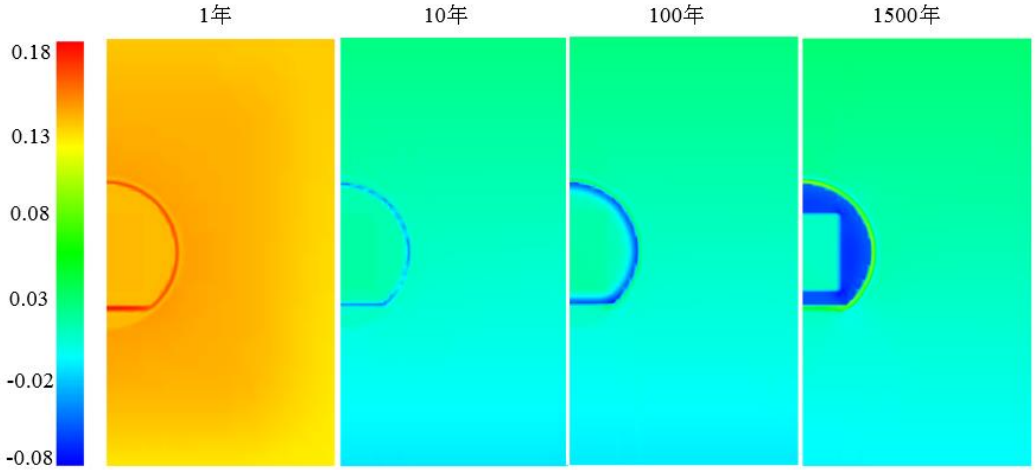


図 5.2.2-4 再冠水解析①における体積ひずみ分布変化

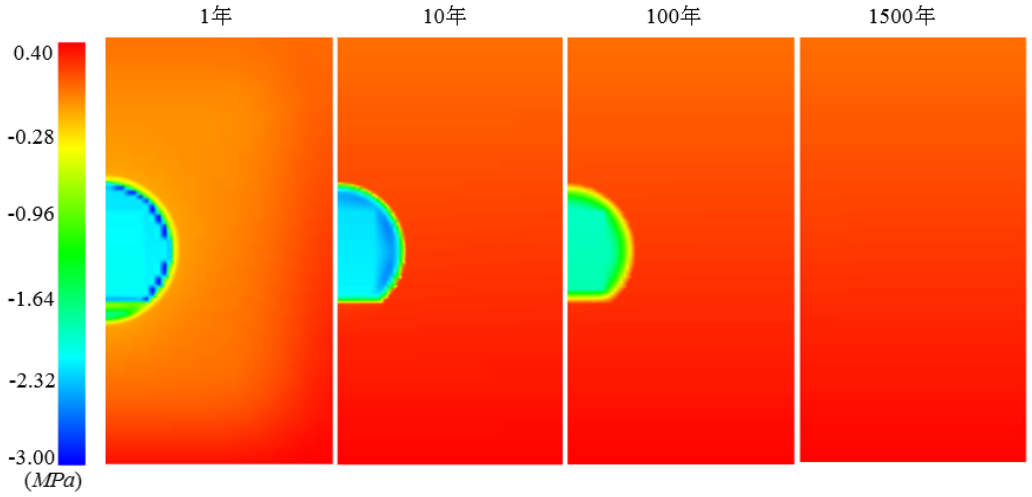


図 5.2.2-5 再冠水解析①における間隙水圧分布変化

1,500 年後の飽和度と間隙水圧分布について、数値レンジの両端にその時点での最大値と最小値を据えた図を図 5.2.2-6 に示す。間隙水圧については、最大値が解析領域下端で 0.39 MPa、最小値が解析領域上端で 0.02 MPa であり、水平方向への勾配はほぼ無いことから、領域全体が地下水位＋40 m 相当の静水圧分布に至っていることが確認できる。しかしながら、飽和度は完全に 100 %には至っていない。岩盤領域の上部とベントナイト緩衝材領域については、不飽和領域が残留している。水分特性から考えると、この領域では静水圧を上回る間隙空気圧が残留し、サクションが正値にある。岩盤領域の上部に残留する間隙空気は、排気面に通じるため、さらなる経過時間を設けると、いずれ消散し飽和化する可能性も大きいと考えられる。一方、ベントナイト緩衝材領域の間隙空気は 1,500 年後において封入状態にあり、解析で考慮した物理条件の範疇では、ここに残留する間隙空気圧が消散することは無いと考えられる。解析で考慮する物理条件として、間隙空気の地下水への溶解を考慮すれば、より飽和化しやすい結果が得られるものと考えられる。

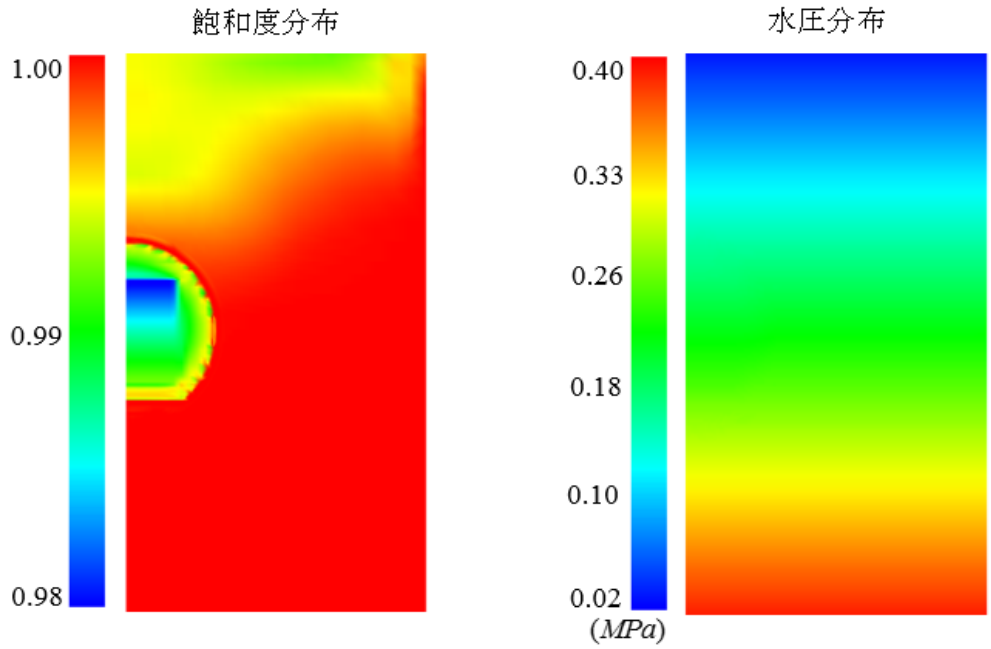


図 5.2.2-6 再冠水解析①における 1,500 年後の飽和度と間隙水圧の分布

図 5.2.2-7 は、1,500 年後の水平・鉛直方向の変位分布である。図 5.2.2-4 の 1,500 年後の体積ひずみ分布から、ベントナイト緩衝材領域にはほぼ均一に膨潤変形を示す負の体積ひずみが生じている。これより、剛性が高いインバートが配置されている坑道の底部においては相対的に変位の絶対値が小さく、支保工の際までベントナイト緩衝材が占める坑道の上部においては膨潤変形の累積により相対的に変位の絶対値が大きくなっている。

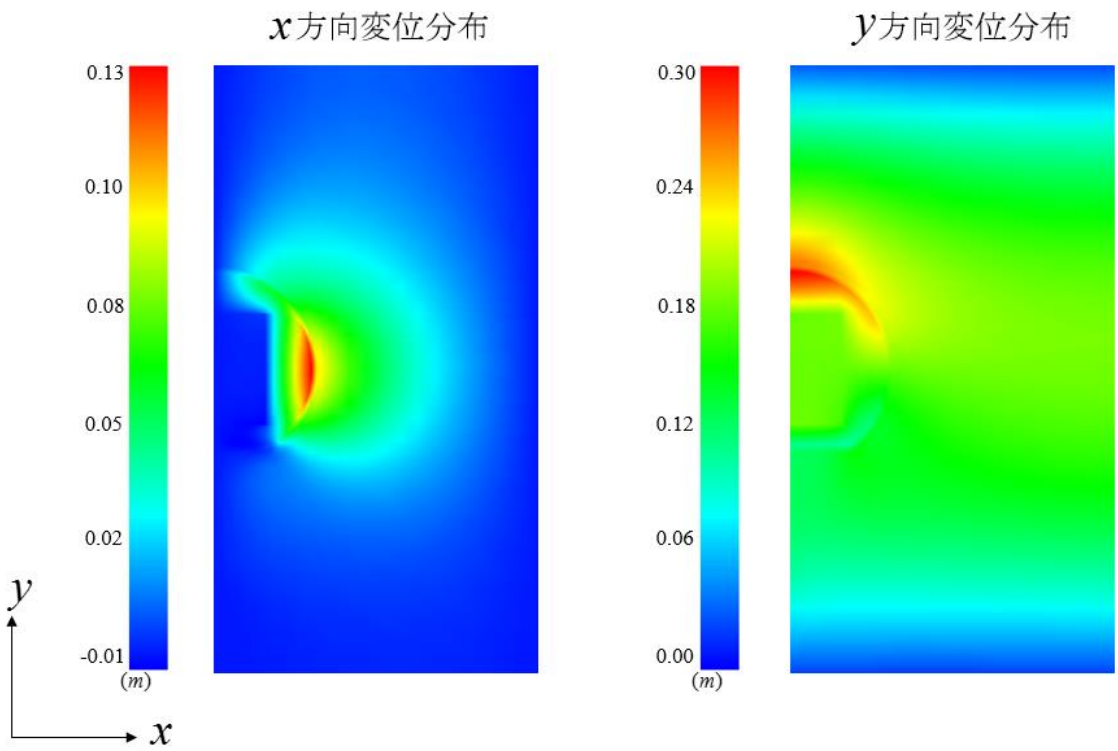


図 5.2.2-7 再冠水解析①における 1,500 年後の変位分布

次いで、ベントナイト緩衝材の幾つかの要素について、乾燥密度の履歴を抽出する。履歴を抽出する要素の位置を図 5.2.2-8 に示す。坑道の半分の高さに横並びに位置する 6 つの要素に注目し、廃棄体に近い側から順に要素 A、B、・・・、F と呼称する。図 5.2.2-11 に再冠水開始時刻から最終時刻までの、これら要素の乾燥密度の履歴を示す。最終時刻は、物理量の変化が見られなくなる定常状態を採っており、1,900 年程度となることが解析の結果として得られている。抽出要素はいずれも上部緩衝材領域に属し、初期乾燥密度は 1.706 Mg/m^3 である。図 5.2.2-10 に、再冠水過程の初期に履歴をフォーカスした図を示している。再冠水開始直後から地下水の浸潤によって、インバート側の緩衝材要素の乾燥密度が低下（膨潤）し、廃棄体側においては乾燥密度が上昇（圧縮）する。インバートおよび廃棄体の剛性は比較的高いため、緩衝材の水平方向の長さはほとんど不変であることから、一部が膨潤すれば、その膨潤量の分だけ、残りの領域が収縮するという傾向を示している。200 年を経過したあたりから、全ての要素において乾燥密度が初期乾燥密度を下回る膨潤変形を呈している。インバートと緩衝材の間に設けた仮想境界弾性体が一旦膨張した後に、元の厚さよりも薄くなる程度まで再圧縮したために、緩衝材全域にわたって初期乾燥密度を下回るような膨潤変形が現れたものと考えられる。さらに時間が経過し、1,200 年に至ったあたりで、乾燥密度の逆転が生じている。すなわち、再冠水過程の初期において乾燥密度が相対的に高かった廃棄体側の緩衝材要素の乾燥密度が、1,200 年以降は、相対的に小さくなる。初期乾燥密度を上回るまでに高密度に圧縮された履歴を受けたことが、その後の膨潤挙動に影響を及ぼしたものと考えられる。図 5.2.2-11 に、再冠水過程の最終時刻近傍に履歴をフォーカスした図を示す。

1,200 年以降は乾燥密度の大小関係を維持したまま、すなわち、乾燥密度の不均一さを維持したまま、1,900 年後の定常状態に至っていることが分かる。抽出した要素に限って言えば、定常状態において、廃棄体に近い側の乾燥密度が 1.613 Mg/m^3 程度、インバートに近い側の乾燥密度が 1.598 Mg/m^3 程度にある。このように、緩衝材全域が初期乾燥密度よりも小さくなる理由は、やはり仮想境界弾性体の圧縮性に起因するものと考えられる。その一方、坑道内の緩衝材は再冠水過程において半径方向に沿って、異なる履歴を受けることも確かなようであり、この履歴の位置による違いが最終的な定常状態における乾燥密度の不均一さの残留に影響を及ぼすものと解釈できる。

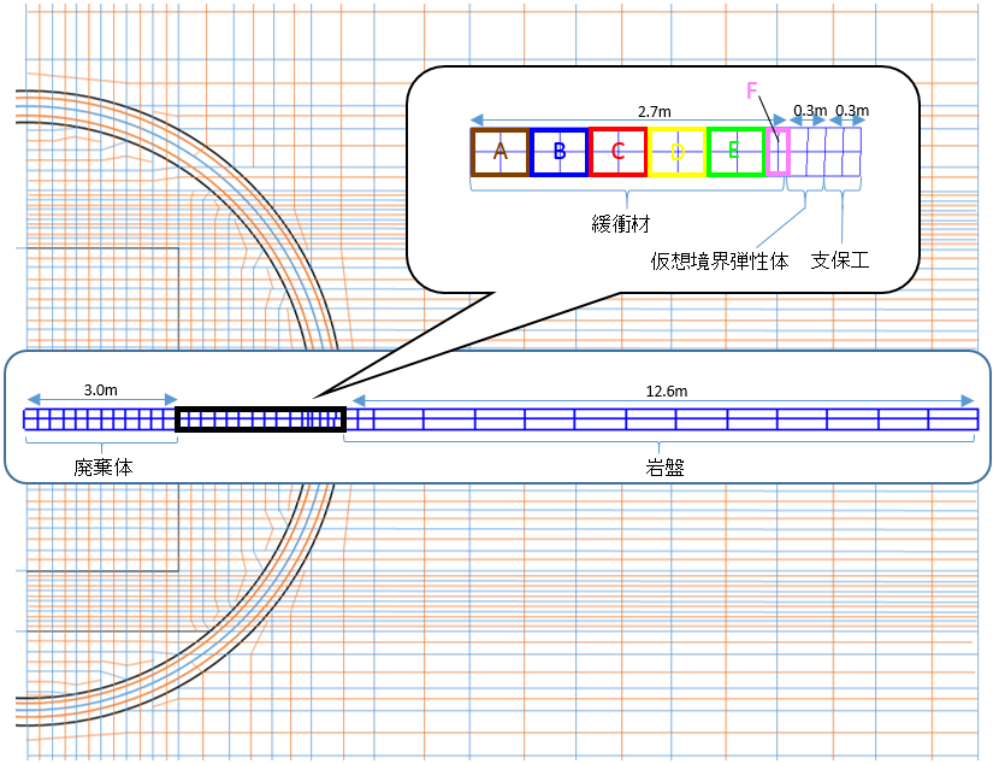


図 5.2.2-8 履歴を抽出する要素の位置

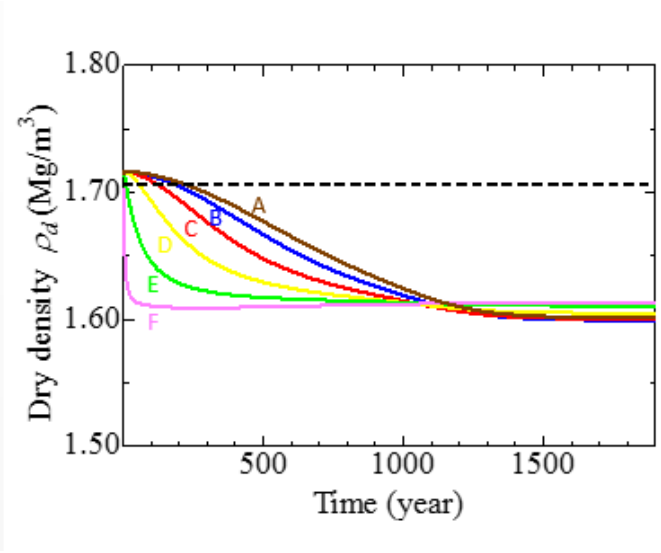


図 5.2.2-9 再冠水解析①における抽出要素での乾燥密度の履歴（初期から最終時刻まで）

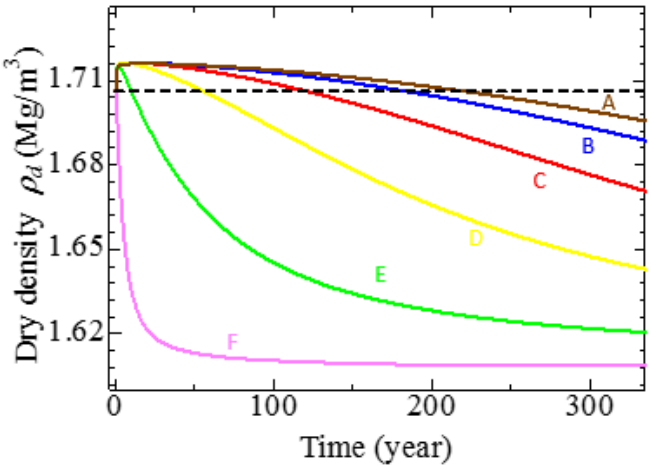


図 5.2.2-10 再冠水解析①における抽出要素での乾燥密度の履歴（初期をフォーカス）

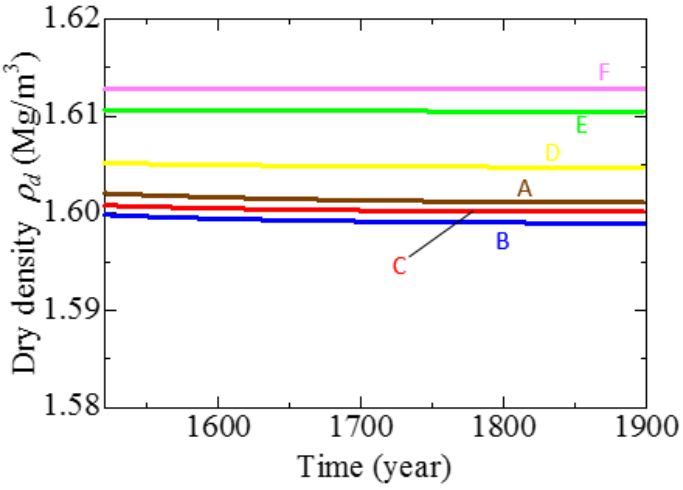


図 5.2.2-11 再冠水解析①における抽出要素での乾燥密度の履歴（最終時刻近傍をフォーカス）

2) 再冠水解析②の結果(水位 300m)

図 5.2.2-12 から図 5.2.2-14 に再冠水解析②における飽和度分布変化、体積ひずみ分布変化、間隙水圧分布変化をそれぞれ示す。地下水位上昇開始から、1 年、10 年、100 年、1,000 年後の分布図を示している。図 5.2.2-12 の飽和度分布変化を見ると、再冠水過程初期において早々に岩盤領域および支保工・インバート領域が飽和化するが、解析対象の全域が飽和化するには長期の時間を要し、1,000 年後になって飽和化していることが分かる。1,000 年後には、飽和度の値は正確に 100 %であり、解析領域全体が完全に飽和化している。図 5.2.2-13 の体積ひずみ布変化を見ると、岩盤領域および支保工・インバート領域には、常に体積変化がほとんど生じていないことが分かる。体積変化が生じる領域は、ベントナイト緩衝材と仮想境界弾性体の領域のみであり、再冠水過程初期から 100 年後までは、仮想境界弾性体に膨張変形が生じ、坑道内のベントナイト緩衝材に収縮変形が生じている。さらに時間が経過すると、ベントナイト緩衝材に生じた収縮変形が緩和されるものの、1,000 年後に至っても収縮ひずみが残留する。図 5.2.2-14 の間隙水圧分布を見ると、ベントナイト緩衝材領域には 100 年後まで負の間隙水圧、すなわちサクションが残り、依然として負の間隙水圧の消散過程にあることが分かるが、1,000 年後に至ると完全に消散し、静水圧分布になっている。

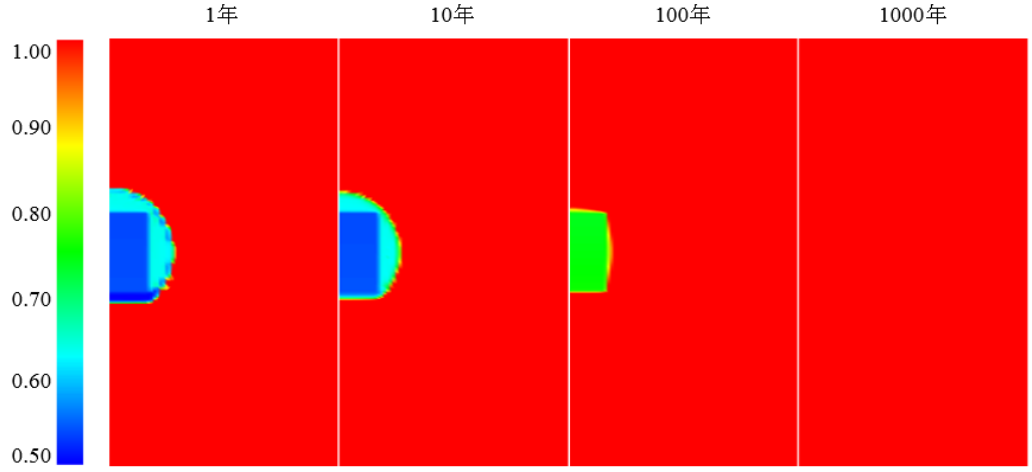


図 5.2.2-12 再冠水解析②における飽和度分布変化

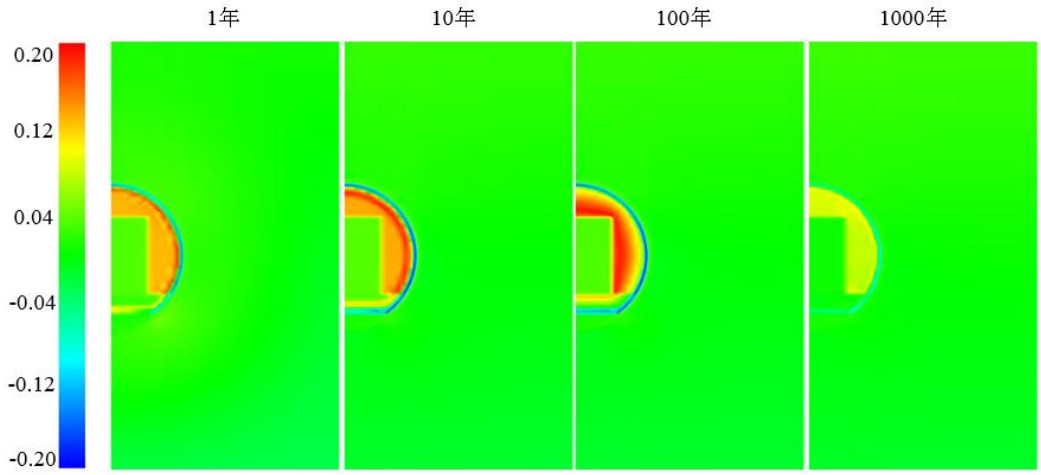


図 5.2.2-13 再冠水解析②における体積ひずみ分布変化

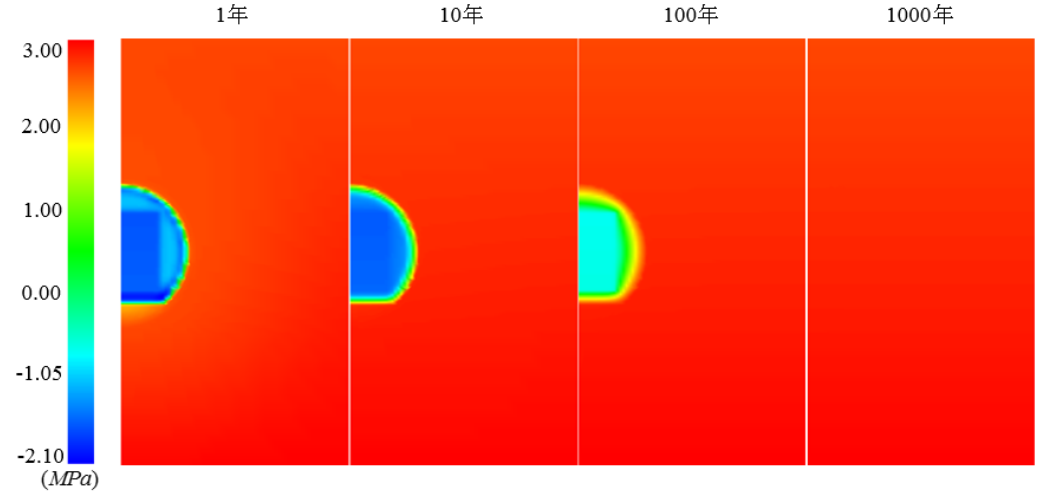


図 5.2.2-14 再冠水解析②における間隙水圧分布変化

1,000 年後の間隙水圧分布について、静水圧分布となっていることを確認するために、数値レンジの両端をその時点での最大値と最小値に据えた図を図 5.2.2-15 に示す。間隙水圧は、解析領域下端と上端での差が位置水頭差に相当する 0.37 MPa であり、領域全体が地下水位＋300 m 相当の静水圧分布に至っていることが確認できる。前述のように、再冠水解析②では過剰間隙空気圧が発生しない完全排気条件を仮定しており、間隙水圧が静水圧に至ればサクションが自ずとゼロになり、飽和度も理論的に 100 %となる。

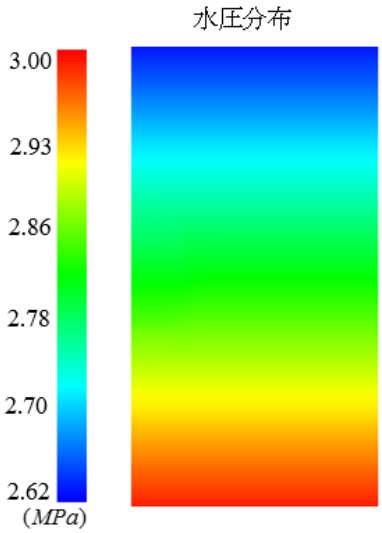


図 5.2.2-15 再冠水解析②における 1,000 年後の間隙水圧の分布

図 5.2.2-16 は、1,000 年後の水平・鉛直方向の変位分布である。水平方向については坑道の右端において、廃棄体側に向かう左向きの変位が分布している。また、上部緩衝材は全体的に鉛直上向きに変位している。図 5.2.2-13 の 1,000 年後の体積ひずみ分布から、ベントナイト緩衝材領域にはほぼ均一に収縮変形を示す正の体積ひずみが生じていることから、坑道全体としては水平方向に圧縮される変形モードにあると考えられる。

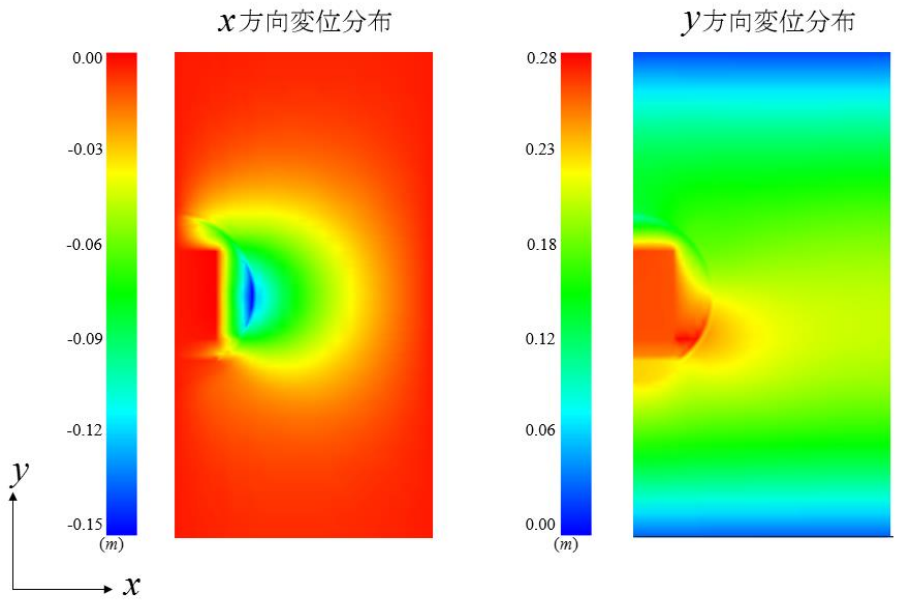


図 5.2.2-16 再冠水解析②における 1,000 年後の変位分布

次いで、ベントナイト緩衝材の幾つかの要素について、乾燥密度の履歴を抽出する。履歴を抽出する要素の位置は、再冠水解析①と同様であり、図 5.2.2-17 に示す通りである。図 5.2.2-17 に再冠水開始時刻から最終時刻までの、抽出要素の乾燥密度の履歴を示す。最終時

刻は、物理量の変化が見られなくなる定常状態を採っており、2,000 年程度となることが解析の結果として得られている。抽出要素はいずれも上部緩衝材領域に属し、初期乾燥密度は 1.36 Mg/m^3 である。再冠水開始直後から地下水の浸潤によって、仮想境界弾性体が膨張し、なおかつ、インバートによって坑道内部の体積が拘束されるため、緩衝材は全体的に乾燥密度が上昇（収縮）する傾向にある。時間が経過すると、地下水の浸潤により、インバートに近い側から順に乾燥密度が低下（膨潤）し、廃棄体に近い側はさらに乾燥密度が上昇（収縮）する。さらに時間を経ると、廃棄体に近い緩衝材にまで浸潤が及び、浸潤が及んだ領域は膨潤傾向に転じる。このように、廃棄体からインバートまでの距離はほとんど変わらなくても、浸潤が及ぶ領域に応じて、緩衝材内部での押し合い圧し合いが生じ、再冠水過程では乾燥密度に差が生じる。また、位置によって、高密度化する度合いが異なることから、弾塑性論的には先行圧が異なることになり、この履歴の違いが定常状態に至ったときの不均一な密度差として残留するようである。図 5.2.2-18 に、再冠水過程の最終時刻近傍に履歴をフォーカスした図を示す。1,000 年以降はほとんど定常状態にある。廃棄体に近い側の乾燥密度が 1.476 Mg/m^3 程度、インバートに近い側の乾燥密度が 1.458 Mg/m^3 程度にあり、乾燥密度差が残留していることが見て取れる。

図 5.2.2-19 に、定常状態における緩衝材領域の乾燥密度分布を示す。表 5.2.2-1 緩衝材の仕様に示すように、底部緩衝材の方が上部緩衝材よりも大きな初期乾燥密度を有し、再冠水過程を経た定常状態に至っても、この大小関係は解消されない。また、底部緩衝材と上部緩衝材の各領域には、定常状態に至った後も、乾燥密度の不均一さが解消されずに残留するようである。

次項 5.2.3 の化学変質を考慮した長期力学シミュレーションでは、再冠水過程を経て得られた定常状態を初期条件に設定し、解析を実施する。

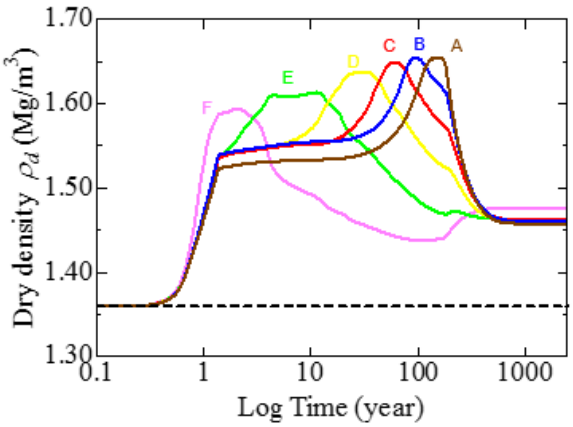


図 5.2.2-17 再冠水解析②における抽出要素での乾燥密度の履歴（初期から最終時刻まで）

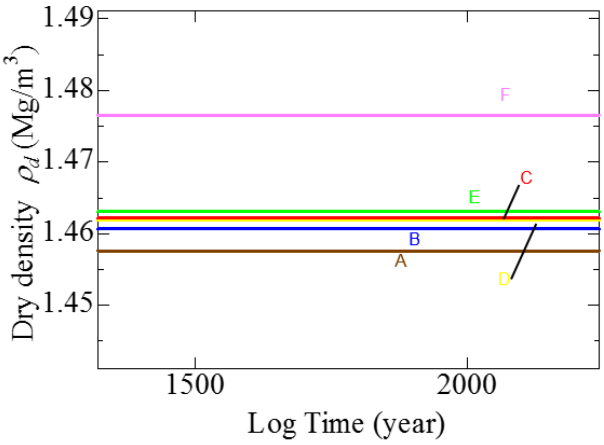


図 5.2.2-18 再冠水解析②における抽出要素での乾燥密度の履歴（最終時刻近傍をフォーカス）

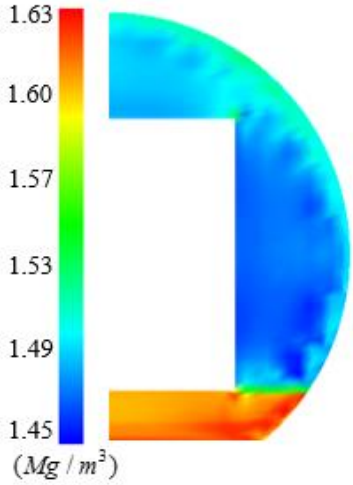


図 5.2.2-19 再冠水解析②における定常状態での緩衝材の乾燥密度分布

5.2.3　閉鎖後長期の化学変質の影響を考慮した長期力学挙動解析

(1)　シミュレーション概要

ここでは、5.2.2 で実施した再冠水シミュレーションの結果を引き継ぎ、再冠水過程後の長期にわたる力学的変状を解析する。この解析では、再冠水過程を経て定常状態に至った後の挙動を解析することからベントナイト緩衝材を含めた解析領域全体が常に飽和状態にあると仮定する。長期力学シミュレーションの初期条件には、再冠水シミュレーションで得られた最終状態を採用する。すなわち、乾燥密度分布や応力分布は、基本的には不均一な状態から解析をスタートする。ただし、比較のために、乾燥密度が理想的な均一状態にある解析条件も設けている。

この長期力学シミュレーションで対象とする現象は、飽和状態にあるベントナイト緩衝材を含む処分施設の水理―力学―化学連成現象である。ただし、化学変質の連成は、ベントナイト緩衝材が占める領域のみ考慮している。また、連成解析手法として、Unilateral 手法を採用している。Unilateral 連成解析手法は、考慮する幾つかの現象の内、ある特定の現象に関する空間分布を追跡する解析を先行して実施した後に、同時刻歴に対する残りの他の現象を解析する手法である。先んじて実施される解析の結果を後続の解析に対する入力条件として一方的に与えることから「Unilateral」と称される。データの授受を双方向に行わず、一方向にのみ行うため、現象間に生じる相互作用が強い連成問題を扱う場合には、不向きな手法ではある。一方で、相互作用がそもそも不明瞭であり相互作用を記述する数理モデルが未構築の場合は、全現象の全自由度を扱う大規模マトリクス計算を行うよりも、連成問題を簡潔にすることを優先して、この手法を採用する選択肢もあり得る。ここで実施する長期力学シミュレーションは、化学解析コード PHREEQC-TRANS を用いて、処分施設に生起する長期の地球化学反応と物質輸送現象を先行して解析し、その空間分布の変遷を土／水連成解析コード DACSAR-BA に入力して同時刻歴における力学変状を解析しようとするものである。

(2)　解析条件

長期力学解析でも、5.2.2 の再冠水過程解析と同一の解析領域を対象とする。長期解析では、ベントナイト緩衝材をモンモリロナイト含有率に依存して剛性が変化する弾性体としてモデル化した。表 5.2.3-1 に長期力学解析におけるベントナイト緩衝材の材料パラメータをまとめる。モンモリロナイト含有率の初期値については、上部緩衝材で 0.480、下部緩衝材で 0.336 とした。緩衝材以外の材料については、再冠水過程と同様、弾性体としてモデル化している。これら材料の材料パラメータを表 5.2.3-2 にまとめる。

表 5.2.3-1 長期力学解析における緩衝材の材料パラメータ

λ	ν'	k_w (m/day)	S_r	α_{mon}
0.14	0.45	8.6×10^{-7}	1.0	0.480（上部） 0.336（底部）

表 5.2.3-2 長期力学シミュレーションにおける緩衝材以外の材料の材料パラメータ

	$\tilde{\lambda}(MPa)$	$\tilde{\mu}(MPa)$	k_w (m/day)
岩盤	235.47	156.98	0.000086
インバート・支保工	8444.4	12666.7	0.0000043
廃棄体	4861.1	7291.7	0.3456
仮想境界弾性体	100.0	100.0	0.0000043

長期力学シミュレーションにおける解析ケースを表 5.2.3-3 にまとめる。長期解析①では、再冠水過程の履歴を反映しない初期状態を考え、上部緩衝材と底部緩衝材についてそれぞれ均一な乾燥密度分布を仮定した。一方、長期解析②では、5.2.2 の再冠水過程シミュレーションの結果を踏まえて、不均一な乾燥密度分布を初期条件として与えた。

さらに、長期解析①と②のそれぞれについて、化学変質の条件を 3 通り考える。詳細は 5.2.1 で述べたとおりであるが、化学解析から得られる変質率に基づき、固相体積変化率および土粒子密度の変化について、モンモリロナイトの溶解を想定する条件、モンモリロナイトのクリノプチロナイト化を想定する条件、および、化学解析から受け渡される固相体積変化率・土粒子密度の変化をそのまま用いる条件の 3 通りである。

表 5.2.3-3 長期力学シミュレーションの解析ケース

	初期乾燥密度分布	化学変質条件
長期解析①-1	均一	モンモリロナイト溶解
長期解析①-2		クリノプチロナイト変質
長期解析①-3		化学解析まま
長期解析②-1	不均一 ：再冠水解析の結果を反映	モンモリロナイト溶解
長期解析②-2		クリノプチロナイト変質
長期解析③-3		化学解析まま

初期条件としてベントナイト緩衝材に均一な乾燥密度分布を考慮した長期解析①について、PHREEQC-TRANS による化学解析から得られた 10 万年後の変質率分布を図 5.2.3-1 に示す。また、再冠水解析を経て不均一な乾燥密度分布を初期条件に採った長期解析②の 10 万年後の変質率分布を図 5.2.3-2 に示す。いずれの初期条件についても、10 万年後には廃棄体近傍のベントナイト緩衝材の変質率が正値（$0 < \beta < 1$）をとっており、モンモリロナイト含有率が減少している。一方、緩衝材には変質率が負となる領域も見られる。この領域は、モンモリロナイト含有率が増加する傾向にあるが、モンモリロナイト質量が増加する化学反応は化学解析に置いて考慮されていないことから、注目する体積に占めるモンモリロナイトの質量が相対的に増加した（他の鉱物の質量が減少した）ことによる値の変化であることに注意する。

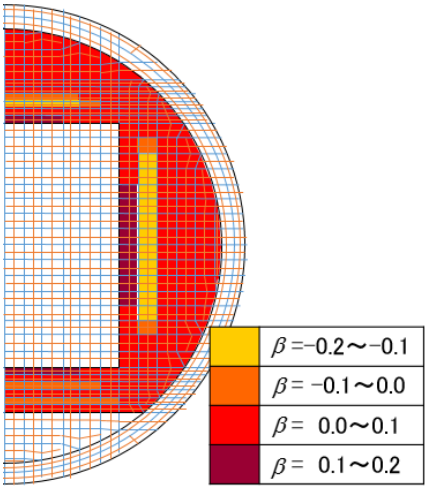


図 5.2.3-1 長期解析①について化学解析結果より求めた 10 万年後の変質率分布

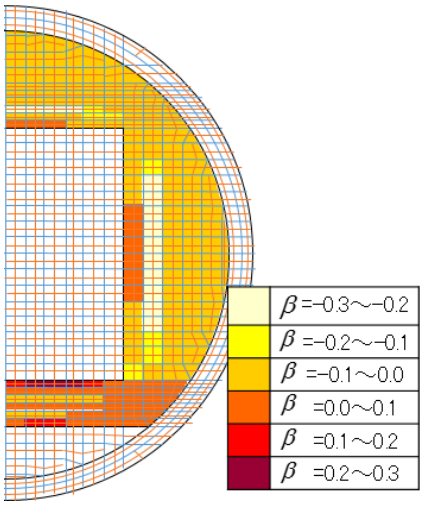


図 5.2.3-2 長期解析②について化学解析結果より求めた 10 万年後の変質率分布

変質率の変化に基づき、各化学変質条件に応じて算出した 10 万年後の固相体積変化率の分布を図 5.2.3-3 と図 5.2.3-4 に示す。同じ化学変質条件であれば、初期の乾燥密度分布が均一であっても不均一であっても、10 万年後の固相体積変化率の分布に顕著な違いは見られない。化学変質条件の違いに着目すると、モンモリロナイトのクリノプチロナイト化を仮定した場合（長期解析①-2 および②-2）と化学解析の結果をそのまま反映した場合（長期解析①-3 および②-3）においては、廃棄体近傍の緩衝材において固相体積が増加する傾向（$\alpha>1$）があることに対し、モンモリロナイトの溶解を仮定した場合（長期解析①-1 および②-1）においては、廃棄体近傍の緩衝材において固相体積が減少する傾向（$\alpha<1$）にある。

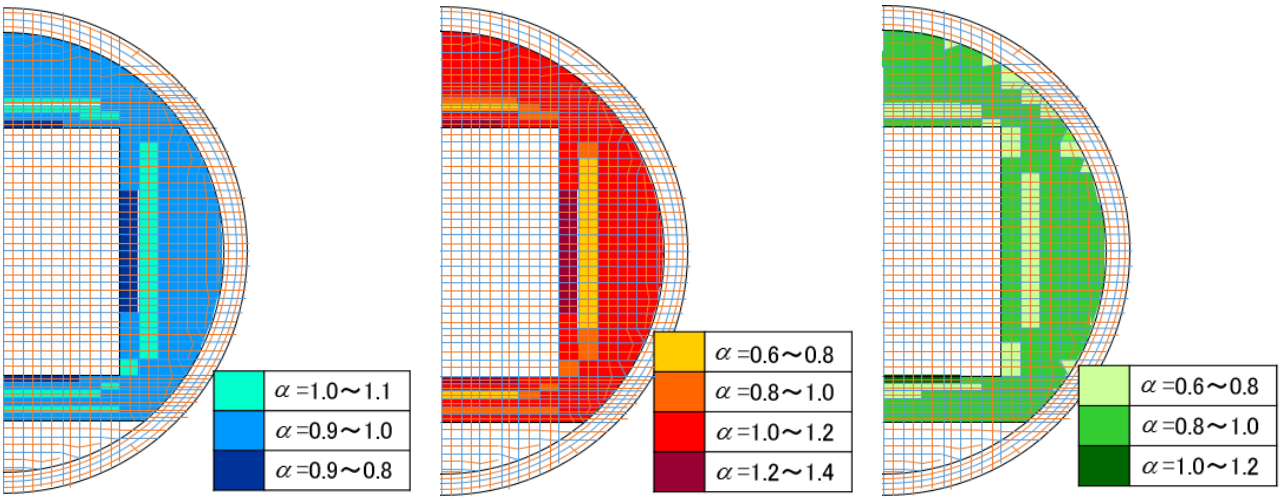


図 5.2.3-3 長期解析①について化学解析結果より求めた 10 万年後の固相体積変化率

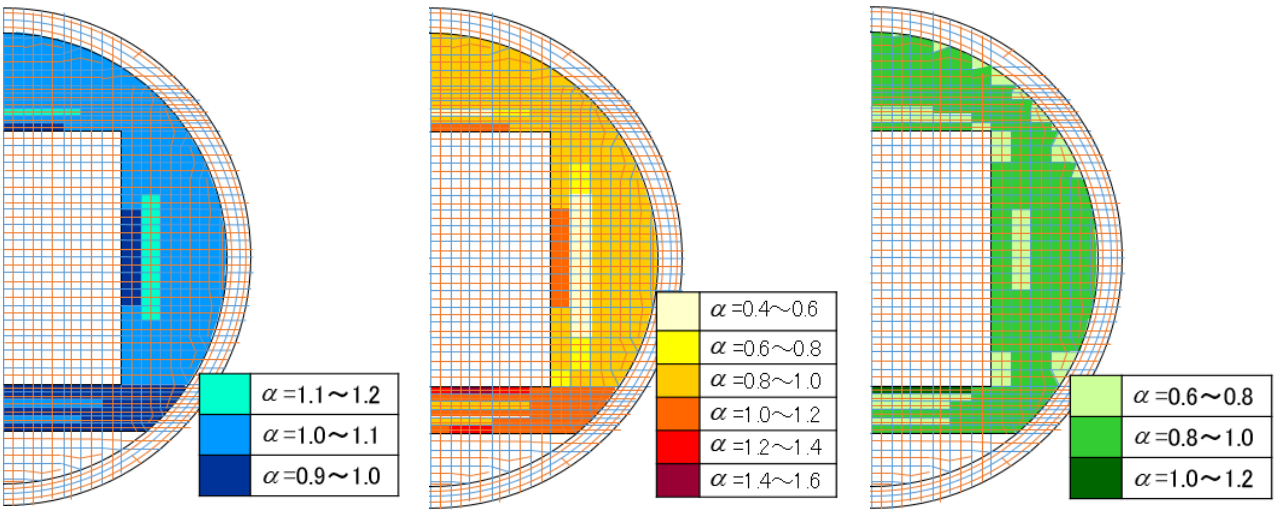


図 5.2.3-4 長期解析②について化学解析結果より求めた 10 万年後の固相体積変化率

(3) 解析結果

1) 長期解析①-1 の結果

上部緩衝材と底部緩衝材について初期乾燥密度分布を均一とし、化学変質条件にモンモリロナイトの溶解を仮定した長期解析①-1 における体積ひずみ分布の変化を図 5.2.3-5 に示す。長期シミュレーション開始から 100 年、1,000 年、10,000 年、そして 85,000 年後の分布図を表示している。比較的初期である 1,000 年後までは解析領域全体にわたって、ほとんど体積変化が生じていない。10,000 年を経過すると、廃棄体近傍の緩衝材おいて固相体積が減少する領域では 2 %程度の圧縮ひずみが生じ、その領域の外側において固相体積が増加する領域では 2 %程度の膨潤ひずみが生じている。

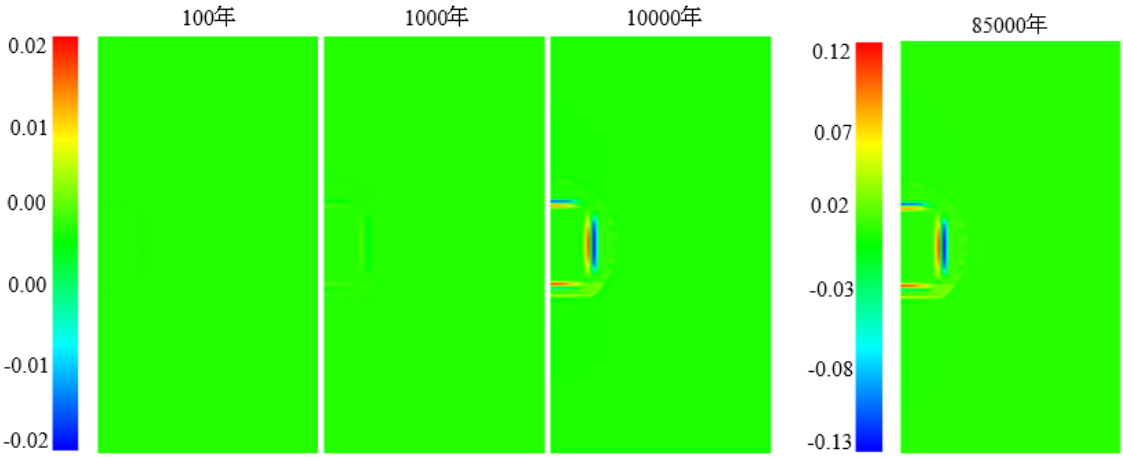


図 5.2.3-5 長期解析①-1 における体積ひずみ分布変化

図 5.2.3-6 に長期解析における初期と 85,000 年後の乾燥密度分布の変化を示す。85,000 年後には、上部緩衝材と底部緩衝材のそれぞれについて若干の乾燥密度の濃淡が生まれるが、際立って顕著な密度差ではない。

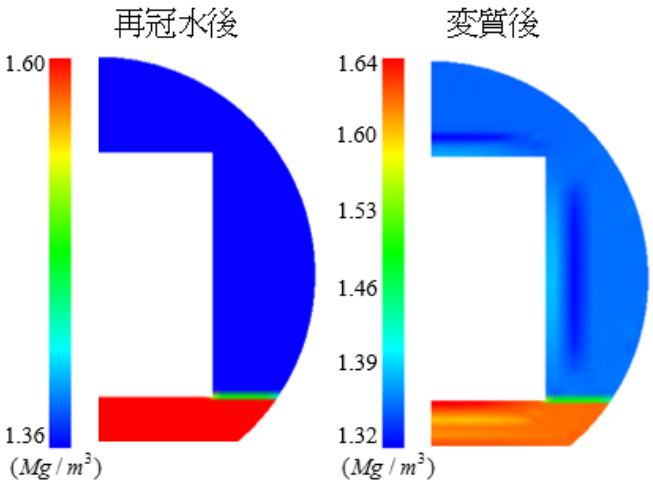


図 5.2.3-6 長期解析①-1 における緩衝材の乾燥密度分布変化

次に、長期解析における初期と 85,000 年後の平均有効応力分布を図 5.2.3-7 に示す。また、緩衝材領域に位置する幾つかの要素の平均有効応力の経時変化を図 5.2.3-8 に示す。図 5.2.3-8 において、右図の線の色は左図中の要素の色に対応している。緩衝材領域では、長期解析の初期となる再冠水後の状態から変質後の 85,000 年後に至るまでに、平均有効応力に僅かな変化が見受けられる。廃棄体の近傍に位置し、長期にわたってモンモリロナイトが溶解し、固相体積が減少する要素 1、2、3 では平均有効応力が減少する結果となった。

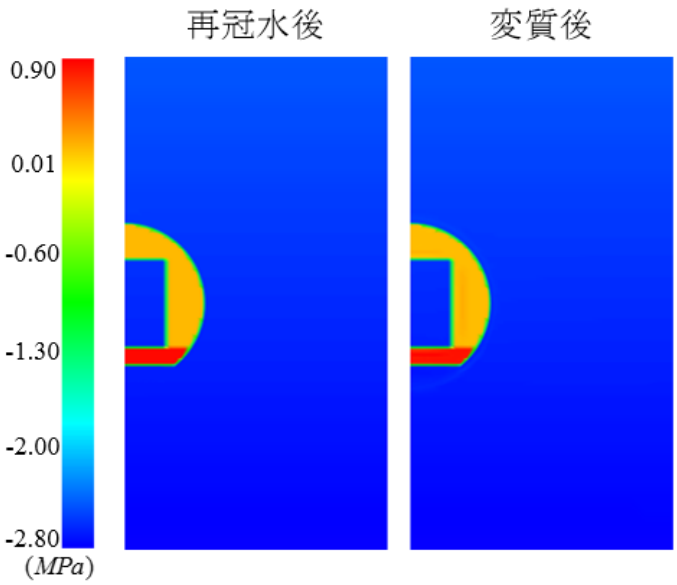


図 5.2.3-7 長期解析①-1 における平均有効応力分布変化

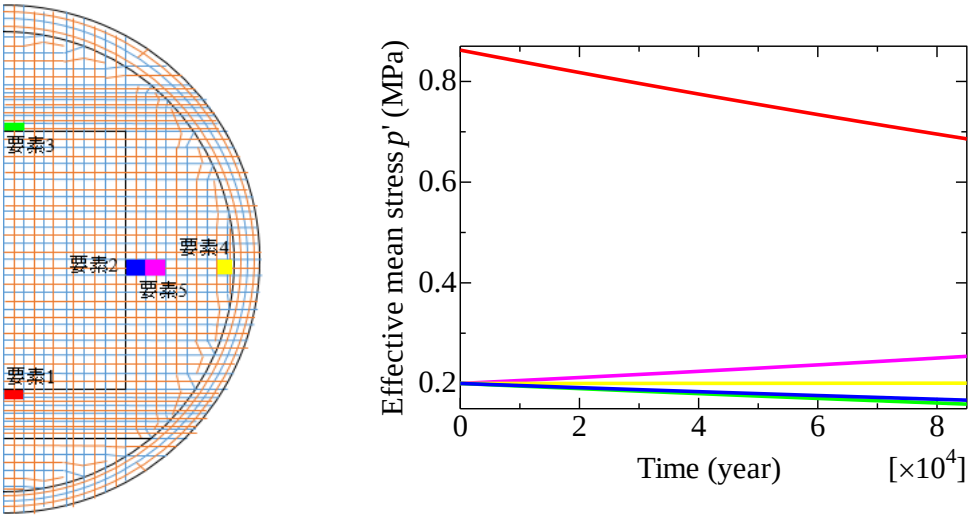


図 5.2.3-8 長期解析①-1 における抽出要素での平均有効応力の履歴

2) 長期解析①-2 の結果

上部緩衝材と底部緩衝材について初期乾燥密度分布を均一とし、化学変質条件にモンモリロナイトのクリノプチロナイト化を仮定した長期解析①-2 における体積ひずみ分布の変化を図 5.2.3-9 に示す。長期シミュレーション開始から 100 年、1,000 年、10,000 年、そして 85,000 年後の分布図を表示している。比較的初期である 1,000 年後までは解析領域全体にわたって、ほとんど体積変化が生じていない。10,000 年を経過すると、廃棄体近傍の緩衝材おいて固相体積が増加する領域では 4 %程度の膨張ひずみが生じ、その領域の外側において 4 %程度の収縮ひずみが生じている。

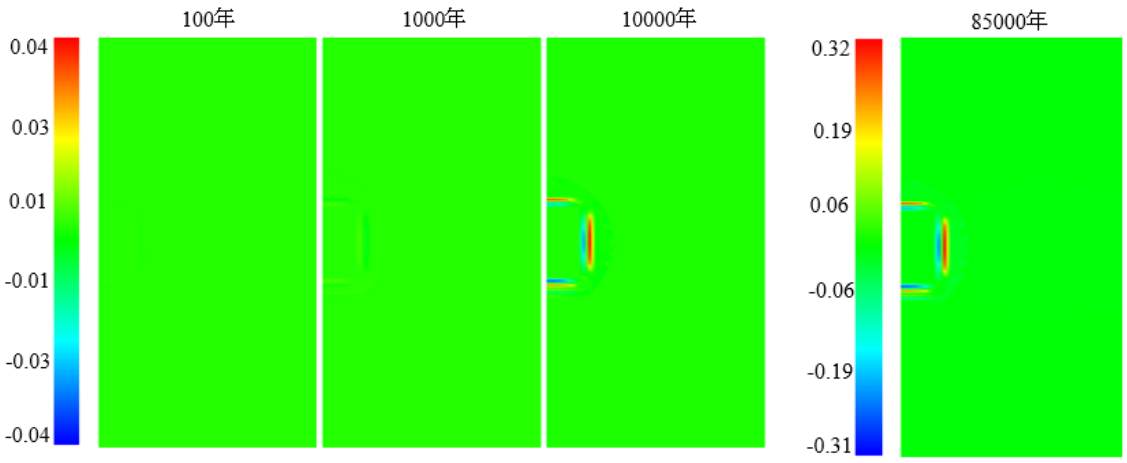


図 5.2.3-9 長期解析①-2 における体積ひずみ分布変化

図 5.2.3-10 に長期解析における初期と 85,000 年後の乾燥密度分布の変化を示す。85,000 年後には、上部緩衝材と底部緩衝材のそれぞれについて若干の乾燥密度の濃淡が生まれる。長期解析①-1 に比べると、その密度差は大きく、廃棄体近傍の上部緩衝材では乾燥密度が上昇する一方、その周辺領域では乾燥密度が低下し、変質後にはその差が 0.3 Mg/m³ 程度になるようである。底部緩衝材についても同様の傾向があり、廃棄体近傍で高密度化、その周辺領域で低密度化が進行し、変質後においてはその差が 0.2 Mg/m³ 程度になっている。

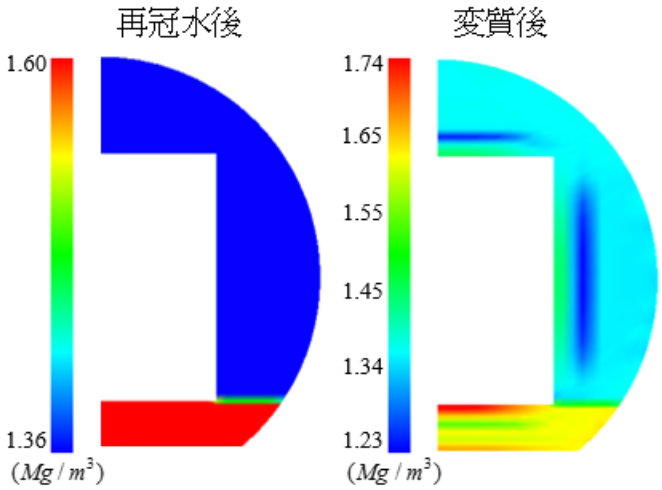


図 5.2.3-10 長期解析①-2 における緩衝材の乾燥密度分布変化

次に、長期解析における初期と 85,000 年後の平均有効応力分布を図 5.2.3-11 に示す。また、緩衝材領域に位置する幾つかの要素の平均有効応力の経時変化を図 5.2.3-12 に示す。図 5.2.3-12 において、右図の線の色は左図中の要素の色に対応している。緩衝材領域では、長期解析の初期

となる再冠水後の状態から変質後の 85,000 年後に至るまでに、平均有効応力に僅かな変化が見受けられる。廃棄体の近傍に位置し、長期にわたってモンモリロナイトがクリノプチロナイト化し、固相体積が増加する要素 1、2、3 では平均有効応力が単調に増加する結果となった。

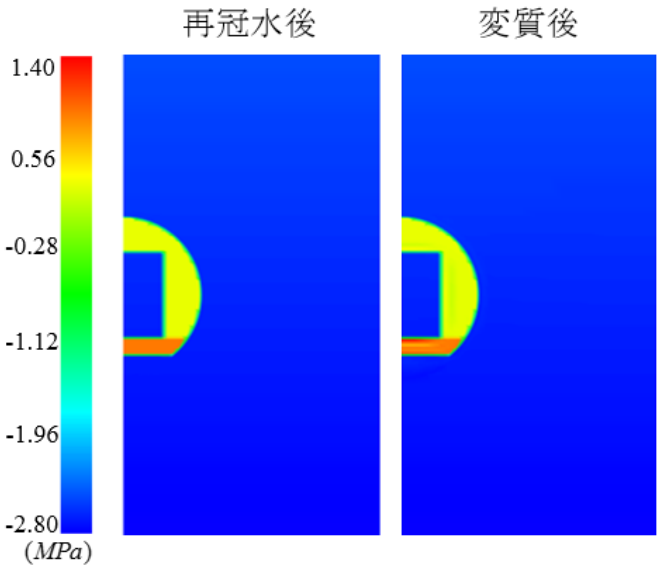


図 5.2.3-11 長期解析①-2 における平均有効応力分布変化

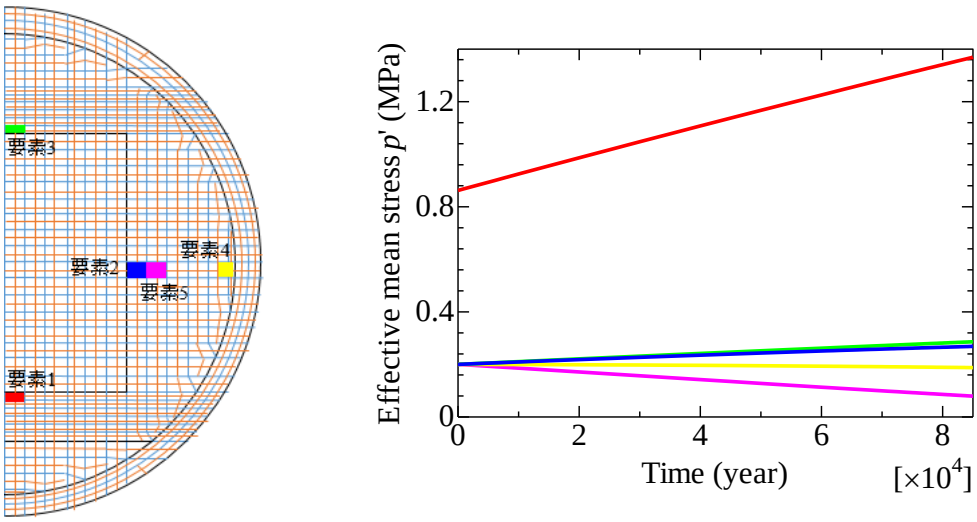


図 5.2.3-12 長期解析①-2 における抽出要素での平均有効応力の履歴

3) 長期解析①-3 の結果

上部緩衝材と底部緩衝材について初期乾燥密度分布を均一とし、化学解析から得られる固相体積変化率と土粒子密度の変化をダイレクトに用いた長期解析①-3 における体積ひずみ分布の変化を図 5.2.3-13 に示す。長期シミュレーション開始から 100 年、1,000 年、10,000 年、そして 85,000 年後の分布図を表示している。比較的初期から徐々に体積ひずみ分布の濃淡が

顕在化し、 10,000 年を経過すると、廃棄体近傍の緩衝材おいて局所的に大きな収縮ひずみが生じ、その領域の外側において膨張ひずみが生じている。

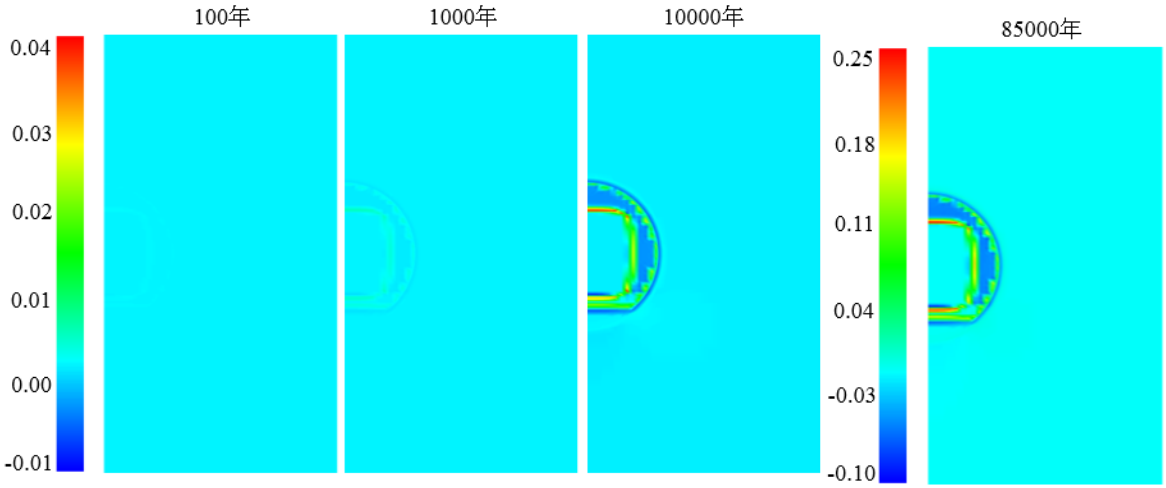


図 5.2.3-13 長期解析①-3 における体積ひずみ分布変化

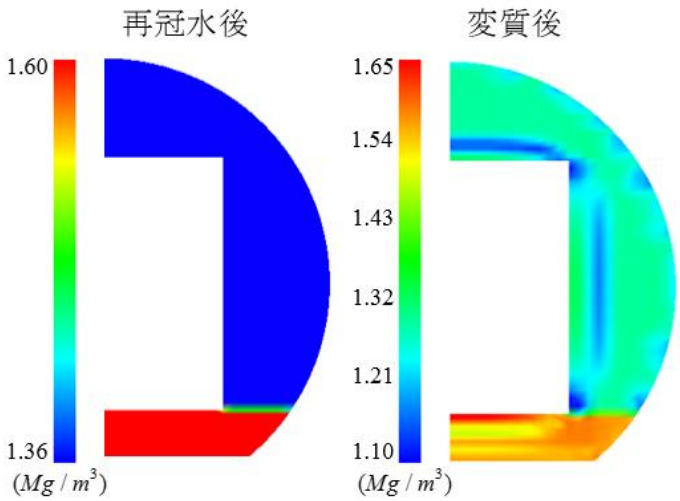


図 5.2.3-14 長期解析①-3 における緩衝材の乾燥密度分布変化

次に、長期解析における初期と 85,000 年後の平均有効応力分布を図 5.2.3-15 に示す。また、緩衝材領域に位置する幾つかの要素の平均有効応力の経時変化を図 5.2.3-16 に示す。図 5.2.3-16 において、右図の線の色は左図中の要素の色に対応している。緩衝材領域では全体的に、長期解析の初期となる再冠水後の状態から変質後の 85,000 年後に至るまでに、平均有効応力の低下が発生している。

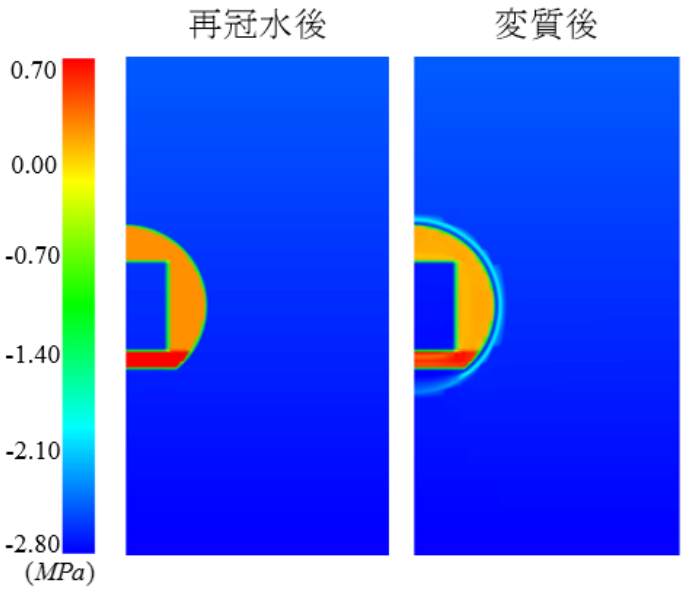


図 5.2.3-15 長期解析①-3 における平均有効応力分布変化

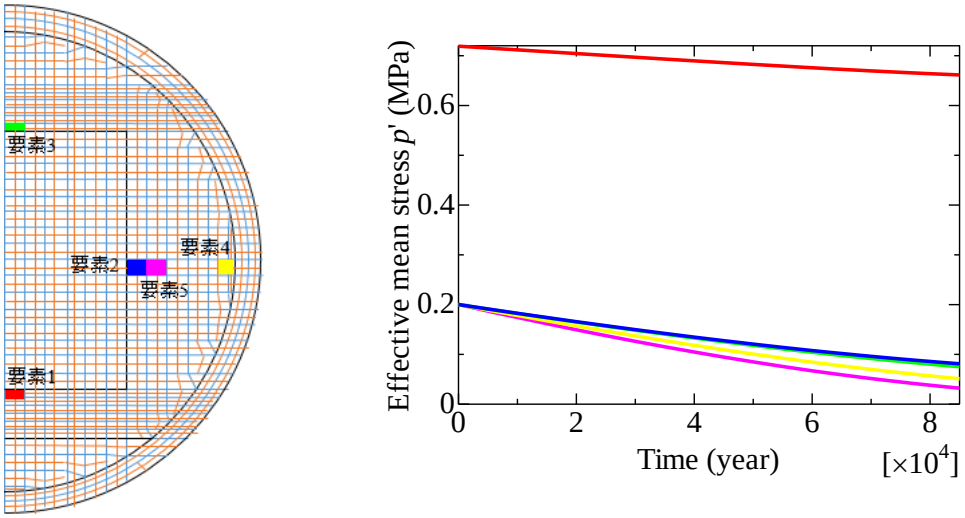


図 5.2.3-16 長期解析①-3 における抽出要素での平均有効応力の履歴

4) 長期解析②-1 の結果

再冠水過程解析の結果を引き継いで乾燥密度分布と応力文武の初期状態を不均一とし、化学変質条件にモンモリロナイトの溶解を仮定した長期解析②-1 における体積ひずみ分布の変化を図 5.2.3-17 に示す。長期シミュレーション開始から 100 年、1,000 年、10,000 年、そして 85,000 年後の分布図を表示している。比較的初期から 10,000 年に至るまでは、インバートのごく一部に収縮ひずみが発生するが、それ以外の領域に目立った体積変化は見られない。85,000 年後に至ると、長期解析①-1 と同様のモードで、廃棄体近傍の緩衝材おいて圧縮ひずみが生じ、その領域の外側において膨潤ひずみが生じている。また、支保工と緩衝材の間に

設けた仮想境界弾性体にも僅かながらに体積収縮が生じているようである。

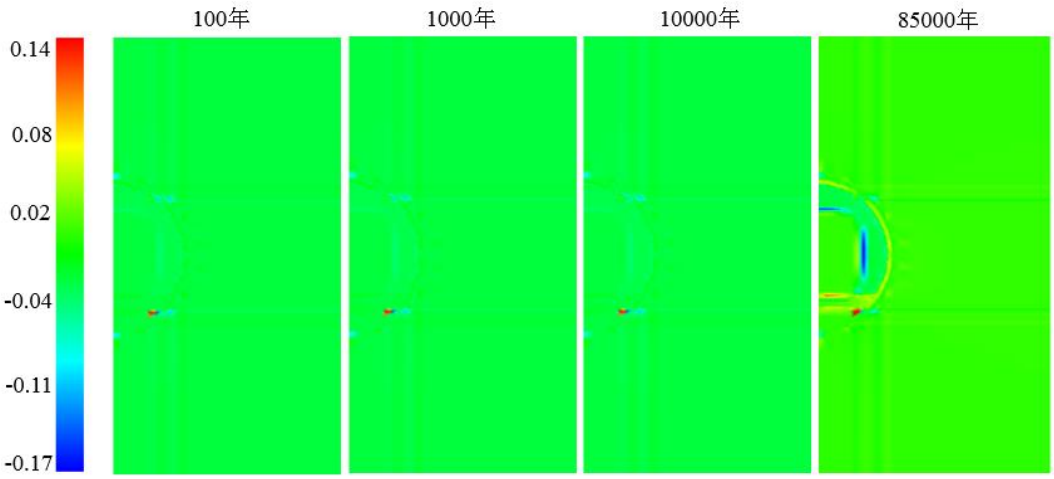


図 5.2.3-17 長期解析②-1 における体積ひずみ分布変化

図 5.2.3-18 に、再冠水過程の前後、および、長期解析における 85,000 年後の乾燥密度分布の変化を示す。再冠水後（長期解析の初期）と変質後においては、上部緩衝材と底部緩衝材のそれぞれについて乾燥密度の分布に若干の変化が見受けられるが、乾燥密度の大きさや分布モードが際立って変化している様子はない。

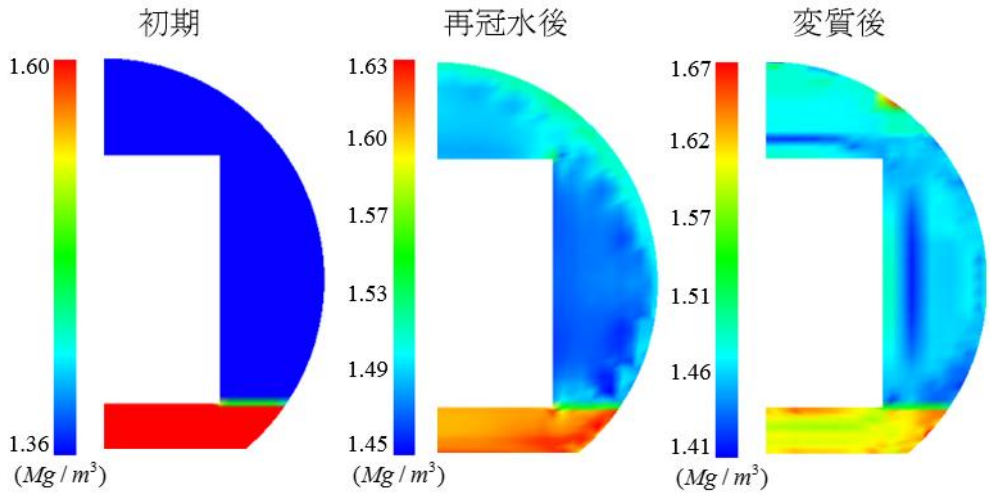


図 5.2.3-18 長期解析②-1 における緩衝材の乾燥密度分布変化

次に，超長期解析における初期と 85,000 年後の平均有効応力分布を図 5.2.3-19 に示す．また，緩衝材領域に位置する幾つかの要素の平均有効応力の経時変化を図 5.2.3-20 に示す．図 5.2.3-20 において，右図の線の色は左図中の要素の色に対応している．再冠水後にすでに応力分布は不均一な状態にあり，その後の経過に法則性を見出すことは困難であるが，廃棄

体近傍の底部緩衝材に位置する要素 1 では，超長期解析①-1 と同様，平均有効応力が単調に減少する結果となった．

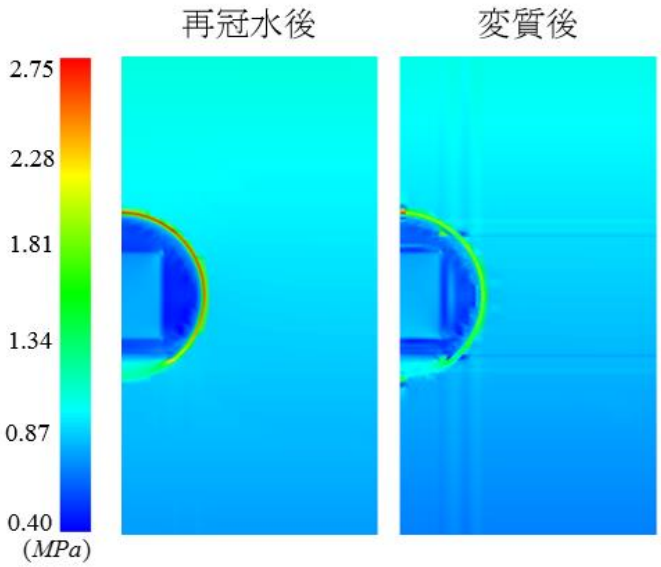


図 5.2.3-19 長期解析②-1 における平均有効応力分布変化

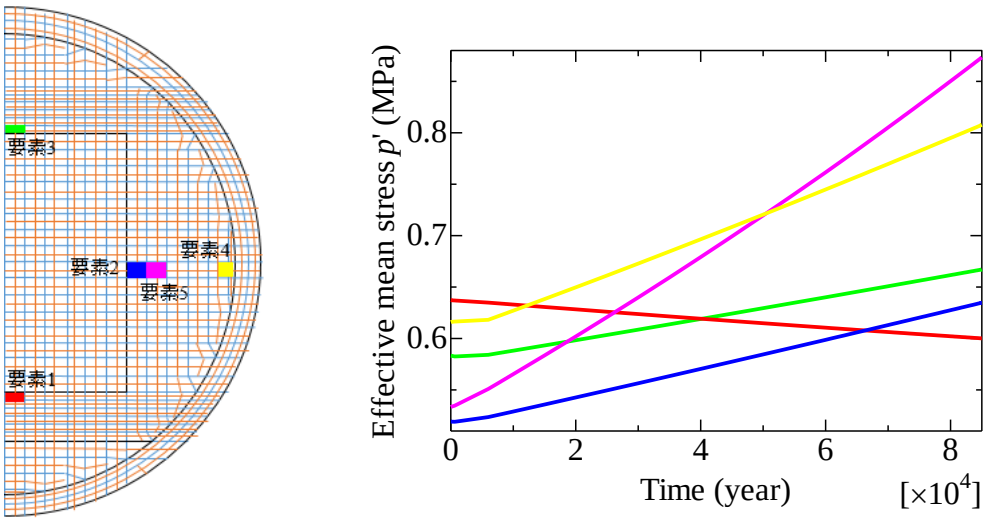


図 5.2.3-20 長期解析②-1 における抽出要素での平均有効応力の履歴

5) 長期解析②-2 の結果

再冠水過程解析の結果を引き継いで乾燥密度分布と応力文武の初期状態を不均一とし、化学変質条件にモンモリロナイトのクリノプチロナイト化を仮定した長期解析②-2 における体積ひずみ分布の変化を図 5.2.3-21 に示す。長期シミュレーション開始から 100 年、1,000 年、10,000 年、そして 85,000 年後の分布図を表示している。比較的初期から 10,000 年に至るまでは、インバートのごく一部に収縮ひずみが発生するが、それ以外の領域に目立った体積変

化は見られない。85,000 年後に至ると、長期解析①-2 と同様のモードで、廃棄体近傍の緩衝材おいて膨潤ひずみが生じ、その領域の外側において収縮ひずみが生じている。

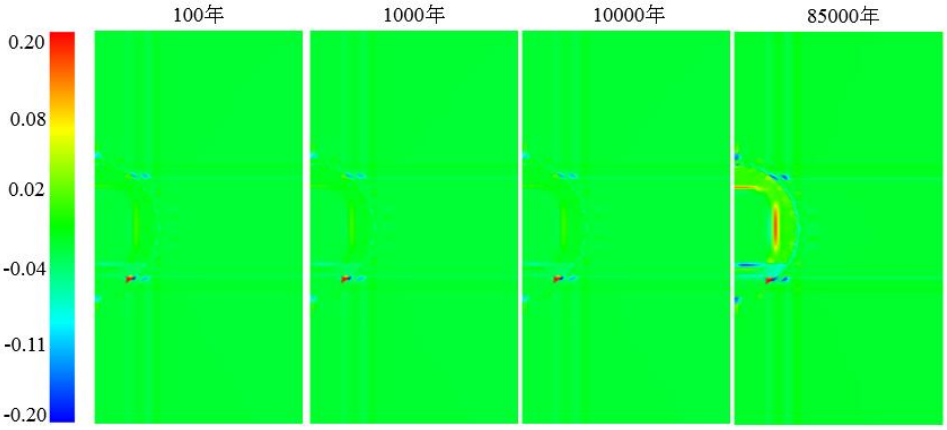


図 5.2.3-21 長期解析②-2 における体積ひずみ分布変化

図 5.2.3-22 に、再冠水過程の前後、および、長期解析における 85,000 年後の乾燥密度分布の変化を示す。再冠水後（長期解析の初期）において上部緩衝材と底部緩衝材のそれぞれについて確認できる乾燥密度の不均一分布は、変質後に、濃淡がより際立った不均一分布へと変化するようである。程度の差はあるが、分布のモードは同じクリノプチロナイト化を仮定した長期解析①-2 と類似しており、長期解析の初期状態よりもむしろ、長期にわたる化学変質条件の方が 85,000 年後の乾燥密度分布に対して支配的な影響因子になることを示唆している。

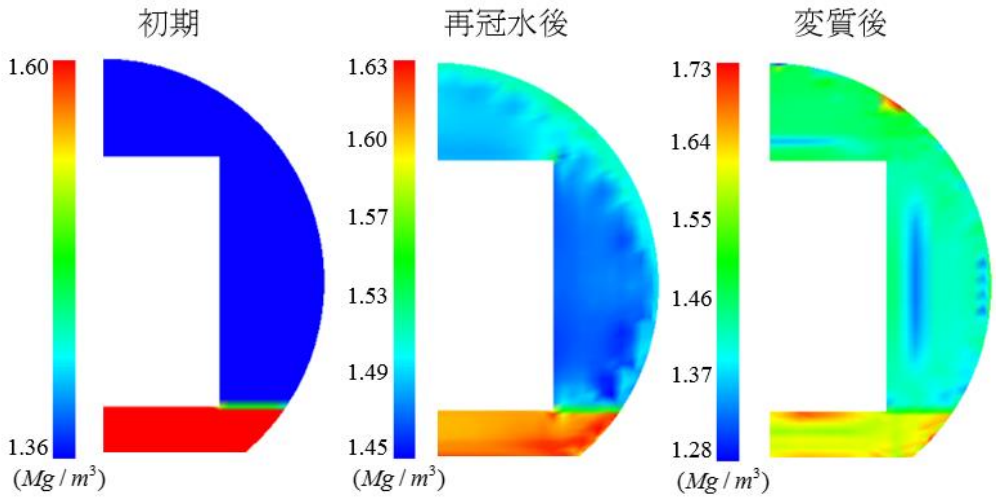


図 5.2.3-22 長期解析②-2 における緩衝材の乾燥密度分布変化

次に、長期解析における初期と 85,000 年後の平均有効応力分布を図 5.2.3-23 に示す。また、緩衝材領域に位置する幾つかの要素の平均有効応力の経時変化を図 5.2.3-24 に示す。図 5.2.3-24 において、右図の線の色は左図中の要素の色に対応している。再冠水後にすでに応力分布は不均一な状態にあり、その後の変化に法則性を見出すことは困難であるが、廃棄体近傍の底部緩衝材に位置する要素 1 では、長期解析①-2 と同様、平均有効応力が単調に増加し、その他の抽出要素では平均有効応力が単調に減少する結果となった。

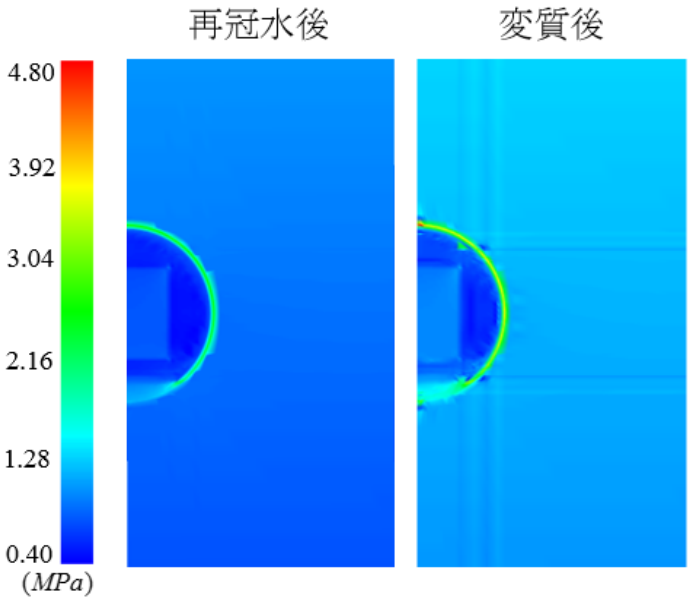


図 5.2.3-23 長期解析②-2 における平均有効応力分布変化

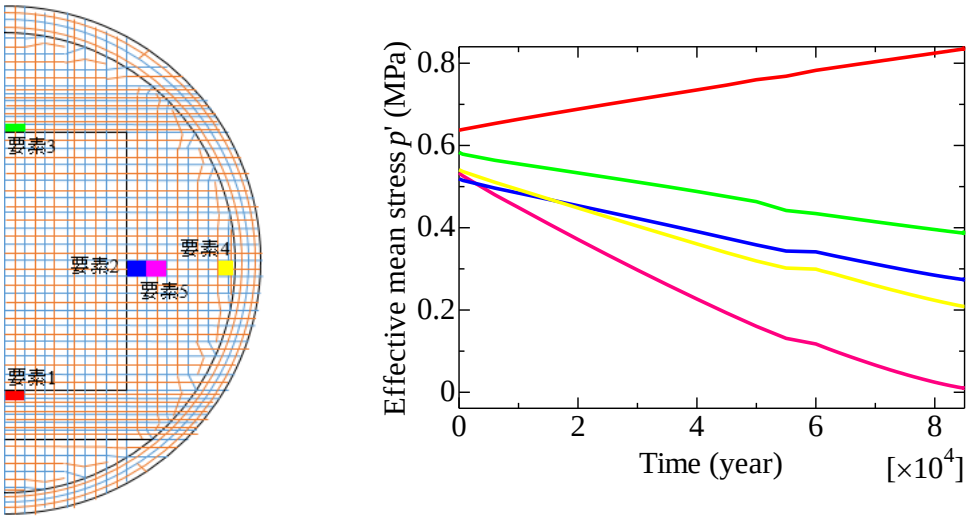


図 5.2.3-24 長期解析②-2 における抽出要素での平均有効応力の履歴

6) 長期解析②-3

再冠水過程解析の結果を引き継いで乾燥密度分布と応力文武の初期状態を不均一とし、化学解析から得られる固相体積変化率と土粒子密度の変化をダイレクトに用いた長期解析②-3

における体積ひずみ分布の変化を図 5.2.3-25 に示す。長期シミュレーション開始から 100 年、1,000 年、10,000 年、そして 85,000 年後の分布図を表示している。比較的初期から 10,000 年に至るまでは、インバートのごく一部に収縮ひずみが発生するが、それ以外の領域に目立った体積変化は見られない。85,000 年後に至ると、長期解析①-3 と同様のモードで、廃棄体近傍の緩衝材おいて収縮ひずみが生じ、その領域の外側において膨潤ひずみが生じている。

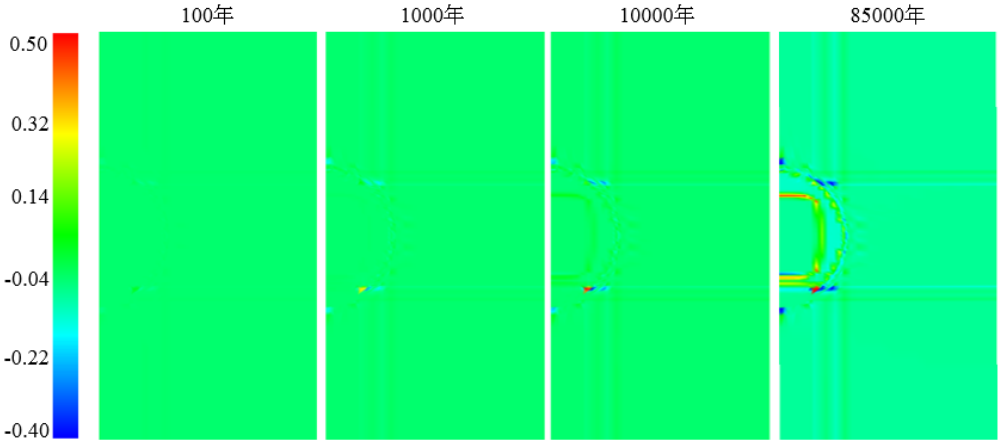


図 5.2.3-25 長期解析②-3 における体積ひずみ分布変化

図 5.2.3-26 に、再冠水過程の前後、および、長期解析における 85,000 年後の乾燥密度分布の変化を示す。再冠水後（長期解析の初期）において上部緩衝材と底部緩衝材のそれぞれについて確認できる乾燥密度の不均一分布は、変質後に、濃淡がより際立った不均一分布へと変化するようである。程度の差はあるが、分布のモードは同様の化学変質条件を仮定した長期解析①-3 と類似している。長期解析①-2 と同様、長期にわたる化学変質条件が 85,000 年後の乾燥密度分布に対して支配的な影響因子になることを示唆している。

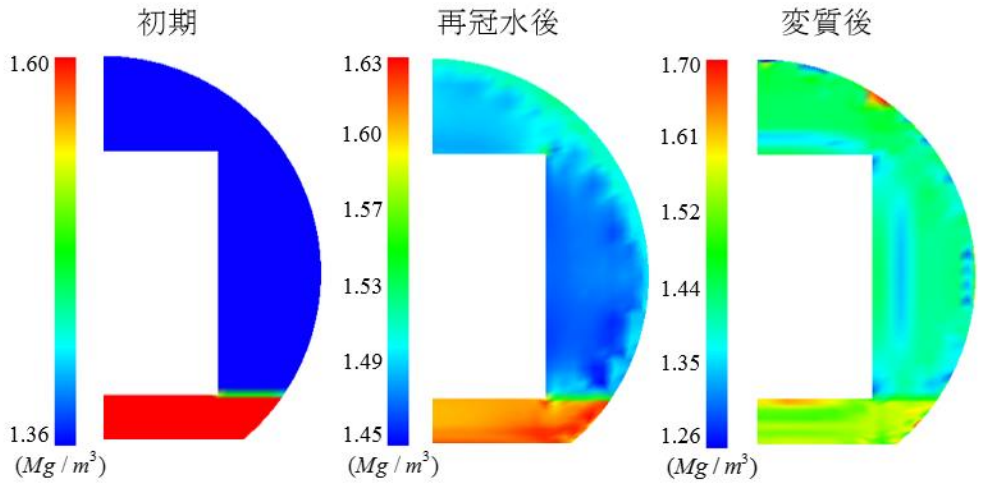


図 5.2.3-26 長期解析②-3 における緩衝材の乾燥密度分布変化

次に、長期解析における初期と 85,000 年後の平均有効応力分布を図 5.2.3-27 に示す。また、緩衝材領域に位置する幾つかの要素の平均有効応力の経時変化を図 5.2.3-28 に示す。図 5.2.3-28 において、右図の線の色は左図中の要素の色に対応している。長期解析①-3 と同様に、緩衝材領域では全体的に、長期解析の初期となる再冠水後の状態から変質後の 85,000 年後に至るまでに、平均有効応力の低下が発生している。

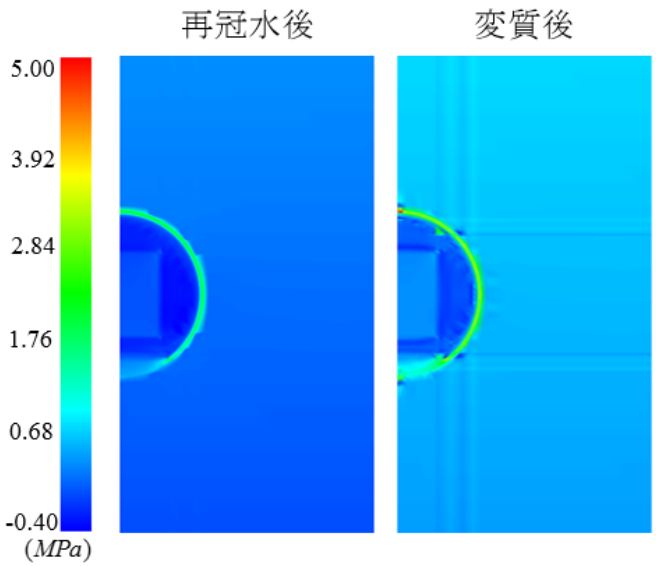


図 5.2.3-27 長期解析②-3 における平均有効応力分布変化

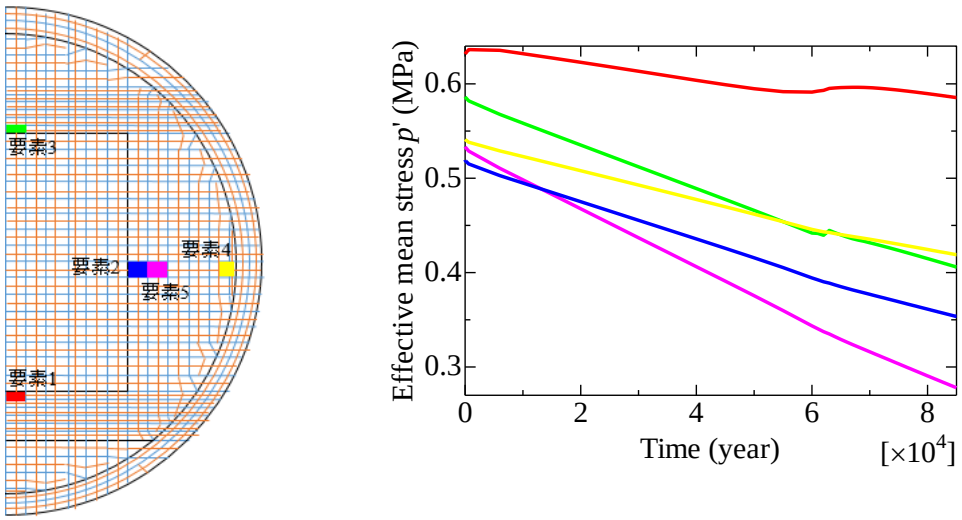


図 5.2.3-28 長期解析②-3 における抽出要素での平均有効応力の履歴

5.2.4　人工バリアの閉鎖後長期の挙動解析（HMC 連成解析）のまとめ

放射性廃棄物の地層処分におけるベントナイト緩衝材の成分であるモンモリロナイトなどの長期にわたる化学的変質が、処分構造物の力学的安定にどのような変化を及ぼすか、そのシナリオの解明のために、本受託研究では、ベントナイト中のモンモリロナイトの化学変質に関する知見に基づいたベントナイト緩衝材の長期的挙動の予測のための力学解析手法を検討した。

処分坑道の二次元断面を解析対象とし、施設が再冠水する前の不飽和状態を解析上の初期条件に採用し、この初期状態を時間軸の起点に採った再冠水過程シミュレーションを実施した。さらに、再冠水後の状態を初期状態に採った長期解析を実施し、化学変質の影響を考慮したうえでの長期の力学性状の変化を解析的に得た。

再冠水過程シミュレーションでは、弾塑性体でモデル化したベントナイト緩衝材に過度な膨潤変形が生じ計算が破綻することを防ぐために仮想境界弾性体を設置した。また、＋300 m の地下水の再冠水履歴を与えるために、解析領域全体について完全排気条件を課した解析を実施した。これらは数値解析上のテクニックであると同時に、実現象から逸脱した条件設定であり、今後見直しを図る必要がある。再冠水過程シミュレーションの結果を概観すると、完全排気条件を課して実施し＋300 m の地下水の再冠水が可能であった再冠水解析②において、緩衝材全域が飽和化し定常状態に至った後も、不均一な乾燥密度分布が残留する結果が得られた。また、再冠水後、乾燥密度は不均一でありながらも、初期乾燥密度よりも高い乾燥密度に残留し、大域的には緩衝材が収縮変形する結果となった。

長期力学シミュレーションでは、化学変質が開始する初期状態として、従来の均一に加え不均一な密度・応力分布を仮定したが、初期分布が長期の力学変状に及ぼす影響は相対的に小さく、化学変質条件がより支配的な要因となることが解析結果から示唆された。再冠水を考慮し、長期の化学変質をも考慮した長期力学解析の結果（長期解析②-3）では、時間が経過したときに残留する乾燥密度の不均一さが認められるが、上部及び側部の緩衝材等に乾燥密度分布が均質な方向の傾向が認められ、かつ乾燥密度の値としては大きな変化はなく、人工バリアの二次元の断面の多くに健全部が維持される傾向が認められた。長期にわたる透水性等の水理挙動は、透水係数が部分的に低下する可能性があるが、人工バリアの二次元断面の中央から外部への方向には多くの健全部があることにより全体として低透水性は維持されるものと考えられる。力学的挙動のうち有効応力の低下の傾向があるが、体積ひずみは変質部において増加するが、他の部分に大きな変化がないことから、人工バリア力学的な安定性の観点からも長期的な成立性を有するものと考えられる。

なお、複雑な事象でありながら限られた解析手法、モデル、条件設定から得られた知見であることから、異なる複数のアプローチによって同様の問題を解析することにより、得られた知見の確からしさを検証する必要があるものと考えられる。加えて、人工バリアのベントナイトの力学挙動の解析に関する今後の課題として、せん断挙動(変形)への化学変質の及ぼす影響、ガス移行挙動によるサクションの変化等の応力場の変化の考慮、セメンテーションの力学挙動モデルへの解析への反映を踏まえた考慮などが挙げられ、検討していく必要がある。

5.3　人工バリアの閉鎖後長期の挙動解析（核種移行解析）

5.3.1　目的及び概要

本事業では、平成 25 年度より TRU 廃棄物の地層処分における人工バリアの長期挙動の評価及びその手法の構築に関する検討を実施している。本業務では、高度化された HMC 連成解析から得られたパラメータを用いた核種移行解析を実施することにより、人工バリアの成立性を考察することを目的とした。

具体的には、平成 28 年度に実施された HMC 連成解析結果[7]から導き出される核種移行パラメータを用いて主要核種の核種移行解析を行い、平成 24 年度[3]の核種移行解析結果、及び第 2 次 TRU レポート[9]（以下、「TRU2 次レポート」と称する）の核種移行解析結果と比較検討した。また、再冠水過程が及ぼす処分場閉鎖後の核種移行への影響についても検討した。加えて、解析結果に基づいて、核種移行に影響が大きい因子及び人工バリアの成立性について考察した。

5.3.2　解析対象

解析対象は、TRU 廃棄物のグループ 2 の人工バリアとした。人工バリアの構成及び処分坑道断面の寸法仕様は、TRU2 次レポート[9]の Gr2-C に準拠した（TRU2 次レポート 3-39 ページ図 3.2.2.2-9 参照）。

5.3.3　解析ケース

表 5.3.3-1 に解析ケースを示す。解析ケースは、TRU2 次レポートの再現性を確認する「H29 核種ケース 1」、平成 24 年度報告書の化学解析ケース 2 の条件に相当し、以降のケースとの比較のベースとする「H29 核種ケース 2」、平成 28 年度報告書において化学解析ケース 2 と弱連成した力学解析結果に基づくパラメータを用いる「H29 核種ケース 3」及び「H29 核種ケース 4」、さらに H29 核種ケース 5 及び H29 核種ケース 6 の計 6 ケースとした。

表 5.3.3-1　核種移行解析ケースにおける条件設定

解析ケース	インベントリ	緩衝材			セメント		その他(EDZ,母岩)	水理条件	備考
		密度	拡散係数	分配係数	溶解度	分配係数			
H29 核種ケース 1	TRU2※1	TRU2※1	TRU2※1	TRU2※1	TRU2※1	TRU2	TRU2※1	TRU2※1	第 2 次 TRU レポートレファレンスケースの設定に従う
H29 核種ケース 2	NUMO※2	H28 化学ケース 2※3	H28 化学ケース 2※3	TRU2 各層個別に pH で設定	TRU2 各層個別に pH で設定※8	TRU2 各層個別に pH で設定※9	TRU2※1	H28 化学ケース 2※3	前フェーズ[3]相当（比較対象）
H29 核種ケース 3	NUMO※2	H28 力学 CASE_02※4	H28 力学 CASE_02※4	TRU2 各層個別に pH で設定	TRU2 各層個別に pH で設定※8	TRU2 各層個別に pH で設定※9	TRU2※1	H28 力学 CASE_02※4	昨年度力学解析に基づくパラメータスタディ
H29 核種ケース 4	NUMO※2	H28 力学 CASE_06※5	H28 力学 CASE_06※5	TRU2 各層個別に pH で設定	TRU2 各層個別に pH で設定※8	TRU2 各層個別に pH で設定※9	TRU2※1	H28 力学 CASE_06※5	昨年度力学解析に基づくパラメータスタディ（緩衝材中の二次鉱物の生成を考慮しない）
H29 核種ケース 5	NUMO※2	※6	※6	TRU2 各層個別に pH で設定	TRU2 各層個別に pH で設定※8	TRU2 各層個別に pH で設定※9	TRU2※1	※6	上記ケース 4 で最も変質した物性を緩衝材の全領域に適用
H29 核種ケース 6	NUMO※2	※6	※6	TRU2 各層個別に pH で設定	TRU2 各層個別に pH で設定※8	TRU2 各層個別に pH で設定※9	※7	※7	上記ケース 5 に対し母岩及び EDZ の水理条件を変更

※1）第 2 次 TRU レポートのレファレンスケースの条件
※2）NUMO-TR-14-03[16]
※3）平成 28 年度報告書の化学解析ケース 2 の結果（平成 24 年度報告書と同等の手法・条件）を用いた
※4）平成 28 年度報告書において化学解析ケース 2 と弱連成した力学解析 CASE_02 の結果を用いた（具体的な物性値はセンター殿から提示）
※5）平成 28 年度報告書において化学解析ケース 2 と弱連成した力学解析 CASE_06 の結果を用いた（具体的な物性値はセンター殿から提示）
※6）力学解析 CASE_06 の結果のうち、最も変質の進んだ部位・時刻のパラメータを緩衝材の全領域及び全時刻に適用
※7）NUMO セーフティケースに関する外部専門家ワークショップ（2016）[17]の深成岩・処分場スケールの岩盤の透水係数、動水勾配を適用
※8) SEF 補正を実施
※9) SRF 補正を実施

5.3.4　解析条件

(1)　インベントリ

核種移行解析におけるインベントリとして、TRU2 次レポートのレファレンスケースの再現性を確認する H29 核種ケース 1 においては、TRU2 次レポートに記載されるインベントリ（表 5.3.4-1）を使用した。その他の解ケースにおいては、NUMO-TR-14-03[16]のインベントリを採用した（表 5.3.4-2）。

表 5.3.4-1　核種インベントリ[Bq]（25 年貯蔵後、TRU2 次レポートの情報に基づき表を作成）

核種	Gr2-C	Gr2-B
C-14	5.0E+14	3.3E+13
Cl-36	8.5E+12	1.8E+08
Co-60	5.7E+16	1.8E+15
Ni-59	7.0E+15	2.3E+14
Ni-63	9.6E+17	2.5E+16
Se-79	2.2E+12	0.0E+00
Sr-90	2.4E+17	1.6E+15
Zr-93	2.8E+14	1.6E+13
Nb-94	2.5E+15	9.2E+13
Mo-93	5.2E+13	0.0E+00
Tc-99	6.1E+14	7.0E+11
Pd-107	5.1E+11	0.0E+00
Sn-126	3.6E+12	0.0E+00
I-129	1.7E+11	1.2E+09
Cs-135	2.3E+12	1.0E+11
Cs-137	2.9E+17	1.2E+16
Cm-244	2.9E+15	1.1E+13
Pu-240	1.6E+15	2.5E+13
U-236	9.1E+11	1.5E+10
Th-232	4.9E+04	1.8E+01
Ra-228	4.7E+04	1.2E+01
Th-228	2.7E+12	1.0E+01
Cm-245	7.6E+11	0.0E+00
Pu-241	7.1E+17	1.1E+16
Am-241	1.1E+16	1.4E+14
Np-237	1.2E+12	1.1E+10
U-233	4.8E+09	1.2E+06
Th-229	1.4E+07	1.4E+03
Cm-246	4.0E+08	0.0E+00
Pu-242	6.7E+12	0.0E+00
U-238	7.6E+11	3.2E+10
U-234	5.5E+12	2.8E+11
Th-230	1.8E+08	2.9E+07
Ra-226	9.4E+05	1.6E+05
Pb-210	2.1E+05	3.4E+04
Am-243	1.9E+14	4.1E+11
Pu-239	9.8E+14	2.3E+13
U-235	5.4E+10	3.5E+09
Pa-231	3.2E+07	1.9E+06
Ac-227	1.1E+07	5.8E+05

表 5.3.4-2　核種インベントリ[Bq]（NUMO-TR-14-03 の情報に基づき表を作成）

核種	グループ2（25年後）
C-14	5.9E+14
Cl-36	9.2E+12
Co-60	7.2E+16
Ni-59	7.5E+15
Ni-63	1.1E+18
Se-79	3.2E+12
Sr-90	3.2E+17
Zr-93	3.7E+14
Nb-94	2.6E+15
Mo-93	5.6E+13
Tc-99	6.9E+14
Pd-107	5.5E+11
Sn-126	3.8E+12
I-129	2.6E+11
Cs-135	3.6E+12
Cs-137	4.1E+17
Cm-244	6.0E+15
Pu-240	2.7E+15
U-236	1.0E+12
Th-232	1.3E+03
Ra-228	8.1E+02
Th-228	6.9E+02
Cm-245	8.6E+11
Pu-241	1.9E+17
Am-241	1.9E+16
Np-237	2.5E+12
U-233	5.6E+09
Th-229	1.3E+07
Cm-246	0.0E+00
Pu-242	1.3E+13
U-238	8.6E+11
U-234	8.1E+12
Th-230	2.5E+08
Ra-226	1.1E+06
Pb-210	2.0E+05
Am-243	1.8E+15
Pu-239	1.7E+15
U-235	6.1E+10
Pa-231	3.2E+07
Ac-227	1.0E+07

(2)　解析モデル体系

本業務で使用した解析モデルは、TRU2 次レポートに記述されたモデルをベースとして解析環境 GoldSim[18]を用いて構築した。TRU2 次レポートでは、廃棄体から溶出した核種が充填材、緩衝材、掘削影響領域（EDZ)、母岩、断層を順次経由して生物圏に至る移行経路が考慮されている。

本業務における核種移行解析モデルは、基本的に TRU2 次レポートの解析体系に準じて構築した。本検討では人工バリアの性能に着目するが、人工バリアの変質による線量への影響も確認するため、各ケースにおいて人工バリア、天然バリア及び断層までモデル化し生物圏における線量を評価した。

核種移行場として想定する各領域の概念モデルを以下に示す。

1）廃棄体及び充填材

廃棄体グループ 2 は、TRU2 次レポートにおいて酸化被膜等の領域ごとにインベントリの割合及び溶出期間が設定されている（TRU2 次レポート 4-133 ページ表 4.5.2-1 及び 4-134 ページ表 4.5.2-2 参照)。廃棄体はセメント系充填材（モルタル）で覆われており、廃棄体か

ら溶出した核種は充填材中で沈殿・溶解（瞬時／可逆／同位体間での溶解度の分配を仮定）、収着（瞬時／線形／可逆を仮定）、移流・分散、及び拡散する。また核種の崩壊連鎖を考慮する。

2) 緩衝材

緩衝材中のセメント充填材から移行してきた核種は、移流／分散、拡散により移行するとともに緩衝材に収着するとした。緩衝材中ではすべての核種が可溶性であるとして沈殿は考慮しなかった。緩衝材の外側に達した核種は掘削影響領域（EDZ）を通過する地下水と瞬時に混合し、その全量が母岩に移行するとした。EDZ 中の間隙は全て水で満たされていると仮定し、沈殿、収着は考慮しなかった。また、支保工での核種移行は保守的に無視した。

以上で述べた人工バリアの概念モデルに関し、TRU2 次レポートで用いられたモデルでは、廃棄体領域を含むセメント系材料の領域は単一のミキシングセルとして扱われているため、「H29 核種ケース 1」ではこれと同様のモデル化を行った（図 5.3.4-1 参照）。

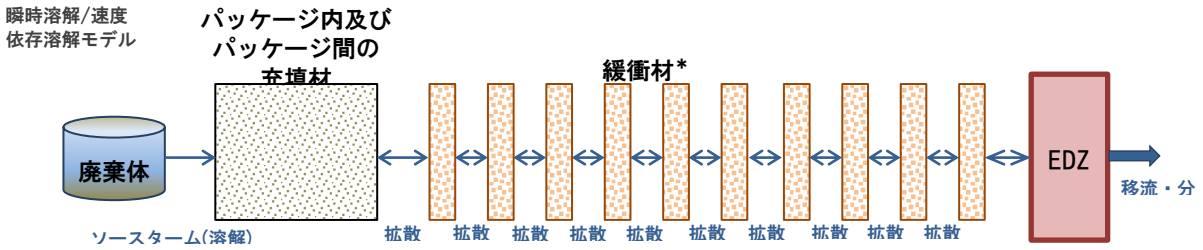


図 5.3.4-1 「H29 核種ケース 1」における人工バリア核種移行解析モデルの概念

＊上図の緩衝材セルの分割は概念を示すものであり、実際の分割数は必ずしも図の通りではない。

一方、「H29 核種ケース 2」以降のケースで用いる核種移行モデルでは、セメント領域を複数のセルで連続する核種移行経路として取り扱った（図 5.3.4-2 参照）。この際、化学解析におけるメッシュ分割を考慮し、核種移行解析においてはセメント領域及び緩衝材領域をそれぞれ 10 の物性区間にわけてモデル化し、それぞれの領域に対して化学的変質や力学状態の時間変化に対応した物性が考慮できるモデルを構築した（図 5.3.4-3 参照）。

なお、廃棄体から溶出した核種は、廃棄物層（平成 24 年度の検討と同様に、充填材領域の外周 0.3m 厚さの区間を除いた全領域）にセルの体積に応じて一様に配分されるように設定した。

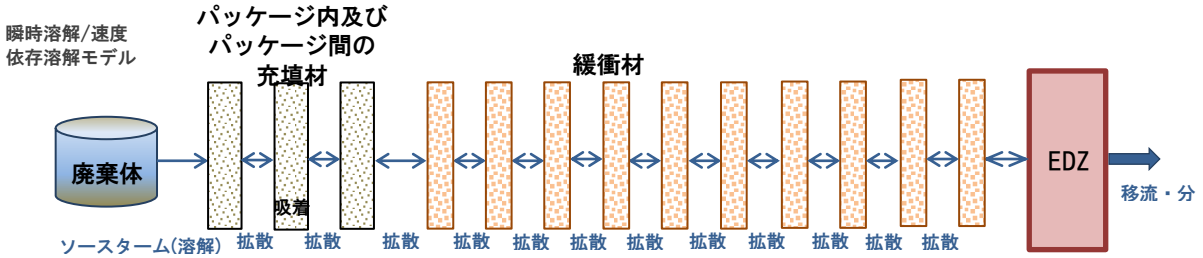


図 5.3.4-2 「H29 核種ケース 1」以外のケースにおける人工バリア核種移行解析モデルの概念

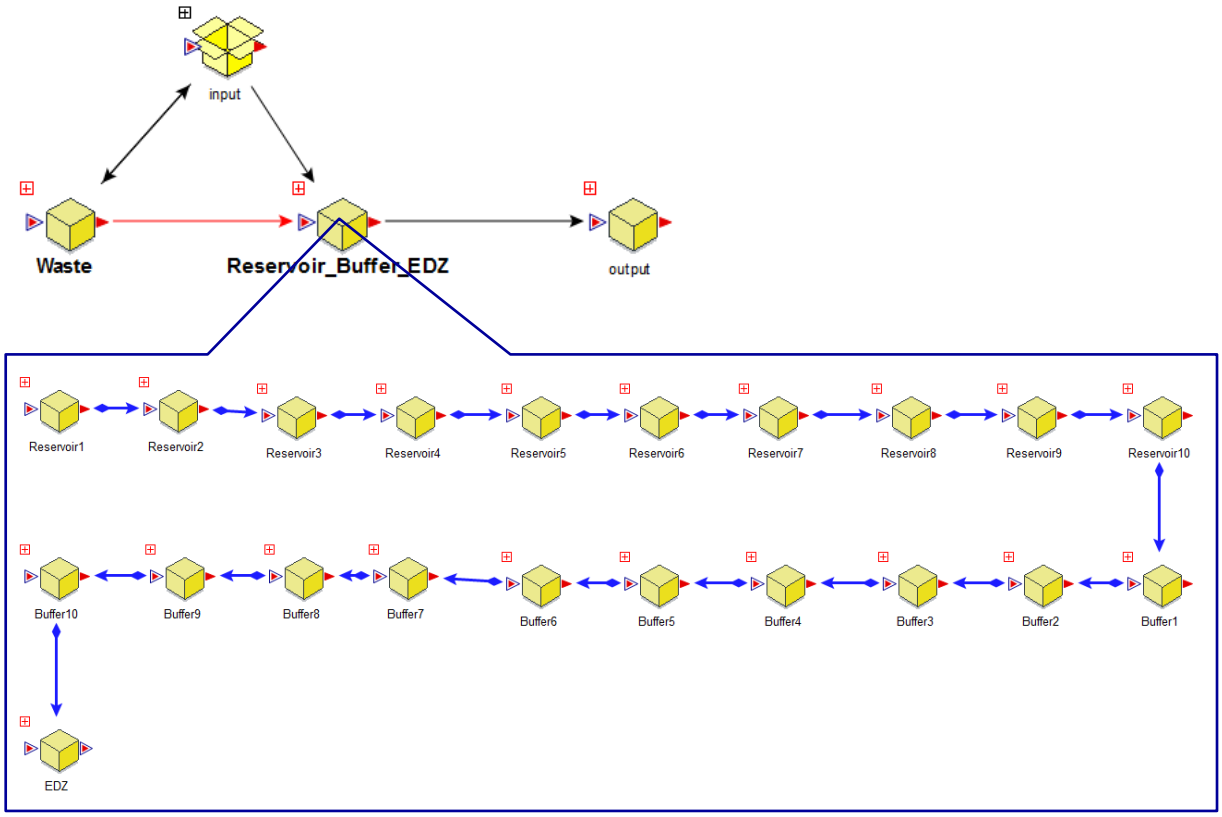


図 5.3.4-3　セメント領域及び緩衝材領域を 10 分割した GoldSim モデルの実装イメージ

3) 母岩

母岩は一次元平行平板モデル（高レベル第 2 次取りまとめ[19]の分冊Ⅲ Ⅳ-36 ページ図 4.2.2-1 参照）重ね合わせで表現し、透水量係数の異なる複数の亀裂の集合として表現した。掘削影響領域から母岩へ移行した核種は、亀裂中を移流・分散によって移行するとした。また、亀裂中の核種は拡散により岩石基質部へ移行（マトリクス拡散）し、岩石基質部の鉱物表面へ収着することにより遅延されるとした。母岩中では核種の崩壊連鎖は考慮するが沈殿は考慮しなかった。

一次元平行平板モデルの重ね合わせ（高レベル第 2 次とりまとめの分冊Ⅲ（英語版）V-51 ページ Figure5.3.2-2 参照）では、各亀裂の透水量係数分布を複数の区間に分割し、分割した各区間の分布確率で重みづけされた移行率が亀裂へ移行する。各亀裂中を移行した核種は母岩外側で重ね合わされ、断層へ移行する。

4) 断層

断層中の核種移行は、母岩と同様に一次元平行平板モデルを用いた。母岩から断層へ移行した核種は、断層中を移流・分散によって移行するとした。また断層中の核種は拡散により基質部へ移行（マトリクス拡散）し、基質部の鉱物表面へ収着することにより遅延されると

した。断層中では核種の崩壊連鎖は考慮するが、沈殿は考慮しなかった。

5) 生活圏

生活圏は、第 2 次 TRU レポートレファレンスケースの再現性を確認する解析において、実効線量[Sv/y]を算出するために考慮した。ただし、その方法は、第 2 次 TRU レポートと同様、生活圏評価モデル（河川水／平野モデル、農作業従事者グループの移行経路）により別途算定された実効線量への換算係数（[Sv/y]/[Bq/y]）を断層からの核種移行率[Bq/y]に乗じることによるものとした。

(3) 解析パラメータ

1) TRU2 次レポートの核種移行データ

第 2 次 TRU レポートの再現性を確認する「H29 核種ケース 1」では、レポートに記載された同じ解析パラメータを用いた。

TRU2 次レポートのパラメータとして、充填材領域中の各元素の溶解度（TRU2 次レポート 4-135 ページ表 4.5.2-5 参照）、緩衝材中の核種の実効拡散係数（TRU2 次レポート 4-136 ページ表 4.5.2-6 参照）、充填材に対する各元素の収着分配係数（TRU2 次レポート 4-138 ページ表 4.5.2-7 参照）、緩衝材に対する各元素の収着分配係数（TRU2 次レポート 4-139 ページ表 4.5.2-8 参照）、及び、人工バリア内の地下水ダルシー流速及び掘削影響領域の地下水流量（TRU2 次レポート 4-140 ページ表 4.5.2-10 参照）を使用した。これらのパラメータは、解析期間中において変化しないものとした。これら以外の人工バリアに関する TRU2 次レポートの解析パラメータ（固定値）は以下の通りとした。

- 充填材の間隙率：0.19[-]
- 充填材の乾燥密度：2090[kg/m^3]
- 充填材中の実効拡散係数：8E-10[m^2/s]
- 緩衝材の間隙率：0.4[-]
- 緩衝材の乾燥密度：1600[kg/m^3]

また、母岩及び断層に対する元素の収着分配係数、母岩及び断層中での核種移行解析データ、さらに線量への換算係数についても、TRU2 次レポートのパラメータを使用した（それぞれ、TRU2 次レポート 4-145 ページ表 4.5.2-11、4-147 ページ表 4.5.2-12、4-148 ページ表 4.5.2-13 参照）。

2) RAMDA の核種移行データ

「H29 核種ケース 2」以降の解析ケースでは、人工バリア材料（セメント系充填材及びベントナイト系緩衝材）の密度、空隙率、拡散係数、分配係数、溶解度、さらには地下水流速が経時的に変化するよう設定した。

これらのパラメータの設定にあたっては、平成 28 年度に実施された化学解析及び力学解析の結果に基づく設定値を用いた。この際、地下水化学条件（間隙水の pH）に依存する溶解

度及び分配係数については、RAMDA（JAEA-Review2006-011）[20]の設定に準拠して設定した。具体的には、平成 24 年度の解析手法[3]を踏襲し以下のように設定した。

- セメント系材料の溶解度及び分配係数の設定については、化学解析から得られた pH 値に基づき、セルごとにモルタル層の pH が 12.5 を超える場合では Region-Ⅰの値、pH 12.5 以下では Region-Ⅱの値を使用した。これは、化学解析及び HMC 連成解析期間である 10 万年間においてモルタル層のほとんどの部分の pH が 12.4 より高く、RAMDA の設定において pH 11.4＜pH＜12.5 に対応する Region-Ⅲ溶液のパラメータより、pH≒12.5 に対応する Region-Ⅱ溶液のパラメータを使った方が合理的と判断したためである。
- 緩衝材の分配係数は、化学解析から得られた pH 値に基づき、セルごとに<pH11 または pH11<のいずれかに対応する値を使用した。

なお、モンモリロナイト含有量の変化により緩衝材の収着性能は変化することが想定されるが、本検討においては化学解析から得られたモンモリロナイト量と緩衝材の分配係数は対応させていない。緩衝材中のモンモリロナイト量に対応した分配係数への設定方法、及びその影響については今後の検討課題と考えられる。

RAMDA の設定値は、充填剤中の各元素の溶解度は RAMDA8 ページ表-4、セメントモルタルに対する収着分配係数は RAMDA19 ページの表-8、ベントナイトに対する収着分配係数は RAMDA31 ページの表-12 の値をそれぞれ用いた。なお、本検討では降水系地下水（FRHP）を解析対象とした。

3) 地球化学解析及び力学解析の結果

「H29 核種ケース 2」以降の解析ケースにおける入力パラメータは、平成 28 年度実施の地球化学解析及びこれと弱連成した力学解析結果に基づいて設定した。以下にそれらの結果を示す。

なお、核種移行解析において、充填材及び緩衝材はそれぞれ 10 個のセルに分割した（図 5.3.4-4）。また、地球化学解析及び力学解析の評価期間は 1E+5 年までであり、核種移行解析における 1E+5 年以降の評価においては、1E+5 年での値が継続するものとして取り扱った。

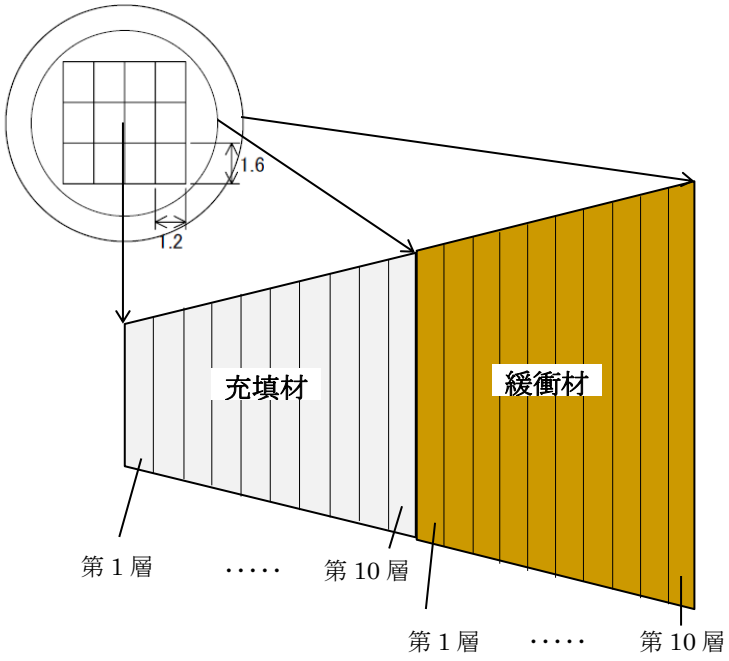


図 5.3.4-4　充填材及び緩衝材のセルの分割イメージ

a. H28 化学解析ケース 2

H28 化学解析ケース 2 の解析結果を、以下の核種移行パラメータの設定に適用した。

・「H29 核種ケース 2」の充填材及び緩衝材のパラメータ
・「H29 核種ケース 3」の充填材のパラメータ及び緩衝材の分配係数
・「H29 核種ケース 4」の充填材のパラメータ及び緩衝材の分配係数

H28 化学解析ケース 2 の解析体系を図 5.3.4-5 に示す。解析メッシュは、水平方向に緩衝材で 10 分割、充填材で 20 分割されているため、緩衝材については化学解析の 1 メッシュの結果を核種移行解析の入力に適用し、充填材では隣り合うメッシュ 2 個分の平均値を核種移行解析の入力に適用することとした。

図 5.3.4-6～図 5.3.4-17 に H28 化学解析ケース 2 の解析結果を示す。

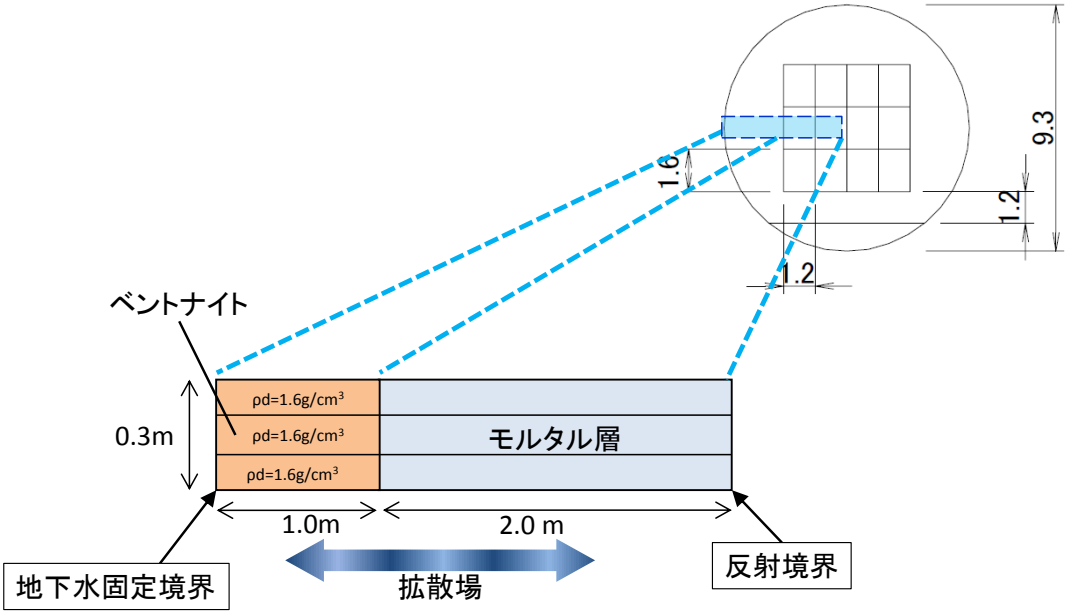


図 5.3.4-5　H28 化学解析ケース 2 の解析体系

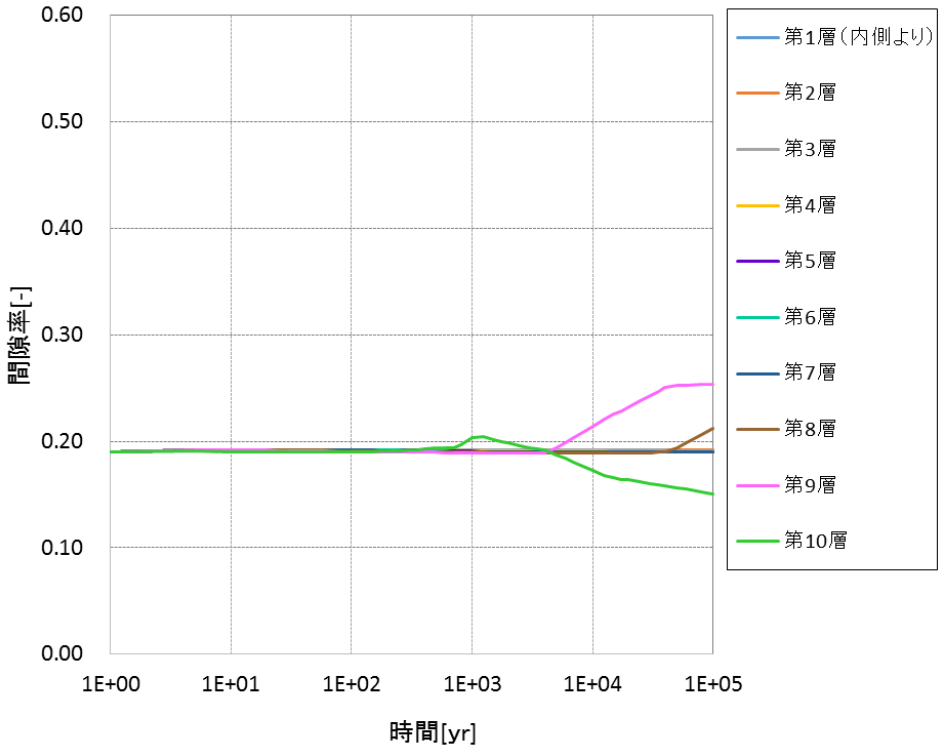


図 5.3.4-6　充填材の間隙率の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

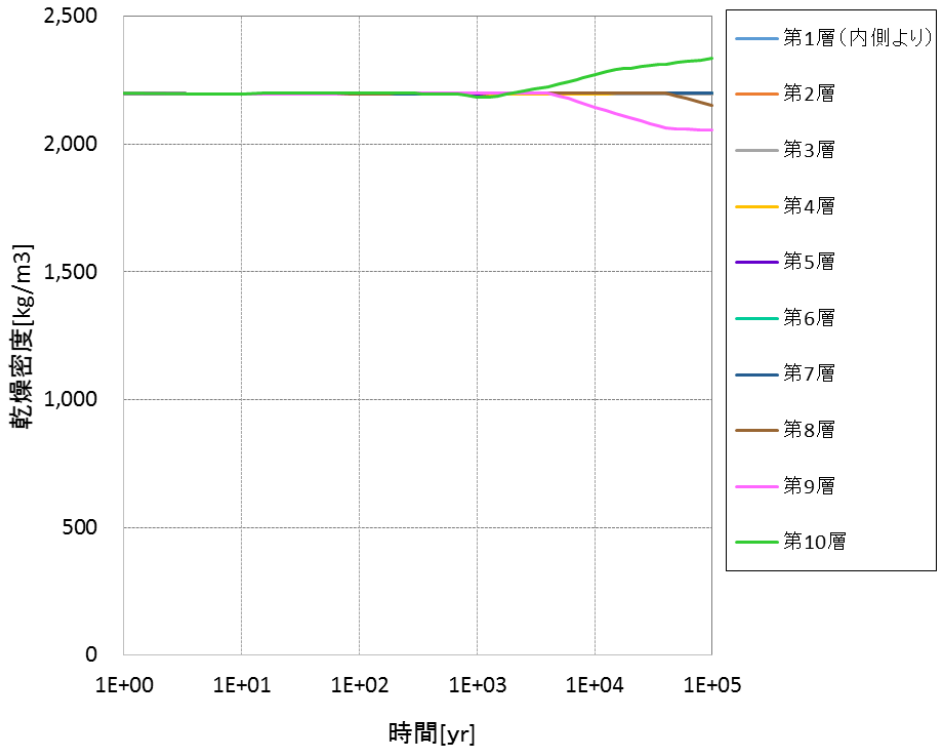


図 5.3.4-7　充填材の乾燥密度の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

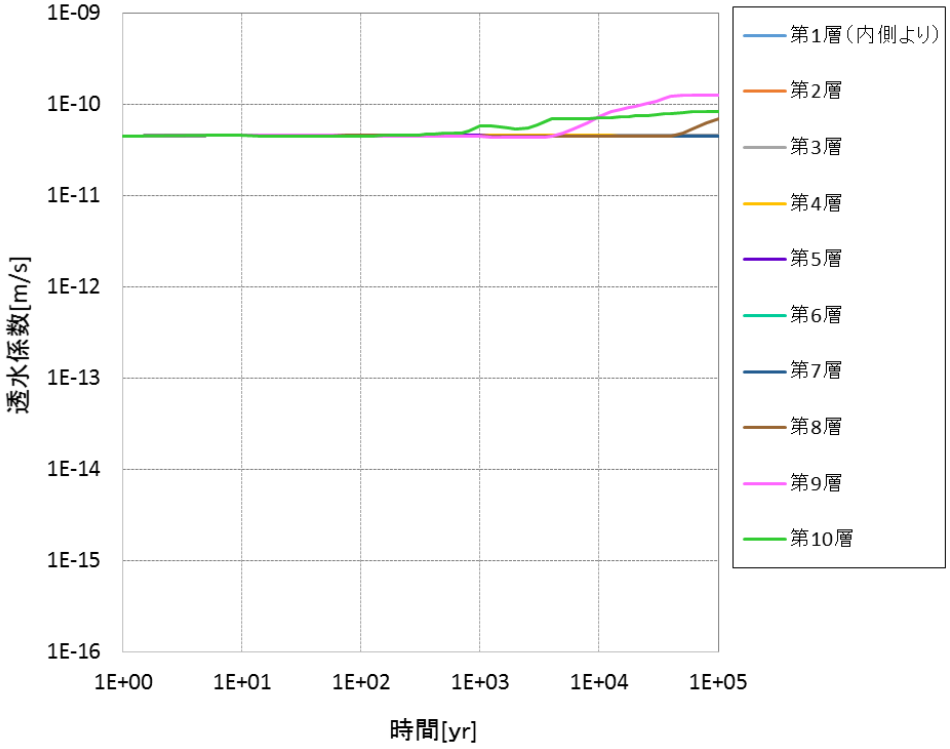


図 5.3.4-8　充填材の透水係数の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

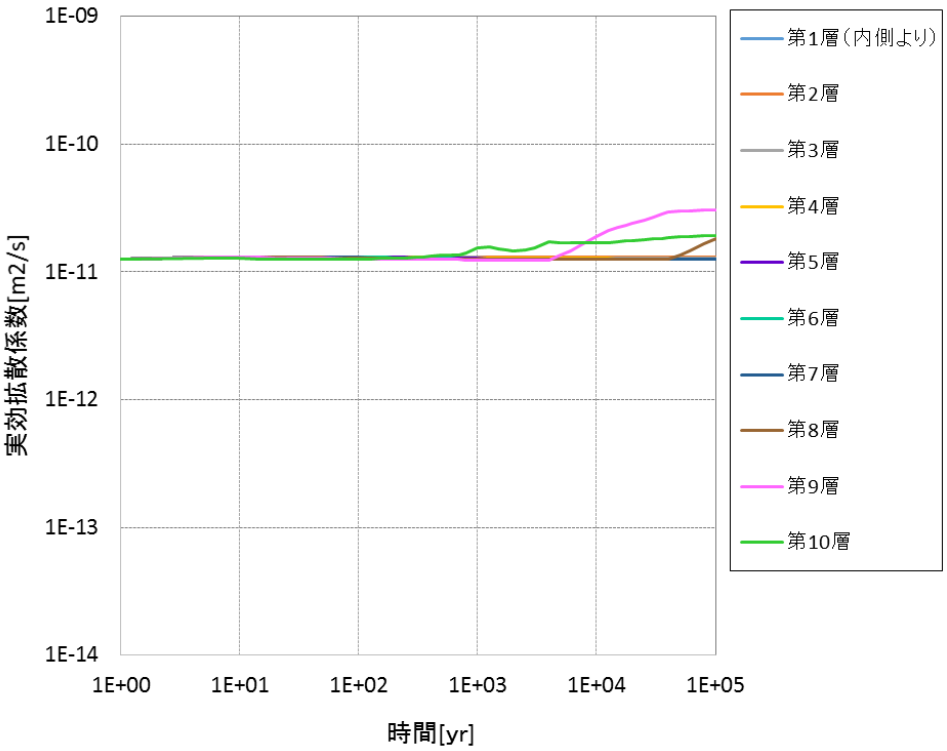


図 5.3.4-9　充填材の実効拡散係数の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

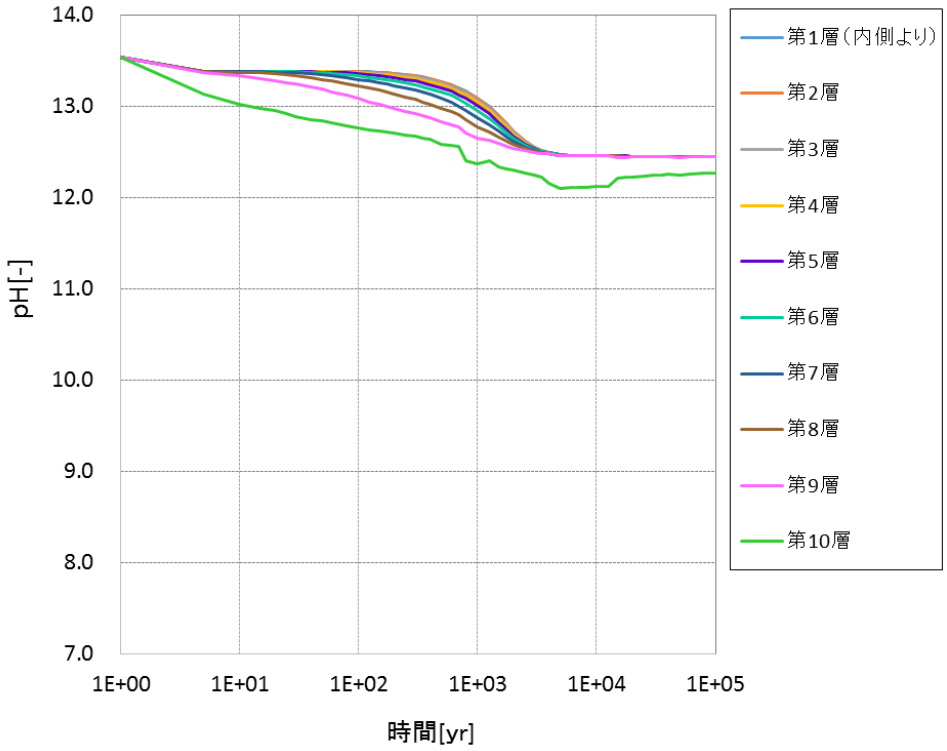


図 5.3.4-10　充填材の pH の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

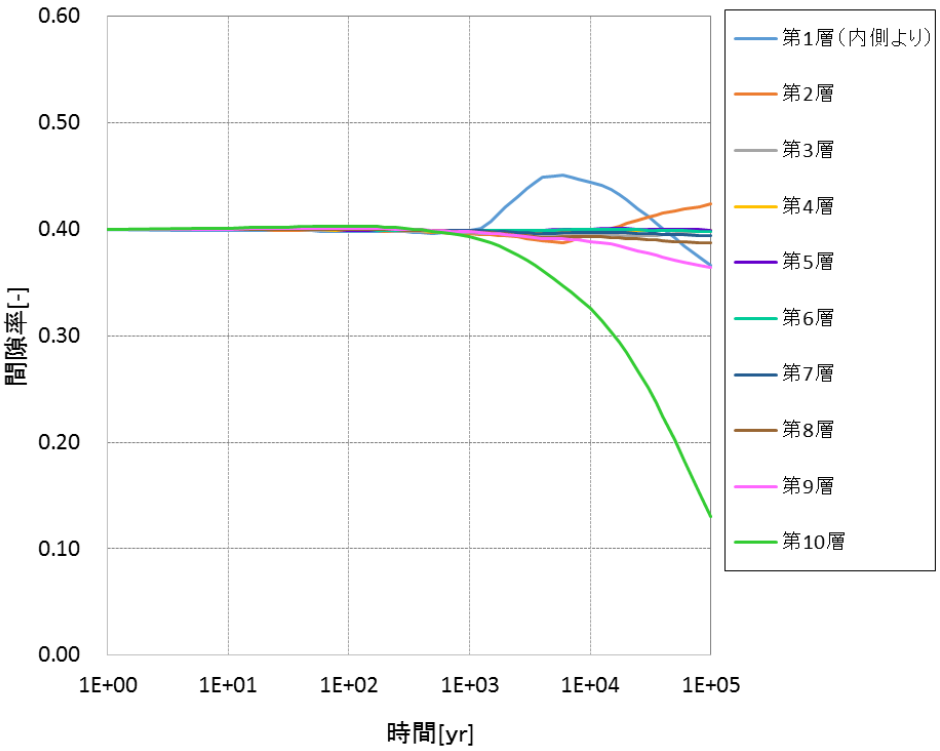


図 5.3.4-11　緩衝材の間隙率の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

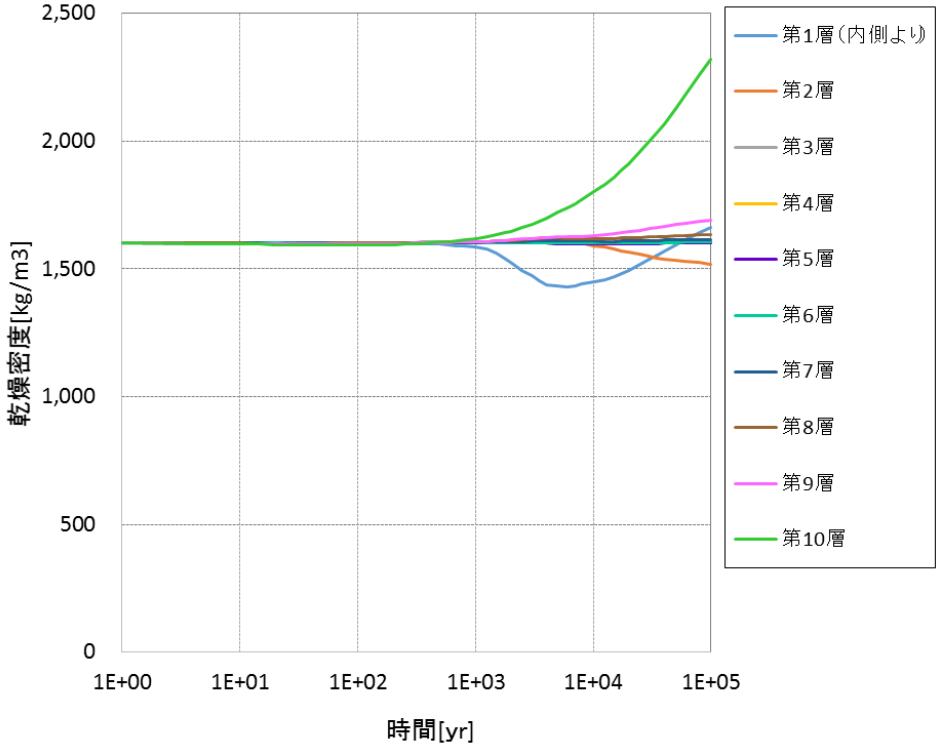


図 5.3.4-12　緩衝材の乾燥密度の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

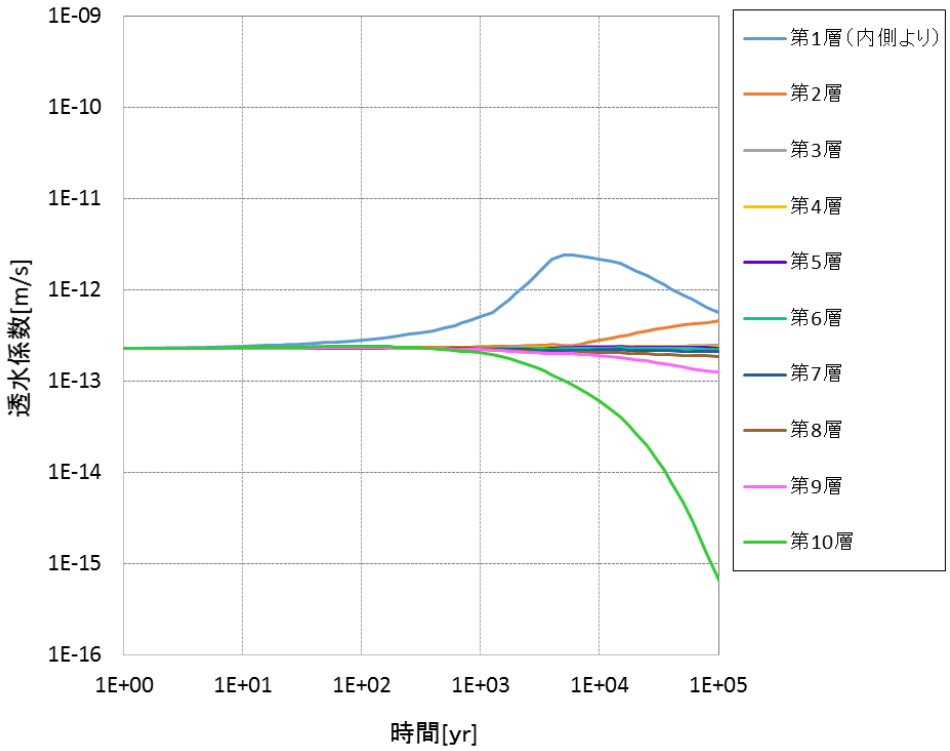


図 5.3.4-13　緩衝材の透水係数の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

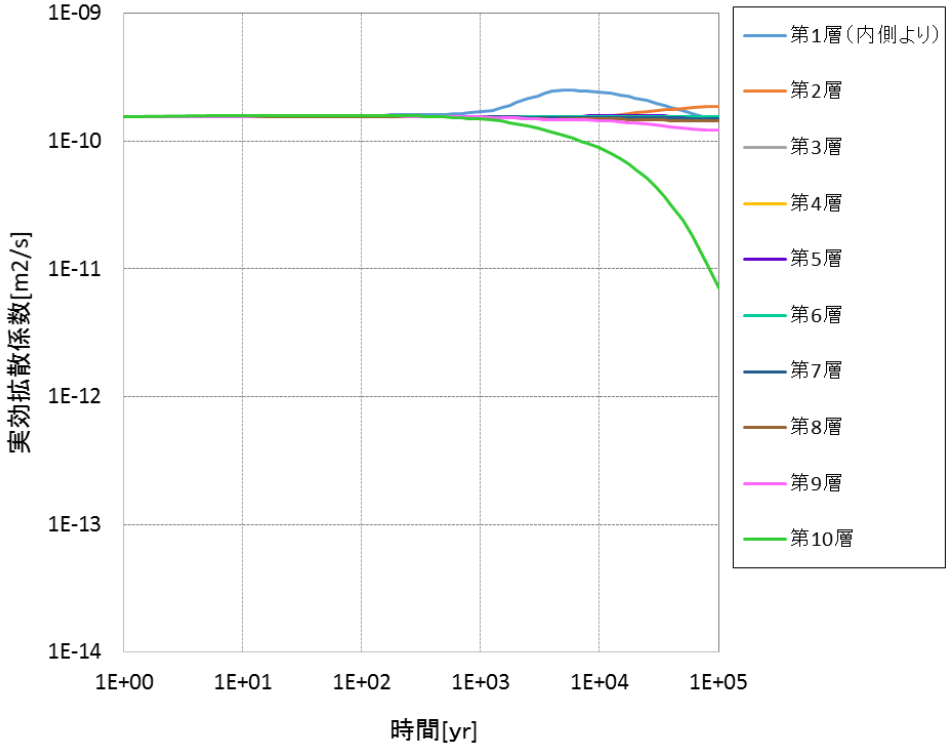


図 5.3.4-14　緩衝材の実効拡散係数（中性核種）の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

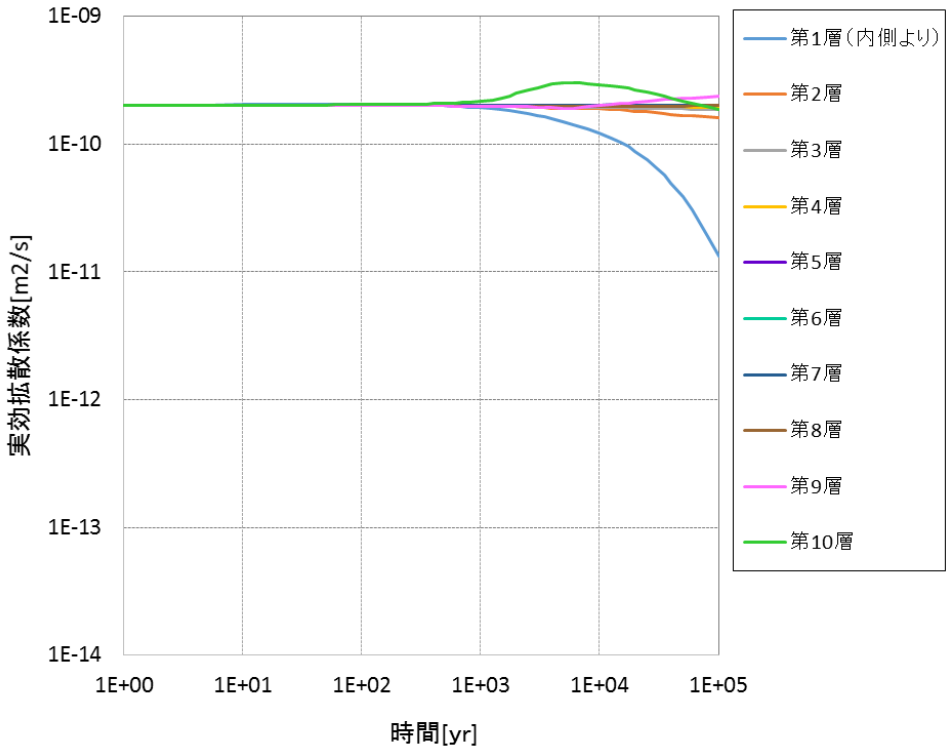


図 5.3.4-15　緩衝材の実効拡散係数（陽イオン核種）の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

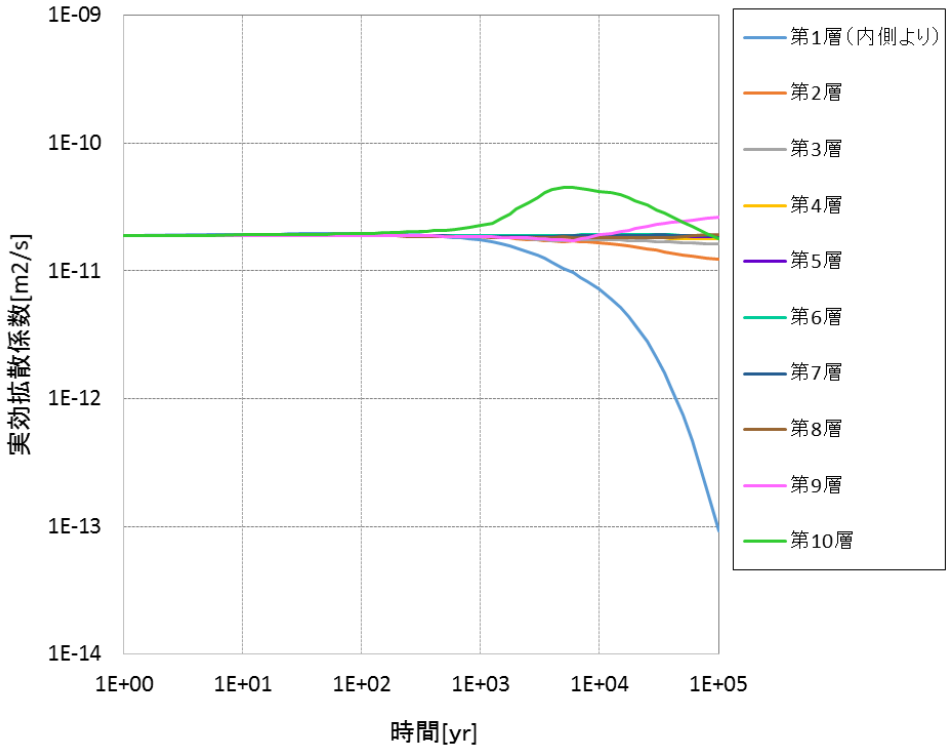


図 5.3.4-16　緩衝材の実効拡散係数（陰イオン核種）の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

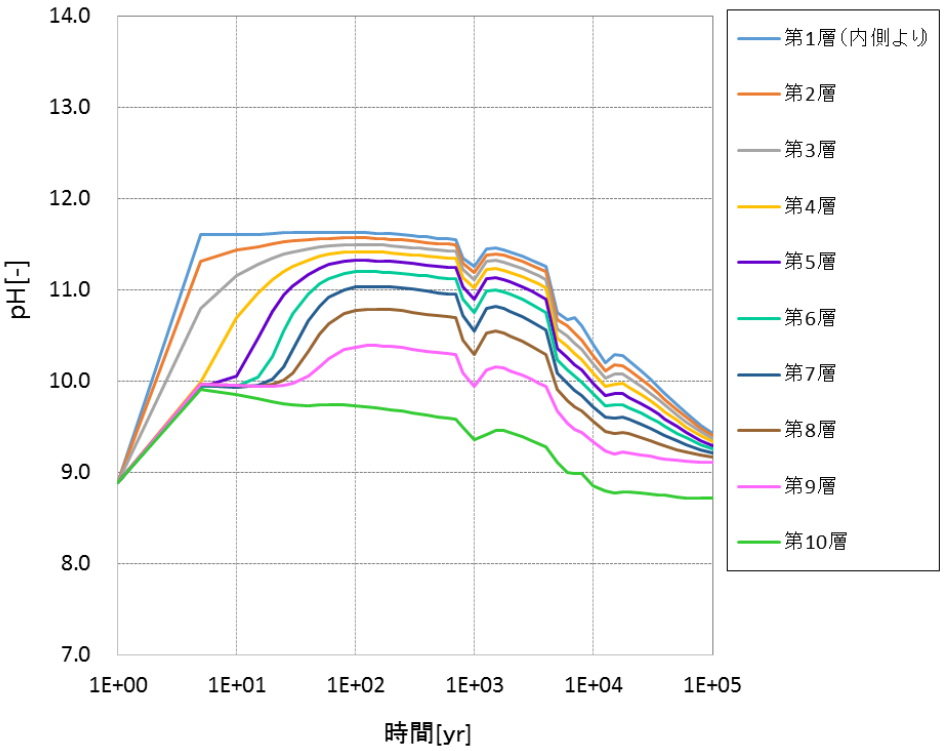


図 5.3.4-17　緩衝材の pH の時間変化（H28 化学解析ケース 2）

b. H28 力学 CASE_02

H28 力学解析 CASE_02 の解析結果を、「H29 核種ケース 3」の緩衝材中の核種移行パラメータの設定に適用した。

H28 力学 CASE_02（及び後述の H28 力学 CASE_06）におけるメッシュ分割は、図 5.3.4-18 に示す通り鉛直方向に 6 分割、水平方向に 20 分割である。核種移行解析においては、鉛直方向の結果を平均し、また、水平方向の隣り合う 2 列分の解析結果の平均をとることによって 10 層の入力パラメータを設定した。

図 5.3.4-19～図 5.3.4-24 に H28 力学解析 CASE_02 の解析結果を示す。

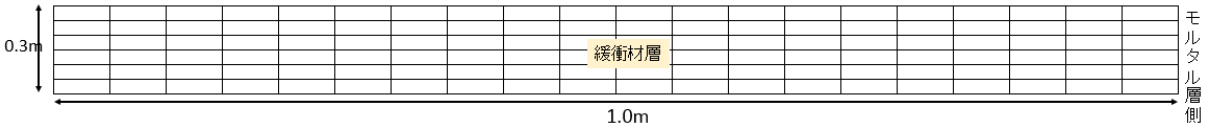


図 5.3.4-18　力学解析におけるメッシュ分割

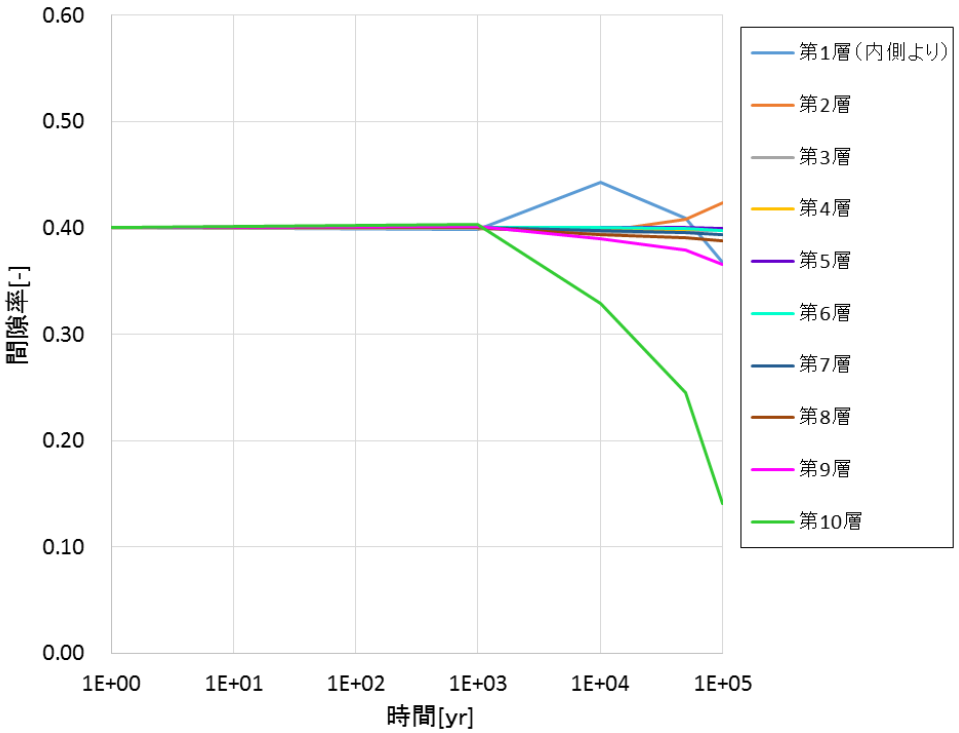


図 5.3.4-19　緩衝材の間隙率の時間変化（H28 力学 CASE_02）

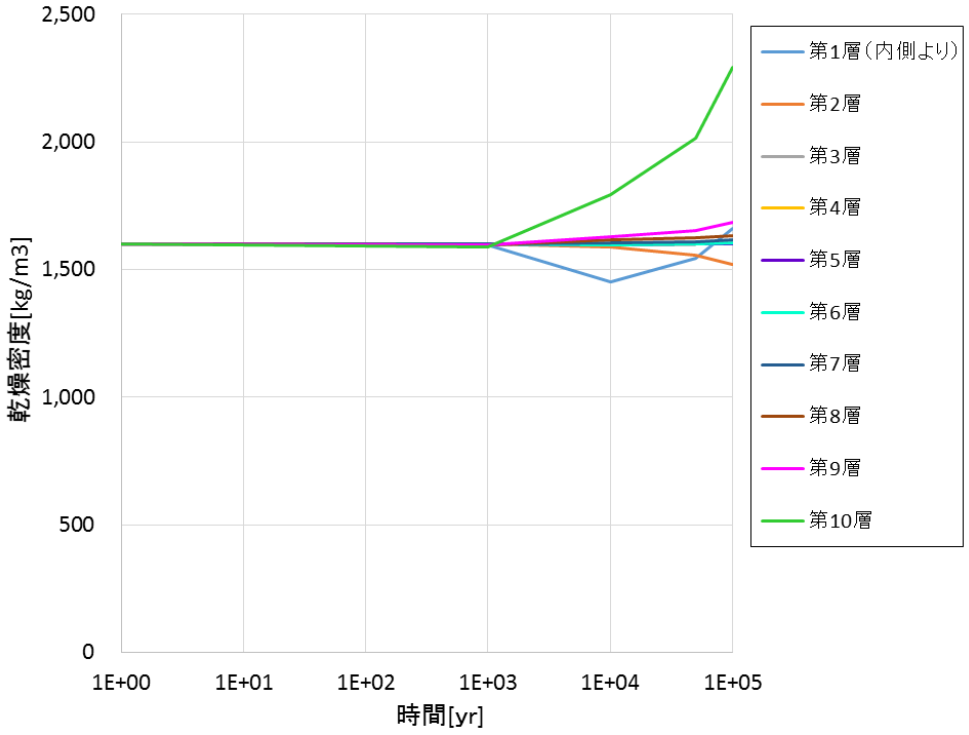


図 5.3.4-20　緩衝材の乾燥密度の時間変化（H28 力学 CASE_02）

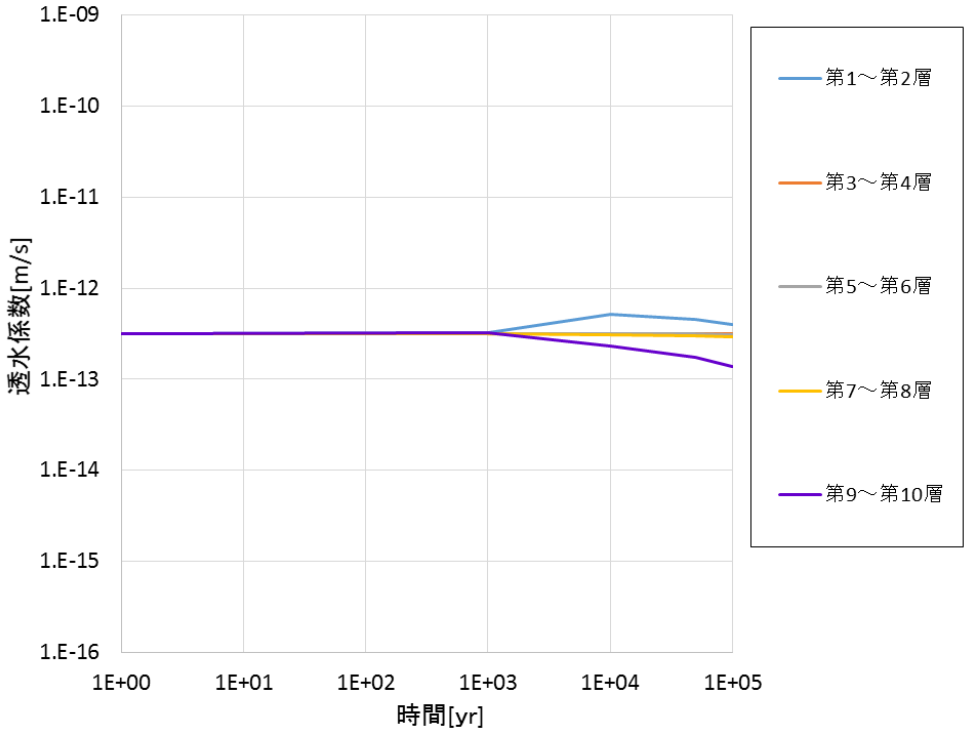


図 5.3.4-21　緩衝材の透水係数の時間変化（H28 力学 CASE_02）

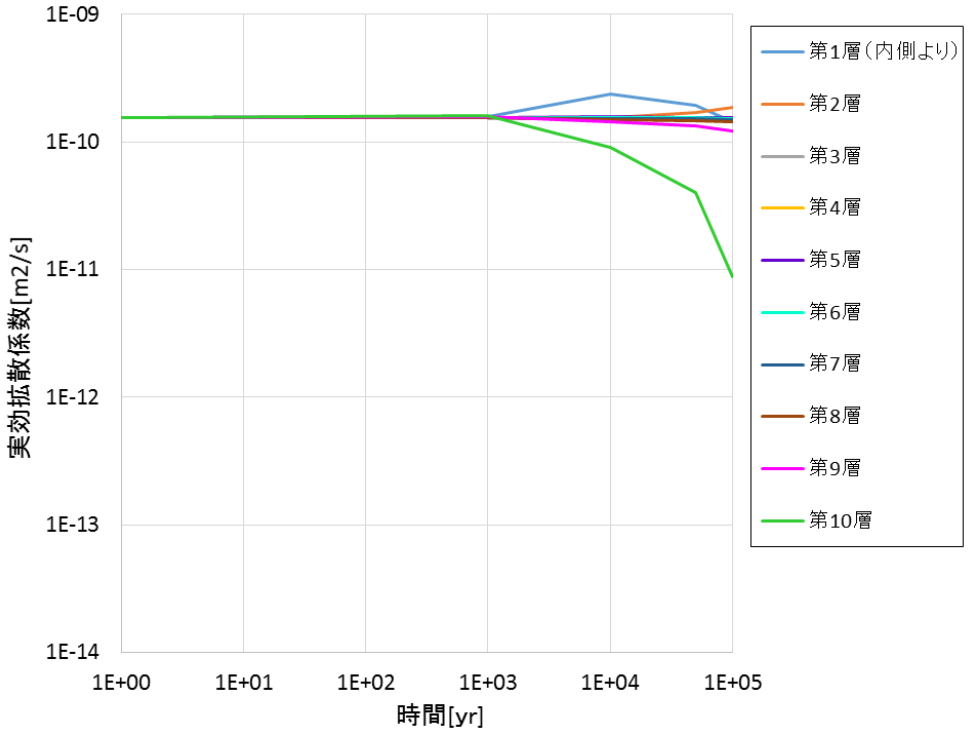


図 5.3.4-22　緩衝材の実効拡散係数（中性核種）の時間変化（H28 力学 CASE_02）

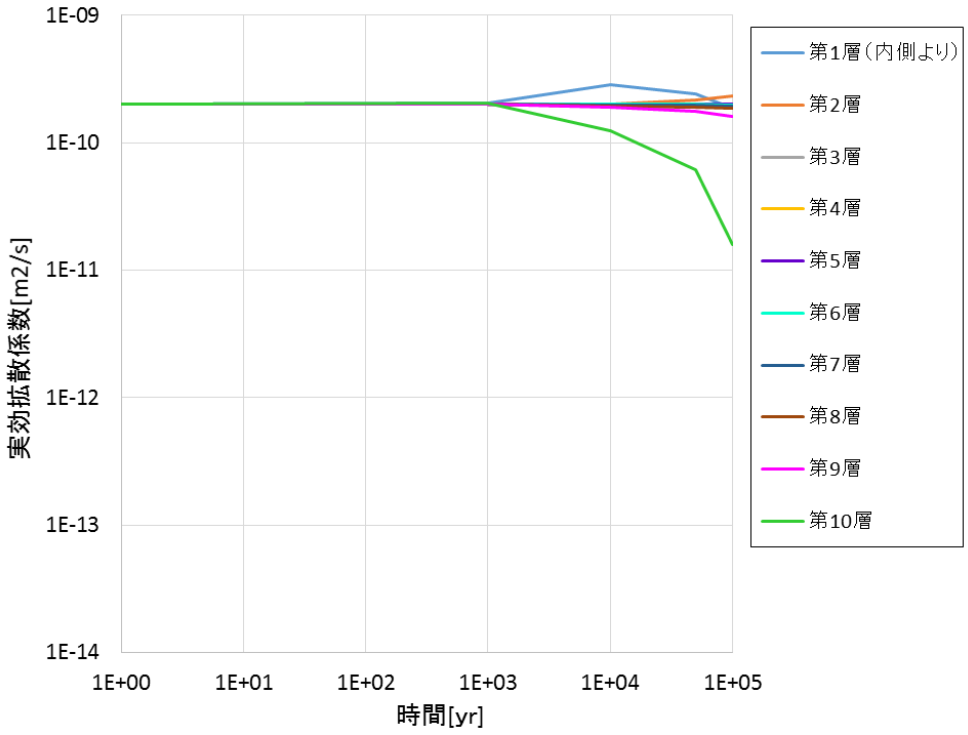


図 5.3.4-23　緩衝材の実効拡散係数（陽イオン核種）の時間変化（H28 力学 CASE_02）

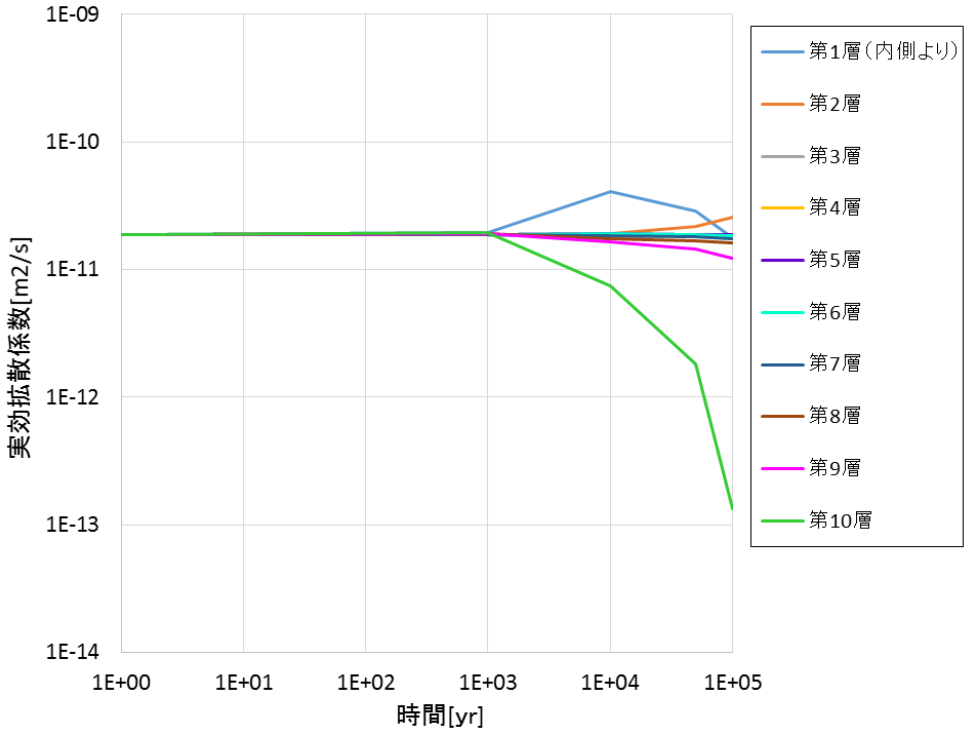


図 5.3.4-24　緩衝材の実効拡散係数（陰イオン核種）の時間変化（H28 力学 CASE_02）

c. H28 力学 CASE_06

H28 力学解析 CASE_06 の解析結果を、「H29 核種ケース 4」の緩衝材中の核種移行パラメータの設定に適用した。

図 5.3.4-25～図 5.3.4-33 に H28 力学解析 CASE_06 の解析結果を示す。

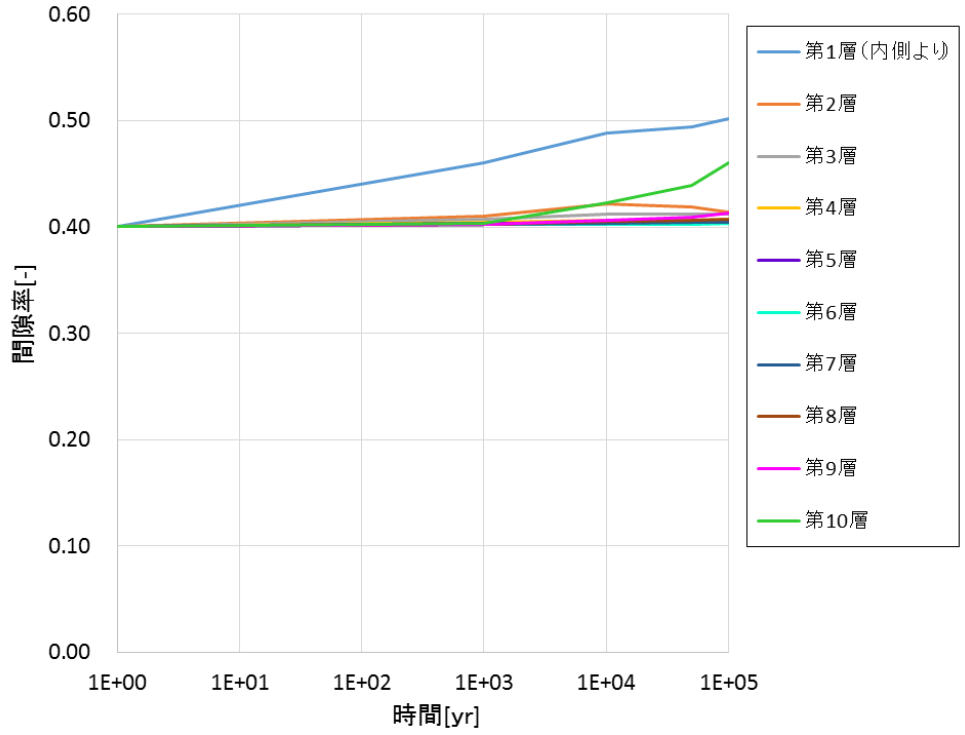


図 5.3.4-25　緩衝材の間隙率の時間変化（H28 力学 CASE_06）

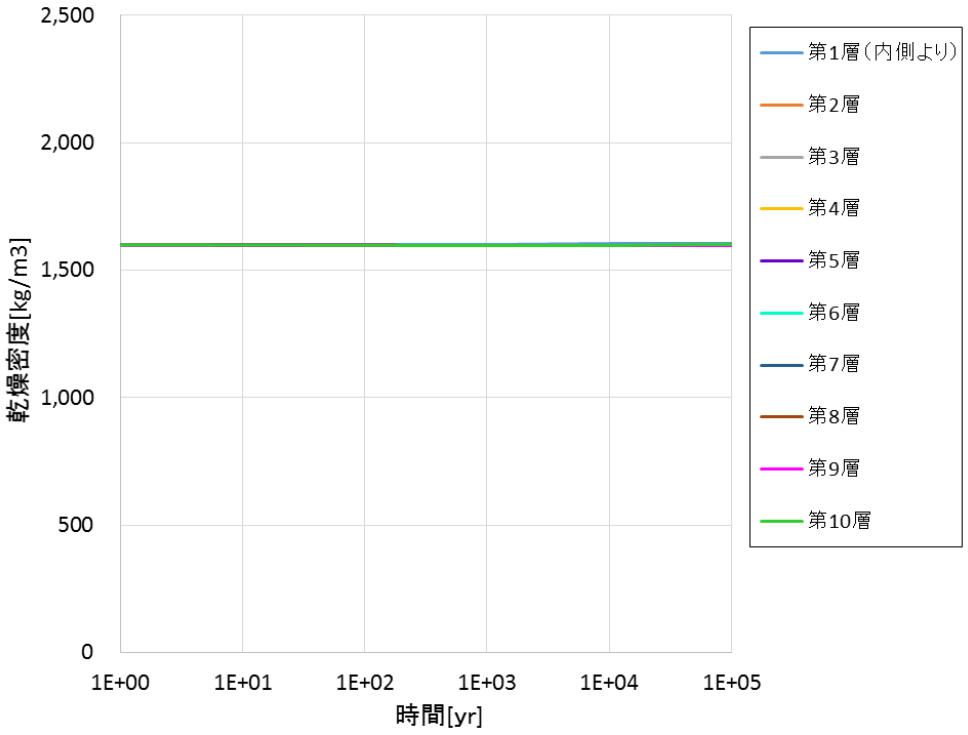


図 5.3.4-26　緩衝材の乾燥密度の時間変化（H28 力学 CASE_06）

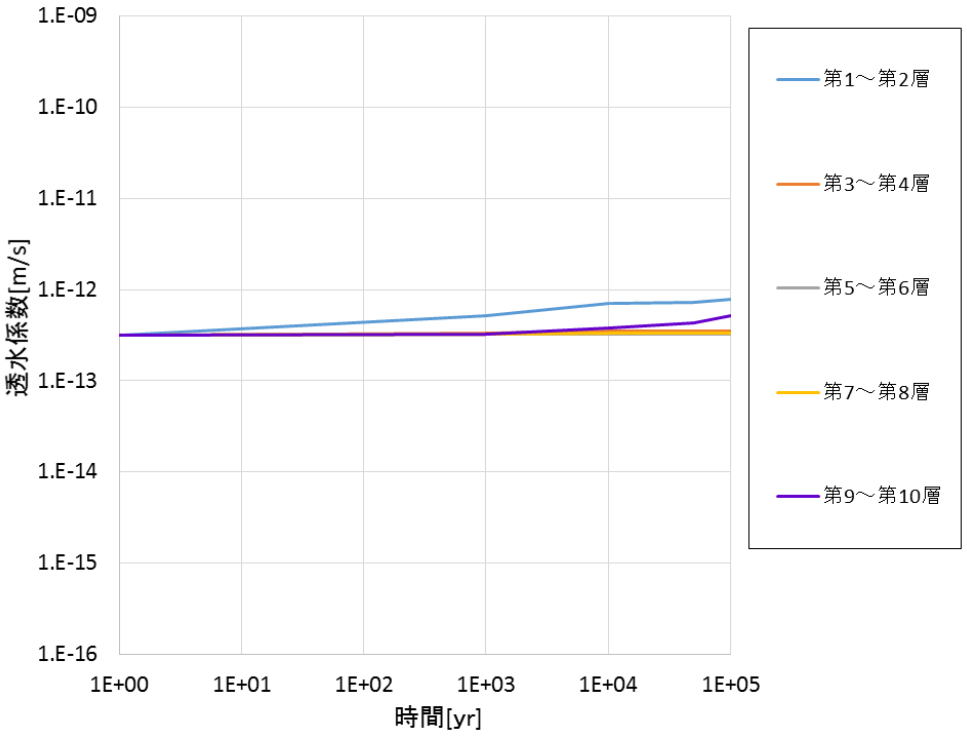


図 5.3.4-27　緩衝材の透水係数の時間変化（H28 力学 CASE_06）

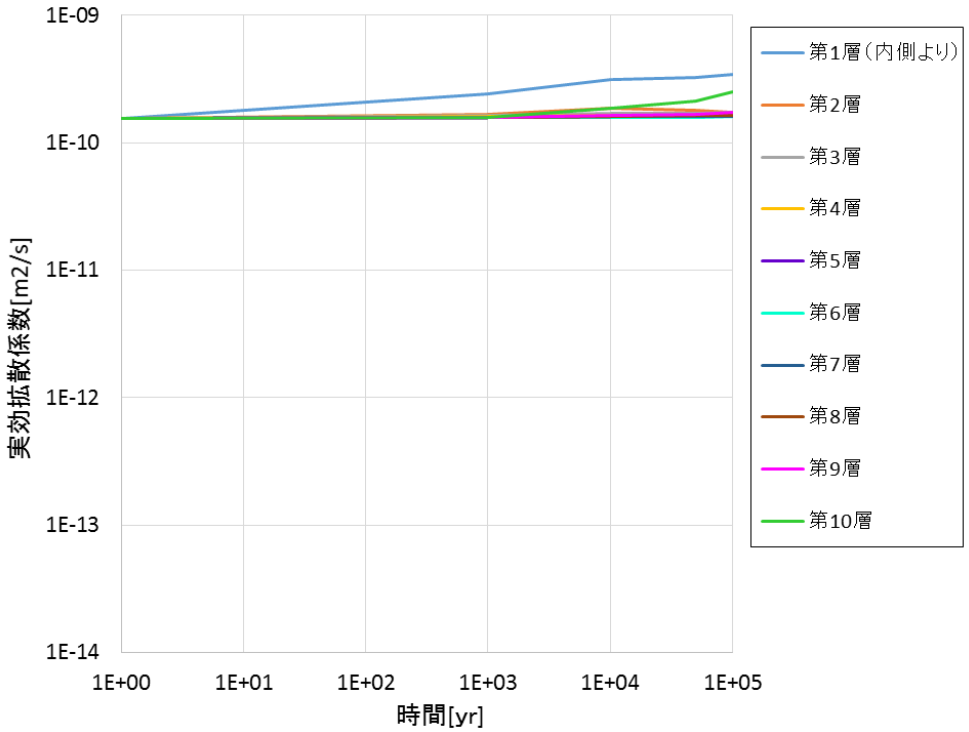


図 5.3.4-28　緩衝材の実効拡散係数（中性核種）の時間変化（H28 力学 CASE_06）

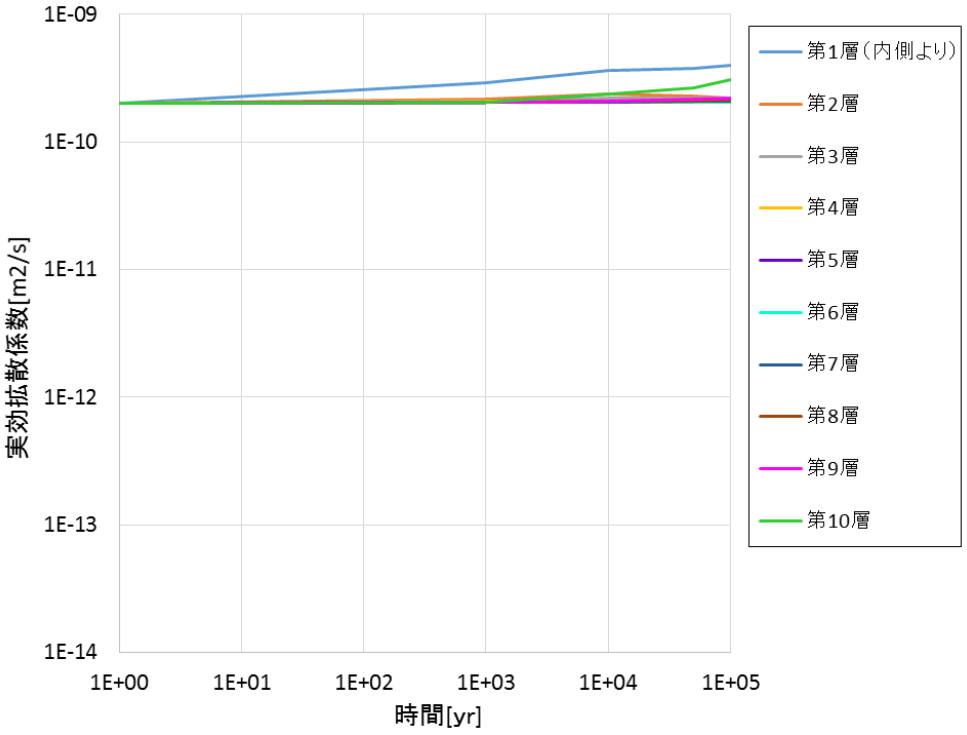


図 5.3.4-29　緩衝材の実効拡散係数（陽イオン核種）の時間変化（H28 力学 CASE_06）

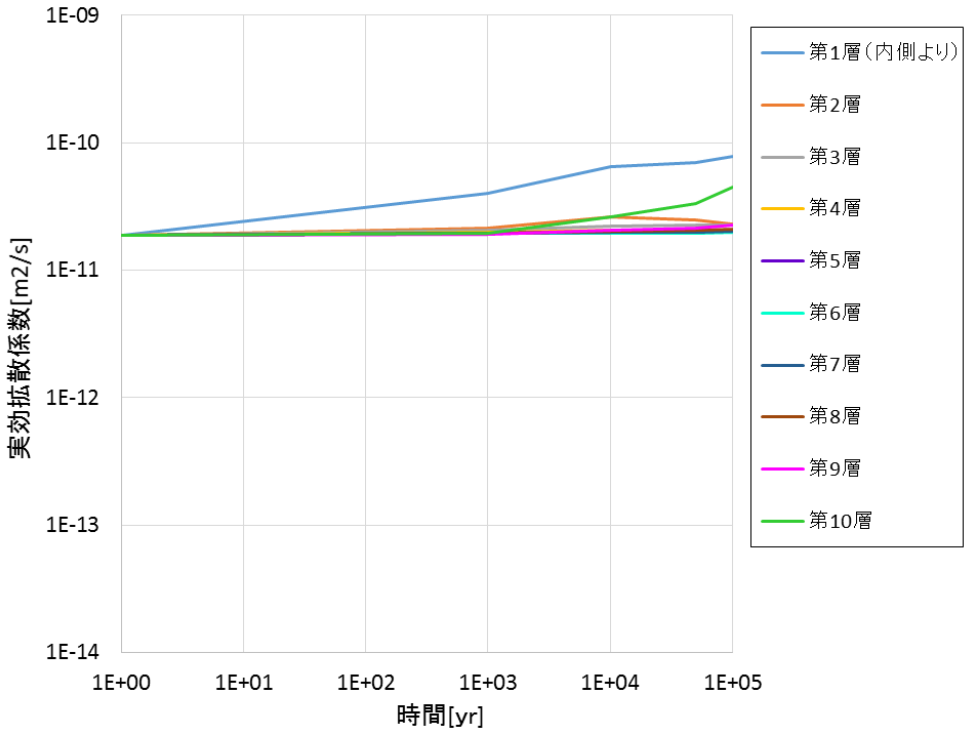


図 5.3.4-30　緩衝材の実効拡散係数（陰イオン核種）の時間変化（H28 力学 CASE_06）

1） 地下水流速

掘削影響領域や緩衝材・充填材中の地下水流量は、以下のモデルを用いて、各々の領域において設定された透水係数及び動水勾配から算出した。処分施設の断面を円形と近似的に仮定して円筒座標系での 2 次元水理モデルを用いた。定常状態における地下水流れは、極座標表示による以下の連続の式を満足する。

$$\nabla\left(k_i \nabla P_i\right) = k_i \nabla^2 P_i = k_i \left(\frac{\partial^2 P_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 P_i}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial P_i}{\partial r} \right) = 0$$

ここに、

k_i ：領域 i （内側から i 番目の層）における透水係数

$P_i(r,\theta)$ ：領域 i における水頭

各領域間での水頭の連続性と水収支を境界条件として解くことによって、上式の一般解は以下のように与えられる。ここで A 及び B は各領域の半径、透水係数及び及び動水勾配によって定まる定数である。

$$P_i(r,\theta) = P_0 + \left(A_i r + B_i r^{-1}\right)\cos\theta$$

便宜上施設中心において水頭を 0 とし、境界条件として、外側岩盤層の十分遠方における地下水流速が一様な動水勾配に従うと仮定することにより、各領域における A、B の値が決まる。

各領域を通過する地下水流量 Q は下記のように与えられる。

$$Q(r) = \int_{\pi/2}^{3\pi/2} k_i \frac{\partial P_i(r,\theta)}{\partial r} r d\theta \Big|_{r=r_i}$$

円筒状の各領域の平均ダルシー流速は、上記のように求めた地下水流量 Q と領域の外側半径 r を用いて、Q/πr として設定した。

なお、本検討の解析ケース全てにおいて、掘削影響領域（EDZ）の厚さは 3m とし、その外側の母岩の透水係数は 2E-10 m/s、EDZ の透水係数は 2E-8 m/s（母岩の 100 倍）とした。

ダルシー流速を算出するにあたり、充填材領域は各層の透水係数の値に大きな違いがみられないため、領域全体の算術平均値を用いて透水係数が一様であるとした。また、緩衝材中の地下水流速は、緩衝材厚さ 1m を 5 つの層（厚さ 20cm ごと）に分割して計算することし、各層の透水係数は「第 1 層と第 2 層の平均値」、「第 3 層と第 4 層の平均」値、･･･「第 9 層と第 10 層の平均値」として設定した。以下に、ダルシー流速の算定結果を示す。

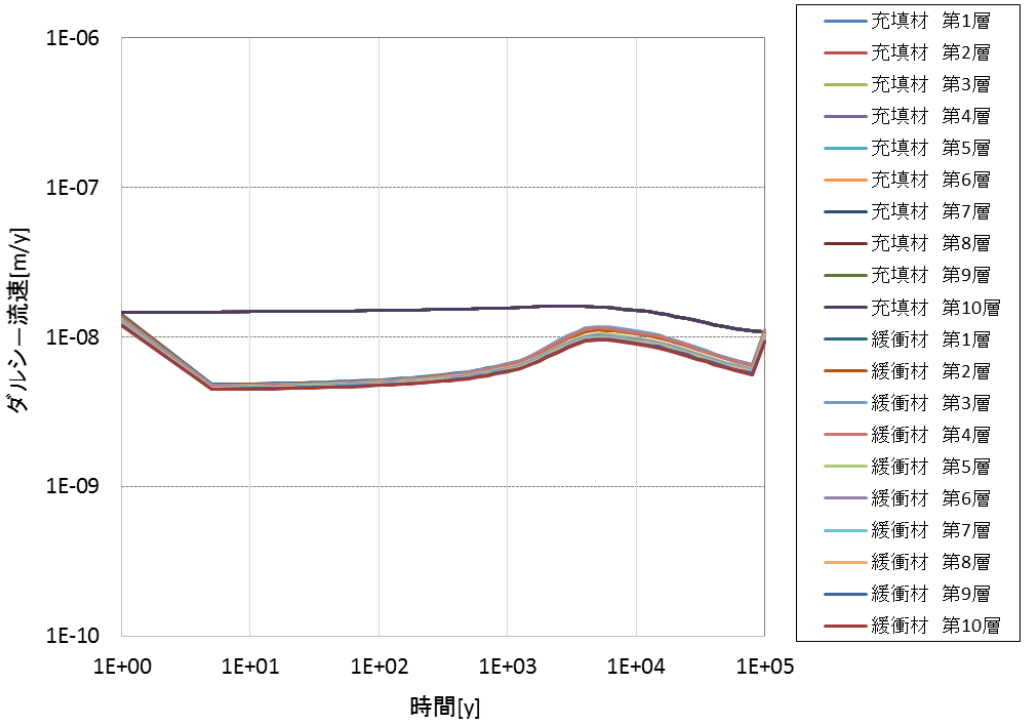


図 5.3.4-31　人工バリア中のダルシー流速の時間変化（H29 核種ケース 2）

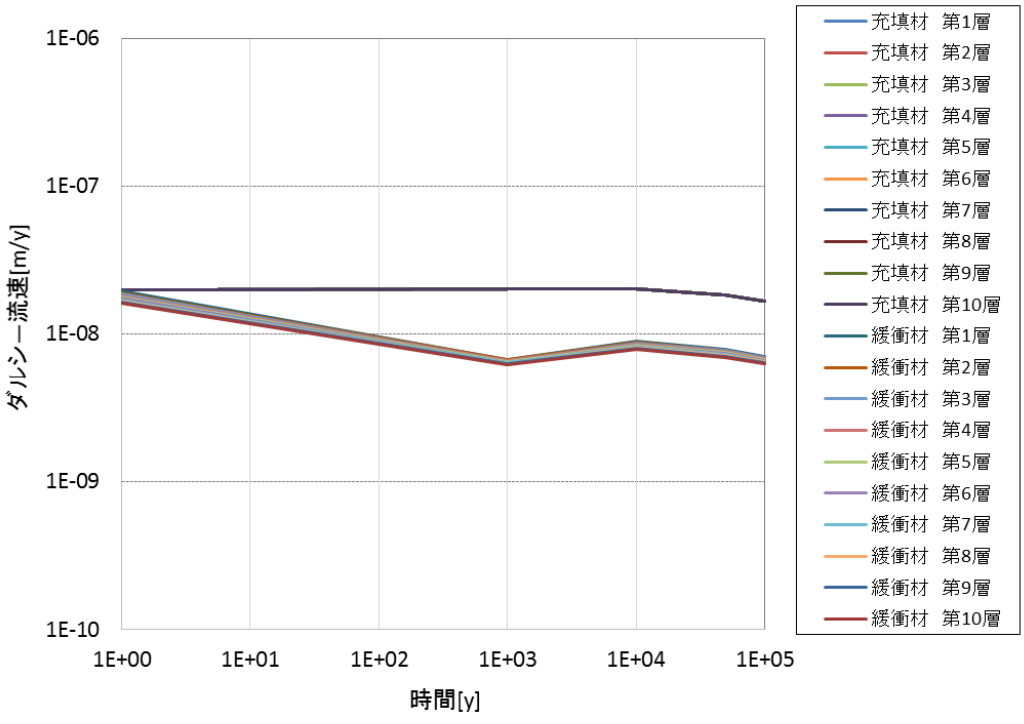


図 5.3.4-32　人工バリア中のダルシー流速の時間変化（H29 核種ケース 3）

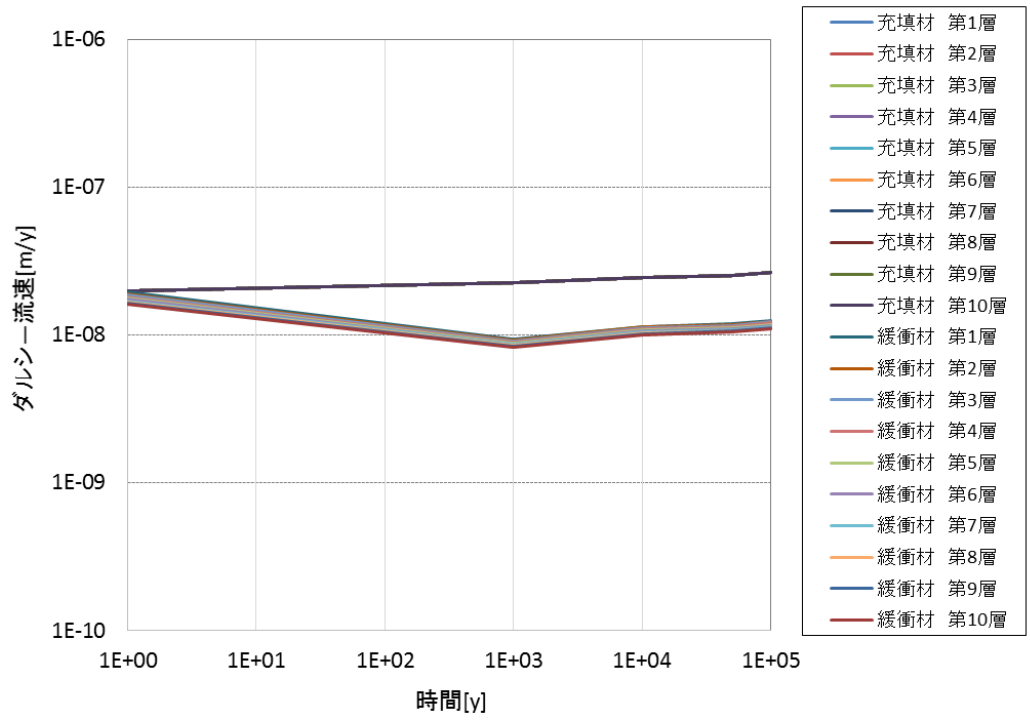


図 5.3.4-33　人工バリア中のダルシー流速の時間変化（H29 核種ケース 4）

(4)　使用解析コードと解析モデル

本検討では、解析コード GoldSim を使用して核種移行解析を実施した。

なお、人工バリアの充填材及び緩衝材領域は、GoldSim の「Cell（セル）」を用いてモデル化した。各領域はセルで等分割し、充填材領域では 1 セルあたりの幅を 0.05m で 73 分割（0.05m×73＝3.65m）、緩衝材領域では 1 セルあたりの幅を 0.025m で 40 分割（0.025m×40＝1.0m）した。メッシュ分割と物性区分の概念を図 5.3.4-34 に示す。なお、この分割数は H29 核種ケース 2～H29 核種ケース 6 で共通とした。

解析物性の時間変化の取扱いに関しては、平成 24 年度の設定に倣って設定した。すなわち、実効拡散係数や透水係数等の各パラメータは基本的に時間軸上で線形補完して連続的に変化するものとして扱い、分配係数については階段状の不連続な関数として設定された値を用いることとした。

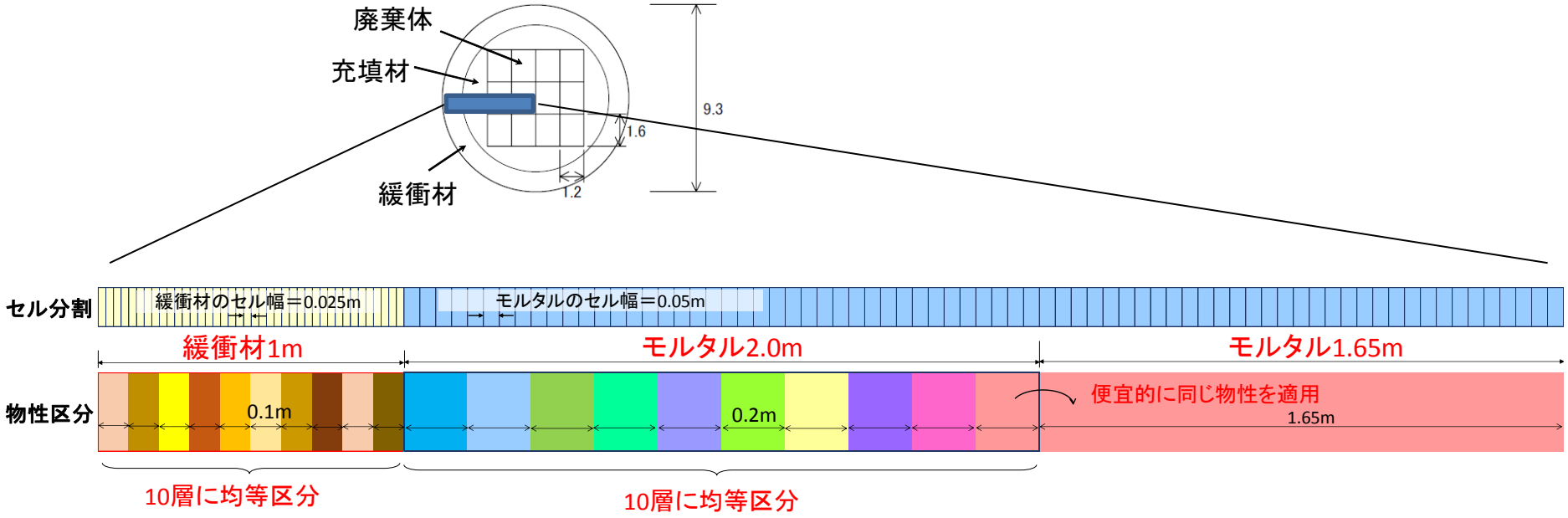


図 5.3.4-34　解析モデルにおけるメッシュ分割と物性区分の概念

5.3.5　解析結果

(1)　ケースごとの解析結果

1）H29 核種ケース 1

H29 核種ケース 1 における人工バリアからの核種移行率を、全核種について図 5.3.5-1 に示す。また、同じく人工バリアからの核種移行率のうち代表的な核種（C14、Cl36、Ni59、Se79、Sr90、Mo93、I129）の結果を図 5.3.5-2 に示す。さらに同ケースの母岩からの核種移行率を図 5.3.5-3 に、断層からの移行率に換算係数を乗じて算出した生物圏における線量を図 5.3.5-4 に示す。

これらの結果より、今回構築した解析モデルが TRU2 次レポートを再現できていることを確認した。

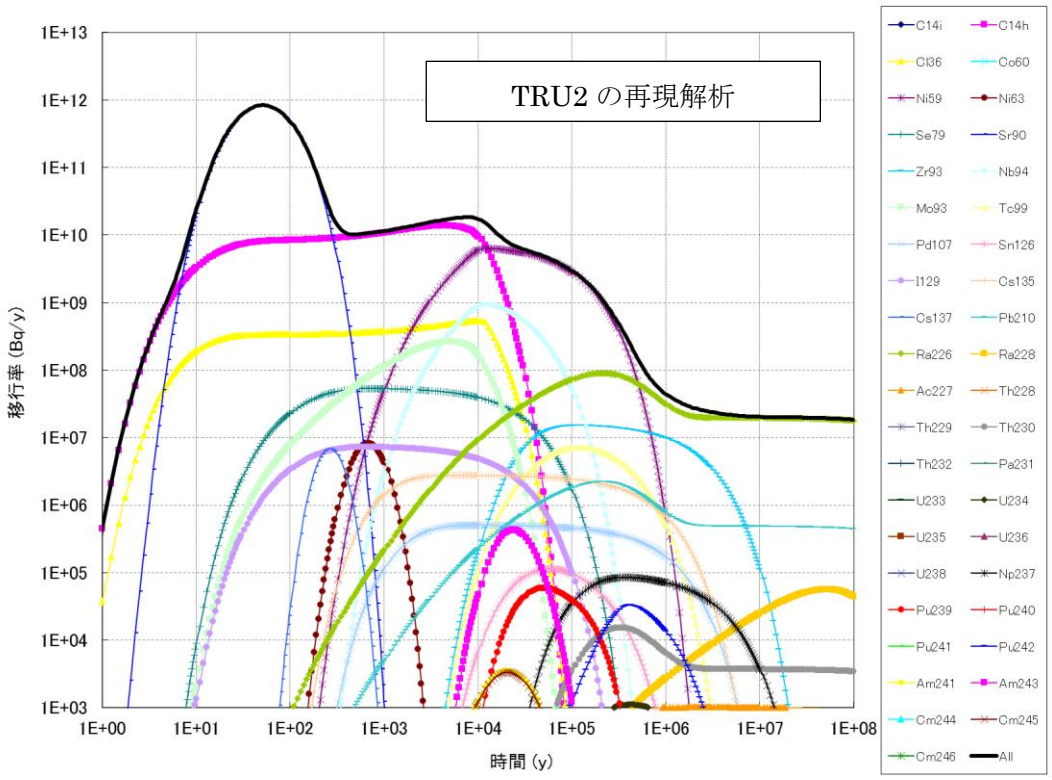


図 5.3.5-1　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 1）

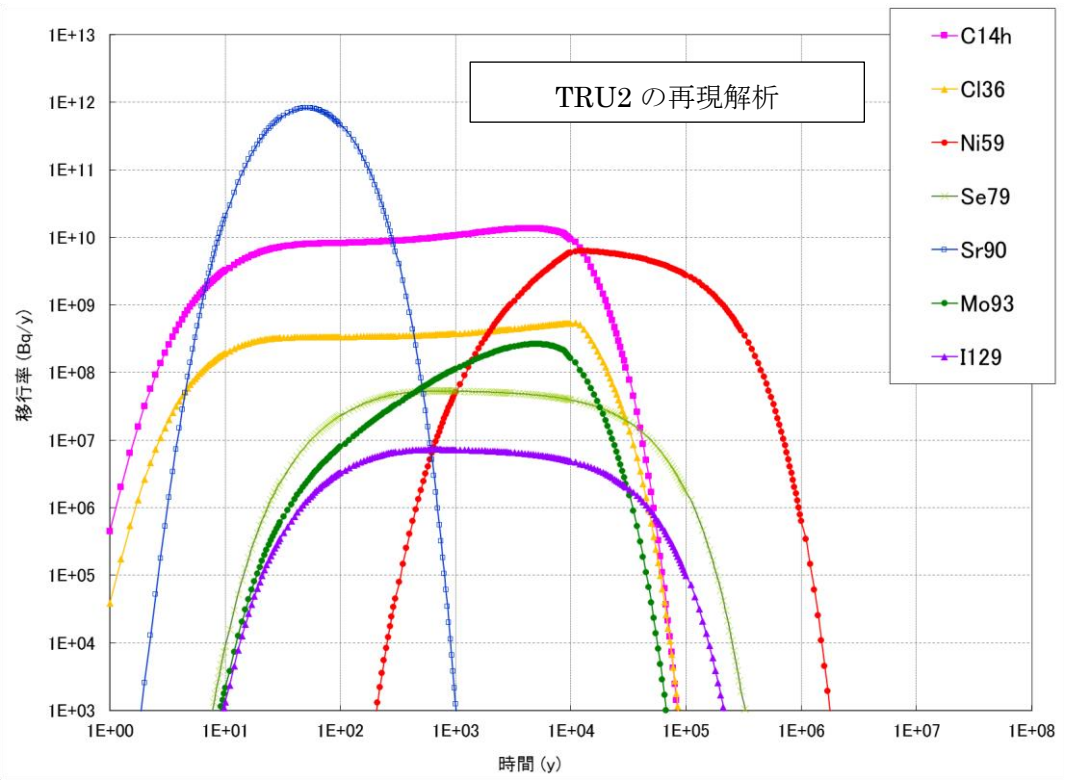


図 5.3.5-2　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 1、代表核種）

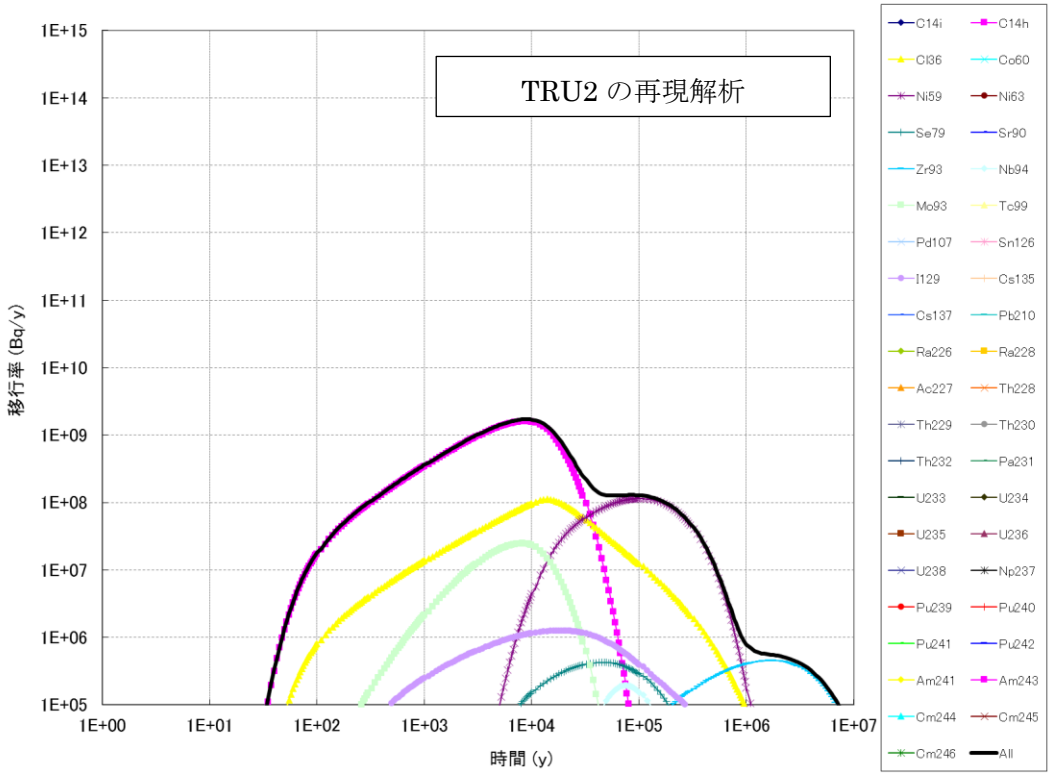


図 5.3.5-3　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 1）

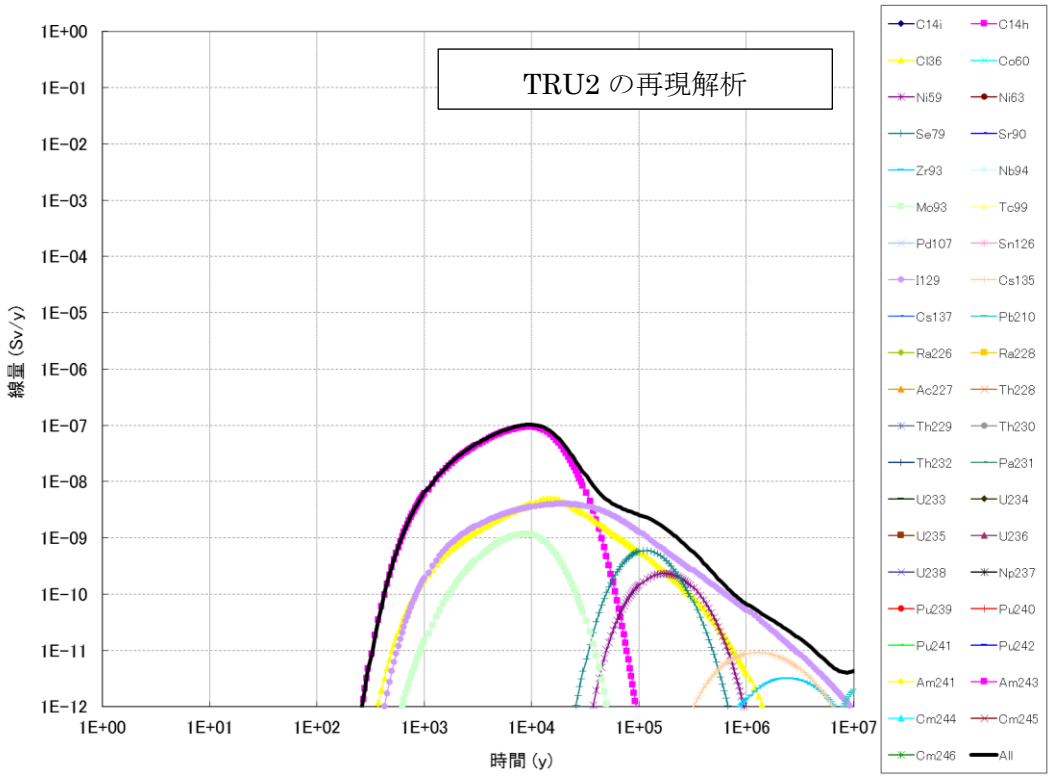


図 5.3.5-4　線量（H29 核種ケース 1）

2) 参考－H29 核種ケース 1’

参考ケースとして、H29 核種ケース 1 に対して、TRU2 次レポートのパラメータ設定による充填材を移行媒体とみなした解析を実施した（H29 核種ケース 1’）。なお、本ケースのインベントリは、H29 核種ケース 2 以降と同様とした。H29 核種ケース 1’における人工バリアからの核種移行率を図 5.3.5-5、同じく人工バリアからの核種移行率のうち代表核種の結果を図 5.3.5-6、母岩からの核種移行率を図 5.3.5-7、生物圏における線量を図 5.3.5-8 に示す。

人工バリアからの核種放出率を H29 核種ケース 1 と比較すると、Sr90 のピークが少し低減していることがわかる。これは充填材を移行媒体として評価した効果と考えられる。なお、1E+6 年以降において H29 核種ケース 1 とは移行率の傾向が異なるが、これは平成 24 年度報告書と同様に、TRU2 次レポート（H29 核種ケース 1）では考慮していなかった核種を移行計算に組み込んだ影響によるものと考えられる。

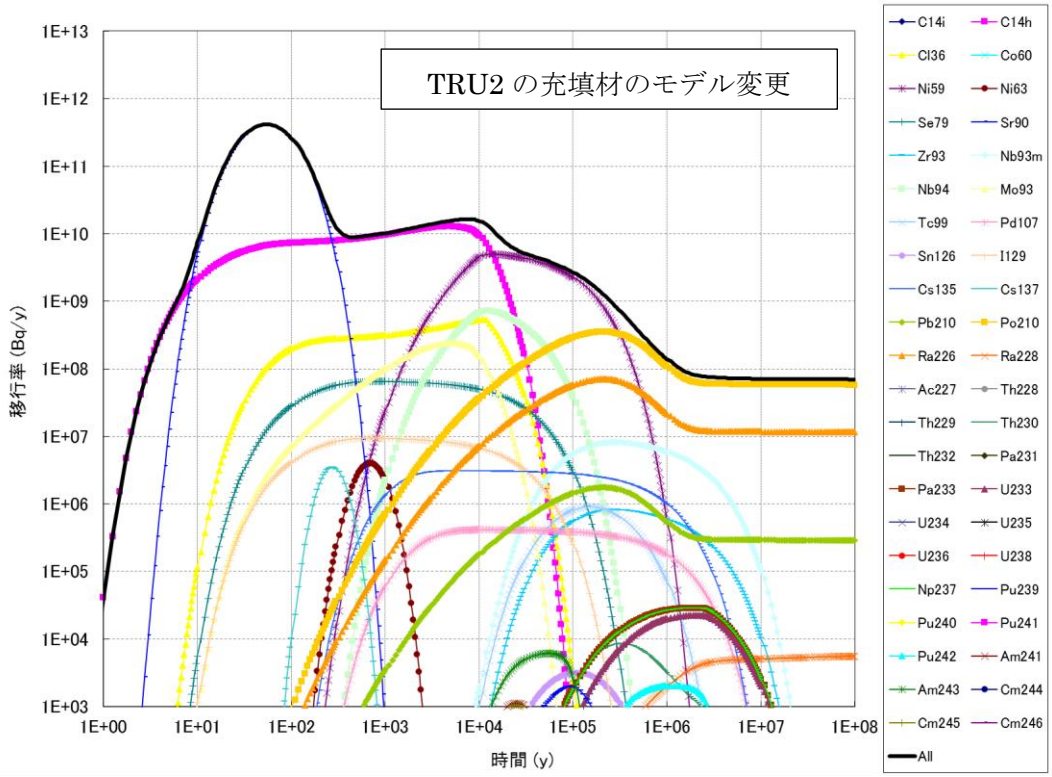


図 5.3.5-5　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 1’）

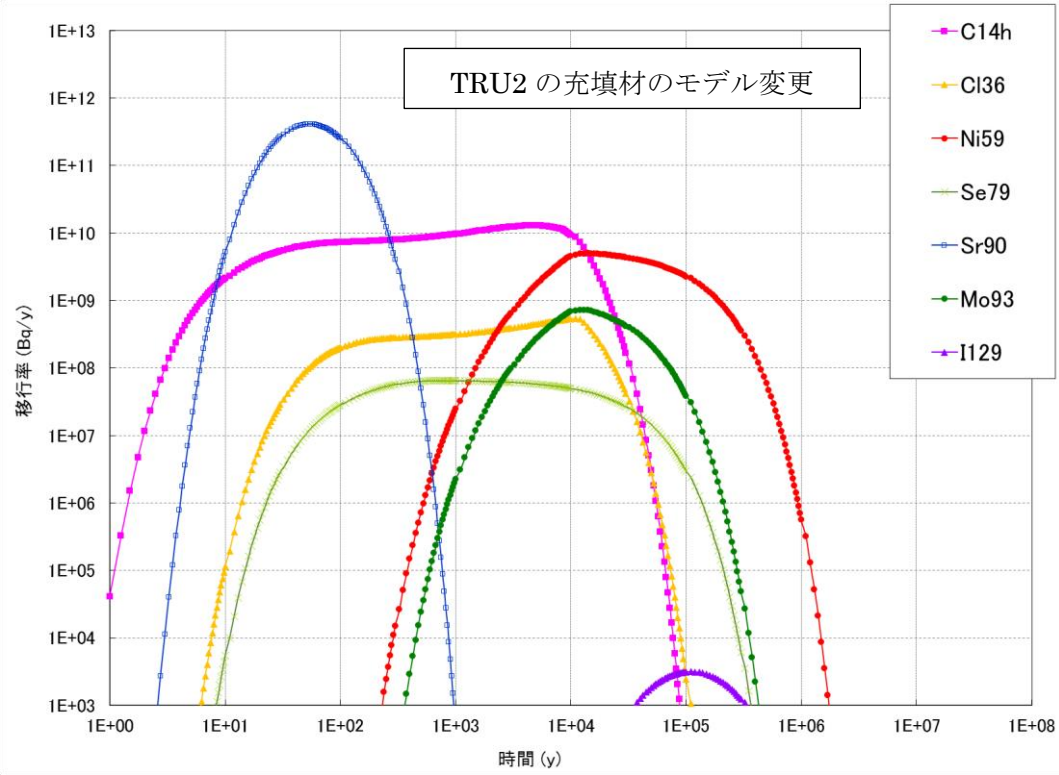


図 5.3.5-6　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 1’、代表核種）

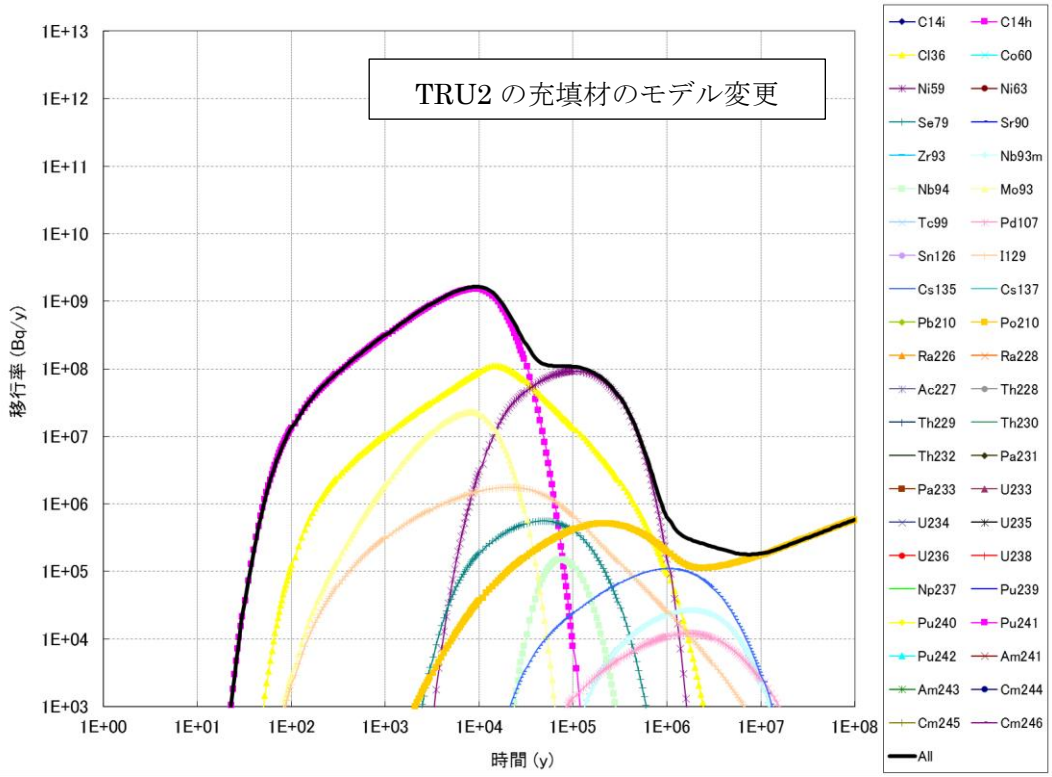


図 5.3.5-7　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 1’）

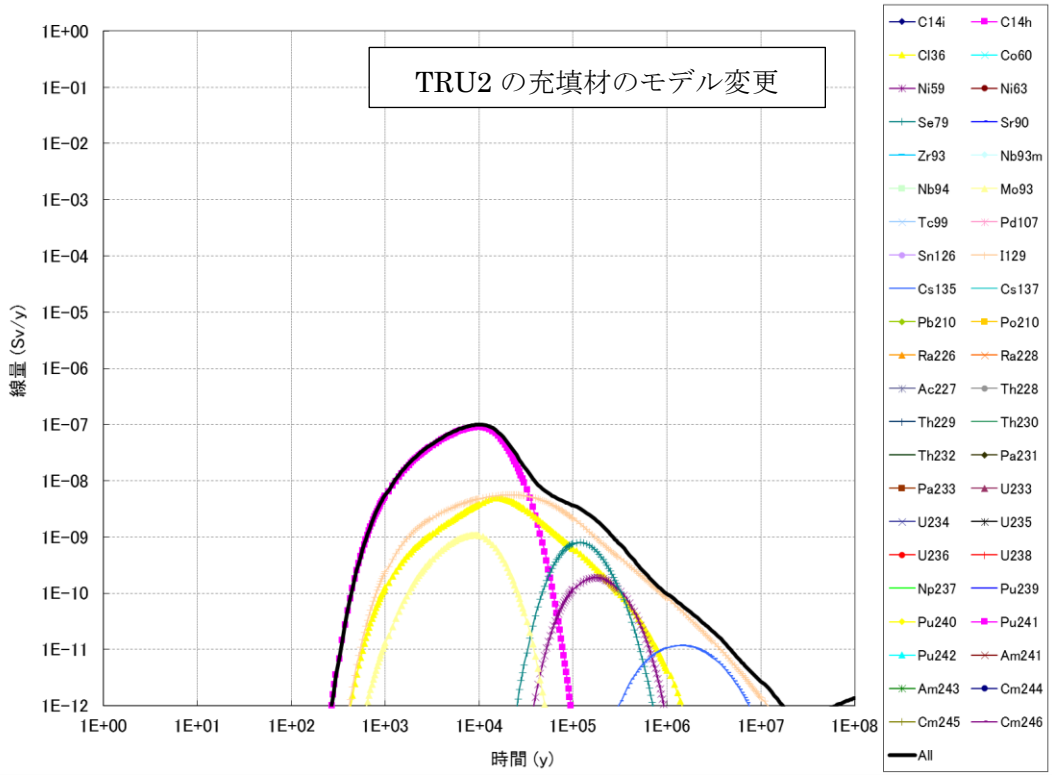


図 5.3.5-8　線量（H29 核種ケース 1’）

3) H29 核種ケース 2

H29 核種ケース 2 における人工バリアからの核種移行率を図 5.3.5-9、同じく人工バリアからの核種移行率のうち代表核種の結果を図 5.3.5-10、母岩からの核種移行率を図 5.3.5-11、生物圏における線量を図 5.3.5-12 に示す。

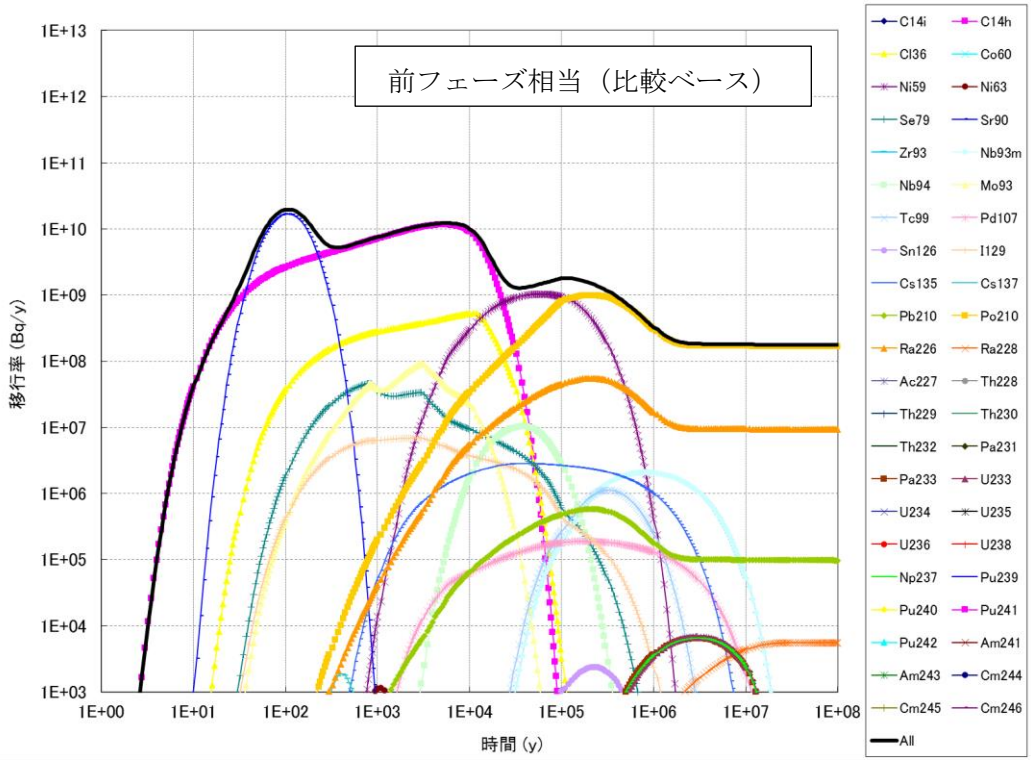


図 5.3.5-9　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 2）

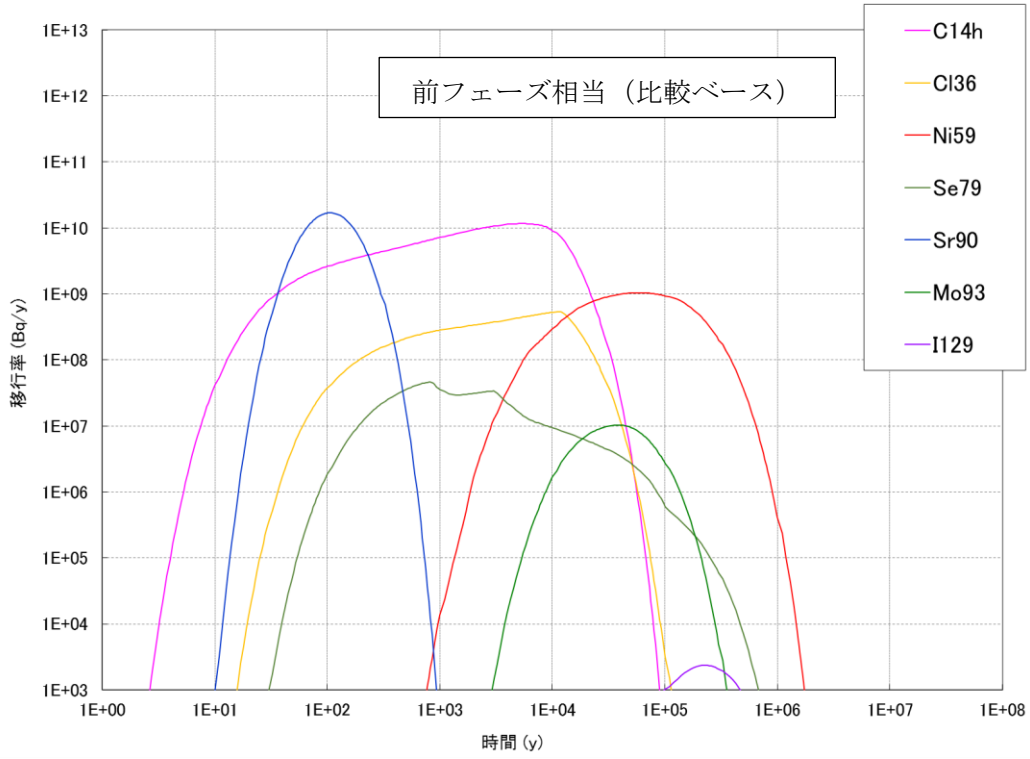


図 5.3.5-10　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 2、代表核種）

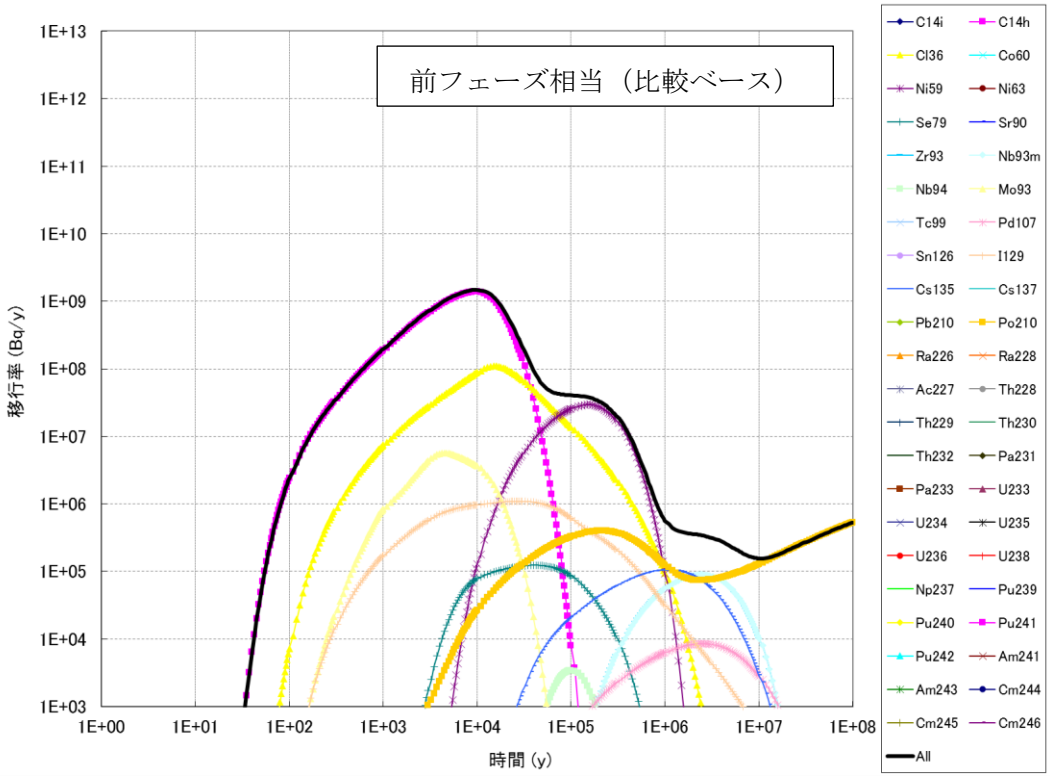


図 5.3.5-11　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 2）

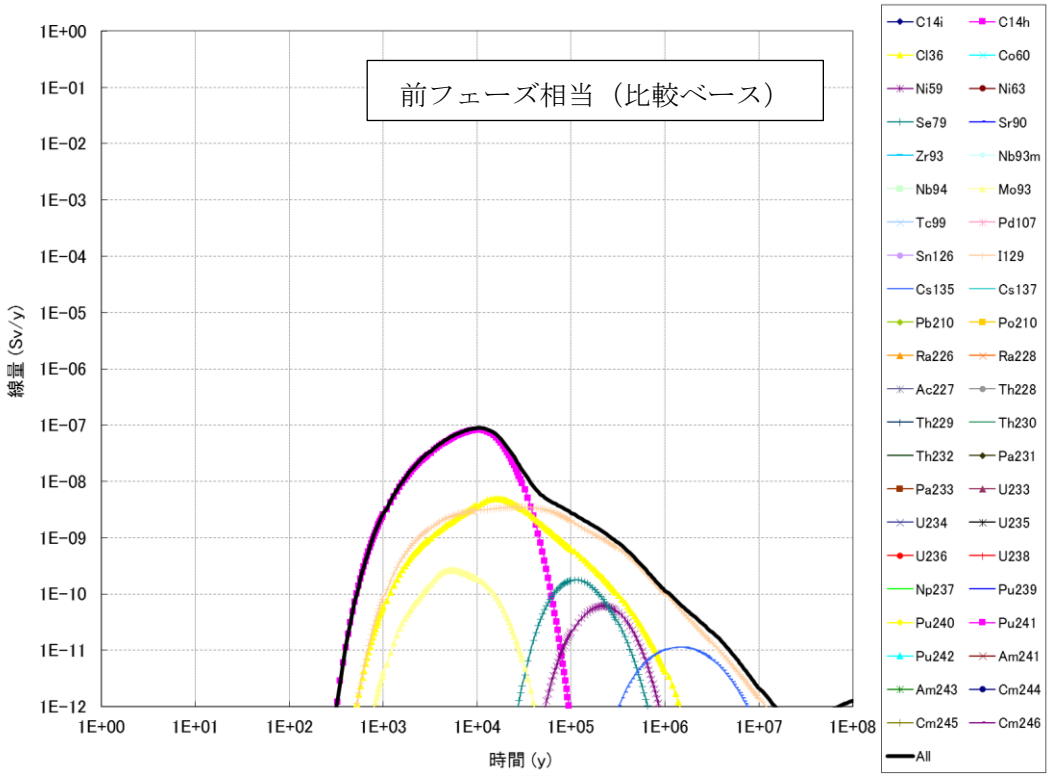


図 5.3.5-12　線量（H29 核種ケース 2）

4) H29 核種ケース 3

H29 核種ケース 3 における人工バリアからの核種移行率を図 5.3.5-13 に、同じく人工バリアからの核種移行率のうち代表核種の結果を H29 核種ケース 2 と比較する形で図 5.3.5-14 に、母岩からの核種移行率を図 5.3.5-15 に、生物圏における線量を図 5.3.5-16 に示す。

H29 解析ケース 3 の結果は、H29 解析ケース 2 とほぼ変わらないものといえる。

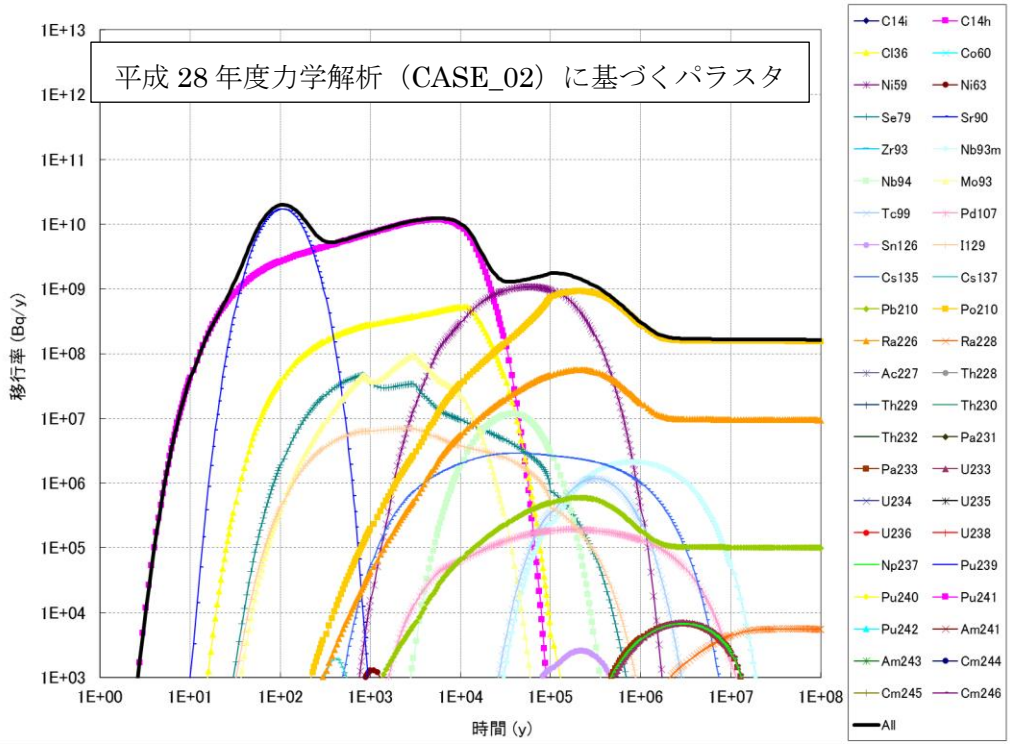


図 5.3.5-13　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 3）

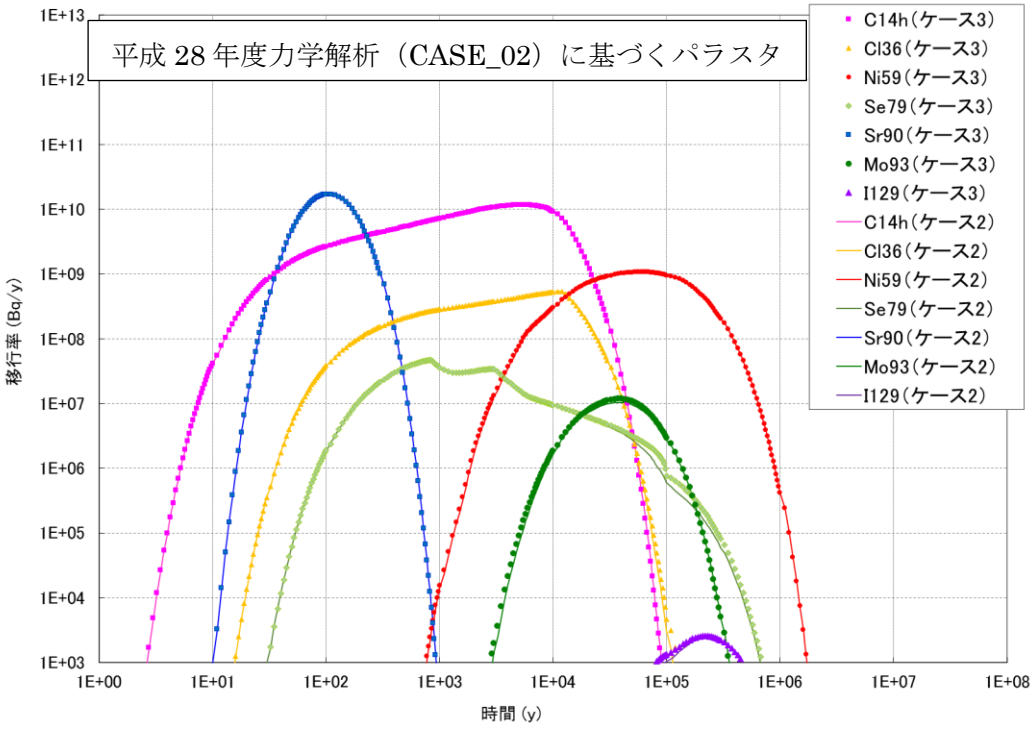


図 5.3.5-14　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 3、代表核種）

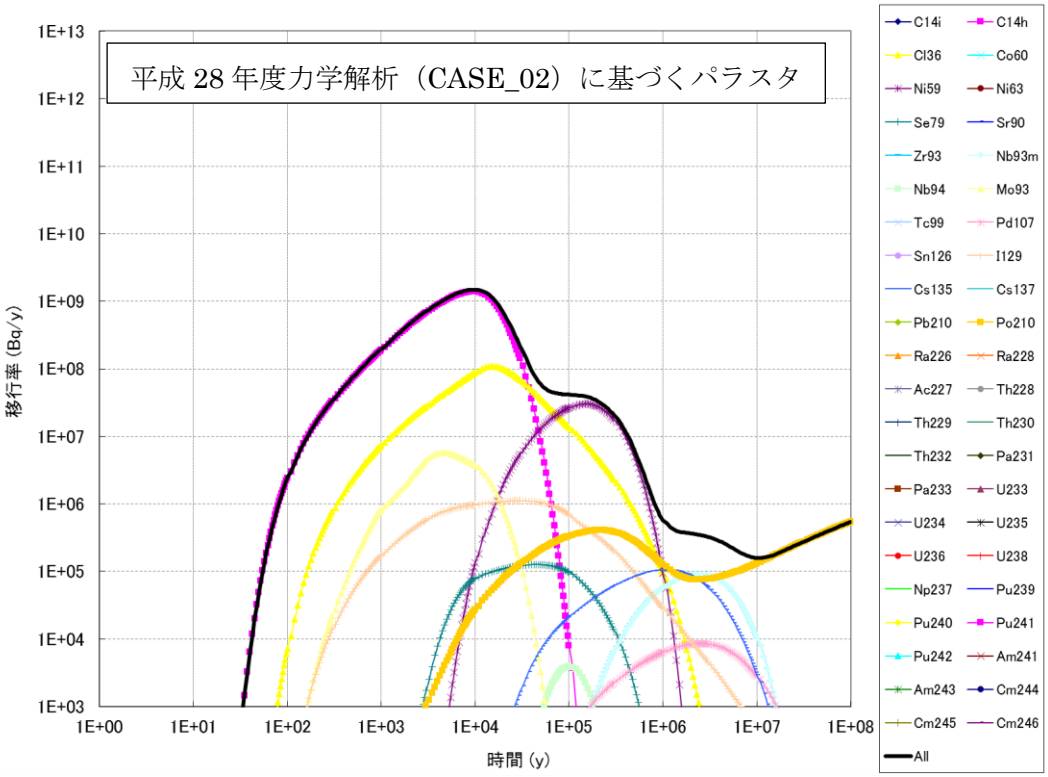


図 5.3.5-15　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 3）

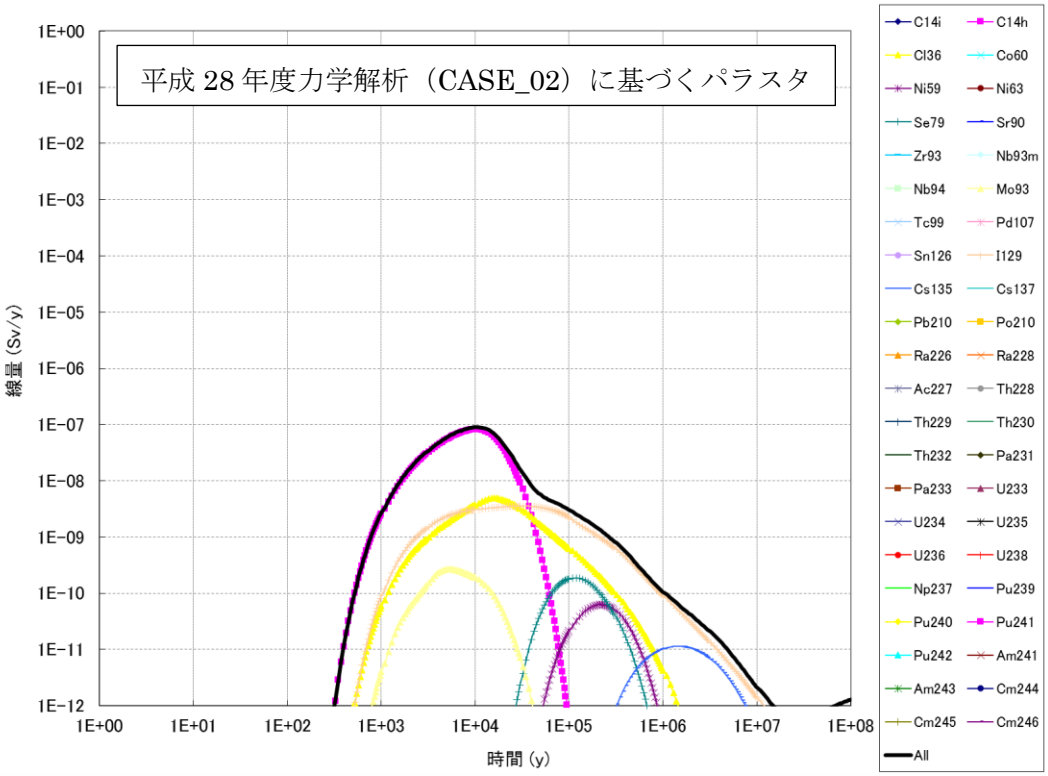


図 5.3.5-16　線量（H29 核種ケース 3）

5) H29 核種ケース 4

H29 核種ケース 4 における人工バリアからの核種移行率を図 5.3.5-17 に、同じく人工バリアからの核種移行率のうち代表核種の結果を H29 核種ケース 2 と比較する形で図 5.3.5-18 に、母岩からの核種移行率を図 5.3.5-19 に、生物圏における線量を図 5.3.5-20 に示す。

H29 核種ケース 4 の結果は、H29 核種ケース 2 及び H29 核種ケース 3 の結果とほぼ変わらないものといえる。

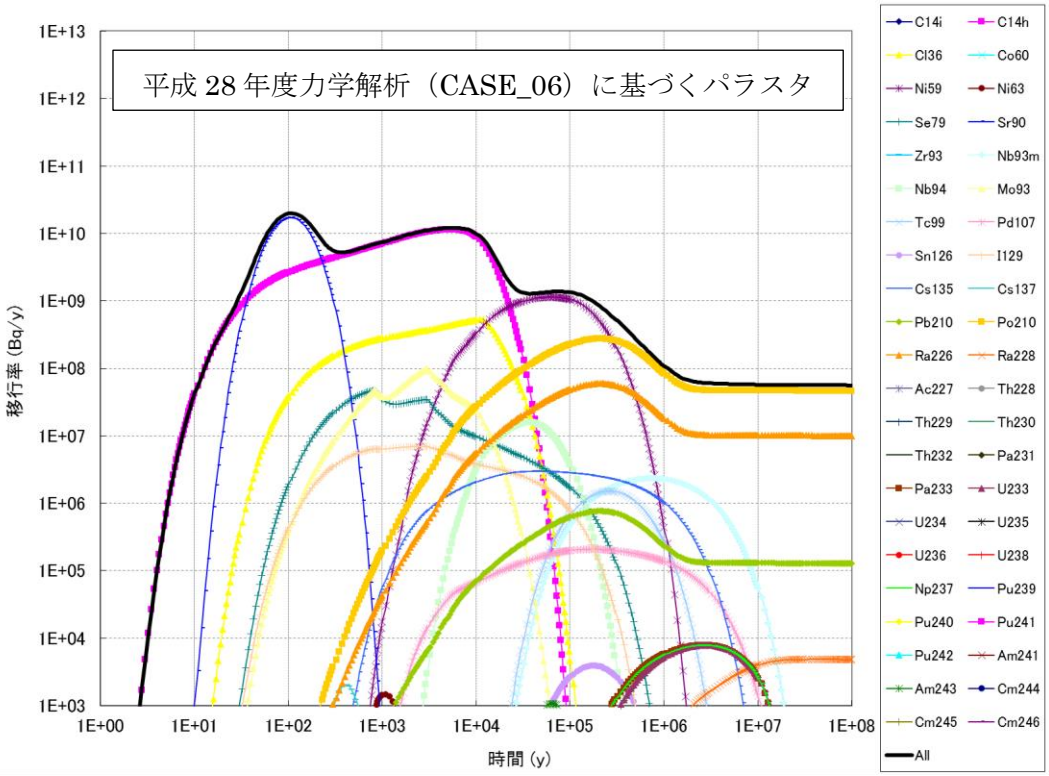


図 5.3.5-17　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 4）

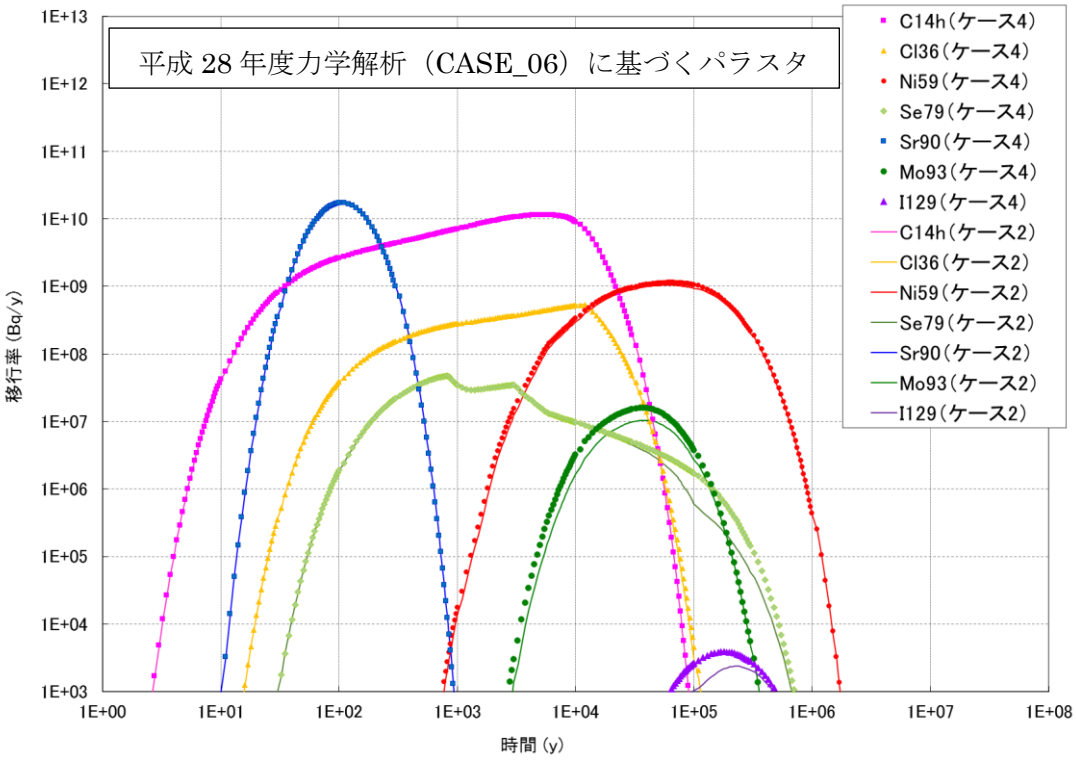


図 5.3.5-18　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 4、代表核種）

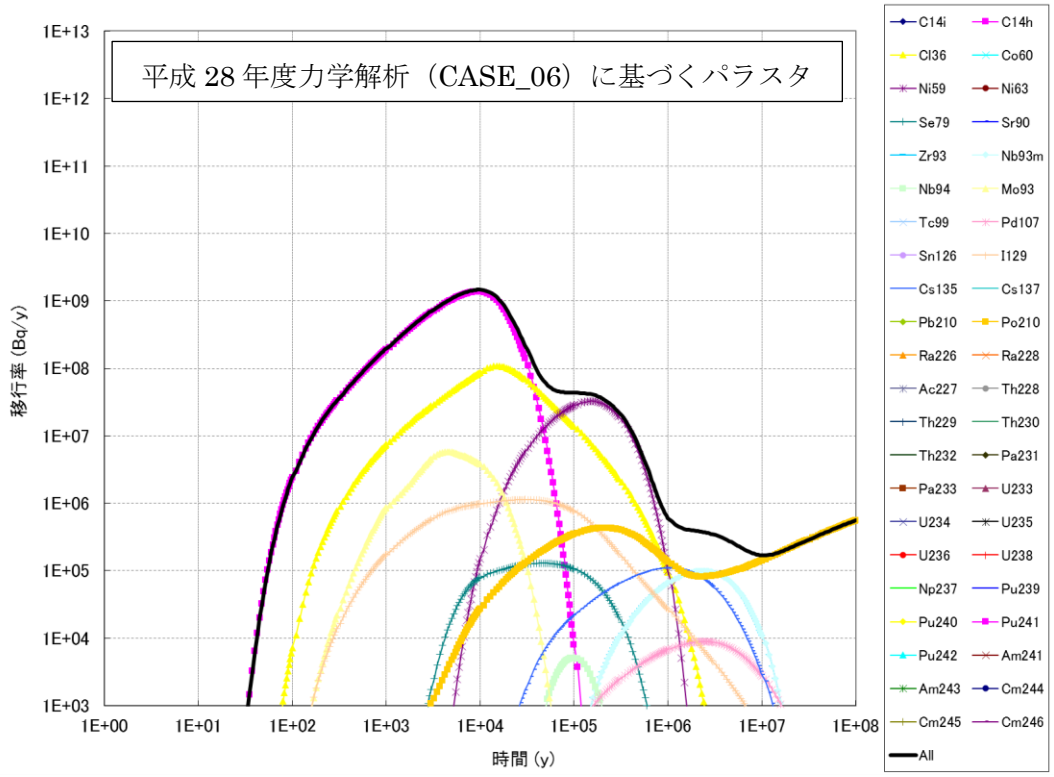


図 5.3.5-19　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 4）

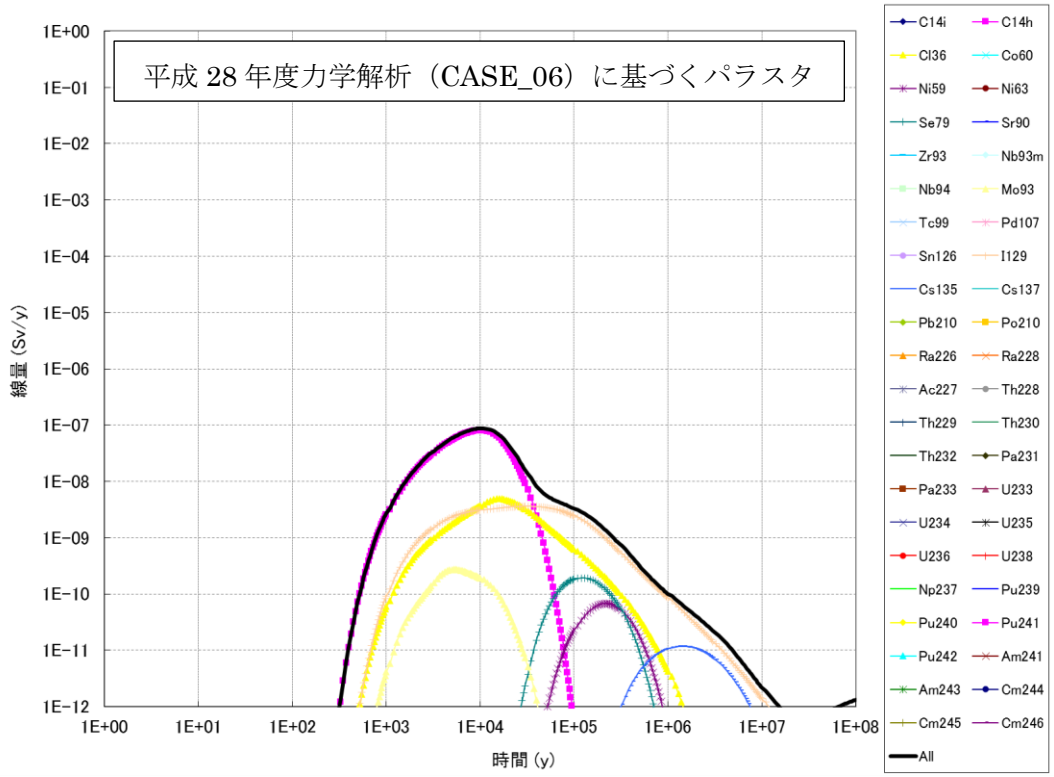


図 5.3.5-20　線量（H29 核種ケース 4）

6) H29 核種ケース 5

H29 核種ケース 3 及び H29 核種ケース 4 の結果は、H29 核種ケース 2 とほぼ変わらないものであった。そこで、H29 核種ケース 5 では、極端な例として、H29 核種ケース 4 で最も変質が進んだ部位（セメント系充填材と接する「第 1 層」）の 1E+5 年後におけるパラメータを緩衝材の全域及び全時刻に適用した場合について解析を実施した。

H29 核種ケース 5 における人工バリアからの核種移行率を図 5.3.5-21 に、同じく人工バリアからの核種移行率のうち代表核種の結果を H29 核種ケース 2 と比較する形で図 5.3.5-22 に、母岩からの核種移行率を図 5.3.5-23 に、生物圏における線量を図 5.3.5-24 に示す。解析の結果、人工バリア出口の移行率において Sr90 のピークがやや増加している程度であり、線量にはほとんど影響がないものといえる。

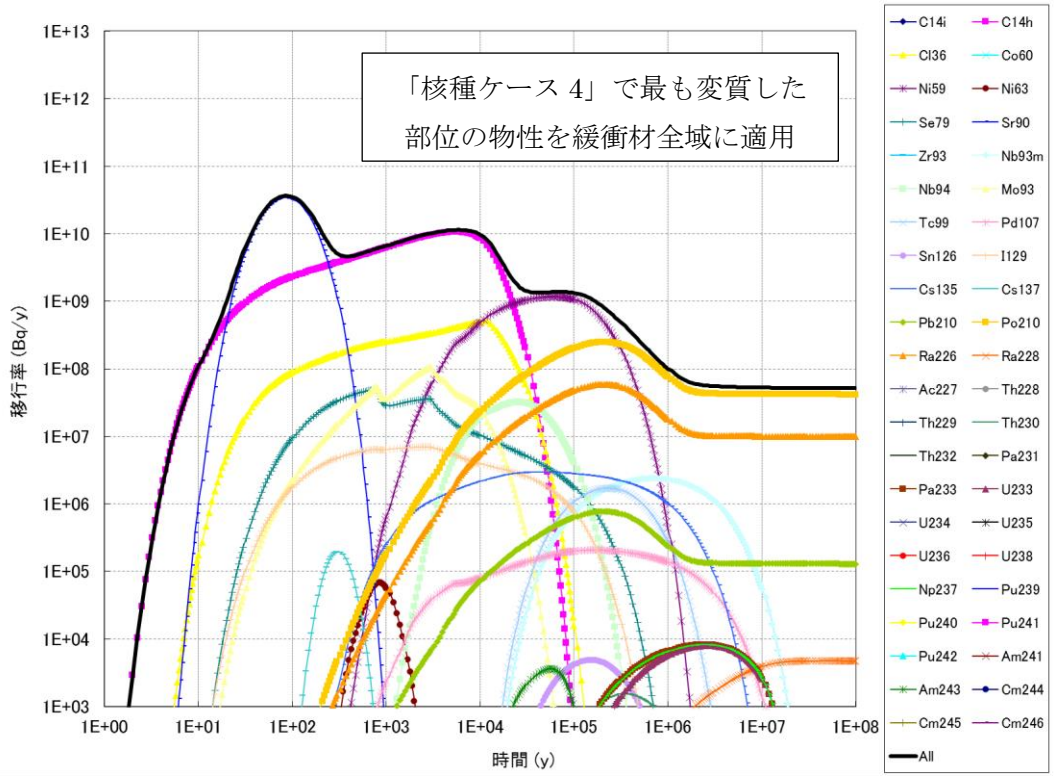


図 5.3.5-21　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 5）

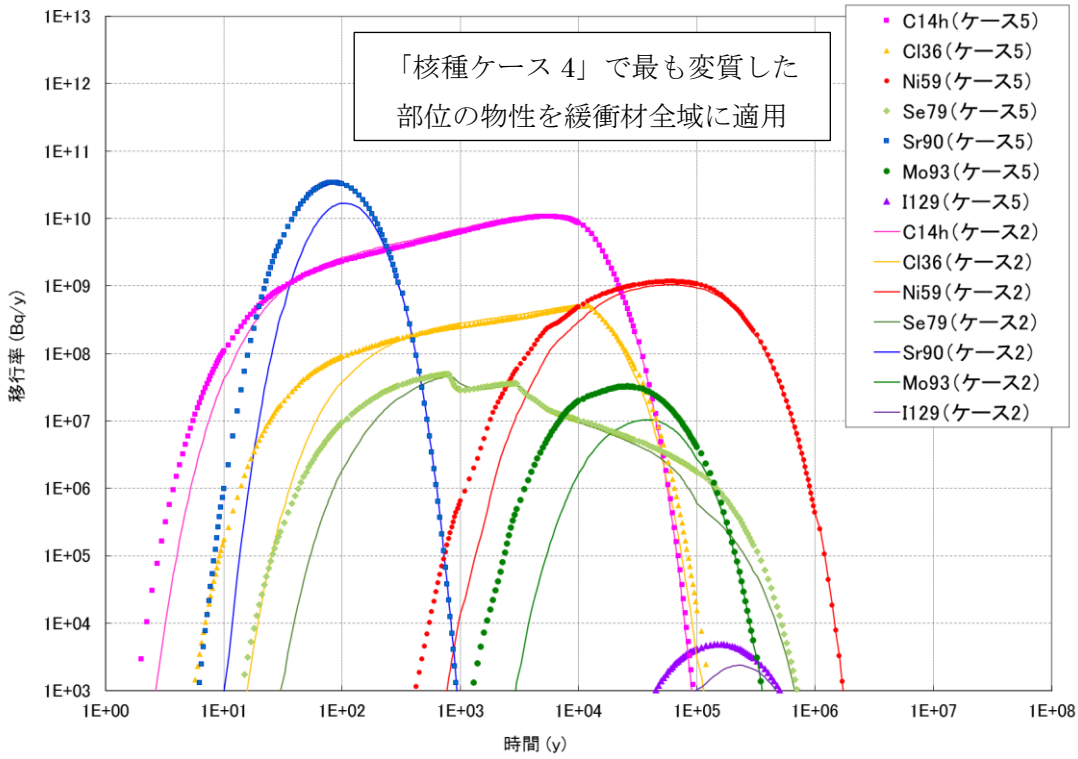


図 5.3.5-22　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 5、代表核種）

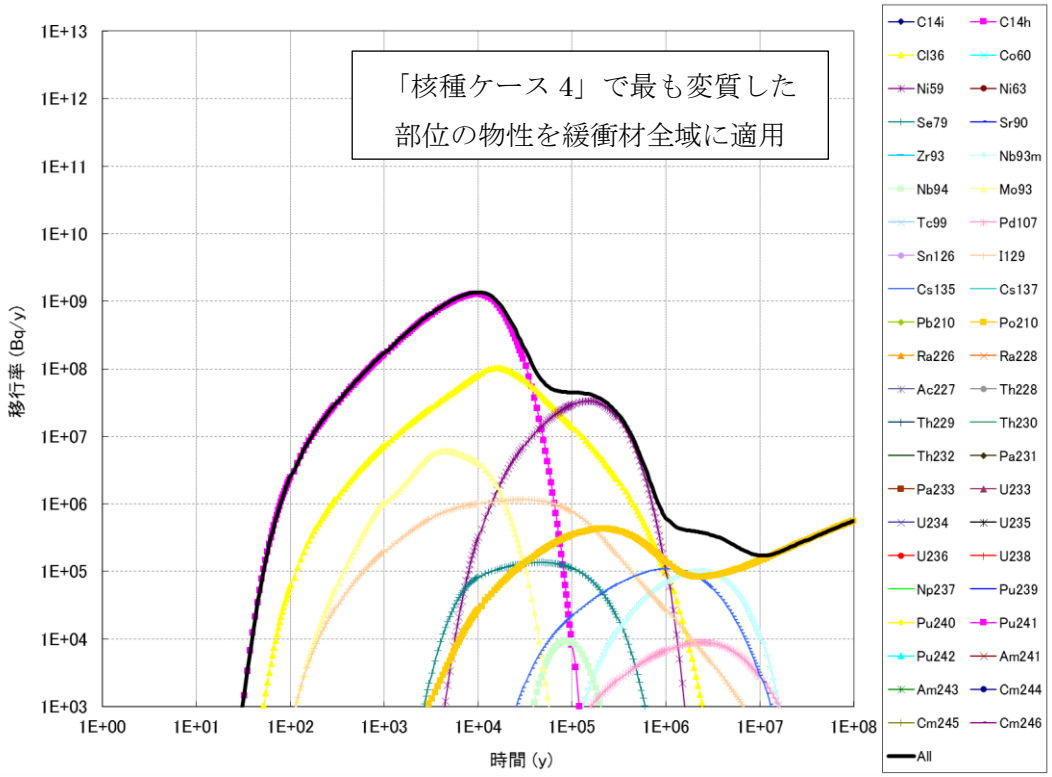


図 5.3.5-23　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 5）

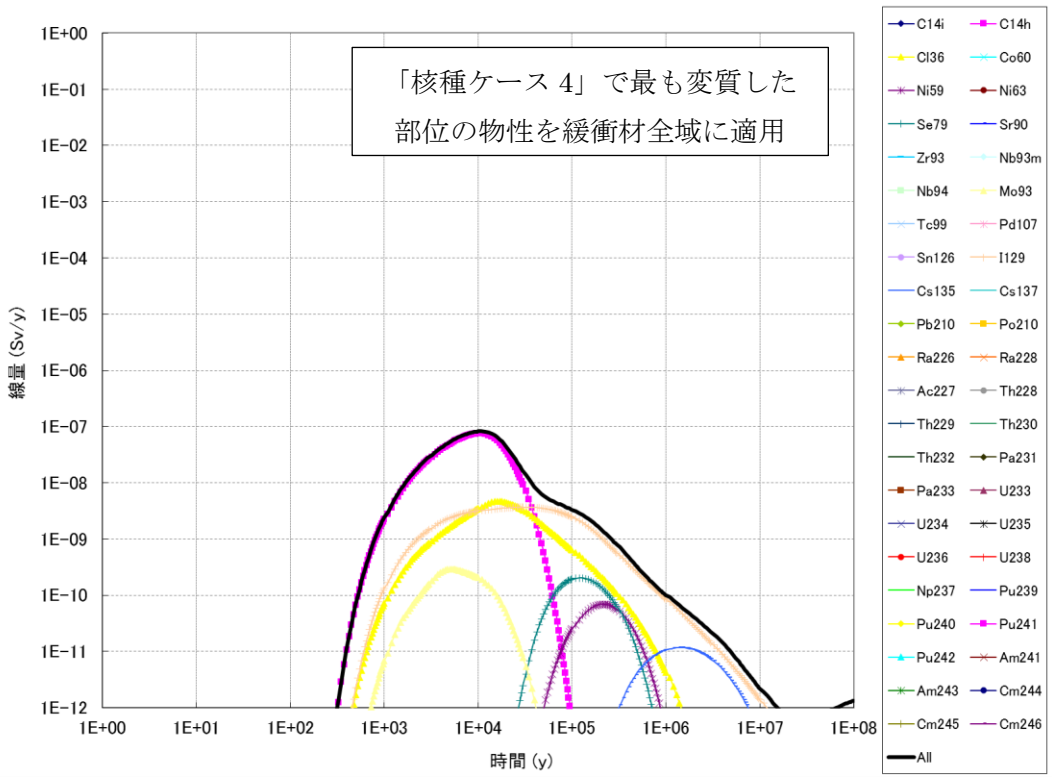


図 5.3.5-24　線量（H29 核種ケース 5）

7）H29 核種ケース 6

H29 核種ケース 5 では力学解析の結果をふまえた極端なパラメータを設定したが、核種移行解析結果に有意な影響がみられなかった。その理由は、緩衝材の変質によるパラメータ（実効拡散係数等）の変動幅の核種移行に与える影響が小さいことによると考えられる。ここまでの解析ケースは緩衝材の拡散場が確保されており、それが核種移行評価結果に大きな影響を及ぼさない大きな要因と考えられる。そこで H29 核種ケース 6 では緩衝材中の地下水流速がより大きくなるような水理場を想定して核種移行解析を実施した。

解析条件は、H29 核種ケース 5 に対して母岩の水理特性を変更するとともに、EDZ の透水係数は母岩と同様であるとした。具体的な設定値としては NUMO（2016）で採用された深成岩の処分場スケールにおける岩盤の平均透水係数：2.7E-8[m/s]及び動水勾配：0.05 を使用した。これに伴い天然バリアの亀裂の透水量係数分布も変化させた。ここでは亀裂性母岩の平均透水係数が亀裂の透水量係数分布の中央値に線形に対応するよう、その対数標準偏差を TRU2 次レポートと同様の 1.07 とし、中央値を TRU2 次レポートの 1.02E-10[m/s]（対数平均-9.99）から 1.38 E-8[m/s]（対数平均-7.86）に変更して解析を実施した。

H29 核種ケース 6 における人工バリアからの核種移行率を図 5.3.5-25 に、同じく人工バリアからの核種移行率のうち代表核種の結果を H29 核種ケース 5 と比較する形で図 5.3.5-26 に、母岩からの核種移行率を図 5.3.5-27 に、生物圏における線量を図 5.3.5-28 に示す。

解析の結果、人工バリアからの核種移行率は H29 核種ケース 5 よりも移行が早く進み、最大値（Sr90）は約 2 桁増加している。この理由は、緩衝材の地下水流速の増大によるというより、むしろ EDZ の地下水通過流量の増大によるものと考えられる。すなわち、緩衝材中の地下水流速は H29 核種ケース 5 の約 5E-8[m/s]から H29 核種ケース 6 では約 1E-8[m/s]に増加しているものの、H29 核種ケース 6 の緩衝材のペクレ数は約 0.002 であり依然として緩衝材中は拡散場が担保されている。一方で、EDZ の地下水通過流量は H29 核種ケース 5 の約 1.9E-3 [m^3/y/m]から H29 核種ケース 6 では約 4.1E-1 [m^3/y/m]と約 2 桁増加したため、EDZ から移流により移行する核種のフラックスがそれに応じて増加したものと理解できる。

なお、母岩からの核種移行率及び線量の値は、母岩中の地下水流速を速くしたことにより H29 核種ケース 5 より大きく増加する結果となっていた。

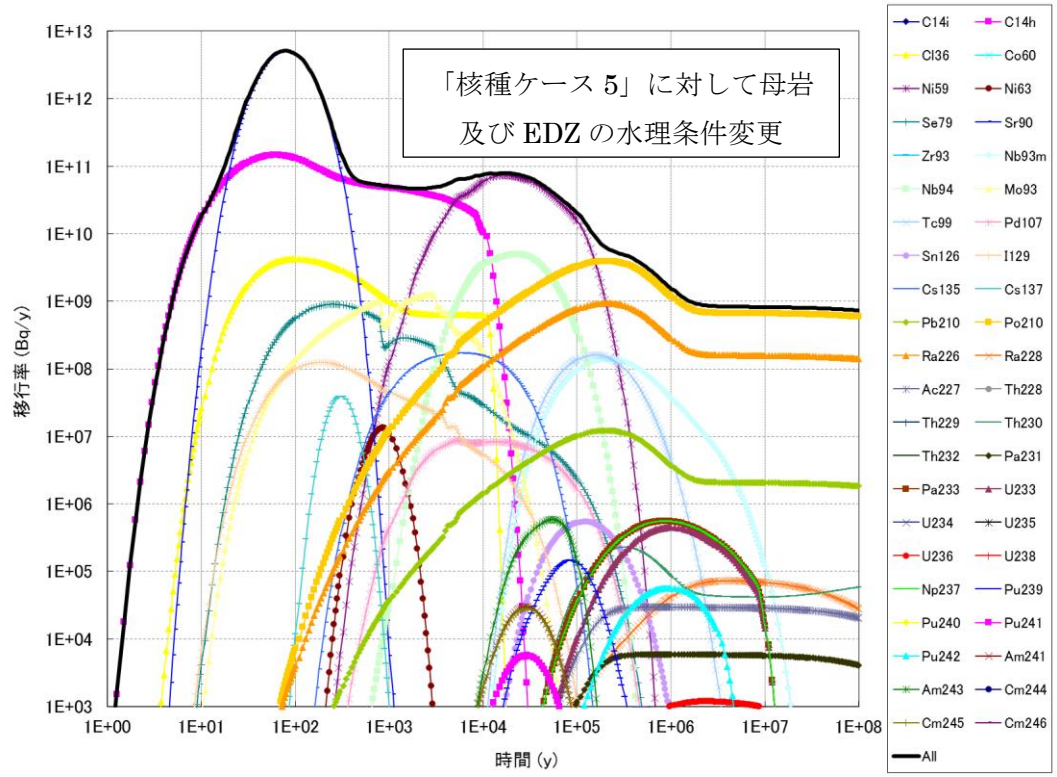


図 5.3.5-25　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 6）

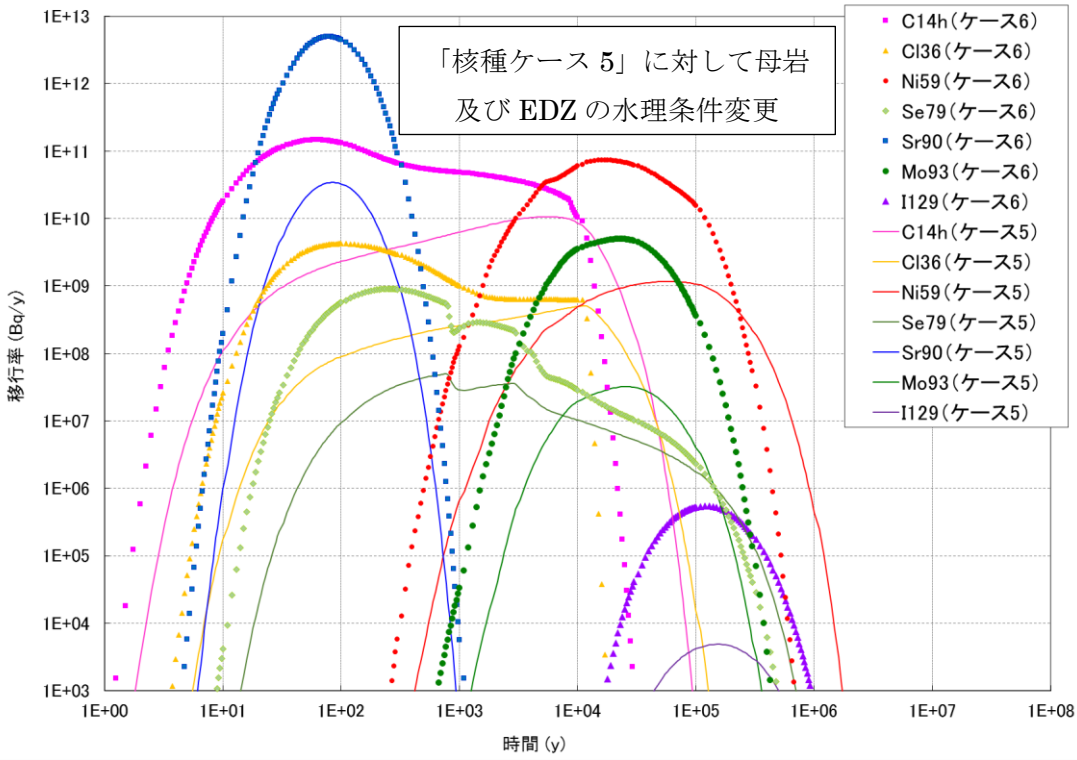


図 5.3.5-26　人工バリアからの核種移行率（H29 核種ケース 6、代表核種）

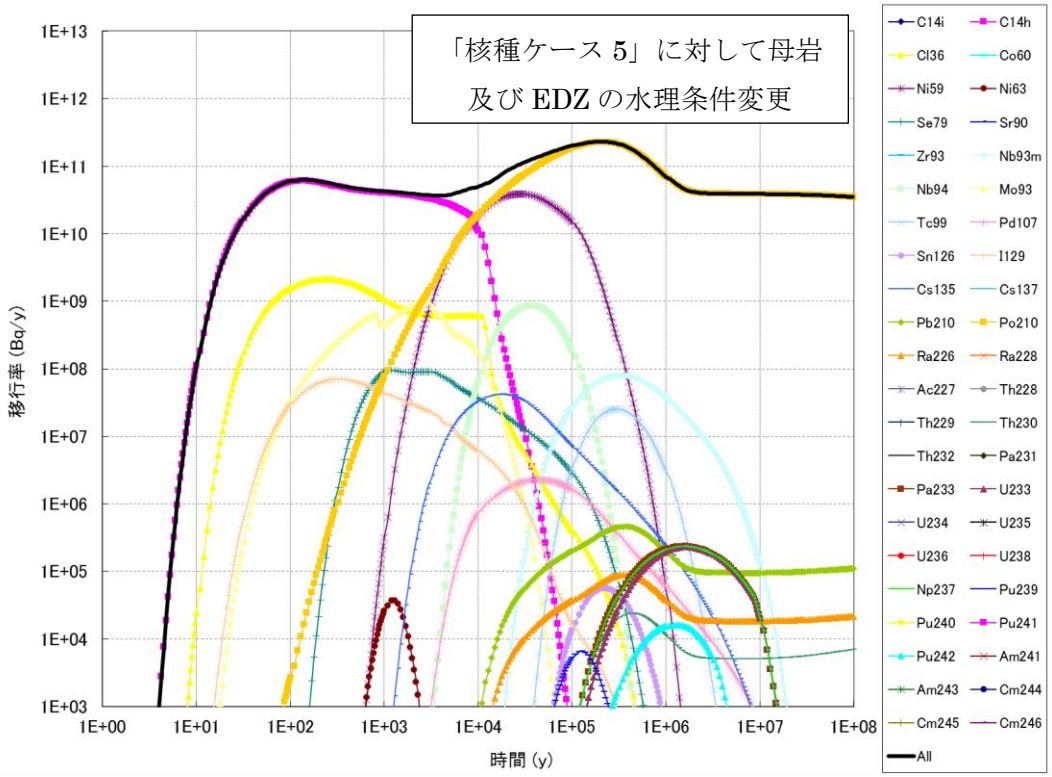


図 5.3.5-27　母岩からの核種移行率（H29 核種ケース 6）

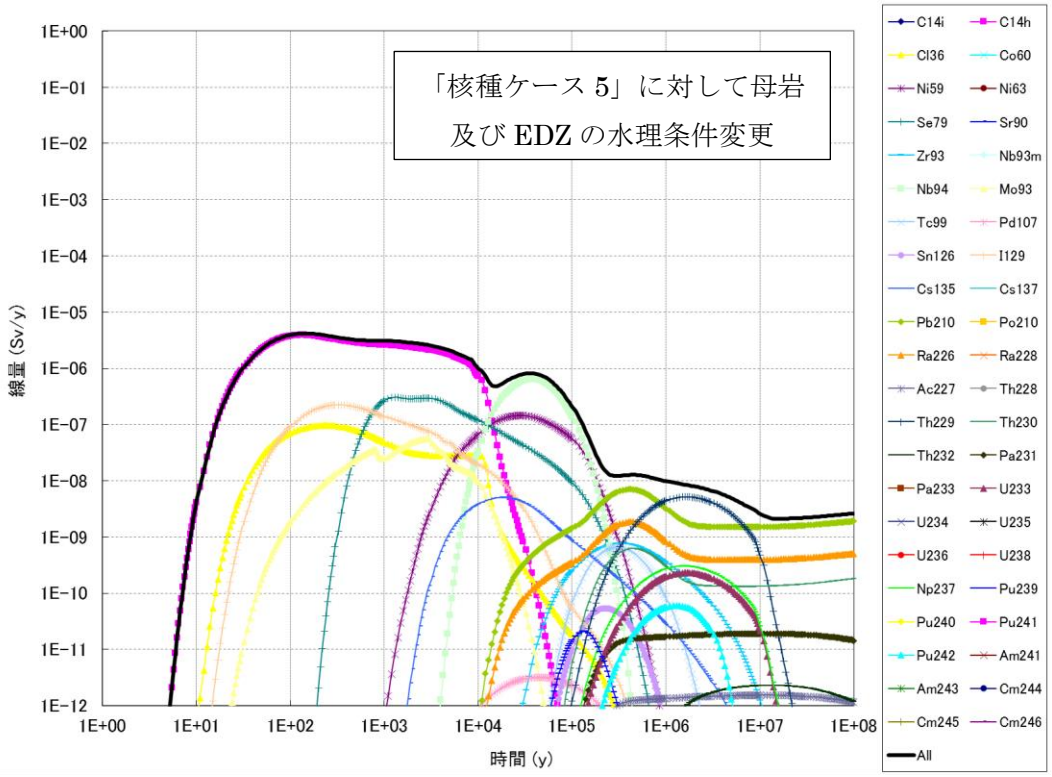


図 5.3.5-28　線量（H29 核種ケース 6）

(2) 解析結果の比較及び考察

1) 解析結果の比較及び考察

H29 核種ケース 2～H29 核種ケース 6 の結果として、人工バリアからの核種移行率及び生活圏における線量の最大値､最大値発生時刻と支配核種を表 5.3.5-1 及び表 5.3.5-2 に示す。また、各ケースにおける主要核種の人工バリアからの移行率の最大値を図 5.3.5-29 に示す。

表 5.3.5-1 各ケースにおける人工バリアからの核種移行率の最大値

ケース	人工バリアからの移行率の最大値[Bq/y]	最大値発生時刻[y]	支配核種	備考
H29 核種ケース 2	2.0E+10	110	Sr90	母岩透水係数：2E-10[m/s], 動水勾配：0.01
H29 核種ケース 3	2.0E+10	110	Sr90	
H29 核種ケース 4	2.0E+10	110	Sr90	
H29 核種ケース 5	3.6E+10	85	Sr90	
H29 核種ケース 6	5.1E+12	78	Sr90	母岩透水係数：2.7E-8[m/s], 動水勾配：0.05

表 5.3.5-2 各ケースにおける線量の最大値

ケース	線量の最大値[Sv/y]	最大値発生時刻[y]	支配核種	備考
H29 核種ケース 2	8.9E-8	10,000	C14(有機)	母岩透水係数：2E-10[m/s], 動水勾配：0.01
H29 核種ケース 3	8.9E-8	10,000	C14(有機)	
H29 核種ケース 4	8.8E-8	10,000	C14(有機)	
H29 核種ケース 5	8.2E-8	10,000	C14(有機)	
H29 核種ケース 6	4.2E-6	150	C14(有機)	母岩透水係数：2.7E-8[m/s], 動水勾配：0.05

図表に示す通り、人工バリアからの移行率は H29 核種ケース 2～H29 核種ケース 4 では違いがなく、H29 核種ケース 5 においてやや最大値が増加している程度であった。また、線量の最大値は H29 核種ケース 2～H29 核種ケース 5 でほぼ同じである。すなわち、HMC 連成解析の結果に基づく緩衝材中の長期力学状態の変化を考慮して核種移行解析を実施したが、結果としてバリア性能の差異は認められなかった。この理由について以下考察する。

平成 28 年度の化学解析及び力学解析の結果として、各ケース間で異なるパラメータは緩衝材の空隙率、乾燥密度、透水係数及び実効拡散係数である。空隙率は核種移行パラメータというよりむしろ乾燥密度、透水係数、実効拡散係数に連動し、これらを規定するパラメータである。乾燥密度は、核種の吸着容量に影響するが今回の設定では各ケース間で大きな差異はない。透水係数を用いて求められる緩衝材中のダルシー流速は、各ケースとも 1E-8[m/y]のオーダーである。緩衝材の代表長さを 1m（緩衝材厚さ）とすると、ペクレ数は 1E-6[-]のオーダーとなり 1 より十分小さいため拡散場が成立している。したがって、今回の条件下で

は透水係数の変動の核種移行への影響は非常に小さいといえる。実効拡散係数は、例えば中性核種において H29 核種ケース 2 では約 1.5E-10[m²/s]程度、極端なケースである H29 核種ケース 5 では約 3.4E-10[m²/s]と 2 倍程度の違いしかない。この実効拡散係数の違いが人工バリアからの移行率に影響していると考えられるがその違いはわずかであり、生活圏における線量には影響を及ぼさない結果となった。なお、緩衝材中の分配係数は地下水化学環境（pH）が同じであるため各ケース間の設定値に相違はない。

以上に述べた H29 核種ケース 2～H29 核種ケース 5 については次のようにまとめられる。すなわち、平成 28 年度の化学解析及びこれと弱連成した力学解析の結果に基づいて核種移行パラメータを設定し、TRU2 次レポートに準じた 1 次元の評価体系により核種移行評価を行った。H29 核種ケース 3 に用いたパラメータは、HMC 連成解析により応力の再分配を考慮しても緩衝材中央部の健全部分が核種の移行を抑制し、結果として H29 核種ケース 2 と比較してバリア性能の差異は認められなかった。また、変質が大きくなるようパラメータ設定をした H29 核種ケース 4 及び H29 核種ケース 5 においても、拡散場が維持されたために核種移行に差異が生じなかった。これらの結果は、TRU2 次レポートに対し、本検討の結果は人工バリアの裕度が大きいものと考えられる。このことから、充填材及び緩衝材の長期的な劣化・変質を考慮しても、人工バリアの成立性は確保される見通しが得られたといえる。

なお、H29 核種ケース 5 に対して母岩の水理条件を変更した H29 核種ケース 6 では、人工バリアからの核種移行率が 2 桁程度増加した。ただしその理由は EDZ の地下水通過流量の増加によるものであり、緩衝材中の地下水流速の増加によるものではないと考えられる。

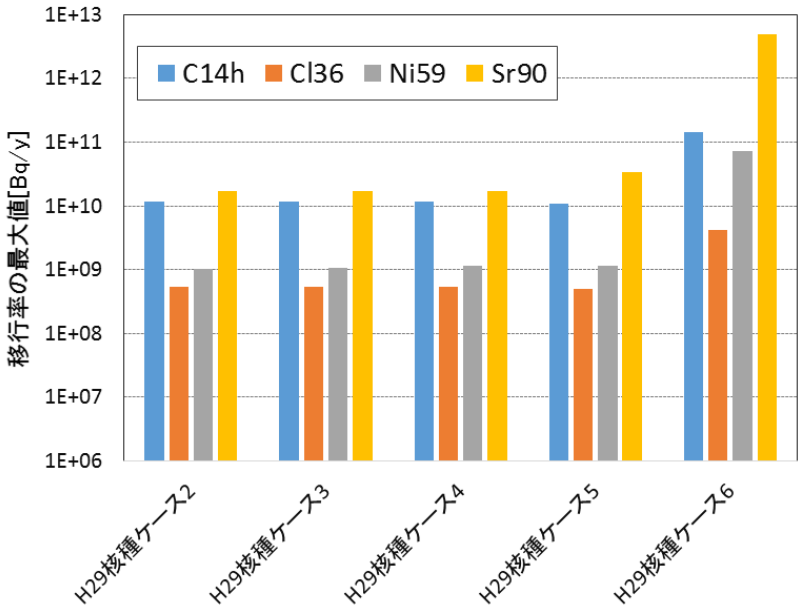


図 5.3.5-29　各ケースにおける主要核種の人工バリアからの移行率の最大値

2) 今後の検討の方向性

本検討では、前述の通り TRU2 次レポートに準じた 1 次元の評価体系を採用し、核種移行評価モデルにおける緩衝材は同心円状に均質な多孔質媒体として取り扱った。そのため、過年度に実施された化学解析及び力学解析の結果（処分坑道の一部を切り出した 2 次元モデルによる）を核種移行解析に反映するにあたっては、便宜的に鉛直方向の各メッシュの出力の平均値をとるなどが必要で、評価モデルにおいては空間的な不均質性を必ずしも十分な形で取り込めない。また、核種移行評価の入力となる人工バリア中の地下水流速を求めるに際しては、TRU2 次レポート同様、2 次元定常理論解を採用した。この理論解は、処分坑道周辺の母岩が広い範囲にわたって均質等方であるとの仮定に基づくものであり、空間的な不均質性は考慮されていない。また、充填材（セメント系材料）中の亀裂は考慮していない。上記をふまえ、今後、より詳細に人工バリアの変質や空間的な不均質性の影響を検討するにあたっては、地下水流動評価も含めて核種移行評価モデルの 2 次元化を視野に入れる必要があると考えられる。

(3) 化学解析結果（5.1 節）を踏まえた考察

5.1 節において、今フェーズに検討された現象モデルを反映した化学解析、及び再冠水過程の力学解析を考慮した初期密度分布を考慮した化学解析を実施した。本項ではそれらの解析結果を整理した上で、本業務で実施した核種移行解析における条件及び結果をふまえ、人工バリアの核種移行抑制機能に違いが生じる可能性や評価結果の差異の見通しなどについて考察した。

1) 解析結果の整理

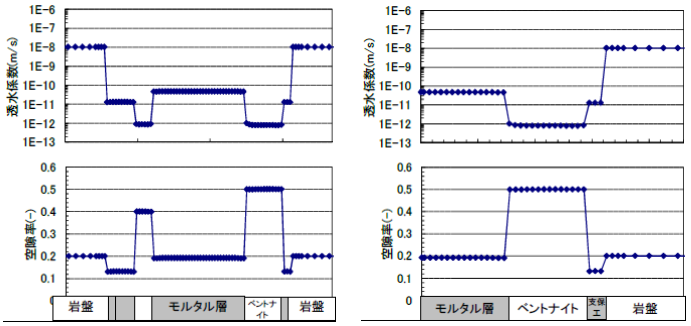
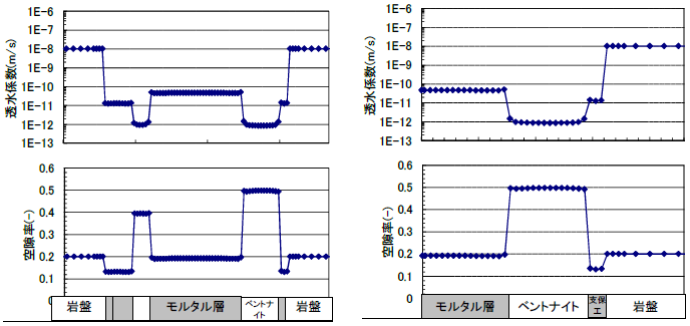
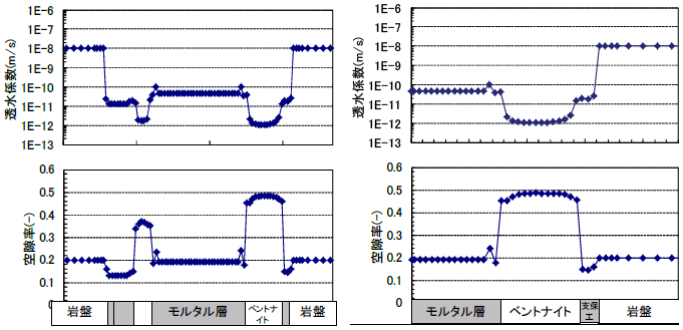
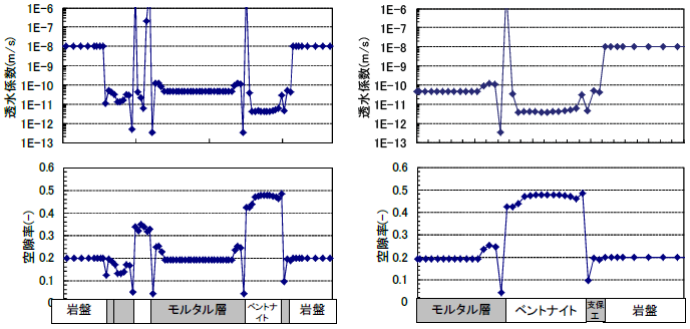
5.1 節においては、以下のケースの化学解析が実施された。

- ケース 0 ：前フェーズ相当の化学解析
- ケース 1 ：今フェーズに検討した現象モデルを反映した化学解析
- ケース 1M：再冠水過程の力学解析を考慮した初期密度分布を考慮した化学解析

これらのケースの解析結果について、核種移行に関連するパラメータに着目して整理した。表 5.3.5-3～表 5.3.5-5 には、各ケースの代表時刻（100 年後、1000 年後、1 万年後、及び 10 万年後または 8 万年後）における解析結果の空間分布より、緩衝材とモルタル層がとるパラメータ値として透水係数及び空隙率の概略値あるいはその範囲を示す。pH についても同様に、表 5.3.5-6～表 5.3.5-8 に整理した。

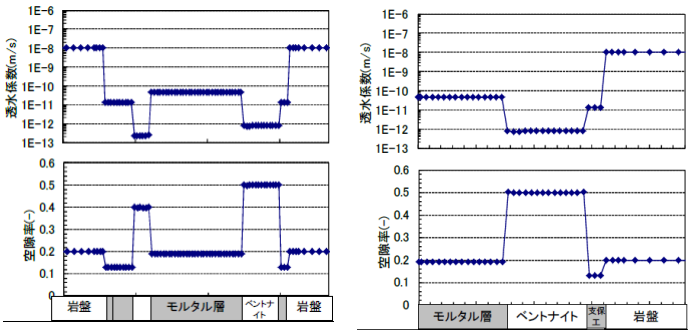
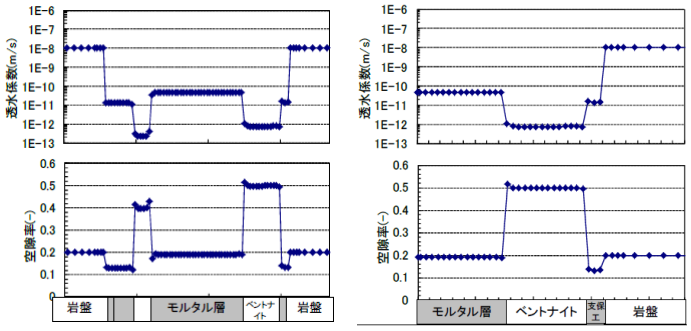
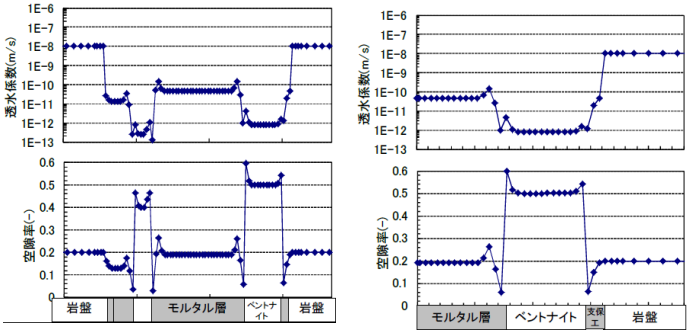
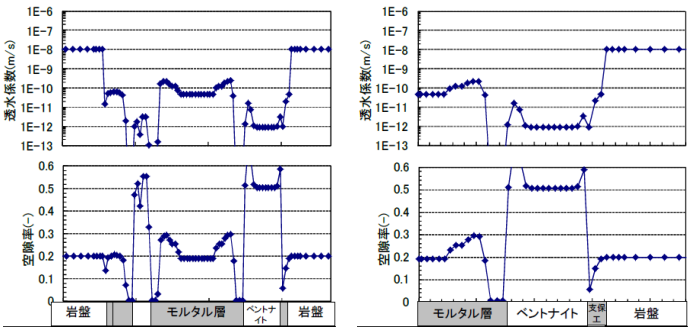
なお、実効拡散係数に関する空間分布は示されていないが、「底部緩衝材の中心（モルタルとの境界)」と「側部緩衝材の中心（モルタルとの境界)」の 2 点における経時変化が図示されており、3 ケースとも実効拡散係数のオーダーはおおむね 1E-10[m^2/s]である。

表 5.3.5-3　代表時刻における透水係数、空隙率の空間分布（ケース 0）

時刻	解析結果	パラメータの範囲	
		透水係数[m/s]	空隙率[-]
100 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 1E-12 モルタル層: 1E-11～1E-10	緩衝材： 約 0.5 モルタル層： 約 0.2
1,000 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 1E-12 モルタル層: 1E-11～1E-10	緩衝材： 約 0.5 モルタル層： 約 0.2
1 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 1E-12～1E-11 モルタル層: 1E-11～1E-10	緩衝材： 0.4～0.5 モルタル層： 約 0.2
10 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 1E-12～1E-11 （局所的に 1E-6 程度まで 増加） モルタル層: 1E-11～1E-10 （局所的に 1E-12 程度ま で増加）	緩衝材： 0.4～0.5 モルタル層： 約 0.2（部分 的に 0.25 程 度まで増加）

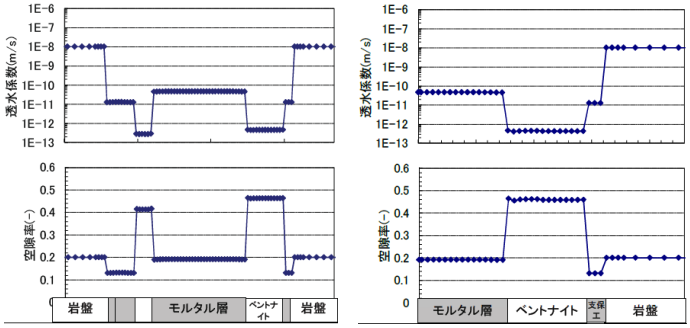
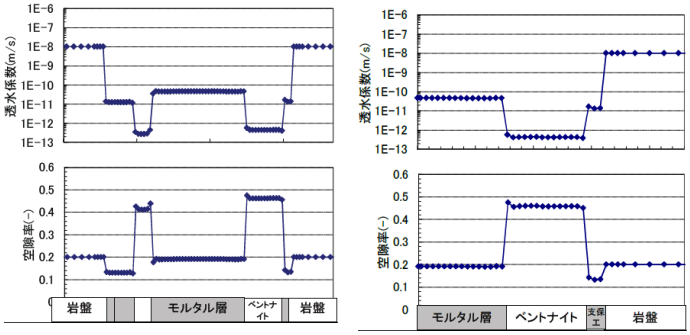
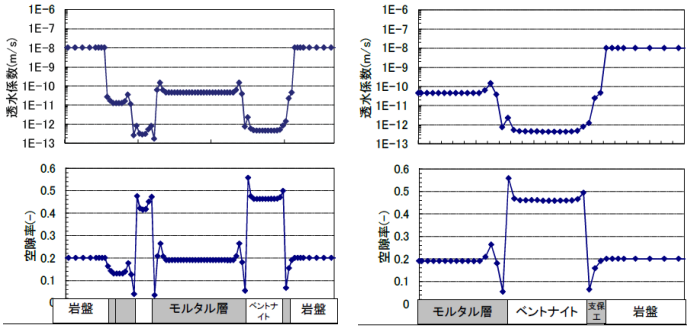
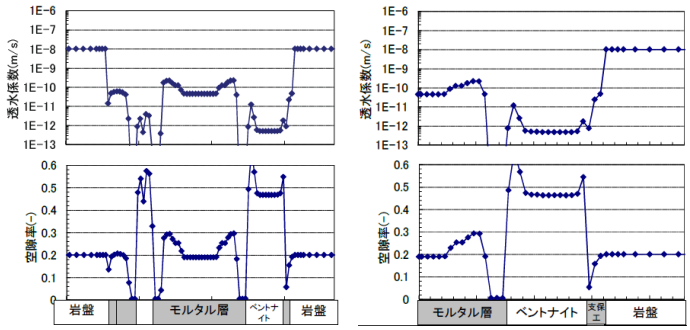
本表内のグラフは全て 5.1.2　項に掲載された物の再掲である。

表 5.3.5-4　代表時刻における透水係数、空隙率の空間分布（ケース 1）

時刻	解析結果	パラメータの範囲	
		透水係数[m/s]	空隙率[-]
100 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 1E-12 モルタル層: 1E-11～1E-10	緩衝材： 約 0.5 モルタル層： 約 0.2
1,000 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 1E-12 モルタル層: 1E-11～1E-10	緩衝材： 約 0.5 モルタル層： 約 0.2
1 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 1E-12 モルタル層: 1E-11～1E-10	緩衝材： 約 0.5（境界近傍で局所的に 0.6 まで上昇） モルタル層： 約 0.2（境界で局所的に変動）
8 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 1E-12 （境界付近で局所的に 1E-11 まで上昇） モルタル層: 約 1E-10	緩衝材： 約 0.5（境界近傍で局所的に約 0.6 まで上昇） モルタル層： 約 0.2（境界近傍で局所的に 0.3 まで上昇）

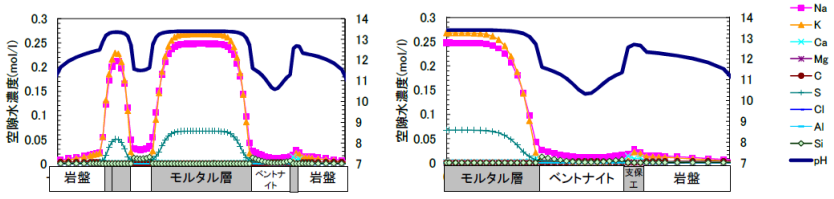
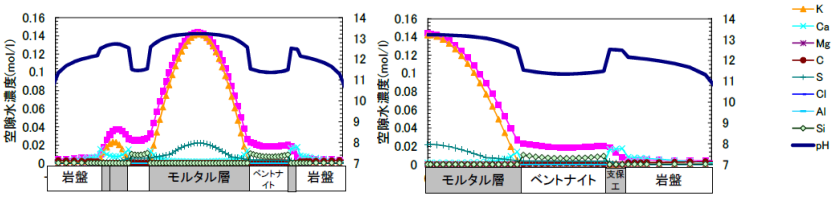
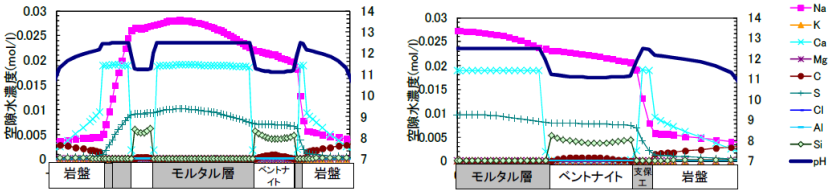
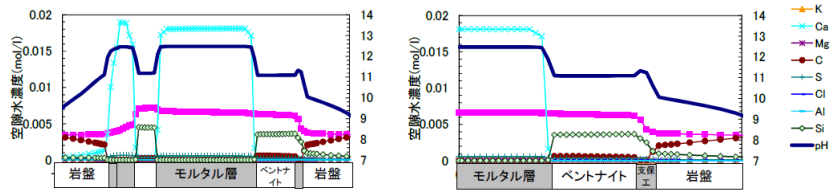
本表内のグラフは全て 5.1.2　項に掲載された物の再掲である。

表 5.3.5-5　代表時刻における透水係数、空隙率の空間分布（ケース 1M）

時刻	解析結果	パラメータの範囲	
		透水係数[m/s]	空隙率[-]
100 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 1E-12 モルタル層: 1E-11～1E-10	緩衝材： 約 0.5 モルタル層： 約 0.2
1,000 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 1E-13～1E-12 モルタル層: 1E-11～1E-10	緩衝材： 約 0.45 モルタル層： 約 0.2
1 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 1E-13～1E-12 モルタル層: 1E-11～1E-10	緩衝材： 約 0.45（境界近傍で局所的に 0.55 まで上昇） モルタル層： 約 0.2（境界近傍で局所的に変動）
8 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 1E-12（境界付近で局所的に 1E-11 まで上昇） モルタル層: 約 1E-10（境界付近で変動）	緩衝材： 約 0.47（境界で局所的に約 0.6 まで上昇） モルタル層： 0（境界部）～0.3 で変動。中央部は 0.2

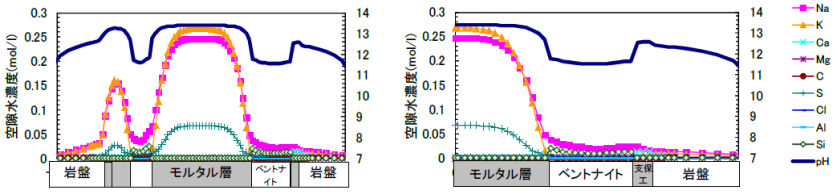
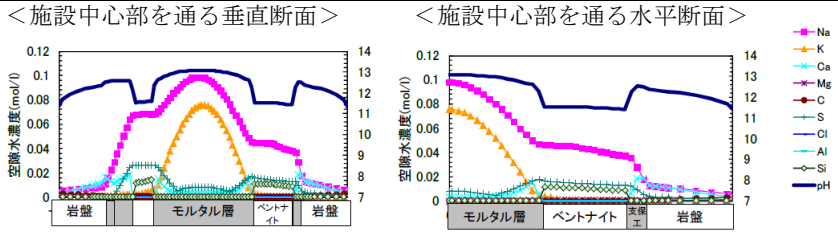
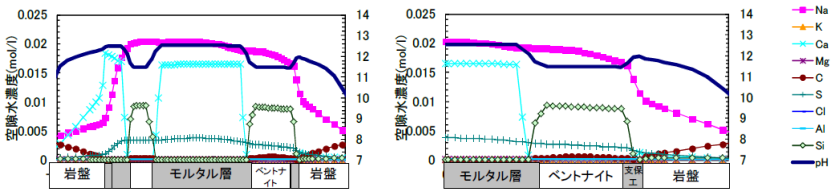
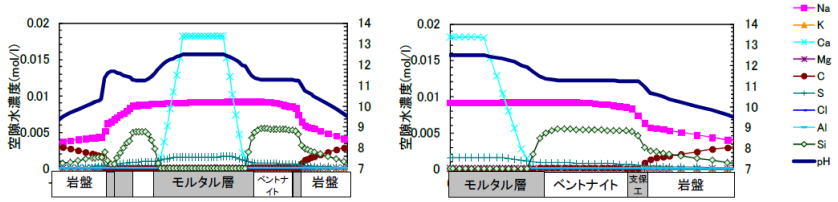
本表内のグラフは全て 5.1.2　項に掲載された物の再掲である。

表 5.3.5-6　代表時刻における pH の空間分布（ケース 0）

時刻	解析結果	パラメータの範囲 pH [-]
100 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞　＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 10～11.5 の範囲で分布 モルタル層： 約 13.5（Region Ⅰ）
1,000 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞　＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 11.5 モルタル層： 約 12.7～13.2（Region Ⅰ）
1 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞　＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 11.0 モルタル層： 約 12.5（Region Ⅱ）
10 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞　＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 11.0 モルタル層： 約 12.5（Region Ⅱ）

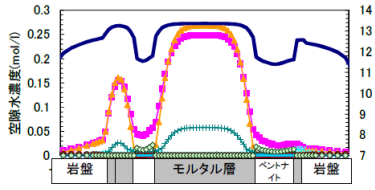
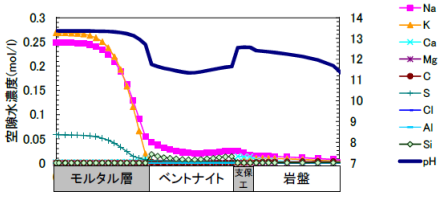
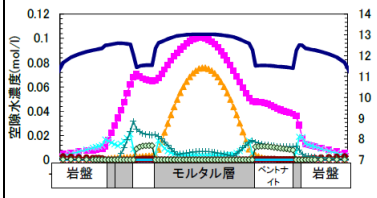
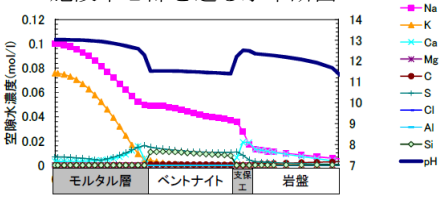
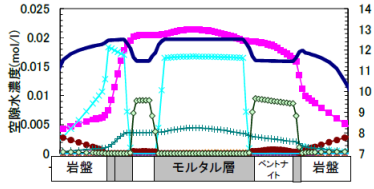
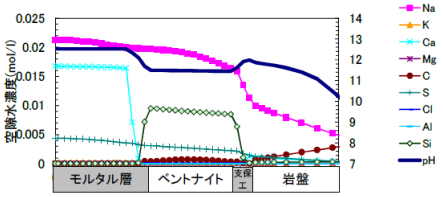
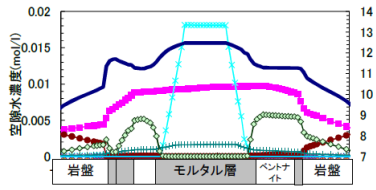
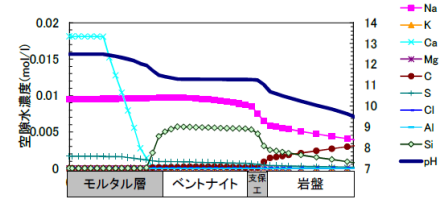
本表内のグラフは全て 5.1.2　項に掲載された物の再掲である。

表 5.3.5-7　代表時刻における pH の空間分布（ケース 1）

時刻	解析結果	パラメータの範囲 pH [-]
100 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞　＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 11.5 モルタル層： 約 13.5（Region Ⅰ）
1,000 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞　＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 11.5 モルタル層： 約 12.5～13 （Region Ⅰ）
1 万 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞　＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 11.4 モルタル層： 約 12.5（Region Ⅱ）
8 万 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞　＜施設中心部を通る水平断面＞ 	緩衝材： 約 11.2 モルタル層： 約 12～12.5 （Region Ⅱ～Ⅲ）

本表内のグラフは全て 5.1.2　項に掲載された物の再掲である。

表 5.3.5-8　代表時刻における pH の空間分布（ケース 1M）

時刻	解析結果	パラメータの範囲 pH [-]
100 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞  ＜施設中心部を通る水平断面＞  	緩衝材： 約 11.4～11.8 の範囲で分布 モルタル層： 約 13.5（Region Ⅰ）
1,000 年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞  ＜施設中心部を通る水平断面＞  	緩衝材： 11.4～11.6 モルタル層： 約 12.5～13（Region Ⅰ）
1 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞  ＜施設中心部を通る水平断面＞  	緩衝材： 約 11.5 モルタル層： 大部分では約 12.5（Region Ⅱ）、境界付近で約 12（Region Ⅲ）
10 万年後	＜施設中心部を通る垂直断面＞  ＜施設中心部を通る水平断面＞  	緩衝材： 約 11.2 モルタル層： 約 12.5（Region Ⅱ）～11.5Region Ⅲ）で分布

本表内のグラフは全て 5.1.2　項に掲載された物の再掲である。

2)　核種移行への影響の考察

人工バリア中の核種移行解析における主要なパラメータ、及びこれに関係する化学解析の出力結果の対応を表 5.3.5-9 に示す。各パラメータについて、以下順次考察する。

表 5.3.5-9　人工バリア中の核種移行に関わる主要パラメータと関連する物性

核種移行パラメータ	関連する化学解析結果
溶解度（充填材）	間隙水の pH
収着分配係数	間隙水の pH
ダルシー流速	透水係数、間隙率
実効拡散係数	間隙率

➢ 溶解度

充填材中の溶解度は間隙水の pH に依存して設定される。

本検討の核種移行解析で考慮した充填材中間隙水の pH は「H28 化学解析ケース 2」に基づくものである（図 5.3.5-30、再掲）。図より、100 年後及び 1,000 年後の pH は概ね充填材全域で Region Ⅰ（pH＞12.5）であり、1 万年後及び 10 万年後の pH は大部分で Region Ⅱ（pH≒12.5）である。この傾向は、上記の表 5.3.5-3～表 5.3.5-5 で整理した平成 29 年度の化学解析の結果と整合的である。また、代表的な核種のうち Se79 及び Sr90 の溶解度は pH に依存して Region Ⅰ と Region Ⅱ で異なるが、C14、Cl36、Mo93、I129 等の溶解度は Region Ⅰ と Region Ⅱ で変わらない。

したがって、溶解度の観点からは、平成 29 年度の化学解析に基づく核種移行評価は平成 29 年度実施した核種移行解析の結果と大きな差が生じないものと予想される。

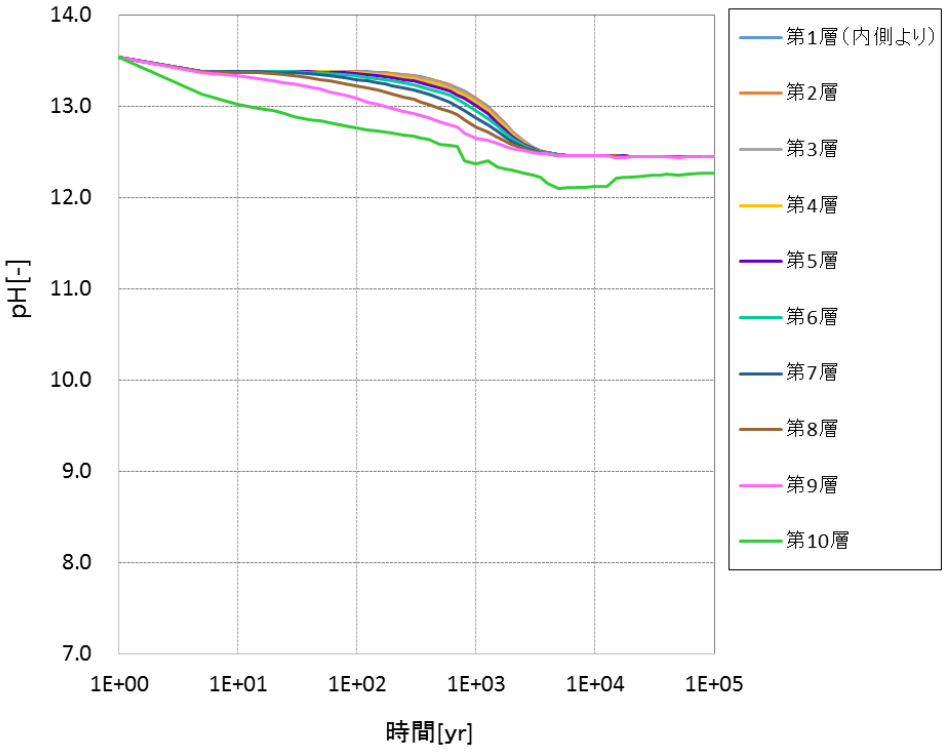


図 5.3.5-30　充填材中間隙水の pH の時間変化（図 5.3.4-10 の再掲）

➢ 収着分配係数

人工バリア中の収着分配係数は、間隙水中の pH に依存して設定される。

平成 29 年度実施された化学解析と核種移行解析の入力条件とした充填材間隙水中の pH に関する傾向は上述のとおり整合的である。また、C14 及び Cl36 のセメントモルタルに対する収着分配係数は Region Ⅰ と Region Ⅱ で変わらない。

一方、緩衝材に対する収着分配係数は、pH＝11 を閾値として核種によっては異なる値をとるが、支配的な核種である C14、Cl36、Se79、Sr90、Mo93、及び I129 においては pH の影響を受けない設定となっている。

したがって、収着分配係数観点からは、平成 29 年度の化学解析に基づく核種移行評価は平成 29 年度実施した核種移行解析の結果と大きな差が生じないものと予想される。

➢ ダルシー流速

人工バリア中のダルシー流速は、透水係数及び間隙率に依存する。

ただし、本検討で実施した核種移行解析では、人工バリア中のダルシー流速を大きく変化させても緩衝材中の拡散場が維持されるため、核種移行評価上の結果に差が生じない結果となった。このことから、平成 29 年度の化学解析に基づく核種移行評価は平成 29 年度実施した核種移行解析の結果と大きな差が生じないものと予想される。

➢ 実効拡散係数

平成 29 年度実施された化学解析の結果による緩衝材中の実効拡散係数のオーダーは 1E-10 m^2/s である。実効拡散係数は間隙率との相関があり、化学解析による間隙率の結果は 1 万年後～10 万年後でセメントとの境界付近で局所的に 0.6 程度に上昇しているが、大部分では概ね 0.5 程度である。一方、今回実施した「H29 核種ケース 5」（緩衝材全域及び全時刻で間隙率を 0.5、実効拡散係数を 3.4E-10 m^2/s と設定）の解析結果は、「H29 核種ケース 3」（間隙率 0.37～0.4、実効拡散係数 1.2～1.9E-10 m^2/s）や「H29 核種ケース 4」（間隙率 0.4～0.5、実効拡散係数 1.6～3.4E-10m^2/s）の結果と大きな違いが生じないことを確認した。このことと照らし合わせると、平成 29 年度の化学解析に基づく核種移行評価は平成 29 年度実施した核種移行解析の結果と大きな差が生じないものと予想される。

➢ 結論

以上から、核種移行パラメータのそれぞれの観点から考察した結果として、今年度の化学解析に基づく核種移行評価は、ケース 0、ケース 1、ケース 1M の 3 ケースとも平成 29 年度実施した核種移行解析と大きな差が生じないと共に、3 ケース間においても大きな差異が生じないものと考えられる。

5.3.6　核種移行解析に関するまとめ

本業務では、平成 28 年度に実施された化学解析及びこれと弱連成した力学解析の結果に基づき、複数ケースの核種移行パラメータを設定して TRU2 次レポートに準じた 1 次元の評価体系により廃棄体グループ 2 の核種移行評価を実施した。その結果、各ケースにおける人工バリアからの核種放出率の結果に有意な差異は認められなかった。また、充填材のバリア機能を考慮した本検討の解析結果は、TRU2 次レポートと比較して人工バリアからの核種放出率が小さく、人工バリアの性能としては大きい裕度を示すものといえる。これらのことから、本検討で前提とした充填材及び緩衝材の長期的な劣化・変質を考慮しても、人工バリアの成立性は確保される見通しが示されたと考えられる。

ただし、人工バリアの変質や空間的な不均質性の影響をより詳細に検討するにあたっては、今後の課題として、評価モデルの 2 次元化や緩衝材中のモンモリロナイト含有量と収着性能を対応させることなどが考えられる。

5.4　HMC 連成解析手法の検討のまとめ

TRU 廃棄物の地層処分における人工バリアの閉鎖後長期の変遷に関して、HMC 連成解析による長期挙動評価の信頼性を高める事を目的に、人工バリアの閉鎖後長期の変遷過程・性能維持の評価手法の提案、及び、人工バリアの閉鎖後長期の変遷を経た後の成立性についての解析結果からの検討を検討した。平成 29 年度には、化学解析においてこれまでに検討してきた現象モデルを反映した解析を実施し、その解析結果への影響を検討した。また、現象モデルを反映した化学解析と弾塑性モデルによる力学解析を連成すると共に、平成 28 年度の成果である透水係数モデルを組み合わせた解析手法を提案した。そして、本手法により初期条件に冠水過程で生じる緩衝材の密度分布を考慮した HMC 連成解析を実施し、その結果と核種移行解析結果から人工バリアの成立性を考察した。

化学解析においては、今フェーズの成果である現象モデル、特に、圧密時のモンモリロナイトの溶解速度と二次鉱物の生成タイミングの遅れを考慮した事により、ベントナイトの変質が軽減した。一方で、これまではモンモリロナイトの溶解に伴い二次鉱物が生成していたため、結果的に、現象モデルを考慮しても核種の吸着や力学挙動には大きな差異が生じなかったと考えられる。なお、平成 29 年度の解析においては、圧密時のモンモリロナイトの溶解速度と二次鉱物の生成タイミングの遅れは考慮したものの、他の鉱物は瞬時平衡としており、現実的と考えられる挙動と異なる点があることが課題として挙げられる。

HMC 連成解析においては、緩衝材の従来の均一な乾燥密度分布の初期条件に加え、冠水過程を経た緩衝材の不均質を考慮し、化学変質を反映した力学解析を実施した結果、初期分布が長期の力学変状に及ぼす影響は相対的に小さく、化学変質条件がより支配的な要因となることが解析結果から示唆された。長期力学解析結果において、時間が経過したときに残留する乾燥密度の不均一さが認められるが、上部及び側部の緩衝材等に乾燥密度分布が均質な方向の傾向が認められ、かつ乾燥密度の値としては大きな変化はなく、人工バリアの二次元の断面の多くに健全部が維持される傾向が認められた。長期にわたる透水性等の水理挙動は、透水係数が部分的に低下する可能性があるが、人工バリアの二次元断面の中央から外部への方向には多くの健全部があることにより全体として低透水性は維持されるものと考えられる。力学的挙動のうち有効応力の低下の傾向があるが、体積ひずみは変質部において増加するが、他の部分に大きな変化がないことから、人工バリア力学的な安定性の観点からも長期的な成立性を有するものと考えられる。

核種移行解析においては、HMC 連成解析により緩衝材における応力の再分配を考慮しても、核種移行解析には差異が生じなかった。これは、HMC 連成解析により応力の再分配を考慮しても、緩衝材中心部分の健全部が存在しており、これが核種の移行を抑制しているためと考えられる。また、本検討の核種移行解析は、TRU2 次レポートよりも人工バリアの性能の裕度が見込まれる結果であった。これは、平成 24 年度に検討した核種移行解析手法を用いた事、及び、平成 28 年度に実施した化学解析（TRU2 次レポートに準拠）及び HMC 連成解析の結果から導かれたパラメータを用いた効果である。

以上の本検討の解析手法とその解析結果より、人工バリアの閉鎖後長期に渡る成立性について

考察する。本検討で提示した化学解析手法では、モンモリロナイトの溶解に圧密系での挙動を考慮していることから、変質が少なく、再冠水による緩衝材の密度分布が生じたとしても応力の再分配により密度分布が均整化される傾向にある。核種移行解析の結果からも、変質等の長期変遷を経ても人工バリアからの核種の移行量が多くなることはない傾向にある。よって、現状の人工バリアの設定であれば基本シナリオにおいて種々の変質を考慮した場合にも、拡散場が担保され性能を保つと考えられる。ただし、化学解析におけるベントナイト中の石英の溶解が顕著なケース等解析には現実と乖離している部分がまだ残っている。また、人工バリア閉鎖後長期の挙動を正確に把握するために、試験及びアナログ試料から得られた知見の解析への反映、二次鉱物生成モデルの解析への反映方法の高度化、連成解析のデータの双方向の受渡し等の検討が課題である。

今後、今回抽出された課題を検討することにより、人工バリア閉鎖後長期の挙動のより信頼性の高い評価が可能となると考えられる。

5 章の参考文献

[1] 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会：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、根拠資料集 4-2 (2005).

[2] D.L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, PHREEQC (Version 2.8)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, 2003

[3] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度　地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術　人工バリア長期性能評価技術開発　報告書（第 1 分冊）―人工バリアの長期挙動の評価―、pp.7-28~7-34 (2013).

[4] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：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（第 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2014).

[5] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 26 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（第 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2015).

[6] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 27 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（第 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2016).

[7] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 28 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（第 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア初期条件の設定－(2017)

[8] （公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 23 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発報告（第 1 分冊）－人工バリアの長期挙動の評価－(2012)

[9] 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とりまとめ－

[10] （財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 18 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査－人工バリア長期性能確証試験－報告書. （財）原子力環境整備促進・資金管理センター (2007).

[11] （公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発 報告書（第 1 分冊）－人工バリアの長期挙動の評価－（2013）

[12] Takayama, Y., Tachibana, S., Iizuka, A., Kawai, K. and Kobayashi, I.: Constitutive modeling for compacted bentonite buffer materials as unsaturated and saturated porous media, Soils and Foundations, Vol. 57, pp. 80-91, 2017

[13] 高山祐介：ベントナイトの力学モデルと放射性廃棄物地層処分における緩衝材としての品質評価、神戸大学学位論文、(2014)
[14] 金澤伸一：不飽和土の数理モデルに基づく締固め土構造物の力学挙動評価，神戸大学博士論文（2010).
[15] 金澤伸一、豊嶋拓馬、河野克之、橘伸也、飯塚敦：土/水/空気連成有限要素法を用いた締固め土の力学挙動の解析、土木学会論文集 A2(応用力学)、Vol.68、No.2(応用力学論文集 Vol.15)、pp.I_291~I_298（2012）
[16] 原子力発電環境整備機構：地層処分低レベル放射性廃棄物の安全性向上に関する検討、NUMO-TR-14-03（2014）
[17] 太田久仁雄：NUMO セーフティケースに関する外部専門家ワークショップー（２）地層処分に適した地質環境の選定およびモデル化、2016 年 9 月
[18] Golder Associates：GoldSim Contaminant Transport Module, User’s Guide, Golder Associates Inc.、2001
[19] 核燃サイクル開発機構：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-、1999 年 11 月
[20] 三原 守弘：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、日本原子力研究開発機構、JAEA-Review 2006-011.（2006）

第6章　まとめ

TRU 廃棄物の地層処分における、人工バリアの長期挙動評価のために、5 カ年の事業として、「人工バリア材料長期挙動評価」では、主に緩衝材を対象に、水理力学化学（HMC）連成挙動及び解析による長期挙動評価の信頼性を高めることを目的とし、確証試験と解析への適応を検討した。一方、「人工バリア評価の初期条件の設定」では、セメント系材料を主として、長期挙動評価への初期条件の設定及び影響に着目し、解析精度の向上を目的として操業中の熱の影響による初期設定への影響等を検討した。5 年目となる平成 29 年度は、平成 28 年度の成果を踏まえ、化学変質、力学・水理挙動の現象に関して試験を実施し、これまでに検討した成果も踏まえそれぞれの現象モデルの検証や高度化を目標に検討し、成果をとりまとめた。初期条件の設定は、C-S-H の結晶化条件の整理と共に、物性値への影響の実験を継続し、成果を取りまとめた。加えて、長期挙動評価のための HMC 連成解析手法の構築について、現象モデルを反映した長期挙動解析を実施した。この結果に基づき、人工バリアの長期挙動及び性能について、従来の評価結果とも比較し、本事業で検討した各種現象モデルの効果も含め、考察してまとめた。また、核種移行解析を実施し、本事業で検討した現象モデル等を考慮した HMC 連成解析で示された人工バリア長期挙動が、核種移行挙動にどのような影響を与えるのかを確認して考察するとともに、顕在化した課題をまとめた。

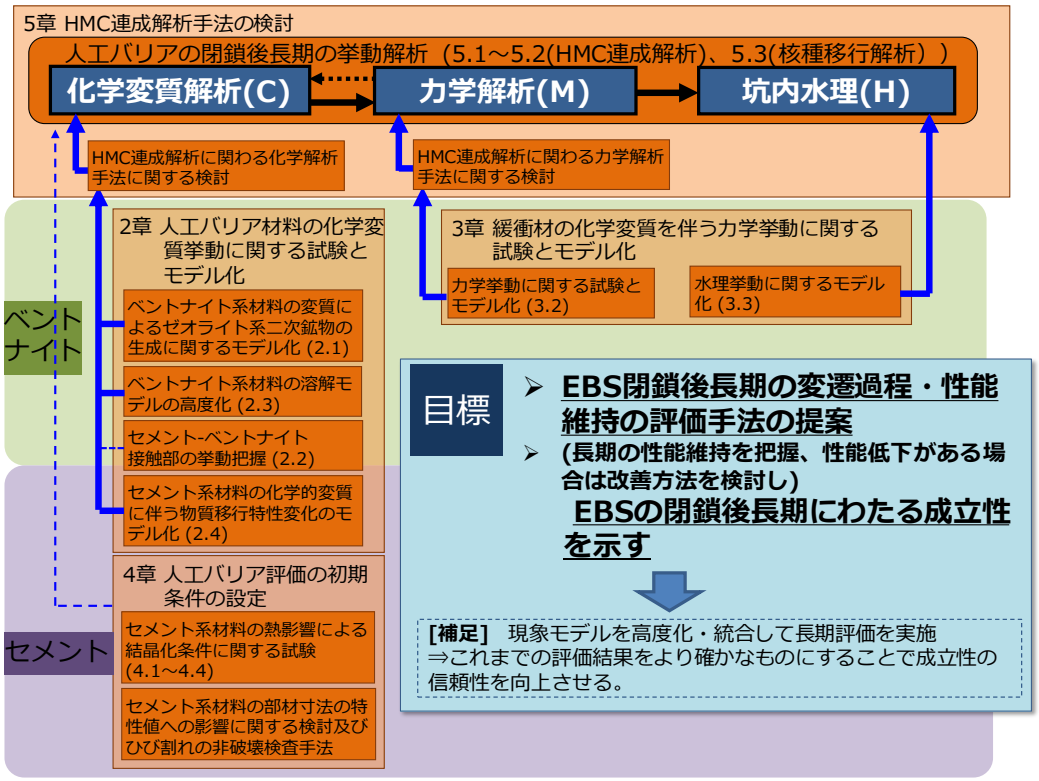


図 6-1 検討項目の関連と成果目標（図 1.4.1-4 再掲）

6.1　人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化（第 2 章）

第 2 章では、人工バリア材料であるベントナイト系材料及びセメント系材料の化学変質挙動に関し、人工バリアの長期挙動を評価するための HMC 連成解析で重要となる、化学変質に関わる現象、力学挙動との相互影響を考慮すべき現象等をとりあげ、そのモデル化について検討をした。

ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化（2.1 節）の検討では、ベントナイトの化学変質に伴う二次鉱物生成挙動に関する試験データを拡充して二次鉱物の生成のモデル案について検討して信頼性の向上を行った。加えて、化学解析手法への反映方法について具体化した。セメント系材料の影響によるモンモリロナイトの溶解に伴う生成するゼオライト鉱物の種類やその生成タイミングに関して化学解析に反映するために、干渉計によるその場観察試験およびシリンジ試験等により現象を確認してモデル化を検討した。二次鉱物の種類は、ベントナイトの溶解により構成される液相の化学組成、ゼオライト鉱物表面の界面自由エネルギーに依存する。二次鉱物の生成のタイミングは、古典的核形成理論に基づいたモデル化を行い、臨界過飽和度で生成挙動を整理する方法（平成 29 年度の化学解析へ反映）に加え、定式化した溶液の過飽和度が大きいと生成までの待ち時間が短くなる関係から、溶液の過飽和度とその維持時間により表現できる。以上の知見に基づき、二次鉱物の生成挙動をモデル化することにより、化学解析に反映することで、生成する二次鉱物の種類やタイミングを長期挙動の解析に適切に反映できるものと考えられる。なお、多様な溶液条件や随伴鉱物の溶解、前駆体の生成及び待ち時間と過飽和度の関係での二次鉱物生成挙動の化学解析手法への反映方法を検討していく必要がある。

セメントーベントナイト接触部での挙動把握（2.2 節）では、セメントーベントナイト接触試料（浸漬試験試料）について、これまでの結果（セメント側からベントナイト側への Ca 移行、ベントナイト側での二次鉱物である C-S-H の生成、及び、モンモリロナイトの Ca 型化）を化学変質のメカニズム及び材料種の影響の観点からまとめた。分析からは、セメント側から $Ca(OH)_2$ が選択的に溶脱した事、ベントナイト側では二次鉱物である C-S-H が生成した事、C-S-H の生成にはベントナイト中の随伴鉱物として存在する SiO_2 の溶解の寄与が大きかった事、Na 型モンモリロナイトの Ca 型化は Ca が少ない接触界面から離れた領域においても生じる一方で Ca の供給が十分な接触界面においても Na 型モンモリロナイトが残存していた事、また、セメント及びベントナイト共に材料種により変質度合いが異なる事を確認した。また、引き続き Nagra の GTS で採取した試料の分析を XAFS 分析等を使用して実施し、セメントーベントナイト接触部の C-S-H の生成等の挙動に関して地下水流動が無い状況、地下水流動が無くセメントが炭酸化した状況、及び、混合セメントを使用した状況におけるセメントーベントナイト接触部の変質のケースとして整理した。いずれもベントナイトの変質（C-S-H の生成）は限定的であった。今後、本検討により得られた知見を化学解析の検証に活用し、解析の高度化に役立てていく。。

ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化（2.3 節）では、これまでにモンテカルロシミュレーションを使用した円盤状粒子の積層モデルで算定した、モンモリロナイトの乾燥密度と実効反応表面積の関係について、充填粒子の平衡構造を考慮した物理的意味付けが可能な数式として定式化して、化学解析に使用する溶解速度式へ反映できるようにした。

セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化（2.4 節）では、これまでに現

実的なセメント系材料（セメント種、モルタル材料）への対応の検討を進めてきた物質移行特性（拡散係数）のモデルについて、モルタル材料への対応のための遷移帯の変質挙動の拡散係数予測モデル中での取り扱いについて検討し、試験結果に基づき遷移帯の拡散係数はセメントペースト部分より大きく、遷移帯厚さは変化しないと仮定した。その上で、溶脱後の遷移帯の拡散係数も溶脱前と同様セメントペーストと一定比率を保つとモデル化し、妥当性を確認した。これらの結果を、各種セメントを用いたモルタルの初期状態がわかれば溶脱変質した状態の拡散係数を予測できるモデルとしてまとめた。

6.2　緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化（第 3 章）

第 3 章では、HMC 連成解析に使用するベントナイト系材料の化学変質挙動を考慮した力学挙動モデルおよび透水係数モデルの検討を行った。力学挙動に関するモデル化では、これまでに化学変質の影響を受けた場合の力学挙動について、圧密挙動、膨潤挙動及び限界状態線に関わるせん断挙動に関して試験に基づき定式化を行った。圧密挙動は、完全飽和線で定式化し、モンモリロナイトの溶解及び二次鉱物の生成による影響、および溶液の組成の影響（イオン強度で整理）を完全飽和線の移動で表現できるものとした。膨潤挙動は、化学変質によりモンモリロナイト量が減少した場合の平衡膨潤量が完全飽和線まで至らないことをNa型およびCa型の各々で非可逆比で定式化した。限界状態線は、等体積一面せん断試験により完全飽和線と平行になること、溶液種により限界状態線は概ね変わらなかった。加えて、せん断挙動のより信頼性の高いモデル化のために三軸 $\overline{CU}$ 試験を ϕ 20×40mm 供試体で実施する手法を検討して整理した。これらの成果は力学解析手法の構成モデルの検討の際に反映した。なお、人工バリアのベントナイトの力学挙動に関する課題としては、せん断挙動(変形)への化学変質の及ぼす影響、ガス移行挙動によるサクションの変化等の応力場の変化の考慮、セメンテーションの力学挙動モデルへの解析への反映を踏まえた考慮などが挙げられ、今後検討していく必要がある。

水理挙動に関するモデル化では、これまでに構築した Kozeny-Carman 則による化学変質を考慮した緩衝材の透水係数式を改良し、Na 型ベントナイトの溶解、Ca 型化の影響などの化学変質を受けたケースでの透水係数の算定について、それぞれ形状係数及び吸着水の体積の考慮により信頼性を高めた。なお、以上の成果はそれぞれ個別の式で提示しているため、解析手法への反映のために統一した式にする検討が必要である。

6.3　人工バリア評価の初期条件の設定（第 4 章）

第 4 章では、セメント系材料の材料特性値（拡散係数、力学特性等の物性値）に対する、処分場の閉鎖までの放射性廃棄物の熱による変質の影響について、セメント系材料の熱変質の主原因となる C-S-H の結晶化を検討した。これまでに結晶化条件を確認するために実施してきた合成 C-S-H、合成 C-A-S-H、各種セメント水和物の粉体の定温度試験に関して、試験を継続して知見を拡充し、結晶化条件を明らかにした。C-S-H の結晶化の物性値への影響を把握するために実施しているバルク試料の定温度試験を継続し、確認を進めた。更に、アナログ試料としての経年コ

ンクリートの分析結果を整理、考察し、初期条件の鉱物設定に関連する知見をまとめた。並行して、C-S-H ゲルの結晶化を初期条件に考慮した化学解析を実施し、C-S-H ゲルのトバモライト化がベントナイトの変質にどのような影響を及ぼすかを確認した。

粉体試料の定温度試験結果及び経年コンクリートの分析結果から、C-S-H の結晶化は複数の過程を経て様々な因子が複雑に影響する反応である事が分かった。C-S-H は温度条件 50℃においてもトバモライトへと変化し温度が高いほど促進されること、C-S-H の C/S（C-A-S-H は C/(S+A)）がトバモライト組成である 0.83 に近いことが条件である事が確認された。また、Al が含有する C-A-S-H は C-S-H より結晶化が促進される傾向にあった。結晶化は環境温度のみでなく、セメント系材料を構成する材料特性に左右される部分も大きいことが明らかとなった。

C-S-H の結晶化が物性へ及ぼす影響の検討を目的として実施している硬化体の定温度試験では、OPC ペースト硬化体及び OPC モルタル硬化体の 2 年までの結果より、C-S-H は C/S が低下し、トバモライトへと変化している過程であると考えられ、組織として徐々に変化していることが示唆された。また、混合セメントにおいても 6 ヶ月経過後の試料の分析から、C-S-H がトバモライトに変化する過程にあることが示唆された。

化学解析により C-S-H のトバモライト化がベントナイトの長期挙動に及ぼす影響について検討した結果では、C-S-H のトバモライト化によりベントナイトの Ca 型化が抑制される事、また、空隙率とモンモリロナイトの溶解にはあまり影響が無い事が示唆された。今後、解析の信頼性を向上させていくためには、条件設定について検討が必要と考える。

以上を踏まえ、長期解析の初期条件への C-S-H のトバモライト化の反映について考察した。50℃以上の環境条件で 100 年まで経過しない期間にセメント系材料は結晶化が生じる可能性があること、また、これまでの試験から、結晶化は環境温度が高いほど促進されることが確認されたことから、廃棄物の温度に応じて、結晶化の長期解析の初期条件への反映が必要となる可能性がある。一方で、結晶化が物性値に及ぼす影響は平成 29 年度までの結果では明確になっておらず、今後、結晶化に及ぼす様々な要因を整理するとともに、結晶化したセメント系材料の特性を検討し、長期解析の初期条件への反映の要否を検討していく必要がある。

6.4　HMC 連成解析手法の検討のまとめ（第 5 章）

第 5 章では、閉鎖後長期の人工バリアの長期挙動を評価するための、HMC 連成解析手法を検討した。これまでに人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化（第 2 章）で検討してきた各現象モデルを化学解析に組み込み、これらの現象を考慮する事による長期挙動解析の結果への効果等を確認した。また、長期挙動解析の初期条件の設定の影響について検討するために、坑道埋め戻し後の冠水過程で生じる緩衝材の密度分布を力学解析により計算した結果を、処分場閉鎖時点の設定（初期条件）として 2 次元の長期挙動解析を実施した。緩衝材の力学的な挙動は、緩衝材の化学変質を伴う力学挙動に関する試験とモデル化（第 3 章）の結果を力学解析へ反映した。長期挙動解析の結果に基づき、人工バリアの長期挙動及び性能について、従来の評価結果とも比較し、本事業で検討した各種現象モデルの効果も含め、考察してまとめた。なお、透水係数の計算についても今フェーズ検討した透水係数モデル（第 3 章）を適用した。また、平成 28 年度

の HMC 連成解析による人工バリアの長期変遷挙動とそれによるパラメータを用いて主要核種の核種移行解析を行い、核種移行の観点から人工バリアの成立性についての確認を行った。

化学解析においては、今フェーズの成果である現象モデルを考慮した事により、ベントナイトの変質は従来よりも少ない評価となった。なお、化学解析において、溶解速度もしくは臨界過飽和度を設定していない鉱物は瞬時平衡にしていることで、現実的と考えられる挙動と異なる点があることが課題として挙げられる。

HMC 連成解析では、再冠水後の緩衝材の乾燥密度の初期分布が長期の力学変状に及ぼす影響は相対的に小さく、化学変質条件がより支配的な要因であること確認し、長期力学解析結果に乾燥密度の不均一さが認められるが、均質となる傾向も認められかつ値として大きな変化はなく、人工バリアの二次元断面の多くに健全部が維持される傾向が認められた。長期にわたる透水性等の水理挙動は、透水係数が部分的に低下する可能性があるが、人工バリアの二次元断面の中央から外部への方向には多くの健全部があることにより全体として低透水性は維持されるものと考えられる。力学的挙動のうち有効応力の低下の傾向があるが、体積ひずみは変質部において増加するが、他の部分に大きな変化がないことから、人工バリアの力学的な安定性の観点からも長期的な成立性を有するものと考えられる。

核種移行解析においては、HMC 連成解析により緩衝材における応力の再分配を考慮しても、核種移行解析には差異が生じなかった。これは、応力の再分配を考慮しても、緩衝材中心部分の存在する健全部が核種の移行を抑制しているためと考えられる。また、本検討の核種移行解析は、TRU2 次レポートよりも人工バリアの性能の裕度が見込まれる結果であった。これは、平成 24 年度に検討した核種移行解析手法を用いた事、及び、平成 28 年度に実施した化学解析（TRU2 次レポートに準拠）及び HMC 連成解析の結果から導かれたパラメータを用いた効果である。

以上の本検討の解析手法とその解析結果より、人工バリアの閉鎖後長期に渡る成立性について考察する。本検討で提示した化学解析手法では、モンモリロナイトの溶解に圧密系での挙動を考慮していることから、変質が少なく、再冠水による緩衝材の密度分布が生じたとしても応力の再分配により密度分布が均整化される傾向にある。核種移行解析の結果からも、変質等の長期変遷を経ても人工バリアからの核種の移行量が多くなることはない傾向にある。よって、現状の人工バリアの設定であれば基本シナリオにおいて種々の変質を考慮した場合にも、拡散場が担保され性能を保つと考えられる。ただし、化学解析におけるベントナイト中の石英の溶解が顕著なケース等、解析には現実と乖離している部分がまだ残っている。また、人工バリア閉鎖後長期の挙動を正確に把握するために、試験及びアナログ試料から得られた知見の解析への反映、二次鉱物生成モデルの解析への反映方法の高度化、連成解析のデータの双方向の受渡し等の検討が課題である。

今後、今回抽出された課題を検討することにより、人工バリア閉鎖後長期の挙動のより信頼性の高い評価が可能となると考えられる。