# 令和3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

# 令和4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 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

本報告書は、経済産業省資源エネルギー庁からの委託事業として、公益財 団法人原子力環境整備促進・資金管理センター及び国立研究開発法人 日 本原子力研究開発機構が実施した令和 3 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) の事業報告書である。

This report shows the technology developments performed by Radioactive Waste Management Funding and Research Center and Japan Atomic Energy Agency funded by the Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan through the project "Advanced technology development for geological disposal of TRU waste" in JFY2021.

## 令和3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

1. はじめに	1-1
1.1 本事業の背景と目的	1-1
1.2 本事業の概要	
2. TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上	
2.1 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価	2-1
2.1.1 背景	2 <b>-</b> 1
2.1.2 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討	2-5
2.1.3 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討	
2.1.4 製作確認試験	
2.1.5 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価	
2.1.6 まとめと今後の課題	
2.2 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発	
2.2.1 はじめに	
2.2.2 各技術への要求	
2.2.3 HIP 固化技術の開発	
2.2.4 BPI ガラス固化技術の開発	
2.2.5 陰イオン吸着材の調査および吸着試験	2-107
2.2.6 陰イオン核種の閉じ込め技術の開発のまとめ	2-131
<ol> <li>閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> </ol>	
3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価	3-1
3.1.1 背景	3-1
3.1.2 硝酸塩と有機物の反応に係るデータ取得	3-3
3.1.3 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認	3-28
3.1.4 まとめと今後の課題	3-29
4. 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化	4-1
4.1 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化	4-1

4.1.2 核種インベントリの高感度分析	4-3
4.1.3 イメージングプレート(IP)法による核種分布の評価	4-19
4.1.4 解析による核種分布評価の検討	4-26
4.1.5 溶出モデルの検討	4-31
4.1.6 物質移行特性に関する基礎検討	4-35
4.1.7 まとめと今後の課題	4-38
4.2 ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化	4-42
4.2.1 背景	4-42
4.2.2 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価	4-43
4.2.3 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化	4-79
4.2.4 ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証	4-103
4.2.5 まとめと今後の課題	4-123
4.3 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討	4 <b>-</b> 134
4.3.1 背景	4 <b>-</b> 134
4.3.2 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化	4 <b>-</b> 136
4.3.3 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価	4 <b>-</b> 174
4.3.4 ガス発生量とその影響評価に係る検討	4-186
4.3.5 まとめと今後の課題	4-201
4.4 有機物の影響評価モデルの高度化	4-204
4.4.1 背景	4-204
4.4.2 イソサッカリン酸共存下におけるパラジウムの溶解度実験	4-206
4.4.3 イソサッカリン酸共存下におけるパラジウムの錯体構造推定に関す	る
実験的調査	4-210
4.4.4 イソサッカリン酸共存下におけるセメント系材料に対するパラジウ	ムの
収着実験	4-215
4.4.5 イソサッカリン酸共存下におけるテクネチウムの溶解度実験	4-222
4.4.6 キャピラリー電気泳動質量分析法によるイソサッカリン酸の錯生成	定数の
導出	4-226
4.4.7 まとめと今後の課題	4-230
4.5 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討	4-232
4.5.1 背景	4-232
4.5.2 NEON の信頼性向上のためのデータの取得	4-235
4.5.3 硝酸塩等の人工バリアの長期特性及び核種移行データに及ぼす影響	調査 4-245
4.5.4 まとめと今後の課題	4-251
5. おわりに	

5.1 令	和3年度の成果	5-1
5.1.	1 TRU 廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上	5-1
5.1.	2 閉鎖前安全性の評価技術の整備	5-2
5.1.	3 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化	5-2
$5.2~\mathrm{TR}$	U 廃棄物処理・処分技術高度化開発の成果・課題と地層処分の技術的課題との関	係
		5-4
5.2.	1 個別課題に対する専門家からの助言・意見等の反映	5-4
5.2.	2 複数のテーマが関連した課題とその解決に向けた取り組み	5-4
5.2.	3 成果と今後の課題	5-5

# 図目次

义	1.2-1	TRU 廃棄物及び処分場の構成要素と本事業の研究開発項目	. 1-2
义	2.1-1	廃棄体パッケージの設計、課題および本検討項目の関連	2-2
义	2.1-2	廃棄体パッケージの組立手順	2-3
义	2.1-3	溶接試験体の形状(単位:mm)	2-5
义	2.1-4	断面マクロ観察(溶接要素試験体)	2-6
义	2.1-5	硬さ試験(ビッカース HV0.2)の測定箇所	2-6
义	2.1-6	硬さ試験(ビッカース HV0.2)の結果	2-7
义	2.1-7	引張試験の結果	2-8
义	2.1-8	側曲げ試験の結果	2-9
义	2.1-9	TIG 溶接試験片のシャルピー衝撃試験結果	2-10
义	2.1-10	高能率 MAG 溶接試験片のシャルピー衝撃試験結果	2-11
义	2.1-11	PWHT 要素試験体	2-12
义	2.1-12	加熱コイル設置状況	2-12
义	2.1-13	<b>PWHT</b> 要素試験の熱処理チャート	2-13
义	2.1-14	各 UT 検査手法の模式図	2-15
义	2.1 - 15	CW 二振動子法によるきず検出確認試験	2-16
义	2.1-16	CW 二探触子法によるきず検出確認試験	2-16
义	2.1 - 17	フェーズドアレイ法によるきず検出確認試験	2-17
义	2.1-18	探傷時の状況	2-17
义	2.1-19	きず検出における感度変化確認試験	2-18
义	2.1-20	断熱材の配置位置	2-20
义	2.1-21	伝熱解析の解析ケース	2-21
义	2.1-22	解析モデルの要素分割図	2-22
义	2.1 - 23	鋼材の熱物性	2-22
义	2.1 - 24	廃棄体の最高到達温度時の温度分布図	2-26
义	2.1 - 25	内部充填材コンクリート中の自由水量と水素ガス発生量の関係	2-33
义	2.1-26	水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響	2-35
义	2.1 - 27	温度影響検討のための照射試験の状況	2-38
义	2.1-28	照射時の温度と水素ガス発生量の関係	2-38
义	2.1-29	自由水量が同一の試料ごとの G <sub>H2</sub> (W)と環境温度の関係	2-38
义	2.1 - 30	常時圧力測定における試料中心部の吸収線量と圧力の関係	2-41
义	2.1-31	試料中心部の吸収線量と発生したガス分圧の関係	2-41
义	2.1-32	自由水量と単位試料質量あたりの水素ガス発生量の関係	2-43

义	2.1 - 33	全水分量と単位試料質量あたりの水素ガス発生量の関係	2-43
义	2.1-34	OPC 試料の自由水量と G <sub>H2</sub> (All)の関係	2-44
义	2.1 - 35	OPC 試料の自由水量と GH2(FW)の関係	2-44
义	2.1 - 36	OPC 試料の自由水と GH2(W)の関係	2-44
义	2.1-37	数値解析による水分逸散性状の解析結果	2-46
义	2.1 - 38	蒸気養生試験体の再吸着試験の数値解析結果	2-47
义	2.1 - 39	加熱温度と質量減少の関係	2-48
义	2.1-40	加熱後の圧縮強度及び静弾性係数	2-48
义	2.1-41	tc(外蓋厚さ=溶接深さ)=10mmの廃棄体パッケージの塑性崩壊解析によ	る外
	圧に対	する材料の降伏強度(Sy)と崩壊荷重(原子力環境整備促進・資金管理セ	ンタ
	•目〕	本原子力研究開発機構, 2021)	2-50
义	2.1-42	実規模大廃棄体パッケージ容器の構造図	2-51
义	2.1 - 43	実規模大廃棄体パッケージ容器の構成部材	2-52
义	2.1 - 44	内部充填材のパーツ	2-54
义	2.1-45	天秤吊り具の一例	2-54
义	2.1-46	実規模スケール内部充填材の寸法図(単位:mm)	2-55
义	2.1-47	プレス装置での曲げ加工のイメージ図	2-56
义	2.1-48	R 寸法の公差割れ(点線:設計値の公差範囲/実線:加工後のR部)	2-56
义	2.1-49	胴板内側寸法の公差割れのイメージ図	2-57
义	2.1 - 50	胴板の曲げ加工	2-57
义	2.1-51	胴板の溶接継手:長手継手の収縮・胴板の反り、容器内側/外側への変形	
			2-58
义	2.1 - 52	溶接治具(ストロングバックと引っ張り棒)による溶接変形防止	2-59
义	2.1 - 53	胴板継手の開先形状	2-59
义	2.1 - 54	実規模大廃棄体パッケージ容器の部品の製作状況	2-60
义	2.1 - 55	実規模大試験体の寸法計測箇所	2-61
义	2.1 - 56	型枠への打設状況	2-65
义	2.1-57	脱型後の外観	2-66
义	2.1-58	乾燥工程における寸法測定位置	2-67
义	2.1 - 59	実規模充填材の乾燥状況	2-67
义	2.1-60	乾燥後の側面部上段	2-68
义	2.1-61	乾燥後に側面部上段の底部に発生したクラック(幅 0.05 mm)	2-68
义	2.1-62	乾燥による実規模充填材の質量変化	2-68
义	2.1-63	側面部上段と側面部下段の締結状況	2-69
义	2.1-64	締結した側面部上段と側面部下段の釣上げ状況	2-69
义	2.1-65	締結した側面部上段と側面部下段にドラム缶を収納した状況	2-69

义	2.1-66	レディーミクストコンクリートの荷下ろしの状況	2-72
义	2.1-67	模擬廃棄体の質量測定の状況	2-73
义	2.1-68	令和2年度の浸漬試験装置	2-74
义	2.1-69	令和2年度の腐食試験片の切断位置	2-75
义	2.1-70	LAH 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工海水)	2-76
义	2.1-71	LAH 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工淡水)	2-77
义	2.1-72	EB 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工海水)	2-77
义	2.1-73	EB 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工淡水)	2-78
义	2.1-74	令和3年度の腐食試験片の切断位置	2-79
义	2.1-75	令和3年度の浸漬試験装置と試験片	2-80
义	2.2-1	I-129 の最大被ばく線量と浸出期間の関係	2-85
义	2.2-2	HIP 固化体の長期浸漬試験結果	2-89
义	2.2-3	浸漬試験後の HIP 固化体内のヨウ素の濃度分布	2-90
义	2.2-4	浸漬試験体の断面の元素分布観察結果から考えられるヨウ素放出現象の模式	区
			2-90
义	2.2-5	ヨウ素放出モデルによる各種浸漬試験の整理結果	2-92
义	2.2-6	BPI ガラスの浸漬試験結果の整理	2-94
义	2.2-7	BPI ガラスのヨウ素放出に関する現象仮説	2-95
义	2.2-8	長期間ベントナイト平衡水に浸漬した試料の外観	2-96
义	2.2-9	ベントナイト平衡水に浸漬した試料の XRD	2-96
义	2.2-10	3,650 日浸漬した試料の TEM と電子線回折	2-97
义	2.2-11	ベントナイト平衡水中でのホウ素の規格化浸出量の経時変化	2-97
义	2.2 - 12	ベントナイト平衡水中でのヨウ素の規格化浸出量の経時変化	2-98
义	2.2-13	ベントナイト平衡水への浸漬試験でのホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比	較
			2-98
义	2.2-14	ベントナイト平衡水に 3650 日間浸漬した試料の SEM-EDS	2-99
义	2.2 - 15	NaCl 水溶液に浸漬した試料の XRD 2	-100
义	2.2-16	0.5mMNaCl 水溶液に浸漬した試料の光学顕微鏡及び SEM 画像	-101
义	2.2 - 17	0.5mM NaCl 水溶液に浸漬した試料の SEM-EDS(浸漬期間 201 日) 2	-101
义	2.2-18	RMC ガラス構造に含まれる鉛原子周囲の配位構造	-102
义	2.2-19	二成分ガラス構造モデル中の PbOx (x=3, 4)を含む局所構造クラスターモ	デル
	のエオ	ネルギー分布2	-103
义	2.2-20	(Pb4O)Pb2B6O14結晶及び同結晶中の Pb4 サイトクラスター2	-105
义	2.2-21	Pb4 サイトを含む局所構造クラスターの 2 種類の解離様式(a)及び(b) 2	-105
义	2.2-22	解離様式(a)及び(b)のエネルギー変化	-106
义	2.2 - 23	選定した吸着材の外観2	-108

2.2 - 24	IXE シリーズに対する Se(VI)の吸着率の pH 依存性	2-109
2.2-25	AMEC シリーズに対する Se(VI)の吸着率の pH 依存性	2-110
2.2-26	IXE シリーズに対する Se(IV)の吸着率の pH 依存性	2-111
2.2-27	AMEC シリーズに対する Se(IV)の吸着率の pH 依存性	2-111
2.2-28	IXE シリーズに対する Re(VII)の吸着率の pH 依存性	2-112
2.2-29	AMEC シリーズに対する Re(VII)の吸着率の pH 依存性	2-112
2.2-30	IXE シリーズに対する Mo(VI)の吸着率の pH 依存性	2 <b>-</b> 113
2.2-31	AMEC シリーズに対する Mo(VI)の吸着率の pH 依存性	2-113
2.2-32	IXE シリーズに対する I の吸着率の pH 依存性	2-114
2.2-33	AMEC シリーズに対する I の吸着率の pH 依存性	2-115
2.2-34	IXE シリーズに対する I の吸着率と吸着平衡後 pH との関係	2-115
2.2-35	IXE シリーズに対する Cl の吸吸着率の pH 依存性	2-116
2.2-36	AMEC シリーズに対する Cl の吸着率の pH 依存性	2-116
2.2-37	IXE シリーズに対する Cl <sup>-</sup> の吸着率と吸着平衡後 pH との関係	2-117
2.2-38	IXE シリーズの各イオンに対する吸着速度試験結果	2-119
2.2-39	AMEC シリーズの各イオンに対する吸着速度試験結果	2-120
2.2-40	環境条件とヨウ素およびセレンの化学形態	2-121
2.2-41	様々な物質の pH とセレン酸取り込みの Kd との関係	2-123
2.2-42	様々な物質の pH と亜セレン酸取り込みの Kd との関係	2-125
2.2-43	様々な物質の pH とセレン化物イオン・セレン化水素吸着・共沈の	Kd との関
係		2-126
2.2-44	様々な物質の pH とヨウ素酸吸着・共沈の Kd との関係	2-128
2.2-45	様々な物質の pH とヨウ化物イオンの吸着・共沈の Kd との関係	2-129
3.1-1	5 か年の計画	
3.1-2	模擬廃液の調製フロー	
3.1-3	放射線照射後の模擬アスファルト固化体①等の示差走査熱量測定の結	果 (昇温速
度 0.0	01 °C/min)	
3.1-4	放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果	(昇温速度
0.1 °C	2/min)	
3.1 - 5	放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果	(昇温速度
1 °C/r	nin)	3-9
3.1-6	放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果	(昇温速度
10 °C.	/min)	3-10
3.1-7	アスファルトを構成する4大成分の構造	3-11
	2.2-24 2.2-25 2.2-26 2.2-27 2.2-28 2.2-30 2.2-30 2.2-31 2.2-32 2.2-33 2.2-34 2.2-35 2.2-36 2.2-37 2.2-38 2.2-36 2.2-37 2.2-38 2.2-39 2.2-40 2.2-41 2.2-42 2.2-42 2.2-43 係 2.2-44 2.2-45 3.1-1 3.1-2 3.1-3 度 0.0 3.1-4 0.1 °C 3.1-5 1 °C/r 3.1-7	<ul> <li>2.2-24 IXE シリーズに対する Se(VI)の吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-25 AMEC シリーズに対する Se(VI)の吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-26 IXE シリーズに対する Se(IV)の吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-27 AMEC シリーズに対する Se(IV)の吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-28 IXE シリーズに対する Re(VII)の吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-29 AMEC シリーズに対する Re(VII)の吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-30 IXE シリーズに対する Re(VII)の吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-31 AMEC シリーズに対する Mo(VI)の吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-33 IXE シリーズに対する Iの吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-33 IXE シリーズに対する Iの吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-33 IXE シリーズに対する Iの吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-34 IXE シリーズに対する Iの吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-35 IXE シリーズに対する Iの吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-36 AMEC シリーズに対する CI O吸吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-37 IXE シリーズに対する CI O吸吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-38 IXE シリーズに対する CI O吸吸着率の pH 依存性.</li> <li>2.2-39 AMEC シリーズに対する CI O吸量率の pH 依存性.</li> <li>2.2-30 IXE シリーズに対する CI O吸量率と吸着平衡後 pH との関係.</li> <li>2.2-31 IXE シリーズに対する CI O吸量率と吸着平衡後 pH との関係.</li> <li>2.2-33 IXE シリーズに対する CI O吸量率と吸着平衡後 pH との関係.</li> <li>2.2-34 様々な物質の pH とセンンと対する吸着速度試験結果.</li> <li>2.2-35 AMEC シリーズの各イオンに対する吸着速度試験結果.</li> <li>2.2-40 環境条件とヨウ素およびセレンの化学形態.</li> <li>2.2-41 様々な物質の pH とセンン酸取り込みの Kd との関係.</li> <li>2.2-42 様々な物質の pH とセンン酸取り込みの Kd との関係.</li> <li>2.2-43 様々な物質の pH とヨウ素酸吸着・共沈の Kd との関係.</li> <li>2.2-44 様々な物質の pH とヨウ素酸吸着・共沈の Kd との関係.</li> <li>2.2-45 様々な物質の pH とヨウ素酸吸着・共沈の Kd との関係.</li> <li>3.1-1 5 か年の計画.</li> <li>3.1-2 模擬廃液の調製フロー.</li> <li>3.1-3 放射線照射後の模擬アスファルト固化体の等の示差走査熱量測定の結果 0.1 ℃/min)</li> <li>3.1-4 放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果 1 ℃/min)</li> <li>3.1-6 放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果 1 ℃/min)</li> <li>3.1-6 放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果 1 ℃/min)</li> <li>3.1-7 アスファルト医構成する 4 大成分の構造.</li> </ul>

図 3.1-8 JPI-5S-70-2010 「TLC/FID 法によるアスファルト組成分析試験方法」の分析フ 図 3.1-9 TLC / FID 法における展開の概要(展開溶媒:n - ヘキサン) ...... 3-12 図 3.1-10 FID による結果の概要...... 3-12 図 3.1-13 封入した試料及び箱に試料をセットの外観(代表的なものとして、ガラス製ア 図 3.1-15 接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体①の示差走査熱量測定の結果 図 3.1-16 接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体①の示差走 査熱量測定の結果 図 3.1-17 接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体①の示差走査熱量測定の結果 図 3.1-18 JPI-5S-70-2010 「TLC/FID 法によるアスファルト組成分析試験方法」に基づく 成分分析フローと不溶解成分の分離フロー......3-21 図 3.1-19 模擬アスファルト固化体①の粉砕処理フロー ...... 3-22 図 3.1-23 模擬アスファルト固化体①組成割合の分析結果...... 3-26 図 3.1-26 昇温温度を途中変更した熱流量(青線:熱流量、赤線:昇温開始からの経過時 間)......3-29 図 3.1-27 発熱速度モデルによる計算結果(点線)と実測値(実線)との比較.......... 3-29 図 4.1-3 放射化金属廃棄物中の C-14 等の核種に関する体系的な安全評価の考え方 .... 4-3 図 4.1-4 C-14の分析フロー図...... 4-4 図 4.1-6 エンドピース試料の前処理フローと操作毎の炭素の化学形態変化......4-5 図 4.1-8 C-14/Co-60 比に関する参考値との比較図 ...... 4-7

4.1 - 9	エンドピース試料の採取位置	4-7
4.1-10	C-14 の AMS 測定までに必要な化学処理工程の概要	4-8
4.1-11	各実験値からの同位体比算出手法	4-9
4.1-12	AMS 及び LSC を用いた C-14 放射能濃度評価値の比較図	4-11
4.1-13	AMS の装置構成例	. 4-12
4.1-14	ビームライン上の各部分の役割と同位体の分別様式	. 4-12
4.1-15	Dead Carbon 添加量に対して想定される AMS の検出限界推移	. 4-14
4.1-16	Cl-36 分析フロー	. 4-15
4.1-17	AMS 及び放射線測定による Cl-36 の定量結果相関図	. 4-17
4.1-18	不活性ガス溶融-熱伝導度窒素分析法のブロックフロー図	. 4-18
4.1-19	下部タイプレートと令和3年度の測定対象の概観	. 4-19
4.1-20	試料採取位置の概要	. 4-20
4.1-21	下部タイプレートからの分析用試料採取位置(平成 31 年度)	. 4-21
4.1-22	製作した試料片	. 4-22
4.1-23	IP 読み取り結果(左から露光時間1分、10秒、5分)	. 4-23
4.1-24	PHITS の評価体系	. 4-24
4.1-25	PHITS で評価したエネルギー付与の二次元分布	. 4-24
4.1-26	エンドピース形状を再現した放射能濃度分布	. 4-25
4.1-27	放射能濃度の位置依存性	. 4-26
4.1-28	MCNP-BURN2 による解析手法高度化の概要	. 4-27
4.1-29	燃料保持部の構造(概要図)	. 4-28
4.1-30	燃料保持部を加えた解析モデル	. 4-28
4.1-31	下部タイプレート三次元解析モデル	. 4-29
4.1-32	C-14 放射能濃度解析結果及び分析値	. 4-30
4.1-33	Co-60 放射能濃度解析結果及び分析値	. 4-30
4.1-34	解析値と IP 測定結果の比較(相対値)	. 4-31
4.1-35	三次元溶出モデルの概要	. 4-32
4.1-36	溶出表面積並びに残留重量の時間変化	. 4-33
4.1-37	C-14、Co-60の溶出なし条件での残留放射能の時間変化	. 4-33
4.1-38	C-14 放射能の時間変化(左:残留放射能、右:溶出放射能)	. 4-34
4.1-39	Co-60 放射能の時間変化(左:残留放射能、右:溶出放射能)	. 4-34
4.1-40	C-14 残留放射能の三次元分布(腐食速度一定)	. 4-35
4.1-41	Zr 中の炭素分布(輸送熱の影響と 10 年間一定温度保持による変化)	. 4-37
4.1-42	Zr 中の窒素及び炭素の拡散係数の溶存酸素濃度依存性	. 4-38
4.2-1	HFSC スラリー試料の硫酸ナトリウム水溶液への浸漬後の XRD 測定結果.	. 4-46
4.2-2	液相の濃度変化(その1)	. 4-47
	$\begin{array}{r} 4.1-9\\ 4.1-10\\ 4.1-11\\ 4.1-12\\ 4.1-13\\ 4.1-13\\ 4.1-15\\ 4.1-16\\ 4.1-17\\ 4.1-18\\ 4.1-19\\ 4.1-20\\ 4.1-21\\ 4.1-22\\ 4.1-23\\ 4.1-23\\ 4.1-23\\ 4.1-26\\ 4.1-27\\ 4.1-28\\ 4.1-26\\ 4.1-27\\ 4.1-28\\ 4.1-30\\ 4.1-31\\ 4.1-32\\ 4.1-33\\ 4.1-34\\ 4.1-35\\ 4.1-36\\ 4.1-37\\ 4.1-38\\ 4.1-37\\ 4.1-38\\ 4.1-39\\ 4.1-30\\ 4.1-31\\ 4.1-32\\ 4.1-36\\ 4.1-37\\ 4.1-38\\ 4.1-39\\ 4.1-30\\ 4.1-31\\ 4.1-32\\ 4.1-36\\ 4.1-37\\ 4.1-38\\ 4.1-39\\ 4.1-41\\ 4.1-42\\ 4.2-1\\ 4.2-2\\ 4.2-1\\ 4.2-2\\ 4$	<ul> <li>4.1-9 エンドビース試料の採取位置。</li> <li>4.1-10 C-14のAMS測定までに必要な化学処理工程の概要。</li> <li>4.1-11 各実験値からの同位体比算出手法。</li> <li>4.1-11 各実験値からの同位体比算出手法。</li> <li>4.1-12 AMS及びLSCを用いた C-14 放射能濃度評価値の比較図。</li> <li>4.1-13 AMSの装置構成例。</li> <li>4.1-14 ビームライン上の各部分の役割と同位体の分別様式。</li> <li>4.1-15 Dead Carbon 添加量に対して想定される AMSの検出限界推移。</li> <li>4.1-16 Cl-36 分析フロー。</li> <li>4.1-17 AMS及び放射線測定による Cl-36 の定量結果相関図。</li> <li>4.1-18 不活性ガス溶融:熱伝導度窒素分析法のブロックフロー図。</li> <li>4.1-19 下部タイブレートと令和 3 年度の測定対象の概観。</li> <li>4.1-20 試料採取位置の概要。</li> <li>4.1-21 下部タイブレートと令和 3 年度の測定対象の概観。</li> <li>4.1-22 製作した試料片。</li> <li>4.1-23 IP 読み取り結果(左から露光時間 1分、10秒、5分)</li> <li>4.1-24 PHITSの評価体系。</li> <li>4.1-25 PHITSで評価したエネルギー付与の二次元分布。</li> <li>4.1-26 エンドビース形状を再現した放射能濃度分布。</li> <li>4.1-27 放射能濃度の位置依存性。</li> <li>4.1-28 MCNP-BURN2 による解析手法高度化の概要。</li> <li>4.1-29 燃料保持部の構造(概要図)</li> <li>4.1-30 燃料保持部を加えた解析モデル。</li> <li>4.1-31 下部タイブレート三次元解析モデル。</li> <li>4.1-33 Co-60 放射能濃度解析結果及び分析値。</li> <li>4.1-34 解析値とIP 測定結果の比較(相対値)</li> <li>4.1-35 三次元溶出モデルの概要。</li> <li>4.1-36 溶出表面積並びに残留重量の時間変化。</li> <li>4.1-37 C-14、Co-60 の溶出なし条件での残留放射能の時間変化</li> <li>4.1-38 C-14 放射能の時間変化(左: 残留放射能、右:溶出放射能)</li> <li>4.1-39 Co-60 放射能の時間変化(左: 残留放射能、右:溶出放射能)</li> <li>4.1-31 C-14 Co-60 の溶出をし条件での残留放射能の時間変化</li> <li>4.1-33 Co-60 放射能の時間変化(左: 残留放射能、右:溶出放射能)</li> <li>4.1-34 C-14 数常的の時間変化(左: 残留放射能、右:溶出放射能)</li> <li>4.1-35 Co-60 成計能の時間変化(左: 残留放射能、右:溶出放射能)</li> <li>4.1-40 C-14 残留成分析 (編技楽の影響と10 年間一定温度保持による変化)</li> <li>4.1-41 Cr + の或素及び分析 (編表の影響と10 年間一定温度保持による変化)</li> <li>4.1-42 Zr + の窒素及び炭素の拡散係数の溶存酸素濃度依不性</li> <li>4.2-41 HFSC スラリー試料の硫酸ナトリウム水溶液への浸漬後の XRD 測定結果</li> <li>4.2-22 液相の濃度変化(その1)</li> </ul>

义	4.2-3	液相の濃度変化(その 2) 4-48
义	4.2-4	作製した各 C/S 比の C-S-H の XRD 分析結果 4-49
义	4.2-5	作製したエトリンガイト(AFt)の XRD 分析結果
义	4.2-6	20℃浸漬試験の XRD 測定結果
义	4.2-7	C-S-H(C/S=1.0)/AFt=20、20℃および 80℃浸漬試験の XRD 測定結果 4-51
义	4.2-8	C-S-H の C/S に対する pH
义	4.2-9	C-S-H の C/S に対する液相化学成分 4-52
义	4.2-10	C-S-H スラリーC/S=1.0 試料の XRD 測定結果
义	4.2-11	C-S-H スラリーC/S=2.7 試料の XRD 測定結果
义	4.2-12	液固比に対する液相 pH 4-56
义	4.2-13	液固比に対する液相化学成分濃度4-56
义	4.2-14	グローブボック中での固相試料回収の様子4-58
义	4.2-15	XRD 分析結果(Ca/Si 比=0.883 の C-S-H ゲルを用いた場合) 4-59
义	4.2-16	SEM 観察及び EDS 分析結果(Ca/Si モル比=0.833 の C-S-H ゲルを用いた場
	合).	
义	4.2-17	XRD 分析結果(Ca/Si モル比=1.500 の C-S-H ゲルを用いた場合) 4·60
义	4.2-18	SEM 観察及び EDS 分析結果(Ca/Si モル比=1.500 の C-S-H ゲルを用いた場
	合).	
义	4.2-19	熱容量測定の結果(a:エトリンガイト、b:モノサルフェート。図中の赤破線
	は、相	国変化が生じる前の $C_p$ 変化に基づき、相変化後も同様な変化を仮定した場合の $C_p$
	変化)	
义	4.2-20	平衡定数の温度依存性に関わる測定値と計算値の比較(計算値における log K
	の温厚	ξ依存性は、Cp 測定から求めた熱力学諸量に基づき導出。a : ポルトランダイト、
	b:エ	トリンガイド、c:モノサルフェート)4-63
义	4.2-21	NaSiO(OH) <sub>3(aq)</sub> の log <sub>10</sub> K の温度依存性(点:Seward(1974)のデータを基に
	算出し	、た log10K、実線:5つの log10K の値にフィッティングにさせた計算値)…4·65
义	4.2-22	異なるイオン強度のホウ酸溶液における石英の溶解度の温度依存性4-65
义	4.2-23	NaOH 溶液における C·S·H 溶解度試験結果(文献値 : [1] Kalousek (1944)、
	[2] M	[acphee et al. (1989)。破線は C-S-H の溶解モデル(Walker et al., 2016)で
	NaSi	O(OH)3(aq)を考慮した計算結果、実線は NaSiO(OH)3(aq)を考慮しない計算結果)
义	4.2-24	NaCl 溶液における C-S-H の溶解度試験結果 (文献値 : [1] Glasser et al. (1999),
	[2] Sı	agiyama (2008), [3] Plusquellec (2014), and [4] 日本原子力研究開発機構 (2019)。
	破線に	は C-S-H の溶解モデル(Walker et al., 2016)で NaSiO(OH) <sub>3(aq)</sub> を考慮した計算結
	果、淨	E線は NaSiO(OH)3(aq)を考慮しない計算結果)

义	4.2-25	0.64M NaCl 溶液での HFSC 浸漬試験結果(文献値:[1]原子力環境整備促進・
	資金管	理センター、日本原子力研究開発機構 (2020), [2] 原子力環境整備促進・資金管
	理セン	ター、日本原子力研究開発機構(2021),[3] 産業技術総合研究所ほか.(2019)。
	破線は	、C-A-S-H の溶解モデル[2]で NaSiO(OH)3(aq)を考慮した計算結果、実線は
	NaSiC	0(OH) <sub>3(aq</sub> )を考慮しない計算結果) 4-66
汊	4.2-26	合成した C-A-S-H の外観の一例 4-68
汊	4.2-27	C-A-S-H の理想構造(トバモライト様) 4-69
汊	4.2-28	C-A-S-Hの polyhedral モデルで考慮した多面体構造
汊	4.2-29	IEW および 0.029M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液における HFSC424 の水和・変質試験後の溶
	液組成	の分析結果とモデルによる推定結果の比較。[a-k] (IEW の文献値:[1] 日本原
	子力研	究開発機構 (2013), [2] Anraku et al. (2019), [3] 原子力環境整備促進・資金管
	理セン	ター、日本原子力研究開発機構 (2020), [4,5] 原子力環境整備促進・資金管理セ
	ンター	、日本原子力研究開発機構(2021)。Na2SO4の文献値:[6,7]本事業)。[f]は構成
	鉱物の	変化に係るモデルによる推定結果(鉱物名の略称は Cc: calcite, Bc: brucite, Fh:
	Fe(OH	l)3(mic), E: ettringite, SF: silica fume, Gr: graphite, Qt: quartz, Ml: mullite, FA
	Glass)	*1エトリンガイトが高 L/S まで残存、*2C-A-S-H の速い溶解と消失。破線は IEW
	中のH	IFSC424の変質に関するモデル推定結果(原子力環境整備促進・資金管理センタ
	一、日	本原子力研究開発機構, 2021))。 4-74
义	4.2-30	モデル計算により推定された構成鉱物の変化(C-S-HのC/S比に応じた変化。
	C/S > 1	l ではポルトランダイトの溶解、C/S<0.55 ではアモルファスシリカの溶解の寄
	与を考	慮。E:エトリンガイド、S:アモルファスシリカ、縦の破線は試験で実施され
	た C/S	比)
図	4.2-31	モデル計算により推定された溶液組成の変化と試験データの比較([1] Atkins
	et al.	(1992), [2] Rahman et al. (2000), [3] HFSC の反応液 C/S=1.03 Anraku et al.
	(2019)	;日本原子力研究開発機構(2013);日本原子力研究開発機構(2016);日本原子力
	研究開	発機構(2017); 原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機
	構,201	19; 2020; 2021, [4] 今年度のデータ, [5] モデル計算値)
义	4.2-32	モデル計算により推定された構成鉱物の変化 4-76
义	4.2-33	モデル計算により推定された溶液組成の変化と試験データの比較4-77
図	4.2-34	OPC-ベントナイト接触体系試験体(50℃、1年)の透過X線強度(令和2年度取
	得)にお	3ける X 線強度の等値線
义	4.2-35	平成 23 年度クニピア通水実験体系模式図 4-81
义	4.2-36	ベントナイト通水試験再現解析結果(ケース1及び4)と試験結果 4-83
义	4.2-37	解析体系
図	4.2-38	ケース3及び4における鉱物組成の変化
义	4.2-39	試験期間終了後の接触界面付近における固相中 Ca 量及び間隙率の分布 4-85

义	4.2-40	セメントーベントナイト接触試験体構成図	4-86
义	4.2-41	厚片試料の外観	4-88
义	4.2-42	XGT-9000 による試料部全体の分析結果	4-89
义	4.2-43	XGT-9000 による詳細分析結果	4-89
义	4.2-44	透過X線分析結果から推定した各接触試験体の密度と間隙率の分布	4-90
义	4.2-45	半円柱状試料の <b>μ-XCT</b> 画像	4-91
义	4.2-46	BIB-SEM による広域反射電子像及び広域 Ca,Si マッピング画像	4-92
义	4.2-47	BIB-SEM による HFSC50℃-2Y 詳細分析結果	4-93
义	4.2-48	BIB-SEM による HFSC50℃-Cl-1Y 詳細分析結果	4-93
义	4.2-49	BIB-SEM による OPC80℃-1Y 詳細分析結果	4-93
义	4.2-50	HFSC50℃-2Y 箇所 d の TEM 分析結果(左:DF 像, 右:元素マッピン	(グ)
	•••••		4-95
义	4.2-51	HFSC50℃-Cl-1Y 箇所 c の TEM 分析結果 (左 : DF 像, 右 : 元素マッピン	ク) 4-95
义	4.2-52	<b>OPC80℃-1Y</b> 箇所 b の TEM 分析結果(左:DF 像,右:元素マッピング)	100
			4-95
义	4.2-53	<b>OPC80℃-1Y</b> 箇所 c の <b>TEM</b> 分析結果(左: <b>DF</b> 像,右:元素マッピング)	
5.1			4-96
凶	4.2-54	OPC80 C-1Y 固所 d の TEM 分析結果(左:DF 像, 石:元素マッピンク)	4-96
义	4.2-55	各接触試験体界面近傍のモンモリロナイトの電子回折像の例	4-96
义	4.2-56	HFSC50℃-2Yの粉末 XRD 分析結果(代表的鉱物部拡大)	4-97
义	4.2-57	HFSC50℃-Cl-1Yの粉末 XRD 分析結果(代表的鉱物部拡大)	4-98
义	4.2-58	OPC80℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果(代表的鉱物部拡大)	
	•••••		4-98
义	4.2-59	相対湿度に対する doo1 値の変化	4-99
义	4.2-60	二次鉱物生成量推定方法の概念図4	-100
义	4.2-61	トレンチ壁面写真と分析試料のサンプリング4	-105
义	4.2-62	構成鉱物の偏光顕微鏡像4	-106
义	4.2-63	PWT06-17-Rh-002 の SEM 反射電子像 4	-107
义	4.2-64	PWT06-17-Rh-002 Opx 周囲の二次生成物の化学組成	-108
义	4.2-65	FMSH 系二次生成物の化学組成 4	-109
义	4.2-66	PWT07-17-Rh-009 蛇紋石-サポナイト境界面の微細構造観察	<b>I-</b> 110
义	4.2-67	PWT07-17-Rh-009 変質鉱物片の微細構造観察	4-111
义	4.2-68	PWT07-17-Rh-009 変質鉱物片の元素分布	1-112
义	4.2-69	PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-基質境界面の微細構造観察	<b>I</b> -113

义	4.2-70	PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-基質境界面の元素分布	4-113
义	4.2-71	PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の STEM 観察像	4-114
义	4.2-72	PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の元素分布	4-115
义	4.2-73	Fe-EELS の比較	4-117
义	4.3-1	小規模モックアップ試験体及び試験装置	4-137
义	4.3-2	令和2年度のガス注入パターン	4-138
义	4.3-3	令和3年度のガス注入パターン	4-139
义	4.3-4	小規模モックアップ試験体からの試料採取	4-140
义	4.3-5	小規模モックアップ試験体からの採取試料の位置毎の分類	4-141
义	4.3-6	6分割モデルの概要及び各面の名称	4-142
义	4.3-7	統合した3次元モデルの概要	4-142
义	4.3-8	ガス移行試験で取得した全データ(累積排出ガス量を除く)の経時変	毛化 4-143
义	4.3-9	供試体の第2面(左側)付近の有効応力および各側面からの累積排水	量の経時変
	化(矿	皮過発生時刻の近傍)	4 <b>-</b> 144
义	4.3-10	供試体の第2面(左側)付近の有効応力および各側面からのガス排	出流量の経
	時変化	と(破過発生時刻の近傍)	4 <b>-</b> 144
义	4.3-11	供試体の第2面(左側)付近の有効応力および各側面からの時間当	たりのガス
	排出沉	流量の経時変化(破過発生より 10 時間経過後まで)	4-145
义	4.3-12	上蓋部の撤去状況と試験体(頂面)の状態	4-146
义	4.3-13	採取試料の切断計画	4-146
义	4.3-14	採取した試料の細分化	4-147
义	4.3-15	採取試料の含水比分布(B-A-D 方向)	4-148
义	4.3-16	採取試料の含水比分布(C-A-E 方向)	4-148
义	4.3-17	体積の計測に使用した 3D スキャナ	4-149
义	4.3-18	飽和度分布検討結果(試料 B-A-D 方向の分布)	4-150
义	4.3-19	飽和度分布状況(試料 C-A-E 方向の分布)	4-150
义	4.3-20	後面における累積排水量の再現結果	4-151
义	4.3-21	前面における累積排水量の再現結果	4-152
义	4.3-22	左面における累積排水量の再現結果	4-152
义	4.3-23	同定された液相(左図)及び気相(右図)の相対浸透率曲線	4-154
义	4.3-24	同定された毛細管圧力曲線	4-155
义	4.3-25	統合3次元モデルによる全体(上)及び後面からの累積排水量の再	現解析結果
			4-156
义	4.3-26	後面における累積ガス流入量	4-157
义	4.3-27	統合3次元モデルによる絶対浸透率を1桁小さくした場合の全体(	上)及び後
	面の界	累積排水量の再現解析結果	4-158

义	4.3-28	絶対浸透率の異方性を考慮した場合の全体(上)及び前面からの累積排水	量の
	再現解	析結果4	-162
义	4.3-29	水銀圧入試験による細孔径分布(Romero ら、2013)4	-164
义	4.3-30	軸対象解析モデル及び出力点4	-165
义	4.3-31	合計排水量の比較(Case1、Case2)4	-167
义	4.3-32	合計排水量の比較(Case3)4	-168
义	4.3-33	バリオグラム集団の分布 4	-169
义	4.3-34	球形モデルによる理論的バリオグラム 4	-170
义	4.3-35	間隙率のばらつきを与える場合の標準偏差の概念図4	-170
义	4.3-36	空間的不均質性を試行する 3D モデル 4	-171
义	4.3-37	Range a に着目した間隙率分布の違い 4	-172
义	4.3-38	Nugget 値 C <sub>0</sub> の影響に着目した間隙率分布4	-173
义	4.3-39	Monte Carlo 解析結果の2次元粒子構造抽出例	-176
义	4.3-40	局所平均化操作による粒子濃度場4	-177
义	4.3-41	ガウシアンパラメータを変えた局所平均化操作の例4	-177
义	4.3-42	ガウシアンパラメータと有効空隙率や比表面積の関係4	-179
义	4.3-43	移行場の設定の模式図4	-179
义	4.3-44	鉱物割合の分布(1 万年時点) 4	-181
义	4.3-45	拡散のみの解析 鉱物割合の分布(1万年時点)4	-182
义	4.3-46	析出した C-S-H の分布(1 万年時点) 4	-182
义	4.3-47	pH の分布(1 万年時点)	-183
义	4.3-48	Ca型化率の分布(1 万年時点) 4	-183
义	4.3-49	空隙率の分布(1 万年時点)	-184
义	4.3-50	各時間点において算出した透水係数4	-184
义	4.3-51	各時間点の空隙率4	-185
义	4.3-52	各時間点の Ca 型化率 4	-185
义	4.3-53	対象とする廃棄体の模式図4	-187
义	4.3-54	評価対象となる廃棄物のインベントリの経時変化4	-187
义	4.3-55	評価対象となる廃棄物の放射線による累積放出エネルギー	-188
义	4.3-56	G3:除染廃液における a 線/6 線の飛程の模式図4	-192
义	4.3-57	G3:ビチューメンにおける a 線/B 線の飛程の模式図 4	-193
义	4.3-58	遮蔽計算における廃棄体パッケージ 1/4 のモデル化	-196
义	4.3-59	標準ケースにおける廃棄体パッケージ内の水素ガス発生量(G3:除染廃	液)
	••••••		-198
义	4.3-60	標準ケースにおける廃棄体パッケージ内の水素ガス発生量(G3:ビチューン	メン)
			-198

义	4.3-61	標準ケースにおける廃棄体パッケージ内の水素ガス発生量(G4L:ハ	ル缶水)
			4-199
义	4.3-62	2 標準ケースにおける廃棄体パッケージ内の水素ガス発生量(G4L : 不	燃物)
			4-199
义	4.4-1	(a) イソサッカリン酸及び(b)グルコン酸の構造式	4-205
义	4.4-2	pH 12.5 におけるパラジウム溶解度の ISA 濃度依存性	4-206
义	4.4-3	パラジウム溶解度の経時変化	4-208
义	4.4-4	パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性	4-209
义	4.4-5	酢酸パラジウムの Pd K-吸収端の X 線吸収スペクトル	4-211
义	4.4-6	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> および PdCl <sub>2</sub> 出発の Pd-ISA 溶液における Pd K-吸収端の X	ANES ス
	ペクト	トル	4-212
义	4.4-7	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> および PdCl <sub>2</sub> 出発の Pd-ISA 溶液における Pd K-吸収端の F	ſ-EXAFS
	スペク	クトル	4-212
义	4.4-8	Pd K-吸収端の FT-EXAFS スペクトル	4-213
义	4.4-9	Pd L <sub>3</sub> -吸収端の XANES スペクトル	4-214
义	4.4-10	) 各実験条件における <sup>63</sup> Ni の遅延係数(R <sub>d</sub> )(Bruno et al., 2018)	4-216
义	4.4-11	収着実験における Pd 濃度の経時変化(0.45 µm 通過成分)	4-219
义	4.4-12	2 収着実験における Pd 濃度の経時変化(10 kDa 通過成分)	4-219
义	4.4-13	・ 収着実験における Pd 濃度の ISA 濃度依存性(56 日経過後)	4-220
义	4.4-14	Tc 溶解度の ISA 濃度依存性	4-224
义	4.4-15	5 Tc 溶解度の GLU 濃度依存性	4-225
义	4.4-16	5 Tc 溶解度の pH 依存性	4-225
义	4.4-17	′ CE-ICPMS システム構成図	4-226
义	4.4-18	3 Pd 定量注入時のフラクトグラム	4-228
义	4.4-19	) CE-ICPMS から取得した Pd のフラクトグラム	4-229
义	4.5-1	5 か年の計画	4-233
义	4.5 - 2	NEON の概念	4-234
义	4.5-3	アンプル試験結果と NEON を用いた解析結果との比較	4-236
义	4.5 - 4	アンプル試験フロー図	4-237
义	4.5 - 5	黄鉄鉱(RunNo.2-150-3)の SEM 二次電子像	4-240
义	4.5-6	初期 pH 4 のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比	較(NH3 +
	$NH_4^+$	+)	4-242
义	4.5-7	試験温度 60 ℃のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との	比較(NH₃
	+ NH	I <sub>4</sub> +)	4-242
义	4.5-8	初期 pH 4 のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較	$(NO_2)$
			4-243

义	4.5 - 9	試験温度60℃のアンプル試験の結果とNEONを用いた解析結果との比較(NO2·)
义	4.5-10	初期 pH 4 のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較(酢酸)
义	4.5-11	試験温度 60 ℃のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較(酢
	酸)	
义	4.5-12	各地下水組成と NH4型スメクタイトの割合 4-247
义	4.5-13	溶液組成に関する仮定を変えた場合の層間陽イオン割合4-248

# 表目次

表	1.2-1	本事業の後半3カ年(令和2年度~令和4年度)の実施計画	1-7
表	2.1 - 1	廃棄体パッケージの閉じ込め能に係る試験と評価の全体計画	2-4
表	2.1 - 2	溶接試験体の施工条件	2-5
表	2.1 - 3	PWHT 施工条件	2-13
表	2.1-4	PWHT 施工確認試験の比較	2-14
表	2.1-5	非破壊検査手法の評価	2-19
表	2.1-6	加熱条件について(PWHT 施工時の熱影響を模擬)	2-21
表	2.1-7	アスファルト固化体とセメント系材料の熱物性	2-23
表	2.1-8	断熱材(マイクロサーム)の熱物性値	2-23
表	2.1-9	空気の熱伝導率	2-24
表	2.1-10	空気の密度	2-24
表	2.1 - 11	空気の比熱	2-25
表	2.1 - 12	各解析ケースにおけるアスファルト最高到達温度の比較	2-25
表	2.1 - 13	内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験水準	2-31
表	2.1-14	内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験結果	2-32
表	2.1 - 15	水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響評価試験の水準	2-34
表	2.1-16	水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響評価試験結果	2-34
表	2.1 - 17	水素ガス発生量に及ぼす温度影響検討の試験水準	2-36
表	2.1-18	水素ガス発生量に及ぼす温度影響検討の試験結果	2-37
表	2.1 - 19	圧力上昇に与える影響確認試験の試料	2-40
表	2.1 - 20	圧力上昇に与える影響確認試験の照射条件	2-41
表	2.1 - 21	実規模大試験体の寸法計測結果	2-61
表	2.1 - 22	実規模スケール内部充填材の配合	2-64
表	2.1 - 23	フレッシュ性状(スランプ及び空気量)の測定結果	2-64
表	2.1 - 24	圧縮強度試験結果(実規模スケール内部充填材)	2-64
表	2.1 - 25	乾燥前後の寸法変化	2-65
表	2.1 - 26	乾燥工程後の吸湿に伴う質量の測定結果	2-65
表	2.1 - 27	受入れコンクリートのフレッシュ性状測定結果(模擬廃棄体製作時)	2-72
表	2.1 - 28	圧縮強度試験結果(模擬廃棄体コンクリート)	2-72
表	2.1-29	重量測定による平均減肉量	2-78
表	2.1 - 30	試験ケース	2-79
表	2.1 - 31	試験スケジュール	2-80
表	2.2-1	ヨウ素固定化技術への要求	2-86

表	2.2-2	浸漬試験条件の一覧	
表	2.2-3	浸漬試験方法と分析項目	
表	2.2-4	溶解・拡散モデル式におけるパラメータ	
表	2.2-5	ヨウ素放出モデル検証のためのデータ整理結果	
表	2.2-6	HIP 固化技術への要求に対する充足度	
表	2.2-7	ベントナイト平衡水中での長期浸漬試験条件	
表	2.2-8	ベントナイト平衡水の組成(浸漬開始時)	
表	2.2-9	NaCl水溶液浸漬試験条件	
表	2.2-10	検討した DFT 計算条件(下線は以降の計算で採用したもの)	
表	2.2-11	対象とする吸着材とその諸物性	
表	2.2 - 12	選定したイオン及び試験に用いる試薬	
表	2.2 - 13	吸着平衡試験の詳細条件	
表	2.2-14	Se(VI)吸着試験前後の液相の pH 測定結果	2-110
表	2.2 - 15	I·吸着試験前後の液相の pH 測定結果	2-115
表	2.2-16	Cl-吸着試験前後の液相の pH 測定結果	2-117
表	2.2 - 17	吸着速度試験の詳細条件	2-118
表	2.2-18	各吸着材の性能の定性的評価	
表	2.2-19	ヨウ素及びセレンを含む廃棄物の処分に於ける吸着材用途と想	定される環境

表	3.1-1	アスファルト固化体の物量及び含有化学物質3	8-1
表	3.1 - 2	放射線照射後の模擬アスファルト固化体等の示差走査熱量測定の方法 3	8-5
表	3.1-3	示差走査熱量測定の測定に用いた模擬アスファルト固化体の塩含有率など…3	8-6
表	3.1-4	原料アスファルト(昭和シェル石油(株)AD コンパウンド)の性状など3	8-6
表	3.1-5	放射線照射後の模擬アスファルト固化体①等の発熱開始温度及び発熱量(C80	):
	昇温	速度 0.01 ℃/min) 3	8-7
表	3.1-6	放射線照射後の模擬アスファルト固化体等の発熱開始温度(℃)(Q2000:昇	温
	速度	0.1 – 10 °C/min)	8-8
表	3.1-7	放射線照射後の模擬アスファルト固化体等の発熱量(J/g)(Q2000:昇温速度C	).1
	- 10	°C/min)	;-9
表	3.1-8	未照射、放射線照射後の原料アスファルト組成分析の結果(wt%)	13
表	3.1-9	照射する試料と照射条件一覧3-	15
表	3.1-10	ガラス製アンプル試験体(700 kGy)線量測定結果3-	16
表	3.1-11	アルミ袋(700 kGy)線量測定結果3-	17
表	3.1-12	ガラス製アンプル試験体(100‐150 kGy)線量測定結果	17
表	3.1-13	アルミ袋(100 -150 kGy)線量測定結果	17

表	3.1-14	接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の方法 3-18
表	3.1-15	接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体の発熱量(J/g)
表	3.1-16	組成分析用試料の加熱条件(令和2年度)3-22
表	3.1-17	組成分析用試料の加熱条件(令和3年度)3-23
表	3.1-18	アスファルトの組成分析結果3-26
表	4.1-1	C-14 及び Co-60 の分析値とその比較(炉停止日時点) 4-6
表	4.1-2	C-14/Co-60の既往報告値との比較(既往報告値減衰補正日時点) 4-6
表	4.1-3	C-14 分析前処理回収液中の無機炭素濃度分析結果と炭素量収支 4-9
表	4.1-4	AMS 測定用試料調整実績 4-9
表	4.1-5	試料の C-14 同位体比調整値及び測定結果の比較
表	4.1-6	AMS 及び LSC を用いた放射能濃度の評価結果一覧
表	4.1-7	AMS を利用した各種同位体比測定の BG 及び測定精度
表	4.1-8	不確かさの算出に必要な項目及び想定値一覧
表	4.1-9	Cl-36 及び Co-60 の定量結果一覧(炉停止日時点)
表	4.1-10	AMS 及び放射線測定による Cl-36 の定量結果一覧
表	4.1-11	不活性ガス溶融分析法による試料中の窒素濃度分析結果一覧
表	4.1-12	分割した試料の測定結果
表	4.1-13	採取試料の Co-60 測定結果
表	4.1-14	IP の読み取り条件
表	4.1-15	Ge 検出器による放射能濃度の測定結果
表	4.1-16	燃焼解析コードとモンテカルロ燃焼解析コードの比較
表	4.1-17	下部タイプレート放射能濃度の解析値と分析値の比較4-30
表	4.1-18	酸素溶解 Zr 試料の窒素拡散実験条件及び結果
表	4.2-1	OPC や HFSC に関する既往の IEW 及び SW との反応試験
表	4.2-2	HFSC スラリー試料の硫酸ナトリウム水溶液への浸漬条件と分析項目 4-45
表	4.2-3	モデル HFSC 水和物のイオン交換水への浸漬条件
表	4.2-4	C-S-H スラリーの作製条件
表	4.2-5	C-S-H の塩化マグネシウム水溶液への浸漬条件
表	4.2-6	試験で使用した C-S-H の作製条件 4-57
表	4.2-7	C-A-S-Hの合成に用いた材料
表	4.2-8	C-A-S-H の製作条件
表	4.2-9	PMA による C-A-S-H の各多面層に割当てた酸化物のモル数及び溶解度試験の
	結果と	- PMA での推定結果による ΔfG の比較( <sup>i</sup> 単位は kcal/mol、*溶解度データから
	の算出	出した Δ <sub>f</sub> G、†Polyhedral モデルから算出した Δ <sub>f</sub> G。文献値:[1] Faucon et al. (1999),

	[2] Ha	aas (2012), [3] L'Hôpital (2014), [4] Walker et al. (2016), [5] 原子力環境整備促
	進・資	登金管理センター、日本原子力研究開発機構 (2021)) 4-71
表	4.2-10	セメント、ベントナイト単体を対象とした浸漬試験及び通水試験4-81
表	4.2-11	平成 23 年度クニピア通水実験条件 4-81
表	4.2-12	ベントナイト通水試験再現解析ケース設定4-82
表	4.2-13	接触試験体系の解析ケース 4-83
表	4.2-14	HFSC-ベントナイト接触試験体の仕様 4-87
表	4.2-15	OPC-ベントナイト接触試験体の仕様4-87
表	4.2-16	接触試験条件一覧 4-87
表	4.2 - 17	μ-XRF の測定条件 4-88
表	4.2-18	μ-XCT の分析条件
表	4.2-19	BIB·SEM 分析条件 4·91
表	4.2-20	薄膜切片試料作製条件 4-94
表	4.2-21	FE-TEM 分析条件 4-94
表	4.2-22	粉末 XRD の分析条件 4-97
表	4.2-23	相対湿度制御下での XRD 分析条件 4-99
表	4.2-24	相対湿度制御下での XRD 分析結果から求めた doo1 値 4-99
表	4.2-25	湿式化学分析(WCA)の条件 4·100
表	4.2-26	希塩酸溶解成分から求めた化学組成4-101
表	4.2-27	鉱物の溶解量と C-S-H の生成量 4-101
表	4.2-28	観察試料と分析項目一覧4-104
表	4.2-29	SEM 観察および化学組成分析条件 4-105
表	4.2-30	EPMA 分析条件 4·105
表	4.2-31	TEM 観察条件 4-106
表	4.2-32	STEM 観察・EELS 測定条件 4-106
表	4.2-33	Fe-EELS 早見表
表	4.3-1	各検討項目の連関と全体検討工程案 4-135
表	4.3-2	再破過試験時における試験手順と取得データ 4-138
表	4.3-3	採取試料の体積・含水比測定値及び乾燥密度算定値
表	4.3-4	モックアップ再破過試験の逆解析によって同定されたパラメータ4-154
表	4.3-5	統合三次元モデルによる再現解析から最終的に同定されたパラメータ 4-157
表	4.3-6	亀裂開口幅の感度解析ケース
表	4.3-7	境界条件
表	4.3-8	亀裂開口幅パラメータ 4-166
表	4.3-9	境界付近のメッシュの設定
表	4.3-10	拡散・移流条件

表	4.3-11	Kozeny-Carman 則の変数	181
表	4.3-12	評価対象廃棄物の概要4-	187
表	4.3-13	ガス圧評価における解析ケース一覧4-1	189
表	4.3-14	ケース 0:標準ケースの主な設定条件4-	190
表	4.3-15	各媒体中でのα線/β線の飛程4-	192
表	4.3-16	G3:除染廃液における金属腐食4-	193
表	4.3-17	アスファルトの有機元素組成4-	194
表	4.3-18	G3:ビチューメンにおける金属腐食4-	195
表	4.3-19	G4L:不燃物における金属腐食4-	196
表	4.3-20	エネルギー付与率の設定(標準ケース)4-	197
表	4.3-21	廃棄体パッケージ開口時点における内圧の評価結果4-2	200
表	4.4-1	パラジウムの溶解度実験条件4-2	207
表	4.4-2	Pd K-吸収端、L <sub>3</sub> -吸収端における XAFS 測定の長所および短所 4-2	213
表	4.4-3	金属イオン等の溶解およびバリア材に対する収着挙動に及ぼす ISA の影響に	こ関
	する幸	報告数 <sup>*</sup>	215
表	4.4-4	ニッケルの収着実験(Bruno et al., 2018)における諸条件	215
表	4.4-5	ニッケルの収着実験で得られた遅延係数(Rd)および収着低減係数(SR	F)
	(Bru	uno et al., 2018)	216
表	4.4-6	セメント系材料に対する Pd の収着実験条件 4-2	217
表	4.4-7	収着実験における Pd および ISA の添加順序	217
表	4.4-8	NPOC 法で得られた水溶液中の ISA 濃度 4-2	221
表	4.4-9	Tc 溶解度試験試料の溶液条件	223
表	4.4-10	CE-ICPMSの測定に供した試料と測定条件4-:	227
表	4.5-1	アンプル試験における分析項目4-2	237
表	4.5 - 2	アンプル試験条件	238
表	4.5-3	アンプル試験体中の気相分析結果4-2	239
表	4.5-4	アンプル試験体中の液相分析結果4-2	240
表			946
1	4.5-5	NH4 <sup>+</sup> 含有地下水の溶液組成	240
表	4.5-5 4.5-6	NH4+含有地下水の溶液組成         4-:           スメクタイトのNH4+に対するイオン交換定数         4-:	240 247

#### 1. はじめに

#### 1.1 本事業の背景と目的

使用済燃料の再処理等により発生する放射能レベルの高いTRU廃棄物の処分実施に当たって は、高レベル放射性廃棄物の地層処分で開発した技術が利用可能である。しかし、TRU廃棄物 には、天然バリアに対する収着性に乏しい放射性のヨウ素や炭素などが含有される点、多様な形 熊の廃棄体があることに起因する有機物の分解や金属の腐食等によるガスの発生、有機物と硝酸 塩の混在による影響など、高レベル放射性廃棄物とは異なる特徴がある。このような特徴から、 TRU廃棄物の処分においては、セメント系材料を多量に使用するなど、高レベル放射性廃棄物 の処分概念と異なる工学的対策を用いた人工バリアにより、長期的な核種移行の抑制が期待され ている。また、2015 年 5 月に国の「特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針」が改訂さ れ、2017年7月に「科学的特性マップ」が公表されたことを受けて、地層処分の国民理解や地域 理解のための対話活動が進められる中で、これまで高レベル放射性廃棄物に比べ注目度が低かっ たTRU廃棄物の地層処分の安全性にも一般公衆の関心が高まりつつあり、TRU廃棄物固有の 様々な課題についての取り組みの重要性はより高まっている。「地層処分研究開発に関する全体 計画(平成 30 年度~平成 34 年度)」では、処分場の設計と工学技術及び閉鎖後長期の安全性の 評価において広範囲にわたるTRU廃棄物の処理・処分に関わる課題が示されており、閉鎖後長 期の閉じ込め性に加えて操業中の安全性などの向上を図るための廃棄体パッケージや廃棄体回 収技術の開発等新たに検討が必要な課題の重要性も示されている。

本事業は、これらの処分事業におけるTRU廃棄物固有の課題を踏まえ、平成30年3月に策 定され、その後の包括的技術報告書の外部レビューの進捗や、処分事業及び研究開発の進捗状況 等を反映して令和2年度末に改訂された「地層処分研究開発に関する全体計画(平成30年度~ 令和4年度)」に示された、TRU廃棄物処理・処分に関わる、人工バリアの閉じ込め機能の向 上、坑道閉鎖前の安全性の評価に向けた技術開発および地層処分システムの状態設定のための現 象解析モデルの高度化を目的とした研究開発事業を実施するものである。このため、本事業は、 平成30年度からの5カ年の研究開発事業(平成31年度までの前半2カ年の成果や課題を踏まえ

(原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力研究開発機,2018;2019)と後半の令和 2年度~令和4年度の3カ年)として、諸課題の解決に向けて研究開発事業を合理的・効率的に 実施して行くため、各項目の達成目標や研究全体の進め方を設定し、研究開発に取り組むもので ある。

本事業の実施にあたっては、地層処分を支える幅広い科学技術分野の知識を有することを前提 として、既往の研究開発等の成果を適切に取り込むとともに、分野横断的な連携及び成果の体系 的な統合が必要となる。このため、現在までにTRU廃棄物に関わる研究開発等に従事してきた 機関が共同で事業に取り組むことにより、各組織に蓄積されている知識、経験等を相互補完的に 利用し、かつ融合することによって、多様な形態の廃棄体が存在するTRU廃棄物に関わる処理・ 処分技術の課題を網羅し、事業全体としての総合的な高いレベルの成果の創出が可能となる。こ のような広範に及ぶTRU廃棄物の研究開発事業の特徴から、原子力環境整備促進・資金管理セ ンター(以下、「原環センター」という)と日本原子力研究開発機構(以下、「原子力機構」とい う)の二機関が経済産業省資源エネルギー庁から共同で受託し、研究開発事業を実施する。

#### 1.2 本事業の概要

本事業で検討する研究課題は、前述したようにTRU廃棄物が多様な形態の廃棄体であるがゆ えに図 1.2-1 に示すように広範囲にわたる。これに加え、廃棄物の処理過程、操業~坑道閉鎖前 から閉鎖後長期の安全性まで極めて対象とする時間スケールも異なる。このような様々な課題に 対し平成 30 年度から検討を開始し、平成 31 年度までの2カ年の成果と課題を踏まえ、5 カ年事 業の後半3カ年で取り組む課題を見直した。5 か年事業の4年目に当たる令和3年度は以下の検 討項目を実施した。

(1) TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上

- ① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- ② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
- (2) 閉鎖前安全性の評価技術の整備
  - ① アスファルト固化体の発熱特性の評価
- (3) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化
  - ① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
  - ② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化
  - ③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討
  - ④ 有機物の影響評価モデルの高度化
  - ⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討。



図 1.2-1 TRU 廃棄物及び処分場の構成要素と本事業の研究開発項目

事業を進めるにあたっては、専門家・有識者で構成される委員会(TRU廃棄物処理・処分技術 開発検討委員会)を設置し、研究計画、実施方法、結果の評価などに関する審議・検討を行った。 委員会では、TRU廃棄物に関連する事業者等(JNFL、電事連、電中研、規制庁)にオブザーバ ーとして委員会に参加いただき、本事業に関連する知見、技術について情報交換を行った。また、 5 カ年事業の3年目にあたる今年度は、事業目的に対するこれまでの成果や今後の見通しについ ての中間評価を例年実施している第2回委員会の代わりに実施した。

一方、本事業の円滑かつ効率的運営のために、2者で構成される「2者受託事業運営会議」を設置し、本事業の運営に関する意思決定を行い、全体方針・分担項目の実施内容・進捗の確認、項目間の連携について協議して、本事業をすすめた。

各項目の令和2年度までの検討を踏まえた令和3年度の具体的な取り組み課題を以下に示す。

また、本事業の後半3カ年(令和2年度~令和4年度)の実施計画を表 1.2-1 に示す。

(1) TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上

① 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価

操業期間中の安全性の向上を目的としたTRU廃棄物の廃棄体パッケージについて検討し、操 業中に加えて閉鎖後数百年程度の放射性物質の閉じ込め性能が期待できる廃棄体パッケージの設 計仕様が示されている。本事業では、こうした設計オプションについて、さらに安全性や定置性 などの性能の向上を図るために、製作性及び構造健全性に関する実証的な試験等を実施して性能 を評価し、廃棄体パッケージの製作技術については、パッケージ内の充填材に残存する水分の放 射線分解による水素ガスの発生を抑制する技術や、廃棄体への熱影響を低減可能な遠隔蓋接合技 術の開発に取り組み安全性の向上を図る。また、廃棄体パッケージの長期間の閉じ込め性能を評 価するために、応力腐食割れや内部ガス圧の増加などを考慮した構造健全性の評価に必要なデー タを、様々な処分環境を考慮して取得する。さらに、操業期間中の落下事象等の異常事象におけ る廃棄体パッケージの堅牢性の評価に必要なデータを解析等により取得することとしている。

令和2年度までに、廃棄体パッケージに求められる要件を整理し、製作工程を具体化して技術 検討項目を抽出した。廃棄体パッケージの製作技術については、蓋接合技術として遠隔製作性と 廃棄体パッケージ容器内部への熱影響の低減を考慮した溶接方法及び溶接後熱処理の適用性を、 応力腐食割れに対する対策として、溶接後熱処理による残留応力の低減効果を要素試験及び解析 を実施して確認した。パッケージ内充填材については、セメント系材料(主にセメントペースト) の放射線分解による水素ガスの発生量に関する試験を実施して乾燥により水素ガス発生量が低減 できることを確認するとともに、想定される製作工程で製作性等の確認試験を実施し、パッケー ジ内充填材の製作方法の条件を整理した。また、操業期間中及び閉鎖後数百年程度の閉じ込め性 能の評価に係る廃棄体パッケージの健全性評価手法を策定し、その評価に必要な腐食等に関する データを取得するとともに、健全性評価手法に基づき検討した容器構造の破損評価を実施した。 さらに、落下試験の試験条件及び試験後の廃棄体パッケージが健全であることを判断するための 指標について調査した。

令和3年度は、これまでに得られた廃棄体パッケージの製作技術に関する要素試験や構造健全 性評価の結果を踏まえ、TRU廃棄物の廃棄体パッケージに必要な品質や製作性がTRU廃棄物 の廃棄体パッケージに求められる安全要件を満たすことの確認を目的とした実規模大の廃棄体パ ッケージの製作確認試験を開始する。廃棄体パッケージ容器については、TRU廃棄物の特性に 応じた実規模大廃棄体パッケージ容器の製作設計を実施して容器本体及び蓋部を製作し、製作に 係る技術課題を確認する。また、ガス発生量の解析結果に基づき、廃棄体パッケージ容器の内圧 を評価し耐圧性を確認する。パッケージ内充填材については、任意の試験体形状及び乾燥条件で の水分逸散量に関する検討を行うとともに、その成果を反映した乾燥条件により水分量を低減さ せた実規模の充填材を設計し製作する。また、水素ガス発生量の見積もり方法や抑制方法を検討 するため、コンクリート及びモルタル等のセメント系材料からの水素ガス発生量に関する試験、 水素ガス発生と圧力上昇の関係・挙動を把握する試験等を実施して知見を拡充する。さらに、構 造健全性に係る腐食データについて、継続している腐食試験のデータを取得するとともに、製作 確認試験で適用する溶接方法で溶接試験体を作成し、腐食試験を開始する。 ② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

これまでヨウ素除去フィルタ廃棄物はセメント固化することとし、長期の閉じ込め機能を期待 していなかった。しかし、廃棄体の製造方法によっては、廃棄体からの浸出率を低減できる可能 性が示されている。例えば、アルミナを基材とするヨウ素廃銀吸着材を高温高圧下で焼結し固定 化する技術、ヨウ素を別の吸着材に固定化しガラス固化する技術などが開発されている。これら 陰イオン核種に対する固定化技術は、化学的な特性の違いにより適用可能な処分環境が異なるた め、実現性が高いと判断する固定化技術を対象として、最適な処分方法を評価できるように、様々 な処分環境を考慮した固化体の長期浸出試験実施するとともに、評価モデルの開発を実施する。 また、廃棄体パッケージ内の充填材などとして、陰イオン吸着材を施工することで、さらに陰イ オン核種の浸出率を抑制することが可能になると考えられる。これまでに、ハイドロタルサイト などの複数の材料が陰イオンに対して高い吸着性能を有することを確認しているが、モルタル製 充填材を使用すると化学環境が高アルカリ性になるため、適用性が低いと考えられてきた。そこ で、陰イオン吸着材の性能が発揮可能な環境となるような人工バリア概念について検討を進めた 上で、実現可能な環境条件に対して複数の陰イオン吸着材の吸着試験を実施し、適用可能な吸着 材を検討する。

令和2年度までに、ヨウ素閉じ込め技術の開発として、これまでに技術開発を行ってきた上記 のヨウ素を固定化する固化体を対象として、処分場として想定しうる様々な地質環境を考慮した 長期溶出試験を継続し、浸出データを取得・蓄積するとともに、それらに基づいて固化体からの ヨウ素放出挙動のモデル化を進めてきた。また、陰イオン吸着材に関する近年の研究開発動向を 調査し、地層処分への適用可能性のある吸着材を抽出した。

令和3年度は、ヨウ素代替固化体であるHIP固化体およびBPIガラス固化体のおのおのに ついて、ヨウ素放出挙動のモデル化を進めるため、ヨウ素の放出に係る素過程のうち、平成2年 度までの浸出試験の結果から、支配的な過程であると推定された現象を検証するため、浸漬試験 を実施し、ヨウ素放出挙動モデルの説明性の向上を試みる。具体的には、浸漬試験後の固化体の 固相分析等によって移行経路の状態の変化を調べるとともに、その結果の放出挙動モデルへの反 映を試みる。陰イオン吸着材については、令和2年度に抽出した吸着材を対象に、TRU廃棄物 の地層処分への適用性の有無、及び適用させるための課題について整理する。

#### (2) 閉鎖前安全性の評価技術の整備

#### ① アスファルト固化体の発熱特性の評価

これまでに火災、水没、電源喪失等を異常事象として抽出し、閉鎖前の処分場の安全性確保の 見通しについて評価されてきた。そこでさらに、アスファルト固化体の火災の延焼に伴う硝酸塩 と有機物の化学反応の促進の可能性について評価するために、特性評価試験を実施し、反応評価 モデルの開発と検証を実施する。

令和2年度までに、発熱速度モデルの信頼性の向上に資するため、模擬アスファルト固化体の 熱量測定を行うとともに、昇温速度を変化させて加熱した模擬アスファルト固化体のアスファル ト成分等の分析を行い、硝酸塩と有機物との反応機構の調査を行った。また、放射線が模擬アス ファルト固化体の発熱特性に及ぼす影響を調査するための試験手法を提示した。

令和3年度は、放射線により照射した模擬アスファルト固化体等について熱量測定を実施する。 また、引き続き硝酸塩と有機物との反応によるアスファルト成分等の分析を行い、反応機構の調 査を行う。得られたデータを反映して、発熱速度モデルの改良及び妥当性の確認を行う。

(3) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化

① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化

ハル等圧縮体については、これまで、ハルを中心に溶出モデルの構築に必要であるデータ取得 が実施されてきた。そこでさらに、エンドピースを含めた実廃棄体からの核種溶出試験等を実施 するとともにハル等圧縮体中の核種分布について分析し、ハル・エンドピースからの核種溶出モ デルを構築する。

令和2年度までに、ハル等廃棄体中の核種分布(炭素14等)の評価について、対象とするエ ンドピースを選定し、燃焼条件等の情報を取得した。また、構造材の代表部位に含まれる核種濃 度を測定し、放射化計算による解析と比較するとともに、核種分布を評価するためのイメージン グプレート法について適用性を検討した。その結果、一部の核種の分析では定量値が得られたが、 検出下限以下となり定量できない核種があった。さらに、長期溶出試験を実施するため、金属腐 食の観点や放射能の情報から試験条件・計画について検討し、溶出試験を開始した。ハルに対し ては、これまでに実施しているBWR被覆管の長期溶出試験から一部の核種溶出データを取得し、 残りのサンプルの浸漬を継続した。また、ハル中の核種分布を評価するための基礎的な検討とし て炭素等の物質移行特性の評価手法を検討し、予備試験により拡散係数を取得した。

令和3年度は、エンドピースの核種濃度とその分布を詳細に把握するため、高感度分析法を適 用させた塩素36等の重要核種のインベントリの定量及びイメージングプレート法による核種分 布データの取得を試みる。また、構造材中の微量親元素(窒素等)を分析し、解析に反映させる ことで、核種インベントリの実測値との比較等に基づく解析精度に関する考察を実施する。一方、 ハルの評価については、BWR被覆管の長期溶出試験及び炭素等の物質移行特性に関する基礎検 討について引き続き継続する。

② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化

複数の異なる構成材料からなるニアフィールドの状態変遷の評価を目的として、これまでは、 オーバーパックやセメント系材料による緩衝材の変質に関する試験データが取得され、これらを 表現できる解析モデルの構築が実施されてきた。そこでさらに、先進的なセメント系材料である HFSC (Highly Fly-ash contained Silica-fume Cement) について、変質に重要な二次鉱物の生 成現象の現象解析モデルへの取り込みを図る。

令和2年度までに、HFSC/緩衝材系と地下水の長期変質過程で生ずる鉱物組成変化を調べ るため、地下水とHFSCとの反応モデルの適用性の評価に向け、NaClやMgCl2溶液と HFSCの反応に関わるデータを取得した。また、モデル解析に必要となる二次鉱物等の熱力学 モデルの整備を行ってきた。さらに、約1年程度経過したHFSC/緩衝材接触試験体について、 接触界面の分析(密度、鉱物組成変化等)を行うとともに、接触界面の変質をより詳細に評価す るための分析手法の開発を行なってきた。アルカリ環境下で長期間経過したスメクタイトが観察 できるフィリピンパラワン島のナチュラルアナログでは、アルカリ環境下の反応プロセスに係る 二次鉱物のスメクタイトの生成過程とその反応時間を明らかにした。

令和3年度は、セメントの変質に影響をおよぼす塩を形成する溶液条件として、硫酸イオン等 を含む溶液とHFSCとの反応に関わるデータを取得する。また、モデル解析に必要となる二次 鉱物等の熱力学データの整備を継続して行う。さらに、令和2年度までに検討してきたHFSC /緩衝材接触界面における分析手法を用いて、2年以上経過したHFSC/緩衝材接触試験体の 分析を行うとともに、整備された二次鉱物等を取り込んだ現象解析モデルにて、分析結果に対す る解析を実施し、モデルの信頼性向上を図る。ナチュラルアナログでは、フィリピンのナチュラ ルアナログ試料の鉱物組成・組織の分析や環境の異なるサイトでの二次鉱物生成に関する事例調 査から、アルカリ環境下のスメクタイト化の生成条件に係る鉄成分等の化学成分の影響について 評価する。

③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討

廃棄体の放射線分解等に由来して発生するガスによる影響評価を目的として、これまでは緩衝 材及びセメント系材料のガス移行試験によってガス移行特性に係るデータを取得し、ガス移行に 加え力学の連成解析が可能なモデルを構築してきた。そこでさらに、処分坑道を模擬した小規模 試験体によるガス移行実験などにより既往の現象解析モデルの妥当性を確認することに加え、その現象解析を試行的に実施し、核種移行挙動へのガス影響を分析する。

令和2年度までに、処分坑道スケールでの力学連成ガス移行評価モデルの高度化に資するべく、 小規模モックアップを用いた再冠水・ガス注入試験を実施するとともにその解析評価を行い、三 次元系のベントナイト混合土における浸潤・ガス注入過程の気液二相流パラメータを同定した。 また、ガス移行挙動の現象解析に当たり、人工バリアの状態変遷を踏まえた閉鎖後長期の処分場 におけるガス移行場の状態設定に関して、HMC連成解析手法の高度化に必要な化学及び力学現 象のデータを取得してモデル化を進め、HMC連成解析モデルを改良した。さらに、現実的な評 価条件を設定して、ハル等廃棄体を対象とした経時的かつ定量的なガス発生量挙動を評価した。

令和3年度は、令和2年度まで再冠水・ガス注入試験を実施してきた小規模モックアップの飽 和ベントナイト混合土供試体にガスを再注入してガス移行再破過試験を実施するとともに解体調 査を行い、三次元系のベントナイト混合土におけるガス移行過程の気液二相流特性評価及び現象 解析モデル等のアップスケーリングに関する検討を行う。また、再破過過程及び再飽和時の取得 データを基に、ベントナイト混合土における自己修復機能の評価を行う。閉鎖後長期の人工バリ アの状態変遷を踏まえたガス移行場の状態設定に関しては、HMC連成解析手法の高度化に向け、 取得データに基づく力学現象のモデル化及び緩衝材の移行特性に関する検討を進め、ガス移行場 の状態設定のための解析を実施する。さらに、現実的な設定から厳しい設定までの不確実性の幅 等を考慮してガス発生量の評価を実施するとともに、受け渡しデータやモデル化方法等、ガス移 行解析と核種移行解析との連携方法について検討する。

④ 有機物の影響評価モデルの高度化

これまでに、廃棄体由来のイソサッカリン酸(ISA)によるアクチノイド元素の溶解度への影響評価が実施されてきた。そこでさらに、影響評価モデルの構築に資することを目的とし、遷移 元素の溶解度への影響や収着への影響に関するデータを取得する。

令和2年度までに、ISA等の有機配位子が遷移元素等(パラジウム、ニッケル、スズ、テクネ チウム等)の溶解度や収着に及ぼす影響を文献等により調査し、文献情報が少ないテクネチウム、 パラジウム及びスズのISA共存条件での溶解度試験を実施した。特に、パラジウムに対して溶 解度試験を継続しデータを拡充するとともに、錯生成に関する分析作業や収着試験に着手した。

令和3年度は、パラジウム等の溶解度及び収着試験を継続し、さらにデータを拡充するととも に、錯生成や収着挙動の構造解明のための分析作業を実施する。得られた試験結果を基に、IS Aとの錯生成挙動の評価を行うとともに、熱力学データの信頼性向上を図る。

⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

TRU廃棄物地層処分システムの性能に及ぼす硝酸塩の影響を評価するため、硝酸イオンの化 学的変遷プロセスに関する現象理解と評価モデルの高度化及び確証を行う。併せて、核種移行評 価に反映するための知見を整備する。

令和2年度は、既存の硝酸イオン化学的変遷挙動評価モデルを用いた感度解析を行うとともに、 硝酸イオンの化学的変遷プロセスの一環として、硝酸イオンと黄鉄鉱との反応に着目し、硝酸イ オンの変遷に係るデータの拡充を行った。拡充されたデータを活用し、黄鉄鉱と硝酸イオンとの 反応挙動におけるモデルの信頼性向上を図った。さらに、硝酸イオンやその変遷物質等がベント ナイトの長期安定性等に及ぼす影響について調査を行った。

令和3年度は、令和2年度に引き続き、硝酸イオンと黄鉄鉱との反応に着目し、硝酸イオンの 変遷に係るデータの拡充を行うとともに、硝酸イオン変遷に関するパラメータの見直しのための 調査を行う。また、硝酸イオンやその変遷物質等の核種の移行データに及ぼす影響について調査 を行う。

# 表 1.2-1 本事業の後半3カ年(令和2年度~令和4年度)の実施計画

							令	和3年度					 和4年度		
IRU廃業物処理・処分技術高度化開発	4月 5月 6月	7月 8月	9月 10月 11	1月 12月 1月	1 2月 3月	4月 5月 6月 7月	8月 9	9月 10月 11月 12月	1月 2月 3月	4月	5月 6月	7月 8月 9	月 10月 11月	12月 1.	月 2月 3月
全体工程	契約 ▼				報告書提出 報告書作成▼	契約 ▼			報告書提出 報告書作成▼	契約					報告書提出 報告書作成、▼
(1)TRU等廃棄物に対する人工バリアの閉じ込	実施計画策定														
の一般能の「向上」 ①廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価	•	溶接試験、	後熱処理方法	法(残留応力	の低減と										_
1)廃棄体パッケージの製作技術の整備		熱影響の低	1.減)の検討		•	溶接方法・後熱	処理方法(	の検討、非破壊検査プ	⇒			製作技	支術の成果の	とりまとる	Ь
		セメント系 発生抑制(	€パッケージ⊄ こ係る試験	内の充填材か	らの水素ガス	<ul> <li>セメント系パッケ-</li> <li>試験、施工確認試験</li> </ul>	-ジ内の予 決、実規様	を填材からの水素ガス 莫廃棄体パッケージ内	発生抑制に係る 充填材の設計	実規構	奥廃棄体パー	ッケージ内のき	充填材の製作	:、品質確請	æ
		• 廃棄体/	パッケージのカ	施工確認試験	ı.	実規模廃棄体パック	·ジ容器	製作設計、容器本体	・蓋の製作、組	¥ 3	実規模廃棄 <sup>。</sup>	体パッケージ	充填材の搬送	≜・挿入、	蓋溶接
2) 廃棄体パッケージの長期性能評価		▲	+ 18 ar H - 574	0 E 19800	+ +3/2	•			-		-	4 		*	
<ol> <li>3) 授業期間中の異常事象に対する廃棄体パッケージの</li> </ol>		- 王宏元朱)		い反刑陸主任	a+1曲 ✦ スポニタ取得	府会3	主の三期月	▶◆性証価に係わるデ		府合	夫双 生の 三 期 礎	快焼栗体ハッ	ウーン溶接	部の快望、	面貝锥影
堅牢性の評価		4	of Kane 1	201 141 - 0(-1)	• • • •	4	100 10 1010	ET (T8) (8) (10)		114126	18. 49 40 88 4		1. 0. 7 7 1	÷	
										-	除来 刑 同 中 ●	の共常事家の	設定と堂牛1	±078∓1m	
②陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発	実施計画策定	溶出試験用	の固化体作製	R.		常出試	験用の固	化体作製			多様な地質	環境を念頭と	したヨウ素f	も昔固化体	の溶出試験
1) ヨウ素閉じ込め技術の開発	◆ 多様な地)	<b>貫環境を念頭</b>	まとしたヨウ素	<b>新代替固化体</b> (	の溶出試験	●様な地質環は	<u></u> 意を念頭と	としたヨウ素代替固化	;体の溶出試験			ヨウ素放出部	፻価モデルの	開発	
		= •	ウ素放出評価	<b>モモデルの開</b> 身	Ê ,	<del>ع</del>	2素放出部	評価モデルの開発		•	•	最適な処分	▶方法の検討	・評価	_ <b>•</b>
2) 陸イオン吸着材の開発		•	吸着材候補	材料の調査	,	試験計画の策定	•	候補材料の陰イオン	吸着試験	候	▲ <u>吸</u> 補材料の隙	着材の適用性 (イオン吸着部	.評価・バリフ t験	₽概念の様	at .
(2) 閉始前中会社の部歴は先の教供	掌施計画等定				報告書提出					• • · · ·					報告書提出
(2) 闭鎖前安主任の計画投附の整備	▲	▶ 物の反応機制	集調査・模擬7	アスファルト	●●●	硝酸塩-右機物の	反広機様	蛔査・模擬アスファル	↓ト間化体昭射	福鶴	塩—右機物	の反応機構調	査・模擬アフ	スファルト	▲→
1) 硝酸塩と有機物の反応評価に関わるデータ取得	方法検討				•	及び熱特性取得				熱特	進取得				•
2) 発熱モデルの見直し及び妥当性の確認			発熱速度	モデル改良	・ 妥当性検討	発熱	速度モデ	ル改良・妥当性検討			Ŷ	熱速度モデル	ν改良・妥当	性検討	
(3)地層処分システムの状態設定のための現象	実施計画策定				報告書提出				報告書提出	1					報告書提出
解析モデルの高度化	•	•			< ->				• • •						↔
		分	析・解析手法	の検討		ハル等廃棄体	≰中の核種	種の存在位置の評価			ハル等廃	棄体中の核種	の存在位置の	の評価	
1) に 1 の 波山 ひき 肥美 体中の 行任 位置の 特定		・ハルの溶	出試験の継続	(長期)	-		レの溶出語	【瞬の継続(長期)		ľ.		ハルの溶出制	試験の継続	長期)	
2) 7) /// () () () () () () () () () () () () ()	•				•	4				•					
	長期溶出試験	.のためのエ: ・	ンドビースのカ	加工及び試験	試験の開始	•	溶	出試験の継続・データ	*取得	•		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	出試験の継続	1・データ	取得
				分析手法( ◀	D調査 ▶			炭素14個	と学形態の分析					炭素14化匀 ◀	≧形態の分析
②ーアフィールト構成要素の現象解析モナルの構築・高度化			L			UECO L.A	م را باه ۲۰۰۰		<b>6</b> 取得						
1) 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価	■試験手法	.見直し HF	SCと地下水と	:の反応関わる	5データ取得	HFSGと対 - 次鉱物等	3ト水との	)反応に関わるナータ データの整備 データ	の取得	•	HFSC と対	⑤下水との反応	いに関わるテ	ータの取得	- + 1±±70
	۰					•	UE00 48148		4C	•		UECO +0 95.4	·丁 / /亚		.98.80
2) 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モテルの高度 化	•	HFSC-被	. 衡材相互作用	日試験・分析	•	•	1FSU-緩像	「材相互作用試験・分	RT I	•		HFSU一級個杯	「相互作用試	談・分析	
			HFSC-₩	衛材相互作用	1のモテル解れ	t HFSC-緩衝	材相互作)	用のモデル解析・モァ	- ルの改良	•	'SC-緩衝材'	相互作用のモ	デル解析・モ	ニデルの妥	当性確認
3) ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証	アルカリ環	境下のスメク	7タイト生成に	に係る反応プ	ロセスの評価	アルカリ環境下のス	メクタイ	ト化に係る化学成分の	の影響の評価	アル ナイ	→カリ変質 (トの長期)	プロセスにお! を遷モデルへ(	ナる化学成分 カ反映を考慮	·の影響とく したとり?	ベント まとめ
③廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥 当性検討											9+594±55 L	A7 +C *T /X /- 14	ベノー 担法#	土井の宇田	
1) 抗道スケールでの力学連成ガス移行評価モデルの高		モックアッ	プ試験システム	ムによるガス注	主入試験	モックアップ供言	式体の解体	▲調査			武破和来 C 評価へのア	所引計画に茎 ップスケール	適用性の確認	相助失院	196/BBAX
度化		試験結果 施設評価	と解析評価に へのアップス	基づく二相論 ケール適用性	【特性の実規構 の確認	- 載 試験 施設	結果と解 評価への	・ 析評価に基づく二相説 アップスケール適用性	<sup>変特性の実規模</sup> まの確認		実規模施設 押出し水の	におけるガス 移行挙動評価	移行挙動お。	ドびガス移	行に伴う
2)長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定と、移行場		HMC練成解	析に関する力	「学挙動試験」	・ ヒモデル化	HMC練成解析(:	関するカ	学挙動試験とモデル(	Ł			状態	設定のガス系	8行挙動へ	<ul> <li>の影響評価</li> </ul>
の変遷を考慮したガス移行評価		HMC#	東成解析手法の	の高度化の検	<b>▶</b> 討	★ ガス移行場の変遷 によるケーススタン	≜の状態設 ミディ	定に関する解析的手	► 法	ガス	移行場の変 るケースス	遷の状態設定 タディ	▲ に関する解れ	折的手法	*
					+ 40 m = 12 /2	-				4					
3)核種移行を考慮したガス移行影響評価モテルの構築	1	▲●●●	感したガス発	6生学期の程序	→	↑催美性を考	<u>厳し7</u> :77.	人発生学期の絵時的が 核種移行へのガス	E重評価 、移行影響の評価		核種	移行へのガス	.移行影響の調	評価	•
④有機物の影響評価モデルの高度化															
1) ISA等の共存条件での溶解度試験及び収着試験	•	溶解度試験	!・溶存化学種	重の分析		溶解度試	<b>後/錯体</b> !	生成定数の算定・収着	f試験 ▶	-	溶解的	<b>复試験/錯体</b> :	主成定数の算	定·収着討	(験 
⑤硝酸塩の現象輕析モデルの妥当性検討															
1) 硝酸イオンの化学的変遷モデルの信頼性向ト		長	期浸漬試験・	分析		長期浸漬書	<b>武験・</b> 分析	f・モデルの妥当性検	<b>討</b>	L F	. <del>州</del> 浸漬試験 : デルの妥当	≀・分析・ ≦性検討	<u>処</u> 分 イオ	}施設にお ♪ンの拡が	ける硝酸 りの評価
2) 硝酸塩等の人工パリアの長期特性および核種移行 データに及ぼす影響調査	アンモニウム	型ベントナイ	トの長期安定	2性等に関わ	る知見の調査	硝酸塩等の核	種移行デ	ータ等に及ぼす影響の	り知見の調査		情報の	整理	安全性 酸塩素	±の評価に ≶響の取扱	おける硝 いの提示
(4)情報収集及び委員会の設置・運営	第	1回委員会 ▼	<b>第</b> :	2回委員会 1 ▼	第3回委員会 ▼	第1回5	長員会	第2回委員会	会第3回委員会 ▼	ŧ	第1	回委員会 ▼	第 2	2回委員会 ▼	第3回委員会 ▼

#### 参考文献

原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発 報告書, 2018.

原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発 報告書, 2019.

資源エネルギー庁,特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針,平成27年5月22日閣議決定,2015.

資源エネルギー庁,科学的特性マップ,2017.

地層処分研究開発調整会議,地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~平成 34 年度), 平成 30 年 3 月, 2018.

#### 2. TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上

#### 2.1 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価

#### 2.1.1 背景

高レベル放射性廃棄物であるガラス固化体に比べ発熱量が小さい TRU 廃棄物では、大断面空 洞内に廃棄体を集中して処分する集積定置の処分が検討されている。第2次 TRU レポート(電 気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)では、地下施設における搬送・定置を効率化す るためにフォークリフトで定置する上蓋のない廃棄体パッケージの概念が示された。廃棄体パッ ケージにはその設計要件として、操業期間中の安全性における耐食性、構造健全性と工学的成立 性における製作性、遠隔封入性、遠隔定置性が求められるが、操業中に加えて閉鎖後数百年程度 の放射性物質の閉じ込め性能が期待でき、クレーンでの定置を想定した上蓋を溶接して廃棄体を 封入する廃棄体パッケージの設計仕様が、NUMO 包括的技術報告書(原子力発電環境整備機構, 2021)(以下、NUMO-SC とする)に示された。地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年 度~令和4年度)(地層処分研究開発調整会議, 2018)には、このような廃棄体パッケージについ て製作性及び構造健全性に関する実証的な試験等を実施して、工学的な成立性や安全性(操業時、 閉鎖後)等の向上を図る必要があることが示されている。

このような背景を踏まえ、本検討では、NUMO-SC で示された操業中の安全性と閉鎖後 300 年 をめやすとして放射性物質の閉じ込め性能が期待できるパッケージ B について、廃棄体パッケー ジの製作性や構造健全性に係る事項を実証的な試験により確認して、工学的成立性、安全性(操 業時、閉鎖時)の向上をはかることを目的とした技術開発を行う。

本検討を実施するにあたり、廃棄体特性や環境要因等を考慮し、廃棄体パッケージの設計に関 する課題と設計要件や評価項目を満たすことを考えて、以下の検討項目を設定し(図 2.1-1参照)、 平成 30 年度より検討を開始した(原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力研究開発 機構, 2019)。

(1) 廃棄体製作技術の整備:

応力腐食割れの原因となる残留応力の低減が可能な遠隔蓋接合技術やパッケージ内の 充填材に残存する水分の放射線分解による水素ガスの発生を抑制する技術を開発して、実 規模廃棄体パッケージを製作し、それらの技術を実証的に確認する。

- (2) 廃棄体パッケージの長期性能評価: 処分深度に相当する静水圧や内部ガス圧の増加などを考慮した構造健全性の評価や耐 食性の評価に必要な容器溶接部の腐食データの取得を行う。
- (3) 操業中の異常事象に対する廃棄体パッケージの堅牢性の評価: 操業期間中の異常事象を対象として、廃棄体パッケージの堅牢性の評価のためのデータ を取得する。

各検討項目における検討状況や成果を以下にまとめる。

廃棄体製作技術の整備については、廃棄体パッケージに求められる要件を整理し、製作工程を 具体化して(図 2.1-2 参照)、技術検討項目を抽出した。廃棄体パッケージ容器の製作において は、廃棄体への熱影響の低減が可能な蓋構造をもつ廃棄体パッケージの遠隔操作による製作手順 をまとめた。溶接封入技術として、蓋構造に対応した電子ビーム溶接(以下、EB 溶接とする)、 レーザ・アークハイブリッド溶接(以下、LAH 溶接とする)、タングステンー不活性ガス溶接(以 下、TIG 溶接とする)、ノンフィラーTIG 溶接の適用性を確認するとともに、溶接後熱処理(PWHT) により残留応力が材料の降伏点以下に低減したことを確認した。また、伝熱解析により、断熱材 の配置や容器高さの変更で PWHT 時でも廃棄体の最高温度がアスファルト固化体の制限温度以 下になる条件を示した。セメント系パッケージ内充填材の放射線分解による水素ガスの発生量に 関する試験から、自由水量に依存する水素発生量が配合やセメントの種類の違いでは明確な差は 見られない傾向を確認するとともに、自由水量とG値の相関関係を整理した。また、工学的なガ ス発生量抑制対策として、乾燥時間と水分逸散量の関係を要素試験で確認するとともに、プレキ ャスト方式での内部充填材の工学規模の製作性を確認した。

廃棄体パッケージの長期性能評価については、閉鎖後の閉じ込め性能を期待する期間-300年 をめやすとする-の健全性評価手法案を策定した。その評価手法に基づく塑性崩壊解析による外 圧に対する耐圧性から、より降伏強度の高い鋼材の適用が、内圧に対する耐圧性から、外蓋・内 蓋を一体にした一体型蓋構造の必要性が示された。また、処分環境と応力腐食割れ(以下、SCC とする)の可能性を調査し、炭素鋼製容器の定置環境では SCC 発生の潜在的な懸念は否定でき ないことを確認し、対策として製作時の PWHT による残留応力の低減を基本方針とした。長期 健全性評価に必要な腐食データ取得のために、低アルカリセメント環境での EB 溶接試験体と LAH 溶接試験体の腐食試験を実施し、浸漬期間 90 日の容器溶接部(EBとLAH)の腐食データ を取得した。

操業中の異常事象に対する廃棄体パッケージの堅牢性の評価については、落下事象を対象とし て、落下試験の試験条件及び試験後の廃棄体パッケージの健全性の指標ついて調査し、溶接部の 破壊を対象とした予備解析から最も厳しくなる落下姿勢が辺からの落下であることを確認した。



本検討

図 2.1-1 廃棄体パッケージの設計、課題および本検討項目の関連



図 2.1-2 廃棄体パッケージの組立手順

本事業は地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度から令和4年度)(地層処分研究開 発調整会議, 2020)に基づき策定した全体計画を表 2.1-1 に示す。

今年度は、これまでの要素試験等で得られた成果に基づき、実規模大の廃棄体パッケージの製 作確認試験に着手し、表 2.1-1 の実施計画に沿って以下の内容を実施する。

- ① 廃棄体パッケージ製作技術の整備
  - 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討(2.1.2)
     廃棄体パッケージの製作技術として、溶接施工方法、PWHT施工方法及び施工時の熱 影響、非破壊検査施工方法について、要素試験や数値解析で確認し具体化する。
  - 2) 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討(2.1.3) セメント系材料からの水素ガス発生の抑制方法や発生量の見積もり方法に反映する ための試験データを拡充させるとともに、ガス発生抑制のための乾燥条件や施工性を工 学規模試験によって確認し、プレキャスト方式の内部充填材製作方法の条件を整理する。

3) 製作確認試験(2.1.4)

TRU廃棄物の廃棄体パッケージに必要な品質や製作性を確認し、廃棄体パッケージ に求められる安全要件を満たすための製作技術の情報や課題を示すことを目的とした 実規模大の廃棄体パッケージの製作確認試験を開始する。廃棄体パッケージ容器につい ては、TRU廃棄物の特性に応じた実規模大廃棄体パッケージ容器の製作設計を実施し て実規模大の容器本体及び蓋部を製作し、製作に係る技術課題を確認する。パッケージ 内充填材については、プレキャスト方式を想定した実規模大のコンクリート製内部充填 材を設計し製作する。

- 廃棄体パッケージの長期性能評価(2.1.5)
  - 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価 継続している EB 及び LAH 溶接試験体の腐食試験のデータを取得するとともに、製 作確認試験で適用する溶接方法で溶接試験体を作成し、腐食試験を開始する。

なお、ガス発生量の解析結果に基づく廃棄体パッケージ容器の内圧の評価については、4.3.4 ガ ス発生量とその影響評価に係る検討にまとめる。

検討項目	R2年度	R3年度	R4年度
①廃棄体パッケージの製 作技術の整備	実施計画策定 ←>		
1)廃棄体パッケージ容器 の製作方法の検討	溶接試験、 後熱処理方法(残留応力の低減 と熱影響の低減)の検討	溶接方法・後熱処理方法の検討	
2)廃棄体パッケージ内充 填材の仕様の検討	セメント系パッケージ内の充填材から の水素ガス発生抑制に係る試験	非破壊検査方法の検討 セメント系パッケージ内の充填材から の水素ガス発生抑制に係る試験	製作技術の成果の取りまとめ <b> <del> く ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・</del></b>
	廃棄体パッケージの施工確認試験	廃棄体パッケージの施工確認試験	
3)製作性確認(実規模)		廃棄体パッケージ内充填材の設計・製作 実規模廃棄体パッケージ容器製作設計、 容器本体・蓋の製作、組立	廃業体バッグーシ内充填材の ● 製作、品質確認 を 実規模廃棄体パッケージ内充填材 の搬送・挿入、蓋溶接 ●
②廃棄体パッケージの長 期性能評価	つ手卒成券件パット ご		実規模廃棄体パッケージ溶接部の 検査・品質確認
1)閉鎖後の長期健全性評 価	2 単語 廃来体 バッケーシ の構造健全性評価		
2)廃棄体パッケージ容器 溶接部の腐食挙動評価	腐食等の長期健全性評価に 係わるデータ取得	腐食等の長期健全性評価に 係わるデータ取得	腐食等の長期健全性評価に 係わるデータ取得 < → →
③操業期間中の異常事象 に対する廃棄体パッケー ジの堅牢性の評価			操業期間中の異常事象の設定と 堅牢性の評価 <b>く</b>

表 2.1-1 廃棄体パッケージの閉じ込め能に係る試験と評価の全体計画
## 2.1.2 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討

### (1) 溶接施工方法の検討

令和2年度までの廃棄体パッケージ容器の製作に関する検討を踏まえて、令和3年度から着 手する実規模大廃棄体パッケージ容器では使用する鋼材をSM490からSM570に変更した。こ れに伴い蓋構造及び溶接深さが検討され、溶接方法についてもTIG溶接に変更した。

そのため、SM570 に対する TIG 溶接の施工性を確認する必要があり、また、将来的に TIG 溶接の代替として有望である高能率 MAG 溶接についてもその適用性を確認するため、それぞれ溶接試験体を製作し性能確認試験を実施した。

溶接試験体製作時の溶接施工条件を表 2.1-2 に、溶接試験体の形状を図 2.1-3 にそれぞれ示す。

	TIG 溶接	高能率 MAG 溶接						
試験体材質	SM570	SM570						
※ [ [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	TIG 溶接用溶加材	MAG 溶接用溶加材						
俗饭树科	TG-S60A $\phi$ 1.2 mm	ΥΜ-60A φ 1.2 mm						
% 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수 수	ロギット溶接機	高能率 MAG 溶接機						
俗饭		(ダイヘン D-Arc)						
溶接電流	200A~240A 程度(パルス実効値)	500A~550A 程度						
溶接電圧	<b>17V 程度(AVC 制御による)</b>	40V~45V 程度						
溶接速度	6~10 cm / min 程度	35~40 cm / min 程度						
	スラグやスパッタの発生が少なく溶	大電流をかけることで短時間に溶着						
備考	接部の品質が良いが、他の溶接方法	でき溶接施工時間の短縮が可能で製						
	に比べて施工時間を要する。	作性や経済性が良い。						

表 2.1-2 溶接試験体の施工条件



図 2.1-3 溶接試験体の形状(単位:mm)

# ① 断面マクロ試験

断面マクロ試験の結果を図 2.1-4 に示す。いずれの試験体においても初層部の溶け込みが十 分得られており有害な溶接欠陥は確認されなかった。



図 2.1-4 断面マクロ観察(溶接要素試験体)

### (ビッカース HV0.2)

硬さ試験(ビッカース HV0.2)の測定位置を図 2.1-5 に、測定結果を図 2.1-6 に示す。 測定結果から、TIG 溶接及び高能率 MAG 溶接ともに PWHT の有無に関わらず溶接金属部、 熱影響部、母材部を通して著しい硬化部はなく、全ての測定箇所において低温割れ防止の目安 とされる 350 HV 以下であった。

表面から2mm 板厚中央 裏面から2mm	表面から2mm 板厚中央 裏面から2mm
 溶接中央部 硬さ測定位置	溶接中央 硬さ測定位置
(a) TIG 溶接	(b) 高能率 MAG 溶接



◆:溶着金属◇:母材(熱影響部を含む)



図 2.1-6 硬さ試験(ビッカース HV0.2)の結果

# ③ 引張試験

引張試験の結果を図 2.1-7 に示す。引張強さは TIG 溶接及び高能率 MAG 溶接ともに判定基準(母材 SM570 の基準)である 570 MPa 以上であり、破断位置はいずれも溶接部であった。



	継手引張試験(Test Machine T21279)Test Temp : Room Temp.											
溶接方法 ま	PWHT	試驗体	試験片 番号	試験片寸法			最大荷重	引張強さ	whether (1), pro-	stort of a date Sale	stateta	
	あり/なし	番号		板厚 [mm]	板幅 [mm]	断面積 [mm2]	[kN]	[MPa]	飯町位置	判疋基準	判定	
	PWHT	/HT T ID	Τ1	10.0	25.1	253.5	162.1	639	母材部	合格	合格	
ティガ家埣	なし	1-1K	Т2	10.0	25.0	252.5	162.6	644	母材部	引張強さ 570MPa	合格	
フィク 俗伝 PV さ	PWHT	HT Ŋ T-2	T1	10.0	25.0	250.0	160.8	643	母材部	S70MPa 以上	合格	
	あり		T2	10.1	25.0	252.5	161.2	638	母材部		合格	

(a) TIG 溶接試験片の引張試験結果



	継手引張試験(Test Machine T21279)Test Temp : Room Temp.														
溶接方法 あり/なし	PWHT	就除休	試驗体 試驗片 番号 番号	試験片寸法			最大荷重	引張強さ							
	あり/なし	番号		板厚	板幅	断面積			破断位置	判定基準	判定				
				[mm]	[mm]	[mm2]	[kN]	[MPa]							
	PWHT	PWHT M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	T1	10.0	25.0	250.0	158.8	635	溶接部		合格
高能率	なし	1/1-1	Т2	10.0	25.0	250.0	160.8	643	溶接部	引張強さ 570MPa	合格				
マグ溶接	PWHT	M-2	T1	10.1	25.1	253.5	159.3	628	溶接部	以上	合格				
	あり	M-2	Τ2	10.1	25.0	252.5	154.2	611	溶接部		合格				

(b) 高能率 MAG 溶接試験片の引張試験結果

図 2.1-7 引張試験の結果

# ④ 側曲げ試験

側曲げ試験では PWHT の有無による影響が少ないことを考慮し PWHT なしの試験片のみで 実施した。試験結果は図 2.1-8 に示すようにいずれも「欠陥なし」で合格であった。

No	资格注	PWHT	側曲」「清講殿片写真				
INO.	/8792/L	ありなし	言式馬突前	訂馬利多			
T-1R	ティグ 溶接	PWHT ಸು	2 cm m250 mm rm m3000 mm rm m400 mm rm m34000 mm rm rm m3000 mm rm rm m3400 mm rm				

	側曲げ試験( Test Machine T21279 ) Test Temp : Room Temp.									
溶接方法	PWHT あり/なし	試験体 番号	試験片 番号	板厚 [mm]	t†1 [mm]	結果 20R×180°	判定基準	判定		
			SB1	10.2	10.2	欠陥なし	3mm以上の割れが ないこと 割れ長さの合計が	合格		
ティグ	PWHT	T-1R	SB2	10.2	10.2	欠陥なし		合格		
溶接	なし		SB3	10.2	10.2	欠陥なし		合格		
			SB4	10.2	10.2	欠陥なし	THINKL CAN CC	合格		

# (a) TIG 溶接試験片の側曲げ試験結果



	側曲げ試験(Test Machine T21279) Test Temp : Room Temp.									
溶接方法	PWHT あり/なし	試験体 番号	試験片 番号	板厚 [mm]	t†1 [mm]	結果 20R×180°	判定基準	判定		
			SB1	10.2	10.2	欠陥なし	3mm以上の割れが ないこと 割れ長さの合計が	合格		
高能率	PWHT	M-1	SB2	10.2	10.2	欠陥なし		合格		
溶接	なし	IVI-1	SB3	10.2	10.2	欠陥なし		合格		
			SB4	10.2	10.2	欠陥なし	THINKE CRAVECE	合格		

### (b) 高能率 MAG 溶接試験片の側曲げ試験結果

## 図 2.1-8 側曲げ試験の結果

### ⑤ シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験結果を図 2.1-9 及び図 2.1-10 に示す。

-5℃における吸収エネルギー(シャルピー衝撃値)は TIG 溶接の試験片ではいずれも判定基準(母材 SM570 の基準)の 47 J 以上を満足していた。一方、高能率 MAG 溶接の試験片では

PWHT なしのボンド部では判定基準の 47 J 以上を満足したが、その他の部位では判定基準を満 足せず不合格であった。

今回の高能率 MAG 溶接試験体は遠隔施工時の溶接施工時間短縮を目的として、13 mm 厚の試験体を2層2パスという厚い溶着金属で溶接を行ったものである。

一般的に、溶着金属が厚くなる(溶接入熱が大きい)と溶接部の冷却速度が遅くなることで脆化(靭性低下)を起こすことがあり、この傾向は高張力鋼に多く見られる。

同様に、本試験結果からも溶着金属の厚い溶接部においては、母材 SM570 の要求する切欠き 靭性値を満たさない可能性があることが示された。



	衝撃試験(Test Machine T-76TK5)Test Temp:-5℃									
溶接方法	PWHT あり/なし	試験体	試験片 番号	位置	吸収エン 個別[1]	ネルギー 平均 [1]	判定基準	判定		
	PWHT T	T-1P	CW1 CW2 CW3	溶接金属	180.7 204.3 199.4	194.8		合格		
ティグ		1 IIX	CB1 CB2 CB3	ボンド部	214.9 242.9 240.5	232.7	47J 以上	合格		
溶接	PWHT あり	T-2	CW1 CW2 CW3	溶接金属	263.1 267.4 285.5	272.0		合格		
			CB1 CB2 CB3	ボンド部	259.3 247.8 242.4	249.8		合格		

図 2.1-9 TIG 溶接試験片のシャルピー衝撃試験結果

Na		PWHT	ノッチ	シャルビ討	縣片写真	
INO.	治技広	ありなし	位置	試験前	試験後	
	高能率		PWHT	溶接金属		
M-1		なし	ボンド 部			
Ma	− マグ · 溶接	マク 溶接 PWHT あり	溶接金属			
M-2			ボンド 部			

衝撃試験(Test Machine T-76TK5)Test Temp:-5℃									
溶接方法	PWHT あり/なし	試験体	試験片 番号	位置	吸収エン 個別 [J]	ネルギー 平均 [J]	判定基準	判定	
高能率 マグ溶接	PWHT	M-1	CW1 CW2 CW3	溶接金属	56.9 30.9 51.9	46.5		不合格	
	なし		CB1 CB2 CB3	ボンド部	ボンド部 55.4 65.6 47J	47J	合格		
	PWHT あり	M-2	CW1 CW2 CW3	溶接金属	24.1 24.1 20.8	23.0	以上	不合格	
			CB1 CB2 CB3	ボンド部	48.6 53.5 24.4	42.1		不合格	

図 2.1-10 高能率 MAG 溶接試験片のシャルピー衝撃試験結果

上記の性能確認試験の結果のまとめとして、TIG 溶接試験体の溶接部は健全であると判断され、SM570においても適用は問題ないことが確認できた。一方、高能率 MAG 溶接試験体では シャルピー衝撃試験の結果を除けば良好な結果が得られており、切欠き靭性の考慮が不要であ れば高能率 MAG 溶接の適用を検討する余地があると判断した。

### (2) PWHT 施工方法の検討

令和 2 年度に実施した PWHT 施工方法の検討では、試験体の直線部の長手方向中央部につい て試験を実施し目標通りの加熱が可能であることを確認した。また、同時に以降の開発ステップ として、角部である R 部の昇温における課題の抽出や複数回実施した際の課題の抽出も行った。 そこで、令和3年度では試験体のR部について試験を実施し、令和4年度に計画している製作 確認試験でのPWHT 施工に適用する場合の施工方法の検討を行った。

## 試験体

試験体形状を図 2.1-11 に、加熱コイルの設置状況を図 2.1-12 にそれぞれ示す。試験体は実規 模大廃棄体パッケージ容器のR部を模擬した溶接部の形状で、加熱方法は高周波誘導加熱とした。 PWHT の施工条件を表 2.1-3 に示す。



	表 - 1 測温位置と均熱領域										
記号	均熟領域 / 加熱制御用 / 参考	記号	均熟領域 / 加熱制御用 / 参考	記号	均熟領域 / 加熱制御用 / 参考						
A1	均熱領域	B1	均熟領域	C1	参考値						
A2	均熱領域	B2	均熱領域	C2	参考値						
A3	加熱制御用	B3	加熱制御用	C3	参考値						
A4	加熱制御用	B4	加熱制御用	C4	参考值						
A5	参考値	B5	参考値	C5	参考値						
A6	参考値	B6	参考値	C6	参考値						
A7	参考值	B7	参考值	C7	参考値						







図 2.1-11 PWHT 要素試験体



図 2.1-12 加熱コイル設置状況

	PWHT 条件	備考
溶接部厚さ	10 mm	
加熱速度	220℃/h 以下、 ただし 220℃/h をねらう	JIS Z 3700 より
保持温度	595 から 635℃	JIS Z 3700 より
保持時間	0.4 h 以上 (0.5 h 以下を目標とする)	JIS Z 3700 より
冷却速度	280℃/h 以下、 ただし 280℃/h をねらう	JIS Z 3700 より
管理温度範囲	300℃以上	

表 2.1-3 PWHT 施工条件

## ② PWHT 施工試験結果

PWHT 施工試験の熱処理チャートを図 2.1-13 に示す。

昇温速度については、JIS が規定する上限値(220°C/h)をねらって 217.5°C/h とすることができ、加熱時間 93 min (300°Cから保持開始まで)で均熱範囲を保持温度まで到達させることができた。その結果、内面側に取り付けた熱電対の最高到達温度は 450°Cから 550°Cであった。これは令和 2 年度の直線部による試験の最高到達温度(約 345°Cから 425°C)に比べて 100°C程度高く、R 部においては直線部に比して温度が上がりやすい傾向であることを確認した。

同様に、冷却速度についても、JIS が規定する上限値(280℃/h)をねらって 258℃/h とすることができ、冷却時間 78min(保持完了から 300℃まで)とすることができた。

また、図 2.1-13 に示すように R 部の中央部及び端部の均熱領域(A1、A2、B1、B2)は、表 2.1-3 に記す保持温度及び保持時間を満足していることを確認した。





(b) R 部端部

図 2.1-13 PWHT 要素試験の熱処理チャート

今回のR部の試験結果と令和2年度に実施した直線部の試験結果の比較を表 2.1-4に示す。こ

の表から、R部においても直前部と同様に PWHT 施工が可能であることを実証した。

÷.	2. 医外 立口 / 去	R 部	直線部		
с <del>ц</del>	○時天台131 <u>1</u>	(令和3年度実施)	(令和2年度実施)		
力	11熱方法	高周波誘導加熱	高周波誘導加熱		
=	2 联 久 /H	溶接部厚さ:10 mm	溶接部厚さ:10 mm		
<sup>ب</sup> ם	心厥未1十	保持時間:0.4 h	保持時間:0.25 h		
日泊吐明	室温~保持温度	約 171 min	約 170 min		
升值时间	300℃~保持温度	約 93 min	約 80 min		
冷却時間	保持温度~300℃	約 78 min	約 80 min		
DWIIT	300°C∼300°C				
<b>PWП</b> 城工時間	(管理温度以上	約 3.25 h	約 3.0 h		
旭工时间	にある時間)				
内面側に取	り付けた熱電対の	約 450℃ かた 550℃	約 345℃ かた 495℃		
最高	高到達温度	がり 400 しわ り 000 し	が」 349 しから 429 し		

表 2.1-4 PWHT 施工確認試験の比較

#### (3) 非破壊検査方法の検討

令和2年度に実施した非破壊検査方法の検討では、廃棄体パッケージの本体と蓋溶接部を模擬 した試験体を用いて EMAT (Electromagnetic Acoustic Transducer)の適用可能性を確認するた めの試験を実施した結果、振動子のサイズが1インチの EMAT では模擬試験体の人工欠陥の検 出が困難であることが分かった。しかしながら、比較のため実施した接触媒質を用いる通常の超 音波探傷試験(UT: Ultrasonic Testing、以下 UT という)では、小型(1/2インチ、1/4イン チ)の探触子で人工欠陥の検出が可能であるという結果が得られた。

そこで令和3年度では、高レベル廃棄物の処分容器に対して非破壊検査の開発を行っているオ ーバーパックに着目し、「蓋上面からの接触媒質を用いたクリーピング波法(CW 法: Creeping Wave 法)」及び「容器側面側からのフェーズドアレイ法(PAUT: Phased Array UT)」の検査方 法について、TRU 廃棄体パッケージ蓋溶接部に対する適用性の確認試験を実施した。

クリーピング波法は、超音波の送信部と受信部が分割された探触子から斜角 90°(試験体表面 に沿う方向)の超音波を送受信して探傷する二振動子法(以下、CW 二振動子法という)と、超 音波の送信用探触子と受信用探触子を向い合わせて配置して、送信用探触子から斜角 90°(試験 体表面に沿う方向)の超音波を送信し受信用探触子で受信して探傷する二探触子法(以下、CW 二探触子法という)の 2 つの手法を用いた。なお、フェーズドアレイ法は、多数の振動子を配列 した探触子から可変屈折角の超音波を送受信して探傷する手法である。

#### ① 非破壊検査施工方法

試験方法は、本体と蓋溶接部を模擬した試験体に溶接によって起こり得る欠陥(きず)を想定 した人工欠陥を付与し、得られた UT エコーを観察することで検出性や定量性などを評価した。 試験条件として、探傷面は清浄で、かつ探触子の走査が可能である程度に滑らかであることを

条件とし、特に余盛除去は行わず探傷面(蓋上面や容器側面)に探触子の走査を妨げるようなス パッタなどが付着している場合にはバフ程度で除去した。また、接触媒質には水を用いた。 各 UT 検査手法の模式表を図 2.1-14 に示す。

2 - 14



人工欠陥の検出性については、図 2.1-15 から図 2.1-17 に示す各探傷において表面きず及び内 面きずの検出性を確認した。

きずの定量性については、表面きず及び内部きずに対して各探傷による寸法測定結果と試験体 製作図の寸法との比較によって確認した。なお、内部きずと表面きずの長さ測定及び表面きずの 高さ測定は確認対象とするが、試験体製作の都合により内部埋込みスリット状のきずの高さは実 際の値が求まらないため、内部きずの高さ測定の確認結果は参考扱いとした。

探傷時の状況を図 2.1-18 に示す。



# (a) 表面きず検出性



(b) 内部きず検出性

図 2.1-15 CW 二振動子法によるきず検出確認試験



(a) 表面きず検出性



(b) 内部きず検出性

図 2.1-16 CW 二探触子法によるきず検出確認試験



# (a) 表面きず検出性



(b) 内部きず検出性 図 2.1-17 フェーズドアレイ法によるきず検出確認試験



(a) CW 二振動子法



(b) CW 二探触子法



(c) フェーズドアレイ法図 2.1-18 探傷時の状況

また、図 2.1-19 に示すように直線部と R 部を探傷し、各手法における形状によるきずの検出 感度の変化を確認する試験を実施した。



### ② 探傷結果のまとめ

上記の試験で得られたデータを整理し総合評価として表 2.1-5 に評価結果をまとめた。

CW 二振動子法と CW 二探触子法については、一部のきずの検出が困難で定量性においては誤差の大きい結果となり、実機適用性において溶接形状の影響を受ける恐れがあるなどの課題が残された。一方、フェーズドアレイ法については、きずの検出性及び定量性において良い結果が得られ、実機適用性において一部に課題があるものの今後の開発により解決できる見込みがあるものであった。

以上のことから、現在製作している実規模大廃棄体パッケージ容器の蓋溶接部に適用する接触 媒質(水)を用いた UT 手法としては、フェーズドアレイ法が最も妥当であることを確認した。

	CW 二振動子法	CW二探触子法	フェーズドアレイ法
きずの 検出性	<ul> <li>・溶接中心及び溶接境界 (容器側面側)の小さい 表面きずの検出は困難</li> <li>・ブローホールのような φ1mmの球状きずの 検出は困難</li> </ul>	<ul> <li>・溶接中心小さい表面き ずの検出は困難</li> <li>・溶接初層部の小さい内 部きずの検出は困難</li> </ul>	<ul> <li>・長さ5mm×高さ0.5 mmの小さい表面きず まで検出</li> <li>・長さ5mm×高さ約2 mm及びφ1mmの小 さい内部きずまで検出</li> </ul>
きずの 定量性	<ul> <li>・長さ測定の最大誤差は</li> <li>4 mm</li> <li>・高さ測定は原理的に不可</li> </ul>	<ul> <li>・長さ測定の最大誤差は</li> <li>6 mm</li> <li>・高さ測定の最大誤差は</li> <li>1.4 mm</li> </ul>	<ul> <li>・長さ測定の最大誤差は</li> <li>2 mm</li> <li>・高さ測定の最大誤差は</li> <li>0.9 mm</li> </ul>
きず検出の 感度変化	問題なし	問題なし	問題なし
実機適用性	<ul> <li>・溶接の余盛形状の影響</li> <li>を受ける</li> <li>・表面スパッタ除去等の</li> <li>前処理が必要</li> </ul>	<ul> <li>・溶接の余盛形状の影響</li> <li>を受ける</li> <li>・表面スパッタ除去等の</li> <li>前処理が必要</li> </ul>	<ul> <li>・他の UT 手法と比較し</li> <li>て探傷時間が長いため</li> <li>具体的な手順の検討が</li> <li>今後の課題</li> </ul>
課題	<ul> <li>・溶接余盛や表面スパッタ 案が必要</li> <li>・対比試験片を用いた適切</li> <li>・接触媒質(水)の安定供必要</li> </ul>	の影響を受けない探傷の考 な探傷感度調整方法の開発 も給と必要に応じた回収が	<ul> <li>対比試験片を用いた適切な探傷感度調整方法の開発</li> <li>実機サイズにおける探傷時間の計測と実運用への反映</li> <li>接触媒質(水)の安定供給と必要に応じた回収が必要</li> </ul>
総合評価	Δ	Δ	0

表 2.1-5 非破壊検査手法の評価

# (4) 伝熱解析の実施

令和3年度では実規模廃棄体パッケージ容器に設置する内部充填材及び断熱材の設計に関連して、PWHT実施による廃棄体への熱影響を把握するための伝熱解析を実施した。

### ① PWHT 実施によって想定される熱影響

実規模大廃棄体パッケージ容器に内容物を収納し蓋板を溶接した後に、溶接部近傍の残留応力 を開放するため PWHT を施工するが、PWHT の実施によって溶接部に高熱が付与されることに よる廃棄体内部への熱影響が懸念される。

特にセメント系の内部充填材は、熱影響による結合水の分離が起き、その結合水が放射性分解

されることによって水素ガスが発生することが想定されるが、この水素ガスの発生による廃棄体 パッケージの内圧上昇についての検討は、4.3 節にて「廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析 モデルの妥当性検討」で実施している。

## ② 断熱材の選定

PWHT の施工による廃棄体への熱影響を低減させるため、図 2.1-20 に示すように容器内の廃 棄体上部の空隙(図中の赤枠内)に断熱材を設置する。断熱材の候補としては主に入手性が良い 材料として、以下の4種を候補とした。

- ・マイクロサーム(材質:ヒュームドシリカ)
- ・イビウール(材質:アルカリアースシリケート)
- ・スーパーテンプボード(材質:ケイ酸カルシウム)
- ・ルミボード(材質:ケイ酸カルシウム)

この中から最も熱伝導率が低く加工性も良いことから「マイクロサーム」を選定し、令和4年 度の製作確認試験にて採用することとした。



#### ③ 伝熱解析の解析ケース

伝熱解析については、図 2.1-21 に示す実規模大廃棄体パッケージ容器の上部に設置する断熱 材と上部充填材の配置パターンとして以下の3ケースに分けて伝熱解析を実施した。

・ケース1:断熱材(厚み120mm) ※充填材なし

- ・ケース2:断熱材(厚み60mm) + 充填材(厚み60mm)
- ・ケース3:断熱材(厚み20mm) + 充填材(厚み100mm)

なお、解析モデルはドラム缶の中心軸を対称軸とした二次元軸対称モデルを用いた。



図 2.1-21 伝熱解析の解析ケース

## ④ 解析条件

解析条件として PWHT 施工時の熱影響を模擬するため加熱条件を設定した。加熱領域の接点 に表 2.1-6 及び図 2.1-22 に示すように強制温度を与えて非定常熱伝導解析を実施した。加熱領 域以外の容器外面は、自然対流条件にて雰囲気 (20℃)と熱伝達及び雰囲気への放射を設定した。

鋼材(廃棄体パッケージの容器とドラム缶)及び内部充填材の放射率はそれぞれ 0.9 及び 0.8 とし、容器内の空隙については空気層としてモデル化し熱伝導及び放射による伝熱を考慮した。 各部材間の接触熱抵抗については節点を共有化し熱抵抗をゼロとした。

また、空気の熱物性値は伝熱工学資料を参照し、温度依存性を考慮した値を用いた。ただし、 容器内部の空気の体積は各解析ケースで不変であることから、本検討においては空気の比熱には 定積比熱を用いるべきであるが、上の文献には定圧比熱しか記載されていない。そこで、マイヤ ーの関係式より定積モル比熱 Cv と定圧モル比熱 (Cp) は Cp-Cv=R (R は気体定数) と表さ れることから、空気の定圧比熱から定積比熱を算出して解析に用いた。

	2021年度 Case1, 2, 3	2020年度 B-2条件
加熱速度	RT→635°C :170 [°C/hr]	RT→500°C : 150 [°C/hr] 500°C→615°C : 77 [°C/hr]
	2020FY実施の高周波加熱試験時計測値に基づく	2019FY実施のヒーター加熱試験時計測値に基づく
保持時間	0.5 [hr]	0.5 [hr]

表 2.1-6 加熱条件について (PWHT 施工時の熱影響を模擬)



図 2.1-22 解析モデルの要素分割図

# ⑤ 熱物性値

各部材に与える熱物性値を図 2.1-23、表 2.1-72 から表 2.1-11 にそれぞれ示す。





(金 他、すみ肉溶接で生じる面外変形の高精度予測,溶接学会論文集,第23巻,第3号(2005)より引用))

表 2.1-7 アスファルト固化体とセメント系材料の熱物性 (国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構、平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 処分 システム評価確証技術開発 報告書、平成 29 年 3 月より引用)

構成要素	密度	比熱容量	熱伝導率	出典
	(kg/m <sup>3</sup> )	(J/kg/K)	(W/m/K)	
アスファルト固化体	1 300	739+9 37T T(K)	0.35	三浦ほか
(200Lドラム缶)	1, 300	752+2.571 I (K)	0.35	(1999)
セメント系材料				
(廃棄体パッケージ、廃棄体パ	2 350	1.050	2 56	電気事業連合会・
ッケージの充填材、処分坑道	2, 550	1,050	2.00	核燃料サイクル
埋戻し材)				開発機構(2005)
母岩(結晶質岩)	2,670	1,000	2.80	

表 2.1-8 断熱材 (マイクロサーム)の熱物性値 (プロマット・ジャパン(株)より入手)

項目	仕様・物性値					
断埶材種類(製品名)	ブロック型マイクロサーム標準仕様					
	(1000R)					
最高使用温度 [℃]	1000					
	0.022 (@200°C)					
劫仁道在「W/(m,V)]	0.024 (@400°C)					
	0.029 (@600°C)					
	0.034 (@800°C)					
かさ密度 [ kg / m <sup>3</sup> ]	350					
	0.92 (@200°C)					
比劾「lrI/(lrg,K)]	1.00 (@400°C)					
比款[K0/(Kg·K/]	1.04 (@600°C)					
	1.08 (@800°C)					

# 表 2.1-9 空気の熱伝導率 (日本機械学会、伝熱工学資料、改訂第5版、2009より引用)

						7.74.23		. (III 1177 )	III IX//					
圧力							温度	<i>T</i> *C						
MPa	-100	-50	-20	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
0.01	16.02	20.21	22.61	24.17	25.69	27.17	28.62	30.04	31.43	32.79	34.13	35.44	36.74	38.01
0.1	16.08	20.26	22.66	24.21	25.72	27.20	28.65	30.07	31.45	32.82	34.15	35.47	36.76	38.03
0.2	16.15	20.31	22.70	24.25	25.76	27.24	28.68	30.10	31.49	32.85	34.18	35.49	36.78	38.06
0.5	16.37	20.48	22.84	24.38	25.88	27.35	28.79	30.20	31.58	32.93	34.27	35.57	36.86	38.13
1	16.75	20.76	23.09	24.61	26.09	27.55	28.97	30.37	31.74	33.09	34.41	35.71	36.99	38.26
2	17.64	21.37	23.61	25.08	26.53	27.95	29.35	30.72	32.07	33.40	34.71	35.99	37.26	38.51
5	21.50	23.59	25.42	26.70	28.00	29.30	30.59	31.88	33.15	34.41	35.66	36.90	38.12	39.33
10	33.78	28.52	29.16	29.94	30.87	31.88	32.95	34.04	35.15	36.28	37.41	38.54	39.67	40.80
20	-	41.19	38.39	37.75	37.65	37.89	38.34	38.95	39.66	40.45	41.29	42.17	43.09	44.02
50		~	65.55	61.86	59.20	57.26	55.89	54.96	54.37	54.04	53.93	53.98	54.17	54.46
80		-	-	81.61	77.79	74.69	72.19	70.21	68.66	67.46	66.56	65.89	65.42	65.13
100	-		-	92.91	88.63	85.04	82.06	79.62	77.63	76.02	74.72	73.68	72.87	72.25
圧力		and the second second					温度	<i>T</i> °C						
MPa	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	900	1 000
0.01	41.12	44.13	47.06	49.93	52.74	55.51	58.23	60.92	63.58	66.22	68.83	71.42	76.54	81.61
0.1	41.14	44.15	47.08	49.95	52.76	55.52	58.25	60.94	63.59	66.23	68.84	71.42	76.55	81.62
0.2	41.16	44.17	47.10	49.97	52.78	55.54	58.26	60.95	63.61	66.24	68.85	71.44	76.56	81.63
0.5	41.23	44.23	47.16	50.02	52.82	55.58	58.30	60.99	63.64	66.27	68.88	71.47	76.59	81.66
1	41.34	44.33	47.25	50.10	52.90	55.66	58.37	61.06	63.71	66.33	68.94	71.52	76.64	81.70
2	41.57	44.54	47.44	50.28	53.07	55.81	58.52	61.19	63.84	66.46	69.05	71.63	76.74	81.79
5	42.30	45.20	48.04	50.83	53.58	56.29	58.96	61.61	64.23	66.83	69.41	71.97	77.05	82.07
10	43.60	46.37	49.10	51.80	54.48	57.12	59.74	62.34	64.91	67.47	70.02	72.55	77.58	82.56
20	46.43	48.89	51.38	53.88	56.38	58.89	61.38	63.87	66.36	68.83	71.31	73.77	78.68	83.56
50	55.56	57.01	58.70	60.55	62.51	64.55	66.65	68.79	70.98	73.19	75.42	77.67	82.21	86.76
80	64.97	65.42	66.29	67.46	68.86	70.42	72.11	73.90	75.77	77.70	79.69	81.72	85.88	90.09
100	71.36	71.19	71.53	72.25	73.26	74.48	75.88	77.42	79.07	80.81	82.62	84.49	88.39	92.37

空気の熱伝導率  $\lambda$  (mW/(m·K))

# 表 2.1-10 空気の密度 (日本機械学会、伝熱工学資料、改訂第5版、2009より引用)

						空乡	気の密度	ρ (kg/n	1 <sup>3</sup> )					
臣力	A second se						温度	<i>T</i> *C						
p MPa	-100	-50	-20	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
0.01	0.2012	0.1560	0.1375	0.1275	0.1188	0.1112	0.1045	0.09859	0.09330	0.08856	0.08427	0.08038	0.07683	0.07358
0.1	2.019	1.563	1.377	1.275	1.188	1.112	1.045	0.9859	0.9330	0.8854	0.8425	0.8036	0.7681	0.7356
0.2	4.053	3.130	2.756	2.552	2.377	2.225	2.090	1.972	1.866	1.771	1.685	1.607	1.536	1.471
0.5	10.25	7.860	6.907	6.391	5.949	5.564	5.227	4.929	4.663	4.424	4.209	4.014	3.836	3.674
1	20.93	15.84	13.87	12.82	11.92	11.14	10.46	9.855	9.320	8.841	8.409	8.018	7.662	7.336
2	43.66	32.16	27.97	25.77	23.91	22.31	20.92	19.70	18.61	17.65	16.78	15.99	15.28	14.63
5	125.7	83.84	71.36	65.20	60.12	55.86	52.21	49.04	46.25	43.79	41.59	39.60	37.81	36.18
10	305.4	175.5	145.4	131.4	120.2	111.1	103.4	96.82	91.13	86.13	81.69	77.73	74.16	70.92
20	514.6	340.6	281.7	253.7	231.5	213.3	198.2.	185.4	174.3	164.7	156.1	148.5	141.7	135.6
50	690.9	572.9	514.3	480.5	450.5	423.9	400.2	379.1	360.2	343.2	327.8	313.9	301.3	289.7
80	-	673.9	624.4	594.5	567.0	541.7	518.3	496.8	476.9	458.5	441.5	425.7	411.0	397.4
100	-	719.6	674.1	646.2	620.4	596.3	573.9	553.0	533.5	515.2	498.1	482.1	467.1	452.9
圧力							温度	<i>T</i> °C		5.	-			
р MPa	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	900	1 000
0.01	0.06655	0.06074	0.05587	0.05172	0.04814	0.04503	0.04230	0.03987	0.03771	0.03578	0.03403	0.03244	0.02968	0.02735
0.1	0.6653	0.6072	0.5585	0.5170	0.4813	0.4502	0.4228	0.3986	0.3770	0.3577	0.3402	0.3243	0.2967	0.2734
0.2	1.330	1.214	1.117	1.034	0.9622	0.9000	0.8453	0.7969	0.7538	0.7151	0.6801	0.6485	0.5932	0.5466
0.5	3.322	3.032	2.789	2.581	2.403	2.248	2.111	1.990	1.883	1.786	1.699	1.620	1.482	1.365
1	6.633	6.053	5.567	5.153	4.797	4.487	4.215	3.974	3.759	3.566	3.392	3.234	2.959	2.727
2	13.22	12.06	11.09	10.27	9.558	8.941	8.399	7.919	7.491	7.108	6.762	6.448	5.900	5.438
5	32.67	29.80	27.40	25.37	23.62	22.10	20.76	19.58	18.53	17.59	16.74	15.96	14.61	13.48
10	64.00	58.37	53.68	49.71	46.30	43.35	40.75	38.45	36.41	34.57	32.91	31.41	28.78	26.56
20	122.4	111.8	102.9	95.41	88.98	83.40	78.50	74.16	70.29	66.81	63.67	60.82	55.83	51.61
50	264.6	243.8	226.2	211.2	198.1	186.7	176.5	167.5	159.3	151.9	145.3	139.1	128.4	119.2
80	367.2	341.6	319.6	300.5	283.7	268.8	255.4	243.4	232.5	222.6	213.6	205.2	190.4	177.6
100	421.2	393.9	370.1	349.3	330.9	314.5	299.7	286.4	274.2	263.1	252.9	243.5	226.8	212.2

	表 2.1-11	空気の比熱	
(日本機械学会、	伝熱工学資料、	改訂第5版、	2009より引用)

	空気の定圧比熱 <i>c</i> , (kJ/(kg·K))													
圧力							温度	<i>T</i> °C						
ф MPa	-100	-50	-20	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
0.01	1.004	1.004	1.004	1.005	1.005	1.006	1.007	1.009	1.011	1.013	1.016	1.019	1.022	1.025
0.1	1.011	1.007	1.007	1.006	1.007	1.007	1.009	1.010	1.012	1.014	1.016	1.019	1.022	1.026
0.2	1.019	1.010	1.009	1.009	1.009	1.009	1.010	1.011	1.013	1.015	1.017	1.020	1.023	1.026
0.5	1.043	1.021	1.017	1.015	1.014	1.013	1.013	1.014	1.015	1.017	1.019	1.022	1.024	1.028
1	1.085	1.039	1.031	1.026	1.022	1.020	1.019	1.019	1.020	1.021	1.022	1.025	1.027	1.030
2	1.174	1.077	1.058	1.047	1.040	1.035	1.031	1.030	1.029	1.029	1.029	1.031	1.033	1.035
5	1.562	1.196	1.140	1.112	1.092	1.078	1.067	1.060	1.055	1.052	1.049	1.048	1.048	1.049
10	2.374	1.408	1.275	1.216	1.174	1.145	1.124	1.108	1.096	1.087	1.081	1.076	1.073	1.072
20	1.986	1.622	1.446	1.361	1.297	1.249	1.212	1.183	1.161	1.145	1.131	1.121	1.114	1.108
50	1.604	1.505	1.446	1.400	1.360	1.325	1.295	1.268	1.244	1.224	1.206	1.191	1.179	1.169
80	-	1.439	1.402	1.370	1.339	1.311	1.288	1.268	1.251	1.237	1.223	1.212	1.202	1.193
100		1.417	1.388	1.359	1.329	1.303	1.281	1.262	1.247	1.234	1.223	1.214	1.206	1.198
圧力							温度	<i>T</i> <sup>∗</sup> C						
MPa	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	900	1 000
0.01	1.035	1.045	1.057	1.069	1.081	1.093	1.104	1.116	1.126	1.136	1.146	1.155	1.171	1.185
0.1	1.035	1.046	1.057	1.069	1.081	1.093	1.105	1.116	1.126	1.137	1.146	1.155	1.171	1.185
0.2	1.035	1.046	1.057	1.069	1.081	1.093	1.105	1.116	1.127	1.137	1.146	1.155	1.171	1.186
0.5	1.037	1.047	1.058	1.070	1.082	1.094	1.105	1.116	1.127	1.137	1.146	1.155	1.172	1.186
1	1.039	1.049	1.060	1.071	1.083	1.094	1.106	1.117	1.127	1.137	1.147	1.156	1.172	1.186
2	1.042	1.052	1.062	1.073	1.085	1.096	1.107	1.118	1.129	1.138	1.148	1.157	1.173	1.187
5	1.054	1.061	1.070	1.080	1.090	1.101	1.111	1.122	1.132	1.141	1.150	1.159	1.175	1.188
10	1.071	1.075	1.081	1.090	1.099	1.108	1.118	1.128	1.137	1.146	1.155	1.163	1.178	1.191
20	1.100	1.099	1.102	1.107	1.114	1.121	1.130	1.138	1.146	1.154	1.162	1.170	1.184	1.196
50	1.151	1.141	1.138	1.138	1.141	1.146	1.152	1.158	1.165	1.172	1.179	1.185	1.197	1.208
80	1.175	1.164	1.158	1.156	1.157	1.160	1.164	1.169	1.175	1.181	1.187	1.193	1.204	1.215
100	1.184	1.175	1.169	1.166	1.166	1.168	1.171	1.175	1.180	1.186	1.191	1.197	1.207	1.218

# ⑥ 伝熱解析の結果

各ケースの解析結果からアスファルト固化体部分の最高到達温度の比較を表 2.1-12 に示す。 また、各ケースの廃棄体の最高到達温度に達した時の温度分布図を図 2.1-24 に示す。

	最高到達温度 [℃]
ケース1	150
ケース2	204
ケース3	218
令和2年度の結果(参考)	237.2

表 2.1-12 各解析ケースにおけるアスファルト最高到達温度の比較

令和2年度に実施した伝熱解析結果と比べて、いずれのケースも最高到達温度が低下したこと が確認できた。この要因としては断熱材の効果の他にドラム缶掴み代の空隙(空気層)による断 熱効果と高周波誘導加熱による総入熱量の低減が寄与していると考えられる。

この結果から、上部の空隙全てを断熱材としたケース1を実規模大廃棄体パッケージ容器の設 計に反映することにした。

















図 2.1-24 廃棄体の最高到達温度時の温度分布図

### 2.1.3 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討

### (1) はじめに

使用済燃料の再処理等により発生する放射能レベルの高い TRU 廃棄物の処分実施にあたって は、高レベル放射性廃棄物の地層処分で開発した技術が利用可能である。しかし、TRU 廃棄物に は、天然バリアに対する収着性に乏しい放射性のヨウ素や炭素などが含有される点、多様な形態 の廃棄体があることに起因する有機物の分解や金属の腐食等によるガスの発生、有機物と硝酸塩 の混在による影響など高レベル放射性廃棄物とは異なる特徴がある。このような特徴から TRU 廃棄物の処分においては、セメント系材料を多量に使用するなど高レベル放射性廃棄物の処分概 念と異なる工学的対策を用いた人工バリアにより長期的な核種移行の抑制が期待されている。「地 層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度から令和4年度)」では、これまでの設計概念に 基づく TRU 廃棄物の廃棄体パッケージについて、閉鎖後長期の閉じ込め性に加えて操業中の安 全性などの向上を図るための技術開発等の重要性が示されている。これらの状況を踏まえ本事業 では、これまでに NUMO-SC に示されている操業中の安全性の向上と処分場閉鎖後の放射性物 質の閉じ込めが期待できる廃棄体パッケージについて、製作性や構造安定性に係る事項を実証的 な試験等により確認し、安全性や定置性等の性能の向上を図る。

令和3年度は、実際の内部充填材に使用することが想定されるコンクリート試料からの水素ガス発生量と自由水量との相関がセメントペースト及びモルタルと同様であるかを確認した。発熱量が高い廃棄物の場合に廃棄体パッケージ内が高温となる可能性が示唆されているので、温度の違いが水素ガス発生量へ及ぼす影響を評価するためのデータを取得した。また、密封容器内での放射線分解で発生した水素による圧力上昇挙動を確認するため、高吸収線量条件での試験を実施した。

内部充填材の施工性及び製作性に関する検討では、実規模台での検討として、これまでの室内 試験の成果と別途検討される廃棄体パッケージ(金属容器)の設計/製作要件(内寸、溶接、十字 鋼板や側面板、底板の寸法公差等)を踏まえ、実規模スケールの内部充填材の製作条件(形状、 成形方法)及び施工方法(組立手順、ハンドリング等)について検討した。検討した製作条件及 び施工方法にて、実規模試験体の1/4 区画部分にあたる内部充填材を試作し、実規模製作におけ る検討課題を抽出・整理した。

セメント系材料の熱変質による物性値への影響確認試験では、継続して実施している定温度試験のモルタル試料を用いて強度を確認し、C-S-H が結晶化した場合の物性への影響を検討した。

#### (2) 実施概要

令和2年度までの検討内容を踏まえて、令和3年度は以下に示す項目を実施した。

- ・水素ガスの発生抑制及び発生量の見積り方法に関する検討
- 内部充填材の施工性及び製作性に関する検討
- ・セメント系材料の熱変質による物性値への影響確認試験

上記のうち本編では、セメント系材料からの水素ガスの発生抑制及び見積もり方法に関する検 討及び廃棄体パッケージ内充填材の施工性及び製作性に関する検討の成果について記し、セメン ト系材料の熱変質による物性値への影響確認試験の成果については Appendix に示す。

#### (3) 水素ガスの発生抑制及び発生量の見積り方法に関する検討

内部充填材はセメント系材料が想定されているが、含有水分が廃棄体からの放射線により分解 されて発生する水素により廃棄体パッケージ内の圧力が上昇し、廃棄体パッケージの変形あるい は破損等により密閉性が保てなくなることが懸念される。そこで本事業においては、廃棄体パッ ケージ内充填材として着目すべき特性を抽出して適性を評価し候補材料を絞り込むと共に、水素 ガス発生量測定、G値測定、物性値測定、施工性確認等の要素試験の結果に基づいて放射線分解 による水素ガス発生抑制及び内圧上昇低減が可能、かつ、実際に施工可能な廃棄体パッケージ内 充填材を提示する事を目的とした。

NUMO-SC では、廃棄体パッケージに操業中の安全性の向上と処分場閉鎖後の放射性物質の閉 じ込めを期待している。内部充填材の候補材料はコンクリートであるが、含有水分が廃棄体から の放射線により分解されて発生する水素により廃棄体パッケージ内の圧力が上昇し、廃棄体パッ ケージの変形あるいは破損等により密閉性が保てなくなることが懸念される。

そこで本検討では、セメント系材料からの水素発生抑制及び発生量を見積るための検討と、γ 線照射時の密閉容器内の圧力上昇挙動の確認に取り組んできた。これまでに、セメント系材料か らの放射線分解による水素ガス発生に関する挙動の概略を把握するため、発生メカニズムや試験 方法等を幅広く調査した上で、種々のセメントペースト試料及びモルタル試料で試験を行った。 その結果、乾燥処理によりセメント系材料中の自由水量を低減することで水素ガス発生を低減で きることを確認した。

#### 1) 内部充填材のセメント系材料からの水素ガス発生量に関する検討

本検討では、内部充填材からの水素発生量の予測手法の構築に向け、セメント系材料からの水 素ガス発生に関する試験を実施し、データの拡充に取り組んでいる。令和2年度までの検討結果 より、放射線分解によるセメント系材料からの水素ガス発生は、主に試料中の自由水量に支配さ れること、水素ガス発生量を試料質量あたりのG値(GH2(All))で整理することにより自由水量 の増加に伴いGH2(All)が線形的に増加することが確認された。また、セメントペーストだけでな くモルタルにおいても同様の関係で整理できることを確認した。加えて、高温環境下では水素発 生量が増加する可能性が示唆された。それらを踏まえ、令和3年度は、以下の項目に取り組んだ。

- ・内部充填材からの水素ガス発生量の検討
- ・水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認
- ・水素ガス発生量に及ぼす温度影響の検討

本試験においては、105℃の環境下で試料から蒸発する水分量を自由水量と定義し、105℃から 600 ℃の環境下で蒸発する水分量を結合水量として定義した。

#### ① 照射試験方法

#### (a) 照射条件

照射試験は、ラジエ工業株式会社1号機(RIC1)にて実施した。内部充填材からの水素ガス発生 量の検討及び水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響の検討においては、γ線の照射条件を 試料の吸収線量率(水換算値)1kGy/h、照射時間5時間として試料の吸収線量(水換算値)を 5kGyとした。また、いずれの試料も室温でγ線を照射した。

水素ガス発生量に及ぼす温度影響の検討においては、γ線の照射条件を試料の吸収線量率(水 換算値)5kGy/h、照射時間1時間として試料の吸収線量(水換算値)を5kGyとした。試料の 吸収線量率を高くして照射時間を短くした理由は、本検討では高温条件下でのγ線照射なので高 温下で試料中の自由水が水蒸気として外部に放出されるのを出来るだけ減らそうとしたためである。γ線の照射は、試料を設置した恒温槽内の温度が所定温度となってから開始した。

#### (b) 吸収線量の測定

内部充填材からの水素ガス発生量の検討及び水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響の検 討に供した OPC ペースト及び OPC コンクリート ( $\phi$  60 mm × 150 mm 及びその分割試料) 並びに高強度高緻密コンクリート( $\phi$  50 mm × h 100 mm)については、密閉容器と試料による 減衰を考慮するため、模擬密閉容器(ステンレス管)内に設置した模擬試料(OPC ペースト)の 中心部の線量を測定して試料の吸収線量(水換算)を求めた。

水素ガス発生量に及ぼす温度影響の検討に供したペレット状のモルタル(φ 6.5 mm × h 13 mm)の場合は、密閉容器による減衰を考慮するため模擬密閉容器内の線量を測定して試料の吸 収線量(水換算)を求めた。線量の測定は試料への照射前に1時間程度行い、その間の試料の吸 収線量(水換算)が5kGy以下の場合は電離箱、5kGyを超える場合はRadixW(ポリメチル メタクリレート線量計)を使用した。

#### (c) ガスの分析

照射試験後に発生した水素の分析を実施した。ガス成分の測定は、ガスクロマトグラフィーにより行った。ガスクロマトグラフィー装置は、50 – 2000 ppm の範囲を測定する高濃度用と5 – 50 ppm の範囲を測定する低濃度用の2 台を用いた。

#### ② G 値の定義

G 値は、系に吸収された放射線エネルギー100 eV 当たりの生成または消滅分子数で定義される。つまり、水の放射線分解によって生成する水素のG 値は、セメント硬化体中においても、セメント硬化体中の水分(自由水や結晶水の区別しない全水分)が吸収したエネルギーによって生成する水素と考えるのが一般的である。しかしながら、セメント硬化体中に存在する水は、自由水、結晶水、ゲル水など形態や存在する場所などで状態が異なっている。本報告では、G 値として試料全体が吸収したエネルギーから発生する水素ガスのG 値を  $G_{H2}(All)$ と表記、試料中の自由水を基準とした水素ガスのG 値を  $G_{H2}(FW)$ と表記、さらに試料中の全水分から発生する水素ガスのG 値を  $G_{H2}(W)$ と表記し、定義した。

### ③ 内部充填材からの水素ガス発生量の検討

#### (a) 試験条件

内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験水準を表 2.1-13 に示す。

内部充填材に用いるセメント系材料としては、材料に占める骨材の割合が高いため水分が比較 的少ないこと、乾燥工程を設けることで自由水量を減らせることを考慮してコンクリートを候補 としている。そこで、内部充填材に用いるコンクリート試料からの水素ガス発生量を測定し、自 由水量との間に同様な相関関係が認められるか検討した。

令和3年度は、令和2年度に作製したコンクリート配合をベースに配合及び自由水量が異なる コンクリート試料を作製し、自由水量と水素ガス発生量の関係を検討した。試料はいずれも内部 充填材として現在想定している OPC コンクリートとしたが、狭隘部の幅が小さいために鉄筋を 配筋するのではなく金属繊維の使用が想定されている事、製作時に蒸気養生の実施が想定されて いる事を考慮した水準を設けた。

また、令和3年度に検討した内部充填材は、水素ガス発生を低減する目的で乾燥工程を設け自

由水を極力少なくしたコンクリートを対象としているが、水和反応の進展により硬化体中の自由 水量が極めて少なくなる高強度高緻密コンクリートの内部充填材としての適用性の検討を目的と して、従来のコンクリートに加え高強度高緻密コンクリートの水素ガス発生に関するデータを取 得した。

#### (b) 水素発生量の測定結果

内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験水準を表 2.1-13 に、内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験結果を表 2.1-14 に、内部充填材コンクリート中の自由水量と水素ガス発 生量の関係を図 2.1-25 に示す。OPC コンクリート、繊維無し W/C=0.45、乾燥無し、封緘養生 の水準では、これまで取得してきた自由水量と水素ガス発生量の関係から大きく外れる結果とな ったが、明確な原因について明らかにすることが困難なため同一条件の試料で再測定を実施した。 大きく傾向が異なるデータについては、赤色ひし形の白抜きとして表示している。

内部充填材に用いる配合のコンクリート試料の水素ガス発生量を評価するため、令和2年度に 作製した OPC コンクリート配合をベースに、水/セメント比(以下 W/C という)、繊維の有無、 蒸気養生の有無及び自由水量が異なる OPC コンクリート試料を作製し、自由水量と水素ガス発 生量の関係を検討した。OPC コンクリート試験体の大きさは、令和2年度と同様に $\phi$ 60×h 150 mm とした。また、水素ガス発生を低減しかつ乾燥工程が不要となる可能性がある高強度高 緻密コンクリートの水素ガス発生に関するデータを取得した。高強度高緻密コンクリート試験体 の大きさは $\phi$ 50×h100 mm とした。

内部充填材として現在想定している OPC コンクリートは、乾燥により自由水量を低減した水 準においては、いずれも自由水量に大きな差異が無く水素発生量は同程度の値となった。内部充 填材の製作条件に関連する項目である W/C の違い、金属繊維の有無、養生条件の違いによる水素 発生量の差異は認められなかった。自由水量と水素発生量の関係において、乾燥後の試料の水素 発生量はいずれも本事業で取得したペレット状セメントペーストから求めた相関に近く、その相 関よりやや低い値であった。したがって、OPC コンクリート製の内部充填材からの水素発生量は、 自由水とペレット状セメントペーストの水素発生量との関係から推定できるものと考えられる。

蒸気養生及び乾燥していない材齢2日の高強度高緻密コンクリートは、乾燥した OPC コンク リートよりも水素ガス発生量が多いが、材齢8日の蒸気養生及び乾燥していない高強度高緻密コ ンクリートでは、乾燥した OPC コンクリートと同程度の水素ガス発生量となった。セメントの 水和が進み、自由水が減少することで水素ガス発生量が低減されたと考えられる。蒸気養生した 高強度高緻密コンクリートは、乾燥した OPC コンクリートと同等かそれ以上に水素ガスの発生 量は低減された。高強度高緻密コンクリートは常温環境であってもある程度水和が進んでいる状 態であれば、乾燥していない OPC コンクリートと同程度の自由水を含有していても、乾燥した ケースと同程度に水素ガス発生を低減できることを確認した。高強度高緻密コンクリートを内部 充填材に使用することで、乾燥工程をなくしても内部充填材からの水素ガス発生を低減できる可 能性を確認した。また、蒸気養生及び乾燥をしていない高強度高緻密コンクリートの結果から、 施工後8日目には乾燥した OPC コンクリートと同程度の水素ガス発生量となっており、廃棄体 パッケージ容器に廃棄体を収納後に高強度高緻密コンクリートを後充填する方法で水素ガスの発 生を抑制できることを確認した。

\ <u>w</u> 4∈		武料	条件
武个半	W/C	養生・材齢	乾燥条件
OPC コンクリート 繊維無し 封緘養生	0.45		乾燥無し(自由水含有) 100℃ 2 w 80℃ 2 w 80℃ 1 w
	0.35	封編業仕と乾堝	80°C 2 w
OPC コンクリート 繊維使用 封緘養生	0.45	判械食工 C 和床 計 6 w	80°C 1 w 80°C 2 w
<b>OPC</b> コンクリート 繊維無し 蒸気養生後、封緘養生	0.45		80°C 2 w
古砕座古物密コンクリート	蒸気養	生後、封緘養生	乾燥無し(自由水含有)
向畑没向秋省コンクリート	封緘養生	材齢2日で照射	乾燥無し(自由水含有)
和以不臣 共 し	封緘養生	材齢8日で照射	乾燥無し(自由水含有)

表 2.1-13 内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験水準

試料概要	吸収線量	吸収線量率	水素発生量
	(kGy)	(kGy / h)	(µmo l / g / kGy)
OPC コンクリート、繊維無し	7.0	1.4	$0.0007^{*1}$
W/C=0.45、乾燥無し	0 <b>-</b>	1.0	0.000*9
封緘養生	6.5	1.3	0.003*2
OPC コンクリート、繊維無し			
W/C=0.45、100 ℃ 2w乾燥	6.5	1.3	0.0005
封緘養生			
OPC コンクリート、繊維無し			
W/C=0.45、80 ℃ 2 w 乾燥	6.5	1.3	0.0006
封緘養生			
OPC コンクリート、繊維無し			
W/C=0.45、80 ℃ 1 w 乾燥	7.0	1.4	0.0004
封緘養生			
OPC コンクリート、繊維無し			
W/C=0.35、80 ℃ 2 w 乾燥	6.5	1.3	0.0004
封緘養生			
OPC コンクリート、繊維使用			
W/C=0.45、80 ℃ 1 w 乾燥	6.5	1.3	0.0005
封緘養生			
OPC コンクリート、繊維使用			
W/C=0.45、80 ℃ 2 w 乾燥	6.0	1.2	0.0005
封緘養生			
OPC コンクリート、繊維無し			
W/C=0.45、80 ℃ 2w乾燥	6.0	1.2	0.0004
蒸気養生後、封緘養生			
高強度高緻密コンクリート	6.5	1.3	0.0001
繊維無し、乾燥無し	C F	1.9	0.0004
蒸気養生後、封緘養生	6.0	1.3	0.0004
高強度高緻密コンクリート			
繊維無し、乾燥無し	7.0	1.4	0.001
封緘養生、材齢2日で照射			
高強度高緻密コンクリート			
繊維無し、乾燥無し	7.0	1.4	0.0004
封緘養生、材齢8日で照射			

表 2.1-14 内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験結果

\*1: OPC ペースト試料の近似曲線から大きく外れたため再測定を実施

\*2:再測定したデータ



図 2.1-25 内部充填材コンクリート中の自由水量と水素ガス発生量の関係

#### ④ 水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認

#### (a) 試験条件

水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響評価試験の試験水準を表 2.1-15 に示す。 令和2年度までは、約φ6.5 mm×h13 mmと比較的小さい試料を用いて主にセメントペースト やモルタルの水素ガス発生試験を行い、セメント系材料中の水分と水素ガス発生量の関係を検討 してきた。しかしながら、コンクリート試料では粗骨材寸法が大きくなりこの形状で材料組成の 均質な代表試料を作製することは不可能である。そこで、コンクリートにつてはφ60 mm×h150 mmのコンクリート試料を用いて水素ガス発生量を測定する手法を検討しその方法を確立した。 一方、試料サイズが大きくなると、小さい試料に比べ測定される水素ガス発生量が減少する結果 が得られた。硬化体内で発生した水素ガスは、間隙を拡散により移動して試料外部に放出される と考えられる。試料が大きくなると水素ガスが間隙内に留まり、発生した水素ガスとして測定さ れなかった可能性がある。試料サイズにより測定される水素ガスの発生量が異なる場合には、試 料サイズの影響を考慮して結果を考察する必要がある。

そこで、試料サイズが水素発生量に及ぼす影響を確認するため、 φ 60 mm×h 150 mm の試料 と、それを封緘養生及び乾燥後に断面方向に乾式で分割した試料からの水素発生量を比較した。 試料は昨年度の試験と比較するため OPC ペースト用いる水準と、材料の違いによる影響を確認 するため OPC コンクリート試料を用いる水準とした。また、OPC コンクリートについては、自 由水量が異なる試料を作製して細孔内が空隙か水隙かにより差異が生じるかについても確認した。

(b) 試験結果

水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響評価試験表を表 2.1-15 に、水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響を図 2.1-26 に示す。

乾燥処理を施していない OPC セメントペーストでは、分割試料と一体試料を比較すると分割 試料の水素発生量の方がやや多いが、その差異は小さくばらつきの範囲と考えた。このことから 未乾燥の OPC ペーストに関しては、本試験では大きさが水素ガス発生量に及ぼす影響は認めら れないと判断した。

OPC コンクリートでは、乾燥していないバルク試料(再測定を含む2点)とその分割試料を比べると、分割した試料の方が分割していない試料より水素ガス発生量が僅かに多くなった。令和2年度に実施した一体試料の試験結果と合わせて考えると、令和3年度に実施した乾燥していな

い OPC コンクリートの一体試料のうち一試料のみが水素ガス発生量が少なくなっている。他の 試料は、ほぼ同等の水素ガス発生量でこれまでに取得した自由水量と水素ガス発生量との傾向に 合致していることから再測定前の試料のデータについては何らかの問題があった可能性が高いと 判断した。

以上の結果より、本検討の範囲では、OPC ペースト、OPC コンクリートともに試料の大きさの影響は小さいと判断した。

三十十二	試料条件				
<b>同</b> 八个子	試料	セメント(C)	W/C	養生・材齢	乾燥条件
OPC ペースト	一体	OPC	0.45	封建美生 4	
	分割	OPC	0.45	封째食生 4 W	乾燥無し
OPC コンクリート	一体	OPC	0.45	封建美生で…	(自由水含有)
	分割	OPC	0.45	均 짽 食 生 O W	
	一体	OPC	0.45	封緘養生と	100 °C 9
	分割	OPC	0.45	乾燥 計6w	100 C 2 w

表 2.1-15 水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響評価試験の水準

試料概要	吸収線量	吸収線量率	水素発生量
	(kGy)	(k Gy / h)	(µmol / g / kGy)
OPC ペースト W/C = 0.45、乾燥無し、一体	5.5	1.1	0.0123
OPC ペースト W/C = 0.45、乾燥無し、分割	5.5	1.1	0.0133
OPC コンクリート、繊維無し	7.0	1.4	0.0007
W/C=0.45、乾燥無し、一体	6.5	1.3	0.003
OPC コンクリート、繊維無し W/C=0.45、100 ℃ 2 w 乾燥、一体	6.5	1.3	0.0005
OPC コンクリート、繊維無し W/C = 0.45、乾燥無し、分割	6.0	1.2	0.0037
OPC コンクリート、繊維無し W/C=0.45、100 ℃ 2 w 乾燥、分割	6.0	1.2	0.0006

表 2.1-16 水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響評価試験結果



図 2.1-26 水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響

#### ⑤ 水素ガス発生量に及ぼす温度影響の検討

#### (a) 試験条件

水素ガス発生量に及ぼす温度影響検討の試験水準を表 2.1-17 に、温度影響検討のための照射 試験の状況を図 2.1-27 に示す。

TRU 廃棄物においては発熱量が高いグループ 2 及びグループ 4H 廃棄物があり、内部充填材 への影響が大きく高温状態になる可能性が示唆されている。水素ガス発生量への内部充填材の温 度の影響を確認するため、異なる温度条件下でのγ線照射による水素発生量について検討した。 令和 2 年度に 80 ℃条件下での水素ガス発生量を測定したところ、室温環境で測定した水素ガス 発生量よりも多くなる結果が得られた。温度の影響により水素ガス発生量が異なることが確認さ れたことから、令和 3 年度は、水素ガス発生量の見積りに資するデータとするため、γ線照射時 の温度として 80 ℃を中心に照射時の温度をパラメータとしたセメント系材料からの水素ガス量 を測定した。なお、本検討では、モルタル内部の水分による水素ガスに加え、高温条件下で試料 外部に放出された水蒸気の放射線分解による水素ガスを合わせて水素発生量を評価した。

試料は令和2年度までの試験結果と比較するため、φ6.5 mm×h13 mmのペレット状のモル タルを用いた。また、試料中の水の存在状態の影響を考察できるよう、乾燥処理により自由水量 を変えた試料を作製した。γ線の照射は、恒温槽内の温度が所定温度となってから開始した。

#### (b) 試験結果

水素ガス発生量に及ぼす温度影響検討の試験結果を表 2.1-18 に。照射時の温度と水素ガス発 生量の関係を図 2.1-28 に、自由水量が同一の試料ごとの G<sub>H2</sub>(W)と環境温度の関係を図 2.1-29 に示す。

ここで、G<sub>H2</sub>(W)は自由水と結合水を含めた試料の全水分を基準とした G 値である。自由水が 約0.3%と少ない試料では、自由水2mass%、および10mass%の試料に比較してどの温度でも G<sub>H2</sub>(W)が小さい値となった。自由水0.3mass%試料では、全水分量に対する自由水の割合が少 ない。セメント系材料からの水素ガス発生量は自由水量に大きく依存することから、結合水量に 対して自由水量の割合が少ない自由水0.3mass%試料のG<sub>H2</sub>(W)が低く見積もられたものと考え られる。自由水2mass%および自由水10mass%のG<sub>H2</sub>(W)はどの温度においても近いG<sub>H2</sub>(W) となった。特に温度が高い方が近い値となっている。セメント系材料における自由水つまり間隙 水は、ある特定のG値であり、全水分量に対して間隙水の割合が多くなるほどその値に近づくた め、自由水 2 mass %と自由水 10 mass %の試料は 0.3 mass %試料に比較して  $G_{H2}(W)$ の差異が 小さくなっているものと推測される。また、いずれの試料も温度が高くなるほど  $G_{H2}(W)$ が大き くなった。環境温度が 100 ℃と高くなると自由水が蒸発し、水蒸気から水素ガスが発生している 可能性が考えられる。液体水のプライマリー $G_{H2}$  値は 0.45、水蒸気から発生する水素ガスの  $G_{H2}$ 値は 0.51 (Farhataziz et al., 1987) であり、環境温度の上昇による  $G_{H2}(W)$ の上昇は、この差以 上に大きい値となっている。そのため、温度が低い場合は、発生した水素ガスが試料の微細な細 れの中に留まっていたが、環境温度の上昇により試料の細れから試料の外部へと放出され、水素 ガス発生量として感知されたなど、温度影響による水素ガス発生の増加のメカニズムを検討して いく必要がある。既往の検討において、無機水和物、水酸化物において $\gamma$ 線照射時の雰囲気温度 が高くなると、 $G_{H2}$ 値が大きくなる例が報告されている(熊谷ほか, 2021)。このことから、高温 になると結合水(セメント水和物中の水)からの水素発生量が増加するため、自由水が少ない試 料においてその影響が大きく出ている可能性が考えられる。

今後、発熱を伴う廃棄体パッケージの閉じ込め性への影響を評価するにあたり、乾燥処理によ り自由水量が少ない状態の充填材コンクリートから発生する水素ガス発生量と環境温度の関係を 評価することが必要となると考える。廃棄体の発熱に伴う高温状態の水素発生がパッケージの健 全性に与える影響への検討が重要である。

~	武料条件			
試料	γ線照射時の温度	乾燥条件		
		乾燥無し(自由水含有)		
	室温	50 °C 24 h		
		105 °C 24 h		
		乾燥無し(自由水含有)		
	60 °C	50 °C 24 h		
UPC ENAN		105 °C 24 h		
W/C = 0.45		乾燥無し(自由水含有)		
5/C = 2	80 °C	50 °C 24 h		
		$105~^\circ\!\!C$ 24 h		
		乾燥無し(自由水含有)		
	100 °C	50 °C 24 h		
		105 °C 24h		

表 2.1-17 水素ガス発生量に及ぼす温度影響検討の試験水準

<u> </u>	照射時の温度	吸収線量	吸収線量率	水素発生量
14471943安	(°C)	(kGy)	(kGy/h)	(µmol / g / kGy)
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	室温	5.4	5.4	0.0044
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h 乾燥	室温	5.4	5.4	0.0018
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h 乾燥	室温	5.4	5.4	0.0005
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	60	5.3	5.3	0.0060
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h 乾燥	60	5.3	5.3	0.0027
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h 乾燥	60	5.3	5.3	0.0007
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	80	5.5	5.5	0.0073
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h 乾燥	80	5.5	5.5	0.0034
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h 乾燥	80	5.5	5.5	0.0010
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	100	5.5	5.5	0.0093
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h 乾燥	100	5.5	5.5	0.0048
OPC モルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h 乾燥	100	5.5	5.5	0.0017

表 2.1-18 水素ガス発生量に及ぼす温度影響検討の試験結果



図 2.1-27 温度影響検討のための照射試験の状況



図 2.1-28 照射時の温度と水素ガス発生量の関係



図 2.1-29 自由水量が同一の試料ごとの G<sub>H2</sub>(W)と環境温度の関係

#### 2) 水素ガス発生が廃棄体パッケージ内の圧力上昇に及ぼす影響

廃棄体パッケージは溶接により密閉されるため、廃棄体パッケージ内では、水の放射線分解で 発生した水素ガスによる圧力上昇に起因するパッケージの変形あるいは破損等が懸念される。一 方、平成 30 年度の文献調査から、密閉容器中での空気と水の系においては水素の発生に伴い内 圧が上昇するが、ある圧力で平衡に到達し圧力の上昇が収束することが示されている。また、水 素ガス以外のガス(酸素や窒素酸化物等)が水素ガス発生挙動に影響することが示唆された。同 様な現象が廃棄体パッケージ内でも生じる場合、水素ガス発生量を評価するとともに廃棄体パッ ケージの健全性を検討する上でその現象を把握することは重要である。

令和2年度に実施した吸収線量率と吸収線量を変えた試験結果では、圧力容器内の圧力上昇に 吸収線量率の違いによる影響は認められず、圧力上昇は吸収線量に比例していた。採取したガス の分析結果から、容器内圧力の上昇には窒素や酸素の影響はほとんどなく、水素の発生量の増加 が支配的であることが確認された。また、一定の圧力から水素ガス発生が収束する傾向は認めら れなかった。

令和3年度は、より高い吸収線量率及び高い吸収線量の条件で試験を実施し、圧力の上昇に伴い水素ガス発生が一定値に収束するかを検討した。

#### 試験条件

圧力上昇に与える影響確認試験の試料を表 2.1-19 に、圧力上昇に与える影響確認試験の照射 条件を表 2.1-20 に示す。試料は、令和 2 年度と同様に  $\phi$  60 mm×h 150 mm の OPC ペーストを 用いた。OPC ペースト試料は、材齢 4 週まで封緘養生した。試料は乾燥処理を行わず、照射試験 に供した。

常時測定では、令和2年度までと同様、ステンレス製の密閉容器に装置内の死容積が既知のガ スハンドリングシステム Visual Conc(SyncMOF株式会社製)を接続し、Visual Conc の圧力計 及び熱電対により試験系の圧力変化及び温度変化をモニタリングした。また、常時測定とは別に、 試料の吸収線量をパラメータとし、所定の吸収線量に到達するまでγ線照射を実施した後試験容 器内の圧力及び水素ガス等のガス発生量を測定した(以下随時測定)。

本試験の常時測定においては、圧力容器、ガスハンドリングシステム及び接続配管の圧力を測定した。また、試験容器内の温度を測定し、γ線照射による温度上昇に伴う圧力上昇の影響をキャンセルするため P/T = 一定の関係を用いて 25 ℃の圧力に換算した。圧力の測定結果は、常時 測定及び随時測定ともに試験容器内の圧力に補正して示した。

照射試験は、ラジエ工業株式会社1号機(以下 RIC1)にて実施した。実際のγ線の照射においては、RIC1において本試験の試料以外の照射も同時に実施されたため、試験期間中に照射の 停止が生じたが、停止時間を除いた照射時間の総計が125時間を超えるまで試験を実施した。令 和2年度の試料の吸収線量の最大値398kGyを上回るよう試料の吸収線量を設定した。

試料の吸収線量は、試料の設置場所にて測定した値を用いた。試験にバルク状の OPC ペース ト( $\phi$ 60 mm×h 150 mm)を用いており、試験容器と試料による減衰を考慮するため、ブラン クの試験容器(ステンレス管)内に設置した模擬試料(OPC ペースト)の中心部の線量を測定し て試料の吸収線量(水換算)を求めた。線量の測定には、Radix W(ポリメチルメタクリレート 線量計)を用いた。Radix W は $\gamma$ 線の照射後に分光光度計により 320 nm もしくは 280 nm の吸 光度を測定し、検量線より試料の吸収線量(水換算)を求めた。なお、Radix W の検量線は、英 国 National Physical Laboratory にてアラニン線量計(令和 2 年度まで使用していたアミノグ レイもアラニン線量計に分類される)との校正を実施している。 $\gamma$ 線照射終了後に、試験容器内 のガス中の H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>及び N<sub>2</sub>濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。

#### 2 試験結果

常時圧力測定における試料中心部の吸収線量と圧力の関係を図 2.1-30 に、試料中心部の吸収 線量と発生したガス分圧の関係を図 2.1-31 に示す。図 2.1-31 は、令和2年度に実施した試験結 果を合わせて示している。

照射施設の運転ログから照射を実施した時間を求め、そこに試料中心部の吸収線量率(実測値) を乗じて試料中心部の吸収線量を求めた。

常時圧力測定では試料の吸収線量の増加に伴い、試験系の圧力増加はわずかながら緩やかになっているが、概ね直線的に圧力が上昇する結果となった。

図 2.1-31 に示される、結果にはばらつきが見られるが、全体としては試料の吸収線量の増加 に従い試験容器の内圧は増加しており、圧力上昇に伴う圧力上昇の収束は明確には認められなか った。Wada ら(Wada et al., 2018)の報告では、気相/液相比(以下、G/L)により平衡圧が異 なることが示されおり、G/L = 25 %で飽和する圧力上昇値が0.074 MPa、G/L = 33 %で0.106 MPa となっている。本試験におけるG/L は 31 から 41%(液相は自由水量で算出)であった。既 往の知見と同様な圧力平衡が確認されるのであれば、0.1 MPa 程度で圧力上昇が停滞する傾向が 見られると想定したが、容器内の圧力上昇が0.3 MPa 以上となっても収束する傾向は認められな かった。廃棄体パッケージ内においては、空気と水のみという単純な系とは異なることが考えら れる。

発生ガス中の成分分析の結果、発生したガスのほとんどを水素が占めている事が確認された。 はじめは水素の比率が増加するにつれ窒素の比率が低下、試料中心部の吸収線量が 659 kGy、試 験容器の内圧が 191 kPa で 95%程度を水素が占めていた。それ以上の吸収線量では徐々に酸素 の比率が増加し水素の比率は低下した。酸素の発生は、水の放射線分解によって生成した過酸化 水素の放射線分解によって起きたものと考えられる。図 2.1-31 に示されている各成分の分圧か らは、試験容器の内圧の上昇への水素の寄与が大きいこと、高線量領域では酸素の寄与も増加し ているが確認された。一方で、本試験の範囲では水素の発生も一定値に収束する傾向は明確では なかった。

以上のように、試験容器の内圧上昇は低線量の領域では主に水素の寄与、高線量領域において は水素に加えて酸素の寄与により起きている事、水素については本検討の範囲では発生量が一定 値に収束に向かう傾向が明確には認められないことを確認した。

	我 2.1-10 产力工升IC 子/C 0 彩音 唯 10 码积 0 的 4 种					
	試料名	試料条件				
		セメント(C)	W/C	養生・材齢	乾燥条件	
	OPC ペースト	OPC	0.45	20℃、封緘4w	乾燥無し (自由水含有)	

表 2.1-19 圧力上昇に与える影響確認試験の試料
	γ 線照射条件					
⇒+火  々	試料中心部の	試料中心部の				
武作十五	線量率	線量	測定温度	備考		
	(kGy / h)	(kGy)				
	10	$1,\!250$		随時測定		
	10	1,250		常時測定		
OPC ペースト	8	1,000	室温			
	7	875		随時測定		
	5	625				

表 2.1-20 圧力上昇に与える影響確認試験の照射条件



図 2.1-30 常時圧力測定における試料中心部の吸収線量と圧力の関係



図 2.1-31 試料中心部の吸収線量と発生したガス分圧の関係

## 3) セメント系材料のG値の検討

## ① 自由水量と水素発生量の関係

これまで得られたデータの自由水量と単位試料質量あたりの水素ガス発生量の関係を図 2.1-32 に、全水分量と単位試料質量あたりの水素ガス発生量の関係を図 2.1-33 に示す。なお、 データはッ線照射条件が、1 kGy / h × 5 h かつ照射時の雰囲気温度を室温とした試験の結果で ある。自由水量に対して水素ガス発生量をプロットすると0 に近い切片を持つ直線近似が可能で ある。また、全水分量に対して水素ガス発生量をプロットすると、セメントペースト、モルタル、 コンクリートの3本の直線関係が見られ、それぞれ水素ガス発生量0 µmol/g/kGyの場合の全 水分量の値は、それぞれの結合水量に相当する値となっている。つまり、これまで整理したよう にセメント系材料においては、主に自由水からの水素ガス発生の寄与が大きいことを示している。 このように、セメントペーストだけでなくコンクリートにおいても水素ガス発生量に対しては、 自由水量による依存が大きく、この自由水を低減することが、水素ガス低減に繋がることが明ら かとなった。また、セメントペースト、モルタル、コンクリートと骨材を使用しても概ね、自由 水量と水素ガス発生量との相関は同一のものとして整理できるものと考えられる。しかしながら、 後述するが、自由水量が極端に少なくなった場合には、自由水量だけで評価できなくなる場合も 想定される。

## ② 内部充填材における水素ガス発生量 G<sub>H2</sub>の検討

OPC 試料の自由水量と G<sub>H2</sub>(All)の関係を図 2.1-34 に、OPC 試料の自由水量と G<sub>H2</sub>(FW)の関係を図 2.1-35 に、OPC 試料の自由水量と G<sub>H2</sub>(W)の関係を図 2.1-36 に示す。

G<sub>H2</sub>(All)はセメント試料全を基準とした G<sub>H2</sub> であるため、単位試料質量あたりの水素ガス発生 量と同様な傾向を示す図となる。そのため、自由水量が少ない領域では0に近い値に近づく一方、 自由水量の増加に伴い増加する。

GH2(FW)については、自由水が多い 20%以上の領域では水のGH2 0.45に近づいている。自由水のまりセメント系材料の間隙水からの発生する水素ガスのGH2は 0.45に近い値となっていると判断される。自由水量が少ない領域におけるGH2(FW)の値は、自由水量が少なくなるのに伴い急激に増大した。セメント硬化体中の自由水は直径数nmから数+µmに渉る細孔内に存在する。細孔表面は親水性であることによって水と細孔壁の間には引力が働く結果、自由水の一部を硬化体から除去する際には、小さい細孔径内の水ほど硬化体内に残りやすい。セメント硬化体内においては、スパーサイズに匹敵するnmオーダーの細孔に取り囲まれているため、細孔壁の影響は無視できない状況であることが考えられる。詳細なメカニズムについては明確になっていないが、細孔壁から水への励起エネルギー移動や細孔壁から水分子への電荷移動がGH2の増大の要因として考えられている。自由水量の少ない範囲においては、単純に自由水の含有量だけでは評価することは難しい。

自由水量と GH2(W)との関係で整理した場合、GH2(FW)と同様に自由水量が多くなると、GH2(W) は 0.45 に近づいていく。絶対値は多少異なるが、結合水量を含めて考えても自由水量が多い場合 には、GH2(W)は 0.45 に近い値となることがわかった。一方、自由水が少ない領域では、GH2(FW) とは逆に自由水量が少なくなるほど GH2(W)も低下した。水素ガス発生に対して基準としている 水分量において、自由水に比較して寄与が少ないと考えられる結合水の割合が増加するため GH2(W)が低下しているものと考えらえる。ここで、結合水からの水素ガス発生について考えると、 既に Ca(OH)2 や C-S-H の GH2 値が報告されている。本試験結果からも水素ガス発生に対して寄 与は少ないと判断されるが、セメント硬化体の中において結合水からの水素ガス発生がほとんど 見られないメカニズムは分かっていない。このメカニズムが明らかでないことから、結合水の影 響を無視することは難しく、セメント系材料からの水素ガス発生を評価する指標としては結合水 を含めた GH2(W)とすることは妥当であると考えられる。

以上、セメント系材料からの水素ガス発生量を G<sub>H2</sub>(All)、G<sub>H2</sub>(FW)、G<sub>H2</sub>(W)の 3 つの指標で評価した。G<sub>H2</sub>(All)では、セメント系材料における水素ガス発生量は、自由水量に依存するところが大きいことがわかった。G<sub>H2</sub>(FW)で整理すると、自由水量の少ない範囲においては G<sub>H2</sub>(FW)が増大し、一定の G<sub>H2</sub>(FW)値と自由水量の関係だけでは水素ガス発生量は評価できない結果であった。G<sub>H2</sub>(W)においては、自由水量が多い場合には、水のプライマリーG 値 0.45 に近い値となった。しかし、自由水量が少なくなると G<sub>H2</sub>(W)は小さくなることから、G 値を 0.45 で評価すると、過剰な評価となることが考えられる。セメント系材料からの水素ガス発生のメカニズムについてさらに検討し、自由水量が少ない場合の G<sub>H2</sub>(W)を定量化する必要があると考えられる。



図 2.1-32 自由水量と単位試料質量あたりの水素ガス発生量の関係



図 2.1-33 全水分量と単位試料質量あたりの水素ガス発生量の関係





## (4) 水分逸散量(残存水分量)の推定に向けた手法の検討

水素ガス発生は内部充填材の自由水量に依存することから、内部充填材の製作では、自由水量 を減らすための乾燥工程を設ける方針である。令和2年度の検討では、配合選定と試験体形状(体 積/表面積比:V/S)、及び乾燥温度が水分逸散量に及ぼす影響に関して基礎的データを収集する ため、3水準の水セメント比のコンクリートを用いて、様々な体積/表面積比(V/S = 16.6・200) を持つ試験体を作製し、60 ℃及び80 ℃環境で乾燥試験を実施した。その結果、100×100×400 mmの角柱試験体の側面をシールした長軸方向の一軸乾燥試験から求めたD(見かけの拡散係数) を用いることで、想定している充填材形状程度のV/Sであれば、おおよそ形状によらず水分逸散 量を推定可能であることが確認された。

令和3年度は、試験体の作製条件(室温封緘養生、蒸気養生)、乾燥温度(80 ℃、100 ℃)を パラメータとし、実験的アプローチにより、乾燥工程時の水分逸散量(残存水分量)の数値解析 による推定に資するデータを蓄積するとともに、実際の内部充填材の製作及び廃棄体パッケージ の施工工程を想定して、内部充填材の乾燥工程後に生じうる水分の再吸着量のデータ及びその推 定方法に関しても検討を実施した。

### 1) 水分逸散に関する要素試験

水分逸散に関する要素試験では、2.1.4(4)で実施した実規模スケール内部充填材と同じ銘柄の材料を使用して繊維補強材を使用しない配合とした。養生条件は、令和2年度に実施した室温封繊 養生に加え実際の製造工程を想定して蒸気養生を実施した水準についても検討した。

## ① 試験体寸法及び乾燥方法

理想的な一次元拡散に近い条件の試験体として  $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$  の角柱試験体を用意し、 長手方向の両端からのみ水分逸散が生じるよう残りの 4 面をアルミテープによってシールした。 V/S が水分逸散性状に及ぼす影響を調べるために全面が解放されている  $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$  の 角柱試験体の条件も設定した。また、乾燥工程による力学特性への影響を評価するため、 $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$  の円柱供試体を製作した。令和 2 年度は 80℃を基本としていたが、恒量になるまでの 時間を要したことから、乾燥工程期間の短縮を図ることを目的に、令和 3 年度は 100 ℃での乾燥 も実施した。

#### (2) 圧縮強度及び静弾性係数

圧縮強度に関しては、室温封緘養生、蒸気養生の試験体ともに、高温乾燥による目立った強度 低下は確認されなかった。一方、静弾性係数ではいずれの試験体も低下する傾向が見られた。最 大低下幅は 4.3 kN / mm<sup>2</sup> で、乾燥開始前からの低下割合はおよそ 14.7 %であった。令和 2 年度 の試験でも 60 C、80 C乾燥を施した試験体で同様に静弾性係数の現象が確認されており、硬化 後に高温履歴を経たことで、モルタル相と骨材層の熱膨張の差によって骨材界面に損傷が発生し たものと考えられる(H. Son and A. Hosoda, 2010)。

## ③ 数値解析による水分逸散量の推定

数値解析による水分逸散性状の解析結果を図 2.1-37 に示す。

令和2年度の検討と同様に、理想的な一次元拡散に近い条件の10×10×40 cmの側面シール を施した試験体を用いて最小二乗近似によりみかけの拡散係数を取得し、得られたみかけの拡散 係数が種々の条件の試験体に対して適用可能であるか否かを確認した。

乾燥温度 80 ℃の一軸乾燥の試験から、最小二乗近似により封かん養生試験体、蒸気養生試験

体それぞれの *D*<sub>1</sub>と *k*を取得した。80 ℃の一軸乾燥の試験結果から求めたみかけの拡散係数を使用することで、全面乾燥の試験体及び 100 ℃乾燥の試験体の逸散含水率もおおよそ良い一致を示した。

## ④ 乾燥後の吸湿に関する検討

蒸気養生試験体の再吸着試験の数値解析結果を図 2.1-38 に示す。

乾燥工程後に生じうる水分の再吸着量のデータを取得するため、乾燥工程を施した試験体を異なる環境下に静置し、吸湿に伴う試験体質量の経時変化を測定した。

試験には、全面乾燥の条件の試験体(100×100×400 mm)を用いた。乾燥開始から 14 日まで 80℃ 及び 100 ℃で全面乾燥を行った試験体を常温環境下に静置し、乾燥後に吸着する水分量を計測した。試験体の設置場所は、20 ℃ 80 % RH の恒温室(記号:20 ℃ 80 RH)、20 ℃ 60 % RH の 恒温室(記号:20 ℃ 60 RH)および風雨に晒されないがほぼ外気温と同じ温度履歴をもつ室内 (記号:室内曝露)である。室温封緘養生と蒸気養生を施した後、80 ℃と 100 ℃で 14 日間乾燥 した試験体 1 体ずつを、それぞれ 20 ℃ 80 RH、20 ℃ 60 RH および室内曝露に供した。

再吸着量の推定可能性を検討するため、吸着過程の水分移動も蒸発過程の拡散式に従うとして、 同様の水分移動解析を実施した。解析に使用したみかけの拡散係数は 80 ℃一軸乾燥から得られ た値を使用し、温度依存性の関係からみかけの拡散係数を推定した。

いずれの試験体についても大小関係は再現され、曝露期間3日程度までの定量性はある程度確 保できているが、それ以降の期間は水分吸着量を大きく見積もる結果となった。この原因として は、脱着過程の実験から得られた拡散係数を使用していること及び温度依存性の検証が十分でな いことが挙げられる。特にセメント系材料は吸脱着過程で、40%RH 前後から大きなヒステリシ ス挙動を示すことから、解析精度の向上のためには吸着過程での水分拡散係数の検討が必要であ る。



図 2.1-37 数値解析による水分逸散性状の解析結果



## (5) パッケージの熱処理に伴う内部充填材への影響評価

廃棄体パッケージ(金属容器)の製作では、容器の上蓋が溶接によって外側容器と接合され、 溶接工程において発生する熱によって内部充填材の一部は400 ℃近くに達する可能性がある(原 子力環境整備促進・資金管理センター,2019)。また、溶接後応力除去を目的に595℃以上で後熱 処理(PWHT)が施されるため(原子力環境整備促進・資金管理センター,2020)、内部充填材も一 定時間にわたって高温履歴を受けることが考えられる。そこで本項では、内部充填材が高温環境 下におかれた場合の特性の変化を評価した。

## 1) 試験方法

現在、断熱材の使用あるいは後熱処理の条件の見直し等により、内部充填材の温度を低減する 方策について別途検討がなされおり、今後も変更が生じる可能性はあるが、本項では令和3年度 に得られるパッケージ内充填材の PWHT 時の熱影響の評価結果を踏まえ、以下の3水準を設定 した。

#### <設定条件>

最高温度 :3条件(150、200、300℃)

加熱時間 : 各最高温度まで5時間かけて昇温、最高温度で1時間保持(以降、自然放冷)

### 2) 試験体

試験には、水分逸散の「水分逸散量(残存水分量)の推定に向けた手法の検討」で設定した養生、乾燥工程条件のうち、蒸気養生で100 ℃乾燥を施した試験体を用いた。

3) 試験結果

## ① 加熱後の質量変化

加熱温度と質量減少の関係を図 2.1-39 に示す。

加熱温度 150 ℃における質量減少率は 0.017 mass %であり、加熱前後でほとんど変わらなかったが、加熱温度が高くなるにつれ加熱前後の質量変化は大きくなり、200 ℃における質量減少率は 0.204 mass %、300 ℃では 0.943 mass %であった。

## ② 加熱後のひび割れ

150 ℃及び 200℃に加熱した試料では、ひび割れは認められなかったが、300 ℃に加熱した試験体では微細なひび割れが認められた。

## ③ 圧縮強度及び静弾性係数

加熱後の圧縮強度及び静弾性係数を図 2.1-40 に示す。

150 ℃及び 200 ℃加熱では、加熱前からの大幅な低下は認められなかったが、300 ℃加熱で は、強度、静弾性係数ともに加熱前より低下した。300 ℃加熱後の強度は、蒸気養生後の強度に 対して 90.9 %、静弾性係数は 73.4 %に低下していたが、廃棄体パッケージのハンドリング時の 振動などによって形状が維持できなくなるような著しい強度及び静弾性係数の低下は確認されな かった。







図 2.1-39 加熱温度と質量減少の関係



### 2.1.4 製作確認試験

これまでに得られた廃棄体パッケージ容器や内部充填材の製作技術に関する要素試験や構造健 全性評価の結果を踏まえ、廃棄体パッケージの構造と製作方法、作業工程を設定して実規模廃棄 体パッケージを製作する製作確認試験を実施する。今年度から2か年にわたって実施する本製作 確認試験において、遠隔施工性や品質を確認するとともに、廃棄体パッケージに求められる安全 要件を満たすための製作技術の情報や課題を示す。

今年度は表 2.1-1 の全体計画に沿って、廃棄体パッケージBに求められる基本的な設計要件と TRU 廃棄物の特性に応じた製作工程での条件を踏まえて実規模大廃棄体パッケージの設計を実施し、容器本体、蓋部、内部充填材及び模擬廃棄体を製作する。

## (1) 実規模大廃棄体パッケージの基本仕様

製作確認試験を実施するにあたり、本試験の第一の目的を製作性の確認とし、これまで要素試 験や解析で検討進めているグループ3アスファルト固化体の制限温度については、製作工程での 条件とはしないことにした。これは、グループ3アスファルト固化体の発熱特性については、現 在検討中であることに加え、本試験で仮に制限温度以下になることを確認できても、グループ3 の固化技術については明確な仕様まで決まっていないため、これでグループ3の課題が解決した とまではいえないからである。そのため、制限温度を満たすために必要十分となるまでの対策は とらないが、今後の検討も見据え、可能な熱影響低減を考慮した PWHT の検討と、製作確認試 験時の実測・解析結果との比較等は実施することとした。また、ガス発生の観点から、セメント 固化やセメント系内部充填材を使用した場合に多量の放射性分解による水素ガス発生が見込まれ るグループ2やグループ4Hについても、ガス発生量抑制の対策等と合わせての検討が必要なこ とから今回は対象外とした。以上の経緯から、本試験では対象の廃棄物を以下のように決定した。

▶ 対象とする廃棄体は最も数量の多いドラム缶封入の廃棄物(グループ3及び4L)。
本試験で製作する実規模大廃棄体パッケージの基本仕様を検討するにあたり、まず以下の条件

本試験で設作する美規模入廃業体バックーンの基本仕様を検討するにめたり、より以下の を前提とした。

ドラム缶封入の廃棄体が4本収納できる十字鋼板を設置した角型容器。

> NUMO-SC と同様の大きさ(容器高さ:1150 mm、容器幅:1500 mm)とする。

▶ パッケージ容器の材料は炭素鋼の SM 材で板厚は 50 mm。

▶ セメント系材料の内部充填材により可能な限り隙間を充填する。

廃棄体パッケージ容器の地層処分環境での構造健全性については、令和2年度の解析結果(原 子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力研究開発機構,2021)に基づき確認した。外 圧に対する塑性崩壊解析(図 2.1-41)から、処分深度1000mに相当する静水圧を10 MPaと想 定すると、板厚50 mmのSM400材を用いた場合、その降伏強度がSy=215 MPaであるので外 圧に対する耐圧性は厳しく、廃棄体パッケージ容器の設計においては、板厚を厚くする、あるい は降伏強度の高い鋼材を用いるなどの改善が必要である。一方、内圧に対する塑性崩壊解析から、 2重蓋構造では内圧に対する耐圧性が厳しいため、一体型の蓋構造を採用するなどの内圧の対策 は不可欠である。

溶接部については、溶接深さは崩壊荷重に大きく影響するが、閉鎖後 300 年での平均腐食深さ 0.3 mm、最大腐食深さ 5.3 mm(原子力発電環境整備機構, 2021b)も考慮し、溶接深さは 10 mm とし、平均腐食代(2.1 mm)の減肉を想定する。溶接方法については、溶接深さ 10 mm を考慮し て過年度検討結果から TIG 溶接を適用することとする。また、溶接部近傍の残留応力の低減対策 として、これまで検討してきた PWHT を実施することとする。



図 2.1-41 tc(外蓋厚さ=溶接深さ)=10 mmの廃棄体パッケージの塑性崩壊解析による外圧に 対する材料の降伏強度(Sy)と崩壊荷重(原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原 子力研究開発機構, 2021)

鋼材の選定については、図 2.1-42 より外圧負荷時の崩壊荷重 P<sub>c</sub>=8.4 MPa、外圧 10.5 MPa に 耐える容器とし、Sy 値での崩壊荷重の 1/1.5 倍を許容荷重とすると、

 $Sy = 200[MPa] \times 1.5 \times 10.5[MPa]/8.4[MPa] \times (50.0[mm])^2/(47.9[mm])^2 = 409[MPa] (2.1-1)$ 

となり、降伏強度が 409 [MPa]の材料として SM570 材を選定した。

十字鋼板の板厚については、道路橋示方書(日本道路協会, 2017)に示された座屈に関する規 定に基づき、

$$R = \frac{b}{t} \sqrt{\frac{\sigma_y}{E}} \cdot \frac{12(1-\mu^2)}{\pi^2 k} \quad (2.1-2)$$

ここで、*R*: 幅厚比パラメータ  $\sigma_y$ : 鋼材の降伏点 [MPa] *b*: 板の固定点間距離(安全側に板材の長辺を考慮)[mm] *t*: 板厚 [mm] *E*: ヤング係数 [MPa] *µ*: ポアソン比 *k*: 座屈係数(両縁支持板の場合, 4.0)

で示される鋼材の座屈強度の指標から、必要な板厚 *t* が 27.1 mm 以上と評価され、SM570 の規格品が利用できることも考慮して、十字鋼板の板厚を 32.0 mm とした。

内部充填材については、これまでのセメント系充填材の検討を踏まえ、プレキャスト方式のコ ンクリート製充填材とした。また、PWHTによる熱影響緩和対策の効果を確認するために、充填 材の一部に断熱材を使用することとした。

## (2) 実規模大廃棄体パッケージの設計

## 1) 構造図の作成

令和2年度までに検討されてきた要素技術を踏まえ、令和3年度から実規模大廃棄体パッケージ容器の製作確認試験を開始した。

製作するにあたり内部充填材との干渉を避けるために、部材間には5mmのクリアランスを担保するための寸法公差を決めて図 2.1-42 に示す構造図を作成した。容器の構成部材を図 2.1-43 に示す。

基準寸法のうち、特に角型容器の曲げ R 部については、曲げ加工時の寸法のバラツキを考慮し R250 ±10 mm の寸法公差を与えた。

なお、令和3年度では容器本体の溶接組みまでを行い、内容物の挿入と蓋板の接合は令和4年 度に実施する。





記号	部品	材料	板厚
1	胴板1	SM570	50 mm
2	胴板2	SM570	50 mm
3	仕切り板	SM570	50 mm
4	補強板1	SM570	32 mm
5	補強板2	SM570	32 mm
6	底板	SM570	50 mm
7	蓋板	SM570	50 mm
8	5 ton吊金具	SM400	-
9	0.5 ton吊金具	SM400	_





### 図 2.1-43 実規模大廃棄体パッケージ容器の構成部材

## 2) 充填材の設計

令和2年度までの室内試験の成果と、別途検討される廃棄体パッケージ(金属容器)の設計/製 作要件(内寸、溶接、十字鋼板や側面板、底板の寸法公差等)を踏まえ、実規模スケールの内部 充填材の製作条件(形状、成形方法)及び施工方法(組立手順、ハンドリング等)について検討 した。

## ① 前提条件

内部充填材については、令和2年度までの検討結果を踏まえ、以下を前提条件に検討する。

- ・内部充填材は、セメント系材料を使用する。
- ・内部充填材中の水量を減らすため、コンクリート配合を基本とする。
- ・水素ガス発生は自由水量に依存することから、自由水量を減らすため、乾燥工程を設ける。
- ・内部充填材の製造方法は、プレキャスト方式とする。

## 製作条件(形状、成形方法)の検討

#### (a) 形状設定の要件

形状を検討するにあたり、先ず金属容器の仕様から以下を考慮する必要がある。

- a. 金属容器の内寸法および隅角部
- b. 金属容器と内部充填材の隙間
- c. 廃棄体(ドラム缶)と充填材の隙間
- d. 十字鋼板と底板の接合部、および底板角部の溶接ビード
- e. 廃棄体(ドラム缶)の把持部

a.から c.については、内部充填材及び金属容器の製作時に生じる寸法誤差を考慮し、寸法を設定する必要がある。そこで内部充填材では、± 3 mm の寸法誤差を許容差と設定し、各辺、容器に対して 5 mm のクリアランスを見込むこととした。また a.のうち隅角部について、公差が R250 ± 10 mm であることから、干渉しないように内部充填材は R260 とすることとした。d.については、それぞれの箇所の溶接ビードとの干渉を避けるため、内部充填材の端面は C30 以上とすることとした。e.については、内部充填材の高さを廃棄体(ドラム缶)の上蓋より 150 mm 下にすることで対応している。

## (b) 成型方法

内部充填材のパーツを図 2.1-44 に示す。

成形方法については、令和2年度に検討を実施しており、製作時のハンドリング、乾燥時の水 分の抜けやすさ、変形に伴う影響を加味し、側面部、底部をそれぞれ成形する方式(分割型)と する。内部充填材は複数のパーツに分割して作製するが、パッケージ内に収納する際は、ドラム 缶収納スペースのずれ防止などを目的に固定用ボルトナットで一体化する。

固定用ボルトナットで一体化させるため、内部充填材にはザグリ部(締結ボルトが接触する面) の形状を設ける必要がある。内部充填材を成形する際、打設面側にザグリ部を設けることは困難 なことから、側面部の上段部、下段部それぞれの型枠を製作し、側面部上段部については型枠底 部側にザグリ部を設け、成形後に反転させることとした。なお図 2.1-44 の中では、M30 のアン カーボルトセットとしているが、内部充填材の側面部の質量は 140 kg 程度であり、M30 より細い 径のアンカーボルトでも吊り荷重は十分耐えられること、M30 にするとボルトを納める内部充填 材の半円部分の加工が困難なことから、吊り荷重を考慮し M16 とした。また、上下側面部の締結 ボルトを M16 とし、底板も含めて内部充填材の全パーツを締結するとなると、締結ボルトを収め る底板部の厚みが足らず 40 mm より厚くする必要がある。このため、底板部と側面部の締結はし ない設計とし、底板部には金属容器内に収納する際の吊り下げを目的とした M12 インサートを設 けることとした。なお側面部についても、型枠取り外し後のハンドリング用として、内部充填材 の四隅のうち 2 箇所には、吊上げ用のインサートを設置することとした。

## (c) 施工方法(組立手順、ハンドリング等)の検討

天秤吊り具の一例を図 2.1-45 に示す。

成形した内部充填材の吊り上げ時に、ボルトが外れる等により落下が生じると重大事故になる 可能性が極めて大きい。特に側面部の内部充填材は上下のパーツをアンカーボルトで一体化させ るが、吊り上げた際に内側にずれることを避けるため、図 2.1-45 に示すような天秤吊り具を使 用する。

また、上下側面部の締結ボルトを M16 とし、底板も含めて内部充填材の全パーツを締結すると なると、締結ボルトを収める底板部の厚みが足らず、40 mm より厚くする必要がある。このため、 底板部と側面部の締結はしない設計とし、底板部には金属容器内に収納する際の吊り下げを目的 とした M12 インサートを設けることとした。なお側面部についても、型枠取り外し後のハンドリ ング用として、内部充填材の四隅のうち2箇所には、吊上げ用のインサートを設置することとし た。

## (d) 内部充填材の最終仕様

実規模スケール内部充填材の寸法図を図 2.1-46 に示す。側面部の型枠では、内部充填材の成 形及び脱型を実施するために、内型枠をターンバックルで絞り込み、内側から外せる機構とした。

なお、内部充填材の狭隘部における最小すき間幅は 39.5 mm となる。内部充填材はコンクリート配合とするが、粗骨材最大寸法は設定した狭隘部の最小幅 39.5 mm への充填を考慮し、13 mm とした。内部充填材の試作では、金属容器の1区画分(3パーツ)を製作した。



図 2.1-44 内部充填材のパーツ



図 2.1-45 天秤吊り具の一例



図 2.1-46 実規模スケール内部充填材の寸法図(単位:mm)

### (3) 実規模大廃棄体パッケージ容器の部品製作

令和3年度では実規模大廃棄体パッケージ容器の容器本体までを製作するとともに、以下の 部品製作の各工程における素材の加工性、部品の組立施工性(溶接、十字鋼板や側面板、底板 の組立性)などの技術課題を確認した。

- ・胴板の曲げ加工
- ・胴板の開先加工
- ・胴板の溶接
- ・胴板と底板の溶接
- 十字鋼板の溶接
- ・部品溶接個所の PWHT

## 1) 部品製作において想定される課題と対策案

実規模大廃棄体パッケージ容器の部品製作のうち、精度のコントロールにおいて以下の点が課 題となることが想定された。

・鋼板の曲げ加工の精度: R 寸法の公差割れや、胴板の内側寸法(組立時)の公差割れ

・胴板組立時の溶接変形: 長手継手を溶接する際に生じる、熱ひずみによる変形

## ① 鋼板の曲げ加工の精度

実規模大廃棄体パッケージ容器に使用する鋼材は SM570 と高強度かつ板厚 50 mm の厚板で あるため、曲げ加工時の R 寸法の公差割れや図 2.1-47 に示すように V 曲げ加工の場合には作業 者の高度なプレス技能が必要なことなどが想定された。



図 2.1-47 プレス装置での曲げ加工のイメージ図

これらの項目について、R 寸法の公差割れの防止と、胴板の内側寸法(組立時)の公差割れの防止に注目して検討した内容を以下に記す。

## (a) R 寸法の公差割れの防止

曲げ加工は機械的加圧で鋼板に降伏点以上の曲げひずみを与えて行われるため、板厚が厚く曲 げ半径が小さくなるほど高性能なプレス装置が必要になるとともに加工も難しくなる(図 2.1-48 参照)。



図 2.1-48 R寸法の公差割れ(点線:設計値の公差範囲/実線:加工後のR部)

## (b) 胴板の内側寸法(組立時)の公差割れの防止

容器胴部の溶接組み時には、図 2.1-49 に示す内側寸法の公差割れが懸念され、これは後工程 での修正が困難であり曲げ加工精度によって決定されるためその管理が特に重要となる。曲げ加 工した 2 つの胴板の開先合わせ時に目違いを公差内に収めるためには、2 つの胴板の胴板の内側 寸法が合っていること及び直線部が平行であること(外側に広がる、または内側に落ち込まない) が重要となる。



図 2.1-49 胴板内側寸法の公差割れのイメージ図

これらの課題に対して、部品製作では以下の対策を実施した結果、R 寸法の公差割れや胴板の 内側寸法の公差割れを防止し、所望する寸法内で製作することができた(図 2.1-50 参照)。

- ・ プレスによる冷間加曲げ加工では、SM570(高強度)の厚板の曲げ実績が豊富な加工メー カで、十分な能力を持つプレス装置で実施
- ・ 鋼板をずらしながら曲げ加工を繰り返し実施(①鋼板のケガキ線に沿って曲げる→②鋼板 を横にずらす、を複数回繰り返す)

複数個所に分けて曲げ加工を施工

- ・ スプリングバックを考慮し、曲げ加工の狙い値を複数個所に設定
- ・ R 部の過度な減肉を発生させないように、曲げ加工の箇所を複数に分散して設定



図 2.1-50 胴板の曲げ加工

## 洞板組立時の溶接変形

胴板の鋼板は複数の部品を溶接接合して組み立てるが、図 2.1-51 に示すようにその際の溶接 によって熱ひずみや溶接縮みが生じ、胴板の反り、容器の内側及び外側への変形が懸念される。 一般的に、円筒容器に比べて角型容器では溶接部の変形は大きくなり、変形量の制御は難しい

ため、変形を抑制する対策が必要となる。

この課題に対して、部品製作では以下の対策を実施した。



図 2.1-51 胴板の溶接継手:長手継手の収縮・胴板の反り、容器内側/外側への変形

## (a) 溶接治具(ストロングバックと突っ張り棒)による溶接変形の防止

図 2.1-52 に示すように、ストロングバックを溶接開先近傍に取り付けること、突っ張り棒を 複数個所に取り付けることで、溶接の際の熱ひずみによる変形を抑制した。

## (b) 開先形状の最適化

胴板の長手継手の開先形状については、図 2.1-53 のように開先角度、開先リップ位置及び裏 ハツリ深さ・形状を調整し内面及び外面の溶接による入熱量が均等化するように(局所的に高温 にならないように)開先形状を最適化することで溶接変形を抑制した。



図 2.1-52 溶接治具 (ストロングバックと引っ張り棒) による溶接変形防止



図 2.1-53 胴板継手の開先形状

上記の対策を実施した結果、胴板の長手継手溶接時の収縮や胴の反り、容器内側及び外側への 変形を防止し、胴板部品の組立精度を確保することができた。

## 2) 実規模大廃棄体パッケージ容器の本体製作

今回の製作対象となる実規模大廃棄体パッケージ容器の部品の製作状況を以下の図 2.1-54 に 示す。



(a) 胴板の曲げ加工



(b) 胴板の開先加工



(c) 胴板の溶接



(d) 胴板と底板の溶接



(e) 十字鋼板の溶接

(f) 溶接組み後に PWHT を施工



# 3) 製作後の寸法測定

実規模大廃棄体パッケージ容器の製作後の寸法測定結果を図 2.1-55、表 2.1-21 に示す。構造 図で設定した寸法公差に対して測定した寸法は全て公差内であることを確認した。



## 図 2.1-55 実規模大試験体の寸法計測箇所

寸法	計測位置	図面寸法	公差	実測値	結果
	Ι		. 1 7	1404	良
А	П	1400	+15	1404	良
	Ш		0	1406	良
	Ι		+15	1405	良
В	П	1400	-0	1404	良
	Ш		0	1405	良
	Ι		+6	686	良
С	П	684	+6	686	良
	Ш		0	687	良
	Ι	684	+6 -0	687	良
D	П			686	良
	Ш			686	良
	Ι	684	+6 -0	685	良
Е	П			686	良
	Ш			687	良
	Ι		+6	687	良
F	П	684	-0	686	良
	Ш		U U	687	良
	$45^{\circ}$			*1	良
G	$135^{\circ}$	<b>R</b> 250	+10	—*1	良
G	$225^{\circ}$	R200	- 10	*1	良
	$315^{\circ}$			—*1	良

表 2.1-21 実規模大試験体の寸法計測結果

\*1:G 寸法(R250)は、公差最大 R(R260)及び公差最小 R(R240)の R ゲージを用いて公差内であることを確認した。

## (4) 実規模スケール内部充填材の試作

本項では、検討した製作条件及び施工方法で実規模試験体の1/4 区画部分にあたる内部充填材 を試作し、実規模製作における検討課題を抽出・整理した。また、廃棄体パッケージへの挿入時 におけるハンドリング等の確認を目的とした模擬廃棄体を製作した。

#### 1) 使用材料

使用材料は、国内で入手できる銘柄とした。また、設定した狭隘部の最小幅(39.5mm)への 充填を考慮して、粗骨材最大寸法は13mmとし、補強材についても鉄筋の適用が困難なことか ら、短繊維補強材を用いることとした。

繊維補強材の形状はコンクリートの物性に影響を及ぼし、アスペクト比(長さ/直径)が小さいと繊維が抜けやすくなり補強効果が小さくなるが、大きいと混練が困難になる他に流動性が低下する。そこで、既往の繊維補強コンクリートに関する指針や海外の先行事例の他、2020年度に実施した繊維補強コンクリートの試験練りの結果を参考に、  $\phi$  0.3×15mm のステンレス短繊維を用いた。

## 2) 配合

実規模スケール内部充填材の配合を表 2.1-22 に示す。

配合は、令和2年度に実施したモックアップ製作における内部充填材の配合をベースに設定 した。目標スランプは18±2.5cm、繊維補強材の添加率は0.5vol%とし、目標スランプの範囲内 となるよう、SP及びAEの添加率を調整した。

### 3) 製作手順

製作及び測定手順を以下に記す。

- a. 表 2.1-22 に示された配合で練り混ぜ、練り上がり後の性状(フレッシュ性状)を確認した。
- b. 練り上がり後、型枠に順次打設した。打設する際には棒バイブレータ等の加振器を用いた。この際、打設作業に要した時間を確認した。
- c. 打設後、蒸気養生を開始した。蒸気養生の条件は以下の通りとした。
  - ・昇温速度:15℃/h
  - ・最高温度:65℃
  - 保持時間:3時間
- d. 蒸気養生後、型枠を取り外し、充填状態を目視で確認するとともに、寸法を測定した (検査記録表の書式を別途示す)。
- e. 製品の外観確認(目視)と、質量及び寸法測定(乾燥開始前の初期値測定)を行い、乾燥を開始した。乾燥温度は、製作性に関する要素試験の結果を踏まえ、100℃とした。
- f. 乾燥に伴う質量の経時変化を14日間測定した。

## 4) 測定項目

充填材の製作に使用するコンクリートの測定項目を以下に示す。

- ・練り上がり後の性状(フレッシュ性状)
  - スランプ : JIS A 1101
  - 空気量、単位容積質量: JISA 1128
- ・型枠への打設作業にかかる時間

- ・所定養生、脱枠後の充填状態の目視確認
- ・蒸気養生後の一軸圧縮強度: JISA 1108
- ・乾燥工程前後の質量および寸法

### 5) 製作結果

### ① フレッシュ性状及び型枠への打設

フレッシュ性状(スランプ及び空気量)の測定結果を表 2.1-23 に、圧縮強度試験結果(実規 模スケール内部充填材)を表 2.1-24 に、フレッシュ性状(スランプ及び空気量)測定後の型枠 への打設状況を図 2.1-56 に示す。フレッシュ性状としてスランプ及び空気量を測定し、表 2.1-22 に示した配合で目標とする性状が得られたことを確認した後、型枠への打設作業を行っ た。

### 2 脱型後の外観観察

脱型後の外観を図 2.1-57 に示す。蒸気養生を施した後、型枠から外した内部充填材について 外観確認及び寸法測定を実施した。外観観察の結果充填不良の箇所はなく、仕上がりは良好であ ることを確認した。また、寸法測定の結果、設定した許容範囲内(設計寸法±3 mm)で成形で きていることを確認した。

### 実規模内部充填材の乾燥

乾燥前後の寸法変化を表 2.1-25 に、乾燥工程における寸法測定位置を図 2.1-58 に、実規模 内部充填材の乾燥状況を図 2.1-59 に、乾燥後の側面部上段を図 2.1-60 に、乾燥後に側面部上 段の底部に発生したクラック(幅 0.05 mm)を図 2.1-61 に、乾燥による実規模充填材の質量変 化を図 2.1-62 に示す。

実規模充填材の乾燥温度は、100 ℃とした。測定の結果、乾燥期間 14 日の質量変化率は、側面部で-3.6%、底板部で-3.9%であった。ここで、体積と表面積の比(V/S)で側面部と底板部を比較すると、側面部は 30.5 に対し、底板部は 18.9 であり、底板部の方が V/S は小さいが、側面部と底板部で質量変化率に大きな差は認められなかった。

乾燥工程後の内部充填材の外観観察を実施した結果、側面部上段の内部充填材の外側下部 に、幅 0.05 mm のひび割れが一か所だけ確認された。ひび割れ箇所はハンドリング用のパレッ トに面した位置であり、内部充填材の自重により拘束され、乾燥収縮によるひび割れが生じたも のと考えられる。なお、側面部下段および底板部にはひび割れは認められなった。

### ④ 乾燥工程後の吸湿に伴う質量変化

乾燥工程後の吸湿に伴う質量の測定結果を表 2.1-26 に示す。乾燥工程後の実規模内部充填材の吸湿に伴う質量変化を測定した。20 ℃相対湿度 80 %の室内で7日間保管した結果、質量はほぼ一定であり実規模内部充填材では、吸湿に伴う質量変化は認められなかった。

### ⑤ 製品組み立て検査

側面部上段と側面部下段の締結状況を図 2.1-63 に、締結した側面部上段と側面部下段の釣上 げ状況を図 2.1-64 に、締結した側面部上段と側面部下段にドラム缶を収納した状況を図 2.1-65 に示す。

側面部の外周が一致するように段積みした結果、外周のズレはなかったが、側面部上下段の連結用ボルトを収納する溝で2mm程度のズレが確認された。この要因としては、溝部を設けるた

めの治具(コッター)を内型枠の内部からネジ止めしているが、ネジ穴の遊びの分、着脱の際に コッター取り付け位置にズレが生じたためと考えられる。なお、連結用ボルトの収納には支障は なかった。

内部充填材のハンドリング性の確認として、金属容器への収納を想定し、側面部上下段を連結 させた状態で、連結用ボルトにアイナットを取り付け、吊り上げ作業を行った。その結果、水平 を維持できず、傾いた状態であった。これは、内部充填材の一角が曲線形状であることに加え、 充填材の肉厚の都合で連結用ボルトの位置が決まっていることから、ウエイトバランスが左右対 称とならない軸方向で、2 点で吊り上げる構造となっているためである。なお、吊り上げたこと によるボルトの緩みやズレで連結が外れるといった問題はなかった。また、上下段連結後、内部 に 200 L トラム缶を収納した結果、挿入作業の干渉、内部充填材への接触はないことを確認でき、 概ね設計通りに製作できていることを確認した。

			X 2.1 21			701	1467	0-241				
	粗骨材	目標	目標	W/C	s/a		単位	量 (kg	/ m <sup>3</sup> )		忝加率	
種類	↓最大寸法 (mm)	スランプ (cm)	空気量 (%)	(mass %)	(vol %)	W	С	S	G	SP	AE <sup>∗</sup>	FM
繊維 有り	13	$18\pm2.5$	4.5 ±1.5	45.0	43.8	170	378	755	987	C×0.8%	1.0A	0.5vol%

表 2.1-22 実規模スケール内部充填材の配合

注記) ※1.0A=C×0.002%

測定項目	目標値	測定結果
スランプ	$18\pm2.5$ cm	20.0 cm
空気量	$4.5 \pm 1.5\%$	5.6~%
単位容積質量	_	$2.3 \text{ t/m}^3$
外気温	_	10.0 °C
練上り温度	—	11.0 °C

表 2.1-23 フレッシュ性状(スランプ及び空気量)の測定結果

表 2.1-24 圧縮強度試験結果(実規模スケール内部充填材)

供試体	質量	平均直径	平均高さ	単位容積質	最大荷重	圧縮強度	平均值
No.	(g)	(mm)	(mm)	量(t / m³)	(kN)	(N / mm²)	(N / mm <sup>2</sup> )
1	3523.1	99.8	199	2.26	298	38.1	39.0
2	3525.0	99.7	196	2.30	312	40.0	
3	3501.3	99.7	197	2.27	304	38.9	

	乾燥工程前後の寸法変化(mm)							
部材	側面音	祁上段	側面	部下段	底板部			
測定位置	L1	L2	L1	L2	L1	L2		
設計寸法	674	674	674	674	674	674		
許 容 差	±3	$\pm 3$						
乾燥開始時	674.0	674.0	674.0	674.5	673.5	674.0		
誤 差	0.0	0.0	0.0	0.5	-0.5	0.0		
乾燥1週	674.0	674.0	674.0	674.5	673.0	674.0		
誤 差	0.0	0.0	0.0	0.5	-1.0	0.0		
乾燥 2 週	674.0	673.5	673.5	674.0	673.0	674.0		
誤 差	0.0	-0.5	-0.5	0.0	-1.0	0.0		

# 表 2.1-25 乾燥前後の寸法変化

# 表 2.1-26 乾燥工程後の吸湿に伴う質量の測定結果

	質量測定結果(kg)							
	吸湿開始時	吸湿1日後	吸湿4日後	吸湿7日後				
側面部上段	132.5	132.5	132.5 132.5					
側面部下段	133.0	133.0	133.0	133.5				
底板部	37.0	37.0	37.0	37.0				



図 2.1-56 型枠への打設状況



a. 側面部上段



b. 側面部下段



c. 底板部 図 2.1-57 脱型後の外観









図 2.1-58 乾燥工程における寸法測定位置







図 2.1-60 乾燥後の側面部上段



図 2.1-61 乾燥後に側面部上段の底部に発生したクラック(幅 0.05 mm)



図 2.1-62 乾燥による実規模充填材の質量変化



図 2.1-63 側面部上段と側面部下段の締結状況



図 2.1-64 締結した側面部上段と側面部下段の釣上げ状況



図 2.1-65 締結した側面部上段と側面部下段にドラム缶を収納した状況

### 6) 摸擬廃棄体の製作

本項では、廃棄体パッケージへの挿入時におけるハンドリング等の確認を目的とした模擬廃棄 体を製作した。なお本項では、アウトドラム方式を想定した、430kg程度とした均質固化体(セ メント固化体)を模擬した。

### 製作方法

模擬廃棄体の製作に際し、現在実施されている低レベル放射性廃棄物の処分における均質・均 一固化体の要件について整理し参考にした。

本項で製作する模擬廃棄体は、廃棄体パッケージへの挿入時におけるハンドリング等の確認が 目的であり、摸擬廃棄体の質量と模擬廃棄体の内部に大きな空隙(質量の偏り)がないことを確 認する必要がある。そこで、日本原燃株式会社六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センター1号廃 棄物埋設地に埋設しようとする廃棄体の確認方法に関する規定を参考に以下に示す要件を満たす ように製作した。

### (a) 一軸圧縮強度及び固型化材料

均質・均一固化体の廃棄のための確認方法では、「セメントを用いて放射性廃棄物を固型化する 場合は、固型化された放射性廃棄物の一軸圧縮強度が 1470 キロパスカル以上であること」と記 されている。またについて、「日本工業規格 JIS R 5210 (1992) 若しくは JIS R 5211 (1992) に定めるセメント又はこれと同等以上の品質を有する」と記されている(独立行政法人原子力安 全基盤機構, 2008)。

そこで本製作試験では、模擬廃棄物(充填物)として、JISA5308の認定を受けた工場で製造 されるレディーミクストコンクリートを適用した。

### (b) 有害な空隙が残っていないこと

均質・均一固化体の廃棄のための確認方法によれば、「廃棄体の上部空隙が体積で10%(約8cm) 以下となるように管理することとされているので、均質均一固化体の場合を参考にして、「上部空 隙が10%を超えない」ことを製作記録により確認することとする」と記載されている。(独立行 政法人原子力安全基盤機構,2008)。

その一方で、「均質固化体の場合には、その製作方法から廃棄体内部に空隙が残ることは考え難い」「廃棄体上部の空隙を考慮すればよい」「埋設事業許可申請書では、平均で30%(約25 cm)の上部空隙を想定して安全性の評価がなされている」とあり、「有害な空隙を明確に定量化することは困難であるが、少なくとも「上部空隙が30%を超えない」ものについては、有害ではないと考えられる」とも記載されている(独立行政法人原子力安全基盤機構,2008)。

そこで本製作試験では、低レベル放射性廃棄物の処分要件に準じて、内部の空隙 10 %を目安 とし、空隙率が 30 %を超えないように製作することとした。

### (c) 容器

均質・均一固化体の廃棄のための確認方法では、「日本工業規格 JIS Z 1600(1993)に定める 金属製容器又はこれと同等以上の強度及び密封性を有するものであること」と規定されており、

「廃棄体の製作に使用された容器が日本工業規格 JIS Z 1600(1993)に定める金属製容器で、1 種 H 級容器であることを確認する必要がある」と記載されている(独立行政法人原子力安全基 盤機構, 2008)。

そこで本製作試験では、JIS Z 1600 (1993) で規定されている 1 種 H 級容器の 200L ドラム

缶を用いることとした。

## 2 模擬廃棄体(均質固化体)の仕様

- ① 項で挙げた要件を踏まえ、模擬廃棄体の仕様を決定する。
- ・ JISZ1600 に規定される 200 L オープンヘッドドラム缶(1 種 H 級)を用いる。ドラム 缶の質量は約27kgであり、模擬廃棄体の質量として考慮する。
- 上部空隙については、上限を30%以下とし、10%を目安としてドラム缶に充填する。ド ラム缶の内容積について、JISで示される全容積は208Lであり、146L以上の模擬廃棄 物を充填する必要がある。
- ・ 一般的なレディーミクストコンクリートの密度は約2.3 t / m<sup>3</sup>とされており、また、「パ ッケージ内の充填材の設計に係る試験」で検討している内部充填材の単位容積質量も 2300 g/L(実測値)であった。これらの情報から、充填物の単位容積質量は、2300g/ Lとして設計する。

以上の内容を踏まえ、430kg程度の均質固化体を模擬するには、単位容積質量:2300g/Lの 混練物を、176L以上打設することで要件は満足すると考えられる(2300g/L × 176L= 404.8 kgにドラム缶 27 kg を加えた 431.8 kg、設計上の内部空隙:約 15%)。なお、ここで記した値は 机上での設計値あり、実際には充填時の巻き込み空気や加振の影響で変動が生じるため、充填の 際は、充填量を測定しながら 430 kg に適宜調整することとした。

## ③ 製作及び測定手順

模擬廃棄体の製作及び測定手順を以下に記す。

- ・ 搬入されたレディーミクストコンクリート (30-12-20N※) の荷卸し検査 (スランプ、空 気量、単位容積質量の測定、強度確認用の試験体を作製する。
- 予め、200Lドラム缶の空質量を測定した上で、ドラム缶にレディーミクストコンクリー トを打設する。
- 打設完了後、ドラム缶含めた模擬廃棄体トータルの質量を測定し、430 kg 程度とする。
- ・上面をコテで均した後、コンクリートの打設高さ(ドラム缶上縁からの深さ)を測定し、 打設したコンクリートの容積を算出する。
- 打設したコンクリートの質量(測定値)と4)項で算出する容積より、ドラム缶内のコンク リートの密度(単位容積質量)を計算し、1)項の単位容積質量と比較することにより、ド ラム缶内部に大きな空隙なないことを確認する。
- 打設後、水分の蒸発による質量減少を避けるため、上蓋を取り付け、封減養生として保管 する(ただし、温度制御のない屋内で保管)。コンクリート充填時に併せて作製する強度 確認用の試験体についても封緘養生を施し、模擬固化体と同じ屋内環境で保管する。

※打設したレディーミクストコンクリートの仕様

呼び強度	$: 30 \text{ N} / \text{mm}^2$
スランプ	: 12 cm
粗骨材最大寸法	: 20 mm
セメント種類	:N (普通セメント)
空気量	: 4.5 $\pm$ 1.5 %

## ④ 製作結果

受入れコンクリートのフレッシュ性状測定結果(模擬廃棄体製作時)を表 2.1-27 に、圧縮強度 試験結果(模擬廃棄体コンクリート)を表 2.1-28 に、レディーミクストコンクリートの荷下ろし の状況を図 2.1-66 に、模擬廃棄体の質量測定の状況を図 2.1-67 に示す。

模擬廃棄体の製作に使用したレディーミクストコンクリートは、日本工業規格 JIS R 5210 (1992)に定める普通セメントを使用して JIS の認定を受けた工場で製造された。荷下ろし時の レディーミクストコンクリートの性状が JIS 規格に適合していることを確認してドラム缶に充填 した。レディーミクストコンクリート充填した模擬廃棄体の総質量(ドラム缶の蓋及びクロージ ングリングを含む)は 430.5 kg であった。均質固化体を模擬した摸擬廃棄体を製作できた。

表 2.1-27 受入れコンクリートのフレッシュ性状測定結果(模擬廃棄体製作時)

測定項目	目標値	測定結果
スランプ	$12\pm2.5$ cm	$12.5~{ m cm}$
空気量	$4.5 \pm 1.5\%$	$5.5 \ \%$
単位容積質量	_	$2.23 \text{ t/m}^3$
外気温	—	9.0 °C
練上り温度	_	8.0 °C

供試体	質量	平均直径	平均高さ	単位容積	最大荷重	圧縮強度	平均值			
No.	(g)	(mm)	(mm)	質量	(kN)	(N/mm <sup>2</sup> )	(N/mm <sup>2</sup> )			
				(t/m <sup>3</sup> )						
1	3509.3	99.8	200	2.25	291	37.2	37.7			
2	3527.1	99.7	199	2.27	302	38.7				
3	3515.5	99.7	200	2.25	291	37.3				

表 2.1-28 圧縮強度試験結果(模擬廃棄体コンクリート)



図 2.1-66 レディーミクストコンクリートの荷下ろしの状況



図 2.1-67 模擬廃棄体の質量測定の状況

### 2.1.5 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価

## (1) はじめに

閉鎖後 300 年程度の放射性物質の閉じ込め性能が期待されるパッケージBにおいては、設計要件として構造健全性に加え耐食性が求められる。NUMO-SC では、廃棄体パッケージ容器の耐食性として、炭素鋼母材の平均腐食深さが 0.3 mm、腐食深さの不均一性を考慮した場合の最大腐食深さを 5.3 mm として、300 年程度の期間で貫通孔が発生しないと評価されている。

本事業では、蓋の溶接部の腐食挙動やメカニズムを確認して、既往の腐食寿命などの長期挙動 評価をより信頼性の高いものにするとともに、溶接技術の妥当性とその品質を評価するための知 見を整備することを目的とした浸漬試験について検討してきた。

令和2年度の検討では、これまでに TIG 溶接部及び MAG 溶接部の腐食データが得られている 酸化性雰囲気、pH8.5の人工海水及び人工淡水の水溶液条件で、当時の蓋構造に適用する溶接技 術の候補であった LAH 溶接部及び EB 溶接部の腐食データを取得すること目的とした全面腐食 試験を実施した。

令和3年度は、令和2年度に開始された360日浸漬試験の試験片を取出し形状測定及び重量測 定を実施し成果をまとめた。

また、令和3年度から製作する実規模大廃棄体パッケージ容器では、蓋構造が2重蓋構造から 一体型蓋構造に変更され、その構造に適した溶接方法として TIG 溶接が採用されたこと、さら に、使用する鋼材が SM490 から SM570 に変更されたことなどの理由から、新たに溶接部の長期 健全性を評価するために令和2年度と同様の試験条件で浸漬試験を開始した。

## (2) 令和2年度 360日浸漬試験結果のまとめ

### 1) 試験装置及び試験片

令和2年度に開始された浸漬試験のうち30日及び90日の浸漬試験はすでに完了しており、残る360日の浸漬試験が令和3年度の9月に終了した。令和2年度の浸漬試験に用いた試験装置を図2.1-68に示す。なお、試験片は溶接部の断面が評価面になるように、図2.1-69の赤線で示すように試験体の溶接方向に対して直角方向に切断加工したものを使用した。







## (a) LAH 溶接試験体

## (b) EB 溶接試験体

### 図 2.1-69 令和2年度の腐食試験片の切断位置

試験セルから取り出した試験片はスケール除去を施したのち、形状計測及び重量測定を実施した。スケール除去は 0.3% イビット+5% 塩酸溶液を用いた化学的除去である。

形状計測では、試験片の表面及び裏面に対してそれぞれレーザ変位計によって腐食面の形状(減 肉状況)測定を行った。脱スケール後の写真と形状計測結果を図 2.1-70 から図 2.1-73 に、重量 測定による平均減肉量を表 2.1-29 に示す。

### 2) 外観及び形状計測の結果

形状計測の結果から、LAH 試験片に関しては、人工海水の条件では明確にアーク溶接部の選択 的な腐食が確認できた。一方、人工淡水の条件ではアーク溶接部以外にも錆こぶに覆われていた 箇所ほど顕著な腐食が発生していた。

EB 試験片に関しては、人工海水及び人工淡水に関係なく溶接部の選択的な腐食は発生してお らず、人工海水の条件で一部溶接部に深い腐食孔が見られるが、これは溶接時のガスの巻き込み によるポロシティやブローホールといった EB 溶接時に起こりやすい溶接欠陥が存在していたと 思われる。人工淡水の条件では LAH 試験片の場合と同様に錆こぶに覆われていた箇所ほど顕著 な腐食が見られた。

### 3) 重量測定による平均減肉量

重量測定による平均減肉量では、人工海水の条件の方が人工淡水の条件に比べ減肉量が大きい 傾向が見られたが、一般に酸化性雰囲気の水溶液中における鉄鋼の腐食は酸素の消費反応(カソ ード反応)に律速するが、人工海水では人工淡水に比して電気伝導率が高いことから腐食電池作 用が試験片上の遠方まで及んだこと、また人工淡水の条件はいずれの試験片も錆こぶ状の腐食生 成物に覆われていたため、溶存酸素の拡散障壁となり腐食の進行が抑えられたことなどの影響が 考えられる。

### 4) 360 日浸漬試験結果のまとめ

この令和2年度に実施された浸漬試験では、試験片の切断方向が溶接断面であるため溶接方向 断面特有の腐食挙動が確認できた。溶接部の選択的な腐食は主に多層盛されたアーク溶接部に見 られ、LAH 溶接のレーザ溶接部または EB 溶接では見られなかったことから、アーク溶接時の熱 影響が腐食挙動に及ぼす影響が大きいことを示唆している。 電縫鋼管の溝状腐食の例のように、溶接時の熱サイクルによって MnS が析出し腐食の起点と なることはよく知られているが、ここではアーク溶接による多層盛溶接時のスラグ (FeO、SiO2、 MnO) 巻込みや層状の融合不良が選択的な腐食を促進させている可能性も含まれる。除去する必 要のない健全なスラグであってもその成分には MnO を含んでおり、イオン化傾向からも Mn は 鉄鋼の Fe に対して卑な位置にあることから、周囲の母材に対して選択医的に腐食することは容 易に想像できる。

今回用いた試験片では溶接方向が板厚方向となるため、この面が酸化性雰囲気の腐食環境下に 置かれた場合には、スラグ巻込みや層状の融合不良の部位がアノード固定されることで腐食は局 部的に板厚方向に進展する。すなわち、多層盛溶接においては溶接方向上面と溶接方向断面とで は、どちらの面が環境側に接するのかによって腐食挙動に異方性が表れることになる。

蓋溶接部に限らず構造物の端面にはこのような溶接方向断面が露出することは意外に多く、また、見落とされやすい部位でもある。そのため、溶接部の長期腐食挙動を評価する上では、健全な腐食試験片を用いた腐食挙動の評価に加え、実機で想定し得る溶接部断面における腐食挙動や 溶接による内部欠陥を見込んだ腐食挙動での評価も重要となることから、今回の試験結果は今後の容器設計及び製作技術に役立つ知見となった。



図 2.1-70 LAH 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工海水)


図 2.1-71 LAH 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工淡水)



図 2.1-72 EB 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工海水)



図 2.1-73 EB 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工淡水)

		LAH 試験片		<b>EB</b> 試験片			
浸漬溶液	N.	減肉量	平均	N.	減肉量	平均	
	INO.	(mm)	(mm)	INO.	(mm)	(mm)	
人工海水	LA-20	0.273		EB-20	0.309		
	LA-21	0.233	0.245	EB-21	0.308	0.291	
	LA-22	0.228		EB-22	0.256		
人工淡水	LA-23	0.164		EB-23	0.196		
	LA-24	0.149	0.160	EB-24	0.179	0.186	
	LA-25	0.167		EB-25	0.183		

表 2.1-29 重量測定による平均減肉量

# (3) 令和3年度 炭素鋼溶接部の酸化性雰囲気における浸漬試験の実施

# 1) 試験溶液

試験溶液は、令和2年度の試験と同様に pH=8.5程度の海水系水溶液と降水系水溶液とする。 海水系水溶液はASTM D1141相当の人工海水、降水系水溶液は NaCl:2.5×10<sup>-3</sup> mol と NaHCO<sub>3</sub>: 2.5×10<sup>-3</sup> mol に純水を加え1Lとした人工淡水を用いた。試験温度は既往の報告と比較するため 80℃とした。

#### 2) 試験片

腐食試験に供す試験片は、TIG 溶接で作製した溶接試験体から採取した。 溶接は板厚 32 mm の鋼板(溶接構造用圧延鋼材(SM570))にV溝開先を加工したものに、溶込み深さ10 mmの 部分溶込み溶接を行った。さらに実際の状態を模擬するため、図 2.1-74 に示すように溶接ビー ドが上面になるように試験片を切断加工した。今回の試験では実際の容器の状態を模擬するため 溶接表面側は研磨などの表面処理は行わず、試験片には圧延工程時に発錆した酸化被膜(ミルス ケール)が付着したままの状態にした。



(a) 腐食試験片の切断位置

(b) 腐食試験片外観写真

# 図 2.1-74 令和3年度の腐食試験片の切断位置

## 3) 浸漬試験

表 2.1-30 に試験ケースを示す。浸漬期間は 90 日、180 日、360 日間とし、重量・三次元形 状測定用試験片の他に腐食生成物の分析用として小試験片を各試験セルにつき 2 ピース追加した。

試験装置は図 2.1-75 に示すように、試験片の評価面を上にした状態で試験セルの底に配置した。これは令和2年度までの試験では試験セル内の試験片は縦置きに配置していたため、堆積性のある腐食生成物は重力によって試験セルの底に垂れ落ちてしまっていたが、今回製作している 実規模パッケージ容器の蓋溶接部は蓋板上面にあることから、実際に定置された状態を想定して 腐食生成物が蓋板上面に自然に堆積することを模擬している。

試験スケジュールは表 2.1-31 に示すように、すでに全ての試験ケースが開始されており試験 片の取出し及び重量・三次元形状測定、腐食生成物の分析は令和4年度に実施予定である。

試験溶液	試験片	試験温度	試験期間	試料数					
			90 日						
人工海水			180 日						
	SM570	80°C	360 日	・重量・三次元形状測定用×2					
	TIG 溶接	80 C	90 日	・腐食生成物分析用×2					
人工淡水			180 日						
			360 日						

表 2.1-30 試験ケース



(a) 浸漬試験装置模式図



(c) 重量・三次元形状測定用試験片



(b) セル内試験片配置(平面図)



(d) 腐食生成物分析用試験片

図 2.1-75 令和3年度の浸漬試験装置と試験片

試験セル	試験溶液	試験期間	試験開始日	試験終了日				
А	人工海水	260 日	D9 19 17	D / 19 19				
В	人工淡水	300 H	NJ.12.17	N4.12.13				
С	人工海水	190 日	D9 19 99	D4 C 91				
D	人工淡水	180 日	NJ.12.22	K4.6.21				
Е	人工海水	00 日	D4114	D4 4 15				
F	人工淡水	90 F	<b>n</b> 4.1.14	R4.4.15				

表 2.1-31 試験スケジュール

# 2.1.6 まとめと今後の課題

# (1) 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討について

溶接施工方法の検討では、TIG 溶接と高能率 MAG 溶接について容器に使用する材料である SM570 に対しての適用性を検討し、どちらの溶接方法でも問題なく施工できること、また品質面 に問題がないことを確認した。令和4年度に実施する蓋板との接合では溶接品質の優れる TIG 溶 接を採用しているが、高能率 MAG 溶接のメリットとして溶接時間の短縮が挙げられ、量産を想 定した場合の製作性や経済性の面で TIG 溶接の代替になり得る。

PWHT 施工方法の検討では、蓋溶接部の R 部に対して目標通りの加熱が可能か確認するため、試験体を製作して試験を実施した結果、いずれの均熱領域も目標とする保持温度に達しており、R 部に対するコイル設計が妥当であることを確認した。ただし、実機では1回で施工を完了させるためには設備的に難しことが懸念され、2回に分けて施工するなど令和4年度に向けた課題の検討が必要である。

非破壊検査方法の検討では、廃棄体パッケージ蓋溶接部に対する適用性を確認するため、蓋 上面からの探傷する CW 法と容器側面側から探傷するフェーズドアレイ法について確認試験を 実施した。CW 法は蓋板上面での探傷のため溶接の余盛やスパッタなどの影響を受けることから、 今回の溶接部に関しては容器側面側から探傷するフェーズドアレイ法が適切であることを確認し た。

伝熱解析の検討では、蓋板溶接後に残留応力の低減のために実施する PWHT による廃棄体 内部への熱影響が懸念されるため、断熱材(マイクロサーム)を設置した場合の伝熱解析を実施 し、容器内のドラム缶上部の空間を全て断熱材としたケースでは廃棄体到達温度が 150℃となり、 令和2年度に実施した伝熱解析の結果に比べて-87.2℃低減したことを確認した。熱影響が低減 した理由としては、断熱材自体の効果の他にドラム缶の掴み代の空隙(空気層)が断熱層として 働いたこと、高周波誘導加熱の採用によって総入熱量が低減したことが挙げられる。

#### (2) 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討について

水素ガスの発生抑制及び発生量の見積り方法に関する検討では、内部充填材として想定してい る OPC コンクリートからの水素ガス発生について検討し、セメントペースト同様に試料中に存 在する自由水量と高い相関関係であることが確認された。乾燥した OPC コンクリートからの水 素ガス発生については、使用する材料や配合の影響は小さく、乾燥後の自由水量は 0.5%程度で 水素ガス発生量は 0.0005 µmol/g(試料)/kGy であった。セメントの水和反応によって自由水 がセメント水和物に固定される高強度高緻密コンクリートのガス発生試験では、蒸気養生によっ て水素ガス発生量を低減するのみではなく、常温養生でも比較的短期間に水素ガス発生量が低減 することが確認された。高強度高緻密コンクリートの練り混ぜ後 8 日目には乾燥した OPC コン クリートと同程度の水素ガス発生量となることから、廃棄体パッケージ容器に廃棄体を収納した 後、後充填工法で水素ガス発生を抑制した廃棄体パッケージを製作できると考えられる。 γ 線が 照射時の環境温度が高くなるに従って、同一条件の試料からの水素ガス発生が増加することを確 認した。廃棄体パッケージの蓋部の溶接など一時的な加熱については問題にならないと考えられ るが、処分環境の温度が高くなることが予測される場合には事前に温度影響を考慮する必要があ ると考える。令和3年度に実施した試料中心部の吸収線量659kGy(吸収線量率5.1kGy/h)を 超える照射試験では、水素ガスの発生に加えて酸素の発生が確認され、吸収線量(吸収線量率) の増加に従って酸素の発生率が高くなることを確認した。高線量の廃棄体を収納する場合には、 酸素発生の影響についても検討する必要があると考える。γ線照射による圧力上昇挙動について は、400 kPa に到達するまで吸収線量の増加に伴い圧力が上昇し、圧力が一定値に収束する現象 は確認できなかった。

製作性に関する要素試験では、水分散逸量の推定に向けた手法を検討し、角柱供試体の水分散 逸試験の解析を実施するとともに、実規模内部充填材に使用したコンクリートの加熱処理による 影響評価を実施した。5時間昇温1時間保持の後自然放冷の条件で、200℃までの加熱に対して は圧縮強度及び静弾性係数が低下しないことを確認した。廃棄体パッケージの蓋部の溶接及び後 熱処理に伴う内部充填材の熱影響については、著しい力学特性の低下を懸念する必要が無いこと を確認した。

令和4年度は、引き続き水分逸散量及びガス発生量を見積もるための手法に関して検討を行い、 これまでに得られた実験結果の取りまとめを予定している。

# (3) 実規模大廃棄体パッケージの設計について

容器の概略仕様においては、使用する材料を SM490 から SM570 に変更し、一体型蓋構造を 10 mm の溶接深さで接合する。内部充填材はプレキャストコンクリートとし、溶接後に施工する PWHT 時の廃棄体への熱影響を低減するため断熱材を充填する仕様を検討した。

構造図の検討においては、容器と内部充填材とのクリアランスを5mmとし、製作時の加工 誤差を考慮した寸法公差を設定した。

上記の検討を踏まえ、規模大廃棄体パッケージの容器本体の製作に着手した。なお、本年度 は容器本体の溶接組みまでを行い、内容物の挿入と蓋板の接合は令和4年度に実施する。

#### (4) 実規模大廃棄体パッケージ容器の部品製作について

実規模大廃棄体パッケージ容器の部品製作では、容器胴部に使用する厚板の曲げ加工では、ス プリングバックを考慮した狙い値の設定やプレスによる減肉量など加工精度の管理を行うことで 精度の高い仕上りが可能となり、また、胴板同士の長手継手溶接では溶接治具(ストロングバッ ク、突っ張り棒)による溶接変形防止及び開先形状の最適化による変形抑制を行うことで、溶接 時の収縮、反り及び面内外への変形を防止し胴板の組立精度を確保した。

胴板同士の溶接後に底板及び十字鋼板を溶接し組み立てられた容器本体は、熱処理を施したの ち寸法検査を実施し、設定した寸法公差内で製作できていることを確認した。

このように、各工程で想定される技術課題を検討したうえで対策を講じたことで所望する寸法 精度で容器本体の製作が可能であることを実証した。

令和4年度では、収納物(内部充填材、模擬廃棄体、断熱材)を挿入したのち、蓋部の溶接接 合、PWHTを実施し、その際に予め設置した熱電対による温度測定を実施するとともに、課題の 抽出と対策の立案、施工した結果の検証など成果を取りまとめる。

# (5) 実規模スケール内部充填材の製作について

内部充填材の製作条件の検討では、形状を決定するうえで容器とのクリアランス及び廃棄体(ドラム缶)とのクリアランスを考慮する必要があり、内部充填材では、±3 mmの寸法誤差が生じると仮定し、各辺及び容器に対してそれぞれ 5 mmのクリアランスを見込むこととした。また、隅角部については容器の曲げ R の公差が R250±10 mm であることから、内部充填材は R260とすることで容器との干渉を避けた。十字鋼板と底板の接合部及び底板角部の溶接ビードについては、それぞれの箇所の溶接ビードとの干渉を避けるため、内部充填材の端面は C30 以上の面取りを施すこととした。廃棄体(ドラム缶)の把持部については、内部充填材の設置高さを廃棄体の上蓋より 150 mm 下にすることで対応した。

成形方法に関する検討では、製作時のハンドリング、乾燥時の水分の抜けやすさ、変形に伴う

影響を加味し、側面部及び底部をそれぞれ成形する方式(分割型)とした。内部充填材は複数の パーツに分割して製作するが、パッケージ内に収納する際はドラム缶収納スペースのずれ防止な どを目的に側面部のパーツ同士は固定用ボルトナットで一体化する構造としたが、底板部も含め た一体化の固定方法が理想であることからさらに検討が必要である。

上記の検討結果を踏まえて内部充填材の型枠を設計し、容器の1区画分(3パーツ)を製作した。脱枠後の外観観察では、充填不良の箇所はなく仕上がりは良好であった。寸法測定の結果、設定した許容範囲内(設計寸法±3mm)で成形できていることを確認した。

乾燥工程時の質量及び寸法測定では、100℃で14日間乾燥させたあとの質量と寸法の変化を測定したところ、質量変化率は側面部で-3.6%、底板部で-3.9%であり、所定の寸法精度内で製作できていることを確認した。乾燥工程後の外観では、側面部上段の内部充填材の外側下部に幅0.05 mmのひび割れが一か所だけ確認されたが、当該箇所はハンドリング用のパレットに面した位置であり、内部充填材の自重により拘束されたため乾燥収縮時にひび割れが生じたものと考えられる。

模擬廃棄体の製作では、廃棄体パッケージへの挿入時におけるハンドリングなどの確認を目的 とした重量 430 kg 程度とした均質固化体 (セメント固化体)を模擬した廃棄体を1体製作した。

#### (6) 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価について

令和2年度から継続している360日浸漬試験の結果から、LAH 溶接のような多層盛されたア ーク溶接部はある条件下(酸化性雰囲気の人工海水)の場合に選択的に腐食されることを確認し た。多層盛溶接部では前層の表面に酸化被膜が生成した状態で次の層が溶接されることで融合不 良が発生しやすく、腐食環境下では選択的な腐食を生じやすい部位であることから、溶接部の長 期腐食挙動を評価する上では、健全な腐食試験片を用いた腐食挙動の評価に加え、実機で想定し 得る溶接部断面における腐食挙動や溶接による内部欠陥を見込んだ腐食挙動での評価も重要とな るため、今回の試験結果は今後の容器設計及び製作技術に役立つ知見となった。

令和3年度から開始した溶接部の浸漬試験では、実機の状態を模擬するため酸化被膜が付着したままの試験片を評価面である溶接部を上向きにした状態で浸漬試験を開始した。試験期間は90日、180日、360日で令和4年度に順次試験が終了する。酸化被膜が付着したままの試験片を用いることで、酸化被膜が付着したことによる影響や腐食生成物の堆積による腐食挙動の影響などを確認するとともに、試験中の水溶液の水質変化や取出し後の腐食生成物の分析を実施することで、より詳細な腐食挙動に関する知見とデータの拡充を図る。

参考文献

- 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-,FEPC TRU-TR2-2005-02, JNC TY1400 2005-013, 2005.
- 地層処分研究開発調整会議,地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~令和 4 年度), 平成 30 年 3 月 令和 2 年 3 月改訂, 2020.
- 原子力発電環境整備機構,包括的技術報告:わが国における安全な地層処分の実現―適切なサイ ト選定に向けたセーフティーケースの構築―,NUMO-TR-20-03,2021.
- 原子力発電環境整備機構,包括的技術報告 付属書 4-23 廃棄体パッケージの閉鎖後長期の耐食 性評価,2021.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発 報告 書,2019.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発 報告 書, 2020.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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・処分に関する技術開発 報告 書,2021.

日本道路協会,道路橋示方書・同解説〈2〉鋼橋・鋼部材編,2017.

- 金他, すみ肉溶接で生じる面外変形の高精度予測, 溶接学会論文集, 第23巻, 第3号(2005)
- 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構、平成28年度 地層処分技術調査等事業 処分シ
- ステム評価確証技術開発 報告書、平成 29 年 3 月
- 日本機械学会, 伝熱工学資料, 改訂第5版, 2009
- Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B. (ed.), A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, Boca Raton: Crc Press, 2016.
- 郭 度連, 國府 勝郎, 宇治 公隆, コンクリートの乾燥下における水分の存在状態および経時変化,コンクリート工学論文集, 第16巻, 第3号, pp.1-10, 2005.
- Farhataziz, Rodgers, M. A. J., Radiation chemistry-principles and applications, VCH Publishers, pp.314, 1987.
- Wada, Y., Kani, Y., Ishida, K., Ota, N. and Ueno, M., Radiolytic hydrogen evolution in a closed vessel, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.55, pp.1481-1489, 2018.
- 独立行政法人原子力安全基盤機構,均質・均一固化体及び充填固化体の廃棄のための確認方法について(一部改正)、JNES-SS レポート、JNES-SS-0801,2008 年 4 月.
- Son, H. and Hosoda, A., Detection of Microcracking in concrete subjected to elevated temperature at very early age by acoustic emission, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 8, No. 2, 201-211, 2010.

# 2.2 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

2.2.1 はじめに

TRU 廃棄物の地層処分における安全評価において、高い被ばく線量を示す核種は I-129、Cl-36、Se-79を始めとした陰イオン核種であることが、第1次 TRU レポート(電気事業連合会・ 核燃料サイクル開発機構,2001)、第2次 TRU レポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発 機構,2005)において示されており、特に I-129 においては、レファレンスケースに於ける最大 被ばく線量が約2 $\mu$  Sv/y と、安全性の目安として設定された 10 $\mu$  Sv/y に近い値を示していた。

これら陰イオン核種の半減期は比較的長く、完全閉じ込めや移行遅延による減衰効果が望めないことに加え、地質媒体や人工バリア材への収着性に乏しく移行経路での濃度低減効果にも限界があることが、他の核種と比較して高い被ばく線量を示す原因となっており、近年の技術開発成果を受けて原子力発電環境整備機構(NUMO)が公表した包括的技術報告書(以下、NUMO-SCという)(原子力発電環境整備機構,2021)における安全評価でも、深成岩類/低 Cl:濃度地下水の場合に、I-129 からの最大被ばく線量が約 2 µ Sv/y と評価されている。

第2次TRUレポートで実施された安全評価と同様の条件で、地質媒体の透水量係数が高い側 に分布する事を想定したバリエーションケースについて評価した結果では、廃棄体からのI-129 の浸出期間が短い場合に、最大被ばく線量が目安とした10µSv/yを上回る場合があることが分 かってい(図 2.2-1)。

その他の陰イオン核種についてもその性質から同様の傾向にあることは明らかであるため、安 全評価上、高い被ばく線量を示す核種への対策としては、陰イオン核種の影響を低減させる技術 の開発が必要と考えられる。





これらのうち、I-129 については、その多くが核燃料再処理施設の燃料溶解工程等で発生する オフガス中のI-129 を多孔質アルミナを担体として硝酸銀を添着させたフィルター材(銀吸着 材:AgA)に吸着させ、AgIの形態で捕集した、使用済みフィルター(廃銀吸着材:グループ 1)から放出される。

レファレンス技術とされている廃銀吸着材をセメント固化する技術では、AgI が還元性雰囲気 下で分解しやすい性質から、I-129 が地下水との接触に伴い短期間に放出されるため、その対策 として、廃棄体からのヨウ素の放出抑制によって被ばく線量を低減させる技術として、アルミナ HIP 固化体及び BPI ガラス固化体の開発が進められている(Idemitsu and Sakuragi, 2015; 原 環センター, 2018)。

これらは、I-129を、それぞれアルミナマトリクス及び鉛、ビスマス、亜鉛を主成分とする低 融点ガラスマトリクスによって閉じ込め、放出率を低減する技術であり、難溶性のマトリクスと 地下水との接触に伴って I-129 が徐々に放出されるようデザインされた技術である。

I-129 は廃銀吸着材に含まれるほか、低レベル濃縮廃液を固化した廃棄体(グループ3)にも含 まれている。また、その他の陰イオン核種はグループ3に含まれるほか、放射化金属廃棄物(グ ループ2)、再処理工場の操業廃棄物等からなるその他の固化体(グループ4)にも含まれており、 その形態も様々であることから、上述のI-129 代替固化のような特定の廃棄物を対象とした代替 技術による対策を取ることが困難であるため、地質媒体の移行遅延効果を補うために人工バリア における移行遅延効果を持たせる観点から、地層処分研究開発に関する全体計画(平成30年度 ~令和4年度)(以下、全体計画という)(地層処分研究開発調整会議,2020)に盛り込まれた計画 に従って、陰イオン核種に対する対策として、吸着材に関する近年の研究開発動向について調査 し、有望な技術の探索を実施している。

## 2.2.2 各技術への要求

#### (1) ヨウ素固定化技術への要求

前項で述べたとおり、I-129 については処分場周囲の地質媒体の透水性が高い場合では、最大線量が目安線量の10µSv/yを上回る可能性があり、I-129の特性から、その対策として、全体計画においても、廃棄体からのヨウ素の放出を抑制する技術(ヨウ素固定化技術)の開発が示されている(地層処分研究開発調整会議,2020)。

ョウ素固定化技術への目標としては、固化体に求められる性能、および地層処分の安全性の説明、及び固化体製造に於ける要求などの観点から、表 2.2-1 に示す各項目を定めて技術開発を進めている。

要求項目	目標	説明				
固化体の性能	放出フラックスが小さい	地質媒体の透水性が高い場合でもレファ				
	(放出期間 10 万年)	レンスケースと同等以下の最大線量を保				
		てる(図 2.2-1)放出期間				
説明性	長期間のヨウ素放出挙動に関	して、説明性の高い予測がでること				
処分環境への適用性	処分場周囲の温度、酸化還元電位、地下水組成等の環境に対して十分な					
	耐性があり、かつ放出フラッ	耐性があり、かつ放出フラックスの増大が十分に小さいこと				
2次廃棄物の発生抑制	固化工程でのヨウ素の放出	ヨウ素固定化処理の工程で 5%以上のヨウ				
	が十分小さい(固化体への	素を含む2次廃棄物が発生すると、最大線				
	捕集率 95%以上)	量の低減効果が得にくくなる				
その他	再処理工程への親和性及び経	济性				

表 2.2-1 ヨウ素固定化技術への要求

# (2) 陰イオン吸着材への要求

はじめに 2.2.1 項で述べたとおり、グループ 1 廃棄物から放出される I-129 を除く陰イオン核 種については、その廃棄物の種類および固化方法が複数あり、その全てに対して固化方法を開発 することが現実的ではないことから、令和2年度から4年度の3年計画で、陰イオン核種に対す る収着性を有する吸着材を探索し、その性能及び地層処分への適用方法を検討することとしてい る。陰イオン吸着材に関しては、1990年代に地層処分への適用性について検討された経緯があ り、その時点で開発されていた吸着材では、地層処分への応用は現実的ではないとされていた。 しかし、その後の水質・土壌の改良技術の開発等の進展などから、最新の技術動向について調査 するとともにその適用のための処分概念について検討することが、全体計画に記載された(地層 処分研究開発調整会議,2020)。

そこで、本開発においては、TRU 廃棄物の安全評価において高い被ばく線量を示す、I-129,Se-79,Cl-36,Tc-99 及び,Mo-93 を対象として、これらの核種にたいして TRU 廃棄物の地層処分にお いて想定される還元雰囲気、および廃棄体化の際や処分坑道の構築に用いられるセメント系材料 の影響を受けたアルカリ性地下水環境への適用が望める可能性のある吸着材を探索することとし た。吸着材に求められる特性として

- ① 対象核種に対する吸着性をもつこと
- ② 地層処分において想定される化学環境(地下水組成/pH/Eh/温度)における耐久性及び安定 性を有すること
- ③ 吸着材を使用可能な人工バリア構成が実現可能なこと

を念頭に調査を進めている。

#### 2.2.3 HIP 固化技術の開発

#### (1) HIP 固化体のヨウ素浸出特性(長期浸漬試験の継続結果)

これまでの長期浸漬試験の結果は、固化体からのヨウ素の規格化浸出量 NL(I)は式(2.2-1)で 示されることを示している。

# $NL(I) = k\sqrt{t}$ . . . . . . (2.2-1)

ここでtは浸漬期間、kは比例定数である。

令和3年度も、表2.2・2 に示す HS 濃度および pH 調整方法の異なる各試験体の長期浸漬試験 を表2.2・3 に示す方法で継続し、図2.2・2 に示すようにこのトレンドが継続していることを確認 した。ヨウ素の放出は、固化体表面からの HS の浸透と AgI と HS との反応による Ag2S および I・の生成、生成した I・の固相表面への移動の各プロセスからなるものと考えられるが、ヨウ素の放 出が式(2.2・1) に従うことから、これらのうち HS の浸透及び、I・の移動が拡散プロセスである 可能性が高いことを示している。

#### (2) HIP 固化体のヨウ素放出挙動モデル

これまでの検討では、HIP 固化体からのヨウ素の溶出挙動を、セルオートマトン法を用いて、 溶液の浸入、AgI 溶解と Ag<sub>2</sub>S への変化による体積収縮及び新たな溶液浸入経路の形成といった 現象を組み合わせて解析し、濃度や pH の影響を説明し、時間の平方根則に従ってヨウ素が放出 する状況を示した(原環センター, 2018)が、ヨウ素放出のトレンドは再現できたものの、その 絶対値を再現するためには、HS 及び I の拡散係数やアルミナの溶解速度等のパラメータを仮定 する必要があった。また、新たに発生する侵入経路に関しても、これまでの浸漬試験後の固化体 の分析からはその変化に関するデータを取得できていないなど、説明性を高める面では多くの問 題があった。

そこで、(1)で示したように、ヨウ素の放出に係る物質移行が拡散挙動と考えられることに着目 し、より説明性の高いヨウ素放出挙動モデルの構築を試みることとした。

これまでの浸漬試験における試験後の固化体内のヨウ素濃度の分布は、図 2.2-3 に示すとおり、 接液面側の黒変部と、内部の未反応部との間でヨウ素の濃度に大きな差が生じており、またそれ ぞれの領域ではヨウ素の濃度勾配が生じていない(観察できない)ことが分かっている。そこで、 HS・の供給及び I・の放出によって黒変部と未反応部との境界面が移動するものとして、この時の 固化体内の状態と時間 t 経過後の固化体内の状態とを図 2.2-4 のように模式化した。

試験 番号	狙い	液性	固化体	経過日数*1 (d)	状況
12-1		純水		$2,217 \\ 92^{*2}$	継続*2
12-2	代表的な地下水環境 下での挙動把握	模擬降水系地下水	アルミナ 90%	2,127 *3	終了*3
12-4		ベントナイト平衡水		1,947	継続
12-3b	IIC油中で留っても	pH12.5 (Ca(OH) <sub>2</sub> ) [HS <sup>-</sup> ] = $3 \times 10^{-2}$ M		1,556 *3 $(2,127$ *4 $)$	終了*3
15-1	HS 濃度彰響の把握及 び Ca 共存効果の 確認	pH12.5 (NaOH) [HS·] = $3 \times 10^{-4}$ M	アルミナ 90%	$1,542^{*3}$	終了*3
15-2	н <del>н</del> ф <b>г</b> л	pH12.5 (NaOH + CaCl <sub>2</sub> ) [HS <sup>-</sup> ] = $3 \times 10^{-3}$ M		1,632	継続
16-1	ジルコニウム HIP 固化体の試験	pH12.5 (NaOH) [HS <sup>-</sup> ] = $3 \times 10^{-3}$ M	Zr/模擬 廃銀吸着材 95/5	22	今年度 開始

表 2.2-2 浸漬試験条件の一覧

\*1 2021年12月28日時点の経過日数を示す。

\*2 2021 年 9 月 29 日に溶液交換して、あらためて開始。

\*3 2021 年 9 月 29 日に浸漬終了。

\*4 液入れ替え前の 12-3 ([HS·] = 3×10·3 M) も含めたトータルの日数。

表 2.2-3	浸漬試験万法と分析項目

項目	条件
液性	表 2.2-2 に示したものとする No.15-1 については、液の入れ替えを毎月行う
試験雰囲気	低酸素 (<1 ppm) の N <sub>2</sub> 雰囲気グローブボックス内 室温とする
測定項目	Eh, pH 及び溶液中の Al, I 濃度
測定及びサンプリング頻度	各試験につき1回/月(約30日ごと)
サンプリング量	5 mL を採取(Al, I 分析用)
分析方法(Al, I)	ICP-MS



図 2.2-2 HIP 固化体の長期浸漬試験結果



図 2.2-3 浸漬試験後の HIP 固化体内のヨウ素の濃度分布 (上) SEM 組成像,(下) EPMA のヨウ素の元素マッピング結果 (原環センター, 2016)



図 2.2-4 浸漬試験体の断面の元素分布観察結果から考えられるヨウ素放出現象の模式図

ここで、時間 t までのヨウ素の規格化浸出量 NL(D)は、前出のとおり

$$NL(I) = k\sqrt{t} \qquad (2.2-2)$$

で示すことができる。一方、図 2.2-4 の固化体内の濃度プロファイルから、時間 t までの単位面 積あたりのヨウ素放出量は、

$$\frac{M_t}{A} = \sqrt{(2C_{ini} - C_s)D \cdot C_s \cdot t} = \sqrt{(2C_{ini} - C_s)D \cdot C_s} \times \sqrt{t} \qquad (2.2-3)$$

で示される。ここで(1)は規格化浸出量を示す式であるため、式(2)の右辺を固化体内の固化体内のヨウ素含有率fで除して単位を揃えると、比例定数kを式(3)で示すことができる。

$$k = \frac{1}{f} \sqrt{(2C_{ini} - C_S)D \cdot C_S}$$

...(2.2-4)

この式から拡散係数 Dは

$$D = \frac{(kf)^2}{(2C_{ini} - C_S) \cdot C_S} \qquad \cdots \qquad (2.2-5)$$

によって算出できる。このとき、拡散係数 *D*を除く各パラメータは、固化体の初期濃度および固 化体内の浸漬試験前後の濃度プロファイルから求めることができる。また、固化体の観察結果か ら AgI と HS<sup>--</sup>との反応はマトリクスであるアルミナの溶解反応と比較して十分に速いことから、 拡散係数 *D*をほぼ一定として取り扱うことができるものと考えられる。

## (3) HIP 固化体のヨウ素放出挙動モデルの検証

(2)で示したヨウ素放出挙動モデルを、これまでの試験結果を基に検証する。式(2.2-3)および 式(2.2-4)内の各パラメータを、これまでの浸漬試験条件から表 2.2-4 及び表 2.2-5 のとおり整 理した。

これらの値を用いて、これまでの浸漬試験結果を基に、前述の式(2.2-5)の分子及び分母を軸 にとって、傾きが拡散係数 *D*となるようにプロットすると、図 2.2-5のようにアルミナの溶解に 対して抑制的なグループ(低 pH または Ca 添加)と、それ以外とで、おのおのほぼ一定の値をとる

パラメータ	意味	典型値					
К	NL(I)を g/m <sup>2</sup> で整理した際の 比例定数 (g/m <sup>2</sup> / d <sup>0.5</sup> )	浸漬試験条件による					
F	固化体中のヨウ素含有率 (wt/wt)	0.01					
Cini	空隙体積に対する固化体内初期 ヨウ素濃度 (g/m <sup>3</sup> )	$0.038 \text{ g} \div (0.05 \times 10^{-6} \text{ m}^3) = 7.6 \times 10^6$					
$\mathbf{Cs}$	空隙体積に対するヨウ素の 飽和溶解濃度 = 2[HS <sup>-</sup> ] (g/m <sup>3</sup> )	$7.62\! imes\!10^2$					
D	空隙内拡散係数 (固化体内見かけ拡散係数) (m <sup>2</sup> /d)	未知数とする					

表 2.2-4 溶解・拡散モデル式におけるパラメータ

	試料	固有	固化体条件		浸漬溶液条件		導出値		実験値		算出値	
分類 <sup>*1</sup>	No.	f	Cini (g/m <sup>3</sup> )	pН	pH 調整	[HS <sup>-</sup> ] (M)	Cs (g/m <sup>3</sup> )	(2Cini-Cs) *Cs	k	(kf) <sup>2</sup>	Dcalc (m <sup>2</sup> /d)	Dcalc (m <sup>2</sup> /s)
0/8/-/50	10-1	0.05	3.80E+06	8	—	0	1.20E-03	9.12E+03	0.265	1.76E-04	1.93E-08	2.23E-13
0/8/-/90	12-1	0.01	7.60E+05	8	—	0	1.20E-03	1.82E+03	0.582	3.39E-05	1.86E-08	2.15E-13
0/8/-/90	12-2	0.01	7.60E+05	8	—	0	1.20E-03	1.82E+03	0.628	3.94E-05	2.16E-08	2.50E-13
0/8/-/90	12-4	0.01	7.60E+05	10	—	0	1.20E-03	1.82E+03	0.604	3.65E-05	2.00E-08	2.31E-13
-3/12.5/Na/90	11-1	0.01	7.60E+05	12.5	NaOH	3.00E-03	7.62E+02	1.16E+09	160	2.56E+00	2.21E-09	2.56E-14
-3/12.5/Na/90	15-1	0.01	7.60E+05	12.5	NaOH	3.00E-04	7.62E+01	1.16E+08	78.2	6.12E-01	5.28E-09	6.11E-14
-3/12.5/Na/90	9-1	0.01	7.60E+05	12.5	NaOH	3.00E-03	7.62E+02	1.16E+09	114	1.30E+00	1.12E-09	1.30E-14
-3/12.5/Na/0	9-3	0.10	7.60E+06	12.5	NaOH	3.00E-03	7.62E+02	1.16E+10	162	2.62E+02	2.27E-08	2.62E-13
-3/8/Na/90	9-2	0.01	7.60E+05	8	NaOH	3.00E-03	7.62E+02	1.16E+09	30.4	9.24E-02	7.98E-11	9.24E-16
-3/12.5/Ca/90	12-3	0.01	7.60E+05	12.5	Ca	3.00E-03	7.62E+02	1.16E+09	53.8	2.89E-01	2.50E-10	2.89E-15
-2/12.5/Ca/90	12-3b	0.01	7.60E+05	12.5	Ca	3.00E-02	7.62E+03	1.15E+10	96.1	9.24E-01	8.01E-11	9.28E-16
-4/12.5/Ca/90	15-2	0.01	7.60E+05	12.5	Na+Ca	3.00E-03	7.62E+02	1.16E+09	53.8	2.89E-01	2.50E-10	2.89E-15

表 2.2-5 ヨウ素放出モデル検証のためのデータ整理結果

\*1 試験条件で分類: ①/2/3/④

① HS 濃度条件 (-3 乗等オーダーを示し、・は無添加)

 $2 \, \mathrm{pH}$ 

③ pH 調整剤として Ca: Ca(OH)2 または Ca が含まれる、Na: NaOH のみ

④ アルミナ混合率(%)



図 2.2-5 ヨウ素放出モデルによる各種浸漬試験の整理結果

ことが明らかになった。試験条件によって *D*が一定の値に収束することは任意の時間 t までの ヨウ素の放出量を式(2.2-2)または式(2.2-3)で算出することが可能であることを示している。

このモデル化では初期のヨウ素含有率、及び空隙水中のヨウ化銀の飽和溶解度等、実験条件から設定可能な定数を用いており、フィッティングパラメータを用いていないことから、理論式として取り扱うことが可能である。今回は拡散係数を一定と仮定し、ヨウ素の拡散を念頭にモデル化しているが、HS・の固化体内部への拡散について厳密にモデル化していないため、前述の通り低 HS・濃度のグループとそれ以外とが異なるプロットとなっている可能性がある。また、表 2.2・5 をよく見ると、アルミナ添加量の多少および pH の高低で拡散係数の算出値が異なっていることが分かる。これは初期の空隙構造によって拡散係数 Dの実数が異なる可能性を示すものであることから、固化体の初期構造の影響およびアルミナ溶解に伴う空隙量の変化についても検討していくことが必要と考えられる。

#### (4) HIP 固化技術のまとめ

アルミナ HIP 固化体の環境影響評価のために継続してきた長期浸漬試験は、引き続きこれまで と同じ傾向を示した。長期間経過して安定した挙動が見られたので一部は終了した。

アルミナ固化体のヨウ素放出挙動について、溶液浸入挙動などの実験事実をもとに、AgIの溶 解と溶解したヨウ素の空隙内拡散を基礎としたヨウ素放出モデル式を導いた。その結果、ヨウ素 放出速度は時間の平方根に比例すること、HS-濃度の効果も同時にモデル式内で考慮できること が確認され、実験結果により検証することができた。ただし、拡散係数の評価が課題として残さ れた。

本年度の成果を受けた 2.2.2 項で述べたヨウ素固定化技術への要求に対する充足度を表 2.2-6 に示す。(3)で述べたとおり、課題は残るものの、ヨウ素の放出挙動をフィッティングパラメータ を用いずにモデル化できたことから、放出挙動の説明性が向上したと考えている。

要求項目	充足度	説明	残された課題				
地質環境が好ましくない場合でもヨウ素1290	)影響が高	まらない					
・放出フラックスが十分小さい(放出期間)	0	極端な高pHおよび高HS・環境を除け ば目標とした10万年を達成できる見 込み	・実地下水での確認は必要 ・pHへの依存性に関するデー タが不足				
<ul> <li>・放出挙動の説明が可能(モデル化)</li> </ul>	0	・ヨウ素放出挙動を表現できる理論式 を提案した。	・pHおよびCa等、アルミナの 溶解に係る現象の反映				
・処分環境への適用性	0	極端な高pHおよび高HS・環境を除け ば目標とした10万年を達成できる見 込み	・シンプルな液相での浸漬試 験結果から環境的要請を推 定しているので、想定される 地下水環境や人エバリア由 来の間隙水組成でのデータ が必要				
二次廃棄物の発生等による新たな廃棄物を生	主み出さな	L V					
固化工程でのヨウ素放出がない/十分少な い	Ø	廃銀吸着材をカプセルに封入し、HIP 固化するため、2次廃棄物および固化 工程でのヨウ素の揮散の可能性がな い	・再処理工程に於ける廃棄物 処理への適用性 (スケールアップにおける課 題/高圧ガス対策)				
その他の課題							
再処理工程に於ける廃棄物処理への適用 性	・固化体(	のスケールアップにおける課題 ス対策					

表 2.2-6 HIP 固化技術への要求に対する充足度

# 2.2.4 BPI ガラス固化技術の開発

#### (1) BPI ガラス固化体の長期浸漬試験結果からのヨウ素放出挙動の現象仮説

これまでの長期浸漬試験の結果から、図 2.2-6 に示すように、ホウ素の放出に対してヨウ素が 調和的に放出される液相の条件と、ヨウ素の放出が抑制的となる条件とがあることが分かってい る。前者は主にベントナイト平衡水、模擬地下水等、浸漬液に炭酸成分を含む場合であり、ガラ ス表面には主にハイドロセルサイト(Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)からなる変質層が生成していることが特 徴であるのに対して、後者はイオン交換水や HS を含む溶液など、鉛との反応性の低い液相に浸 漬した場合であり、表面に変質層を形成しないか、極薄い変質層が膜状に形成することが特徴で ある(原環センター,2021)。



図 2.2-6 BPI ガラスの浸漬試験結果の整理 (原環センター.2021)

また、地下水に含まれる成分と BPI ガラスに含まれる成分との反応を Geochemical Work Bench を用いて幅広く解析し、反応によって析出層を形成する可能性がある成分として硫黄 (HS<sup>-</sup>)とリン酸とを抽出し、それらを含む浸漬液への浸漬試験を実施したところ、ガラス表面に 薄い変質層が形成され、ヨウ素の放出がホウ素の放出に対して抑制的となることが分かった。 さらに、X線励起光電子スペクトル分析(以下、XPSという)による各元素の結合エネルギ ー、X線回折(以下、XRDという)および中性子線回折から得られた各構造因子、B-11 核磁 気共鳴スペクトル分析(以下、NMRという)による配位構造等から、これまでに逆モンテカル ロ(以下、RMCという)法で構築した BPI ガラスの微細構造では、ヨウ素は主に鉛原子の近傍 に配位していることが分かっている。

これらに加えて、浸漬試験で生成した変質層の厚さは、溶出量から推定したホウ素の溶出領域 の厚さとほぼ一致しており、この結果は、ガラス表面への生成物の沈澱を抑制する目的で実施し たマイクロリアクタを用いた浸出試験でも同様であり、ハイドロセルサイトの生成が溶出成分と の反応ではなく、ガラス層との反応によることが推定された(原環センター,2018)。 これらを受けて、BPI ガラス固化体からのヨウ素放出に係る現象モデルについて、 図 2.2-7 に示すように、地下水成分との反応によるホウ素の溶解と、地下水成分と鉛との反応 (溶解および変質層の生成)及び、それらに伴うヨウ素の放出の各過程を通じるという仮説を提 案した(原環センター,2021)。



図 2.2-7 BPI ガラスのヨウ素放出に関する現象仮説

## (2) ガラス溶解の素過程の検証のための浸漬試験

(1)で述べたように地下水との反応に伴う BPI ガラスからのヨウ素の放出過程に関しては、地下水中の炭酸及び重炭酸との反応によりハイドロセルサイトからなる変質層を生成し、ホウ素とヨウ素とが調和的に溶解する場合と、変質層を形成しないか極薄い膜状の変質層を形成してヨウ素の放出が抑制的になるケースとが観察されている。

一般的な地下水の組成を考えた場合、炭酸イオン、重炭酸イオンを含まないケースは稀である こと、TRU 廃棄物の地層処分で緩衝材として用いられるベントナイトには随伴鉱物としてカル サイト、ドロマイト等の炭酸塩鉱物が含まれるっこと、及び人工バリア材や廃棄物の固化材等に 用いられるセメント系材料には、一般的に混合材として石灰石粉末を混合することが多いことを 考慮すると、上記のうち変質層を形成するケースを主なケースと想定して、ヨウ素の放出過程を モデル化することが有効と考えられる。

一方で、ガラスの溶解の素過程を理解し、前述の溶解過程に関する現象仮説を検証する観点からは、変質層を形成しない場合についても、ホウ素が溶出した時のガラス構造の変化の有無についても十分な知見を得ることが重要と考えられる。

そこで、変質層を形成するケースとして、ベントナイト平衡水への浸漬試験を継続するととも に、変質層を形成しないケースとして種々の濃度のNaCl溶液への浸漬試験を実施した。

1) ベントナイト平衡水への長期浸漬試験(3650日及び3730日)

浸漬試験の条件および浸漬液の分析結果をそれぞれ表 2.2-7 及び表 2.2-8 に示す。表 2.2-8 に 示すとおり浸漬液には炭酸イオン(無機炭素)が含まれており、これによって浸漬後のガラス表 面にはハイドロセルサイトの変質層の生成が見られる。

浸漬試験後の試験体の外観を図 2.2-8 に浸漬後の試験体の外観を示す。試験体表面は白色に変 色していたが、膨潤や溶解による体積減少等は観られなかった。またこの試験体の XRD の結果 からは、図 2.2-9 に示すとおり、結晶性の悪いスメクタイトと考えられる低角側(5-10°)のブ ロードなピークと、ハイドロセルサイトのピークとが観察された。また、3650 日間浸漬した試験

	項目	条件					
	固液比	10 mL/g					
固相	ガラス	約 1×2×0.5 cm(約 7g)					
	ベントナイト平衡水						
远去	浸頂液	(クニゲル V1/イオン交換水 = 1/50 : 1 ヶ月浸漬)					
们又个日	温度						
	初期 Eh/還元剤	-300~-200mV/電解鉄(浸漬液量の約 1wt%添加)					
	気相	低酸素雰囲気					
	試験期間	3,650 日					
	分析項目	液相:I、 B、 Pb、 Zn、 Bi、 Fe、pH*、Eh*					
-t- TT							

表 2.2-7 ベントナイト平衡水中での長期浸漬試験条件

\*: pH、Eh は定期的に測定する。その他の分析項目は試験期間終了後に実施する。

表 2.2-8 ベントナイト平衡水の組成(浸漬開始時)

Na	K	Ca	Si	Al	Mg	IC	Cl-	$\mathrm{SO}_{4^{2^{-}}}$	pН
mg/L	-								
95.0	1.14	1.82	32.6	13.1	2.85	27.9	1.34	59.9	10.1





図 2.2-8 長期間ベントナイト平衡水に浸漬した試料の外観



図 2.2-9 ベントナイト平衡水に浸漬した試料の XRD

体の表面近傍の断面を透過型電子顕微鏡(以下、TEM という)によって分析したところ、図 2.2-10 に示すように、表面近傍でスメクタイトに帰属する回折が、また、表面の板状結晶および内部の 結晶部分からはハイドロセルサイトとの面間隔と一致する回折が、それぞれ観察された。



図 2.2-10 3,650 日浸漬した試料の TEM と電子線回折



規格化浸出量の経時変化(長期浸出試験:ホウ素)

図 2.2-11 ベントナイト平衡水中でのホウ素の規格化浸出量の経時変化



図 2.2-12 ベントナイト平衡水中でのヨウ素の規格化浸出量の経時変化



図 2.2-13 ベントナイト平衡水への浸漬試験でのホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較

図 2.2-11 及び図 2.2-12 に、浸漬期間 3730 日までのホウ素及びヨウ素の規格化浸出量の変化 をそれぞれ示す。3650 日のヨウ素の浸出量を除いては、これまでのトレンドが継続していた。 また、ホウ素とヨウ素との規格化浸出量の関係は図 2.2-13 に示すように、3650 日を除けば概ね 調和的であったが、ホウ素の浸出量の増加(浸漬期間の延長)に伴ってヨウ素の規格化浸出量が ホウ素のそれと比較して小さくなる傾向が見られた。この原因は、図 2.2-14 に示す浸漬試料断 面の走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光(以下、SEM-EDS)分析結果から読み取れ るように、変質層内部にガラス内部ほどの濃度ではないがヨウ素が含有されていることから、ホ ウ素が放出された領域(変質層)の厚さの増大に伴って、変質層内のヨウ素の移行に時間を要す るようになったことが考えられた。

このような挙動については、現状、ヨウ素放出モデルで考慮していないが、ヨウ素の放出フラ ックスの低下に関しては、安全評価におけるヨウ素の被ばく線量の観点からは考慮しないケース の方が保守的な結果を与えるものであるため、今後より長期の挙動を確認するとともに、その反 映の必要性についても検討する必要がある。



3650days-CS(5)

図 2.2-14 ベントナイト平衡水に 3650 日間浸漬した試料の SEM-EDS

# 2) NaCl 溶液への浸漬試験

ョウ素の溶出がホウ素の溶出に対して抑制的になるケースについて、その現象を把握し、表面 近傍でのガラス構造を推定することを目的として、NaCl溶液への浸漬試験を実施した。浸漬試 験の条件を表 2.2-9 に示す。

201 日浸漬後の試験体の XRD 分析結果を 2009 年度に実施した分析の結果とともに図 2.2-15 に示す。2009 年度に浸漬後大気化で保管した試験体の分析によって検出されたナトリウムと鉛の炭酸塩 (NPC) は検出されなかった (大気との反応で生成したものと考えられる)。

項目		浸漬条件			
液固比		10 ml/g			
固相	ガラス	BPI ガラス固化体(鉛丹使用)、約 10×20×5 mm(約 7 g)			
液相	浸漬液	NaCl 水溶液(濃度:0.05mM、0.5mM、5mM、50mM、500mM)			
気相		低酸素雰囲気			
試験数		・各濃度につき n=2 で実施・計 10 個			
固相分析時期		・200 日を目処に、各濃度につき1個分析する。→201日で採取			
		<ul> <li>・残りの1個については、上記分析結果を見て判断する。</li> </ul>			
液相分析項目		① 液相の pH、Eh、温度 ② 液相化学成分(I、 B、 Pb、 Zn、 Bi、 Fe)			

表 2.2-9 NaCl 水溶液浸漬試験条件

\*: pH、Eh は定期的に測定する。その他の分析項目は試験期間終了後に実施する。



図 2.2-15 NaCl 水溶液に浸漬した試料の XRD

一方で、鉛の水和酸塩化物(lead oxide chloride hydrate: LOCH)と考えられるピークが低濃 度の NaCl 溶液に浸漬した試料で確認できた。また、500mM の鋭いピークは NaCl と考えられ た。図 2.2-16 に 0.5mM—NaCl 溶液に浸漬した試験体の光学顕微鏡及び SEM 像を示す。表面 に厚さ約 50µm の変質層が確認されたが、ベントナイト平衡水等に浸漬した試験体のハイドロ セルサイトからなる変質層とは異なり、表面に緻密に生成している様子が確認できた。この層の SEM-EDS 分析の結果(図 2.2-17)からは、鉛に加え、ヨウ素や亜鉛も未変質ガラスと同程度に 検出され、ホウ素に比べヨウ素の溶出が低い要因と考えられた。







図 2.2-17 0.5mM NaCl 水溶液に浸漬した試料の SEM-EDS(浸漬期間 201 日)

#### 3) 浸漬試験結果のまとめ

ベントナイト平衡水への浸漬試験では、ホウ素およびヨウ素の放出がこれまでの浸漬試験と同 様のトレンドを示したが、浸漬期間の延長によって、ヨウ素の浸出量がホウ素のそれをしたわ待 っていくことが示された。変質層内部からもヨウ素が検出されたことから、この現象は、変質層 の厚さが増し、その内部でのヨウ素の移行挙動が影響を及ぼしたことによるものと推定した。

塩化ナトリウム溶液への浸漬試験では、ベントナイト平衡水で観られたものとは異なり、緻密 な変質層が生成していることが分かった。また、この変質層からは鉛に加え、内部の未変質ガラ スと同等のヨウ素および亜鉛が検出され、ヨウ素がガラス内および変質層に留まっている様子が 確認できた。この結果から、ヨウ素の放出はヨウ素を含まない変質層の形成によって起きること が明らかになった。

#### (3) ヨウ素放出予測の傍証のためのエネルギー計算の試み

BPI ガラス固化体及びその関連ガラスについて、RMC 法によるガラス構造モデルの構築及び その精密化に関するこれまでの取り組みから、これらのガラスの局所構造に多様性と乱れが存在 することを示した。ガラス構造モデルの更なる精緻化を達成するには、局所構造のエネルギー評 価に基づいて極端に不利な構造や過度の乱れを排除するなどの検討が必要であると考えられる。 一方で、BPI ガラス固化体の溶解とヨウ素の溶出現象の理解に向けて、局所構造に対するエネル ギー評価手法の活用を進める必要があると考えられる。

本年度は、ガラス構造モデル及び結晶構造中の BO<sub>3</sub>、BO<sub>4</sub>、PbO<sub>x</sub>などの多面体を含めた各種局所 構造に対するエネルギー評価を通して、2020 年度までに実施したモンテカルロ法によるヨウ素 放出挙動予測で仮定した、BPI ガラスに含まれる各成分間の結合パラメータの妥当性を示すため の検討を行うこととした。

これまでの構造解析結果から、RMC ガラス構造に含まれる鉛周囲の配位構造として、図 2.2-18 に示す Pb1~Pb6 の 6 種類が考えられるが、今回はこのうち Pb4 の構造において、クラスターの 解離エネルギーを試計算し、今後の解析の方向性を検討することとした。



図 2.2-18 RMC ガラス構造に含まれる鉛原子周囲の配位構造

# 1) クラスター計算条件の検討

ガラスあるいは結晶中の局所構造に対するエネルギー計算は、これらの構造から抽出された原 子配置を元にして、局所構造を表現するクラスターモデルを作成し、この密度汎関数理論 (Density Functional Theory、以下、DFT という)計算により評価した。条件検討時の主な計 算条件を表 2.2-10 に示した。ガラス構造モデルあるいは結晶構造からのクラスター抽出では、 Pb 原子を一つ含むものとし、それに配位あるいは結合する O 及び BO<sub>3</sub>、BO<sub>4</sub> と、それらがもつ 末端の-O-B 結合を H で修飾処理した-O-H によりクラスターモデルを構成した。基底関数及び交 換相関関数には、予め、α-PbO 結晶から抽出した PbO<sub>4</sub> 多面体に対するクラスターPb(OH)<sub>4</sub>を用 いて表 2.2-10 に挙げたものを検討し、計算に要する時間と得られる精度の観点から、それぞれ augcepvtzdk3、B3LYP を選択し、以降の計算で採用することとした。

表 2.2-10 検討した DFT 計算条件(下線は以降の計算で採用したもの)

計算コード PySCF (Sun. et al., 2018) 基底関数 Pb: lanl2dz, <u>augccpvtzdk3</u> B, O, H: 6-311+G\*\*, <u>augccpvdz</u>, auccpvtz 交換相関関数 LDA\_PW, <u>B3LYP</u> SCF 収束条件 10<sup>-7</sup> 相対論効果 あり





図 2.2-19 二成分ガラス構造モデル中の PbOx (x=3, 4)を含む局所構造クラスターモデルのエネ ルギー分布

二成分ガラス(66.7PbO-33.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の RMC 構造モデル及び、それと同一組成をもつ (Pb<sub>4</sub>O)Pb<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>14</sub>結晶(Zhang et al., 2016)の構造から抽出した PbO<sub>3</sub>多面体及び PbO<sub>4</sub>多面体を 含む局所構造クラスターのエネルギー分布をそれぞれ図 2.2-19(a)と(b)に示す。(Pb<sub>4</sub>O)Pb<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>14</sub> 結晶中の Pb の配位形態は、PbO<sub>3</sub>、PbO<sub>4</sub>、PbO<sub>4+1</sub>いずれかであるが、PbO<sub>3</sub>と PbO<sub>4</sub>のみを計算 対象とし、ガラス構造モデル中の Pb(1,440 個)から、PbO<sub>3</sub>、PbO<sub>4</sub>以外の配位形態をもつ局所 構造に関するクラスターを用いた計算は除外した。 図 2.2-19 において、いずれも横軸はクラスター中の Pb-O 結合距離の平均値で分布を表し、縦 軸(エネルギー値)は各クラスターを構成するイオンのエネルギー評価の総和 Eions=ΣEi(EPb2+= -568,421eV、EB3+=-599eV、Eo2-=-2,038eV)を差し引くことで調整した。(これにより、クラ スターの元素構成(組成)に伴うエネルギー値の違いは打ち消されたが、クラスター中の原子配 置(構造)の違いによるエネルギー値の違いは残存し、依然として離散的なエネルギーバンドと して現れていることに留意する必要がある。)比較のため、(Pb4O)Pb2B6O14 結晶中の局所構造に 対するエネルギー評価を赤色のマークで示したが、ガラス構造の分布に内包されており、結晶中 の局所構造が同ガラスの典型的な局所構造を表すクラスターとして利用できるものと判断した。

#### 2) 局所構造クラスターの解離エネルギー計算

二成分ガラスの典型的な局所構造を表すものとして、本検討では(Pb4O)Pb2B6O14結晶中の六種 の Pb サイトをエネルギー計算の対象とした。以降の結果では、これらのうち Pb4 サイト (図 2.2-20、局所構造クラスターのエネルギー評価は図 2.2-19(b)の赤色×印)を選択し、 B-O 結合及び Pb-O 結合の解離を伴うクラスターの二つの開裂様式に対するエネルギー変化をクラス ターDFT 計算により評価した結果について示す。Pb4 は二つの O(架橋酸素及び孤立酸素)の 配位に加えて、BO4四面体との稜共有からなる PbO4 である。図 2.2-21 にそれらの様式(a)及び (b)を示すが、いずれも楕円で囲われた BO<sub>3</sub>Hの部分が開裂するものとし、この部分が図中の矢印 で示した Pb-B 距離を変化させて開裂が進行するものと仮定する。この過程のクラスターのエネ ルギーEonsの変化を図 2.2-22 に示す。開裂に伴って、一旦 Eons は増加し、Pb-B 距離が 4~4.5 A 付近でエネルギー極大となり、その後、減少することが示された。開裂様式を比較すると様式 (b)の方がエネルギー増加が小さく、1 eV 以下であった。図 2.2-20 と図 2.2-21 から分かるよ うに、様式(a)と比較して様式(b)の開裂では、より長い Pb-O 結合(2.598 Å)と B-O 結合 (1.512 Å)の解離を伴うものであり、より小さい障壁で結合が解離するエネルギー評価は妥当 である。局所構造のクラスターモデルを用いて結合解離過程のエネルギー計算を行うことによ り、ガラス構造中の結合切断や溶出挙動の予測と関連付けた検討に期待がもたれる。しかし、現 時点のモデル化と実施状況においては、(1)結晶の局所構造を用いた評価であること、(2)エネル ギー極小の経路を評価したものではないこと、(3)溶媒との化学反応を伴う溶解過程を考慮して いないこと、(4) 解離後のクラスターについて構造最適化が行われていないことなどなどの問題 点があり、必ずしもこれらに対する十分な検討を尽くしたとは言えない。次年度以降の検討にお いて、ガラス中及び結晶中に見られる典型的な局所構造の抽出、溶出後のガラス構成成分の形態 に対するエネルギー評価を行い、既存の溶解モデルとの整合性、エネルギー評価の妥当性、モデ ル改善の余地などについて、さらに調査する計画である。

#### 3) ヨウ素放出予測の傍証のためのエネルギー計算のまとめ

ガラスあるいは結晶中の局所構造を表現するクラスターモデルを作成し、これらの構造から抽 出された原子配置を元にして DFT 計算により局所構造のエネルギーを評価した。結晶中の局所 構造がガラス構造の分布に内包されており、典型的な局所構造を表すクラスターとして利用でき るものと判断した。

二成分ガラスの典型的な局所構造を表すものとして、(Pb<sub>4</sub>O)Pb<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>14</sub>結晶中の Pb4 サイトを 選択し、B-O 結合及び Pb-O 結合の解離を伴うクラスターの二つの開裂様式に対するエネルギー 変化をクラスターDFT 計算により評価した。解離を伴うクラスターの二つの開裂様式に対するエ ネルギー変化は、Pb-B 距離が 4~4.5 Å 付近でエネルギー極大となり、その後、減少することが 示された。また、より長い Pb-O 結合と B-O 結合の解離を伴う開裂で、エネルギー増加が小さく なり、より小さい障壁で結合が解離するエネルギー評価は妥当である。局所構造のクラスターモ デルを用いて結合解離過程のエネルギー計算を行うことにより、ガラス構造中の結合切断や溶出 挙動の予測と関連付けた検討に期待がもたれる。しかし、現時点のモデル化と実施状況において は、(1)局所構造として Pb4 サイトのみを用いた評価であること、(2)エネルギー極小の経路を 評価したものではないこと、(3)溶媒との化学反応を伴う溶解過程を考慮していないこと、(4)解 離後のクラスターについて構造最適化が行われていないことなどについての検討が必要である。

そのため、今後の検討において、ガラス及び結晶中に見られる典型的な局所構造の抽出、溶出 後のガラス構成成分の形態に対するエネルギー評価を行い、既存の溶解モデルとの整合性、エネ ルギー評価の妥当性及びモデル改善の余地などについて、さらに調査することが考えられる。



図 2.2-20 (Pb<sub>4</sub>O)Pb<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>14</sub>結晶及び同結晶中の Pb4 サイトクラスター



図 2.2-21 Pb4 サイトを含む局所構造クラスターの2種類の解離様式(a)及び(b)



図 2.2-22 解離様式(a)及び(b)のエネルギー変化

# 2.2.5 陰イオン吸着材の調査および吸着試験

2.2.2(2)項で述べた通り、本開発においては TRU 廃棄物の安全評価において高い被ばく線量を 示す、I-129,Se-79,Cl-36,Tc-99 及び,Mo-93 を対象として、これらの核種に対して TRU 廃棄物の 地層処分において想定される還元雰囲気、および廃棄体化の際や処分坑道の構築に用いられるセ メント系材料の影響を受けたアルカリ性地下水環境への適用が望める可能性のある吸着材を探索 する。

令和2年度に実施した調査において、陰イオン吸着材に関しては概ね2005年前後に商品化され、新たな研究開発成果についての報告例が極端に減少していることが示された。一方で、市販されている吸着材の中には、そのせいかと思われる、アルカリ環境での陰イオンに対する収着性を謳うものがあることが明らかになった(原環センター,日本原子力研究開発機構,2021)。

令和3年度は、この調査結果に基づいて、TRU 廃棄物の地層処分において pH, Eh 及び温度等 の観点から想定される地下水水質において陰イオン核種を吸着できる可能性があるものとして抽 出された吸着材から複数を選定し、安全評価上重要な陰イオン核種(ヨウ素、セレン、テクネチ ウム、塩素、モリブデンなど)を対象として、地層処分において想定される地下水環境(pH、Eh 及び温度等)での吸着試験に着手し、陰イオン核種の影響低減の可能性のある吸着材を選定する。

併せて、昨年度の調査に対する有識者のコメントを受けて、我が国の地下環境を念頭に、陰イ オンの吸着のみならず沈澱、鉱物への固定などの観点から陰イオン核種の影響低減に向けた調査 を実施することとした。

#### (1) 陰イオン吸着材の吸着試験

#### 対象とする吸着材

試験の対象とする吸着材は、令和2年度に実施した調査によってpH、Eh及び温度等の観点から地層処分において想定される地下水水質において陰イオン核種を吸着できる可能性があるものとして抽出された吸着材から、表 2.2-11に示す7種を選定した。選定に当たっては、核吸着材のメーカー及び開発元よりカタログ、説明資料等を取り寄せるとともに、その成分の長期的な化学的安定性や、地下水との反応による分解生成物の影響の可能性等を考慮して、主成分が無機物であることに加え、アルカリ性雰囲気での収着性に触れているものを対象とした。図 2.2-23 に、選定した吸着材の外観を示す。

吸着材名称	メーカー	吸着特性	成分	総交換容量(meq·g <sup>-1</sup> )	
IXE-500	東亞合成	陰イオン交換	Bi 系	Cl <sup>-</sup> = 3.9	
IXE-700F	東亞合成	陰イオン交換	Mg, Al 系	Cl <sup>-</sup> = 4.5	
IXE-800	東亞合成	陰イオン交換	Zr 系	$Cl^{-} = 1.0$	
TKS-105	アムロン(AMEC)	As, Se, B(Se <sup>6+</sup> に有効)	鉄系・アルカリ金属 系化合物複合体	不明	
CAPA-CT	アムロン(AMEC)	アニオン種(As, Se, F 等)	人工ゼオライト・層 状複水酸化物複合 体	不明	
CAMZ-S	アムロン(AMEC)	アニオン種(As, Se, F 等)	人工ゼオライト・鉄 化合物複合体	不明	
AC-1	アムロン(AMEC)	アニオン種(As, Se, F 等)	アルカリ金属系化合 物複合体	不明	

表 2.2-11 対象とする吸着材とその諸物性

IXE シリーズ							
IXE-500		IXE	-700F		IXE-800		
		AMEC	シリーズ				
TKS-105	CAPA-CT		CAMZ-S		AC-1		

図 2.2-23 選定した吸着材の外観

# 2) 試験方法

# ① 対象イオン

吸着対象イオンは、TRU 廃棄物の地層処分において安全評価上重要な陰イオン核種である、Se、 Re(Tcの模擬)、Mo、I、Clとした.表 2.2-12 に選定したイオン及び試験に用いる試薬を示す。

# 2 吸着試験

表 2.2-11 に示した各吸着材の基礎的な吸着挙動を検討し、吸着特性を把握することを目的とし、吸着平衡試験及び吸着速度試験を実施した。

吸着対象イオン	試薬	分子式	分子量
I-	ヨウ化カリウム	KI	166.0
SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	亜セレン酸	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	128.97
SeO4 <sup>2-</sup>	セレン酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	188.95
ReO <sub>4</sub> -	過レニウム酸	HReO <sub>4</sub>	251.26
Cl	塩化ナトリウム	NaCl	58.44
MoO4 <sup>2-</sup>	モリブデン酸二ナトリウム二水和 物	Na2MoO4 · 2H2O	241.97

表 2.2-12 選定したイオン及び試験に用いる試薬

# (a) 吸着平衡試験

吸着平衡試験は、バッチ式吸着試験で行った。バッチ式吸着試験は、各吸着材と所定の pH 溶

液に吸着対象イオン濃度が各々100 ppm となるように添加した試験溶液をスクリュー管瓶に 1 w/v%となるように添加し、25 ℃に設定した振とう恒温槽(MM-10:タイテック株式会社製)で 160 spm の振とう速度で 24 h 振とうした。表 2.2-13 に吸着平衡試験条件を示す。

項目	パラメーター
pH	4~12
イオン濃度	100 ppm
固液比	1 w/v% (吸着材 : 試験溶液 = 0.1 g : 10 cm <sup>3</sup> )
吸着時間	24 h
温度	25 °C
振とう速度	160 spm
分析方法	ICP-OES, IC, pH 計

表 2.2-13 吸着平衡試験の詳細条件

#### (i) セレン酸イオンの吸着平衡試験結果

セレン酸イオン (SeO4<sup>2</sup>: Se(VI)) の吸着特性について評価した。図 2.2-24 に IXE シリーズに 対する Se(VI)の吸着率の pH 依存性を示す。図 2.2-24 より IXE-700F は、本研究の何れの pH 範囲 においても概ね 60 %以上の吸着率が確認された。IXE-500 は、pH=5 において最大の吸着率を示 し、pH の増加に伴い吸着率は低下することが確認され、pH=12 では非吸着となることが明らか となった。IXE-800 は、本研究の何れの pH 範囲においても吸着率は極めて低く、Se(VI)に対して 吸着能を有さないことが示された。

図 2.2-25 に AMEC シリーズに対する Se(VI)の吸着率の pH 依存性を示す。図 2.2-25 より TKS-105 は、pH の増加に伴い吸着率が顕著に増大し、pH = 12 において約 70%の吸着率を示した。このことから、TKS-105 はアルカリ雰囲気課において Se(VI)に対して優れた吸着特性を有することが示された。AC-1 及び CAPA-CT は、何れの pH においても約 20 %の吸着率を示し、pH による吸着挙動の変化は確認されなかった。CAMZ-S は、本研究の何れの pH 範囲においても吸着率は極めて低く、Se(VI)に対して吸着能を有さないことが示された。





次いで Se(VI)吸着試験後の液相の pH 測定結果を表 2.2-14 に示す。IXE-500 は吸着試験前と吸 着試験後の液相の pH に大きな変化は確認されなかった。IXE-700F、AC-1 及び CAPA-CT は、何 れも吸着試験後の液相の pH が約 12 であり、アルカリに大きく変化することが明らかとなった。 IXE-800、TKS-105 及び CAMZ-S は、何れ吸着試験後の液相の pH が約 5~7 であり、中性に変化 することが示された。これらの試験結果から、IXE-500 に対する Se(VI)の吸着は、イオン交換で はないことが推測される。一方、IXE-700F、AC-1 及び CAPA-CT は、Se(VI)の吸着に際し Na<sup>+</sup>等 のアルカリ金属イオンの液相への溶出が推察される。IXE-800、TKS-105 及び CAMZ-S は吸着試 験後に液相が中性になったことから、Se(VI)の吸着に際し僅かに H<sup>+</sup>の放出が考えられる。何れの 吸着材に対してもより詳細に Se(VI)の吸着機構を検討する必要がある。

試験前 pH	3.998	5.001	5.999	7.002	8.003	8.99	9.995	10.995
IXE-500	5.32	6.43	6.593	7.146	7.303	8.208	9.046	10.656
IXE-700F	11.504	11.498	11.548	11.563	11.434	11.543	11.641	11.678
IXE-800	7.488	7.963	7.452	7.782	7.952	8.005	8.225	9.448
TKS-105	4.67	4.702	4.425	5.198	4.828	4.326	5.336	4.341
AC-1	12.39	12.447	12.366	12.345	12.351	12.357	12.3	12.394
CAPA-CT	12.071	11.937	11.93	11.808	11.688	11.632	11.541	11.954
CAMZ-S	4.601	4.978	5.382	5.815	5.922	6.395	6.425	7.958

表 2.2-14 Se(VI)吸着試験前後の液相の pH 測定結果

# (ii) 亜セレン酸イオンの吸着平衡試験結果

亜セレン酸イオン (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: Se(IV)) の吸着特性について評価した。図 2.2-26 に IXE シリーズ に対する Se(IV)の吸着率の pH 依存性を示す。何れの IXE 吸着材においても、Se(IV)は酸性域で 高い吸着率を示し、pH の増加に伴い顕著に吸着率が低下することが確認された。IXE-700F は、 pH = 12 においても約 60 %の吸着率を示し、広い pH 範囲において Se(IV)を吸着できることが明

らかとなった。

図 2.2-27にAMECシリーズに対する Se(VI)の吸着率のpH依存性を示す。TKS-105及びCAPA-CT は何れの pH においても Se(IV)に対して極めて高い吸着率を示し、pH が変化しても吸着率に 大きな変化は確認されなかった。CAMZ-S は、酸性域において高い吸着率を示し、pH の増加に伴 い顕著に吸着率が低下することが確認された。AC-1 は何れの pH においても Se(IV)に対して約 40%の吸着率を示し、pH が変化しても吸着率に大きな変化は確認されなかった。

Se(IV)吸着試験後の液相のpH測定結果は、Se(VI)に対するそれらと同様であった。このことから、 吸着試験後の液相のpHは吸着種に依らないことが示唆された。即ち、吸着試験後のpH変化は、 吸着材からの構成元素の溶出が支配的であることが示された。



図 2.2-26 IXE シリーズに対する Se(IV)の吸着率の pH 依存性



# (iii) 過レニウム酸イオンの吸着平衡試験結果

過テクネチウム酸イオン (TcO4: Tc(VII))の模擬として過レニウム酸イオン (ReO4: Re(VII)) の吸着特性について評価した。に図 2.2-28 に IXE シリーズに対する Re(VII)の吸着率の pH 依存 性を示す。IXE-500 及び IXE-700 は、 $pH=4\sim5$  で約 20~40%の吸着率を示し、pHの増加に伴い 吸着率が低下することが確認された。また、IXE-800 は何れの pH においても吸着率は極めて低 く、Re(VII)に対して非吸着であることが明らかとなった。

図 2.2-29 に AMEC シリーズに対する Re(VII)の吸着率の pH 依存性を示す。TKS-105 及び AC-1 は、pH=4~5 で約 10%の吸着率を示し、pH の増加に伴い吸着率が低下することが確認された。 その他の吸着材においては、Re(VII)に対して非吸着であることが明らかとなった。



図 2.2-28 IXE シリーズに対する Re(VII)の吸着率の pH 依存性



図 2.2-29 AMEC シリーズに対する Re(VII)の吸着率の pH 依存性
Re(VII)吸着試験後の液相の pH 測定結果は、何れの吸着材の吸着試験後の pH 変化は、Se(IV)、Se(VI)と同様の挙動であった。前述のように、吸着試験後の液相の pH 変化は吸着種に依らず、吸着材からの構成元素の溶出が支配的であることが示された。

## (iv) モリブデン酸イオンの吸着平衡試験結果

モリブデン酸イオン (MoO4<sup>2</sup>: Mo(VI)) の吸着特性について評価した。図 2.2-30 に IXE シリーズに対する Mo(VI)の吸着率の pH 依存性を示す。IXE-500 及び IXE-800 は、弱酸性から中性域で高い吸着率を示し、pH の増加に伴い顕著に吸着率が低下することが確認された。IXE-700F は、本研究の何れの pH 範囲においても概ね 60 %以上の吸着率が確認された。



図 2.2-30 IXE シリーズに対する Mo(VI)の吸着率の pH 依存性



図 2.2-31 AMEC シリーズに対する Mo(VI)の吸着率の pH 依存性

図 2.2-31 に AMEC シリーズに対する Mo(VI)の吸着率の pH 依存性を示す。TKS-105 は何れの pH においても Mo(VI)に対して極めて高い吸着率を示し、pH が変化しても吸着率に大きな変化は 確認されなかった。CAMZ-S は、弱酸性から中性域において高い吸着率を示し、pH の増加に伴い 吸着率が低下することが確認された。AC-1 及び CAPA-CT は何れの pH においても Mo(VI)に対し て約 10 %の吸着率を示し、弱い吸着性であることが明らかとなった。また、pH が変化しても吸 着率に大きな変化は確認されなかった。

Mo(VI)吸着試験後の液相の pH 測定結果は、Se(IV)、Se(VI)、Re(VII)と同様の挙動であった。前述のように、吸着試験後の液相の pH 変化は吸着種に依らないことが明らかとなった。

#### (v) ヨウ化物イオンの吸着平衡試験結果

ヨウ素イオン (I) の吸着特性について評価した。図 2.2-32 に IXE シリーズに対する I の吸着 率の pH 依存性を示す。IXE-500 は、本研究の何れの pH においても全量の I が吸着されることが 明らかとなった。IXE-700F は pH = 4~10 において約 50%の吸着率を示し、pH の増加に伴い顕著 に吸着率が低下することが確認された。 IXE-800 は、何れの pH においても I に対しては非吸着 であることが明らかとなった。

図 2.2-33 に AMEC シリーズに対する I-の吸着率の pH 依存性を示す。TKS-105 及び CAPA-CT は、本研究の何れの pH においても 5~10 %程度の吸着率を示し、弱吸着性であることが示された。AC-1 は何れの pH においても I-に対しては非吸着であることが明らかとなった。

I吸着試験後の液相の pH 測定結果を表 2.2-15 に示す。図 2.2-34 に示すように、I に対して強吸着性を示す IXE-500 は、吸着試験後の pH が約4 になることが示され、前述までのイオンとは異なる pH 変化となった。このことから、I は他のイオンと異なる吸着機構であると考えられた。



図 2.2-32 IXE シリーズに対する I の吸着率の pH 依存性



図 2.2-33 AMEC シリーズに対する hの吸着率の pH 依存性

試験前 pH	4.01	5.20	6.34	6.70	8.11	9.78	10.93	12.27
IXE-500	-	4.16	4.3	4.29	-	-	6.04	-
IXE-700F	10.42	9.97	9.3	10	10.7	10.58	11.21	12.23
IXE-800	-	6.34	6.51	6.53	-	-	9.95	-
TKS-105	-	4.25	4.35	4.35	-	-	4.31	-
AC-1	-	12.93	12.93	12.94	-	-	12.97	-
CAPA-CT	-	12.45	11.97	12.31	-	-	12.46	-

表 2.2-15 I-吸着試験前後の液相の pH 測定結果



図 2.2-34 IXE シリーズに対する I の吸着率と吸着平衡後 pH との関係

また、IXE-700Fは、前述までのイオンと同様のpH変化になることが示された。AMECシリーズは、Iに対して非吸着性であり、吸着後のpH変化も前述までのイオンと同様であることから、 平衡pHが一定値となる原因は吸着材からの構成元素の溶出に因るものと考えられる。

#### (vi) 塩化物イオンの吸着平衡試験結果

塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) の吸着特性について評価した。

図 2.2-35 に IXE シリーズに対する CI-の吸着率の pH 依存性を示す。IXE-500 は、本研究の何 れの pH においても 90 %以上の吸着率を示し CI-に対して高い吸着特性を有することが明らかと なった。IXE-700F は pH=4~10 において約 35 %の吸着率を示し、pH の増加に伴い顕著に吸着率 が低下することが確認された。IXE-800 は、何れの pH においても CI-に対しては非吸着であるこ とが明らかとなった。

図 2.2-36 に AMEC シリーズに対する Cl-の吸着率の pH 依存性を示す。本研究の pH 範囲にお いて AMEC シリーズの何れの吸着材も Cl-に対して非吸着であることが示された。

Cl-吸着試験後の液相の pH 測定結果をに示す。Cl-に対して強吸着性を示す IXE-500 は吸着試験 後の pH が約7 になることが示され、Se(IV)、Se(VI)、Re(VII)及び I-とは異なる pH 変化となった。 このことから、Cl の吸着機構もこれらのイオンと異なるものと判断した。



図 2.2-35 IXE シリーズに対する CI<sup>-</sup>の吸吸着率の pH 依存性



図 2.2-36 AMEC シリーズに対する CI<sup>-</sup>の吸着率の pH 依存性

					-			
試験前 pH	4.01	5.20	6.34	6.70	8.11	9.78	10.93	12.27
IXE-500	6.47	6.61	7.02	6.66	6.53	6.65	6.97	12.02
IXE-700F	11.07	11.01	11.02	11.07	11.14	11.14	11.48	12.28
IXE-800	-	6.56	6.56	6.46	-	-	9.1	-
TKS-105	4.04	4.21	4.39	-	-	4.00	-	-
AC-1	-	12.92	12.96	12.92	-	-	12.95	-
CAPA-CT	-	12.43	12.33	12.36	-	-	12.05	-

表 2.2-16 CI 吸着試験前後の液相の pH 測定結果



図 2.2-37 IXE シリーズに対する Cl<sup>-</sup>の吸着率と吸着平衡後 pH との関係

また、 IXE-700F は、Se(IV)、Se(VI)、Re(VII)及び I と同様の pH 変化になることが示された。 AMEC シリーズは、CI-に対して非吸着性であり、吸着後の pH 変化も前述までのイオンと同様で あることから、吸着材からの構成元素の溶出に因るものと考えられる。

図 2.2-37 に IXE シリーズに対する Cl-の吸着率と吸着平衡後 pH との関係を示す。IXE-500 は pH=7 の中性域において Cl-を極めて強く吸着することが明らかとなった。IXE-700F は pH=11 の アルカリ領域において約 30 %の吸着率を示すことが確認された。

#### (b) 吸着速度試験

各吸着材の吸着速度を調査し処理能力について検討した。吸着速度試験は、吸着平衡試験と同様にバッチ式吸着試験で行った。バッチ式吸着試験は、各吸着材と所定の pH 溶液に吸着対象イオン濃度が各々100 ppm となるように添加した試験溶液をスクリュー管瓶に1w/v%となるように添加し、25℃に設定した振とう恒温槽で160 spm の振とう速度で所定時間振とうした。吸着速度試験条件を表 2.2-17 に示す。試験後、遠心分離機により固液分離し、上澄みのイオン濃度を ICP-OES または IC で測定した。吸着試験前後のイオン濃度から、吸着率を算出し吸着特性の評価指標とした。

項目	パラメーター
pH	5
イオン濃度	100 ppm
固液比	1 w/v% (吸着材 : 試験溶液 = 0.1 g : 10 cm <sup>3</sup> )
吸着時間	10~1440 min
温度	25 °C
振盪速度	160 spm
分析方法	ICP-OES, IC, pH 計

表 2.2-17 吸着速度試験の詳細条件

図 2.2-38 に IXE シリーズの各イオンに対する吸着速度試験結果を示す

図 2.2-38 から何れの吸着材も吸着率の高いイオンに対しては、吸着平衡までに約 120 分程度を 要することが明らかとなった。これは、吸着種が吸着材の層間や細孔内を拡散して吸着が進行す ることに因ると考えられる。一方、IXE-700F の I-及び CI-の吸着速度は遅く,24 時間後において も吸着平衡に達していないことが確認された。今後,各イオンの吸着機構について検討する必要 がある。また、何れの吸着材も吸着時間の経過に伴っても吸着率の減少は確認されなかった。こ のことから、吸着種は安定に吸着材内に保持されていることが示された。これらの試験結果から、 IXE シリーズは吸着速度,吸着保持性能に優れた吸着材であることが確認された。

AMEC シリーズの各イオンに対する吸着速度試験の結果を図 2.2-39 に示す。IXE シリーズと 同様、AMEC シリーズの何れの吸着材も吸着率の高いイオンに対しては、吸着平衡までに約 120 分程度を要することが明らかとなった。また、何れの吸着材も吸着時間の経過に伴っても吸着率 の減少は確認されなかった.このことから。AMEC シリーズの何れの吸着材も吸着種は安定に吸 着材内に保持されていることが示された。これらの試験結果から、AMEC シリーズは吸着速度、 吸着保持性能に優れた吸着材であることが確認された。

#### 3) 陰イオン吸着材の吸着試験のまとめ

昨年度から本年度当初までに実施した陰イオン吸着材に関する調査及び、吸着・イオン交換に 関する専門家との意見交換の結果を受け、地層処分において想定される環境条件(pH、Eh など) において吸着またはイオン交換が見込まれる吸着材を選定し、対象とする陰イオン種の吸着の可 能性のあるものの有無を確認するとともに、今後の詳細な検討の要否を判断することを目的に吸 着試験を実施した。

その結果、複数の吸着材でこれまでの研究例等と比較して、Se (IV)、Se(VI)、Mo に関して、 従来の研究例と比較して、高い吸着性を示す吸着材があることが分かった。ただし、試験条件が 地下環境で想定される強還元性雰囲気ではないこと、平衡 pH が試験開始時の pH に寄らず一定 の値を示すものや、平衡 pH が酸性となっているものがあることなどから、TRU 廃棄物の地層処 分で、吸着材が置かれる環境条件や人工バリア構成、吸着材の用途などを考慮し、より詳細な試 験等によって適用性を確認することが必要である。

各吸着材の性能の定性的評価を表 2.2-18 に示す。IXE-500、IXE-700F、TKS-105 は本開発で 対象とする陰イオンの吸着性に適していると考えられた。今後、これらの吸着材のより詳細な吸 着特性やイオンの吸着機構について検討し、処分環境に適用可能な吸着材の選定を進める必要が あることが明らかになった。





AMEC シリーズの各イオンに対する吸着速度試験結果 図 2.2-39

	吸着平衡特性						
	Se(VI)	Se(IV)	Re(VII)	Mo(VI)	I-	Cl-	败有述及
IXE-500	$\bigtriangleup$	0	$\bigtriangleup$	0	O	O	0
IVE 700E	0	0	$\bigtriangleup$	0	0	0	0
IXE-700F	U						$I^{-}, Cl^{-} : \triangle$
IXE-800	$\times$	0	×	0	$\times$	$\times$	0
TKS-105	0	0	×	0	$\times$	$\times$	0
AC-1	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$	×	×	$\times$	$\times$	0
CAPA-CT	$\bigtriangleup$	0	×	×	$\times$	×	0
CAMZ-S	×	0	×	0	×	×	0

表 2.2-18 各吸着材の性能の定性的評価

## (2) 陰イオン核種の影響低減に向けた核種の吸着、沈澱、固定に係る環境についての調査

## 1) 調査の目的と対象

(1)では、近年の研究開発による適用範囲の拡大や吸着性の改善などによって地層処分への適用 が可能となった吸着材の有無を調査し、その結果を受けて入手可能かつ地層処分において想定さ れる環境に適合する可能性が有ると判断した吸着材を対象に、吸着試験によって今後詳細にその 性状、吸着特性等を検討する吸着材を選定した。

本項では、ヨウ素およびセレンを例に、溶液からの取り込み挙動を実験的に検討した先行研究 をレビューし、さまざまな水質条件における固体物質のもつヨウ素・セレンの除去性能を定量的 に整理することで、選定した吸着材を含め、各媒体がその性能を発揮できる環境条件をと除去性 能との関係に関する情報を予め整理することとした。

## 2) 対象とする化学形態

地球化学コード The Geochemist's Workbench (Bethke et al., 2021)に付属する"thermo.com. V8.R6+.tdat"データベースに収録される平衡定数を用いて算出した、環境条件とヨウ素およびセレンの化学形態(図 2.2-40)に基づいてヨウ素については I(-I)および I(V)の酸化状態を有する溶存化学種、セレンついては Se(-II)、Se(IV)および Se(VI)の酸化状態を有する溶存化学種を対象とした。



#### 3) 調査方法

溶液中の化学種の固相への固定形態としては、液液反応(吸着)と固液反応(鉱物化及び共沈) とがあるが、鉱物化反応は溶解度から推定可能であるため本調査では扱わないこととし、本調査 では対象化学種の吸着・共沈挙動をバッチ実験から検討した実験データを収集対象とした。 また、先行研究の調査対象は、デジタルオブジェクト識別子(DOI)が付与される国際論文誌とした。 本調査では、対象文献から、バッチ実験に用いた固体物質種(鉱物種)、反応温度、反応時間、平 衡 pH、イオン強度、分配係数の数値データを収集した。調査の結果収集したデータをもとに、式 2.2-6 によって算出した分配係数(Ka)を用いて比較することとした。

$$K_d = \frac{m_{ads}}{m_{sol}C_s} \tag{2.2-6}$$

ここで、 *mads*は固体中に分配した対象元素の濃度(mol/g)、 *msol*は溶液中の対象元素の平衡濃度(mol/L)、 *Cs*は懸濁液の固液比(g/L)である。

本調査で収集した様々な物質に対するセレン酸(Se(VI))、亜セレン酸(Se(IV))、セレン化物イオン・セレン化水素(Se(-I)以下セレン化物と呼称する)、ヨウ素酸(IO(V))、ヨウ化物イオン(I(-I))の反応条件および分配係数値は付録表に示す。

#### 4) 調査結果

以下の調査結果では、各図中の記号で、吸着対象の鉱物種および試験条件を示すこととした。 中空のプロットはイオン強度が 0.1 mol/kg (もしくは mol/L)以下、中塗りのプロットはイオン 強度が 0.1 mol/kg (もしくは mol/L)以上の条件で得られたデータを示す。

鉄酸化物(ゲーサイト、フェリハイドライト、ヘマタイト)はオレンジ色、アルミニウム酸化物(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、アモルファス Al酸化物、ギブサイト)は赤色、チタン酸化物(ルチル、アナターゼ)は黄色、層状ケイ酸塩(カオリン鉱物、イライト)は青色、MgO、ブルーサイトおよびバライトは茶色、フライアッシュ/セメント複合物、エトリンガイト、モノサルフェート、ハイドロカルマイトは緑色、フェライトは空色のプロットとした。

また、緑色のプロットは高アルカリ条件における粘土・セメント相互作用により生成する物質 群であることを、空色のプロットは天然材料というよりは人工的な吸着材料をそれぞれ示す。

① セレン酸

図 2.2-41 に、種々の媒体へのセレン酸の分配係数とpH との関係を示す。

鉄酸化物は酸性条件において高い Kd を示し、pH の増加に伴い Kd は減少する傾向を共通して 示す。イオン強度依存性は個別の実験において認められるものの、pH の影響と比較して大きく ない。鉱物間で比較すると、フェリハイドライトが酸性条件において高い分配係数し、pH4 では 分配係数は 100 L/g を超えた。一方 pH9 以上ではすべての収集データにおいて分配係数は 0.1 L/g 以下であった。

アルミニウム酸化物は鉄酸化物と類似したセレン酸取り込み挙動を示す。すなわち低 pH では Kd が高く、pH の増加に伴い減少する。イオン強度依存性は鉄酸化物より明瞭であり、同一鉱物 の場合イオン強度が低い条件のほうが高い条件よりも Kd は大きい。鉱物種ではアモルファス Al 酸化物が他の鉱物種よりも高い Kd を示す。鉄酸化物と同様に pH9 以上の条件では Kd は 0.1 L/g 以下である。



図 2.2-41 様々な物質の pH とセレン酸取り込みの Kd との関係

チタン酸化物であるアナターゼとルチルでは、アナターゼがルチルよりも酸性条件において高 い Kd を示す。ルチルへのセレン酸取り込みの pH 依存性はあまり強くなく、いずれの pH 条件 も Kd は 0.01 L/g 程度である。アナターゼは低 pH で高い Kd を提示し、pH の増加と共に Kd は 大きく減少する。またイオン強度依存性は強く、高イオン強度条件では低イオン強度条件より、 最大 1 オーダーほど Kd は小さい。

カオリン鉱物およびイライトはすべての条件において鉄酸化物、Al 酸化物およびアナターゼよりも低い Kd を示す。上記した酸化物と同様に pH の増加に伴い Kd は減少する傾向がある。

バライトへのセレン酸吸着の Kd はいずれのイオン強度でも 0.0001 L/g から 0.001 L/g と低 く、pHによらず一定である。バライトへの共沈では吸着よりも Kd は一桁ほど増加するが、共沈 の場合も pH 依存性は小さい。ブルーサイトは低 pH で不安定な物質であるため、高 pH (pH10-11) の条件でのみ吸着挙動が検討されている。Kd は約 0.1 L/g を示し、鉄酸化物やアルミニウム 酸化物で得られた値の上限と同程度である。MgO による共沈は、溶液中で不安定な MgO が溶 解・再沈殿しブルーサイト化した際のセレン酸除去過程を示している(Fukushi et al., 2019)。MgO の共沈による Kd は 1 L/g 程度を示し、該当する pH では鉄酸化物、アルミニウム酸化物、チタ ン酸化物および層状ケイ酸塩よりも高い。

フライアッシュセメント複合体によるセレン酸吸着の Kd は pH によらず約 0.01 L/g を示す。 ハイドロカルマイト、エトリンガイト、モノサルフェートは高アルカリ条件で安定な鉱物であり、 pH11 以上の条件のみでセレン酸除去挙動が検討されている。エトリンガイトへのセレン酸吸着 の分配係数は最大で約 0.1 L/g であり、アルミニウム酸化物で得られた値の上限と同程度である。 一方、エトリンガイトの共沈による Kd はより高い pH 条件において、吸着よりも一桁程度大き い。モノサルフェートへのセレン酸吸着の Kd は 1 から 10 L/g 程度を示し、高 pH 条件の吸着除 去では他の材料よりも高い値を示す。ハイドロカルサイトの共沈による分配係数は 1 L/g 弱であ り、高 pH 条件では最も高い Kd を示す。

フェライトへによるセレン吸着の Kd は pH2~10 において 0.1~1 L/g の範囲にあり、pH の増加に伴いわずかに減少する傾向を示す。

#### 2 亜セレン酸

図 2.2-42 に種々の媒体へのセレン酸の分配係数と pH との関係を示す。 鉄酸化物への亜セレン酸吸着の Kd は pH の増加に伴い減少する傾向を示す。低 pH 条件から中 性にかけての Kd の減少幅は緩やかであり、中性から高 pH にかけて急激に減少する。イオン強 度依存性は強くない。セレン酸と比較すると、中性条件において Kd は高い。pH>11 の高 pH 条 件では、Kd の上限は約 0.1 L/g である。

アルミニウム酸化物への亜セレン酸吸着の Kd は低 pH 条件から中性にかけてやや増加し、中 性から高 pH に向けて大きく減少する。低 pH 条件においてイオン強度依存性が認められ、低イ オン強度条件で得られた Kd は高イオン強度条件よりも低い。 $\gamma$ -Al2O3 とギブサイトでは挙動が 類似するが、 $\gamma$ Al2O3 による Kd はいずれの pH 条件でもギブサイトよりも約一桁大きい。鉄酸化 物と比較すると、低 pH から中性では Kd は低いが、pH>11 の高 pH 条件では Kd の上限は約 0.1 L/g であり、鉄酸化物のそれと類似する。

マグネタイトへの亜セレン酸吸着の Kd は pH の増加に伴い減少する傾向を示す。pH>11 の高 pH 条件では Kd は約 0.001 L/g を示し、同一条件における鉄酸化物やアルミニウム酸化物よりも 2 桁程度低い値を示す。なお Kd におよぼすイオン強度の影響は小さい。FeO への亜セレン酸吸 着挙動はマグネタイトと類似している。

ルチルへの亜セレン酸吸着の Kd は 0.1~0.001 L/g 程度を示し、pH の増加と主に減少する。



図 2.2-42 様々な物質の pH と亜セレン酸取り込みの Kd との関係

 (a) 鉄酸化物、(b)アルミニウム酸化物、(c)二価鉄を含む鉄酸化物、(d)ルチル、アパタイト、カルサイト、(e) 層状ケイ酸塩、(f)MgO、ブルーサイトおよびバライト、(g)コールアッシュ・セメント複合物、エトリンガイト、モノサルフェート、(h)LDH、フェライト、(i)全データ

イオン強度依存性はほとんど認められない。アパタイトへの亜セレン酸吸着の Kd は 1~0.1 L/g であり、pH が 8 で最大を取る。カルサイトへの亜セレン酸吸着の Kd は pH の増加に伴い減少 する傾向を示し、pH6~10 の範囲で 0.01~0.001 L/g 程度をとる。

層状ケイ酸への亜セレン酸吸着挙動の Kd は低 pH 条件から中性ではおおよそ一定値をとり、 中性から高 pH 条件では pH の増加に伴い Kd は減少する。Kd におよぼすイオン強度の影響は大 きくない。その挙動はアルミニウム酸化物とも類似するが、特定 pH 条件において上限値・下限 値とも約1オーダー程度 Kd は低い。層状ケイ酸塩の鉱物間では、スメクタイトがイライト、カ オリン鉱物、黒雲母よりも高い Kd を示す。

バライトへの亜セレン酸吸着および共沈の Kd は pH の増加に伴い上昇する傾向を示す。同一 pH 条件において共沈の方が吸着よりも Kd は高い。Kd に及ぼすイオン強度の影響は明瞭ではな い。ブルーサイトへの亜セレン酸吸着の Kd は pH10~11 において 0.1~1 L/g 程度を示す。本 pH 条件では鉄酸化物・アルミニウム酸化物、二価鉄を含む鉄酸化物、層状ケイ酸塩鉱物よりも高い Kdを示す。MgOの共沈による亜セレン酸取り込みの Kd はブルーサイト吸着よりもさらに高く、 pH11 において最大 100 L/g 程度を示す。

コールアッシュ・セメント複合物への亜セレン酸吸着の Kd は pH の増加に伴い減少する傾向 を示す。pH11 の条件においてとりわけ高いイオン強度(6 mol/kg)で行われた実験では 1 L/g 程度 の比較的高い Kd 値を示した。エトリンガイトおよびモノサルフェートへの亜セレン酸吸着の Kd は pH11~12 の高 pH 条件で測定されており、いずれも 0.1~1 L/g 程度を示す。高 pH 条件にお ける Kd は鉄酸化物・アルミニウム酸化物、二価鉄を含む鉄酸化物、層状ケイ酸塩鉱物よりも高 い。

フェライトへの亜セレン酸吸着の Kd はフェライトの組成の違いにより、同じ pH 条件でも異なる値を示す (付録表)。高い Kd をもつフェライトは pH2 において 100 L/g 程度を示し、pH の増加にともない減少する。実験が行われた最も高い pH 条件(pH9)において Kd は 1 L/g 以下まで減少する。LDH の Kd は pH2~11 まで 10~100 L/g の高い値を示す。一方、pH>11 では 1 L/g 以下まで減少している。

## ③ セレン化物

図 2.2-43 に種々の媒体へのセレン化物イオン・セレン化水素の分配係数と pH との関係を示す。



ゲーサイトへのセレン化物吸着のKdはpHに伴い減少する傾向を示す。Kdにおよぼすイオン

図 2.2-43 様々な物質の pH とセレン化物イオン・セレン化水素吸着・共沈の Kd との関係 (a) ゲーサイト、(b)パイライト、(c)ニ価鉄を含む鉄酸化物、(d) 非晶質シリカ、カルサイト、 (e) 層状ケイ酸塩、(f) 全データ

強度の影響はほとんど認められない。ゲーサイトへのセレン酸・亜セレン酸吸着と比較すると、 いずれの pH 条件においても Kd は高い。pH11における Kd の上限値は 1 L/g を超えており、ゲ ーサイトへのセレン酸・亜セレン酸吸着の Kd よりも一桁以上大きい。

パイライトへのセレン化物吸着の Kd は pH10~12 の条件で得られている。pH の増加に伴い 減少する傾向が認められるが、pH12 の条件でも 1 L/g を超えており本調査でレビューしたどの 鉱物よりも大きい。また Kd に及ぼす系統的なイオン強度依存性は認められない。

マグネタイトへのセレン化物吸着の Kd は pH の増加とともに減少する。Kd に及ぼす系統的な イオン強度依存性は認められない。同一 pH 条件において Kd はゲーサイトよりも 2~3 桁程度低 い。FeO へのセレン化物吸着の Kd は pH8~9 の条件においてマグネタイトよりも 2 桁程度高い が、pH>10 ではマグネタイトとほぼ同様の Kd を示す。

カルサイトへのセレン化物吸着の Kd は pH8~12 の範囲で 0.1~0.01 L/g の値をとる。pH の 変化に対する系統的な変化は認められないが、イオン強度依存性は明瞭に認められ、同一 pH で は低イオン強度条件で Kd が大きい。非晶質シリカへのセレン化物吸着の Kd は pH8~12 の範囲 で 0.01 L/g 以下である。系統的な pH およびイオン強度依存性は認められない。

層状ケイ酸へのセレン化物吸着の Kd は pH の増加とともに減少する。Kd に及ぼすイオン強度 依存性は認められない。セレン酸・亜セレン酸吸着と比較すると、いずれの pH 条件においても Kd は高い傾向がある。鉱物種間ではスメクタイトが黒雲母・緑泥石よりも高い Kd を示す。

#### ヨウ素酸

**図** 2.2-44 に種々の媒体へのヨウ素酸の分配係数と pH との関係を示す。

鉄酸化物のヨウ素酸吸着の Kd は pH の増加に伴い減少する傾向を示す。またイオン強度依存 性はほとんど認められない。鉱物種間で比較すると、フェリハイドライト、ゲーサイト、ヘマタ イトの順に高い Kd を示す。pH10 において、フェリハイドライトの Kd の上限は 0.1 L/g 程度、 ゲーサイトでは 0.01 L/g 程度を示し、ヘマタイトはデータの傾向からゲーサイトよりも 1 桁以上 低い Kd が予想される。

Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へのヨウ素酸吸着の Kd は pH の増加に伴い減少する傾向を示す。またイオン強度依存性はほとんど認められない。実験が行われた最も高い pH 条件(pH9)において、Kd は約 0.001 L/gである。

マグネタイトへのヨウ素酸吸着の Kd は pH の増加に伴い減少する傾向を示す。各 pH における Kd は y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と類似している。実験が行われた最も高い pH 条件(pH8)において、Kd は約 0.01 L/g である。

ダイアトマイト・チタン酸化物複合体へのヨウ素酸吸着の Kd は pH の増加に伴い減少する傾向を示す。またイオン強度依存性はほとんど認められない。各 pH における Kd はマグタイト・ y-Al2O3 と類似している。

ハロイサイトへのヨウ素酸吸着の Kd は明瞭な pH 依存性を示さず、最大 0.1 L/g 程度の Kd を 示す。実験が行われた最も高い pH 条件(pH8)では、上記したマグタイト・γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・ダイアトマ イト・チタン酸化物複合体よりも高い Kd を示す。

バライトへのヨウ素酸吸着の Kd は pH5.5 の条件で 0.1 L/g 以下である。一方、共沈による Kd は pH5.5 の条件で最大 10 L/g 以上の値をとる。バライトへのヨウ素酸共沈の Kd は pH2~12 の 範囲で pH に依存せず、高 pH 条件においても 10 L/g 程度の高い値をとる。エトリンガイトへの ヨウ素酸共沈の Kd は実験が行われた pH12 の条件で 10~100 L/g の高い値をとる。ビスマス酸 化物へのヨウ素酸吸着の Kd は pH7 の条件で最大 10 L/g を超える。LDH への Kd は pH10 では 1 L/g 程度、pH12 では最大 10 L/g を超える。





⑤ ヨウ化物イオン

図 2.2-45 に種々の媒体へのヨウ化物イオンの分配係数と pH との関係を示す。 フェリハイドライトへのヨウ化物イオン吸着の Kd は pH の増加に伴い減少し、実験が行われた 上限 pH である pH7 において 0.01 L/g 以下である。

**Y**-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へのヨウ化物イオン吸着の K<sub>d</sub>は実験が行われた pH4 において、0.01~0.001 L/g の間 に入る。非晶質 Al 酸化物へのヨウ化物イオン吸着の K<sub>d</sub>は pH の増加に伴い減少し、実験が行わ れた上限 pH である pH7 において 0.001 L/g 以下である。

硫化物である輝銅鉱・辰砂へのヨウ化物イオン吸着の Kd はフェリハイドライトやアルミニウム酸化物と比較して高い。pH の増加とともに Kd が減少する傾向は鉄・アルミニウム酸化物と同様であるが、pH10 においても約 0.1 L/g の Kd を示す。

エトリンガイトへのヨウ化物イオン共沈の Kd は実験が行われた pH11.6 の条件において最大

0.01 L/g 程度である。

銀含有化合物によるヨウ化物イオン吸着の $K_d$ はpH条件によらず1L/g以上を示す。最も高い pH で得られた $K_d$ も 10L/g以上を示す。LDH およびビスマス酸化物によるヨウ化物イオン吸着 の $K_d$ は実験が行われた中性条件においていずれも最大 3L/g程度である。銅酸化物によるヨウ 化物イオン吸着の $K_d$ は中性~高pH条件においてほぼ一定であり0.1L/g程度を示す。



図 2.2-45 様々な物質の pH とヨウ化物イオンの吸着・共沈の Kd との関係 (a) フェリハイドライト、(b) アルミニウム酸化物、(c) 硫化物(輝銅鉱・辰砂)、(d) エトリンガイト、 (e) 銀含有化合物、LDH、ビスマス酸化物および銅酸化物、(f) 全データ

#### 5) 地層処分環境との関係

表 2.2-19 に、ヨウ素およびセレンを含むTRU廃棄物の各グループにおいて、各構成要素に 吸着材を使用した場合に想定される環境条件をまとめる。

我が国では現在、文献調査に応募した自治体は存在するが、処分場候補地として選定された地 域は存在しないことから、処分地の環境を幅広く想定することが必要であり、地下水の水質には 降水系および塩水系のいずれもを想定する必要がある。

ヨウ素に着目すると、図 2.2-40 に示したとおり、地層処分において想定される環境条件での ヨウ素の主要な化学形態はヨウ化物イオンである。中性からアルカリ性環境で銀含有化合物は高 い固定能を持つ(図 2.2-45e)が、共存イオン、特に塩化物イオンの影響を交渉することが必要 である。また、ヨウ化銀の形態で固定した場合、強還元雰囲気では容易に分解することから、地 層処分に於ける低酸素、還元性雰囲気での安定性に課題がある。その他の可能性としては、硫化 物(輝銅鉱・辰砂)は比較的高い K<sub>d</sub>(~0.1 L/g)を示す(図 2.2-45c)。硫化物は還元的環境で安 定であるので、ヨウ化物イオンの移行を抑える物質として効果的に機能する可能性がある。現在 のところ硫化物によるヨウ化物イオン吸着の実験例が少ないので、多岐にわたる硫化物種に対し て除去挙動の検討を行うことが望まれる。

地層処分出想定される環境条件で、セレンについては酸化還元状態に応じて、セレン酸、亜セレン酸、セレン化物のいずれの化学形態もが対象となると考えられる。同一鉱物への吸着では、 還元的なセレン種ほど Kd が高くなることが示された。すなわち、高 pH 条件においてセレン酸は ほとんど鉄・アルミニウム酸化物に吸着しないが(図 2.2・41ab)、亜セレン酸はやや吸着性が高 く(図 2.2・42ab)、セレン化物はさらに高い(図 2.2・43a)。またセレン化物は黄鉄鉱に対して、 高 pH 条件(pH>12)においても 1 L/g を超える Kd を示す(図 2.2・43b)。還元環境では黄鉄鉱な ど硫化鉱物は安定である。したがって、還元環境において硫化物はセレンの移行を抑える物質と して効果的に機能する可能性がある。ヨウ素と同様に、硫化物によるセレン化物吸着の実験例が 少ないので、多岐にわたる硫化物種に対して除去挙動の検討を行うことが望まれる。

共沈によるヨウ素、セレンの固定の可能性としては、ヨウ素、セレンともにポルトランドセメ ントの水和物に含まれるエトリンガイト、モノサルフェートや、Mg 水酸化物など、高 pH 条件 で生成する物質への共沈が効果的(図 2.2-41e,f 及び、図 2.2-42f,g)と考えられる。これらの鉱 物はアルカリ性環境下で安定であるため、たとえば処分場で使用されたセメント系材料から供給 されるアルカリ成分が枯渇して次第に間隙水の pH が低下する際に、取り込まれていたセレンや ヨウ素がスパイク的に溶出することが懸念される。ただし、中性条件においてゲーサイトなど安 定な鉄酸化物は効果的にセレン酸・亜セレン酸を除去することができるため、時間変遷に伴い溶 出する可能性のあるセレンを再び取り除くために鉄酸化物などの材料をバックアップとして設置 する等の対策も有効と考えられた。

エトリンガイト (AFt) およびモノサルフェート (Afm) 相は、かつて低レベルの処分等におい て、セメント系材料へのヨウ素の吸着性を期待するための研究等が実施されたこと、および平成 24 年度までの TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発において、ヨウ素固定化セメントとしての 研究開発が実施されていたことから、その吸着性について今一度見直し、可能性を判断すること が求められる。

				容器内充填材		容器間充填材			
対象元素	Gr	水質	時期	pН	Eh	温度	pН	Eh	温度
		淡水	数100~数1000年	アルカリ性			中性~アルカリ性		
ヨウ素	1		数1000年以降	弱アルカリ性	還元性	地温相当	弱アルカリ性	還元性	地温相当
		塩水		~11.2			~11.2		
		淡水	数100~数1000年	アルカリ性		地温+80度	中性~アルカリ性		地温+80度
	2		数1000年以降	弱アルカリ性	還元性	地温相当	弱アルカリ性	還元性	地温相当
11.22		塩水		~11.2		地温+80度	~11.2		地温+80度
		淡水	数100~数1000年	アルカリ性	酸化性		中性~アルカリ性	酸化性	
	3		数1000年以降	弱アルカリ性	酸化→還元	地温相当	弱アルカリ性	酸化→還元	地温相当
		塩水		~11.2	酸化→還元		~11.2	酸化→還元	
				ž	爰衝材への混合;	剤	その他のセメント系材料への混材		
対象元素	Gr	水質	時期	pН	Eh	温度	рH	Eh	温度
		淡水	数100~数1000年	中性~11			中性~アルカリ性		
ヨウ素	1		数1000年以降	中性~9.6	還元性	地温相当	弱アルカリ性	還元性	地温相当
		塩水		中性~9.6			~11.2		
		淡水	数100~数1000年	中性~11		地温+80度	中性~11		地温+80度
	2		数1000年以降	中性~9.6	還元性	地温相当	中性~9.6	還元性	地温相当
セレン		塩水		中性~9.6		地温+80度	中性~9.6		地温+80度
		淡水	数100~数1000年	中性~11	酸化性		アルカリ性	酸化性	
	3		数1000年以降	中性~9.6	酸化→還元	地温相当	弱アルカリ性	酸化→還元	地温相当
		塩水		中性~9.6	酸化→還元		~11.2	酸化→還元	

表 2.2-19 ヨウ素及びセレンを含む廃棄物の処分に於ける吸着材用途と想定される環境

#### 2.2.6 陰イオン核種の閉じ込め技術の開発のまとめ

TRU 廃棄物の地層処分における安全評価において、高い被ばく線量を示す核種は I-129、Cl-36、Se-79 を始めとした陰イオン核種の影響を低減するための対策として、最も高い被ばく線量 を示す I-129 の固定化技術の開発を継続するとともに、その他の陰イオン核種も含めた対策とし て、2020 年度から調査を開始した陰イオン吸着材のうち、地層処分への適用可能性が考えられた 吸着材を対象として吸着試験を実施した。

ョウ素固定化技術に関しては、HIP 固化技術と BPI ガラス固化技術を対象に、処分後の長期間のヨウ素の放出過程の説明性の高いモデル構築に注力した。

HIP 固化技術では、これまでに長期浸漬試験結果に基づいて、固化体内部への地下水の浸透部 分(黒変部)での拡散による物質移行に関して、内部の健全そうと固化体表面との間の濃度差、 および黒変部の進展速度から黒変部における拡散挙動の理論式を導出し、拡散係数 D の算出を試 みた。その結果、ほとんどの条件において Dが一定値となることから、導出した理論式によって 任意の時間までのヨウ素の放出量を算出できる可能性が示された。今後、アルミナの溶解による 空隙の増加や、Ca 等の放出抑制成分の影響の評価が必要である。

BPI ガラス固化技術に関しては、2020 年度に提案したヨウ素放出現象モデルの検証を目的とし て、ガラス表面に厚い変質層を生成しない、塩化ナトリウム溶液への浸漬試験の結果から、要素 を含む薄い緻密な変質層が生成する場合には、ヨウ素の放出が抑制的になる反面、要素を含まな い変質層が形成する場合には、ホウ素の放出とヨウ素の放出とが調和的になることを確認した。 また、変質層の形成の原因となるホウ素の溶出に関して、その現象の継続性、モデルの妥当性を 示すための理論計算による溶解に係る結合エネルギーの計算に関しては、これまでに実施したガ ラス構造の精密化の結果得られた BPI ガラスに含まれる鉛周囲の配位構造クラスターに関して、 解離エネルギー計算を実施し、解離エネルギー計算およびその比較が可能であることを示した。

陰イオン吸着材の調査に関しては、吸着試験の結果、市販の吸着材において、Se (IV),Se(VI),Mo に関して、高い吸着性を示す吸着材があることが分かった。ただし、試験条件が地下環境で想定 される強還元性雰囲気ではないこと、平衡 pH が試験開始時の pH に寄らず一定の値を示すもの や、平衡 pH が酸性となっているものがあることなどから、TRU 廃棄物の地層処分で、吸着材が 置かれる環境条件や人工バリア構成、吸着材の用途などを考慮し、より詳細な試験等によって適 用性を確認することが必要であることが示された。 参考文献

- Bethke C. M., Farrell B. and Sharifi M. The Geochemist's Workbench Release 15, GWB Reaction Modeling Guide., Champaign, Illinois. 2021.
- 地層処分研究開発調整会議,地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~令和 4 年度), 平成 30 年 3 月 令和 2 年 3 月改訂, 2020.
- 原子力発電環境整備機構,包括的技術報告:わが国における安全な地層処分の実現―適切なサイ ト選定に向けたセーフティーケースの構築―,NUMO-TR-20-03,2021.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発 報 告書, 2019.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発 報 告書, 2020.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,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1分冊)-ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上- 2018.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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,2021.
- Idemitsu, K. and Sakuragi, T. Current Status of Immobilization Techniques for Geological Disposal of Radioactive Iodine in Japan, Mater. Res. Soc. Symp.Proc. Vol.1744,2015
- 核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会, TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001, TRU TR2000-01, 2000.
- 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, JNC-TY1400 2005-013, FEPC TRU TR2-2005-2, 2005.
- 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委事業 TRU 廃棄物処 理・処分技術高度化開発報告書(第1分冊)-ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上-,2016.

# 陰イオン核種の影響低減に向けた核種の吸着、沈澱、固定に係る環境についての調査でデータを 引用した文献

- Balistrieri L. S. and Chao T. T., Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 739–751、1990.
- Balsley S. D., Brady P. V., Krumhansl J. L. and Anderson H. L., Iodide retention by metal sulfide surfaces: Cinnabar and chalcocite. Environ. Sci. Technol. 30, 3025–3027,1996.
- Baur I. and Johnson C. A., Sorption of selenite and selenate to cement minerals. Environ. Sci. Technol. 37, 3442–3447,2003.
- Bethke C. M., Farrell B. and Sharifi M., The Geochemist's Workbench Release 15, GWB Reaction Modeling Guide., Champaign, Illinois,2021.
- Boyle-Wight E. J., Katz L. E. and Hayes K. F., Macroscopic studies of the effects of selenate and selenite on cobalt sorption to y-Al2O3. Environ. Sci. Technol. 36, 1212–1218,2002.
- Couture R. A. and Seitz M. G. Sorption of anions of iodine by iron oxides and kaolinite. Nucl. Chem. Waste Manag. 4, 301–306,1983.

Cowan C. E., Zachara J. M. and Resch C. T. Solution ion effects on the surface exchange of

selenite on calcite. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 2223-2234,1990.

- Davis J. A. and Leckie J. O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface.
  3. Adsorption of anions. J. Colloid Interface Sci. 74, 32-43. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002197978090168X,1980.
- Duc M., Lefèvre G. and Fédoroff M., Sorption of selenite ions on hematite. J. Colloid Interface Sci. 298, 556–563,2006.
- Duc M., Lefevre G., Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud J. C., Monteil-Rivera F., Dumonceau J. and Milonjic S. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. J. Environ. Radioact. 70, 61–72,2003.
- Elzinga E. J., Tang Y., McDonald J., DeSisto S. and Reeder R. J., Macroscopic and spectroscopic characterization of selenate, selenite, and chromate adsorption at the solid-water interface of Y-Al2O3. J. Colloid Interface Sci. 340, 153–159. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.033,2009.
- Fukushi K., Miyashita S., Kasama T., Takahashi Y. and Morodome S. Superior removal of selenite by periclase during transformation to brucite under high-pH conditions. J. Hazard. Mater. Available at: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.107,2019.
- Ghosh M. M., Cox C. D. and Yuan-Pan J. R., Adsorption of selenium on hydrous alumina. Environ. Prog. 13, 79–88. Available at: https://doi.org/10.1002/ep.670130210,1994.
- Goldberg S. Macroscopic Experimental and Modeling Evaluation of Selenite and Selenate Adsorption Mechanisms on Gibbsite. Soil Sci. Soc. Am. J. 78, 473–479. Available at: https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/78/2/473,2014.
- Goldberg S., Modeling Selenite Adsorption Envelopes on Oxides, Clay Minerals, and Soils using the Triple Layer Model. Soil Sci. Soc. Am. J. 77, 64–71. Available at: https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/77/1/64,2013.
- Guo B., Xiong Y., Chen W., Saslow S. A., Kozai N., Ohnuki T., Dabo I. and Sasaki K. Spectroscopic and first-principles investigations of iodine species incorporation into ettringite: Implications for iodine migration in cement waste forms. J. Hazard. Mater. 389, 121880. Available at: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121880,2020.
- Hayes K. F., Papelis C. and Leckie J. O., Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. J. Colloid Interface Sci. 125, 717–726,1988.
- Iida Y., Tanaka T., Yamaguchi T. and Nakayama S., Sorption Behavior of Selenium(—II) on Rocks under Reducing Conditions. J. Nucl. Sci. Technol. 48, 279–291,2011.
- Iida Y., Yamaguchi T. and Tanaka T., Sorption behavior of hydroselenide (HSe-) onto ironcontaining minerals. J. Nucl. Sci. Technol. 51, 305–322. Available at: http://dx.doi.org/10.1080/00223131.2014.864457,2014.
- Ikeda Y., Sazarashi M., Tsuji M., Seki R. and Yoshikawa H., Adsorption of I Ions on Cinnabar for 129I Waste Management. Radiochim. Acta 65, 195–198. Available at: https://doi.org/10.1524/ract.1994.65.3.195,1994.
- Jang M., Pak S. and Kim M.-J., Comparison of adsorption characteristics of Se(IV) and Se(VI) onto hematite: effects of reaction time, initial concentration, pH, and ionic strength. Environ. Earth Sci. 74, 1169–1173,2015.
- Jo S.-E., Choi J.-W. and Choi S.-J., Synthesis of Silver-Impregnated Magnetite Mesoporous Silica Composites for Removing Iodide in Aqueous Solution. Toxics 9,2021.

- Jordan N., Foerstendorf H., Weiß S., Heim K., Schild D. and Brendler V., Sorption of selenium(VI) onto anatase: Macroscopic and microscopic characterization. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 1519–1530. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.012,2011.
- Jordan N., Franzen C., Lützenkirchen J., Foerstendorf H., Hering D., Weiss S., Heim K. and Brendler V., Adsorption of selenium(vi) onto nano transition alumina. Environ. Sci. Nano 5, 1661–1669. Available at: http://dx.doi.org/10.1039/C8EN00293B, 2018.
- Jordan N., Lomenech C., Marmier N., Giffaut E. and Ehrhardt J. J., Sorption of selenium(IV) onto magnetite in the presence of silicic acid. J. Colloid Interface Sci. 329, 17–23. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.052, 2009a.
- Jordan N., Marmier N., Lomenech C., Giffaut E. and Ehrhardt J. J., Competition between selenium (IV) and silicic acid on the hematite surface. Chemosphere 75, 129–134. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.018, 2009b.
- Jordan N., Müller K., Franzen C. and Brendler V. Temperature impact on the sorption of selenium(VI) onto anatase. J. Colloid Interface Sci. 390, 170–175. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.021, 2013.
- Jordan N., Ritter A., Scheinost A. C., Weiss S., Schild D. and Hübner R., Selenium(IV) Uptake by Maghemite (y-Fe2O3). Environ. Sci. Technol. 48, 1665–1674. Available at: https://doi.org/10.1021/es4045852, 2014.
- Li C., Wei Y., Wang X. and Yin X., Efficient and rapid adsorption of iodide ion from aqueous solution by porous silica spheres loaded with calcined Mg-Al layered double hydroxide. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 85, 193–200. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107018300658, 2018.

Liu L., Liu W., Zhao X., Chen D., Cai R., Yang W., Komarneni S. and Yang D. Selective capture of iodide from solutions by microrosette-like δ-Bi2O3. ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 16082–16090, 2014.

- Liu P., Chen T. and Zheng J. guang, Removal of iodate from aqueous solution using diatomite/nano titanium dioxide composite as adsorbent. J. Radioanal. Nucl. Chem. 324, 1179–1188. Available at: https://doi.org/10.1007/s10967-020-07161-1, 2021.
- Liu S., Kang S., Wang H., Wang G., Zhao H. and Cai W., Nanosheets-built flowerlike micro/nanostructured Bi2O2.33 and its highly efficient iodine removal performances. Chem. Eng. J. 289, 219–230, 2016.
- Mandal S., Mayadevi S. and Kulkarni B. D., Adsorption of Aqueous Selenite [Se(IV)] Species on Synthetic Layered Double Hydroxide Materials. Ind. Eng. Chem. Res. 48, 7893–7898, 2009.
- Mao P., Liu Y., Jiao Y., Chen S. and Yang Y., Enhanced uptake of iodide on Ag@Cu2O nanoparticles. Chemosphere 164, 396–403, 2016.
- Missana T., Alonso U. and García-Gutiérrez M., Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays. J. Colloid Interface Sci. 334, 132–138. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.059, 2009a.
- Missana T., Alonso U., Scheinost A. C., Granizo N. and García-Gutiérrez M., Selenite retention by nanocrystalline magnetite: Role of adsorption, reduction and dissolution/co-precipitation processes. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 6205–6217, 2009b.

- Nagata T. and Fukushi K. Prediction of iodate adsorption and surface speciation on oxides by surface complexation modeling. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 6000–6013, 2010.
- Peak D., Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. J. Colloid Interface Sci. 303, 337–345,2006.
- Rietra R. P. J. J., Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H., Comparison of Selenate and Sulfate Adsorption on Goethite. J. Colloid Interface Sci. 240, 384–390. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979701976507, 2001.
- Stumm W., Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface., Wiley, 1987.
- Su C. and Suarez D. L., Selenate and Selenite Sorption on Iron Oxides : An Infrared and Electrophoretic Study. Soil Sci. Soc. Am. J. 64, 101–111, 2000.
- Sugiura Y., Tomura T., Ishidera T., Doi R., Francisco P. C. M., Shiwaku H., Kobayashi T., Matsumura D., Takahashi Y. and Tachi Y., Sorption behavior of selenide on montmorillonite. J. Radioanal. Nucl. Chem. 324, 615–622. Available at: https://doi.org/10.1007/s10967-020-07092-x, 2020.
- Sun W., Pan W., Wang F. and Xu N., Removal of Se(IV) and Se(VI) by MFe2O4nanoparticles from aqueous solution. Chem. Eng. J. 273, 353–362. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.061, 2015.
- Sun W., Renew J. E., Zhang W., Tang Y. and Huang C. H., Sorption of Se(IV) and Se(VI) to coal fly ash/cement composite: Effect of Ca2 + and high ionic strength. Chem. Geol. 464, 76–83. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.041, 2017.
- Svecova L., Dossot M., Cremel S., Simonnot M. O., Sardin M., Humbert B., Den Auwer C. and Michot L. J., Sorption of selenium oxyanions on TiO2. (rutile) studied by batch or column experiments and spectroscopic methods. J. Hazard. Mater. 189, 764–772. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.090, 2011.
- Szczepaniak W. and Kościelna H., Specific adsorption of halogen anions on hydrous y-Al2O3. Anal. Chim. Acta 470, 263–276, 2002 .
- Tokunaga K. and Takahashi Y. Effective Removal of Selenite and Selenate Ions from Aqueous Solution by Barite. Environ. Sci. Technol. 51, 9194–9201, 2017.
- Tokunaga K., Takahashi Y., Tanaka K. and Kozai N., Effective removal of iodate by coprecipitation with barite: Behavior and mechanism. Chemosphere 266, 129104. Available at: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129104, 2021.
- Wang G., Qafoku N. P., Szecsody J. E., Strickland C. E., Brown C. F. and Freedman V. L., Time-Dependent Iodate and Iodide Adsorption to Fe Oxides. ACS Earth Sp. Chem. 3, 2415– 2420, 2019.
- Whitehead D. C. The sorption of iodide by soil components. J. Sci. Food Agric. 25, 73-79. Available at: https://doi.org/10.1002/jsfa.2740250109, 1974.
- Yang L., Shahrivari Z., Liu P. K. T., Sahimi M. and Tsotsis T. T., Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH). Ind. Eng. Chem. Res. 44, 6804–6815. Available at: https://doi.org/10.1021/ie049060u, 2005.
- You Y., Vance G. F. and Zhao H., Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. Appl. Clay Sci. 20, 13–25, 2001.

- Yu W., Xu H., Tan D., Fang Y., Roden E. E. and Wan Q., Adsorption of iodate on nanosized tubular halloysite. Appl. Clay Sci. 184, 2020.
- Zhang D., Liu X. Y., Zhao H. T., Yang L., Lü T. and Jin M. Q., Application of hydrotalcite in soil immobilization of iodate (IO3-). RSC Adv. 8, 21084–21091, 2018.
- Zhang M. and Reardon E. J. Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. Environ. Sci. Technol. 37, 2947–2952, 2003.

## 3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価

## 3.1.1 背景

わが国における使用済燃料の再処理においては PUREX 法(プルトニウム・ウラン溶媒抽出 (Plutonium Uranium Redox EXtraction))が採用されており、せん断・溶解工程に代表される 多くの工程に硝酸が用いられている。そのため、硝酸塩を多量に含む TRU 廃棄物が発生するとと もに、再処理のプロセスや固化処理において有機物の含有が想定され、このような TRU 廃棄物の 処分においては、含有される化学物質の影響を考慮し、適切に実施する必要がある。多量の硝酸 塩と有機物が共存する廃棄物の代表的なものとしては、固化材としてアスファルトを利用し、低 レベル放射性廃液を処理した、アスファルト固化体が挙げられる。

アスファルトはセメントに比べて優れた減容効果を持ち、脱水により廃棄物を数十%の高濃度 まで含有可能であることに加え、耐浸出性も優れていることから、特に海洋投棄処分を念頭に低 レベル放射性廃棄物の固化材として広く用いられてきた(例えば、International Atomic Energy Agency, 2009)。わが国でも、動力炉・核燃料開発事業団(現日本原子力研究開発機構)(以下、

「動燃」という)東海再処理施設の低レベル放射性濃縮廃液の固化処理に適用され、1982年から アスファルト固化処理施設の開発・運転に伴い、200 L ドラム缶約3万本のアスファルト固化体 が製造された。この製造された約3万本の内、比較的放射能が高い MA 系と呼ばれる16,155本 が地層処分対象のTRU 廃棄物として想定されている(原子力発電環境整備機構, 2011)。なお、

(原子力発電環境整備機構,2011)においては、当該廃棄物を「区分: JAEA 再処理操業、廃棄体 種類:溶媒洗浄廃液 I (アスファルト固化体(MA系))」と記載されているが、本報告書ではア スファルト固化体と呼ぶ。

地層処分が想定されているアスファルト固化体の物量及び含有される化学物質の量を表 3.1-1 に示す。

h/m 昌·	含有化学物質				
	アスファルト	硝酸塩	TBP など*		
3.231×10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> (200 L ドラム缶 : 16,155 本) 【18 %】	2.375×10 <sup>6</sup> kg 【100 %】	1.668×10 <sup>6</sup> kg 【49 %】	2.6×10 <sup>3</sup> kg 【100 %】		

表 3.1-1 アスファルト固化体の物量及び含有化学物質

(		内は、	地層処分対象の	TRU	廃棄物全体に対す	る割合)
---	--	-----	---------	-----	----------	------

※:リン酸トリブチル(TBP)やその劣化物であるリン酸ジブチル(DBP)など

アスファルト固化体の処分においては、含有される硝酸塩が易溶性であるとともに、酸化剤と して作用する可能性があることから、処分施設閉鎖後、硝酸塩は地下水に溶出し、周辺の化学的 環境に影響を与えることが想定される。また、硝酸塩を含有するアスファルト固化体は、ある環 境条件において、硝酸塩が酸化剤として、アスファルト(有機物)が還元剤として作用すること で発熱反応を起こし、ガスなどを生成する可能性がある。この反応は、例えば、1997年に発生し た動燃のアスファルト固化処理施設の火災爆発事故(例えば、核燃料サイクル開発機構,1999) (以下、「アスファルト固化処理施設火災爆発事故」という)のように、熱による反応暴走(以 下、「熱反応暴走」という)を起こす可能性がある。また、2014年に発生した米国の廃棄物隔離 パイロットプラント(WIPP)における放射性廃棄物の漏洩事故も、硝酸塩と有機物の反応によって、熱反応暴走が生じたものとされている(U.S. Department of Energy Office of Environmental Management, 2015)。このようなことから、アスファルト固化体の処分の実施にあたっては、先述した事象に関しての評価技術の整備が必要である。

閉鎖後(地層処分)において、硝酸塩が周辺の化学的環境や放射性核種の移行挙動に与える影響などについては、いくつかの検討が行われた経緯があるとともに(例えば、電気事業連合会・ 核燃料サイクル開発機構,2005)(以下、「第2次TRUレポート」という)、硝酸塩の影響評価 技術や評価に必要なデータベースの整備が実施された。また、経済産業省資源エネルギー庁受託 事業「地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開発(平成25年度 - 平成28年度)」

(日本原子力研究開発機構, 2014; 2015; 2016; 2017)及び「高レベル放射性廃棄物等の地層処 分に関する技術開発事業処分システム評価確証技術開発(平成29年度)」(日本原子力研究開 発機構, 2018a; 2018b)にて、アスファルト固化体に含まれる硝酸塩とアスファルトの反応によ る熱反応暴走の可能性に関する検討が行われ、熱収支解析による試行的評価から、地層処分環境 においてアスファルト固化体が熱反応暴走を起こす可能性は低いことが示された。なお、以下で は、先述の平成25年度 - 平成29年度に実施された、経済産業省資源エネルギー庁受託事業(日 本原子力研究開発機構, 2014; 2015; 2016; 2017; 2018a; 2018b)をまとめて、処分システム受 託事業と呼ぶ。

一方、「地層処分研究開発に関する全体計画(平成30年度~平成34年度)」(地層処分研究 開発調整会議,2018)では、これまでの設計概念に基づくTRU廃棄物の廃棄体パッケージについ て、閉鎖後長期の閉じ込め性に加えて、操業中(閉鎖前)の安全性などの向上を図るため、廃棄 体への衝撃や火災などの事象に対する影響評価技術の重要性が示されている。

これを踏まえ、本事業は閉鎖前安全性の評価技術の整備として、閉鎖前におけるアスファルト 固化体の火災の延焼に伴う、硝酸塩と有機物の化学反応の促進(熱反応暴走)の可能性評価を実 施するためのモデル(反応評価モデル)の開発及び検証を目的とする。この硝酸塩と有機物の化 学反応促進の可能性評価を実施するためのモデルとは、アスファルト固化体の熱特性(比熱容量 や熱伝導率、アスファルト固化体の発熱速度モデル)及び体系に加え、周辺環境の条件などから 構築されるものであり、特定の条件(例えば、廃棄体パッケージに封入された 200 L ドラム缶形 状のアスファルト固化体について、火災により、廃棄体パッケージの特定箇所が1時間、300℃に 加熱された場合など)における評価を目的としたものである。

本事業における5か年の計画を図 3.1-1 に示す。5か年の計画は、平成30年度から平成31年 度までに実施した2年間の前半と、3年目(令和2年度)以降の3年間を予定している後半に大 きく分けられる。

任意の時間及び温度におけるアスファルト固化体の発熱特性をモデル化した発熱速度モデルは、 反応評価モデルにおいて重要な要素であり、先述の処分システム受託事業にて検討された内容が 参考になると考えられる。しかし、当該検討は、"閉鎖後(地層処分環境)"を対象としており、構 築された発熱速度モデルは、空気(酸素)と接触しないこと及び、外部からの熱影響による温度 上昇は緩やかであることを想定した条件による熱量測定データを基に検討されている。したがっ て、空気との接触が否定できないことや地層処分環境よりも速い温度上昇が予想されることなど、 閉鎖前の火災の延焼を想定した評価においては、処分システム受託事業にて構築された発熱速度 モデルが、これら条件に適用できるか否かを評価する必要がある。また、処分システム受託事業 においては、代表的な模擬アスファルト固化体を用いて測定データを取得し、発熱速度モデルを 構築しているが、実際のアスファルト固化体は、製造条件により塩含有率が異なるなど、仕様の 異なるものが存在している。そのため、含有される塩の組成や濃度の変化などについても、その 影響を確認し、モデルの適用性を評価する必要がある。加えて、発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認を実施する上では、アスファルトと硝酸塩の反応機構に関する検討が重要であり、反応物及び生成物に関する情報が必要であると考えられる。

これを踏まえ、平成 30 年度及び平成 31 年度は、閉鎖前の火災の延焼を想定した条件による熱 特性データなどを取得とともに、発熱速度モデルの見直しなどに資するため、有機物と硝酸塩の 反応機構に関する調査及び、反応に伴う反応物の変遷及び生成物に関する分析などを行った。加 えて、処分システム受託事業にて検討された発熱速度モデルの見直しを行い、モデルによる測定 データの再現性を向上した。さらに、上記の発熱速度モデルとは異なる反応機構を想定したモデ ルを構築するとともに、その有用性を確認した。

令和2年度は、有機物と硝酸塩の反応機構を理解し、発熱モデルの見直しなどに資するため、 平成30年度及び平成31年度に引き続き、熱特性データなどを取得し、有機物と硝酸塩との反応 機構の調査を行った。また、新たに、硝酸塩及び有機物の放射線分解が発熱特性に及ぼす影響の 調査をするため、照射方法について検討し、予備的に放射線照射を行った。さらに、発熱速度モ デルの見直し及び妥当性の確認として、モデルにおける酸素の取り扱いについて検討を行った。

令和3年度は、引き続き有機物と硝酸塩との反応機構の調査を行うとともに、アスファルト固 化体の熱特性に対する放射線の影響を調査するため、放射線照射による熱特性データの取得を行 った。また、放射線照射による副産物の影響を評価するために試験容器の検討し、放射線照射を 行った。発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認として、昇温速度を途中で変化したモデル計 算について課題を整理した。

令和4年度は、放射線照射による副産物や揮発性ガスの評価を行い、これらのデータを活用して、発熱速度モデルの改良や妥当性検討を進める予定である。

	平成30年度	平成31年度	令和2年度	令和3年度	令和4年度
	模擬アスファル	ト固化体の熱量測定			成果取りまとめ
1) 硝酸塩と有機物の反応評	(昇温速度変	化、塩濃度変化等)			
価に関わるデータ取得	硝酸塩と有機	<sup>樽</sup> 勿の反応機構調査	€擬アスファルト固化体(	の熱量測定・硝酸塩と有	「機物の反応機構調査
	発熱速度モデル見直	し及び妥当性の確認			1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.
			展開方法検討 ——	☆ 1天1班/ スファルトピ	11日本照射・照星/則足
2) 発熱速度モデルの見直し 及び妥当性の確認	ŧ	デルの適用範囲の評価	酸素の取り扱い検討	発熱速度モデル	改良・妥当性検討

#### 図 3.1-1 5か年の計画

#### 3.1.2 硝酸塩と有機物の反応に係るデータ取得

先述したように、反応評価モデルにおいて重要な要素である、アスファルト固化体の発熱速度 モデル(発熱特性)については、処分システム受託事業にて検討された内容が参考になると考え られる。しかし、当該発熱速度モデルは、閉鎖後(地層処分環境)を想定した条件に加え、試料と して代表的な模擬アスファルト固化体を用いた熱量測定データを基に検討されている。そのため、 閉鎖前の火災の延焼を想定した評価においては、空気(酸素)との接触が否定できないことや地 層処分環境よりも速い温度上昇が予想されることから、このような環境を想定した条件による熱 特性データを取得し、既往の発熱速度モデルの見直しや妥当性の確認を行う必要がある。また、 実際のアスファルト固化体は、製造条件により塩含有率が異なるなど、仕様の異なるものが存在 しており、含有される塩の組成や濃度の変化などがアスファルト固化体の発熱特性に与える影響 についても確認する必要がある。加えて、発熱速度モデルの見直しなどを実施する上では、アス ファルトと硝酸塩の反応機構に関する検討が重要であり、反応物及び生成物に関する情報が必要 であると考えられる。

平成 30 年度は、閉鎖前の火災の延焼を想定した評価におけるアスファルト固化体の発熱速度 モデルの見直し及び妥当性の確認に資するため、空気中の酸素と接触した条件における示差走査 熱量測定や熱重量 · 示差熱測定を実施し、アスファルト固化体の発熱特性に与える酸素の影響を 確認した。また、含有塩の分析などを行い、塩の同定や塩含有率、粒径分布などを確認した。

平成 31 年度は、平成 30 年度に引き続き、酸素と接触した条件における示差走査熱量測定や熱 重量 · 示差熱測定を行い、データを拡充した。特に、示差走査熱量測定では、平成 30 年度より も多量の酸素と接触可能な条件におけるデータを取得し、アスファルト固化体の発熱特性に与え る酸素の影響を再確認した。また、塩含有率の異なる模擬アスファルト固化体を用いたデータを 取得し、発熱特性に与える塩含有率の影響を確認した。加えて、反応機構解明に資するため、ア スファルト組成の分析及び熱重量 · 示差熱 / 質量分析を実施し、反応に伴うアスファルト組成の 変遷及び発生ガスに関する情報を取得した。

令和2年度は、平成31年度に実施した空気中の酸素と接触した条件における熱量測定のデー タから塩含有率が発熱特性に与える影響が見られなかったため、低酸素条件においても塩含有率 の異なる模擬アスファルト固化体を用いた示差走査熱量測定を実施し、発熱特性に与える塩含有 率の影響を確認した。また、アスファルトと硝酸塩の反応機構を調査するために、不活性ガス雰 囲気で加熱した模擬アスファルト固化体のアスファルト成分の分析を実施したが、一部の試料で 不溶率を定量的に測定できなかった。放射線の影響については、放射線の照射量や照射方法など を検討し、模擬アスファルト固化体を対象に予備的に放射線照射を実施し、試験手法を検討した。

令和3年度は、令和2年度に放射線照射した模擬アスファルト固化体を用いて示差走査熱量測 定を実施し、放射線照射の模擬アスファルト固化体の発熱特性への影響について調査した。さら に、放射線照射により副産物や揮発性ガスが生成する影響を評価するため、密閉容器の製作、放 射線照射を実施した。また、模擬アスファルト固化体の発熱量に影響を及ぼす空気量を把握する ため、接触空気量を変えた条件で示差走査熱量測定を実施し、影響について調査した。アスファ ルトと硝酸塩との反応機構の調査として、令和2年度に加熱した模擬アスファルト固化体につい て、不溶解率が測定できなかったことから、手法を追加してデータを取得し、加熱に伴うアスフ ァルト成分の変化について再評価を行った。

#### (1) 放射線照射した模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定

令和3年度は、令和2年度に約700kGy放射線照射した模擬アスファルト固化体及び原料アスファルト(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2021)を用いて、 窒素雰囲気下にて、容器に封入し、示差走査熱量測定を実施し、放射線照射の影響を調査した。

1) 方法

放射線照射に伴う熱流量(Heat Flow)のデータを取得するために実施した示差走査熱量測定の方法を表 3.1-2 に示す。

装置は、平成 30 年度、平成 31 年度及び令和 2 年度と同様にカルベ式熱量計 C80(メーカー: SETARAM)(以下、「C80」という)及び示差走査熱量計 Q2000(メーカー: TA Instruments) (以下、「Q2000」という)を使用した。C80 は、測定可能温度が 300 ℃までに制限されるもの の、感度に優れているとともに、測定に供する試料量が比較的多いことから、試料の不均一性に よる影響を受けにくいという特徴を有する。一方、Q2000 は、感度においては C80 に劣るもの の、広範囲な温度領域を測定することが可能であり、300 ℃以上の温度領域における熱流量の測 定が可能であるという特徴を有する。そこで、C80 は高感度であることを活用し、非常に遅い昇 温速度及び比較的低い温度領域におけるデータを、Q2000 は C80 よりも速い昇温速度及び比較的 高い温度領域におけるデータを取得することを目的に、測定の昇温速度及び温度範囲を設定した。

模擬アスファルト固化体の製造時成分及び塩含有率を表 3.1-3 に示す。模擬アスファルト固化 体は、平成 30 年度、平成 31 年度及び令和 2 年度と同様に、アスファルト固化処理施設火災爆発 事故の原因究明の一環として、小型エクストルーダーで製造されたものである(鈴木・三浦, 1999)。 鈴木・三浦(1999)は、表 3.1-4 に示す、昭和シェル石油製の AD コンパウンドと呼ばれるアス ファルト(以下、「原料アスファルト」という)と種々の塩により調製された溶液(以下、「模擬 廃液」という)を用いて、混錬時の物理的挙動の確認を目的に実施されており、原料アスファル トと模擬廃液のエクストルーダーへの供給速度などを変化させた試験により、種々の模擬アスフ ァルト固化体が製造されている。模擬アスファルト固化体製造に用いられた模擬廃液の調製フロ 一図を図 3.1-2 に示す。硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムなどにより塩成分を調整した溶液に、 実際の放射性核種を不溶化処理するための薬品も添加され、模擬廃液が調整された。処分システ ム受託事業を含め、これまで主に使用された模擬アスファルト固化体は、鈴木・三浦(1999)の 試験名称「試験 2 Run10」にて製造されたものであり、製造時の塩含有率は 45 wt%程度である (以下、「模擬アスファルト固化体①」という)。試料は、令和 2 年度に約 700 kGy 放射線照射 した模擬アスファルト固化体①及び原料アスファルトを使用した。また、比較用として未照射の 原料アスファルトも使用した。

C80 による測定においては、1,000 mg 程度の試料を窒素雰囲気にて耐圧容器に封入し、容器を 密封した。Q2000 による測定では、1 mg 程度の試料を窒素雰囲気にて耐圧容器に封入し、容器を 密封した。測定条件は、表 3.1-2 に示す設定とした。

计四方	カルベ式熱量計 C80	示差走查熱量計 Q2000				
<u> </u> 表	$( \varkappa - \pi - : \mathbf{SETARAM} )$	$( \not\prec - \not\neg - : TA Instruments)$				
	放射線照射後の模擬アスファルト固化体	D				
試料	原料アスファルト(表 3.1-4)					
	放射線照射後の原料アスファルト					
試料量	1,000 mg 程度	1 mg 程度				
雰囲気	耐圧容器に封入(容量 10 cm <sup>3</sup> 程度) 窒素	耐圧容器(サンプルパン)に封入 窒素				
昇温速度	0.01 °C/min	0.1, 1, 10 °C/min				
温度範囲	100 - 300 °C	室温 - 500 or 550 ℃				

表 3.1-2 放射線照射後の模擬アスファルト固化体等の示差走査熱量測定の方法

鈴木・三浦 (1999) に おける試験名称	試験② Run10
本報告書における 名称	模擬アスファルト固化体①
模擬アスファルト固 化体製造時の成分	<ul> <li>・原料アスファルト</li> <li>・模擬廃液(硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、</li> <li>リン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、硝酸、</li> <li>サシアニド鉄(II)酸カリウム、硫酸ニッケル、亜硫酸ナトリウム、</li> <li>酸銀)</li> </ul>
製造時の塩含有率	45 wt%程度
備考	<ul> <li>・平成30、31年度、令和2年度及び処分システム受託事業にて用いたもの</li> <li>・アスファルト固化処理施設火災事故原因の1つと考えられた処理廃液のリン酸濃度上昇を模擬した模擬廃液により製造</li> </ul>

表 3.1-3 示差走査熱量測定の測定に用いた模擬アスファルト固化体の塩含有率など

表 3.1-4 原料アスファルト(昭和シェル石油(株) AD コンパウンド)の性状など ((藤根ほか, 1999)を加筆・修正)

項目	規格値	その他の情報					
軟化点(°C)	$85 \pm 5$	メーカー:昭和シェル石油					
針入度	40 + 5	商品名:AD コンパウンド(メーカーによる製造は					
(1/10  mm (25  °C))	$40 \pm 5$	終了)					
針入度指数	3以上	分類:ブローンアスファルト					
引火点	260 以上	(200‐300 ℃に加熱し空気を吹き込むこと					
伸度(cm(25 °C))	3以下	で、酸化・縮重合などを行ったもの。これに					
▶ 穒 (05 ℃)	1.025 + 0.025	より、例えば、感温性(温度による物性の変					
山里 (20 し)	$1.025 \pm 0.025$	化)を小さくすることができる。)					



図 3.1-2 模擬廃液の調製フロー

2) 結果

C80 を使用した昇温速度 0.01 ℃/min による放射線照射後の模擬アスファルト固化体①等の発 熱開始温度(℃)及び発熱量(J/g)を表 3.1-5、示差走査熱量測定による熱流量(W/g)(以下、 「DSC 曲線」という)を図 3.1-3 に示す。

昇温速度 0.01 ℃/min の条件下による放射線照射後の模擬アスファルト固化体①の DSC 曲線 の全体的な特徴としては、196 ℃から発熱が確認され、ピーク最大時の温度は 272 ℃であった。 令和 2 年度に測定した放射線未照射の模擬アスファルト固化体①と発熱ピークを比較すると、低 温側にピークがわずかにシフトしている。また、発熱量 (J/g) についてもわずかに低い数値とな った。また、放射線照射後の原料アスファルト及び未照射の原料アスファルトについては、共に 発熱ピークが検出されなかった。

## 表 3.1-5 放射線照射後の模擬アスファルト固化体①等の発熱開始温度及び発熱量(C80:昇温 速度 0.01 °C/min)

<del>31</del> 本1	発熱開始温度	ピーク最大時	惑劫导 (I/∞)	
<b>市</b> 八个学	(°C)	(℃) 温度(℃)		
放射線照射後の模擬アスファルト固化体①	196	272	1,458	
模擬アスファルト固化体①(R2)	192	277	1,533	
放射線照射後の原料アスファルト	*	*	*	
原料アスファルト			*	

網掛けの結果:令和2年度測定値

※未検知:-



## 図 3.1-3 放射線照射後の模擬アスファルト固化体①等の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 0.01 °C/min)

Q2000を使用した示差走査熱量測定結果として、昇温速度 0.1、1、10 ℃/min における発熱開 始温度を表 3.1-6、発熱量(J/g)を表 3.1-7、及び DSC 曲線を図 3.1-4 · 図 3.1-6 に示す。比較 対象として、平成 30 年度及び令和 2 年度に測定したアスファルト固化体①(未放射)の結果と合 わせて示す。C80 同様に放射線照射後の模擬アスファルト固化体①は、平成 30 年度及び令和 2 年 度に測定したアスファルト固化体①(未放射)の発熱ピークを比較すると、昇温速度 1、10 ℃/min は、わずかに低温側に発熱ピークがシフトしているが、昇温速度 0.1 ℃/min は、ほぼ同温度での 発熱ピークとなった。また、発熱量(J/g)について比較すると、放射線照射後の模擬アスファル ト固化体①は、昇温速度 0.1、1 ℃/min では発熱量が高く、昇温速度 10 ℃/min では発熱量が低 い数値であった。昇温速度 0.1 ℃/min における放射線照射後の模擬アスファルト固化体①、原料 アスファルト及び未放射の原因アスファルトは、320 ℃から発熱しているようにみえるが、ブラ ンク測定に設定した係数の差によるベースラインの変動であると考えられる。

なお、昇温速度1、10 ℃/min の放射線照射後の模擬アスファルト固化体①では、平成30年度 に測定した模擬アスファルト固化体①(未照射)同様、模擬アスファルト固化体に含まれる亜硝 酸ナトリウム(融点:271 ℃(化学大辞典編集委員会,1987a))の融解による吸熱ピークが見ら れたが、模擬アスファルト固化体に含まれる硝酸ナトリウム(融点:308 ℃(化学大辞典編集委 員会,1987b)の融解による吸熱ピークが本測定でも確認できなかった。

全体の傾向として、放射線照射後の模擬アスファルト固化体の発熱量は、照射前とほとんどか わらないが、発熱ピークは、低温側にシフトする傾向にある。この低温へのシフトについては、 今後測定データを蓄積し、有意な差なのか確認していく必要がある。さらに、照射前後の発熱挙 動を明らかにするために、照射前後の模擬アスファルト固化体に含まれる硝酸ナトリウム及び亜 硝酸ナトリウムの化学状態変化について今後検討する必要がある。また、模擬アスファルト固化 体は完全な均一の試料ではないため、Q2000の試料量である1 mg では、採取した場所により塩 の含有量が大きく変化することが推測されるため、使用料の多い装置を使用することも検討する 必要がある。

試料	昇温速度		
	0.1 °C/min	1 °C/min	10 °C/min
放射線照射後の模擬アスファルト固化体①	289	319	325
模擬アスファルト固化体①(H30,R2)	278 (R2)	319 (H30)	338 (H30)
放射線照射後の原料アスファルト	_*	_*	_*
原料アスファルト	_*	*	*

表 3.1-6 放射線照射後の模擬アスファルト固化体等の発熱開始温度(℃) (Q2000:昇温速 度 0.1 – 10 ℃/min)

網掛けの結果:平成 30 年度、令和 2 年度測定値 ※未検知:--

試料	昇温速度		
	0.1 °C/min	1 °C/min	10 °C/min
放射線照射後の模擬アスファルト固化体①	1,161	1,411	1,796
模擬アスファルト固化体①(H30,R2)	1,481 (R2)	1,501 (H30)	1,704 (H30)
放射線照射後の原料アスファルト	_*	*	*
原料アスファルト	_*	*	*

表 3.1-7 放射線照射後の模擬アスファルト固化体等の発熱量(J/g) (Q2000:昇温速度 0.1 – 10 <sup>°</sup>C/min)

網掛けの結果:平成 30 年度、令和2 年度測定値※未検知:-



図 3.1-4 放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 0.1 ℃ /min)



図 3.1-5 放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度1 °C /min)



図 3.1-6 放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 10 °C /min)

## (2) 放射線照射後の原料アスファルトの組成分析

放射線照射の模擬アスファルト固化体の発熱特性への影響を調べるため、放射線照射後の原料 アスファルトの組成分析を行った。分析は、平成31年度と令和2年度同様に、石油学会規格「TLC / FID 法によるアスファルト組成分析試験方法(JPI-5S-70-2010)」に準拠した方法により実施した。

## 1) 方法

アスファルトは数千種類以上の多様な有機物の混合物であり、含まれる成分を個々に分離して 分析することは極めて困難であると考えられている。そこで、一般的には、アスファルトに含ま れる成分を化学的構造が似た4つのグループに分類する方法が用いられている(社団法人日本ア スファルト協会,1999)。

アスファルトを構成する4大成分の構造、及びアスファルト固化体の製造に用いられた原料ア スファルトの分析値を図3.1-7に示す。なお、同図に示す分析値は、本分析と異なる方法(1983 年に制定された、石油学会規格「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析法 (JPI-5S-22-83)」(公益財団法人石油学会,1983)(以下、「カラム法」という))により得ら れた値であり、本分析の結果と単純に比較的できないことに注意する必要がある。

アスファルト組成の分析方法としては、上記のカラム法の他、2010年に制定された、石油学会 規格「TLC / FID 法によるアスファルト組成分析試験方法(JPI-5S-70-2010)」(公益財団法人 石油学会, 2010)(以下、「TLC / FID 法」という)が知られており、本分析はカラム法よりも新 しい方法である TLC / FID 法に準拠して実施した。



図 3.1-7 アスファルトを構成する4大成分の構造 ([]内は原料アスファルトの分析値) (福本ほか,2002)

TLC / FID 法のアスファルト成分の分析フローを図 3.1-8、に示す。試料の調製として、アスフ アルト試料濃度 1.5 wt%のジクロロメタン溶液を調製し、溶解した試料から長さ 15 cm のシリカ 薄層カラム(Thin-Layer Chromatograpy)(以下、「TLC」という)の下部にスポッティングす る。その後、スポッティングした TLC の下部を n - ヘキサン溶液に浸け、展開する。

展開とは、毛細管現象を利用することにより、試料に含まれる成分を分離することであり、図 3.1-9 に n - ヘキサンを用いた場合の概要を示す。TLC の下部を展開溶媒である n - ヘキサンに 浸すと、毛細管現象により溶媒は上部へ移動する。このとき、スポッティングされたアスファル ト試料に含まれる成分の内、n - ヘキサンに可溶な成分も上部へ移動(展開)する。展開後は n ヘキサンから TLC を取り出し、乾燥する。n - ヘキサンによって展開されるアスファルト成分は 飽和分であり、同様にトルエン、ジクロロメタン/メタノール(95:5)を用いて、芳香族分、レジ ン分を展開する。3 つの溶媒により展開した TLC は水素炎イオン検出器(Flame Ionization Detector)(以下、「FLD」という)(本分析では薄層クロマトグラフィー検出装置のイアトロ スキャン MK - 6(メーカー:LSIメディエンス)を使用)により、TLC 上部から所定のスキャン スピードで炭化水素が測定され、図 3.1-10に示すように飽和分、芳香族分、レジン分、アスファ ルテン分のピークが得られる。このピーク面積の比よりそれぞれの組成比が算出される。

なお、石油学会規格のTLC/FID法では、1 試料あたり10本のTLCを調製・分析し、TLCご とにアスファルト組成濃度を求め、その平均値から最終的な分析値を算出する。この際、TLCご とに、アスファルト組成濃度のいずれかが標準偏差5%を超えた場合、その成分の最小と最大の 結果を得たTLCの結果を除き、再度、アスファルト組成濃度を算出する。これを標準偏差5% 以内となるまで繰り返すことで、分析結果の再現性を高めており、本分析も同様に実施した。

試料として、令和2年度に約700kGy放射線照射した原料アスファルトと未照射の原料アスフ アルトを使用した。



図 3.1-8 JPI-5S-70-2010「TLC/FID 法によるアスファルト組成分析試験方法」の分析フロー



図 3.1-9 TLC / FID 法における展開の概要(展開溶媒:n- ヘキサン)



図 3.1-10 FID による結果の概要
## 2) 結果

表 3.1-8 及び図 3.1-11 に未照射及び放射線照射後の原料アスファルトの組成分析結果を示す。 未照射及び放射線照射後の原料アスファルトに4大成分の変化は見られなかった。本分析では、 (1)で示した放射線照射後の模擬アスファルト固化体の発熱ピークが全体的に低温側にシフトしたことについて、原因を探ることができなかった。

試料	飽和分 (wt%)	芳香族分 (wt%)	レジン分 (wt%)	アスファルテン分 (wt%)
原料アスファルト (未照射)	9.3	19.9	33.7	37.1
原料アスファルト (放射線照射後)	8.5	19.1	35.6	36.8

表 3.1-8 未照射、放射線照射後の原料アスファルト組成分析の結果(wt%)



図 3.1-11 未照射、放射線照射後の原料アスファルト組成割合の結果(%)

#### (3) 密閉容器を利用した放射線照射の検討

### 1) ガラス製アンプル試験体の製作

模擬アスファルト固化体の放射線照射中の分解・重合反応により副産物や揮発性ガスが生成す る影響を評価するため、アンプル等の密閉容器を利用した試料容器について、「長期間試験シス テム、試験容器および測定容器」(特許公報第 2912365 号)を参考にして製作した。

試料の準備として、表 3.1-3 に示した模擬アスファルト固化体①および表 3.1-4 に示した原料 アスファルトを液体窒素で凍結・粉砕し、凍結粉砕後に真空乾燥させた。

ガラス製アンプルに上記の試料を約0.1g、約1gを入れ、だるまコックをガラス製アンプルに 溶着し、アンプル内をアルゴンガスの充填と減圧(-500 mmHg)を繰り返し、アルゴンガスを充 填後に、減圧(-500 mmHg)し、だるまコックを閉めてからガラス製アンプルの枝管部を溶接し、 アンプル試験体を製作した。試料を封入しないブランクのアンプル試験体も製作した。

製作したガラス製アンプル試験体の写真を図 3.1-12 に示す。



図 3.1-12 製作したガラス製アンプル試験体の外観 (写真:代表的なものとして模擬アスファルト固化体①約1g封入)

#### 2) 製作したガラス製アンプル試験体の放射線照射作業

放射線照射する試料及び照射条件を表 3.1-9 に示す。照射装置は High Performance Tote Irradiator (型式: JS-10000HD、番号: IR-199)を使用した。照射対象の試料は、1)ガラス製ア ンプル試験体の製作で製作した試料をアルミ袋に封入したもの以外に、模擬アスファルト固化体 ① (表 3.1-3)、原料アスファルト (表 3.1-4)をアルミ袋に封入したものを選定した。目標とす る吸収線量は、700 kGy 及び 100 kGy - 150 kGy の 2 水準とした。照射方法は、照射設備の制約 上、照射における線量率は、1 - 10 kGy/時間の範囲であるため、試料が均一に  $\gamma$ 線照射されるよ うに、試料を箱に収納(図 3.1-13)後、照射容器(寸法: 78 cm×50 cm×150 cm)へ積載して、 照射容器がコバルト 60 線源(型式: C-188 型)の周りを複数回移動させる方法とした。照射容器 への載荷形態を、図 3.1-14 に示す。

吸収線量評価をするため照射容器内の A、C、E 面の 3 点にそれぞれ線量計(PMMA 線量計 Radix W Batch F)を貼付して照射線量を測定し、測定点毎の試料の吸収線量比を決定させた。 決定後は、A 面の 1 点に線量計を貼付して決定した測定点毎の試料の吸収線量比から試料の吸収 線量を評価して目標とする吸収線量に達しているかを確認した。

γ線照射結果を表 3.1-10 - 表 3.1-13 に示す。700 kGy 目標の吸収線量は、ガラス製アンプル 試験体の試料は、最大値:735.4 kGy、最小値:705.8 kGy、アルミ袋で封入した試料は、最大値: 725.3 kGy、最小値:710.9 kGy となり、目標とした吸収線量である 700 kGy を満たした。また、 合計照射時間及び最大照射線量から算出した平均照射線量率は、それぞれ 8.03 kGy/hr、8.05 kGy/hr であった。

100 kGy~150 kGy 目標の吸収線量は、ガラス製アンプル試験体の試料は、最大値:109.2 kGy、 最小値:104.8 kGy、アルミ袋で封入した試料は、最大値:110.6 kGy、最小値:108.4 kGy とな り、目標とした吸収線量である100 kGy~150 kGy の範囲内を満たした。また、合計照射時間及 び最大照射線量から算出した平均照射線量率は、それぞれ 8.00 kGy/hr、8.11 kGy/hr であった。 令和3年度は、模擬アスファルト固化体及び原料アスファルトをガラス製アンプルに封入し、 γ線照射を行い、吸収線量100-110kGy、700-740kGyの2水準の試料を準備した。今後は、 気相部の分析を行い、放射線照射によりどのようなガスが生じているのかを調査予定である。

試料	平均照射線量率	目標とする吸収線量	試料量
模擬アスファルト固化体①		700 kGy	約 0.1 g
(ガラス製アンプル試験体)		100 kGy - 150 kGy	約1g
原料アスファルト		700 kGy	約 0.1 g
(ガラス製アンプル試験体)	- 1 - 10 kGy/時間	100 kGy - 150 kGy	約1g
模擬アスファルト固化体①		700 kGy	約 10 g
		100 kGy - 150 kGy	約 10 g
「「「「「」」」」		700 kGy	約 10 g
		100 kGy - 150 kGy	約10g

表 3.1-9 照射する試料と照射条件一覧



図 3.1-13 封入した試料及び箱に試料をセットの外観(代表的なものとして、ガラス製アンプ ル試験体 700 kGy 及び模擬アスファルト固化体①700 kGy)



図 3.1-14 載荷形態

照射回数	照射時間(sec)	最大吸収線量	最小吸収線量	照射線量率
		(kGy)	(kGy)	(kGy/hr)
1	18,920	43.1	41.2	8.20
2	20,592	45.6	43.8	7.98
3	22,000	49.5	47.6	8.11
4	22,000	48.6	46.7	7.95
5	19,096	41.2	39.5	7.76
6	13,816	31.0	29.8	8.08
7	18,304	41.3	39.6	8.12
8	13,024	29.2	28.0	8.06
9	22,880	51.1	49.1	8.05
10	17,336	38.5	37.0	7.99
11	18,920	41.8	40.1	7.95
12	18,304	39.9	38.3	7.84
13	13,640	30.4	29.2	8.03
14	18,920	41.2	39.6	7.85
15	22,000	50	48.0	8.18
16	22,000	49.8	47.8	8.15
17	19,272	42.7	41.0	7.98
18	8,800	20.4	19.6	8.35
	合計照射時間	合計吸収線	量(kGy)	平均照射線量率
	(sec)	最大値	最小值	(kGy/hr)
	329,824	735.4	705.8	8.03

表 3.1-10 ガラス製ア	ンプル試験体	(700 kGy)	線量測定結果
----------------	--------	-----------	--------

照射回数	照射時間(sec)	最大吸収線量	最小吸収線量	照射線量率
		(kGy)	(kGy)	(kGy/hr)
1	18,920	42.6	41.9	8.11
2	20,592	45.6	44.7	7.97
3	22,000	49.6	48.6	8.12
4	22,000	49.5	48.5	8.09
5	19,096	41.7	40.8	7.86
6	13,816	30.7	30.1	7.99
7	18,304	39.8	39.0	7.83
8	13,024	29.3	28.7	8.10
9	22,880	50.1	49.1	7.88
10	17,336	38.8	38.0	8.05
11	18,920	42.1	41.2	8.00
12	18,304	39.7	38.9	7.82
13	13,640	30.2	29.6	7.96
14	18,920	42.0	41.2	7.99
15	22,000	51.2	50.1	8.37
16	22,000	50.5	49.5	8.26
17	13,816	31.6	30.9	8.22
18	8,800	20.5	20.0	8.37
	合計照射時間	合計吸収線	量(kGy)	平均照射線量率
	(sec)	最大値	最小値	(kGy/hr)
	324,368	725.3	710.9	8.05

表 3.1-11 アルミ袋(700 kGy)線量測定結果

# 表 3.1-12 ガラス製アンプル試験体(100-150 kGy)線量測定結果

照射回数	照射時間(sec)	最大吸収線量	最小吸収線量	照射線量率
		(kGy)	(kGy)	(kGy/hr)
1	10.909	9.0.1	247	7.05
1	16,368	36.1	34.7	1.95
2	19,008	42.2	40.5	7.99
3	13,728	30.8	29.6	8.09
	合計照射時間	合計吸収線	量(kGy)	平均照射線量率
	(sec)	最大値	最小値	(kGy/hr)
	49,104	109.2	104.8	8.00

# 表 3.1-13 アルミ袋(100-150 kGy)線量測定結果

照射回数	照射時間(sec)	最大吸収線量	最小吸収線量	照射線量率
		(kGy)	(kGy)	(kGy/hr)
1	16,368	36.8	36.1	8.10
2	19,008	42.6	41.8	8.07
3	13,728	31.2	30.5	8.17
	合計照射時間	合計吸収線	量(kGy)	平均照射線量率
	(sec)	最大値	最小値	(kGy/hr)
	49,104	110.6	108.4	8.11

### (4) 接触空気量を変えた模擬アスファルトの示差走査熱量測定

模擬アスファルト固化体の発熱量に影響を及ぼす空気量を把握するための接触空気量を変えた 示差走査熱量測定を実施した。

# 1) 方法

装置は、(1) 放射線照射した模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定で使用した C80、 Q2000 を使用した。試料は、模擬アスファルト固化体①を使用した。C80 による測定においては、 試料の質量と密封容器内の空気量の体積比が 1 g:10 cm<sup>3</sup>及び 1 g:100 cm<sup>3</sup>になるように 789 mg、84.4 mg 程度の試料を空気雰囲気にて耐圧容器に封入し、容器を密封した。Q2000 による測 定では、試料の質量と密封容器内の空気量の体積比が 1 g:10 cm<sup>3</sup>になるように 1.39 mg 程度の 試料を空気雰囲気にて耐圧容器に封入し、容器を密封した。測定条件は、表 3.1-14 示す設定とし た。

壮墨夕	カルベ式熱量計 C80		示差走查熱量計 Q2000
衣胆石	(メーカー:SETAI	RAM)	(メーカー:TA Instruments)
試料	模擬アスファルト固化体①		
雰囲気	空気		
昇温速度	0.01 °C/min		0.1,1,10 °C/min
温度範囲	100 - 300 °C		室温‐500 or 550 °C
測定試料量	約 789 mg	約 84.4 mg	約 1.39 mg
空気との接 触量の比	1 g/ 10cm <sup>3</sup>	1 g/100 cm <sup>3</sup>	1 g/ 10cm <sup>3</sup>

表 3.1-14 接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の方法

#### 2) 結果

示差走査熱量測定結果として、昇温速度 0.01、0.1、1、10 ℃/min における発熱量 (J/g) を表 3.1-15、及び昇温速度 0.01 ℃/min における DSC 曲線を図 3.1-15、昇温速度 0.1 ℃/min におけ る DSC 曲線を図 3.1-16、昇温速度 1、10 ℃/min における DSC 曲線を図 3.1-17 に示す。比較 対象として、平成 30 年度及び令和 2 年度に測定した窒素雰囲気で測定したアスファルト固化体 ①の結果と合わせて示す。C80 の昇温速度 0.01 ℃/min のデータは、空気接触量比の 1 g/10 cm<sup>3</sup> の発熱量は 1,419 (J/g) 、1 g/100 cm<sup>3</sup> の発熱量は 1,187 (J/g) であった。令和 2 年度に測定した 窒素雰囲気の条件下では、発熱量 1,533 (J/g) であり、接触空気量が少ないほど、発熱量が大き い値をなった。Q2000 での昇温速度 0.1、1、10 ℃/min も同様に、接触空気量が少ないほど、発 熱量が大きい値をなった。試料のバラツキや測定感度等の影響と考えられるため、今後も引き続 き熱量測定を行いデータを拡充し、接触空気量が少なくなると発熱量が大きくなるのか否かを明 らかにする必要がある。

→*×1 (冬/H)	昇温速度				
	0.01 °C/min	0.1 °C/min	1 °C/min	10 °C/min	
模擬アスファルト固化体① (空気接触量比 1 g/10 cm <sup>3</sup> )	1,419	518	729	1,152	
模擬アスファルト固化体① (空気接触量比 1 g/100 cm <sup>3</sup> )	1,187				
模擬アスファルト固化体①	1,533	1,481	1,501	1,704	
(窒素雰囲気)	(R2)	(R2)	(H30)	(H30)	

表 3.1-15 接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体の発熱量 (J/g) (C80:昇温速度 0.01 °C/min Q2000:昇温速度 0.1 – 10 °C/min)



図 3.1-15 接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体①の示差走査熱量測定の結果(C80:昇 温速度 0.01 °C/min)



図 3.1-16 接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体①の示差走査熱量測定の結果 (Q2000:昇温速度 0.1 °C/min)



図 3.1-17 接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体①の示差走査熱量測定の結果 (Q2000:昇温速度1、10 °C/min)

#### (5) 加熱後の模擬アスファルト固化体の組成分析

発熱速度モデルの見直しなどを実施する上では、アスファルトと硝酸塩の反応機構に関する検 討が重要であり、示差走査熱量測定による熱特性データに加え、加熱処理した模擬アスファルト 固化体のアスファルト成分の変化を調べることが有益である。

令和3年度は、平成31年度と令和2年度同様に、石油学会規格「TLC / FID 法によるアスフ アルト組成分析試験方法(JPI-5S-70-2010)」に準拠した方法により、加熱処理を行った模擬ア スファルト固化体のアスファルト組成分析を実施し、固化体に含まれるアスファルトの変遷に関 する情報を取得した。また、アスファルト組成分析では、試料をジクロロメタンへ溶解させるが、 この時にジクロロメタンへ溶解しない分は、加熱に伴い炭化等の変化が起こったと考えられる。 炭化等の変化の程度を定量的に求める指標として、ジクロロメタンへの不溶率から不溶解分を炭 化とみなすことが考えられるが、令和2年度の試験では、一部の試料で不溶解分をろ過する段階 で目詰まりのため不溶率を定量的に測定できなかった。したがって、令和3年度は不溶解分の分 離には、遠心分離法を用いて実施した。

#### 1) 方法

TLC / FID 法のアスファルト成分の分析フロー及び不溶解成分の分離フローは図 3.1-18 に示 す。不溶解分の分離については、遠心分離法を用いて分離を行った。



図 3.1-18 JPI-5S-70-2010「TLC/FID 法によるアスファルト組成分析試験方法」に基づく成分 分析フローと不溶解成分の分離フロー

組成分析に供する試料は、平成31年度及び令和2年度と同様の模擬アスファルト固化体①(表 3.1-3参照)を用いた。令和3年度は、令和2年度の試験結果を踏まえ、温度条件として令和2年 度より低温及び高温までの加熱を行い組成分析に供した。加熱装置は、令和3年度は令和2年度 と同様に C-80 を用いて加熱処理を行った。試料の均一性を考慮して凍結粉砕して均一化した試 料を用いて加熱を行った(図 3.1-19参照)。また、粉砕の影響について確認するため未粉砕試料 の加熱処理も実施した。加熱装置(C-80)の概念図を図 3.1-20、加熱処理条件と加熱処理結果を令 和2年度と合わせて、表 3.1-16、表 3.1-17に示す。







図 3.1-20 加熱装置(C-80)の概要図

表	3.1-16	組成分析用試料の加熱条件	(令和2年度)

識別	加熱条件	加熱結果
条件1	・粉砕試料	試験終了時の試料温度は234.6 ℃
	・温度範囲 : 室温 · 240 ℃	
	・等速昇温速度 : 0.3 ℃/min *	
条件 2	・粉砕試料	試験終了時の試料温度は254.5 ℃
	・温度範囲:室温‐260 ℃	
	・等速昇温速度 : 0.3 ℃/min *	
条件 3	• 粉砕試料	試験終了時の試料温度は273.5 ℃
	・温度範囲:室温 - 300 ℃	
	・等速昇温速度 : 2 ℃/min *	

\*昇温は、室温から 150 ℃までを昇温速度 2 ℃/min で実施

注) 試料温度は試料容器温度を測定しており、容器内の試料そのものの温度を直接測定したもの ではない。

識別	加熱条件	加熱結果
条件 4	・粉砕試料	試験終了時の試料温度は214.7 ℃
	・温度範囲:室温 - 220 ℃	
	・等速昇温速度:0.3 ℃/min*	
条件 5	・粉砕試料	試験終了時の試料温度は264.4 ℃
	・温度範囲 : 室温 - 270 ℃	
	・等速昇温速度 : 0.3 ℃/min*	
条件 6	・未粉砕試料	試験終了時の試料温度は229.3 ℃
	・温度範囲 : 室温 ‐234.6 ℃	
	・等速昇温速度 : 0.3 ℃/min*	

表 3.1-17 組成分析用試料の加熱条件(令和3年度)

\*昇温は、室温から 150 ℃までを昇温速度 2 ℃/min で実施

注) 試料温度は試料容器温度を測定しており、容器内の試料そのものの温度を直接測定したもの ではない。

#### 2) 結果

ジクロロメタンへの不溶解分の写真を図 3.1-21 に示す。フィルターろ過後の不溶解物は全体的 に黒色で試料ごとの違いは明瞭ではないが、遠心分離後の試料は、低温側(最終加熱温度 214.7 ℃、 229.3 ℃、234.6 ℃)の試料は比較的茶色で令和 2 年度までの模擬アスファルト固化体の加熱後 試料やジクロロメタンへ不溶解分の試料の色が黒色であったのに比べて異なっている。フィルタ ーろ過と遠心分離の違いはあるが、目視での観察では明確な違いが判らないため、残渣試料につ いて光学顕微鏡(装置: KEYENCE 製デジタルマイクロスコープ VHX-5000)を用いて遠心分離 で分離されたジクロロメタン不溶解分試料を観察したものを図 3.1-22 に示す。

条件4の試料(最終加熱温度214.7 ℃)の低温側は、目視では茶色だったが、顕微鏡写真では白色で1,000倍の拡大写真でも炭化したような黒色の粒子は認められず、結晶状の粒子が主である。 一方、条件5の試料(最終加熱温度264.4 ℃)の高温側では、拡大写真でも一部黒色の炭のよう な粒子が認められ、炭化の兆候を示している。その中間である条件1の試料(最終加熱温度 234.6 ℃)からの条件2の試料(最終加熱温度254.5 ℃)と温度が高くなるにつれて黒色の程度が増 加し、炭化の割合が増加している。いずれの試料もジクロロメタンへの不溶解分であるもののそ の性状が異なり成分も異なる可能性がある。

令和3年度及び令和2年度に加熱昇温を実施した試料について、分画分析を実施した組成分析 結果及び不溶率測定結果を令和2年度に実施結果と合わせて表 3.1-18及び図 3.1-23に示す。

加熱による変化は、加熱最終温度の違いで整理すると、温度が高くなるほど飽和分、芳香族分、 レジン分が増加し、アスファルテン分の比率は減少している。比較的速い昇温速度2°C/min で昇 温した場合は、0.3°C/min の昇温速度と比較して最終温度が20°C程度低い場合と同等の変化で あった。不溶率については、最終温度が250°C以上では最終温度が高くなると不溶率が高くなり 加熱温度に対応して反応が進行していると考えられるが、最終温度が250°C以下では温度と不溶 率の関係はあまり温度に依存せずほぼ一定で、最終温度が214.7°Cでも不溶率が約50%程度ある ことから、この温度でもある程度反応が進んでいると考えられる。過去に実施した熱分析の結果 と合わせて考えると、200°C程度でもアスファルト成分の熱分解反応の進行が考えられる。試料 粉砕の影響確認に比較したデータを図 3.1-24 に示す。粉砕試料と未粉砕試料の(条件 6)の組成分 析の結果は、最終加熱温度が粉砕と未粉砕で少し異なるため完全には同一温度での比較にならな いが、未粉砕試料の成分比率は、条件1(最終加熱温度234.6 ℃)の試料及び条件4の試料(最終加熱温度234.6 ℃)に近い値となっており、未粉砕による成分比率への影響は小さいと考えられる。また、未粉砕試料の成分比率が加熱なしの成分比率に近いことから、未粉砕では加熱に伴う成分比率の変化が小さくなる傾向である。

試料 (識別、昇温速 度、最終温度)	遠心分離/フィルターろ過	遠心分離
条件4 0.3 ℃/min 214.7 ℃		
条件6 未粉砕 0.3℃/min 229.3℃		
条件1 0.3 ℃/min 234.6 ℃		
条件2 0.3 ℃/min 254.5 ℃		
条件5 0.3℃/min 264.4 ℃		
条件3 2℃/min 273.5℃		

図 3.1-21 不溶解分分離後の写真(フィルターろ過及び遠心分離)



図 3.1-22 遠心分離で分離されたジクロロメタン不溶解分試料の顕微鏡観察

	加熱処理			アスファノ	レト組成分析	斤の結果		
武料	昇温速度 (℃ /min)	加熱終了 温度 (℃)	試験年度	飽和分 (wt%)	芳香族分 (wt%)	レジン分 (wt%)	アスファ ルテン分 (wt%)	不溶率 (wt%)
	加熱	なし	H31	11.8	13.3	31.5	43.4	-
	0.3	214.7	R3	10.2	10.1	24.3	55.4	52.8
0.3 未粉砕	229.3	R3	10.6	13.5	25.4	50.5	49.3	
模擬アス	0.2	994 6	R2	6.6	7.5	17.4	68.5	不可*
ファルト	0.5	234.0	R3	10.9	9.5	30.0	49.6	46.0
固化体①	0.2	954 5	R2	11.5	11.6	19.1	57.8	不可*
	0.5	204.0	R3	20.5	13.3	34.9	31.3	65.2
	0.3 264.4	264.4	R3	23.7	18.5	32.6	25.2	67.4
	9	979 5	R2	20.1	17.3	28.3	34.2	66.5
	2	273.5	R3	22	13.2	30	34.8	69.1

表 3.1-18 アスファルトの組成分析結果

\*:フィルターに目詰まりし分離できないため不溶率の算出ができなかった

網掛け結果:参考値



図 3.1-23 模擬アスファルト固化体①組成割合の分析結果



図 3.1-24 粉砕試料と未粉砕試料の組成割合の分析結果

#### (6) アスファルト成分の分離に関する調査

アスファルトと硝酸塩の反応機構を理解するにあたっては、アスファルトを構成する前述の4 大成分と硝酸塩や亜硝酸塩との反応を調査することが有効である。石油学会へのヒアリングを実施し、アスファルト成分の分離の可能性について調査を行った。

# 1) 調査結果

アスファルト成分の分離は、石油学会で規格化された JPI-5S-22-83「アスファルトのカラムク ロマトグラフィーによる組成分析法」(石油学会,1983)を適用して分離できる見通しを得るこ とができた。本分析法は、現行の規格 JPI-5S-70-2010「TLC/FID 法によるアスファルト組成分 析試験方法」(石油学会,2010)に取って代わられているが、規格として整備された分析手順で あり、手法として信頼が高いものである。「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組 成分析法」は、溶媒抽出によりマルテン(飽和分、芳香族分、レジン)とアスファルテンを分離 し、マルテンを、活性アルミナゲルを充填したクロマトグラフィーにより、飽和分、芳香族分お よびレジンとして分離する方法である。これらの成分は、機器分析を用いて組成を求めるもので はなく、分離した成分から、溶媒を揮発させ、重量測定により組成を求めるものである。

分析フローは、図 3.1-25 の通りである。前述の現行の JPI-5S-70-2010「TLC/FID 法によるア スファルト組成分析試験方法」(石油学会,2010)と比較すると、カラムクロマトグラフィー法 は、手間がかかり、操作上の熟練も要する。

なお、本規格に対しては、平成 31 年 2 月 15 日追補(石油学会, 2019)が出されている。追補 による分析フローの変更はないが、当該規格 JPI-5S-22-83 とは、この追補も含むものとされて いる。



図 3.1-25 アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析フロー

## 3.1.3 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

昇温速度の履歴が模擬アスファルト固化体の発熱特性に及ぼす影響を調べるため、昇温速度を 途中で変更させて模擬アスファルト固化体の熱量測定を実施し、得られた発熱曲線に対する発熱 速度モデルによる再現性について確認した。

# 1) 昇温速度を途中で変化させた熱量測定

示差熱量測定装置として、広範な温度条件において熱量測定が可能な Q2000 を用いた。模擬ア スファルト固化体中の塩粒子の融点(260  $\mathbb{C}$  - 280  $\mathbb{C}$ )の手前の温度である 254  $\mathbb{C}$ まで、昇温 速度を 0.1  $\mathbb{C}$ /min とし、その後昇温速度を 10 倍以上の 2.0  $\mathbb{C}$ /min に変更して模擬アスファルト 固化体の熱量測定を実施した。測定結果を図 3.1-26 に示す。254  $\mathbb{C}$ 以下で模擬アスファルト固化 体の昇温速度を 0.1  $\mathbb{C}$ /min としたが、発熱曲線は昇温速度 2.0  $\mathbb{C}$ /min と一定で測定した結果と ほぼ同じものとなった。この測定結果によって、模擬アスファルト固化体の発熱曲線は、昇温速 度の履歴を受けないことが確認された。

## 2) 発熱速度モデルによる再現性確認

昇温速度を途中で変更して測定した模擬アスファルト固化体の発熱曲線に対して、平成 31 年 度に改良を行ったアスファルト固化体の発熱速度モデル(原子力環境整備促進・資金管理センタ ー、日本原子力研究開発機構,2020)による再現性を確認した。平成 31 年度のモデルは、アスフ ァルトと塩が 260 ℃以上で液体状となることを想定し、それらが反応したときに生じる発熱速度 に対して、実測値から求められる昇温速度と頻度因子との関係で補正したものである。測定結果 とモデルによる計算結果を図 3.1-27 に示す。模擬アスファルト固化体の発熱曲線は、低温側での 発熱速度の影響を受けないことから、現状のモデルで測定結果を再現することが可能であること が示された。



図 3.1-26 昇温温度を途中変更した熱流量(青線:熱流量、赤線:昇温開始からの経過時間)



図 3.1-27 発熱速度モデルによる計算結果(点線)と実測値(実線)との比較

# 3.1.4 まとめと今後の課題

令和3年度で得られた成果のまとめ及び今後の課題を以下に示す。

### (1) 硝酸塩と有機物の反応評価に関わるデータ取得

地層処分における閉鎖前安全性の評価技術の整備として、火災の延焼を想定したアスファルト 固化体の熱反応暴走の可能性を評価するためのモデル(反応評価モデル)開発に資するため、平 成31年度、令和2年度に引き続き、模擬アスファルト固化体の熱特性データなどを取得した。

令和3年度は、放射線を照射した模擬アスファルト固化体を用い、熱量測定を実施し、放射線 照射の影響が見られるかを調査した。また、接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体を用い、 熱量測定を実施し、発熱量に影響を及ぼす空気量について調査した。放射線照射による熱量測定 の結果、未照射の模擬アスファルト固化体より、放射線照射した模擬アスファルト固化体の方が 低温側で発熱ピークが確認された。アスファルトの4大成分は、未照射と照射したアスファルト の違いについては確認できなかった。さらに、放射線照射による副産物の影響を評価するため、 放射線照射用のアンプル試験体を製作し、模擬アスファルト固化体及びブローンアスファルトを γ線による照射を実施した。今後、放射線照射したアンプル試験体を開封してガス成分について 測定を行う予定である。接触空気量を変えた熱量測定では、接触空気量が少ないほど、発熱量が 大きい値をなった。試料のバラツキや測定感度等の影響と考えられるため、今後も引き続き熱量 測定を行いデータの拡充を実施する必要がある。

また、令和2年度に加熱した模擬アスファルト固化体のアスファルト成分の炭化の程度が定量 的に把握できなかったため、令和2年度の試料に加えて令和3年度は、温度範囲を広げて加熱処 理した試料について、ジクロロメタンに溶解し、不溶解分を遠心分離で分離した。アスファルト 成分の炭化反応の進行について調査した結果から、250℃以上では加熱温度が高くなるにつれて 不溶率が増加し、炭化が進んでいると考えられた。不溶解分について光学顕微鏡で観察した結果、 加熱に伴う反応は、低温側と高温側で同じ変化ではなく、特に低温側では炭化まで至ってない可 能性が考えられた。加熱に伴う成分比率の変化では、アスファルト成分の加熱に伴う分解反応は 200℃程度の低温側で既に進行していると考えられるが、各成分が同等に反応するのではなく、 低温側では飽和分、芳香族分の反応が相対的により進み、比率が低くなっていた。これに対し、 高温側ではアスファルテン分の反応が進み相対比率が低下していると考えられた。アスファルト と塩の反応挙動を詳細に検討するにあたっては、アスファルトを成分毎に分画し、調査すること が有効であり、アスファルト成分の分離調査を実施した。石油学会等へのヒアリングにより、JPI-5S・22・83「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析法」(石油学会、1983)を 適用して分離できる見通しを得ることを確認した。

# (2) 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

開発してきたアスファルト固化体の発熱速度モデルの妥当性を検討するため、昇温速度を途中 で変更させて測定した模擬アスファルト固化体の発熱曲線に対し、発熱速度モデル計算による再 現性について確認した。模擬アスファルト固化体の発熱曲線は、低温側での発熱速度の影響を受 けないことから、現状のモデルで測定結果を再現することが可能であることが示された。 参考文献

- 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 研究開発取りまとめ-, JNC TY1400-2005-002, 2005.
- 藤根幸男,村田幹生,阿部 仁,高田準一,塚本導雄,宮田定次郎,井田正明,渡辺眞樹男,内山軍 蔵,朝倉俊英,杉川 進,岡崎修二,宮内正勝,富樫喜博,茅野政道,永井晴康,加藤正平,中山 真一,梅田 幹,前田 充,井澤直樹,西尾軍治,鴻坂厚夫,アスファルト固化処理施設火災・爆 発事故の原因究明試験と環境影響評価,JAERI-Research 99-056, 62p, 1999.
- 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 「処分場の概要」の説明資料,NUMO-TR-10-03, 3-15p, 2011.
- International Atomic Energy Agency, Disposal Approaches for Long Lived Low and Intermediate Level Radioactive Waste, IAEA Nuclear Energy Series No.NW-T-1.20, International Atomic Energy Agency, 10p, 2009.
- 化学大辞典編集委員会,化学大辞典1 縮刷版,共立出版株式会社,80p,1987a.
- 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 4 縮刷版, 共立出版株式会社, pp.784-785, 1987b.
- 核燃料サイクル開発機構,アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明結果について(技術報告), JNC TN8410 99-027, 1999.
- 公益財団法人石油学会,石油学会規格「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分 析法」, JPI-5S-22-83, 1983.
- 公益財団法人石油学会,石油学会規格「TLC/FID法によるアスファルト組成分析試験方法」,JPI-5S-70-2010, 2010.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 25 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書, 2014.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書, 2015.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書, 2016.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書, 2017.
- 日本原子力研究開発機構,平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発 事業 処分システム評価確証技術開発報告書,2018a.
- 日本原子力研究開発機構,平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発 事業 処分システム評価確証技術開発報告書 5 か年成果報告書, 2018b.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発報告書, 2019.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発報告書, 2020.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和 2 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, 2021.
- 社団法人日本アスファルト協会,アスファルト,第41巻,第199号,48p,1999.

- 鈴木 弘, 三浦昭彦, アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中期的課題の対応 小型 2 軸エク ストルーダ試験 , JNC TN8410 99-041, 1999.
- 地層処分研究開発調整会議,地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~平成 34 年度), 20p, 2018.
- U.S. Department of EnergyOffice of Environmental Management, Accident Investigation Report Phase 2 Radiological Release Event at the Waste Isolation Pilot Plant, 2015.

#### 4. 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化

### 4.1 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化

### 4.1.1 背景

地層処分対象の TRU 廃棄物のうち、ハル・エンドピースと呼ばれグループ 2 に分類される燃料被覆管のせん断片 (ハル)、燃料集合体末端片 (エンドピース)等については、圧縮処理された後、ステンレス鋼製のキャニスタに封入され、地層処分される計画となっている (図 4.1-1)。キャニスタに封入された廃棄体はハル等廃棄体とも称される。ハル・エンドピースに含まれる C-14 については、図 4.1-2 のような存在割合 (Sakuragi et al., 2013)が報告され、また、それぞれの放出期間が第 2 次 TRU レポート (電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)において設定されており、TRU 廃棄物地層処分の安全評価において、被ばく線量の高い重要核種として位置づけられている。これは、C-14 は半減期が 5730 年と比較的長く、廃棄物中のインベントリが大きいことに加え、廃棄体から比較的短期間に放出されると設定されているからである。さらに、グループ 2 の廃棄体から放出される C-14 の形態は有機物であると仮定され、各バリア材への収着性が低いと評価されていることにも起因している。



図 4.1-1 ハル・エンドピース(ハル等廃棄体)の処分概念

これまで、加圧水型原子炉(以下、「PWR」という)にて実際に照射された燃料被覆管を用い て C-14 濃度が測定され、また、溶出試験によって 11.5 ヶ月までの溶出率が取得された (Yamaguchi et al., 1999)。その際に、C-14 は主として有機形態で溶出することが報告されてい るが、ごく微量であったことから化学種の同定には至っていない。この研究成果は、第 2 次 TRU レポートの安全評価における C-14 のインベントリ、放出率に関する根拠として引用された。こ の研究における知見は、特定の条件の PWR の燃料被覆管に関するもののみであること、溶出試 験が 11.5 ヶ月と短期間であることなど、代表性に乏しく限られたものであるが、第 2 次 TRU レ ポートにおける C-14 被ばく線量の評価の際には、それらの知見を勘案した結果、過度に保守的 な設定がなされた可能性がある。安全評価の信頼性向上のためには、沸騰水型原子炉(以下、「BWR」 という)も含めた合理的なインベントリの設定、現実的な溶出速度の設定、放出される C-14 の 化学種の同定、化学種の安定性や収着挙動などの移行パラメータ評価、さらに生物圏における炭 素循環を含め、C-14 に関する体系的な安全評価手法の確立が必要である(図 4.1-3)。そのため 平成 18 年度までに、ハル・エンドピースの特性に関わる情報収集等を行い、各試験計画の立案及 び各基礎試験を開始し、平成 19 年度から平成 24 年度までに、インベントリの評価、10 年を目 途とした長期試験などの本格的な試験を開始させた(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2013a)。それら実績を踏まえ、平成 25 年度から被ばく線量への影響の大きいソースタームを評 価するため、ジルカロイの長期腐食モデルの検討、ステンレス鋼の長期腐食データの取得、さら に、C-14 化学形態の検討調査を実施した(原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力 研究開発機構, 2019)。また、欧州の共同研究である CAST (CArbon14 Source Term) プロジェ クトへ参画することで、研究開発を合理的に遂行し、成果や課題を共有した(Mibus et al., 2018)

(Necib et al., 2018) (Neeft, 2018)<sub>o</sub>

本事業では、上述の成果や課題を受け、これまで実廃棄物のデータが報告されていないエンド ピースの特性評価に注力した研究開発を実施する。特に、金属廃棄物からの核種溶出は、核種が 均一に分布していることを前提とした評価に基づいていることから、エンドピース中の核種分布 を評価することを目的とし、詳細な核種分析や解析評価を実施する。さらに、エンドピースから 試料を採取した溶出試験によって核種溶出データを取得する。また、ハル(照射済み BWR 燃料 被覆管から試料を採取)については、これまでに継続している溶出試験により、長期の核種溶出 データを取得するとともに、核種分布の基礎的な評価を実施する。

令和 2 年度までに、対象とするエンドピースを選定し、燃焼条件等の情報を取得した。また、 構造材の代表部位に含まれる核種濃度を測定し、放射化計算による解析と比較するとともに、核 種分布を評価するためのイメージングプレート法について適用性を検討した。さらに、長期溶出 試験を実施するため、金属腐食の観点や放射能の情報から試験条件・計画について検討し、溶出 試験を開始した。ハルに対しては、これまでに実施している長期溶出試験から一部の核種溶出デ ータを取得し、残りのサンプルの浸漬を継続した。また、ハル中の核種分布を評価するための基 礎的な検討として炭素等の物質移行特性の評価手法を検討し、予備試験により拡散係数を取得し た(原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力研究開発機構, 2021)。

令和3年度は、エンドピースの核種濃度とその分布を詳細に把握するため、高感度分析法を適 用した重要核種の核種インベントリの定量及びイメージングプレート法による核種分布データの 取得を試みる。また、構造材中の微量親元素(窒素等)を分析し、解析に反映させることで、核 種インベントリの実測値との比較等に基づく解析精度に関する考察を実施する。さらに、エンド ピースからの核種溶出モデルの構築に向けて、解析で得られたエンドピースの三次元的な核種分 布を反映した溶出モデルについて検討する。一方、ハルの評価については、長期溶出試験を継続 するとともに、炭素等の金属中の物質移行特性に関する基礎的知見を拡充する。



図 4.1-2 ハル等廃棄体に含まれる廃棄物中の C-14 インベントリ割合

# (Sakuragi et al., 2013、括弧内は第2次 TRU レポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発 機構, 2005)における各廃棄物からの核種の溶出期間)



図 4.1-3 放射化金属廃棄物中の C-14 等の核種に関する体系的な安全評価の考え方

## 4.1.2 核種インベントリの高感度分析

ハルやエンドピースに含まれる放射性核種や親元素の分析においては、定量下限以下となり分 析できないものが一部存在した。ここでは、ハルやエンドピースの核種インベントリをより詳細 に把握するために、それらから採取した試料に適切な分析手法を適用し、難測定核種の濃度を高 感度で分析できるか検討した。C-14 及び Cl-36 の分析において、加速器質量分析法(Accelerator Mass Spectrometry、以下、「AMS」という)の適用により、放射線測定による核種分析よりも更 に高感度な定量分析が可能となる見込みを得た。AMS としては、東京大学タンデム加速器研究施 設(以下、「MALT」という)を利用した(東京大学タンデム加速器研究施設 MALT, 2020)。

## (1) C-14 分析

# 1) C-14 分析の前処理

図 4.1-4 に C-14 の分析フロー図を示す。エンドピース試料(照射済み BWR 下部タイプレートから採取)及びハル試料(照射済み BWR STEP I 燃料あるいは同 STEPIII燃料の燃料被覆管から採取)に対して、それぞれの材質(ステンレス鋼・ジルカロイ)を溶解するために、エンドピース試料の場合は塩酸と硝酸、ハル試料の場合は硝酸とフッ酸の混酸を使用して過熱溶解した。このとき、試料中に無機炭素や揮発性の有機炭素が含まれていた場合には揮発し散逸してしまうことから、図 4.1-5 に示すオフガス回収装置によりオフガス中の C-14 を CO<sub>2</sub> に酸化し回収した。

試料溶解後の溶解液には、不揮発性の C-14 成分が残留している可能性がある。そのため試料 溶解時の水トラップと混ぜ合わせてオフガス回収装置内で加熱し、硫酸及び過マンガン酸カリウ ムにより湿式酸化処理を行うことにより、不揮発性の C-14 成分を CO<sub>2</sub>に酸化分解し回収した。

酸化処理後に反応槽に残った処理液は回収し、定容後に必要量を分取して Ge 半導体検出器を 用いた y 線スペクトル測定により Co-60 の定量分析を実施した。 溶解液を酸化分解することにより放出させた C-14 を含むオフガスと試料溶解時のオフガスは 混合し、試料中の全 C-14 を無機化した回収液とした。

エンドピース試料については試料溶解に使用した塩酸の副産物である塩素ガスが C-14 とオフ ガスへ移行する。塩素は、液体シンチレーションカウンタ(Liquid Scintillation Counter、以 下、「LSC」という)測定時のクエンチングを発生させるため測定上の妨害となることから、水 トラップを追加することで CO<sub>2</sub> 回収部への塩素の混入を防止した。

図 4.1-6 及び図 4.1-7 には、それぞれ、エンドピース試料あるいはハル試料についての各操 作の概要とそのときの試料中の炭素化合物の形態変化を整理して示す。



図 4.1-4 C-14 の分析フロー図



図 4.1-5 オフガス回収装置外観



図 4.1-6 エンドピース試料の前処理フローと操作毎の炭素の化学形態変化

操作	\	炭素の動き
HF+HNO3で試料を溶解 ⇒燃焼法により揮発性成分を CO2に酸化分解し回収	①試料の溶解 ・揮発性成分の酸化処理	無機炭素+揮発性有機炭素 ⇒CO <sub>2</sub>
KMnO₄+H₂SO₄ を加えて過熱 ⇒不揮発性有機物を分解	②湿式酸化分解 ・γ線測定(Co-60)	不揮発性有機炭素 ⇒CO <sub>2</sub>
必要量を分取し、 LSC用の溶媒に再吸着	③LSC測定(C-14)	CO <sub>2</sub> (分取) ⇒有機化合物
試料の全炭素量を測定 ⇒AMS測定に適した 同位体比に希釈	<ul> <li>④全炭素測定</li> <li>・同位体希釈</li> </ul>	CO <sub>2</sub> (Sample) + CO <sub>2</sub> (D/C)
	▲ AMS分析に向けた前処理へ	

図 4.1-7 ハル試料の前処理フローと操作毎の炭素の化学形態変化

# 2) 放射線測定による C-14 の定量

4.1.2(1) 1)項にて精製・回収した C-14 を含む無機炭素回収液を定容し、必要量を分取して LSC 用の試料の調整を行った。試料溶解処理で回収した C-14 は水酸化ナトリウム溶液をベースとし ており、LSC での測定に備えて再蒸留することで Carbosorb (3・メトキシプロピルアミンをベ

ースとした LSC 用の C-14 吸収材) に吸収させた。C-14 成分を回収した Carbosorb は、シンチ レーターと混ぜ合わせた後、LSC にて B 線測定することで C-14 の放射能濃度を測定した。

LSC による C-14 の定量結果及び 4.1.2(1) 1)項で測定した Co-60 の定量結果については、炉停 止日(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2009)における放射能濃度を表 4.1-1 に示す。 また、各試料の C-14 及び Co-60 の値を既往研究におけるハル試料の報告値(原子力環境整備促 進・資金管理センター, 2014)あるいはエンドピース試料の報告値(原子力環境整備促進・資金 管理センター・日本原子力研究開発機構, 2020)と比較すべく、同表の値を基に既往報告値の減 衰補正日における C-14/Co-60 の値を計算した。計算結果及び既往報告値の C-14/Co-60 の値を表 4.1-2 に示す。加えて図 4.1-8 には、同表の C-14/Co-60 値と既往報告値についての相関図を示す。 なお、図 4.1-9 示すように、ここでのエンドピース試料の採取位置 1、2 及び 3 は、既往報告値 の採取位置①、③及び⑤(図 4.1-21 に示すものと同等)にそれぞれ相当する。

同一の燃料被覆管から採取されたハル試料及びエンドピース試料の各採取位置に対応する既往 報告値は、今回の分析結果の 0.95~1.7 倍であった。また、相関図においても、2 つの分析値の 相関関係を示す傾き 1 の直線付近に各プロットが分布した。このように、C-14 及び Co-60 は、 共に材料中の不純物の放射化に由来する核種であることから、C-14/Co-60 の値が似通った値を示 している。

また、今回の C-14/Co-60 比の平均値とその標準偏差は(1.1±0.2)×10<sup>-3</sup>と良好な一致を示して おり安定した分析結果が得られている。

		C-	-14	Co	减弃端正日	
		Bo	ı/g	Bq/g		/ 风衣 佣 工 口
ハル記者約	STEP-1	1.69E+04	± 5.93E+01	1.88E+06	± 3.04E+04	1990/3/9
, , , レ 山 い 小 十	STEP-3	1.34E+04	± 5.41E+01	3.48E+06	± 2.16E+04	2000/5/9
	採取位置1	1.38E+04	± 6.30E+01	1.50E+08	± 3.59E+05	2000/5/9
エンドピース   試料	採取位置2	4.14E+03	± 3.42E+01	4.51E+07	± 1.86E+05	2000/5/9
	採取位置3	2.38E+03	± 3.13E+01	3.85E+07	± 1.94E+05	2000/5/9

表 4.1-1 C-14 及び Co-60 の分析値とその比較(炉停止日時点)

表 4.1-2 C-14/Co-60の既往報告値との比較(B	既往報告値減衰補正日時点)
--------------------------------	---------------

		本検討における分析値 C-14/Co-60			既往	减百端正日	
					C-14/Co-60		减衣袖工口
ハル記者米江	STEP-1	9.57E-02	±	1.58E-03	1.20E-01		2008/3/7
ハル試料	STEP-3	1.56E-02	±	1.15E-04	1.49E-02	± 2.68E-04	2010/12/22
	採取位置1	1.20E-03	±	6.21E-06	2.04E-03		2019/12/1
エンドピース 試料	採取位置2	1.20E-03	±	1.10E-05	1.96E-03		2019/12/1
	採取位置3	8.07E-04	±	1.14E-05	1.15E-03		2019/12/1



図 4.1-8 C-14/Co-60 比に関する参考値との比較図



図 4.1-9 エンドピース試料の採取位置

# 3) AMS による C-14 の定量

# ① AMS 分析に向けた前処理方法

AMS による C-14 分析では、試料をグラファイトの形態で導入する必要がある。C-14 のイン ベントリ分析に、AMS 測定を適用した場合に必要な化学処理工程の概要を図 4.1-10 に示す。同 図のうち、酸化処理までは 4.1.2(1) 1)項にて行った操作が該当する。同位体希釈に先立ち、4.1.2(1) 2)項でメスアップした無機炭素の回収液から必要量を分取し、TOC 計にて無機炭素濃度の測定を 行った。

表 4.1-3 に C-14 分析前処理回収液中の無機炭素濃度分析結果と炭素量収支を示す。

同表には C-14 の担体として使用した Dead Carbon (大理石等太古に形成されたため C-14 の 減衰が十分に進行している炭素。以下、「D.C.」という)溶液、各試料の C-14 前処理後に回収し た前処理液中の TOC 分析結果と希釈倍率を示した。 本分析に使用した炭素担体中の炭素濃度は8830(±357)mg/Lであり、各試料の溶解処理を開始する前に担体として添加した D.C.溶液は2 mlであることから、前処理操作に使用した炭素担体量は各試料 17.66 mg を添加している。これに対し前処理後の C-14 回収液中の炭素量は22.64 mg から 30.06 mg であり、何れも回収率は100%を超えている。

前処理時に添加した炭素に対して、増加した炭素は前処理の過程により環境から混入したもの と考えられる。

AMS による C-14 分析では、AMS の校正に C-14 同位体比 1.2×10<sup>-12</sup>オーダーの標準物質を使 用していることから、表 4.1-1 で整理した各試料の C-14 濃度と表 4.1-3 で整理した各前処理液 中の炭素(C-12)量から、AMS 測定時にオーバースケールとならない様に、適切な同位体比に D.C. 溶液を用いて同位体希釈操作を実施した。

表 4.1-4 に AMS 測定試料の調整実績を示す。同表には各試料の前処理(C-14 精製処理)で回 収した C-14 回収液中の炭素量、分析試料当たりの C-14 放射能濃度(LSC 分析値)、分析に使用 した試料量を記載した。同表中に記載した C-14 質量は、LSC 測定で求めた C-14 放射能から計 算した C-14 の質量換算値である。

同表中の各試料の C-14 質量を分子に、無機炭素質量を分母とし、同位体比に換算することで、 各試料の同位体希釈前の C-14 同位体比が 10<sup>-6</sup>~10<sup>-7</sup>の範囲にあることがわかる。各実験結果か ら同位体比を算出する手順のイメージを図 4.1-11 に示す。

AMS における C-14 同位体測定範囲は、測定に用いる標準物質の同位体比(10<sup>-12</sup>程度)以下が 望ましいことから、各試料の C-14 回収液は 1,000,000 倍希釈した上で、D.C.を 17.66 mg 添加し C-14 同位体比を調整した。AMS 分析用試料は同位体希釈後、直ちに塩化カルシウムを添加する ことにより、発生した炭酸カルシウムを回収・乾燥し MALT へ輸送した。

MALT では炭素 1 mg 分の炭酸カルシウム試料を分取し、真空状態とした閉鎖系の反応容器内 でリン酸と反応させ、試料を二酸化炭素の状態で取り出した。取り出した二酸化炭素状の試料は、 ライン分析装置により脱湿した後、触媒下で水素還元処理することでグラファイトに変換し、 AMS 分析用の試料とした。(図 4.1-10 中④に相当)



図 4.1-10 C-14 の AMS 測定までに必要な化学処理工程の概要

		無機炭素	測定結果			担体		
		濃度 (mg/L)	希釈倍率	溶液濃度 (mg/L)	添加量 (mL)	添加量 (mg)	回収量 (mg)	炭素混入量 <sup>(mg)</sup>
D.C.溶液 <sup>※</sup>	D.C.溶液 <sup>※</sup>	1. 766	5000					
STEP1-1	STEP1	3.006	100				30.06	12. 40
STEP3-1	STEP3	2. 923	100	0020			29. 23	11.57
EP1-4	採取位置1	2. 264	100	0030	2	17.66	22.64	4.98
EP2-3	採取位置2	2. 478	100				24. 78	7.12
EP3-4	採取位置3	2. 732	100				27. 32	9.66

表 4.1-3 C-14 分析前処理回収液中の無機炭素濃度分析結果と炭素量収支

※D.C.溶液:Dead Carbon(担体として添加したC-14を含まない炭酸塩)から作成した炭酸ナトリウム溶液

表 4.1-4 AMS 測定用試料調整実績

		無機炭素 測定結果	C-14 放射能濃度	試料量	C−14 比放射能	C-14量	前処理液中 C−14同位体比	試料 希釈倍率	D.C. 添加量	AMS測定試料 C-14同位体比	
		(mg)	(Bq/g)	(g)	(Bq/g)	(mg)	(atm./atm.)	(vol./vol.)	(mg)	(atm./atm.)	
(2月 = + 本)	STEP1	30.06	1.69E+04	0.5541		5.67E-05	1.63E-06			2.78E-12	
ノノレビュレルオ	STEP3	29.23	1.34E+04	0.5337			4.35E-05	1.29E-06			2.13E-12
	採取位置1	22.64	1.38E+04	0.4085	1.64884E+11	3.41E-05	1.30E-06	1.0E+06	17.66	1.67E-12	
エンドピース 試料	採取位置2	24.78	4.13E+03	0.4602		1.15E-05	4.03E-07			5.66E-13	
	採取位置3	27.32	2.37E+03	0.3655		5.26E-06	1.67E-07			2.58E-13	



図 4.1-11 各実験値からの同位体比算出手法

⑤AMS測定

## ② C-14 分析結果の評価

4.1.2(1) 3) ①項でグラファイト化した試料の AMS 測定結果と、表 4.1-1 に示した LSC の測 定結果、両者の定量結果をまとめたものを表 4.1-5 に示す。

同表中の pMC (percent Modern Carbon) は現代炭素 13.56 dpm/g-carbon を基準とした 100 分率を表している。pMC は C-14 同位体比測定における一般的な測定単位であることから、表 4.1-5 中では表 4.1-1 から引用した LSC の測定結果についても、表 4.1-4 の無機炭素測定結果と 合わせて AMS 測定試料調整値として pMC の形で再整理した。

また、表 4.1-5の結果を放射能濃度として換算したものを不確かさ付きで表 4.1-6に整理した。 加えて、同表の AMS による定量結果を縦軸に、LSC による定量結果を横軸に、両者の不確かさ 範囲を 2σ としてプロットした相関図を図 4.1-12 に示す。

同図より、AMS と LSC の 2 つの評価値は、エンドピース試料の採取位置 1、2 の 2 点を除き、 両者の相関関係を示す傾き 1 の直線付近に不確かさ範囲内で分布した。よって、AMS と LSC の 評価結果は、良好な一致を示していると考えられる。

また、LSC の定量結果に着目すると、エンドピース試料の C-14 放射能濃度は、採取位置が燃料から遠ざかるごとに段階的に減少している。後述する材料中の窒素濃度は、採取位置間で同程度であることからも LSC の測定値は妥当であると考えられる。

エンドピース試料の採取位置 2 の 1 点において AMS と LSC の評価結果が一致しなかった原 因が AMS の値にあるとするならば、最も疑われるのは固形化から測定まで間での大気からの炭 素の混入となる。しかし、エンドピース試料の採取位置 2 の測定は大気の同位体比よりも低い同 位体比として調整し、測定していることから、大気からの炭素の混入では AMS の評価結果が低 下することは無い。

一方、エンドピース試料の採取位置2以外の試料においては、AMSの評価結果はLSCの評価 結果よりも高い値を示している。加えて、エンドピース試料の採取位置1とハル試料は大気中の C-14 同位体比よりも数倍高い濃度で測定している。このように、大気よりも高い同位体比と低い 同位体比で調整した複数の試料の評価結果において、いずれもLSCの評価結果よりも高いAMS の評価結果が得られたことは、固形化~測定間での大気からの顕著な炭素の混入がなかったこと を示唆していると考えられる。

		AMS測定試料 C-14同位体比	現在のC-14の 同位体比 (100pMCの定義値)	AMS測定試料 調整値	AMS測定試料 測定結果	測定結果/調整値
		(atm./atm.)	(atm./atm.)	рМС	рМС	
ハル電子米江	STEP1	2.78E-12		236.9	237.2	1.00
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	STEP3	2.13E-12		181.5	192.3	1.06
	採取位置1	1.67E-12	1.17E-12	142.4	163.9	1.15
エンドピース   試料	採取位置2	5.66E-13		48.1	29.1	0.60
	採取位置3	2.58E-13		22.0	24.1	1.10

表 4.1-5 試料の C-14 同位体比調整値及び測定結果の比較

pMC(percent Modern Carbon)...現代炭素13.56dpm/g-carbonを基準とした100分率表記

		放射f (AN Bc	能濃度 MS) ₁/g	放射f (Lt Bc	能濃度 SC) 1∕g
	STEP1	1.71E+04	± 6.96E+02	1.69E+04	± 5.93E+01
	STEP3	1.44E+04	± 5.86E+02	1.34E+04	± 5.41E+01
	採取位置1	1.61E+04	± 6.53E+02	1.38E+04	± 6.30E+01
エンドピース	採取位置2	2.53E+03	± 1.06E+02	4.14E+03	± 3.42E+01
	採取位置3	2.64E+03	± 1.12E+02	2.38E+03	± 3.13E+01

表 4.1-6 AMS 及び LSC を用いた放射能濃度の評価結果一覧



図 4.1-12 AMS 及び LSC を用いた C-14 放射能濃度評価値の比較図

## 4) AMS の検出限界

# ① AMS による核種分析について

AMS はシステムに加速器を有する質量分析の一種で、超高感度分析が可能な装置である。 C-14 の AMS 測定は、年代測定を目的に考古学等の分野で一般的に行われているが、放射性廃 棄物の分析に適用された例は少ない。本事業の目的であるより詳細な廃棄物中の核種インベント リの把握に向けては、放射性廃棄物中の C-14 の検出限界を、実廃棄体を測定した結果から算定 することが必要となる。表 4.1-7 に、C-14 に加えて AMS 分析の適用実績の多い Be-10、Al-26、 Cl-36、I-129 のバックグラウンド(以下、「BG」という)及び測定精度についてまとめた。なお、 AMS の BG 及び測定精度は装置の状態や運用(測定)方法により変化する。同表には、利用した MALT の令和 2 年度実績(Matsuzaki et al., 2020)を参考値として示している。

AMSの基本的な装置構成について整理すべく、イオンソースからイオンが発生し、検出器に至るまでの経路(ビームライン)の鳥瞰図を図 4.1-13 に示す。なお、厳密な AMS の装置構成は施設ごとに異なることから、同図には、2020 年 12 月 4 日時点での MALT に設置された AMS の装置構成を例として示している(東京大学タンデム加速器研究施設 MALT, 2020)。また、同図の装

置構成で C-14/C-12 同位体比(以下、「C-14 同位体比」という)を測定した場合の各同位体の動きについては図 4.1-14 のとおりとなる。

	C-14	Be-10	AI-26	CI-36	I-129
安定同位体	C-12	Be-9	AI-27	CI-35	I-127
BG(同位体比)	$3 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-14}$	$1 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-14}$	$1 \times 10^{-14}$
測定精度(同位体比)	0.50%	1%	1%	2%	1%

表 4.1-7 AMS を利用した各種同位体比測定の BG 及び測定精度







図 4.1-14 ビームライン上の各部分の役割と同位体の分別様式

#### AMS の検出限界の検討

表 4.1-3 のとおり、固形化処理直前に確認した無機炭素測定の結果、7~12 mg の大気からの 炭素の混入が確認された。令和3年度は固体金属の溶解を行ったことから、比較的複雑で長時間 の操作を必要とした。そのため、ここでは同表にて確認した炭素混入量を、令和4年度以降に予 定されているハル等廃棄体の浸出液中の C-14 を AMS で測定する場合の上限として考え、AMS の検出限界を見積もる。

試料中の C-14 放射能量を得るためには、以下に示す情報と計算式で求める必要がある。

R <sub>T</sub> : 試験後に得られる同位体比	C-12 <sub>T</sub> : 試験後に得られる C-12 量
Rc:作業環境の大気の同位体比	C-12c : 大気から混入した C-12 量
R <sub>D</sub> : D.C. (Dead Carbon)の同位体比	C-12 <sub>D</sub> : D.C.の C-12 量

C-14<sub>H</sub>: 試料由来の C-14 量として

$$\begin{split} \mathrm{C}\text{-}14_{\mathrm{H}} &= \mathrm{R}_{\mathrm{T}} \times \mathrm{C}\text{-}12_{\mathrm{T}} - \mathrm{R}_{\mathrm{C}} \times \mathrm{C}\text{-}12_{\mathrm{C}} - \mathrm{R}_{\mathrm{D}} \times \mathrm{C}\text{-}12_{\mathrm{D}} \\ & \coloneqq (\mathrm{R}_{\mathrm{T}} - \mathrm{R}_{\mathrm{C}} \times \frac{\mathrm{C}\text{-}12_{\mathrm{C}}}{\mathrm{C}\text{-}12_{\mathrm{T}}}) \times \mathrm{C}\text{-}12_{\mathrm{T}} \\ & \doteq (\mathrm{R}_{\mathrm{T}} - \mathrm{R}_{\mathrm{C}}) \times \mathrm{C}\text{-}12_{\mathrm{C}} + \mathrm{R}_{\mathrm{T}} \times \mathrm{C}\text{-}12_{\mathrm{D}} \end{split}$$
(4.1-1)

※ D.C.中の C-14 量を省略し ( $R_D = 0$ )、C-12<sub>T</sub> = C-12<sub>C</sub>+C-12<sub>D</sub>として簡易的に計算した。

よって、試料の C-14 量は作業環境の大気の C-14 同位体比、D.C.と大気から混入した炭素量に 大きく影響されることから、これらの測定精度を想定することで、試料中の C-14 量の不確かさ を見積もることができる。不確かさを見積もるために必要な各項目の想定値及び誤差と、見積も った不確かさ及び不確かさの 10 倍で評価した本実験手法における C-14 量の検出限界値を表 4.1-8 に示す。また、D.C.添加量に対する AMS の検出限界の推移を図 4.1-15 に示す。なお、LSC の検出限界値は、1.2×10<sup>-9</sup> mg として、図中に併記した。

以上より、ハル等廃棄体の浸出液中のインベントリ分析を想定した場合、基本的には AMS を 利用することで放射線測定と比較して優位な検出を行える見込みが得られた。一方で、大気から 混入する炭素の量が極端に多い場合、検出限界は悪化することから、反応雰囲気を制御するなど の実験上の工夫が必要となる。また、さらに低い検出限界を達成したい場合には、市販の試薬を 純化する、雰囲気制御型のグローブボックスを使用するなどの施策により、大気から混入する炭 素量の低減を図る必要がある。

RT	RC	RT-RC	ΔRT	ΔRC	Δ(RT-RC)	C12 <sub>C</sub> (mg)	C-12 <sub>D</sub> (mg)	∆C12 <sub>C</sub> (mg)	ΔC-12 <sub>D</sub> (mg)	∆ 14C (mg)	10×∆14C (mg)
1.00E-13	1.20E-12	-1.10E-12	1.50E-15	1.80E-14	2.55E-14	20	100	1	4	1.29E-12	1.29E-11
							1000		40	4.48E-12	4.48E-11
							10000		404	4.31E-11	4.31E-10

表 4.1-8 不確かさの算出に必要な項目及び想定値一覧



図 4.1-15 Dead Carbon 添加量に対して想定される AMS の検出限界推移

(2) CI-36 分析

## 1) CI-36 分析試料の溶解

図 4.1-16 に Cl-36 の分析用試料の溶解フローを示す。

Cl-36 も C-14 同様に金属試料溶解時に一部オフガスとして放出されることから、ハル試料については図 4.1-5 のオフガス回収装置の中で事前に溶解を行った。

なお、管状炉は不要のため除き、フッ酸と硝酸の混酸にて溶解した。その後、試料の溶解液は 水酸化ナトリウムを加えて塩基性とした後に、オフガストラップと水トラップと混ぜて蒸留容器 にセットした。その後、Clの担体を添加し、蒸留容器内が酸性となる量の硫酸を加え、350℃ま で加熱して塩素を蒸留した。

エンドピース試料については固体金属のまま蒸留容器にセットし、Cl担体を加えた後に蒸留容器内で溶解した。溶解後はハル試料と同様に350℃まで加熱して塩素を蒸留した。

蒸留後に反応槽に残った処理液は回収し、定容後に必要量を分取して Ge 半導体検出器を用いた y 線スペクトル測定により Co-60 の定量分析を実施した。

蒸留後の試料は炭酸ナトリウムを加えた脱気操作により、蒸留の過程で付随する C-14 を除去 した。また、硝酸第二鉄とアンモニア水を用いた水酸化鉄共沈法、硝酸コバルトと硫化アンモニ ウムを用いた硫化コバルト沈殿法を繰り返し行うことにより、蒸留の際に混入した y 線放出核種 を除去した。



図 4.1-16 CI-36 分析フロー

## 2) 放射線測定による CI-36 の定量

4.1.2(2) 1)項にて精製した Cl-36 分析試料は酸性条件下で硝酸銀と反応させて塩化銀とし、濾 別・乾燥させた。その後、全量を使用してプラスチックシンチレータ(Pico-B)による B 線測定 により Cl-36 を定量した。B 線測定による Cl-36 及び Y 線測定による同一試料中の Co-60 の定量 結果を炉停止日時点(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2009)の放射能濃度として表 4.1-9 に示す。

同表に記載のとおり、エンドピース試料からは放射線測定で Cl-36 が検出されなかったが、ハル試料からはいずれの試料からも Cl-36 を検出した。ハル試料 2 点の Cl-36 放射能濃度には 10 倍程度の隔たりがあるが、STEP-1 及び STEP-3 の燃料集合体は、製作された時期や集合体のタイプ、照射サイクルや集合体平均燃焼度といった燃料集合体としての特性が異なることから、直接の比較により分析結果の妥当性を評価することは難しい。

	CI	-36	Сс	減衰補正日	
	B	q/g	В		
STEP-1	1.16E+02	± 8.80E+00	1.88E+06	± 6.53E+04	1990/3/9
STEP-3	1.17E+01	± 9.19E-01	3.31E+06	± 4.57E+04	2000/5/9
採取位置1	< 8.5	01E-02	1.43E+08	± 2.99E+05	2000/5/9
採取位置2	< 8.6	4E-02	4.62E+07	± 1.73E+05	2000/5/9
採取位置3	< 1.0	06E-01	3.78E+07	± 1.69E+05	2000/5/9

表 4.1-9 CI-36 及び Co-60 の定量結果一覧(炉停止日時点)

## 3) AMS による CI-36 の定量

4.1.2(2) 2)項で放射線測定に使用した試料をアンモニアで溶解し、AMS 測定時のオーバースケールに配慮して適切な Cl-36/Cl 比となるように、塩化物イオン標準溶液を用いて同位体希釈操作を実施した。

AMS での Cl-36 測定においては、安定同位体の S-36 が同重体干渉の原因となる。4.1.2(2) 1) 項で記載のとおり、Cl-36 の精製には硫化アンモニウムを使用していることから、残留試薬の影 響が懸念される。よって、水酸化コバルトが出来るまで硝酸コバルトとアンモニアを加え、沈殿 を濾別する操作を複数回繰り返すことで、残留している硫黄を硫化コバルトとして、水酸化コバ ルトとともに分離除去した。

精製後の Cl-36 試料は、酸性条件下で硝酸銀と反応させて塩化銀とし、濾別・乾燥後に MALT に輸送した。AMS による Cl-36 測定結果を、放射線測定の結果とともに表 4.1-10 に示す。

また、同表のうち放射線測定により Cl-36 を検出したハル試料の 2 試料については、AMS に よる定量結果を縦軸に、放射線測定による定量結果を横軸にとり、不確かさ範囲を 2o として図 4.1-17 の相関図上にプロットした。

放射線測定により Cl-36 を検出したハル試料の 2 試料については、AMS による定量結果は放 射線測定による定量結果と比較して、10~15%程度低い値となった。一方、同図に示すとおり、 ハル試料の 2 試料は AMS と放射線測定の定量結果が一致することを示す傾き 1 の直線の誤差範 囲内に位置している。このことから、放射線測定の結果は AMS の定量結果と良好な一致を示し ていると考えられる。

また、放射線測定では検出限界以下となったエンドピース試料の3 試料については、AMS の 定量結果は放射線測定による検出限界以下となっており、整合的な結果を得ることが出来た。
	放射 (pic	能濃度 coβ)	放射 (A	減衰補正日	
	Bq/g		B		
STEP-1	1.16E+02	± 8.80E+00	1.00E+02	± 2.30E+00	1990/3/9
STEP-3	1.17E+01	± 9.19E-01	1.08E+01	± 1.94E-01	2000/5/9
採取位置1	< 8.51E-02		1.81E-02	± 1.63E-04	2000/5/9
採取位置2	< 8.64E-02		3.69E-03	± 5.53E-05	2000/5/9
採取位置3	< 1.06E-01		2.70E-03	± 5.67E-05	2000/5/9

表 4.1-10 AMS 及び放射線測定による CI-36 の定量結果一覧



図 4.1-17 AMS 及び放射線測定による CI-36 の定量結果相関図

# (3) 窒素の分析

# 1) 不活性ガス溶融分析法

図 4.1-18 に示すとおり、不活性ガス溶融分析装置を用い、熱伝導度法により試料中の窒素濃度を測定した。

この装置は金属試料をヘリウムガス通気した黒鉛るつぼ内に挿入し、インパルス方式による加熱で試料を溶融し、金属試料中に含まれる窒素、酸素を抽出する分析法である。分析対象元素である窒素は、装置中に備えられた吸着カラムで酸素/炭素を除去した後、熱伝導度セルにより検出する。



図 4.1-18 不活性ガス溶融-熱伝導度窒素分析法のブロックフロー図

## 2) 装置の校正

本事業の分析対象試料は、ハル(ジルコニウム合金)、とエンドピース(ステンレス鋼)である ことから、ジルコニウムの窒素標準物質(AR640: Alpha Resources, Inc.)及びステンレス標準 物質(JSS652-14:日本鉄鋼協会)を用いて装置の校正を実施した。

# 3) 窒素の分析結果 (データ確認を含む)

表 4.1-11 に各試料中の窒素濃度分析結果を示す。

エンドピース試料と比較してハル試料の不確かさが大きい原因は、ハル試料の窒素濃度が低い ことに加え、装置の校正に使用した認証標準物質の不確かさが大きいことに由来する。その一方 で、ハル試料の分析結果は、不確かさの範囲で既往報告値(原子力環境整備促進・資金管理セン ター, 2013b)と良好な一致を示した。

エンドピース試料 3 点の分析値の平均±標準偏差は 352(±15) ppm と狭い範囲に分布してお り、採取位置間での明確な元素の偏りは見られなかった。またこの結果は、4.1.2(1)3)②項及び 4.1.2(1)2)項において、AMS と LSC の定量値の不一致を論じるにあたって、LSC の結果の妥当 性を支持する結果といえる。

分析試料	符号	N <sub>2</sub> 濃度(ppm)			既往報告値
	採取位置-1-1	351	±	17	
	採取位置-1-2	350	±	17	
エンドピース	採取位置-2-1	332	±	16	
試料	採取位置-2-2	341	±	17	
	採取位置-3-1	363	±	18	
	採取位置-3-2	373	±	18	
ハル試料	STEP-1-1	58	±	12	
	STEP-1-2	48	±	10	20-45ppm
	STEP-3-3	26	±	5	
	STEP-3-4	26	±	5	

表 4.1-11 不活性ガス溶融分析法による試料中の窒素濃度分析結果一覧

### 4.1.3 イメージングプレート (IP) 法による核種分布の評価

エンドピースやハルからの核種溶出挙動評価では照射済み試料中の核種インベントリとその分 布情報が重要となる。

イメージングプレート(Imaging Plate、以下「IP」という)法は非破壊かつ短時間で放射能強 度の分布を測定できる技術であることから、比較的簡易にハル・エンドピース中の核種分布評価 に適用できる可能性がある。令和2年度までの小型の実試料を用いた測定及び評価で、IP法を用 いて放射化試料の放射能分布を推定できる見込みが得られている。また、高い放射能を持つエン ドピースに適用するためには、IPの飽和を防ぐため、数秒以下の露光時間に管理する必要がある こと、エンドピースの形状による補正が必要なこともわかってきており、高い放射能を持つ大型 の実試料の測定に向け、短時間露光を可能にする露光方法を検討し、露光装置を製作した(原子 力環境整備促進・資金管理センター, 2021)。

令和3年度は、同装置を用いて具体的な測定手法について検討し、エンドピース(BWR 下部 タイプレート)を対象とした分析を実施した。

#### (1) 測定対象の選定と仕様検討

下部タイプレートの概観を図 4.1-19 に示す。過去の測定では、図中の青領域に IP を適用し、 赤領域に Ge 検出器による測定(以下、「Ge 測定」という)を適用している(原子力環境整備促 進・資金管理センター,2019)。令和3年度は図中の黄色領域のエンドピースを測定対象として設 定した。仕様としては、

1. IP を用いて試料中の放射能濃度の相対値について分布を測定すること

2. 試料の一部を取り出し、Ge 検出器を用いた放射能濃度を分析すること

3. Ge 検出器で得られた値を基に、過去の測定結果と比較することの3点を設定し、これらの条件を満たすように露光試験を計画、実施した。



図 4.1-19 下部タイプレートと令和3年度の測定対象の概観

# (2) 露光試験

#### 1) 測定条件の検討

前述の仕様を満たすよう、露光試験における測定条件の設定を検討した。まず、過去の結果と 比較する必要があるため、IP は過年度と同様の BAS-MS を使用し、露光には令和2年度に試作 した IP 露光装置を使用した。また、IP の輝度が飽和すると正しく評価できないため、露光時間 は電離箱による事前の測定結果をもとに決定し、各試料を3パターンの露光時間で測定した。 令和3年度は、エンドピースの高さ方向の分布を下部残材の比較的大きな領域を対象として測定するため、平成30年度の試験に用いた下部タイプレート上部試料と比較しサイズが大型化し、その分、線量率が増加する可能性が有る。しかし、作業エリアの被ばく上の許容線量の観点から大型の試料を一括で取り扱うことができない。そこで、エンドピース試料を、A、B及びCの3つに試料片に分割して個別に測定し、評価時に元の形状に復元することとした。図4.1-20に試料の採取位置の概観を示した。左上図はエンドピースの下端から見た試料採取位置の概形を、右図は試料の分割を、左下図は採取した試料の下部タイプレート上端部からのおよその高さを記載した。左図のようにエンドピース中心部分の領域を採取し、各試料が1.0 mm厚の薄片となるよう研磨加工した。分割後の各試料の重さ、サイズ及び下部タイプレート上端からの位置は表4.1-12のとおりである。なお、当該下部タイプレートは、4.1.4(2)項に記載している燃料保持部が切断されているものであるため、本検討でいう「上端」とは、下部タイプレートの実際の上端とは異なっている点に注意が必要である。また、令和3年度の解析では試料の中心部分について放射能濃度の高さ依存性を評価していること、Ge用試料として試料採取の際に欠損ができていることを考慮し、試料の中心部分の下部タイプレートの上端からの位置を記載している。



各サンプルの下部タイプレート上端\*からのおよその距離 \*当該下部タイプレートは上部が切断してあるため実際の上端とは異なる。

図 4.1-20 試料採取位置の概要

試料片	府日.[]	高さ方向の長さ	下部タイプレート	
	頁重 [g]	[mm]	上端からの位置 [mm]	
А	1.1347	16	$148 \sim 154$	
В	1.1410	20	131~141	
С	1.5540	25	100~119	

表 4.1-12 分割した試料の測定結果

分割した各試料の一部を採取し Ge 測定による放射能濃度測定を実施し、過去取得したデータ と比較した。平成 31 年度に下部タイプレートより分析用試料を採取(原子力環境整備促進・資金 管理センター,2020)した位置を図 4.1-21 に、これら試料のうち Co-60 測定を行った採取位置 ①、③、⑤の結果と令和 3 年度に Ge 測定用に採取した Ge-1~Ge-4 の測定結果を表 4.1-13 にま とめて示す。なお、Co-60 の減衰を考慮し、令和 3 年度の測定結果は 2019 年 12 月 1 日時点に補 正した値を記載した。図 4.1-20 及び図 4.1-21 から、燃料要素から近い順に採取位置①、採取位 置③、Ge-4、Ge-3、Ge-2、Ge-1、採取位置⑤の位置関係となる。Co-60 濃度は概ねこの順に高い 値を示していることが確認できた。一方、ハンドル部先端の採取位置⑤はほぼ同等位置である Ge-1 とは大きく乖離した結果となった。採取位置⑤は採取位置③よりも Co-60 濃度が高い特異点で ある。過年度評価では由来元素である非放射性 Co-59 濃度も採取位置⑤>③であり、採取位置⑤ に Co が偏在するメカニズムについては今後の課題と考えられる。

Ge 測定結果については、試料形状の影響、統計誤差等を、平成 31 年度、令和 3 年度の測定系 について各々考慮し、±15%程度の精度であると評価した。平成 31 年度の採取位置①、③、⑤試 料について、Ge 測定結果と、試料溶解液を用いた破壊分析による Co-60 分析結果は、評価した 誤差の範囲内で一致しており、Ge 測定結果の精度が確認された。以上より、IP 測定結果を過年 度と比較する際の基準として Ge 測定結果を用いることは妥当であると考えられる。



図 4.1-21 下部タイプレートからの分析用試料採取位置(平成 31 年度)

試料		Co-60 濃度[Bq/g-SUS]		
データ取得年度	試料名	Ge 測定結果	溶解液分析結果	
	Ge-1	2.8E+06	-	
令和3年度	Ge-2	2.9E+06	-	
	Ge-3	2.8E+06	—	
	Ge-4	3.4E+06	_	
	採取位置①	1.3E+07	1.38E+07	
平成 31 年度	採取位置③	3.4E+06	3.63E+06	
	採取位置⑤	4.7E+06	5.45E+06	

### 表 4.1-13 採取試料の Co-60 測定結果

※数値は 2019 年 12 月 1 日時点に補正

# 2) 実試料の露光試験

分割後の試料片については、作業エリアの許容線量範囲内となるように低線量の試料片2つと 比較的高い線量の試料片1つの2回に分けて測定した。試料片は治具に両面テープで固定し、汚 染防止の養生シート(12µm厚)で養生した。養生後の試料片の写真を図 4.1-22に示す。



図 4.1-22 製作した試料片 (左上:A、左下B:、右:C)

事前に電離箱によって測定された線量が当初の予定よりも低かったことから、露光時間は 10 秒、1 分、5 分の3パターンと設定した。試料片はいずれも露光装置の試料設置用ポリイミドシ ート(12.5 μm 厚)上に設置し、露光装置を制御することで IP を露光した。

## (3) 解析·評価結果

解析では、IP の輝度読み取り、形状補正、放射濃度分布の相対値再構成に分けて実施した。 露光した IP を、表 4.1-14 に示す条件で複数回読み取り、バックグラウンドが十分小さくなっ た 20 回目のデータを使用した。図 4.1-23 に読み取った輝度の二次元分布を示す。露光時間 10 秒のデータは露光時間が足りず、評価が困難であった。露光時間 1 分及び 5 分のデータでは輝度 情報の飽和は見られなかったため、以降の解析では高輝度である露光時間 5 分のデータを用いる こととした。解析では、プログラミング言語 python 3.8.10 上で、科学計算ライブラリ numpy 1.18.1 と 画像処理ライブラリ OpenCV 4.5.5.62 を使用して画像解析を実施し、輝度情報のざら つきを低減するため平滑化処理を施した上で評価に用いた。

読み取り装置	Typhoon FLA 7000 (GE Healthcare)		
読み取りピッチ	50 µm		
Latitude	L4		
PMT	500		

表 4.1-14 IP の読み取り条件



図 4.1-23 IP 読み取り結果(左から露光時間1分、10秒、5分)

まず、形状の補正係数のパラメータは、モンテカルロ粒子輸送計算コード PHITS (Ver.3.24) を用いて決定した。試料中の微小領域 (50 µm 四方×1mm 厚)中の Co-60 が IP に与えるエネル ギー付与について二次元分布を評価した。図 4.1-24 に評価体系を示す。図中の灰色領域が試料、 赤色領域が IP の保護層、薄緑領域が有感層に相当する。なお、十分に薄いため図中では表示され ていないが、試料と IP の間には養生シートとポリイミドシートを模擬したポリエチレンの層を 設置している。図 4.1-25 に評価結果を示す。この分布には自己遮蔽や養生シートなどによる遮 蔽、空間的な線量の広がりによる影響が含まれる。この分布を、試料中の微小領域の Co-60 から IP の輝度に変換する相関係数 (フィルター関数)として採用し、形状補正のパラメータとした。



図 4.1-24 PHITS の評価体系



図 4.1-25 PHITS で評価したエネルギー付与の二次元分布

上記で得られたフィルター関数の逆関数を、IP 輝度の二次元分布に対して作用することで輝度 の二次元分布から試料の放射能分布を再構成し、得られた放射能濃度分布をエンドピースの形状 を再現するよう合成した。図 4.1-26 に再現したエンドピースの放射能濃度分布を示す。Ge 用試 料採取の際の加工により各試料片の両端部が欠損しているため試料同士の相対的な位置について はズレが生じうるものの、図 4.1-19 に示したエンドピースの概形を再現できていることが分か る。



図 4.1-26 エンドピース形状を再現した放射能濃度分布

ここで得られたエンドピースの放射能濃度分布は、試料中での自己遮蔽を補正している。しか し、縁の部分ほど低くなる放射能濃度分布が得られている。シミュレーションで得られているフ ラックス分布ではエンドピース内部にこのような分布が出ることはないため、解析上の補正が不 十分な可能性がある。特に縁部分は空気と試料の境界面に相当するため、正確な放射能濃度を推 定することは難しい。したがって、位置依存性を評価する際には、試料中心部分について放射能 濃度を画像から抽出し用いた

各試料片の端部は Ge 測定用試料として採取し、放射能濃度を測定した。表 4.1-15 に測定結果 を示す。位置 98-156 mm でのデータが令和 3 年度に新たに取得したものである。なお、半減期 の影響を補正するため、令和 3 年度の測定結果は Co-60 の半減期を基に過去の測定結果に相当す るよう 2019 年 12 月 1 日時点に補正している。下部タイプレートの下端ほど放射能濃度が小さ くなる結果となった。

IP 測定結果について、試料片 C の最大値が 98 mm での放射能濃度(相対値)に合うよう規格 化し、過去の IP 測定結果と共に、下部タイプレート上端からの位置に対してプロットすること で放射能濃度の位置依存性を評価した。図 4.1-27 にその結果を示す。平成 31 年度の解析では試 料を複数領域に分割して解析していたが、令和 3 年度の解析では 50 µm 四方の領域ごとに放射 能濃度を推定する解析手法をとったため、令和 3 年度の結果は連続的に近い分布を取得すること ができている。試料片 A, B では若干の差異が認められるものの、IP の測定結果が Ge の測定結 果をおおよそ再現しており、上端からの位置が離れるほど放射能濃度が低下する傾向が得られた。 今後は、令和 3 年度に得られた測定結果をもとに放射化計算と比較、考察する必要がある。

以上より、平成 31 年度に IP 測定した試料の約 20 倍の面積を有する試料を、3 分割で測定し 合成することで高さ方向の放射能濃度分布を評価し、平板化した試料について IP 測定による放 射能濃度分布評価が可能な見通しが得られた。しかし、厚みや複雑構造を有する高線量物につい ては、対象物表面と IP とを秒単位で精密に密着させ露光することが難しいため、実タイプレー トそのものに直接 IP を貼り付ける様な測定には課題がある。

下部タイプレートの 上端からの位置 [mm]	放射能濃度(相対値)
0.5	1
95	0.27
98	0.25
123	0.21
143	0.21
156	0.20

表 4.1-15 Ge 検出器による放射能濃度の測定結果





## 4.1.4 解析による核種分布評価の検討

令和2年度までに、エンドピースの三次元モデル化を実施し、モンテカルロシミュレーション を用いて三次元の核種分布解析を実施することで核種生成量の位置依存性について評価した。ま た、運転履歴を反映させた解析評価を実施した。

令和3年度は、エンドピースの三次元の核種分布の解析精度を向上させた。具体的には、BWR 下部タイプレートの構成要素である燃料保持部分の詳細構造をモデルに取り込むことで、核種生 成量を詳細に評価した。

#### (1) 核種分布評価手法の高度化

下部タイプレートの核種生成量の解析にはモンテカルロ燃焼計算コード MCNP-BURN2 を利 用した。一般的に核種生成量の解析には燃料解析コード ORIGEN 等が利用される。これに対し て MCNP-BURN2 では ORIGEN と比較して、次のような利点を持つ。通常の ORIGEN では物 質を均質組成と仮定して、空間的に一定の中性子照射条件での評価を行うのに対して、MCNP-BURN2 ではモンテカルロ中性子輸送コード MCNP の機能を組み合わせることで、三次元的な 構造物の配置や中性子束の変動を考慮した解析が可能となっている。また、ORIGEN と同様に燃 焼及び冷却履歴を反映することが可能である。MCNP-BURN の特徴を図 4.1-28 に示す。また燃 焼解析コードとモンテカルロ燃焼解析コードの特徴の比較を表 4.1-16 に示す。



図 4.1-28 MCNP-BURN2 による解析手法高度化の概要

表 4.1-16 燃焼解析コードとモンテカルロ燃焼解析コードの比較

百日	燃焼解析⊐−−ド	モンテカルロ燃焼解析コード(MCNP-BURN2)			
現日	(ORIGEN2.2)	MCNP6.1	ORIGEN2.2		
由性子酒	ORIGENライブラリにより一般的なBWR炉	燃料の核分裂を計算	燃料の燃焼を計算		
十 任 」 #赤	心の中性子条件を再現	燃料組成に応じて強度およびスペクトル が変化	燃焼ステップに応じて燃料組成が変化		
減速	-	燃料、減速材、構造での減速を計算	_		
構造への照射	炉心平均中性子束の1/4と仮定して中性 子強度を設定	炉心から構造に到達する中性子の強度 およびスペクトルを計算 燃焼ステップに応じて照射される中性子 強度およびスペクトルが変化	_		
構造の放射化	中性子強度およびスペクトルが一定	_	燃焼ステップごとに中性子強度およびス ペクトルが変化		
	燃焼ステップに応じた放射化を計算		燃焼ステップに応じた放射化を計算		
核データ	ORIGEN2.2ライブラリ(BWRU.LIB)	JENDL4.0			

## (2) 下部タイプレート解析モデルの詳細化

下部タイプレートに照射される中性子束の適切な評価を行うためには、燃料及び下部タイプレ ート付近の構造を適切に設定する必要がある。令和2年度までの評価では、燃料と下部タイプレ ートの間には構造を置かずに減速材として評価を行ってきた。実際の炉心においては図 4.1-29に 示すような燃料保持構造が配置されている。この構造の有無により、燃料から発生した中性子が 下部タイプレートに到達するまでの減速挙動が異なるため、より現実の照射条件と近づけるため に、この構造のモデル化を行った。図 4.1-30 に作成した MCNP-BURN2 解析モデルを示す。また、図 4.1-31 に下部タイプレートの三次元解析モデルを示す。燃料の下端から下に燃料保持部を配置し、さらに、その下に下部タイプレートの三次元構造を配置している。下部タイプレートは1辺5mmの立方体セルからなる三次元セル構造となっており、各セルに対して中性子の照射解析及び燃焼解析を実施した。



図 4.1-29 燃料保持部の構造(概要図)



図 4.1-30 燃料保持部を加えた解析モデル



図 4.1-31 下部タイプレート三次元解析モデル

## (3) 詳細モデルによる核種インベントリ評価

燃料保持部を加えた解析モデルを用いて、下部タイプレートにおける核種生成量の評価を行っ た。また、照射済みサンプルから得られた分析値と解析値の比較を行った。なお、核種生成量解 析に使用した親元素の初期濃度は、N は令和 3 年度分析結果 (4.1.2(3) 3) 項)の平均値 352 ppm、 Co は平成 31 年度分析値(原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力研究開発機構, 2020)の 380 ppm とした。また、解析値と比較する分析値は、図 4.1-21 に示す 5 点の採取位置 から①、③及び⑤の 3 点を使用した。分析値はサンプルの照射完了から約 20 年間が経過してい るため、解析値と比較する際には、解析値の値も 20 年間の減衰後の値に補正したうえで比較を 行った。

図 4.1-32 並びに図 4.1-33 に下部タイプレートの上端からの距離に対する C-14 並びに Co-60 の放射能濃度の解析値と分析値を比較した結果をそれぞれ示す。また、分析値を取得した 3 点に ついて解析値(C)と分析値(M)を比較した結果を表 4.1-17 に示す。C-14 については、親元素 の N 濃度の取り得る値として、令和 3 年度分析結果(4.1.2(3)3)項)のばらつきを考慮した最 小値(316 ppm)、最大値(391 ppm)とした場合の結果を併記している。

解析結果の分析値の再現精度は場所によって異なる特徴を持つ。位置による特徴として、上端 に近い方が分析値との差が大きく、上端から離れた位置ほど分析値と近い傾向が見られる。また、 C-14 が分析値より高い解析結果となっているのに対して、Co-60 は分析値より低い結果となる傾 向がある。

C-14、Co-60 それぞれに対しての C/M の平均は 1.81 及び 1.13 となり、解析値は分析値より全体的に高い傾向を示し、約1倍から2倍の範囲で再現する結果となった。

次に解析結果と合わせて、IPの測定結果との比較を行った。各値の相対的な傾向の整合性を評価するために、上端の値を1として規格化を行った。図 4.1-34 に解析値と IP 測定値を相対的に比較した結果を示す。両者の値は大まかな傾向としては一致するが、上端から下端にかけての放射能濃度の減少率が異なっている。これらの値の定量的な評価については今後、継続して検討する必要がある。

位置	C-14[Bq/g]			Co-60[Bq/g]			
	解析值(C)	分析値(M)	C/M	解析値(C)	分析値(M)	C/M	
1	4.41E+04	2.82E+04	1.56	1.55E+07	1.38E+07	1.12	
3	1.88E+04	7.10E+03	2.65	6.49E+06	3.63E+06	1.79	
5	1.26E+04	6.27E+03	2.00	3.97E+06	5.45E+06	0.73	
平均	2.51E+04	1.39E+04	1.81	8.65E+06	7.63E+06	1.13	

表 4.1-17 下部タイプレート放射能濃度の解析値と分析値の比較



図 4.1-32 C-14 放射能濃度解析結果及び分析値



図 4.1-33 Co-60 放射能濃度解析結果及び分析値



図 4.1-34 解析値と IP 測定結果の比較(相対値)

## 4.1.5 溶出モデルの検討

ここでは、エンドピースからの核種溶出モデルを構築するために、4.1.4 項で評価したエンドピースの三次元的な核種分布を反映し、金属の腐食速度に基づいた溶出モデルについて検討する。 三次元構造における溶出挙動の位置依存性を反映して、核種の溶出量を評価した。

#### (1) 溶出モデルの概要

令和2年度は、核種溶出挙動の簡易的な評価手法として、構造を平板と仮定し、その両面の面 積及び溶出速度から溶出量を評価する平板モデルによる試解析を実施した。令和3年度に作成し た下部タイプレートモデルは三次元的な構造を持ち、位置により形状や厚さ及び放射能濃度が異 なる。構造中の位置によって異なる溶出挙動を反映するために、三次元的な溶出モデルの作成を 行った。

図 4.1-35 に溶出モデルの概要を示す。溶出挙動評価は、核種生成量の解析と同様に1辺5mm の立方体セルの単位で行い、それぞれのセルから溶出が行われるとして評価する。放射能濃度の 初期値はセルごとに異なる値を持ち、半減期に応じて減衰する。溶出速度は各セルが、露出して いる面に応じて決められ、隣接セルにつながる構造がある場合は、その面からの溶出は行われな い。ただし、隣接していたセルが全て溶出した場合は、新たな露出面となり溶出が開始される。 したがって時間に応じて各セルの溶出表面積及び溶出量が変化していく。

溶出量は溶出表面積に応じて決められる。溶出速度としては単位時間及び単位面積当たりの溶 出量として与えられ、式(4.1-2)の溶出量を 0.02 µm/y の一定としたモデル(電気事業連合会・核 燃料サイクル開発機構, 2005)及び式(4.1-3)の関数モデル(Sakuragi et al., 2016)の2 ケースの 評価手法を用いた。ここで、 $A_{gas}$ は単位表面積当たりの水素発生量 mol/m<sup>2</sup>、 $M_{Fe}$ は鉄の分子量 55.85 g/mol、 $\rho_{Fe}$ は鉄の密度 7.87×10<sup>6</sup> g/m<sup>3</sup>、tは経過年数である。  $R = 0.02 \cdot t \tag{4.1-2}$ 

$$R_{c} = \frac{3}{8} \cdot \frac{A_{gas} \cdot M_{Fe}}{\rho_{Fe} \cdot t}$$
(4.1-3)

$$0 - 365 \text{ days (Run 1): } A_{gas} = 2.13 \times t^{0.5} \times 10^{-4} \text{ [mol/m2]}$$
(4.1-4)

365 days (Run 1 Linear):  $A_{gas} = (0.72 + 1.26 \times t) \times 10^{-4} \text{ [mol/m^2]}$  (4.1-5)

なお、溶出表面の荒れによる溶出表面積の一時的な増加等の可能性も考えられるが、ここでは 均一な腐食による溶出を前提とした。溶出モデルに関する現象論的な詳細検討は、今後の課題で ある。



図 4.1-35 三次元溶出モデルの概要

## (2) 溶出挙動評価

下部タイプレートからの溶出挙動を評価するために、溶出時間によって変化する様々な値の評 価を行った。

まず、溶出に伴う下部タイプレートの物理的な形状変化についての評価を行った。図 4.1-36 に 溶出に伴う溶出表面積並びに残留重量の変化を示す。溶出により構造物が徐々に小さくなること から、溶出に寄与する表面積が低下していくとともに、重量も徐々に低下するが、これらの変化 は核種の減衰とは無関係である。

次に、溶出がないと仮定した条件での構造物中の放射能の時間変化を評価した。図 4.1-37 に C-14、Co-60の残留放射能濃度の時間変化を示す。腐食がない場合は放射能の減衰は核種の半減 期によってのみ決定される。

核種の半減期と溶出の両方を考慮した条件での残留放射能濃度と溶出放射能の値を評価した。 図 4.1-38 に C-14 の残留放射能と溶出放射能の時間変化を示す。C-14 の溶出放射能の値は腐食 速度一定の場合のほうが大きいため、残留放射能の減少は腐食速度一定の条件の方が速く進む。 C-14 は、腐食速度一定の場合は約 10<sup>5</sup>年で全溶出し、腐食評価式の場合は約 10<sup>7</sup>年で全溶出する。 また、半減期による減衰は 10<sup>5</sup>年程度で 1 Bq 以下となる。したがって下部タイプレートからの C-14 の溶出量の変化に影響を与える主要因は、腐食速度一定の場合は溶出及び半減期であり、腐 食評価式を用いた場合は主に半減期であると考えられる。また、図 4.1-39 に Co-60 の残留放射 能と溶出放射能の時間変化を示す。Co-60 も同様に腐食速度一定の条件において腐食速度が速い。 一方で Co-60 が半減期により 1 Bq 以下に低下するまでにかかる時間は 10<sup>2</sup>年と溶出による減衰 よりも大幅に短い。したがって Co-60 の残留放射能や溶出速度に影響を与える主要因は Co-60 の 半減期であり、腐食による影響は少ないものと考えられる。

最後に残留放射能の三次元分布の変化について評価を行った。図 4.1-40 に腐食速度一定条件 の C-14 の残留放射能の三次元分布を示す。腐食速度一定の条件では C-14 の残留放射能の値は、 半減期と溶出の両方からの影響が大きい。したがって、半減期に伴って構造物全体での放射能低 下と同時に構造の溶出が進む。解析結果から 7×104 年後には下部タイプレートの側面の構造が完 全に溶出し、さらに溶出が進むと、8×104 年後には一部のみを残してほぼ溶出され、105 年後には ほぼすべての構造が溶出する。

以上の結果から、構造物中の三次元核種分布から、構造物全体の残留放射能及び溶出放射能の 値が評価できることを確認した。



図 4.1-36 溶出表面積並びに残留重量の時間変化



図 4.1-37 C-14、Co-60の溶出なし条件での残留放射能の時間変化







図 4.1-39 Co-60 放射能の時間変化(左:残留放射能、右:溶出放射能)



図 4.1-40 C-14 残留放射能の三次元分布(腐食速度一定)

## 4.1.6 物質移行特性に関する基礎検討

ハルの主成分であるジルコニウム(Zr)中では、C-14 は運転時の温度勾配により軸方向及び径 方向に温度勾配駆動の輸送により不均一に分布すると考えられる。しかし、Zr中の炭素の輸送挙 動に関する報告は濃度勾配下における化学拡散データに限られており、温度勾配下における熱拡 散データは存在しない。また、地層処分までの保管や中間貯蔵が長期化した場合には、廃棄体が 長期間にわたってほぼ等温で保持される可能性があるため、Zr中のC-14 が長期間等温保持によ ってどのように再分布するのかを把握する必要がある。さらに、運転環境でZrの金属格子間中 に炭素と同様に溶解した酸素が炭素等の存在状態や輸送挙動に及ぼす影響は明らかになっていな い。

本検討は、Zr 中の炭素や酸素、他の格子間不純物である水素や窒素などの熱輸送係数データを

整理するとともに、酸素溶解 Zr 中の炭素や C-14 の親元素である窒素の拡散係数を実験的に調べることにより、Zr 中の炭素・窒素分布に及ぼす溶存酸素の影響を評価することを目的として実施して来た。

### (1) ジルコニウム中の炭素分布に及ぼす熱拡散の影響

金属格子間溶解元素 H, C, N, Oの拡散現象は下記の式で表される。

$$\boldsymbol{J} = -D\left(\boldsymbol{\nabla}\theta + \frac{\theta Q^*}{kT}\boldsymbol{\nabla}T\right)$$
(4.1-6)

ここで、Jは格子間溶解原子の金属中の流束ベクトル、D<sub>i</sub>は格子間溶解原子 i の金属中の拡散係数、Q\*は熱輸送係数(輸送熱)であり、第1項は濃度勾配**V**eによる化学拡散、第2項は温度勾配 VTによる熱拡散(Soret 効果)を表している。

熱拡散を考慮した拡散方程式(4.1-6)を1次元として、TMAP4 コード(Longhurst, 1992)を 用いた中心差分近似により、温度勾配下における炭素濃度分布の変化のシミュレーションを行っ た。試料の厚さを0.5 mmとし、初期条件として溶解炭素は濃度Co一定(Co=1)で分布してい るとした。なお、ジルコニウム炭化物の析出は考慮していない。また、Zr中の炭素拡散係数の温 度依存性には文献データ(Agarwara, 1975)を用いた。

図 4.1-41 (a)には、Zr 中の炭素の輸送熱を Q\* = 0.5~1.5 eV とし、試料中に 573 K-773 Kの 温度勾配下において 3 年間保持した場合の Zr 中の炭素分布を示した。図中、距離(x)軸におい て左が低温側(冷却水または冷却側)、右が高温側(燃料側または加熱側)を示しており、左軸が 炭素濃度、右軸は温度を示している。原子炉燃料被覆管の冷却水側壁温度 573 K と燃料側壁温度 773 K を想定した場合、この温度領域では Zr 中の炭素拡散係数は小さいため、熱拡散により冷 却水側表面近傍で炭素が高濃度化し、燃料側表面の炭素が低温側に移動したことにより、0.3~0.4 mm のところに炭素濃度の極大ピークが形成されることがわかる。また、Q\*が大きいほど、濃度 変化は大きくなる傾向にある。図 4.1-41 (b)には、(a)で示した Q\*=+1.0 eV で形成された炭素分 布が、673 K、773 K または 873 K の一定温度で 10 年間保持した場合にどのように変化するか を示している。図中、673 K で保持した場合には、炭素分布はほとんど変化しなかったが、保持 温度が上昇するにつれて、均一化していく様子が示されている。



図 4.1-41 Zr 中の炭素分布(輸送熱の影響と10年間一定温度保持による変化)

## (2) ジルコニウム中の炭素・窒素拡散挙動に及ぼす溶存酸素の影響

Zr 中の H, C, N 及び O 原子は格子間に溶解する。ここでは、個々の原子の拡散挙動に及ぼす 影響を明らかにすることを目的としている。令和 2 年度までに、Zr 中の炭素拡散挙動に及ぼす溶 存酸素の影響を評価してきた。令和 3 年度は、Zr 中の窒素拡散挙動に及ぼす溶存酸素の影響を評 価した。

表 4.1-18 に、酸素溶解 Zr 試料の窒素拡散実験条件及び得られた窒素拡散係数データを示す。 図 4.1-42 には、同データを窒素の拡散係数(1273 K)としてプロットし、比較として、令和 2 年度に得られた Zr 中の炭素の拡散係数(1073 K)の酸素濃度依存性を示した。図中、ジルコニ ウム中の溶存酸素濃度が増加するにつれて、炭素拡散係数は小さくなるのに対して、窒素拡散係 数は大きくなっている。ジルコニウム中に酸素が溶解すると、金属格子は膨張する。このため、 酸素と同じように格子間に溶解する炭素や窒素のポテンシャルは変化する。格子間のポテンシャ ルが深くなれば、格子拡散の活性化エネルギーが大きくなり拡散しにくくなるが、一方で、1 ジ ャンプによる拡散距離は増大する。両者の兼ね合いにより、格子膨張に伴う格子間原子の拡散挙 動が定まると考えられる。今後の課題として、第一原理計算や分子動力学法によって、ジルコニ ウム中の炭素や窒素の溶解・拡散挙動に及ぼす溶存酸素の影響を明らかにしていくことが挙げら れる。

溶解酸素濃度	温度	時間	窒素拡散係数
(%)	(K)	(h)	$(m^2/s)$
0	1273	24	$4.41 \times 10^{-15}$
5	1273	24	$6.55  imes 10^{-15}$
10	1273	24	$2.36 \times 10^{-14}$

表 4.1-18 酸素溶解 Zr 試料の窒素拡散実験条件及び結果



図 4.1-42 Zr 中の窒素及び炭素の拡散係数の溶存酸素濃度依存性

## 4.1.7 まとめと今後の課題

- (1) 令和3年度の成果のまとめ
- 1) 核種インベントリの高感度分析
  - ハル5 試料及びエンドピース3 試料の合計5 試料について、C-14 と Cl-36 の放射能インベントリ、並びに窒素濃度の高感度分析を実施した。
  - C-14 については、放射線測定(β線測定)による分析で5 試料すべてから検出データが得られ、AMS による分析値がβ線測定による分析値と同等であることを確認した。
  - Cl-36 については、放射線測定(β線測定)による分析でハル2試料中から検出データを得たが、エンドピース3試料からは検出データが得られなかった。ハルのAMS分析値がβ線測定による分析値と良好な一致を示すことを確認するとともに、エンドピースのAMS分析値はβ線測定の検出限界以下の値となり、整合的な結果を得ることが出来た。
  - ・ 窒素濃度については不活性ガス溶融分析装置を用い、熱伝導度法により試料中の窒素濃度 を測定した。
  - C-14、Cl-36 及び窒素濃度の定量分析結果については、先行知見と良好な一致を示し、C-14 及び Cl-36 の分析おいては、AMS の適用により放射線測定による核種分析よりも更に 高感度な定量分析が可能となる見込みが得られた。
  - これらの分析技術を用いることにより、今後計画されている溶出試験等において、低濃度 が予想される溶出液中の C-14 及び Cl-36 を検出できる可能性が高まったものと考えられ る。
- 2) イメージングプレート(IP)法による核種分布の評価
  - 令和3年度は下部タイプレートのエンドピースを対象として放射能濃度測定を実施した。
  - IP 及び Ge による放射能濃度測定のいずれも、過去に報告されている位置依存性の傾向を 再現していた。
  - 令和3年度の測定結果をもとに、今後より詳細に放射化計算と比較、考察する予定である。
  - 切り出し平板化した試料に対して、放射能濃度分布を評価できる見通しは得られたが、実 タイプレートに直接 IP を貼り付けて測定する様な測定は、秒単位で対象物表面に精密に IP を密着させることが困難であるため、課題がある。

- 3) 解析による核種分布評価の高度化検討
  - 燃料保持部の詳細構造を追加したモデルを用いて、モンテカルロ燃焼解析コードによる下 部タイプレート中の放射能濃度を解析した。
  - 放射能濃度の分析値と解析値の比較を行い、C/M を評価した結果、解析値は分析値の約1 倍から2倍の範囲で分析値を再現していることを確認した。
  - 上端の値を1として、解析値とIP測定値を相対的に比較した結果、両者の値は大まかな傾向としては一致するが、上端から下端にかけての放射能濃度の減少率が異なっており、これらの値の定量的な評価については今後、継続して検討する必要がある。
- 4) 溶出モデルの検討
  - 下部タイプレートの三次元的な構造及び放射能濃度の分布を考慮した溶出モデルを作成した。
  - 三次元的な構造を反映した溶出モデルを用いて残留放射能及び溶出量を評価した。
  - 核種溶出量変化に影響を与える要因を検討した結果、C-14の場合は、腐食速度一定の場合 は溶出及び半減期であり、腐食評価式を用いた場合は主に半減期であると考えられる。Co-60の場合は、腐食速度に比して半減期が短いため、残留放射能量の低下に影響を与える主 要因は半減期であり、腐食による影響は少ないものと考えられる。
  - 今後、下部タイプレートの長期浸漬試料の分析結果と解析結果を比較評価していく必要がある。
  - 溶出モデルに関する現象論的な詳細検討は、今後の課題である。
- 5) 物質移行特性に関する基礎検討
  - Zr 中の炭素の熱輸送挙動を数値計算により予想し、運転直後のZr 中の炭素分布及び10年間の等温保持後の再分布挙動に関する知見を得た。
  - Zr 中の物質移行に対する溶存酸素の影響について、窒素拡散に関するデータを拡充することができた。

### (2) 委員会のコメントとその対応策等

コメント:

処分されるときに下部タイプレートの形状が維持されているということが前提になっていると 思われるが、再処理工程でかなり変形しているというイメージもある。処分の際にどんな形に なっているのかについて、確認しておいた方がよい。

回答:

再処理工程で形状がどうなるかという現実的な評価は非常に重要と認識している。再処理にお ける圧縮処理の表面積への影響として、圧縮変形による縮小効果と割れによる拡大効果が考え られ、圧縮前の形状・表面積が維持されるという前提でそれらの効果は保守的に包絡される等 の考察はしているが、今後、関連する情報を集めて検討していきたい。

コメント:

エンドピースに関する溶出モデルの検討については、三次元で解析せずとも、表面積とその時 間変化を取り扱った簡単な解析で、ある程度示せますという検討も併せてやった方がよい。イ ンベントリの不均一や腐食面積の時間的な変化がどう影響するのかを見ているのだと思うので、 指標をセットして比較した方がよい。

回答:

令和3年度の解析評価では、指標の候補となるものとして、溶出放射能以外に、溶出表面積、 残留重量及び残留放射能にも着目した。今後、わかりやすく整理して参りたい。

### 参考文献

- Agarwala, R. P., and Paul, A. R.: Diffusion of carbon in zirconium and some of its alloys, J. Nucl. Mater., 58, pp.25-30, 1975.
- 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 分研究開発取りまとめ―,JNC TY1400 2005-013、FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 20 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄 物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発報告書(第3分冊)一放射化金属廃棄物 中の C-14 の放出挙動評価一, 平成 21 年 3 月, 2009.
- 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 理処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第3分冊)一放射化金属廃棄 物中のC-14の放出挙動評価一,平成25年3月,2013a.
- 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 分技術ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 平成19年度~平成24年度の取りまとめ報告 書, 平成25年3月,2013b.
- 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2分冊)一炭素 14 長期放出挙動評価一,平成 26 年 3 月,2014.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発,平成 31 年 3 月, 2019.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発,令和 2年3月,2020.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力研究開発機構,令和2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・処分に関する技術開発,令和 3年3月,2021.
- Longhurst, G. R., Holland, J. L., Jones, J. L., Merrill, B. J., EGG-FSP-10315 (12 June 1992), in, Idaho National Engineering Laboratory, 1992.
- Matsuzaki, H., Miyake, Y., Nakashoji, K., Tokuyama, H., Tsuchiya, Y. S., Kusuno, H., Toya,
  M.: Current status of MALT AMS facility: A report of updated performance and recent achievement, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 463, pp. 55-63, 2020.
- Mibus, J., Diomidis, N., Wieland, E., and Swanton, S., Final synthesis report on results from WP2 (D2.18), CArbon-14 Source Term (CAST) Project Report, 2018.
- Necib, S., Ambard, A., Bucur, C., Caes, S., Cochin, F., Fulger, M., Gras, J. M., Herm, M., Kasprzak, L., Legand S., Metz, V., Perrin, S., Sakuragi, T., and Suzuki – Muresan, T., Final report on <sup>14</sup>C behaviour in Zr fuel clad wastes under disposal conditions (D3.20), CArbon-14 Source Term (CAST) Project Report, 2018.
- Neeft, E.A.C., Final overview of CAST (D7.23), CArbon-14 Source Term (CAST) Project Report, 2018.

- Sakuragi, T., Tanabe, H., Hirose, E., Sakashita and A., Nishimura, T.: Estimation of Carbon 14 Inventory in Hull and End-piece Wastes from Japanese Commercial Reprocessing Operation, Proceedings of the ASME 2013, 15th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, ICEM2013, September 8-13, 2013, Brussels, Belgium, 2013.
- Sakuragi, T., Yoshida, S., Kato., O. and Tateishi., T.: Study of stainless steel corrosion by hydrogen measurement under deoxygenated, low-temperature and basic repository conditions, Progress in Nuclear Energy 87, pp. 26-31, 2016.
- 東京大学タンデム加速器研究施設 MALT,加速器紹介,2020. http://malt.um.u-tokyo.ac.jp/introductionj.html.
- Yamaguchi, T., Tanuma, S., Yasutomi, I., Nakayama, T., Tanabe, H., Katsurai, K., Kawamura, W., Maeda, K., Kitao, H. and Saigusa, M.: A Study on Chemical forms and Migration Behavior of Radionuclides in HULL Waste. Proceedings of ICEM1999, September, Nagoya, Japan, 1999.

## 4.2 ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化

### 4.2.1 背景

TRU 廃棄物の地層処分施設は、構造材や充填材としてのセメント系材料、緩衝材としてベント ナイト、廃棄体パッケージの鋼材など、複数の構成材料よりなる(電気事業連合会・核燃料サイ クル開発機構,2005)。処分施設閉鎖後における複数の異なる構成材料からなるニアフィールド の状態変遷を評価するため、セメント系材料と緩衝材の変質に関するデータが取得され、これら を表現できる解析モデルの構築が行われている(例えば、日本原子力研究開発機構, 2019)。処分 施設において、普通ポルトランドセメント(OPC)をベースとしたセメント系材料が用いた場合に は、OPC と反応した地下水は高 pH(>13)となるため(Byfors, 1987; Diamond, 1983; Lothenbach and Winnefeld, 2006)、ニアフィールド環境が高アルカリ性となる可能性がある。このような、 高アルカリ性環境は、ベントナイト緩衝材や母岩の物理的・化学的性質を変え、地層処分施設の 長期性能に影響を与える可能性がある(Berner, 2004; Savage et al., 2007)。一方、高アルカリ性 環境の形成を抑制するために、OPC に比べて浸出液の pH (例えば、11 以下)が低くなる先進的 なセメント系材料の開発が行われている(Bodén and Sievänen, 2005; Mihara et al., 2008)。日本 原子力研究開発機構(原子力機構)においては、フライアッシュやシリカフュームなどのポゾラ ン材料を多量に用いることで、処分施設の建設において施工性や力学的特性を確保可能な低アル カリ性セメント (HFSC: Highly Fly-ash contained Silica-fume Cement)の開発が行われた(Iriya et al., 1999; Mihara et al., 2008)。しかし、このようなセメントの地下水との反応や緩衝材との 相互作用に関する実験データやモデル化に関する研究は、OPC と比べるとはるかに少ない。この ため、上述した先進的セメント系材料の一つである HFSC の地下水との反応挙動や HFSC と緩 衝材の相互作用による変質挙動の将来予測に必要なデータ取得とモデルの高度化が必要となる。

本事業では、先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価として、HFSCと地下水との反応に関わるデータ取得を行うとともに、評価に必要となる水和物や二次鉱物に係るデータの整備を継続して行い、現象解析モデルへの組み込みを図り、反応挙動評価モデルを開発する。また、 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化として、HFSCと緩衝材の相互作用について、接触試料を用いた相互作用試験を実施し、界面部分のデータ取得を行い、HFSC-緩衝材相互作用のモデル解析結果と試験結果との比較により、モデルの高度化を図る。さらに、ナチュラルアナログにより長期のアルカリースメクタイト相互作用による反応プロセスを評価し、現象解析モデルの開発に反映させるために、フィリピンのナチュラルアナログ試料の鉱物組成・組織の分析を実施してアルカリ環境下の二次鉱物生成、特にスメクタイト化に係る反応プロセスを評価し、HFSC相当のアルカリ環境下のベントナイトの変質に係るナチュラルアナログ情報としてとりまとめる。

### 4.2.2 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価

先進的セメント系材料の一つである HFSC は、OPC の 50wt.%以上をポゾラン材料で置換した 低アルカリ性セメントである。ポゾラン材料の混合率を変えたセメントの工学的・化学的試験を 基に、原子力機構は OPC(40wt%)、フライアッシュ(40wt%)、シリカフューム(20wt%)を含む低 アルカリ性セメント(HFSC424)を開発した(Iriya et al., 1999; Mihara et al., 2008)。シリカフュ ーム添加は pH 低下に対する効果が大きく、フライアッシュの使用によりフレッシュコンクリー トの流動性を確保し、処分施設で使用するという工学的要求が実現された。

OPC 硬化体と HFSC424 硬化体の水和物組成・平衡液組成は、イオン交換水(IEW)や米国材料 協会規格 ASTM D1141 相当人工海水(SW)を用いた反応試験によって調べられている(Haga et al., 2002; 三原ほか1., 1997; Pfingsten and Shiotsuki, 1998; Sugiyama and Fujita, 2006)。表 4.2-1 に既往の IEW 及び SW との反応試験の一覧をまとめる。OPC 硬化体と HFSC424 硬化体 を作製し、乾燥・粉砕後、室温でのバッチ反応器(一部、フロースルー試験) で IEW または SW に所定の液固比でセメント硬化体粉砕物を分散させ、水和・変質試験が実施されている(液固比は 0.5~9775kg/kg)。これらの実験データは、IEW や SW での OPC と HFSC424 の水和・変質を 模擬するための地球化学モデル開発に使用されている。

セメントの	济扫	液固比	温度	日本刘	反応時間	参考
種類	他们	(kg/kg) *	(•C)	<b>以</b> 心希	ŧ	文献
OPC	IEW	$(0.45 \texttt{+}) \ 0.5 \rightarrow 622$	室温	Single batch	28.3 d	[1]
OPC	IEW	$0.2 \rightarrow 3000$	室温	Flow through	≈1100 d	[2]
OPC	IEW	$(0.7 +) 10 \rightarrow 9775$	室温	Single batch	$53 \mathrm{w}$	[3]
OPC	IEW	$(0.45 +) 10 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	48 d	[4]
OPC	IEW &	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	7 m	[5]
	$\mathbf{SW}$					
OPC	IEW &	$(0.5 +) 1 \to 10$	室温	Single batch	4 m	[6]
	SW					
OPC	IEW &	$(0.5 +) 100 \rightarrow 3000$	室温	Single batch	1 y	$\lfloor 7 \rfloor$
	SW					
HFSC424	IEW	(0.4 +) 2	室温	Single batch	63 d	[8]
HFSC424	IEW &	$(0.5 +) 10 \rightarrow 500$	室温	Single batch	1 y 6 m	[9]
	SW	(0.5, 1.2)	室温	Single batch	1 y	[9]
	IEW &					
	$\mathbf{SW}$					
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 100 \rightarrow 3000$	室温	Single batch	1 y 6 m	[10]
HFSC424	IEW	(0.4 +) 5	室温	Single batch	5 y 1 m	[11]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	10  m 3  w	[12]
HFSC424	IEW &	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	7 m	[5]
	SW					
HFSC424	IEW	(0.5)	室温	Single batch	1 y	[13]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 1 \to 10$	室温	Single batch	4 m	[6]

表 4.2-1 OPC や HFSC に関する既往の IEW 及び SW との反応試験

\*括弧内の値は初期水和(養生)期間における液固比を示す。<sup>†</sup>初期水和期間とその後の溶脱期間 を含む:d=日、w=週、m=月、y=年。参考文献:[1](三原ほか,1997).[2](Berner,2004; Pfingsten and Shiotsuki, 1998).[3](Haga et al., 2002).[4](Sugiyama and Fujita, 2006).[5](JAEA, 2013). [6](JAEA, 2016).[7](JAEA, 2018).[8](入矢ほか, 2001).[9](亀井ほか, 2008).[10](亀井ほか, 2010).[11](瀬野ほか, 2016).[12](JAEA, 2012).[13](JAEA, 2017). 実際の環境条件でのセメント硬化体の長期挙動の評価を行うためには、HFSC 硬化体の地下水の塩濃度や温度の影響を考慮した地球化学モデル開発が必要であり、モデル開発のための実験データが必要である。さらに、HFSC では、OPC と比較して、Al を含むフライアッシュを多量に用いているためアルミノケイ酸カルシウム水和物(C-A-S-H)が初期水和物として多く存在する。このため、C-A-S-H の熱力学データや関連する二次鉱物の熱力学データの整備が必要となってくる。

平成 30 年度は、HFSC の地下水との反応試験、塩濃度や温度の影響を考慮したセメントの主要水和物の C-S-H の溶解度試験および C-A-S-H の熱力学データ整備を目的とした C-A-S-H の合成を行った。しかし、平成 30 年度の試験では、HFSC の地下水との反応試験において、HFSC 構成材料(普通ポルトランドセメント、シリカシューム、フライアッシュ)を出発物質としており、液固比が 1,000 以上となると、HFSC 構成材料の反応が進行していないことが確認された(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2019)。

平成 31 年度は、HFSC の地下水と反応試験において、試験方法を見直し、浸漬試験を行った。 また、塩濃度や温度の影響を考慮したセメントの主要水和物の C-S-H の溶解度試験結果に対し て、これまで開発してきた C-S-H の溶解・沈殿モデルの適用性を確認した。さらに、C-A-S-H の 熱力学データ整備として、平成 30 年度に実施した C-A-S-H の 3 種類の合成方法から選択した方 法にて C-A-S-H の溶解度試験を実施した。加えて、HFSC の地下水との反応試験結果に対して、 予備的に構築した C-A-S-H の溶解・沈澱モデルを HFSC と地下水との反応モデルに導入し、モ デル計算値との比較により、現状の反応モデルの妥当性を検討した。

令和2年度は、平成31年度に引き続き、HFSCの地下水との反応試験における試験方法の見 直しのため、複数の方法で浸漬用試料を準備し、浸漬試験を実施した。また、HFSCの変質に影 響を及ぼす可能性の高い MgCl<sub>2</sub>溶液系での浸漬試験も実施した。C-S-H の熱力学モデルの信頼性 向上の観点では、CSH 鉱物の熱力学データ取得にあたり必要となる合成試料を準備するため、C-S-H を出発物質とした加熱試験による CSH 鉱物の合成試験を行った。また、熱力学データを導 出するための熱容量測定に関わる予察的試行も行った。加えて、C-A-S-H の合成・浸漬試験も行 い、平成31年度に取得した C-A-S-H の溶解度データを併せて、C-A-S-H モデルの妥当性に関わ る検討を行った。さらに、HFSC と地下水との反応モデルの適応性確認の一環として、令和2年 度に実施した MgCl<sub>2</sub>溶液系での浸漬試験のモデル化や平成31年度に実施した NaCl 溶液系での 試験結果とモデル計算値の差異に関わる考察も進めた。

令和3年度は、人工海水相当のSO4濃度環境下でのHFSC浸出挙動への影響を把握するための浸漬試験を行った。また、HFSCのモデル化を進めるにあたり、HFSCを模擬する構成要素としてC-S-HとAFt(エトリンガイト)に単純化した系でのモデルの妥当性確認を進めるため、C-S-HとAFtの混合物を用いた浸漬試験やMgCl₂溶液系でのC-S-Hの浸漬試験も行った。さらに、令和2年度に引き続きCSH鉱物の合成、熱力学データを導出するための熱容量測定に関わる測定をAFt及びAFm(モノサフェート)に対して行った。加えて、HFSCとNaSO4溶液との反応について、モデル計算の適用性を確認した。

### (1) HFSC と地下水との反応試験

#### 1) 目的

人工海水相当の SO4 濃度環境下での HFSC 浸出挙動への影響を把握するため、Na2SO4 溶液中 での HFSC の浸漬試験 (スラリー試料を使用)を行った。また、HFSC のモデル化を進めるにあ たり、HFSC を模擬する構成要素として、C-S-H と AFt (エトリンガイト)に単純化した系や MgCl<sub>2</sub>溶液系での C-S-H の浸漬試験も行った。 2) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中での HFSC の浸漬試験

## ① 浸漬試験

普通ポルトランセメント(OPC)、シリカフューム(SF)、フライアッシュ(FA)の重量比を4: 2:4としたHFSCを準備した。スラリーを作製する水として、比抵抗18MQmのイオン交換水 を使用(以下、「IEW」と称す。)した。HFSCとIEWを1:2(水セメント比2)で、ポリプロ ピレン容器に封入し、91日間、室温(20±2℃)で振とうさせ養生させ後、浸漬試料とした(以 下、「スラリー試料」と称す)。スラリー試料の一部について、固液分離を行い、塩化リチウムを 用いた飽和塩法による11%R.H.(at 20℃)の湿度環境に保持した状態(以下、「11%R.H.乾燥」と いう)で乾燥した試料のポゾラン反応率を測定した。ポゾラン反応率は、未水和HFSC 試料と水 和後の試料の酸溶解 SiO2量の差、および、酸溶解 Al2O3量の差からポゾラン反応率、フライアッ シュ反応率、シリカフューム反応率を算出した。

作製したスラリー試料のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液濃度0.029mol/L(米国材料協会規格ASTM D1141人工 海水における濃度)への浸漬試験を行った。浸漬水準と分析項目を表 4.2・2に示す。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶 液への浸漬試験においては、各液固比(以下、「L/S」とする。)の他に固相を含まないブランク試 料についても同様に試験を行った。L/S=2のスラリー試料に対して、各水準とも所定の液固比と なるようにNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を混合した。浸漬作業は、空気の混入を防ぐためアルゴンガスフローの グローブボックス内で行った。浸漬試験は20±2℃の条件で28日間とし、常時振とうした。

浸漬試験後の試料は、アルゴンガスをフローさせたグローブボックス内でメンブレンフィルタ ー(PTFE製 0.45µm)を用いて吸引ろ過により固液分離を行った。得られた固相および液相につ いて表 4.2-2に示す分析を行った。固液分離後の固相については、浸漬前のスラリー試料と同様 に11%R.H.乾燥し、粉末X線回折分析(XRD分析)により、水和物の同定を行った。液相試料に ついては、pH7、pH9、pH12.5の標準液で校正した温度補償電極を用いて液相のpH及び温度を同 時に測定した。硝酸によって酸性側に調整し、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)によって Si、Al、Ca、Na、K、Fe、Mg、S濃度を測定した。イオンクロマトグラフィー(IC)により、液相 中の塩化物イオン濃度を測定した。液相の無機炭素濃度を全有機炭素計(TOC)により測定した。

×									
浸漬期間  浸漬浓	闫沣洃汯	≕业々	1/6	固相分析	液相分析				
	文  月  伯  仪	武州石	L/ 3	XRD	рH	ICP-AES	IC	тос	
		NS-B	ブランク	_	0	0	0	0	
		NS-5	5	0	0	0	0	0	
		NS-10	10	0	0	0	0	0	
28d		NS-30	30	0	0	0	0	0	
(R3.11.2	Na <sub>2</sub> SU <sub>4</sub> 浴液	NS-100	100	0	0	0	0	0	
<b>~</b> 11.30)	0.029moi/ L	NS-300	300	0	0	0	0	0	
		NS-1000	1,000	0	0	0	0	0	
		NS-3000	3,000	0	0	0	0	0	
		NS-10000	10,000	0	0	0	0	0	

表 4.2-2 HFSC スラリー試料の硫酸ナトリウム水溶液への浸漬条件と分析項目

〇:分析を実施, —:実施しない

## 2 結果

各液固比から得られた固相のXRD結果および浸漬前のHFSCスラリーのXRD結果を図 4.2-1

に示す。すべての液固比の試料において、フライアッシュに含有される結晶鉱物であるクォーツ とムライトは浸漬前試料と同様に確認された。その他、セメント水和物である C-(A)-S-H も確認 された。エトリンガイトについては、NS-5(液固比 5) ~NS-1000(液固比 1000)の試料で同定 された。NS-1000では、エトリンガイトのピーク強度が小さく、他の試料に比較し、その含有量 が少ないものと判断された。液固比の大きい NS-3000(液固比 3000)と NS-10000(液固比 10000) においては、エトリンガイトのピークは見られなかった。

0.029mol/Lの硫酸ナトリウム水溶液(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)での浸漬試料の液相分析の結果を図 4.2-3 に 示す。平成 31 年度、令和 2 年度に測定したイオン交換水(IEW)、0.64mol/L の塩化ナトリウム 水溶液(NaCl)、0.054mol/L の塩化マグネシウム水溶液の結果も併せてプロットした。本年度実 施した Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液浸漬の液相 pH は、IEW に近い挙動であった。液固比 300 までは pH 低下 は見られず、それより大きな液固比で pH が低下した。MgCl<sub>2</sub>溶液浸漬ほど大きな変化は見られ なかった。Ca および Si 濃度の変化は、pH の挙動と同様な傾向にあり、液固比 300 までは変化 が少なく、液固比 1,000 以上で濃度が低下した。Al および Mg 濃度についても NaCl や MgCl<sub>2</sub>溶 液での浸漬試験に比べて IEW の結果に近いものであった。Na 及び S 濃度は、スラリーに含まれ る水の影響で、液固比の小さい液固比 5 および 10 において、浸漬液の濃度よりも若干低い値と なった。K および Cl:濃度は、液固比の増加とともに濃度も減少し、IEW の挙動と同様であった。



図 4.2-1 HFSC スラリー試料の硫酸ナトリウム水溶液への浸漬後の XRD 測定結果









(c) Si





 (浸漬液条件, IEW:イオン交換水, NaCl:塩化ナトリウム水溶液 0.64mol/L, MgCl<sub>2</sub>:塩化マグ ネシウム水溶液 0.054mol/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:硫酸ナトリウム水溶液 0.029mol/L)



(h) K

(i) Cl<sup>-</sup>

# 図 4.2-3 液相の濃度変化 (その 2)

 (浸漬液条件, IEW:イオン交換水, NaCl:塩化ナトリウム水溶液 0.64mol/L, MgCl<sub>2</sub>:塩化マグ ネシウム水溶液 0.054mol/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:硫酸ナトリウム水溶液 0.029mol/L)

# 3) C-S-H と AFt の混合物を用いた浸漬試験

HFSC 水和物を模擬したモデル HFSC 水和物を準備するため、C-S-H およびエトリンガイト を合成し、浸漬試験を行った。

## ① 浸漬試験

C-S-H の作製には、酸化カルシウムとアエロジルを CaO/SiO<sub>2</sub> モル比(以下、「C/S」という。) が 0.833、1.0、1.2、1.5 および 2.0 の値になるように各々混合した。その混合固相と IEW を、 液固比(IEW/固相の質量比)が 25 となるようにポリプロピレン製容器に入れてアルゴンガス 雰囲気下において密閉した。室温( $20\pm 2^{\circ}$ C)にて、28 日間常時振させた後、アルゴンガス雰囲 気下で孔径 0.45µm のフィルターを用いて固液分離を行った。得られた固相を 11%R.H.乾燥の条 件で約 1 ヵ月間乾燥させ、C-S-H を準備した。作製した各 C/S 比の C-S-H の XRD 分析結果を図 4.2-4 に示す。C/S 比 1.5 以上において、水酸化カルシウム(CH)のピークが確認されるが、どの固 相においても C-S-H の存在が確認できた。





図 4.2-4 作製した各 C/S 比の C-S-H の XRD 分析結果

エトリンガイトの作製については、社団法人セメント協会のセメント硬化体研究委員会報告書 (2001)に準拠した。合成した C<sub>3</sub>A と二水石膏 (CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O)の試薬をモル比で 1:3 となるよ うにメノウ乳鉢を用いて混合した。その混合固相と IEW 100g をポリプロピレン製容器にいれて 室温 (20℃±2)で反応させた。3 日間常時振とうした後は、50℃で常時振とうしながら反応させ、 XRD パターンに二水石膏のピークが確認されなくなるまで反応させた。孔径 0.45µm のメンブレ ンフィルターを用いて固液分離をアルゴンガス雰囲気下で行った。乾燥条件は R.H.11%とした。 作製したエトリンガイトの XRD 分析結果を図 4.2-5 に示す。二水石膏のピークは見られずエト リンガイトのピークのみ確認された。



図 4.2-5 作製したエトリンガイト(AFt)の XRD 分析結果

作製した C-S-H とエトリンガイトを所定の混合比で混合して液固比 20 で IEW に浸漬させた。 表 4.2-3 に浸漬条件を示す。混合作業はアルゴンガスをフローしたグローブボックスで行った。 浸漬容器は、蓋とボトルの密閉性を高めるためボトルの口にはシールテープを巻いた後に密閉し た。浸漬中は恒温振とう機によって所定温度で 28 日間、常時振とうさせた。

浸漬期間終了後、20℃で浸漬試験を実施した試料についてはアルゴンガスをフローしたグロー ブボックス内で孔径 0.45µm のメンブレンフィルターを用いて固液分離作業を行った。一方、80℃ で浸漬試験を実施した CSH1.0-20-80 については、4000rpm、10min の条件で遠心分離を行った 後、窒素雰囲気中に設置した湯浴(設定温度 80℃)中で再度加温し、上澄みをシリンジで分取、 孔径 0.45μm のフィルターで速やかにろ過して液相を採取した。遠心分離後に容器の底に沈殿した固相はシャーレに回収して固相試料とした。

固液分離後の固相については、浸漬前のスラリー試料と同様に 11%R.H.乾燥し、XRD 分析を 行った。液相試料について pH7、pH9、pH12.5 の標準液で校正した温度補償電極を用いて液相 の pH 及び温度を同時に測定した。浸漬試験を 20℃にて実施した試料については、固液分離直後 にアルゴンガス雰囲気下で測定を実施した。浸漬試験を 80℃にて実施した CSH1.0-20-80 につい ては、湯浴で加温しながら校正した pH 電極を用いて、窒素雰囲気下に設置した湯浴(設定温度 80℃)で試料を加温しながら pH 測定を実施した。また、液相を硝酸によって酸性側に調整し、 ICP-AES によって Si、Al、Ca、S 濃度を測定した。

浸漬 期間	浸漬液	試料名	C−S−H の C∕S	C-S-H/AFt (重量比)	C-S-H (g)	AFt (g)	L/S (液固比)	浸漬温度 (℃)
28d IEW		CSH0.83-20	0.83	20	4	0.2	20	
		CSH1.0-20	1.00	20	4	0.2	20	00   1
		CSH1.2-20	1.20	20	4	0.2	20	
	IEW	CSH1.5-20	1.50	20	4	0.2	20	20±1
		CSH2.0-20	2.00	20	4	0.2	20	
		CSH1.0-1	1.00	1	2.1	2.1	20	
		CSH1.0-20-80	1.00	20	4	0.2	20	80±1

表 4.2-3 モデル HFSC 水和物のイオン交換水への浸漬条件

2 結果

20℃浸漬試験における固相の XRD 測定結果を図 4.2-6 に、C-S-H(C/S=1.0)/AFt=20 の 20℃ および 80℃浸漬試験の結果を図 4.2-7 に示す。

図 4.2-6 より、C/S=1.0~2.0 の試料では、エトリンガイトのピークが確認された。C/S=0.83 の 試料ではエトリンガイトのピークは検出されなかった。また、図 4.2-7 より、20℃の浸漬試料で 確認されたエトリンガイトピークは、80℃浸漬の試料では検出されなかった。







図 4.2-7 C-S-H(C/S=1.0)/AFt=20、20℃および 80℃浸漬試験の XRD 測定結果

固液分離した液相に対して、C-S-H の C/S に対する pH 測定結果を図 4.2-8 に、Ca、Si お よび S の濃度を図 4.2-9 に示す。pH について、20℃浸漬の試料においては、C/S=0.83~1.5 までは C/S の増加に伴い pH も高くなり、C/S=2.0 では、C/S=1.5 同じ値である pH12.6 とな った。AFt の混合量が多い CSH10-1 の試料では、混合量の少ない CSH10-20 と同じ pH とな った。80℃浸漬試料の pH は、80℃環境で測定しているため、pH は低い値を示した。Ca 濃度 においては、pH と同様に C/S=1.5、2.0 の試料が高い値を示した。Si 濃度は、C/S=0.83 の試 料において他の試料より高い値を示した。S 濃度は、Si 濃度と同様に C/S=0.83 の試料で高い 値を示している。また、80℃浸漬試料が高い値を示した。XRD において、20℃浸漬で確認され たエトリンガイトのピークが 80℃浸漬では確認されなかったことから、80℃ではエトリンガ イトが溶解していることが考えられる。







図 4.2-9 C-S-HのC/Sに対する液相化学成分
# 4) C-S-H と MgCl<sub>2</sub> 溶液との反応試験

セメント水和物と MgCl<sub>2</sub> 溶液との反応を理解するために、主要なセメント水和物である C-S-H と MgCl<sub>2</sub> との反応について調べる浸漬を実施した。C-S-H の C/S として、HFSC を想定して C/S=1.0 と OPC を想定した C/S=2.7 とした。

#### ① 浸漬試験

HFSC の浸漬試験と同様に、C-S-H の浸漬試験についてもスラリー試料を作製して実施した。 液固比 2 では、スラリーの作製は困難であったため、予備試験の結果から液固比を 15 とした。 C-S-H スラリーの作製条件を表 4.2-4 に示す。前述したように、C-S-H スラリーの C/S は 1.0 お よび 2.7 とし、C-S-H 固相と液相の浸漬はアルゴンガス雰囲気下で行い、浸漬ボトルついては、 ボトルの口部分にシールテープを巻いて蓋との密着性を高めた。浸漬試験は 20±2℃の条件で 28 日間常時振とうした。

作製した C-S-H スラリーの塩化マグネシウム水溶液への浸漬条件を表 4.2-5 に示す。作製した C-S-H スラリーに、所定の L/S になるように塩化マグネシウム水溶液 0.054mol/L を追加して浸 漬させた。浸漬は 20±2℃の条件で 28 日間とし、振とう条件は、C-S-H スラリーの作製と同様と した。浸漬終了後は、アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス内で固液を分離した。固液分離 には、孔径 0.45µm のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過で行った。

固相試料は 11%R.H.の条件で乾燥した後にメノウ乳鉢を用いて微粉砕したものを XRD 分析に 供した。液相試料については、pH7、pH9、pH12.5の標準液で校正した温度補償電極を用いて液 相の pH 及び温度を同時に測定した。測定はアルゴンガス雰囲気下で行った。また、液相試料を 硝酸にて酸性に調整し、ICP-AES によって、Si、Ca、Mg 濃度を測定した。さらに、Cl-濃度を IC によって測定した。

		F	• • •				
温津期間	0/9	※ 国 ビ	計料夕	CaO	SiO <sub>2</sub>	IEW	ボトル容量
没俱知间	0/3	水凹比	武作口	(g)	(g)	(g)	(ml)
			CS1-15-MgCl	1.00	1.07	31.05	50
			CS1-20-MgCl	0.83	0.89	25.80	50
			CS1-30-MgCl	0.53	0.57	16.50	50
			CS1-70-MgCl	0.44	0.47	13.65	30
	1.0	15	CS1-150-MgCl	0.22	0.24	6.90	20
			CS1-275-MgCl	0.29	0.31	9.00	30
			CS1-500-MgCl	0.29	0.31	9.00	30
			CS1-800-MgCl	0.42	0.44	12.90	30
00.1			CS1-1500-MgCl	0.20	0.21	6.15	20
28d			CS2.7-15-MgCl	1.48	0.59	31.05	50
			CS2.7-20-MgCl	1.22	0.48	25.50	50
			CS2.7-30-MgCl	0.73	0.29	15.30	50
			CS2.7-70-MgCl	0.65	0.26	13.65	30
	2.7	15	CS2.7-150-MgCl	0.33	0.13	6.90	20
			CS2.7-275-MgCl	0.43	0.17	9.00	30
			CS2.7-500-MgCl	0.43	0.17	9.00	30
			CS2.7-800-MgCl	0.61	0.24	12.75	30
			CS2.7-1500-MgCl	0.30	0.12	6.30	20

表 4.2-4 C-S-H スラリーの作製条件

浸漬期間	C/S	温度	試料名	L/S	0.054M MgCl₂ 追加液量(g)	ボトル容量 (ml)
			CS1-15-MgCl	15	0.00	50
			CS1-20-MgCl	20	8.60	50
			CS1-30-MgCl	30	16.50	50
			CS1-70-MgCl	70	50.05	100
28d	1.0	20±2°C	CS1-150-MgCl	150	62.10	100
			CS1-275-MgCl	275	156.00	250
			CS1-500-MgCl	500	291.00	500
			CS1-800-MgCl	800	675.10	1,000
			CS1-1500-MgCl	1500	608.85	1,000
			CS2.7-15-MgCl	15	0.00	50
			CS2.7-20-MgCl	20	8.50	50
			CS2.7-30-MgCl	30	15.30	50
			CS2.7-70-MgCl	70	50.05	100
28d	2.7	20±2°C	CS2.7-150-MgCl	150	62.10	100
			CS2.7-275-MgCl	275	156.00	250
			CS2.7-500-MgCl	500	291.00	500
			CS2.7-800-MgCl	800	667.25	1,000
			CS2.7-1500-MgCl	1500	623.70	1,000

表 4.2-5 C-S-H の塩化マグネシウム水溶液への浸漬条件

# 2 結果

C-S-H スラリーC/S=1.0 浸漬試料の XRD 測定結果を図 4.2-10 に、C-S-H スラリーC/S=2.7 浸漬試料の XRD 測定結果を図 4.2-11 に示す。C/S=1.0 浸漬の場合、液固比の増加に伴い C-S-H のピークが減少し、代わりに M-S-H のピークが確認された。液固比 275 までは、C-S-H のメ インピークである 20 = 29°付近のピークが確認できるが、それよりも大きな液固比では C-S-H のピークは確認できなくなった。C/S=2.7 浸漬の場合、C-S-H の他にポルトランダイト(水酸化 カルシウム)が含有されている。ポルトランダイトのピークは、液固比 15 から 70 までは確認さ れた。液固比の増加に伴いピーク強度は小さくなりポルトランダイトが溶解しているものと判断 される。また、液固比 30 より大きな液固比ではブルーサイトのピークが確認された。液固比 275 より大きな液固比の試料では、M-S-H が確認され、C-S-H は検出されなかった。今回の浸漬試験 では、炭酸カルシウムのピークが確認された。C/S=2.7 では、液固比 500 および 800 において、 カルサイトの多形であるアラゴナイトのピークが確認された。固液分離後の R.H.11%乾燥中に炭 酸化したものと推測された。

固液分離した液相に対して、液固比に対する液相 pH を図 4.2-12 に、液相の化学成分濃度を図 4.2-13 に示す。pH では、C/S = 1.0 の場合、液固比 150 までは液固比の増加とともに低下する傾向にあり、それ以降は同程度 pH の値であった。C/S = 2.7 では、液固比 30 までは pH12.6 以上の高い値を示し、それより大きな液固比では、液固比の増加に伴い低下する傾向にあった。Ca 濃度変化においては、C/S = 1.0 の場合、液固比 150 で、C/S = 2.7 の場合、液固比 70 で濃度が最大となり、それより大きな液固比では、濃度が低下した。Mg 濃度の変化では、C/S = 1.0 および C/S = 2.7 ともに液固比 150 までは低い濃度を示し、それ以降の液固比の増加とともに浸漬液の濃度と同程度まで増加した。Cl-イオン濃度は、液固比の最も小さい液固比 15 では低い濃度であったが、それ以降液固比の増加に伴い濃度も増加した。液固比 275 の Cl-イオン濃度では、浸漬液と同程度の濃度を示した。

CSH:C-S-H, MSH:M-S-H, CC:カルサイト





図 4.2-11 C-S-H スラリーC/S=2.7 試料の XRD 測定結果



# (2) C-S-H の熱力学モデルの信頼性の向上

### 1) 目的

ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化の一環として、先進的セメント系材 料と地下水との反応挙動評価モデルの開発を進めている。モデル開発にあたっては、セメントの 主要水和物である C-S-H やケイ酸カルシム鉱物(CSH 鉱物、トバモライトやジェナイトなど) の熱力学データが必要になる。C-S-H については、平成 31 年度までに合成試験や合成した C-S-Hを用いた浸漬試験を実施した。令和2年度は、C-S-Hを用いた加熱試験により、CSH鉱物(ト バモライト 14Å) を合成するための試験条件等を把握するため、Ca/Si モル比=0.833 の C-S-H を例に、60℃での合成試験を行った。また、今後、合成した CSH 鉱物等の熱力学データ整備を 行うことを念頭に、ポルトランダイト(Ca(OH)2)を例に熱容量測定の試測定も行った。令和3 年度は、令和2年度とは異なる CSH 鉱物(トバモライト・11 Å 及びジェナイト)を合成するため の試験条件等を把握するため、Ca/Si モル比=0.833 及び 1.500 の C-S-H を用い、各々、120℃及 び 80℃の条件で合成試験を行った。また、CSH 鉱物等以外のセメント水和物の熱力学データ整 備の一環として、エトリンガイト及びモノサルフェートを対象に熱容量測定の試測定も行った。 さらに、令和2年度に検討した NaCl 溶液系での HFSC 浸漬試験に対するモデルの適用性検討で 課題として挙げられた Na-Si 錯体による溶液中の Si 濃度へ影響については、C-S-H の溶解度評 価の観点でも重要であるため、これらの錯体に関わる熱力学データの信頼性を確認するための文 献調査を継続した。

# 2) CSH 鉱物の合成試験

C·S·H (ゲル) は準安定な水和物であるため,条件 (Ca/Si モル比、温度、時間等)の違いに伴 い、より安定な結晶性の鉱物 (CSH 鉱物) であるトバモライト・14Å、トバモライト・11Åやジェ ナイト等に変化すると予想される。一方、C·S·H がこれらの鉱物に変化する条件については、こ れまでに各々の鉱物に対して、温度や Ca/Si モル比を変えた実験により確認されているものの、 ある温度で、どの位の期間で合成 (生成) されるかは、不明な点が多い。令和2年度は、既往の 報告例も参考にしつつ、液/固比=20 で調整した Ca/Si モル比=0.833 の C·S·H を 60℃の条件 で 77 日程度の期間、振とう・加熱することにより、トバモライト・14Åを合成可能であることを 確認した (原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021)。令和3年 度は、CSH 鉱物として、トバモライト・11Å及びジェナイトを対象とし、これらの鉱物の合成条 件を確認するための合成予備試験を行った。

表 4.2-6 に試験で使用した C-S-H の作製条件を示す。これらの試料は、平成 31 年度に液/固 比=20、室温の条件で、不活性雰囲気下(低 CO<sub>2</sub>濃度)の環境下で混合したものである(原子力 環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2020)。なお、Ca/Si モル比=0.833 はトバモライト-11Å用、Ca/Si モル比=1.500 はジェナイト用の試料である。

		固相 (g)		液相 (g)		
試料番号	CaO	SiO <sub>2</sub> (Aerosil 200)	合計	超純水	L/S(做/ 固比)	Ua/Si モ ル比
CSH0833	0.8748	1.1252	2.0000	40.00	20	0.833
CSH1500	1.1667	0.8333	2.0000	40.00	20	1.500

表 4.2-6 試験で使用した C-S-H の作製条件

合成試験のための手順を以下にまとめる。

【トバモライト・11Aの場合】

- ・120℃に設定した恒温槽内に、表 4.2・6 に示す CSH0833の試料(SUS 製の密閉容器で PTFE るつぼを内装するボトル:恒温槽に入れる前に重量測定)をセットし、1日1回程度、手動で振とうさせた。また、恒温槽での加熱期間中は、実験容器の密閉性確認のため、週に1回の頻度で、実験容器の重量測定(重量の減少が 0.1g 未満であること)及び目視確認(実験容器にひび割れ等がないこと)を行った。
- ・恒温槽での加熱開始から7日経過後、CSH0833を恒温槽から取出し、グローブボックス内で開封し、固液混合状態の試料を約0.5g(固相として20mg程度)密封された容器へ回収した(図4.2・14参照:空気中のCO2のコンタミを避けるため)。回収した試料は、グローブボックス外へ搬出し、局所排気装置内で速やかにろ過し、10mL程度のイソプロパノールで洗浄し(試料中に含まれる溶液をイソプロパノールで置換することで、溶液と固相との反応の進行を妨げるため)、乾燥させた。洗浄・乾燥後、固相を運搬用の容器に入れ、再度グローブボックス内に搬入し、保管した。試料を取り出した後のCSH0833については、グローブボックス内で密封した後、外に搬出し、重量測定を行った。
- ・CSH0833 を恒温槽(120℃)内に戻し、さらに7日間振とうさせた。7日経過後、上述した手順と同様に、グローブボックス内で固液混合状態の試料を約0.5g(固相として20mg程度) 密封された容器へ回収し、局所排気装置内でろ過及び10mL程度イソプロパノールによる洗 浄・乾燥後、固相を運搬用の容器に入れ、再度グローブボックス内に搬入し、保管した。この 作業を7日間刻みで行った(7日、14日、21日、28日、35日後まで固相の回収を行った)。



図 4.2-14 グローブボック中での固相試料回収の様子

【ジェナイトの場合】

- ・80℃に設定した恒温槽内に、表 4.2・6 に示す CSH1500の試料(SUS 製の密閉容器で PTFE る つぼを内装するボトル:恒温槽に入れる前に重量測定)をセットし、振とう器を用いて常時振 とうさせた。また、恒温槽での加熱期間中は、実験容器の密閉性確認のため、週に1回の頻度 で、実験容器の重量測定(重量の減少が 0.1g 未満であること)及び目視確認(実験容器にひび 割れ等がないこと)を行った。
- ・恒温槽での加熱開始から7日経過後、CSH1500を恒温槽から取出し、グローブボックス内で開封し、固液混合状態の試料を約0.5g(固相として20mg程度)密封された容器へ回収した(空気中のCO2のコンタミを避けるため)。回収した試料は、グローブボックス外へ搬出し、局所排気装置内で速やかにろ過し、10mL程度のイソプロパノールで洗浄し(試料中に含まれる溶液をイソプロパノールで置換することで、溶液と固相との反応の進行を妨げるため)、乾燥

させた。洗浄・乾燥後、固相を運搬用の容器に入れ、再度グローブボックス内に搬入し、保管 した。試料を取り出した後の CSH1500 については、グローブボックス内で密封した後、外に 搬出し、重量測定を行った。

・CSH1500 を恒温槽(80℃)内に戻し、さらに7日間振とうさせた。7日経過後、上述した手順 と同様に、グローブボックス内で固液混合状態の試料を約0.5g(固相として20mg程度)密 封された容器へ回収し、局所排気装置内でろ過及び10mL程度イソプロパノールによる洗浄・ 乾燥後、固相を運搬用の容器に入れ、再度グローブボックス内に搬入し、保管した。この作業 を7日間刻みで行った(7日、14日、21日、28日、35日、42日、49日、56日、63日、70 日、84日及び91日後まで固相の回収を行った)。

試験後の試料については、X線回折装置(XRD)を用いて、トバモライト-11Å及びジェナイトの合成状況を確認した。XRD分析では、加速電圧 40kV、加速電流 20mA、スキャン速度 1.2056 度/分、特性波長 Cu-Ka線の条件で行った。なお、今回の分析に供した 1回あたりの試料量は、20mg 程度と非常に少ないため、微量試料での測定に対応したフォルダーの利用が可能なSmartLabを用いた。

図 4.2-15 に Ca/Si 比=0.883 の C-S-H を出発物質とした CSH 鉱物の合成試験における試験後 試料の XRD 分析結果を示す。



図 4.2-15 XRD 分析結果(Ca/Si 比=0.883 の C-S-H ゲルを用いた場合)

図 4.2-15 には、試験開始後 7 日、14 日、21 日および 28 日後の固相試料に対する XRD 測定 結果に加え、合成対象としているトバモライト-11 Åの理想的なX線回折のパターンの文献値 (Merlino et al., 2001) も示した。試験開始後 7 日の試料で、トバモライト-11 Åで特徴的に認め られるピークがほぼ明瞭になっていることが判る。また、14 日以降の試料では、トバモライト-11 Åに認められるピークが時間の経過と共に明瞭になり、結晶性が高くなっていると推定される。 なお、非晶質物質である C-S-H ゲルを初期物質としているため、バックグランドのノイズが比較 的高く見られるものの、トバモライト-11 Åで特徴的に認められる主要なピークについては、今回 の試験に基づけば 28 日前後でほぼトバモライト-11 Åが合成されていると推定された。

試験後の固相試料については、XRD 分析に加え、走査型電子顕微鏡(SEM)による試料表面の観察及び EDS による合成試料の Ca/Si モル比の分析も行った。図 4.2-16 に Ca/Si モル比 =0.833 の C-S-H ゲルを出発物質とした CSH 鉱物の合成試験における試験後試料の SEM 観察結 果及び EDS 分析結果を示す。

SEM観察結果		EDS	分析	結果	
	EDS		atom%		
5 ALTONIAS		0	Si	Ca	Ca/Si
	#1	60.42	21.04	18.53	0.88
21.日後試料 0.5µm	#2	64.55	19.33	16.11	0.83

図 4.2-16 SEM 観察及び EDS 分析結果(Ca/Si モル比=0.833 の C-S-H ゲルを用いた場合)

図 4.2-16 には、21日の試料に対する SEM 観察結果及び合成試験後試料に対する EDS 分析結果の一例を示してある。SEM の観察視野内において、多数の微細な結晶( $0.5\mu$ m 程度)が生成している様子が認められた。また、EDS 分析結果から、Ca/Si モル比は概ね 0.83 であることも確認した。これらの結果から、液/固比=20 で調整した Ca/Si=0.883 の C-S-H を 80℃の条件で 28 日程度の期間、振とう・加熱することにより、トバモライト-11Åを合成可能であることを確認できた。

次に、図 4.2-17 に Ca/Si 比=1.500 の C-S-H を出発物質とした CSH 鉱物の合成試験における 試験後試料の XRD 分析結果を示す。



図 4.2-17 XRD 分析結果(Ca/Si モル比=1.500 の C-S-H ゲルを用いた場合)

図 4.2-17 には、試験開始後 7 日、28 日、56 日、91 日および 119 日後の固相試料に対する XRD 分析結果に加え、合成対象としているジェナイトの理想的な X線回折のパターンの文献値 (Bonaccorsi et al., 2004) や前述した今回合成したトバモライト-11Åの X線回折のパターンも 参考までに示した。結果として、今回、Ca/Si 比=1.500 の C-S-H を出発物質として合成した試料 では、低角側のピークでは、ジェナイトよりむしろトバモライトに近いようなピークが明瞭に認められ、合成はうまくいかなかった。

また、試験後の固相試料については、XRD 分析に加え、走査型電子顕微鏡(SEM)による試料 表面の観察及び EDS による合成試料の Ca/Si モル比の分析も行った。図 4.2-18 に Ca/Si モル比 =1.500 の C-S-H ゲルを出発物質とした CSH 鉱物の合成試験における試験後試料の SEM 観察結 果及び EDS 分析結果を示す。

図 4.2-18 には、119 日の試料に対する SEM 観察結果及び合成試験後試料に対する EDS 分析 結果の一例を示してある。SEM の観察視野内において、多数の微細な結晶(<1.0µm 程度)が 生成している様子が認められた。なお、EDS 分析結果から、Ca/Si モル比は 1.4 程度であること が確認され、C-S-H を製作した際の Ca/Si モル比より小さかった。今回、ジェナイト合成用に供 した試料は、令和2年度に PP 製容器を用いて行った予備試験の際、容器が破損し、試験溶液が 漏れた経緯があった。このため、固液比が変化した可能性はあるものの、合成試験に供した試料 は、既に液/固比=20 で調整された試料のため、その後の合成過程で固液比の変化がどのように 影響したかは不明である。いずれにしても、今回の合成予備試験では、ジェナイトについては、 合成条件を確認するには至らなかった。このため、再度、C-S-H を作製し、ジェナイト合成のた めの再試験を行う予定である。



図 4.2-18 SEM 観察及び EDS 分析結果(Ca/Si モル比=1.500の C-S-H ゲルを用いた場合)

# 3) 熱容量測定に関わる予察的試行

本項の 2)では、CSH 鉱物の一例として、トバモライト-11A及びジェナイトの合成例について 述べたが、セメント系材料と地下水との反応挙動にあたっては、様々なセメント系鉱物等の熱力 学データが必要になる。これらの鉱物の熱力学データについては、既往の文献値や半経験的な計 算手法に基づく推定値に基づき、熱力学データベースの更新を進めている(例えば、原子力環境 整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2020)。また、令和 2 年度の検討によ り、熱力学データとして、Δ<sub>f</sub>Gの値を算出する際に最も影響の大きい熱力学諸量はエントロピー (S) であることが示された(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機 構,2021)。一方、JAEA TDB における S,熱容量 ( $C_p$ )の値は、ほとんどが推定値であり、現 状では値の信頼性について評価するのが難しい。このようなことから、熱力学データベースの信 頼性を向上するため、推定値が採用されている熱力学諸量について、実際の測定や試験等により 求めた実測値との比較を行い、信頼性を確認するための測定を令和2年度より開始した(原子力 環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2021)。実験値の取得にあたっては、 熱力学諸量としての Cpの測定が可能な試験設備を有する大阪大学 熱エントロピー科学研究セン ターとの共同研究を令和2年度より開始し、既往のデータが豊富なポルトランダイトを対象に、 *C*<sub>p</sub>の実測値を予察的に測定した。その結果、ポルトランダイトの*C*<sub>p</sub>については、大阪大学の装 置を利用することで、既往の報告値と誤差範囲内で一致する結果を得ることができ、鉱物の熱容 量測定に関わる測定方法や測定値の妥当性について、ポルトランダイトを一例に確認した(原子 力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2021)。

令和3年度は、大阪大学との共同研究を継続し、*C*pの測定対象とする鉱物については、ポルト ランダイトと同様にセメントの変質挙動を評価する上で重要となるエトリンガイト及びモノサル フェートを対象とした。

測定対象としたエトリンガイト (AFt) 及びモノサルフェート (AFm)の試料は、平成 31 年度 に製作し、XRD 分析により、各々、合成が確認された試料(原子力環境整備促進・資金管理セン ター、日本原子力研究開発機構, 2020)を用いた。

熱容量の測定は、令和2年度と同様に Cpの測定が可能な試験設備を有する大阪大学 熱エント

ロピー科学研究センターとの共同研究として行った。測定に当たっては、極低温領域(1.9-40.3K) では、緩和型熱容量測定装置である PPMS (physical property measurement system)、極低温 ~低温領域(18.9-298.5K付近)では LTAC (low temperature adiabatic calorimetry)を用い た。なお、 $C_P$ の実測値が得られれば、式(4.2-1)をもとに  $S^0$ を算出することができる。

$$S^{0} = \int_{0K}^{298.15K} (C_{P}/T) \cdot dT$$
(4.2-1)

図 4.2-19 にエトリンガイト (AFt) 及びモノサルフェート (AFm) の各試料に対する  $C_p$ の測定 結果を示す。



図 4.2-19 熱容量測定の結果(a:エトリンガイト、b:モノサルフェート。図中の赤破線は、 相変化が生じる前の C<sub>p</sub>変化に基づき、相変化後も同様な変化を仮定した場合の C<sub>p</sub>変化)

エトリンガイトの場合、272K でラムダ転移が確認され、それ以降の温度で相変化が生じた。 相変化は、試料中の構造水に脱水が生じたことによる変化に起因すると考えられた。熱力学デー タの評価では、標準状態(298.15K)における  $C_p$ の値が必要となるため、ここでは、265K 未満 で測定された  $C_p$ 変化の傾向を標準状態の温度条件まで外挿し、 $C_p$ の値を推定した。その結果、  $C_p$ は、 $C_p^o = (522.4 \pm 9.9)$  cal/mol/K はとなり、式(4.2-1)から導出された S は、 $S^o = (487.2 \pm 1.6)$ cal/mol/K となった。なお、今回測定に供したエトリンガイトには、不純物として微量の石英(0.2 wt%) 及び石膏(0.6 wt%) が含まれていた。このため、これら不純物による  $C_p$ への影響を考慮 すると、今回測定したエトリンガイトの標準状態における  $C_p$ 及び S は、各々、以下の通りとな る。

•  $S^0$  (ettringite, 298.15K) = (490.8 ± 1.6) cal/K/mol

• 
$$C_{p^0}$$
 (ettringite, 298.15 K) = (527 ± 10) cal/K/mol

上記の値のうち、S<sup>0</sup>については、JAEA-TDB(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本 原子力研究開発機構, 2021)に含まれる値である S<sup>0</sup>(ettringite, 298.15K) = (410 ± 21)との差異 が大きかった。この要因として、JAEA-TDBに含まれる値は、平衡定数(log K)の値をもとに、 平衡定数の温度依存性の値をもとにフィッティングにより導出されており、60<sup>°</sup>C以上の平衡定数 の不確実性が S<sup>0</sup>の不確実性として影響している可能性がある。このため、S<sup>0</sup>の値としては、今回 の測定で得られた値の方が信頼できる可能性がある。また、C<sub>P</sub><sup>0</sup>については、Ederova and Šatava (1979)が示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した値である Cp<sup>0</sup>(ettringite, 298.15 K) = (519 ±10) cal/K/mol と誤差範囲内で整合した。

次に、モノサルフェートの場合、263K でラムダ転移が確認され、エトリンガイトの場合と同様に、試料中の構造水からの脱水が考えられた。また、344K 以上でもラムダ転移と相変化が確認された。今回の測定から推定された標準状態における  $C_p$ 及び Sの値は、各々、 $C_p^{\rho} = (212.2 \pm 7.5)$  cal/mol/K 及び S<sup>0</sup> = (192.2 ± 0.7) cal/mol/K となった。なお、今回測定に供したモノサルフェートには、不純物として微量の石英(0.1 wt%)及び石膏(3.0 wt%)が含まれていた。このため、これら不純物による  $C_p$ への影響を考慮すると、今回測定したエトリンガイトの標準状態における  $C_p$ 及び S は、各々、以下の通りとなる。

- $S^{0}$  (monosulfate, 298.15K) = (203.5 ± 0.7) cal/K/mol
- $C_{p^{0}}$  (monosulfate, 298.15 K) = (224.7 ± 8.0) cal/K/mol

上記の値のうち、S<sup>0</sup>については、平衡定数の温度依存性(Aimoz et al., 2012; Balonis et al., 2010; Ghorab et al., 1998; Leisinger et al., 2012; Matschei et al., 2007; Zhang et al., 1980; Zhang, 2000) や相対湿度変化による脱水時のエンタルピー(Baquerizo et al., 2015) から導出 された S<sup>0</sup> (monosulfate, 298.15K) = (156 ± 21)と比べると大きい値であった。なお、これら既往 の報告における平衡定数の温度依存性については、エトリンガイトの場合と同様に高温条件での 平衡定数の不確実性が S<sup>0</sup>の不確実性として影響している可能性がある。このため、S<sup>0</sup>の値とし ては、今回の測定で得られた値の方が信頼できる可能性がある。また、 $C_p^0$ については、Ederova and Šatava (1979)が示差走査熱量計 (DSC)を用いて測定した値である  $C_p^0$  (monosulfate, 298.15

なお、上述した通り、エトリンガイト及びモノサルフェートの*S<sup>0</sup>*の値については、今回の熱容 量(*C<sub>p</sub>*)測定から推定された値の方が、既往の値(例えば、平衡定数の温度依存性から導出され た値)に比べて、信頼できる可能性がある。そこで、今回の測定で得られた熱力学諸量をもとに、 標準状態(298.15K)における平衡定数を導出すると共に、平衡定数の温度依存性については、 今回の*C<sub>p</sub>*測定から推定される値を用いて種々の温度条件における平衡定数を算出し、既往の報 告値(様々な温度条件における平衡定数の測定値)と比較した。比較にあたっては、令和2年度 に試測定の対象としたポルトランドについても併せて行った。図 4.2-20に比較の結果を示す。



図 4.2-20 平衡定数の温度依存性に関わる測定値と計算値の比較(計算値における log K の温 度依存性は、Cp 測定から求めた熱力学諸量に基づき導出。a:ポルトランダイト、b:エトリ ンガイド、c:モノサルフェート)

図 4.2-20 に示される通り、今回の測定で得られた熱力学諸量(例えば、S<sup>9</sup>)に基づき導出され た平衡定数の温度依存性は、様々な温度条件における平衡定数の報告値と比べて、比較的よい整 合を示す。このことからも、本事業において大阪大学の装置を用い試行した鉱物の熱容量測定に ついては、測定方法や測定値は概ね妥当であると考えられる。一方、令和3年度の測定の際に認 められたような転移や相変化が生じた場合の C<sub>p</sub>データの評価については、今年度は、暫定的に転 移や相変化が生じるまでの変化の傾向を外挿する方法で行った。一方、より厳密な評価の方法も あるため、今後も大阪大学との共同研究を通じて、C<sub>p</sub>データの評価方法については検討を進め、 必要に応じて見直し等を図っていく予定である。

# 4) NaCl 溶液中における Si 錯体に係る熱力学データの信頼性の検討

平成31年度までのモデル計算では、錯体を形成する化学種を全て考慮した計算を行っており、 その場合、Ca及びSi濃度については、実験値とモデル計算値での差異がやや大きかった。この ため、令和2年度のモデル計算では、Ca及びSiに関わる錯体種を対象に、錯体を考慮しない場 合の計算も行い、実験値と比較した(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究 開発機構, 2021)。その結果、Siの錯体種として NaSiO(OH)3(aq)及び NaSiO2(OH)2の考慮の有 無により差が生じることが示唆された(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研 究開発機構, 2021)。そこで、令和3年度は、これらの錯体種に関わる熱力学データの信頼性に ついては、既往の文献値のレビューに基づき検討した。

# ① NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>の錯体種の信頼性について

NaSiO(OH)<sub>3(aq</sub>)の存在については、例えば、Seward(1974)により、130-301℃条件で0.05-0.3 Mのホウ酸溶液中での石英の溶解度試験から、NaSiO(OH)<sub>3(aq</sub>)の生成反応として以下の反応 が報告されている。

#### $Na^+ + SiO(OH)_{3^-} = NaSiO(OH)_{3(aq)}$

上式をもとに、Na+及び SiO(OH)3<sup>-</sup>の活量については、Lindsay and Liu (1968) と同様に NaCl 溶液中での Na+と Cl-と同一と仮定し、NaSiO(OH)3(aq) の活量を 1 と仮定し、石英の溶解度を算 出した (SiO(OH)3<sup>-</sup>及び NaSiO(OH)3(aq)の活量から溶解度が算出される)。ここでは、5 つの温度 条件で log K を算出し、NaSiO(OH)3(aq)の熱力学諸量及び H-K-F (Helgeson-Kirkham-Flowers) EoS パラメータを変えてフィッティングにさせた。その結果を図 4.2-21 に示す。

一方、NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>の生成(存在)については、疑問視する論文もある(例えば、Busey and Mesmer, 1977; Sjöberg et al., 1983)。理由としては、試験方法の複雑さや活量補正における不確 実性、試験系で反応性の高いホウ酸を用いている点や低イオン強度での試験であること、他の Si 錯体種の生成可能性を考慮していないこと(例えば、Si 重合体や Na-Si 錯体等)、Na-B 錯体の生 成を考慮していないこと等が挙げられている。なお、図 4.2-22 の実験値と計算値の比較は、この ような影響や可能性は考慮せずに、単純に評価した場合の一例である。また、種々のイオン強度 のホウ酸溶液に対する石英の溶解度の温度依存性に関わるデータを対象に、上記と同様な仮定に 基づき、熱力学諸量及び H-K-F EoS パラメータのフィッティングにより、実験値と計算値を比 較すると(図 4.2-22)、高温側では計算値の方が実験値に対して濃度を過大評価する結果となっ た。

また、NaOH 溶液や NaCl 溶液中での C-S-H の溶解度試験においても、NaSiO(OH)3(aq)を考慮

(4.2-1)

した場合、溶液中の Si 濃度を過大評価する結果となった(図 4.2-23 及び図 4.2-24)。一方、 NaSiO(OH)<sub>3(aq</sub>)を考慮しない場合、試験で得られた溶解度の再現度が向上した。



図 4.2-21 NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>の log<sub>10</sub>K の温度依存性(点: Seward (1974) のデータを基に算出し た log<sub>10</sub>K、実線:5 つの log<sub>10</sub>K の値にフィッティングにさせた計算値)



図 4.2-22 異なるイオン強度のホウ酸溶液における石英の溶解度の温度依存性 (文献値:[1] Van Lier et al. (1960)、 [2] Seward (1974)、実線は NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>の熱力学諸量 (Sverjensky et al., 1997)と SUPCRT TDB (slop98.dat) (Johnson et al., 1992)を用いた計算値



図 4.2-23 NaOH 溶液における C-S-H 溶解度試験結果(文献値: [1] Kalousek (1944)、 [2] Macphee et al. (1989)。破線は C-S-H の溶解モデル(Walker et al., 2016)で NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>を 考慮した計算結果、実線は NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>を考慮しない計算結果)



図 4.2-24 NaCl 溶液における C-S-H の溶解度試験結果(文献値: [1] Glasser et al. (1999), [2] Sugiyama (2008), [3] Plusquellec (2014), and [4] 日本原子力研究開発機構 (2019)。破線は C-S-H の溶解モデル(Walker et al., 2016)で NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>を考慮した計算結果、実線は NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>を考慮しない計算結果)

同様に C-A-S-H を用いた 0.64M NaCl 溶液中での HFSC の浸漬試験において C-A-S-H モデ ルを用いてモデル計算を行った場合、NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>を考慮した場合には、浸出液中の Si 濃度を 過大評価する結果となった (図 4.2-25)。一方、NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>を考慮しない場合、試験で得られ た溶解度の再現性が向上した。



図 4.2-25 0.64M NaCl 溶液での HFSC 浸漬試験結果(文献値:[1]原子力環境整備促進・資金 管理センター、日本原子力研究開発機構 (2020),[2] 原子力環境整備促進・資金管理センタ ー、日本原子力研究開発機構 (2021),[3] 産業技術総合研究所ほか.(2019)。破線は C-A-S-H の溶解モデル[2]で NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>を考慮した計算結果、実線は NaSiO(OH)<sub>3(aq)</sub>を考慮しない 計算結果)

上述したような結果を勘案すると、NaSiO(OH)<sub>3(aq</sub>)については生成可能性や熱力学データの信 頼性の面で、現状では不確実性の大きい化学種と考えられる。このため、現在、JAEA TDB に含 まれている NaSiO(OH)<sub>3(aq</sub>)のデータについては、今後、含めない方向で検討すると共に、珪酸塩 鉱物等の溶解度評価においては、この化学種については考慮しない方が好ましいと考えられた。

# NaSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-の錯体種の信頼性について

NaSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-は、高速原子衝撃質量分光法(FAB-MS)によりその生成が確認されている (Tanaka and Takahashi, 2001; Tanaka and Takahashi, 2002)。NaSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-の熱力学諸量及 び H-K-F EoS パラメータは、溶解度試験から導出されたものではなく、Shvarov (2015)、 Sverjensky et al. (1997)、Walker et al. (2019)による方法により推定された値である。OPC の水和及び溶脱に関するモデル計算の結果、pH>13.5 の OPC 間隙水中では、溶存 Si 濃度のう ち、12%が NaSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-であった。一方、HFSC 間隙水に相当するより低い pH では、 NaSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-の濃度は、無視できる程度 (<0.001%)まで減少すると推定された。前述した通 り、NaSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-の生成(存在)は、FAB-MSにより確認されているものの、上述したようなモ デル計算により、OPC 及び HFSC の浸漬試験を対象にした評価における Si 濃度の推定におい て、NaSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-の寄与は非常に小さいと考えられる。このことから、NaSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-を JAEA-TDB に含めなくても、セメント関係の評価を行う上では、モデル計算結果に与える影響は小さい ものと考えられる。

### (3) C-A-S-H の合成・浸漬試験

1) 目的

C-A-S-H (アルミノケイ酸カルシウム水和物)の溶解に係るデータを取得し、C-A-S-Hの溶解 度モデルの開発に反映させるため、令和2年度は、平成31年度の検討結果を踏まえ、C<sub>3</sub>S、SiO<sub>2</sub> 及びC<sub>3</sub>Aを出発物質とし、Al/Siモル比(以下、「Al/Si」という)0.05の条件でC-A-S-Hを合成 し、合成したC-A-S-Hの特性評価を行った。また、合成したC-A-S-Hを用いて、0.64mol/Lの NaCl中で浸漬試験も実施した。さらに、C-A-S-Hモデルの開発に関わる国際的な動向を把握す るため、EU連合等が主催する革新的セメント材料に関わる国際会議に参加し、最新の知見を収 集した。令和3年度は、令和2年度に参加した国際会議でのC-A-S-Hの浸漬試験における試験 期間に関わる情報を参考に、C-A-S-Hの溶解・沈澱モデルの開発に反映させるため、3カ月以上 の浸漬期間を前提にした浸漬試験の準備として、試験に使用するC-A-S-Hの合成を行い、試験を 開始した。また、C-A-S-Hモデル開発の一環として、これまでに検討してきた固溶体モデルに基 づいた手法に加え、C-A-S-Hのゲル構造を考慮し、熱力学データ(*A*fG<sup>0</sup>)を求める手法(polyhedral モデル)による評価も行い、C-A-S-Hの浸漬試験で得られたデータとの比較・検討も行った。

#### 2) C-A-S-H の合成方法

C-A-S-H の製作に用いた珪酸三カルシウム (C<sub>3</sub>S)、アルミン酸三カルシウム (C<sub>3</sub>A)、アエロジル (SiO<sub>2</sub>) 及び IEW を表 4.2-7 に示す。C<sub>3</sub>S 及び C<sub>3</sub>A は凝集粒子を除去するため、250µm の篩 を全通させた後、試験に供した。

材料	詳細
C₃S	CaO と SiO₂ (特級試薬) を Ca/Si モル比=3 になるように均一に混合し、1600℃ で 3.5 時間加熱後、粉砕し、1600℃で再度加熱して製作。
C <sub>3</sub> A	CaO と Al₂O₃(特級試薬)を Ca/Al モル比=3/2 になるように均一に混合し、 1450℃で 3 時間加熱後、粉砕し、1450℃で再度加熱して製作。
アエロジル(SiO2)	Evonik 製 非晶質シリカ AELOSIL®200
イオン交換水 (IEW)	メルク社製、Mili-Q Integral 3、比抵抗 18.2MΩcm 以上、TOC 5ppb 以下

表 4.2-7 C-A-S-H の合成に用いた材料

また、C·A·S·H 製作条件を表 4.2·8 に示す。また、製作した C·A·S·H の外観の一例を図 4.2·26 に示す。C<sub>3</sub>S、C<sub>3</sub>A 及び SiO<sub>2</sub>を用いて C/S が 0.40、0.67、0.83、1.50 及び 2.00、Al/Si が 0.1、 液固比が 25 となるように不活性ガス(Ar)雰囲気でロにシールテープを巻いたポリプロピレン製 容器に入れ、密閉した。同じ水準で 3 個製作した。28 日間、20±1℃の条件で振とうした後、固液 分離を行った。また、固相を入れないブランク試料も同一条件で製作した。

吹司모	モノ	レ比	法田中 温洼泪座		這達如問	振とう冬供	
ᄣᄚᇏᄼ	C/S	Al/Si	波回比	泛俱加及	泛俱労间		
0.40CASH	0.40					・恒温槽振とう機:タイテック社製、	
0.67CASH	0.67					Bio Shaker Br-23FP	
0.83CASH	0.83	0.1	25		28日	・振とう方法:旋回	
1.50CASH	1.50			20±1°C	$(R3.8/19 \sim 9/16)$	・振とう速度:140rpm	
2.00CASH	2.00					(固相が沈殿しない速度)	
ブランク	_	_	_				

表 4.2-8 C-A-S-H の製作条件



図 4.2-26 合成した C-A-S-H の外観の一例

上述した C-A-S-H の試料(Al/Si=0.10,C/S 比=0.40, 0.67, 0.83, 1.50, 2.00)をもとに、浸漬試験の最短期間を6ヶ月とし、2022年1月17日から温度を20±1℃の条件でシェーキングインキュベーターを用いて常時振とう状態で試験を開始した。試験開始後は、四半期に1度の割合で、試験状態の確認のため、重量測定を行い、6ヶ月の試験終了後、XRD測定・TG-DTA・NMR分析等を行う計画である。

# 3) Polyhedral モデルによる C-A-S-H の熱力学データ導出方法に関わる検討

HFSC の水和・溶脱モデル開発において、重要となる水和生成物は C-A-S-H とエトリンガイト である。非常に極端な言い方をすれば、これらの 2 つの固相を考慮したモデルが構築できれば、 HFSC のモデル化は、概ね可能であるとも言える。エトリンガイトについては、(2)の 3)でも述べ たように、熱容量測定により熱力学データの整備に着手したところであり、将来的には、C-S-H や C-A-S-H についても、同様な手法によりデータ整備が可能になることが望まれる。なお、C-S-H や C-A-S-H はゲル状の水和物であり、溶解度試験による熱力学データ(平衡定数)の整備も可 能であるため、これまでにもこれらの試料を用いた溶解度試験を実施し、幾つかの端成分を想定 した固溶体モデルによるモデル計算との比較を行い、モデルの妥当性確認も進められている(原 子力環境整備促進、資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2021)。固溶体モデルは、熱力 学的な理論に基づいた信頼性の高いモデルの1つであるが、幾つかの特定の組成比(Ca/Si モル 比、Al/Si モル比等)に対しての熱力学データを評価することなるため、様々な組成比に応じた評 価は、現状では難しい。一方、粘土鉱物や沸石類等の層状珪酸塩鉱物でも化学組成が一定せず理 想構造式を持つ端成分鉱物が算出しないことや、層間イオンが様々でありその違いにより化学的 特性が異なること等から、化学組成や結晶構造等を考慮した半経験的なモデルにより熱力学デー タ(標準生成ギブス自由エネルギー:  $\Delta f G^0$ )を導出する方法が古くから検討されている。ここで は、Chermak and Rimstidt (1989)による「Polyhedral Modeling Approach (PMA)」に準拠 し、C-A-S-H の  $\Delta f G^0$ を導出することを試行した。

PMA でのモデル化を図る場合、まず、対象となる物質の結晶構造や化学組成が重要となる。図 4.2-27 に C-A-S-H の理想構造を示す。



図 4.2-27 C-A-S-H の理想構造(トバモライト様) (ML: Main Layer polyhedral (CaO), P: Paired tetrahedra (SiO<sub>2</sub>), B: Bridging tetrahedra (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and vacancies), IL: InterLayer (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, and vacancies))

図 4.2・27 において、架橋四面体 (Bridging tetrahedra: B) 及び層間サイト (Inter Layer: IL)の間におけるイオンの同型置換により、C-A-S-H は、Ca/Si 比 (C/S) =0.6・1.7、Al/Si 比 (A1/Si) =0・0.2、水/Si 比 (H/S) =1・2の種々の組成を取り得る。なお、この範囲外の組成 となる場合、非晶質シリカやアルミノシリケートゲル、ストラトリンガイト、ケイ酸含有ハイド ロガーネットの固溶体、ポルトランダイトなどが C-A-S-H と共存していると考えられる。C-A-S-H は、X線的手法で構造を精緻化できるほど結晶性が高くないため、体積データは整備されて おらず、特に水分量に関する密度や組成については、これまでに報告された例がない。このため、 C-A-S-H の溶解度データをもとに、上述したような理想構造に基づき、幾つかの Ca/Si モル比や Al/Si モル比に応じた固溶体モデルを用い、C-A-S-H のモデル化が行われている。

PMA を適用するメリットは、図 4.2-27 に示すような理想構造を基に、どのサイトに各イオン が配置されるかを考慮することで、比較的単純に ArG<sup>0</sup>を導出することができる点にある。PMA では、IL サイトへのアルカリ元素(K, Na)の取り込みについても考慮できるように、モデルを 拡張することも可能であり、より複雑な副格子モデル(例えば、Gisby et al., 2013; Kulik et al., 2022; Thomas and Jennings, 1998) への展開も可能である。

ここでは、PMA の適用性について確認するため、従来から行われている溶解度試験の結果から求められる平衡定数(log K)より ΔrG<sup>0</sup>を導出すると共に、PMA から導出した ΔrG<sup>0</sup>と比較し、 PMA による ΔrG<sup>0</sup>の推定の妥当性について検討した。

# 溶解度試験の結果から Δ<sub>i</sub>G<sup>0</sup> を求める方法

C-A-S-Hの溶解反応の一般式として、例えば下式のように示す。

 $(CaO)_d(Al_2O_3)_e(SiO_2)_f(H_2O)_g = d Ca^{2+} + 2e Al(OH)_4 + f SiO(OH)_3 + 2(d-e) + OH^- + 2e Al(OH)_4 + f SiO(OH)_3 + 2(d-e) + OH^- + 2e Al(OH)_4 + 2e$ (g-d-3e-f) H<sub>2</sub>O (4.2-2)

(4.2-2)式に基づく C-A-S-H 溶解度積(*K*) は、下式により計算される。

$$K = [Ca^{2+}]d[Al(OH)_{4-}]^{2e}[SiO(OH)_{3-}]f[OH^{-}]^{2(d-e)}f[H_{2}O]g^{-d-3e-f}$$
(4.2-3)

ここで、括弧([])は、溶存種の活量であり、pH及び各元素(Ca, Al及びSi)濃度を基に地 球化学計算コード(例えば、PHREEQC)と熱力学データ(例えば、JAEATDB)を用いて算出 することができる。(4.2-3)式により算出された溶解度積の値を用い、下式により反応の生成ギブ ス自由エネルギー (*Δ*rG) を求めることができる。

 $\log_{10} K = \Delta_{\rm r} G / (-R \cdot T \cdot \ln[10])$ 

ここで、R は、ガス定数(1.9872cal/mol/K)、T は絶対温度である。C-A-S-H の *Δ*G<sup>0</sup>は、上述 した溶解度試験で得られた溶解度積に基づく  $\Delta_{rG}$  と、(4.2-4)式をもとに各化学種に対する生成ギ ブス自由エネルギー(1rG)の差から導出することができ、下式により算出される。

 $\Delta_{\rm f} {\rm G}_{\rm C-A-S-H} = \Sigma v \cdot \Delta_{\rm f} {\rm G} - \Delta_{\rm r} {\rm G}$ 

# ② PMA から Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup> を求める方法

図 4.2-27 に示したトバモライト様の C-A-S-Hの理想構造モデルを基づけば、4種の polyhedral unit (多面体層)の集合体と考えることができる (図 4.2-28 参照)。

図 4.2-28 C-A-S-H の polyhedral モデルで考慮した多面体構造

C-A-S-H の主要元素である Ca, Al, Si, H 及び O は、各々、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>O とし て、これらの酸化物を4種の多面体層のいずれかに割当てる。例えば、CaO および H2Oを IL サ イト、 $Al_2O_3 \in B$  サイト、 $SiO_2 \in P$  サイト、 $CaO \in ML$  サイトに割り付けることにより、合計 6つの多面体層により、C-A-S-Hの組成を模擬することができる。また、ここでは、Bサイトと Pサイトに含まれる Si 量の合計が 1 mol (B+P=1) となるように設定した。このような設定のも と、C-A-S-H の $\Delta_{f}$ G を求める場合、下式を用いる。

Polyhedral C-A-S-H units 4 x IL + 4 x B = +8x + 8 x

(4.2-5)

(4.2-4)

 $\Delta_{f}G_{C-A-S-H} = m \cdot \Delta_{f}G_{CaO(IL)} + g \cdot \Delta_{f}G_{H2O(IL)} + e \cdot \Delta_{f}G_{A12O3(B)} + p \cdot \Delta_{f}G_{SiO2(B)} + q \cdot \Delta_{f}G_{SiO2(P)} + r \cdot \Delta_{f}G_{CaO(ML)}$  (4.2-6)

(4.2-6)式において、m、g、e、p、q及びrは、モル数である。(4.2-2)式と(4.2-6)式を比較する と、C/S=m+r=d、A/S=2e、H/S=g及びSi=p+q=f=1の関係があることが判る。したがって、溶解 度試験の結果から算出した(4.2-6))式の化学量論係数と、上述したような関係に基づいて回帰分析 を行うことで、PMA における各多面層に割り付けられる酸化物のモル数を算出することが可能 になる。

# ③ PMAの適用性に係る検討結果

今回の上述したような方法を用い、72 の C-A-S-H 組成に対し、溶解度試験の結果と PMA に よる推定結果の比較を試みた。ここでは、そのうちの結果の一部として、表 4.2-9 にまとめた 13 の例について示す。これらの C-A-S-H 組成は、HFSC424 の水和・溶脱に際して生じると想定さ れる C-A-S-H の例としてまとめたものである。

表 4.2-9 PMA による C-A-S-H の各多面層に割当てた酸化物のモル数及び溶解度試験の結果と PMA での推定結果による Δ<sub>f</sub>G の比較(<sup>i</sup>単位は kcal/mol、\*溶解度データからの算出した Δ<sub>f</sub>G、<sup>†</sup>Polyhedral モデルから算出した Δ<sub>f</sub>G。文献値: [1] Faucon et al. (1999), [2] Haas (2012), [3] L'Hôpital (2014), [4] Walker et al. (2016), [5] 原子力環境整備促進・資金管理セン ター、日本原子力研究開発機構(2021))

	_					Sit						
Reference	Co	ompositi	on	IL		E	}	Р	ML	∆fGc-A-S-H <sup>۱,</sup> (اکتر است)	∆fGc-A-S-H <sup>I,T</sup>	Error <sup>i</sup>
	C/S	A/S	H/S	CaO	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	(俗胜度)	(FWA)	
[1]	1.14	0.04	2.25	0.47	2.25	0.02	0.20	0.80	0.67	-523.3	-523.4	0.1
[1]	1.12	0.04	2.22	0.45	2.22	0.02	0.20	0.80	0.67	-518.8	-519.1	0.3
[2]	0.97	0.01	1.99	0.30	1.99	0.01	0.21	0.79	0.67	-478.2	-478.3	0.0
[2]	1.15	0.01	2.18	0.48	2.18	0.01	0.20	0.80	0.67	-517.5	-517.1	-0.5
[3]	0.94	0.05	2.06	0.27	2.06	0.03	0.20	0.80	0.67	-482.9	-482.9	0.0
[3]	1.12	0.05	2.25	0.45	2.25	0.03	0.20	0.80	0.67	-521.9	-521.9	0.0
[4]	1.00	0.00	1.47	0.33	1.47	0.00	0.20	0.80	0.67	-451.6	-451.9	0.3
[4]	1.05	0.00	1.52	0.38	1.52	0.00	0.20	0.80	0.67	-462.5	-462.6	0.1
[5]	0.98	0.03	2.05	0.31	2.05	0.02	0.18	0.82	0.67	-486.8	-486.4	-0.4
[5]	0.99	0.03	2.06	0.32	2.06	0.01	0.18	0.82	0.67	-487.7	-487.8	0.1
[5]	1.32	0.03	2.41	0.65	2.41	0.02	0.20	0.80	0.67	-559.7	-559.6	-0.1
[5]	1.34	0.03	2.42	0.67	2.42	0.01	0.20	0.80	0.67	-563.3	-563.4	0.1
[5]	0.99	0.03	2.06	0.32	2.06	0.01	0.18	0.82	0.67	-487.7	-487.8	0.1
Polyheo	dral ∆ <sub>f</sub> G	contrib	oution <sup>i</sup>	-157.6	-56.6	-269.0	-195.0	-204.2	-171.0			
			2σ <sup>i</sup>	1.0	0.8	22.7	4.7	4.8	6.7			

結果として、PMA により推定された  $\Delta_{f}G$  は、溶解度試験の結果から算出された  $\Delta_{f}G$  と誤差と して、 $\pm 0.5$  kcal/mol の範囲で一致した。このことから、PMA の C-A-S-H への適用性を概ね確認 できた。このような本事業において検討した C-A-S-H の PMA を用いた手法により、HFSC の 水和・溶脱過程で想定される様々な組成範囲に対して、離散的組成を持つ固相 (DSP) として C-A-S-H の log K を予測することも可能になった。

なお、今回の試行の範囲では、比較的小さい誤差で溶解度試験の結果から算出された  $\Delta tG$  を再 現できたが、各多面層に割り付けられる酸化物については、 $^{27}Al$  や  $^{29}Si$  NMR データを用いて  $Al_2O_3$ や SiO<sub>2</sub>の B サイトへの割り付けや、SiO<sub>2</sub> polyhedral unit の B サイトもしくは P サイト への割り付けについても検討が必要である (例えば、L'Hôpital, 2014; Pardal et al., 2012; Pardal et al., 2009; 原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021)。また、 本検討では、トバモライト様の化学組成を 1 mol の SiO<sub>2</sub> を含むような構造と仮定したが、4 - 6 mol の SiO<sub>2</sub>を含む系を仮定することで、より現実的な化学組成を持つ polyhedral モデルを作成 することが可能になる。加えて、C-K-N-A-S-H やその代替組成(例えば、C-N-S-H、C-N-A-S-H、 C-K-S-H など; Hong and Glasser, 1999; Myers et al., 2014)を有するゲルに対する溶解度デー タをもとに、本モデルの IL サイトに K<sub>2</sub>O 及び Na<sub>2</sub>O を追加することで、アルカリ土類元素(K, Na)の取り込みも考慮可能なモデルへに拡張することも可能である。さらに、C-A-S-H のトバ モライト様構造に関する理論的な裏付けが確立されることで、より複雑で最新の副格子モデル (sub-lattice mixing models : Gisby et al., 2013; Kulik et al., 2022; Thomas and Jennings, 1998) への展開も可能になると考えられる。

### (4) HFSC 浸漬試験における現状のモデルの適用性

### 1) 目的

(1)の HFSC と地下水の反応試験として実施した NaSO4 溶液系での試験結果に対して、HFSC の溶脱モデルの適用性について検討した。また、HFSC を模擬する構成要素として、C-S-H と AFt に単純化した系でのモデルの適用性についても検討した。さらに、HFSC を近似する構成要素の 一つとして C-S-H を対象に MgCl<sub>2</sub> 溶液との反応試験結果に対して、C-S-H の溶脱モデルの適用 性についても検討した。

### 2) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中での HFSC 浸漬試験を対象としたモデル化

(1)の 2)で述べた試験を対象としたモデル化を試行した。試験後の溶液分析結果とモデル化によ り得られた固相及び液相組成を図 4.2-29 に示す。HFSC を 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に浸漬した試験で は、pH, K, Mg, Al, Fe, C 及び Cl 濃度は、ほとんど変化しないが、Ca 及び Si 濃度については、 わずかな上昇が確認された。Na 及び S では、溶液に使用した Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の影響が確認された。ま た、液固比による pH 及び各元素濃度の変化は、モデル計算の結果とよく一致していた。

pH と K, Na, Ca, Al 及び Si 濃度の変化は、相互に関連しており、C-A-S-H による K 及び Na の取り込みや、C-A-S-H の溶解度変化により生じていると考えられる。また、C-A-S-H ゲルへの K 及び Na の収着分配係数(Kd) は、K の場合で 23.6 mL/g、Na の場合で 10.6 mL/g であり、 L/S が 10 以下の条件では、pH の低下に寄与するものの、それ以上の L/S では、溶液量による希 釈の効果が pH に影響すると考えられるものの、その影響は pH で 0.2 程度の低下にとどまって いる。

K 濃度は、対数軸で液固比に対して線形に減少しており、Na 濃度は 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の添加に より最終的に 58 mmol/L に到達している。また、Ca 及び Si 濃度に関しては、C-A-S-H の微小 な C/S の変化が pH, Ca 及び Si 濃度に大きく影響する (Chen et al., 2007; Faucon et al., 1999; Haas, 2012; L'Hôpital, 2014; 原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機 構, 2021) ことを考慮すると、試験データとモデル計算値は整合していると言える。

一方、L/S<300の条件では、IEWの場合、Ca 濃度で 2 mmol/L 程度まで、また 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の場合、3 mmol/L 程度まで増加しているが、モデル計算では、このようは変化を再現できな かった。また、0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液で確認された Si 濃度の増加については、C-A-S-H の溶解度 の変化でモデル化されているものの、Si 濃度としては約 0.4 mmol/L 程度と過小評価された。

Al 濃度に関しては、L/S<300の条件で測定値とモデル計算値は、比較的良く一致した。一方、 より高い L/S の条件では、Ca 濃度の減少の様子は、モデル計算により再現されている。この様 な変化は、C-A-S-H の C/S が 0.92 から 0.86 に低下したことに起因すると考えられる。しかしな がら、Al 濃度及び Si 濃度の減少は、モデル計算では過大評価されており、C-A-S-H の溶解度計 算に用いた DSP (Discrete Solid Phase) における C/S や A/S に影響された結果となった。この ため、C-A-S-HのDSPにおける Al/Siの変化幅を、例えば、現在の 0.05 から 0.01 の幅に細かく する等の対応を行うことで、試験データの再現性向上に繋がる可能性があると考えられる。

Mg の測定値は、0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の L/S>1000 の条件を除いて、基本的に検出下限以下 (<0.005mmol/L) であった。L/S<1000 の条件における Mg 濃度は、brucite の溶解平衡でモデ ル化されるが、モデル計算値は試験データに対し、過大評価となった。HFSC に含まれる Mg 含 有鉱物としては、hydrotalcite や M-S-H (ゲル) も考えられるが、これらは Al、Si 及び C 濃度 にも影響される。なお、L/S>1000 の条件における Mg 濃度の増加傾向は、モデル計算値と試験 データで一致しており、C-A-S-H の溶解度の低下に伴い、brucite の溶解度が上昇したためと考 えられる。モデル計算において、L/S>2000 の条件での brucite の溶解及び消失は、この L/S 領 域における希釈効果と相まって、Mg 濃度の低下を生じさせたと推定された。

Fe の測定値は、IEW および 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のいずれ場合について、全ての L/S 条件において、検出下限値以下となった。モデル計算では、Fe 濃度は ferrihydrite の溶解に由来し、3.7×10<sup>-5</sup> mmol/L 程度になると推定されるが、検出下限値以下の領域であり、測定値との比較が困難である。

Sの測定値は、IEW および 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のいずれの場合でも、モデル計算値と試験データ は、整合している。IEW における S 濃度(測定値)は、L/S が増加することに伴う希釈の効果に より、線形に減少したと推察される。一方、IEW における S 濃度は、エトリンガイド(AFt)に よる緩衝作用も考えられる(L/S = 1000 – 3000の範囲において、XRD により、AFt の存在が確 認されている:原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021)。また、 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> において、L/S>10の条件では、S 濃度はモデル計算値と試験データ共に 29 mmol/L であり、単純に 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加による増加と考えられた。

C濃度については、L/Sの増加に伴い、わずかな減少を示した。C濃度は、calciteの溶解平衡 により緩衝されると推定されるが、他の鉱物としては AFm 相である hemicarbonate もしくは monocarbonate が考えられる。しかし、hemicarbonate は短期的な準安定水和生成物であり

(Anraku et al., 2019)、monocarbonate は HFSC 中で確認されておらず、またモデル計算でも 両鉱物は生成・沈殿しなかった。モデル計算では、L/S>1000の条件で calcite が溶解・消失し、 L/S の増加に伴う希釈の効果により、線形にC濃度が減少することが確認されているが、試験デ ータからは、最大で L/S = 1000の条件まで、C濃度の変化を緩衝する鉱物の存在が示唆された。

Cl 濃度は、モデル計算値と試験データの間で良い一致を示した。なお、HFSC 中の Cl 濃度は 測定されておらず、溶液中の濃度測定のみで確認されている。Cl 濃度は、haliteの様な可溶性の Cl 塩の溶解で供給されたと考えられる。溶液中の Cl 濃度は、モデル計算値と試験データの間で 一致しており、L/S の増加に伴い、希釈の影響で減少する傾向が確認された。

最後に、鉱物相の計算結果は、XRD と整合的であり、初期鉱物相の著しい変化及び二次鉱物の 沈殿は推定されなかった。一方、モデル計算では、エトリンガイトの消失は IEW 系の L/S=10 及 び 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系の L/S = 191 の条件で、C-A-S-H の消失は IEW 系の L/S = 6455 及び 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系の L/S = 4056 の条件で、各々生じており、XRD による測定結果より低い L/S での消 失が示唆された。



図 4.2-29 IEW および 0.029M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液における HFSC424 の水和・変質試験後の溶液組成の分析結果とモデルによる推定結果の比較。[a-k] (IEW の文献値:[1] 日本原子力研究開発機構 (2013), [2] Anraku et al. (2019), [3] 原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構 (2020), [4,5] 原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構 (2021)。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の文献値:[6,7] 本事業)。[f]は構成鉱物の変化に係るモデルによる推定結果 (鉱物名の略称は Cc: calcite, Bc: brucite, Fh: Fe(OH)<sub>3</sub>(mic), E: ettringite, SF: silica fume, Gr: graphite, Qt: quartz, MI: mullite, FA Glass)<sup>\*1</sup> エトリンガイトが高 L/S まで残存、<sup>\*2</sup>C-A-S-H の速い溶解と消失。破線は IEW 中の HFSC424 の変質に関するモデル推定結果(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021))。

# 3) C-S-H と AFt の混合物を用いた浸漬試験を対象としたモデル化

(1)の3)で述べた試験を対象としたモデル化を試行した。図 4.2-30 にモデル計算により推定された固相の推定結果を示す。



図 4.2-30 モデル計算により推定された構成鉱物の変化(C-S-Hの C/S 比に応じた変化。C/S >1 ではポルトランダイトの溶解、C/S<0.55 ではアモルファスシリカの溶解の寄与を考慮。E:エトリンガイド、S:アモルファスシリカ、縦の破線は試験で実施された C/S 比)

これら固相変化の推定結果は、XRD 測定により同定された結果(図 4.2-6)と類似した。C-S-Hとエトリンガイド(AFt)の生成は、基本的に全ての C/S の領域において推定されたが、ポルトランダイトについては C/S が 2.0 付近よりも大きな領域でのみ生成が推定された。



図 4.2-31 モデル計算により推定された溶液組成の変化と試験データの比較([1] Atkins et al. (1992), [2] Rahman et al. (2000), [3] HFSC の反応液 C/S=1.03 Anraku et al. (2019); 日本原子 力研究開発機構(2013); 日本原子力研究開発機構(2016); 日本原子力研究開発機構(2017); 原 子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2019; 2020; 2021, [4] 今年 度のデータ, [5] モデル計算値)

図 4.2-31 にモデル計算により推定された液相の推定結果を示す。測定された pH, Ca, Si 及び S 濃度に関しては、モデル計算値による試験データの再現性が比較的良かった。モデル計算値と の整合が良いデータは、基本的に C-S-H と AFt の混合物を未飽和側からの試験により行ったも のである。Al に関しては、Atkins らのデータは、他のデータと試験方法が異なっており、Atkins らは予め 6 ヶ月程度、試料を養生した後に試験に供したものであり、C-A-S-H の生成が示唆され る。C-A-S-H が溶解すると Al が供給されるため、これに伴い、AFt の溶解が抑制される可能性 がある。

C-S-H と AFt の混合物による各元素の浸出挙動は、HFSC を用いた場合と類似する。このこと は、HFSC の単純系として C-S-H と AFt の混合物で模擬できる可能性を示唆するものである。 しかしながら、例えば Si 及び S 濃度については、HFSC の浸漬試験と C-S-H と AFt の混合物の 浸漬試験での結果を比較すると (図 4.2-31 の d と e を参照)、HFSC の場合の方が高い濃度にな ることが判る。このような Si 濃度の違いは、同様の C/S を想定した C-S-H 或いは C-A-S-H モデ ルを用いても、再現が難しく、差の要因は不明である。一方、S 濃度の違いについては、C-A-S-H の生成に伴い、AFt の溶解が促進されたことに起因すると推定された。このため、Al, Si 及び S 濃度については、C-S-H と AFt の混合物で HFSC の代替物として取り扱うのは、現状では難 しいと考えられる。今後は、C-A-S-H と AFt の混合物を用いた試験により、HFSC の単純系とし ての取扱いの可能性について検討することが必要である。

#### 4) C-S-H と MgCl<sub>2</sub> 溶液との反応試験を対象としたモデル化

(1)の 4)で述べた試験を対象としたモデル化を試行した。図 4.2-32 にモデル計算により推定された固相の推定結果を示す。これらの推定結果は、各々、C/S=1.0 及び C/S=2.7 の場合に XRD 測定により同定された結果(図 4.2-10 及び図 4.2-11)と類似した。



C/S = 1.0の場合、C-S-H の溶解及び M-S-H の沈殿が推定された。また、C-S-H は、L/S = 180 で消失するまでの間、C/S が最小で 0.90 まで減少した。C-S-H が消失する L/S は、XRD 測定で 確認された L/S = 500-800 の条件よりも小さく見積もられた。この理由としては、試験では、未 反応の C-S-H の表面が新たに生成した M-S-H により被覆された可能性があり、そのため、反応 の促進が抑制され、より L/S の大きいで C-S-H が消失したと推察される。一方、モデル計算で は、前述したような二次鉱物の沈殿に伴う比表面積の低下の影響等は考慮されておらず、理想的 な条件を想定した計算になっているため、試験データとは C-S-H の消失する L/S が異なったと 考えられた。一方、M-S-H の M/S は、初期生成時では 1.4 であり、L/S の増加に伴い、M/S = 1.0 まで減少し、L/S  $\ge$  100 では M/S = 1.0 でほぼ一定となった。C·S·H の消失後は、Si の供給が なくなるため、M·S·H はそれ以上の量は沈殿せず、より多量の溶液(0.054M MgCl<sub>2</sub>)と反応す ることで、M·S·H の生成量が緩やかに減少すると推定された。

C/S = 2.7 の場合、ポルトランダイトの溶解とブルーサイト(MH)の沈殿が推定された。L/S の増加に伴い、L/S = 81 の条件でポルトランダイトが消失すると推定された。これは、XRD 測定 で L/S = 70-150 の試料でポルトランダイトが消失したことと整合する。また、L/S の増加に伴い、 ポルトランダイト消失後もブルーサイトの沈殿は継続し、C-S-H の溶解と C/S の低下(1.65 → 1.0)が生じる。モデル計算では、L/S = 160 の条件で、C-S-H の C/S 比が C/S = 1.0 に到達した のち、M-S-H(M/S = 1.5)の生成が生じ、L/S = 245 にかけて C-S-H が急激に減少・消失する と推定された。これは、L/S = 275 試料に対する XRD 測定結果と整合的である。さらに L/S が増 加すると、ブルーサイトと M-S-H(M/S = 1.5)のみの生成が推測され、このような推測は XRD 測定結果を支持するものであった。

図 4.2-33 にモデル計算により推定された液相の推定結果を示す。試験溶液の pH 及び元素濃度のモデル計算値は、試験データと比べると比較的良く一致していた。なお、L/S=70 における pH 及び L/S>150 における Si 濃度は、モデル計算値と試験データとの間で乖離が見られた。



C/S = 1.0 の場合、C-S-H の C/S 比の減少により pH の低下が見られた。pH の変化に関して

は、モデル計算では、C-S-H の DSP モデルに基づく調和溶解により、C/S が 0.9 まで低下した。 なお、前述した L/S=70 における pH の乖離は、モデルで考慮した C-S-H の DSP の C/S に依存 したためと考えられる。また、L/S=180 で C-S-H が消失(図 4.2-32 参照)した後、pH は速や かに低下し、その後の pH は M-S-H により緩衝されると推定された。

Ca 濃度については、溶解度の高い C-S-H の溶解に伴い増加し、Mg 濃度については、比較的 溶解度の低い M-S-H の溶解度により支配されたと考えられた。また、増加した Ca 濃度につい ては、M-S-Hの溶解度により規定される Mg 濃度及び MgCl<sub>2</sub>の添加により供給される Mg 濃度 の差と対応していると考えられた。同様の事例は、HFSCの MgCl<sub>2</sub>および海水条件下での浸漬試 験でも確認されている(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021; Anraku et al., 2019)。

L/S = 180 で C-S-H が消失した後、Ca 濃度は MgCl<sub>2</sub>溶液の添加により希釈され減少する。C-S-H の溶解に伴う M-S-H 生成への Si の供給が無くなることで、Mg 濃度は M-S-H に規定され ず、MgCl<sub>2</sub>の添加により増加する。なお、pH は低いため、このような条件ではブルーサイトは 沈殿しないと考えられる。また、Si 濃度は、L/S  $\leq$  180 では C-S-H の C/S 比の減少と関連してお り、モデル計算と試験データは調和している。それ以上の L/S の条件では、C-S-H が消失し、試 験データの Si 濃度は、わずかに減少するのに対し、モデル計算では、1 桁ほど低下する結果とな った。このことから、現状 M-S-H モデルに基づく推定値と比べて溶解度が高くなった。この理 由は、現状では定かでないが、モデル計算で得られた M/S の比(1.0)が高すぎる、もしくは 0.054M MgCl<sub>2</sub> 溶液により、M-S-H の溶解が促進された可能性が考えられる。なお、Cl 濃度は、初期に IEW で希釈された以外、特に緩衝されておらず、MgCl<sub>2</sub> の添加により単調増加した結果となっ た。

C/S = 2.7 の場合、L/S < 81 では、ポルトランダイトの溶解に伴い pH が維持されている。L/S = 81 におけるポルトランダイトの消失後、pH は C-S-H の C/S の減少により緩衝され、L/S = 160 - 245 では、DSP モデルと調和溶解により C/S が 1.0 まで低下し、pH は 11.5 に維持される。同様の反応過程が Ca、Mg 及び Si 濃度でも生じた。また、L/S = 245 で C-S-H が消失後、pH はブ ルーサイトに緩衝され、速やかに低下した。

L/S = 160-245 では、C-S-H の調和溶解により C/S が 1.0 まで低下し、Ca 濃度の増加と M-S-H の沈殿が生じると推定された。L/S = 245 において C-S-H が消失した後、Ca 濃度は MgCl<sub>2</sub>溶 液の添加により希釈され、低下する。また、pH の低下や C-S-H 由来の Si の供給がなくなること で、ブルーサイトと M-S-H は生成しないため、Mg 濃度は緩衝されず、MgCl<sub>2</sub>の添加により増加 する。Si 濃度は、ポルトランダイトの共存時には、C-S-H に規定された非調和溶解により緩衝さ れ、その後は C-S-H の C/S の減少で緩衝され、モデル計算の結果と試験データは、比較的良く一 致した。モデル計算では、L/S = 245 で C-S-H が消失し、M-S-H の溶解が brucite により規定さ れることで Si 濃度が減少しており、試験データをよく再現していた。なお、Cl 濃度は、初期に IEW で希釈された以外、特に緩衝されておらず、C/S = 1.0 の場合と同様に MgCl<sub>2</sub>の添加により 単調増加した結果となった。

### 4.2.3 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化

TRU 廃棄物の地層処分では、支保工および充填材に使用されるセメントがそれぞれ緩衝材と 接触することで緩衝材が変質する可能性がある。ナチュラルアナログ研究やバッチ試験などがよ く行われているが、セメント硬化体とベントナイトとを接触させて試験した事例は少ない。特に、 低アルカリ性セメントの一つである HFSC を用いたセメント系材料については、ベントナイトを 接触させた条件での試験を行った事例はこれまでなかった。

本事業では、平成 30 年度にこれまで実施されてきたセメントーベントナイト接触試験に類似 する既存の研究事例を示すとともに、セメントーベントナイト接触試験体を作製した(原子力環 境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2019)。平成 31 年度は、セメントー ベントナイト接触試験体の接触界面における変質領域を把握するために化学反応と物質輸送とを 連成させたモデルで解析を行うとともに、平成 30 年度に作製したセメントーベントナイト接触 試験体を用いた試験を開始し、試験期間 3 ヶ月の試料について各種の分析を実施した。また、海 水起源の地下水として NaCl 溶液を用いたセメントーベントナイト接触試験体(HFSC 及び OPC を使用)を作製した(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2020)。 令和2年度は、セメントーベントナイト接触試験体に対する化学反応と物質輸送とを連成させた モデルによる解析をセメントの地球化学モデルを更新して実施した。セメントーベントナイト接 触試験体を用いた試験を継続するとともに、試験期間1年3ヶ月の試料について各種の分析を実 施した。令和3年度は、令和2年度に更新した化学反応と物質輸送とを連成させたモデルにて、 適切なグリッド幅等を設定し、セメントーベントナイト接触試験体に対する再現解析を実施し、 セメントーベントナイト接触試験体を用いた試験を継続するとともに、試験期間最長2年の試料 について各種の分析を実施した。

### (1) 化学反応-物質輸送連成モデルによる解析

#### 1) 目的

原子力機構ではこれまで、HFSC を含めたセメントと緩衝材の相互作用を評価するための化学 反応-物質輸送連成モデルの開発を行ってきた(日本原子力研究開発機構,2018)。(2)に記載した セメントーベントナイト接触試験の再現解析を通して、この連成モデルの高度化を図る。令和 2 年度までは、連成モデルの一部を構成するセメント地球化学モデルを最新版(アルカリの C-(A-)S-H ゲル/水分配係数を使用するもの;日本原子力研究開発機構,2019)に更新したうえで、OPC-ベ ントナイト体系での感度解析を行い、最小グリッド幅の設定が解析結果に大きな影響を与えるこ とを明らかにした。

令和3年度は最小グリッド幅の設定等を見直したうえで、更新版連成モデルでHFSC-ベント ナイト体系の再現解析を行い、連成モデルの妥当性を検証することを目的とした。

#### 2) 最小グリッド幅の設定

令和2年度の成果として、最小グリッド幅の設定によって接触界面付近の間隙閉塞度合いが異なり、それが緩衝材変質の予測に大きな影響を与えることが示された。そこで令和3年度は、代表要素体積の概念を参考に、接触試験体を一次元連続体として扱うのに適した最小グリッド幅を検討した。

多孔質媒体を連続体として表現する場合、連続体空間のある一点の物理量は、実際の物理量の 代表要素体積内での平均を意味し、代表要素体積はその点付近の局所的特徴を示す大きさにする 必要がある(Lichtner 1996)。このことは、一次元連続体の場合には、y 軸、z 軸方向には特徴のば らつきがないと見なし得る x 軸の幅が必要になることを意味する。そこで、X 線分析顕微鏡観察 で得られた不均質性の情報からそのような条件を満たすグリッド幅を求めた。図 4.2-34 に令和 2 年度に取得された OPC-ベントナイト接触体系試験体(50°C、1年)の透過 X 線強度の分布を、 強度 200 及び 100 の等値線と共に示す。透過 X 線強度は間隙率を反映する値であり、その等値 線の x 位置(接触界面からの距離)の 2  $\sigma$  は 20-50  $\mu$ m であった。この x 位置のばらつきより小さな 幅を設定すると、y 軸、z 軸方向に間隙率のばらつきがないとは見なせなくなると考えられる。昨 年度までの解析で最小グリッド幅が小さいほど閉塞の影響を過大評価する傾向があったことを考慮し、令和 3 年度の解析における最小グリッド幅は 50  $\mu$ m に設定した。



図 4.2-34 OPC-ベントナイト接触体系試験体(50℃、1年)の透過X線強度(令和2年度取得)に おけるX線強度の等値線

# 3) 既存のベントナイト単体、セメント単体を対象にした試験の整理と再現

ここで開発している化学反応-物質輸送連成モデルは、セメントとベントナイトの化学的変質 に関する地球化学モデルと化学的変質に伴う物質輸送特性変化の評価式を組み合わせたものであ る。その高度化を図るには、接触体系のような複雑な実験の結果を利用すると同時に、より単純 な系での実験結果の再現を通して、個別のモデルの妥当性を検証していく必要がある。令和3年 度はその一環として OPC、HFSC、ベントナイトの地球化学モデルとそれぞれの単体の物質輸送 特性変化の評価式の検証に利用できる既存の文献情報を整理し、その中の一部について再現解析 を実施した。

まずモデルの検証に利用できる文献は表 4.2-10 のようにまとめられた。このうち[11]及び[15] の実験の再現解析はすでに平成 25 年度から 26 年度にかけて先行事業で行われている(日本原子 力研究開発機構, 2014; 2015)。しかし再現性が不十分な部分もあり、また熱力学データベースや 各種パラメータが更新されていることから、再度検証を行うことが必要であると考えられる。そ こで令和 3 年度は[15]のベントナイト高温通水試験を模擬した体系で感度解析を行い、現状モデ ルにおけるベントナイト変質の再現性と、ベントナイト変質に対する感度の高いパラメータを確 認した。

	HFSC		OPC		ベントナイト	
試験の種類	室温	高温	室温	高温	室温	高温
浸漬試験(時系列 データなし)	[1]		[1]	[2]、[3]、[4]		
浸漬試験(時系列 データあり)	[5]	[6], [7] (OPC+FA、 OPC+SF)	[5]	[8], [9]	[10]	[10]
通水試験	[11]		[12]		[13], [14]	[15], [16]

表 4.2-10 セメント、ベントナイト単体を対象とした浸漬試験及び通水試験

[1] 原子力環境整備促進、資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2019にレビューあり。[2]
Atkins et al. 1994. [3] Glasser et al. 1999. [4] Lothenbach et al. 2008. [5] 瀬野ほか,2016. [6]
原子力環境整備促進、資金管理センター,2017. [7] 原子力環境整備促進、資金管理センター,2018.
[8] 子力環境整備促進、資金管理センター,2015. [9] 原子力環境整備促進、資金管理センター,2018.
[10] Cuevas et al. 2006. [11] 亀井ほか、2011. [12] 武井ほか、2003. [13] 日本原子力研究開発機構,2013. [14] 日本原子力研究開発機構,2014. [15] 日本原子力研究開発機構,2012. [16] Ye et al. 2014.

# ① 解析体系と解析ケース

この通水試験は先行事業等である「セメント材料影響評価技術高度化開発」の一環として平成 23 年度に行われたもので、ガス圧により水頭を高めた定圧式透水試験法である(図 4.2-35、表 4.2-11)。



図 4.2-35 平成 23 年度クニピア通水実験体系模式図

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

表 4.2-11 平成 23 年度クニピア通水実験条件

この試験条件に合うように、φ20 mm×5 mm の円筒一次元の解析体系を設定した。通水液は、 3M NaOH 溶液とした。解析ケースは、表 4.2-13 のように 5 つ設定した。

ケース No.	グリッド幅 (µm)	アナルサイムの 沈殿速度定数 (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	アナルサイムの 化学組成	実効拡散係数 (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
1	167 <sup>i)</sup>	3.91e-12	Si/(Si+Al)=0.67	HTO の実効拡散 係数の 0.01 倍
2	<b>50–390</b> <sup>ii)</sup>	3.91e-12	Si/(Si+Al)=0.67	0.01 倍
3	167	3.91e-10	Si/(Si+Al)=0.67	0.01 倍
4	167	3.91e-12	Si/(Si+Al)=0.60 (アナルサイム様鉱物 <sup>iii)</sup> )	0.01 倍
5	167	3.91e-12	Si/(Si+Al)=0.67	0.1 倍

表 4.2-12 ベントナイト通水試験再現解析ケース設定

ケース1と異なる部分を**太字**で表示。i) 5mm を 30 等分割; ii) グリッド数は 30。上流端のグリ ッド幅を 50 μm とし、下流に向かい等比級数的にグリッド幅が増加していくよう設定。下流端グ リッド幅は 390 μm; iii) Oda et al. (2014)で観察された鉱物。

# ② 解析コードとパラメータ

化学物質・物質移行連成解析コード CABARET を用いた。クニピアの初期鉱物組成、間隙水、 接触液の化学組成の計算は PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013; v3.5.0.14000) で行った。 熱力学データベースは、令和2年度版 JAEA 熱力学データベース (CABARET では GWB20v12、 PHREEQC では PHREEQC20v12) を用いた。物質輸送特性については HTO 用のパラメータ を使用した。二次鉱物の種類はブルーサイト、カルサイト、カルセドニー、アナルサイムとした。 鉱物の溶解速度定数は、アナルサイムは令和2年度接触試験解析と同じとし、他の鉱物について は瞬時平衡とした。解析におけるパラメータ設定の詳細については Appendix Ⅲに示す。

# ③ 解析結果

表 4.2·12 に示した解析ケースのうち、ケース 1 と 4 の結果を、実試験結果とともに図 4.2·36 に示す。この図は実験終了時(通水開始 153 日後)の鉱物組成を示したものである。その他の結果 については Appenndix IVに記載した。初期モンモリロナイト量は 0.88 g cm<sup>-3</sup> である。実験では モンモリロナイトが全体的に 0.2 g cm<sup>-3</sup> まで減少し、それに代わってアナルサイムとみられる鉱 物が沈殿していた。これに対し、ケース 1 の場合、モンモリロナイトの減少量が小さく、アナル サイムの沈殿も少なかった。ケース 4 の場合、モンモリロナイトの減少は下流側では実験と同程 度、上流側では実験よりも顕著であり、アナルサイム様鉱物の沈殿量は実験におけるアナルサイ ム沈殿量に近いものとなった。これらの違いはケース 4 のアナルサイム様鉱物の方がアナルサイ ムよりも沈殿しやすいことに起因していると考えられる。感度解析を行った項目の中では、モン モリロナイトの残存量への影響の強さは、アナルサイムの種類>拡散係数>アナルサイムの沈殿 速度定数 = 最小グリッド幅の順であった。ケース 4 で設定したアナルサイム様鉱物は観察例 が少ない(Oda et al. 2014)ため、これを二次鉱物として採用する際には注意が必要であるが、そのような点も含めて、モデルの高度化にあたっては二次鉱物の選択を優先的に行っていく 必要があることが示された。



図 4.2-36 ベントナイト通水試験再現解析結果(ケース1及び4)と試験結果

# 4) セメント地球化学モデルの更新

4.2.2 に記載されているセメントの地球化学モデルの開発では、平成 30 年度の成果として、C-A-S-H ゲルの沈殿・溶解を扱うこと、アルカリの C-A-S-H ゲル/水分配係数を導入することにより、HFSC の水和物組成や間隙水化学組成を高い再現性で予測することに成功している(日本原子力研究開発機構, 2019)。令和 2 年度は OPC-ベントナイト接触体系の解析にこの平成 30 年度版地球化学モデルを導入した。令和 3 年度は HFSC-ベントナイト接触体系の解析にも平成 30 年度版地球化学モデルを導入した。導入に際しては高温環境における C-A-S-H ゲルの溶解度積が必要となるが、そのためのデータはこれまで取得されていないため、構造が類似している C-S-H ゲルの熱力学特性から Helgeson et al. (1978) の手法で予測した。C-A-S-H ゲルの組成としてはCa/(Al+Si) = 0.9、Al/Si = 0.1 (以下 C(09)A(01)SH と表記) と Ca/(Al+Si) = 0.95、Al/Si = 0.1 (以下 C(09)A(01)SH と表記) の 2 種を想定した(平成 30 年度版地球化学モデルで HFSC 水和物を構成すると予測されているもの)。また、反応速度定数及び比表面積については、暫定的に Ca/Si= 1.0 の C-S-H ゲルの値と同様とした。

# 5) 接触試験の解析

令和3年度に分析された HFSC 条件(50 C 2年)及び OPC 条件(80 C 1年)の接触試験 を再現する解析を行った。HFSC 条件の解析については、新たに導入した C-A-S-H ゲルの有無と 拡散係数の影響を把握するためのケース設定を行った。OPC 条件の解析については 1 ケースの みとした。表 4.2-13 はケースをまとめたものである。

ケース No.	セメント種類	C-A-S-H ゲル	実効拡散係数
1		扱う	塩化物イオンの実効抗数係粉
2	HFSC	扱わない	塩化物イオンの美効拡散体数
3		扱う	セメント側のみケース1の5倍
4	OPC	扱わない	塩化物イオンの実効拡散係数

表 4.2-13 接触試験体系の解析ケース

### ① 解析方法

### (a) 解析体系

セメントーベントナイト接触試験の条件を踏まえ、図 4.2-37 に示した一次元の解析体系を設定した。この体系は、直径 20 mm の円柱形カラムの中心にセメントと緩衝材 (クニゲル V1; クニミネ工業株式会社)を同量ずつ配置し、外部溶液と接触させたもので、令和 2 年度と同様である。緩衝材、セメントの厚さは 30 mm とした。外部接触液は、緩衝材側が蒸留水、セメント側が 模擬セメント平衡液とした。HFSC の模擬セメント平衡液は HFSC 間隙水と同じ組成、OPC の 模擬セメント平衡液は 0.2 M KOH + 0.2 M NaOH 溶液とした。温度条件は、飽和期間では 20 ℃ とし、その後 HFSC 条件では 50℃、OPC 条件では 80℃に昇温させた。グリッド設定について は、リザーバー/クニゲル V1 界面、クニゲル V1/セメント界面及びセメント/リザーバー界面に接 するグリッドの幅を 50 µm とし、クニゲル V1 とセメント領域のグリッド数がそれぞれ 30 にな るように内部に向かって等比級数的にグリッド幅が大きくなる設定とした。リザーバーセルは 1 グリッドとした。



図 4.2-37 解析体系

#### (b) 解析コードとパラメータ

化学物質・物質移行連成解析コード CABARET を用いた。セメント、緩衝材の初期鉱物組成、 間隙水、接触液の化学組成の計算は PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013; v3.5.0.14000) で行った。熱力学データベースは、令和2年度版 JAEA 熱力学データベース (CABARET では GWB20v12、PHREEQC では PHREEQC20v12)を用いた。物質輸送特性については令和2年 度と同様に、HFSC 条件と OPC 条件の比較のためにどちらの条件でも塩化物イオン用のパラメ ータを使用した。二次鉱物の種類、鉱物の溶解速度、鉱物の比表面積は基本的に令和2年度と同 じ設定とした。ただし、カルセドニーの溶解速度の温度依存性、C-S-H の比表面積、C-S-H ゲル への Na、K 分配係数については更新を行った。詳細については Appendix III に示す。

#### 2 解析結果

表 4.2-13 に示した解析ケースのうち、HFSC 条件で試験と最も整合していたケース 3 と、OPC 条件のケース 4 の固相変化を図 4.2-38 に示す。この図は初期と昇温試験終了後の鉱物組成を示 したものである。

ケース3の場合、昇温2年後、クニゲルV1側ではナトリウム型モンモリロナイトが全体的に カルシウム型化した。界面付近ではカルセドニーのわずかな減少がみられた。HFSC側ではC-A-S-Hゲルの主体がカルシウムの多いC(095)A(01)SHから少ないC(09)A(01)SHに変化しており、 界面から500 μmの付近まではC-A-S-Hゲルの溶解と間隙の増加がみられた。

ケース4では、昇温1年後、クニゲルV1側ではナトリウム型モンモリロナイトの割合はあま り変わらず、カルシウム型モンモリロナイトの一部がカリウム型化した。界面付近ではカルセド ニーがほぼ消失し、界面から1mmの範囲でCa/Si=0.9のC-S-Hゲルが沈殿した。OPC側では 界面から600μmの範囲でポルトランダイトが2mmまでの領域でほぼ消失し、界面から200μm 付近で Ca/Si = 1.25、1.35 の C-S-H ゲルが沈殿することによって間隙率が 10%以下まで減少していた。



図 4.2-38 ケース3及び4における鉱物組成の変化

(CSH090、CSH125、CSH135、CSH165 はそれぞれ Ca/Si 比が 0.9、1.25、1.35、1.65 の C-S-H ゲルを示す。MontmorCa、MontmorNa、MontmorK はそれぞれカルシウム型、ナトリウム型、カリウム型モンモリロナイトを示す。)

図 4.2-39 は試験期間終了後の界面付近 5 mm の領域におけるカルシウム量及び間隙率の分布 に着目したものである。

ケース 3 ではクニゲル V1 側の間隙率と Ca 量は空間的変化がほとんど見られず、HFSC 側で は界面から 500 μm 付近まで Ca 量の減少と間隙の増加がみられる。

ケース 4 ではクニゲル V1 側で界面から 1 mm の付近まで間隙の減少と Ca 量の増加がみられる。OPC 側では界面から 50  $\mu$ m で間隙の増加、200  $\mu$ m の付近で Ca 量の増加と間隙の減少、400  $\mu$ m 付近で Ca 量の減少と間隙の増加がみられ、界面から 1 mm より離れた部分では空間的変化がみられなくなった。



図 4.2-39 試験期間終了後の接触界面付近における固相中 Ca 量及び間隙率の分布 (点の横軸上の位置はグリッドの中間点を表す。)

これらの固相の変化は(2)で記載する観察結果と定性的には一致しており、本モデルはセメント・

ベントナイト接触界面で起こる現象をおおむね再現できていると考えられる。主な相違点として は、HFSC 条件では HFSC 側のカルシウム減少が解析では界面から 500 µm までに限られている のに対して観察では 1 mm 程度まで見られること、OPC 条件では OPC 側の界面極近傍の間隙が 解析では著しく増加しているのに対して観察ではそのような増加が見られないこと、があげられ る。今後はそのような相違を解消するため、使用されているパラメータの検討が必要と考えられ る。

### (2) セメントーベントナイト接触試験

# 1) **目的**

HFSC を用いることによるベントナイトの変質の抑制効果の評価や HFSC とベントナイトの 相互作用に関するデータの取得を目的に行うため、平成 31 年度より、平成 30 年度に作製した低 アルカリ性セメント(HFSC) –ベントナイト接触試験体(以下、「HFSC 接触試験体」という) を用いた試験を開始した。この試験では、接触試験体を一定期間加熱した後、接触界面近傍の HFSC 及びベントナイトを分析し、データを取得する。なお、HFSC との比較を行うために、普 通ポルトランドセメント(OPC) –ベントナイト接触試験体(以下、「OPC 接触試験体」という) を用いた接触試験も開始した。令和 3 年度は、イオン交換水条件で試験を行った HFSC 接触試験 体(試験温度: 50℃,試験期間: 2 年)及び OPC 接触試験体(試験温度: 80℃,試験期間: 1 年), NaCl 溶液条件で試験を行った HFSC 接触試験体(試験温度: 50℃,試験期間: 1 年) それぞれ の試料を取り出し、接触界面の微小領域における分析を実施した。

# 2) 試験方法と結果

#### 試験の概要

②に示す HFSC 接触試験体、OPC 接触試験体のセメント及びベントナイトを、③に示す試験 条件で反応させる。

# 2 接触試験体

平成 30 年度には、HFSC 接触試験体 6 体、OPC 接触試験体 2 体を、それぞれ製作した。いず れもベントナイト側接触水はイオン交換水であり、HFSC 接触試験体のセメント側接触水は HFSC 平衡液、OPC 接触試験体は模擬セメント平衡水である。平成 31 年度には、HFSC 接触試 験体 2 体、OPC 接触試験体 3 体を、それぞれ製作した。HFSC 接触試験体 2 体及び OPC 接触試 験体 1 体のベントナイト側接触液は NaCl 溶液である。OPC 接触試験体 2 体のベントナイト側 接触水はイオン交換水である。セメント側接触水の条件はいずれの接触試験体も平成 30 年度と 同様である。接触試験体の構成図を図 4.2-40、接触試験体の材料の仕様をそれぞれ表 4.2-14、表 4.2-15 に示す。



図 4.2-40 セメントーベントナイト接触試験体構成図

試料	仕様					
カイント	HFSC424ペースト硬化体[W/C=0.5、材齢約 2.3 年(作製日:2016 年					
	9月27日)]					
ベントナイト	クニゲル V1、乾燥密度 1.37Mg/m <sup>3</sup>					
	セメント側:HFSC 平衡液(HFSC 硬化体を粉砕し、平衡液を作製)					
接触液(保水槽の液)	ベントナイト側:イオン交換水(比抵抗 18MΩ・cm 以上: IEW)また					
	は 0.64M NaCl 溶液					
試験体個数	8体(試料長さ1cm×3体、試料長さ3cm×5体)					

表 4.2-14 HFSC-ベントナイト接触試験体の仕様

# 表 4.2-15 OPC-ベントナイト接触試験体の仕様

試料	仕様			
セメント	OPC ペースト硬化体[W/C=0.55、材齢:3ヶ月]			
ベントナイト	クニゲル V1、乾燥密度 1.37Mg/m <sup>3</sup>			
	セメント側 : 模擬セメント平衡液(NaOH 0.2mol/L、 KOH 0.2mol/L)			
接触液(保水槽の液)	ベントナイト側 : イオン交換水(比抵抗 18MQ・cm 以上 : IEW)また			
	は 0.64M NaCl 溶液			
試験体個数	5体(試料長さ1cm×1体、試料長さ3cm×4体)			

# ③ 試験条件

接触試験条件の一覧を表 4.2-16 に示す。

試験体記号	セメント	大きさ	ベントナイト側	加熱温度	加熱期間	備考
	種		試験溶液			
HFSC-1cm-1	HFSC	φ2×1cm	(十) 六极北	80°C	0.25 年	H31 年度分析
HFSC-1cm-2				$50^{\circ}\!\mathrm{C}$	1.25 年	R2 年度分析
HFSC-1cm-3				80°C	1.25 <b>年</b>	R2 年度分析
HFSC-3cm-1			ーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーー	$50^{\circ}\!\mathrm{C}$	2年	R3 年度分析
HFSC-3cm-2		φ2×3cm		$50^{\circ}\!\mathrm{C}$	3 <b>年</b>	R4 年度分析予定
HFSC-3cm-3				80°C	3年	—
HFSC-3cm-4			0.64M NaCl 溶液	$50^{\circ}\!\mathrm{C}$	1年	R3 年度分析
HFSC-3cm-5				$50^{\circ}\!\mathrm{C}$	2年	—
OPC-1cm-1	OPC	φ2×1cm		80°C	0.25 年	H31 年度分析
OPC-3cm-1		φ2×3cm	イオン交換水	$50^{\circ}\!\mathrm{C}$	1.25 年	R2 年度分析
OPC-3cm-2				$50^{\circ}\!\mathrm{C}$	2年	—
<u>OPC-3cm-3</u>				80°C	1年	R3 年度分析
OPC-3cm-4			0.64M NaCl 溶液	$50^{\circ}$ C	2年	_

# 表 4.2-16 接触試験条件一覧

※令和3年度分析試料には下線を付した。

試料の固相分析表 4.2-16 に示した条件のうち、下線を付けた 3 つの試験体 (HFSC-3cm-1,

HFSC-3cm-4, OPC-3cm-3) を取り出し、厚片試料 (試料部 20mm×20mm×3mmt) (図 4.2-41)、 薄片試料 (試料部 20mm×20mm×30μmt)、半円柱状試料 (試料部 20mmφ×20mmt) を作製した のち、各種の観察・分析を行った。厚片試料及び薄片試料の分析・観察面は乾式研磨により処理 した。薄片試料の作製方法は大和田ほか (2013) に従った。

以降、それぞれ HFSC-3cm-1 を HFSC50℃-2Y、HFSC-3cm-4 を HFSC50℃-Cl-1Y、OPC-3cm-1 を OPC80℃-1Y と記載する。各分析の条件と結果を示す。



HFSC50℃-2Y

HFSC50℃-CI-1Y

図 4.2-41 厚片試料の外観

0PC80℃-1Y

(a) 微小部蛍光 X 線分析 (µ-XRF) 及び透過 X 線分析

# (i) 分析条件

厚片試料を用いて界面部分の微小部蛍光 X 線分析 (Micro X-ray Fluorescence : µ-XRF) 及び 透過 X 線分析を行った。分析条件を表 4.2-17 に示す。

測定試料	厚片試料			
装置	堀場製作所製 XGT-9000			
測定原理	エネルギー分散型蛍光 X 線分析法			
分析対象領域	試料全体(20×20 mm <sup>2</sup> )	試料一部(20×2.5 mm <sup>2</sup> )		
管電流·管電流	30kV•1000µA	30kV•1000µA		
ピクセルタイム	40ms	50ms		
パルス処理時間	Process 2	Process 5		
積算回数	1	2		
キャピラリ	高輝度用 100um 径	高輝度用 15um 径		
真空状態	全体真空			
備考	透過 X 線像を同時に取得した。			

表 4.2-17 µ-XRF の測定条件

# (ii) 分析結果

図 4.2-42 に試料部全体の Ca 強度と透過 X 線強度のマッピング画像,図 4.2-43 に詳細分析に よる Ca 強度及び Si 強度のマッピング画像と Ca 強度,Si 強度及び透過 X 線強度のプロファイ ルを示す。透過 X 線強度が高い領域は密度が減少していることを意味することから透過 X 線強 度の変化は密度の変化に置き換えて記述する。

HFSC50℃-2Y 及び HFSC50℃-Cl-1Y について、クニゲル V1 側では Ca 強度、Si 強度, 密度
とも明瞭な変化は認められないが、HFSC 側では界面から 1mm 程度の範囲で Ca 強度、密度の 減少が認められる。HFSC 側の界面付近で Ca 含有鉱物の溶解に伴う Ca の溶脱と密度減少が生 じている可能性がある。

OPC80℃-1Y について、クニゲル V1 側の界面から 2mm 程度の範囲では、Ca 強度、密度とも 増加している。また, Si 強度は 2~3mm 程度の幅で低下している領域が認められる。一方、OPC 側では界面から 500µm 程度の範囲で Ca 強度、密度とも低下している。クニゲル V1 側で Ca 含 有鉱物の沈殿に伴う密度増加、OPC 側で Ca 含有鉱物の溶解に伴う Ca の溶脱と密度減少が生じ ている可能性がある。



図 4.2-42 XGT-9000 による試料部全体の分析結果 (上段: Ca 強度、下段: 透過 X 線強度、赤破線は詳細分析領域)



図 4.2-43 XGT-9000 による詳細分析結果 (Ca 強度マッピング図、白線:透過 X 線強度,赤線:Ca 強度)

### (iii)透過X線データを利用した密度及び間隙率変化の推定

令和2年度報告書(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2021) に記載した方法により,透過X線強度をかさ密度及び間隙率に換算し,図4.2-44に示した。間 隙率についてはベントナイト側のみ評価した。

HFSC50℃-2Y 及び HFSC50℃-Cl-1Y については、ベントナイト側ではかさ密度及び間隙率の 明瞭な変化は認められず、セメント側では界面近傍でかさ密度の減少(間隙率の増加)が認めら れる。OPC80℃-1Y については、ベントナイト側でかさ密度の増加(間隙率の減少)、セメント側 でかさ密度の低下(間隙率の増加)が認められる。ベントナイト側の間隙率の減少は著しく,推 定値ではゼロに達しており,C-S-Hの析出等による間隙の閉塞が示唆される。なお,かさ密度か ら間隙率の換算においてベントナイト構成鉱物及び変質によって生成する二次鉱物の土粒子密度 を 2.7g/cm<sup>3</sup> と仮定しており,真の間隙率と完全に一致するものではない。



図 4.2-44 透過 X 線分析結果から推定した各接触試験体の密度と間隙率の分布 ((a)密度、(b)間隙率、赤破線は接触界面)

(b) マイクロフォーカスエックス線コンピュータ断層撮影(µ-XCT)による分析

### (i) 分析条件

半円柱状試料を対象に、マイクロフォーカスエックス線コンピュータ断層撮影 (Micro-focus Xray Computed Tomography: μ-XCT) による分析を行った。分析条件を表 4.2-18 に示す。

<b>X</b> 4.2 10	
測定試料	半円柱状試料(湿潤状態)
測定装置	島津製作所製 inspeXio SMX- 225CTS
測定方法	マルチローテート方式
管電圧 [kV]	200
管電流 [μA]	70
SRD※ [mm]	200
Voxel size [mm/voxel]	0.049
Line size [mm/line]	0.034
走査ビュー数 [-]	600
画像サイズ [px×px]	2048×2048

表 4.2-18 μ-XCT の分析条件

※X線照射部分と検出部の距離(取得する断層画像の解像度に影響)

(ii) 分析結果

図 4.2-45 に各試料の µ-XCT 画像を示す。上述の透過 X 線分析結果と同様に HFSC50℃-2Y 及 び HFSC 50℃-Cl-1Y について、クニゲル V1 側では明瞭な密度の変化は認められないが、HFSC 側では界面から 1mm 程度の範囲で密度の減少が認められる。

OPC80℃-1Y について、クニゲル V1 側の界面から 1mm 程度の範囲では、密度が増加している。一方、OPC 側では界面から 1mm 程度の範囲で密度が低下し、界面極近傍で密度が増加している。界面近傍での密度増加は令和 2 年度に分析した OPC50℃-1Y と同じ傾向である。



図 4.2-45 半円柱状試料の µ-XCT 画像 (寒色:低 CT 値、暖色:高 CT 値、赤三角の箇所が接触界面)

## (c) ブロードイオンビーム走査型電子顕微鏡(BIB-SEM)分析

(i) 分析条件

ブロードイオンビーム走査型電子顕微鏡(Broad Ion Beam-Scanning Electron Microscope: BIB)を用いて、薄片試料の分析を行った。表 4.2-19 に分析条件を示す。観察倍率は 170 倍(低 倍率), 1,200 倍(高倍率)とし,低倍率画像は,剥離片断面全体が観察できるよう,汎用的な画 像解析ソフトウェアである ImageJ (Schneider et al., 2012)を用いた連結処理による加工を行 った。

表 4.2-19 BIB-SEM 分析条件

試料	接触試験体断面試料
BIB 装置	日立ハイテク製 NB5000
BIB 処理加速電圧	6kV、20kV、10kV
SEM 装置	日本電子株式会社製 JSM-7200F
SEM 観察時加速電圧	15kV
検出信号	反射電子、二次電子
取得データ	反射電子像、二次電子像、元素分析、元素マッピング分析

## (ii) 分析結果

HFSC50℃-2Y, HFSC50℃-Cl-1Y 及び OPC80℃-1Y の広域分析結果を図 4.2-46, それぞれの クニゲル V1 側の詳細分析結果を図 4.2-47, 図 4.2-48 及び図 4.2-49 に示す。

HFSC50℃-2Y 及び HFSC50℃-Cl-1Y について,広域分析結果は微小部蛍光 X 線分析の結果 と同様であり,クニゲル V1 側では明瞭な変化は認められないが、HFSC 側では界面から 1mm 程度の範囲で Ca 強度の減少が認められる。詳細分析結果からもクニゲル V1 側に鉱物組成等の 変化を示す組成変化は認められない。

OPC80℃-1Yについて、広域分析結果は微小部蛍光 X 線分析の結果と同様である。詳細分析結 果では、分析箇所 b においてシリカ鉱物(玉髄又は石英)が溶解した痕跡(反射電子像の低輝度 の箇所)を C-S-H が充填している箇所が認められる。分析箇所 b におけるモンモリロナイトの色 調の変化は Si 濃度の増加を示唆する。分析箇所 c では視野内にシリカ鉱物は認められず、モンモ リロナイトと C-S-H が分布している。分析箇所 d は接触界面であるが、モンモリロナイト以外の 鉱物として、C-S-H だけではなくシリカ鉱物とみられる粒子が認められる。



図 4.2-46 BIB-SEM による広域反射電子像及び広域 Ca,Si マッピング画像

(赤三角はベントナイトとセメントの接触界面,赤四角は詳細観察箇所)



図 4.2-47 BIB-SEM による HFSC50℃-2Y 詳細分析結果 (上段:反射電子像,下段:Al(赤)Ca(緑)Si(青)マッピング像,FIB:TEM 用薄片採取 位置,黄色三角:接触界面)



図 4.2-48 BIB-SEM による HFSC50℃-Cl-1Y 詳細分析結果 (上段:反射電子像,下段:Al(赤)Ca(緑)Si(青)マッピング像,FIB:TEM 用薄片採取 位置,接触界面は図右側)



図 4.2-49 BIB-SEM による OPC80℃-1Y 詳細分析結果 (上段:反射電子像,下段:Al(赤)Ca(緑)Si(青)マッピング像,C-S-H:ケイ酸カルシ ウム水和物,FIB:TEM 用薄片採取位置,黄色三角:接触界面)

### (d) 透過電子顕微鏡(TEM)分析

## (i) 試料作製

集束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) 法を用いて、薄片試料から分析用の薄膜切片試料を作製した (採取位置は図 4.2-47, 図 4.2-48 及び図 4.2-49 に記載)。表 4.2-20 に作製条件を示す。

試料	薄片試料(カーボン蒸着)
FIB 装置	日立ハイテクノロジー社製 NB5000
冷却装置	日立ハイテクノロジー社製雰囲気遮断冷却ホルダー
加速電圧	40 kV、20kV、10kV
ステージ設定温度	約-130℃

表 4.2-20 薄膜切片試料作製条件

#### (ii) 分析条件

電界放射型透過電子顕微鏡(Field-Emission Transmission Electron Microscope: FE-TEM) を用いた分析を行った。エネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive Spectroscopy: EDS) を用いた元素分析、電子回折法(Eelectron Diffraction: ED)を用いた結晶構造分析を併せて行った。分析条件を表 4.2-21 に示す。電子ビームによる試料の劣化を極力防止するため、EDS による元素マッピングは電子回折像取得後に実施した。

表 4.2-21 FE-TEM 分析条件

試料	薄膜切片試料(表1条件で作製したクライオ FIB 試料)
試料支持台材質	Cu
装置	日本電子株式会社製 JEM-2100F
加速電圧	200 kV
取得データ	明視野像,電子回折像、元素分析、元素マッピング分析

### (iii)分析結果

HFSC50℃-2Y 箇所 d, HFSC50℃-Cl-1Y 箇所 c 及び OPC80℃-1Y 箇所 b,c,d のそれぞれから 採取した FIB 切片試料の暗視野 (DF) 像及び元素マッピング像(合成)をそれぞれ図 4.2-50~ 図 4.2-54 に示す。図中には電子回折像及び化学組成から推定した鉱物名も記載した。

HFSC50℃-2Y 及び HFSC50℃-Cl-1Y については、鉱物としてモンモリロナイト及びシリカ鉱 物が認められるが、C-S-H 等の二次鉱物の生成は確認できない。

OPC80℃-1Yについて、箇所bにおいて,鉱物としてモンモリロナイト及び多孔質の輝度の低い鉱物(恐らく C-S-H)が認められる。多孔質の鉱物の内部にはシリカ鉱物とみられるやや輝度の高い粒子が認められる箇所がある。シリカ鉱物が溶解し,C-S-Hに変質した状態であることを示唆する。箇所cにおいて,C-S-Hに対応する鉱物は箇所bと比較すると緻密になっている。箇所dではC-S-Hに対応する鉱物はさらに緻密になっているように見える。また,モンモリロナイトの層構造の間隙にカルサイトが生成している箇所も認められる。

図 4.2-55 に示すように、各接触試験体とも界面近傍に存在するモンモリロナイト(分析箇所 は図 4.2-50、図 4.2-51、図 4.2-54の図中に赤丸で表示)の電子回折像では doo1=11 Åに相当す るスポットが得られており、モンモリロナイトの変質を示唆する状態は確認されなかった。



図 4.2-50 HFSC50℃-2Y 箇所 d の TEM 分析結果 (左: DF 像, 右:元素マッピング)



図 4.2-51 HFSC50℃-Cl-1Y 箇所 c の TEM 分析結果 (左: DF 像, 右:元素マッピング)



図 4.2-52 OPC80℃-1Y 箇所 b の TEM 分析結果(左: DF 像,右:元素マッピング)



図 4.2-53 OPC80℃-1Y 箇所 c の TEM 分析結果(左: DF 像,右:元素マッピング)



図 4.2-54 OPC80℃-1Y 箇所 d の TEM 分析結果(左: DF 像,右:元素マッピング)



図 4.2-55 各接触試験体界面近傍のモンモリロナイトの電子回折像の例

- (e) 粉末 X 線回折(XRD)分析
- (i) 分析条件

半円柱状試料のベントナイト側及びセメント側それぞれの界面部及び健全部からスクレイパー を用いて厚さ 1mm 程度の試料を 0.2g 程度採取し、粉末 X 線回折(X-ray Diffraction : XRD)分 析をそれぞれ 1 回行い、鉱物組成を同定した。分析条件を表 4.2-22 に示す。

測定試料	粉末試料			
測定装置	スペクトリス株式会社(Malvern Panalytical) X'Pert PRO MPD			
測定方法	集中法(0-20 測定)			
測定条件	X線源	$Cu-K_{\alpha}(\lambda=1.54\text{\AA})$		
	管電圧/管電流(出力)	45kV/40mA		
	可変式スリット	照射幅 15 mm		
	ステップ	0.017°		
	スキャン速度	1°/min		
	スキャン範囲(20)	$2\theta = 4^{\circ} \sim 70^{\circ}$		
	検出器	高速半導体検出器 X'Celerator		
使用解析ソフト	スペクトリス株式会社	(Malvern Panalytical) HighScore(Plus)		

表 4.2-22 粉末 XRD の分析条件

### (ii) 分析結果

HFSC50℃-2Y、HFSC50℃-Cl-1Y 及び OPC80℃-1Y の粉末 XRD 分析結果うちモンモリロナ イトなどの代表的鉱物の範囲の結果をそれぞれ図 4.2-56, 図 4.2-57 及び図 4.2-58 に示す。

HFSC50℃-2Y(図 4.2-56)及び HFSC50℃-Cl-1Y(図 4.2-57)については、ベントナイト側 及びセメント側とも、健全部と界面部で鉱物組成等の違いは認められない。

OPC80℃-1Y(図 4.2-58)については、接触界面に近い試料において、石英の強度が低下する 傾向が認められる。また接触界面に近い試料では C-S-H の生成が認められる。モンモリロナイト の強度の変化やその他の二次鉱物の生成は確認できない。石英(おそらくカルセドニー)の強度 低下及び C-S-H の生成は上述の BIB-SEM, TEM による分析結果とも矛盾しない。



図 4.2-56 HFSC50℃-2Yの粉末 XRD 分析結果(代表的鉱物部拡大)



図 4.2-57 HFSC50℃-Cl-1Y の粉末 XRD 分析結果(代表的鉱物部拡大)



図 4.2-58 OPC80℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果(代表的鉱物部拡大)

# (f) 相対湿度制御下のX線回折分析(XRD)

# (i) 分析条件

粉末 X 線回折分析に供した試料を全量回収し、その一部を対象に相対湿度制御下での X 線回 折分析 (XRD) (渡辺・佐藤, 1988) を行い、底面間隔の変化を評価した。エラー! 参照元が見つ かりません。に分析条件を示す。

## (ii) 分析結果

相対湿度制御下での XRD 分析結果を表 4.2-23 及び図 4.2-59 に示す。図 4.2-59 には、参考として Ca 型、Na 型及び K 型のクニゲル V1 の分析結果(Sato et al., 1992)を示した。

各相対湿度において、HFSC50C-2YとHFSC50C-Cl-1Yのdoon値はそれぞれ健全部と界面部で大きな違いはなく、健全部と界面部で層間陽イオン組成が類似していることを示唆する。 OPC80C-1Yのdoon値は、健全部と界面部で違いは認められず、K型に類似した傾向を示す。

測定試料	粉末試料	
測定装置	リガク製 RINT2000	
測定方法	集中法(0-20 測定)	
測定条件	X線源	Cu-Kα(λ=1.54Å)
	管電圧/管電流(出	30kV/20mA
	力)	
	スリット	発散スリット:1/2°, 散乱スリット:1/2°
		受光スリット:0.15mm
	ステップ	0.02°
	スキャン速度	1°/min
	スキャン範囲(20)	$2\theta = 2^{\circ} \sim 40^{\circ}$
	相対湿度発生装置	精密湿度供給装置(神栄)

表 4.2-23 相対湿度制御下での XRD 分析条件

表 4.2-24 相対湿度制御下での XRD 分析結果から求めた d<sub>001</sub>値

試料名		各 RH(%)における d <sub>001</sub> (Å)						
		0	20	40	60	80		
ブランク	クニゲル V1	9.9	10.3	12.2	13.0	15.2		
HFSC	0-1mm	10.1	11.6	13.1	14.5	15.6		
$50^{\circ}\text{C}-2\text{Y}$	7-10mm	10.1	11.5	12.9	14.0	15.5		
HFSC	0-1mm	9.9	11.0	12.4	14.0	15.4		
50°C-Cl-1Y	7-10mm	9.9	10.6	12.1	13.0	15.0		
	0-1mm	10.5	11.1	12.0	12.1	12.1		
OPC	1-2mm	10.3	10.7	11.7	12.0	12.1		
50℃-1Y	2-3mm	10.3	10.6	11.8	12.1	12.2		
	7-10mm	10.3	10.9	11.9	12.1	12.2		



図 4.2-59 相対湿度に対する d<sub>001</sub> 値の変化

### (g) 湿式化学分析(WCA)及び強熱減量測定(ig-loss)

柴田ほか(2011)の方法に従い,湿式化学分析(Wet Chemical Analsis: WCA)及び強熱減量 測定(ig-loss)により、各接触試験体のベントナイト側の鉱物(シリカ鉱物及びモンモリロナイト)の溶解量と希塩酸に可溶な二次鉱物(C-S-H)の生成量を推定した。この方法は,健全なベ ントナイト側鉱物が希塩酸にほとんど溶解しない性質を利用し、変質試料で希塩酸に溶解する量 は、ベントナイトの変質により生成した可溶性の二次鉱物であると仮定し、その量を評価するも のである。二次鉱物生成量推定方法の概念図を図 4.2-60 に示す。



図 4.2-60 二次鉱物生成量推定方法の概念図

希塩酸に溶解した変質試料の成分の内、Al 成分は全て溶解したモンモリロナイト由来である仮定してモンモリロナイトの溶解量を算出した。その際のモンモリロナイトの組成は、Sis(Al<sub>3.34</sub>・ Mg0.66・O<sub>20</sub>・OH)<sub>4</sub>とした。また、希塩酸に溶解した変質試料の成分の内、Si 成分からモンモリロナイト溶解量相当分の Si 量を差し引いた残りを全て溶解したシリカ鉱物由来であると仮定してシリカ鉱物の溶解量を算出した。さらに、変質試料の酸溶解量(A+B+C)から未変質試料の酸溶解量(B)を差し引いた残り(A+C)が、二次鉱物(C-S-H)と仮定し、その生成量を算出した。なお、これら算出に用いた強熱減量値はTG-DTAで求めた。湿式化学分析(WCA)の条件を表4.2-25、希塩酸溶解成分から求めた化学組成を表4.2-26、化学組成から求めた鉱物の溶解量とC-S-Hの生成量を表4.2-27に示す。

希塩酸溶解成分から求めた化学組成は、HFSC50℃-2YとHFSC50℃-Cl-1Yともに、未変質試料のクニゲルV1と同等の成分量を示し、界面からの距離に関係なく、全ての試料で未変質試料に近い状態と推測した。OPC80℃-1Yでは、未変質のクニゲルV1では0.1%しか希塩酸に溶解しないSiO2が多く検出されており、SiO2を含む鉱物(シリカ鉱物及びモンモリロナイト)が溶解したと推測した。また、同部位ではCaOも多く検出されており、セメント相からCa成分が供給された結果であると判断した。この傾向は、セメント相との接触界面に近いほど顕著であり、これを反映して、C-S-Hの生成量も界面に近いほど多く算出された。接触界面近傍のシリカ鉱物の溶解については電子顕微鏡等による観察・分析結果とも整合的であるが、モンモリロナイトの溶解については電子顕微鏡等による観察・分析では確認されておらず、この差異の要因について検討が必要である。

測定試料	粉末試料
測定装置	ICP 発光分光分析装置(PerkinElmer 社製 Optima8300)
測定方法	検量線法
溶液の調製方法	固相試料:粉末X線回折分析後試料から0.05g程度分取 調製溶液:HCl 1mol/L溶液 固液分離:遠心分離、0.45μmフィルター

表 4.2-25 湿式化学分析 (WCA) の条件

5 W45		化学組成(%)									
武不平	Á	CaO	$\mathrm{SiO}_2$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	$SO_3$	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	不溶残分	ig-loss
クニゲル	- V1	1.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	2.1	0.2	84.8	10.6
HFSC	0-1mm	2.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	1.9	0.3	83.4	11.5
$50^{\circ}$ C-2Y	7-10mm	2.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	1.8	0.3	83.0	11.9
HFSC	0-1mm	1.8	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	2.4	0.2	83.6	10.8
50°C-Cl-1Y	7-10mm	1.9	0.1	0.2	0.1	0.1	0.4	2.4	0.2	84.1	10.4
	0-1mm	7.9	4.7	0.6	0.3	0.2	0.5	3.0	3.6	65.7	13.6
OPC	1-2mm	2.5	1.2	0.4	0.3	0.2	0.5	2.7	4.3	76.3	11.5
50°C-1Y	2-3mm	1.9	0.8	0.4	0.3	0.1	0.4	2.3	3.6	80.0	10.2
	7-10mm	1.6	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	1.8	2.8	83.0	9.6

表 4.2-26 希塩酸溶解成分から求めた化学組成

表 4.2-27 鉱物の溶解量と C-S-H の生成量

また 々		鉱物の	溶解量(%)	二次鉱物の生成量(%)	
武科名		シリカ鉱物 モンモリロナイト		C-S-H*	
HFSC	0-1mm	_	0.4	0.7	
$50^{\circ}\text{C-}2\text{Y}$	7-10mm	_	0.3	0.7	
HFSC	0-1mm		0.4	0.7	
$50^{\circ}$ C-Cl-1Y	7-10mm		0.2	0.6	
	0-1mm	4.5	2.5	16.1	
OPC	1-2mm	0.4	1.6	3.5	
50°C-1Y	2-3mm	_	1.3	1.9	
	7-10mm		0.5	0.7	

-: 仮定計算でマイナスの値を示した。

※: C-S-HのH<sub>2</sub>O量は生成量に含まない。

注)未変質試料との差分を求める手法のため、クニゲル V1 の値は記載されない。

## 3) 固分析結果のまとめ

固相分析結果を以下に整理する。

① HFSC50°C-2Y及びHFSC50°C-Cl-1Y

ベントナイトについては,鉱物組成の変化、密度の増加(間隙率の減少)は認められない。 相対湿度に対する doo1 値の変化を踏まえると、健全部、界面部とも層間陽イオンの Ca の 割合が増加している可能性がある。

② OPC80°C-1Y

ベントナイトについては,界面部において、C-S-H が生成し、密度を増加(間隙率の低下) させている。これに伴い、界面部では Ca 濃度が増加している。また,シリカ鉱物の溶解 も認められる。C-S-H 以外の二次鉱物の生成は認められない。

### 3 分析手法の適用性

### μ-XRF

ビーム径 15µm の条件で分析することで、健全部から界面部にかけて詳細な元素分布及 び透過 X線強度分布データを取得することができ、また令和2年度に検討した方法を用い て透過 X線強度からかさ密度及び間隙率の変化を評価することができることを確認した。

• BIB-SEM

令和2年度に使用した FIB-SEM と較べて広範囲の表面加工が可能となり、研磨で生じる ダメージがない状態で、広範囲の観察・分析が可能となった。

• TEM

EDS による元素マッピングを電子回折像取得後とすることで電子ビームにより変質(非晶 質化) しやすいモンモリロナイトの電子回折像を取得することができた。しかしながら, OPC80℃-1Yの箇所dのように変質状態が複雑な領域では元素分布情報がない条件での分 析箇所の選定に課題があった。また,電子ビームによる変質防止を目的に EDS 元素マッ ピング時の電流量を抑えたため,検出感度が低くなるという課題があった。今後,冷却ス テージが利用できるクライオ TEM について検討する。

## ④ 解析結果との比較

令和3年度はHFSC50℃-2Y、OPC80℃-1Yの試験を模擬した解析を実施している。(1)で示し たように、最小グリッド幅の再設定、C-A-S-H ゲルを扱う地球化学モデルの導入等の更新を行っ たことにより、両試験の分析結果が定性的にはおおむね再現された。今後は定量的な再現性を改 善するため、重要なパラメータの把握とそれらの適正化が必要である。

### 4.2.4 ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証

### (1) 調査概要

セメント浸出水の pH を抑制するために開発している HFSC について、アルカリ変質挙動の長 期評価に必要な現象解析モデルの開発とそれに必要なデータ取得に加え、ナチュラルアナログに より長期挙動の直接的な証拠を取得してベントナイトの長期変質プロセスの現象理解を深め、 TRU 廃棄物処分場のベントナイト系緩衝材の現象解析モデルに反映するデータや、アルカリ環 境下でも長期間にわたり機能が損なわれないことの根拠として活用することが重要である。

TRU 廃棄物の処分環境での高アルカリ性流体が天然でみられるナチュラルアナログサイトとして、大規模なオフィオライトが分布し、蛇紋岩化作用(Barnes・O'Neil, 1969; Frost・Beard, 2007; Marques et al., 2008)に伴うアルカリ地下水の湧水がみられるフィリピンのルソン島北西部とパラワン島中部が挙げられる。

ルソン島北西部の Saile 鉱山のナチュラルアナログでは(原子力環境整備促進・資金管理セン ター,2013)、天然でのベントナイトとアルカリ地下水との長期にわたる相互作用によって明確な 変質層を確認したが、アルカリ変質が生じていても Fe、Mg に富むスメクタイト系粘土鉱物など の二次鉱物によるクロッギングにより変質領域は数 mm に限定され、大部分のベントナイト鉱床 が未変質のまま残存していることが確認された。ただし、Saile 鉱山のナチュラルアナログサイト では既にアルカリ地下水の供給は止まっているため、相互作用によるアルカリ変質反応後の痕跡 は観察できるが、アルカリ地下水が浸出していた時の環境条件やアルカリとの反応時間も明確で ないため、アルカリによる溶解-沈殿-結晶化に至る変質プロセスの評価が困難であった。その ため、現在もアルカリ性地下水が流出している候補サイトを探査し、苦鉄質の堆積物にアルカリ 地下水が浸出し、先の Saile 鉱山のナチュラルアナログでもみられた高アルカリ環境下における 二次鉱物としての Fe、Mg に富むスメクタイトの生成を確認したパラワン島中部の Narra 地区 において詳細な調査を実施している(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2018b, 2018c)。

これまでのフィリピンでのナチュラルアナログ調査から、アルカリはスメクタイトを溶解させ るだけでなく、条件によってはスメクタイトを生成する要因にもなることが明らかになった。ル ソン島ではこの二次鉱物のスメクタイトが物質移行や反応を抑制していることから、どのような 環境・条件でアルカリ変質によりスメクタイトが生成するのかを明らかにすることが、処分場で のアルカリ変質の現象解析モデルにおいて有益なナチュラルアナログ情報になると考えられる。

本年度は、アルカリ環境下のスメクタイト化の生成条件を明らかにするために、パラワン島 Narra 地区ナチュラルアナログサイトで採取した試料の産状観察及び鉱物・化学分析や類似する 天然環境や合成実験の事例調査から、アルカリ環境下のスメクタイト化の生成条件に係る鉄成分 等の化学成分の影響について評価した。

#### (2) ナチュラルアナログ試料とその地質環境

#### 1) パラワン島 Narra 地区の調査サイトの概要

ナチュラルアナログサイトであるパラワン島 Narra 地区の調査サイトには、パラワンオフィオ ライト基盤岩の断裂系より湧水する裂罅水が、当サイトのアルカリ源泉地点(Narra3-1)を基点と して、東方に開いた河川系扇状地様の緩慢な傾斜に沿って表層部を流下し、トラバーチン(石灰 華)起源のルーズな炭酸塩沈殿物が地表に分布している。その下位に Fe、Mgを含むスメクタイ トに富む砕屑性堆積物が形成されている。これは、パラワンオフィオライト(超苦鉄質複合岩体) が定置後(33~23 Ma (Aurelio et al., 2010, 2013))、パラワンオフィオライトの風化-浸食-破 砕-運搬-堆積による砕屑性堆積物の形成、砕屑性堆積物中に浸透する高アルカリ地下水との相 互作用と解釈することができる。 トレンチ 7 の底面近傍(現地表面から約 2m)のみに、降下火山灰堆積物が連続性のある水平 で北東系走行をもつ層厚約 20cm で挟在している。この起源は、パラワン島近傍にある火山の火 山活動により風に運ばれて堆積し、局所的に残存しているものと推察される。

調査サイトのトレンチ 1~7 及びすべての試錐孔内水はアルカリ地下水(pH > 11)であり、この アルカリ地下水の水理場やその流動系から、上位の砂質で粗粒な砕屑性堆積物、下位の泥質な砕 屑性堆積物ともアルカリ地下水と確実に接触する地球化学的な環境である(原子力環境整備促進・ 資金管理センター,日本原子力研究開発機,2019)。また、高 pH に加え、温度が高く、酸化還元 電位が低いことは TRU 廃棄物の地層処分環境での HFSC 浸出水との類似性を示している。

#### 2) ナチュラルアナログ試料とサンプリング

Narra 地区のナチュラルアナログサイトにおいて、アルカリ地下水が浸出している砕屑性堆積物の観察と分析用の試料採取を目的としてトレンチ調査を実施している。

これまでに体積年代の異なる4か所のトレンチ(トレンチ2,3,5,7)の試料(表 4.2・28 参照) について分析を実施した。その結果、トレンチ2(底部試料の堆積年代:2413±82年)のFe,Mg に富む砕屑性堆積物において、空隙に侵入したアルカリ地下水との反応により沈殿した M-S-H (マグネシウムシリケート水和物:ここではFeを含むFMSH 組成であるため、以下、FMSH と する。)を初めて同定した。このアルカリ変質反応ではアルカリ溶液からFMSHが C-S-Hを伴っ て共沈しており、このFMSH が時間とともに結晶化するスメクタイトの前駆体とみられる。ま た、二次鉱物のスメクタイトについて、浅部の反応時間の短い試料は結晶化が十分でなく Ca 過 剰の化学組成を示す傾向があるのに対して、底部の反応時間の長い試料は層状部分が密で Ca 過 剰も見られないという違いがある。一方、浅部・底部ともに二次鉱物のスメクタイトは、岩片間 の充填物はノントロナイト組成(岩片を交代して生成する)岩片内部は原岩の組成を反映してサ ポナイト組成になる傾向が明確にみられる。さらに、電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy(以下、「EELS」とする))によりノントロナイト組成のスメクタイトがFe<sup>3+</sup> であることを確認した。

うちょう な			EEL	S	
武州冶	SEM, EPMA	TEM	空隙充填物	岩片・鉱物片	
PWT02-15-Rh-016	平成 31 年度実施済	—	—	—	
PWT02B-15-C2-2-001	平成 31 年度実施済	平成 31 年度実施済	0	—	
PWT02B-15-C2-2-002	平成 31 年度実施済	_	_	_	
PWT03-16-C2-001	平成 31 年度実施済	平成 31 年度実施済	—	—	
PWT05-16-Rh-013	平成 31 年度実施済	—	—	—	
PWT06-17-Rh-002	0	_	_	_	
PWT06-17-Rh-C06	$(\bigcirc)$	—	—	_	
PWT07-17-Rh-009	令和2年度実施済	令和2年度実施済 ○(追加実施)	令和2年度実施済	0	
PWT07-17-Rh-C03	令和2年度実施済	令和2年度実施済, ○(追加実施)	令和2年度実施済	—	
PWT07-17-Rh-C04	令和2年度実施済	_	_		
PWT07-17-Rh-C05	令和2年度実施済	0	0	0	

表 4.2-28 観察試料と分析項目一覧

○:実施、一:未実施

これらの結果を踏まえ、今年度はフィリピン国パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログサ イトでのMg、Feを含むアルカリ溶液からM-S-H組成の沈殿物を経てFe、Mgに富むスメクタ イトが生成する反応において、鉄成分や C-S-H 生成による影響を明らかにするために、新たにト レンチ6(底部試料の堆積年代:4008±73年)の試料も加え、表 4.2-28に示す各トレンチ(図 4.2-61 参照)から採取した試料を対象として、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)等に よりアルカリ変質により生成したスメクタイトや一次鉱物などを対象として、組織(性状、共生 関係など)や鉱物組成の情報を取得した。さらに、Fe、Mg に富むスメクタイト(特に岩片を置 き換えたサポナイト組成のスメクタイト)やその前駆体の生成に係る反応に影響があると考えら れる鉱物について Fe の化学形態の評価を行った。



(a) トレンチ2 (b) トレンチ 6 (c) トレンチ7 図 4.2-61 トレンチ壁面写真と分析試料のサンプリング

### (3) ナチュラルアナログ試料の微細構造の観察

### 1) 試料分析方法

研磨片および研磨薄片を、導電性確保のために炭素蒸着を行った上で、偏光顕微鏡、SEM およ び EPMA による観察・化学組成分析を行った。さらに、FIB-SEM によって加工した薄膜試料を TEM 及び STEM で観察した。各装置の測定条件を表 4.2-29 から表 4.2-32 示す。

表 4 2-20 SEM 観察お上バル学組成分析条件

	云 I.E EO OEIN			
	項目	詳細		
	装置名	JEOL, JSM-IT200		
観察・分析 条件	加速電圧	5~15kV (観察時)、15 kV(分析時)		
	動作距離(WD)	10.5 mm		
	検出器	シリコンドリフト検出器 (SDD)		

項目		詳細	
装置名		JEOL、JSM-IT200	
観察・分析 条件	加速電圧	5~15kV (観察時)、15 kV(分析時)	
	動作距離(WD)	10.5 mm	
	検出器	シリコンドリフト検出器 (SDD)	

項目		詳細	
装置名		JEOL, JXA-8530F	
観察・分析 条件	加速電圧	5~15kV (観察時)、15 kV(分析時)	
	動作距離(WD)	10.3 mm	
	照射電流値	12 nA (観察・定量分析)、60 nA (面分析)	
	検出器	波長分散型検出器*4基	

表 4.2-30 EPMA 分析条件

項目		詳細	
装置名		JEOL、JIB-4600F/HKD	
観察・分析 条件	FIB 加速電圧	30 kV (加工用 Ga イオンビーム)	
	動作距離(WD)	8.5 mm	
	SEM 加速電圧	15 kV(観察用電子ビーム)	

表 4.2-31 TEM 観察条件

表 4.2-32 STEM 観察・EELS 測定条件

項目		詳細	
装置名		FEI、Titan <sup>3</sup> G2	
EELS 分析 条件	加速電圧	60 kV	
	エネルギーフィルタ	ポストカラム型(Gatan)	
	エネルギー分解能	0.20 eV	
	測定時間、積算回数	10 秒、20 回	
	照射範囲	$50 \times 50 \text{ nm}$	

## 2) 偏光顕微鏡観察

トレンチ6の2試料(PWT06-17-Rh-002、PWT06-17-Rh-C06)について鏡面研磨薄片を作成 し、偏光顕微鏡による観察を行った。PWT06-17-Rh-002からは斑レイ岩由来と考えられる斜長 石(Pl)・角閃石(Amp)で構成された岩片が1点観察されたが、2試料間で主要構成鉱物・基質 の産状に大きな違いは認められず、主要構成鉱物である直方(斜方)輝石(Opx)、蛇紋石(Spt)、 スピネル(Spl)の岩片・鉱物片と、濃褐色〜褐色の微細粒子で占められた基質部分で構成されてい る。Opxの岩片はあまり変質していない無色透明の粒子が残存している(図 4.2-61参照)。





蛇紋石特有のメッシュ組織を呈する粒子が広く観察されるが、淡い褐色かつ1次の灰色程度の 低い干渉色を示す蛇紋石だけでなく、黄褐色~濃褐色かつ高次の干渉色を示す部分が多いことか ら、元々が蛇紋石だった部分が3価の鉄を含むスメクタイトに変質していることが考えられる。

後述の SEM-EDS による組成分析からもスメクタイト化は支持される。これらスメクタイト化 した部分よりもさらに濃い褐色を呈し、ほとんど不透明になっている基質部分(Nnt)も岩片周 囲や岩片間の空隙を充填する形で広く産出している。こちらは後述の SEM-EDS の結果から、ノ ントロナイトの組成を持つ二次生成物だと考えられる。こうした産状は、令和2年度に分析した (原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機,2021)トレンチ7の底部の 試料(PWT07-17-Rh-C04 及び C05)と類似している。

## 3) SEM 観察・分析

偏光顕微鏡観察では、トレンチ6の2試料で大きな違いが認められなかったことから、PWT06-17-Rh-002 を対象に SEM-EDS による観察・分析を実施した。

岩片間の隙間を充填する基質部分は、斜方輝石やスピネル(Spl)などの細かな鉱物片を多数含 む産状をしている(図 4.2-63)。SEM-EDS 分析に基づく化学組成から、構造式を計算すると Ca0.17(Mg0.72 Fe<sup>3+</sup>1.13Al0.31)[Si3.78Al0.22]O10(OH)2(平均組成, n = 10)となり、ノントロナイト様の 組成を持つと解釈される。

一方、蛇紋石由来のメッシュ組織を呈する部分についても SEM-EDS による分析を実施する と、(Mg+Fe)/Siの比が 0.56 - 0.96 まで幅の広い組成を示し、Al や Ca も含むことから蛇紋石の 一部がスメクタイト化していると考えられる。岩片間の基質と異なり、Fe よりも Mg を主体とす るサポナイト寄りの組成を示すものが多い。また、SEM-EDS で検出可能な Ni や Cr も微量に含 まれていることも特徴である。スメクタイト化する前の蛇紋石あるいは 1 次鉱物の組成の影響を 引き継いでいると解釈される。事実、薄片中で見られる直方輝石は Mg 端成分に近い組成を示す (図 4.2-64d)。ただし、O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>ベースの構造式に合わせて計算した場合、Al+Si が 4 に満た ず四面体サイトに Fe<sup>3+</sup>を配置させることになる。これは恐らく蛇紋石の構造が一部残存している ことを反映した結果だと考えられ、後述の TEM による微細構造観察からも支持される。



図 4.2-63 PWT06-17-Rh-002の SEM 反射電子像



図 4.2-64 PWT06-17-Rh-002 Opx 周囲の二次生成物の化学組成

((a) Opx をコア部分にもつ粒子(図 4.2-64(c), (d)の偏光顕微鏡観察像で示した同じ粒子)の反射電子像。併せて、SEM-EDSの分析点(b-d)を示す。(b)及び(c) O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>ベースで計算された構造式を EDS スペクトルと共に示す。(d) Opx 部分の EDS スペクトル。En: エンスタタイト、Fs: フェロシライト、Wo: ウォラストナイト)

4) EPMA 分析

FMSH 系二次生成物の化学組成を定量・比較するために、EPMA による分析を実施した。分析 には、電界放出型電子銃付きの EPMA 装置である JXA-8530F (JEOL)を用い、加速電圧 15 kV, 照射電流量 12 nA において定量分析を実施した。

EPMA による定量分析を PWT06-17-Rh-002 の基質部分と岩片内でそれぞれ 15 点ずつ実施した。酸化物定量の合計値は平均 87.3 wt%で、100 には満たないものの、膨潤性粘土鉱物を含む試料の分析結果としては比較的良い値を示したと考えられる。また、基質部分の方が変質した鉱物 片よりも高い合計値を示す傾向が見られた。

EPMA から得られた FMSH 系二次生成物の化学組成を試料間で比較するために、Fe-Mg-Al 及 び Si-(Na+Ca)-(Mg+Fe+Al)の2種類の三角ダイアグラム上にプロットした(図 4.2-65)。三角ダ イアグラムには R2 年度分析分のトレンチ7浅部及び底部の試料も併せて表示している。トレン チ7とトレンチ6の試料間で共通する傾向として、岩片・鉱物片間を充填している基質部分の二

次生成物は Fe に富む傾向にあり、一方で岩片・鉱物片そのものが置換している部分の二次生成 物は Mg に富む傾向に分かれている。また、Si-(Na+Ca)-(Mg+Fe+Al)のダイアグラム上では岩片・ 鉱物片を置換している部分は基質部分と比較して、スメクタイトの化学組成と比べて Si がやや 乏しく、蛇紋石の化学組成に少し近い組成を示す。このことからも、蛇紋石が一部残存している ことが示唆される。



図 4.2-65 FMSH 系二次生成物の化学組成

### 5) TEM・STEM による観察及び分析

トレンチ 6 の試料の産状がトレンチ 7 底部の試料と類似していることから、ここではトレンチ 7 の 3 試料を対象として、SEM または EPMA で観察された二次生成物を TEM や STEM で観察 するための薄膜試料を FIB 装置によって作製した。装置には、JIB-4600F/HKD (JEOL) を用 い、加工には加速電圧 30 kV の Ga イオンビーム (仕上げ加工のみ 5 kV)、観察には加速電圧 10 kV の電子ビームを利用した (表 4.2-31 参照)。なお、加工中のビーム損傷を防ぐために、加工部 分の表面にはタングステンの薄膜を形成した。

FIB-SEM によって、変質鉱物片やその基質との界面を含む超薄切片をピンポイントで作成した後、微細組織及び各鉱物の化学組成を TEM よって調べた。TEM による観察は、JEM・2010 (JEOL)、あるいは北海道大学低温科学研究所宇宙雪氷圏科学研究室の走査透過型電子顕微鏡JEM・2100F (JEOL)を用いて、加速電圧 200 kV にて実施した。制限視野電子回折像を含む画像の処理は DigitalMicrograph (Gatan)及び EDA (小暮, 2015)を用いて行った。

さらに、元素分布を含め EDS による化学組成分析を高効率で行うために、走査透過型電子顕 微鏡 Titan G2(FEI)による観察・分析を同試料に対して実施した。マッピング時あるいは撮影 時のビーム損傷を低減するために、60 kV の加速電圧を用いた。

#### ① PWT07-17-Rh-009

トレンチ7の浅部のPWT07-17-Rh-009では、コア部分が蛇紋石でリム部分がサポナイト(Sap) に近い組成を示す粒子に着目して、その境界面部分をピンポイントで観察した(図 4.2-66)。図 4.2-66 における(a)及び(b)について、FIB はマイクロサンプリング位置であり、コア部分が蛇紋 石で、リム部分がサポナイトに近い組成となっている鉱物片の境界面を切り出した。(c)について は FIB による加工で作製した薄膜試料全体の TEM 明視野像であり、赤点線で境界線を示す(d)に ついてはサポナイト化した部分の観察像であり、左下から右上方向に走る層状構造からの制限視 野電子回折像をインセットに示す。(e)及び(f)についてはサポナイト化した部分及び蛇紋石部分か ら得られた EDS スペクトル図を示している。

サポナイト化している部分は、恐らく脱水による収縮に由来すると考えられる隙間が多数空い ている一方で、コアの蛇紋石部分は密な見た目を呈する。サポナイト様の部分の化学組成から構 造式を計算すると、Ca0.39(Mg1.44Fe0.93)2.37[Fe0.33Al0.13Si3.54]4O10(OH)2となる。PWT07-17-Rh-009 の試料で広く確認されるように、Caが過剰に検出され、また四面体サイトのSi, Alが4に満た ない特徴と一致している。サポナイト化している部分を高倍率でTEM 観察すると、7.2 Åの層 状構造が一部残存していることや、元々の蛇紋石とサポナイトの積層方向が同じ方向に配向する 傾向が確認された。



図 4.2-66 PWT07-17-Rh-009 蛇紋石-サポナイト境界面の微細構造観察

次に、同じくPWT07-17-Rh-009の試料中でも粒子全体が変質している鉱物片についても微細 構造観察を行った(図 4.2-67)。図 4.2-67における(a)及び(b)はFIBマイクロサンプリング位置で あり、赤破線で囲んだサポナイト化を受けている鉱物片から赤四角の部分を切り出した。鉱物片 には粒子の伸長方向と平行に劈開面が見られる。薄膜は劈開面と垂直方向に作製した。(c)につい てはFIBによる加工で作製した薄膜試料全体のTEM明視野像であり、密度が高いと思われる部分 をいくつか白矢印で指し示す。(d)については高倍率での明視野像であり、繊維状の構造の一部に 密度の高い部分が見られる(白矢印)。(e)及び(f)については、繊維状部分と高密度部分の境界部分 のさらに高倍率での観察像であり、7.2 Åの格子縞が見られる蛇紋石部分を白点線で囲んだ。左下 から右上方向に積層する構造が認められる。

こちらの粒子は、柱状または板状の外形を持ち、伸長方向に平行な劈開面を明瞭に示すことか ら、当初は未変質の斜方輝石だと考えていたが、化学組成分析からMg、Feに対してSiに富み、サ ポナイト化していることが想定された。切り出した薄膜を低倍率で観察すると、一見均質な構造 を持っているように見える。FIBによる加工時も硬さが均質なことに由来し、平滑な面を作製し やすい特徴を持っていた。しかし、より高倍率で観察すると、細かな繊維状の物質が細かく絡み 合った組織が広く観察される(図 4.2-67(d))。観察像上の格子縞から判断すると、繊維状の部分 はTEMの真空下で脱水したサポナイト(10-11 Å)であり、一方、繊維状の組織を見せない高密 度な部分は残存した蛇紋石(7.2 Å)と考えられる。両者の積層方向は揃っているため、元々の蛇 紋石の構造を引き継いで、サポナイトが形成されていることが示唆される。STEMによる元素マ ップにおいても、繊維状組織の分布と整合的な組成分布を持っており、密度の高い部分はMgに富 み、繊維状の部分はFe, Caに富む特徴が確認できる(図 4.2-68)。



図 4.2-67 PWT07-17-Rh-009 変質鉱物片の微細構造観察



図 4.2-68 PWT07-17-Rh-009 変質鉱物片の元素分布

((a)及び(b)は STEM-HAADF 像。(c)は HAADF コントラスト・Mg・Fe の元素分布を重ね合 わせた像。図中の白四角部の EDS スペクトルを(d)に示す。下段には各元素の分布を示す。)

## ② PWT07-17-Rh-C05

トレンチ7底部のPWT07-17-Rh-C05中の変質鉱物片とその周囲に付着している基質の境界面 についてもピンポイントで切り出して、TEM による微細構造観察を実施した(図 4.2-69)。図 4.2-69における(c)はサポナイト化を受けている変質鉱物片、及びその周囲に付着している基質と の境界面(赤矢印)を切り出しFIBによる加工で作製した薄膜試料のSEM 像及びTEM 明視野 像であり、Pl:斜長石である。(d)については基質部分のFMSH系二次生成物の産状であり、繊 維状の部分から得られた EDS スペクトルをインセットに示す。(e)については変質鉱物片中の FMSH系二次生成物の産状であり、繊維状の部分から得られた EDS スペクトルをインセットに 示している。(f)については同薄膜試料のSTEM-HAADF(High-Angle Annular Dark Field)像 である。

この変質鉱物片も、低倍率の観察像では比較的均質な見た目を呈するものの、より高倍率での 観察では繊維状組織が広く分布していることが確認される(図 4.2-69(e))。EPMA での分析結果 と同じく、基質側は Fe に富み、変質鉱物片は Mg に富む傾向を示す。組織の比較をすると、基 質部分の二次生成物は 100 nm 程度の厚さのパケットを形成しているのに対して、変質鉱物片中 のサポナイト様鉱物は 10-20 nm 程度の厚さしか積層していない。さらに、STEM による元素マ ップも併せて実施した(図 4.2-70)。Mg に富む蛇紋石が残存する部分が一部見られ、次いで Mg に富む部分がサポナイト化している変質鉱物片の部分と一致し、基質部分は相対的に Mg に乏し いことが確認できる。



図 4.2-69 PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-基質境界面の微細構造観察



図 4.2-70 PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-基質境界面の元素分布 (左から二番目の図は HAADF コントラスト・Mg・Fe の元素分布を重ね合わせた像)

### ③ PWT07-17-Rh-C03

トレンチ 7 底部の火山灰を含む試料 PWT07-17-Rh-C03 のバブルウオール状の火山ガラスと、 その周囲の二次生成物との境界面を FIB で切り出して、観察を実施した。ガラスに着目した分析 結果の詳細や考察は Appendix に示し、ここでは界面近傍の二次生成物の結果を示す。

二次生成物中には層状の粘土鉱物と球状のナノ粒子が混在している様子が観察される(図 4.2-71(b),(c))。球状ナノ粒子は、20-30 nm 程度の直径で中空になっており、令和 2 年度の微細 構造観察(原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機,2021)でも類似の存 在が確認されている。球状粒子が集まっている部分の制限視野電子回折像からは、僅かに 4.2 Å までのおぼろげなリングと、円周上に回折点がいくつか確認できる 2.0 Åのリングが見られた。 球状粒子が集まっている部分の化学組成を STEM-EDS で分析すると、Si と Al が主成分で、若 干量の Ca, Fe を含む組成を示す(図 4.2-72 中の Area#1)。また、Al/Si 比はおよそ 0.74 程度で ある。

一方、層状の粘土鉱物は、ガラス界面に対して平行にやや配向した組織を呈する。積層方向の 厚さについては、数百 nm の粒子から 10 nm 前後の粒子まで、広いバラつきが見られる。また、 化学組成においても、Mg に富む粒子(Area#2)や Fe に富む粒子(Area#3)、Al に富む粒子 (Area#4)の3種類が確認される。Mg に富む粒子は四面体サイトの Al 置換量に乏しく、Mg・ Fe・Al を同程度含む2八面体型スメクタイト様の組成を持つ。Fe に富む粒子は Fe<sup>2+</sup>を仮定した 方が、層電荷と層間陽イオンのバランスを説明しやすく、その場合はやや3八面体型に近い Fe サポナイト様の組成と判断される。Al に富む粒子は四面体サイトの Al 置換量がかなり多く、雲 母類・バーミキュライトに近い。四面体電荷に対する層間陽イオンの電荷が乏しく、かつ Al に富 む八面体サイトの合計量が2よりも大きいことから、一部の Fe、Mg を層間陽イオンにもつ、2 八面体型のバーミキュライト様の組成を持っていることが示唆される。



図 4.2-71 PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の STEM 観察像 ((a) 界面全体の HAADF 像, (b)及び(c) 球状ナノ粒子の産状をより高倍率で撮影)



図 4.2-72 PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の元素分布

(上段右は HAADF コントラスト・Mg・Al・Fe の元素分布を重ね合わせた像。中段には各元素の分布を示す。また、右上図中の白線で囲んだ部分からの EDS スペクトルを下段に示す。)

火山ガラス界面で見られた球状ナノ粒子の特徴は以下の3点にまとめられる。

- ・特徴(1): 直径 20-30 nm 程度の中空の構造を持つ
- ・特徴(2): Al/Si 比が凡そ 0.74 程度である
- ・特徴(3):約4.2及び2.0Å付近に回折線を持つ

Si やAl、(Fe)を主成分とするナノ粒子について、先行研究から類似の報告例について検証した。3 つの特徴と一致するものとして、いわゆるバラゴナイト(palagonite:ソーダ雲母のparagonite と混同するため、以下英語で表記)が可能性として考えられる。palagoniteは、一般的に苦鉄質のガラスの変質で観察される物質で、広義にはアモルファス状の初期物質(gelparagonite あるいは狭義の palagonite)から、より結晶性が増したもの(fibro-paragonite)を指す(Stroncik & Schmincke, 2002)。玄武岩質ガラス(Limbrugite)表面の変質初期に見られる palagonite は、直径 200-600 Åの球状組織を呈し、しだいに数 nm の厚さに積層した 2 八面

体型のスメクタイトの結晶に成長していく様子が報告されている(Eggleton & Keller, 1982, Eggleton, 1987)。その他の報告においても、球状粒子はスメクタイトや雲母の前駆物質だと解釈 されている(Zhou et al, 1992, Stroncik & Schmincke, 2001)。本報告においても、球状ナノ粒子の周囲に存在している Al に富む層状の粘土鉱物は球状ナノ粒子と化学組成が似通っていることから、球状ナノ粒子が結晶成長したものであることが考えられる。また、Mg、Fe に富む層状の粘土鉱物についてもトレンチ 7 の他の層で見られている二次鉱物と比べて Al に富む組成を持っており、これらについても球状ナノ粒子を前駆物質として間隙水から付加された Fe や Mg が Al を置換しながら形成した可能性が考えられる。なお、特徴(3)については、モンモリロナイトが脱水して底面間隔が 10 Å になった時の構造を仮定して、結晶構造因子を計算すると、4.2 Å 付近に(021)や(111)が、2.0 Å 付近に(203)や(005)が比較的強い強度を持つため、これが相当する可能性が考えられる。

一方、鉱物の産状や化学組成からは苦鉄質ガラスの変質物質である palagonite と類似点が多い ものの、PWT07-17-Rh-CO3 の火山ガラスの化学組成は流紋岩質であり、既報文献では流紋岩質 ガラス表面での palagonite の生成は言及されていない。Narra 地区における火山灰の変質プロ セスは周囲の蛇紋岩砕屑物からの Fe や Mg などの苦鉄質元素の供給が大きいために、流紋岩質 ガラスの変質とは異なった二次鉱物が生成したことを示唆している。

### 6) EELS 分析

サポナイト化が進んでいる変質鉱物片や、岩片・鉱物片間の隙間を充填する基質を構成する二 次生成物中の Fe の価数を評価するために電子エネルギー損失分光(EELS)による分析を行っ た。測定は Titan G2 (FEI)を用いて、加速電圧 60 kV、ポストカラム型エネルギーフィルタ (Gatan)にて実施した。0.05 eV ステップで記録し、そのエネルギー分解能は 0.20 eV である。

PWT07-17-Rh-009の変質鉱物片及び蛇紋石・サポナイト境界面、PWT07-17-Rh-C05の変質鉱物片-基質境界面の FIB 薄膜試料に加え、平成 31 年度に観察を行った(原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機,2020)トレンチ2の試料:PWT02B-15-C2-001で見られた基質部分の FIB 薄膜試料を対象とした。分析は FIB 薄膜試料の試料厚の薄い箇所を選び、20×20 nm 程度の範囲をスキャンしながら、あるいはスポットで実施し、5~10 秒の照射を 10~20 回積算することで S/N 比の向上を行った。

分析対象とスペクトルの番号を表 4.2-33 にまとめた。また、得られた EELS スペクトルの比較を図 4.2-73 に示す。まず明瞭な特徴が見られるのは、蛇紋石部分から得られたスペクトル (2309 及び 2310) で、低エネルギー側にトップを持つ Fe-L<sub>3</sub>ピークを持つ。3 価よりも 2 価を 主体としていると判断される。一方で、変質鉱物片及び基質中のスメクタイト様の箇所から得ら れた EELS スペクトルは、高エネルギー損失側に寄った左右非対称の形状をした Fe L<sub>3</sub>端のピー クを示すものが多く見られた。ピークトップが高エネルギー側にあり、ピークの左側に肩を持つ 形状から 2 価よりも 3 価が主体であろうと推定される。ただし、2 価・3 価寄りの判断がつかな い中間的なピーク形状を示すものも見られ、より正確な二価/三価の定量的な議論には S/N 比の 向上が必要と考えられる。今回の測定では、バックグラウンドに対して Fe-L<sub>3</sub>の最大ピークのカ ウントが低く、Fe-L<sub>2</sub>のピーク形状も不明瞭になっている。

X 4.2-55 TE LELS + 2.X						
サンプル	変質鉱物片	蛇紋石	基質			
PWT07-17-Rh-009 変質鉱物片	2293, 2294, 2295	_	R2_009**			
<b>PWT07-17-Rh-009</b> 蛇紋石-サポナイト	2298	_				
PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-空隙充填物	2315, 2318	2309, 2310	2316, 2317			
PWT07-17-Rh-C03 空隙充填物			R2_C03**			
PWT02B-15-C2-001 空隙充填物			2325, 2326, 2327			

表 4.2-33 Fe-EELS 早見表

(\*文字の色は Fe<sup>2+</sup>寄り、Fe<sup>3+</sup>寄り、中間的をそれぞれ表す。\*\* R2 年度測定分。)



図 4.2-73 Fe-EELS の比較

(Fe-*L*<sub>2,3</sub>端における EELS スペクトル。比較のため、Garvie et al., 2004 の Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>端成分 のスペクトルを併せて表示。バックグラウンド除去後のスペクトル(薄い線)と平滑化処理した スペクトル(濃い線)を重ねて表示。)

#### (4) アルカリ変質に関する既存情報の収集・整理

フィリピン国パラワン島 Narra 地区でみられるアルカリ変質によるスメクタイト(サポナイト、ノントロナイト)の生成プロセスでは、超苦鉄質岩中の蛇紋石等からの Mg や Fe を主な供給源とし、前駆体として M-S-H(多くは Fe を含む FMSH)が生成し、その後スメクタイトが生成している可能性が示唆された。ルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログにおいて、ベントナイトのアルカリ変質によって形成された二次鉱物の Fe、Mg に富むスメクタイトも同様の変質プロセス、反応が生じたものと推測される。

このような M-S-H を前駆体とするスメクタイトの生成がどのような条件で生じるのかを把握 するため、M-S-H やスメクタイトの生成に関連する既存情報として、「自然界における M-S-H ま たは Mg 粘土の生成」、「M-S-H の合成試験」、及び「Fe、Mg に富むスメクタイトの合成試験」 に関する文献を対象に調査を実施した。

#### 1) 自然界における M-S-H 生成

Nishiki, N. et al. (2020)は、北海道カムイコタン(神居古潭)構造体の蛇紋岩を主とする超苦鉄質岩体(中生代後期以降)を対象に蛇紋岩からの浸出水と表層水が混合された灰色の沈殿物や蛇紋石脈を対象に M-S-H 生成に関する調査を実施した。

X線回折分析結果から、岩盤層はリザーダイト、鉱物脈(蛇紋石脈)はクリソタイルであった。 TEM 分析の結果、沈殿物から Mg、Si、O と少量の Fe で構成されている M-S-H とみられるナノ チューブ(30~70nm)と不定形粒子の集合体を確認した。The Geochemist's Workbench による Mg-Si-H<sub>2</sub>O、Ca-Si-H<sub>2</sub>O の熱力学的安定性図に水分析結果を基にプロットした結果からも分析結 果は支持された。以上の結果から、Mg<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub>・タイプの地表水と天水と長苦鉄質岩鉱物(主に蛇 紋岩)が反応し発生したアルカリ性の浸出水が混合して M-S-H が生成する。この M-S-H は、ア ルカリ水により溶解した Mg がシリカと優先的に結合し、このサイトの地球化学的条件下では炭 酸イオンや水酸化物イオンに結合しないことで生成される可能性が示唆された。

Pozo, M. et al. (2018)は、様々自然環境で生成した Mg 粘土に関するレビューをまとめた。 堆積環境における Mg 粘土の生成は、堆積物から Mg<sup>2+</sup>、Si(OH)4 及び Al (または Al 粘土) が 供給され、「溶解(または溶液)→沈殿(ここでは、ネオフォーメーションと定義されている)」 と「前駆体となる砕屑性鉱物の変換」により生成し、Al が含まれる(存在する)場合は、スメク タイトとしては、サポナイトへ、Al が無い場合はスティーブンサイトとなることが示されている。

Mg 粘土の起源については、その地球科学的な生成経路を以下の3つに整理している。

(生成経路1) Al 含有 Mg 粘土の形成

(生成経路2) Al を含まない Mg 粘土の形成

(生成経路3)他の Mg 粘土鉱物からのセピオライトの形成

生成経路1は、湖水環境での堆積でのサポナイト及びパリゴルスカイトの形成を示している。 母岩の風化・浸食と、地表水の流水及び地下水流動によりMg粘土源が供給され、特に乾湿を繰 り返す水辺付近でサポナイトが生成していることを示している。各元素の供給源は、

Si 源 : 火成岩、変成岩、堆積岩などの母岩で様々

• Mg 源: Mg に富む岩石(かんらん石、蛇紋岩、ドロマイト、その他の Mg 粘土など)

Al 現 : Al に富む砕屑物(砕屑性粘土鉱物など)

である。この中で、Al は高アルカリ条件以外では移動性が低いため、この場合の Al 供給は、母 岩近くや、もしくは Al 粘土粒子、コロイド態として輸送供給される。一方で、高アルカリ条件で は Al が供給されるため、Al スメクタイトであるサポナイトが多く生成すると考えられている。

生成経路 2 は、湖水環境での堆積での Al を含有しない Mg 粘土(スティーブンサイト、セピ

オライト、タルクなど)の形成を示している。ここで重要な生成要因として、「塩濃度」、「Mg/Si 比」及び「pH」であることが示されており、スメクタイトであるスティーブンサイトは Mg/Si 比 の大小によらず、高塩濃度条件(ここでは塩濃度として 0.46 mol/kg と記載されている)及び pH9 以上のアルカリ環境で生成することが示されている。つまり、風化などで供給される元素や堆積 する砕屑性鉱物が高塩濃度環境かつアルカリ環境を維持する場合にはスメクタイトが形成され、 大気中の CO<sub>2</sub> などで中和され、pH9 未満まで低下すると、セピオライトやタルクが形成されるこ とを示している。

### 2) M-S-H の合成試験

Besselink, R. et al. (2020)は、室内で3八面体スメクタイトであるサポナイトを合成し、その 生成ステップにおいて詳細に結晶を分析し、シミュレーションと合わせて結晶形成過程を詳細に 検討した。

温度 25 ℃→95 ℃の条件で、合成試験は以下大きく 2 つのステップで行った。

- Step1 アモルファスアルミノケイ酸塩の形成、Si:Al:OH=6.8:1.2:6.0
- ・ Step2 サポナイトの結晶化, MgCl<sub>2</sub>、尿素(アンモニア分解によるMgの加水分解を制 限するため)及び塩酸(pH6.8~7.4に中和調整するため)を添加

合成後の結晶(沈殿物)の分析として、TEM、FTIR、HEXD(High Energy X-ray Diffraction)、 CEC(MB吸着量)を実施した。

合成試験及びその分析結果から、サポナイト形成メカニズムを以下に整理した。第一段階(Step 1 及び Step2-1)は、Na+が再配列し、Mg<sup>2+-</sup>nH<sub>2</sub>O が濃縮し、無秩序なアルミノケイ酸塩ネット ワークを形成する急速な反応が生じる。ここで、Oc-O の約 20%が形成し、Na+の 20%が再配列 し、Mg<sup>2+</sup>の約 15%がゲル内部に取り込まれる。次の第二段階(Step 2-2)は、第一段階よりもは るかに遅い反応で、アモルファスアルミノケイ酸塩がゆっくりと層状の三八面体シート構造へ再 配列し(ここで、Oc-O の残り約 80%が形成される)、Mg イオンも骨格に取り込まれる。構造中 に取り込まれる八面体 Al イオンの割合が増加し、層電荷も増加する。これにより Na イオンが取 り込まれ、サポナイト構造が安定化する。さらに、T-O-T サンドイッチ構造が横方向に成長して いく。この層状構造の形成は、Si-O 結合が破壊され、つまり Al を取込み、四面体配位の Si、Al から八面体配位の Mg、Al への拡散制限が生じ、これが反応の律速になってまとめられている。

Nied, D. et al. (2016)は、室温(20 ℃)と 50℃での M-S-H を合成し、その組成と構造を調査 し、また水溶液組成から合成 M-S-H の溶解度積を算出している。

室温(20 ℃)で1年間、50 ℃で3か月間、Mg/Si比6種類(0.4,0.6,0.8,1.0,1.3,1.7) で合成し、合成 M-S-H は熱分析(TGA)、XRD、FT-IR、ラマン分光、NMR で分析し、水溶液 を分析(イオンクロマトグラフィー)と、溶解度積算出のための熱力学モデリングを行った。

その結果、合成 M-S-H の Mg/Si 比は 0.7~1.5 で変化しており、低 Mg/Si では未反応シリカが 残り、高 Mg/Si ではブルーサイトが沈殿する。また、M-S-H 構造はフィロケイ酸塩のようなシー ト状または二重、三重の鎖状であり、Mg/Si 比が低い場合ではタルク、Mg/Si 比が高い場合は蛇 紋岩に関連していることを示唆された。

### 3) Fe、Mgに富むスメクタイトの合成試験

Gainey, S.R. et al. (2017)は、低温かつ酸化環境での Fe/Mg 粘土鉱物の合成実験を実施した。 Fe: Mg=1:0、19:1、17:3、1:1、0:1の比率、酸化環境及び高アルカリ環境(pH12.49 ~12.88) で、150 ℃で48時間、20 ℃で1日→100 ℃で60日間合成し、XRD 及び VNIR(近 赤外及び赤外分光法)分析を実施した。 その結果、酸性環境下で、FeとMgが存在し、アルカリ環境であれば、Fe+Mg≧5%でスメク タイトが生成し、Fe/Mg比が小さい場合は2八面体型、大きい場合は3八面体型スメクタイトな ることが示された。

Decarreau, A. and Bonin, D. (1986)は、還元環境及び及び酸化環境での Fe 含有スメクタイト を合成実験を実施し、それぞれの結晶形成について調べた。

合成試験を以下の手順で実施した。

- ・ ケイ酸ナトリウムと硫酸第一鉄を混合し、ケイ酸金属沈殿物を形成。
- ・ 沈殿物を蒸留水で10 g/Lの液固比で懸濁させ、スペースはH2ガスで充填し還元環境かつ 75 ℃で15 日養生。
- H2ガスを空気(酸化環境)に置換し、同様に75℃で15日間養生。
- ・ H<sub>2</sub>(g)のみの試料と、空気で酸化させた試料を合成した。

合成された試料は、XRD、メスバウワー分光法、示差熱分析(DTA)、赤外分析(IR)により分 析した。

その結果、スメクタイト生成過程は、前提として、「溶液中のカチオン濃度が低く」「初期に沈 殿したケイ酸金属塩の溶解はない」として、「還元過程」→「酸化過程」をそれぞれ以下の通りと 結論付けている。

還元過程

- ・ アモルファスと乱層構造のスメクタイトの中間構造の結晶(核)が生成
- 結晶は、15~30 Åのコヒーレントサイズ(φ500 Å)のFe<sup>2+</sup>スティーブンサイトの核と考 えられる。ただし、この分析では観察されなかった。
  - ② 酸化過程
- ・ すぐに酸化(数時間以内)し、Fe<sup>3+</sup>-スメクタイトが結晶化する。
- ・ 酸化完了時点では、Fe<sup>3+</sup>スメクタイトと水酸化鉄や、または水酸化鉄が生成する。
- ・ 上記の反応では、Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup>の酸化で粘土層から1/3のFe原子が除去され、除去されたFeが 酸化鉄や、または水酸化鉄の微細な沈殿物となっている。

Sakuma, H., et al., in press は、火星の Yellowknife bay で検出されたスメクタイトの Fe の存 在状態を評価するため、合成サポナイトを用いて酸化還元影響によるスメクタイト結晶構造に対 する鉄原子価状態と含有量を評価した。

まず、大気下において還元剤(亜ジチオン酸, 0.025g/50ml)を加えた溶媒を用い、Si+Al=4.00 となるように、Alを0.50,0.30,0.00とし、FeおよびMgは約1.5とし、初期溶液を初期pH12.7、 180℃環境で5日間反応させ合成した。合成したサポナイトは、還元および酸化処理を行った。 合成したサポナイトは、XRD、FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)、ICP-OES (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometer)及びSTEM-EDSにより分析した。

その結果、XRDから、合成後の主要要物は3八面体サポナイトである。ただし、酸化後は赤鉄 鉱と磁鉄鉱が検出されている。XANES分析から、酸化後の試料は、比較となるノントロナイト と類似しており、一方で還元後の試料は黒雲母と類似していた。この事は還元により、第二鉄(Fe<sup>3+</sup>) から第一鉄(Fe<sup>2+</sup>)への還元されたことを示している。また、メスバウワー分光法により、酸化 後は主に第二鉄(Fe<sup>3+</sup>)で、還元後は第一鉄(Fe<sup>2+</sup>)と八面体および四面体Fe<sup>3+</sup>の混合サイトで あった。不確実性はあるが、約10%は四面体Fe<sup>3+</sup>が存在していると推察されている。還元では、 30%のFe<sup>3+</sup>が還元できず、その約10%が四面体シートで安定している。酸化では15~30%が酸 化出来ていない。これは空気中での鉄サポナイトの酸化と一致しており、Mgで安定化された三 八面体シートでFe<sup>2+</sup>が安定化している可能性が示唆されている。なお、EELSによる鉄状態の分 析は、酸化の影響を取り除くとこが不可能で、全てFe<sup>3+</sup>のピークにシフトしていた。

#### (5) アルカリ変質プロセスに関する考察

### 1) パラワン島 Narra 地区のアルカリ変質プロセス

トレンチ7の試料及びトレンチ6底部の試料間で共通する特徴として、粒子界面を隔てて鉱物 片内部を置換している二次鉱物はサポナイトの組成を持ち、その外側の基質部分に存在している ノントロナイトの化学組成を持つという違いが見られている。産状と化学組成に大きな違いをも つこれらの FMSH 系二次鉱物が同時並行で形成されているのかについては検証が必要である。

それぞれの二次鉱物の産状を基に判断すると、

- コア部分が蛇紋石で、リム部分がサポナイト化している粒子の存在から、サポナイト化は
  現在のアルカリ地下水との反応において進行中であることが示唆される。
- ・ 基質に存在するノントロナイト組成の二次鉱物については、現在においても新たに形成している場合と、あるいは過去に形成したものが残存している場合の両方が可能性として考えられる。

ノントロナイトの形成については、Shimbashi et al. (2020)では炭素同位体 <sup>13</sup>C の分析に基づ き、Narra 地区の堆積物の深部においては過去に海水の混入があったことが指摘されている。ア ルカリ地下水と比べて酸化的な海水と堆積物との反応した場合は、3 価の Fe を主体とするノン トロナイトが形成されやすいことが予想される。海水の混入があった環境でノントロナイト様鉱 物が形成したシナリオに沿うと、その後淡水環境に漸移し現在に至るまでの数千年オーダーにわ たるアルカリ地下水との反応を経てもノントロナイト様鉱物は残存し得ることを意味している。 間隙水組成からは「ThermoddemV1.10\_15Dec2020」による地球化学的計算により(原子力環境 整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機,2020)サポナイトの形成が支持されている ことから、基質中のノントロナイト様鉱物の一部が Mg に置換されることも考えられるが、EPMA の分析では堆積物の深度に応じた Mg/Fe の変化は確認出来ない。

一方で、現在のアルカリ地下水との反応においてもノントロナイト様鉱物が形成されているという可能性についても否定は出来ない。現地で測定された地下水組成に Fe の 2 価/3 価の情報がなく、また Fe の 2 価/3 価の違いを考慮した上で地球化学的計算による準安定相の予測のためには、計算に用いる熱力学的データベースに拡充の余地があるからである。

トレンチ7底部の火山灰を含む層(PWT07-17-Rh-C03)では、火山ガラスの周囲にAlに富む 二次鉱物が観察されている。ガラス界面にはAlとSiを主成分とし、若干量のCaとFeを含む球 状のナノ粒子と、より結晶性の高い層状ケイ酸塩鉱物が混在しており、この層状ケイ酸塩鉱物は Alに富む2八面体型バーミキュライトの組成からFeまたはMgサポナイト組成まで広いバラつ きを見せる。その産状には、苦鉄質の火山ガラス周囲で報告例のある palagonite との類似点が多 く見られる。球状のナノ粒子は、周囲の層状ケイ酸塩鉱物の前駆物質となっていると考えられ、 したがって現在のアルカリ地下水と火山ガラスとの相互作用によって新たにAlに富む2:1型2 八面体型の層状ケイ酸塩鉱物が形成されていることが示唆される。

#### 2) ベントナイトのアルカリ変質による Fe、Mg に富むスメクタイトの形成

フィリピンのナチュラルアナログサイトと類似する環境での M-S-H やスメクタイトの生成や 合成実験に関する文献調査から、スメクタイトの生成について以下のように整理できる。

スメクタイト化に反応が進む要因として、

- ・ 鉄の存在
- ・ アルカリ
- · 酸化環境 > 還元環境

を確認した。また、還元環境でサポナイト、酸化環境でノントロナイトが生成する傾向もある。 自然界でのスメクタイトの生成プロセスについては、①溶液⇒沈殿(ネオフォーメーション) と②前駆体の砕屑性鉱物の変換があり、これは Narra 地区のナチュラルアナログでは①が岩片間 を充填する基質のスメクタイト(ノントロナイト様鉱物)、②が岩片を置き換えているスメクタイ ト(Mg サポナイト)に相当する。また、スメクタイトの生成経路については、(i)Al含有 Mg 粘 土(サポナイト、パリゴルスカイト)の形成、(ii)Alを含まない Mg 粘土(スチーブンサイト、 セピオライト、タルク)の形成、(iii)他の Mg 粘土鉱物からのセピオライトの形成に割ることがで きるが、ナチュラルアナログでみられる二次鉱物の形成もこれらの生成経路で整理でき、(i)Al含 有 Mg 粘土の形成は、ルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログのベントナイト変質部でみられ る 3 八面体型スメクタイトやキプロスのナチュラルアナログでみられるパリゴルスカイト (Alexander, W.R. and Milodowski, A.E, 2011)、(ii)Alを含まない Mg 粘土の形成は、パラワン

島 Narra のナチュラルアナログの高 pH、高 Mg/Si 環境で生成するスメクタイトと整理できる。 Narra のサイトとベントナイトのアルカリ変質では Al の挙動が大きく異なるが、天然での Mg 粘土鉱物の生成経路の観点からも、Fe、Mg に富む環境(処分場環境としても十分ありうる)で のベントナイトのアルカリ変質において、二次鉱物として Fe、Mg に富むスメクタイトが生成す る可能性は十分考えられる。

#### 4.2.5 まとめと今後の課題

令和3年度に得られた成果のまとめ及び今後の課題を以下に示す。

#### (1) 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価

#### 1) HFSC と地下水の反応試験

人工海水相当の SO<sub>4</sub> 濃度環境下での HFSC 浸出挙動への影響を把握するため、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 での HFSC の浸漬試験を行った。また、HFSC のモデル化を進めるにあたり、HFSC を模擬する 構成要素として、C-S-H と AFt(エトリンガイト)に単純化した系や MgCl<sub>2</sub> 溶液系での C-S-H の浸漬試験も行い、HFSC と地下水との反応モデルの妥当性を確認するためのデータを取得した。 行った。

### 2) C-S-H の熱力学モデルの信頼性の向上

令和2年度とは異なる CSH 鉱物(トバモライト・11Å及びジェナイト)を合成するための試験 条件等を把握するため、Ca/Si=0.883 及び 1.500 の C-S-H を用い、各々、120℃及び 80℃の条 件で合成試験を行った。その結果、トバモライト・11Åについては合成条件を確認できたものの、 ジェナイトについては、再試験の必要性が確認された。また、CSH 鉱物等の熱力学データ整備の 一環として、エトリンガイト及びモノサルフェートを対象に熱容量測定の試測定も行い、大阪大 学の装置を利用することで、適切なデータ取得が可能である見通しを得た。さらに、令和2年度 に検討した NaCl 溶液系での HFSC 浸漬試験に対するモデルの適用性検討で課題として挙げら れた Na-Si 錯体による溶液中の Si 濃度へ影響については、C-S-H の溶解度評価の観点でも重要 であるため、これらの錯体に関わる熱力学データの信頼性を確認するための文献調査を継続し、 JAEA TDB への取り込みについては、現状では保留にするのが望ましいと判断された。

#### 3) C-A-S-H の合成・浸漬試験

令和3年度は、令和2年度に参加した国際会議でのC-A-S-Hの浸漬試験における試験期間に 関わる情報を参考に、C-A-S-Hの溶解・沈澱モデルの開発に反映させるため、3カ月以上の浸漬 期間を前提にした浸漬試験の準備として、試験に使用するC-A-S-Hの合成を行い、試験を開始し た。また、C-A-S-Hモデル開発の一環として、これまでに検討してきた固溶体モデルに基づいた 手法に加え、C-A-S-Hのゲル構造を考慮し、熱力学データ(ΔGt<sup>0</sup>)を求める手法(polyhedralモ デルアプローチ:PMA)による評価も行い、C-A-S-Hの浸漬試験で得られたデータとの比較・検 討も行い、PMAの有効性を確認した。

#### 4) HFSC 浸漬試験における現状のモデルの適用性

1)の HFSC と地下水の反応試験として実施した NaSO4 溶液系での試験結果に対して、HFSC の溶脱モデルの適用性について検討した。また、HFSC を模擬する構成要素として、C-S-H と AFt に単純化した系でのモデルの適用性についても検討した。さらに、HFSC を近似する構成要素の 一つとして C-S-H を対象に MgCl<sub>2</sub> 溶液との反応試験結果に対して、C-S-H の溶脱モデルの適用 性についても検討した。

#### (2) 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化

#### 1) 化学反応-物質輸送連成モデルによる解析

セメントー緩衝材相互材用評価モデルについて、最小グリッド幅の再設定、地球化学モデルへの C-A-S-H ゲルの導入等の更新を行ったうえで、HFSC 及び OPC のセメントーベントナイト

接触試験の再現解析を行った。その結果、接触界面付近では、①HFSC-ベントナイト接触体系 の場合、ベントナイト側はモンモリロナイトの層間イオン以外はほとんど変化せず、セメント側 では密度低下がみられる、②OPC-ベントナイト接触体系の場合、ベントナイト側ではカルセド ニーの溶解と C-S-H の沈殿が起こり、セメント側では密度低下がみられる、という 2)で示す試 験結果をおおむね再現することができた。

今後は定量的な再現性を改善するため、化学反応モデルにおける重要な反応機構の把握とモデルに必要となるパラメータの適正化が必要である。また、国内外の類似試験の情報を利用して、 モデルの汎用性を把握することも必要である。

#### 2) セメントーベントナイト接触試験

平成31年度より継続して実施し、試験期間最長2年経過したHFSC及びOPCのセメントーベントナイト接触試験について、各種機器分析を適用して、試料の評価を行った。

HFSC-ベントナイトの接触試験体(イオン交換水50℃、0.64 M NaCl溶液50℃)について は、ベントナイト領域では、鉱物組成の変化、密度の増加(間隙率の減少)は認められなかっ た。また、相対湿度制御下のX線回折分析の結果を踏まえると、健全部、界面部ともモンモリロ ナイトの層間陽イオンのCaの割合が増加している可能性がある。さらに、HFSC領域について は、鉱物組成の変化は認められないが、界面部における密度の低下(間隙率の増加)とCa濃度 の低下が認められた。セメントマトリクスにおいて、健全部と較べて界面部のCa濃度は低下し ていた。ベントナイト領域、HFSC領域とも令和2年度までの傾向と同様であった。

OPC-ベントナイトの接触試験体(イオン交換水50℃)については、ベントナイト領域の界面 部において、シリカ鉱物が溶解してC-S-Hに変質したことを示唆する箇所が確認された。また、 OPCとの接触界面に近づくに従い、かさ密度が増加(間隙率の低下)していることが確認さ れ、C-S-Hの析出による間隙の閉塞が示唆された。さらに、相対湿度制御下のX線回折分析の結 果を踏まえると、健全部、界面部ともモンモリロナイトの層間陽イオンのKの割合が増加してい る可能性があった。OPC領域については、界面部においてCaの溶脱と密度低下が生じているこ とが確認された。

これらの分析評価にあたっては、µ-XRF、µ-XCT、TEM等を継続して活用するとともに、 BIB-SEMなどの分析技術を新たに適用した。本年度の分析結果を踏まえて、今後、試料の前処 理方法等(例えばTEM観察時の電子ビームによる鉱物の非晶質化を防止するため冷却ステージ を使用するなど)を工夫し、分解能を上げて分析を行うことにより、接触界面近傍の詳細評価が 可能となる。

#### (3) ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証

フィリピン国パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログサイトで採取した試料の産状観察 及び鉱物・化学分析からアルカリ間隙水との相互作用により、岩片・鉱物片を置換する Mg に富 むスメクタイト(Mg サポナイト)と隙間を充填する基質として産する Fe に富むスメクタイト (ノントロナイト様鉱物)が二次鉱物として生成しており、以下の特徴をもつ。

- ・ 岩片・鉱物片を置換する Mg に富むスメクタイトは、蛇紋石の構造を引き継ぎながらサポナイト化が進行。EELS 分析では Fe<sup>2+</sup>とは見られなかったが、この要因としてサンプリング後の酸化の影響が文献から示唆された。
- 岩石間を充填する基質の Fe に富むスメクタイトは、海水による(酸化の)影響を受けてノントロナイト化が進んだ可能性が示唆される。FMSH は生成環境が異なる(淡水環境で形成)が、基質のスメクタイトの前駆体も同様の反応(C-S-H との共沈)で沈殿・
結晶化が進んだと考えられる。

ルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログにおいて、ベントナイトのアルカリ変質によって形成された二次鉱物の Fe、Mg に富むスメクタイトがパラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログと同様の変質プロセス、反応が生じたものと推測されることから、M-S-H を前駆体とするスメクタイトの生成がどのような条件で生じるのかを把握するため、類似する環境での M-S-H やスメクタイトの生成や合成実験の既存情報を調べた。

ナチュラルアナログサイトと類似する天然環境や合成実験の事例調査から、スメクタイト化に 反応が進む要因として、

- ・ 鉄の存在
- ・ アルカリ
- · 酸化環境 > 還元環境

を確認した。還元環境でサポナイト、酸化環境でノントロナイトが生成する傾向もある。また、 天然での Mg 粘土形成に関する既存情報から、スメクタイトの生成プロセスと生成経路について 以下のように整理できる。

【スメクタイトの生成プロセス】

- ① 溶液⇒沈殿(ネオフォーメーション):岩片間を充填する基質のスメクタイト
- ② 前駆体の砕屑性鉱物の変換:岩片を置き換えているスメクタイト)

【スメクタイトの生成経路】

- (i) Al 含有 Mg 粘土の形成: ルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログのベントナイト変質部 でみられる3 八面体型スメクタイト
- (ii) Al を含まない Mg 粘土の形成:パラワン島 Narra のナチュラルアナログの高 pH、高 Mg/Si 環境で生成するスメクタイト

# 参考文献

- Aimoz, L., Kulik, D.A., Wieland, E., Curti, E., Lothenbach, B., and Mader, U., Thermodynamics of AFm-(I<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>) solid solution and of its end-members in aqueous media, Applied Geochemistry, 27, 2117-2129, 2012.
- Alexander, W.R. and Milodowski, A.E., Cyprus Natural Analogue Project (CNAP) Phase II Final Report, POSIVA Working Report 2011-08, Posiva, Olkiluoto, Finland, 2011.
- Anraku, S., Walker, C.S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A., Hydration and degradation of High content Fly ash Silica fume Cement. 15<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Czech Republic, 2019.
- Atkins, M., Bennett, D., Dawes, A., Glasser, F.P., Kindness, F.P., and Read, D., A thermodynamic model for blended cements, p. 178. Department of the Environment, UK, 1992.
- Atkins, M., Glasser, F. P., Moroni, L. P., and Jack, J. J., Thermodynamic modelling of blended cements at elevated temperatures (50-90 °C). DoE report, DoE/HMIP/RR/94.011, 1994.
- Aurelio, M.A. and Pena, R.E., Geology of the Philippines Tectonics and Stratigraphy, second ed., vol.1, Mines and Geosciences Bureau, Department of Environment and Narural resoutces, Quezon City, Philippines, 2010.
- Aurelio, M.A., Franke, D., Savva, D. and Steur, S., Middle to late Cenozoic tectonicevents in south and central Palawan (Philippines) and their implications to the evolution of the south-eastern margin of South China Sea: Evidence, Marine and Petroleum Geology, pp.1-16, 2013.
- Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Glasser, F.P., Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, Cement and Concrete Research, 40(7), 1009-1022, 2010.
- Baquerizo, L.G., Matschei, T., Scrivener, K., Saeidpour, M., and Wadsö, L., Hydration states of AFm cement phases. Cement and Concrete Research 73, 143-157, 2015.
- Barnes, I. and O'Neil, J.R., The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, Western United States, Geol. Soc. of America Bull., vol.80, No.10, pp.1947-1960, 1969.
- Berner, U., Status of cement modelling: Future investigations in the view of cement/bentonite interactions. In R. Metcalfe, and C.S. Walker, Eds. International workshop on bentonite-cement interaction in repository environments, p. 182-186, Tokyo, Japan, 2004.
- Besselink, R. et al., Mechanism of saponite crystallization from a rapidly formed amorphous intermediate, Crystal Growth & Design, 20(5). 3365-3373, 2020.
- Bodén, A., and Sievänen, U., Low-pH injection grout for deep repositories. Summary report from a co-operation project between NUMO (Japan), Posiva (Finland) and SKB (Sweden), p. 82. Svensk Kärnbränslehantering AB, 2005.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., Taylor, H. F. W., The crystal structure of jennite, Ca9Si6O18(OH)6:8H2O, Cem. Concr. Res. 34, pp.1481-1488, 2004.
- Busey, R.H., and Mesmer, R.E., Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C. Inorganic Chemistry, 16(10), 2444-2450, 1977.
- Byfors, K., Influence of silica fume and flyash on chloride diffusion and pH values in cement

paste. Cement and Concrete Research, 17, 115-130, 1987.

- Chen, X., Pochard, I., and Nonat, A., Thermodynamic and structural study of the substitution of Si by Al in C-S-H. XII International Conference on the Chemistry of Cement, p. 12, Montreal, Canada, 2007.
- Chermak, J.A., and Rimstidt, J.D., Estimating the thermodynamic properties ( $\Delta G_{\rm f}^0$  and  $\Delta H_{\rm f}^0$ ) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. American Mineralogist, 74, 1023-1031, 1989.
- Cuevas, J., Vigil R., Villa, De La., Ramirez, S., Sanchez, L., Fernandez, R., Leguey, S., The alkaline reaction of FEBEX bentonite: a contribution to the study of the performance of bentonite/concrete engineered barrier systems, Journal of Iberian Geology 32 (2) 151–174. 2006.
- Decarreau, A. and Bonin D, Synthesis and crystallogenesis at low temperature of Fe(III)smectite by evolution of coprecipitated gels: experiments in partially reducing conditions, Clay Minerals, 21, 861-877, 1986.
- 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 分研究開発取りまとめ-,JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005 年9月.
- Diamond, S., Effects of microsilica (silica fume) on pore-solution chemistry of cement pastes. Journal of the American Ceramic Society, 66(5), C82-C84, 1983.
- Ederova, J., and Šatava, V., Heat capacities of C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>A\$H<sub>12</sub> and C<sub>6</sub>A\$<sub>3</sub>H<sub>32</sub>. Thermochimica Acta, 31, 126-128, 1979.
- Eggleton, R.A., and Keller, J., The palagonitization of limburgitic glass—a TEM study, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatsheft, 321–336, 1982.
- Eggleton, R. A., Noncrystalline Fe-Si-Al oxyhydroxides, Clays Clay Minerals, 35, 29-37, 1987.
- Faucon, P., Claude Petit, J., Charpentier, T., Francois Jacquinot, J., and Adenot, F.: Silicon substitution for aluminum in calcium silicate hydrates. Journal of the American Ceramic Society, 82(5), 1307-1312,1999.
- Frost, B.R. and Beard, J.S., On silica activity and serpentinization, J. Petrology vol.48, No.7, pp.1351-1368, 2007.
- Gainey, S.R. et al., Clay mineral formation under oxidized conditions and implications for paleoenvironments and organic preservation on Mars, Nature Communications 8, Article number 1230, 2017.
- Garvie, L. A. J., Zega, T. J., Rez, P. and Buseck, P. R., Nanometer-scale measurements of Fe3+/Sigma Fe by electron energy-loss spectroscopy: A cautionary note, American Mineralogist, 89(11-12), pp.1610-1616, 2004.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成24年度放射性廃棄物共通技術調査等事業 放射性 廃棄物重要基礎技術研究調査 多重バリアの長期安定性に関する基礎情報の収集及び整備 平成19年度~平成24年度の取りまとめ報告書,2013.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 26 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.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 27 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.

- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 28 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.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 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-,2018a.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 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・処分高度化開発報告書(第3分冊)-ナチュラルアナ ログ調査-,2018b.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,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・処分高度化開発 平成25年度~平成29年度取りまと め報告書,第4章ナチュラルアナログ調査,2018c.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発,2019.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発,2020.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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,2021.
- Ghorab, H.Y., Kishar, E.A., and Abou Elfetouh, S.H., Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates, Part III: The monophases, Cement and Concrete Research, 28(5), 763-771, 1998.
- Gisby, J.A., Tyrer, M., Davies, R.H., Dinsdale, A.T., Walker, C.S., and Glasser, F.P., Application of a sub-lattice model to predictions of cement hydrate chemistry. In F. Bart, C. Cau-dit-Coumes, F. Fabien, and S. Lorente, Eds. Cement-based materials for nuclear waste storage, p. 43-55. Springer, New York, NY, USA, 2013.
- Glasser, F.P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D., and Atkins, M., The chemistry of blended cements and backfills intended for use in radioactive waste disposal, p. 333. Environment Agency, Bristol, UK, 1999.
- Haas, J., Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO2-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-H<sub>2</sub>O, Ph.D., p. 183. Universite de Bourgogne, Dijon, France, 2012.
- Haga, K., Shibata, M., Hironaga, M., Tanaka, S., and Nagasaki, S., Silicate Anion Structural Change in Calcium Silicate Hydrate Gel on Dissolution of Hydrated Cement. Journal of Nuclear Science and Technology, 39(5), 540-547, 2002.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., and Bird, D.K., Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. American Journal of Science, 278a, 1-229, 1978.
- Hong, S.Y., and Glasser, F.P., Alkali binding in cement pastes Part I: The C-S-H phase. Cement and Concrete Research, 29, 1893-1903, 1999.
- 入矢桂史郎,三上哲司,保岡哲治,上垣義明:幌延深地層研究センターにおけるコンクリート材料 の施工性に関する研究,核燃料サイクル開発機構公開資料,JNC TJ1400 2001-004, 2001.
- Iriya, K., Matsui, A., and Mihara, M., Study on applicability of HFSC for radioactive waste repositories. 7th International Conference Proceedings on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Nagoya, Japan, 1999.

- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., and Helgeson, H.C., SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 deg C. Computers and Geosciences, 18, 899-947, 1992.
- Kalousek, G.L., Studies of portions of the quaternary system sode-lime-silica-water at 25oC. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 32, 285-302, 1994.
- 小暮敏博, 電子回折の幾何学とその計算法, 顕微鏡, vol.50, No.1, pp.6-10, 2015.
- 亀井玄人,本田明,三原守弘,小田治恵,村上裕,増田賢太,山口耕平,松田節郎,市毛悟,高橋 邦明,目黒義弘,山口大美,榊原哲朗,佐々木紀樹:TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究 開発 平成 19 年度報告, JAEA-Research-2008-082, 2008.
- 亀井玄人,本田明,三原守弘,小田治恵,村上裕,増田賢太,山口耕平,松田節郎,市毛悟,高橋 邦明,目黒義弘:TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発 平成 20 年度報告, JAEA-Research-2009-046, 2010.
- 亀井玄人,本田明,三原守弘,小田治恵,市毛悟,栗本宜孝,星野清一,赤木洋介,佐藤信之,村 上裕,増田賢太,山口耕平,高橋邦明,目黒義弘,TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究 開発-平成21 年度報告-, JAEA-Research 2011-002, 2011.
- Kulik, D., Miron, G.D., and Lothenbach, B., A structurally consistent CASH+ sublattice solid solution model for fully hydrated C-S-H phases: Thermodynamic basis, methods, and Ca-Si-H<sub>2</sub>O core sub-model. Cement and Concrete Research, 151, 106585, 2022.
- Leisinger, S.M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Johnson, A., Thermodynamic modeling of solid solutions between monosulfate and monochromate 3CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•Ca[(CrO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1</sub>-<sub>x</sub>]•nH<sub>2</sub>O, Cement and Concrete Research, 42(1), 158-165 2012.
- L'Hôpital, E., Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H). Laboratoire des Materiaux de Construction, Ph.D., p. 172. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2014.
- Lichtner, P. C. Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport. Reviews in mineralogy, 34, 1-82, 1996.
- Lindsay, W.T.J., and Liu, C.T., Vapor pressure lowering of aqueous solutions at elevated temperatures. Office of Saline Water, Research and Development, Washington, D.C., USA, 1968.
- Lothenbach, B., and Winnefeld, F., Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, 36(2), 209-226, 2006.
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., and Glasser, F. P., Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. Cement and Concrete Research, 38, 1-18, 2008.
- Macphee, D.E., Luke, K., Glasser, F.P., and Lachowski, E.E., Solubility and aging of calcium silicate hydrates in alkaline solutions at 25°C. Journal of the American Ceramic Society, 72(4), 646-654, 1989.
- Marques, J.M., Carreira, P.M., Carvalho, M.R., Matias, M.J., Goff, F.E., Basto, M.J., Graça, R.C., Aires-Barros, L. and Rocha, L., Origins of high pH mineral waters from ultramafic rocks, Central Portugal, Appl. Geochem., vol.23, Issue 12, pp.3278-3289, 2008.
- Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P., Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, Cement and Concrete

Research, 37(10), 1379-1410, 2007.

- Merlino, S., Bonaccorsi, E. and Armbruster, T., The real structure of tobermorite 11 Angstrom: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications, Eur. J. Miner. 13, pp.577-590, 2001.
- 三原守弘,入矢桂史郎,根山敦史,伊藤勝:シリカフュームを混合したセメントペーストの浸出試験 とモデル化,放射性廃棄物研究,3巻2号, pp.71-79, 1997.
- Mihara, M., Iriya, K., and Torii, K., Development of low-alkaline cement using pozzolans for geological disposal of long-lived radioactive waste. Journal of Japan Civil Engineering Society, 64(1), 92-103, 2008.
- Myers, R.J., Bernal, S.A., and Provis, J.L., A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH\_ss. Derivation and validation. Cement and Concrete Research, 66, 27-47,2014.
- Nied, D., EnemarkRasmussen, K., L'Hopital, E., Skibsted, J., Lothenbach, B., Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H), Cem. Concr. Res., vol.79, pp.323-332, 2016.
- 日本原子力研究開発機構,平成 23 年度 地層処分技術調査等事業 セメント材料影響評価技術高 度化開発報告書 平成 25 年 3 月, 2012.
- 日本原子力研究開発機構,平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 セメント材料影響評価技術高 度化開発報告書 平成 25 年 3 月, 2013.
- 日本原子力研究開発機構,平成25年度 地層処分技術調査等事業 セメント材料影響評価技術高 度化開発報告書 平成26年3月,2014.
- 日本原子力研究開発機構,平成26年度 地層処分技術調査等事業 セメント材料影響評価技術高度化開発報告書 平成27年3月,2015.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書 平成 28 年 3 月,2016.
- 日本原子力研究開発機構,平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書 平成 29 年 3 月, 2017.
- 日本原子力研究開発機構,平成 29 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書 平成 30 年 3 月, 2018.
- Nishiki, Y. et al., Precipitation of magnesium silicate hydrates in natural alkaline surface environments, Clay Science, vol.24, No.1, pp.1-13, 2020.
- Oda, C., Walker, C., Chino, D., Ichige, S., Honda, A., Sato, T., and Yoneda, T., Namontmorillonite dissolution rate determined by varying the Gibbs free energy of reaction in a dispersed system and its application to a coagulated system in 0.3 M NaOH solution at 70 °C. Applied Clay Science, 93, 62-71, 2014.
- 大和田朗, 佐藤卓見, 平林恵理: 新開発乾式法による脆弱岩石試料の薄片・研磨薄片製作, 地質調 査研究報告, 第 64 巻, 第 7/8 号, p. 221 – 224, 2013.
- Pardal, X., Pochard, I., and Nonat, A., Experimental study of Si-Al substitution in calciumsilicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions. Cement and Concrete Research, 39, 637-643, 2009.
- Pardal, X., Brunet, F., Charpentier, T., Pochard, I., and Nonat, A., 27Al and 29Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate. Inorganic Chemistry, 51, 1827-1836, 2012.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and

inverse geochemical calculations. 497 p, Denver, CO., 2013.

- Pfingsten, W., and Shiotsuki, M., Modelling a cement degradation experiment by a hydraulic transport and chemical equilibrium coupled code. Materials Research Society Symposium Proceedings, 506, 805-812, 1998.
- Plusquellec, G., Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium hydraté: Application aux interactions ioniques à la surface des particules. Laboratoire Interdisplinaire Carnot de Bourgogne, PhD, p. 203. Université de Bourgogne, Dijon, France, 2014.
- Pozo, M. et al., An Overview of Authigenic Magnesian Clays, Minerals, vol.8, Issue 11, 520, 2018.
- Rahman, M.M., Iwaida, T., Nagasaki, S., Tanaka, S., and Haga, K., Dissolution phenomena of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gel at Ca/Si > 1 coexisting with etrringite system. Journal of Nuclear Science and Technology, 37(9), 793-801, 2000.
- Sakuma, H., Morida, K., Takahashi, Y., Fukushi, K., Noda, N., Sekine, Y. and Tamura, K., Synthesis of Ferrian and Ferro-Saponite: Implications for the structure of (Fe, Mg)smectites synthesized in reduced conditions, American Mineralogist, in press.
- 産業技術総合研究所、日本原子力研究開発機構、原子力環境整備促進・資金管理センター、電力 中央研究所,平成 30 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 沿岸部処 分システム高度化 報告書, 2019.
- Sato, T., Watanabe, T. and Otsuka, R., Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites". Clays Clay Mineral., 40, 103-113, 1992.
- Savage, D., Walker, C.S., Arthur, R.C., Rochelle, C.A., Oda, C., and Takase, H., Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. Physics and Chemistry of the Earth, 32, 287-297, 2007.
- Schneider, C. A., Rasband, W. S., and Eliceiri, K. W., NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. Nature methods, 9, 671-675, 2012.
- 瀬野康弘,野口聡,中山雅,杉田裕,須藤俊吉,棚井憲治,藤田朝雄,佐藤治夫:低アルカリ性 セメント系材料の長期浸漬試験,JAEA-Research-2016-011 (2016)
- Seward, T.M., Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38(11), 1651-1664, 1974.
- 社団法人セメント協会, セメント硬化体研究委員会報告書 REPORT OF COMMITTEE ON PROPERTIES AND MICRO STRUCTURE OF HARDENED CEMENT, 2001.
- 柴田真仁,坂本浩幸,佐藤努, 圧縮ベントナイトとセメント界面における相互作用の評価,日本 原子力学会和文論文誌,10巻,2号,2011, pp.91-104.
- Shimbashi, M., Yokoyama, S., Watanabe, Y., Sato, T., Otake, T., Kikuchi, R., ... Fujii, N. : Formation of natural silicate hydrates by the interaction of alkaline seepage and sediments derived from serpentinized ultramafic rocks at narra, Palawan, The Philippines, Minerals, vol.10, Issue 8, 719, 2020.
- Shvarov, Y., A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. Applied Geochemistry, 55(April), 17-27, 2015.

- Sjöberg, S., Hägglund, Y., Nordin, A., and Ingri, N., Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. V. Acidity constants of silicic acid and the ionic product of water in the medium range 0.05-2.0 M Na(Cl) at 25°C. Marine Chemistry, 13, 35-44, 1983.
- Stroncik N.A. and Schmincke H-U., The evolution of palagonie: Crystallisation, chemical changes, and element budget, Geochemistry Geophysics Geosystems, vol.2, No.7, 2001.
- Stroneik, N.A. and Schmincke, H-U., Palagonite a review, Int J Earth Sci (Geol Rundsch), vol.91, No.4, pp.680–697, 2002.
- Sugiyama, D., Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride solution. Cement and Concrete Research, 38(12), 1270-1275, 2008.
- Sugiyama, D., and Fujita, T., A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research, 36(2), 227-237, 2006.
- Sverjensky, D.A., Shock, E.L., and Helgeson, H.C., Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 C and 5 kb. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(7), 1359-1412, 1997.
- 武井明彦, 大和田仁, 藤田英樹, 根岸久美, 日比谷啓介, 横関康祐, 渡邉賢三, 安田和弘, セメン ト系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究Ⅱ, 核燃料サイクル開発機構業務委託報告書, JNC TJ8400 2003-046, 2003.
- Tanaka, M., and Takahashi, K., Characterization of silicate monomer with sodium, calcium and strontium but not with lithium and magnesium ions by fast atom bombardment mass spectrometry. Journal of Mass Spectrometry, 37(6), 623-630, 2002.
- Tanaka, M., and Takahashi, K., Silicate species in high pH solution molybdate, whose silica concentration is determined by calorimetry. Analytica Chimica Acta, 429, 117-123, 2001.
- ThermoddemV1.10\_15Dec2020 ; https://thermoddem.brgm.fr/databases/geochemists-workbench.
- Thomas, J.J., and Jennings, H.M., Free-energy-based model of chemical equilibria in the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system. Journal of the American Ceramic Society, 81(3), 606-612, 1998.
- Van Lier, J.A., de Bruyn, P.L., and Overbeek, J.T.G., The solubility of quartz. Journal of Physical Chemistry, 64(11), 1675-1682, 1960.
- Walker, C.S., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A., Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25°C based on two binary non-ideal solid solutions. Cement and Concrete Research, 79, 1-30, 2016.
- Walker, C.S., Anraku, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A., Formation of metal ion complexes in cementitious porewater and leachates. 15<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Czech Republic, 2019.
- 渡辺隆, 佐藤努, X 線回折用相対湿度制御装置の開発と応用.上越教育大学研究紀要 第 3 分冊, 自然系教育, 生活・健康系教育, 7, 37-47, 1988.
- Ye, W. M., Borrell, N. C., Zhu, J. Y., Chen, B., and Chen, Y. G., Advances on the investigation of the hydraulic behavior of compacted GMZ bentonite. Engineering Geology, 169, 41-49, 2014.
- Zhang, F., Zhou, Z., and Lou, Z., Solubility product and stability of ettringite. Proceedings of the 7th International Symposium on the Chemistry of Cement, Session II, p. 88-93, Paris, 1980.

- Zhang, M., Incorporation of oxyanionic B, Cr, Mo, and Se into hydrocalumite and ettringite: Application to cementitious systems. Earth Sciences, Ph.D., p. 172. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2000.
- Zhou, Z. H., W. S. Fyfe, K. Tazaki, and S. J. Vandergaast, The structural characteristics of palagonite from DSDP Site-335, Can. Mineral., vol.30, No.1, pp.75–81,1992.

## 4.3 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討

### 4.3.1 背景

TRU 廃棄物処分場では、廃棄物及びその周辺に存在する水分の放射線分解、廃棄物に含まれる 金属の還元腐食などに起因した水素などのガスの発生が想定される。ガスの発生による懸念事項 として、ガスの蓄圧に伴う緩衝材の力学安定性の低下、及びガスの蓄圧・移行による施設内汚染 水の押出しに伴う核種移行の加速が挙げられている。

このため、第2次TRUレポート(電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構,2005a)では、 処分場で生じるガス発生及び人工バリア(特に応力場の影響を受ける可能性の高い粘土系材料が 候補となっている緩衝材)中の移行挙動及び力学挙動を予測し、その影響を評価するための連成 評価モデルの開発が必要となることが示されている。

これまでの検討では、緩衝材などの人工バリアを対象とした、水・ガス移行特性及び力学特性 などの材料特性データの取得を目的とした各種要素試験及びその解析的評価により、力学連成気 液二相流解析が可能なモデルを構築してきた。今後の課題としては、①これまでの各種要素試験 で取得した材料特性データ及び評価モデルの実スケールへの適用性の確認、②実スケールにおい てより現実的なガス移行場の状態を設定したうえでの、適用性の確認された材料特性データ及び 評価モデルを用いたガス影響評価手法の構築、③最新の人工バリア候補材料に対する材料特性デ ータの拡充などが挙げられた。

また、令和2年度末に改訂された地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~令和 4 年度)(地層処分研究開発調整会議,2020)においても、これまでに実施した各種要素試験とその 解析的評価をもとに取得したバリア材のガス移行特性及び力学特性と、それらをもとに構築した 現象解析モデルの実施設の安全評価への適用性を、処分坑道の小型モックアップ(三次元拡大系 供試体)を用いたガス移行試験などにより確認すること、適用性を確認した現象解析モデルを用 いた解析評価の試行により、核種移行挙動へのガス影響を検討することが示されている。

一方、NUMO-SC (NUMO, 2021) では、TRU 廃棄物処分の最新のセーフティケースにおい ては、人工バリアとして緩衝材を用いる場合、緩衝材の設計要件として、低透水性、自己修復性 などが挙げられており、それらの設計要件を満たす仕様とすることで所定の機能が発揮され、核 種移行抑制に対する閉鎖後長期の安全性が確保できるとされている。

以上より、本事業では、最新のセーフティケースにおいて、廃棄体由来の発生ガスの人工バリ ア内での挙動の解析的評価により、

- ・発生ガスの蓄圧による破過が生じた場合でも、緩衝材の自己修復機能が発揮されれば、核種 移行に対する緩衝材の閉鎖後長期の安全性が担保されること(核種移行挙動に対するガス影 響が有意なものではないこと)
- ・ 再冠水及び発生ガスの蓄積、移行挙動に伴う緩衝材の変形挙動が人工バリア全体の力学安定
   性に有意な影響を及ぼさないこと
- ・ 廃棄体由来の発生ガスの、緩衝材中の移行挙動が、処分施設における核種移行挙動及び人工 バリアの力学安定性に有意な影響を与える条件

が評価可能なツールを開発することを目的とし、TRU 廃棄物処分施設における廃棄体由来の発 生ガスについて、より確からしいガス移行場の環境を設定したうえで、核種移行や力学的挙動に 対する施設の健全性を評価可能なモデル・解析手法を開発するための検討を実施する。

本事業における平成 31 年度までの実施内容を踏まえ、令和 2 年度からの新たな 3 カ年の事業 としての全体検討工程案を各検討項目の連関とともに表 4.3-1 に示す。

- ▶ 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化(4.3.2)
  - 小規模モックアップを用いたガス移行試験(ガス注入フェーズ)、再破過試験の実施と予察 解析・再現解析により、要素モデルからスケールアップした試験系への、二相流パラメータの適用性を確認(必要に応じて補正)する。
  - ・ 適用性を確認した二相流パラメータ及び、室内試験で確認したベントナイト系材料の力学 特性をもとに、実スケールの力学連成ガス移行評価モデルを構築する。
  - ・ 解体調査などにより、隅角部や施工界面の存在の、ガス移行挙動に対する影響を把握する。
- ▶ 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価(4.3.3)
  - ・ これまでに検討した人工バリアの長期挙動評価をもとに、4.3.2 で構築する実スケールの力 学連成ガス移行評価モデルに考慮可能なガス移行場の状態設定を行う。
  - ・ ガス移行場の変遷とガス移行挙動との関連を評価する。
- ▶ ガス発生量とその影響評価(4.3.4)
  - ・ 最新の知見をもとにガス発生挙動(発生時期・発生速度)とその影響を評価する。
  - ガスと核種移行挙動の連成評価手法を検討するとともに、核種移行挙動に及ぼすガス影響 評価手法を構築する。

調査研究項目	令和2年度	令和3年度	令和4年度
■ ガス移行挙動を評価する	るためのツール、評価手法の検討	構築	
1) 処分坑道の力学連成 ガス移行評価モデル	エックフップポフタケ計除、市	<b>亚冯</b> 武臣、留太调李	成果取りまとめ
の高度化(モック	再冠水挙動、ガス移行挙動の解	Weintex、Freender 析評価(アップスケーリングの適用	用性確認)
アップ試験、他)		評	移行場の状態変化を考 「「したTRUM分施設の」
: : :	要素試験特性値の評価	力学連成ガス移行挙動評価 法	ガス移行解析
■ より現実的なガス移行場	場の環境等の設定に関する検討		
2) 長期変遷を考慮した			
ガス移行場の状態設 定評価	:試験ナータに基づく現象のモナ 法の適用性確認		
		人工バリアの状態	ガス移行塩へ
	化学変質力学挙動相互連成解 析コードの適用性確認	変遷のケーススタ ····	の影響評価
•		т. 	
		ガス移行との連携等 発	
3) ガス発生量とその影	ガス発生量評価のケーススタ ディ	によるガス発生量評量量	
響評価に係る検討 ガラス発生挙動評価		1щ	
、他)		ガス発生/ガス移行/核種移 た評価の相互関連の整理	変種移行への ↓ ◆
			·····

表 4.3-1 各検討項目の連関と全体検討工程案

## 4.3.2 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化

## (1) 実施概要

令和3年度は、令和2年度(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2020)に実施したガス移行試験により破過を経験し、その後の再注水により再飽和された試験体を対象に、小規模モックアップ試験を実施した(以下、再破過試験)。試験方法及び計測項目・ 計測方法は令和2年度と同様である。破過後約10時間ガス注入を継続し、破過後の経過も観察 した。また、試験終了後試験体を解体して試験体に異常がないことを確認するとともに、試験体 から試料を採取し、9ピースの試料による乾燥密度、744ピースの試料による含水比の測定を実 施した。試験結果を基にシミュレーション解析を実施し、二相流パラメータのフィッティングを 行った。

小規模モックアップ試験で観察された現象の解析による表現性を向上させるための課題を抽出 し、それらに対する解析モデル上の改良点を検討した。その改良点をモデルに反映するための手 法を検討するとともに、一部ケースについてモデル化を試行した。

### (2) 小規模モックアップ試験

ここでは、令和2年度に破過試験の対象となった小規模モックアップ試験体を対象としたガス 移行試験(試験体の自己修復現象の観測を目的とした再破過試験。以下、再破過試験)、および再 破過試験の現象理解促進を促すための同試験体の解体調査を実施するとともに、当該試験を対象 とした再現解析、並びに解析モデルの実スケールへの拡張に係る試験体の持つ異方性や不均質性 を考慮した高度化検討(アップスケーリングに関する検討)を行った。

### 1) 再破過試験の意義

緩衝材には長期にわたる低透水機能をはじめとする人工バリア機能が期待されている。その機 能を低下させる可能性のひとつとして、ガスの破過による緩衝材の構造変化の残留(物理的な破 壊)が想定されている。この現象を試験により調査するためには、a)材料の構造的観点からは、 破過後の試験体を顕微鏡などで観察することで、ミクロな粒子構造データ(粒子間の隙間の大き さや連続性)に関する情報を得る方法が考えられ、b)人工バリアの透過性としての観点からは、 破過後の試験体の再冠水時の透水係数と再破過試験によるガス移行性の破過前後の差異を計測す る方法が考えられる。

今回は、透過特性値の変化の有無を試験により評価することとして後者を実施した。前者については、小規模モックアップ試験体からの試料採取時の試料のかく乱が懸念されたため、より小規模な試験体を対象として、破過後の試験体全体を観察する方が確実性が高いと考えて実施していない。また、令和3年度はモックアップ試験体からの試料採取を実施(練習と本採取の2回)したが、その際に試料採取によりどの程度試験後の状態を維持できるかの評価もおこない、前記a)の手法の採用可能性を検討した。

#### 2) 試験・解析計画

#### ① 小規模モックアップ再破過試験

上再破過試験(ガス移行試験)の対象となるモックアップ試験体は、図 4.3-1 に示す「小規 模モックアップ試験体及び試験装置」内にて圧縮・成型(試験体寸法:300mm×300mm×高さ 320mm)され、令和2年度に当該装置への注水過程とガス移行過程(飽和試験体へのガス注入) および再注水過程(ガス移行試験と再飽和)を経た飽和試験体であり、本業務では試験体中央か らの放射状のガス注入によって外側(各面)における排水や排出ガス量等の各種データを取得し



図 4.3-1 小規模モックアップ試験体及び試験装置

試験設備は、圧力調整型(調整レンジ:0~3.0 MPa)のガス注入装置による破過に至るまでの ガス圧計測、排出水量計測装置(計測レンジ:0~5,000 mL)・ガス排出速度計測装置(計測レン ジ:0~1,000 mL/min)によるガス移行に伴う各流体排出量の計測とした。また、配置した土圧 計(計測レンジ:0~3.0 MPa)の計測値変化を読み取ることにより、ガス移行に伴う試験体中の 応力変化(力学連成挙動)を評価した。

なお、試験体は包括的技術報告書(NUMO,2021)に示された緩衝材仕様[ベントナイト(ク ニゲルV1):ケイ砂(3号と5号ケイ砂を乾燥重量比1:1で混合したもの)=70wt%:30wt%] と同配合の材料(真密度2.7 Mg/m<sup>3</sup>)による圧縮成型体(全7層、各層の乾燥密度1.6 Mg/m<sup>3</sup>) である。

再破過試験(試験体へのガス注入)では、試験体の自己修復現象の観察を目的としたデータ取 得、気液二相流特性の把握に必要なデータ(ガス注入量・排出水量・排出ガス量等の経時変化) 及び力学特性の把握に必要なデータ(注入ガス圧・有効応力等の経時変化)を取得することとし た。

ガス移行試験の実施手順と取得データを表 4.3-2 に示す。

た。

4-137

手順 No.	取得データ
① 飽和供試体に背圧(2019年度の注水飽和試験時と同じ	・注水圧 [MPa] 及び背圧 [MPa]
注水圧=0.2 MPa)を載荷:2 日間程度	
② 背圧を維持した状態で供試体内側からガス圧(背圧と	・累積排水量及び累積排出ガス量
同値)を載荷	・ 単位時間 (min) 当たりの排出ガス
:その後、+0.1 MPa/週(7 日)程度を基本としたガス	流量
注入パターンにて昇圧し、ガスの排出(破過)が観測さ	・ガス注入圧 [MPa]
れるまでガス注入を継続	・有効応力(全応力-有効ガス圧)
⇒注入ガス圧の最大値は、試験容器の設計耐圧値(3.0	[MPa]
MPa) から供試体の初期有効応力を差引いた値まで (例	※有効ガス圧=ガス注入圧-背圧
えば、観測される初期有効応力が 0.4 MPa の場合は 2.6	
MPa まで)	
⇒安全面(試験室内酸欠防止)の観点から、破過直後にガ	
ス注入を遮断予定	
⇒同時に背圧載荷を遮断し、解体調査開始まで状態を維持	
する	

表 4.3-2 再破過試験時における試験手順と取得データ

なお、ガス注入パターンの詳細については以下のように検討した。

令和2年度のガス移行試験における注入パターンを図 4.3・2 に示す。図にあるように、当該パ ターンにおいて観測された破過圧(有効ガス圧)は0.6 MPa であった。令和3年度は、有効ガス 圧 0.3MPa 以降のガス圧の増加速度を緩和し、破過前の挙動をより詳細に観察するために、図 4.3・3 に示すパターンに変更した。ただし、実際のガス圧の昇圧に際しては、試験挙動を詳細に観 察し、本計画手順を基本としながらも実際の昇圧値を柔軟に設定することとした。

また、実施設では、破過が生じた後もガスが発生し続ける可能性もあるが、令和2年度の試験 では破過後迅速にガス注入を停止したが、令和3年度は破過後、試験の安全に影響しない範囲で ある程度注入を継続することとした。



図 4.3-2 令和2年度のガス注入パターン



図 4.3-3 令和3年度のガス注入パターン

### 2 解体調査

解体調査では、供試体の外観の観察を行うとともに、供試体の異方性・密度の不均質性等を分 析に資することを目的とし、状態変化を最小限に留めながら試料を採取することで、含水比等を 測定・整理した。

### (a) 試料採取予備試験

先の 1)①でも述べたように、ベントナイト混合土で構成される試験体から、試験中の膨潤拘束 状態を解除しつつ、破過試験後の状態(優先パラメータとして、含水比及び密度)をできるだけ 保持したまま分析用試料として採取することについては、参考とできる実施例が少ないことから、 手法の確認と習熟を兼ねて、次の手順で予備試験を実施することとした。

- a.小規模モックアップ試験と同じ配合の材料を使用して、反力治具内で模擬地盤を 2 層(50 mm/層)に分けて乾燥密度も小規模モックアップ試験と同じ pd=1.6 Mg/m<sup>3</sup>になるように作製
  - (寸法:W 300 mm/D 300 mm/H 100 mm)
- b. 模擬地盤作製時に用いた圧入盤を援用し、模擬地盤に複数本のシンウォールサンプラーを圧 入する。
- c. 模擬地盤より複数本のシンウォールサンプラーを取り出し、そのうち1本を無作為に選定したうえで、当該サンプラー内から試料を押出し回収する。
- d. 回収した試料の外観等を観察する(形状維持の安定性等)
- e. 上記以外の複数のサンプラーについては、サンプラー内より試料を定長ごとに押出してカットし、密度・飽和度等を測定することで、試料の軸方向に対する物性値の分布状況を確認する。

### (b) 小規模モックアップ試験体試料採取

試料採取予備試験の結果から、確認できた事項あるいはモックアップ試験体の試料採取におい て留意すべき点は下記の通りであった。

- 本方法により、大きな乱れ(特にサンプラーと試料との境界面)をおこすことなく、試料の採取が可能であることが確認された。
- ・ 試験体表面の乾燥が迅速に進むことが懸念されるので、モックアップ試験容器の上蓋を撤 去し、供試体表面(天端)をデジタルカメラ・顕微鏡等で手早く観察すること。

試料採取方法の概要を図 4.3-4 に示す。試料採取は、図 4.3-5 に示すように、試験体 4 エリア と中央の 5 本とした(中央は、ガス注入口があるため、深さはガス注入口上まで)。カットした各 試料の物性値(飽和度等)分析情報は、採取位置情報とともに図 4.3-5 の右下図に示す分割の考 え方で整理した。



図 4.3-4 小規模モックアップ試験体からの試料採取



図 4.3-5 小規模モックアップ試験体からの採取試料の位置毎の分類

(c) 解析評価

令和2年度同様、再破過試験の計測データを用いて、材料パラメータのフィッティングと試験 の再現解析を実施した。計測データを各面ごとに測定していること、ガスの注入は中央から放射 状に行ったことから、試験体に対してガス注入口を中心に6方向の3次元モデルに分割してそれ ぞれの面からの排水量を表現できるパラメータのフィッティングを先に行い、次に全エリアを統 合した3次元モデルによる再現性の評価をおこなった。6分割モデルの概要及び各面の名称を図 4.3-6に、統合した3次元モデルの概要を図 4.3-7に示す。



図 4.3-6 6 分割モデルの概要及び各面の名称



# 図 4.3-7 統合した 3 次元モデルの概要

# (3) 試験結果

# 1) 試験経過と全体の挙動

図 4.3-8 に全取得データ(累積排出ガス量を除く)の経時変化を示す。

なお、注入ガスの昇圧については、圧力変化の状況を観測しつつ、試験開始後 21 日目(7 週目) までは 0.1 MPa/週とし、以降は試験挙動を詳細に観察することを目的として、35 日目(5 週目) までは 0.1 MPa/2 週、77 日目(11 週目)までは 0.1 MPa/3 週とした。

本図に示す通り、77日目の昇圧時(有効ガス圧が0.6 MPaに到達時)に破過が発生した。

ここで、供試体内側(頂面)の有効応力の経時変化に着目すると、有効ガス圧(注入ガス圧-背圧)が 0.3 MPa に到達した 21 日経過以降に緩やかな漸減傾向が確認できている。

この挙動は、「有効ガス圧(注入ガス圧-背圧) > 有効応力(全応力-背圧-有効ガス圧)」の条件となったことに伴い、有効ガス圧が有効応力に打ち勝って間隙が押し広げられたことに起

因するものであると解釈できる。したがって、この時点より緩衝材中へガスが浸入を開始したものと推定できる。

その後、有効ガス圧が 0.6 MPa に到達した 77 日経過以降、供試体内側\_項面の有効応力(全応 カー間隙水圧-有効ガス圧)の経時変化が再び増加傾向に転じ、更にその2日後(79日経過後) に供試体左面(第2面)からの排水が卓越(急増)して破過が生じている。

特記すべき挙動は次の通り。

- 有効ガス圧 0.3MPa 以降のガス浸入による応力の減少はほぼすべての面で同時に観測されており、低下の勾配にも大きな差は見られない。
- 破過の発生とみられる排水量の急激な増加は、最初に試験体左面で発生しているが、全体の累積排水量は試験体前面の方が上回っている。
- ・ 累積排水量は、ガス注入当初より各面間での差が生じており、破過までこの傾向は変わら ない。



図 4.3-8 ガス移行試験で取得した全データ(累積排出ガス量を除く)の経時変化

# 2) 破過前後の詳細な挙動

取得データのうち、供試体の第2面(左側)付近の有効応力の破過前後の経時変化に、各側面 からの累積排水量の経時変化(破過発生時刻近傍の詳細)を併記したものを図 4.3-9 に、排出ガ ス流量を併記したものを図 4.3-10 に示した。このうち、特記すべき観測された挙動は次の通り。

試験体頂部(緑色)では、排水量の激減と入れ替わるようにガス排出量が急増している。

- 試験体前面(橙色)では、ほぼ一定のガス排出量の継続と累積排水量の増加がみられる。
   また、ガス排気量グラフにおいて短時間ではあるが、排水によるガス排出の阻害が観測されている。
- ・ 最初に破過が観測された試験体左面(灰色)の傾向は、試験体前面と類似しているが、破 過後の排水量の増加割合は前面よりも大きい。
- ・ 上記のほかの面については、顕著な排水及びガス排出は観測されていない。



図 4.3-9 供試体の第2面(左側)付近の有効応力および各側面からの累積排水量の経時変化 (破過発生時刻の近傍)



図 4.3-10 供試体の第2面(左側)付近の有効応力および各側面からのガス排出流量の経時変 化(破過発生時刻の近傍)

### 3) 破過後10時間注入を継続した場合の挙動

図 4.3-11 に、破過発生より 10 時間経過後までのガス排出流量の経時変化を併記したものを示 す。このうち、特記すべき観測された挙動は次の通りにまとめられる。

- ・ 左面(灰色)からのガス排出量の増加と頂面(緑色)からの排出量の減少が同時に発生している。
- 破過後2時間までの有効ガス圧(赤色)の変化と左面からのガス排出量の変化の連動が見られるものの、それ以降については有効ガス圧の低下に追随せず、内部の有効応力(黒色) 及び外面の有効応力の上昇と連動している。
- ・ 頂面からのガス排出量については、左面の挙動とは逆となっており、破過後2時間までは 内部のガス圧の低下と連動しているものの、それ以降は有効ガス圧の低下と同様の傾向を 示している。



図 4.3-11 供試体の第2面(左側)付近の有効応力および各側面からの時間当たりのガス排出 流量の経時変化(破過発生より10時間経過後まで)

# 4) 解体調査

前述のように、試料採取予備試験による試料採取技術の確認の後、解体調査による試料採取と 試料分析を行った。

まず、試験装置の上蓋を外し、目視により試験体の状態を調査した。上蓋撤去後の状況を図 4.3-12 に示す。その後、図 4.3-4 及び図 4.3-5 に示す手順で、試料を採取した。採取した試料は、 厚さ 20mm でカットし、分析に供した。ただし、ガス注入試験において最初に破過が発生し、排 水・ガス排出量が比較的多い左面に関係するサンプリング B 及び C については、より細分化した 10mm で切断、他の D 及び E についても、中部〜上部については、ガス移行の状況を詳しく調 査するために 10mm 厚さで切断した。また、試験体製作時の打ち継ぎ面に相当する部位は、打ち 継ぎ面の状況を確認するために、打ち継ぎ面を中心に 20mm の厚さで切断した。切断計画を図 4.3-13 に示す。

シンウォールサンプラーで採取した試料をさらに図 4.3-14 に示すように細分化して、ガス注 入口から外面に向けたパラメータの分布を取得することとした。



図 4.3-12 上蓋部の撤去状況と試験体(頂面)の状態



図 4.3-13 採取試料の切断計画



図 4.3-14 採取した試料の細分化

# 5) 試料分析

# ① 試験後の含水比の分布

ガス移行に伴い、ガスが通過した経路の含水比が低下する可能性がある。したがって、ガス移 行経路を推定するために、採取試料の含水比を詳細に調査した。

図 4.3-15 及び図 4.3-16 に、採取した試料の含水比分布を整理した結果を示す。

両図とも、供試体中のガス移行に伴っていると思われる含水比分布(外周面側からガス注入面 側にかけて低含水比になっている状況)が見られるが、特に図 4.3-15 より、左面側(前面寄りの B部)と頂面(A部)で、含水比が相対的に小さい(25-26%以下)領域が多く見られた。再破過 試験での評価結果(主に左面で破過が生じた可能性)と連動していると考えられる。頂面(A部) で含水比が相対的に小さい(25-26%以下)領域が多く見られたことも、図 4.3-10 や図 4.3-11 に 示されるように頂面からもガス排出挙動が観測されたという評価結果と連動していると考えられ るが、頂面(A部)での含水比に関しては左面側(前面寄りのB部)よりもさらに小さい。これ は重力の影響によるもので、気体は相対的に供試体上方へ、液体は相対的に下方へと移動しやす くなっているのではないかと考察した。



図 4.3-15 採取試料の含水比分布(B-A-D 方向)



図 4.3-16 採取試料の含水比分布(C-A-E 方向)

# ② 乾燥密度及び飽和度

ガス移行試験の結果、試験体の各面の間で、排水あるいはガス排出量に大きな差が生じたこと から、試験体に不均質性が内在すると考えられる。そのため、ガス移行に影響する密度及び飽和 度を調査することとした。密度を精度よく計測するためには、試料の体積をできるだけ正確に計 測する必要があるが、ベントナイトが膨潤性を有していることから、数多くの試料の体積を膨潤 前に同時に計測することが困難と考えられたので、今回は打ち継ぎ目を含む試料8個と中央天端 の蓋に接した試料1個の合計9個の密度を計測することとした。 体積の計測は、図 4.3-17 に示す 3D スキャナにより実施した。



図 4.3-17 体積の計測に使用した 3D スキャナ

これら 9 試料の体積測定結果と含水比測定結果をもとに算定した乾燥密度値を表 4.3-3 に示す。

1.		日小山別と直及い北床	山及并足迴
試料名	体積測定值(cm <sup>3</sup> )	含水比測定值 (%)	乾燥密度算定值(Mg/m³)
A-10 層目	79.84	26.27	1.55
B-21 層目	128.12	25.70	1.56
B-12 層目	128.33	26.99	1.53
C-21 層目	122.38	25.56	1.56
C-12 層目	129.39	26.70	1.53
D-13 層目	130.66	26.09	1.54
D-4 層目	128.87	26.71	1.54
E-13 層目	126.98	26.00	1.57
E-4 層目	129.15	26.12	1.56

表 4.3-3 採取試料の体積・含水比測定値及び乾燥密度算定値

表 4.3-3 に示した通り、各部位間で大きな密度差は無く、供試体内は比較的均質な密度分布で あった。このため、採取試料の乾燥密度は、計測対象試料のうち、上部位置継ぎ目より上層は上 部打ち継ぎ目と同じ値、下部打ち継ぎ目より下層は下部打ち継ぎ目と同じ、打ち継ぎ目間は状下 部打ち継ぎ目の乾燥密度の平均値とした。この密度分布を基に含水比を用いて飽和度を計算した 結果を図 4.3-18 及び図 4.3-19 に示す。

各図とも、供試体中のガス移行に伴っていると思われる飽和度分布(外周面側からガス注入面 側にかけて低飽和度になっている状況)が見られる。特に図 4.3-18によれば、左面側(前面寄り の B 部)と頂面(A 部)で、飽和度が相対的に小さい(84-88%以下)領域が多く見られたこと から、ガスの排出挙動や移行特性に関して、含水比分布の項で考察したのと同様の傾向が存在す ることが飽和度分布からも言える。

また図 4.3-19 では、低飽和度領域が主にガス注入面の近傍のみに集中している。また、A部全

体の飽和度が低いことにも留意すべきである。



図 4.3-19 飽和度分布状況(試料 C-A-E 方向の分布)

# (4) 解析評価

# 1) モデル分割の考え方

破過試験では、5 つの面からの排水量や排出ガス量が観測されており、面ごとにばらつきが大きい結果が得られており、試験体内での不均質性が示唆された。その不均質性の分割領域として、 ベントナイトのパラメータを逆解析により同定していくに当たり、令和2年度に実施した検討と 同様に、頂部と側部(前部、後部、左部、右部)の格子モデルを構築し、各エリアは均質と仮定 し、面ごとのデータを個別に用いた再現(パラメータ同定)を試みた。

パラメータ同定後、各エリアを統合してモックアップ試験系の三次元モデルを作成し、同定され たパラメータを各エリアに与え、再現解析を試みた。令和2年度の検討では、側部を四つに分け て解析した場合、統合三次元モデルに適用する際に底部も4つに分割されることになり、試験系 の作成状況(下から積み重ねて試験体を作成している)から鑑みても、底部に大きく不均質性が 生じることは想定しにくいとの考えから、底部に対しては、試験体全体が均質と仮定し、総排水 量を再現したパラメータを適用することとして検討を実施した。しかしながら、令和3年度の再 破過試験の結果を見ると、底部を含んでいる後面と右面からは有意な排水が生じていないことか ら、令和2年度と同様の方法で進めると、後面と右面についても底部からの排水が生じてしまい、 有意な排水が生じないという実測データを再現することが困難となることが予想された。そのた め、令和3年度は、底部からも排水が有意に起こっていないものと仮定して検討を進めた。

## 2) 分割エリアごとの逆解析

解析コードには多相多成分流体を対象とした汎用地圏流体シミュレータ GETFLOWS (General- purpose Terrestrial fluid-FLOW Simulator)を用いた。また、逆解析には、米地質調査 所により公開されている汎用逆解析プログラム UCODE 2014 を用いた。

初期条件は、全域に対して 0.3 MPa の圧力を与え、完全に飽和した状態とした。

注入層の内側に試験と同じ段階昇圧条件の固定ガス圧を与え(試験開始後7日、14日、21日、 35日、56日、77日に0.1 MPa ずつ昇圧)、排出層は初期圧力による定圧条件として境界条件を 設定した。

試験の時系列経過をシミュレートした解析結果を示す。







図 4.3-21 前面における累積排水量の再現結果



図 4.3-22 左面における累積排水量の再現結果

ー連の検討を通じて同定されたパラメータを表 4.3・4 に示す。「⇒」で書かれた下段の数値が令 和3年度検討において同定されたもので、参考のために上段に令和2年度の検討で同定された値 も併記している。水相およびガス相の相対浸透率曲線と毛細管圧力曲線を図 4.3・23 及び図 4.3・24 に示す。それぞれの図中には、比較のために、平成 30 年度検討において実施されたモッ クアップ試験と同一材料を用いた要素試験の再現解析によって同定された 2 つのパラメータ A、 B についても示した。これらを見ると、水相およびガス相の相対浸透率曲線については、どのエ リアにおいてもほぼ同様の曲線が得られている。絶対浸透率についても同定された値は、6.447× 10<sup>-20</sup>~2.141×10<sup>-19</sup> (m<sup>2</sup>)と最大値は最小値の3倍程度の幅に収まる結果となった。一方で、毛細 管圧力については、エリアで大きく異なる曲線が得られている。令和3年度の再破過試験におい ては、頂部、後面、右4面で有意な排水が生じていないといった挙動が見られており、排水が確 認されている前面と左面についても大きく排水量が異なる結果となっており、そのことに起因し て得られた毛細管圧力曲線の異なったものと解釈される。また、同定された前部と左部の毛細管 圧力は、平成30年度検討において実施されたモックアップ試験と同一材料を用いた要素試験の 再現解析によって同定されたものにやや近づく結果となった。

供試体	底部	頂部	前部	後部	左部	右部
			(第1部)	(第3部)	(第2部)	(第4部)
$K_0(m^2)$	0.010.10.00	$1.144 \times 10^{-19}$	9.043×10 <sup>-20</sup>	$6.364 \times 10^{-20}$	6.364×10 <sup>-20</sup>	$1.212 \times 10^{-19}$
	9.018×10 <sup>20</sup>	$\Rightarrow 9.018 \times 10^{-20}$	$\Rightarrow$ 2.141×10 <sup>-19</sup>	$\Rightarrow$ 9.018×10 <sup>-20</sup>	⇒6.447×10 <sup>-20</sup>	$\Rightarrow 9.018 \times 10^{-20}$
$\varPhi_0(\cdot)$	0.41185	0.41185	0.41185	0.41185	0.41185	0.41185
$C_r(1/\text{Pa})$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$
$S_{\scriptscriptstyle WT}(-)$	0.00,700	0.008081⇒	0.006647	0.002508	0.002508	0.01632
	0.02589	0.02589	$\Rightarrow 0.01837$	$\Rightarrow 0.02589$	⇒0.01216	$\Rightarrow 0.02589$
$S_{gr}(\cdot)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$n_w(\cdot)$	1.906	1.843	1.883	1.832	1.832	1.842
		$\Rightarrow$ 1.906	$\Rightarrow$ 1.906	$\Rightarrow$ 1.906	$\Rightarrow$ 1.793	$\Rightarrow$ 1.906
$n_g(\cdot)$	7.438	6.883	7.321	6.705	6.705	7.110
		$\Rightarrow$ 7.438	$\Rightarrow 6.318$	$\Rightarrow$ 7.438	$\Rightarrow$ 5.438	$\Rightarrow$ 7.438
$D_{\rm c}({\rm MD}_{\rm o})$	0.2478	0.2398	0.2439	0.3344	0.3344	0.2379
$P_{\theta}(\text{MPa})$	⇒0.7000	⇒0.7000	$\Rightarrow 0.1533$	⇒0.7000	$\Rightarrow 0.4186$	⇒0.7000
<i>n</i> <sub>c</sub> (-)	2.388	2.412	2.467	2.528	2.528	2.554
	$\Rightarrow$ 10.00	$\Rightarrow$ 10.00	$\Rightarrow$ 1.501	$\Rightarrow$ 10.00	$\Rightarrow$ 1.504	$\Rightarrow$ 10.00
<i>C</i> (-)	_	_	_	_	$5.0 \times 10^{7}$	
					$\Rightarrow$ 1.0×10 <sup>8</sup>	
n (-)	_	_	_	—	1.0	_
F (-)	—	—	—	_	1.0	—
Ps(MPa)			_	_	0.275	
	_	_			⇒0.338	_

表 4.3-4 モックアップ再破過試験の逆解析によって同定されたパラメータ



図 4.3-23 同定された液相(左図)及び気相(右図)の相対浸透率曲線



図 4.3-24 同定された毛細管圧力曲線

# 3) 統合された3次元モデルによる再現解析

構築した三次元モデルに対して、逆解析で同定されたパラメータを区分した領域にそれぞれ適 用し、統合三次元モデルによる再現解析を試みた。累積排水量(上)及び後面からの排水量の再 現結果を示す。これらの結果を見ると、計算された総累積排水量が観測と比較してやや過大評価 となる結果が得られた。各エリアからの累積排水量の再現結果を見ると、有意に排水が確認され ている前面と左面については、エリア毎に実施した逆解析結果とほぼ同等の結果を得ることがで きている。一方で、有意に排水が確認されなかった、頂部、後面、右面において、エリア毎に実 施した再現解析結果よりも、累積排水量が多くなる結果となっており、これに起因して総累積排 水量がやや過大評価する結果となっていることが分かる。

後面における累積ガス流入量の計算結果を示す。これらを見ると、これらのエリアにガスが侵入することによって排水が生じていたわけではないことが分かる。これは、有意に排水が確認された前面と左面において、ガスが侵入することによって、相対的に水圧がその他のエリアよりも高くなり、前部や左部からほかのエリアに水の流入が発生し、頂部、後面、右面からも排水するようになったと解釈される。

以上より、ガス侵入に対しては、毛細管圧力の設定によって、それを抑制することができてい たが、水の流動を抑制したものと比較するために、頂部、後面、右面および底部の絶対浸透率を 1桁小さくした解析を実施した。

この検討による全体及び後面からの累積排水量の再現結果を示す。これらの結果を見ると、頂部、後面、右面で有意な排水が起こらないように改善し、全体の累積排水量も実測データと良く 整合する結果を得ることができた。統合三次元モデルによる再現解析から最終的に同定されたパ ラメータを表 4.3-5 に示す。



図 4.3-25 統合3次元モデルによる全体(上)及び後面からの累積排水量の再現解析結果

供試体	底部	頂部	前部	後部	左部	右部
			(第1部)	(第3部)	(第2部)	(第4部)
$K_{0}(\mathrm{m}^{2})$	0.010×10-21	$1.144 \times 10^{-19}$	9.043×10 <sup>-20</sup>	6.364×10 <sup>-20</sup>	$6.364 \times 10^{-20}$	1.212×10 <sup>-19</sup>
	9.018×10 <sup>21</sup>	$\Rightarrow$ 9.018×10 <sup>-21</sup>	$\Rightarrow$ 2.141×10 <sup>-19</sup>	$\Rightarrow$ 9.018×10 <sup>-21</sup>	$\Rightarrow$ 6.447×10 <sup>-20</sup>	$\Rightarrow 9.018 \times 10^{-21}$
φ <sub>0</sub> (-)	0.41185	0.41185	0.41185	0.41185	0.41185	0.41185
$C_r(1/Pa)$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$
$S_{\scriptscriptstyle WT}(\cdot)$	0.00700	0.008081	0.006647	0.002508	0.002508	0.01632
	0.02589	$\Rightarrow 0.02589$	$\Rightarrow$ 0.01837	$\Rightarrow 0.02589$	$\Rightarrow 0.01216$	$\Rightarrow 0.02589$
$S_{gr}(\cdot)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$n_w(\cdot)$	1.906	1.843	1.883	1.882	1.882	1.842
		$\Rightarrow$ 1.906	$\Rightarrow$ 1.693	$\Rightarrow$ 1.906	$\Rightarrow$ 1.793	$\Rightarrow$ 1.906
m (r)	7.438	6.883	7.321	6.705	6.705	7.110
$n_g(-)$		$\Rightarrow$ 7.438	$\Rightarrow 6.318$	$\Rightarrow$ 7.438	$\Rightarrow$ 5.438	$\Rightarrow$ 7.438
Po(MPa)	0.2478	0.2398	0.2439	0.3344	0.3344	0.2379
	⇒0.7000	⇒0.7000	$\Rightarrow 0.1533$	$\Rightarrow 0.7000$	$\Rightarrow 0.4186$	⇒0.7000
<i>n</i> <sub>c</sub> (-)	2.388	2.412	2.467	2.528	2.528	2.554
	$\Rightarrow$ 10.00	$\Rightarrow$ 10.00	$\Rightarrow$ 1.501	$\Rightarrow$ 10.00	$\Rightarrow$ 1.504	$\Rightarrow$ 10.00
С(-)	_		_	_	$5.0 \times 10^{7}$	
					$\Rightarrow$ 1.0×10 <sup>8</sup>	
n (-)	_	_	_	_	1.0	_
F(-)	_	_	_	_	1.0	_
$P_s$ (MPa)	_	_	_		0.275	
					$\Rightarrow 0.368$	_

表 4.3-5 統合三次元モデルによる再現解析から最終的に同定されたパラメータ



図 4.3-26 後面における累積ガス流入量





(5) 考察

# 1) 小規模モックアップ試験結果

① 試験経過と全体の挙動

図 4.3-8 に示すように、有効ガス圧 0.3MPa 以降のガス注入口位置での、時間経過に伴う有効 応力の減少は、ガスが試験体の中に徐々に浸入しつつある状況を表している。原則としてガス注 入口を中心に、どの方向にも同じガス圧が作用している(各面の有効応力の減少値はほぼ同じ) が、各面からの排水量・ガス排出量、破過の発生の有無、破過後の試料分析による含水比など、 全てにわたって各方向へ均等にガスが浸入していないことを示している。このことは、本試験体 のように注意深く製作した場合でも、結果としてのガス移行特性に差が生じていることを示して いる。

上下・左右方向の差異については、試験体の特性以外に重力による影響も考えられることから、 試験体の特性のみにその理由を求めることはできないが、水平方向各面での結果の違いは別の理 由を考える必要がある。

その観点から、令和3年度は後述のように異方性あるいは不均質性に着目した解析手法の検討 に着手した。

#### ② 破過前後の詳細な挙動

図 4.3-9 より、有効ガス圧が 0.6 MPa に到達した 77 日経過以降、供試体内側\_項面の有効応力 (全応力-背圧-有効ガス圧)の経時変化が再び増加傾向に転じた後、その 2 日後(79 日経過 後)に供試体左面からの排水が卓越して破過(ガス排出)が生じたことが確認できる。

この挙動も、当該部分において「有効ガス圧(注入ガス圧-背圧) > 有効応力(全応力-背 圧-有効ガス圧)」の条件となったことで供試体へのガス浸入が始まり、有効ガス圧が有効応力に 打ち勝って間隙が押し広げられたことに起因するものであり、供試体内側(頂面)の有効応力の 経時変化に伴って確認できた際の挙動と同様である。

図 4.3-10 より、第 2 面(供試体左側)からのガス排出が卓越して破過が発生していることが 分かり、その後、第 1 面(前面)と頂面からのガス排出(気相流)を確認することができた。

以上により、供試体中に浸入したガスは、供試体中をほぼ均等に移行したものと考えられるが、 このうちの一部が第2面(左面)付近方向へ卓越的に移行していき(供試体中に存在し得る水平 方向の施工継目に沿った移行等)、当該面付近の間隙水(かつ供試体を取り巻くポーラスメタル内 の間隙水の一部)を押し出した後、ガスの放出(破過)に至った可能性があると考える。その現 象とほぼ同時に、第1面(右面)側と頂面側にも移行していたガスが当該面の間隙水(かつ供試 体を取り巻くポーラスメタル内の間隙水の一部)を押し出すことで、ガスの排出に至ったものと 考える。

### ③ 破過後 10 時間注入を継続した場合の挙動

図 4.3-11 より、破過発生より 10 時間経過後までの挙動を見ると、頂面における有効ガス圧の 低下に伴い、破過直後は卓越していたガス排出流量が低下しているが、有効ガス圧が一時的に再 度上昇することによってガス流量が増加し、定常に至っている。一方、左面においては有効ガス 圧の再上昇に伴って一時的にガス排出流量が増加していることが確認できるが、その後の頂面か らのガス排出流量の増加と有効ガス圧の低下が見られており、ガス排出流量も減少し、定常に至 っている。両面からの定常化したガス排出流量を比較すると左面の方が上回っていることから、 主要な破過経路としては左面である可能性が高く(頂面における移行経路は閉塞状態に近づきつ つ)、当該面からのガス放出が継続したものと考える。

これらの破過後の詳細な挙動から、小規模モックアップ試験においては、ガス移行に伴うガス 圧の低下、それに伴う飽和度の上昇(復水)、飽和度の上昇に伴うガス圧の再上昇というような相 互に影響する事象が繰り返されたと考えられ、処分施設においても同様に、最終的にガス発生量 と外部からの地下水の浸入のバランスが成立するものと考えられる。

# 2) 採取試料の分析

### ① 試験体頂面

図 4.3-11 に示すように、試験体頂面からは左面に次ぐ多くのガスが排出されており、図 4.3-10 に示すように特に左面の破過発生直後には急激なガス排気量の増加が観測されている。この状況

から、頂部にガス排出の痕跡が残っている可能性を予測したが、上蓋撤去後の調査の結果、頂面 には異常は観察されていない。また含水比の分析結果から、ガス注入口から頂面にかけての領域 の含水比が大きく低下していることがわかっており、間隙水の復水による亀裂などの修復は生じ ていない可能性が高い。ガス排気量が多いにもかかわらず、頂面からの排水量が極めて少ないこ とからも水が隣接領域から戻っていないことがわかる。

このことから、重力の影響によりガスが上方、水が下方へ移動してガスが移動しやすい場が生 成されたことに加えて、目視では観察できない微小なガス流路が、ガス圧により数多く分散生成 している可能性も考えられる。その観点から、後述の不均質性の検討において、微小亀裂を考慮 できる解析モデルの導入を試行することとした。

### 2 含水比

先のも述べたように、頂面側の含水比が低い現象については重力が影響している可能性が高い が、B~E 試料のうち、A に隣接する上部の含水比も比較的低い値を示していることから、ガス 注入口から頂面にかけての低含水比への移行は、破過により急激に生じたのではなく、ガス注入 過程で緩速的に進行した可能性もある。それは、有効ガス圧が 0.3MPa に上昇した段階でガスが 試験体内へ侵入を始めて一定速度で継続した現象と関連があるのではないかと考える。

再破過試験前より試験中を通じて背圧により 0.2MPa の水圧が負荷されているにもかかわらず、 図 4.3-15 及び図 4.3-16 に示すように、試験後の含水比にはコントラストが生じている。特に低 含水比領域が、B~E 試料のガス注入面より上方の水平方向に拡大していることが、ガスの移行 方向を示唆している。試験体の製作方法以外にも、この現象も試験体の異方性影響の検討をおこ なった理由である。

全般的には、試験体の施行継面における低含水比領域の拡大は顕著ではないが、試料 C、E で は上部施工継面で拡大の傾向が観察されており、この影響については今後も留意すべきである。

### ③ 飽和度

飽和度算定のデータとなる乾燥密度については、飽和度計算対象要素に対してデータ数が少な く、参考データとして扱うべきと考えるが、乾燥密度は全体的に差異が極めて小さいものの、間 隙率の低い試験体では、図 4.3-18 及び図 4.3-19 に示すように、飽和度への影響は小さくない。 飽和度は図 4.3-23 のような二相流パラメータを見てもわかるように、相対浸透率への影響が

大きい。本試験体の破過試験後の飽和度の計算値(0.8~1.0)によれば、液相の対浸透率が大き く変化する領域に該当するとともに、気相の浸透率は極めて小さいことがわかる。これは、図 4.3-24に示す毛細管圧力が大きく減少する領域でもあるため、この近傍の飽和度に影響する間隙 率、含水比が二相流の挙動に大きく影響することがわかる。そのため、解析コードにおけるこの 領域の二相流パラメータの取り扱い(例:VGモデル)は極めて重要である。

### (6) 二相流評価モデルの改良

令和2年度に実施した小規模モックアップ試験の結果では、6面から排出される水あるいはガスの量は均等(あるいはそれに近い値)試験体の透過特性に不均質性(異方性あるいは/及びばらつき)が存在する可能性が示唆された。これまでのガス移行解析では前述のように、小規模モックアップ供試体を6分割し、その領域間のパラメータの違いを不均質性として扱ったが、この方法では破過が偏向して発生することの評価が困難であり、二相流評価モデルの見直しが課題となった。以下では、この改良について令和3年度試みた3つの方法についての検討結果を述べる。
### 1) 解析モデル改良の要点

令和2年度より、小規模モックアップ試験体全体を等方等質と仮定したモデルでは表現は難し いと考え、前記のように全体を6分割してそれぞれが互いに独立した(ただし各分割領域内は等 質)透過特性を有する(つまり6領域間で不均質性がある)と考えて評価を実施した。

令和3年度より、解析モデルを改良することにより、解析による小規模モックアップ試験での 破過現象の評価を、下記のような着目点を考慮することで、より試験結果に近づけることを試行 した。

- a.試験体の製作方法(水平方向の圧縮)により、水平方向に比べて鉛直方向の透過性が低い可 能性を表現するために、試験体に異方性を考慮する。
- b.ガスの破過現象を、多孔媒体の空隙における間隙水圧、膨潤圧及びガス圧のバランスにより 気相液相が移動するという、多孔媒体中の流れの拡張のみで説明するのではなく、ガス圧に よる媒体の構造変化も併せて考慮することで説明性を向上する。
- c.試験体の部位ごとに透過特性のばらつきが生じている可能性を表現するために、モデルの部 位(たとえば分割された要素)ごとに透過特性を変えることで不均質性を考慮する。

### 2) 異方性の考慮

ここでは、透過特性に異方性を考慮した小規模モックアップ試験の再現解析を実施することとして、解析モデルを構成する各格子単位でのガス移行特性(絶対浸透率)の異方性等(X・Y・Z 方向での異なる特性値等)を考慮し、ガス移行試験(モックアップ供試体へのガス注入)で観測 される供試体各面からの排水挙動(気液二相流挙動)を再現対象とした、気液二相流解析コード (GETFLOWS)を用いた解析評価手法の導入・適用性について検討することとした。

### ① 異方性の考え方

試験体の製作方法を反映した異方性の評価ということから、試験体全体について鉛直方向の透 過特性が水平方向よりも小さい影響を検討する。ここでは、3次元のモデル要素すべてに対して、 気液移行特性への影響が最も大きい、絶対浸透率について鉛直方向の値を水平方向より小さくす ることで影響を評価する。

#### 2 解析モデル

解析モデルは、先に「(2)4)①(c)結合された3次元モデルによる再現解析」において実施した3 次元モデルによりフィッティングされたパラメータに基づき、鉛直方向の絶対浸透率を水平方向の1/10とする。その他の解析領域及び要素分割についても同様とする。

#### 3 解析結果

解析により得られた累積排水量及び前面からの累積排水量の再現結果を示す。これらの結果か ら、累積排水量の総量については異方性を考慮することによって絶対浸透率の調整を行わなくて も、良く再現する結果を得ることができている。また、頂面からの排水量についても、鉛直方向 の流動が抑制されたことによって、有意な排水が起こっていない現象を再現することができてい る。一方で、前面や左面については、鉛直方向の流動が抑制されてしまったために、上下層から ガス透過層(低含水比層)への水の供給が制限され、累積排水量がやや少なくなる結果となった。 また、後面と右面についても同様の理由によって、前部や左部の鉛直方向からの流動が抑制され た分の水の流入が発生し、排水が起こる結果となった。

以上の検討より、異方性の存在を否定する結果とはならなかったが、供試体全域において異方



図 4.3-28 絶対浸透率の異方性を考慮した場合の全体(上)及び前面からの累積排水量の再現 解析結果

# 3) 微小亀裂モデルの導入

ここでは、ガス圧による移行媒体の構造変化として、ガス圧により土粒子間が拡大して微小な 亀裂が発生する、あるいはより拡大することで、多孔媒体としての流れと亀裂媒体としての流れ を併せ持つ移行場を想定する。以下で述べるような「Fracture aperture model(亀裂開口幅依存 絶対浸透率モデル、ここでは、微小亀裂モデルと呼ぶ)を導入し、解析コードは、このようなモ デルが使用可能な力学連成が可能な解析コード CODE\_BRIGHT とする。

# ① 微小亀裂及び水分特性の考え方

亀裂の生成、開口は次の式で表現される (Damian, 2020)。

$$k = k_{matrix} + \frac{b^3}{12a}, \quad b = b_0 + \Delta b \le b_{max}, \quad \Delta b = a\Delta\varepsilon = a(\varepsilon - \varepsilon_0)$$
(4.3-1)  

$$= \zeta = k \zeta_{\infty}$$

k :媒体中に生じた亀裂の絶対浸透率(m<sup>2</sup>)
 ko :初期の絶対浸透率(m<sup>2</sup>)
 k matrix :媒体のマトリックスの絶対浸透率(m<sup>2</sup>)
 a :モデルパラメータ(m)
 b : 亀裂の開口幅(m)
 bo :初期の亀裂開口幅(m)
 Δb :初期亀裂開口幅からの増分(m)
 bmax : 亀裂の最大開口幅(m)
 ε : ひずみ(-)

- *ε*₀ :初期ひずみ(-)
- *△ε* :初期ひずみ値からの増分(-)

当該モデルでは、要素内に発生する亀裂開口幅を等価な一つの開口幅と仮定し、その仮定した 亀裂の亀裂開口幅に依存した透過性を考慮することが可能である。

なお、透過性が変化することによる水分特性変化 P についても、開口変化による絶対浸透率の 変化率の三乗根と van Genuchten モデルの P<sub>0</sub> との比によって表現することが可能である (Damian,2020)。

$$P = P_0 \frac{\sqrt[3]{k_0}}{\sqrt[3]{k}}$$
(4.3-2)

# ② 亀裂パラメータ・解析ケース

前述のモデルパラメータのうち、「亀裂間隔 a (m)」を図 4.3・29 に示す既往の研究成果 (Romero ら、2013)を基に、緩衝材の各構成材料の間隙の大きさとして、Case1 (マクロポア (砂の間隙 相当)ケース)、Case2 (ミクロポア+マクロポア (ベントナイトと砂の閾値相当)ケース)、Case3 (ミクロポア (ベントナイトの間隙相当)ケース)と設定した。またその他、「最小亀裂開口幅 b0 (m)」をスメクタイトの層間相当を基準として、感度解析を実施した。

表 4.3-6 に解析ケース (9 ケース) を示す。

	bo			
	1	2	3	
Case1	スメクタイト	スメクタイト	スメクタイト	
マクロポア	層間相当	層間相当×2.5 倍	層間相当×5.0 倍	
Case2	スメクタイト	スメクタイト	スメクタイト	
ミクロポア+マクロポア	層間相当	層間相当×2.5 倍	層間相当×5.0 倍	
Case3	スメクタイト	スメクタイト	スメクタイト	
ミクロポア	層間相当	層間相当×2.5 倍	層間相当×5.0 倍	

表 4.3-6 亀裂開口幅の感度解析ケース



Entrance pore size (nm)

図 4.3-29 水銀圧入試験による細孔径分布 (Romero ら、2013)

# ③ 解析モデル

当モデルの試験結果のシミュレーションへの適用事例は少ないため、当モデル導入の妥当性を 評価するために、ここでは、第一段階として小規模モックアップ試験体より小型で構造が単純な、 平成 30 年度に実施した要素試験(原環センター,2019)の再現解析をおこなう。供試体形状(直 径 60mm×高さ 25mm)を解析対象とし、軸対称にてモデル化(要素数 80、節点数 99)した。 解析モデルを図 4.3-30 に示す。赤丸は解析結果を整理(図 4.3-31 及び図 4.3-32)する際の評価 点を示す。



図 4.3-30 軸対象解析モデル及び出力点

# ④ 解析条件

本再現解析における境界条件を表 4.3-7 に示す。解析モデル底面の境界条件は、平成 31 年度の要素試験の試験条件と同様に、間隙空気圧を2日に0.1MPaごと段階的に上昇させる設定とした。

	境界条件	
- 上学	法線方向	固定
<u>Л</u> <del>Г</del>	接線方向	自由
	上面	排水境界
流体	側面	非排水境界
	底面	水圧固定境界、間隙空気圧は段階載荷

表 4.3-7 境界条件

二相流特性パラメータ及び力学特性については、平成 31 年度の要素試験において実施した逆 解析により得られた値を用いた。微小亀裂モデルで使用した亀裂開口幅のパラメータを表 4.3-8 に示す。

本検討における初期飽和度は供試体が飽和した状態を模擬するために 100%と設定した。また、 初期応力として飽和時の最大膨潤圧  $\sigma_z=\sigma_r=\sigma_\theta=0.719$  MPa ( $\sigma'=0.619$  MPa) を与えた。

	スメクタイト層間相当	スメクタイト層間相当	スメクタイト層間相当
		imes 2.5	imes 5.0
	Case1-1	Case1-2	Case1-3
	a=5.0×10 <sup>-4</sup>	a=5.0×10 <sup>-4</sup>	a=5.0×10 <sup>-4</sup>
Case1 シリーズ	$b_0=2.0 imes 10^{-9}$	$b_0=5.0 imes 10^{-9}$	$b_0=1.0\times 10^{-8}$
マクロポアケース	$b_{max}=5.0 \times 10^{-8}$	$b_{max}=5.0 \times 10^{-8}$	$b_{max}=5.0 \times 10^{-8}$
	$\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-4}$	$\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-4}$	$\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-4}$
	K=5.38 $\times 10^{-20}$	K=5.38 $\times 10^{-20}$	K= $5.38 \times 10^{-20}$
	Case2-1	Case2-2	Case2-3
	$a=5.0\times10^{-5}$	$a=5.0\times10^{-5}$	$a=5.0\times10^{-5}$
Case2 シリース	$b_0=2.0 imes 10^{-9}$	$b_0=5.0 imes 10^{-9}$	$b_0=1.0 \times 10^{-8}$
マクロホティミクロポアケーフ	$b_{max}=5.0 \times 10^{-9}$	$b_{max}=5.0 \times 10^{-9}$	$b_{max}=5.0 \times 10^{-9}$
	$\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-4}$	$\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-4}$	$\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-4}$
	K=5.38×10 <sup>-20</sup>	K=5.38×10 <sup>-20</sup>	K=5.38×10 <sup>-20</sup>
	Case3-1	Case3-2	Case3-3
	a=5.0×10 <sup>-6</sup>	a=5.0×10 <sup>-6</sup>	a=5.0×10 <sup>-6</sup>
Case3 シリーズ	$b_0=2.0 imes 10^{-9}$	$b_0=5.0 imes 10^{-9}$	$b_0=1.0\times 10^{-8}$
ミクロポアケース	$b_{max}=5.0 \times 10^{-10}$	$b_{max}=5.0 \times 10^{-10}$	$b_{max}=5.0 \times 10^{-10}$
	$\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-4}$	$\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-4}$	$\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-4}$
	$K=5.38 \times 10^{-20}$	$K=5.38 \times 10^{-20}$	K=5.38 $\times 10^{-20}$

表 4.3-8 亀裂開口幅パラメータ

## ⑤ 解析結果

全解析ケースの、有効ガス圧、ガス注入試験の合計排水量の実測値及び解析値を図 4.3-31 及 び図 4.3-32 に示す。こ解析上の流量は、評価点における流速と流出面積を乗じて、流量としてい る。解析の結果、流出面(モデル上側面)における流速は、評価点の値とほぼ同じ値となったた め、評価点における流速は代表性があると判断した。

何れのケースにおいても実験結果よりも解析結果の方が排水量は少ない結果となった。これは、 3 日程度までの排水が表現できていないことが原因であると言える。この時刻における排水は, 注入されるガス圧によって供試体が圧密されることによる排水と考える。よって、解析における モデル底面の力学境界条件を応力固定等にして、膨潤圧に加えて載荷されるガス圧を全応力とし てモデル底面に載荷すれば表現できるものと考える。

また、パラメータの感度解析を行う(パラメータ a や b を変更する)と、排水挙動への影響も 大きい。そのため、パラメータの設定時は亀裂部を基に設定するだけではなく、基質部の透過性 も含めた設定が必要と考える。





図 4.3-32 合計排水量の比較(Case3)

## 4) 試験体の不均質性のモデル化

試験体だけでなく、実施設においても緩衝材が完全に均質という状況を達成するのは困難と考 えられる。ここでは、液体・気体の透過特性に大きく影響する、移行媒体の間隙率を対象に、不 均質性をモデル化する手法について検討し、今後不均質性を考慮する場合の参考とする。

## ① 不均質性の考え方

間隙率がばらつく原因としては、緩衝材に使用される材料(例:ベントナイト混合土)に不均 質性がある場合、施工時あるいはブロックなどの製造時の施工方法や圧縮力に不均質性があり、 結果として間隙率に不均質性が生じる場合などが挙げられる。

この不均質性を解析モデルへ反映する場合の手順としては、不均質性を考慮すべき特性値(本 解析の場合は間隙率)を選定し、その分布範囲を設定するとともに、不均質性の分布特性(確率 分布など)、その特性値の不均質が生じる法則を決定する。

ここでは、緩衝材は適切に製造管理がなされたとして材料の不均質性は考慮しない。処分施設の緩衝材を対象とした場合で、原位置締固め施工による場合、考え方のひとつとして、距離相関性によって分布を決める方法が候補として挙げられる。小規模モックアップ試験体においても締固めにより製造していることから、同様の法則の適用を試みる。これは、ある点 x の持つ特性値とそこからある距離 h 離れた場所 x+h の特性値との間に距離に応じた相関性があるとする考え方である。

# ② 距離相関性のモデル化

ここでは、2相流解析コード CODE\_BRIGHT に最近導入された、地域変数の理論(たとえば、 高橋,1999)による空間不均質性の考え方を試みる。

地域変数の理論で最も簡単な方法として、地域における平均値を求める。ここで、ある距離ベクトル*h*だけはなれた2地点*x*と*x*+*h*間の差の平均は0となるとする。

$$E[Z(x + h) - Z(x)] = 0$$
(4.3-3)

さらに、差の二乗の平均すなわち分散は次式のように地点間の距離**h**にのみ依存すると仮定す ると以下のようになる。

$$E[\{Z(x+h) - Z(x)\}^2] = E[\{\varepsilon'(x+h) - \varepsilon(x)\}^2] = 2\gamma(h)$$

$$(4.3-4)$$

ここに、*γ*(*h*)は共分散関数であり、バリオグラムあるいはセミバリアンスと呼ばれ、理論的に 次式で示される。

$$\gamma(\mathbf{h}) = \frac{1}{2} E[\{Z(x+\mathbf{h}) - Z(x)\}^2]$$
(4.3-5)

もし、観測データに対してこの過程が成立するのであれば、バリオグラムは観測データから次 のように推定できる。

$$\gamma^{*}(\mathbf{h}) = \frac{1}{2n} \sum \{ z(x_{i} + \mathbf{h}) - z(x_{i}) \}^{2}$$
(4.3-6)

なお、大文字の Z は確率変数を表し、小文字の z は標本値を表す。横軸に距離 h を縦軸にγ\*(h) を取ったグラフ上に、観測値から得られたこれらの値をプロットすると、バリオグラムの集団は 図 4.3-33 のような分布となる。



これを理論的に表したものが理論的バリオグラムといい、分布モデルで表す。例えば、ナゲット効果モデル、指数モデルなどがあるが、CODE\_BRIGHTでは図 4.3-34 に示すような球形モデルを用いている。ある着目点からの距離 h に従って、曲線に沿って相関性が変化する状態を表すモデルである。



図 4.3-34 球形モデルによる理論的バリオグラム

次に、特性値の確率分布を設定する。ここでは、間隙率の正規分布を仮定する。

$$\mu = \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \tag{4.3-7}$$

$$\sigma = \frac{\phi_1 + \phi_2}{6} \tag{4.3-8}$$



#### 図 4.3-35 間隙率のばらつきを与える場合の標準偏差の概念図

ここで、 $\mu$ は平均、 $\sigma$ は標準偏差、分散 $\sigma^2$ はバリオグラムのシル(バリオグラムが水平になる 高さ)から算出される。

$$C_0 + C_1 = \sigma^2 \tag{4.3-9}$$

なお、CODE\_BRIGHT では、間隙率以外に、絶対透過係数及び粘着力の不均質性を考慮する ことができる。

## ③ 不均質性の生成

生成対象モデルとして、に示す先の微小亀裂モデルと同様の円筒形モデルを設定した(直径 60 mm、高さ 25 mm、節点数 2,214, 要素数 1,760)。間隙率の幅として、先の微小亀裂モデルの検

討と同様に、平成30年度(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2018) に実施した要素試験で取得された分布幅(0.27~0.33)を使用する。



図 4.3-36 空間的不均質性を試行する 3D モデル

不均質性生成のパラメータとして、先の図 4.3·34 に示す Range a、Nugget C<sub>0</sub>、評価対象特性 値である間隙率とし、それに加えて 3D 効果を評価するための 3D モデルの高さ、モデルの要素 分割の際の要素の大きさを考慮した。

以下に、それぞれの生成結果のうち、Range a 及び Nugget C<sub>0</sub> をパラメータとした結果を示す。 他のケースについては、Appendix に掲載した。

これらパラメータによる生成の結果、当初設定した間隙率の分布幅 0.27~0.33 の範囲に納まる かどうかを評価基準とした。

## (a) Range a に着目した試行結果

パラメータ Range a の値として、5.0 (既往文献で使用。Damian,2020)、0.03 (モデルの半径)、 0.003 (モデルの各要素の高さ)、0.0052 (モデル各要素の平面的な XY 方向の長さ)を使用した。 その他のパラメータは Co=0.0、Co+C1=0.0001 とした。試行結果を図 4.3-37 に示す。

この結果、どの Range a の値を採用しても、間隙率の幅は当初設定した 0.27~0.33 に納まる ことがわかった。



図 4.3-37 Range a に着目した間隙率分布の違い

# (b) Nugget C<sub>0</sub>に着目した試行結果

ここでは、(a)で C<sub>0</sub>=0.0 とした Nugget について、C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>=0.0001 を一定として C<sub>0</sub>=0.00001 及び C<sub>0</sub>=0.0001 の 2 種類の値を用いて試行した。結果を図 4.3-38 に示す。

Nugget 値 Coを与えた場合、設定した間隙率分布(最大 0.33、最小 0.27)の最大値から外れる 結果となった。この結果から間隙率分布を設定した間隙率分布内で分布させるためには、Coを 0 とする必要があることが判明した。



図 4.3-38 Nugget 値 C<sub>0</sub>の影響に着目した間隙率分布

# (7) 成果まとめ

## 1) 小規模モックアップ試験

令和3年度は、令和2年度に破過現象を確認した試験体に対して小規模モックアップ再破過試 験を実施した。また、現象理解促進のために再破過観測後、試験体の解体調査を実施するととも に、当該試験の再現解析を行った。令和3年度成果の概要を、令和2年度の結果との比較を中心 にまとめた。

- ・ ガス移行と自己シール性:有効ガス圧 0.3MPa でガスの浸透開始が観察され、令和2年度と 同様に有効ガス圧 0.6MPa に達した段階で破過が発生した。この結果から、試験体全体とし ては、ガス透過性は令和2年度と同じ状態に復帰したと評価できる。
- ・ 間隙水及びガスの移行経路:試験体の6面ごとに異なる結果となり、特に最初及び2番目に 破過が観測された面に集中することとなった。これら2つの破過面のうち、1面は令和2年 度と同じ方向であった。ただし、全面から排水した令和2年度とは異なり、令和3年度は6 面のうち3面からほとんど排水されていない結果となった。この状況から、令和2年度の破 過と再飽和の結果、試験前よりも不均質性が増したような結果となった。
- ・ 解体後の試料分析:乾燥密度については、資料作成時の 1.6Mg/m<sup>3</sup>に対して 1.53~1.57Mg/m<sup>3</sup>

という結果となり、大きなばらつきが無いことがわかった。また、含水比については、22.49 ~30.68%となり、特に破過を生じた領域での値が小さくなった。

再現解析により同定したパラメータ:多相多成分流体を対象とした汎用地圏流体シミュレータ GETFLOWS による二相流パラメータのフィッティングの結果、相対浸透率についてはどの領域についてもほぼ同様の曲線が得られた。また、令和2年度との比較においても、違いは小さかった。絶対浸透率についても同様に、令和2年度に得られた値との差は小さかった。ただし、毛管圧力については令和2年度と異なり、領域ごとの差が大きくなった。これは、各面からの排水量に大きな差が生じたことと関係していると考えられる。

### 2) 二相流評価モデルの改良

従来実施してきた、二相流パラメータのフィッティングによるガス移行解析では、各測定点に おける排水量の差から同定したパラメータの違いを不均質性として扱ったが、この方法では小規 模モックアップ試験でも観測された破過が偏向して発生する現象の評価が困難であり、二相流評 価モデルの見直しは課題である。解析による表現性向上のために、解析モデル上の改良点につい て検討した成果の概要を以下に述べる。

- ・ 異方性:再破過試験後の試料採取による含水比測定結果から、鉛直方向と比較して水平方向の液相と気相の移動が大きい可能性が指摘された。その可能性を検証するために、試験体の鉛直方向の絶対浸透率を1/10としたシミュレーション解析を実施した。解析の結果、シミュレーション結果と計測値との整合性が改善した面と逆に低下した面が生じることとなり、今回試行したような試験体全体にわたる異方性を前提としたモデル化は適切ではないと考えられる。
- 不均質性の考慮①:試験の結果、3次元的に均等なガス移行とはならず、偏向したガス及び水の排出が生じた。このような現象を表現するためには、試験体が不均質性を有するという前提を置く必要があると考えた。ガス移行場については、均質な多孔媒体ではなく、ガス圧による微小な亀裂の拡大を考慮することで、移行方向の傾向(偏向)を創出できる可能性があることから、解析コード CODE\_BRIGHT に備わる「Flacture aperture model」(以下、 亀裂開ロモデル)の導入を検討した。亀裂のガス圧が作用していない状態での初期値の組み合わせをパラメータとした9ケースの試解析の結果、ケース間の際は小さいことから、初期開ロ値の感度は大きくないことが判明した。その一方で、実測値との比較では、排水量の絶対値に差異が生じ、応力的な効果が理由ではないかと推定した。
- 不均質性の考慮②:前記①に続き、試験体にばらつきがあると考えた場合のモデル化の検討 を行った。空間的自己相関性を用いて不均質性を考慮することとし、不均質性を有するパラ メータとして、流体の流れやすさへの影響が大きい間隙率を対象とすることとし、様々な空 間相関性のパラメータを用いた間隙率の不均質性分布を生成した。その結果、パラメータの 設定に課題があることが判明した。

## 4.3.3 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

#### (1) 実施概要

本項では、人工バリアの長期挙動評価(化学変質等の変遷)に基づく人工バリアの状態変遷を 踏まえたガス移行場の状態設定する事を目的に、HMC 連成解析手法の高度化と人工バリアの状 態評価を検討する。令和2年度は緩衝材の移行特性に関する構成則の検討として、粒子クラスタ を含む粘土層(円板粒子層)の準安定構造を、モデル粒子の位置及び姿勢を乱数によって更新する 手法である Monte Carlo 解析により求め、得られた構造からマクロポアのみを抽出して空隙特性 の評価を行った。特に屈曲度に着目して既往のモデルとの比較を行った。また、物質濃度が急激 に変化するため、収束が難しい場合がある境界面近傍を含む連成解析について、近傍面付近の化 学反応や物質変遷等の詳細を把握し、長期の時間変遷の計算を可能とするため、解析を安定化さ せる手法を検討した。本年度は、さらなる空隙特性の評価として物質移動に寄与する微細な間隙 (内間隙)と寄与しない間隙(外間隙)の判別方法について検討した。また、境界近傍付近の化学変 質をより詳細に把握するための各種鉱物の溶解反応速度の影響に関する化学解析や地下水の移流 による人工バリア長期変遷への影響に関する連成解析、人工バリアの変質現象の発生する主なタ イムスケールを解析、整理し、主なガスイベントの時期との比較によりガス移行挙動への影響が 大きいと考えられるものを抽出する検討を行った。そのうち、地下水の移流を考慮した連成解析 の検討結果を本報告書で示す。

## (2) 状態設定に係る緩衝材の移行特性の検討

多孔質体中の透水性を評価するには有効空隙率、比表面積、屈曲度のような空隙に関するパラ メータが用いられる。また、拡散性を算出するには屈曲度、収斂度などが必要となる。本研究で は、これらのような空隙に関するパラメータを空隙特性と呼ぶ。

これらの空隙特性は、個々の粒子の形状や粒子構造によって大きく変化すると考えられる。例 えば Kozeny-Carman 型の透水係数の算出に使用される有効空隙率、比表面積および屈曲度は、 粘土のような円板状粒子層と球形粒子層では大きな違いがある。また、粘土層では円板粒子の集 合体である粒子クラスタが形成されることが知られているが、そのようなマクロな構造の変化も 上記の空隙特性を変化させる要因の1つであると考えられる。

粘土層中の拡散特性についての知見を得るため、円板粒子層のマクロな構造が変化することに よって空隙特性量、特に屈曲度がどのように変化するのかについて検討した。拡散実験と円板粒 子層中のランダムウォーク解析との比較により、粒子クラスタのサイズや配向角度によって屈曲 度は大きく変化し、層全体の拡散特性に大きく影響を及ぼすことがわかった。

しかしながら、粘土層中に存在する微細な間隙が、拡散性や透水性にどのように影響を及ぼす のかについて具体的には明らかにされていない。例えば粘土の粒子クラスタに存在する微細な間 隙中を、水が連続体として流れるのかについては疑問の余地がある。本年度はこのような点に着 目し、物質移動に寄与する微細な間隙(内間隙)と寄与しない間隙(外間隙)の判別方法について 検討を行い。既往の研究結果との比較を行うことで判別方法の妥当性を検証した。また、内間隙 と外間隙の判別に用いるパラメータが空隙の幾何学的特性量にどのような影響を及ぼすのかにつ いての検討を行った。

#### 1) 解析手法

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 構造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。粒子集 団の解析では、球状粒子のような等方的な粒子間ポテンシャルを有するような系や、円板状粒子 (platelet)のような非等方的な粒子間ポテンシャルを有するような系の構造解析に用いられてき た。本研究では、粘土層を模した剛体円板粒子系に本手法を適用し、粒子構造の解析を行った。

また、Monte Carlo 解析で得られた円板粒子の構造に対して、任意の断面における 2 次元粒子 構造の抽出を行った。一例として、図 4.3·39 に示されるような 2 次元粒子構造は全ての粒子の 位置と姿勢を用いて、粒子と任意の平面との交線を数学的に算出し、その平面に粒子の存在関数  $\rho(x, y)$ (=0 or 1)をマッピングすることによって求めた。本解析では 2 次元領域を 400×400 のセ ルに分割して存在関数をマッピングした。3次元構造と比較して2次元断面の構造を観察した方 が円板の積層構造が判別しやすいことがわかる。





図 4.3-39 Monte Carlo 解析結果の2次元粒子構造抽出例

# 2) 物理的根拠に基づく空隙の判別方法

本項では、円板粒子層中の空隙領域の中で、物質移動に寄与する外間隙と、寄与しない内間隙 を判別する方法について検討する。まず、本研究で行う粒子濃度場の局所平均化による空隙の判 別方法について述べ、1つのパラメータによって内間隙(微小間隙)部分を任意に分離できる手 法について示す。その後、物理的根拠に基づいてパラメータの値を設定する方法について示す。

本解析では、内間隙と外間隙を明確に区別せず、間隙のサイズのみで物質移動に寄与する空隙 を抽出する。具体的には、粒子濃度場の局所平均化を行うことによって粒子表面近傍の有限の空 間を「塗り潰す」ことで、内間隙に相当する空隙を除外する。

まず Monte Carlo 解析により得られた円板粒子の構造から空隙部分を立体的に抽出し、構造を 格子状に分割し、各セルにおける粒子存在関数  $\rho(x, y, z)$ (=0 or 1)を算出する。本解析では、3次 元構造を 400×400×400 のセルに分割した。次に、算出した粒子存在関数  $\rho(x, y, z)$  に対して、式 4.3-10 の重み関数 (Gauss 関数)を用いた局所平均化を行い、連続的な粒子の平均化濃度場 c(x, y, z)の算出を行った。

$$g(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2\lambda^2}\right) \quad (4.3-10)$$

ここで *λ*は局所平均化の範囲を調節するガウシアンパラメータである。平均化された粒子濃度 *b c*(*x*, *y*, *z*)を次のように求めることができる。

$$c(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x - x', y - y', z - z') \rho(x', y', z') dx' dy' dz' \quad (4.3-11)$$

この局所平均化操作により、円板と円板の間に存在するような微小間隙を除外することができる。一例として、初期角度  $\theta_f = 84.3 \deg$ . 乾燥密度  $0.66 Mg/m^3$  の粒子構造に対してさまざまな ガウシアンパラメータ $\lambda$ を用いて局所平均化した結果を示す。図 4.3-40より、ガウシアンパラメ ータ $\lambda$ の値が小さい場合は粒子クラスタ中の微小間隙が明瞭に確認されるのに対し、値が大きい 場合はクラスタ中の間隙はほぼ塗り潰されていることがわかる。解析上では長さスケールは全て 円板直径で除され無次元化されている。図に示す $\lambda$ に対してモンモリロナイト直径を用いて有次 元に直し、塗り潰される空隙のおおよそのサイズを見積もると、粒子表面からおよそ数nmから10 数nmとなる。これは連続体的な流体運動の観点からも、粒子表面における不動水厚さの観点から も、妥当な範囲であると考えられる。しかしながら、ガウシアンパラメータ $\lambda$ の設定によって、透 水性を左右する有効空隙率、非表面積、屈曲度などの空隙特性も変化することが予想される。し

たがって、局所平均化操作による空隙抽出の妥当性を確認するとともに、物理的根拠に基づいた λの値の設定方法について検討する。



図 4.3-40 局所平均化操作による粒子濃度場

Botan (Botan,2011)らは粘土層内におけるナノスケール細孔中の流体運動のシミュレーション を行い、水の連続体としての挙動が観察できる細孔幅について研究を行っている。その結果、水 が十分に Poiseuille 流れになるには、少なくとも粘土層中の細孔幅がおおよそ 6nm 以上である ことを示している。したがって本解析では、幅 6nm 程度を内間隙と外間隙の境界値と設定し、そ の値に対応するガウシアンパラメータλの値について検討した。

図 4.3・41に初期角度 θ<sub>f</sub> = 84.3 deg. 乾燥密度 0.66 Mg/m<sup>3</sup> の準安定構造に上記の局所平均化 操作を行った粒子層の2次元断面図を示す。ガウシアンパラメータを変化させて局所平均化操作 の前後の任意断面図を比較することによって、塗り潰された粒子表面からのおおよその距離を算 出した。その結果、λ=0.0025の条件では粒子表面からおおよそ3nmから4nmの空隙が塗り潰され、 λ=0.004ではおおよそ10nm程度の空隙が塗り潰される結果となった。以上の結果、ガウシアンパ ラメータλ=0.0025~0.004程度に設定すると、Botanらの結果を参考に設定した内間隙の領域を 除去できることがわかった。また図 4.3-41で示すように、視覚的な判断からもガウシアンパラメ ータがλ=0.0025~0.004の範囲であれば、内間隙に相当する粒子クラスタ内部の微細な間隙が除 去されていることが確認できる。したがって、本解析のような内間隙と外間隙を明確に定義せず、 局所平均化操作のみによって微細な間隙を塗り潰す方法においても、適切なガウシアンパラメ



### 3) 空隙特性の評価

前項では、局所平均化操作による外間隙の抽出方法について述べ、局所平均化の空間スケール

を表す1つのパラメータ(ガウシアンパラメータ)により内間隙と外間隙の境界値が制御し得るこ とを示した。このパラメータの設定値が透水性や物質移動性を決定する空隙特性にどのように影 響を及ぼすのかについて検討した。外間隙を抽出した構造において Kozeny-Carman 型の透水係 数の算出に必要な空隙特性である有効空隙率、比表面積および屈曲度を算出し、それぞれの値の 妥当性について既往の研究結果との比較を通して検討した。

有効空隙率は局所平均化操作後に空隙と同定されたセル数を全セル数で除することにより算出 する。ガウシアンパラメータの値がおおよそλ=0.0025程度を境に有効空隙率の数値が大きく減少 することがわかる。これは、粒子クラスタ中の微細な間隙がλ=0.0025程度の局所平均化操作で除 去されるためであると考えられる。内間隙の境界値の範囲λ=0.0025~0.004では、本解析から求 めた有効空隙率は、いずれの粒子構造においてもほぼ0.2~0.6程度の値を示している。この値が 物理的に妥当であるかの評価を行う。物質移動に寄与する粘土層中の有効空隙率を実験的に算出 するのは難しいため先行研究が少ないのが現状であるが、例えばLi(Li,2018)らの泥岩や粘土岩に おける測定データから、有効空隙率(外間隙の空隙率)はおおよそ0.2~0.6であることがわかって いる。先述のように、さまざまな密度条件および粒子構造において本解析結果がLiらと同様の値 を示すことから、有効空隙率に関しては、本解析で行った外間隙の判別方法(内間隙の除去方法) およびガウシアンパラメータの設定方法は物理的に妥当であるといえる。

同じ判別方法を用いて円板粒子の比表面積を評価し、その妥当性について検証した。本解析に おける比表面積は、空隙部分に相当するセルの総和を粒子表面のセル数の総和で除すことで動水 半径を求め、その動水半径と空隙率を用いることで比表面積を算出した。この段階では比表面積 の単位はm<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>であるが、これを真密度で除すことにより単位をm<sup>2</sup>/gとする。比表面積において も有効空隙率と同様の傾向で、ガウシアンパラメータの値がおよそλ=0.0025程度を境に比表面積 の数値が大きく減少し、さらに大きくなると変化が緩やかになることがわかる。これは前節にお ける考察と同様に、粒子クラスタ中の微細な内間隙が局所平均化により塗り潰されることによる ものである。本解析で得られた比表面積の値に関して妥当性の評価を行う。本解析で行う局所平 均化操作では内間隙を除外するため、外間隙のみの比表面積を算出していることに相当するが、 外間隙の比表面積を乾燥条件におけるBET法による表面積測定結果から見積もった先行研究が いくつか存在する。例えばSantamarina(Santamarina.2002)らは乾燥状態から見積もったモンモ リロナイトの外間隙比表面積は30~50 m<sup>2</sup>/g程度であると報告している。また、Liらは外間隙比表 面積を粘土の割合の関数として定式化しており、その結果を粘度100%に外挿した場合の外間隙 比表面積は40~70m<sup>2</sup>/g程度となる。以上のことを踏まえると、粘土層の外間隙比表面積はおおよ そ40~70m<sup>2</sup>/g程度であると見積もられる。ガウシアンパラメータの範囲の比表面積の結果は SantamarinaらやLiらが示した30~70m<sup>2</sup>/g程度の値になっていることがわかる。またんが0.004以 上になると、比表面積はさらに小さくなっている。したがって局所平均化操作による間隙の判別 方法およびBotanらの粘土層中の流体解析結果から見積もったパラメータの設定方法は、比表面 積の観点からも妥当であるといえる。



#### (3) 地下水の移流を考慮した連成解析

本項では、人工バリアの長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定を行うことを目的とし、 HMC 連成解析手法の高度化について検討する。令和2年度(原子力環境整備促進・資金管理セン ター、日本原子力研究開発機構,2020)は物質濃度が急激に変化するため、特に化学解析において 収束が難しい場合がある境界面近傍に対して解析の安定化手法を導入した。令和2年度の解析は 拡散場を想定したものであったが、化学種の輸送は地下水の拡散、移流に伴う現象であるため、 人工バリアの長期変遷におけるモンモリロナイトの溶解、空隙率の変化等といった現象への地下 水の移流による影響を考慮する必要がある。地下水の移流を考慮した連成解析を実施し、拡散場 を想定した結果と比較することで、人工バリアの長期変遷に与える移流の影響を確認した。



図 4.3-43 移行場の設定の模式図

### 1) 解析条件

移流を考慮した解析の実施にあたって、基本とした解析条件は令和2年度に検討した化学解析 の条件とした。この解析条件に、モルタル層側の端部から溶液が流入し、左側へ向かって一定流 速で流れるものとした。移流を考慮するため、モルタルとベントナイトの境界付近以外のメッシ ュについても細分化するものとした。

初期値の設定	境界付近で 2cm の幅に鉱物濃度の勾配を設定			
液種濃度の下限値・上限値	下限值 10 <sup>-20</sup> [mol/L]、上限值 100[mol/L]			
	境界最寄	0.2[mm]		
イッシュの部会	境界付近			
メッシュの設定	準境界付近	0.4[mm]		
	通常部			

表 4.3-9 境界付近のメッシュの設定

### 表 4.3-10 拡散・移流条件

拡散	モルタル層 実効拡散係数 $D_e = 2.272 \times 10^{-9} \varepsilon_p^{3.05} D$ ベントナイト層の実効拡散係数 $D_e = 2.27 \times 10^{-9} \times \varepsilon_p^n$ $n = 2.22 \times f_s^{0.13} + 1$ $D_e$ は実効拡散係数[m <sup>2</sup> /s]、Dは空隙内拡散係数[m <sup>2</sup> /s]、 $\varepsilon_p$ は空隙率[-]、 $f_s$ はベン トナイト中のモンモリロナイト含有割合である。
移流	モルタル側の端部からベントナイト側に向かって、0.005[m/a]の流速を設定

### 2) 解析結果

0.005[m/a]の流速で移流を考慮した解析を1万年まで実施した。図4.3-44 は、移流を考慮した解析の1万年時点での各鉱物の体積割合の分布をプロットしたものである。グラフの右側から左側へ向けて流れが発生しているため、ポルトランダイトは移流を考慮したケースでは拡散のみのケースに比べて溶解範囲が狭くなっている。移流を考慮したケースと拡散のみのケースで、1万年時点の析出したC-S-Hの分布を比較したプロットを図4.3-46に示す。析出したC-S-Hを比較すると移流を考慮したケースの方が析出した量が多く、またピークも境界面から遠ざかる方向にずれていることが分かる。次に1万年時点のpHの分布を比較したプロットを図4.3-47に示す。pHについてはpHが低下する位置が全体的にグラフ左側に移動し、ベントナイト側で低下した後のpHの分布 が水平に近くなっている。モンモリロナイトのCa型化率の分布を比較したプロットを図4.3-48 に、空隙率の分布を比較したプロットを図4.3-49に示す。空隙率の分布は鉱物割合の分布の変化を反映し、ベントナイト層で空隙率が大きく低下する位置がグラフの左側へと移動している。

またベントナイト層の透水係数について解析結果の各時刻点のパラメータを用いて、その時刻 点の透水係数を過去に高度化を検討した Kozeny-Carman 則(原環センター, 2016)より算出し た。ベントナイト層の透水係数分布を図 4.3-50 に示す。境界面付近の透水係数は0年から1000 年経過時点までは増加傾向にあり、10000年経過時点で減少している。これは、1000年経過時点 までは、境界面付近の鉱物の溶解により空隙率が増加しているが、10000年時点ではC-S-Hの析 出により空隙率が減少していることに起因する。各時間の空隙率を図 4.3-51 に示す。空隙率の 分布が透水係数の分布と近いことが分かる。一方で、10000年時点では境界面から0.4[m]以上離 れた点の透水係数が他の時間点より高くなっている。これは、図 4.3-52 に示す Ca型化率の影響 であると考えられる。 移流の影響により、拡散のみを考慮した場合と比較して C-S-H 析出の量や空隙率が大きくな り、析出位置のピークや空隙率が大きく低下する位置も移流を与えた方向へとずれる結果となっ た。変質現象への影響を考えた場合、移流による影響は無視できないと考えられる。また、境界 面から 0.4[m]の位置までは空隙率、境界面から 0.4[m]以上離れた位置では Ca 型化率が透水係数 の算出結果と相関があることが見てとれる。このことから、移流を考慮したうえで各化学変質が 起こる主要な位置を整理していくことは課題として考えられる。

$$k = \frac{1}{C} \frac{\rho g}{\mu} \frac{1}{S_{r}^{2}} \frac{e^{3}}{1+e} \quad (4.3-12)$$

変数	意味	単位
k	透水係数	m/s
С	土粒子の形状係数	-
ρ	間隙水の密度	kg/m <sup>3</sup>
g	重力加速度	m/s <sup>2</sup>
μ	粘性係数	$Pa \cdot s = \frac{N \cdot s}{m^2} = \frac{kg}{m \cdot s}$
S <sub>v</sub>	単位体積あたりの表面積(比表面積)	$\frac{m^2}{m^3} = \frac{1}{m}$
е	間隙比	-

表 4.3-11 Kozeny-Carman 則の変数



図 4.3-44 鉱物割合の分布(1万年時点)



図 4.3-46 析出した C-S-H の分布(1万年時点)





4-184



## 4.3.4 ガス発生量とその影響評価に係る検討

## (1) 実施概要

廃棄物由来のガス発生に伴い、閉鎖後 300 年程度の閉じ込め性が期待されている廃棄体パッケ ージBでは内圧が上昇し、許容内圧を超えて廃棄体パッケージが破損する等の閉じ込め性が失わ れる可能性がある。このため、廃棄体パッケージBに必要とされる閉鎖後 300 年間の構造健全性 を担保するために、ガスの発生量とそれによる内圧上昇を定量的に把握することが、様々なガス 発生抑制対策を適用する上で重要であることから、TRU 廃棄物や内部充填材の放射性分解によ るガス発生による廃棄体パッケージの内圧評価を実施する。

ガス移行解析における汚染水押し出し解析に適用するガス移行解析モデルについて、核種移行 解析で用いるモデル仕様との整合性を考慮した場合に、特に、汚染水排水現象をより適切に評価 するために、ガス移行解析に求められるモデル仕様、条件設定等について検討する。

### 1) 廃棄体パッケージ内ガス圧の定量評価

4 種類の TRU 廃棄物(原燃再処理操業 部分除染廃液 I、JAEA 再処理操業 溶媒洗浄廃液 I、原燃再処理操業 ハル缶水、JAEA MOX 操業 不燃物 II)のそれぞれについて、平成 31 年 度/令和 2 年度と同様の条件(標準ケース)の場合に加えて、G 値、パッケージモルタルの含水率、 後熱処理の有無、断熱材の影響をパラメータとした場合の 5 ケースのガス発生量を評価し、算出 したガス発生量を用いて廃棄体パッケージ内のガス圧の評価を実施した。本報告書では標準設定 であるケース0におけるガス発生量評価を示す。(他ケースの結果に関しては Appendix 参照)

#### 2) 核種移行挙動へ向けたガス影響シナリオの整理

来年度は、本事業において検討し更新した内容を反映した、ガス発生評価→ガス移行評価→ガ スシナリオにおける核種移行解析という一連の解析チェーンにより、核種移行挙動に及ぼすガス 影響評価を実施予定である。地層処分システムにおける評価上のイベントを軸としたガス発生量 解析、ガス移行解析、核種移行解析で想定される事象展開やガス発生量評価からガス移行解析へ、 ガス移行解析から核種移行解析へのそれぞれ評価結果の反映方法、より適切な評価に向けての課 題と解決策となると目される解析手法について整理した。(Appendix に掲載)

#### (2) 廃棄体パッケージ内ガス圧の定量評価

#### 1) 評価条件

ガス発生量評価および廃棄体パッケージ内ガス圧の定量評価の評価条件を下記に示す。

### ① 評価対象廃棄物

本評価においては、以下の廃棄物を評価対象とした。

- ・ 原燃再処理操業 部分除染廃液 I (機器更新)(以下、G3:除染廃液)
- JAEA 再処理操業 溶媒洗浄廃液 I (アスファルト固化体(MA系))(以下、G3: ビチューメン)
- ・ 原燃再処理操業 ハル缶水(以下、G4L:ハル缶水)
- ・ JAEA MOX 操業 不燃物Ⅱ(非金属)(以下、G4L:不燃物)

評価対象廃棄物の概要を表 4.3-12 に示す。

評価対象		廃棄物構成		パッケージ構成		
略称	処理方法	核種保持	固形化材	充填材	容器	(断熱材)
G3:除染廃液	乾燥・造粒	造粒体	セメント系	コンクリート	炭素鋼	(ケイ酸塩)
G4L:ハル缶水	濃縮	_	セメント系	コンクリート	炭素鋼	(ケイ酸塩)
G4L:不燃物	溶融	溶融体	セメント系	コンクリート	炭素鋼	(ケイ酸塩)
G3:ビチューメン	_	無機塩	アスファルト	コンクリート	炭素鋼	(ケイ酸塩)

表 4.3-12 評価対象廃棄物の概要

評価対象となる上記廃棄物のインベントリの経時変化を図 4.3-54 に、放射線分解によるガス 発生を評価する際に必要となる  $\alpha / \beta / \gamma$  の各線種による廃棄物からの累積エネルギーを図 4.3-55 に示す。



# 図 4.3-53 対象とする廃棄体の模式図



図 4.3-54 評価対象となる廃棄物のインベントリの経時変化



図 4.3-55 評価対象となる廃棄物の放射線による累積放出エネルギー

② 評価ケース

ガス発生量を評価する解析ケースを表 4.3-13 に示す。

# 表 4.3-13 ガス圧評価における解析ケース一覧

	解析ケース	評価対	象	ì	商用	内容	内容	
No.	ケース名	略称	固形化材	固形化材	パッケージ モルタル	説明(標準設定) 条件変更		備考
		G3:除染廃液	セメント		•			
0	神准ケーフ	G4L:ハル缶水	セメント		•	標准とたて冬州記宁		
0	「「牛ワース	年, / G4L:不燃物	セメント		•	「小牛となる米什設定	(-)	
		G3:ビチューメン	アスファルト		•			
		G3:除染廃液	セメント	0	0			国形化材及び
1	C値の代基設定	G4L:ハル缶水	セメント	0	0	自由水中のG値	自由水中のG値の代替	パッケージモルタルに適田
1	の喧吵八百改定	G4L:不燃物	セメント	0	0			バックションに通用
		G3:ビチューメン	アスファルト	-	0	アスファルトのG値	アスファルトについては代替設定なし	パッケージモルタルのみに適用
		G3:除染廃液	セメント	—	0	乾燥処理なし	乾燥処理あり	モルタル白中水量け昨年度の設定に合わせる
2	一 モルタルにおける	G4L:ハル缶水	セメント	-	0			(21 0/0 10 [vol%])
2	今水変の代基設定	G4L:不燃物	セメント	—	0			
	古小平の八自改定	G3:ビチューメン	アスファルト	—	-	乾燥処理なし	_	アスファルトには乾燥処理を行わない。
		G3:除染廃液	セメント	-	0	家接時の後執処理を行った場合です。 評価と	溶接時の後熱処理によって、廃棄体パッ	後熱処理の影響による水公会右変の増加を考慮
2	谷劫加田の影響	G4L:ハル缶水	セメント	—	0	A 接時の後常処理を行うた物日でも、計画工 の白山水島の亦化けたじたいとする	ケージ充填モルタルの評価上の水分含有	はたのは  解析ケーフ 2 の 提合とする
	後然处理の影音	G4L:不燃物	セメント	—	0	の日田小里の友化は主しないとする。	比が増加すると仮定。	y るのは、mhn / A Z の物日と y る。
		G3:ビチューメン	アスファルト	—	-	-	_	アスファルトには後熱処理を行わない。
		G3:除染廃液	セメント		0			断熱材のある廢棄休パッケージ仕様とするの
1	断熱材の影響	G4L:ハル缶水	セメント		0	断熱材のない廃棄体パッケージ仕様	断熱材のある廃棄体パッケージ仕様	
1	可加加以影音	G4L:不燃物	セメント		0			は、 カナシー > 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、
		G3:ビチューメン	アスファルト		-	_	_	アスファルトには後熱処理を行わない。

# (a) 標準ケース

ケース0は標準設定であり、平成31年度及び令和2年度のガス発生量評価に準じた設定とする。主な設定条件を表4.3-14に示す。

	① G3:除染廃液(原燃再処理操業 部分	除染廃液 I (機器更新))					
	② G3 : ビチューメン (JAEA 再処理操業	溶媒洗浄廃液 I(アスファルト固化体(M					
対象廃棄体	A系)))						
	③ G4L:ハル缶水(原燃再処理操業 ハル	レ缶水)					
	④ G4L:不燃物(JAEA MOX 操業 不燃物 II (非金属))						
評価対象領域	200L ドラム缶/廃棄体パッケージ						
評価期間	廃棄物発生(T=0年)から、廃棄体	パッケージ開口(T=325 年)まで					
評価対象ガス	水素ガス (非放射性)						
ガス発生機構	①水(セメント中の自由水)あるいはビチューメンの放射線分解						
	④ 並馬の嫌丸性勝度						
核種インベントリ	放射性壊変に伴う廃棄物発生時からの経時変化を考慮。						
	核種漏洩等による空間分布変化は考慮	慮しない。					
	セメント(含有される自由水)	ビチューメン					
G (H <sub>2</sub> )	lpha : 1.3	lpha~:1.50					
[molecules/100eV]	eta~:~0.45	eta~:~0.50					
	$\gamma~:0.45$	$\gamma$ : 0.50					
金属材料	①ステンレス鋼 ③炭素鋼						
	とくにことわりのないかぎり、放射線	泉分解の被対象物(水あるいはビチュ					
	ーメン)は廃棄体パッケージ内に十分存在すると仮定し、放射線分解/金						
	属の嫌気性腐食等、ガス発生機構に伴う競合を考慮しない。						
評価における付帯	最終的な出力は、ガス発生を考慮した場合の、開口時における廃棄体パッ						
条件(廃棄体パッ	ケージ内の圧力とする。						
ケージ内)	とくにことわりのたいかぎり 会和9年度孝虐した 廃棄休パッケージェ						
	ルタルの自由水が、①ドラム缶内に	8  					
	移動不可能(仮説B)の相違は、考	慮しない。					
		с					

表 4.3-14 ケース 0:標準ケースの主な設定条件

# (b) G 値の代替設定ケース

ケース1は、放射線分解に用いるG値について、標準設定(ケース0)に対して代替設定とし たケースを想定する。標準ケースとしては、セメント系材料については、平成31年度及び令和2 年度の研究と同様、セメント中の自由水を想定して自由水中での水の放射線分解に相当するG値 を適用したが、ケース1では、セメント系材料のG値については、本研究中でのセメント系材料 からの水素ガス発生量に関する検討結果を反映し設定する。

### (c) 廃棄体パッケージコンクリートにおける含水率の代替設定ケース

ケース2では、廃棄体パッケージコンクリートにおける含水率について、標準設定に対して代 替設定としたケースを想定する。現在、本研究中で、水素ガス発生量の低減を目的として、複数 種類のセメント材料中の自由水量を乾燥によって減少させる試験をおこなっているおり、それを 反映させた設定である。

#### (d) 後熱処理の影響を考慮したケース

廃棄体パッケージとしては鋼製容器を想定する。廃棄体パッケージへのドラム缶の封入におい ては溶接を行うが、残留応力を解消するため、溶接後にアニーリング操作を行う。同操作で金属 材料は高温になることが予想され、隣接する廃棄体パッケージ充填コンクリートにおいては、ア ニーリング時の熱影響により、セメント系材料中の構造水から自由水への転換が生じるものと考 えられており、本ケースにおいてはこれをセメント系材料中のみかけの自由水量の上昇として設 定する。

#### (e) 断熱材の影響を考慮したケース

溶接時あるいは後熱処理時の熱影響を緩和するために、廃棄体容器上部に断熱材層の設置を検 討しており、断熱材層のある廃棄体パッケージ仕様を考慮したものをケース4とする。

#### ③ 廃棄体パッケージ

廃棄体パッケージの設定は本研究中で設計製作を検討中の仕様に準ずるものとする。廃棄体パッケージは、パッケージ容器(炭素鋼製、肉厚 50 mm)、収納する廃棄体(200L ドラム缶 4 体)、パッケージ容器と収納廃棄体の間を埋める廃棄体パッケージ充填材(セメント系材料)から構成される。

#### ④ ガス発生メカニズム

水の放射線分解によるガス発生量の算出方法は、平成 31 年度及び令和 2 年度のガス発生量評価において次のように表現した。

(水素ガス発生量)=(放射線の放出エネルギー)×(G値)×(エネルギー付与率)

放射線の放出エネルギーは、放射性核種毎に $\alpha / \beta / \gamma$ の放出エネルギーが決まっているので、 ある時刻における核種インベントリが既知であれば算出できる。本評価では、放射性核種の経時 変化(放射性壊変に伴う崩壊/蓄積)を考慮して核種インベントリを決めるものとする。したが って、ガス発生量も経時的に変化することとなる。 G値は、吸収エネルギー100eV当たりの生 成分子数として定義される。「放射線の放出エネルギー」はソースの「放出」エネルギーであるの に対して、「G値」は「吸収」エネルギー単位で定義されていることに注意する必要がある。この ように「放出」エネルギーを「吸収」エネルギーに変換するのものとして「エネルギー付与率」 を定義した。エネルギー付与率は、①核種の賦存状況、②混合割合、③透過率の3つの因子の積 として設定される。核種の賦存状況に関する因子 A は、核種の保持媒体と放射線分解の対象物の 位置関係、核種の保持媒体の大きさ、 $\alpha$ 線/ $\beta$ 線の平均飛程から概念的に設定されるものである。 本項にて各廃棄物における当該因子の考え方を中心にガス発生メカニズムを検討した結果を示す。

G3:除染廃液は低レベル濃縮廃液を蒸発乾燥処理し、乾燥後に発生する粉体に無機バインダー を混合、圧縮成型して造粒体を作成。造粒体を 200L ドラム缶に収納してセメント充填固化体し たものである。廃棄体を構成するのは、①造粒体(核種を含む)、②固形化材(セメント)、③200L ドラム缶(容器)である。同廃棄体において、放射線分解によるガス発生の可能性があるのは、 固形化材であるセメント(中の自由水)である。核種は造粒体に含まれているが、後述するビチューメン固化体の照射試験から、造粒体の主成分と想定される NaNO<sub>3</sub> は放射線分解によるガス 発生機構には直接関与しないことが入澤及び目黒(2014)によって確認されていることから、造 粒体からは放射線分解によるガス発生はないと考える。廃棄体中のセメント(中の自由水)の放 射線分解によって発生するものは H<sub>2</sub> ガスである。表 4.3-15 に、NaNO<sub>3</sub>(造粒体あるいは無機 塩)、ビチューメン、セメントの各媒体中におけるα線/β線の平均飛程を示す。造粒体を径 1cm の球としてモデル化した場合の、G3:除染廃液における核種保持媒体(造粒体)と固化媒体(セ メント)でのα線/β線の飛程の関係を、に模式的に示す。造粒体をφ1cmの球とモデル化する と、α線のNaNO<sub>3</sub>中での平均飛程は 20.3  $\mu$  m、セメント中では 27.0  $\mu$  m であり、飛程に対して 造粒体の径は十分に大きいので、α線のエネルギーがセメント側に与えられることはないものと する。一方、β線については、放射性核種は造粒体表面に存在するとして、その 1/2 のエネルギ ーが飛程(2.41mm)内のセメントに与えられるものとする。

媒体	\$	NaNO <sub>3</sub>	ビチューメン	セメント	備考
密度	[g/cm <sup>3</sup> ]	2.26	1.025	1.7	評価上の密度
α線の飛程	[µm]	20.3	44.8	27.0	平均5[MeV]と仮定
β線の飛程	[mm]	1.81	3.99	2.41	平均1[MeV]と仮定

表 4.3-15 各媒体中でのα線/β線の飛程



図 4.3-56 G3: 除染廃液におけるα線/β線の飛程の模式図

廃棄体パッケージ充填材もセメント系材料であり、同領域においても充填材中のセメント(中の自由水)の放射線分解によって H<sub>2</sub>ガスが発生する。ただし、同領域での放射線分解のトリガーとなるものは廃棄体領域を透過した $\gamma$ 線であり、 $\alpha$ 線/ $\beta$ 線は考慮しない。G3:除染廃液における H<sub>2</sub>発生型の嫌気性腐食の対象となる金属腐食機構を整理したものを表 4.3-16 に示す。200L

ドラム容器(ステンレス鋼)は内面・外面の両面から、パッケージ容器(炭素鋼)は内面からの み、嫌気性の金属腐食が進行するものとする。ステンレス鋼、炭素鋼の腐食速度は、三原ほか(2002) より選択した。

部材	種類	腐食速度	肉厚 [mm]	内容
		[III/y]		
				内側:固形化材の自由水で腐食
200L ドラム	SUS	2.0E-8	1.5	外側:パッケージ充填材の自由水で腐
				食
パッケージ容	出主纲	$1.0E_{-7}$	50	内側:パッケージ充填材の自由水で腐
器	灰糸婀	1.06-7	90	食

表 4.3-16 G3: 除染廃液における金属腐食

G3:ビチューメンは低レベル濃縮廃液を加熱したアスファルトと混合して脱水した後、200L ドラム缶に充填して固化体としたものである。廃棄体を構成するのは、①無機塩(核種を含む)、 ②固形化材(ビチューメン)、③200Lドラム缶(容器)である。同廃棄体において、放射線分解 によるガス発生の可能性があるのは、固形化材であるビチューメンである。核種は無機塩に含ま れているが、無機塩は放射線分解によるガス発生機構には直接関与しないことが、入澤及び目黒 (2014)によって確認されている。ビチューメンは複数の有機化合物の混合体であり、複雑な化 学式を有するともに、その放射線分解で発生する放射性分解生成物も多様である。本検討におい ては、主要なガス成分である H<sub>2</sub>を発生ガスとする。G3:ビチューメンにおける核種保持媒体(無 機塩)と固化媒体(ビチューメン)での $\alpha$ 線/ $\beta$ 線の飛程の関係を、図 4.3-57に模式的に示す。 無機塩の大きさは 20 $\mu$ m~40 $\mu$ m とされているので、平均径を 30 $\mu$ m とした。 $\alpha$ 線の NaNO3 中での平均飛程は 20.3 $\mu$ m、ビチューメン中では 44.8 $\mu$ m であるので $\alpha$ 線については、放射性核 種は無機塩表面に存在するとして、その 1/2 のエネルギーが飛程(44.8 $\mu$ m)内のビチューメン に与えられるものとする。一方、 $\beta$ 線については、無機塩の平均径(30 $\mu$ m)に比較して平均飛 程は十分に長い(無機塩:1.81mm、ビチューメン:3.99mm)ので、そのエネルギー全量を飛程 (3.99mm)内のビチューメンに与えるものとする。



図 4.3-57 G3: ビチューメンにおけるα線/β線の飛程の模式図

アスファルトの化学組成については、大きく、①飽和成分、②芳香族、③レジン、及び④アス ファルテンの4つの成分に分けることができる(加川ほか(1994))。①飽和成分は、アスファル トの柔らかさを支配する成分で、分子量は300~2,000で主にパラフィンやナフテンが構成物質 である。②芳香族は、アスファルトの接着性等の化学的性質を支配する成分で、分子量は300~ 2,000で芳香族の小さな集合体が構成物質となっている。③レジンは、赤褐色の半固体または固 体成分で、分子量は500~50,000の縮合した芳香族環構造物質である。④アスファルテンは、赤 褐色・暗褐色の固体粉末で加熱しても融解せずに分解してコークスとなる成分で、分子量は1,000 ~100,000の縮合した芳香族環の層状構造物質である。アスファルトの有機元素組成を表 4.3-17 アスファルトの有機元素組成に示す。主要な有機元素は炭素、水素及び硫黄であり、窒素及び酸 素は極微量となっている。無機元素としては、バナジウム、鉄、ニッケルの金属元素を微量に含 んでいる。

評価にあたっては、アスファルトの繰り返し単位を C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>と単純化して、アスファルトの放射 線分解において化学量論の設定が必要な場合には以下の反応式を仮定し、この構造単位 1mol か ら 5mol の水素を発生するものと仮定する。

$$(C_7H_{10})_n \rightarrow M \rightarrow n5H_2 + residue$$

同式は、発生する水素ガス量については最も保守的な仮想的な設定であるが、炭素等、他の元 素の化学量論は整合していない点には注意する必要がある。

	分析值	モデル	化
元素	重量比 [wt%]	重量比 [wt%]	化学量論
С	84.5	84	7
Н	10.2	10	10
Ν	0.5	—	—
S	3.8	—	—
0	1.0	—	—
—	1	分子量	94

表 4.3-17 アスファルトの有機元素組成

ビチューメンの放射線分解(γ線)によって発生する水素ガスの G(H<sub>2</sub>)値については、先述の 入澤及び目黒(2014)において、以下が推奨されている。

 $G(H_2) = 0.49 \pm 0.06 (2 \sigma)$ 

これを受けて、本検討においては、各線種に対する G(H<sub>2</sub>)値を $\gamma$ 線については、入澤及び目黒 (2014)の推奨値より G(H<sub>2</sub>)=0.5 と設定し、 $\beta$ 線による G(H<sub>2</sub>)値も同様とする。 $\alpha$ 線による G(H<sub>2</sub>) 値については、セメント中の自由水における G(H<sub>2</sub>)比( $\alpha$ は $\beta \gamma$ の約3倍)を参考に、 $\beta \gamma$ の G(H<sub>2</sub>) 値の3倍の G(H<sub>2</sub>)=1.5 と設定する。廃棄体パッケージ充填材もセメント系材料であり、同領域に おいても充填材中のセメント(中の自由水)の放射線分解によって H<sub>2</sub>ガスが発生する。ただし、 同領域での放射線分解のトリガーとなるものは廃棄体領域を透過した $\gamma$ 線であり、 $\alpha$ 線/ $\beta$ 線は 考慮しない。G3:ビチューメンにおける H<sub>2</sub>発生型の嫌気性腐食の対象となる金属腐食機構を整 理したものを表 4.3-18 に示す。固形化材はビチューメンであり、金属腐食に必要な水がないこ とから、200L ドラム容器の内側からの金属腐食は生じないとする。

部材	種類	腐食速度 [m/y]	肉厚 [mm]	内容
200L ドラム	炭素鋼	1.0E-7	1.6	<ul><li>×(内側:金属腐食しない)</li><li>外側:パッケージ充填材の自由水で</li><li>腐食</li></ul>
パッケージ容 器	炭素鋼	1.0E-7	50	内側:パッケージ充填材の自由水で 腐食

表 4.3-18 G3: ビチューメンにおける金属腐食

G4L:ハル缶水は、ハル缶水を濃縮したものと焼却灰を混合したものにセメントを注入し、セ メント混練固化体としたものである。放射線分解によるガス発生の可能性があるのは、固形化材 であるセメント(中の自由水)である。核種はセメント混練固化体中に均一に分散しているもの と仮定し、造粒体や無機塩のように $\alpha$ 線/ $\beta$ 線の影響を緩和する構成物を含まないことから、そ れらの影響は直接セメント中の自由水に作用するものとする。廃棄体中のセメント中の自由水の 放射線分解によって発生するものは H<sub>2</sub> ガスである。廃棄体パッケージ充填材もセメント系材料 であり、同領域においても充填材中のセメント中の自由水の放射線分解によって H<sub>2</sub> ガスが発生 する。ただし、同領域での放射線分解のトリガーとなるものは廃棄体領域を透過した $\gamma$ 線であり、  $\alpha$ 線/ $\beta$ 線は考慮しない。H<sub>2</sub>発生型の嫌気性腐食の機構として200Lドラム容器(ステンレス鋼) は内面・外面の両面から、パッケージ容器(炭素鋼)は内面からのみ、嫌気性の金属腐食が進行 するものとし、設定的には G3:除染廃液の場合と同じものである。

G4L: 不燃物は、不燃性廃棄物を ESR (Elecro Slag Remelting) で溶融し、溶融体 (スラグ) を 200L ドラム缶に収納したものに、セメントモルタルを充填してセメント充填固化体としたも のである。一般に ESR で発生する溶融体は、金属系のスラグ相と無機物系のスラグ相に分相す るが、本廃棄体は、不燃性廃棄物を出発物質としていることから、本検討では、発生する溶融体 は無機物系のスラグと想定する。核種は無機物系のスラグ相に均一に分散していると仮定する。 ドラム缶1本に溶融体(無機物系スラグ)3体が収納されるが、同溶融体はドラム缶下部に、そ の上部に充填セメントが配置しているとする。α線/β線の平均飛程は溶融体の厚さに比較して 十分に短いと考えられることから、廃棄体領域における放射線分解のトリガーは溶融体領域を透 i過したγ線であり、 $\alpha$ 線/β線による効果は考慮しないものとする。発生するのは充填セメント 中の自由水の放射線分解に起因する H2 ガスである。廃棄体パッケージ充填材もセメント系材料 であり、同領域においても廃棄体パッケージ充填材中のセメント中の自由水の放射線分解によっ て H2 ガスが発生する。ただし、同領域での放射線分解のトリガーとなるものは廃棄体領域を透  $_{\rm Hold}$ 」。  $_{\rm Hold}$   $_{\rm Hold}$  ~\_{\rm Hold}  $_{\rm Hold}$ 象となる金属腐食機構を整理したものを表 4.3-19 に示す。200L ドラム容器(炭素鋼)は内面・ 外面の両面から、パッケージ容器(炭素鋼)は内面からのみ、嫌気性の金属腐食が進行するもの とする。

部材	種類	腐食速度 [m/y]	肉厚 [mm]	内容
200L ドラム	炭素鋼	1.0E-7	1.6	内側: 固形化材の自由水で腐食 外側:パッケージ充填材の自由水で 腐食
パッケージ容 器	炭素鋼	1.0E-7	50	内側:パッケージ充填材の自由水で 腐食

表 4.3-19 G4L: 不燃物における金属腐食

#### ⑤ エネルギー付与率

エネルギー付与率は、①核種の賦存状況、②混合割合、③透過率の3つの因子の積として設定 される。

核種の賦存状況に関しては、核種の保持媒体と放射線分解の対象物の位置関係、核種の保持媒体の大きさ、α線/β線の平均飛程から概念的に設定されるものである。各廃棄物における当該 因子の考え方は、ガス発生メカニズムに記述した通りである。γ線は周囲全体に及ぶものであり、 また、透過するタイプの線種であるので、当該因子の設定値は1となる。

混合割合は、放射線分解の対象物の評価上の重量割合として定義される。対象物とは、廃棄体 領域ではセメント系材料中の自由水あるいはビチューメン、廃棄体パッケージコンクリート領域 では、セメント系材料中の自由水である。代替ケース2(廃棄体パッケージモルタルにおける含 水率の代替設定)及び代替ケース3(後熱処理の影響)では、パッケージ充填モルタル中の評価 上の自由水量の代替設定に応じて、混合割合の設定が異なることとなる。

透過率は、廃棄体領域、廃棄体パッケージコンクリート領域など、評価対象モデルの空間的な 広がりの中で、特にγ線がどの程度のエネルギーを各領域で失うかを示す指標である。具体的に は、対象とする条件の下で遮蔽計算を行って決定する。遮蔽計算においては、廃棄体パッケージ の 1/4 を対象として、廃棄体領域及び廃棄体パッケージモルタルを同心円状に配置された円柱と してモデル化する。

概念図を図 4.3-58 に示す。廃棄体パッケージモルタル領域は、元の領域と面積を保存する等価な円としてモデル化した。なお、遮蔽計算においては、点減衰核積分法コード QAD-CGGP2Rコードを用いた。透過率の定量的な数値設定は、透過型の放射線であるγ線に対して初めて意味を持つものである。α線/β線に対する透過率として、廃棄体領域では「1」を、廃棄体パッケージモルタル領域では「0」を適用しているのは、前者は当該線種の全エネルギーを当該領域に与えることを、後者は当該領域まではエネルギーが伝わらないことをそれぞれ表した、あくまでも概念的な設定である。以上より、①核種の賦存状況、②混合割合、③透過率の3つの因子の積として設定されるエネルギー付与率の標準ケースにおける設定を表 4.3-20 に示す。



図 4.3-58 遮蔽計算における廃棄体パッケージ 1/4 のモデル化
## 表 4.3-20 エネルギー付与率の設定(標準ケース)

●廃棄体領域

• 000x11 100 0												
	G3:除染廃液			G3:ビチューメン			G4L:ハル缶水			G4L:不燃物		
線種	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
賦存状況 A	0	0.5	1	0.5	1	1	1	1	1	0	0	1
混合割合 B	0.099	0.099	0.099	0.082	0.082	0.082	0.156	0.156	0.156	0.125	0.125	0.125
透過率C	0.563	0.563	0.563	0.403	0.403	0.403	0.623	0.623	0.623	0.963	0.963	0.963
付与率ABC	0	0.028	0.056	0.017	0.033	0.033	0.097	0.097	0.097	0	0	0.120

●廃棄体パッケージモルタル

		G3:除染序	ễ液	G3:ビチューメン		G4L:ハル缶水			G4L:不燃物			
線種	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
賦存状況 A	0	0.5	1	0.5	1	1	1	1	1	0	0	1
混合割合 B	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085
透過率C	0	0	0.250	0	0	0.395	0	0	0.199	0	0	0.036
付与率ABC	0	0	0.021	0	0	0.034	0	0	0.017	0	0	0.003

#### 2) ガス発生量の評価

標準設定での各廃棄物における廃棄体パッケージ当たりの水素ガス発生量(放射線分解による ものと金蔵腐食によるものの和)評価結果を示す。本項では、標準設定であるケース0における ガス発生量評価を図 4.3-59~図 4.3-62 に示す。(他ケースの結果に関しては Appendix 参照)

ガス発生量が特に卓越しているのは G4L: ハル缶水であった。ガス発生量が大きくなった理由 は、廃棄体領域において核種が常にセメント中の自由水と接触できる状況にあり、α/β/γの 放射線エネルギーが大量に放射線分解に利用されたことにある。

一方、G3:除染廃液、G3:ビチューメン、及び G4L:不燃物ではガス発生量は比較的少量で あり、発生メカニズムの観点では、金蔵腐食による発生量が放射線分解による発生量を上回る結 果となった。放射線分解によるガス発生量が少量となった理由は、廃棄体領域において、G3:除 染廃液では造粒体が、G3:ビチューメンでは無機塩が、G4L:不燃物ではスラグ(無機物)が、  $\alpha / \beta$ の放射線エネルギーが放射線分解に利用されることを抑制したことにある。

また、廃棄体パッケージコンクリートにおける自由水含水率低減対策を反映したケース2にお けるガス発生量評価に関して、標準ケースとの差異はほとんど見られなかった。これは、G3:除 染廃液、G3:ビチューメン、及び G4L: 不燃物は線量が低く、放射線分解による水素ガス発生量 は金蔵腐食による発生量を上回る程度であることから、乾燥による自由水量低減によるガス発生 量の低減効果が表れにくくなったためであると考えられる。一方、G4L: ハル缶水においては、 主要なガス発生源がα/βの放射線エネルギーが付与されるのはセメント固形化剤領域中の自由 水であり(α/β線は射程が短く、金属でほぼ遮蔽されるためその外側の内部充填材への付与は ない)、廃棄体内でのガス発生量に比して廃棄体パッケージ内部充填材中からのガス発生量が小 さく、内部充填材の含水率低減による効果が見えにくくなっていることが理由として考えられる。 なお、令和2年度のグループ2を対象とした同ケーススタディでは、圧縮体である廃棄体内部で の放射性分解によるガス発生量はなく、内部充填材中の自由水の放射性分解ガスが支配的であっ たため、含水率低減効果が顕著に表れていた。



図 4.3-59 標準ケースにおける廃棄体パッケージ内の水素ガス発生量(G3:除染廃液)



図 4.3-60 標準ケースにおける廃棄体パッケージ内の水素ガス発生量(G3:ビチューメン)



図 4.3-61 標準ケースにおける廃棄体パッケージ内の水素ガス発生量(G4L:ハル缶水)



図 4.3-62 標準ケースにおける廃棄体パッケージ内の水素ガス発生量(G4L:不燃物)

### 3) 廃棄体パッケージ内ガス圧の定量評価

理想気体の状態方程式 pV=nRT より、廃棄体パッケージ内の圧力 p [MPa]を算出する。他のパ ラメータについては以下のように設定した。

n:計算された廃棄体パッケージ当たりの水素ガス発生量 [mol/package]

R:モル気体定数 = 8.31 [m<sup>2</sup> kg/s<sup>2</sup>/K/mol]

T:温度 [K]

50℃、75℃、100℃の経時変化しない一定値として parametric に評価する。

V:体積 [m<sup>3</sup>]

0.16、0.17、0.18、0.19、0.20 [m<sup>3</sup>]の一定値として parametric に評価する。

パッケージ仕様からは 0.19[m<sup>3</sup>]と算出されているが、空隙の考え方によっては多様な観 点からの評価方法が考えられることから、このような感度解析によって評価した。

廃棄体パッケージ内の圧力において、廃棄体パッケージ開口時(T=325年)での内圧の評価 結果を表 4.3-21 に整理する。G4L:ハル缶水においては数 MPa となる評価結果が得られてお り、その他の廃棄物についてはいずれのケースにおいても 0.1MPa 未満である。このような結 果となった理由は、G4L:ハル缶水におけるガス発生量が先述のように卓越していたことが考え られる。

													[MPa]
空隙 体積	廃棄物	G3	:除染廃	液	G3 :	ビチューン	メン	G4I	」:ハル台	示水	G	4L:不燃物	9
[m³]	温度	50°C	75°C	100°C									
	ケース0	0. 0298	0. 0321	0. 0344	0. 0351	0. 0378	0.0405	1.8184	1.9590	2. 0997	0. 0498	0. 0537	0. 0575
	ケース1	0. 0393	0. 0423	0. 0453	0. 0351	0. 0378	0. 0405	4. 2190	4. 5454	4. 8718	0.0621	0.0669	0.0717
0.16	ケース2	0. 0295	0. 0318	0. 0341	1	_	1	1.8073	1.9471	2. 0869	0. 0498	0. 0536	0.0575
	ケース3	0. 0298	0. 0321	0. 0344	1	_	1	1.8185	1.9592	2. 0998	0. 0498	0. 0537	0.0575
	ケース4	0. 0298	0. 0321	0. 0344	1	—	-	1.8179	1.9586	2. 0992	0. 0498	0. 0537	0.0575
	ケース0	0. 0280	0. 0302	0. 0324	0. 0330	0. 0356	0. 0382	1.7114	1.8438	1.9762	0. 0469	0. 0505	0. 0541
	ケース1	0. 0370	0. 0398	0. 0427	0. 0330	0. 0356	0. 0382	3.9708	4. 2780	4. 5852	0. 0584	0.0629	0.0675
0.17	ケース2	0. 0278	0. 0299	0. 0321	_	-	-	1. 7010	1. 8325	1.9641	0.0469	0. 0505	0. 0541
	ケース3	0. 0280	0. 0302	0. 0324	_	-	-	1. 7115	1.8439	1.9763	0.0469	0. 0505	0. 0541
	ケース4	0. 0280	0. 0302	0. 0323	_	-	-	1.7110	1.8434	1.9757	0.0469	0. 0505	0.0541
	ケース0	0. 0265	0. 0285	0. 0306	0. 0312	0.0336	0. 0360	1.6163	1. 7414	1.8664	0. 0443	0. 0477	0.0511
	ケース1	0. 0349	0. 0376	0. 0403	0. 0312	0.0336	0. 0360	3. 7502	4. 0404	4. 3305	0. 0552	0. 0594	0.0637
0. 18	ケース2	0. 0262	0. 0283	0. 0303	Ι	Ι	-	1.6065	1.7307	1.8550	0. 0443	0. 0477	0.0511
	ケース3	0. 0265	0. 0285	0. 0306	Ι	Ι	-	1.6164	1. 7415	1.8665	0. 0443	0. 0477	0.0511
	ケース4	0. 0265	0. 0285	0. 0306		1	-	1.6159	1.7409	1.8660	0. 0443	0. 0477	0.0511
	ケース0	0. 0251	0. 0270	0. 0290	0. 0296	0. 0319	0. 0341	1. 5313	1.6497	1. 7682	0.0420	0. 0452	0.0484
	ケース1	0. 0331	0. 0356	0. 0382	0. 0296	0.0319	0. 0341	3. 5528	3. 8277	4. 1026	0. 0523	0. 0563	0.0604
0.19	ケース2	0. 0248	0. 0268	0. 0287	-	_	-	1. 5219	1.6396	1.7574	0.0419	0. 0452	0.0484
	ケース3	0. 0251	0. 0270	0. 0290	Ι	Ι	-	1. 5313	1. 6498	1. 7683	0. 0420	0. 0452	0.0484
	ケース4	0. 0251	0. 0270	0. 0289	-	_	-	1.5309	1.6493	1.7678	0. 0420	0. 0452	0.0484
	ケース0	0. 0238	0. 0257	0. 0275	0. 0281	0.0303	0. 0324	1. 4547	1. 5672	1.6798	0. 0399	0. 0429	0.0460
	ケース1	0. 0314	0. 0338	0. 0363	0. 0281	0.0303	0. 0324	3. 3752	3. 6363	3. 8974	0.0497	0. 0535	0.0573
0. 20	ケース2	0. 0236	0. 0254	0. 0273	_	_	-	1. 4458	1. 5577	1.6695	0. 0398	0. 0429	0.0460
	ケース3	0. 0238	0. 0257	0. 0275	_	-	-	1. 4548	1.5673	1.6799	0. 0399	0. 0429	0.0460
	ケース4	0. 0238	0. 0257	0. 0275	_	_	—	1. 4543	1. 5669	1.6794	0. 0399	0. 0429	0.0460

表 4.3-21 廃棄体パッケージ開口時点における内圧の評価結果

4.3.5 まとめと今後の課題

(1) 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化のための検討

1) 小規模モックアップによるガス移行再破過試験とその解析評価

令和 2 年度に破過を経験した小規模モックアップ(破過後の再注水により再飽和した供試体) を対象としたガス移行試験計画を策定し、取得した各種データを整理・考察することで飽和供試 体中の三次元的なガス移行挙動を評価した。

ガス移行試験の結果、有効ガス圧が 0.3 MPa に到達して以降、それまで線形であったガス注入 面の有効応力の経時変化が非線形な漸減傾向に転じたことを確認した。更に有効ガス圧が 0.6 MPa に到達した時点で、令和2年度と同様に破過を観測した。この挙動は有効応力がゼロとなる 条件時に供試体内の特定の間隙が連結した結果生じた現象であると解釈した。

解体調査では、供試体の外観の観察を行うとともに、供試体の異方性・密度の不均質性等を分 析に資することを目的とし、状態変化を最小限に留めながら試料を採取することで、含水比、乾 燥密度を測定・整理した。

小規模モックアップ再破過試験の再現とパラメータ同定を目的とした検討を実施した。同定された水相およびガス相の相対浸透率曲線については、どのエリアにおいてもほぼ同様の曲線が得られており、令和2年度と令和3年度の違いも非常に小さかった。

破過後の試験体の状態把握の方法として、試料採取によらずに、微小な構造変化を評価できる 手法を開発することにより、破過→自己修復→再破過という変遷を観察することができる。

3D モデルによるガス移行試験において、どのような(あるいはどの程度の)試験体条件の違い が、今回のような流出量の差として現れるのかを、今回のようなモックアップ試験だけでなく、 パラメータ(例:乾燥密度の微小な差異)の的を絞った要素試験とシミュレーション解析により 解明することで、不均質性の影響をモデルにどのように考慮すべきかの手掛かりを得る。

### 2) ガス・水二相流評価モデルの改良

不均質性を考慮する方法として、試験体の透過性に異方性を考慮した解析を実施した。試験体 の鉛直方向に対してのみ絶対浸透率を1桁小さく設定した検討を実施し、累積排水量の総量につ いては絶対浸透率の調整を行わなくても、良く再現する結果を得ることができた。ただし、各面 の排出量の整合性を得ることが難しく、結論としては、供試体全域において異方性が生じていた 可能性は大きくないと考えられた。

微小亀裂モデルの試行では、パラメータの感度解析を行うと、排水挙動への影響も大きくなる という課題が抽出されたが、パラメータの設定時は亀裂部を基に設定するだけではなく、基質部 の透過性も含めた設定の検討を行うこと等で解決できる見通しを得た。

微小亀裂モデルにおいて、応力による試験体の変形を考慮した解析方法を採用することにより、 加圧初期の排水量が急増する現象を解析により表現する。

不均質性を考慮したモデル化において、モックアップ試験体あるいは実処分施設モデルによる、 不均質性を考慮した感度解析により、不均質性及びそれに影響するパラメータの影響を評価する とともに、これまでの小型試験体~施モックアップ施工試験~実規模の幅広い情報を収集して、 その情報を分析することで、不均質性の分布特性をより現実に近づける。

## (2) 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

# 1) 状態設定に係る緩衝材の移行特性の検討

物理的根拠に基づいた内間隙と外間隙の判別方法を新たに提案し、透水性や物質移動性に寄与 しない微小間隙を取り除くことが可能となった。またその判別方法により粘土層の空隙特性を評 価した結果、有効空隙率、比表面積、屈曲度全てにおいて先行研究との良い一致が確認された。

## 2) ガス移行場の状態設定に係る連成解析

化学種の輸送は地下水の拡散、移流に伴う現象である。人工バリアの長期変遷挙動に関する検 討の中の一つとして、モンモリロナイトの溶解、空隙率の変化等といった現象への地下水の移流 による影響を連成解析により検討し、ベントナイト層における各時刻点の透水係数を Kozeny-Carman 則で算出した。解析結果から、移流を考慮することによる化学変質の変化量や発生位置 への影響を考慮するとその大きさは無視できないものであった。また、透水係数の算出結果と化 学変質の発生位置との相関に着目すると、移流を考慮したうえで各化学変質の起こる主要な位置 を整理していくことを整理していくことは課題として考えられる。

### (3) ガス発生量とその影響評価に係る検討

本研究中で設計製作を検討中の廃棄体パッケージ仕様に準じ、ガス発生量とパッケージ内ガス 圧を評価した。4 種類の TRU 廃棄物をターゲットとして選定し、それぞれについてガス発生量へ の影響があると考えられるパッケージ仕様に基づいてケースを設定した。ガス発生量の評価結果 では、G4L:ハル缶水廃棄体からの発生量が卓越する結果となり廃棄体中の造粒体等によって自 由水との核種の接触が抑制されるか否かがガス発生量を大きく左右する結果となった。また、廃 棄体パッケージョンクリートにおける自由水含水率低減対策を反映したケース2におけるガス発 生量評価に関しては、差異はほとんど見られないという結果となった。この理由としては、対象 とした廃棄体の線量が低い場合は内部充填材の低減効果も小さいこと、一方、セメント固化した 廃棄体でその線量が高い場合はα/βの放射線エネルギーが付与される廃棄体内でのガス発生量 に比して廃棄体パッケージ内部充填材中からのガス発生量がかなり小さくなるためであると考え られる。

## 参考文献

AMEC, Determination of G-values for use in SMOGG gas generation calculations, Amec Foster Wheeler, AMEC/200615/001 Issue 3,2015.

Anisotropic Permeability of Soft Mudrocks, Mar. Pet. Geol., 98, 356,2018.

Botan, A., Rotanberg, B., Marry, V., Turq, P. and Noetinger, B., Hydrodynamics in Clay Nanopores, J. Phys. Chem. C, 115,2011.

Enrique Romero, A microstructural insight into compacted clayey soils and their hydraulic properties, Engineering Geology,2013.

原子力発電環境整備機構,地下調査施設の設置概念および調査計画立案に関わる考え方, NUMO-TR-14-04, 2014.

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-、 平成 28 年 3 月,2017.

原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発 報告 書 平成 30 年 3 月, 2019.

原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発 報告 書 平成 31 年 3 月, 2020.

原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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 令和2年3月,2021.

I.P. Damians, S. Olivella, A. Gens, Modelling gas flow in clay materials incorporating matelial heterogeneity and embedded fractures, 2020.

入澤啓太, 目黒義弘: 塩含有量が異なるアスファルト固化体のγ線照射試験, 日本原子力学会 「2014 年春の年会」3月,2014.

加川昭夫、須黒寿康、福本雅弘、宮本陽一、中西芳雄:アスファルトから浸出する可溶性有機成 分に関する評価試験(2),動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所, PNC TN8410 94-281,2014. 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.

Li, B., Wong, R. C. K. and Heidari, S., A Modified Kozeny-Carman Model for Estimating .

三原守弘,西村努,和田隆太郎,本田明:低酸素かつアルカリ条件における炭素鋼、ステンレス 鋼及びジルカロイからのガス発生率及び腐食速度の評価,サイクル機構技報,No.15, JNC TN1340 2002-001, pp.91-101,2002.

Santamarina, J. C., Klein, K. A. and Prencke, E., Specific Surface: Determination and Relevance, *Can. Geotech. J.*, 39,2002.

上田 顕, 分子シミュレーション, 裳華房,2003.

## 4.4 有機物の影響評価モデルの高度化

#### 4.4.1 背景

TRU 廃棄物に含まれており、HLW との共処分において核種移行挙動に影響を及ぼすと考えら れる因子として、TRU 廃棄物に含まれる硝酸塩や有機物、そして処分施設のセメントなどが挙げ られる。これらのうち、TRU 廃棄物に含まれる有機物を対象として、先行研究において平成 26 年度から核種移行に及ぼす影響の評価に着手した(日本原子力研究開発機構, 2015)。この調査 結果として、処分後の核種移行挙動評価に影響を及ぼす有機物として最も基盤データの充実が必 要と判断されたものが、セルロールの分解生成物であるイソサッカリン酸 (ISA) であった。した がって、金属イオンの ISA との錯生成について、熱力学データの導出を試みるとともに、錯生成 のメカニズムについて考察を行うことを目標として研究を実施した。先行研究では、TRU 廃棄物 処分の性能評価の優先度や熱力学データの充実度を考慮して、ジルコニウムおよびウランを対象 とした。これまでに、ISA 及び類似物質のグルコン酸(GLU)共存下におけるジルコニウムの溶 解度実験を実施し、実験結果から支配的な溶存化学種(ISA 及び GLU 錯体種)を推定した上で、 反応の平衡定数を導出した(Kobayashi et al., 2017)。さらに、酸化数4価のアクチノイドとし て、既往知見が不足している4価ウラン(U(IV))に着目し、ISA共存下におけるU(IV)の溶解度の 測定に着手し、支配的な溶存化学種の推定を行うとともに、その溶存化学種の錯生成定数の算出 を行った(Kobayashi et al., 2019)。ウランの酸化状態は酸化還元電位に鋭敏であり、U(IV)が 安定であるはずの還元状態といえども U(VI)が生成しやすいことから、比較のため U(VI)の溶解 度の測定にも着手し、U(IV)と同様に支配溶存化学種の推定と錯生成定数の算出を行った

(Kobayashi et al., 2019)。また、平成 30 年度には、金属イオンの溶解やバリア材に対する収 着に及ぼす ISA の影響に関する文献を調査し、ISA 錯体の情報が不足していることがわかった元 素のうちパラジウム(Pd)およびスズ(Sn)を取り上げ、ISA 共存下における予備的な溶解度測 定を実施した(原子力環境整備促進・資金管理センター・日本原子力研究開発機構, 2019)。そ の結果、スズについては ISA の影響が軽微であることを確認した一方で、Pd について顕著な ISA の影響を確認した。平成 31 年度は、ISA 共存下における Pd の溶解度について、より詳細なデー タ取得を行い、特に pH 8.5~10 で顕著な ISA の影響が確認される一方、結果のばらつきが大き かったことから再現性の確認に課題を残した。あわせて、やはり ISA 錯体の情報が不足している テクネチウムについて、予備的な溶解度測定を実施し、ISA が溶解度に影響を及ぼす可能性を確 認した。令和2年度は、過飽和法および不飽和法の両手法により、ISA 共存下における弱アルカ リ性水溶液(pH 8.5 および 10) での Pd の溶解度データを拡充した。過飽和法と不飽和法で得ら れた溶解度が異なり、過飽和実験では固相の熟成に時間がかかるか、もしくは溶解度を制限する 固相が異なっていることが予想された。また、錯体の構造を解析することを目的として、Pd と ISA が共存している水溶液における Pd の X 線吸収分光測定を試みた。既知の Pd の有機物錯体 に類似したX線吸収分光スペクトルが得られたことから、錯体生成の可能性が高まった。さらに、 ISA 共存下において、セメント系材料に対する Pd の収着実験に着手した。ISA がセメントに収 着すること、ISA 濃度が高い試料では Pd の収着量が低下すること、先に Pd が ISA と錯体を形 成するとセメント系材料に収着しにくくなる可能性が示唆された。あわせて、還元条件における Tc の溶解に及ぼす ISA の影響の調査を継続し、顕著な ISA の影響が見られない可能性を指摘し た。また、ISA の錯生成定数の評価手法として CE-ICPMS 法を検討するために、Zr(IV) と ISA の錯生成における条件付き定数を導出した。

以上を踏まえ、令和3 年度は Pd および Tc の溶解度実験、セメント系材料に対する Pd の収着 実験を継続して実測データを拡充した。また、Pd については溶存化学種推定のための X 線吸収



(a) イソサッカリン酸(b) グルコン酸図 4.4-1 (a) イソサッカリン酸及び(b) グルコン酸の構造式

4.4.2 イソサッカリン酸共存下におけるパラジウムの溶解度実験

## (1) 緒言

平成 31 年度には Pd を対象として、過飽和法(水溶液中に過剰量を添加して沈殿を生成)によ る溶解度実験を[ISA]<sub>T</sub>=1×10<sup>-6</sup> ~ 1×10<sup>-3</sup> M の条件において実施した(原子力環境整備促進・資 金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2020)。その結果、図 4.4-2 に示すとおり、高アル カリ条件(pH 12.5)において、Pd 濃度([Pd]<sub>T</sub>)が ISA 添加濃度([ISA]<sub>T</sub>)に依存せず概ね一定 の値となっていたことから、高アルカリ条件(pH 12.5)では顕著な ISA 錯体が生成せず、パラ ジウムの加水分解種(Pd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>)が支配的に存在していると予想された(原子力環境整備促進・ 資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2019)。一方、令和2年度に実施した収着試験(pH 約 12.5)において、ISA 濃度が 5×10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>で、錯体の影響によってセメント収着を阻害す る可能性が示唆された(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021)。 pH 12.5 における ISA の影響を確認することを目的として、pH 12.5 における ISA 共存下での Pd の溶解度について、過飽和および不飽和両法によるデータ取得を行うこととした。



図 4.4-2 pH 12.5 におけるパラジウム溶解度の ISA 濃度依存性

### (2) 実験手順

溶解度実験は過飽和および不飽和両方のバッチ法で行った。イソサッカリン酸母溶液 (Na(ISA)) は、Ca(ISA)<sub>2</sub> (Alfa Aesar 社製)を出発物質として、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加え、沈殿した CaCO<sub>3</sub>を除去 し、窒素ガスによるバブリングを実施して溶存炭酸成分を除去することで調製した。母溶液中の カルシウム除去率は 99.9 %であることを確認した。

溶解度実験における水溶液の pH は 12.5 の 1 条件、全 ISA 濃度([ISA]<sub>T</sub>) は  $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$  M の 4 条件を設定した。イオン強度は、NaCl を用いて 0.6(平成 31 年度は 0.1)に調整した。実験期間は最長で 8 週間とし、実験期間中に適宜水溶液の pH を調整した。実験開始から所定の期間経過した後に水溶液の一部を分取し、孔径 0.45 µm メンブランフィルター(MB) および分画分子量 10<sup>4</sup>の限外ろ過フィルタ(UF) によるろ過を行い、水溶液中の溶存元素濃度を誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)で定量した。濃度定量以外の作業については、大気中の二酸化

炭素の混入を防ぐために、窒素雰囲気のグローブボックス中で実施した。実験容器にはポリプロ ピレン製のものを使用し、実験の再現性を確認するため、同一条件の試料を 2 つずつ用意した。 溶解度実験終了後に、各試料中の ISA 濃度について、水溶液を酸性にして通気し無機炭素を除去 した後に全炭酸濃度を測定する不揮発性有機炭素(NPOC)法により測定した。表 4.4-1 に実験 条件を示す。

項目	内容
実験方法	過飽和および不飽和バッチ法
対象元素	Pd : 塩化パラジウム(II) 99.9%(富士フィルム和光純薬)
実験溶液	NaCl 溶液(イオン強度 0.6)
元素濃度	$3 \times 10^{-3} \mathrm{M}$
pН	Pd : 12.5(HCl または NaOH で調整)
ISA 母溶液	Na(ISA)(Alfa Aesar 社製 Ca(ISA)₂を Na 型に置換)
全 ISA 濃度	5×10 <sup>-4</sup> 、1×10 <sup>-3</sup> 、3×10 <sup>-3</sup> 、1×10 <sup>-2</sup> M(設定値)
実験温度	室温
実験雰囲気	窒素雰囲気
実験期間	最長 8 週間(56 日)
固液分離方法	0.45 μm メンブランろ過(MB)、分画分子量 104 限外ろ過(UF)
二主迪在八七	誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)
兀杀侲皮分州	(Agilent Technologies Agilent 7900)
繰り返し数	2回

表 4.4-1 パラジウムの溶解度実験条件

## (3) 結果と考察

今年度に得られた溶存 Pd 濃度 ( $[Pd]_T$ )の経時変化を、図 4.4-3 に示す。過飽和実験では、 $[Pd]_T$ が実験開始から 4 週間程度で概ね安定していることがわかる ( $[ISA]_T = 5 \times 10^{-4}$  M の試験系では、 8 週間経過後も $[Pd]_T$ の低下が継続しているようである)。一方、不飽和実験では、 $[ISA]_T = 1 \times 10^{-2}$  M の試験を除いて、一度 $[Pd]_T$ が増加した後に緩やかに減少し、4 週間程度で安定する傾向が確認された。再沈殿が生じている可能性が考えられるが、現時点で理由は明らかではない。ろ過に用いたフィルターの孔径 (0.45 µm (MB) および分画分子量 10<sup>4</sup> (10 kDa もしくは UF))の差異が顕著には見られなかったことから、分画分子量 10<sup>4</sup> から 0.45 µm の大きさのコロイドは生成していないものと考えられる。

ISA の添加濃度([ISA]<sub>T</sub>) と NPOC 法によって得られた ISA 濃度([ISA]<sub>aq</sub>)を比較すると、 不飽和実験では、[ISA]<sub>aq</sub> は[ISA]<sub>T</sub> とほぼ一致したが、過飽和実験では、添加量と比較して[ISA]<sub>aq</sub> が顕著に低くなっていた。これは、 $pH = 8.5 \approx 10.0$  では見られなかった現象であり、原因は不 明だが、例えば添加した ISA が沈殿、もしくは吸着の形で固相に取り込まれている可能性が考え られる。

得られた溶存 Pd 濃度( $[Pd]_T$ )の $[ISA]_{aq}$ 依存性の結果を、図 4.4-4 に示す。図 4.4-4 の横軸に 示した ISA 濃度( $[ISA]_{aq}$ )は、NPOC 法による実測値である。上述した通り、過飽和実験では、 添加量と比較して $[ISA]_{aq}$ が顕著に低くなっていたため、 $[ISA]_{aq}$ 依存性については確認できてい ない。一方で、不飽和試験では、 $[ISA]_{aq}$ に比例して $[Pd]_T$ が上昇することが分かった。

令和2年度に実施した不飽和試験で取得された pH 8.5、10 における Pd 濃度の ISA 依存性と 比較すると pH 10 の Pd 溶解度が最も低く、次に pH 8.5 における溶解度となり、 pH 12.5 の溶 解度が最も高いことがわかった。 pH 依存性が得られていないことから、 pH 8.5、10 とは異なる ISA 錯体が生成している可能性が考えられる。また、図 4.4-4 に示した不飽和実験の結果が、傾き1の直線であるように見えることから、PdとISA が 1:1 錯体を生成している可能性が高い。 ニッケルの先行研究 (González-Siso et al., 2018) では、2 種類の Ni-ISA 錯体 (Ni(OH)<sub>2</sub>(ISA)-、 Ni(OH)<sub>3</sub>(ISA)<sup>2-</sup>) を考慮しており、Pd においても相当する ISA 錯体 (Pd(OH)<sub>2</sub>(ISA)-、 Pd(OH)<sub>3</sub>(ISA)<sup>2-</sup>) が生成している可能性が考えられるが、現時点でどちらの錯体がどの程度生成 しているか判断することは難しい。支配的な溶存化学種を決定するためには、pH 12 以上の領域 で、pH を変化させた条件で溶解度試験を実施する必要がある。



図 4.4-3 パラジウム溶解度の経時変化



図 4.4-4 パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性

# 4.4.3 イソサッカリン酸共存下におけるパラジウムの錯体構造推定に関する実験的調査 (1) 緒言

平成 31 年度の溶解度実験(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2019)において、ISA 共存系における Pd の溶解度が最大で 10<sup>-3</sup> M 程度と高い濃度になる ことがわかったことから、Pd と ISA の錯生成を分光学的に測定できる可能性が考えられた。金属イオンの ISA 錯体を分光学的に調べた研究は、これまでの文献調査の限りではウラン (VI) に対しての 1 例(Brinkmann et al., 2019)のみである。そこで、令和 2 年度は錯体の構造を解析 することを目的として、Pd と ISA が共存している水溶液における Pd の X 線吸収分光測定を試 みた。その結果、Pd K-吸収端に対する EXAFS 測定から、第一配位圏に O 原子が存在しており、 出発物質である[PdCl4]<sup>2-</sup>はほとんど存在していないことが分かった。さらに、第一や第二配位圏 の構造に対して特徴的なピークが現れることが予想される Pd L<sub>3</sub>-吸収端の XAS 測定を試行した ところ、標準試料の[PdCl4]<sup>2-</sup>では試料中の Cl の影響により、きれいなスペクトルを得ることが できなかった。そこで、試料中に Cl を含まない系での Pd の X 線吸収分光測定を実施した。

### (2) 実験手順

Pd K-吸収端に対する XA スペクトル測定は大型放射光施設(SPring-8)の BL14B2 ビームラ インを使用し、室温の透過法により行った。また、Pd L<sub>3</sub>-吸収端に対する XA スペクトル測定は 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)の BL06 ビームラインを使用し、室温の 蛍光法により行った。測定により得られた X 線吸収端近傍構造(XANES)および広域 X 線吸収 微細構造(EXAFS)を、Athena を用いて解析した。標準試料は、固体の酢酸パラジウム

(Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2(s)</sub>および酢酸パラジウムのトルエン溶液([Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]; 0.2 mol/L Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>in トルエン)を使用した。また、測定試料は、溶解度試験と同じ濃度の溶液([Pd]<sub>T</sub> =  $3 \times 10^{-3}$  M、[ISA]<sub>T</sub> =  $1 \times 10^{-2}$  M)を用いて、過飽和実験にて pH = 8.5 で調製した。Clを含ま ない系では、PdCl<sub>2</sub>の代わりに、硝酸パラジウム(II)溶液(富士フィルム和光純薬)を用いて溶 液を調製した。

## (3) 結果と考察

XANES スペクトルの形状は Pd 原子の酸化数や周辺の配位構造に依存することが知られている。また EXAFS 振動は、Pd 原子の配位数や結合間距離に依存することが知られており、フーリエ変換により動径分布関数(原子分布)を示すことが知られている。

今回は測定対象物質が溶液中の錯体であることから、標準物質として Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2(s)</sub>だけで はなく、[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]の X 線吸収スペクトル測定を行った。両者の Pd K-吸収端の XANES ス ペクトルおよび EXAFS 振動の解析結果を図 4.4-5 に示す。比較の結果、XANES スペクトルと FT-EXAFS スペクトル共にほぼ一致したことから、Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2(s)</sub>と[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]は X 線吸 収スペクトルにおいては同様の構造であると考えられる。



((a) XANES スペクトル、(b) FT-EXAFS スペクトル)

次に、出発物質の違いにより生成する Pd-ISA 錯体の構造に違いが出るのかを調査した。出発 物質として、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> および PdCl<sub>2</sub> を用いて作製した Pd-ISA 溶液における Pd K-吸収端の XANES スペクトルを図 4.4-6 に、EXAFS 振動の解析結果を図 4.4-7 に示す。XANES スペクト ルを比較すると、24.39 keV 付近に違いがみられた。さらに、EXAFS 振動を比較したところ、k =6Å<sup>-1</sup>以降で位相がずれていることが明らかとなった。この位相のずれの要因を調査するために FT-EXAFS スペクトルを比較すると、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を出発物質として作成した Pd-ISA 溶液では最 近接原子間距離 (Pd-O) がわずかに短く、第二配位圏に起因するピークが観測されなかった。以 上のことより、出発物質の違いにより生成した Pd-ISA 錯体の構造が異なる可能性が示唆された。

[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]および出発物質に PdCl<sub>2</sub>や Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いて調製した Pd-ISA 溶液の X 線吸 収スペクトルの比較を図 4.4-8 に示す。FT-EXAFS スペクトルの結果から、最近接原子間距離

(Pd-O) は Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を出発物質とした Pd-ISA 錯体の方が[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]のものよりわずかに 短く、PdCl<sub>2</sub>を出発物質とした Pd-ISA 錯体では[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]と同様であることが明らかとな った。一方で、どちらの Pd-ISA 錯体も[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]と第二配位圏由来のピークが一致しなか った。

構造の違いを確認するため、K-吸収端だけではなく、第一や第二配位圏の構造に対して特徴的 なピークが現れることが予想される Pd L<sub>3</sub>-吸収端の XAS 測定を行った。Pd K-吸収端および L<sub>3</sub>-吸収端における XAS 測定のメリットとデメリットを表 4.4-2 に示す。令和 2 年度に報告したよ うに、PdCl<sub>2</sub>を出発物質とした Pd-ISA 溶液では測定試料中の Pd から放出される蛍光 X線(約 2.8 keV) が試料中の Cl に吸収されていること(Cl K-吸収端:約 2.8 keV)、加えて Pd から放出 された蛍光 X線と励起された Cl から放出される蛍光 X線のエネルギー(約 2.6 keV)が近いた めに、検出器において両者の蛍光 X線を分割できず、測定が困難であった。そのため、PdCl<sub>2</sub>の 代わりに Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を出発物質として調製した Pd-ISA 溶液を使用した。標準物質とした [Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]と Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の硝酸溶液([Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])、および Pd-ISA 溶液の XANES スペクト ルでは、3.175 keV 付近のホワイトラインと呼ばれるピーク以外に特徴的なピークは観測されな かった。一方で、[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]のスペクトルでは、3.18 keV 付近の特徴的なピークが観測された。このことより L<sub>3</sub>-吸収端 XAS 測定においても、[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]と Pd-ISA 錯体は構造が異なる可能性が示唆された。

Pd K-吸収端および L<sub>3</sub>-吸収端の XAS 測定により [Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]と Pd-ISA 錯体で構造が異な る可能性は示唆されたが、構造を決定するにはまだ情報が不足している。より確からしい Pd-ISA 錯体の構造を得るためには、NMR や FT-IR 等の構造情報を取得可能な他の分光法による検証が 必要であると考える。



Pd K-吸収端の XANES スペクトル







図 4.4-8 Pd K-吸収端の FT-EXAFS スペクトル

表 4.4-2 Pd K-吸収端、L<sub>3</sub>-吸収端における XAFS 測定の長所および短所

	長所	短所
K-吸収端	<ul> <li>EXAFS 振動を得ることが可能</li> </ul>	第二配位圏の情報を得ることが困難
	<ul> <li>EXAFS 振動の解析から構造の推</li> </ul>	
	定が可能	
L3-吸収端	XANES スペクトルに第一、第二配	EXAFS 振動を得ることが不可
	位圏の構造に由来するピークがより	
	顕著に出現	



# 4.4.4 イソサッカリン酸共存下におけるセメント系材料に対するパラジウムの収着実験 (1) 緒言

これまでは金属イオン等の溶解度に及ぼす ISA の影響を重点的に調査してきているが、核種の 移行挙動で重要な現象としてはバリア材料に対する収着挙動も挙げられる。これまでの文献調査 からは、収着に及ぼす ISA の影響についても、表 4.4-3 (原子力環境整備促進・資金管理センタ ー、日本原子力研究開発機構, 2019)に示すとおり、アクチニド元素およびランタニド元素を中 心に実測データが報告されている。溶解度測定については種々の条件で実測データが取得されて いるのに対し、収着実験ではバリア材としてもっぱらセメント系材料が使用されており、水溶液 の pH が高い (12~13) 程度となっているのが特徴である。

直近の研究としては、セメント系材料に対する Ni の収着挙動を調べた例 (Bruno et al., 2018) がある。使用されているセメントは CEM-I (普通ポルトランドセメント) であり、表 4.4-4 に示 すような条件で、ISA 共存下の <sup>63</sup>Ni 収着について実験的に調査を行っている。結果としてセメン ト水和物に対する <sup>63</sup>Ni の収着が見られ、ISA 共存下では <sup>63</sup>Ni の収着が阻害されることを報告し ている。また、添加順の比較により、同じ ISA 濃度においては、<sup>63</sup>Ni を先に添加したほうが (Exp A)、ISA を先に添加したもの (Exp B) よりも Rd が高いこと、収着低減係数 (SRF) は ISA 添 加濃度に応じて変化し、1.2~40 であったことが報告されている (図 4.4-10, 表 4.4-5)。筆者ら は、ISA 共存状態における <sup>63</sup>Ni のセメント水和物に対する収着分配係数が Ca 濃度および Ni と ISA の錯生成に影響を受けると論じており、Pd の収着を論じる上でも、系内の Ca 濃度および Pd-ISA 錯体の錯生成定数を求めることは重要であると考えられる。

この <sup>63</sup>Ni の収着実験の報告書を参考に、令和2年度よりPd の収着実験を開始した。令和3年 度も継続してセメント系材料への収着実験を実施した。

兴動		アクチニ	ド及びラン	その他の元素				
宇動	Th	U	Np	Pu	Ln/An(III)	M(II)	M(IV)	他**
溶解	1	0	2	2	3	3	2	0
収着	8	5	0	4	5	4	1	3

# 表 4.4-3 金属イオン等の溶解およびバリア材に対する収着挙動に及ぼす ISA の影響に関する報告数<sup>\*</sup>

### (原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2019)

\*1990 年以降に公開された文献を対象に調査。ひとつの文献で複数の元素を対象としているものがあるため、上記の合計は文献数とは一致しない。

\*\*セシウム及びセレン。

表 4.4-4 ニッケルの収着実験 (Bruno	et al., 2018)	における諸条件
--------------------------	---------------	---------

実 験	添加順
Exp A	セメント+水に対し、 <sup>63</sup> Ni を添加(2 日間反応)後、ISA 添加
Exp B	セメント+水に対し、ISA を添加(2 日間反応)後、 <sup>63</sup> Ni 添加
Exp C	<sup>63</sup> Ni と ISA (2 日間反応)後、セメントを添加
その他の条件	pH = 12.5、固液比 25 g/L、 <sup>63</sup> Ni 初期濃度 = 2.83×10 <sup>-10</sup> mol/L



図 4.4-10 各実験条件における <sup>63</sup>Niの遅延係数(R<sub>d</sub>)(Bruno et al., 2018)

表 4.4-5 ニッケルの収着実験で得られた遅延係数(R<sub>d</sub>)および収着低減係数(SRF) (Bruno et al., 2018)

sample	[ISA]0	* <b>R</b> <sub>d</sub>	*SRF
Blank	0	41.60 ± 14.01	1.00
A-0.004	0.004	22.02 ± 9.78	1.89 ± 1.48
A-0.02	0.02	13.93 ± 9.43	2.99 ± 3.03
A-0.1	0.1	9.02 ± 2.51	4.61 ± 2.84
B-0.004	0.004	17.46 ± 5.68	2.38 ± 1.58
B-0.02	0.02	6.62 ± 2.51	6.28 ± 4.50
B-0.1	0.1	1.06 ± 0.31	39.35 ± 24.71
C-0.004	0.004	34.19 ± 13.61	1.22 ± 0.89
C-0.02	0.02	7.86 ± 2.11	5.30 ± 3.20

# (2) 実験手順

Pd 母溶液(目的濃度 0.01 M)は、市販の塩化パラジウム粉末(富士フイルム和光純薬社製) 0.17gを分取し、0.02 M NaCl 溶液 100 mL に加え、濃塩酸 0.3 mL を加え全量溶解させて調製 した。溶液は赤褐色であり、目視にて全量溶解を確認した。

本実験における実験条件を表 4.4-6 に示す。Pd および ISA の出発物質には、溶解度実験と同 じものを使用した。固相にはセメント水和物の粉末を使用した。水溶液の初期 Pd 濃度は、Pd(OH)<sub>2</sub> の沈殿が生じないと予測される(Rai et al., 2012)1×10<sup>-7</sup> M とし、pH は調整せず 1 条件(セ メント水和物の溶解により 12.5 程度に固定される)とし、ISA 濃度は(1×10<sup>-3</sup>、1×10<sup>-2</sup> M)の 2 条件、固液比は液体 100 mL に対しセメント水和物 2.5 g とした。

項目	内容
実験方法	バッチ法
対象元素	Pd : 塩化パラジウム(II) 99.9%(富士フィルム和光純薬)
固相	セメント水和物(研究用普通ポルトランドセメントを水/セメント比
	0.45 で混練し、硬化させたのち粉砕したもの)
液固比	40 ml/g(水溶液 100 ml に対してセメント 2.5 g)
初期 Pd 濃度	$1 imes 10^{-7}\mathrm{M}$
pН	12.5 程度(無調整)
ISA 母溶液	Na(ISA)(Alfa Aesar 社製 Ca(ISA)₂を Na 型に置換)
全 ISA 濃度	1×10-3、1×10-2 M(添加量)
実験溶液	NaCl 溶液(イオン強度 0.6)
実験温度	室温
実験雰囲気	窒素雰囲気
実験期間	最長 8 週間(56 日)
固液分離方法	0.45 μm メンブランろ過(MB)、分画分子量 104 限外ろ過(UF)
三志》中公托	誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)
几米侲皮刀忉	(Agilent Technologies Agilent 7900)
繰り返し数	2 回

表 4.4-6 セメント系材料に対する Pd の収着実験条件

固相・Pd・ISA の添加順序については、以下の 4 種類を実施した。実験のマトリクス表を表 4.4-7 に示す。

- ① ISA のみを固相と反応させる。
- 先に Pd と固相を反応させ、そのあとに ISA を添加する (Pd のみを固相と反応させる実験もここに分類する)。
- ③ 先に ISA と固相を反応させ、そのあとに Pd を添加する。
- ④ 先に Pd と ISA と反応させ、そのあとに固相を添加する。

[ISA] <sub>ini</sub> (M)	①Pd 無添加	②添加順 Pd→ISA	③添加順 ISA→Pd	④Pd/ISA 同時添加	
0		0			
$1 \times 10^{-3}$	0	0	0	0	
$1 \times 10^{-2}$	0	0	0	0	

表 4.4-7 収着実験における Pd および ISA の添加順序

実験条件①~③については、添加前にセメント水和物と水を2週間程度反応させたものを使用 した。実験開始から、所定の期間経過後に水溶液の一部(約1mL)を分取し、孔径0.45 µmの メンブランフィルターおよび分画分子量10,000の限外ろ過フィルターにてろ過した。それぞれ、 ろ液0.4 mLを0.1 M HNO3(2.1 mL)に加え、沈澱生成反応を停止させたうえで水溶液中のPd 濃度を誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)で定量した。なお、元素濃度測定以外の作業は全 て窒素ガス置換したグローブボックス内で行った。また、水溶液中のISA濃度については、NPOC 法による定量を行った。また、上述の実験バッチとは別に、溶液中のISA濃度の経時変化データ を取得するために、実験条件①の溶液を複数調製した。本試料については、所定の期間経過(1、 2、4、8 週)後に水溶液の一部(約5 mL)を分取し、孔径 0.45 µm のメンブランフィルターに てろ過したものを測定した。

### (3) 結果と考察

Pd 濃度の経時変化を図 4.4・11 および図 4.4・12 に示す。すべての条件において Pd 濃度が初期 濃度より低くなった。これは、Pd がセメント水和物に収着したためと考えられる。なお、本実験 では固液分離方法として孔径 0.45 µm のメンブランフィルターによるろ過および分画分子量 10<sup>4</sup> (10 kDa)の限外ろ過膜によるろ過の2種類を行った。概ねメンブランフィルターによるろ過を 行った溶液のほうが高い濃度を示したが、顕著な差異は確認できなかった。これは、10 kDa~0.45

µmのサイズの微小なコロイド粒子が存在していないことを示している。
Pd 濃度の ISA 濃度依存性を図 4.4-13 エラー! 参照元が見つかりません。に示す。今回設定した二つの ISA 濃度条件、(1×10<sup>-3</sup>、1×10<sup>-2</sup> M)において、溶存した Pd 濃度は ISA 濃度が高い条件で高いことがわかった。これは、Pd のセメント水和物への収着を ISA が阻害していることを反映していると考えられる。Pd 濃度は試験条件①、②、③より④のほうが高い結果となった。これは予め Pd-ISA 錯体を調製してから加えた④でより Pd のセメント水和物への収着を阻害していると考えられる。

NPOC 法による ISA 濃度の測定結果を表 4.4-8 に示す。いずれの試料についても溶存 ISA 濃度が低下しており、その低下率は 3~5 割程度であり、令和 2 年度よりもその低下率は減少した。 低下分の ISA はセメント水和物に収着したものと考えられる。セメント水和物に対する ISA 収 着実験の結果、明瞭な経時変化は確認できなかった。

令和 2 年度に引き続いて、Pd を添加していない試験バッチ(試験条件①)で Pd が検出された。そこで、ISA 母溶液からのコンタミネーションを疑い、ISA 母溶液(0.1 mol/L)の Pd 濃度を測定したところ、Pd 濃度は  $1 \times 10^{-7}$  mol/L であった。ISA 濃度の添加量から計算するとこの試験液(ISA 濃度:  $1 \times 10^{-2}$  mol/L)の Pd 濃度は  $1 \times 10^{-8}$  mol/L となる。そのため、試験液の測定値はコンタミネーションを反映している可能性がある。ISA 母溶液へコンタミネーションのルートとしては、ISA 母溶液の原料物質である Ca(ISA)<sub>2</sub>中に、不純物として Pd が含まれる可能性もある。

一方で、セメント水和物に含まれる Pd が溶出する反応も考えられるため、セメント水和物中 に不純物として含まれる Pd を酸分解、アルカリ溶融後 ICP-MS により定量したところ、Pd 含有 量は 0.8 mg/kg であった。セメント水和物中に含まれる Pd の化学形は不明であるが、ISA を添 加することにより、不飽和溶解度試験のように Pd が一部溶出した可能性もある。現時点では Pd 不添加試験において Pd が検出された原因として上記のような要因が考えられる。収着試験を実 施するうえでは初期 Pd 濃度を 1×10-7 mol/L 以下にする必要があり、低濃度領域で定量を行う ため、試験器具に対する注意や、それぞれの添加物質に対する Pd 含有量の評価が必要であると 考えられる。



図 4.4-11 収着実験における Pd 濃度の経時変化(0.45 µm 通過成分) ※検出下限未満のデータは、白抜きで表し X 軸上(Pd 濃度 1×10<sup>-11</sup> M)にプロットした。



図 4.4-12 収着実験における Pd 濃度の経時変化(10 kDa 通過成分) ※検出下限未満のデータは、白抜きで表し X 軸上(Pd 濃度 1×10<sup>-11</sup> M)にプロットした。



※ISA なしのデータは Y 軸上(ISA 濃度 1×10<sup>-4</sup> M) にプロットした。

at hand day fol	ISA	試験期間	TOC (mgC/L)	ISA 換算值 (M)		
試験条件	初期濃度[M]	(d)	0.45 µmMB ろ過			
	$1 \times 10^{-3}$		32.9	$4.6  imes 10^{-4}$		
①セメント+水	1×10-3	<b>F</b> 0	34.2	$4.7  imes 10^{-4}$		
→ISA	$1 \times 10^{-4}$	56	406.3	$5.6  imes 10^{-3}$		
	$1 \times 10^{-4}$		450.0	$6.3  imes 10^{-3}$		
	-		9.7	$1.3  imes 10^{-4}$		
	-		10.0	$1.4  imes 10^{-4}$		
②セメント+水	1×10-3	56	34.6	$4.8  imes 10^{-4}$		
→Pd→ISA	$1 \times 10^{-3}$		32.8	$4.6  imes 10^{-4}$		
	1×10-4		295.3	$4.1  imes 10^{-3}$		
	1×10-4		412.5	$5.7  imes 10^{-3}$		
	$1 \times 10^{-3}$		30.1	$4.2  imes 10^{-4}$		
③セメント+水	$1 \times 10^{-3}$	EC	30.4	$4.2  imes 10^{-4}$		
→ISA→Pd	$1 \times 10^{-4}$	90	409.4	$5.7  imes 10^{-3}$		
	$1 \times 10^{-4}$		396.9	$5.5  imes 10^{-3}$		
	$1 \times 10^{-3}$		30.9	$4.3  imes 10^{-4}$		
④Pd/ISA+水	1×10-3	EC	37.1	$5.2  imes 10^{-4}$		
→セメント	1×10-4	96	500.0	$6.9  imes 10^{-3}$		
	$1 \times 10^{-4}$		512.5	$7.1  imes 10^{-3}$		

表 4.4-8 NPOC 法で得られた水溶液中の ISA 濃度

## 4.4.5 イソサッカリン酸共存下におけるテクネチウムの溶解度実験

## (1) 緒言

ISA 錯体の情報が不足している元素として、テクネチウム(Tc)が挙げられる。Tc は大気雰囲 気では酸化数が7価(Tc(VII))の可溶性元素であるが、還元条件では4価(Tc(IV))となり、非 晶質酸化物等で溶解度が制限されることが知られている。令和2年度までに、Tc(IV)の溶解度に 及ぼす ISA の影響を評価するための予察的なデータを取得したところ、ISA との錯生成によっ て、Tc 水酸化物コロイドが溶存錯体となり、Tc 溶解度が上昇する可能性が示唆された一方で、Tc 母溶液中の不純物の影響からか、Tc 固相が遠心分離出来ない程に分散してしまい、不飽和試験と しての Tc 水酸化物固相の調製に課題を抱えていた。令和3年度は、不純物の含まれていない Tc ストック溶液を用いて、ISA 濃度・pH を変化させたバッチ試験から、Tc 溶解度に及ぼす ISA の 影響を詳細に調査するとともに、GLU についてもバッチ試験を行い、その影響を比較検討した。

### (2) 実験手順

イソサッカリン酸母溶液(Na(ISA))は、4.4.2(2)項と同様の手法で調製した。グルコン酸母溶 液は和光純薬製の 50%グルコン酸溶液を、特に精製せず超純水で希釈して調製した。4 価 Tc の 固相は、日本アイソトープ協会から放射能標準溶液として購入した、99Tc(VII)アンモニア溶液を 分取し、亜ジチオン酸ナトリウムにより還元することで調製した。固相調製、試料溶液の調製及 び溶解度試験は、すべて N2雰囲気グローブボックス内で実施した。はじめに、Tc(VII)のストッ ク溶液(6.4145 mM)を 1.5 ml 分取し、0.1 M の亜ジチオン酸ナトリウム溶液と脱気した超純水 を添加し、雰囲気制御グローブボックス内で3日間静置して沈殿を完成させた後、上澄みをピペ ットで吸い上げて廃棄し、超純水を加え Tc 濃度 1 mM の母溶液を調製した。次に、溶解度試験 を行う遠沈菅それぞれに、Tc 母溶液を 0.4 ml、0.1 M の亜ジチオン酸ナトリウム溶液を 0.1 ml、 イソサッカリン酸母溶液またはグルコン酸母溶液を所定の濃度になるように加えたのち、脱気し た超純水を加え体積を10mlとした。また、サンプルのpHは0.3M水酸化ナトリウム溶液およ び 0.3 M 塩酸溶液を用いて、8.5、10.5、12.5 を目標に調整し、イオン強度は 0.3 となるように塩 化ナトリウム溶液で調整した。バッチ試験に供した溶解度試験試料を表 4.4-9 に示す。試料を所 定の期間静置した後、試料溶液の pH および Eh の値を測定した。その後、グローブボックス内 にて各試料溶液の上澄み液を1 ml 分取し、10 kDa 限外ろ過フィルター(ADVANTEC, USY-1) を用いて限外ろ過した。回収したろ液 0.15 ml に液体シンチレーションカクテル (Ultima Gold XR、PerkinElmer)を1ml加えて測定試料とした。また、pH 8.5、12.5の試料については、バ ックグラウンドの影響を低減させるため、回収したろ液 0.6 ml をシンチレーションカクテル 4 ml と混合して測定試料とした。液体シンチレーション検出器は PerkinElmer 社製の Tricarb 4910-TR を使用し、測定エネルギー範囲を 1~2000 keV として、1 試料につき 10 分間測定を5 回ずつ行った。

No.	Tc [mol/dm³]	Ι	ISA [mol/dm <sup>3</sup> ]	pН	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	Vol. [ml]
1	3.9 × 10 <sup>−5</sup>	0.3	0	8.30	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	10
2				12.39		
3			$3.0 \times 10^{-3}$	8.35		
4				12.74		
5			$2.0 \times 10^{-2}$	8.55		
6				10.14		
7				12.70		
8			$1.0 \times 10^{-1}$	8.60		
9				12.79		
No.	Tc [mol/dm³]	Ι	GLU [mol/dm³]	pН	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	Vol. [ml]
10	3.9 × 10 <sup>−5</sup>	0.3	$2.0 \times 10^{-2}$	8.27	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	10
11				10.71		
12				12.60		
13			$1.0 \times 10^{-1}$	8.66		
14				12.35		

表 4.4-9 Tc 溶解度試験試料の溶液条件

### (3) 結果と考察

得られた溶解度試験の結果について、Tc溶解度の ISA 濃度依存性を図 4.4-14 に、GLU 濃度 依存性を図 4.4-15 に示す。まず試験期間については、試験開始後 2 週間程で溶解平衡に達した と判断した。図 4.4-14 から ISA 濃度の増加による Tc溶解度の上昇傾向は見られず、pH 8.5 と pH12.5 では、ISA 濃度の増加とともに Tc 濃度がわずかに減少する傾向が確認された。これによ り、形成された Tc-ISA 錯体が何らかの理由によって限外ろ過フィルターに捕集された可能性が あると判断し、限外ろ過膜を超純水で洗浄した後、表 4.4-9 中の No.9 のサンプリングを再度実 施し、ろ液中の Tc 濃度を測定した。洗浄手順は下記の通りである。

1. フィルターセルを脱気水で満たしたのち、脱気水を廃棄。2回繰り返す。

2. 脱気水を限外ろ過し、ろ液を廃棄。

3. サンプルを限外ろ過し、ろ液を廃棄。

4. サンプルを限外ろ過し、ろ液を測定試料とする。

その結果、顕著な溶解度上昇が確認された(図 4.4-14 中 pH\_12.5 (リンス有))。本試験で使用 した限外ろ過フィルターには、グリセリンが含侵されているため、ISA とグリセリンが有機物同 士の何らかの相互作用を起こし、本来溶存種である Tc-ISA 錯体が限外ろ過フィルター上に捕集 された可能性がある。これについては、データの信頼性を担保するために、ISA との錯生成の程 度が既知の元素(Zr等)を用いたフィルター洗浄効果の確認試験が必要になると考えられる。

GLUについては、わずかにGLUとの錯生成による溶解度上昇が確認され、先行研究(Hess et al., 2006)の報告値ともおおよそ整合する結果が得られた。表 4.4・9 中の No.12、14 のサンプル については、ISA と同様のフィルター洗浄を実施したが、顕著な違いは見られなかった。また、 先行研究では、GLU 濃度の増加に伴う溶存 Tc 濃度の増加(傾きおよそ 0.3)の理由について、 Tc-GLU 錯体がコロイド粒子を形成している可能性を指摘していたが、本検討において、限外ろ 過ではなく 0.45 µm シリンジフィルター(ADVANTEC, DISMIC)を用いたろ過したろ液中の Tc 濃度と顕著な違いは見られなかったため、本試験系においてコ ロイド粒子の生成による影響は限定的だと考えられる。

Tc 溶解度の pH 依存性を先行研究と比較したものを図 4.4-16 に示す。ISA については濃度が 20 mM のものをプロットしている。この結果より、Tc の溶解度の pH 依存性は ISA と GLU で

異なる可能性が示唆された。この pH 依存性は、pH の増加に伴い溶存性の加水分解種 TcO(OH)<sub>3</sub>-が生成し、溶解度が増加することに起因すると考えられる。また、表 4.4-9 中 No. 1 の有機物を 添加していない Blank サンプルの Tc 溶解度が文献値と比較して一桁程度高いことがわかる。こ の理由は現状不明だが、試験溶液の pH 調製時に亜ジチオン酸ナトリウムの分解が局所的に進み、 一部、4 価 Tc が可溶性の 7 価 Tc に酸化されたなど、偶発的な原因によるものの可能性がある。 総じて、ISA との錯生成による Tc 溶解度の上昇は顕著ではない可能性が高いものの、先行研究 と整合しないデータも多いため、本調査で取得したデータの再現性確認とデータ拡充を進め、ISA 濃度影響評価の信頼性をより向上させる必要がある。



図 4.4-14 Tc 溶解度の ISA 濃度依存性



文献值\*(Hess et al., 2006)、文献值\*\*(Eriksen et al., 1993)、文献值(Mayer et al., 1991)

# 4.4.6 キャピラリー電気泳動質量分析法によるイソサッカリン酸の錯生成定数の導出 (1) 緒言

本事業では、これまでバッチ法による溶解度試験を行い ISA と金属イオンの錯生成反応の評価 を試みてきた。しかし、これまでの手法では不飽和法と過飽和法で得られるデータに差が生じた り、データのばらつきが大きいといった問題点があった。そこで、令和2年度に、キャピラリー 電気泳動(CE) -誘導結合プラズマ質量分析(ICPMS)法を導入し、ISA と Zr の条件付き錯生 成定数の導出を試みることで、ISA の錯生成定数評価への CE-ICPMS 法の適用性を検討した。 令和3年度は、溶解度試験を実施している Pd と ISA の錯生成反応に CE-ICPMS 法の適用を試 みた。

## (2) 実験手順

ISA 母溶液は 4.4.2(2)項と同様の手法で調製した。Pd は和光純薬株式会社より購入した ICP 分析用標準液を硝酸溶液で希釈して用いた。CE-ICPMS は Agilent 7100 キャピラリー電気泳動シ ステムの外部接続用インターフェースを用いて装置外部に取り出したキャピラリーを、クロスイ ンターフェースを介して Agilent 7900 ICPMS のネブライザーに接続した。このクロスインター フェースには、シリンジポンプとアースを接続し、シリンジポンプには濃度 10 ppb のインジウ ムを含む 0.1 M の硝酸溶液を充填し、キャピラリーから排出される泳動液を支持するシースフロ ーとして 3 µl min<sup>-1</sup>の流速で流した。また、令和 2 年度までに整備された CE-ICPMS システム にレオダイン製インジェクションバルブを適用できるように改良し、2 µl のサンプルループに充 填した Pd-EDTA 溶液を全量 ICPMS に導入して分析することで、Pd のカウント値と物質量の換 算を行った。CE-ICPMS の構成を図 4.4-17 に示す。また、本試験に供した試料と測定条件を表 4.4-10 に示す。なお、電圧を印加したのは計測開始から 1200 秒経過までであり、1400 秒までは 緩衝液でキャピラリーをフラッシュし、その後 200 秒間は 0.1 M のドデシル硫酸ナトリウム溶液 (SDS) をフラッシュすることで、キャピラリー壁面を洗浄した。





ISA濃度	Pd 濃度		電圧印加時間	印加電圧
(mol/dm <sup>3</sup> )	(µM)	рп	(秒)	(kV)
0.01	0.1	6.02	1200	15
注入圧力	注入時間	キャピラリー内径	キャピラリー長	測定時間
(mbar)	(秒)	(µm)	(cm)	(秒)
50	30	50	62	1500

表 4.4-10 CE-ICPMS の測定に供した試料と測定条件

図 4.4-18 に、Pd 濃度 10 ppb の Pd-EDTA 溶液を 2 回、2 µl 定量注入した際の ICPMS のフ ラクトグラムを示す。この結果より、定量注入の再現性が確認されるとともに、本試験系におけ る ICPMS のカウントあたりの Pd の物質量が計算される。また、圧力法によるキャピラリーへ のサンプル注入量 Vinj は下記の式で計算される(北川ほか, 2010)。

これらの値を用いることで、キャピラリー壁面や電気二重層と相互作用しフラクトグラムに現 れてこなかった Pd の影響を排除して、形成された錯体の濃度を計算した。

$$V_{inj} = \pi r^2 \frac{\Delta P r^2 t_{inj}}{8nL} \tag{4.4-1}$$

r: キャピラリー内径の半径 [m] L: キャピラリー長 [m] ΔP: 注入圧力 [N・m<sup>-2</sup>] t<sub>inj</sub>: 注入時間 [s] η: 粘性率[N・s・m<sup>-2</sup>]





図 4.4-19 に pH 6 の Pd-ISA 溶液における Pd のフラクトグラムを示す。この図から、本試験 条件において Pd は 2 種類以上の錯体を形成していると考えられる。すなわち正の電圧印加して いる 500 秒付近のピークに相当する画分と、電圧印加終了後、緩衝液を圧力注入した際に観測さ れた 1200 秒付近のピークに相当する画分である。後者については、複数の錯体種が同時に検出 されている可能性を否定できないが、SS 洗浄過程においては Pd のピークは検出されないため、 ISA と錯生成している Pd は全て検出されていると判断した。500 秒付近のピークに相当する錯 体種を錯体種①、1200秒付近のピークに相当する錯体種を合わせて錯体種②とすると、定量注入 から換算されたそれぞれの濃度は、①が 2.8×10-8 M、②が 4.2×10-8 Mとなる。ここで、令和 2年度に実施した溶解度試験結果の解析を踏まえると、どちらも熱力学計算からの Pd(OH)2(aq) の推定濃度を卓越しているため、①と②は ISA が寄与している錯体であることが推察される。CE では静電引力によってイオン種を分離しており、本試験系において正の電圧を印加すると、陽イ オンは ICPMS 側に加速され、陰イオンは減速される。よって、錯体種①は形式電荷が正から0 と思われる ISA 錯体、錯体種②は形式電荷が負の ISA 錯体であると思われる。ISA と Pd の錯生 成定数を CE-ICPMS から導出するためには、ISA 濃度や pH を変化させて幅広くデータを取得 する、錯生成定数既知の競合配位子を使用することに加え、構造解析等による生成化学種の推定 も組み合わせていくアプローチが有効であると考えられる。



図 4.4-19 CE-ICPMS から取得した Pd のフラクトグラム

### 4.4.7 まとめと今後の課題

ISA 共存下における塩基性水溶液中の Pd の溶解度データを拡充した。過飽和実験では、沈殿 あるいは吸着等により溶存 ISA 濃度が著しく減少する一方で、不飽和実験では[ISA](aq) に比例 して Pd 溶解度が増加することが確認され、pH 8.5、10条件とは異なる錯体が生成している可能 性が示唆された。

錯体構造の解析を目的とした Pd の X 線吸収分光測定では、第一配位圏の Pd-O 結合距離は、 [Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] と PdCl<sub>2</sub>を出発物質として使用した場合の Pd-ISA 錯体において等しいが、第 二配位圏では構造が異なる可能性が考えられた。

また、ISA 共存下におけるセメント系材料に対する Pd の収着データを拡充した。

あわせて、新たに調製した TcO<sub>2</sub>・xH<sub>2</sub>O を用いて、還元条件における Tc の溶解に及ぼす ISA の影響の調査を継続した。ISA・GLU を添加した溶解度試験から、有機物影響が限定的であるデ ータが得られたものの、錯体種がフィルター保護膜と相互作用している可能性が考えられた。ま た、Pd と ISA の錯生成反応に CE-ICPMS 法の適用を試みた。

今後は、Tcの溶解度データやPdの収着データについては再現性確認のためのデータ拡充を継続する。また、NMRやFT-IR等によってPdとISAとの錯体の構造情報を取得し、より詳細な 錯体構造の把握を試みる。

# 参考文献

- González-Siso, M. R., Gaona, X., Duro, L., Altmaier, M. and Bruno, J., Thermodynamic model of Ni(II) solubility, hydrolysis and complex formation with ISA, Radiochim. Acta, 106(1), 31-45, 2018.
- Brinkmann, H., Patzschke, M., Kaden, P., Raiwa, M., Rossberg, A., Kloditz, R., Heim, K., Moll, H. and Stumpf, T., Complex formation between UO<sub>2<sup>2+</sup></sub> and α-isosaccharinic acid: insights on a molecular level, Dalton Trans., 48, 13440-13457, 2019.
- Bruno, J., González-Siso, M. R., Duro, Gaona, X. and Altmaier, M., Key master variables affecting the mobility of Ni, Pu, Tc and U in the near field of the SFR repository Main experimental findings and PA implications of the PhD thesis, Technical Report TR-18-01, SKB, 2018.
- García, D., Henocq, P., Riba, O., López-García, M., Madé, B. and Robinet, J.-C., Adsorption behavior of isosaccharinic acid onto cementitious materials, Appl. Geochem., 118, 104625 (10 p.), 2020.
- Grenthe, I., Mompean, F., Spahiu, K. and Wanner, H., Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength, OECD Nuclear Energy Agency, 78 p., 2013.
- Hess, N. J., Xia, Y. and Felmy, A. R., Solubility of TcO<sub>2</sub> xH<sub>2</sub>O(am) in the Presence of Gluconate in Aqueous Solution, Nuclear Waste Management, Chapter 16, 286-301, 2006.
- Kobayashi, T., Teshima, T., Sasaki, T. and Kitamura, A., Thermodynamic model for Zr solubility in the presence of gluconic acid and isosaccharinic acid, J. Nucl. Sci. Technol., 54, 233-241, 2017.
- Kobayashi, T., Sasaki, T. and Kitamura, A., Thermodynamic interpretation of uranium(IV/VI) solubility in the presence of α-isosaccharinic acid, J. Chem. Thermodynamics, 138, 151-158, 2019.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書, 2015.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発,2019.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成31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・処分に関する技術開発,2020.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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,2021.
- Rai, D., Yui, M. and Kitamura, A., Thermodynamic model for amorphous Pd(OH)<sub>2</sub> solubility in the aqueous Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-OH<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O system at 25°C: A critical review, J. Solution Chem., 41, 1965-1985, 2012.
- Rai, D. and Kitamura, A., Evaluation of equilibrium constants for deprotonation and lactonisation of a-D-isosaccharinic acid, J. Nucl. Sci. Technol., 53(4), 459-467, 2016.
- Stern, J.C., Foustoukos, D.I., Sonke, J.E. and Salters, V.J.M., Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments: Metal loading and pH effects, Chemical Geology, Vol. 363, pp.241-249, 2014.
- Wahlund, K. G. and Giddings, J. C., Properties of an Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channel Having One Permeable Wall, Anal. Chem., 59(9), 1332-1339, 1987.

#### 4.5 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

#### 4.5.1 背景

TRU 廃棄物の地層処分においては、セメント系材料を多量に使用するなど、高レベル放射性廃 棄物(HLW)の処分概念と異なる工学的対策を用いた人工バリアにより、長期的な核種移行の抑 制が期待されている。3章の冒頭において述べた通り、TRU 廃棄物には多量の硝酸塩が含まれて いるものが存在する。第2次TRUレポートにおいては、硝酸塩が溶解した際の地下水のイオン 強度の変化、硝酸イオンの化学的変遷による化学形態の変化、硝酸イオンやその変遷物質のTRU 核種との錯体形成などにより、硝酸塩が処分施設構成要素の機能や放射性核種の挙動に影響を及 ぼす可能性について触れている。また、HLWとの併置処分を想定する場合、硝酸塩の影響を検討 する際には硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)のみならず、その変遷物質であるアンモニア(NH<sub>3</sub>)及びアンモニウム (NH<sub>4</sub>+)濃度(以下、「NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>+」と記す)などの影響も併せて評価する必要がある。

これまでに硝酸塩の影響評価技術として、TRU 廃棄物の地層処分施設内部における硝酸イオン の化学的変遷挙動を評価することを目的に硝酸塩化学的変遷挙動評価モデル(Model for Nitrate **E**volution due to mineral reaction, microbial activity and metal corrosiON、以下、「NEON」と いう)が開発され、第2次TRUレポートでの評価に使用された。当時のNEONは、金属腐食に 伴う硝酸イオンの還元反応及び水の還元による水素ガス発生反応とアスファルト固化体からの可 溶性有機物を利用した微生物活動が考慮されていた。その後、経済産業省資源エネルギー庁受託 事業「地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発(平成 19 年度 - 平成 22 年度)」(日本原子力研究開発機構, 2008; 2009; 2010; 2011)、「地層処分技 術調查等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発(平成 23 年度 - 平成 24 年度)」(日本原子力研究開発機構, 2012; 2013a; 2013b)にて、岩盤中に存在する硝酸イオンを 還元する能力のある鉱物(例えば、黄鉄鉱等の還元性鉱物)との反応や処分施設内に存在する有 機物を利用した脱窒菌による窒素発生のプロセスをより詳細にモデル化し、NEON の高度化が行 われた。「地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開発(平成 25 年度 - 平成 28 年 度)」(日本原子力研究開発機構,2014;2015;2016;2017)及び「高レベル放射性廃棄物等の地 層処分に関する技術開発事業 処分システム評価確証技術開発(平成 29 年度)|(日本原子力研究 開発機構, 2018a ; 2018b)においては、高度化された NEON のモデルの妥当性について検討が行 われ、硝酸イオンと黄鉄鉱との反応についてモデルの見直しが行われた。

一方、「地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度 - 平成 34 年度)」(地層処分研究開 発調整会議, 2018)において、地層処分事業は事業期間が長期にわたることに加え、その実施にあ たっては、処分場閉鎖後の長期安全性を確認するための安全評価技術など、多岐にわたる技術分 野における個々の技術を全体として統合することが必要であるとしており、これら安全評価技術 の一つとして開発された NEON の妥当性確認の重要性が示されている。

これを踏まえ、本事業は TRU 廃棄物地層処分システムの性能に及ぼす硝酸塩の影響を評価す るため、硝酸イオンの化学的変遷プロセスに関する現象理解と評価モデルの高度化及び確証と硝 酸塩の処分システムへの影響に関わる既存の情報調査を目的とした。本事業における 5 か年の計 画を図 4.5-1 に示す。なお、本項の検討は図 4.5-1 における 2 年目となる平成 31 年度より行わ れている(平成 30 年度は、硝酸イオンと黄鉄鉱との反応に関わる浸漬試験体の恒温保持を実施)。

NEON には前述のとおり、金属との反応、鉱物との反応、微生物の作用の3つのモデルが含ま れている。NEON の概念図を図 4.5-2 に示す。上記の3つのモデルは、それぞれ独立した実験的 検討による知見をもとに整理され、モデル化された。しかし、NEON として総合的に取り扱った ときの各パラメータに対する依存性については未だ整理されていない。モデルの高度化において
は依存性の高いパラメータを詳細に評価し、不確実性を低減させることが有効である。

	平成30年度	平成31年度	令和2年度	令和3年度	令和4年度
<ol> <li></li></ol>	浸漬試験(恒温保持)	感度解析	浸漬試験の実施・データ取得		処分施設にお ける硝酸 イオン等の店
<ol> <li>         (硝酸イオンの化学的変遷 モデル (NEON)の信頼性 向上     </li> </ol>			アンモニウム型ベントナ イトの長期安定性等に係 み知見の調査	モデルの妥当 硝酸塩等の核種移行 データ等に及ぼす影 響の知見の調査	13 2 寺の広 当性検討 がり評価 硝酸塩影響の 情報の整理
3) 硝酸塩等の人工バリアの 長期特性および核種移行 データに及ぼす影響調査			·37.0 <u>770789月</u>	每07AD元07的直	処分の安全性評価におけ る取り扱いの提示

#### 図 4.5-1 5か年の計画

平成 31 年度及び令和 2 年度は、前述した NEON を用いて感度解析を行い、鉱物との反応に関 するパラメータの感度が大きいことを報告した。そこで、鉱物との反応に係るモデルの不確実性 低減を目的として、令和 3 年度も引き続き試験データの拡充を行った。

還元性鉱物との反応による化学的変遷モデル(NEON)は、先行事業で実施された 50・120℃、酸 性条件(pH 2・5)における密封型アンプル試験(以下、「アンプル試験」とする)により硝酸イオン と鉱物(黄鉄鉱)との反応に関わるデータを取得・蓄積し、反応速度式を定式化したものである。 そのため、より低い温度条件やアルカリ条件を想定した解析では、反応速度に関わる定数が外挿 されることによる不確実性が存在する。平成 31 年度は、低い温度条件における不確実性低減を目 的に、温度 25℃で 5 年間静置したアンプル試験体の各種分析を行い、分析結果と解析結果に大き な差異が無いことを報告した。令和 2 年度は、アルカリ条件のデータ取得及び過年度試験条件で のデータ拡充を目的に、pH 条件(pH 2・10)、温度条件(50・70℃)及び黄鉄鉱の洗浄回数をパラメ ータとして、試験期間 300 日のアンプル試験を実施し、過年度に取得した結果に比べ高いアンモ ニウム濃度を確認すると共に、その要因を考察した。令和 3 年度は、令和 2 年度と同目的のもと、 pH 条件(pH 2・10)、温度条件(50・70℃)をパラメータとし、試験期間 150 日でアンプル試験を行 い、データの拡充を図った。

一方、HLW と TRU 廃棄物との併置処分を想定した場合には、TRU 廃棄物に由来する硝酸イ オン及びその変遷物質(NH4+や NH3)が緩衝材や核種移行に及ぼす影響の検討も必要である。令 和2年度は、文献調査を行い、アンモニウム型(NH4型)スメクタイトの特性や鉱物学的変化に 関わる既往の知見を整理すると共に、NH4型化した場合のベントナイトの長期的な安定性に係る 知見を蓄積した。令和3年度は、NH4型スメクタイトの発生可能性を検討するため、先行研究を もとに地球化学計算を行った。また、硝酸イオン及び変遷物質が核種移行に及ぼす影響に関する 知見を収集するため、先行事業で得られている知見の整理と最近の文献を対象に調査を行った。



図 4.5-2 NEON の概念

#### 4.5.2 NEON の信頼性向上のためのデータ取得

#### (1) 既往の検討内容

先行事業ではアンプル試験により、還元性鉱物による硝酸イオンの還元反応に関してデータを 拡充し、モデルの開発を行ってきた。以下に、これまでの検討内容について簡潔にまとめた。

#### 1) 平成 23 年度(日本原子力研究開発機構, 2012)

還元性鉱物としてナバフン産黄鉄鉱を選定し、温度条件 80 - 120℃、pH 2 - 5、試験期間 30 - 90 日でアンプル試験が実施された。試験の結果、硝酸イオンの還元により窒素ガス (N<sub>2</sub>)及び NH<sub>4</sub>+ のみが発生し、それらが一定量比であることから、化学反応式を式(4.5-1)の様にモデル化し、反応速度式を式(4.5-2)に定式化した。

$$6NO_{3}^{-} + 3FeS_{2} + 6H_{2}O + 4H^{+} \rightarrow N_{2} + 4NH_{4}^{+} + 6SO_{4}^{2} + 3Fe^{2} +$$

$$\frac{d[NO_{3}^{-}]}{dt} = -2.69 \times 10^{-2} \times W \times [H^{+}]^{0.073} \times exp\left(\frac{-39400}{RT}\right) \times [NO_{3}^{-}]$$

$$(4.5-2)$$

W:固液比(kg/dm<sup>3</sup>)

- R: 気体定数(8.314 J/(K·mol))
- T:絶対温度(K)

#### 2) 平成 26, 28, 29 年度(日本原子力研究開発機構, 2015; 2017; 2018a)

処分環境で想定される温度条件へのモデル反応式の適用可能性を調べる目的で、温度条件 50-70℃、pH2-5でアンプル試験を実施した。試験期間は、平成 26 年度は 30/60/90 日、平成 28 年度は 300 日、平成 29 年度は 450 日である。平成 26 年度の試験では N2 の生成量が検出下限値 以下であったため、平成 23 年度、平成 28 年度及び平成 29 年度の試験データをもとに反応速度 式)のパラメータの見直しを行い、式(4.5-3)を得た。

$$\frac{d[NO_3^{-}]}{dt} = -1.58 \times W \times [H^+]^{0.1353} \times exp\left(\frac{-51290}{R \cdot T}\right) \times [NO_3^{-}]$$
(4.5-3)

#### 3) 平成 31 年度(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2020)

開発してきたモデルの低温条件への適用可能性を確認する目的で、温度条件 25℃、pH 2 - 5、 試験期間 5 年のアンプル試験体の分析を行った。分析結果と NEON の解析結果の間には、大き な相違は確認されなかった。

#### 4) 令和2年度(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021)

開発してきたモデルの高 pH 条件への適用可能性と、平成 28 年度と同条件の試験結果の拡充 を目的に、温度条件 50 - 70℃、pH 2 - 10、試験期間 300 日のアンプル試験を実施した。NH4+の 生成量は、試験温度が高く、初期 pH が低いほど増加する傾向が確認された(図 4.5-3)。また、 解析では NH4+濃度を過小評価する結果が得られた。



図 4.5-3 アンプル試験結果と NEON を用いた解析結果との比較

#### (2) 試験期間を 150 日としたアンプル試験体の分析

「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(令和2年度)」(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021)において、データの信頼性向上を目的として開始したアンプル試験の分析を行った。令和 3年度は、試験期間150日のデータ拡充を行った。

#### 1) 試験概要

アンプル試験のフローを図 4.5-4 に示す。還元性鉱物として選出したスペイン・ナバフン産の 黄鉄鉱を、粒径 0.032-0.063 mm に粉砕・分級した後、表面酸化膜及び不純物除去のため、酸洗 浄を行った。酸洗浄では高純度アルゴンガスグローブボックス(酸素濃度 1 ppm 以下、窒素濃度 100 ppm 以下)内にて 0.01 mol/dm<sup>3</sup>塩酸中で 5 分間超音波洗浄し、イオン交換水で水洗した。 その後、さらに同グローブボックス内にてエタノールで置換し、粗乾燥した後、7 日間静置して 風乾することで表面吸着していた酸素と窒素を脱着・除去した。なお、令和 3 年度に開封したア ンプル試験に使用した黄鉄鉱試料は、平成 31 年度に洗浄・保管していた試料を令和 2 年度に再 度洗浄し、試験に供したものである。

また、アンプル試験体に封入する硝酸ナトリウム溶液の pH 調整は次の方法で行った。Britton-Robinson の広域緩衝液に従って、0.04 M 混酸(0.04 M のリン酸、酢酸、ホウ酸の等量混合物) に、0.2 M の水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を 2、4、5、8、10 の 5 水準に調整した。その 後、所定量の硝酸ナトリウムを pH 調整済みの各溶媒に溶解させ、試験に用いる硝酸ナトリウム 溶液とした。この硝酸ナトリウム溶液の調整及び pH の調整は、高純度アルゴンガスグローブボ ックス中で脱酸素処理したイオン交換水を用いて行った。

調製した硝酸ナトリウム溶液と黄鉄鉱をアンプルに封入し、アンプル試験体とした。アンプル 試験体は、高純度アルゴンガスグローブボックス内にて作製した。作製したアンプル試験体は、 所定の温度に保持した恒温槽内にて試験期間中静置した。試験期間経過後、アンプル試験体を恒 温槽より取り出し、開封して気相回収、固液分離ののち、気相、液相及び固相の分析を実施した。 分析項目を表 4.5-1 に示す。

#### 2) 試験条件

令和3年度に開封したアンプル試験体は、令和2年度に図 4.5-4の作業工程を経て作製したも

のである(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021)。当該ア ンプル試験体を用いた試験条件を表 4.5-2 に示す。

 分析対象
 分析項目

 気相
 N<sub>2</sub>濃度、N<sub>2</sub>O 濃度、NH<sub>3</sub>濃度

 液相
 pH、NO<sub>3</sub>·濃度、NO<sub>2</sub>·濃度、NH<sub>4</sub>+濃度、SO<sub>4</sub><sup>2</sup>·濃度、酢酸イオン濃度

 固相
 比表面積、表面観察、結晶構造解析





図 4.5-4 アンプル試験フロー図

Run No.	NO₃ <sup>-</sup> 初期濃度 (mol/dm³)	固液比 (kg/dm³)	初期 pH	温度(°C)	試験期間(日)
2-150-1	0.04	0.5	2	60	
2-150-2	0.04	0.5	4	50	
2-150-3	0.04	0.5	4	60	
2-150-4	0.04	0.5	4	70	
2-150-5	0.04	0.5	5	60	150
2-150-6	0.04	0.5	8	60	
2-150-7	0.04	0.5	10	60	
2-150-8	0	0.5	4	60	
2-150-9	0.04	0	4	60	

表 4.5-2 アンプル試験条件

#### 3) 試験結果

#### ①気相

試験終了後の気相分析結果を表 4.5-3 に示す。N<sub>2</sub>に関しては Run No.2-150-1、Run No.2-150-2 及び Run No.2-150-7 の 3 試験体のみで 10<sup>-5</sup> mol オーダで検出され、その他では、検出下限値 以下であった。亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)は、全試験体で検出下限値以下であった。NH<sub>3</sub> は全試験体で検出され、生成量は概ね  $3 \times 10^{-7}$  mol 程度であった。

硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)もしくは黄鉄鉱のブランク試料である Run No.2-150-8、Run No.2-150-9 と 比較して明らかな気相組成の違いが確認された Run No.2-150-1、Run No.2-150-2 及び Run No.2-150-7 では、NO<sub>3</sub> と黄鉄鉱の反応による気相成分の生成が示唆される。

#### 2 固相

試験後の固相に関しては、試料間で分析結果に大きな差を確認できなかった。ブランク試験を 除いた試験後の試料の比表面積は、0.23 - 0.29 m<sup>2</sup>/g であった。また XRD プロファイルから、主 要成分として黄鉄鉱、その他の微量成分として白雲母、方解石、斜長石及び石英が同定された。 試料表面の SEM 観察でも、試料間で明確な違いは確認されなかった。一例として、Run No.2-150-3 の二次電子像を示す(図 4.5-5)。200 倍の観察では、黄鉄鉱が数十 µm 程度の粒子に粉砕 されている様子が確認され、2,000 倍の観察では、滑らかな粒子表面に 10 µm 以下の微細な粒子 が存在している産状が確認された。なお、これらの二次電子像では、黄鉄鉱の溶解を示唆するよ うなエッチピットは観察されなかった。

#### ③ 液相

試験後の液相分析の結果を表 4.5-4 に示す。試験後の pH に関しては、初期 pH を 5 以下とし た試料では pH の上昇が確認され、初期 pH 10 の試料では pH の低下が確認された。反応式(4.5-1)を考えると、反応の進行に伴い pH は上昇するが、NOs のブランク試験(Run No.2-150-8)でも 同程度の pH の上昇が確認されていることから、初期 pH 7 以下の系における pH の上昇への反 応式(4.5-1)の寄与は限定的と考えられる。また、初期 pH 8 及び 10 の系では pH は維持もしくは 低下しており、想定している反応式のみでは説明ができない。二次鉱物の生成など、pH 5 以下と は異なる反応が生じている可能性も示唆される。

NO<sub>3</sub>:濃度は、一部の試験体(Run No.2-150-2、Run No.2-150-3、Run No.2-150-5 及び Run No.2-150-8)で大幅な減少が確認された。亜硝酸イオン濃度(NO<sub>2</sub>)に関しては、検出下限値以下となる 試験体と、NO<sub>3</sub>の初期濃度と同桁程度の濃度が測定される試験体とに大別できる。過年度の試験 では NO<sub>2</sub>の生成は確認されておらず、前者は同傾向を示している。一方で後者は、過年度の試験 結果とは異なるが、NO<sub>3</sub>の大幅な減少と概ね同試験体で生じており、NO<sub>3</sub>の NO<sub>2</sub>への還元反応 が生じた可能性が考えられる。

NH<sub>4</sub>+濃度は、一部試料(Run No.2-150-2、Run No.2-150-6)と硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)もしくは黄鉄鉱 のブランク試料 (Run No.2-150-8、Run No.2-150-9) において検出下限値以下であり、他試料で は最大で 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>程度であった。NH<sub>4</sub>+濃度が検出下限値以下になった試験体では、NO<sub>2</sub>・の 生成も確認されており、NO<sub>3</sub>・が NO<sub>2</sub>・の生成で消費され、NH<sub>4</sub>+への還元反応が抑制された可能性 がある。NH<sub>4</sub>+が検出された試験体では、初期 pH が 5 以下の試験体で初期 pH が低いほど NH<sub>4</sub>+ 濃度が高い傾向が確認されたが、初期 pH 10 の試験体はこの傾向とは異なっている。また温度影 響に関しては、NO<sub>3</sub>・の消費量などが異なり単純に比較はできず、過年度に認められた温度傾向は 確認できなかった。

硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2</sup>)濃度は、黄鉄鉱ブランク試験体(Run No.2-150-9)を除いて、おおよそ 2×10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>程度と同等であった。NO<sub>3</sub>·ブランク試料(Run No.2-150-8)で最も濃度が高いことから、SO<sub>4</sub><sup>2</sup>の主な発生元は、反応式(4.5-1)ではないと考えられる。

酢酸イオン濃度に関しては、硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)もしくは黄鉄鉱のブランク試料 (Run No.2-150-8、Run No.2-150-9)を除いたすべての系で初期濃度からの減少が確認された。酢酸溶液は、元 来試験系の pH 維持の目的で添加しているが、試験期間中に消費されたことで酢酸由来の緩衝能 が低下し、試験系の pH 変化を抑制できなかった可能性が考えられる。酢酸の消費反応に関して Bleyen et al.(2017)では、微生物による硝酸還元試験で電子供与体として酢酸を添加しており、 硝酸の還元に伴い炭酸イオンの発生を報告している。本試験では炭酸イオンの測定を行っていな いが、XRD では方解石が確認されており、炭酸イオンの発生可能性が示唆される。

D M.	気相中の存在量(mol)						
Kun No.	$N_2$	$ m NH_3$	$N_2O$				
2-150-1	$8.0  imes 10^{-6}$	$5.2  imes 10^{-7}$	$<\!\!6.1\! imes\!10^{\cdot7}$				
2-150-2	$1.0  imes 10^{-5}$	$3.2  imes 10^{-7}$	$< 6.1 \times 10^{-7}$				
2-150-3	$<\!\!4.5 \times 10^{-8}$	$2.9  imes 10^{-7}$	$<\!\!6.2\! imes\!10^{-7}$				
2-150-4	$<\!\!4.5 \times 10^{-8}$	$3.1  imes 10^{-7}$	$<\!\!6.8\! imes\!10^{-7}$				
2-150-5	$<\!\!4.5 \times 10^{-8}$	$2.9  imes 10^{-7}$	$< 6.1 \times 10^{-7}$				
2-150-6	$<\!\!4.5 \times 10^{-8}$	$3.1  imes 10^{-7}$	$<\!5.8\! imes\!10^{-7}$				
2-150-7	$7.6  imes 10^{-6}$	$3.0  imes 10^{-7}$	$<\!6.3 \times 10^{-7}$				
2-150-8	$<\!\!4.5 \times 10^{-8}$	$2.9  imes 10^{.7}$	$<\!\!6.3 \times 10^{-7}$				
2-150-9	<4.5×10 <sup>-8</sup>	$2.9  imes 10^{.7}$	<6.2×10-7				

表 4.5-3 アンプル試験体中の気相分析結果



図 4.5-5 黄鉄鉱(RunNo.2-150-3)の SEM 二次電子像

Run No	試験前	試験後	試験後 液相中の存在量 (mol/dm <sup>3</sup> )				
	pН	рН	NO <sub>3</sub>	$NO_2^-$	${\rm NH_4}^+$	$\mathrm{SO_4}^{2^-}$	酢酸イオン
2-150-1	2	6.0	$3.7 imes10^{-2}$	$< 1.6 \times 10^{-6}$	$2.6 imes10^{-3}$	$2.0 imes10^{-3}$	$2.9 imes10^{-2}$
2-150-2	4	6.9	$1.9 imes10^{-2}$	$2.0 imes10^{-2}$	$< 4.0 \times 10^{-6}$	$1.6 imes10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$
2-150-3	4	7.0	$1.8 imes10^{-2}$	$2.0 imes10^{-2}$	$2.5 imes10^{-4}$	$1.7  imes 10^{-3}$	$1.7  imes 10^{-2}$
2-150-4	4	7.1	$3.7 imes10^{-2}$	$< 1.6 \times 10^{-6}$	$6.2 imes10^{-5}$	$2.1  imes 10^{-3}$	$1.9 imes10^{-2}$
2-150-5	5	7.3	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.0 imes10^{-2}$	$7.5 imes10^{-5}$	$2.2  imes 10^{-3}$	$1.5 imes10^{-2}$
2-150-6	8	8.0	$3.4 \times 10^{-2}$	$3.0 imes10^{-2}$	$< 4.0 \times 10^{-6}$	$1.7  imes 10^{-3}$	$1.3  imes 10^{-2}$
2-150-7	10	9.0	$3.0 imes10^{-2}$	$< 1.6 \times 10^{-6}$	$3.2  imes 10^{-4}$	$1.9  imes 10^{-3}$	$3.3  imes 10^{-2}$
2-150-8	4	7.1	$< 1.2 \times 10^{-6}$	$< 1.6 \times 10^{-6}$	$< 4.0 \times 10^{-6}$	$2.7 imes10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-2}$
2-150-9	4	4.1	$4.0  imes 10^{-2}$	$< 1.6 \times 10^{-6}$	$< 4.0 \times 10^{-6}$	$<7.5 \times 10^{-7}$	$3.8 imes10^{-2}$

表 4.5-4 アンプル試験体中の液相分析結果

#### (3) 現行モデルによる解析結果との比較

#### 1) 現行モデルの概要

アンプル試験の結果と現行モデルによる解析結果を比較するため、PHREEQC(v3.7.1) (Parkhurst and Appelo, 2013)に NEON を実装して解析を実施した。熱力学データベースには、 先行事業との整合性のため、日本原子力研究開発機構が開発した熱力学データベース 050700c0.tdb(Arthur et al., 2005)を用いた。溶媒中の酢酸の熱力学データに関しては、英国の熱 力学データベース HATCHES(Heath et al., 2011)より追加した。また、令和3年度はアンモニア の気液平衡を計算するため、PHREEQC に付属の熱力学データベース llnl.dat の該当熱力学デー タを計算に追加した。

NO3<sup>-</sup>と黄鉄鉱との間で起こる酸化還元反応は、NEON により速度論的な計算を行うため、NO3<sup>-</sup> 及びその反応生成物 (NO2<sup>-</sup>、NH4<sup>+</sup>など)を別途定義し、化学平衡計算スキームから除いている。 鉱物との反応速度は、現行の NEON における速度式(4.5-3)を用いて計算した。また、今年度の計 算では、NEON に含まれる金属との反応及び微生物の作用を除外した。解析条件の内、液相の初 期硝酸イオン濃度、初期 pH、温度及び固液比は表 4.5-2 の試験条件と同一とし、過年度の試験 結果を含めた検討を行うために試験期間 500 日までの計算を行った。

#### 2) 試験結果と解析結果の比較

NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>+濃度を温度影響(初期 pH 4)及び pH 影響(試験温度 60  $^{\circ}$ )に関してプロット したグラフを図 4.5-6及び図 4.5-7に示す。NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>+濃度として評価に用いた理由は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の消費により生成した NH<sub>4</sub>+の化学種を一括で扱うためである。なお、NO<sub>3</sub>-濃度は初期濃度と比 較した濃度変化が小さいため分析誤差の影響を受けやすく、N<sub>2</sub>は検出されない試験体が多く試験 結果数が減るため、試験結果と解析結果との比較には不適切と判断し、本検討ではこれらの図を 示していない。

NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>+濃度の温度影響に関しては、解析結果が今年度の試験結果を過大評価する結果となった。今年度の試験結果は、過年度の結果と比較して傾向が大きく異なっており、解析結果との乖離が大きいことが確認できる。

また pH 影響に関しては、今年度の試験結果と解析結果を比較すると、初期 pH 2 及び 10 で NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>+濃度を過小評価し、その他の pH では過大評価している。過年度の試験結果を含めて 試験結果と解析結果の整合性を検討すると、pH 4、5、8 の系では過年度の試験結果とも大きく異 なる傾向を示しており、解析結果との乖離が大きいことを確認できる。一方、初期 pH 8 の系と 初期 pH 10 の系で試験結果と解析結果を比較すると、大小関係が異なっている。これは令和 2 年 度の試験でも確認されている傾向であり、初期 pH 10 の系では他の系と異なる反応を考慮する必 要がある。

今年度のアンプル試験では、過年度の試験結果と異なる傾向として、NO2<sup>-</sup>の生成と酢酸イオンの消費が確認されている。両イオンに関する試験結果と解析結果を図 4.5-8、図 4.5-9、図 4.5-10 及び図 4.5-11 に示す。NO3<sup>-</sup>の還元に係る反応は、NEON により反応式(4.5-1)で定義しているため、NO2<sup>-</sup>の生成や酢酸の減少は解析には含まれていない。

NO2<sup>-</sup>の生成が確認されているのは、令和2年度(B試料)及び今年度の試験結果に限定されている。これら試料は、同ロットの黄鉄鉱試料であり、随伴鉱物の反応がNO2<sup>-</sup>の生成に寄与している可能性がある。また酢酸イオンの減少に関しては、今年度ほど顕著ではないが過年度の試験結果でも確認することができる。Bleyen et al. (2017)のように硝酸還元の過程で酢酸が炭酸に酸化された可能性が高いが、反応期間に依存せず減少量が異なるため、固相中の成分に由来した影響も示唆される。

試験結果の検討から、固相中の随伴鉱物の反応が NO2生成及び酢酸還元に寄与している可能 性が示唆された。今後は、試験後の固相試料の分析を実施し、硝酸還元に付随した反応が生じる 要因を明らかにする必要がある。また、NO2は NO3 と比較して黄鉄鉱表面で NH4+に還元され易 いとの報告(Singireddy et al., 2012)もあり、NO3 の化学変遷挙動が NH4+などの生成量や生成速 度を変化させる可能性も考えられる。その場合、従来開発してきたモデルでは対応が難しいため、 試験結果をどのように解釈し、モデル改良に使用するか否かも検討する必要があるかもしれない。



図 4.5-6 初期 pH 4 のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較(NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)



図 4.5-7 試験温度 60 °Cのアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較(NH<sub>3</sub>+ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)



図 4.5-8 初期 pH 4 のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較(NO2-)



図 4.5-9 試験温度 60 ℃のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較(NO2<sup>-</sup>)



図 4.5-10 初期 pH 4 のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較(酢酸)



図 4.5-11 試験温度 60 °Cのアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較(酢酸)

#### 4.5.3 硝酸塩等の人工バリアの長期特性及び核種移行データに及ぼす影響調査

令和2年度(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2021)は、 硝酸塩(硝酸イオンの変遷物質を含む)の人工バリアへの影響として、緩衝材の候補材料である ベントナイト中のスメクタイトが NH4型化した場合の長期特性に関して知見を整理し、NH4型 スメクタイトの非膨潤化は発生可能性が低いと想定されることを報告した。また、長期的な安定 性に係る知見収集に適した事例の検討を行った。

令和3年度は、硝酸塩等のベントナイトへの影響を定量的に評価するため、スメクタイトが地下水と接触した場合にNH4型になる可能性を熱力学的に検討した。また、硝酸塩等が核種移行データに及ぼす影響に関して、先行事業の知見の整理と文献調査を行った。

#### (1) ベントナイトの NH4型化に係る地球化学的検討

#### 1) NH4<sup>+</sup>を含む地下水組成の文献調査

ベントナイト中のスメクタイトが NH4型化する可能性を検討するため、NH4+濃度の高い地下 水を報告している文献の調査を行った。文献調査により、幌延地域の地下水について報じた論文 (Sasamoto et al., 2018)、国内の実測地下水データをもとに地下水分類の妥当性を報じた報告書 (Yui et al., 1999)、埋め立て地の浸出水の組成に関して報じたイギリスのサイトを対象とした論 文(Owen and Manning, 1997)及びスウェーデンのサイトを対象とした論文(Öman and Junestedt, 2008)の4件を抽出した。各文献で報告されている地下水組成の内、最もNH4+濃度が 高い地下水のNH4+濃度、主要陽イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)濃度及び主要陽イオン中のNH4<sup>+</sup>の 占める割合を表 4.5<sup>-5</sup>に示した。なお、Yui et al.(1999)に関しては、国内の多数の文献値から信 頼性の乏しいデータをスクリーニングして選定されたデータが整理されており、その中で最も NH4+濃度が高い地下水を採用した。これら4つの地下水をNH4<sup>+</sup>含有地下水のモデルケースに選 定し、熱力学的検討に用いた。

#### 2)様々な地下水におけるスメクタイトのNH4型化の割合の推定

#### ① 計算条件

選定したモデル地下水とスメクタイトが接触し、NH4型になる割合を推定するために、 PHREEQC (Parkhust and Appelo, 2013) 及び PhreePlot (Kinniburgh and Cooper, 2011)を用 いて地球化学計算を行った。熱力学データベースとして PHREEQC20v12.dat (原子力環境整備 促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2021)を使用した。緩衝材としては、クニ ゲル V1を 70 wt%含み、乾燥密度 1.6 g/cm<sup>3</sup>の仕様を想定し、先行研究 (小田ら, 1999) より計 算系の交換陽イオン容量を 1.67 eq/L に設定した。反応溶液は、文献調査の結果をもとに主要陽 イオンを Na+で代表したケース (A) と、各主要陽イオンを考慮するケース (B) との 2 ケースで 計算を行った。計算では、緩衝材と反応溶液がイオン交換平衡に達した際の層間陽イオン組成を 推定した。

#### ② スメクタイトの NH4<sup>+</sup>に対するイオン交換定数の取得

本検討では、スメクタイトの陽イオン交換が主要な反応プロセスであるため、イオン交換定数 の設定が非常に重要になる。そこで、NH4+に対するイオン交換定数に関して文献調査を行い、先 行事業を含めた 5 文献・6 つの値を取得した(表 4.5-6)。なお、Laudelout et al. (1967)、Martin and Laudelout (1963)及び Fripat et al.(1965)ではエンタルピー及びエントロピーのみが報告さ れていたため、25 °Cでのイオン交換定数に換算した。これらの数値から、本検討では NH4+に対 するイオン交換定数 logK<sub>NH4/Na</sub> を 0.6 に設定した。 反応エンタルピーからイオン交換定数を算出する際、廃棄体の発熱により処分環境の温度が 80℃程度まで上昇する可能性も検討した。80 ℃でのイオン交換定数を併せて試算したが、25 ℃ の値から 0.01 程度しか増加せず、温度による影響は小さいことが確認された。なお、NH4+以外 の主要陽イオン(K+, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)のイオン交換定数に関しては、小田・柴田(1999)の値を使用した。

#### ③ 計算結果

モデルケースに選定した地下水中の陽イオン濃度と陽イオン中の NH4+のモル比を図 4.5-12 に示した。国内及び幌延地域の地下水では、総陽イオン濃度が比較的高く、NH4+の比率が低い傾 向が確認された。これらは古海水やかん水に由来する Na - Cl型の地下水であるため、陽イオン として Na+が優勢であり、NH4+の比率が低いと推定される。一方で埋立地の浸出水は、総陽イオ ン濃度が低く、NH4+の比率が高いことが確認された。埋立地の浸出水などの浅層水では、前述の 地下水と成因が異なり、主に降水由来の水と窒素を含有する有機物との反応により生成されたと 推定され、異なる傾向を示したと推測される。

陽イオン濃度とその内の NH<sub>4</sub>+のモル比をもとに、NH<sub>4</sub>+以外の主要陽イオンを Na+とした地下 水とベントナイトが接触した場合の NH<sub>4</sub>型スメクタイトの生成割合を計算し、図 4.5-12 にコン ターとして示した。埋立地の浸出水①のように高 NH<sub>4</sub>+濃度の条件では、約 70%程度が NH<sub>4</sub>型化 し、モデル地下水の場合では NH<sub>4</sub>型化は 10 - 20%程度であった。

主要陽イオンを Na+に置き換えた計算は、陽イオン濃度と NH4+濃度のみからベントナイトの NH4 型への変質程度を推定可能であるため、種々の地下水組成から容易にスメクタイトの NH4 型化程度を半定量的に推定することができる。一方で、各主要陽イオンはイオン交換性が異なる ため、Na+で代表させた計算と各イオンを想定した計算ではスメクタイトの NH4 型化程度が変化 し、変質を過小評価する可能性がある。そこで、各モデル地下水組成において、Na+で代表した ケース (A) と各主要陽イオンを考慮したケース (B) で計算を行い、NH4型スメクタイトの割合 を比較した (図 4.5-13)。ケース B ではケース A に比べ、層間 Na+割合が減少し、その分 K+, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>が取り込まれている。NH4+を層間に取り込んだ NH4 型スメクタイトの割合は、ケー ス A と比較してケース B で小さく、他の陽イオンとの吸着競合に由来していると考えられる。な お、主要陽イオンを Na+で代表させた溶液を想定した計算であっても、NH4 型スメクタイトの生 成割合は過小評価されないことが確認された。

以上の検討より、ベントナイト中のスメクタイトが NH4+を含有した地下水と接触することで 発生が想定される NH4型スメクタイトは、溶液中の陽イオン濃度と NH4+割合からその発生割合 を推定可能になった。今後は、幌延の岩石中の陽イオン割合に関わる分析結果などを例として、 計算結果の検証を行う予定である。

-									
		$\mathrm{NH_4}^+$	Na <sup>+</sup>	$K^+$	$Mg^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	陽イオン濃度	$NH_4$ <sup>+</sup> 割合	会老文献
		(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(mol%)	参与文献
비년 프 카스	幌延	0.02	0.30	0.01	0.01	0.01	0.34	6.1	Sasamoto et al.(2018)
地下水	国内	0.01	0.58	0.01	0.02	0.01	0.62	2.1	Yui et al.(1999)
埋立地の	1	0.11	0.04	0.03	0.02	0.03	0.22	46.9	Owen and Manning(1997)
浸出水	2	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.05	28.3	Öman and Junestedt(2008)

表 4.5-5 NH4<sup>+</sup>含有地下水の溶液組成

Na-Mt⇔NH4-Mt	logK(NH4/Na)	dG(25°C)	dH	<b>描</b> 立
	10g1((1114/110)	(kcal/eq)	(kcal/eq)	100万人的
<b>←</b>	0.72	0.99	1.17	Laudelout et al.(1968)
←	0.75	1.02	1.23	Martin and Laudelout(1963)
$\rightarrow$	0.49	0.67	-	Frinat et al (1965)
←	0.63	0.86	-	The et al. (1903)
$\rightarrow$	0.52	-	-	山科・福士(2013)
$\rightarrow$	0.58	_	_	日本原子力研究開発機構(2016)
採用値(平均)	0.6			

表 4.5-6 スメクタイトの NH4<sup>+</sup>に対するイオン交換定数



NH<sub>4</sub>型スメクタイトの割合(%)

図 4.5-12 各地下水組成と NH4 型スメクタイトの割合



14.0-10 名版組織に関係の既定で変化に物口の信用物「パント」

#### (2) 硝酸塩等の核種移行データに及ぼす影響に係る知見収集のための文献調査

#### 1) 先行事業の知見

先行事業である「地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度 化」(日本原子力研究開発機構, 2007; 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2013a; 2013b)及び 「地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開発(平成 25 年度)」(日本原子力研究開 発機構, 2014)では、硝酸塩等が核種移行データに及ぼす影響に関して、溶解度と収着について 調査と試験が行われた。

溶解度に対する影響に関しては、NO3による核種の酸化、NO3と核種との錯形成、NH3と核種 との錯体の形成による影響を考慮し、核種の選択と溶解度試験が行われた(日本原子力研究開発 機構,2007;2008;2009;2010;2011;2012;2013a;2013b;2014)。試験項目の内、テクネ チウム(還元性)とNO3、パラジウムとNH3を反応させた系で溶解度の上昇が確認され、前者 は高NO3~濃度によるテクネチウムの酸化、後者は熱力学計算によりNH3 錯体の形成に起因する と考察されている。

収着試験に関しては、軽石凝灰岩を収着媒体として、硝酸塩影響及びNH3影響に関して試験が 行われている(日本原子力研究開発機構,2010;2011;2012;2013a;2013b)。硝酸塩影響に関 しては、硝酸ナトリウム添加量が多いほど核種の収着係数の低下が確認され、ナトリウムイオン との競合に由来すると考察している。また、NH3による収着係数の低下がニッケルで確認されて おり、表面錯体モデルにより錯形成による収着量の低下が再現されている。

先行事業では、一部の核種に対して硝酸塩等による溶解度及び収着への影響が確認されている が、その影響に関しては、熱力学計算により説明づけられていた。

#### 2) 先行事業以降の論文を対象とした文献調査

先行事業以降の知見収集及び更新を目的に、平成29年以降の文献を対象に文献調査を行った。 核種の溶解度に対する影響に関しては、OECD/NEAが2020年に出版した報告書(OECD/NEA, 2020)を対象とした。本報告書は、核種(ウラン,ネプツニウム,プルトニウム,アメリシウム,テ クネチウム)に関する熱力学データベースの更新を目的に検討された報告書であるが、硝酸塩等に 由来するデータの引用元は平成29年以前の文献であり、先行事業以降の新たな知見は確認でき なかった。

収着への影響に関しては、出版年が2010年から現在までの論文を対象に文献調査を行った。 文献データベース Web of Science を用い、検索条件を「(核種) AND "sorption" AND "nitrate OR NO<sub>3</sub> OR ammoni\* OR NH<sub>3</sub>"」とした。検索によりヒットした件数及び内容が本検討に該当し た論文数を表 4.5-7 に示す。今回の検索では、対象となる論文数が少なく、硝酸イオン及びアン モニアが核種と直接的に相互作用し、溶解度や収着に影響する可能性に関する知見は得られなか った。

一方、硝酸塩等が地質媒体を移行し、核種移行に影響する可能性として、以下2件の報告から 知見を得ることができた。Steefel et al. (2003)では、高濃度の硝酸ナトリウムにより土壌中のセ シウムの移行が促進される事象に関して、土壌に吸着したセシウムの大半が交換性であり、高イ オン強度の硝酸ナトリウム溶液中のナトリウムとの収着競合により脱着、移行したと報告してい る。TRU 廃棄物では、グループ3の施設内及び周辺の硝酸ナトリウム濃度は7.8 mol/dm<sup>3</sup>と試算 されており(日本原子力研究開発機構, 2007)、同様の影響が懸念される。

また、Bleyen et al.(2017)は、粘土層中の硝酸還元に電子供与体として酢酸を添加した試験を 行い、微生物により硝酸イオンが速やかに還元され、その過程で酸化還元電位の上昇を報告して いる。このような事象により処分環境の還元状態が緩和され、酸化還元に敏感な核種の酸化及び 移行が生じる可能性が示唆されている。硝酸還元反応の電子供与体となり得る物質が共存した場合には、処分環境の酸化還元状態が変化し、核種の移行挙動に変化を生じることが懸念される。

上述したように、本年度実施した文献調査では、調査内容に適した文献が少なく、得られた知 見も限定的であった。今後は知見の拡充を目的に、我が国における TRU 廃棄物に類似した廃棄 物の処分を検討している諸外国や機関の先行事例を主な対象とし、引き続き文献調査を実施する 予定である。

表 4.5-7 硝酸塩が核種の収着に及ぼす影響に係る文献調査数 (検索条件 = (核種元素) and "sorption" and "nitrate or NO<sub>3</sub> or ammoni\* or NH<sub>3</sub>")

核種元素	Np	U	Tc	Se	Pd	Sn	Nb	Pb	Ni	Cs	Sr
ヒット論文数	38	152	29	68	77	21	15	249	276	1690	50
該当論文数	6	14	1	2	0	0	0	3	5	3	0

#### 4.5.4 まとめと今後の課題

#### (1) NEON の信頼性向上のためのデータ取得

温度条件 50℃ - 70℃で試験期間 150 日を経過したアンプル試験体を開封し、試験体内部の気 相、液相及び固相を分析した。分析結果の NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>+濃度は、過年度の試験結果や解析結果よ りも小さく、一部試料では NO<sub>2</sub>の生成や酢酸の消費など想定外の付随反応が確認された。今後 は、付随反応の発生要因を明らかにすると共に、過年度の試験結果を含めて NEON で取り扱う 反応を見直す必要性の有無についても検討する予定である。

#### (2) 硝酸塩等の人工バリアの長期特性及び核種移行データに及ぼす影響調査

#### 1) ベントナイトの NH4 型化に係る熱力学的検討

スメクタイトの NH4 型化に関するパラメータを文献調査により取得し、ベントナイトの NH4 型化に係る熱力学的検討を行った。先行研究で報告されている NH4+含有地下水データをもとに ベントナイトの NH4型化の可能性を計算した結果、NH4型化の割合は最大で 70%程度と推定さ れた。また、主要陽イオンを考慮した計算と Na+で代表した計算結果の比較より、陽イオンと NH4+ 濃度からベントナイトの NH4 型化の割合を推定可能であることが明らかとなった。今後の課題 として、先行文献などの試験データをもとに熱力学計算の検証が必要である。

#### 2) 硝酸塩等の核種移行データに及ぼす影響に係る知見収集のための文献調査

先行事業の成果から、核種移行データに対して硝酸塩等の影響は確認されない、もしくは熱力 学計算により再現できるという知見を確認できた。

また、最近の知見の収集を目的に文献調査を行った。核種の溶解度への影響に関しては、最新の 文献として OECD/NEA(2020)を参照し、報告されている硝酸等に関連する熱力学データは先行 事業以前のものであることを確認した。一方、核種の収着への影響に関しては、調査内容に該当 する論文が少なかったが、硝酸塩が反応場に作用することで核種の収着に影響を及ぼす知見を収 集することができた。なお、対象となる文献数が少なく、得られた知見が限定的であったため、 引き続き調査を行う必要がある。

#### 参考文献

- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y. and Yui, M., Development of thermodynamic databases for hyperalkaline, argillaceous systems, JNC TN8400 2005-010, 2005.
- Bleyen, N., Smets, S., Small, J., Moors, H., Leys, N., Albrecht, A., Canniere, P.D., Schwyn, B., Wittebroodr, C., and Valcke, E., Impact of the electron donor on in situ microbial nitrate reduction in Opalinus Clay: results from the Mont Terri rock laboratory (Switzerland), Swiss J Geosci, 110, pp.355-374, 2017.
- Fripat, J.J., Cloos, P., and Poncelet, A., Comparaisou son entre les propriétés d'échange de la montmorillonite et d'une résine vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-ter-reux, I. Réversibilité des processus, Bull. Soc. Chim. Fr., pp.208-215, 1965.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発 報告 書, 2020.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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, 2021.
- Heath, T.G., Hunter, F.M.I. and Smith, V., Update of thermodynamic data for thorium in the HATCHES database, Serco Report TCS/00473/005 Issue 2, 2011.
- Kinniburgh, D. G. and Cooper, D. M., PhreePlot -Creating graphical output with PHREEQC, http://www.phreeplot.org/, 2021/3.
- Laudelout, H., van Bladek, R., Bolt, G.H., and Page, A.L., H., Thermodynamics of heterovalent cation exchange reactions in a montmorillonite clay, Trans. Faraday Soc., 64, pp. 1477-1488, 1968.
- Martin, H., Laudelout, H., Thermodynamique de l'échange des cations alcalins dans les argiles., J. Chim. Phys., pp.1086-1099, 1963.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 19 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 硝酸 塩処理・処分技術高度化開発報告書, 2008.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 20 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 硝酸 塩処理・処分技術高度化開発報告書, 2009.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 21 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 硝酸 塩処理・処分技術高度化開発報告書, 2010.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 22 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 硝酸 塩処理・処分技術高度化開発報告書, 2011.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 23 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩 処理・処分技術高度化開発報告書, 2012.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩 処理・処分技術高度化開発報告書, 2013a.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩 処理・処分技術高度化開発 -6 カ年研究成果取りまとめ-報告書, 2013b.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 25 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書, 2014.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開

発報告書, 2015.

- 日本原子力研究開発機構, 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書, 2016.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書, 2017.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 処分システム評価確証技術開発報告書, 2018a.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 処分システム評価確証技術開発報告書 5 か年成果報告書, 2018b.
- 小田治恵,柴田雅博,ベントナイト・水相互作用の実験とモデル化(研究報告), JNC TN8400 99-032, 67 p., 1999.
- 小田治恵,柴田雅博,油井三和,地層処分研究開発第2次とりまとめにおける緩衝材間隙水化学の評価(研究報告),JNC TN8400 99-078,75 p., 1999.
- OECD / NEA, Second update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and Technetium, 1572p., 2020.
- Öman, C. B. and Junestedt, C., Chemical characterization of landfill leachates 400 parameters and compounds, Waste Management, 28, pp. 1876-1891, 2008.
- Owen, J. A. and Manning, D. A. C., Silica in landfill leachates: implications for clay mineral stabilities, Appl. Geochem., 12, 3, pp. 267-280, 1997.
- Parkhurst, D. L., and Appelo, C. A. J., Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, 497p., Denver, CO., 2013.
- Sasamoto, H., Satoh, H. and Randolph, C. A., Characterization of mineralogical controls on ammonium concentrations in deep groundwaters of the Horonobe area, Hokkaido, J. Geochem. Explor., 188, pp. 318-325, 2018.
- Singireddy, S., Gordon, A. D., Smirnov, A., Vance, M. A., Schoonen, M. A., Szilagyi, R. K. and Strongin, D. R., Reduction of nitrite and nitrate to ammonium on pyrite, Orig Life Evol Biosph, 42, 4, pp. 275-294, 2012.
- Steefel C.I., Carroll S., Zhao P., Roberts S., Cesium migration in Hanford sediment: a multisite cation exchange model based on laboratory transport experiments, J. Contam. Hydrol., 67, pp. 219-46, 2003.
- 地層処分研究開発調整会議,地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度 · 平成 34 年度), 20p, 2018.
- 山科友紀, 福士圭介, 微量のセシウムを取り込んだスメクタイトからの主要陽イオンによるセシ ウム溶出挙動, 粘土科学, 51, 3, pp. 88-94, 2013.
- Yui, M., Sasamoto, H. and Randolph, C. A., Groundwater Evolution Modeling for the Second Progress Performance Assessment Report, JNC TN8400 99-030, 201p., 1999.

#### 5.おわりに

#### 5.1 令和3年度の成果

本事業は、令和3年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業(TRU 廃棄物 処理・処分技術高度化開発)として、経済産業省資源エネルギー庁から、原子力環境整備促進・ 資金管理センター、日本原子力研究開発機構の二機関が受託したものである。「地層処分研究開発 に関する全体計画(平成30年度~令和4年度)」に基づいた5カ年の研究開発事業の4年目に当 たる令和3年度の成果をまとめた。

#### 5.1.1 TRU 廃棄物に対する人エバリアの閉じ込め機能の向上

#### (1) 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価

実規模大廃棄体パッケージの製作確認試験の開始に伴い、蓋板溶接方法、PWHT施工方法及び 非破壊検査方法に係る要素試験を実施し適用性を確認した。さらに、伝熱解析により断熱材(マ イクロサーム)による廃棄体への PWHT時の熱影響の低減効果を確認し、製作確認試験に反映 することとした。容器本体の製作では、容器胴部の厚板の曲げ加工及び胴板同士の長手継手溶接 の工程において想定される技術課題を抽出し、溶接治具による溶接変形防止及び開先形状の最適 化による変形抑制を行うことで、組立精度を確保した製作が可能であることを確認した。廃棄体 パッケージ容器のガス発生量の解析に基づく内圧評価を実施し、内圧に対する容器の健全性を確 認した。パッケージ内充填材については、水分逸散量及び吸湿による水分量を推定するため数値 解析を実施し、水分逸散量について推定可能であることを確認した。また、実規模内部充填材を 製作し乾燥工程後も設定した許容寸法内で製作できることを実証した。水素ガス発生量に関する 試験では、試料の大きさやコンクリート配合の違いによる水素ガス発生量に差異はないが、温度 の上昇に伴い水素ガス発生量が増加することを確認した。溶接部の長期健全性については、容器 溶接部(EBとLAH)の腐食試験結果をまとめるとともに、新たに製作確認試験で適用する溶接 方法(TIG)と鋼種(SM570)の組合せに対する長期健全性を確認するための浸漬試験を開始し た。

#### (2) 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

これまでに技術開発を行ってきた HIP 固化体及び BPI ガラス固化体について、長期溶出試験 を継続し、浸出データを取得・蓄積し、HIP 固化体及び BPI ガラス固化体のそれぞれについてこ れまでに検討した固化体からのヨウ素放出挙動が継続することを確認した。HIP 固化体について は、内部の健全層と固化体表面との間の濃度差、および黒変部の進展速度から黒変部における拡 散挙動の理論式を導出した。この理論式に基づいてこれまでの浸漬試験結果における黒変部の拡 散係数を算出し、その値が一定値となることから、導出した理論式によって任意の時間までのヨ ウ素の放出量を算出できることを示した。BPI ガラス固化体に関しては、モンテカルロ法でのヨ ウ素放出予測の説明性を高める目的で実施しているガラスの溶解に関する理論計算において、鉛 近傍の配位構造をクラスタとして切り出し、クラスタ内の構造の解離エネルギーを比較する方法 について検討した。併せて昨年度の調査結果および専門家との意見交換の結果を受けて、市販の 陰イオン吸着材から地層処分環境(アルカリ、還元性など)への適合性が見込まれるものを選定 し、単純系での吸着試験を実施した。その結果、アルカリ性環境でも吸着性を示す吸着材がある ことを確認した。

#### 5.1.2 閉鎖前安全性の評価技術の整備

#### (1) アスファルト固化体の発熱特性の評価

アスファルト固化体の発熱速度モデルの開発に資するため、放射線により照射した模擬アスフ アルト固化体や接触空気量を変えた条件で模擬アスファルト固化体の熱量測定を実施し、模擬ア スファルト固化体の発熱特性に関わるデータを拡充した。また、アスファルトと塩の反応機構を 調査するため、加熱処理した模擬アスファルト固化体について、炭化反応の進行とアスファルト 成分の変化に関わる分析を実施した。さらに、開発してきたアスファルト固化体の発熱速度モデ ルの妥当性を検討するため、昇温速度を途中で変更させて測定した模擬アスファルト固化体の発 熱曲線に対して、モデル計算との比較を行った。模擬アスファルト固化体の発熱曲線は、低温側 での昇温速度の影響を受けないことから、現状のモデルで測定結果を再現することが可能である ことが示された。

#### 5.1.3 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化

#### (1) 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化

ハル等廃棄体に含まれる照射済み構造材であるエンドピース等を対象に、核種濃度とその分布 を詳細に把握するため、高感度分析法を適用させた C-14 等の重要核種のインベントリの定量及 びイメージングプレート法による核種分布データの取得を試みた。その結果、加速器質量分析 (AMS)によりエンドピース中の C-14 濃度を定量し、従来手法との整合性を確認した。また、 従来手法では検出できなかった Cl-36 についても十分な感度で定量値を得たことから、今後、よ り低濃度である溶出試験への AMS 分析の適用に見通しを得ることができた。さらに、イメージ ングプレート法では、エンドピースの燃料集合体軸方向の核種分布の実測データを取得した。核

種インベントリの実測値との比較等に基づく解析精度に関する考察としては、構造材中の微量親 元素(窒素等)を分析し、その実測データを解析に反映させることで、解析精度の向上及び軸方 向の中性子束分布に基づく核種分布の比較検討を行った。一方、ハルの評価については、BWR 燃 料被覆管の長期溶出試験並びに炭素等の金属中の物質移行特性に関する基礎検討を引き続き実施 した。

#### (2) ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化

セメントの変質に影響をおよぼす塩を形成する溶液条件として、新たに硫酸ナトリウム溶液と HFSC との反応に関わるデータを取得した。また、モデル解析に必要となる二次鉱物の熱力学デ ータの整備として、ケイ酸カルシウム鉱物の合成を行うとともに、エトリンガイトやモノサルフ ェートの熱容量測定を実施した。さらに、試験期間最長2年経過した HFSC/緩衝材接触試験体 について、接触界面の分析(密度,鉱物組成変化等)行い、接触界面近傍での変質の特徴につい て把握した。地球化学モデルにアルミノケイ酸カルシウム水和物(C-A-S-H ゲル)の導入等の更新 をした化学反応・物質輸送連成モデルにて、解析を行い、接触試験体の試験結果をおおむね再現す ることができた。ナチュラルアナログでは、フィリピンの試料分析と類似する環境での天然事例 や合成試験の事例調査から、スメクタイト系の二次鉱物の生成は、Mg に富む組成で岩片・鉱物 片を置換するものと Fe に富む組成で溶液から沈殿して岩石間を充填しているものがあり、スメ クタイト化には鉄の存在とアルカリの存在が重要であることを確認した。

#### (3) 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討

昨年度に破過を経験した小規模モックアップ試験体を対象とし再破過試験を実施した。さらに、 再破過観測後、試験体の解体調査の実施による試験体の乾燥密度・飽和度の測定とともに、当該 試験の再現解析により気液二相流パラメータを同定した。解析モデルの改良として、同定した気 液二相流パラメータに対して異方性を考慮した排水挙動の再現解析を試行し、その適用性につい て検討した。ガス移行場の状態設定については、HMC 連成解析によりベントナイトの各変質現 象への移流による影響を把握した。また、検討中の廃棄体パッケージ仕様に準じ、4 種類の TRU 廃棄物を対象として、セメント系充填材の照射試験に基づく G 値や後熱処理影響を解析モデルに 反映し、ガス発生量を評価した。さらに、ガス影響評価におけるパッケージの開口等の時系列の イベントに基づいて、各解析の実施タイミングについて整理するとともに、核種フラックスの経 時変化において溶質のパーティクルトラッキング法によるガス移行解析と核種移行解析との連携 方法を検討した。

#### (4) 有機物の影響評価モデルの高度化

イソサッカリン酸(ISA) 共存下における塩基性水溶液中のパラジウムの溶解度データを拡充 した。過飽和実験では、沈殿あるいは吸着等により溶存 ISA 濃度が著しく減少する一方で、不飽 和実験では ISA の溶存濃度に比例し、パラジウムの溶解度が増加することが確認され、pH の条 件によって異なる錯体が生成している可能性が示唆された。パラジウムと ISA の錯生成や収着挙 動の構造解明の分析作業として、エックス線吸収分光測定を実施した。また、ISA 共存下におけ るセメント系材料に対するパラジウムの収着データを拡充するとともに、還元条件におけるテク ネチウムの溶解に及ぼす ISA の影響の調査を継続した。

#### (5) 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

硝酸イオンの化学的変遷プロセスの一環として、硝酸イオンと黄鉄鉱との反応に着目し、温度 条件 50℃ - 70℃として試験期間 150 日での硝酸イオンの変遷に係るデータを拡充した。また、 ベントナイトのアンモニウム型化について、熱力学的な検討により、アンモニウム型化が生じる 条件を明らかにした。さらに、硝酸イオンやその変遷物質が核種の溶解度や収着分配係数に及ぼ す影響について、最新の知見を調査した。

#### 5.2 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発の成果・課題と地層処分の技術的課題との関係

#### 5.2.1 個別課題に対する専門家からの助言・意見等の反映

事業を進めるにあたって設置した TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発検討委員会において、 研究計画、実施方法、結果の評価などに関する審議・検討を3回行った。委員会には、出光一哉 主査(九州大学教授)をはじめ、桐島陽委員(東北大学教授)、佐々木隆之委員(京都大学教授)、 半井健一郎委員(広島大学教授)、福士圭介委員(金沢大学教授)、望月正人委員(大阪大学教授)、 若杉圭一郎委員(東海大学教授)(以上、五十音順)の各委員と技術アドバイザーである NUMO やTRU廃棄物に関連する事業者等のオブザーバの参加によって、活発な議論を通じて有益な意 見・助言を得ることができた。これらのコメントについては、各課題においてどう対応するのか をコメント対応表としてまとめるとともに、事業を進めていく中での課題に対するアプローチ等、 様々な場面で活用した。各委員会の議事録等は Appendix VIIを参照いただきたい。

#### 5.2.2 複数のテーマが関連した課題とその解決に向けた取り組み

#### (1) 本高度化開発に於けるテーマをまたいだ課題解決の試み

本高度化開発では、TRU 廃棄物の地層処分の実現に向けた課題のうち、

①TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上

②閉鎖前安全性の評価技術の整備

③地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化

の各テーマについて取り組んでいるが、これらのうち多くは、おのおのを単独で解決する事が困 難な課題を含んでいる。たとえば、①のための閉じ込め容器の開発では、製作した容器が数百年 間の閉じ込め性を担保するためには、容器の耐食性に加え、応力腐食割れの原因となる残留応力 の低減を可能とする溶接方法や、内圧の上昇を抑制するための内部でのガス発生の低減方法など が必要になるが、このうち、残留応力の低減方法として一般的な溶接後熱処理(以下、PWHTと いう)を行った場合、②で処分時の条件との関係やその反応過程のモデル化を実施している、ア スファルト固化体の熱反応暴走に至らない条件を設定することが必要不可欠の課題となっている。 本高度化開発では、②におけるこれまでの成果を受けて、廃棄体表面の温度が195℃を上回らな いことを目標とした技術開発を実施した。また、過度な内圧の上昇による破壊を防止するために は、容器内で放射線分解等によって生じるガスの発生を抑制することが必要なため、各廃棄物の 放射線分解によるガス発生量の予測を実施した。この成果は、③において実施している廃棄体由 来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討において、ガス発生量の与条件として利用す ることを考えている。また③で実施しているニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・ 高度化の成果として期待されるベントナイト系材料中の二次鉱物の生成挙動に関しては、生成す る2次鉱物の種類、量によって緩衝材の局所的な密度の変化の原因になるため、同じく③におい て実施しているガス発生影響において、ガス移行場の設定に反映し得るものと考えている。

このように、TRU 廃棄物の地層処分に於ける各課題の解決に当たっては、それらの有機的な連携や、成果の共有が必要不可欠である上に、安全評価の前提条件となる移行場の設定においても、 それぞれの課題で得られた成果をもとに、総合的な設定方法の検討が必要である。

#### (2) 他の研究開発およびこれまでの成果との連携による課題解決の試み

前項では、本高度化開発の於けるテーマ間の協力による課題解決の試みについて記したが、本 項では、これまでに実施された他の研究開発や、現在進行中の研究開発の成果等の利用を含めた 課題解決の試みおよびその可能性について述べる。 地層処分においては、廃棄物に含まれる放射性核種を、廃棄体から生物圏に至る移行過程のよ り廃棄体に近い範囲に多くとどめ得ることを示すことが、生物圏への影響が十分に小さいことを 示すことに加え、長期的な安全性を説明する上では重要である。また、処分場の各構成要素に期 待される機能が、十分に維持されることを示すこともまた必要である。

このような説明を可能にするためには、各構成要素が、処分場の建設から閉鎖に至るまでの期間はもちろんのこと、閉鎖後100万年に及ぶ長期間にわたってどのような変遷過程をたどり、その結果どのように性能が変化していくかを予測できることが必要である。一方で、このような長期にわたる予測においては、その初期の状態設定によってはその後の変遷過程に於ける不確実性が増大し、十分に安全裕度を示し得ない可能性がある。

このような問題を解決するためには、ソースタームとなる廃棄体内の核種の存在形態や、その 放出挙動を精度良く予測することに加え、各構成要素の安全評価の起点となる閉鎖・冠水後の状 態をいかに設定するか、また、その後の変遷をいかに精度良く予測するかが肝要である。

本高度化開発では、①で実施している陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発や、③で実施 している廃棄体からの核種溶出モデルの高度化は、このうちのソースタームの不確実性を低減す る方策として重要であるが、その精度を高めていくためには、たとえばヨウ素固定化技術のうち BPI ガラスからのヨウ素放出のモデル化には高レベル廃棄物のガラス溶解モデルや、核種放出モ デルの高度化と平仄を合わせることで、説明性の高い評価モデルを構築することが重要と考えら れる。また、廃棄体からの核種溶出モデルの高度化において取得される放射化生成核種の親元素 の濃度測定結果は、安全評価におけるソースタームの不確実性を低減する情報として重要と考え られる。

また、③において実施しているナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証での、鉄 を含む地下水環境に於けるスメクタイトの安定性の検討は、地層処分において鉄系材料が構成要 素として多く持ち込まれることを考えると、その後の変遷の予測や、酸化還元環境の変遷予測に おいて重要と考えられる。とりわけ、鉄系材料とベントナイトとの相互作用に関する今後の研究 開発において、有用なデータを提供できるものと考えている。また、近年多くの研究が実施され ており、本高度化開発においても②で実施しているセメント・ベントナイト相互作用に関する化学 解析の成果は、緩衝材の状態設定において重要な情報を提供するものであり、とりわけガス移行 場の状態設定においてはその結果生じる緩衝材の性能変化を反映することが必要不可欠である。 また、ガス移行解析の実施に必要なソースタームとして、各廃棄体から発生するガスの定量的な データが必要であるが、ガスの発生源として考えられる有機物の放射線分解に関しては、その多 くを含有するアスファルト固化体に関して、かつて日本原子力研究開発機構が取得した G 値の測 定結果の利用が有効であった。

このように、地層処分の安全性を説明していく上では、本技術開発に留まらず、今後実施され るものを含めて、各廃棄体の性状、処分場構成要素の性状やそれらの変遷の予測、地質環境の短 期、長期の変遷など、多くの分野、多くの研究開発間の成果の相互利用が必要不可欠である。

#### 5.2.3 成果と今後の課題

前項で述べたように、地層処分においては、廃棄物に含まれる放射性核種を、廃棄体から生物 圏に至る移行過程のより廃棄体に近い範囲に多くとどめ得ることを示すことが、生物圏への影響 が十分に小さいことを示すことに加え、長期的な安全性を説明する上では重要である。

本稿では、このような視点で、令和3年度の本高度化開発のテーマごとに今後の課題について 述べる。

#### (1) TRU 廃棄物に対する人エバリアの閉じ込め機能の向上における今後の課題

本テーマでは廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価と陰イオン核種に対する閉じ 込め技術の開発を実施した。

#### 1) 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価における今後の課題

令和3年度は、廃棄体パッケージの閉じ込め性の担保に必要な、応力腐食割れの発生確率低減 のための PWHT 方法の確立に向けて、遠隔操作への展開が可能であることに加え、アスファル ト固化体の熱的制限への対応が可能であることを条件として、容器の構成および PWHT の方法、 条件の検討を実施し、内部充填材の材質や形状、ならびに熱的制限を緩和するための断熱材の種 類、形状、設置方法などについての知見を得た。これらは、容器の設計、形状が異なったとして も課題としては共通のものであり、材料の選定や形状、施工方法の設定に関する考え方は今後容 器設計が確定した際に十分活用できるものである。しかし、これらは要素試験や熱解析によって 得られたものであることから、実規模容器の製作確認試験によって、その精度や実用性を確認す る事に加え、これまでの試験・解析では明らかにできなかった課題を抽出することとしたい。

#### 2) 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発における今後の課題

2.2 節で述べたように、TRU 廃棄物に含まれる陰イオン核種の特徴として、人工バリア材およ び天然バリアへの収着性に乏しく、かつ長半減期のものが多いことから、安全評価における被ば く線量が高く評価されるという特徴が有る。このため、その影響を低減させ、かつ安全評価にお ける不確実性を低減させるためには、吸着材の開発等によって人工バリアからの移行遅延効果を 高める(陰イオン吸着材の開発)か、廃棄体からの放出フラックスを抑制する(ヨウ素固定化技 術の開発)等の代替技術が必要である。

これら代替技術を採用するとしても、地下水の水質やバリア材への影響を含む、処分場および 周囲の化学環境の変遷によって、その性能が変化する可能性を考慮する必要がある。特に吸着材 について適用可能な人工バリア概念についても併せて検討することが重要である。

また、この検討に必要な場の状態変遷の予測は、たとえば人工バリア材の性能の変遷予測や、 ガス移行特性の解析においても重要な課題であるため、今後より一層の検討が必要と考える。

#### (2) 閉鎖前安全性の評価技術の整備における今後の課題

閉鎖前安全性の評価技術の整備では、アスファルト固化体に含まれる硝酸塩と有機物が、外部 からの熱(例えば施設の火災や他の発熱性廃棄体)の影響によって発熱する特性を評価すること によって、その安全性を向上させるための検討を実施している。これまでの検討で、現実的な条 件を考慮した発熱特性モデルの改良、再現性の確認が進められており、また、それらに加えて、 上述の廃棄体パッケージの製作時の熱的制約への情報提供も行われている。これらは操業中の火 災延焼抑制や、廃棄体ハンドリング時における事故時の対応のために必要なデータを与えるもの であることから、今後その精度をより高めていくことが必要である。

また、落下時の廃棄体パッケージの堅牢性評価も本来ここに入れるべき課題であるが、本事業 では廃棄体パッケージの製作技術を対象に優先的に取り組んでいるため、十分な検討に至ってい ない。今後検討が必要な課題である。

#### (3) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化における今後の課題

本テーマでは廃棄体からの核種溶出モデルの高度化、ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化、廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討、有機物の影響

評価モデルの高度化、及び、硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討を実施した。

#### 1) 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化における今後の課題

本テーマで実施している廃棄体からの核種溶出モデルの高度化は、ソースタームの不確実性を 低減する方策として重要である。とりわけ放射化生成核種の親元素の濃度測定や、不足していた 塩素 36 を始めとする核種のインベントリに関するデータは、安全評価におけるソースタームの 不確実性を低減する情報として重要である。

今後、安全評価のソースタームの不確実性を低減し、その精度を高めていくためには、今後も 必要な精度を確保できる測定方法の検討・開発に加え、多くの試験によってデータを蓄積してい くことが必要である。

#### 2) ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化における今後の課題

ニアフィールド構成要素の状態変遷は、そのまま核種移行場およびガス移行場の変遷の基礎デ ータとなることから、安全評価における移行場の設定情報として重要である。これまでに得られ た HFSC の変遷とその影響を受けた各構成要素の変遷に係るデータとその現象解析モデルは、今 後の処分場の性能及び安全性の評価においての利用が考えられる。一方で、その評価における前 提条件である処分場周辺の化学環境(地下水の水質や酸化還元環境)の変遷等の影響を踏まえた 予測方法の構築が必要と考えられる。

#### 3) 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討

本テーマでは、ガス移行のソースタームであるガス発生に関して、そのメカニズムのうち、水 及び有機物の放射線分解、廃棄物等処分場に持ち込まれた金属の還元性環境での腐食による水素 ガスの発生について、その現象が生起する時期およびその結果発生するガスの量を評価し、今後 のガス移行評価のための基礎データを得るとともに、(1)項で述べた容器の内圧の評価のための 入力データとした。また、ガス移行解析手法の検討においては、従来の要素試験データの、複雑 系である処分場断面への適用可能性を明らかにする目的でモックアップ試験及びその再現解析を 実施した。その結果、モックアップ試験体でのガス移行は、単純系で得られたパラメータだけで は再現できないことを明らかにし、その原因が緩衝材施工時の不均一性や、ガス移行場の異方性 によるものである可能性が示された。これらを受けて、今後、処分場におけるガス移行解析を精 度高く実施するためには、これまでに取得されている、緩衝材等の施工時に生じる不均一性等の データを反映させるための、不均一性の取り扱いの検討や、その解析への反映方法の検討が重要 である。

#### 4) 有機物の影響評価モデルの高度化における今後の課題

本テーマでは、人工バリア内の間隙水に溶存している有機物の影響を評価するための基礎となる、核種の溶解度および収着分配係数に係るデータを蓄積しており、核種の溶解度に対して最も 影響の大きい ISA を選定した試験を行っている。これまで信頼性の高いデータが少なかったパラ ジウム及びテクネチウムの錯形成に係るデータを取得している。

今後は、安全評価における不確実性の低減を目的として、データの不足に起因して過度に保守 的な設定がなされている核種を対象としたデータの拡充が必要と考える。

#### 5) 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討の今後の課題

グループ3の廃棄体によって処分場に持ち込まれる硝酸塩について、その影響を評価し、安全

評価の不確実性を低減することを目的として、硝酸イオンの化学形態の変遷に係るデータを取得 するとともに、ベントナイトのアンモニウム型への変遷について熱力学的な検討により、その条 件を明らかにした。今後はこれらの精度の確保のために、さらなるデータの蓄積が必要である。

## 令和3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

## Appendix

## 令和4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 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

### 令和3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 Appendix

#### 目 次

Appendix I 廃棄体パッケージ閉じ込め性能に係る試験と評価に係る補足資料	
1. はじめに	I-1
2. 廃棄体パッケージの製作技術の整備	I-2
2.1 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討	I-2
2.2 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討	I-68
2.3 製作確認試験	<b>I-8</b> 4
2.4 セメント系材料の熱変質による物性値への影響確認試験	I-111
2.5 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価	I-131
Appendix II 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発に係る補足資料	
1. はじめに	II-1
2. マトリクスを改良した HIP 固化体の浸漬試験	II-1
2.1 はじめに	II-1
3. 陰イオン吸着材の収着分配係数	II <b>-</b> 4
3.1 はじめに	II <b>-</b> 4
3.2 各吸着材の収着分配係数の初期 pH への依存性	II <b>-</b> 4
4. 環境条件と陰イオン核種の固定(鉱物化、イオン交換、吸着)に関する調査結果の補足	II-10
4.1 はじめに	II-10
4.2 データ抽出の条件	II-10
4.3 調査結果の整理	II-10
AppendixIII セメントーベントナイト接触試験を対象とした解析のパラメータ設定	
1. ベントナイト通水試験	.III-1
1.1 初期鉱物と二次鉱物の設定	.III-1
1.2 液相組成	.III-1
1.3 解析設定	.III-2
2. セメントーベントナイト接触試験	.III-3
2.1 鉱物設定	.III-3
2.2 二次鉱物の設定	.III-9
2.3 初期間隙水設定	.III-9
2.4 解析設定I	II-10
AppendixIV セメントーベントナイト接触試験を対象とした化学反応-物質輸送解析の結果	果
1. ベントナイト通水試験解析結果	. IV-1

2. セメントーベントナイ	卜接触試験解析結果	IV-2
2.1 初期状態		IV-3
2.2 各ケース結果		IV-3

Appendix V ナチュラルアナログに係る補足資料	
1. ナチュラルアナログ試料の微細構造の観察・分析	V-1
1.1 試料分析の概要	V-1
1.2 偏光顕微鏡観察	V-3
1.3 EPMA 分析	V-4
1.4 TEM・STEM による観察及び分析	V-6
1.5 EELS 分析	V-13
1.6 分析結果のまとめ	V-17
<ol> <li>アルカリ変質に関する既存情報の収集・整理</li> </ol>	V-18
2.1 自然界における MSH 及び Mg 粘土の生成	V-19
<b>2.2 MSH</b> の合成試験	V-26
2.2 Fe と Mg に富むスメクタイトの合成試験	V-38

Appendix VI 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討に係る補足資料

1. 処分坑道の力学連成ガス移行書	Ψ価モデルの高度化	VI-1
1.1 試験体の不均質性のモデル	化の試行結果 モデルの高さに関する影響	VI-1
1.2 試験体の不均質性のモデル	化の試行結果 メッシュ分割による影響に関する検討	∮ VI-3
2. 長期変遷を考慮したガス移行場	島の状態設定評価	VI-5
2.1 鉱物の溶解反応速度の影響	に関する検討	VI-5
2.2 人工バリア変質現象の発生	するタイムスケールに関する調査	VI-9
3. ガス発生量とその影響評価に係	系る検討	VI-20
3.1 ガス発生量評価ケース 1	G 値の代替設定	VI-20
3.2 ガス発生量評価ケース 2	自由水量減少検討結果の反映ケース	VI-24
3.3 ガス発生量評価ケース 3	後熱処理影響の考慮	VI-26
3.4 ガス発生量評価ケース4	断熱材設置による影響の考慮	VI-30
3.5 廃棄体パッケージ内ガス圧	の評価結果の詳細	VI-34
3.6 核種移行挙動へ向けたガス	影響シナリオの整理	VI-41

## Appendix VII 委員会議事録など

1. 令和3年度 第1回TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発検討委員会	VII-1
1.1 日時	VII-1
1.2 場所	VII-1
1.3 議事	VII-1
1.4 配布資料	VII-1
1.5 出席者	VII-1
1.6 議事録	VII-2
2. 令和 3 年度 第 2 回 TRU 廃棄物処理 · 処分技術高度化開発検討委員会	VII-7
1.1 日時	VII-7
1.2 場所	VII-7
1.3 議事	VII-7
1.4 配布資料	VII-7
1.5 出席者	VII-7

1.6 議事録		V	II-8
3. 令和3年度 第3	3回 TRU 廃棄物処理・	処分技術高度化開発検討委員会VI	I-15
3.1 日時		VI	I-15
3.2 場所		VI	I-15
3.3 議事		VI	I-15
3.4 配布資料		VI	I-15
3.5 出席者		VI	I-15
3.6 議事録		VI	I-16

## 図 目 次

## [Appendix I]

义	2-1	施工健全性確認及び機械的性質確認試験体	[-3
义	2-2	TIG 溶接試験体製作状況I	[-6
义	2-3	TIG 溶接試験体の RT 試験結果	[-7
义	2-4	高能率 MAG 溶接試験体製作状況]	[-8
义	2-5	高能率マグ溶接試験体 RT 試験結果]	[-9
义	2-6	PWHT 試験体I-	11
义	2-7	加熱コイルの設置方法I-	12
义	2-8	局部 PWHT の試験状況I-	13
义	2-9	局部 PWHT 試験の熱処理チャートI-	13
义	2-10	本体と蓋溶接部の構造(WES7901 より引用)I-	14
义	2-11	表面きず検出への適用性を確認する試験体I-	16
义	2-12	内部きず検出への適用性を確認する試験体I-	16
义	2-13	内部きず検出への適用性を確認する試験体I-	17
义	2-14	内部きず検出への適用性を確認する試験体I-	17
义	2-15	探触子配置や走査方法を検討するための試験体I-	18
义	2-16	CW(二振動子法)の概要I-	20
义	2-17	CW(二振動子法)の試験計画(表面きず検出性)I-	20
义	2-18	CW(二振動子法)の試験計画(内部きず検出性)I-	20
义	2-19	CW(2 探触子法)の概要I-	21
义	2-20	CW(2 探触子法)の試験計画(表面きず検出性)I-	21
义	2-21	CW(2 探触子法)の試験計画(内部きず検出性)I-	22
义	2-22	フェーズドアレイ法(PAUT)の概要I-	22
义	2-23	フェーズドアレイ法の試験計画(表面きず検出性)I-	23
义	2-24	フェーズドアレイ法の試験計画(内部きず検出性)I-	23
义	2-25	形状模擬試験に用いる試験体I-	24
义	2-26	形状模擬試験の試験計画I-	24
义	2-27	CW(二振動子法)の探傷I-	25
义	2-28	CW(二振動子法)の探傷画像①I-	26
义	2-29	CW(二振動子法)の探傷画像②I-	27
义	2-30	CW (二振動子法)の探傷画像③I-	28
义	2-31	CW (二振動子法)の探傷画像④I-	29
义	2-32	CW(二振動子法)の探傷画像⑤I-	30
义	2-33	CW(2 探触子法)の探傷I-	31
义	2-34	CW (2 探触子法)の探傷画像①	I-32
---	------	--	---------------
义	2-35	CW (2 探触子法)の探傷画像②	I-33
汊	2-36	CW (2 探触子法)の探傷画像③	I <b>-</b> 34
汊	2-37	CW (2 探触子法)の探傷画像④	I-35
汊	2-38	CW (2 探触子法)の探傷画像⑤	I-36
义	2-39	PAUT の探傷	I-37
汊	2-40	PAUT 探傷画像①	I-38
义	2-41	PAUT 探傷画像②	I-39
义	2-42	PAUT 探傷画像③	I-40
义	2-43	PAUT 探傷画像④	I <b>-</b> 41
义	2-44	PAUT 探傷画像⑤	I-42
义	2-45	PAUT 探傷画像⑥	I <b>-</b> 43
义	2-46	PAUT 探傷画像⑦	I <b>-</b> 44
义	2-47	PAUT 探傷画像⑧	I-45
义	2-48	PAUT 探傷画像⑨	I <b>-</b> 46
図	2-49	形状模擬試験体の探傷画像①	I-48
义	2-50	形状模擬試験体の探傷画像②	I-49
义	2-51	形状模擬試験体の探傷画像③	I-50
义	2-52	CW(二振動子法)の検出性まとめ	I <b>-</b> 51
义	2-53	CW (2 探触子法)の検出性まとめ	I-52
义	2-54	<b>PAUT</b> の検出性まとめ	I <b>-</b> 53
义	2-55	伝熱解析に用いる実規模大廃棄体パッケージ概要図	I <b>-</b> 55
义	2-56	標準仕様マイクロサームの熱収縮率(温度・時間依存性)	I-58
义	2-57	平均温度 400℃におけるマイクロサームの熱伝導と密度の関係	I <b>-</b> 59
义	2-58	伝熱解析の解析モデル	I-61
义	2-59	PWHT 保持温度到達時の温度分布図	I-62
义	2-60	保持終了時(635℃×0.5 h 経過時)の温度分布図	I-63
义	2-61	アスファルト固化体最高温度到達の時温度分布及び温度履歴(ケース1)	<b>I-6</b> 4
义	2-62	アスファルト固化体最高温度到達時の温度分布及び温度履歴(ケース2)	I-65
义	2-63	アスファルト固化体最高温度到達時の温度分布及び温度履歴(ケース3)	I-66
义	2-64	試料の吸収線量の測定状況	I-70
义	2-65	試験に使用した密封容器	I-71
义	2-66	OPC ペースト、モルタル、コンクリートの自由水量と水素ガス発生量(1/2)	I-75
义	2-67	OPC ペースト、モルタル、コンクリートの自由水量と水素ガス発生量(2/2)	I-76
义	2-68	乾燥した内部充填材のコンクリート中の自由水量の水素ガス発生量の関係	I-76
义	2-69	高強度高緻密コンクリートの自由水量と水素ガス発生量の関係	I-76

义	2-70	常時圧力測定に使用した試験装置の構成I-81
叉	2-71	水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇に及ぼす影響確認試験の状況
	•••••	
义	2-72	構造図(実規模大廃棄体パッケージ)①I-86
义	2-73	構造図(実規模大廃棄体パッケージ容器)②I-87
义	2-74	製作手順図(実規模大廃棄体パッケージ容器)I-90
义	2-75	SM570(高張力鋼)溶接要領書(WPS)I-93
义	2-76	製作状況(1)I-94
义	2-77	製作状況 (2)
义	2-78	製作状況 (3)I-96
义	2-79	製作状況(4)I-97
义	2-80	製作状況(5)I-98
义	2-81	実規模大試験体の寸法計測箇所I-99
义	2-82	実規模スケール内部充填材の寸法図(単位 mm)I-101
义	2-83	側面部上段の型枠図I-102
义	2-84	側面部下段の型枠図I-102
义	2-85	底板部の型枠図I-103
义	2-86	実規模スケール内部充填材の製作に使用したミキサI-104
义	2-87	内部充填材の型枠I-105
义	2-88	内部充填材の型枠の製品検査の実施状況I-105
义	2-89	乾燥工程後の側面上段部の内部充填材の外観I-106
义	2-90	乾燥工程後の側面下段部の内部充填材の外観I-107
义	2-91	乾燥工程後の底板部の内部充填材の外観I-107
义	2-92	実規模スケール内部充填材組立後の外観I-110
义	2-93	定温度試験の状況I-112
义	2-94	長さ変化の測定方向I-114
义	2-95	OPC モルタル硬化体の長さ変化率I-114
义	2-96	FAC15 モルタル硬化体の長さ変化率I-115
义	2-97	FAC30 モルタル硬化体の長さ変化率I-115
叉	2-98	SC10 モルタル硬化体の長さ変化率I-115
叉	2-99	温度の違いによる圧縮強さI-116
叉	2-100	OPC モルタルの空隙径分布I-117
义	2-101	FAC15 モルタルの空隙径分布I-117
义	2-102	FAC30 モルタルの空隙径分布I-118
义	2-103	SC10 モルタルの空隙径分布I-118
义	2-104	空隙率と圧縮強さの関係I-118

义	2 - 105	OPC モルタルの XRD パターン	.I-119
义	2-106	FAC15 モルタルの XRD パターン	.I-120
义	2-107	FAC30 モルタルの XRD パターン	.I-120
义	2-108	SC10 モルタルの XRD パターン	.I-120
义	2-109	OPC モルタル(20℃)SEM 像	.I-121
义	2-110	OPC モルタル(50℃)SEM 像	.I-122
义	2-111	OPC モルタル (80℃) SEM 像	.I-122
义	2-112	FAC15 モルタル(20℃)SEM 像	.I <b>-</b> 123
义	2-113	FAC15 モルタル(50℃)SEM 像	.I <b>-</b> 123
义	2-114	FAC15 モルタル(80℃)SEM 像	.I-124
义	2-115	FAC30 モルタル(20℃)SEM 像	.I-124
义	2-116	FAC30 モルタル(50℃)SEM 像	.I-125
义	2-117	FAC30 モルタル(80℃)SEM 像	.I-125
図	2-118	SC10 モルタル(20℃)SEM 像	.I-126
図	2-119	SC10 モルタル (50℃) SEM 像	.I-126
図	2-120	SC10 モルタル(80℃)SEM 像	.I-127
図	2-121	OPC 試料の C/S 分布(C/S のヒストグラム)	.I-128
図	2-122	FAC15 試料の C/S 分布(C/S のヒストグラム)	.I-128
义	2-123	FAC30 試料の C/S 分布(C/S のヒストグラム)	.I-128
义	2-124	SC10 試料の C/S 分布 (C/S のヒストグラム)	.I-129
义	2-125	試験片の形状	.I-131
义	2-126	溶接試験体の形状(単位:mm)	.I-132
义	2-127	溶接試験体	.I-132
义	2-128	溶接施工の状況	.I-133
义	2-129	溶接後の外観	.I-134
义	2-130	溶接試験体から腐食試験片を採取する位置	.I-135
义	2-131	腐食試験片の形状	.I-135
义	2-132	大切り切断位置ケガキ写真(溶接試験体 No.C-2)	.I-136
义	2-133	大切り切断後(溶接試験体 No.C-2・F360-1 試験片)	.I-137
义	2-134	板厚切断後(溶接試験体 No.C-2・F360-1 試験片)	.I-137
义	2-135	外形寸法加工後(溶接試験体 No.C-2・F360-1 試験片)	.I-137
义	2-136	マスキング部の黒皮除去、裏面刻印(溶接試験体 No.C-2・F360-1 試験片)	.I-138
义	2-137	腐食試験片外観写真(溶接試験体 No.C-1 より採取)	.I-139
义	2-138	腐食試験片外観写真(溶接試験体 No.C-2 より採取)	.I-140
义	2-139	腐食試験片外観写真(溶接試験体 No.C-3 より採取)	.I-141
义	2-140	腐食試験片の寸法検査記録(1/3)	.I-142

図 2-141	腐食試験片の寸法検査記録(2/3)	I-143
図 2-142	腐食試験片の寸法検査記録(3/3)	I-144

# [Appendix II]

义	2.1-1	浸漬前のジルコニウム HIP 固化体の洗浄と溶出ヨウ素量の変化	. II-2
汊	2.1 - 2	浸漬試験に供したジルコニウム HIP 固化体の外観	. II-2
汊	2.1-3	ジルコニウム HIP 固化体の浸漬試験結果	. II <b>-</b> 3
汊	3.2-1	IXE シリーズに対する Se(VI)の吸着分配係数の pH 依存性	. II <b>-</b> 4
汊	3.2-1	AMEC シリーズに対する Se(VI)の吸着分配係数の pH 依存性	. II <b>-</b> 4
汊	3.2-3	IXE シリーズに対する Se(IV)の吸着分配係数の pH 依存性	. II-5
汊	3.2-4	AMEC シリーズに対する Se(IV)の吸着分配係数の pH 依存性	. II-5
汊	$3.2^{-5}$	IXE シリーズに対する Re(VII)の吸着分配係数の pH 依存性	. II <b>-</b> 6
汊	3.2-6	AMEC シリーズに対する Re(VII)の吸着分配係数の pH 依存性	. II <b>-</b> 6
汊	3.2-7	IXE シリーズに対する Mo(VI)の吸着分配係数の pH 依存性	. II-7
汊	3.2-8	AMEC シリーズに対する Mo(VI)の吸着分配係数の pH 依存性	. II-7
図	3.2-9	IXE シリーズに対する I-の吸着分配係数の pH 依存性	. II-8
汊	3.2-10	AMEC シリーズに対する I-の吸着分配係数の pH 依存性	. II-8
义	3.2-11	IXE シリーズに対する Cl-の吸着分配係数の pH 依存性	. II-9
汊	3.2-12	AMEC シリーズに対する Cl-の吸着分配係数の pH 依存性	. II-9

# [Appendix IV]

図 1	ベントナイト通水試験解析におけ	る 157 日目の固相鉱物組成 IV-	1
図 2	鉱物組成図における凡例	IV-	<b>2</b>
図 3	解析初期における鉱物組成分布	IV-	3

# [Appendix V]

义	1-1	トレンチ 6 試料の鏡面研磨薄片一覧	V-2
义	1-2	PWT06-17-Rh-002 の偏光顕微鏡像	V-3
义	1-3	PWT06-17-Rh-C06 の偏光顕微鏡像	V-4
义	1-4	FMSH 系二次生成物の化学組成	V-6
义	1-5	PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-基質境界面の微細構造観察	V-7
义	1-6	PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-基質境界面の元素分布	V-8
义	1-7	PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の微細構造観察	V-9
义	1-8	PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の STEM 観察像	V-10
义	1-9	PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の元素分布	V-11
义	1-10	PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の元素分布	V-12

义	1-11	Fe-EELS の比較	V-15
义	1-12	PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の Si-EELS 比較	V-16
义	2-1	灰色及び白色の沈殿物の状況(Y.Nishiki et al., 2020)	V-19
义	2-2	蛇紋石脈の状況(Y.Nishiki et al., 2020)	V-19
义	2-3	各水試料のイオン種のダイヤグラム(Y.Nishiki et al., 2020)	V-20
义	2-4	XRD 分析結果(Y.Nishiki et al., 2020)	V-21
义	2-5	顕微鏡観察結果(Y.Nishiki et al., 2020)	V-21
义	2-6	ラマン分光分析結果(Y.Nishiki et al., 2020)	V-21
义	2-7	P4 粒子の TEM 観察(a)及び SAED パターン(b) (Y.Nishiki et al., 2020)	V-22
义	2-8	P7 粒子の TEM 観察 ((a),(b),(c)) 及び(a)の範囲の SAED パターン (d) (Y.Nish	hiki et
	al.,	2020)	V-22
义	2-9	熱力学的安定性図(Y.Nishiki et al., 2020)	V-23
义	2-10	堆積環境における Mg 粘土生成の関係性(M.Pozo et al. (2018)に一部加筆)	V-24
义	2-11	Mg 粘土の地球化学的生成経路(M.Pozo et al. (2018)に一部加筆)	V-24
义	2-12	生成経路 1(湖水環境)(M.Pozo et al. (2018)に一部加筆)	V-25
义	2-13	生成経路 2(湖水環境)(M.Pozo et al., 2018)	V-26
义	2-14	合成ステップ(R.Besselink et al., 2020)	V-27
义	2-15	XRD 分析結果(R.Besselink et al., 2020)	V-28
义	2-16	TEM 分析結果(R.Besselink et al., 2020)	V-29
义	2-17	高エネルギーX 線回折分析とシミュレートの比較(R.Besselink et al., 2020).	V-30
义	2-18	生成反応ステップ(R.Besselink et al. (2020)を一部加筆)	V-31
义	2-19	温度依存性の反応速度(R.Besselink et al., 2020)	V-31
义	2-20	XRD 分析結果(Nied et al. (2016)を一部加筆)	V-32
义	2-21	熱分析(TGA)結果(Nied et al. (2016)を一部加筆)	V-33
义	2-22	FT-IR 分析結果(Nied et al., 2016)	V-34
义	2-23	ラマン分光分析結果(Nied et al., 2016)	V-34
义	2-24	29Si MAS NMR スペクトル(Nied et al. (2016)を一部加筆)	V-35
义	2-25	25Mg MAS NMR スペクトル(Nied et al. (2016)を一部加筆)	V-36
义	2-26	1H MAS NMR スペクトル(Nied et al. (2016)を一部加筆)	V-36
义	2-27	XRD 分析結果(S.R.Gainey et al. (2017)を一部加筆)	V-38
义	2-28	VNIR 分析結果(S.R.Gainey et al. (2017)を一部加筆)	V-39
义	2-29	XRD 分析結果(A.Decarreau and D.Bonin, 1986)	V-41
义	2-30	メスバウワー分光法の結果(A.Decarreau and D.Bonin (1986)を一部加筆)	V-41
义	2-31	赤外分析(IR)結果(A.Decarreau and D.Bonin (1986)を一部加筆)	V-42

义	1-1 モデル高さの影響に着目した間隙率分布(1)	VI-2
义	1-2 モデル高さの影響に着目した間隙率分布(2)	VI-3
义	1-3 メッシュ分割による影響検討結果(1)	VI-4
汊	1-4 メッシュ分割による影響検討結果(2)	VI-5
义	2-1 カルセドニの溶解速度とモンモリロナイト分布の関係(10万年時点)	VI-7
汊	2-2 ポルトランダイトの溶解速度とモンモリロナイト分布の関係(10万年時点)	VI-8
汊	2-3 カルサイトの溶解速度とモンモリロナイト分布の関係(10万年時点)	VI-8
汊	2-4 モンモリロナイトの濃度変化(境界面より-0.06[m]の位置)	.VI-10
汊	2-5 Ca 型化率の変化(境界面より-0.06[m]の位置)	. VI-11
汊	2-6 カルセドニの濃度変化(境界面より-0.06[m]の位置)	. VI-11
汊	2-7 析出 C-S-H の濃度変化	.VI-12
汊	2-8 ガス発生、ガス移行の主要な時期における透水係数分布の変化	.VI-13
义	2-9より長期的なタイムスケールにおける透水係数の分布の変化	.VI-14
义	2-10 論文の結果の再現のための解析の概要	.VI-16
义	2-11 Na イオン濃度と荷重の時間変化	.VI-17
汊	2-12 参考論文の結果(間隙比と軸方向応力)	.VI-19
义	<b>2-13 COMSOL</b> の結果(間隙比と軸方向応力)	.VI-19
汊	2-14 COMSOL の結果(結晶層間の変化)	.VI-20
汊	3-1 セメント系材料の G 値に関する試験結果の整理	.VI-21
汊	3-2 ケース1における水素ガス発生量(G3:除染廃液)	.VI-22
汊	3-3 ケース1における水素ガス発生量(G3:ビチューメン)	.VI-22
义	3-4 ケース1における水素ガス発生量(G4L:ハル缶水)	.VI-23
义	3-5 ケース1における水素ガス発生量(G4L:不燃物)	.VI-23
义	3-6 ケース2における水素ガス発生量(G3:除染廃液)	.VI-25
义	3-7 ケース2における放射線分解による水素ガス発生量(G4L:ハル缶水)	.VI-25
义	3-8 ケース2における水素ガス発生量(G4L:不燃物)	.VI-26
汊	3-9 OPC ペーストの熱分析結果	.VI-27
汊	3-10 廃棄体パッケージのご熱処理時の伝熱解析結果	.VI-27
汊	3-11 ケース 3 における水素ガス発生量(G3:除染廃液)	.VI-28
汊	3-12 ケース3における水素ガス発生量(G4L:ハル缶水)	.VI-29
义	3-13 ケース 3 における水素ガス発生量(G4L:不燃物)	.VI-29
义	3-14 エネルギーを与える方向による放射線分解ガス発生量の比較(G3:除染廃液)	.VI-32
义	3-15 エネルギーを与える方向による放射線分解ガス発生量の比較(G3:ビチューメン	)
		.VI-32
义	3-16 エネルギーを与える方向による放射線分解ガス発生量の比較(G4L:ハル缶水).	.VI-33

# [Appendix VI]

図 3-17 ケース4 における水素ガス発生量	(G3:除染廃液)VI-33
図 3-18 ケース4 における水素ガス発生量	(G4L:ハル缶水)VI-34
図 3-19 ケース4における水素ガス発生量	(G4L:不燃物)VI-34
図 3-20 ケース0 におけるパッケージ内圧	(G3:除染廃液)VI-35
図 3-21 ケース0におけるパッケージ内圧	(G3:ビチューメン)VI-36
図 3-22 ケース0におけるパッケージ内圧	(G4L:ハル缶水)VI-37
図 3-23 ケース0におけるパッケージ内圧	(G4L:不燃物)VI-38
図 3-24 ケース2におけるパッケージ内圧	(G4L:ハル缶水)VI-39
図 3-25 ケース4におけるパッケージ内圧	(G4L:ハル缶水)VI-40

# 表 目 次

# [Appendix I]

表	1-1	Appendix I と本編 2.1 の対応	I-1
表	2-1	溶接部の継手性能及び機械的性質確認試験	I-5
表	2-2	TIG 溶接試験体の溶接条件	I-6
表	2-3	TIG 溶接試験体(T-2)の PWHT 条件及び記録の確認結果	I-7
表	2-4	高能率 MAG 溶接試験体の溶接条件	I-8
表	2-5	高能率マグ溶接試験体(M-2)のPWHT条件及び記録の確認結果	I-9
表	2-6	PWHT 条件	I-12
表	2-7	人工きずと試験体イメージ	I-15
表	2-8	試験で使用する超音波探触子	I-19
表	2-9	形状模擬試験の試験条件	I-47
表	2-10	PWHT 加熱条件(令和2年度解析条件との比較)	I-54
表	2-11	断熱材の調査結果及び比較検討結果	I-57
表	2-12	伝熱解析用 断熱材(マイクロサーム)物性値	I-58
表	2-13	骨材の違いによるコンクリートへの熱特性への影響	I-59
表	2-14	令和2年度のモックアップ製作における配合	I-60
表	2-15	各解析ケースにおけるアスファルト最高到達温度の比較	I-67
表	2-16	使用材料	I-68
表	2-17	ステンレス短繊維の化学組成	I-68
表	2-18	ガスクロマトグラフィー装置の仕様	I-71
表	2-19	内部充填材からの水素ガス発生量の検討試料の自由水量・結合水量	I-74
表	2-20	内部充填材からの水素ガス発生量の検討試料の化学組成	I-74
表	2-21	内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験結果	I-75
表	2-22	水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認試料の自由水量・結合水量	I-77
表	2-23	水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認試料の化学組成	I-77
表	2-24	水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認の試験結果	I-77
表	2-25	環境温度の違いによる水素ガス発生量の検討試料の自由水量・結合水量	I-78
表	2-26	環境温度の違いによる水素ガス発生量の検討試料の化学組成	I-78
表	2-27	環境温度の違いによる水素ガス発生量の検討試験の結果	I-79
表	2-28	水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験の試料	I-80
表	2-29	水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験試料の化学組成	I-80
表	2-30	水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験の結果	I-80
表	2-31	水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験のガス組成比	I-80
表	2-32	バルク状コンクリート及びセメントペーストの G 値の評価結果	I-82

表 2-33	ペレット状モルタルの G 値の評価結果	I-83
表 2-34	主要な継手とその非破壊試験	I-88
表 2-35	PWHT 条件	I-89
表 2-36	実規模大試験体の寸法計測結果	I-100
表 2-37	実規模スケール内部充填材の試作に使用した材料	I-104
表 2-38	実規模スケール内部充填材の配合	I-104
表 2-39	乾燥工程における側面部上段部の寸法測定結果	I-108
表 2-40	乾燥工程における側面部下段部の寸法測定結果	I-108
表 2-41	乾燥工程における底板部部の寸法測定結果	I-109
表 2-42	モルタル硬化体の定温度試験条件	I-112
表 2-43	EPMA 測定条件	I-113
表 2-44	腐食試験片に対する溶接条件	I-133
表 2-45	腐食試験用試験片の寸法、数量及び刻印符号	I-136

# 【Appendix II】

表	2.1 - 1	浸漬試験を行うジルコニウム HIP 固化体の作	製条件			II-1
表	2.1-2	前処理前後のジルコニウム HIP 固化体の密度	题定結果			II-2
表	4.3-1	環境条件と陰イオン核種の固定(鉱物化、イン	オン交換、呀	及着)(	に関する調査結果	(そ
	の1)				1	[ <b>I-</b> 11
表	4.3-2	環境条件と陰イオン核種の固定(鉱物化、イン	オン交換、呀	返着) (	に関する調査結果	(そ
	の2)				I	I-12
表	4.3-3	環境条件と陰イオン核種の固定(鉱物化、イン	オン交換、呀	及着)	に関する調査結果	(そ
	の3)				I	I-13

# 【Appendix Ⅲ】

表 1.1	モンモリロナイトのイオン交換選択係数	III-1
表 1.2	通水液及びクニピア初期間隙水の化学組成	III-2
表 2.1	Kunigel V1 の初期鉱物組成(1/2)	III-3
表 2.2	未水和 HFSC の鉱物組成	III-5
表 2.3	<b>OPC</b> クリンカーの化学組成	III-6
表 2.4	未水和 OPC の鉱物組成	III-6
表 2.5	平成 30 年度版セメント水和反応モデルによる HFSC の初期水和物組成.	III-7
表 2.6	平成 29 年度版セメント水和反応モデルによる HFSC の初期水和物組成.	III-8
表 2.7	<b>OPC</b> の初期水和物組成	III-9
表 2.8	二次鉱物の設定	III-9
表 2.9	初期間隙水組成として入力した値	III-10

表 2.10	一般的鉱物の速度式中の定数	III-11
表 2.11	モンモリロナイトの反応速度式中の定数	III-12
表 2.12	炭酸を含む鉱物の反応速度式中の定数	III-12
表 2.13	石英の反応速度式中の定数	III-13
表 2.14	C-S-H ゲルの反応速度定数	III-13
表 2.15	(11) 式を用いる場合の反応速度定数	III-14
表 2.16	鉱物の初期比表面積	III-15

# [Appendix IV]

IV-4	ケース1の解析結果	表 2-1
IV-5	ケース2の解析結果	表 2-2
IV-6	ケース3の解析結果	表 2-3
IV-7	ケース2の解析結果	表 2-4

# [Appendix V]

表	1-1	観察試料と分析項目一覧	.V-1
表	1-2	PWT06-17-Rh-002 の FMSH 系二次生成物の化学組成(EPMA)	.V-5
表	1-3	火山ガラス界面の二次生成物の化学組成	V-11
表	1-4	Fe-EELS 早見表	V-14
表	2-1	M-S-H 及び/またはスメクタイトの生成に関わる文献リスト	V-18
表	2-2	Mg 粘土の生成条件(M.Pozo et al., 2018)	V-26
表	2-3	Mg/Si 比に応じた M-S-H 組成(Nied et al., 2016)	V-37
表	2-4	溶液分析(Nied et al., 2016)	V-37
表	2-5	20℃での M-S-H の暫定的な熱力学的特性(Nied et al., 2016)	V-37
表	3-10	液相分析結果(A.Decarreau and D.Bonin, 1986)	V-40

# [Appendix VI]

表	2-1	鉱物溶解に関する化学反応式	VI-6
表	2-2	タイムスケールの確認内容	. VI-9
表	2-3	タイムスケール調査結果の一覧	VI-10
表	2-4	対象とする時期に進行する主要な変質現象	VI-12
表	2-5	Na イオン濃度と荷重の時間変化	VI-18
表	2-6	;解析に用いたパラメータ	VI-18
表	3-1	G(H2)の標準設定と代替設定	VI-21
表	3-2	モルタル自由水量の標準設定と代替設定(乾燥処理)	VI-24
表	3-3	アニーリングによるモルタル中の評価上の自由水量の増加	VI-28

表	3-4 廃棄体パッケージ仕様の標準設定と代替設定(断熱材の影響)	VI-30
表	3-53 方向からエネルギーの抜けがあると仮定した場合のエネルギー付与率設定	VI-31
表	<b>3-6</b> ガスに関する各解析で想定する事象展開	VI-41
表	3-7 ガス発生量評価の比較	VI-42

Appendix I

# 廃棄体パッケージ閉じ込め性能に係る試験と評価に係る

補足資料

# 廃棄体パッケージ閉じ込め性能に係る試験と評価に係る補足資料

1. はじめに

Appendix I「廃棄体パッケージ閉じ込め性能に係る試験と評価に係る補足資料」では、本編 2.1 「廃棄体パッケージの閉じ込め性能にかかる試験と評価」のうち、以下の項目において取得 したデータ等を収録したものである。Appendix Iの構成(章節)と本編 2.1 との対応を表 1-1 に示す。

Appendix I の構成 (章節)	本編 2.1 の項目
2. 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験	
と評価	
2.1 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討	2.1.2 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討
2.2 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討	2.1.3 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討
2.3 製作確認試験	2.1.4 製作確認試験
2.4 セメント系材料の熱変質による物性値への	
影響確認試験	
2.5 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評	2.1.5 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価
価	

表 1-1 Appendix Iと本編 2.1 の対応

# 2. 廃棄体パッケージの製作技術の整備

# 2.1 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討

2.1.1 はじめに

本項では、2.1.2「廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討」において実施した各検討や試験に 関して、報告書本編の補足資料として試験条件や試験結果、検討内容の詳細などを記したもので ある。

# 2.1.2 溶接施工方法の検討及び溶接試験

実規模大廃棄体パッケージ容器の製作に適用する溶接施工方法については、容器本体内における十字鋼板の溶接については MAG 溶接を、容器と蓋の溶接については TIG 溶接をそれぞれ適用するが、TIG 溶接の代替施工法としての可能性を検討するため高能率 MAG 溶接についても溶接施工性の確認試験を実施した。

#### (1) 試験計画

蓋部の溶接方法として TIG 溶接及び高能率 MAG 溶接の適用性について、それぞれの溶接方法の妥当性と溶接部の健全性を検証することを目的とし、以下の試験を実施する。

- ・溶接条件の選定及び施工健全性の確認
- ・溶接継手部の機械的性質の確認

# (2) 溶接方法

# 1) TIG 溶接

TIG 溶接は、平成 31 年度に溶接部の厚さ 10 mm に対する適用可能性については確認しており、10 mm の溶接に対して 5 から 6 層程度の多層盛溶接となることが本容器製作においては不利となるが、他の溶接方法に比べて溶接部の品質が優れていることを評価して候補とする。

#### 2) 高能率 MAG 溶接

高能率 MAG 溶接は、遠隔施工時の溶接施工時間短縮を目的として候補とする。廃棄体パッケ ージの容器本体の製作には遠隔自動溶接の適用が必要であるが、その適用に当たり TIG 溶接に比 較した高能率 MAG 溶接の品質上の利点は以下である。

遠隔自動溶接においては溶接トーチ狙い位置調整が難しく、溶接品質に大きな影響を与える。 溶接完了までに要するトーチ狙い位置調整の回数が少ないほど品質リスクが低い溶接方法となる。 TIG 溶接は1パス当りの溶着量が少なく、開先を埋めるには多パス溶接が必要となり、溶接トー チ狙い位置調整が多数回発生することになるため、狙い位置のズレに起因する欠陥発生のリスク は高くなる。これに比べ、高能率 MAG 溶接は1パス当りの溶着量が多く、溶接トーチ狙い位置 調整は数回で済むため、狙い位置のズレに起因する欠陥発生のリスクは TIG 溶接に比べると低 い。さらに、高能率 MAG 溶接は1パス当りの溶融範囲が広いため、トーチ狙い位置の多少のズ レが直ちに溶接品質に悪影響を及ぼすことは無いことから、遠隔溶接時の狙い位置調整の難易度 が低下し、溶接品質の安定化につながると考えられる。

## (3) 母材

溶接試験に適用する母材は、廃棄体パッケージ容器の候補材として令和3年度の検討で選定した SM570 とする。

# (4) 試験体

試験体形状及び試験体の拘束イメージを図 2-1 に示す。



試験体形状

試験体の拘束イメージ (参考用)

(単位:mm)

(PWHT なし/PWHT ありの2体を製作する)

# 図 2-1 施工健全性確認及び機械的性質確認試験体

# (5) 試験方法及び評価方法

# 1) 溶接条件の選定及び施工健全性の確認

① TIG 溶接

溶接方法は、平成 31 年度に実施した TIG 溶接を踏襲するものとする。

- ・試験体材質:SM570
- ・溶接材料 : TIG溶接用溶加材 TG-S60A φ1.2 mm
- ・溶接機 : ロボット溶接機

溶接条件は、平成 31 年度に実施した SM400 を用いた TIG 溶接試験で得られた以下の条件 を基本とする。

- ・溶接電流 : 200 A~240 A程度 (パルス実効値)
- ・溶接電圧 : 17V程度(AVC制御による)

・溶接速度 : 6~10 cm/min 程度

# ② 高能率 MAG 溶接

溶接方法として高能率MAG 溶接の適用性を確認する。

- ・試験体材質:SM570
- 溶接材料 : MAG溶接用溶加材 YM-60A φ1.2 mm
- ・溶接機
   : 高能率MAG溶接機(ダイヘン D-Arc)

溶接条件は SM400 を使用した予備試験で得られている以下の条件を基本とする。

- ・溶接電流 : 500A~550A程度
- ・溶接電圧 : 40V~45V程度
- ·溶接速度 : 35~40 cm/min 程度

外観検査、断面マクロ観察により溶け込み状況及び溶け込み深さを確認し、SM570 での溶接 性及び溶接条件を確認する。

# 2) 溶接部の機械的性質の検証

上記 (5) 1)項で確認した条件を用いて試験体を製作し、SM570 での継手性能評価試験を行う。試験項目は以下とする。なお、溶接のまま (PWHT なし)及び熱処理を実施したもの (PWHT あり)の2種類で評価する。試験内容を表 2-1 に示す。

- ・放射線透過試験(RT)
- ・硬さ試験(断面マクロ観察試験体を使用)
- ・引張試験
- ・
   側曲げ試験
- ・シャルピー衝撃試験

討驗項日		PWHT	試験片	<b></b>	判定其准		
中心心大・只口		あり/なし	本数	тшrд ц	刊定本中		
放射線透過詞	式験(RT)	PWHT 前	各1	—	JIS Z 3104 の判定基準による		
断面マクロ言	式験	に試験を する	各1	_	参考用(判定基準は設けない)		
硬さ試験			1	ビッカース硬さ	参考用(判定基準は設けない)		
口框對驗			9	引張強さ	570 MPa 以上		
51   坂 祇 映			2 破断位置		参考用 (報告のみ)		
		PWHT			3 mm 以上の割れがない。		
側曲げ試験		なし	4	割れ長さ	割れ長さの合計が7mm以上で		
					ない。		
シャルピー	溶接金属		3	吸収エネルギー			
衝撃試験	ボンド部		3	(試験温度:-5℃)	47.5 以上		
硬さ試験			1	ビッカース硬さ	参考用(判定基準は設けない)		
□□Ⅲ⇒→₩		ршит	0	引張強さ	570 MPa 以上		
5  張訊騻		1 WIII あり	2	破断位置	参考用(報告のみ)		
シャルピー 溶接金属			3	吸収エネルギー	47 INL		
衝撃試験 ボンド部			3	(試験温度:-5℃)	470以上		

表 2-1 溶接部の継手性能及び機械的性質確認試験

# (6) 溶接試験体の製作

# 1) TIG 溶接試験体

図 2-1 に示す試験体に表 2-2 に示す溶接条件にて溶接施工を行った。TIG 溶接試験体の製作 状況を図 2-2 に示す。なお、試験体は PWHT なし用(試験体番号:T-1R)と PWHT あり用(試 験体番号:T-2)の2 体を作製した。

その後、機械試験片採取及び機械試験に有害な溶接欠陥がないことを放射線透過試験(RT)により確認した。放射線透過試験(RT)結果を図 2-3に示す。 いずれの試験体も無欠陥(JIS Z 3104の判定基準による)であった。

溶接姿勢	ነጉቦ	向き、	溶接材	料:TG-S	S60A(Φ1	.2)、 シール	ノドガス:10	00%Ar (20L	./min)		
試験体	積	·層	ト。」ク雪法	、	ト <sup>°</sup> ーカノ	溶接条件 亚均宝行需送	亚均需日	滚接速度	フィラー送 ピーク	給速度	予熱/ パ7問温度
番号	盾	~~	C 7電流 [A]	、 A 黽 加 [A]	ベース比	〒均天门電加 [A]	一均電圧 [V]	[cm/min]	[m/min]	[m/min]	[℃]
	1	1	300	180	0.5	240	14	9	0.3	0.3	
	2	1	300	180	0.5	240	14	7	0.5	1	
	3	1	300	180	0.5	240	14	7	0.7	1	予熱/
T-1R (PWHT なし用)	4	1	300	180	0.5	240	14	7	0.9	1	なし パス間/
-80/11/	5	1	300	180	0.5	240	14	6	1	1	260°C以下
	6	1	300	180	0.5	240	14	6	1	1	
	7	1	300	180	0.5	240	14	6	1	1	
	1	1	300	180	0.5	240	14	9	0.3	0.3	
	2	1	300	180	0.5	240	14	7	0.5	1	
	3	1	300	180	0.5	240	14	7	0.7	1	
T-2	4	1	300	180	0.5	240	14	7	0.9	1	予熱/ なし
(FWH) あり用)	5	1	300	180	0.5	240	14	7	1	1	パス間∕ 260℃以下
	6	1	300	180	0.5	240	14	6	1	1	
	7	1	300	180	0.5	240	14	6	1	1	
	8	1	300	180	0.5	240	14	6	1	1	

表 2-2 TIG 溶接試験体の溶接条件





図 2-2 TIG 溶接試験体製作状況



試験体番号:T-1R 判定:無欠陥(JIS Z 3104)

113 -114/072 -1 -2 -1 -1	a secondaria pro-contras,
評価範囲はタブ板部を除く	

# 試験体番号:T-2 判定:無欠陥(JIS Z 3104)

# 図 2-3 TIG 溶接試験体の RT 試験結果

その後、試験体 T-2 のみ PWHT を施した。試験体 T-2 に施した PWHT の条件及び記録の確認 結果を**表 2-3** に示す。

表 2-3	TIG 溶接試験体	(T-2)	の PWHT	条件及び記録の確認結果
1X 2-0		(1-2)		木   「 八 し い し い り 川 E 心 小 L :

試験体番号:T-2

	PWHT条件	記録の確認結果
加熱速度	220(℃/Hr)以下	Max 87 (°C/Hr)
保持温度	595-620(°C)	599–601 (°C)
保持時間	40(min)以上	45 (min)
冷却速度	280(℃/Hr)以下	Max 123 (°C/Hr)
管理温度範囲	425(°C)以上	_



# 2) 高能率 MAG 溶接試験体

図 2-1 に示す試験体に表 2-4 に示す溶接条件にて溶接施工を行った。高能率 MAG 溶接試験体の製作状況を図 2-4 に示す。なお、試験体は PWHT なし用(試験体番号: M-1)と PWHT あり用(試験体番号: M-2)の2体を作製した。

その後、機械試験片採取及び機械試験に有害な溶接欠陥がないことを放射線透過試験(RT)により確認した。放射線透過試験(RT)結果を図 2-5 に示す。 いずれの試験体も無欠陥(JIS Z 3104 の判定基準による)であった。

表 2-4 高能率 MAG 溶接試験体の溶接条件

溶接姿勢:下向き、溶接材料:YM-60A(Φ1.2)、シールドガス:100%CO2(30L/min)

=+ #\$ /+	積	層				予熱/
武殿(本) 番号	層	パス	実行電流	平均電圧	溶接速度 「am /min]	パス間温度
			[A]	٢٧J	[cm/min]	[0]
M-1	1	1	390	42	30	予熱/ なし
(PWHT なし用)	2	1	390	42	30	パス間∕ 260℃以下
M-2	1	1	390	42	30	予熱/ なし
(PWHT あり用)	2	1	390	42	30	パス間∕ 260℃以下





図 2-4 高能率 MAG 溶接試験体製作状況





試験体番号: M-2 判定: 無欠陥(JIS Z 3104)

図 2-5 高能率マグ溶接試験体 RT 試験結果

その後、試験体 M-2 のみ PWHT を施した。試験体 M-2 に施した PWHT の条件及び記録の確認結果を**表 2-5** に示す。

# 表 2-5 高能率マグ溶接試験体(M-2)の PWHT 条件及び記録の確認結果

試験体番号:M-2

	PWHT条件	記録の確認結果
加熱速度	220(°C/Hr)以下	Max 88 (°C/Hr)
保持温度	595-620(°C)	599–601 (°C)
保持時間	40(min)以上	45(min)
冷却速度	280(℃/Hr)以下	Max 132 (°C/Hr)
管理温度範囲	425(°C)以上	_



2.1.3 PWHT 施工方法の検討

- (1) PWHT 施工試験計画
- 1) 試験方法
- ① 試験体

図 2-6 に試験体形状を示す。試験体は実規模大廃棄体パッケージ容器のR部を模擬し、溶接部 形状についても実規模大廃棄体パッケージ容器と同等とする。

# ② 測温位置

同様に図 2-6 に測温位置を示す。

# ③ 加熱方法

加熱方法は、高周波誘導加熱とする。

# ④ PWHT 条件

**表 2-6**に PWHT 条件を示す。











[単位:mm]





47以上





	PWHT 条件	備考
溶接部厚さ	10mm	
加熱速度	220 [℃/h] 以下、 ただし 220[℃/hr.]をねらう	JIS Z 3700 より
保持温度	595~635 [°C]	JIS Z 3700 より
保持時間	0.4 [h] 以上 (0.5[h]以下を目標とする)	JIS Z 3700 より
冷却速度	280 [℃/h] 以下、 ただし 280[℃/hr]をねらう	JIS Z 3700 より
管理温度範囲	300 [℃] 以上	

表 2-6 PWHT 条件

# (2) PWHT 施工試験結果

加熱コイルの設置方法及び高周波誘導加熱を用いた局部 PWHT 実施時の試験状況を図 2-7 及び図 2-8 に、熱処理チャート及び各熱電対の温度履歴を図 2-9 にそれぞれ示す。



図 2-7 加熱コイルの設置方法



熱電対設置状況 全体



熱電対設置状況 詳細



加熱コイル設置状況 全体



加熱コイル設置状況 詳細



図 2-9 局部 PWHT 試験の熱処理チャート

### 2.1.4 非破壊検査方法の検討

# (1) 非破壊検査方法の検討に係る試験計画の方案

令和3年度では、容器の蓋溶接部における非破壊検査方法の開発事項から最も有効と考えられ る検査技術として「蓋上面からの接触媒質を用いたクリーピング波法(CW法: Creeping Wave 法)」及び「容器側面側からのフェーズドアレイ法(PAUT: Phased Array UT)」を抽出し、こ の技術について、TRU 廃棄体パッケージ蓋溶接部に対する適用性の確認試験を実施した。

なお、上記の試験では、TRU 廃棄体パッケージの蓋溶接(直線部と R 部で構成)という形状 に対応した探触子配置や走査方法などの検討も行った。

#### 1) 全体方針

本体と蓋溶接部を模擬した試験体に、溶接によって起こり得る欠陥を想定した人工きずを付与 し、各超音波探傷試験(UT: Ultrasonic Testing、以下、UT という)によって得られた UT エコ ーを観察することで検出性や定量性などを評価する。

#### 2) 試験体

# ① 外形

本体と蓋溶接部の構造は、図 2-10 に示す構造とし、開先深さは 10 mm とする。なお、溶接部 以外の UT に影響しない部分の形状は模擬しない。



図 2-10 本体と蓋溶接部の構造(WES7901より引用)

※WES7901・・・余裕深度処分用処分容器溶接規格(社団法人 日本溶接協会)

# ② 人工きず

TIG 溶接により発生し得るきずを想定して模擬した人工きずを付与する。表 2-7 に模擬するき ずとそれに対応する人工きず及び試験体イメージを示す。

# ③ 材質

SM400 材とする。入手性を考慮した上で、超音波の伝播性を実規模試験体(SM570)と同等 とするため、同じ P 番号(P-1 材)の中から選定した。

試験体の目的	模擬するきず	人工きず	試験体イメージ
表面きず検出へ の適用性を確認 する試験体	<ul> <li>・表面開口割れ</li> <li>・アンダーカット</li> </ul>	表面開口 ス リ ッ ト 状きず	a       スリット状きず仕様         a       高さ 2.0mm×長さ 10mm         b       高さ 1.0mm×長さ 5mm         c       a"         b       高さ 0.5mm×長さ 5mm         c       高さ 1.0mm×長さ 5mm         c       高さ 0.5mm×長さ 5mm         ※溶接中心のスリット状きず       は、高さ寸法を把握するため、         余盛頭頂部を平坦に研磨して       加工する。
内部きず検出へ の適用性を確認 する試験体	<ul> <li>内部割れ</li> <li>融合不良</li> </ul>	内 部 埋 込 み ス リ ッ ト状きず	d       スリット状きず仕様         d       . 深さ約 5.0mm×長さ 5mm         e       . 深さ約 5.0mm×長さ 10mm         f       . 深さ約 10.0mm×長さ 5mm         g       . 深さ約 10.0mm×長さ 10mm         y       . 深さ約 10.0mm×長さ 10mm         f       . 深さ約 10.0mm×長さ 10mm         g       . 深さ約 10.0mm×長さ 10mm         g       . 深さ約 10.0mm×長さ 10mm         g       . 深さ約 10.0mm×長さ 10mm
	・ブローホール	内 部 埋 込 ず	<b>h</b> <b>i</b> <b>i</b> <b>i</b> <b>i</b> <b>i</b> <b>i</b> <b>i</b> <b>i</b>
TRU 廃棄体パッケージの本体         ッケージの本体         一 蓋溶形状         (直線部とR部         で構成)に対応         した探触子配置         や走査方法を検         討するための試         験体	・直線部のきず ・R 部のきず	表面開口 ス リ ッ ト 状きず	A B C C A A A B C A A (直線部に加工) B. 深さ 5.0mm×長さ 40mm (直線部から R 部に掛けて加工) C. 深さ 5.0mm×長さ 40mm (面線部から R 部に掛けて加工) C. 深さ 5.0mm×長さ 40mm (面線部から R 部に掛けて加工)

表 2-7 人工きずと試験体イメージ

# ④ 試験体構造図

試験体構造を図 2-11 から図 2-15 に示す。



※ 表面開口スリット状きず





※ 内部埋込みスリット状きず(溶接初層部)





※ 内部埋込みスリット状きず(溶接中間層部)





※ 内部埋込み球状きず(溶接中間層部)

図 2-14 内部きず検出への適用性を確認する試験体

/─スリット状きず(直線部、直線-R部、R部)



※ TRU 廃棄体パッケージの本体と蓋溶接形状(直線部とR部で構成)に対応した探触子配置や 走査方法を検討するための試験体)

# 図 2-15 探触子配置や走査方法を検討するための試験体

# 3) 試験条件(各UT手法共通)

狂傷面

探傷面は清浄で、かつ、探触子の走査が可能である程度に滑らかであることを条件とする。従って、探傷面(蓋上面や容器側面)に探触子の走査を妨げるようなスパッタなどが付着している場合で、バフ程度で除去できるものは除去する。ただし、実機適用を鑑みた場合に実施が困難と考えられる"余盛除去"は行わない。

#### 2 接触媒質

水を用いる。

# ③ UT 機材

- ・超音波探傷器:パルス反射法による超音波探傷器
- ・エンコーダ : リニアエンコーダ
- ・超音波探触子:表 2-8 に示す

UT 手法	探触子
CW 法	二振動子クリーピング探触子(10K20×10LAD90)
(二振動子法)	※周波数・・・10MHz、振動子サイズ・・・20x10mm、屈折角・・・縦波 90 <sup>°</sup>
CW 法	クリーピング探触子(10K3LA90) ×2 個セット
(2 探触子法)	※周波数・・・10MHz、振動子サイズ・・・φ3mm、屈折角・・・縦波 90°
PAUT	フェーズドアレイ探触子(1D Linear、10MHz、16EL、0.0156"pitch)
	※周波数・・・10MHz、振動子・・・16 エレメント/0.0156"ピッチ

表 2-8 試験で使用する超音波探触子

# ④ 走査

手動走査法とし、エンコーダを利用してデータ採取する。必要に応じて探触子走査をガイドす るジグ等を使用する。

## 5 技術者

探傷及びデータ解析は、(一社)日本非破壊検査協会(JSNDI)による UT レベル 2 以上の技術者が実施する。

#### 6 探傷感度

JIS Z 2345 による標準試験片(STB-A1)を用いて基準感度を調整した上で、探傷感度は試験体の人工きずが十分な S/N 比で識別できる程度を目安として試験中に任意に設定する。

### ⑦ UT 結果評価

Bスコープ画像(断面図)などの画像化した UT データによって、各 UT 手法における検出性 や定量性を確認する。

また、TRU 廃棄体パッケージの本体-蓋溶接部の形状(直線部と R 部で構成)を模擬した試験体を探傷することで、形状による感度変化を確認し、形状に合わせた探触子配置や走査方法などを検討する。

# (2) 蓋上面からのクリーピング波法(二振動子法)の試験計画

#### 1) 手法説明

クリーピング波法(二振動子法)(以下、CW(二振動子法))とは、超音波の送信部と受信部が 分割された探触子から斜角 90<sup>°</sup>(試験体の表面に沿って伝搬する)に向かう超音波を送受信して 探傷する UT 手法である。

廃棄体パッケージでは、蓋上面に探触子を配置し、接触媒質に水を使った上で溶接線に直交す る向きに超音波を送受信させて探傷する。(図 2-16 参照)



図 2-16 CW (二振動子法)の概要

# 2) 令和3年度の試験計画(CW(二振動子法))

# ① 表面きずの検出性確認

図 2-17 に示す探傷にて表面きずの検出性を確認する。探傷結果は画像で記録し、検出性の確認結果は「検出」「非検出」で示す。



図 2-17 CW(二振動子法)の試験計画(表面きず検出性)

# 内部きずの検出性確認

図 2-18 に示す探傷にて内部きずの検出性を確認する。探傷結果は画像で記録し、検出性の確認結果は「検出」「非検出」で示す。



図 2-18 CW(二振動子法)の試験計画(内部きず検出性)

## ③ きずの定量性確認

内部きず及び表面きずに対する定量性を確認する。

- ・ 探傷(データ採取)は検出性確認と兼ねる。
- CW (二振動子法)による寸法測定結果と試験体製作図の寸法との比較により定量性を確認 する。なお、長さ測定については内部きず及び表面きず共に確認対象とするが、高さ測定に ついては原理的に困難であることから確認の対象外とする。

# (3) 蓋上面からのクリーピング波法(2探触子法)の試験計画

## 1) 手法説明

クリーピング波法(2探触子法)(以下、CW(2探触子法))とは、超音波の送信用探触子と受信用探触子を向い合わせて配置した上で、送信用探触子から斜角 90°(試験体表面に沿う方向)の超音波を送信し、受信用探触子で受信して探傷する UT 手法である。

廃棄体パッケージでは、蓋上面に探触子を配置し接触媒質に水を使った上で溶接線に直交する 向きに超音波を送受信させて探傷する。(図 2-19 参照)



図 2-19 CW (2 探触子法)の概要

# 2) 令和3年度の試験計画(CW(2探触子法))

# 表面きずの検出性確認

図 2-20 に示す探傷にて表面きずの検出性を確認する。探傷結果は画像で記録し、検出性の確認結果は「検出」「非検出」で示す。



図 2-20 CW(2 探触子法)の試験計画(表面きず検出性)

#### 内面きずの検出性確認

図 2-21 に示す探傷にて内部きずの検出性を確認する。探傷結果は画像で記録し、検出性の確認結果は「検出」「非検出」で示す。



図 2-21 CW(2探触子法)の試験計画(内部きず検出性)

## きずの定量性確認

内部きず及び表面きずに対する定量性を確認する。

- ・ 探傷(データ採取)は検出性確認と兼ねる。
- CW (2 探触子法)による寸法測定結果と試験体製作図の寸法との比較により定量性を確認 する。なお、内部きずと表面きずの長さ測定及び表面きずの高さ測定は確認対象とするが、 試験体製作の都合により内部埋込みスリット状きずの高さは実際の値が求まらないため、 内部きずの高さ測定の確認結果は参考扱いとする。

### (4) 容器側面からのフェーズドアレイ法(PAUT)の試験計画

1) 手法説明

フェーズドアレイ法(PAUT)とは、多数の振動子を配列した探触子から可変屈折角の超音波 を送受信して探傷する UT 手法である。

廃棄体パッケージの本体と蓋溶接部に適用する場合、容器側面に探触子を配置し接触媒質に水 を使った上で超音波を扇状に振りながら探傷する。(図 2-22 参照)

なお、WES 7901 の解説項では、"蓋板と胴板の溶接部は、胴板の側面からフェーズドアレイ技術を用いた超音波探傷試験で溶接部の健全性を確認することが望ましい"とされている。



図 2-22 フェーズドアレイ法 (PAUT)の概要
# 2) 令和3年度の試験計画(PAUT)

## ① 表面きずの検出性確認

図 2-23 に示す探傷にて表面きずの検出性を確認する。探傷結果は画像で記録し、検出性の確認結果は「検出」「非検出」で示す。



図 2-23 フェーズドアレイ法の試験計画(表面きず検出性)

## 内面きずの検出性確認

図 2-24 に示す探傷にて内部きずの検出性を確認する。探傷結果は画像で記録し、検出性の確認結果は「検出」「非検出」で示す。



図 2-24 フェーズドアレイ法の試験計画(内部きず検出性)

# ③ きずの定量性確認

内部きず及び表面きずに対する定量性を確認する。

- ・ 探傷(データ採取)は検出性確認と兼ねる。
- PAUTによる寸法測定結果と試験体製作図の寸法との比較により定量性を確認する。なお、 内部きずと表面きずの長さ測定及び表面きずの高さ測定は確認対象とするが、試験体製作の都合により内部埋込みスリット状きずの高さは実際の値が求まらないため、内部きずの 高さ測定の確認結果は参考扱いとする。

#### (5) 形状模擬試験の試験計画

#### 1) 試験説明

TRU 廃棄体パッケージの本体-蓋溶接部の形状(直線部とR部で構成)を模擬した試験体(図 2-25 参照)を探傷し、各UT手法での直線部やR部における探傷感度の変化を確認する。



図 2-25 形状模擬試験に用いる試験体

## 2) 令和3年度の形状模擬試験(きず検出における感度変化確認試験)

図 2-26 に示すように直線部と R 部を探傷し、各手法における形状による、きずの検出感度の 変化を確認する。探傷結果は画像で記録するとともに、感度変化を確認し、直線部と R 部とで、 きずの検出感度が異なる(例えば、直線部では十分な信号強度で検出できていたきずが、R 部で は信号強度が微弱になる等)が確認された場合には、形状に合わせた探触子配置や走査方法の検 討、あるいは形状ごとに探傷の感度を変えて別々に探傷を行う、などの課題を整理する。



図 2-26 形状模擬試験の試験計画

- (6) 蓋上面からの CW(二振動子法)の試験結果
- 1) 試験条件
  - ・ 手法 : クリーピング波法(二振動子法)
  - ・ 探触子 : 二振動子クリーピング探触子(10K20×10LAD90)
     (周波数:10 MHz、振動子サイズ:20×10 mm、屈折角:縦波 90°)
  - ・ 超音波探傷器:DYNARAY LITE (ZETEC 社製)
  - 接触媒質 : 水
  - ・ 探傷感度 : JIS Z 2345 による標準試験片 (STB-A1)の切り欠き (深さ 2 mm)を捉え た エコー高さを CRT80%に調整した感度を基準感度に設定。そのままの感 度で探傷を実施。
  - ・探傷方法 : 蓋上面に探触子を配置し、溶接線に直交する向きに超音波を送受信させて探 傷。
  - ・探傷手順 :探触子の先端と溶接境界(溶接余盛の際)が、探触子走査に支障のない程度に接 する位置に探触子を配置。その際の入射点と溶接線の中心との距離は 20.5 mm となる。探触子位置を確認した後、当該位置においてエンコーダを用い

た手動走査により探触子走査(探傷)を行いデータ採取。(図 2-27 参照)



図 2-27 CW (二振動子法)の探傷

- 2) 表面きずの検出性/定量性確認結果(CW(二振動子法)) 探傷画像を図 2-28 から図 2-29 に示す。
- 3) 内部きずの検出性/定量性確認結果(CW(二振動子法)) 探傷画像を図 2-30 から図 2-32 に示す。



図 2-28 CW (二振動子法)の探傷画像① (探傷側:容器中央側から)



図 2-29 CW (二振動子法)の探傷画像② (恢復回1、 宏田/回去)



図 2-30 CW (二振動子法)の探傷画像③ (検出目標:溶接初層部(深さ 10 mm)内部埋込みスリット状きず)



図 2-31 CW (二振動子法)の探傷画像④ (検出目標:溶接中間層部(深さ5mm)内部埋込みスリット状きず)



図 2-32 CW (二振動子法)の探傷画像⑤ (検出目標:溶接中間層部(深さ5mm)内部埋込み球状きず)

- (7) 蓋上面からの CW(2 探触子法)の試験結果
- 1) 試験条件
- 手法 : クリーピング波法 (2 探触子法)
- ・ 探触子 : クリーピング探触子(10K3LA90) ×2 個セット
   (周波数:10 MHz、振動子サイズ: φ3 mm、屈折角:縦波 90°)
- ・ 超音波探傷器: DYNARAY LITE (ZETEC 社製)
- 接触媒質 : 水
- ・ 探傷感度 : JIS Z 2345 による標準試験片 (STB-A1)の φ 1.5 mm 孔を距離 15 mm とな る側から捉えたエコー高さを CRT80 %に調整した感度を基準感度に設定。 そのままの感度で探傷を実施。
- ・探傷方法 : 蓋上面で溶接線を跨ぐように超音波の送信用探触子と受信用探触子を向い合わせて配置した上で、送信用探触子から斜角 90°(試験体表面に沿う方向)の超音波を送信し、受信用探触子で受信して探傷。
- ・探傷手順:向かい合わせにした送信用探触子と受信用探触子の間隔(入射点間距離)を
   28 mm に設定し、入射点間の中心と溶接線の中心を合わせて配置。
   探触子を配置した後、当該の配置においてエンコーダを用いた手動走査により探触子走査(探傷)を行いデータ採取。(図 2-33 参照)



図 2-33 CW(2 探触子法)の探傷

- 2) 表面きずの検出性/定量性確認結果(CW(2探触子法)) 探傷画像を図 2-34から図 2-35 に示す。
- 3) 内部きずの検出性/定量性確認結果(CW(2 探触子法)) 探傷画像を図 2-36 から図 2-38 に示す。



図 2-34 CW (2 探触子法)の探傷画像①

(探傷側:容器中央側に送信用探触子を配置)



図 2-35 CW (2 探触子法)の探傷画像② (探傷側:容器側面側に送信用探触子を配置)



図 2-36 CW(2 探触子法)の探傷画像③ (検出目標:溶接初層部(深さ 10 mm)内部埋込みスリット状きず)



図 2-37 CW(2 探触子法)の探傷画像④ (検出目標:溶接中間層部(深さ5mm)内部埋込みスリット状きず)





図 2-38 CW (2 探触子法)の探傷画像⑤ (検出目標:溶接中間層部(深さ5 mm) 内部埋込み球状きず)

- (8) 容器側面からのフェーズドアレイ法(PAUT)の試験結果
- 1) 試験条件
- ・ 手法 :フェーズドアレイ法 (PAUT)
- ・ 探触子 : フェーズドアレイ探触子 (1D Linear)
   (周波数:10 MHz、振動子:16 エレメント/0.0156" ピッチ)
- ・ 超音波探傷器: DYNARAY LITE (ZETEC 社製)
- 接触媒質 : 水
- ・ 探傷感度 : JIS Z 2345 による標準試験片 (STB·A1)の φ 1.5 mm 孔を距離 15 mm とな る側から捉えたエコー高さを CRT80 %に調整した感度を基準感度に設定。 そのままの感度で探傷を実施。
- ・ 探傷方法 : 容器側面に探触子を配置し、超音波を扇状に振りながら探傷する。
- 探傷屈折角 : -30°~45° (セクタ範囲)
- ・探傷手順:探触子位置(「容器上面から探触子ケース上端までの間隔」)を0mm/5mm /10mmの3通りとする。各位置において探触子位置を確認した後、当該の 位置においてエンコーダを用いた手動走査により探触子走査(探傷)を行い データ採取。(図 2-39参照)



図 2-39 PAUTの探傷

- 2) 表面きずの検出性/定量性確認結果(PAUT) 探傷画像を図 2-40 から図 2-42 に示す。
- 3) 内部きずの検出性/定量性確認結果(PAUT)

探傷画像を図 2-43 から図 2-48 に示す。



図 2-40 PAUT 探傷画像① (探触子位置:0mm)



図 2-41 PAUT 探傷画像② (探触子位置:5mm)



図 2-42 PAUT 探傷画像③ (探触子位置:10 mm)



図 2-43 PAUT 探傷画像④ (検出目標:溶接初層部(深さ10mm)内部埋込みスリット状きず)



図 2-44 PAUT 探傷画像⑤ (検出目標:溶接初層部(深さ 10 mm)内部埋込みスリット状きず)



図 2-45 PAUT 探傷画像⑥ (検出目標:溶接中間層部(深さ5mm)内部埋込みスリット状きず)



図 2-46 PAUT 探傷画像⑦ (検出目標:溶接中間層部(深さ5mm)内部埋込みスリット状きず)



図 2-47 PAUT 探傷画像⑧ (検出目標:溶接中間層部(深さ5mm)内部埋込み球状きず)





#### (9) 形状模擬試験の試験結果

# 1) 試験条件

試験条件を表 2-9 に示す。

	CW(二振動子法)	CW(2 探触子法)	PAUT			
	二振動子クリーピング	クリーピング探触子	フェーズドアレイ探触子			
	探触子	・10K3LA90 :2 個セット	• 1D Linear			
	• 10K20×10LAD90	・周波数:10MHz	・周波数:10MHz			
探触子	・周波数:10MHz	・振動子サイズ:φ3mm、	・振動子:16エレメント			
	・振動子サイズ:	・屈折角:縦波 90 <sup>°</sup>	/0.0156"ピッチ			
	20  imes 10 mm,		・探傷屈折角:-30°~			
	・屈折角:縦波 90°		45゜(セクタ範囲)			
超音波						
探傷器	DYNARAY LITE(ZETEC 在製)					
接触媒質	水					
恢復武帝	JISZ2345による標準試験片(STB·A1)を用いて基準感度を調整し、そのままの感度					
抹饧愍皮	で探傷を実施					
把作士计	下図の探触子配置において、エンコーダを用いた探触子走査(探傷)を行い、データを					
抹饧刀齿	採取した					
探傷図		¥6				
	★	J				
	樟					

# 表 2-9 形状模擬試験の試験条件

#### 2) 形状模擬試験結果

探傷画像を図 2-49から図 2-51に示す。

各手法において、直線部におけるスリット状きずの検出感度を基準とし、直線-R部及びR部 におけるスリット状きずの検出感度と比較した。

その結果、検出感度の変化量の最大値は、

- ・ CW (二振動子法): +1.8 dB
- ・ CW (2 探触子法): +0.9 dB
- PAUT : -0.9 dB

となった。

ここで、「鋼溶接部の超音波探傷試験方法」(JISZ3060)では、探傷感度の変化の範囲が±4dB を超えた場合には再試験を求める、とされていることを判定の基準とし、"±4dB以内であるこ と"を感度変化の許容範囲として考える。各手法による最大の変化量は全て±4dB以内であるこ とから、検出感度の変化量は許容範囲内であり、直線部/直線-R部/R部の形状の違いが検出 感度に与える影響は問題ない程度と考えられる。



2-49 形仏候擬武験体の探傷画1 (CW(二振動子法))







図 2-51 形状模擬試験体の探傷画像③ (PAUT)

## (10) 非破壊検査方法の検討のまとめ

## 1) CW(二振動子法)の評価

CW(二振動子法)による検出性の確認結果を図 2-52 にまとめる。



図 2-52 CW (二振動子法)の検出性まとめ

CW (二振動子法) は、探触子からの距離が近いきずほど検出し易い傾向にあるため、容器中央 側の表面きずについては、探触子を容器中央側に配置することで小さいきずまで検出できたが、 その一方で、容器側面側の表面きずについては容器側面側の表面積が探触子サイズと比べて狭い ため、探触子を十分接触させることができず、小さいきずまで検出することができなかった。ま た、溶接余盛中央の表面きずについては、クリーピング波の特性により溶接余盛の中までは超音 波が伝播しないため、余盛高さよりも小さいきずに超音波が届かず、検出することはできなかっ た。内部きずについては、小さなブローホールを模擬した φ 1 mm の球状きずの検出は困難であ ったが、それ以外のきずは検出できることが分かった。定量性に関しては、長さ測定の誤差が最 大で 4 mm (過小評価側) という結果となった。なお、高さ測定は原理的に困難である。 実機適用性について考えた場合、本手法は容器の上面側に探触子を配置して走査する必要がある

実機適用性について考えた場合、本手法は容器の上面側に探触手を配直して走査する必要がある ため、溶接余盛の形状(溶接幅の変化など)により探触子と溶接部との距離を一定に保てないケ ースがある可能性や、表面に付着したスパッタ等で探触子の走査が阻害される可能性が想定され る。また、今回の試験結果により、溶接余盛の中央に入った表面きずのうち、小さいものの検出 が困難である結果が得られ、高さの測定が原理的に困難であること等もあるため、これらを許容 できない場合には、本手法は不適当と考える。

## 2) CW(2 探触子法)の評価

CW(2探触子法)による検出性の確認結果を図 2-53にまとめる。



図 2-53 CW(2 探触子法)の検出性まとめ

CW (2 探触子法) は、探触子サイズが小型であるため、容器側面側の表面積が比較的狭い場合でも、十分な接触面積を確保して配置することができる。そのため、表面きずについては、溶接部の両脇ともに高さ 0.5 mm の小さいきずまで検出することができた。その一方で、溶接余盛中央の表面きずについては、CW (二振動子法)と同様に溶接余盛の中までは超音波が伝播しないため、余盛高さよりも小さいきずに超音波が届かず、検出することはできなかった。内部きずについては、探触子サイズが小型であるが故に超音波ビームの幅が狭くなり、そのため溶接初層部まで超音波が十分に届かず、溶接初層部の小さいきずの検出が困難であることが分かった。定量性に関しては、長さ測定の誤差が最大で 6 mm (過小評価側)、高さ測定の誤差は最大で 1.4 mm (過大評価側)という結果となった。高さ測定の誤差が大きくなった理由は、溶接初層部の探傷において超音波が十分に届かず、長さ 10 mm のきずを 4 mm と過小評価したものであり、実機

実機適用性について考えた場合、CW(二振動子法)と同様の考察となるが、本手法は容器の上面側 に探触子を配置して走査する必要があるため、溶接余盛の形状(溶接幅の変化など)により探触 子と溶接部との距離を一定に保てないケースがある可能性や、表面に付着したスパッタ等で探触 子走査が阻害される可能性が想定される。また、今回の試験結果により、溶接余盛の中央に入っ た表面きずのうち、小さいものの検出が困難である結果が得られ、また、溶接初層部の内部きず に対する定量性(高さ)の誤差が大きくなること等が分かったため、これらを許容できない場合 には、本手法は不適当と考える。

への適用を鑑みると許容することが難しい誤差であると考えられる。

## 3) PAUT の評価

PAUTによる検出性の確認結果を図 2-54にまとめる。



図 2-54 PAUTの検出性まとめ

PAUT では、長さ5 mm×高さ0.5 mm の小さい表面きずの全て、長さ5 mm×高さ約2 mm と $\phi$ 1 mm の小さい内部きずの全てを検出することができた。定量性に関しては、表面きずと内 部きずについて、長さ測定の誤差が最大で2 mm (過大評価側)、高さ測定の誤差は0.9 mm (過 大及び過小評価側)という結果が得られ、検出性及び定量性について比較的良好な結果が得られ たと考えられる。

実機への適用性について考えた場合、PAUT は容器の側壁に探触子を配置して走査するため、 CW(2探触子法)やCW(二振動子法)の場合に懸念材料であった、溶接余盛の形状(溶接幅の 変化など)や表面に付着したスパッタ等の影響を考慮する必要はない。ただし、PAUT は瞬間的 に高速で複数の屈折角のUT ビームを発生させる必要があることから、他のUT 手法と比較する と探触子の走査に時間を要する(探傷時間が長くなる)ため、これを考慮した運用を考慮する必 要がある。

## 2.1.5 伝熱解析の実施

#### (1) 伝熱解析の条件

鋼材 SM570 の物性値については炭素鋼の物性値で代用するものとし、令和2年度の解析で用 いた SM400 の熱物性値を用いた。また、廃棄体の熱物性値データについても、令和2年度の解 析で用いた物性値を用いた。

伝熱解析モデルは令和2年度の解析と同様に、廃棄体(ドラム缶)中心を解析モデルの中心軸 とし、廃棄体から溶接部の距離が最も近い断面を対象とした2次元軸対称モデルを用いた。

PWHT における入熱は、加熱領域の節点に強制温度を与えて非定常熱伝導解析を行うことで模擬した。加熱領域に与える強制温度は、表 2-10 に示すように令和 2 年度に実施した高周波加熱試験時計測値に基づいて定めた。また、加熱領域以外の容器外面においては、自然対流条件にて雰囲気(20℃)と熱伝達及び雰囲気への放射を考慮した。

	2021年度 Case1, 2, 3	2020年度 B-2条件	
加熱速度	RT→635°C :170 [°C/hr]	RT→500°C : 150 [°C/hr] 500°C→615°C : 77 [°C/hr]	
	2020FY実施の高周波加熱試験時計測値に基づく	2019FY実施のヒーター加熱試験時計測値に基づく	
保持時間	0.5 [hr]	0.5 [hr]	

表 2-10 PWHT 加熱条件(令和2年度解析条件との比較)

容器内の空間においては、放射及び空気の熱伝導を考慮した。また、以下に示す材料境界面に おける接触熱抵抗はゼロと仮定した。

容器/断熱材

断熱材/ドラム缶

容器/充填材

充填材/ドラム缶

ドラム缶/アスファルト固化体

#### (2) 断熱材の選定と物性値

廃棄体パッケージ伝熱解析用の断熱材を選定するために、断熱材の断熱性能(熱伝導率等)や 実際の施工性(製作可能なサイズ、廃棄体パッケージの容器内への設置時の取り扱いやすさ、遠 隔操作性等)の観点から、調査・比較検討を行った。

#### 1) 断熱材の設置目的

廃棄体パッケージ容器蓋部の溶接・熱処理時の、パッケージ内廃棄体(アスファルト固化体: 上限温度 195℃(参考値))、パッケージ内充填材(プレキャストコンクリート:上限温度 80℃ (参考値))への入熱の緩和を、断熱材の設置目的とする。

#### 2) 伝熱解析における断熱材の設置位置

図 2-55 に示す通り、TRU 廃棄物用の廃棄体パッケージ容器の蓋部の溶接及び熱処理時に、パ ッケージ内部のTRU 廃棄物(ドラム缶)、充填材(プレキャストコンクリート)にかかる熱影響 を非定常伝熱解析で評価する。比較検討する断熱材は、廃棄体パッケージ内、ドラム缶上部とパ ッケージ容器蓋との隙間に設置する。



□ 赤枠:断熱材設置部位 単位 [mm]

①廃棄体パッケージ容器(胴部、蓋部)②TRU 廃棄物(ドラム缶)、
 ③充填材(プレキャストコンクリート)、④断熱材

図 2-55 伝熱解析に用いる実規模大廃棄体パッケージ概要図

# 3) 比較検討の前提条件

断熱材の比較検討のための前提条件は以下の通りとする。

# ① 断熱材の想定使用環境温度:室温~1000℃程度

最高使用環境温度を1000℃程度と設定した理由は以下の通りである。

パッケージ蓋の溶接及び熱処理時の温度として昨年度までの研究で得た温度測定データや解析結果をもとに保守的に設定した。

- ・ 最高環境温度を熱処理時の温度(600℃)近傍としてしまうと、溶接法や開先形状によってはより高温の溶接時の熱の内部吹込みの可能性があるため保守的に設定。
- ・ 製品としての断熱材の耐熱温度は、600℃近傍より高スペックなものは 1000℃としてい るものが多く、製品選定の観点からも 1000℃が切りの良い数字と考えられる。
- ② 断熱材施工部位:□1500×1150 mm、板厚 50 mmの角型容器内の十字鋼板で仕切られた所 定部位(図 2-55 の赤枠部参照)
- ③ 放射線環境:実機ではパッケージ内部の廃棄体からの放射線曝露環境にあるため、遠隔操作によるパッケージ内への施工性、耐放射線性を考慮する。

#### 4) 調査対象断熱材

以下の断熱材を調査した。

- ・ マイクロサーム : 断熱材メーカ:プロマット・ジャパン(株))
- ・ イビウール : 断熱材メーカ:イビデン(株))
- ・ スーパーテンプボード:断熱材メーカ:ニチアス(株)
- ・ ルミボード : 断熱材メーカ:ニチアス(株)

#### 5) 断熱材比較評価結果

断熱材の調査結果及び比較検討結果を表 2-11 に示す。

断熱材の調査は、メーカへのヒアリング及びメーカ提供資料に基づき調査結果を記載した。比較評価に際して、断熱材の要件として重要と考えられる8項目の評価項目(①耐熱性、②断熱性、 ③強度、④加工、⑤施工性、⑥耐放射線性、⑦ガス発生、⑧内面腐食影響)を設定し、各評価項 目について得失評価を行うために細分化し、それぞれの評価項目の中でも特に重視する項目の目 安として「重み付け」を設定した。

表中の「重み付け」の点数の大きい方が相対的に重要視している項目である。

#### 6) 断熱材の選定結果

伝熱解析に用いる断熱材は、表 2-11 より断熱性能に大きく影響する熱伝導率が他製品と比べて1桁小さく優れていることから、マイクロサーム(ブロック型マイクロサーム標準仕様(1000R))を選定することとした。

#### 7) 断熱材の物性値

伝熱解析用の断熱材(マイクロサーム)の物性値を表 2-12 に示す。また、標準仕様マイクロ サームの熱収縮率(温度・時間依存性)グラフを図 2-56 に、平均温度 400℃におけるマイクロサ ームの熱伝導と密度の関係を図 2-57 に示す。物性値等の情報はマイクロサームのメーカである プロマット・ジャパン(株)より入手した。

名称		マイクロサーム	イビウール	スーパーテンプボード	ルミボード		
製品名		ブロック型マイクロサーム 標準仕様(1000R)	イビウールーEボード	スーパーテンプポード 4900	4720-L14Z		
材質		ヒュームドシリカ(SiO2) マイクロポーラス断熱材 (ASTM C 1676)	アルカリアースシリケート(AES)	ケイ酸カルシウム	ケイ酸カルシウム		
形状		ブロック	ボード	ブロック	ブロック		
特徴,用途		工業炉の断熱材			工業炉の断熱材 製鉄機械向け断熱板 溶融アルミ用断熱材		
評価項目		-フラックホックス(加空機用, 船船用, 列車用 等)	工業炉の断熱材	工業炉の断熱材			
耐熱性	1	最高使用温度 [℃]	溶接時∶1500℃以上(限定的) 熱処理時∶600℃以上	優 1000	優 1300	優 1000	優 1000
	2-1	熱伝導度 [W/(m・K)]	小さいほど断熱性が良好	<pre>受 0.022(@200°C) 0.024(@400°C) 0.029(@600°C) 0.029(@600°C) 0.034(@800°C)</pre>	良 0.12(@600°C)	良 0.076(@300°C) 0.11(@500°C)	良 0.2(@300°C) 0.2(@500°C) 0.2(@700°C)
物性値 伝熱関連	2-2	かさ密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	小さいほど熱伝導度(断熱性)が良 好	優 350	優 320	優 210	良 840
	2-3	比熱 [ kJ/(kg•K) ]	熱拡散率に影響	優 0.92(@200°C) 1.00(@400°C) 1.04(@600°C) 1.08(@800°C)	優 1.22(@1090°C)	_	_
加工	3	加工性	断熱材の施工部位要求形状 に対する 追従性,加工精度を評価 (断熱性能に影響)	優 通常のバンドソーなどの切断工具での加工 が可能	優加工は帯ノコギリを使用する	優 機械加工性に優れていて、工業設備に幅広 い使用実績あり	優 機械加工性に優れている
施工性	4	施工性	廃棄体パッケージ内への施工の容 易さを評価	良 ある程度の強度と寸法精度を有している 軽いため人力での施工が容易	優 必要な強度と寸法精度を有している 軽いため人力での施工が容易	優 機械的強度と機械加工性を有しており工業 設備において広い使用実績がある	優 機械的強度と機械加工性を有しており工業 設備において広い使用実績がある
耐放射線性	5	耐放射線性	原子力・放射線環境下での適用実 績があるかを評価	低 材質は無機質系であり、耐放射線性は問題 ない 原子力・放射線環境下での適用実績あり	優 無機質系であり、耐放射線性は問題ない	優 無機質系であり, 耐放射線性は問題ない	優 無機質系であり、耐放射線性は問題ない
ガス発生	6	ガス発生	高温加熱時の有害ガス発生の有無 を評価	優 材質は無機質系で, 有機バインダー等は含 まず有毒ガスの問題はない	優 材質は無機質系で、有機バインダー等は一 切含まず有毒ガスの問題はない	優 無機材料のため問題ないと考えられる	優 無機材料のため問題ないと考えられる
腐食 影響	7	腐食影響	斯熱材とパッケージ容器との相互 作用による容器内面腐食影響を考 慮	優 材質は無機質系で、含水率が極めて低く、内 面腐食への影響はない	優 材質は無機質系で、含水率が極めて低く、内 面腐食への影響はない	優 無機材料で使用前に十分乾燥することによ り内面の腐食への影響はない	優 無機材料で使用前に十分乾燥することによ り内面の腐食への影響はない

百日	<b>仕样,</b> 伽州庙	備老
· · · · · · · · · · · · · · · ·	江城。初注他	川市石
断熱材種類(製品名)	ブロック型マイクロサーム標準仕様	
	(1000R)	
材質	マイクロボーラス断熱材*	ASTM C1676 💥
	(主成分 ヒュームドシリカ(SiO2))	
形状	ブロック	
最高使用温度 [℃]	1000	
加熱収縮率 [%]	<3 (@1000°C×24h)	
熱伝導率 [W/(m・K)]	0.022 (@200°C)	
	0.024 (@400°C)	
	0.029 (@600°C)	
	0.034 (@800°C)	
密度 [ kg / m <sup>3</sup> ]	350	
比熱 [ kJ / (kg・K) ]	0.92 (@200°C)	
	1.00 (@400°C)	
	1.04 (@600°C)	
	1.08 (@800°C)	
圧縮強度 [MPa]	0.32	

表 2-12 伝熱解析用 断熱材(マイクロサーム)物性値

\* ASTM : American Society for Testing and Materials



図 2-56 標準仕様マイクロサームの熱収縮率(温度・時間依存性)


図 2-57 平均温度 400℃におけるマイクロサームの熱伝導と密度の関係

## (3) 充填材の材料物性

実規模大廃棄体パッケージ容器の充填材に用いるプレキャストコンクリートの物性値につい て、コンクリートの熱物性に関する種々の文献をもとに検討した。

# 1) 熱伝導率

コンクリートの熱特性は使用する材料や配合(調合)によって影響を受けるが、材料として使 用する割合の大きい骨材の熱的特性の影響を強く受けると思われる。

表 2·13 は土木学会コンクリート標準示方書・施工編(1986)に掲載された骨材の違いによる コンクリートの熱特性への影響に関するデータである。コンクリートの熱伝導率は、骨材の種類 によって 1.8~3.1 kcal / m·h·℃、すなわち 2.1~3.6 W / (m·K)となる。

令和2年度の計算に使用した2.56 W/(m·K)は、2.2 kcal/m·h·℃となり表 2-13 に示される コンクリートでは花崗岩を使用したコンクリートの熱特性に相当する値となっている。これは、 コンクリートの熱特性の範囲としては比較的小さな値であるが、乾燥による熱伝導率への影響も 小さいと推察されることから、令和2年度の評価で採用した値として問題ないと思われる。

岩石種別	<b>骨材の</b> 熱膨張係数 (μ / ℃)	コンクリートの 熱膨張係数 (μ / ℃)	コンクリートの 密度 (kg/m <sup>3</sup> )	コンクリートの 熱伝導率 (kcal/m·h·°C)	コンクリートの 比熱 (kcal/kg°C)	コンクリートの 熱 拡 散 率 (m²/h)
チャート         珪岩         石英岩         砂岩         大理石         珪酸質石灰岩	11.8 10.3 9.3 8.3 8.3	$11.4 - 12.2 \\ 11.7 - 14.6 \\ 9.0 - 13.2 \\ 9.2 - 13.3 \\ 4.1 - 7.4 \\ 8.1 - 11.0$	2430	3.0~3.1	0.21~0.23	0.0056~0.0062
花崗岩 輝緑岩 玄武岩	6.8 6.8 6.4	8.1~10.3 7.9~10.4	2420 2510	2.2	0.22 ~0.23 0.23	0.0040~0.0043 0.0031~0.0032
日雲岩石灰岩	5.5	4.3~10.3	2500 2450	2.8~2.9 2.7~2.8	0.23~0.24 0.22~0.24	0.0048~0.0052 0.0048~0.0052

表 2-13 骨材の違いによるコンクリートへの熱特性への影響

## 2) 密度

充填材の配合は、令和2年度に実施したモックアップ製作における内部充填材の配合(表 2-14参照)を参考に設定することとしている。配合表から1m<sup>3</sup>あたりの質量は、2,284 kg とな る。令和2年度の乾燥後の充填材の質量は、乾燥前に比べ約4%減少している。乾燥後の質量 は、令和3年度製作する充填材も同様に乾燥後4%質量減少すると仮定すると、2,193 kg とな り、密度は約2,193 kg/m<sup>3</sup>となる。

15.117	粗骨材	目標。	目標	W/C	s/a		単位量	(kg/m <sup>3</sup> )		液	添加率	
植類	最大寸法 (mm)	スランプ (cm)	空気量 (%)	(mass%)	(vol%)	W	С	S	G	SP	AE	FM
繊維無し	12	$18 \pm 25$	4.5	45.0	12.0	170	270	750	094	C×0.95%	运合	_
繊維有り	15	10-2.3	±1.5	43.0	43.8	170	5/8	132	984	C×1.1%	迴且.	0.5vol%

表 2-14 令和2年度のモックアップ製作における配合

## 3) 比熱

表 2·13 に示されている土木学会コンクリート標準示方書・施工編(1986)に掲載された骨材の違いによるコンクリートの熱特性への影響のデータでは、コンクリートの比熱は、0.21~0.24 kcal/kg・℃すなわち 880~1.000 J/kg・K となっている。

# (4) TRU 廃棄体パッケージ蓋溶接部の PWHT 伝熱解析

## 1) 解析モデル

伝熱解析で検討した3パターンの断熱材と充填材の形状及びそれぞれの形状での容器上部の要素分割を図 2-58 に示す。



図 2-58 伝熱解析の解析モデル

## 2) 伝熱解析結果

それぞれの解析ケースの結果のうち、図 2-59 に PWHT 保持温度到達時の温度分布、図 2-60 に保持終了時の温度分布を示す。また、図 2-61 から図 2-63 に各解析ケースでアスファルト固化 体が最高温度に到達した時点の温度分布、及びアスファルト固化体で最高温度に到達した節点の 温度履歴を示す。



図 2-59 PWHT 保持温度到達時の温度分布図



図 2-60 保持終了時(635°C×0.5h 経過時)の温度分布図



(a) 温度分布図(左:モデル全体、右:アスファルト固化体のみ表示)



(b) アスファルトの温度履歴(温度履歴表示節点は(a)に図示)

図 2-61 アスファルト固化体最高温度到達の時温度分布及び温度履歴 (ケース 1)



(a) 温度分布図(左:モデル全体、右:アスファルト固化体のみ表示)



(b) アスファルトの温度履歴(温度履歴表示節点は(a)に図示)

図 2-62 アスファルト固化体最高温度到達時の温度分布及び温度履歴 (ケース 2)



(a) 温度分布図(左:モデル全体、右:アスファルト固化体のみ表示)



(b) アスファルトの温度履歴(温度履歴表示節点は(a)に図示)

図 2-63 アスファルト固化体最高温度到達時の温度分布及び温度履歴 (ケース 3)

## 3) 伝熱解析結果のまとめ

断熱材と充填材の形状を変えたケース1からケース3の3パターンについて PWHT の入熱を 模擬した伝熱解析を実施した。各解析ケースで得られたアスファルト固化体の最高到達温度の比 較を表 2-15 に示す。表には比較のため、令和2年度に実施した伝熱解析(ケース B-2)の結果 についても記した。

表より今回実施した3ケースとも令和2年度のケースB-2に比べてアスファルト固化体の最高 温度は低下し、その中でも廃棄体上部の空間を断熱材のみで満たしたケース1がアスファルトの 温度が最も低減できる結果となった。これは、表 2-10に示すように令和3年度の解析は令和2 年度の解析に比べて加熱速度が速いため総入熱量が低減されたこと、及び廃棄体側面の充填材の 上に空間を設けたことで、容器から廃棄体への伝熱が抑制されたことが原因と考えられる。

	最高到達温度(°C)
Case1	150
Case2	204
Case3	218
2020年度B-2(比較参考)	237.2

表 2-15 各解析ケースにおけるアスファルト最高到達温度の比較

## 2.2 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討

2.2.1 はじめに

本項では、2.1.3「廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討」において実施した各検討や試験に 関して、報告書本編の補足資料として試験条件や試験結果、検討内容の詳細などを記したもので ある。

### 2.2.2 水素ガスの発生抑制及び発生量の見積り方法に関する検討

令和3年度は、内部充填材からの水素ガス発生量の検討、水素ガス発生量に及ぼす試料の大き さの影響確認及び水素ガス発生量に及ぼす温度影響の検討を実施する。

(1) 使用材料

本試験試料の作製に用いた使用材料を表 2-16 に示す。ステンレス短繊維の化学組成を表 2-17 に示す。

材料	仕様
並通ポルトランドセメ	セメントペースト及びモルタル:一般社団法人セメント協会,研
	究用セメント
$\sim$ $(OBC)$	コンクリート:太平洋セメント(株)社製 普通ポルトランドセメン
(OPC)	<u>۲</u>
粗骨材	茨城県桜川市産砕石(粗骨材最大寸法:13mm)
⟨Ⅲ,□=,++	砕砂:静岡県掛川市産山砂
和可有个人	(ペレット状モルタル用は、1.2mm アンダーに調製)
	AE 減水剤: BASF ジャパン株式会社製 マスターグレニウム
化学泪和刘	SP8SV
	(ポリカルボン酸系 高性能 AE 減水剤 標準型 I 種)
	AE 助剤 : BASF ジャパン株式会社製 マスターエア 303
用)	(AE 剤 I 種)
	消泡剤 : BASF ジャパン株式会社製 マスターエア 404
金石を	セメントペースト及びモルタル:イオン交換水
旅化セハ	コンクリート:上水道水
繊維補強材	伊藤忠丸紅特殊鋼社製 ステンレス短繊維 φ0.3×15mm

#### 表 2-16 使用材料

表 2-17 ステンレス短繊維の化学組成

(単位:mass%)

С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr	Cd	Fe
0.05	0.54	0.92	0.036	0.002	8.07	18.21	0.22	71.96

ミルシートの値

## (2) 自由水量·結合水量

水和したセメント材料に含まれる水分量においては、105℃以下で逸散する水分量を自由水量 (含水率)、105℃から 1000℃までの間に逸散する水分量を結合水量として評価されることが多 い。しかし、セメント水和物では、C-S-H、エトリンガイト、モノサルフェートなど 105℃以下 の温度条件で含有する一部の結晶水(結合水)が脱水することが知られている(Scrivener et al., 2016)。100℃以下でも水和物の結合水から脱水が生じるため、セメント系材料においては正確に 自由水と結合水の含有量を分離することは難しい。本試験においては、105℃の環境下で試料か ら蒸発する水分量を自由水量と定義し、105℃から 600℃の環境下で蒸発する水分量を結合水量 として定義した。600℃以上では CaCO3の分解温度条件となり、試料に含有する CaCO3からの 脱炭酸が生じることから、この影響を受けない温度領域、600℃以下を結合水量とした。また、自 由水量と結合水量の合計量を試料に含まれる全水分量とした。

自由水量測定は、105℃の恒温槽で15時間以上加熱した試料の質量を測定し、質量減少率を自 由水量とした。自由水量を測定した後、600℃の電気炉で3時間加熱した際の質量減少率を結合 水量とした。自由水量、結合水量及び全水分量の計算式を(2.1-1)、(2.1-2)、(2.1-3)に示す。

	$W_{\rm f} = (W_0 - W_{\rm d1}) / W_0 \times 100$	(2.1-1)
	$W_{\rm c} = (W_{\rm d1} - W_{\rm d2}) / W_0 \times 100$	(2.1-2)
	$w_{\rm all} = w_{\rm f} + w_{\rm c}$	(2.1-3)
ここで、	wr:自由水量 (mass%)	

W<sub>0</sub>: 試料質量 (g) W<sub>d1</sub>: 105℃乾燥後の質量 (g) w<sub>c</sub>: 結合水量 (mass%) W<sub>d2</sub>: 600℃乾燥後の質量 (g) w<sub>all</sub>: 全水分量 (mass%)

OPC ペースト及び OPC コンクリートのバルク試料については、自由水量は試料を 105℃乾燥 し、重量変化が 0.1 mass %未満を恒量とみなし、乾燥前後の重量から求めた。結合水は、105℃ 乾燥したバルク試料を粗粉砕後に縮分し、5 mm アンダーに粉砕した試料を用いて求めた。高強 度高緻密コンクリートについては、粉末状にした後に自由水量と結合水量を測定した。ペレット 状 OPC モルタル試料については、照射試験に供した試料の残りを用いた。

本試験で用いた OPC コンクリート試料については、未乾燥であっても 7~8 日程度で質量変化 率が一定となった。一方、高強度高緻密コンクリートについては、14 日経過後も質量変化率が一 定とならず、乾燥時にも自由水が放出されずにコンクリート内部に留まりやすいことが確認され た。また、高強度高緻密コンクリートは、蒸気養生を実施しない試料では材齢が長い方が、蒸気 養生の実施の有無では蒸気養生を実施した試料が、より自由水が抜けにくい傾向にあった。この 結果を踏まえ、高強度高緻密コンクリートの自由水量及び結合水量は、粉末状態にした試料を用 いて測定した。

## (3) 試料の吸収線量の求め方

試料の吸収線量の測定状況を図 2-64 に示す。試料の吸収線量は、試料の設置場所にて測定した値を用いた。

内部充填材からの水素ガス発生量の検討及び水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響の検 討に供した OPC ペースト及び OPC コンクリート(φ 60 mm × 150 mm 及びその分割試料) 並びに高強度高緻密コンクリート(φ 50 mm×h100 mm)については、密閉容器と試料による 減衰を考慮するため、模擬密閉容器(ステンレス管)内に設置した模擬試料(OPC ペースト)の 中心部の線量を測定し、試料の吸収線量(水換算)を求めた。

水素ガス発生量に及ぼす温度影響の検討に供したペレット状のモルタル( φ 6.5 mm × h 13 mm)の場合は、密閉容器による減衰を考慮するため、模擬密閉容器内の線量を測定し、試料の吸収線量(水換算)を求めた。

線量の測定は試料への照射前に1時間程度行い、その間の試料の吸収線量(水換算)が5kGy 以下の場合は電離箱、5kGyを超える場合はRadixW(ポリメチルメタクリレート線量計)を用 いた。

具体的には、1)内部充填材からの水素ガス発生量の検討及び2)水素ガス発生量に及ぼす大き さの影響確認は電離箱、3)水素ガス発生量に及ぼす温度影響の検討及び水素ガス発生が廃棄体パ ッケージ内の圧力上昇に及ぼす影響の検討では Radix W を使用した。Radix W は y 線の照射後 に分光光度計により 320nm もしくは 280nm の吸光度を測定し、検量線より試料の吸収線量(水 換算)を求めた。なお、Radix W の検量線は、英国 National Physical Laboratory にてアラニン 線量計(2020年度まで使用していたアミノグレイもアラニン線量計に分類される)との校正を実 施している。



図 2-64 試料の吸収線量の測定状況

(4) ガスの分析

照射試験後に、発生した水素の分析は、ガスクロマトグラフィーにより行った。ガスクロマト グラフィー装置は、50 – 2000 ppm の範囲を測定する高濃度用と 5 – 50 ppm の範囲を測定する 低濃度用の 2 台を用いた。使用するガスクロマトグラフィー装置の仕様を表 2-18 に示す。

測定項目	水素 (H2)
検出器	TCD
測定範囲	高濃度用 : 50 <sup>-</sup> 2000 ppm 低濃度用 : 5 <sup>-</sup> 50 ppm
キャリアガス	アルゴン
校正	検量線法 高濃度用 : 50、100、500、2000 ppm 低濃度用 : 5、10、25、50 ppm
測定時間	約 10 分/検体
試料量	1 ml 以上

表 2-18 ガスクロマトグラフィー装置の仕様

## (5) 試料の密閉容器への封入

試験に使用した密封容器を図 2-65 に示す。

内部充填材からの水素ガス発生量の検討及び水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響の検 討に供した OPC ペーストと OPC コンクリート ( $\phi$  60 mm × h 150 mm 及びその分割試料)、 及び高強度高緻密コンクリート ( $\phi$  50 mm × h 100 mm) については、ステンレス製の密閉容 器に封入した。水素ガス発生量に及ぼす温度影響の検討に供したペレット状のモルタル ( $\phi$  6.5 mm × h 13 mm) については、令和 2 年度まではブレーカブルシール付きガラスアンプルを用い ていたが、令和 3 年度は高温条件下で水蒸気発生による内圧上昇が原因の容器破損が懸念された ため、ステンレス製の容器を使用した。

試料は、質量測定後照射容器に入れ、金属 O リングを設置してフランジを閉じた。その後、容 器内部をガス置換した。ガス置換は、約 30 kPa まで減圧する操作と雰囲気ガスを導入する操作 を 4 回行い、照射容器内の最終圧力を約 100 kPa (設定圧)とし容器上部のバルブを閉じた。な お、最終圧力調整前に陽圧状態として一定時間圧力の変化がないことを確認することで、容器に リークがないことを確認した。

 $\Phi$ 6.5mm×h13mm用







図 2-65 試験に使用した密封容器

## (6) 本検討における G 値の定義

G 値は、系に吸収された放射線エネルギー100 eV 当たりの生成または消滅分子数で定義される。つまり、水の放射線分解によって生成する水素ガスのG値は、セメント硬化体中においても、 セメント硬化体中の水分(自由水や結晶水の区別しない全水分)が吸収したエネルギーによって 生成する水素ガスと考えるのが通常である。しかしながら、セメント硬化体中に存在する水は、 自由水、結晶水及びゲル水など形態や存在する場所などで状態が異なっている(郭ほか,2005)。 本報告では、G値として試料全体が吸収したエネルギーから発生する水素ガスのG値をGH2(All) と表記、試料中の自由水を基準とした水素ガスのG値をGH2(FW)と表記、さらに試料中の全水 分から発生する水素ガスのG値をGH2(W)と表記し定義した。

GH2(All)の算出に使用する試料に対する吸収線量は、本検討で実施した試験における水換算の 吸収線量から算出した。 $^{60}$ Coの $\gamma$ 線照射では、放射線エネルギーの吸収のほとんどがコンプトン 効果による吸収であるとみなされる。その吸収線量は被照射物質の構成元素の[電子数の総和/ 質量数の総和]に比例する。つまり、水の吸収線量( $D_{H2O}$ )がわかっていれば以下の式により他 の物質に対する吸収線量( $D_s$ ) へと換算することが可能である。

$$D_{s} = \frac{(\Sigma Z / \Sigma A)_{s}}{(\Sigma Z / \Sigma A)_{H_{2}O}} \times D_{H_{2}O}$$

$$D_{s} : 物質の吸収線量$$

$$D_{H_{2}O} : 水の吸収線量$$

$$\Sigma A : 原子量の総和$$

$$\Sigma Z : 電子数 (原子番号) の総和$$

水の場合、( $\Sigma Z / \Sigma A$ )<sub>H20</sub> = 10/18 であり、それに対する試料の構成元素の $\Sigma Z / \Sigma A$ の比より、 試料の吸収線量を求めることができる。

一方、G<sub>H2</sub>(FW)及びG<sub>H2</sub>(W)の算出に使用する吸収線量は、それぞれ試料中の自由水、試料中の 全水分がγ線を受けたと想定して、試料の吸収線量の水換算値を使用した。

水素の G 値を求めた計算式を以下に示す。G 値は吸収エネルギー100 eV あたりに生成する分子数であるため 1 eV = 1.6 × 10<sup>-19</sup> J で換算し、求めることができる。

$$G_{H2}(All) = \frac{M \times N_A}{R_{All} \times 6.241506 \times 10^{16} \left(\frac{100eV}{J}\right)} \times \frac{1}{Wt_{All}}$$
$$G_{H2}(FW) = \frac{M \times N_A}{R \times 6.241506 \times 10^{16} \left(\frac{100eV}{J}\right)} \times \frac{1}{Wt_{fw}}$$
$$G_{H2}(W) = \frac{M \times N_A}{R \times 6.241506 \times 10^{16} \left(\frac{100eV}{J}\right)} \times \frac{1}{Wt_w}$$

ここで、G<sub>H2</sub>(All):試料から発生した水素ガスのG値
G<sub>H2</sub>(FW):試料中の自由水から発生した水素ガスのG値
G<sub>H2</sub>(W):試料中の全水分から発生した水素ガスのG値
M:水素ガス発生量(mol)
NA:アボガドロ数(6.0221415×10<sup>23</sup>(1/mol))
WtAn:試料質量(kg),
Wt<sub>fw</sub>:試料中の自由水量(kg)

Wtw:試料中の全水分量(kg)

R<sub>All</sub>: コンプトン効果を考慮した試料に対する吸収線量(Gy = J / kg) = Ds R: 試料の吸収線量(水換算)(Gy = J / kg)

## 2.2.3 内部充填材からの水素ガス発生量の検討

# 内部充填材からの水素ガス発生量の検討試料の自由水量・結合水量を表 2-19 に、内部充填材か らの水素ガス発生量の検討試料の化学組成を

表 2-20 に、内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験結果を表 2-21 に、OPC ペースト、 モルタル、コンクリートの自由水量と水素ガス発生量(1/2)を図 2-66 に、OPC ペースト、モルタ ル、コンクリートの自由水量と水素ガス発生量(2/2)を図 2-67 に、乾燥した内部充填材のコンク リート中の自由水量の水素ガス発生量の関係を図 2-68 に、高強度高緻密コンクリートの自由水 量と水素ガス発生量の関係を図 2-69 に示す。

表 2-19の最上段の試験水準、OPC コンクリート繊維無し、W/C=0.45、乾燥無し、封緘養生 の試験結果については、これまで取得している自由水量と水素ガス発生量と異なることから再試 験を実施した。再試験の結果については、これまでに取得している自由水量と水素ガス量の傾向 と整合することが確認された。先に取得した水素ガス発生量の試験結果については、具体的な問 題点を確認することができなかったため、図中の表示はひし形の白抜きとした。また、高強度高 緻密コンクリート、繊維無し、乾燥無し、蒸気養生、封緘養生の水準については、試験の繰り返 し数を2とした。

		(単	位 : mass%)
試料名	自由水量	結合水量	全水分量
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45 乾燥無し	4.6	2.6	7.2 <sup>*1</sup>
封緘養生	4.3	2.6	7.0 <sup>*2</sup>
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、100℃2w乾燥 封緘養生	0.16	2.4	2.5
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80°C2w乾燥 封緘養生	0.38	2.8	3.2
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃1w乾燥 封緘養生	0.44	3.0	3.5
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.35、80℃2w乾燥 封緘養生	0.39	3.2	3.6
OPCコンクリート、繊維使用 W/C=0.45、80°C1w乾燥 封緘養生	0.43	2.7	3.2
OPCコンクリート、繊維使用 W/C=0.45、80℃2w乾燥 封緘養生	0.35	3.7	4.1
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃2w乾燥 蒸気養生後、封緘養生	0.34	3.1	3.4
高強度高緻密コンクリート 繊維無し、乾燥無し 蒸気養生後、封緘養生	4.46	0.6	5.0
高強度高緻密コンクリート 繊維無し、乾燥無し 封緘養生、材齢2日で照射	3.58	0.5	4.1
高強度高緻密コンクリート 繊維無し、乾燥無し 封緘養生、材齢8日で照射	3.78	0.6	4.4

# 表 2-19 内部充填材からの水素ガス発生量の検討試料の自由水量・結合水量

\*1: OPC ペースト試料の近似曲線から大きく外れたため再測定を実施 \*2: 再測定したデータ

## 表 2-20 内部充填材からの水素ガス発生量の検討試料の化学組成

											(単位:	mass%)
試料名	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、乾燥無し 封緘養生	5.97	63.41	9.88	2.53	12.43	0.93	0.39	1.97	2.1	0.33	0.14	0.04
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃1w乾燥 封緘養生	5.57	63.62	10.02	2.54	12.18	0.93	0.38	2.04	2.15	0.33	0.14	0.04
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.35、80°C2w乾燥 封緘養生	5.62	61.67	9.88	2.5	14.12	0.93	0.43	1.91	2.15	0.33	0.16	0.05
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃2w乾燥 蒸気養生後、封緘養生	6.26	61.29	9.77	2.61	14.11	0.91	0.45	1.89	2.06	0.33	0.16	0.04
高強度高緻密コンクリート 繊維無し、乾燥無し 蒸気養生後、封緘養生	8.02	47.45	6.11	2.8	30.75	0.75	1.07	1.08	1.03	0.19	0.18	0.08

試料概要	吸収線量	吸収線量率	試料質量	ガス取り出 し時の温度	大気圧	測定系容器 内圧力	系統容積	水素濃度 測定値	水素発生量 換算	水素発生量
	(kGy)	(kGy/h)	(g)	(°C)	(kPa)	(kPa)	(ml)	(pp m)	(µmol)	(µmol/g/kGy)
OPCコンクリート、繊維無し	7.0	1.4	975.0	26.4	100.8	122.2	291.1	321	4.6	0.0007*1
₩/2-0.48、¥2/#無じ 封緘養生	6.5	1.3	978.4	20.1	101.1	120.7	288.3	1527	21.9	$0.003^{*2}$
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、100℃2w乾燥 封線養生	6.5	1.3	933.8	25.8	100.7	120.8	343.3	172	2.9	0.0005
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃2w乾燥 封絾養生	6.5	1.3	927.7	26.2	100.7	120.4	345.0	340	3.3	0.0006
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃1w乾燥 封絾養生	7.0	1.4	929.4	24.2	101.4	120.3	334.9	175	2.9	0.0004
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.35、80℃2w乾燥 封絾養生	6.5	1.3	963.3	25.7	100.1	123.3	328.1	169	2.8	0.0004
OPCコンクリート、繊維使用 W/C=0.45、80℃1w乾燥 封絾養生	6.5	1.3	915.9	25.9	100.0	121.1	345.9	165	2.8	0.0005
OPCコンクリート、繊維使用 W/C=0.45、80℃2w乾燥 封絾養生	6.0	1.2	923.6	25.0	101.7	121.4	348.6	163	2.8	0.0005
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃2w乾燥 蒸気養生後、封鍼養生	6.0	1.2	920.6	25.2	101.7	120.4	349.1	147	2.5	0.0004
高強度高緻密コンクリート 繊維毎1 乾燥毎1	6.5	1.3	481.9	19.2	101.4	121.8	286.2	15	0.2	0.0001
蒸気養生後、封鍼養生	6.5	1.3	477.8	21.4	101.1	120.9	297.9	85	1.3	0.0004
高強度高緻密コンクリート 繊維無し、乾燥無し 封鍼養生、材齢2日で照射	7.0	1.4	483.5	20.9	101.1	121.1	301.4	312	4.7	0.001
高強度高緻密コンクリート 繊維無し、乾燥無し 封繊養生、材齢8日で照射	7.0	1.4	476.5	20.5	101.1	121.3	298.4	86	1.3	0.0004

表 2-21 内部充填材からの水素ガス発生量の検討の試験結果

\*1: OPC ペースト試料の近似曲線から大きく外れたため再測定を実施

<sup>\*2:</sup> 再測定したデータ



図 2-66 OPC ペースト、モルタル、コンクリートの自由水量と水素ガス発生量(1/2)



図 2-67 OPC ペースト、モルタル、コンクリートの自由水量と水素ガス発生量(2/2)



図 2-68 乾燥した内部充填材のコンクリート中の自由水量の水素ガス発生量の関係



図 2-69 高強度高緻密コンクリートの自由水量と水素ガス発生量の関係

## 2.2.4 水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認

水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認試料の自由水量・結合水量を表 2-22 に、水

素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認試料の化学組成を表 2-23 に、水素ガス発生量に 及ぼす試料の大きさの影響確認の試験結果を表 2-24 に示す。

試料サイズが水素発生量に及ぼす影響を確認するため、 $\phi$  60 mm × h150 mm の試料と、それを封緘養生及び乾燥後に断面方向に乾式で分割した試料からの水素発生量を比較した。

			(単位:mass%)
試料名	自由水量	結合水量	全水分量
OPCペースト W/C=0.45、乾燥無し 一体	19.9	11.2	31.2
OPCペースト W/C=0.45、乾燥無し 分割	18.3	11.2	29.5
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45 乾燥無し	4.6	2.6	7.2*1
₩/0-0.45、\$2,9 m.C 一体	4.3	2.6	7.0*2
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、乾燥無し 分割	4.3	2.6	6.9
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、100°C2w乾燥 一体	0.16	2.4	2.5
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、100°C2w乾燥 公割	0.55	2.4	2.9

表 2-22 水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認試料の自由水量・結合水量

\*1: OPC ペースト試料の近似曲線から大きく外れたため再測定を実施 \*2: 再測定したデータ

表	2-23	水素ガス	発生量に及ぼす	「試料の大き	さの影響	確認試料の	化学組成
_					H	1. Her Her H. H. A. I. I. S. A.	

(単位: mass%)

試料名	igloss	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO3	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	$P_2O_5$	MnO
OPCペースト W/C=0.45、乾燥無し 一体	24.79	16.5	3.62	2.44	49.23	0.83	1.52	0.26	0.32	0.17	0.13	0.08
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、乾燥無し 封緘養生	5.97	63.41	9.88	2.53	12.43	0.93	0.39	1.97	2.1	0.33	0.14	0.04

# 表 2-24 水素ガス発生量に及ぼす試料の大きさの影響確認の試験結果

試料概要	吸収線量	吸収線量率	置置得海	ガス取り出 し時の温度	大気圧	測定系容器 内圧力	系統容積	水素濃度 測定値	水素発生量 換算	水素発生量
	(kGy)	(kGy/h)	(g)	(°C)	(kPa)	(kPa)	(ml)	(ppm)	(µmol)	(µmol/g/kGy)
OPCペースト W/C=0.45、乾燥無し 一体	5.5	1.1	804.1	24.8	100.5	121.1	292.4	3775	54.5	0.0123
OPCペースト W/C=0.45、乾燥無し 分割	5.5	1.1	749.7	25.4	100.5	121.5	336.6	3306	54.9	0.0133
OPCコンクリート、繊維無し	7.0	1.4	975.0	26.4	100.8	122.2	291.1	321	4.6	0.0007*1
W/C-0.45、転換無し 一体	6.5	1.3	978.4	20.1	101.1	120.7	288.3	1527	21.9	0.003*2
OPC=ンクリート、繊維無し W/C=0.45、100℃2w乾燥 一体	6.5	1.3	933.8	25.8	100.7	120.8	343.3	172	2.9	0.0005
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、乾燥無し 分割	6.0	1.2	894.0	25.5	100.7	120.3	339.5	1214	20.1	0.0037
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、100℃2w乾燥 分割	6.0	1.2	1069.2	25.2	100.6	120.7	296.7	259	3.8	0.0006

\*1: OPC ペースト試料の近似曲線から大きく外れたため再測定を実施

\*2:再測定したデータ

# 2.2.5 水素ガス発生量に及ぼす温度影響の検討

環境温度の違いによる水素ガス発生量の検討試料の自由水量・結合水量を表 2-25 に、環境温 度の違いによる水素ガス発生量の検討試料の化学組成を表 2-26 に、環境温度の違いによる水素 ガス発生量の検討の試験結果を表 2-27 に示す。

環境温度の違いが水素ガス発生量に及ぼす影響を検討するため、試料温度を室温、50℃、80℃ 及び100℃に制御した状態で照射した場合の水素ガス発生量を測定した。

試料名	自由水量	結合水量	全水分量
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	9.4	5.4	14.8
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h乾燥	2.1	5.8	7.9
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	0.35	5.8	6.1
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	9.9	5.3	15.2
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h乾燥	2.0	5.7	7.7
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	0.29	5.8	6.1
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	9.9	5.5	15.3
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h乾燥	2.0	5.9	7.9
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	0.20	5.7	5.9
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	9.7	5.2	14.9
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h乾燥	2.0	5.3	7.3
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	0.29	5.4	5.7

表 2-25 環境温度の違いによる水素ガス発生量の検討試料の自由水量・結合水量

表 2-26 環境温度の違いによる水素ガス発生量の検討試料の化学組成

(単位: mass%)

試料名	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K₂O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	12.11	53.96	7.99	2.52	18.98	0.73	0.58	1.43	1.26	0.25	0.07	0.05
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	12.44	53.35	7.9	2.52	19.56	0.71	0.6	1.41	1.24	0.25	0.07	0.05

試料概要	照射時 の温度	吸収線量	吸収線量率	試料質量	ガス取り 出し時の 温度	大気圧	測定系容器 内圧力	采統容積	水素濃度 測定値	水素発生量 換算	水素発生量
	(°C)	(kGy)	(kGy/h)	(g)	(°C)	(kPa)	(kPa)	(ml)	(ppm)	(µmol)	(µmol/g/kGy)
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	室温	5.4	5.4	40.9	25.3	101.4	120.6	160.9	124	1.0	0.0044
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50°C 24h乾燥	室温	5.4	5.4	40.3	25.6	101.4	119.8	162.6	50	0.4	0.0018
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	室温	5.4	5.4	40.8	23.7	100.9	121.3	163.2	15	0.1	0.0005
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	60	5.3	5.3	40.5	24.2	101.4	122.3	162.0	161	1.3	0.0060
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50°C 24n乾燥	60	5.3	5.3	40.5	25.2	101.4	121.6	162.2	72	0.6	0.0027
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	60	5.3	5.3	40.5	25.2	101.4	121.2	163.2	20	0.2	0.0007
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	80	5.5	5.5	41.1	23.9	102.0	121.8	160.8	209	1.6	0.0073
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50°C 24h乾燥	80	5.5	5.5	40.4	24.0	102.0	122.2	162.3	94	0.7	0.0034
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	80	5.5	5.5	41.1	23.8	102.0	121.5	162.7	29	0.2	0.0010
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	100	5.5	5.5	41.2	23.7	102.0	121.1	160.7	268	2.1	0.0093
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50°C 24h乾燥	100	5.5	5.5	41.5	23.7	102.1	121.0	162.1	138	1.1	0.0048
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	100	5.5	5.5	41.6	22.7	102.2	122.3	162.9	47	0.4	0.0017

表 2-27 環境温度の違いによる水素ガス発生量の検討試験の結果

## 2.2.6 水素ガス発生が廃棄体パッケージ内の圧力上昇に及ぼす影響

水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験の試料を表 2-28 に、水素ガス発生に よる廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験試料の化学組成を表 2-29 に、水素ガス発生による廃棄 体パッケージ内の圧力上昇試験の結果を表 2-30 に、水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の 圧力上昇試験のガス組成比を表 2-31 に示す。また、常時圧力測定に使用した試験装置の構成を 図 2-70 に、水素ガス発生が廃棄体パッケージ内の圧力上昇に及ぼす影響確認試験の状況を図 2-71 に示す。

令和2年度に実施した吸収線量率と吸収線量を変えた試験結果では、圧力容器内の圧力上昇に 吸収線量率の違いによる影響は認められず、圧力上昇は吸収線量に比例していた。採取したガス の分析結果から、容器内圧力の上昇には窒素や酸素の影響はほとんどなく、水素の発生量の増加 が支配的であることが確認された。また、一定の圧力から水素ガス発生が収束する傾向は認めら れなかった。

令和3年度は、より高い吸収線量率及び高い吸収線量の条件で試験を実施し、圧力の上昇に伴い水素ガス発生が一定値に収束するかを検討した。

う (本)			試料条件		試料の; (mas	水分量 s %)
武作"石	セメント (C)	W/C	養生・材齢	乾燥条件	自由水	結合水
OPC ペースト	OPC	0.45	20℃ 封緘4 w	乾燥無し (自由水含有)	20.0	10.9

# 表 2-28 水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験の試料

# 表 2-29 水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験試料の化学組成

											(単位	: mass%)
試料名	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO3	Na <sub>2</sub> O	K₂O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
OPCペースト	19.58	17.62	3.87	2.61	52.63	0.88	1.64	0.28	0.35	0.18	0.14	0.08

# 表 2-30 水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験の結果

	照射	条件	照身	寸前	Ę	照射後		圧力上昇値
	試料中心部の 吸収線量	試料中心部の 吸収線量率	容器内圧	温度	試験系の内圧 (測定値)	容器内圧 換算値	温度	容器内圧
	(kGy)	(kGy/h)	(kPa)	(°C)	(kPa)	(kPa)	(°C)	(kPa)
	1278	9.9	100.1	7.7	320.0	397	7.0	297
△和2年度	1087	8.4	100.3	10.9	287.6	356	10.2	256
市和の中皮	919	7.1	100.5	10.4	279.7	340	9.5	239
	659	5.1	100.9	10.9	233.1	292	7.7	191
	398	4.3	108.4	6.0	230.6	271.1	7.2	163
	315	3.4	108.2	6.0	202.5	234.0	8.2	126
令和2年度	242	3.4	107.1	6.3	180.2	204.9	6.5	98
	161	2.3	107.3	6.3	154.1	170.8	6.5	64
	81	1.1	107.3	6.2	132.7	142.7	6.6	35

# 表 2-31 水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇試験のガス組成比

	試料中心部の 吸収線量 (kGy)	容器内圧 の上昇値 (kPa)	H2 (%)	N2 (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
	1278	297	85	1	14	0
	1331	364	85	1	15	0
令和3年度	1087	256	86	2	12	0
	919	239	90	1	9	0
	659	191	95	2	3	0
	398	163	94	5	1	0
	315	126	92	8	0	0
令和2年度	242	98	86	14	0	0
	161	64	84	16	0	0
	81	35	74	26	0	0



図 2-70 常時圧力測定に使用した試験装置の構成



図 2-71 水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力上昇に及ぼす影響確認試験の状況

# 2.2.7 G 値の検討結果

バルク状コンクリート及びセメントペーストの G 値の評価結果を表 2-32 に、ペレット状モル タルの G 値の評価結果を表 2-33 に示す。

水の放射線分解においては、放射線エネルギーが付与された領域内(スパー)で、水分子の電 子励起・イオン化により、3つのラジカル種、(e<sup>-</sup>)aq、・H、・OHが生じる。さらにこれらがスパ ー内やそのスパーが重なって形成するトラックで反応して2つの分子種、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及び H<sub>2</sub>が生じ る。つまり、水の放射線分解による反応系では直接酸素は発生せず、生成した過酸化水素の分解 によって生成する。令和3年度の成果より、吸収線量の増加及び水素ガス発生量の増加に伴い酸 素量も増加していることから、Ar 置換した後に容器内に残存していた酸素ではなく、水の放射線 分解に伴い過酸化水素の分解により生成した酸素が検出されているものと推測される。

試料名	G <sub>H2</sub> (All)	G <sub>H2</sub> (FW)	G <sub>H2</sub> (W)
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45 乾燥無し	$0.0072^{*1}$	$0.14^{*1}$	$0.09^{*1}$
封緘養生	0.0368 <sup>*2</sup>	$0.77^{*2}$	$0.48^{*2}$
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、100℃2w乾燥 封緘養生	0.0051	2.9	0.18
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃2w乾燥 封緘養生	0.0060	1.4	0.17
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃1w乾燥 封緘養生	0.0047	1.0	0.12
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.35、80℃2w乾燥 封緘養生	0.0048	1.1	0.12
OPCコンクリート、繊維使用 W/C=0.45、80℃1w乾燥 封緘養生	0.0051	1.1	0.14
OPCコンクリート、繊維使用 W/C=0.45、80℃2w乾燥 封減養生	0.0054	1.4	0.12
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、80℃2w乾燥 蒸気養生後、封減養生	0.0048	1.3	0.13
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、乾燥無し 分割	0.040	0.84	0.52
OPCコンクリート、繊維無し W/C=0.45、100℃2w乾燥 分割	0.0063	1.0	0.19
OPCペースト W/C=0.45、乾燥無し 一体	0.13	0.60	0.38
OPCペースト W/C=0.45、乾燥無し 分割	0.14	0.70	0.44
高強度高緻密コンクリート 繊維無1 乾燥無1	0.00074	0.015	0.013
蒸気養生後、封緘養生	0.0043	0.087	0.077
高強度高緻密コンクリート 繊維無し、乾燥無し 封緘養生、材齢2日で照射	0.015	0.37	0.32
高強度高緻密コンクリート 繊維無し、乾燥無し 封緘養生、材齢8日で照射	0.0041	0.10	0.085

表 2-32 バルク状コンクリート及びセメントペーストのG値の評価結果

\*1: OPC ペースト試料の近似曲線から大きく外れたため再測定を実施

\*2:再測定したデータ

試料名	G <sub>H2</sub> (All)	G <sub>H2</sub> (FW)	G <sub>H2</sub> (W)
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	0.047	0.45	0.29
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h乾燥	0.019	0.84	0.22
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	0.0059	1.5	0.086
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	0.064	0.58	0.38
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h乾燥	0.029	1.3	0.33
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	0.0080	2.4	0.12
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	0.077	0.71	0.46
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h乾燥	0.036	1.6	0.41
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	0.011	4.9	0.17
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 乾燥無し	0.098	0.92	0.60
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 50℃ 24h乾燥	0.051	2.3	0.63
OPCモルタル、砕砂、 W/C=0.45、S/C=2、 105℃ 24h乾燥	0.018	5.5	0.28

表 2-33 ペレット状モルタルのG値の評価結果

#### 2.3 製作確認試験

2.3.1 はじめに

本項では、2.1.4「製作確認試験」において実施した各検討や試験に関して、報告書本編の補足 資料として試験条件や試験結果、検討内容の詳細などを記したものである。

#### 2.3.2 実規模大廃棄体パッケージ容器の部品製作

令和 3 年度には、容器の材料(板材)ついて切断及び曲げ加工を行い、容器の本体と十字板、 底板を溶接により組み立てる。

#### (1) 構造図の検討

令和2年度に実施した構造解析の結果から、廃棄体パッケージに対して材質及び形状に対する 検討を行い、それを集約する形で容器構造の見直しを図り、令和3年度は以下に示す容器形状で 計画を進める。

- 外形寸法 : L1500×W1500×H1150 [mm]
- ・材料 : SM570
- · 蓋構造
   : 一体型蓋構造
- 溶接深さ : 10 [mm]
- 充填材 : プレキャストコンクリート
- 断熱材 : 検討済み (マイクロサーム)
- ・ 対象の廃棄体: ドラム缶廃棄体(オープンヘッドドラム缶、JIS Z 1600 の内部にセメント またはモルタルを入れて重量を模擬する。)

その他特記事項として、

- ・ 容器底部の充填材について: あり
- ・ 塗装について: 透明な防錆塗料で塗装する(2022年度の確認試験に実施)
- ・ 側面板のトラニオンについて: なし(ただし代替として運搬用に吊り金具を取り付ける)
- ・ 模擬廃棄体(ドラム缶)の重量:約460kg(廃棄体の挿入施工性の確認に用いる)
- ・ 胴板側面の直径50 mmの穴: PWHT試験時の熱電対ケーブル取り出し用に穴を設ける
- ・ 十字鋼板の板厚: 材料の入手性を考慮し、板厚32 mmとする。

これらの情報を集約する形で図 2-72 及び図 2-73 に示すように構造図を作成した。

#### 1) 材料

実規模大廃棄体パッケージ容器の母材は上記の通り、JIS G 3106 溶接構造用圧延鋼材の SM570 材とした。吊り金具については入手性の容易さから SM400 材とした。胴板の長手継手、 胴と底板の周継手及び吊り金具の溶接に用いる溶接方法は溶接効率の良さから MAG 溶接とした。 溶接材料は、母材の規格の強度と同等以上の規格に分類される溶接材料として YM-60A を使用し た。

#### 2) 継手位置及び形状

胴板の長手継手は 2 か所とし、"コ"の字型の部材を組み合わせて胴部とする。容器内部に十字鋼板を取り付ける必要があり、胴板の長手継手と十字鋼板の溶接線が重なることを避けるため、 構造図に示すように継手位置をずらした。胴板の長手継手の継手形状は、裏側からの溶接に十分 なアクセス性を確保できるため、一般的に溶接欠陥が出やすい初層部除去を考慮して X 型開先に よる完全溶け込み溶接とした。

胴と底板の周継手の継手形状については、容器内側からの裏ハツリが困難なため外面から裏ハ ツリ可能な K 型開先による完全溶け込み溶接とした。

令和3年度の検討で蓋構造は、溶接部厚さ10mmの一体型蓋構造とする見直しが行われた。 胴と蓋板の継手形状については、平成31年度の検討で実績のある溶接部厚さ10mmのV型溶 接とした。

## 3) 加工精度・組立精度

実際の容器製造においては、様々な要因で加工誤差や溶接変形等が生じ、設計時に設定された 公差範囲内で仕上がりにバラつきが生じる。実規模大廃棄体パッケージ容器の部品製作において は、加工方法(曲げ加工、切断加工、製缶加工、機械加工)に応じて製作メーカの実力値あるい は標準公差を用いて公差設定を行った。また、ドラム缶を収納する容器の機能上、片側公差が望 ましい寸法についてはそのように公差設定を行った。主要な公差は以下の通り。

- ・ 胴板の曲げ R: R250±10 mm、製作メーカの実力値
- ・ ドラム缶を収納する各部屋の幅・奥行:684+6/-0 mm、製缶標準公差、片側公差
- ・ ドラム缶を収納する各部屋の高さ:1050±5 mm、製缶標準公差







図 2-73 構造図(実規模大廃棄体パッケージ容器)②

### (2) 製作手順の検討

図 2-74 に実規模大廃棄体パッケージ容器の製作手順概略を示す。ここでは、材料の入手から 工場出荷までを作業範囲としている。

## 1) 曲げ加工

容器 R 部を成形するため、板材の曲げ加工を行う。曲げの加工方法には常温で曲げる冷間曲 げ、熱間で曲げる熱間曲げがあるが、今回の容器形状(板厚 50 mm、曲げ R250 mm)、材質(SM570) であれば冷間曲げが可能である。曲げ加工は一般的に板材端部までR加工することは困難であり、 どの程度まで端部に平坦部が必要になるかは加工機械の能力によるが、今回は平坦部を 250 mm 確保して曲げ加工を行った。

#### 2) 非破壊試験

実規模大廃棄体パッケージ容器の部品製作における各溶接継手には、WES 7901 に準じた非破 壊試験を行った。主要な継手とその非破壊試験を表 2-34 に示す。胴と底板の周継手の超音波探 傷試験は、WES 7901 においては、JSMES NB1 日本機械学会発電用原子力設備規格 溶接規格 で規定される超音波探傷試験方法とその判定基準を適用しているが、実規模大廃棄体パッケージ 容器の部品製作においては、JSME 規格と同等の JIS 規格の試験方法と判定基準を適用した。

※WES7901・・・余裕深度処分用処分容器溶接規格(社団法人 日本溶接協会)

対象継手	試験方法	試験要領	判定基準
胴板の長手継手	放射線透過試験	JIS Z 3104	JISZ 3104の付属書4の2類以上
	(RT)		
胴と底板の周継手	超音波探傷試験	JIS Z 3060	JIS Z 3060 の付属書 G の 1 類
	(UT)		
取り付け物 (十字鋼	磁粉探傷試験	JIS Z 2320-1	(a)割れによる磁粉模様が無いこと
板、吊り金具)の継	(MT)		(b)長さ1mmを超える線状の磁粉模様が
手			ないこと
			(c)長さ4mm を超える円形状の磁粉模様
			がないこと
			(d) 4 個以上の円形状の磁粉模様が直線状
			に並んでいる場合は、隣接する磁粉模様
			の間の距離が 1.5 mm を超えること。
			(e) 面積が 3750 mm <sup>2</sup> の長方形(短辺の長
			さは 25 mm 以上とする) 内に円形状の磁
			粉模様が 10 個以上含まれないこと。ただ
			し、長さが 1.5 mm 以下の磁粉模様は算
			定することを要しない。

表 2-34 主要な継手とその非破壊試験

## 3) 溶接後熱処理(PWHT)

容器と蓋板の継手を除く、容器の溶接部には JIS Z 3700 に従い PWHT を行う(図 2-74 の工)

No.	項目	熱処理条件	備考
1	母材の区分	P-1	
2	母材厚さ	50 mm	
3	溶接部厚さ	50 mm	
4	加熱速度	110℃/h以下	
<b>5</b>	保持温度	595-645℃	
6	保持時間	2 h 以上	
7	冷却速度	140°C/h以下	
8	管理温度範囲	425°C以上	

表 2-35 PWHT 条件



## (3) 溶接施工要領の検討

本項では、実規模大廃棄体パッケージ容器の部品製作における溶接施工要領について述べる。 胴板の長手継手、胴と底板の周継手及び吊り金具の溶接に用いる溶接方法は溶接効率の良さから MAG 溶接とした。

## 1) 適用法規

日本産業規格(JIS)(特記無き場合は最新版を使用のこと。)

## 2) 溶接

# ① 溶接要領

図 2-75 「SM570(高張力鋼)溶接要領書(WPS)」による。

## 溶接施工法及び溶接士技量資格

以下の溶接施工法及び溶接士技量資格を適用する。

溶接方法	技量資格	溶接材料	施工法番号
GMAW	JIS SA-2F 相当以上	YM-60A	_

### ③ 溶接条件

図 2-75 「SM570(高張力鋼)溶接要領書 (WPS)」による。

#### 3) 溶接施工管理

## ① 開先加工

溶接される開先面について、機械加工、熱切断(プラズマ、ガス、ガウジング等)およ びグラインダにて、図示された形状及び寸法に仕上げること。

## 2 洗浄

溶接開先面は開先部より 25 mm の範囲は、水分、錆、ペンキ、油及びグリース等の異物を除去する。

③ 仮付け

- ・ 図面で指示された通りのルート間隔を保ち、継手面の食い違いが公差内におさまるよう開先 合わせ後に仮付け溶接を行うこと。
- ・ 仮付溶接は、本工事用の溶接士及び溶接材料を使用し実施すること。
- ・ 仮付溶接部は、溶け込み不足、割れ及びピンホール等の欠陥があった場合には、グラインダ にて除去し手直しを行うこと。

## ④ 溶接前確認

図 2-75「SM570(高張力鋼)溶接要領書(WPS)」に要求される溶接士技量資格及び溶接材料について、間違いがないことを確認する。

#### ⑤ 溶接

図 2-75 「SM570(高張力鋼)溶接要領書(WPS)」を確認の上、溶接を行う。

## ⑥ 予熱・層間温度

図 2-75 「SM570(高張力鋼)溶接要領書(WPS)」に要求される予熱・層間温度を確認する。

⑦ 積層・裏はつり

- ・ 溶接順序は、変形ならびに溶接割れを生じないように最適な方法によること。
- 多層盛り溶接では、前層またはパスに残留疑固したスラグ、スパッタ、その他の有害物をワ イヤブラシ又はグラインダにより適切に除去し、欠陥のないことを目視にて確認のうえ次層 盛りに移ること。
- アークの始点及び終点は、ブローホール、割れ等の溶接欠陥が発生しやすいので、必要に応じてグラインダ処理をおこなってから、溶接を継続すること。
- 各層又はパスを通じて、溶接の始点又は終点は、前層の始点及び終点と重ならないようにすること。
- ・ 裏面を溶接する場合、両側溶接の始めのルート部に関し、はつり、グラインダあるいはガウ ジング等の適当な方法により、健全部まで裏はつりを行うこと。
- ⑧ 溶接部の仕上げ
  - 溶接部の表面は、余盛りの過不足、脚長不足、アンダーカット、オーバーラップ及びビード 不揃いがないように仕上げる。スパッタは除去する。
  - 溶接部の表面をグラインダ等で仕上げる場合、溶接部あるいは母材の必要厚さ以下にならないようにする。
  - 溶接部の非破壊検査を必要とする場合には、表面を非破壊検査に適するように仕上げること。

4) 溶接施工記録

全ての溶接線について、溶接施工結果を記録する。

SM570(高張			(力鋼)溶接要	要領書(WP:	S)	工番 554407	2	_	1/1
	溶接法		GMAW						
	溶接士資格		GMAW: JIS SA-2F相当以上						
	溶接形式								
材	母材材質		高張力鋼(SM570) + 高張力鋼(SM570)						
料			GMAW : ΥΜ-60A φ 1.2 mm						
						Ţ	• 熱温度		
	*0		収厚			高張力	圖 + 高張力	錮	
	予熱*	2	t≤50			1	100°CULF	1	
		<u>50&lt;</u>							
	層間温度		260°C以T	260°C以下					
溶	溶接姿	勢	下向,横[	句, 立向(上;	進•下進), 上	向			
接要	シールド	ガス	GMAW : A	r+20%CO2			流量15~3	0l/min.	
領	ま 裏 面から ガス保	らの 護	_						
	直後熱		—						
	PWH	Г							
	溶接方法 棒径		   」						
	浴接万法	(mm)	極性			立 向			(cm/min)
	浴接方法 GMAW	(mm) 1.2	 DC−EP	下向 110-350	横向 110-350	立向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.)
溶	溶接方法 GMAW	(mm) 1.2	極性 DC-EP	下向 110-350	横向 110-350	立向 110-350	上向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.)
溶接条	浴按方法 GMAW	(mm) 1.2	極性 DC-EP	下向 110-350	横向 110-350	立向 110-350	上向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.)
溶接条件	溶接方法 GMAW	(mm) 1.2	極性 DC-EP	下向 110-350	横向 110-350	<u>立</u> 向 110-350	上向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.) —
溶接条件	溶接方法 GMAW	(mm) 1.2	極性 DC-EP	下向 110-350		<u>立</u> 向 110-350	上向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.) —
溶接条件	溶接方法 GMAW	(mm) 1.2	極性 DC-EP	下向 110-350	横向 110-350	<u>立</u> 向 110-350	上向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.) 
溶接条件	溶接方法 GMAW	(mm) 1.2	極性 DC-EP	下向 110-350	////////////////////////////////////	<u>立</u> 向 110-350	上向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.) 
溶接条件 注流	溶接万法 GMAW	(mm) 1.2	極性 DC-EP	下向 110-350	横向 110-350	<u>立</u> 向 110-350	上向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.) 
溶接条件 注1.12	溶接万法 GMAW BE記録を作り	(mm) 1.2	極性 DC-EP	下向 110-350		立向 110-350	<u>上</u> 向 110-300		(cm/min.) 
溶接条件 注1.溶容	溶接方法 GMAW B記録を作り 記録フォー	(mm) 1.2 成のこ よのサ	極性 DC-EP と。 た、プルを添け	下向 110-350		<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.) 
溶接条件 注 1.溶溶子 3.	溶接万法 GMAW 会記録を作用 記録フォー 熱は厚いほ	(mm) 1.2 うの板	極性 DC-EP と。 ・ンプルを添する た 厚を参照する	下向 110-350		<u>立向</u> 110-350	<u>上向</u> 110-300 ばそれを利用	(V) 16-35	(cm/min.) 
溶接条件 注1.(溶子) 3.	溶接万法 GMAW ま記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ	(mm) 1.2	極性 DC-EP と。 ・ンプルを添た に厚を参照する	下向 110-350		<u>立向</u> 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.) 
溶接条件 注1.溶溶子 3.予	溶接万法 GMAW 度記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ	(mm) 1.2	極性 DC-EP と。 トンプルを添付る	下向 110-350		<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.) 
溶接条件 注1.溶溶子 3. の	溶接方法 GMAW B記録を作 記録フォー 熱は厚いほ	(mm) 1.2	極性 DC-EP と。 ・ンプルを添たる	下向 110-350		<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35 月してもよい。	(cm/min.) 
溶接条件 注 1.溶溶子 3. Qrc	溶接万法 GMAW を記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ sode	(mm) 1.2	極性 DC-EP と。 トンプルを添付 「厚を参照する	下向 110-350		<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.)
溶接条件 注 1.溶溶 予 Qrc	溶接万法 GMAW 会記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ	(mm) 1.2 うの板	極性 DC-EP と。 ・ンプルを添 てる に厚を参照する	下向 110-350		<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.)
溶接条件 注 1.(溶 子, Qrc	溶接方法 GMAW 会記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ	(mm) 1.2	極性 DC-EP と。 トンプルを添付 に厚を参照する	下向 110-350		<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35 目してもよい。	(cm/min.)
溶接条件 注 溶接条件 Qrc	溶接方法 GMAW 会記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ	(mm) 1.2	極性 DC-EP と。 ンプルを添付る	下向 110-350	 力独自の          -	<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35 目してもよい。	(cm/min.)
溶接条件 注1.溶接予 Qrc YM-	溶接方法 GMAW 会記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ code	(mm) 1.2	極性 DC-EP と。 ンプルを添付る	下向 110-350	 力独自のも	<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35 目してもよい。	(cm/min.)
溶接条件 注1.溶接予 YM-	溶接方法 GMAW 会記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ code	(mm) 1.2 式のこ うの板	極性 DC-EP と。 ・ンプルを添 係する た 「 厚を参照する	下向 110-350	- 一 力 独自の 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35 目してもよい。	(cm/min.)
溶接条件 注1.溶溶子。 Qrc YM-	溶接方法 GMAW 会記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ code	(mm) 1.2	極性 DC-EP と。 ・ンプルを添 な た 厚を参照する	下向 110-350	 一力独自のも	<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300	(V) 16-35	(cm/min.)
溶接条件 注1:溶溶予 Qrc YM-	溶接方法 GMAW 会記録を作り 記録フォー 熱は厚いほ code	(mm) 1.2 うの板	極性 DC-EP と。 ・ンプルを添 係 に厚を参照する ・	下向 110-350	- 一 力 独自の 4	<u>立</u> 向 110-350	<u>上</u> 向 110-300 ばそれを利用	(V) 16-35	(cm/min.)

# 図 2-75 SM570 (高張力鋼) 溶接要領書 (WPS)

# (4) 製作状況

令和3年度の実規模大廃棄体パッケージ容器の部品製作として、図 2-74の工程010の磁粉探 傷試験及び寸法検査まで行った。主要な製作状況を図 2-76から図 2-80に示す。



胴板の曲げ加工後



胴板の曲げ加工後 R 部



胴板の曲げ R のゲージ確認



胴板の曲げ後の寸法確認



開先加工の機械にセットした状態



開先加工を実施中




開先加工が完了した状態



開先加工の角度の確認



開先加工面の合わせ



開先加工面の合わせ



溶接時の拘束治具及びタブ板の取付



溶接時の拘束治具及びタブ板の取付

図 2-77 製作状況 (2)



胴の長手溶接作業



胴の長手溶接作業



片側溶接して裏はつりの実施後の 浸透液探傷試験



片側溶接して裏はつりの実施後の 浸透液探傷試験



溶接時の拘束治具及びタブ板の取付



溶接時の拘束治具及びタブ板の取付

図 2-78 製作状況(3)



胴板と底板の開先合わせ



胴板と底板の開先合わせ



胴板と底板の周溶接作業



胴板と底板の周溶接の裏はつり後



胴板と底板の周溶接の裏はつり実施後の 浸透液探傷試験



胴板と底板の周溶接の裏はつり実施後の 浸透液探傷試験

図 2-79 製作状況(4)



胴板と底板の周溶接後



胴板と底板の周溶接後の超音波探傷試験



十字鋼板の溶接



十字鋼板の溶接作業



吊り金具溶接部の磁粉探傷試験



十字鋼板溶接部の磁粉探傷試験

図 2-80 製作状況 (5)

### (5) 製作結果

実規模大試験体の主要な継手部には表 2-34 に示す非破壊試験を行い有意な欠陥は検出されなかった。

実規模大試験体の製作後の寸法計測箇所を図 2-81、寸法計測結果を表 2-36 に示す。構造図で 公差を示した寸法は全て公差内であることを確認した。





寸法	計測位置	図面寸法	公差	実測値	結果
А	Ι		115	1404	良
	П	1400	+15	1404	良
	Ш		-0	1406	良
	Ι		. 1 .	1405	良
В	П	1400	+10	1404	良
	Ш		-0	1405	良
	Ι			686	良
С	П	684	+6	686	良
	Ш		-0	687	良
D	Ι			687	良
	П	684	+6	686	良
	Ш		0	686	良
Е	Ι			685	良
	П	684	+6	686	良
	Ш		0	687	良
	Ι			687	良
F	П	684	+6	686	良
	Ш		-0	687	良
G	$45^{\circ}$			*1	良
	$135^{\circ}$	Doro	+10	*1	良
	$225^{\circ}$	K200	- 10	_*1	良
	$315^{\circ}$			*1	良

表 2-36 実規模大試験体の寸法計測結果

\*1:G 寸法(R250)は、公差最大 R(R260)及び公差最小 R(R240)の R ゲージを用いて公差内であることを確認した。

### 2.3.3 実規模スケール内部充填材の試作

本項では、2.1.4「製作確認試験」(4)実規模スケール内部充填材の試作において実施した各検討 や試験に関して、報告書本編の補足資料として試験条件や試験結果、検討内容の詳細などを記し たものである。

#### (1) 内部充填材の仕様

実規模スケール内部充填材の寸法図(単位 mm)を図 2-82 に、側面部上段の型枠図を図 2-83 に、側面部下段の型枠図を図 2-84 に、底板部の型枠図を図 2-85 に示す。

実規模代廃棄体パッケージ容器の仕様をふまえ、内部充填材の仕様を決定し型枠を製作した。 側面部の型枠では、図 2-82 に示した形状で内部充填材の成形、脱型を実現するために、内型枠 をターンバックルで絞り込み、内側から外せる機構とした。

内部充填材の狭隘部における最小すき間幅は 39.5 mm となることから、内部充填材はコンク リート配合とするが、粗骨材最大寸法は設定した狭隘部の最小幅 39.5 mm への充填を考慮し、 13 mm とした。内部充填材の試作では、廃棄体パッケージの1区画分(3パーツ)を製作した。



図 2-82 実規模スケール内部充填材の寸法図(単位 mm)



図 2-84 側面部下段の型枠図



### (2) 内部充填材の製作

実規模試験体の 1/4 区画部分にあたる内部充填材を試作し、実規模製作における検討課題を抽 出・整理した。また、廃棄体パッケージへの挿入時におけるハンドリング等の確認を目的とした 模擬廃棄体を製作した。

### 1) 使用材料

実規模スケール内部充填材の試作に使用した材料を表 2-37 に示す。

コンクリートの使用材料は、設定した狭隘部の最小幅(39.5 mm)への充填を考慮して粗骨材 最大寸法は13 mm とし、補強材についても鉄筋の適用が困難なことから短繊維補強材を用いる こととした。

繊維補強材の形状はコンクリートの物性に影響を及ぼし、アスペクト比(長さ/直径)が小さい と繊維が抜けやすくなり補強効果が小さくなるが、大きいと混練が困難になる他に流動性が低下 する。そこで、既往の繊維補強コンクリートに関する指針や海外の先行事例の他、令和2年度に 実施した繊維補強コンクリートの試験練りの結果を参考に、φ 0.3 × 15 mm のステンレス短繊 維を用いた。

材料名	記号	仕様
練混ぜ水	W	上水道水
セメント	С	太平洋セメント(株)社製 普通ポルトランドセメント
		[密度:3.16g/cm <sup>3</sup> 、粉末度(ブレーン比表面積):3200 cm <sup>2</sup> /g]
細骨材	s	静岡県掛川産山砂
		[密度:2.59g/cm³、吸水率:1.90%]
粗骨材	G	茨城県桜川産砕石(粗骨材最大寸法:13 mm)
		[密度:2.64g/cm³、吸水率:0.86%]
高性能 AE 減水剤	SP	BASF ジャパン株式会社製 マスターグレニウム SP8SV
		(ポリカルボン酸系 高性能 AE 減水剤 標準型 I 種)
AE 助剤	AE	BASF ジャパン株式会社製 マスターエア 303 (AE 剤 I 種)
繊維補強材	FM	伊藤忠丸紅特殊鋼社製 ステンレス短繊維 φ 0.3×15mm

# 表 2-37 実規模スケール内部充填材の試作に使用した材料

# 2) 配合

実規模スケール内部充填材の配合を表 2-38 に示す。

配合は、令和2年度に実施したモックアップ製作における内部充填材の配合をベースに設定した。目標スランプは18 ± 2.5 cm、繊維補強材の添加率は0.5 vol%とし、目標スランプの範囲内となるよう、SP及びAEの添加率を調整した。

表 2-38 実規模スケール内部充填材の配合

17.47	粗骨材	目標	目標	W/C	s/a		単位量	(kg/m <sup>3</sup> )		添加率		
種類	最大寸法 (mm)	スランプ (cm)	空気重 (%)	(mass%)	(vol%)	W	С	S	G	SP	AE <sup>₩</sup>	FM
繊維有り	13	18±2.5	4.5 ±1.5	45.0	43.8	170	378	755	987	C×0.8%	1.0A	0.5vol%

# 3) 混錬方法

実規模スケール内部充填材の製作に使用したミキサを図 2-86 に示す。

内部充填材の混練は、55 L 強制二軸ミキサを用いた。1 バッチの混練量は 40 L として本試験 では 4 回混練した。



図 2-86 実規模スケール内部充填材の製作に使用したミキサ

4) 型枠

内部充填材の型枠を図 2-87 に、内部充填材の型枠の製品検査の実施状況を図 2-88 に示す。 型枠は、使用前に受け入れ製品検査を実施した。製品検査には校正記録を有する計測器(コンベ ックス、鋼製直尺及びノギス等)を使用した。なお、側面部の型枠の隅角部(R加工部)につい ては、参考として、所定の屈曲半径で切り出した金型(校正記録なし)を用いて確認し、写真撮 影により記録した。

検査の結果、全ての測定箇所において、設計寸法に対して設定した許容差内(設計寸法±3 mm) にあることを確認している。



側面部

底板部

図 2-87 内部充填材の型枠



図 2-88 内部充填材の型枠の製品検査の実施状況

# 5) 乾燥工程後の内部充填材

乾燥工程後の側面上段部の内部充填材の外観を図 2-89 に、乾燥工程後の側面下段部の内部充 填材の外観を図 2-90 に、乾燥工程後の底板部部の内部充填材の外観を図 2-91 に示す。また、乾 燥工程における側面部上段部の寸法測定結果を表 2-39 に、乾燥工程における側面部下段部の測 定結果を表 2-40 に、乾燥工程における底板部の寸法測定結果を表 2-41 に示す。

寸法検査の結果、何れの測定部位についても設計した許容範囲内であることを確認した。







(b) 内部



(c) 外側面①



(d) 外側面②



(e) 外側面③



(f) 外側面④



(g) 外側面④下部詳細

図 2-89 乾燥工程後の側面上段部の内部充填材の外観



(e) 側面③

(f) 側面④



図 2-90 乾燥工程後の側面下段部の内部充填材の外観

図 2-91 乾燥工程後の底板部の内部充填材の外観



表 2-39 乾燥工程における側面部上段部の寸法測定結果

表 2-40 乾炉	澡工程におけ	る側面部下	「段部の寸	「法測定結果
-----------	--------	-------	-------	--------

			測定	結果	測定位置図					
測定位置	W1	W2	L1	L2	H1	H2				
設計寸法	595	595	674	674	370	370	C30 W1;595 828 53			
許容差	±3	±3	±3	±3	±3	±3	Miled 2			
乾燥開始時	593.7	593.8	674.0	674.5	371.0	370.0	4 m 39.5 m 12: 39.5 m 12: 39.5 m			
誤 差	-1.3	-1.2	0.0	0.5	1.0	0.0				
乾燥1週	593.5	593.7	674.0	674.5	371.0	370.0				
誤 差	-1.5	-1.3	0.0	0.5	1.0	0.0				
乾燥2週	593.5	593.8	673.5	674.0	371.0	370.0	<u>337</u> <u>337</u> L2:674			
誤 差	-1.5	-1.2	-0.5	0.0	1.0	0.0	A-A 断面			
注) 測定器具:							T1:39.5W1:Φ595T2:39.5			
コンベックス(最小読み値 1mm)W1、W2										
鋼製直尺(最小読み値 0.5mm) L1、L2、H1、H2							370			
			H							
							L2:674			



表 2-41 乾燥工程における底板部部の寸法測定結果

### 6) 内部充填材の組立

実規模スケール内部充填材組立後の外観を図 2-92 に示す。

側面部の外周が一致するように段積みした結果、外周のズレはなかったが側面部上下段の連結 用ボルトを収納する溝で 2mm 程度のズレが確認された。この要因としては、溝部を設けるため の治具(コッター)を内型枠の内部からネジ止めしているが、ネジ穴の遊びの分、着脱の際にコ ッター取り付け位置にズレが生じたためと考えられる。なお、連結用ボルトの収納には支障はな かった。

内部充填材のハンドリング性の確認として金属容器への収納を想定し、側面部上下段を連結し た状態で連結用ボルトにアイナットを取り付け吊り上げ作業を行った。その結果、水平を維持で きず、傾いた状態であった。これは、内部充填材の一角が曲線形状であることに加え、充填材の 肉厚の都合で連結用ボルトの位置が決まっていることから、ウエイトバランスが左右対称となら ない軸方向の2点で吊り上げる構造となっているためである。なお、吊り上げたことによるボル トの緩みやズレで連結が外れるといった問題はなかった。また、上下段連結後、内部に200Lト ラム缶を収納した結果、挿入作業の干渉、内部充填材への接触はないことを確認でき、概ね設計 通りに製作できていることを確認した。





(c) 内部詳細①



(d) 内部詳細②



(e) 内部詳細③



(f) 内部詳細④



# 2.4 セメント系材料の熱変質による物性値への影響確認試験

#### 2.4.1 はじめに

TRU 廃棄物処分場において、セメント系材料は人工バリア等に多用されことが想定される。廃 棄体からの熱によりセメント系材料が変質し、人工バリアの長期挙動評価の初期設定条件へ影響 することが懸念される。そのため、平成25年度から29年度の「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」にてセメント系材料の熱変質条件について検討した。その結 果、50℃程度のそれほど高温ではない環境条件においてもC-S-Hが結晶化し、トバモライトへと 変化する可能性が示唆された。また、結晶化は環境温度が高いほど促進され、混和材や骨材など セメント系材料を構成する材料にも影響されることが示唆された(原環センター、2018)。令和2 年度までに、セメント系材料の機械的特性及び物質移行特性を支配する空隙特性へのC-S-Hのト バモライト化の影響を把握するために、20 ℃、50 ℃、80 ℃環境下に置いたバルク試験体の結 晶化による特性変化を検討した(以下、定温度試験と呼ぶ。)その結果、高温条件の試料において 特性変化は見られるものの、トバモライトへの変化の指標となる XRD によるトバモライトのピ ークはいずれの試料においても確認されていない。そこで、令和3年度は、継続している定温度 試験の試料を用いて圧縮強さを測定すると共に、XRD による結晶化の確認及び空隙率等の微細 構造変化について評価を行い、結晶化挙動と物性値への影響について考察した。

#### 2.4.2 C-S-Hの結晶化が物性に及ぼす影響把握

セメント系材料における C-S-H が熱変質によりトバモライトへと変化した場合、物性へどのような影響を及ぼすか検討することを目的とし、バルク試験体を 20 ℃、50 ℃、80 ℃の環境下に置き、特性変化を検討した。平成 25 年度 · 29 年度の研究において、C-S-H からトバモライトへの変遷は、C-S-H の Ca/Si モル比(以下、C/S)がトバモライト組成の C/S に近づき、熱変質によってトバモライトへと変化することが確認されている。また、経年コンクリートの分析評価では、セメントの Ca と骨材から供給される Si との反応により C-S-H の生成及び C-S-H の C/S の低下が示唆される結果が得られている。そこで本検討においては、セメント成分と骨材成分が反応し、さらに熱影響により C-S-H が結晶化した場合にセメント系材料の物性にどのような影響を及ぼすか検討することを目的とした。本年度は、平成 27 年度及び平成 28 年度より開始した定温度試験のモルタル試料について圧縮強さ及び XRD による結晶化の確認等分析を実施した。今年度までに得られた結果を基に C-S-H の結晶化挙動と物性値への影響について考察した。

#### 2.4.3 試験方法

モルタル硬化体による定温度試験条件を表 2-42 に、定温度試験の状況を図 2-93 に示す。

セメントの種類は、OPC、FAC15、FAC30 及び SC10 とした。セメント水和物と骨材との反応を模擬するためシリカ微粉末を混合した。また、骨材は混合したシリカ微粉末と区別するため石灰石砂を使用した。OPC では、20 ℃水中で3ヵ月、FAC15、FAC30、SC10の混合セメントの場合は20 ℃水中で6ヵ月前養生し、十分水和が進んだ状態の硬化体を20 ℃、50 ℃及び80 ℃に設定した恒温槽に移し、定温度試験を開始した。恒温槽中においてもモルタル供試体は、水中にある状態で試験を実施した。定温度による水中での養生期間は、OPC 硬化体で 5.9 年(以下、6y と記す)、FAC15、FAC30 及び SC10 ペースト硬化体で 4.6 年(以下、5y と記す)であった。

項目	条件
	①普通ポルトランドセメント(OPC)
セントの孫粨	②FAC15[OPC にフライアッシュ 15%混合]
ヒメントの種類	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(SiO2):粒径 4µm、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 40 mass%混合,水/紛体比=50 mass%,砂/ペースト
	= 1.0 (vol.)
	OPC モルタル: 20℃、水中養生 3 ヶ月
則 食 生	FAC15 モルタル、FAC30 モルタル、SC10 モルタル: 20℃、水中養生 6 ヶ月
形 状	モルタル:4×4×16cm
温度の条件	20°C、50°C、80°C
	OPC モルタル: 5.8 年 (6y)
<b>宁</b> 洱 <b>庄</b> 封 驗 即 問	FAC15 モルタル: 4.5 年 (5y)
尼価及政務期间	FAC30 モルタル: 4.5 年 (5y)
	SC10 モルタル: 4.5 年(5y)

表 2-42 モルタル硬化体の定温度試験条件



成型後硬化体

図 2-93 定温度試験の状況

# 1) 質量測定及び長さ変化

長さ変化の測定方向を図 2-94 に示す。供試体の破損等による質量変化を確認するため、モル タルの質量を 0.1 g まで測定した。また、C-S-H の結晶化により密度に変化が生じることが推測 されことから、モルタル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(打設面を上に正及び 逆方向、打設面を手前に正及び逆方向)から測定した。最小値は 0.01 mm である。

### 2) 圧縮強さ

モルタルの圧縮強さを JIS R 5201 (2015)に準拠し測定した。

# 3) 水銀圧入法による空隙率及び空隙径分布

水銀圧入法による空隙率及び空隙径分布の測定を行い、温度条件の違いによる空隙経分布の経 時変化を確認した。

・装置:オートポアIV9500 (マイクロメリティクス社製)

 条件:測定範囲 0.5 - 60,000 psia(孔径 0.03 - 300 µm 相当),水銀表面張力 484 mN / m 接触角 = 130°

#### 4) XRD による結晶化の確認

C-S-H の結晶化状況を確認するために粉末 X 線回折 (XRD) 測定による鉱物の同定を行った。 測定条件を以下に示す。

- ・装置: X'Pert PRO MPD (パナリティカル社製)
- ・条件:ターゲットCu,電流・電圧 45 kV 40 mA, 走査範囲20=5-60°, スリットソーラースリット 0.04 rad,発散スリット:1°, 散乱防止スリット:2°,マスク15 mm

#### 5)SEM による水和物の形態観察

電子走査顕微鏡(SEM)によりセメント水和物の形態観察を行い、特に、温度条件の違いによる C-S-H の形態の違いを確認し、トバモライトへの変化について検討した。

- ・装置:SEM SU-5000 (日立ハイテクノロジー社製)
- ・条件:加速電圧 15 kV、任意の倍率

### 6) EPMA による C/S の測定

測定条件を表 2-43 に示す。

電子線マイクロアナライザー(EPMA)による面分析により、Ca及びSi濃度分布を測定し、その結果を用いて、ピクセル(測定点)のCa/Siモル比(以下、C/S)分布を求めた。C/Sを0.02刻みで区切り、その範囲に相当するピクセル数を求め、この処理は3視野を合算して実施した。ペースト試料では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に近い値の最大値を有する正規分布形状となる。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。

装 置	条件
使用装置	JXA-8100(日本電子社製)
加速電圧	15 kV
照射電流	5×10 <sup>-8</sup> A
測定時間	40 msec / 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 : 48.3 mass %, SiO <sub>2</sub> : 51.7 mass %)
プローブ径	< 0.5 µm
ピクセルサイズ	$1 \times 1 \mu m$
ピクセル数	400×400(面分析範囲 400 µm × 400 µm),3 視野

表 2-43 EPMA 測定条件



(c) 打設面手前、正方向

(d) 打設面手前、逆方向

# 図 2-94 長さ変化の測定方向

# 2.4.4 結果

# 1) 質量測定及び長さ変化

モルタル供試体の長さ変化率の経時変化を図 2-95 から図 2-98 に示す。

セメントの種類の違いに因らず同様な傾向が見られた。20 ℃及び 50 ℃のケースでは長さ変 化率は同程度の値で推移した。80 ℃のケースでは、長さ変化率がマイナス方向に低下し、試料が 収縮する結果となった。



図 2-95 OPC モルタル硬化体の長さ変化率







図 2-97 FAC30 モルタル硬化体の長さ変化率



図 2-98 SC10 モルタル硬化体の長さ変化率

#### (2) 圧縮強さ

モルタル試料の温度の違いによる圧縮強さ図 2-99 に示す。

50 ℃のケースでは、いずれのセメントにおいても 20 ℃のケースよりも圧縮強さは高くなった。80 ℃のケースでは、FAC15、FAC30、SC10 では、強度は増加し温度が高いほど圧縮強さは高くなった。OPC のケースでは、80℃において圧縮強さが 50 ℃のケースよりも低い値を示した。OPC 80 ℃の試料は、バラツキも大きいことから、強度低下が見られたのではなく、強度は同程度であり、混合セメントの場合のような強度増加が見られなかったものと考えられる。



図 2-99 温度の違いによる圧縮強さ

#### (3) 空隙率

水銀圧入法による空隙径分布を図 2-100 から図 2-103 に示す。

OPC の場合、20 ℃の微分空隙径分布では約0.04 µm にピークが存在するが、50 ℃では約0.01 µm、80 ℃ではそれ以下に空隙径のピークが存在し、温度が高い条件ほど小さい空隙径が多くなる構造となっていた。空隙率も差異は小さいが温度が高くなるのに伴い減少した。

FAC15 の場合、概ね OPC の場合と傾向は同様であり、大きな空隙が減少し、20 ℃、50 ℃、80 ℃の順に微分空隙径分布のピークが小さい空隙径へ変化している。空隙率についても温度が高い条件ほど減少した。

FAC30 の場合、空隙径分布のピークは温度が高いほど小さい空隙径にピークが存在するものの、累積空隙率の空隙径分布を比較すると、他のセメントとは異なり温度による変化がほとんど見られなかった。

SC10 の場合、OPC の場合と同様な傾向が見られた。20 ℃の微分空隙径分布では空隙径 0.03 µm にピークが存在するが、温度が高くなるほどそのピークは空隙径が小さい径へ変化し、温度 が高い条件の試料ほど小さい径のピークが多くなる構造となっていた。空隙率も 80 ℃の条件が もっとも小さい値となっていた。

以上、いずれのセメントにおいても温度が高い条件の試料ほど、0.01 µm 以下の小さい径の空隙が増加している。シリカ微粉を混合しているため、セメントペースト中の水酸化カルシウムがシリカ微粉と反応し、温度が高いほど C-S-H が生成しているため、0.01 µm 以下の微細な空隙が増加しているものと推定できる。その結果、強度が増加したものと考えられる。ここで、空隙率と圧縮強さの関係を図 2-104 に示す。概ね、空隙率の減少にともない圧縮強さが増加する線形の

関係が見られた。50 ℃及び 80 ℃条件での強度増加は、C-S-H の結晶化の影響よりもシリカ微 粉とセメントが反応し、C-S-H の生成により空隙が減少していることが大きく寄与していると判 断される。



図 2-101 FAC15 モルタルの空隙径分布



微分細孔容積 図 2-102 FAC30 モルタルの空隙径分布





図 2-104 空隙率と圧縮強さの関係

(4) XRD

モルタル試料の XRD 測定結果を図 2-105 から図 2-108 に示す。

OPC では、20 ℃の試料で確認されたポルトランダイトが 50 ℃及び 80 ℃では見られなくなり、クオーツのピークも小さくなった。高温条件ではポルトランダイトがシリカ微粉と反応していることがわかった。

FAC15 及び FAC30 では、フライアッシュとのポゾラン反応により 20℃条件でもポルトラン ダイトのピークが FAC15 ではかなり小さく、FAC30 では確認できない。クオーツのピーク強度 を比較すると高温条件の試料ほどピークが小さくなり、シリカ微粉末が反応していることが分か る。FAC の場合、ポルトランダイトはほとんどフライアッシュとの反応に消費されるため、シリ カ微粉末は C-S-H の Ca と反応したもの考えられる。高 C/S の C-S-H は低 C/S へと変化し、ト バモライトへと変化しやすい状況になっていると考えられる。

SC10 の場合においても 20 ℃条件で、ポルトランダイトのピークは小さく、ポルトランダイトはシリカフュームとのポゾラン反応によって消費されているが、50 ℃及び 80 ℃条件でクオーツのピークはが小さくなっていることから、シリカ微粉末も反応し、C-S-H は低 C/S へと変化しているものと考えられる。

いずれの試料においてもトバモライトのピークは確認されず、XRD パターンに現れるほど C-S-H は結晶化が進んでいないものと考えられる。









図 2-108 SC10 モルタルの XRD パターン

### (5) SEM による C-S-H の形態観察

OPC モルタルの SEM 像を図 2-109 から図 2-111 に、FAC15 モルタルの SEM 像を図 2-112 から図 2-114 に、FAC30 モルタルの SEM 像を図 2-115 から図 2-117 に、SC10 モルタルの SEM 像を図 2-118 から図 2-120 に示す。

OPC の場合、20 ℃及び 50 ℃では、針状や不定形な C-S-H が目立っていた。20 ℃では Ca(OH)<sub>2</sub> の結晶がかなり確認されたが、50 ℃では Ca(OH)<sub>2</sub>は確認されなかった。80 ℃の試料では、板状 の C-S-H の結晶が確認されるようになるが、大きさは数  $\mu$ m 程度と小さく、XRD で検出される ほどの形状が明確な形態とはなっていない印象であった。

FAC15 及び FAC30 の場合、C-S-H の形状としては OPC の場合と同様であり、20 ℃及び 50 ℃ では、針状の C-S-H が多く見られた。80℃では、板状の結晶も見られたが、箔のような薄い結晶 であった。

SC10 の場合、20 ℃では針状や不定形の C-S-H であるが、50 ℃及び 80 ℃で板状の結晶が確認された。大きさは数 µm と小さく結晶化が進んだ状態ではないと考えられる。



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-109 OPC モルタル(20℃) SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-110 OPC モルタル(50℃)SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-111 OPC モルタル(80℃) SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-112 FAC15 モルタル(20℃) SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-113 FAC15 モルタル(50°C)SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-114 FAC15 モルタル(80°C) SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-115 FAC30 モルタル(20°C) SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-116 FAC30 モルタル (50℃) SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-117 FAC30 モルタル(80°C) SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-118 SC10 モルタル(20°C) SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-119 SC10 モルタル(50°C) SEM 像



右図は左図の黄線枠内を拡大 図 2-120 SC10 モルタル(80℃)SEM 像

(6) C/S 分布

EPMA による Ca 及び Si の濃度分布より求めた C/S に対するピクセル数のヒストグラムを図 2-121 から図 2-124 に示す。

OPC の C/S 分布より、20 ℃条件に比較して 50 ℃及び 80 ℃条件では、C/S が 0.8 から 1.6 に 色分けされる部分が多くなっていることが分かる。これは、混合したシリカ微粉が反応し C-S-H が生成している領域が増加していると判断される。また、ヒストグラムより、C/S のピークが 50 ℃ 条件では 1.08 であるが 80℃条件では 0.88 と C/S が低下していることが考えられる。モルタル 硬化体内において C-S-H が生成し、C/S も低下していることが確認された。

FAC15 の C/S 分布では、OPC よりも温度条件の違いが明確となった。50 ℃条件では C/S が 1.12 程度であるが、80 ℃ではピークも明確となり C/S も 0.8 程度まで低下していた。

FAC30 の場合は、20℃及び 50 ℃条件ではほぼ違いは見られず、80 ℃条件でピークが明確となった。FAC30 の場合、50 ℃条件では C-S-H の生成はあまり進んでいないと考えられる。

SC10 の場合には、OPC 及び FAC15 と同様な傾向が見られた。50 ℃及び 80 ℃条件では C-S-H に相当するピクセル数が多くなり、さらに 80 ℃の方が 50℃に条件に比較して、C/S が低下 した。







#### 2.4.5 まとめ

本検討においては、セメント成分と骨材成分が反応し、さらに熱影響により C-S-H が結晶化した場合にセメント系材料の物性にどのような影響を及ぼすか検討することを目的とし、シリカ微粉末を混合したモルタルを長期間20 ℃、50 ℃、80 ℃の条件下で水中養生した試料を評価した。

その結果、セメントの種類に因らず高温で養生すると強度の増加が見られた。この強度増加は、 シリカ微粉末がポルトランダイトや高 C/S の C-S-H と反応し、低 C/S の C-S-H を生成したこと による空隙率の減少によるものであると判断した。一般的にオートクレーブ養生で作製するコン クリート製品等は、トバモライトの生成量が製品の強度に大きく影響し、トバモライトの含有量 が多いほど強度は高い傾向にある(竹本、1965)。つまり、C-S-H からトバモライトへ変化した 方が強度は高くなるものと考えられる。本検討における強度増加は、トバモライトへ変化した 方が強度は高くなるものと考えられる。本検討における強度増加は、トバモライトへの変化より も、C-S-H の生成による空隙率の減少によるにものと考察したが C-S-H の形態が変化している ことも同時に影響していると考えられる。一方、前田ほかの報告(前田、2015)ではトバモライ トの結晶が大きく成長することにより、数 10 nm の空隙が増加し、強度低下が見られている。ま た、鈴木ら(鈴木ほか、1974)は、トバモライトの結晶形態により強度が異なることが報告され ている。板状結晶よりも非晶質組織が多い場合は、圧縮強度は低いが曲げ強度は高く、これは、 弾性率の低い lath 状、繊維状組織が交錯することにより曲げに対して強くなっているものと考察 している。結晶化することによる強度への影響は、C-S-H とトバモライトの結晶形態の違いより も形成される空隙構造の影響が大きく、一つの傾向で整理できるものではない考えられる。

また、EPMA による C-S-H の C/S 分布結果より、80 ℃養生では、いずれのセメントにおいて もトバモライトの C/S = 0.83 に近い値まで C/S が低下していることがわかった。SEM による C-S-H の形態観察においても、80 ℃では C-S-H は、板状の結晶へと変化しているが、その大きさ は数 µm 程度と小さいものであった。XRD の結果からもトバモライトのピークは検出されなか った。C/S の低下が見られ、C-S-H の形態の変化も確認されたが、C-S-H が結晶化している状態 までには至っていないと考えられた。セメント系材料の変遷として、100 ℃以下の環境下におい ても時間経過とともに骨材の Si とポルトランダイトや高 C/S の C-S-H が反応し、主要な水和物 である C-S-H の C/S はトバモライトの C/S まで低下するものと考えられる。これまでの C-S-H の結晶化によるトバモライトへの変遷の検討より、以下の条件においてトバモライトへと変化し やすいことが確認されている。

・C-S-H は、Al が Si 鎖に含有する C-A-S-H である(原環センター、2018)

・骨材が石英のみではなく、長石が共存する系(アルカリや Al が共存する系)である(原環センター、2020)

・C-S-H の組成において C-S-H 生成後速やかに C/S が低下する系、あるいは低 C/S が生成す る系では結晶化しにくい(原環センター、2021)

C-S-H の結晶化は、C/S の低下のみでは容易にはトバモライトへとは変化しないようであるが、 Al の共存や、どのような C/S の C-S-H が熱影響を受けるか等、様々な条件により変化していく ものと推測される。

処分場で使用されるコンクリートにおいて、部分的には熱影響により C-S-H がトバモライト化 することが考えられるが、C-S-H のすべてが結晶化しトバモライトへと変化する状況は考えにく い。機械的特性及び物質移行特性は、部分的に C-S-H の結晶化が生じても構造全体を考えると著 しく大きな影響を及ぼすものでないと考えられる。一方で、C-S-H の C/S の低下や結晶化に伴い、 C-S-H の化学特性が変化することは考えられる。C-S-H の化学特性の変化は、核種の吸着へと影 響することが推測されることから、長期評価においては、C-S-H の変化とそれに伴う核種の吸着 への影響を検討する必要がある。
#### 2.5 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価

2.5.1 はじめに

本項では、2.1.5「廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価」において実施した各検討や試験に関して、報告書本編の補足資料として試験条件や試験結果、検討内容の詳細などを記したものである。

2.5.2 令和3年度 炭素鋼溶接部の酸化性雰囲気における浸漬試験

#### 1) 腐食試験片の形状

製作する腐食試験片は、実規模大廃棄体パッケージ容器の蓋部と同等の溶接施工法で鋼材に溶 接部を付与した試験片とする。

- 鋼材 : SM570
- ・ 主要寸法 : L100 mm× W50 mm× t5 mm
- ・ 数量
   : 15 枚(12 枚+予備 3 枚)
- ・ 試験片の形状: 図 2-125 を参照のこと。
- ・ 表面仕上げ : 実機蓋部の状態を想定し、研磨等の表面処理は行わない。



図 2-125 試験片の形状

#### 2) 腐食試験片採取用の溶接試験体

腐食試験片は、図 2-126 に示す溶接試験体より試験片を採取した。使用した鋼板は、

- ・ 試験体:SM570
- 試験体寸法: PL32 mm × 150 mm × 400 mm

である。

この試験体に対して溝開先加工を施した。溝開先の形状については、図 2-126 に示しているように、深さ 10 mm、開先の開き角度を 50 度とした。



図 2-126 溶接試験体の形状(単位:mm)

実際の溶接試験体を図 2-127 に示す。





開先加工後

## 図 2-127 溶接試験体

# 3) 溶接の施工

溶接試験体に対して、表 2-44の条件により溶接を施工した。

溶接方法	自動 TIG 溶接
溶接機	ロボット溶接機
溶接材料	TIG 溶接用溶加材
	$(TG-S60A  \Phi 1.2 \text{ mm})$
溶接条件:溶接電流	240 A(パルス実行値)
溶接条件:溶接電圧	14V 程度(AVC 制御による)
溶接条件:溶接速度	6~9 cm/min
溶接の積層	6層6パス

表 2-44 腐食試験片に対する溶接条件

実際の溶接施工の状況を図 2-128 に示す。



溶接装置外観



溶接中の様子

#### 図 2-128 溶接施工の状況

#### 4) 溶接施工の結果

溶接試験体に対して溶接を施工した後に、外観の確認、放射線透過試験(RT)、浸透探傷試験(PT)を行った。

溶接後の外観の様子を図 2-129 に示す。なお、試験体の両端部は、腐食試験片の採取範囲から 外れている。

続いて、放射線透過試験(RT)の結果、いずれの溶接試験体からも欠陥が検出されなかった。 RT 検査結果

C-1: 無欠陥 (JIS Z 3104 による)

C-2: 無欠陥 (JIS Z 3104 による)

C-3: 無欠陥 (JIS Z 3104 による)

放射線透過試験(RT)の後浸透探傷試験(PT)を実施し、いずれの溶接試験体からも欠陥が検出 されなかった。

浸透探傷試験(PT)結果

C-1: 合格(判定基準: きず指示模様のないこと(JIS Z 2343 による))

C-2: 合格(判定基準: きず指示模様のないこと(JIS Z 2343 による))

C-3: 合格(判定基準: きず指示模様のないこと(JIS Z 2343 による))



溶接後外観(C-1):良好



溶接後外観(C-2):良好



溶接後外観(C-3):良好 図 2-129 溶接後の外観

#### 5) 腐食試験片の加工

溶接試験体から、腐食試験片を図 2-130 に示すような位置から機械加工により製作した。

腐食試験片の識別を行うため、表 2-45 に示すように同条件(N 数 2)の腐食試験片は同じ溶 接試験体から採取することとした。

また、予備試験片については採取元の溶接試験体 No.がわかるように溶接試験体 No.と同じ No. を刻印することとした。

腐食試験片の符号は、図 2-131 に示すように、腐食試験の面の反対側に打刻することとした。 腐食試験片の加工は、以下に示すように、切断位置のケガキ、大切り切断、板厚切断、外形加 工、刻印、黒皮除去の順に行った。

## ① 大切り切断位置のケガキ

大切り切断位置(溶接試験体の側面(四面)切断位置及び腐食試験片の切り離し位置)のケガ キを実施した。一例として溶接試験体 No.C-2 のケガキ状況を図 2-132 に示す。

## ② 大切り切断、板厚切断、外形加工、刻印、黒皮除去

ケガキに沿って大切り切断後、板厚切断を行い、試験片外形寸法となるよう加工したのち、試 験片裏面への刻印、マスキング部の黒皮の除去を実施した。

溶接試験体 No.C-2・F360-1 試験片を例として、加工経過の状況を図 2-133 から図 2-136 に 示す。





溶接試験体 No.	溶接方法	試験片寸法 (mm)	数量	刻印符号
			(枚)	
C-1	TIG	$50W{ imes}100L{ imes}5t$	5	F090-1
				F090-2
				F180-1
				F180-2
				C-1
C-2	TIG	$50W{ imes}100L{ imes}5t$	5	F360-1
				F360-2
				S090-1
				S090-2
				C-2
C-3	TIG	$50\mathrm{W}{ imes}100\mathrm{L}{ imes}5\mathrm{t}$	5	S180-1
				S180-2
				S360-1
				S360-2
				C-3

表 2-45 腐食試験用試験片の寸法、数量及び刻印符号



図 2-132 大切り切断位置ケガキ写真(溶接試験体 No.C-2)



図 2-133 大切り切断後(溶接試験体 No.C-2・F360-1 試験片)



図 2-134 板厚切断後(溶接試験体 No.C-2・F360-1 試験片)



図 2-135 外形寸法加工後(溶接試験体 No.C-2·F360-1 試験片)



図 2-136 マスキング部の黒皮除去、裏面刻印(溶接試験体 No.C-2・F360-1 試験片)

## 6) 腐食試験片の外観

加工完了後の腐食試験片外観を図 2-137 から図 2-139 に示す。腐食試験の評価面には特に有 害な傷等は確認されなかった。



表面 (腐食評価面)



裏面(刻印)

図 2-137 腐食試験片外観写真(溶接試験体 No.C-1より採取)



表面 (腐食評価面)



裏面(刻印)

図 2-138 腐食試験片外観写真(溶接試験体 No.C-2 より採取)



表面 (腐食評価面)



裏面(刻印)

図 2-139 腐食試験片外観写真(溶接試験体 No.C-3 より採取)

## 7) 腐食試験片の寸法

腐食試験片の寸法検査記録を、図 2-140 から図 2-142 に示す。所定の寸法通りに加工が完了 した。

成績書番号 K0704-210014-A-K2 Page 1 of 3 検査成績書 Inspection Certificate 発行日 顧客名 株式会社 IHI 2021.11.19 Issue Date Custome 作成 工事名称 承認 審査 腐食試験片加工 Requisition subjec Reviewed Prepared 顧客 O. No. Purch ser O 仕様書番号 Specification No 品名 腐食試験片(C-1) Article 図面番号 KMTL識別番号 K0704-210014 \_ KMTL ID.No Drawing No. 単位:mm 5t 計測位置 エッジ部はバリ取りのこと 5t 計測位置 А 表面のマスキング部 С (斜線部)は黒皮を除去 し,溶接ビード部は平 0 坦仕上げのこと。 J2 . J1 В D 表面(溶接表面側)は マスキング部以外加工 + しないこと (L E H J 刻印 裏面は 8 機械加工面のまま В [単位:mm] 溶接試験体No.C-1 基準値 А В С D Е F G Н Ι J1 J2 外観検査 100 (50) 90 (5) (5) (5) (5) (5) (5) 50 40 符号 90 5 5 5 5 5 Acceptable F090-1 50 5 100 50 40 90 5 5 5 Acceptable F090-2 5 5 5 100 50 40 50 F180-1 90 5 5 5 5 Acceptable 50 5 5 100 50 40 5 5 Acceptable 5 5 F180-2 100 50 50 40 90 5 5 Acceptable 90 5 5 5 5 5 C-1 100 50 50 40 5 \*アンダーカット有 合否判定対象外 デジタルマイクロメータ R4-810 J1,J2 画像寸法測定器 R5-010 A,B 検査年月日 環境温度 K3-037 C,D,E,F,G,H,I 測定顕微鏡 計測器名称 instrument Name Temperatur 管理番号 計測箇所 Measu Measur ment i 24°C 2021.11.19 使用計測器/Applicable Measuring Instrument

図 2-140 腐食試験片の寸法検査記録(1/3)

成績書番号 K0704-210014-A-K2 Page 2 of 3

			枪	食査 Inspectio	成績 on Certific	【書 cate								
品名			J	腐食試懸	検片(C−2)	)		発	行日	2	021.11.	19		
区面番号 Drawing No				-	_			KMTI KMT	L識別番号 TL ID.No.	K0	704-210	0014		
溶接試驗	St 計測位置       エッジ部はパリ取りのこと       St 計測位置         人       人       表面のマスキング部         (約線部)は黒皮を除去													
基準値	А	В	С	D	Е	F	G	Н	Ι	J1	J2	外観検査		
符号	100	50	(50)	40	90	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	71 MUXIL		
F360-1	100	50	50	40	90	5	5	5	5	5	5	Acceptable		
F360-2	100	50	50	40	90	5	5	5	5	5	5	Acceptable		
S090-1	100	50	50	40	90	5	5	5	5	5	5	Acceptable		
* S090-2	100	50	50	40	90	5	5	5	5	5	5	Acceptable		
* C-2	100	50	50	40	90	5	5	5	5	5	5	Acceptable		
* アンダー デジタルマイ: 画像寸法注 測定顕行 計測器名 Measuring Instrum	<ul> <li>* アンダーカット有 合否判定対象外</li> <li>デジタルマイクロメータ R4-810 J1,J2</li> <li>画像寸法測定器 R5-010 A,B</li> <li>測定顕微鏡 K3-037 C,D,E,F,G,H,I</li> <li>計測器名称 管理番号 計測箇所 Measuring Instrument Name Control No. Measurement point</li> <li>24℃ 2021.11.19</li> </ul>													

# 図 2-141 腐食試験片の寸法検査記録(2/3)

<u>成績書番号 K0704-210014-A-K2 Page 3 of 3</u>

Article 図面番号 Drawing No.		腐食試驗	)(C−3	)		Iss	Doto	4	2021.11	19				
凶面番号 Drawing No.		Issue Date KMTL識別番号 K0704-210014												
		KMTL ID.No.												
St 計測位置       エッジ部はバリ取りのこと       St 計測位置         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       法         人       法       法         人       人       法         人       法       法         人       人       法         人       人       法         人       人       法         日       人       人         人       人       法         日       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       人         人       人       <														
溶接試験体No.C-3	P C	D	F	F		ц	I	11	12					
基甲॥ A	B (50)	40	00	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	外観検査				
S180-1 100	50 (50)	40	90	(0)	5	5	T	5	C	Acceptable				
S180-2 (00	50 50	40	90	5	5	5	5	5	5	Acceptable				
S360-1 /00	50 50	40	90	5	5	5	5	5	5	Acceptable				
S360-2 100	50 50	40	90	5	5	5	5	5	5	Acceptable				
C-3 /00	50 50	40	90	5	5	5	5	5	5	Acceptable				
デジタルマイクロメータ	7 R4-810 R5-010		J1,J2 A,B	_										

検査成績書 Inspection Certificate

図 2-142 腐食試験片の寸法検査記録(3/3)

#### 8) 腐食試験片についてのまとめ

製作する腐食試験片は、実規模大廃棄体パッケージ容器の蓋部と同等の溶接施工法で鋼材に溶 接部を付与した試験片とした。

- ・鋼 材 : SM570
- ・ 主要寸法 : L100 mm×W50 mm×t5 mm
- ・数量: 15枚(12枚+予備3枚)

腐食試験片を採取するための溶接試験体として、PL32 mm × 150 mm × 400 mm の寸法の試 験体に対して、溝開先加工を施した。溝開先の形状については、深さ 10 mm、開先の開き角度を 50 度とした。

この溶接試験体に対して、自動 TIG 溶接により溶接施工を行った。その後に、外観の確認、RT 検査、PT 検査を行った。いずれの溶接試験体からも欠陥が検出されなかった。

溶接試験体から、腐食試験片を機械加工により製作した。腐食試験片の識別を行うため、同条件(N数2)の腐食試験片は同じ溶接試験体から採取することとした。また、予備試験片については採取元の溶接試験体 No.がわかるように溶接試験体 No.と同じ No.を刻印することとした。

加工完了後の腐食試験片外観を確認したが、腐食試験の評価面には特に有害な傷等は確認されなかった。また、腐食試験片の寸法についても所定の寸法通りに加工が完了した。

参考文献

- 土木学会、コンクリート標準示方書・施工編、1986
- 関俊力、山田和夫、コンクリートの熱伝導特性に及ぼす調合の影響、コンクリート工学年次論文 集、Vol.30、No.1、2008.
- 郭 度連, 國府 勝郎, 宇治 公隆, コンクリートの乾燥下における水分の存在状態および経時変 化,コンクリート工学論文集, 第16巻, 第3号, pp.1-10, 2005.
- Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B. (ed.), A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, Boca Raton: Crc Press, 2016.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,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-平成25年度~29年度取りまとめ報 告書-,2018.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成31年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関す るする技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分に関する技術開発-Appendix,2020
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 令和2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 Appendix, 2021
- 竹本国博、オートクレーブ養生によるセメントの水和, 窯業協会誌, Vol.73, No.834, 91-97, 1965
- 前田拓海、鵜澤正美、山口晋,長時間オートクレーブ養生モルタルの強度発現性と微細構造変化, 材料, Vol.64, No.6, 471-478, 2015
- 鈴木一孝、浦川忠彦、伊藤祐敏,水理処理体の強度におよぼすトバモライト生成相と加熱の影響, 窯業協会誌, Vol.82, No.11, 574-582, 1974

Appendix II

陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発に係る補足資料

#### Appendix I 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発に係る補足資料

#### 1. はじめに

本書は、本編に陰イオン核種の閉じ込め技術の開発に関して、取得したデータや成果に関して、 本編に記載出来なかった内容について記載する。

#### 2. マトリクスを改良した HIP 固化体の浸漬試験

アルミナ HIP 固化体については、開発開始当初はアルミナマトリクスによる完全綴じ込めと、その溶解に伴って固相表面に露出した AgI からのヨウ素の放出とからなる、いわゆるマトリクス溶解モデルによってヨウ素の長期的な放出挙動を評価可能と考えていた(原環センター,2004)。

しかし、その後実施した長期浸漬試験の結果等から、マトリクス溶解モデルではアルミナ HIP 固化体からのヨウ素放出挙動を説明できないことが明らかになった。その原因は、アルミナ HIP 固化体からのヨウ素の放出経路が、アルミナマトリクスの粒界や、浸透した浸漬水成分のうち特 に HS<sup>-</sup>と AgI との反応による空隙の増加等によって移行経路が発生することに起因している。

マトリクス溶解モデルでは、難溶性のアルミナの溶解によってヨウ素の放出を長期間抑制でき、 より長期の固化体寿命を期待していたが、本編に記載したとおり、結果として拡散モデルでの予 測となることが示された。

一方で、平成25年度以降の研究開発では、当初計画していた廃銀吸着材そのもののみのHIP 固化によるアルミナマトリクスの形成では空隙量をコントロールすることが難しいことから、高 療養アルミナ原料を廃銀吸着材の体積換算で9倍量添加して、低空隙化を実現している。

ここで、マトリクス材料をより耐久性の高い材料とし、緻密で空隙率が低く(目標 5%未満) かつ接触する液相成分との反応性の低い材料とすることで、より放出率が低く、固化体の寿命や 時間当たりのヨウ素放出量が処分場の環境に依存したい固化体を作成できると考え、令和2年度 にジルコニウムをマトリクスとした HIP 固化体を作成した(原環センター,日本原子力研究開発 機構,2021)。

本年度はその浸漬試験を開始し、目的を達成できる可能性の有無について検討することとした。

#### 2.1 はじめに

本書は、本編に陰イオン核種の閉じ込め技術の開発に関して、取得したデータや成果に関して、本編に記載出来なかった内容及び、試験の詳細等について記載する。

## 2.1.1 マトリクスを改良した HIP 固化体の浸漬試験

#### (1) ジルコニウム HIP 固化体の作成条件

令和2年度に作成したジルコニウム HIP 固化体の作成条件は表 2.1-1 に示すとおりである。

封殿来旦	狙い充 (体利	填組成 責比)	前処理	HIP 処理					
<b></b>	Zr 金属	模擬廃銀 吸着材	真空加熱処理	温度 (℃)	圧力 (MPa)	時間 (h)			
2020-HIP-01 (Zr/SA05)	95	5	圧力:10 <sup>-4</sup> Pa 温度:450℃ 処理時間:2 h	1,050	175	3			

表 2.1-1 浸漬試験を行うジルコニウム HIP 固化体の作製条件

### (2) 浸漬試験体の準備

HIP 処理後の固化体から一辺が 15mm の試験体を切り出し、表面に露出した AgI の影響を囮除くために、ヨウ素の放出がなくなるまで HS<sup>-</sup>溶液をもちいて洗浄処理した。その際の線上回数とヨウ素の放出量を図 2.1-1 に、洗浄後の試験体の外観を図 2.1-2 に、それぞれ示す。表 2.1-2 にまた、前処理前後の重量及び密度の測定結果を示す。

1-20回洗浄液中のヨウ素の濃度から試算した積算溶出量は 2.0 mg であった。一方、洗浄前 後の重量変化は、4.5 mg であった。高濃度の硫化ナトリウムの pH が 11 程度であるため、廃銀 吸着材のアルミナも溶けた可能性を考えると、洗浄前後の重量変化とヨウ素放出量はほぼバラン スしているものと考えられた。



図 2.1-1 浸漬前のジルコニウム HIP 固化体の洗浄と溶出ヨウ素量の変化



図 2.1-2 浸漬試験に供したジルコニウム HIP 固化体の外観

计睑来旦	144年		重量	; (g)	測定時の水の 密度 (g/om3)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )			
<b></b>	₽∿个子		大気中	水中	密度(g/cms) (水温)	個別	平均值		
	<b>益加</b> 理	n1	7.6876	6.4848	0.99820	6.380	C 20		
2020-HIP-01	前处理该	n2	7.6865	6.4841	(20.0°C)	6.381	0.38		
(Zr/SA05)	盐加理盐	n1	7.6915	6.4796	0.99831	6.336	C 94		
	前处理制	n2	7.6915	6.4797	(19.5°C)	6.336	0.34		

表 2.1-2 前処理前後のジルコニウム HIP 固化体の密度測定結果

## (3) ヨウ素放出挙動

図 2.1-3 にジルコニウム HIP 固化体の 56 日までの浸漬試験の結果を示す。短期間での結果 ではあるが、ヨウ素の規格化浸漬量は、アルミナ HIP 固化体の同時期での浸出量と比較して 約 1/4 の浸出量であった。

極めて短期間の試験結果であることから、今後も継続してデータを取得し、マトリクス改良の 有効性を確認することとしたい。



#### 3. 陰イオン吸着材の収着分配係数

### 3.1 はじめに

報告書本編では、各吸着材の吸着平衡試験の結果を、吸着性能を比較することを目的として吸 着率で比較した。一方で、放射性廃棄物の処分においては、核種移行パラメータとして分配係数 を用いることから、ここでは、各吸着材の初期 pH ごとの収着分配係数を示すこととする。

#### 3.2 各吸着材の収着分配係数の初期 pH への依存性

吸着平衡試験の詳細については、報告書本編に記した。

ここでは、得られた収着分配係数を初期 pH に対してプロットした結果を示すこととする。



図 3.2-1 IXE シリーズに対する Se(VI)の吸着分配係数の pH 依存性





図 3.2-3 IXE シリーズに対する Se(IV)の吸着分配係数の pH 依存性



図 3.2-4 AMEC シリーズに対する Se(IV)の吸着分配係数の pH 依存性



図 3.2-5 IXE シリーズに対する Re(VII)の吸着分配係数の pH 依存性



図 3.2-6 AMEC シリーズに対する Re(VII)の吸着分配係数の pH 依存性



図 3.2-7 IXE シリーズに対する Mo(VI)の吸着分配係数の pH 依存性



図 3.2-8 AMEC シリーズに対する Mo(VI)の吸着分配係数の pH 依存性



図 3.2-9 IXE シリーズに対する「の吸着分配係数の pH 依存性



図 3.2-10 AMEC シリーズに対する「の吸着分配係数の pH 依存性



図 3.2-11 IXE シリーズに対する CI の吸着分配係数の pH 依存性



図 3.2-12 AMEC シリーズに対する CI<sup>-</sup>の吸着分配係数の pH 依存性

#### 4. 環境条件と陰イオン核種の固定(鉱物化、イオン交換、吸着)に関する調査結果の補足

#### 4.1 はじめに

報告書本編では、調査結果から得られたデータを環境条件、媒体ごとに整理して条件ごとの分 配係数として整理した。ここでは、その元となるデータ及び条件、文献情報を整理して示すこと とする。

#### 4.2 データ抽出の条件

本調査では対象化学種の吸着・共沈挙動をバッチ実験から検討した実験データを収集対象とした。先行研究の調査対象は、著者らのグループがかつて行った未発表データを除き、デジタルオブジェクト識別子(DOI)が付与される国際論文誌とした。本調査では、対象文献から、バッチ実験に用いた固体物質種(鉱物種)、反応温度、反応時間、平衡 pH、イオン強度、分配係数の数値データを収集した。温度、イオン強度に関しては条件が明示されない文献も存在するが、室温での実験であることが類推できる場合、および、支持電解質を添加していないことが類推できる場合は収集データとして採用した。取り込み性能を示すバッチ実験結果は溶液からの取り込み割合(吸着率)あるいは取り込み量として図にプロットされることが多い。その場合、プロットデータはシェアウェア Data Thief III (https://datathief.org/よりダウンロード可)を用いて数値化した。なお、本調査では数値の不確かさが大きいと判断されるデータは収集から除外した。

#### 4.3 調査結果の整理

表 4.3-1、表 4.3-2 表 4.3-3 に、その結果を示す。

3	表 4.3-1	環境条件と陰イオン核種の固定	(鉱物化、	イオン交換、	吸着)	に関する調査結果	(その1)
4	1X 7.0-1	煤売本目 こ 伝目 ガン 仮住の 固た			"双伯 /	[[因为]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]]	

Sorbent	Ν	Surface A	Temp.	Duration (h)	Ads/	BG electrlyte	lonic stren	gth (m or l	Solid conc	. (g/L)	pН		Initial con	nitial conc. (mmol/ Kd		Reference	
		(m²/g)	(°C)	(h)	Coprep?		min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	maximum	Author	DOI
Goethite	84	52	RT?	16	Ads	NaNO3	0.001	1	3	30	3.2	9.3	0.1	0.1	1.4E+01	Hayes et al (1988)	https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90039-2
Goethite	82	21.8	23	24	Ads	NaCl	0.01	1	4	4	2.3	10.5	0.1	1	2.3E+00	Su and Suarez (2000)	https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641101x
Goethite	8	95	RT?	24	Ads	NaNO3	0.01	0.1	16.4	16.4	4.9	9.1	0.1	0.1	3.1E+00	Rietra et al (2001)	https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7650
Ferrihydrite	30	600	RT?	16	Ads	NaNO3	0.013	1	0.088	0.088	4.0	8.6	0.1	0.1	2.7E+01	Hayes et al (1988)	https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90039-2
Ferrihydrite	70	250	23	24	Ads	NaCl	0.01	1	4	4	3.6	10.7	0.1	1	1.9E+01	Su and Suarez (2000)	https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641101x
Ferrihydrite	29	600	RT?	1	Ads	NaNO3	0.1	0.1	0.088	0.088	4.0	7.3	0.002	1	1.2E+02	Davis and Lecike (1980)	https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90168-X
Ferrihydrite	28	600	RT?	0.5	Ads	KCI	0.1	0.1	0.0264	0.264	4.3	9.6	0.00067	0.00067	1.2E+02	Balistrieri and Chao (1990)	https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90369-V
Hematite	11	7.5	25	24	Ads	NaCl	no control	0.01	0.8	0.8	4.2	9.3	0.05	0.05	4.9E-01	Jang et al. (2015)	https://doi.org/10.1007/s12665-015-4103-6
gamma-Al2O3	23	250	N.A.	N.A.	Ads	NaCl	0.1	0.1	1	1	3.0	8.8	0.0338	0.142	4.7E+01	Ghosh et al. (1994)	https://doi.org/10.1002/ep.670130210
gamma-Al2O3	16	80	RT?	48	Ads	NaCl	0.1	1	5	5	4.2	7.7	0.6	0.7	2.4E-01	Boyle-Wight et al (2002)	https://doi.org/10.1021/es001775a
gamma-Al2O3	25	100	RT?	24	Ads	NaCl	0.01	0.15	10	10	4.4	9.5	1	1	5.7E+00	Elzinga et al (2009)	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.033
γ / δ -AI2O3	24	37	N.A.	N.A.	Ads	NaCl	0.01	0.1	0.5	1	4.1	9.6	0.01	0.02	7.1E+00	Jordan et al. (2018)	https://doi.org/10.1039/C8EN00293B
am. Al oxide	11	267	RT?	24	Ads	NaCl	0.01	0.1	1	1	4.5	9.1	0.125	0.125	2.0E+01	Peak (2006)	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.014
Gibbsite	37	18	23.6	20	Ads	NaCl	0.01	1	2	2	3.0	11.9	0.019	0.019	7.7E+00	Goldberg (2014)	https://doi.org/10.2136/sssaj2013.06.0249
Rutile	31	5	RT?	100	Ads	NaCIO4	no control	0.1	20	20	2.2	11.4	1	1	1.9E-02	Svecova et al. (2011)	https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.090
Anatase	12	237	RT	72	Ads	NaCl	0.01	0.1	0.46	0.46	3.3	5.9	0.01	0.01	5.0E+01	Jordan et al. (2011)	https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.012
Anatase	6	267	25	48	Ads	NaCl	0.1	0.1	0.5	0.5	3.5	6.0	0.01	0.01	3.0E+00	Jordan et al. (2013)	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.021
Anatase	8	267	40	48	Ads	NaCl	0.1	0.1	0.5	0.5	3.5	5.0	0.01	0.01	2.9E+00	Jordan et al. (2013)	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.021
Kaolin	7	10.1	RT?	2	Ads	NaCl	0.1	0.1	40	40	2.3	10.3	0.02	0.02	2.0E-02	Goldberg (2014b)	https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000097
Illite	8	23.1	RT?	2	Ads	NaCl	0.1	0.1	40	40	1.4	3.1	0.02	0.02	3.9E-03	Goldberg (2014b)	https://doi.org/10.1097/SS.000000000000097
MgO	11	99.1	25	0.5 to 60	Coprep	NaCl	0.01	0.01	2	2	10.1	10.7	0.002	0.002	9.3E-01	Unpublished data	
Brucite	4	58.1	25	0.5 to 3	Ads	NaCl	0.01	0.01	2	2	10.4	10.7	0.002	0.002	3.3E-02	Unpublished data	
Coal ash/cement composit	31	N/A	25	24	Ads	NaCl	0.03	3	20	20	3.5	11.1	0.5	1.5	2.4E-02	Sun et al. (2017)	https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.041
Coal ash/cement composit	32	N/A	25	24	Ads	CaCl2	0.03	3	20	20	3.2	11.0	0.5	1.5	2.7E-02	Sun et al. (2017)	https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.041
Hydrocalmite	1	N/A	RT?	24 to 720	Coprep	no addition	no control	no control	23	23	12.5	12.5	0.147	0.147	5.0E+00	Zhang and Reardon (2003)	https://doi.org/10.1021/es020969i
Ettringite	4	N/A	RT?	24 to 720	Coprep	no addition	no control	no control	25	25	12.5	12.5	0.147	0.147	2.2E-01	Zhang and Reardon (2003)	https://doi.org/10.1021/es020969i
Ettringite	6	9.8	25	168	Ads	no addition	0.006	0.008	0.096	0.096	11.0	11.0	0.0002	0.61	5.8E-02	Baur and Johnson (2003)	https://doi.org/10.1021/es020148d
monosulfate	10	5.7	25	168	Ads	no addition	0.012	0.012	0.096	0.096	11.7	11.7	0.000214	0.25	3.5E+00	Baur and Johnson (2003)	https://doi.org/10.1021/es020148d
Barite	4	N/A	RT?	>180?	Ads	No addition	0.08	0.08	N.A.	N.A.	2.0	8.0	1.02	1.07	1.8E-04	Tokunaga and Takahashi (2	https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01219
Barite	4	N/A	RT?	>180?	Ads	Artificial Seawater	0.53	0.53	N.A.	N.A.	2.0	8.0	0.95	1.02	4.1E-04	Tokunaga and Takahashi (2	https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01219
Barite	5	N/A	RT?	>180?	Coprep	No addition	0.08	0.08	N.A.	N.A.	2.0	10.0	1.02	1.09	5.5E-03	Tokunaga and Takahashi (2	https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01219
Barite	5	N/A	RT?	>180?	Coprep	Artificial Seawater	0.53	0.53	N.A.	N.A.	2.0	10.0	0.93	1.02	5.3E-03	Tokunaga and Takahashi (2	https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01219
CoFe2O4	13	201.8	25	24	Ads	NaCl	0.05	0.05	0.4	0.4	2.3	9.3	0.13	0.13	5.3E-01	Sun et al (2015)	https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.061
CuFe2O4	19	148.9	25	24	Ads	NaCl	0.05	0.05	0.4	0.4	2.3	9.6	0.13	0.13	7.2E-01	Sun et al (2015)	https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.061
MnFe2O4	13	48.1	25	24	Ads	NaCl	0.05	0.05	0.4	0.4	2.2	9.7	0.13	0.13	2.9E-01	Sun et al (2015)	https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.061
Goethite	71	21.8	23	24	Ads	NaCl	0.01	1	4	4	2.6	11.6	0.1	1	1.2E+01	Su and Suarez (2000)	https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641101x
Goethite	26	52	RT?	16	Ads	NaNO3	0.05	1	30	30	7.4	11.9	0.1	0.1	2.5E+00	Hayes et al (1988)	https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90039-2
Goethite	43	35	RT	>168	Ads	NaCIO4	0.001	0.1	0.2	2	2.5	11.0	4E-07	0.000001	4.1E+02	Missana et al (2009)	https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.005
Goethite	132	17.6	25	336	Ads	NaCl	0.01	1	100	100	7.1	12.6	0.000013	0.000013	1.6E+00	lida et al (2013)	https://doi.org/10.1080/00223131.2014.864457
FeO	27	0.2	25	336	Ads	NaCl	0.01	1	100	100	8.5	12.6	0.000013	0.000013	3.5E+00	lida et al (2013)	https://doi.org/10.1080/00223131.2014.864457
magnetite	70	1.6	25	336	Ads	NaCl	0.01	1	100	100	7.0	12.3	0.000013	0.000013	4.2E+00	lida et al (2013)	https://doi.org/10.1080/00223131.2014.864457
Magnetite	45	8.5	RT	>168	Ads	NaCIO4	0.001	0.1	1	2	2.6	10.6	8E-07	0.000001	6.1E+01	Missana et al (2009)	https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.005

# 表 4.3-2 環境条件と陰イオン核種の固定(鉱物化、イオン交換、吸着)に関する調査結果(その 2)

Sorbate	Sorbent	Ν	Surface A	Temp.	Duration (h)	Ads/	BG electrlyte	lonic stren	gth (m or Ì	Solid cond	. (g/L)	pН		Initial con	c. (mmol/	Kd	Reference	
			(m <sup>2</sup> /g)	(°C)	(h)	Coprep?		min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	maximum	Author	DOI
Selenite	Ferrihydrite	53	250	23	24	Ads	NaCl	0.01	1	4	4	3.3	11.7	0.1	1	1.1E+01	Su and Suarez (2000)	https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641101x
Selenite	gamma-Al2O3	48	250	N.A.	N.A.	Ads	NaCl	0.1	0.1	3.3	3.3	4.4	10.9	0.0057	0.133	1.3E+01	Ghosh et al. (1994)	https://doi.org/10.1002/ep.670130210
Selenate	gamma-Al2O3	22	100	RT?	24	Ads	NaCl	0.01	0.15	10	10	4.5	9.6	1	1	1.0E+01	Elzinga et al (2009)	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.033
Selenite	Gibbsite	40	18	23.6	20	Ads	NaCl	0.01	1	2	2	1.6	11.8	0.019	0.019	5.7E+00	Goldberg (2014)	https://doi.org/10.2136/sssaj2013.06.0249
Selenite	Hematite	18	8.4	25	24	Ads	NaNO3	0.01	0.1	16	16	5.6	11.9	0.4	0.4	1.6E+00	Duc et al. (2006)	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.029
Selenite	Hematite	14	6	RT	96	Ads	NaNO3	0.1	0.1	2	2	4.5	11.0	0.0119	0.0119	3.7E+01	Jordan et al. (2009b)	https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.018
Selenite	Hematite	16	7.5	25	24	Ads	NaCl	no control	0.01	0.8	0.8	4.4	11.6	0.05	0.05	1.2E+00	Jang et al. (2015)	https://doi.org/10.1007/s12665-015-4103-6
Selenite	Maghemite	24	38	RT?	48	Ads	NaCl	0.01	0.1	0.25	0.25	3.5	9.0	0.05	0.05	3.7E+00	Jordan et al. (2014)	https://doi.org/10.1021/es4045852
Selenite	Rutile	30	5	RT?	100	Ads	No addition	no control	0.1	20	20	2.1	11.7	1	1	2.8E-02	Svecova et al. (2011)	https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.090
Selenite	Kaolinite	15	20.8	RT?	2	Ads	NaCl	0.1	0.1	40	40	2.0	11.8	0.02	0.02	5.2E-02	Goldberg (2013)	https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0205
selenite	biotite	55	4.6	25	336	Ads	NaCl	0.01	1	100	100	7.1	11.9	0.000013	0.000013	3.3E-01	lida et al (2013)	https://doi.org/10.1080/00223131.2014.864457
Selenite	Illite	14	23.1	RT?	2	Ads	NaCl	0.1	0.1	40	40	2.4	11.7	0.02	0.02	1.5E-01	Goldberg (2013)	https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0205
Selenite	Na illite	42	97	RT?	168	Ads	NaCIO4	0.001	0.2	0.5	0.5	3.0	10.6	4.00E-07	4.00E-07	1.5E-01	Missana et al (2009b)	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.059
Selenite	Na Smectite	44	33	RT?	168	Ads	NaCIO4	0.001	0.5	0.5	0.5	3.1	10.7	4.00E-07	4.00E-07	5.2E-01	Missana et al (2009b)	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.059
Selenite	montmorillonite	14	N.A.	RT	168	Ads	NaCl	0.1	0.1	20	20	4.9	10.7	1.20E-02	1.20E-02	2.8E-02	Sugiyama et al (2020)	https://doi.org/10.1007/s10967-020-07092-x
Selenite	Fluorapatite	9	0.13	RT?	360	Ads	No addition	no control	no control	N.A.	N.A.	6.2	9.7	0.4	0.4	6.7E-03	Duc et al. (2003)	https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00125-5
Selenite	Hydroxylapatite	12	70	RT?	360	Ads	No addition	no control	no control	N.A.	N.A.	5.1	10.7	0.00001	0.00001	7.4E-01	Duc et al. (2003)	https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00125-5
Selenite	Calcite	26	0.255	25	24	Ads	CaCO3(0)	CaCO3 sat	CaCO3 sat	100	100	7.0	9.1	1.00E-07	1.00E-06	1.1E-02	Cowan et al (1990)	https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90047-0
Selenite	MgO	33	99.1	25	0.5 to 60	Coprep	NaCl	0.01	0.01	2	2	9.9	11.0	0.002	1	1.0E+02	Fukushi et al (2019)	https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.107
Selenite	Brucite	16	58.1	25	0.5 to 60	Ads	NaCl	0.01	0.01	2	2	9.9	10.7	0.002	1	8.9E-01	Fukushi et al (2019)	https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.107
Selenite	Mg-AI LDH	10	N.A.	RT?	12	Ads	No addition	no control	no control	4	4	4.2	11.8	0.25	0.25	1.4E+01	You et al (2001)	https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00043-0
Selenite	Zn-AI LDH	11	N.A.	RT?	12	Ads	No addition	no control	no control	4	4	4.5	11.9	0.25	0.25	3.9E+01	You et al (2001)	https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00043-0
Selenite	Mg-Al LDH calcinated	10	N.A.	25	24	Ads	No addition	no control	no control	0.12	0.12	2.0	10.8	0.000253	0.000253	2.9E+01	Yang et al (2005)	https://doi.org/10.1021/ie049060u
Selenite	Mg-Al LDH uncalcinated	8	N.A.	25	24	Ads	No addition	no control	no control	0.12	0.12	2.7	11.1	0.000253	0.000253	6.5E+00	Yang et al (2005)	https://doi.org/10.1021/ie049060u
Selenite	Zn-AI LDH	6	N.A.	25	4	Ads	No addition	no control	no control	0.5	0.5	6.0	8.7	0.675025	0.675025	2.9E+01	Mandal et al (2009)	https://doi.org/10.1021/ie900136s
Selenite	CoFe2O4	16	201.8	25	24	Ads	NaCl	0.05	0.05	0.4	0.4	2.3	9.3	0.126646	0.126646	1.7E+01	Sun et al (2015)	https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.061
Selenite	CuFe2O4	15	148.9	25	24	Ads	NaCl	0.05	0.05	0.4	0.4	2.3	9.3	0.126646	0.126646	8.6E+01	Sun et al (2015)	https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.061
Selenite	MnFe2O4	8	48.1	25	24	Ads	NaCl	0.05	0.05	0.4	0.4	2.2	5.7	0.126646	0.126646	5.7E-01	Sun et al (2015)	https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.061
Selenite	Coal ash/cement composit	33	N/A	25	24	Ads	NaCl	0.03	3	20	20	3.0	11.3	0.032	1.374	1.1E+00	Sun et al. (2017)	https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.041
Selenite	Coal ash/cement composit	31	N/A	25	24	Ads	CaCl2	0.03	3	20	20	3.1	11.0	0.033	1.168	1.3E+00	Sun et al. (2017)	https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.041
Selenite	Ettringite	7	9.8	25	168	Ads	no addition	0.006	0.006	0.096154	0.096154	11.0	11.0	0.000389	0.158719	2.7E-01	Baur and Johnson (2003)	https://doi.org/10.1021/es020148d
Selenite	monosulfate	7	5.7	25	168	Ads	no addition	0.012	0.012	0.096154	0.096154	11.7	11.7	0.00069	0.161974	5.4E-01	Baur and Johnson (2003)	https://doi.org/10.1021/es020148d
Selenite	Barite	4	N.A.	RT?	>180?	Ads	no addition	0.08	0.08	N.A.	N.A.	2.0	8.0	1.03	1.09	2.2E-03	Tokunaga and Takahashi (2	https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01219
Selenite	Barite	4	N.A.	RT?	>180?	Ads	Artificial Seawater	0.53	0.53	N.A.	N.A.	2.0	8.0	0.96	1.01	3.2E-02	Tokunaga and Takahashi (2	https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01219
Selenite	Barite	5	N.A.	RT?	>180?	Coprep	no addition	0.08	0.08	N.A.	N.A.	2.0	10.0	1.03	1.09	4.8E-02	Tokunaga and Takahashi (2	https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01219
Selenite	Barite	4	N.A.	RT?	>180?	Coprep	Artificial Seawater	0.53	0.53	N.A.	N.A.	2.0	8.0	0.96	1.01	2.1E-01	Tokunaga and Takahashi (2	https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01219
Selenide	Amorph SiO2	5	309.4	25	336	Ads	NaCl	0.05	0.5	10	10	8.5	10.3	6.12E-06	6.21E-06	9.3E-03	lida et al (2010)	https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711702
Selenide	Albite	5	1.1	25	336	Ads	NaCl	0.05	0.5	10	10	8.55	12	6.12E-06	6.21E-06	1.0E-02	lida et al (2010)	https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711702
Selenide	Calcite	6	0.4	25	336	Ads	NaCl	0.05	0.5	10	10	8.61	12.2	6.12E-06	6.21E-06	9.2E-02	lida et al (2010)	https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711702
Selenide	Pyrite	6	0.9	25	336	Ads	NaCl	0.05	0.5	10	10	9.86	12.3	6.12E-06	6.21E-06	1.0E+01	lida et al (2010)	https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711702
Selenide	Biotite	6	4.6	25	336	Ads	NaCl	0.05	0.5	10	10	8.5	12.0	6.12E-06	6.21E-06	5.0E-02	lida et al (2010)	https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711702
Selenide	Chlorite	6	1.7	25	336	Ads	NaCl	0.05	0.5	10	10	8.67	12.4	6.12E-06	6.21E-06	1.2E-01	lida et al (2010)	https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711702

# 表 4.3-3 環境条件と陰イオン核種の固定(鉱物化、イオン交換、吸着)に関する調査結果(その3)

Sorbate	Sorbent	N	Surface A	Temp.	Duration (h) Ads/	BG electrlyte	lonic streng	gth (m or l	Solid cond	:. (g/L)	pН		Initial cor	ic. (mmol/	Kd	Reference	
			(m²/g)	(°C)	(h) Coprep?		min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	maximum	Author	DOI
Selenide	montmorillonite	6	15.5	25	336 Ads	NaCl	0.05	0.5	10	10	8.6	12.0	6.12E-06	6.21E-06	3.2E-01	lida et al (2010)	https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711702
Selenide	goethite	6	17.6	25	336 Ads	NaCl	0.05	0.5	10	10	8.54	12.4	6.12E-06	6.21E-06	8.9E+00	lida et al (2010)	https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711702
Selenide	goethite	159	17.6	25	336 Ads	NaCl	0.01	1	10	100	7.17	12.7	0.000013	0.000013	38	lida et al (2013)	https://doi.org/10.1080/00223131.2014.864457
Selenide	FeO	73	0.2	25	336 Ads	NaCl	0.01	1	100	100	7.79	12.5	0.000013	0.000013	1.1E+00	lida et al (2013)	https://doi.org/10.1080/00223131.2014.864457
Selenide	magnetite	180	1.6	25	336 Ads	NaCl	0.01	1	100	100	7.11	12.6	0.000013	0.000013	5.6E-02	lida et al (2013)	https://doi.org/10.1080/00223131.2014.864457
Selenide	biotite	100	4.6	25	336 Ads	NaCl	0.01	1	100	100	7.46	12.6	0.000013	0.000013	0.13	lida et al (2013)	https://doi.org/10.1080/00223131.2014.864457
Selenide	montmorillonite	10	N.A.	RT	168 Ads	NaCl	0.05	0.5	10	10	8.31	11.9	1.10E-04	5.40E-04	5.0E-01	Sugiura et al (2020)	https://doi.org/10.1007/s10967-020-07092-x
Selenide	illite	15	70	25	480 Ads	Na-Ca-CI	0.1	6	2	2	4.06	9.06	1.00E-03	1.00E-03	12.58925	Walker et al (2022)	https://doi.org/10.1016/j.net.2021.10.039
Selenide	bentonite	16	26.2	25	480 Ads	Na-Ca-CI	0.1	6	2	2	4.25	9.07	1.00E-03	1.00E-03	20.40798	Walker et al (2022)	https://doi.org/10.1016/j.net.2021.10.039
lodate	Goethite	28	51	25	12 Ads	NaCl	0.05	0.1	5	10	4.0	10.0	1	1	9.1E-01	Nagata and Fukushi (2010)	https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.002
lodate	Goethite	3	18.3	RT	48 Ads	artificial Hanford Groundwater			10	10	5.4	8.1	0.000286	0.000286	3.0E-01	Wang et al (2019)	https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00145
lodate	Ferrihydrite	28	600	25	12 Ads	NaCl	0.05	0.1	0.5	1	4.0	10.2	1	1	4.8E+00	Nagata and Fukushi (2010)	https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.002
lodate	Ferrihydrite	3	307	RT	48 Ads	artificial Hanford Groundwater			2	2	6.1	7.5	0.000286	0.000286	9.0E+00	Wang et al (2019)	https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00145
lodate	gamma-Al2O3	26	250	25	12 Ads	NaCl	0.05	0.1	5	10	4.7	9.0	1	1	1.4E-01	Nagata and Fukushi (2010)	https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.002
lodate	gamma-Al2O3	8	97	25	48 Ads	NaCIO4	0.06	0.06	20	20	1.5	7.0	5	24.54619	3.7E-01	Szczepaniak and Koscielna (	https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00661-X
lodate	diatonite/nano titnium dioxide	17	N.A.	26	24 Ads	NaCl	0.05	0.5	8	8	2.6	8.6	20	20	3.9E-01	Liu et al (2020)	https://doi.org/10.1007/s10967-020-07161-1
lodate	Hematite	16	10	RT	<21 Ads	NaCIO4	0.1	0.1	58.31	58.31	2.7	8.7	1.2	1.2	4.0E-02	Couture and Seitz (1983)	https://doi.org/10.1016/0191-815X(83)90055-4
lodate	Hematite	4	4.77	RT	48 Ads	artificial Hanford Groundwater		Double dis	10	10	6.3	7.9	0.000286	0.000286	7.6E-01	Wang et al (2019)	https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00145
lodate	Magnetite	3	6.91	RT	48 Ads	artificial Hanford Groundwater			10	10	4.5	8.0	0.000286	0.000286	1.2E-01	Wang et al (2019)	https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00145
lodate	Halloysite	11	54.2	25	48 Ads	No addition	no control	no control	5	5	4.6	7.7	0.1	0.1	1.3E-01	Yu et al (2020)	https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105407
lodate	Kaolinite	2	29.8	25	48 Ads	No addition	no control	no control	5	5	4.5	7.4	0.1	0.1	4.0E-03	Yu et al (2020)	https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105407
lodate	Bi2O2.33	7	26.6	25	10 Ads	No addition	no control	no control	0.2	0.2	7.0	7.0	0.213639	4.163271	2.5E+01	Liu et al (2016)	https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.101
lodate	Ettringite	6	N/A	RT?	24 Coprep	No addition	no control	no control	N.A.	N.A.	11.7	11.7	0.103	14.956	3.7E+01	Guo et al (2020)	https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121880
lodate	Barite	6	N/A	RT	24 Ads	No addition	no control	no control	20	20	5.5	5.5	0.001	0.84	2.8E-02	Tokunaga et al (2021)	https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129104
lodate	Barite	22	N/A	RT	48 Coprep	NaCl	0.02	0.02	0.2	0.2	2	12	0.001	0.59	3.9E+01	Tokunaga et al (2021)	https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129104
lodate	Mg-Al LDH (calcinated)	2	N/A	RT	? Ads	NaCl	No additio	0.001	0.2	0.2	11.0	11.0	0.001	0.001	4.0E+01	Tokunaga et al (2021)	https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129104
lodate	Mg-AI LDH	5	N/A	25	4 Ads	No addition	no control	no control	0.75	0.75	10	10	0.232853	1.701102	2.0E+00	Zhang et al (2018)	https://doi.org/10.1039/C8RA04013C
lodide	Ferrihydrite	21	N.A.	N.A.	N.A. Ads	CaCl2	0.03	0.03	10	10	2.2	6.8	0.00315	0.00315	8.5E-01	Whitehead (1974)	https://doi.org/10.1002/jsfa.2740250109
lodide	gamma-Al2O3	4	97	25	48 Ads	NaCIO4	0.06	0.06	20	20	4.0	4.0	0.533766	19.69529	3.7E-03	Szczepaniak and Koscielna (	https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00661-X
lodide	amorphous Al oxide	16	N.A.	N.A.	N.A. Ads	CaCl2	0.03	0.03	10	10	4.9	7.7	0.00315	0.00315	2.3E-02	Whitehead (1974)	https://doi.org/10.1002/jsfa.2740250109
lodide	Silver-Impregnated Magnetite	4	97	25	24 Ads	No addition	no control	no control	1	1	3.0	11.0	0.394633	0.394633	1.8E+01	Jo et al (2021)	https://doi.org/10.3390/toxics9080175
lodide	porous silica spheres loaded v	4	N.A.	RT?	2 Ads	No addition	no control	no control	0.1	0.4	6.5	6.5	0.276243	0.276243	4.4E+00	Li et al (2018)	https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.01.044
lodide	Bi2O2.33	5	26.6	25	10 Ads	No addition	no control	no control	0.2	0.2	7.0	7.0	0.34539	3.297795	4.9E+00	Liu et al (2016)	https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.101
lodide	arpha-Bi2O3	9	N.A	25	48 Ads	No addition	no control	no control	1	1	6.5	6.5	0.268	5.8411	4.2E-01	Liu et al (2014)	https://doi.org/10.1021/am504000n
lodide	MR-deltaBi2O3	11	24.4	25	48 Ads	No addition	no control	no control	1	1	6.5	6.5	0.7818	7.1264	1.0E+00	Liu et al (2014)	https://doi.org/10.1021/am504000n
lodide	Chalcocite	6	1.11	25	several mini Ads	NaCl	0.01	0.01	1	1	3.9	9.9	0.01	0.01	1.3E+00	Balsley et al (1996)	https://doi.org/10.1021/es960083c
lodide	Cinnabar	б	1.99	25	several mini Ads	NaCl	0.01	0.01	1	1	4.0	9.8	0.01	0.01	3.1E+00	Balsley et al (1996)	https://doi.org/10.1021/es960083c
lodide	Cinnabar	8	1.99	N.A.	N.A. Ads	NaCl	0.0003	0.0003	10	10	6.0	10.3	0.001	0.001	1.0E+00	lkeda et al (1994)	https://doi.org/10.1524/ract.1994.65.3.195
lodide	Cu2O3	8	N.A	RT	12 Ads	No addition	no control	no control	1	1	3	11	0.16	0.16	4.1E+01	Mao et al (2016)	https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.116
lodide	Ag loaded Cu2O3	8		RT	12 Ads	No addition	no control	no control	1	1	3	11	0.16	0.16	1.7E+02	Mao et al (2016)	https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.116
lodide	Ettringite	6	N.A	RT?	24 Coprep	No addition	no control	no control	N.A	N.A	11.7	11.7	0.116	15.221	1.8E-02	Guo et al (2020)	https://doi.org/10.1016/i.jhazmat.2019.121880

参考文献

- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成15年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分 技術調査,ヨウ素固定化技術調査 報告書,2004
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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,2021
- Balistrieri L.S. and Chao T. T., Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 739–751、1990.
- Balsley S. D., Brady P. V., Krumhansl J. L. and Anderson H. L., Iodide retention by metal sulfide surfaces: Cinnabar and chalcocite. Environ. Sci. Technol. 30, 3025–3027,1996.
- Baur I. and Johnson C. A., Sorption of selenite and selenate to cement minerals. Environ. Sci. Technol. 37, 3442–3447,2003.
- Bethke C. M., Farrell B. and Sharifi M., The Geochemist's Workbench Release 15, GWB Reaction Modeling Guide., Champaign, Illinois,2021.
- Boyle-Wight E. J., Katz L. E. and Hayes K. F., Macroscopic studies of the effects of selenate and selenite on cobalt sorption to y-Al2O3. Environ. Sci. Technol. 36, 1212–1218,2002.
- Couture R. A. and Seitz M. G. Sorption of anions of iodine by iron oxides and kaolinite. Nucl. Chem. Waste Manag. 4, 301–306,1983.
- Cowan C. E., Zachara J. M. and Resch C. T. Solution ion effects on the surface exchange of selenite on calcite. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 2223–2234,1990.
- Davis J. A. and Leckie J. O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface.
  3. Adsorption of anions. J. Colloid Interface Sci. 74, 32–43. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002197978090168X,1980.
- Duc M., Lefèvre G. and Fédoroff M., Sorption of selenite ions on hematite. J. Colloid Interface Sci. 298, 556–563,2006.
- Duc M., Lefevre G., Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud J. C., Monteil-Rivera F., Dumonceau J. and Milonjic S. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. J. Environ. Radioact. 70, 61–72,2003.
- Elzinga E. J., Tang Y., McDonald J., DeSisto S. and Reeder R. J., Macroscopic and spectroscopic characterization of selenate, selenite, and chromate adsorption at the solid-water interface of y-Al2O3. J. Colloid Interface Sci. 340, 153–159. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.033,2009.
- Fukushi K., Miyashita S., Kasama T., Takahashi Y. and Morodome S. Superior removal of selenite by periclase during transformation to brucite under high-pH conditions. J. Hazard. Mater. Available at: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.107,2019.
- Ghosh M. M., Cox C. D. and Yuan-Pan J. R., Adsorption of selenium on hydrous alumina. Environ. Prog. 13, 79–88. Available at: https://doi.org/10.1002/ep.670130210,1994.
- Goldberg S. Macroscopic Experimental and Modeling Evaluation of Selenite and Selenate Adsorption Mechanisms on Gibbsite. Soil Sci. Soc. Am. J. 78, 473–479. Available at: https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/78/2/473,2014.
- Goldberg S., Modeling Selenite Adsorption Envelopes on Oxides, Clay Minerals, and Soils using the Triple Layer Model. Soil Sci. Soc. Am. J. 77, 64–71. Available at: https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/77/1/64,2013.

- Guo B., Xiong Y., Chen W., Saslow S. A., Kozai N., Ohnuki T., Dabo I. and Sasaki K. Spectroscopic and first-principles investigations of iodine species incorporation into ettringite: Implications for iodine migration in cement waste forms. J. Hazard. Mater. 389, 121880. Available at: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121880,2020.
- Hayes K. F., Papelis C. and Leckie J. O., Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. J. Colloid Interface Sci. 125, 717–726,1988.
- Iida Y., Tanaka T., Yamaguchi T. and Nakayama S., Sorption Behavior of Selenium(—II) on Rocks under Reducing Conditions. J. Nucl. Sci. Technol. 48, 279–291,2011.
- Iida Y., Yamaguchi T. and Tanaka T., Sorption behavior of hydroselenide (HSe-) onto ironcontaining minerals. J. Nucl. Sci. Technol. 51, 305–322. Available at: http://dx.doi.org/10.1080/00223131.2014.864457,2014.
- Ikeda Y., Sazarashi M., Tsuji M., Seki R. and Yoshikawa H., Adsorption of I Ions on Cinnabar for 129I Waste Management. Radiochim. Acta 65, 195–198. Available at: https://doi.org/10.1524/ract.1994.65.3.195,1994.
- Jang M., Pak S. and Kim M.-J., Comparison of adsorption characteristics of Se(IV) and Se(VI) onto hematite: effects of reaction time, initial concentration, pH, and ionic strength. Environ. Earth Sci. 74, 1169–1173,2015.
- Jo S.-E., Choi J.-W. and Choi S.-J., Synthesis of Silver-Impregnated Magnetite Mesoporous Silica Composites for Removing Iodide in Aqueous Solution. Toxics 9,2021.
- Jordan N., Foerstendorf H., Weiß S., Heim K., Schild D. and Brendler V., Sorption of selenium(VI) onto anatase: Macroscopic and microscopic characterization. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 1519–1530. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.012,2011.
- Jordan N., Franzen C., Lützenkirchen J., Foerstendorf H., Hering D., Weiss S., Heim K. and Brendler V., Adsorption of selenium(vi) onto nano transition alumina. Environ. Sci. Nano 5, 1661–1669. Available at: http://dx.doi.org/10.1039/C8EN00293B, 2018.
- Jordan N., Lomenech C., Marmier N., Giffaut E. and Ehrhardt J. J., Sorption of selenium(IV) onto magnetite in the presence of silicic acid. J. Colloid Interface Sci. 329, 17–23. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.052, 2009a.
- Jordan N., Marmier N., Lomenech C., Giffaut E. and Ehrhardt J. J., Competition between selenium (IV) and silicic acid on the hematite surface. Chemosphere 75, 129–134. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.018, 2009b.
- Jordan N., Müller K., Franzen C. and Brendler V. Temperature impact on the sorption of selenium(VI) onto anatase. J. Colloid Interface Sci. 390, 170–175. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.021, 2013.
- Jordan N., Ritter A., Scheinost A. C., Weiss S., Schild D. and Hübner R., Selenium(IV) Uptake by Maghemite (y-Fe2O3). Environ. Sci. Technol. 48, 1665–1674. Available at: https://doi.org/10.1021/es4045852, 2014.
- Li C., Wei Y., Wang X. and Yin X., Efficient and rapid adsorption of iodide ion from aqueous solution by porous silica spheres loaded with calcined Mg-Al layered double hydroxide. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 85, 193–200. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107018300658, 2018.
- Liu L., Liu W., Zhao X., Chen D., Cai R., Yang W., Komarneni S. and Yang D. Selective capture

of iodide from solutions by microrosette-like  $\delta$ -Bi2O3. ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 16082–16090, 2014.

- Liu P., Chen T. and Zheng J. guang, Removal of iodate from aqueous solution using diatomite/nano titanium dioxide composite as adsorbent. J. Radioanal. Nucl. Chem. 324, 1179–1188. Available at: https://doi.org/10.1007/s10967-020-07161-1, 2021.
- Liu S., Kang S., Wang H., Wang G., Zhao H. and Cai W., Nanosheets-built flowerlike micro/nanostructured Bi2O2.33 and its highly efficient iodine removal performances. Chem. Eng. J. 289, 219–230, 2016.
- Mandal S., Mayadevi S. and Kulkarni B. D., Adsorption of Aqueous Selenite [Se(IV)] Species on Synthetic Layered Double Hydroxide Materials. Ind. Eng. Chem. Res. 48, 7893–7898, 2009.
- Mao P., Liu Y., Jiao Y., Chen S. and Yang Y., Enhanced uptake of iodide on Ag@Cu2O nanoparticles. Chemosphere 164, 396–403, 2016.
- Missana T., Alonso U. and García-Gutiérrez M., Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays. J. Colloid Interface Sci. 334, 132–138. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.059, 2009a.
- Missana T., Alonso U., Scheinost A. C., Granizo N. and García-Gutiérrez M., Selenite retention by nanocrystalline magnetite: Role of adsorption, reduction and dissolution/co-precipitation processes. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 6205–6217, 2009b.
- Nagata T. and Fukushi K. Prediction of iodate adsorption and surface speciation on oxides by surface complexation modeling. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 6000–6013, 2010.
- Peak D., Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. J. Colloid Interface Sci. 303, 337–345,2006.
- Rietra R. P. J. J., Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H., Comparison of Selenate and Sulfate Adsorption on Goethite. J. Colloid Interface Sci. 240, 384–390. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979701976507, 2001.
- Stumm W., Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface., Wiley, 1987.
- Su C. and Suarez D. L., Selenate and Selenite Sorption on Iron Oxides : An Infrared and Electrophoretic Study. Soil Sci. Soc. Am. J. 64, 101–111, 2000.

Appendix III

ベントナイト通水試験及びセメントーベントナイト接触試験を対象とした 化学反応-物質輸送解析のパラメータ設定
# ベントナイト通水試験及びセメントーベントナイト接触試験を対象とした化学反応-物質輸送 解析のパラメータ設定

本文 4.1.1 「先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化」において実施した化学反応 -物質輸送連成モデルによる解析について、用いたパラメータを以下に示す。

### 1. ベントナイト通水試験

### 1.1 初期鉱物と二次鉱物の設定

ここで対象としたクニピア®-Fの初期鉱物組成は、小田・柴田(1999)に基づき、Na型モン モリロナイト98wt%、石英0.5wt%、カルサイト0.5wt%、可溶性塩1wt%(NaSO40.87%、NaCl 0.13%)とした。密度は試験に合わせて0.9gcm<sup>-3</sup>とした。また、二次鉱物にはアナルサイムと、 高アルカリ性条件で生成する可能性があるブルーサイトを与えた。

#### 1.2 液相組成

通水液及びクニピア初期間隙水の化学組成の計算を PHREEQC で行った。試験体はまず常温 で通水液で飽和され、その後 90℃まで昇温されたことを踏まえ、温度条件は 20℃とした。計算 に使用したモンモリロナイトのイオン交換選択係数は表 1.1 のように第 2 次取りまとめに採用さ れた小田・柴田(1999)の値とした。

	イオン交換反応選択係数 log K
2ZNa-Z2Ca	0.69
ZNa-ZK	0.42
$2$ ZNa- $Z_2$ Mg	0.67

表 1.1 モンモリロナイトのイオン交換選択係数

計算した結果を表 1.2 に示す。

	衣 1.2 過示次次のクービア 10% 100% 101%						
	通水液	クニピア(密度 0.9 g cm <sup>-3</sup> )					
	(0.3 mol L <sup>-1</sup> NaOH 溶液)	初期間隙水 i)					
pН	13.310	13.146					
元素濃度							
[mol kg <sup>-1</sup> ]							
Al	$1 \times 10^{-20}$	$1 \times 10^{-20}$					
С	$1 \times 10^{-20}$	$1 \times 10^{-20}$					
Са	$1 \times 10^{-20}$	$1 \times 10^{-20}$					
Cl	$1 \times 10^{-20}$	$3.027 \times 10^{-2}$					
Mg	1×10 <sup>-20</sup>	$1 \times 10^{-20}$					
Na	0.3	$4.963 \times 10^{-1}$					
S	1×10 <sup>-20</sup>	$8.221 \times 10^{-2}$					
Si	1×10 <sup>-20</sup>	$1 \times 10^{-20}$					

表 1.2 通水液及びクニピア初期間隙水の化学組成

i) 密度と鉱物組成から間隙率を計算し、その間隙を通水液で満たしたものとして計算。

# 1.3 解析設定

### 1.3.1 温度

解析時の温度は、初期は20℃とし、約3日間かけて徐々に90℃になる設定とした。

1.3.2 物質輸送特性

実行拡散係数 De [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]は、式(1)で計算した。

$$De = D_W \times \mathcal{E}^a \tag{1}$$

ここで、Dwは自由水中の拡散係数、eは間隙率[無次元]、aは媒体の種類に応じた係数である。 Dwの値は、90°Cにおける値(7.574×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>; Holz et al., 2000)とした。aは以下の式(2)で 計算した(Mihara and Sasaki, 2005)。

$$a = 2.22 \times fs^{0.13} + 1 \tag{2}$$

ここで、fs はベントナイト中のモンモリロナイト含有割合である。

透水係数 K (m s<sup>-1</sup>) は実験結果に基づき、以下の様に設定した(日本原子力研究開発機構, 2014)。

 $K = 3.05 \times 10^{-11}$  (0.2 年目まで)  $K = 2.29 \times 10^{-11} \times (t - 6.32 \times 10^{6}) + 3.05 \times 10^{-11}$  (0.2 年目以降) (3)

ここで、tは経過時間[s]である。

### 1.3.3 鉱物の溶解・生成反応速度

鉱物の溶解・生成反応は、アナルサイム以外は瞬時平衡とした。アナルサイムについては 2.4.3(1)、2.4.3(6)に後述する式、パラメータ、比表面積を設定した。

# 2. セメントーベントナイト接触試験

# 2.1 鉱物設定

### 2.1.1 緩衝材

緩衝材としては、クニゲル V1 を、ケイ砂を混合せずにそのまま使用することを想定した。その初期鉱物組成は、TRU 廃棄物処分技術検討書 -第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005:以下「第2次取りまとめ」とする)における設定を基本としつつ、モンモリロナイト含有量の実測値及び不純物も考慮して表 2.1 のように設定した。

	A. 第2次取	C. モンモリロナイ	D. 圧縮後の体	E. mol 質量 iv)	F. mol 体積 <sup>iv)</sup>
	りまとめの重	ト量更新値i)及び不	積当たり重量	[g mol <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
	量比[Wt%]	純物量 <sup>ii)</sup> を踏まえた	(=C/100×1.37)		
		重量比 <sup>iii)</sup> [Wt%]	[g cm <sup>-3</sup> ]		
Montmor	48	60 <sup>i)</sup>	$8.220 \times 10^{-1}$	367.0170	135.843
Calcite	2.4	1.828	$2.505 \times 10^{-2}$	100.0872	36.934
Chalcedony	38	28.95	$3.966 \times 10^{-1}$	60.0843	22.688
Quartz	0.6	0.4571	$6.262 \times 10^{-3}$	60.0843	22.688
Albite	2.35	1.790	$2.453 \times 10^{-2}$	262.2230	100.250
Anorthite	2.35	1.790	$2.453 \times 10^{-2}$	278.2072	100.790
Dolomite	2.4	1.828	$2.505 \times 10^{-2}$	184.4014	64.365
Analcime	3.3	2.514	$3.444 \times 10^{-2}$	220.1539	97.100
Pyrite <sup>ix)</sup>	0.6	0.4571	6.262×10 <sup>-3</sup>	119.9790	23.940
NaCl	-	$0.0011^{ii}$	$1.507 \times 10^{-5}$	58.4428	27.015
KCl	-	0.0044 <sup>ii)</sup>	$6.028 \times 10^{-5}$	74.5510	37.524
$CaSO_4$	-	$0.38^{\mathrm{ii}}$	$5.206 \times 10^{-3}$	136.1356	45.933
Porosity	-	-	-	-	-
Total	100	100	1.37	-	-

### 表 2.1 Kunigel V1の初期鉱物組成(1/2)

	•		
G. 各鉱物 Vol%	H. 単位体積当たり鉱	I. 間隙水と平衡後	J. 平衡後の Vol%
(=D/E×F×100)	物量(=D/E×106)	の単位体積当たり鉱	(=G×I/H×100)vii)
[Vol%]	[mol m <sup>-3</sup> ]	物量 <sup>vi)</sup> [mol m <sup>-3</sup> ]	[Vol%]
30.42	2240	2240	30.42
0.9243	250.3	246.5	0.9104
14.98	6601	6601	14.98
0.2365	104.2	104.2	0.2365
0.9377	93.53	93.53	0.9377
0.8886	88.16	88.16	0.8886
0.8743	135.8	135.8	0.8743
1.519	156.4	156.4	1.519
0.1250	52.19	52.19	0.1250
$6.966 \times 10^{-4}$	0.2579	0	0
3.034×10 <sup>-3</sup>	0.8086	0	0
0.1757	38.24	0	0
48.91 <sup>v)</sup>	-	-	49.11 <sup>v)</sup>
100.00	-	-	100.00
	G. 各鉱物 Vol% (=D/E×F×100) [Vol%] 30.42 0.9243 14.98 0.2365 0.9377 0.8886 0.8743 1.519 0.1250 6.966×10 <sup>-4</sup> 3.034×10 <sup>-3</sup> 0.1757 48.91 $^{\circ}$ 100.00	G. 各鉱物 Vol%H. 単位体積当たり鉱 $(=D/E \times F \times 100)$ 物量(=D/E \times 10^6) $[Vol%]$ $[mol m^{-3}]$ $30.42$ $2240$ $0.9243$ $250.3$ $14.98$ $6601$ $0.2365$ $104.2$ $0.9377$ $93.53$ $0.8886$ $88.16$ $0.8743$ $135.8$ $1.519$ $156.4$ $0.1250$ $52.19$ $6.966 \times 10^{-4}$ $0.2579$ $3.034 \times 10^{-3}$ $0.8086$ $0.1757$ $38.24$ $48.91v^{)}$ - $100.00$ -	G. 各鉱物 Vol%H. 単位体積当たり鉱 (=D/E×F×100)I. 間隙水と平衡後 の単位体積当たり鉱 ( $\nabla l\%$ ][Vol%][mol m <sup>-3</sup> ]勿単位体積当たり鉱 物量 $vi$ [mol m <sup>-3</sup> ] $30.42$ 22402240 $0.9243$ 250.3246.514.9866016601 $0.2365$ 104.2104.2 $0.9377$ 93.5393.53 $0.8886$ 88.1688.16 $0.8743$ 135.8135.8 $1.519$ 156.4156.4 $0.1250$ 52.1952.19 $6.966 \times 10^{-4}$ 0.25790 $3.034 \times 10^{-3}$ 0.80860 $0.1757$ 38.240 $48.91^{vi}$ $100.00$

表 2.1 Kunigel V1 の初期鉱物組成(2/2)

i) 接触試験で用いた Kunigel V1 のメチレンブルー吸着量実測値 84 mmol/100g をモンモリロナイト のメチレンブルー吸着量 140 mmol/100g(Komine et al., 2020)で除して計算。

ii) Ochs et al. (1999) の値。

iii) モンモリロナイト、不純物以外の鉱物は Total が 100%になるよう均等に減少させた。

iv) PHREEQC20.dat (v1.2) の値。

v) Porosity については [100 - 鉱物合計] で計算した。

vi) 間隙体積相当量の純水と H の鉱物量との平衡計算を PHREEQC によって行った結果。Calcite、 Chalcedony、NaCl、KCl、CaSO4以外の鉱物は反応しないものとして計算した。小田・柴田(1999) に基づき、モンモリロナイトによるイオン交換と表面酸・塩基解離反応を考慮した。ここに示した 値を CABARET による化学反応-物質輸送連成解析に使用した。有効数字が 4 桁未満の数値も あるが、計算途中であるためそれらの数値についても4 桁までの値を使用した。

vii) 厳密にいえば不純物と Calcite の溶出による間隙増加後の再平衡計算が必要になるが、間隙の増加 はわずかであるため、ここでは実施していない。

viii) Pyrite は CABARET では不活性として扱った。

2.1.2 セメント

セメントの種類として HFSC と OPC を設定した。それらの初期鉱物組成および初期間隙水化 学組成は、以下のように決定した。

未水和 HFSC の鉱物組成については原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究 開発機構(2019)で使用された値をそのまま用いた(表 2.2)。未水和 OPC の鉱物組成は、OPC クリンカーの化学組成から、ノルム計算(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力 研究開発機構, 2019)によって算出した。計算に用いた化学組成は、表 2.3 に示した実測値(平 成 30 年度に本事業において取得)とした。

	mol kg <sup>-1</sup>
Anhydrite	0.08263
C2S_beta	0.5198
СЗА	0.1388
C3S	0.9162
C4AF	0.06914
Calcite	0.03318
Corundum	0.01354
FA_glass	0.02548
FA_glass (unreacted)	0.255
Graphite	0.9949
Hematite	0.02205
K2O(s)	0.02807
K2SO4(s)	0.01758
Lime	0.01569
Mullite	0.1700
Na2O(s)	0.01697
Na2SO4(s)	0.007551
Periclase	0.2317
Quartz	0.4962
SiO2(am)	2.576
SiO2(am) (unreacted)	0.5128
SO3_beta	0.0002498
Total mass (kg)	0.9831

表 2.2 未水和 HFSC の鉱物組成

	wt.%
${ m SiO}_2$	21.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.01
CaO	64.74
MgO	1.53
$SO_3$	2.14
Na <sub>2</sub> O	0.25
K <sub>2</sub> O	0.51
$\mathrm{CO}_2$	0.36
Others	0.90
Total	100.00

表 2.3 OPC クリンカーの化学組成

表 2.3 の値から算出された未水和 OPC の鉱物組成を表 2.4 に示す。

	mol kg <sup>-1</sup>
Anhydrite	0.2004
C2S_beta	1.092
C3A	0.3352
C3S	2.439
C4AF	0.1885
Calcite	0.08180
$K_2O(s)$	0.005414
$K_2SO_4(s)$	0.04873
$Na_2O(s)$	0.02218
$Na_2SO_4(s)$	0.01815
Periclase	0.3796

表 2.4 未水和 OPC の鉱物組成

\*ここに示した4桁の値をPHREEQC による水和計算に使用した。実際の有 効数字は4桁未満である。

上記のクリンカー鉱物組成を用いて、原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究 開発機構 (2019) で説明されている平成 30 年度版セメント水和反応モデルに従って、PHREEQC による水和計算をおこなった。熱力学データベースには PHREEQC20.dat (v1.2) を使用した。 計算の際、水/固体重量比は HFSC、OPC ともに水 0.5 kg:セメント1 kg とした。また、水和中 の温度は試験に合わせて 20℃とした。Na 及び K の C-(A-)S-H ゲル/水分配係数については、可 溶性塩の扱い等を再検討し、HFSC では、 $K_d$ , K = 11、 $K_d$ , Na = 3.9、OPC では  $K_d$ , K = 0.55、  $K_d$ , Na = 0.38 とした。HFSC については平成 29 年度版モデルでも計算を行った。求められた HFSC の初期水和物組成を表 2.5 と表 2.6 に、OPC の初期水和物組成を表 2.7 に示す。今後、 C(095)A(01)SH は Ca/(Al+Si)=0.95、Al/Si=0.1 の C-A-S-H ゲル、C(09)A(01)SH は Ca/(Al+Si)=0.9、 Al/Si=0.1 の C-A-S-H ゲルを示す。C-S-H ゲルについては表 2.14 で後述するように Ca/Si=1.65 の場合は CSH165 等と記載する。

	A.水和後 モ ル 数 [mol]	B.モル体積 <sup>i)</sup> [cc mol-1]	C.体積 (A×B)[cc]	D.体積当た りモル数 <sup>iii)</sup> (A/ΣC×106) [mol m-3]	E.体積分率 (C/ΣC×100) [%]
間隙			305.1 <sup>ii)</sup>		36.79
鉱物名					
C(095)A(01)SH	2.510	73.3	184.0	3026	22.18
C(090)A(01)SH	1.666	71.6	119.3	2009	14.38
CSH095	0.1400	59.657	8.352	168.8	1.007
Brucite	0.2459	24.630	6.057	296.5	0.7302
Ettringite_Al	0.03449	706.200	24.36	41.58	2.937
Calcite	0.03318	36.934	1.225	40.00	0.1477
Graphite <sup>iv)</sup>	0.9949	5.298	5.271	1199	0.6355
SiO2(am) <sup>iv)</sup>	0.5128	29.000	14.87	618.2	1.793
Quartz <sup>iv)</sup>	0.4962	22.688	11.26	598.2	1.357
FA_glass_H24 iv)	0.2546	478.500	121.8	306.9	14.68
Mullite <sup>iv)</sup>	0.1697	134.550	22.83	204.6	2.753
Fe(OH)3(mic) <sup>iv)</sup>	0.1476	26.987	3.983	178.0	0.4802
Hematite <sup>iv)</sup>	0.02205	30.274	0.6675	26.58	0.08048
Corundum <sup>iv)</sup>	0.01354	25.575	0.3463	16.32	0.04175

表 2.5 平成 30 年度版セメント水和反応モデルによる HFSC の初期水和物組成

i) PHREEQC20.dat (v1.2) の値。C(095)A(01)SH、C(09)A(01)SH については構造が類似 している C-S-H ゲルの mol 体積から Helgeson et al. (1978)の手法で推定。

ii) 間隙体積は残存した水の体積とした。

iii)CABARET による化学反応-物質輸送連成解析に使用した4桁の値。実際の有効数字は4 桁未満。

iv) CABARET による化学反応・物質輸送連成解析では不活性として扱った。

	A.水和後 モル数 [mol]	B.モル体積 <sup>i)</sup> [cc mol-1]	C.体積 (A×B)[cc]	D.体積当た りモル数 <sup>iii)</sup> (A/ΣC×106) [mol m <sup>-3</sup> ]	E.体積分率 (C/ΣC×100) [%]
間隙			348.7 <sup>ii)</sup>		41.70
鉱物名					
CSH090	1.213	58.388	70.82	1449	8.463
CSH095	2.963	59.657	176.8	3540	21.12
Brucite	0.04677	24.630	1.152	55.88	0.1376
Ettringite_Al	0.03598	706.200	25.41	42.99	3.036
Katoite_AlSi08	0.1739	142.236	24.73	207.8	2.955
Hydrotalcite_M6Ac	0.03318	229.862	7.627	39.65	0.9113
Graphite <sup>iv)</sup>	0.9949	5.298	5.271	1189	0.6298
SiO2(am) <sup>iv)</sup>	0.5128	29.000	14.87	612.7	1.777
Quartz <sup>iv)</sup>	0.4962	22.688	11.26	592.9	1.345
FA_glass_H24	0.2546	478.500	121.8	304.2	14.55
Mullite <sup>iv)</sup>	0.1700	134.550	22.87	203.1	2.733
Fe(OH)3(mic)	0.1476	26.987	3.983	176.4	0.4760
Hematite <sup>iv)</sup>	0.02205	30.274	0.6675	26.35	0.07976
Corundum <sup>iv)</sup>	0.01354	25.575	0.3463	16.18	0.04138

表 2.6 平成 29 年度版セメント水和反応モデルによる HFSC の初期水和物組成

i) PHREEQC20.dat (v1.2) の値。

ii) 間隙体積は残存した水の体積とした。

iii) CABARET による化学反応-物質輸送連成解析に使用した4桁の値。実際の有効数字は4桁 未満。

iv) CABARET による化学反応-物質輸送連成解析では不活性として扱った。

	A.水和後モ	B.モル体積 v)	C.体積	D. 体積当た	E 体積分率
	ル数[mol]	[cc mol <sup>-1</sup> ]	$(A \times B)[cc]$	りモル数 vii)	(C / ΣC×100)
				(A/ΣC×10 <sup>6</sup> )	[%]
				[mol m <sup>-3</sup> ]	
間隙			$190.3^{\mathrm{vi}}$		25.88
鉱物名					
Portlandite	3.723	33.060	123.1	5061	16.73
CSH165	3.233	77.406	250.3	4395	34.02
Katoite_AlSi08	0.1748	142.236	24.86	237.6	3.380
Katoite_FeSi084	0.1885	148.800	28.05	256.3	3.813
Brucite	0.3796	24.630	9.350	516.1	1.271
Monosulfate_Al	0.2671	330.584	88.30	363.1	12.00
Monocarbonate_Al	0.0818	260.774	21.33	111.2	2.900
計					100.00

# 表 2.7 OPC の初期水和物組成

v) PHREEQC20.dat (v1.2)の値。

vi)間隙体積は残存した水の体積とした。

vii) CABARET による化学反応・物質輸送連成解析に使用した4桁の値。実際の有効数字は4桁 未満。

# 2.2 二次鉱物の設定

. . . .

二次鉱物は、小田らの報告(2005)に基づいて表 2.8 のように設定した。

# 表 2.8 二次鉱物の設定

鉱物名
CSH (165–085), Katoite-Al, Stratlingite-Al, Ettringite-Al, Hemicarbonate-Al,
Friedel Salt-Al, Gypsum, Hydrotalcite M6Ac

### 2.3 初期間隙水設定

緩衝材、セメントの初期鉱物組成、間隙水、接触液の化学組成の計算を PHREEQC で行った。 計算に使用したモンモリロナイトのイオン交換選択係数は表 1.1 と同様とした。モンモリロナイ ト表面の酸・塩基解離反応については、反応比表面積 29 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、表面サイト密度 6.478×10<sup>-5</sup> mol g<sup>-1</sup>、解離定数 K(-)=10<sup>-7.92</sup>、解離定数 K(+)=10<sup>5.67</sup>を与えた(小田・柴田, 1999)。間隙水、接 触液の初期化学組成の計算結果を表 2.9 に示す。

	Kunigel water <sup>i)</sup>	HFCS water	HFCS water	OPC water	0.2M NaOH
		(H30 モデル)	(H29 モデル)		& 0.2M KOH
pН	7.312	11.881	11.499	13.585	13.597
元素濃度					
[mol kg <sup>-1</sup> ]					
Al	3×10 <sup>-8 ii)</sup>	$2.204 \times 10^{-6}$	$1.466 \times 10^{-3}$	$1.469 \times 10^{-4}$	1×10 <sup>-20 ii)</sup>
С	$7.867 \times 10^{-3}$	$1.641 \times 10^{-5}$	3.113×10 <sup>-7</sup>	$3.866 \times 10^{-5}$	1×10 <sup>-20 ii)</sup>
Са	$4.294 \times 10^{-3}$	$2.627 \times 10^{-3}$	4.586×10 <sup>-3</sup>	$1.039 \times 10^{-3}$	1×10 <sup>-20 ii)</sup>
Cl	$2.184 \times 10^{-3}$	1×10 <sup>-20 ii)</sup>	1×10 <sup>-20 ii)</sup>	$2.631 \times 10^{-15}$	1×10 <sup>-20 ii)</sup>
Fe	1×10 <sup>-20 ii)</sup>	8.287×10 <sup>-8</sup>	$3.654 \times 10^{-8}$	$5.806 \times 10^{-8}$	1×10 <sup>-20 ii)</sup>
K	$5.056 \times 10^{-4}$	$1.219 \times 10^{-2}$	6.191×10-2	$2.046 \times 10^{-1}$	0.2025
Mg	$1.437 \times 10^{-4}$	$2.436 \times 10^{-6}$	$1.092 \times 10^{-4}$	$1.512 \times 10^{-8}$	1×10 <sup>-20 ii)</sup>
Na	$1.652 \times 10^{-1}$	$1.909 \times 10^{-2}$	6.276×10 <sup>-2</sup>	1.901×10 <sup>-1</sup>	0.2025
S	$7.831 \times 10^{-2}$	$1.487 \times 10^{-2}$	$2.331 \times 10^{-4}$	1.196×10-3	1×10 <sup>-20 ii)</sup>
Si	$2.504 \times 10^{-4}$	$2.400 \times 10^{-4}$	$4.451 \times 10^{-4}$	$1.250 \times 10^{-4}$	1×10 <sup>-20 ii)</sup>

表 2.9 初期間隙水組成として入力した値

i) クニゲル側保水槽は純水とし、pH は 7.081 とした(PHREEQC による 20℃での計算結果)
 ii) 実際は 0 であるが計算を補助するために与えた値。

### 2.4 解析設定

# 2.4.1 モンモリロナイトのイオン交換と酸・塩基解離反応

イオン交換と表面酸・塩基解離反応に関するパラメータは 2.3 の初期間隙水設定時と同様とした。表面酸・塩基解離反応は令和 2 年度までは CABARET による化学反応-物質輸送連成解析の際は考慮されていなかったが、令和 3 年度からは考慮することとした。

#### 2.4.2 物質輸送特性

実行拡散係数 De [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]は、1.3 と同様に式(1)で計算した。

$$De = D_W \times \mathcal{E}^a \tag{1}$$

ここで、Dwは自由水中の拡散係数 $[m^2 s^{-1}]$ 、eは間隙率[無次元]、aは媒体の種類に応じた係数である。平成 31 年度までは HTO 用のパラメータを使用していたが、HFSC では塩化物イオンについてのみ a の値が取得されているため、令和 2 年度からはベントナイト及び OPC でも塩化物 イオン用のパラメータを使用することとした。Dwの値は、Mills and Lobo (1989) に記載され た塩化物イオンの拡散係数のアレニウスプロットから、20℃では 1.8×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>、50℃では 3.3×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>、80℃では 5.6×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>とした。aについては、緩衝材の場合はベントナイト中 のモンモリロナイト含有割合 fsを用いた以下の式(2) で計算した(Mihara and Sasaki, 2005: 1.3と同様)。

$$a = 2.22 \times fs^{0.13} + 1 \tag{2}$$

OPC の場合、a = 4.3 (Walker, 2016)、HFSC の場合は a = 5.84 (三原・鳥居, 2009) とした。

#### 2.4.3 鉱物の溶解・生成反応速度データ

鉱物の溶解・生成反応速度データについては、基本的には日本原子力研究開発機構(2014)の データセットを用いた。

(1) 一般鉱物の反応速度

一般的な鉱物の反応速度式は(4)式で表した(日本原子力研究開発機構, 2015)。

$$r = A \cdot \left[ k_{\rm n} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\rm n}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} + k_{\rm b} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\rm b}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot a_{\rm H+}^{n} \right] \cdot \left[ 1 - \exp\left\{ m \cdot \left( \frac{\Delta G_{\rm r}}{RT} \right)^p \right\} \right]$$
(4)

ここで、rは反応速度[mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>]、 $k_n$ および $k_h$ は中性領域およびアルカリ性領域での単位比表 面積当たりの反応速度定数[mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]、Aは単位体積当たりの反応表面積[m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>]、 $e_n$ および $e_h$ は中性領域およびアルカリ性領域でのみかけの活性化エネルギー[J mol<sup>-1</sup>]、Rは気体定数[J mol<sup>-1</sup> <sup>1</sup> K<sup>-1</sup>]、Tおよび $T_0$ は絶対温度および 25℃における絶対温度[K]、 $a_{H+}$ は H+イオン活量[無単位]、  $\Delta G_r$ は反応のギブス自由エネルギー[J mol<sup>-1</sup>]、nは pH 依存性についてのパラメータ[無単位]、m、 pは飽和に近い状態で飽和度の影響が非線形関数となる場合(Nagy and Lasaga, 1992; Cama et al., 2000;小田ら, 2013)のパラメータ[無単位]を表す。また、ギブス自由エネルギー $\Delta G_r$ は(5) 式で表される。

$$\Delta G_{\rm r} = RT \cdot \ln\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) \tag{5}$$

ここで、*IAP* は反応の化学量論に応じた溶存化学種の活量積[無単位]、*Ksp* は溶解度定数[無単位]を表す。さらに、一部の鉱物においてパラメータ m は(6) 式で表される(小田ら, 2013)。

 $m = 10^{4.75 \times \log(T) - 0.27 \times pH - 13.39}$ (6)

なお、m=p=1の場合、(3)式は飽和指数 SI を用いて、(7)式とも表される

$$r = A \cdot \left[ k_{\rm n} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\rm n}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} + k_{\rm b} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\rm b}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot a_{\rm H+}{}^n \right] \cdot \left[ 1 - 10^{SI} \right]$$
(7)

表 2.10 に、各鉱物の、(4) 式を用いる場合の反応速度式中の定数を示す。なお、反応表面積(式中の *A*) については別途記述する。また、C-S-H ゲルをはじめとした、反応速度が温度、pH に 依存しないと仮定した鉱物については後述する。

	$\text{Log } k_{n^{i}}$	$\mathrm{Log} \; k_{\mathrm{b}^{\mathrm{i})}}$	en	eb	n	m	р	Ref
			[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]				
Albite	-12.4	-16.3	56.6	34.8	-0.5	(5) 式	3	ii),iii),iv)
Anorthite	-12.4	-16.3	56.6	34.8	-0.5	(5) 式	3	ii),iii),iv)
Analcime		-11.41		77.1	0	1	1	ii),v)
Chalcedony		-14.51		108.4	-0.52	1	1	ii),vi),vii)
Brucite	-8.24		42.0			1	1	viii)
Hydrotalcite_M6Ac	-8.24		42.0			1	1	viii)

表 2.10 一般的鉱物の反応速度式中の定数

i) k の単位は[mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]; ii) 日本原子力研究開発機構, 2014; iii) Knaus and Wolery, 1986; iv)小田ら, 2013; v) Wilkin and Barnes, 2000; vi) Plettick et al., 1994; vii) & の値は Quartz の値 (Knaus and Wolery, 1988) を暫定的に使用; viii) Palandri and Kharaka, 2004

## (2) モンモリロナイトの反応速度式

モンモリロナイトの反応速度式は各イオン型共通で(8)式を用いる。

$$r = A \cdot \left[ k_{\rm b} \cdot a_{\rm H+}{}^n \cdot \exp\left(\frac{-e_{\rm b}}{RT}\right) \right] \cdot \left[ 1 - \exp\left\{ m \cdot \left(\frac{\Delta G_{\rm r}}{RT}\right)^p \right\} \right]$$
(8)

表 2.11 にモンモリロナイトの反応速度式中の定数を示す。

### 表 2.11 モンモリロナイトの反応速度式中の定数

	$\text{Log}(k_{\text{b}} \times a_{\text{H}^+})$	$e_{\rm b}  [{ m kJ \ mol^{-1}}]$	m	p	Ref.
Montmorillonite	0.212×pH-6.40	38.7	(6) 式	3	i)
	I		(-)	-	,

i)小田ら、2013。 kの単位は[mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

# (3) 炭酸を含む鉱物の反応速度式

Calcite

炭酸を含む鉱物は CO<sub>2</sub>分圧 *Pco<sub>2</sub>*を用いて(9) 式で表される(Palandri and Kharaka, 2004; 酸性項は省略)。

$$r = A \cdot \left[ k_{\rm n} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\rm n}}{T} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} + k_{\rm b} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\rm b}}{T} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot P_{CO_2}^{\ n} \right] \cdot \left[ 1 - \exp\left\{ m \cdot \left( \frac{\Delta G_{\rm r}}{RT} \right)^p \right\} \right]$$
(9)

表 2.12 に各鉱物に対応するこれらの定数・パラメータの値を示す。

-3.48

-5.11

$\text{Log } k_n$	$\mathrm{Log}\;k_{\mathrm{b}}$	<i>e</i> n	€b	п	т	р	Ref.
		[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]				

35.4

34.8

1

0.5

1

1

i),ii)

i).ii)

1

1

表 2.12 炭酸を含む鉱物の反応速度式中の定数

i)日本原子力研究開発機構, 2014; ii) Palandri and Kharaka, 2004。

23.5

52.2

kの単位は[mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

Dolomite -7.53

-5.81

### (4) 石英の反応速度式

石英の反応速度は Al(OH)<sub>4</sub>-の反応抑制を考慮して(10) 式で表される(日本原子力研究開発機構, 2014; Bickmore et al., 2006; 酸性項は省略)。

$$r = A \cdot (1 - S) \cdot k_{\rm b} \cdot \exp\left\{\frac{-e_{\rm b}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \cdot a_{\rm H+}{}^n \cdot \left[1 - \exp\left\{m \cdot \left(\frac{\Delta G_{\rm r}}{RT}\right)^p\right\}\right]$$
(10)

ここで、SはAl(OH)4-の物質量[Al(OH)4-][mol kg-1]を用いて(11)式で表される。

$$S = \frac{(-3000 \cdot pH + 39700) \cdot [Al(OH)_4^{-}]}{1 + (-3000 \cdot pH + 39700) \cdot [Al(OH)_4^{-}]} \cdot (-0.196 \cdot pH + 2.94)$$
(11)

ここで、(-3000·pH+39700)は Al(OH)<sub>4</sub>-濃度当たりの石英表面の被覆割合[kg mol<sup>-1</sup>]、 (-0.196·pH+2.94)は被覆割合の最大値[無単位]である。Al(OH)<sub>4</sub>-濃度が増加するほどSは最大値 に近づき、減少するほど0に近づくことを表現している。

石英に関するパラメータは表 2.13 のようにまとめられる。

表 2.13 石英の反応速度式中の定数

	$\mathrm{Log}\ k_{\mathrm{b}}$	е́ь	п	m	р	Ref.
		$[kJ mol^{-1}]$				
Quartz	-14.14	8.66  imes	-0.3	1	1	i)
		pH+16.17				
		(上限 100)				

i)日本原子力研究開発機構, 2014。 kの単位は[mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

# (5) 反応速度が温度、pHに依存しないと仮定した鉱物の反応速度式

これらの鉱物の場合、(11)式をさらに簡略化した形式になり、反応速度は以下のように表される。

$$r = A \cdot k \cdot (1 - 10^{SI}) \tag{12}$$

原子力機構の熱力学データベースでは C-S-H ゲルは Ca/Si 比 0.55-1.65 (0.1 刻み)の離散化モ デルで表現されている(Walker et al. 2016)。反応速度定数については、Trapote-Barreira et al. (2014)によって提案された Ca/Si 比依存式を用いて計算した(表 2.14)。また表 2.15 に反応速 度が温度、pH に依存しないものと仮定したその他の鉱物の反応速度定数を示す。新たに加えた Katoite-FeSi084 については暫定的に Katoite-Al と同じ式・値とした。また、C-A-S-H ゲルにつ いては暫定的に CSH100 と同じ式・値とした。

本解析における鉱物名	Ca/Si 比	Log k
CSH165	1.65	-8.44
CSH155	1.55	-8.50
CSH145	1.45	-8.65
CSH135	1.35	-9.19
CSH125	1.25	-9.97
CSH115	1.15	-10.66
CSH105	1.05	-10.96
CSH100	1.00	-10.94
CSH095	0.95	-10.86
CSH090	0.90	-10.79
CSH085	0.95	-10.87

表 2.14 C-S-H ゲルの反応速度定数

表 2.15	(12)	式を用いる場合の反応速度定数

	$\mathrm{Log}\;k^{\mathrm{i})}$	根拠 <sup>ì)</sup>
Portlandite	-6	C-S-H ゲルより溶解が早いため
C(095)A(01)SH	-10.94	CSH100 と同じ
C(090)A(01)SH	-10.94	CSH100 と同じ
Ettringite-Al	-10.94	CSH100 と同じ
Monosulfate-Al	-10.94	Ettringite と同じ
Monocarbonate-Al	-10.94	Ettringite と同じ
Hemicarbonate-Al	-10.94	Ettringite と同じ
Katoite-Al	-10.94	CSH100 と同じ
Katoite-AlSi080	-10.94	CSH100 と同じ
Katoite-FeSi084	-10.94	CSH100 と同じ
Stratlingite	-10.94	CSH100 と同じ
Friedel_Salt	-10.94	Ettringite と同じ
Gypsum	-2.79	Palandri and Kharaka(2004)より

i) kの単位は mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>。根拠は日本原子力研究開発機構(2018)と同様。

# (6) 鉱物の比表面積

鉱物の比表面積は、間隙率の減少に伴って鉱物と間隙水の接する面積を減らす効果を入れるため、以下の式(13)に従って入力するものとする。

$$A = A_0 \left(\frac{n}{n_0}\right)^{2/3} \tag{13}$$

ここで $A_0$ は初期の比表面積(表 2.16)、nは現在の間隙率、 $n_0$ は初期の間隙率である。C-S-H ゲルについては、式(13)を適用せずに比表面積の設定値をそのまま用いて  $A=A_0$ とする。モンモリロナイトについては、溶解に伴う結晶端面比表面積の時間変化を表した経験式(14)を与えた(Oda et al., 2014)。

$$A = A_0 \left(\frac{M}{M_0}\right)^{-0.59} \tag{14}$$

ここで、Mは現在のモンモリロナイト濃度、Moは初期のモンモリロナイト濃度である。

鉱物名	比表面積i)	鉱物名	比表面積
	$[m^2 g^{-1}]$		$[m^2 g^{-1}]$
Albite	10	Dolomite	10
Analcime	10	Ettringite_Al	9.8
Anorthite	10	Friedel_Salt_Al	9.8
Brucite	10	Gypsum	10
Calcite	10	Hemicarbonate_Al	9.8
Chalcedony	0.23		
Clinoptilolite (全型)	10	Hydrotalcite_M6Ac	11.94
CSH085	327	Kotoite (全型)	10
CSH090	318		
CSH095	309	Monocarbonate_Al	9.8
CSH100	300	Monosulfate_Al	9.8
CSH105	290	Montmorillonite (全型)	2.45
CSH115	272		
CSH125	254	Portlandite	10.44
CSH135	235	Quartz	0.1
CSH145	217	Stratlingite_Al	10
CSH155	199		
CSH165	180		
C(0.95)A(0.10)SH	300 <sup>ii)</sup>		
C(0.90)A(0.10)SH	300 <sup>ii)</sup>		

表 2.16 鉱物の初期比表面積

i)日本原子力研究開発機構(2018)の値を使用した。C·S·H ゲルについては、 平成 31 年度、令和 2 年度の本事業報告書では根拠となる文献の違いから異な る値を用いていた(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究 開発機構,2020;2021)が、再検討の結果、令和 3 年度は日本原子力研究開発 機構(2018)の値をそのまま用いた; ii)暫定的に CSH100 と同じ値とした。 参考文献

- Bickmore, B. R., Nagy, K. L., Gray, A. K., and Brinkerhoff, A. R., The effect of Al(OH)<sub>4</sub>- on the dissolution rate of quartz. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 290-305, 2006.
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., and Lasaga, C. A., Smectite dissolution kinetics at 80 °C and pH 8.8. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 2701-2717, 2000.
- 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 分研究開発取りまとめ-JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発報告書 2019.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発報告書, 2020.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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, 2021.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., and Bird, D.K., Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. American Journal of Science, 278a, 1-229, 1978.
- Holz, M., Heil, S. R., and Sacco, A., Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate <sup>1</sup>H NMR PFG measurements. Physical Chemistry Chemical Physics, 2, 4740-4742, 2000.
- Knauss, K. G., and Wolery, T. J., Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25 °C and 70 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50, 2481-2497, 1986.
- Knauss, K. G., and Wolery, T. J., The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 43-53, 1988.
- Komine, H., Scale-model test for disposal pit of high-level radioactive waste and theoretical evaluation of self-sealing of bentonite-based buffers, Canadian Geotechnical Journal, vol.57, pp.608-615, 2020.
- Mihara, M., and Sasaki, R., Radio-nuclides Migration Datasets (RAMDA) on cement, bentonite and rock for the performance assessment of TRU waste repository in Japan, JNC TN8400 2005-027, 2005.
- 三原守弘,鳥居和之,低アルカリ性セメント硬化体の間隙構造と塩化物イオンの見掛けの拡散係 数に関する研究. JAEA-research 2008-109, 2009.
- Mills, R., and Lobo, V. M. M., Self-diffusion in electrolyte solutions, vol.36 of physical sciences data, 364p, 1989.
- Nagy, K. L., and Lasaga, A. C., Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80 °C and pH 3: The dependence on solution saturation state. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, 3093-3111, 1992.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 25 年度 地層処分技術調査等事業セメント材料影響評価技術高度 化開発報告書, 2014
- 日本原子力研究開発機構,平成26年度地層処分技術調査等事業セメント材料影響評価技術高度 化開発報告書,2015

- 日本原子力研究開発機構,平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発 事業 処分システム評価確証技術開発報告書, 2018.
- Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M., and Yui, M., Bentonite porewater chemistry, JNC TN8400 99-075, 142p, 1999.
- 小田治恵, 柴田雅博, ベントナイト・水相互作用の実験とモデル化, JNC TN8400 99-032, 1999.
- Oda, C., Walker, C., Chino, D., Ichige, S., Honda, A., Sato, T., and Yoneda, T., Namontmorillonite dissolution rate determined by varying the Gibbs free energy of reaction in a dispersed system and its application to a coagulated system in 0.3 M NaOH solution at 70 °C. Applied Clay Science, 93, 62-71, 2014.
- 小田治恵, 佐々木良一, Savage, D., Arthur, R.C., 本田明, 緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ、 JNC TN8400 2005-020, 2005.
- 小田治恵,本田明,高瀬博康,小曽根健嗣,佐々木良一,山口耕平,佐藤努,セメント系材料由来 のアルカリ性条件における緩衝材の鉱物学的変遷シナリオに基づく化学反応・物質移動連成解 析.粘土科学, 51, 34-49, 2013.
- Palandri, J. L., and Kharaka, Y. K., A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. US Geological Survey Open-File Report 2004-1068, 2004.
- Plettinck, S., Chou, L., and Wollast, R., Kinetics and mechanisms of dissolution of silica at room temperature and pressure. Mineralogical Magazine, 58A, 728-729, 1994.
- Trapote-Barreira, A., Cama, J. and Soler, M., Dissolution kinetics of C–S–H gel: Flow-through experiments. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, vol.70, pp.17-31, 2014.
- Walker, S., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A., Calcium silicate hydrate (CSH) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25 C based on two binary non-ideal solid solutions, Cement and Concrete Research, vol.79, pp.1-30, 2016.
- Wilkin, R. T., and Barnes, H. L., Nucleation and growth kinetics of analcime from precursor Na-clinoptilolite. American Mineralogist, 85, 1329-1341, 2000.

Appendix IV

ベントナイト通水試験及びセメント-ベントナイト接触試験を対象とした 化学反応-物質輸送解析の結果

# 1. ベントナイト通水試験解析結果

本文 4.2.3「先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化」の(1)「化学反応-物質輸送連成モデルによる解析」3)「既存のベントナイト単体、セメント単体を対象にした試験の整理 と再現」に示したベントナイト通水試験解析について、それぞれのケースの157日目(実験終了時に対応)の固相鉱物組成を図1に示す。



図 1 ベントナイト通水試験解析における 157 日目の固相鉱物組成

# 2. セメントーベントナイト接触試験解析結果

本文 4.2.3「先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化」の(1)「化学反応-物質輸送連成モデルによる解析」4)「接触試験の解析」に示したセメントーベントナイト通水試験解析について、解析結果を示す。それぞれのケースについて、鉱物組成、固相元素組成を示す。

なお、鉱物組成の図の凡例は図 2 に示すとおりである。C-S-H ゲルについては Ca/Si=1.65 の ものを CSH165 等と表記する。C-A-S-H ゲルについては Ca/(Al+Si)=0.9、Al/Si=0.1 のものを C(09)A(01)SH、Ca/(Al+Si)=0.95、Al/Si=0.1 のものを C(095)A(01)SH と表記する。



図 2 鉱物組成図における凡例

# 2.1 初期状態

解析初期における鉱物組成の分布を図3に示す。ケース1と3の初期状態は共通である。



接触界面からの距離

# 図 3 解析初期における鉱物組成分布

# 2.2 各ケース結果

ケース1から3における昇温2年後の鉱物組成と固相元素組成、ケース4における昇温2年後の鉱物組成と固相元素組成を表 2-1から表 2-4に示す。



表 2-1 ケース1の解析結果

初期と比較すると、C-A-S-HゲルのCa/(Si+Al)比が低下し、またエトリンガイトは消失。界面付近 200 μmでC-A-S-Hゲル減少、それに伴ってCa量、Si量の減少と間隙の増加。



表 2-2 ケース2の解析結果



表 2-3 ケース3の解析結果

の C-A-S-H ゲル減少領域の幅が 500 μm と、ケース 1 より広い。



表 2-4 ケース2の解析結果

Appendix V

ナチュラルアナログに係る補足資料

### ナチュラルアナログに係る補足資料

本付録では、報告書本編で掲載できなかったパラワン島 Narra 地区で採取した試料の微細構造の観察結果及びナチュラルアナログと類似する天然環境や合成実験の事例調査結果の詳細を示す。

### 1. ナチュラルアナログ試料の微細構造の観察・分析

#### 1.1 試料分析の概要

今年度はフィリピン国パラワン島 Narra 地区の NA サイトでの Mg, Fe を含むアルカリ溶液から M-S-H 組成の沈殿物を経て Fe, Mg に富むスメクタイトが生成する反応において、鉄成分や C-S-H 生成による影響を明らかにするために、新たにトレンチ 6 (底部試料の堆積年代:4008±73年)の試料も加え、に示す試料を対象として、EPMA 等によりアルカリ変質により生成した スメクタイトや一次鉱物などを対象として、組織(性状、共生関係など)や鉱物組成の情報を取得した。

			EEL	S
武科名	SEM, EPMA	TEM	空隙充填物	岩片・鉱物片
PWT02-15-Rh-016	平成 31 年度実施済	—	—	—
PWT02B-15-C2-2-001	平成 31 年度実施済	平成 31 年度実施済	0	_
PWT02B-15-C2-2-002	平成 31 年度実施済	—	_	_
PWT03-16-C2-001	平成 31 年度実施済	平成 31 年度実施済	_	_
PWT05-16-Rh-013	平成 31 年度実施済	_	_	_
PWT06-17-Rh-002	$\bigcirc$	—	—	_
PWT06-17-Rh-C06	$(\bigcirc)$	—	—	—
PWT07-17-Rh-009	令和2年度実施済	令和2年度実施済 ○(追加実施)	令和2年度実施済	0
PWT07-17-Rh-C03	令和2年度実施済	令和2年度実施済, ○(追加実施)	令和2年度実施済	—
PWT07-17-Rh-C04	令和2年度実施済	_	_	_
PWT07-17-Rh-C05	令和2年度実施済	0	0	0

表 1-1 観察試料と分析項目一覧

○:実施、-:未実施

#### 1.2 偏光顕微鏡観察

トレンチ6の2試料 (PWT06-17-Rh-002、PWT06-17-Rh-C06)の鏡面研磨薄片を図 1-1 に示 す。膨潤性の粘土鉱物に富む性質上、通常の岩石薄片作成法では分析用試料として必要な平面精 度を得ることが極めて難しいため、樹脂包埋後の研磨中に水、油などの液体に触れさせない乾式 法によって作成を行った。

これらの薄片試料を対象に偏光顕微鏡による観察を行った(図 1-2 (PWT06-17-Rh-002)及び 図 1-3の偏光顕微鏡像)。主要構成鉱物である直方輝石 (Opx)、蛇紋石 (Spt)、スピネル(Spl)の 岩片・鉱物片と、濃褐色~褐色の微細粒子で占められた基質部分をもつ。Opx の岩片はあまり変 質していない無色透明の粒子が残存している。 蛇紋石特有のメッシュ組織を呈する粒子が広く観察されるが、淡い褐色かつ1次の灰色程度の 低い干渉色を示す蛇紋石だけでなく、黄褐色~濃褐色かつ高次の干渉色を示す部分が多いことか ら、元々が蛇紋石だった部分が3価の鉄を含むスメクタイトに変質していることが考えられる。 後述のSEM-EDSによる組成分析からもスメクタイト化は支持される。これらスメクタイト化し た部分よりもさらに濃い褐色を呈し、ほとんど不透明になっている基質部分(Nnt)も岩片周囲 や岩片間の空隙を充填する形で広く産出している。こちらは後述のSEM-EDSの結果から、ノン トロナイトの組成を持つ二次生成物だと考えられる。

PWT06-17-Rh-002 からは斑レイ岩由来と考えられる斜長石 (Pl)・角閃石 (Amp) で構成され た岩片が 1 点観察された (図 1-2 e, f) が、2 試料の薄片間で主要構成鉱物・基質の産状に大きな 違いは認められない。また、こうした産状は、令和 2 年度に分析を実施した、トレンチ 7 の底部 の試料 (PWT07-17-Rh-C04 及び C05) と類似している。



PWT06-17-Rh-002

# PWT06-17-Rh-C06



図 1-1 トレンチ6 試料の鏡面研磨薄片一覧



図 1-2 PWT06-17-Rh-002 の偏光顕微鏡像

(左列がオープンニコル、右列がクロスニコルでの観察像。Spt:蛇紋石、Nnt:ノントロナイ ト様鉱物、Smc:スメクタイト、Opx:斜方輝石、Amp:角閃石、Pl:斜長石)



— 50 µm

図 1-3 PWT06-17-Rh-C06 の偏光顕微鏡像

(左列がオープンニコル、右列がクロスニコルでの観察像。Spt:蛇紋石、Nnt:ノントロナイ ト様鉱物、Smc:スメクタイト、Opx:斜方輝石)

# 1.3 EPMA 分析

# 1.3.1 分析条件

FMSH 系二次生成物の化学組成を定量・比較するために、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)による分析を実施した。分析には、電界放出型電子銃付きの EPMA 装置である JXA-8530F(JEOL)を用い、加速電圧 15 kV, 照射電流量 12 nA において定量分析を実施した。

### 1.3.2 分析結果

EPMA による定量分析を基質部分と岩片内でそれぞれ 15 点ずつ実施した(表 1-2)。酸化物定量の合計値は平均 87.3 wt%で、100 には満たないものの、膨潤性粘土鉱物を含む試料の分析結果としては比較的良い値を示したと考えられる。後述の TEM 観察においても、隙間の多い構造を持つことが確認されるので、妥当な結果と言える。また、基質部分の方が変質した鉱物片よりも高い合計値を示す傾向が見られた。

No. K<sub>2</sub>O MnO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NiO Na<sub>2</sub>O MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> CaO  $Cr_2O_3$  Ti $O_2$  Total 1130.07 0.08 20.78 0.73 0.08 11.87 4.04 51.69 2.13 0.20 0.02 91.69 1140.050.05 $23.87 \ 0.85$ 0.177.366.60 52.33 2.29 0.280.09 93.93 4.732.121150.020.0521.45 0.93 0.08 8.62 47.95 2.58 0.3288.83 116 0.03 0.00  $21.65 \quad 0.98$ 0.02 7.474.03 $45.66 \ 2.57$ 0.33 2.1984.93 0.01 0.04 30.42 0.71 0.154.313.2749.81 2.37 0.0291.26 117 0.18  $49.73\ 2.44$ 118 0.04 0.0731.07 0.71 0.03 4.332.480.220.01 91.14 119 0.04 0.03 30.58 0.69 0.01 6.94 2.9848.84 2.44 0.420.0593.02 基質 120 $21.84 \ 0.67$ 2.76 $52.61 \ 2.05$ 0.01 0.050.03 9.10 0.090.01 89.21 1210.090.06  $24.42 \ 0.81$ 0.076.503.61 $55.15\ 2.53$ 0.230.04 93.50 1220.070.03 24.02 0.87 0.09 6.01 5.3852.40 2.46 0.240.0291.58 1230.06 0.03  $22.61 \ 0.75$ 0.07 8.26 3.89  $51.65 \ 2.21$ 0.30 0.08 89.92 1240.06 0.01 19.53 0.91 0.08 10.50 5.09 49.77 2.01 0.560.1288.64 1250.04 0.04 24.05 0.82 0.00 7.372.9954.97 2.32 0.420.04 93.07 52.32 2.07 1260.050.04 15.35 0.74 0.1611.00 9.63 0.200.1391.68 1270.110.01 20.87 0.89 0.08 9.60 5.3652.44 2.11 0.18 0.14 91.79 15.53 1.00 1280.01 0.06 0.09 13.68 1.23 32.50 1.39 0.680.04 66.20 1290.01 0.04 16.12 0.93 0.00 19.33 1.36 37.96 1.34 0.690.00 77.78 130 17.04 0.99 17.18 1.23 38.01 1.31 0.00 0.050.070.66 0.03 76.561310.00 0.0518.91 0.96 0.06  $18.43 \ 0.34$  $43.55 \ 1.38$ 0.390.01 84.10 1320.00 0.1219.81 0.93 0.07 17.40 0.26 44.74 1.48 0.280.00 85.10 1330.00 0.04 19.94 0.99 0.07 16.49 0.45 45.39 1.55 0.310.00 85.23 変質鉱業 1340.00 0.0517.78 1.08 0.04  $17.68 \ 1.27$ 49.53 1.56 0.250.00 89.25 13518.48 1.08 17.22 0.78 0.00 0.08 0.08 49.13 1.61 0.250.01 88.70 物片 1360.00 0.0717.68 1.08 0.03 0.260.04 88.04 18.69 1.16 47.54 1.50 1370.01 0.0518.88 1.04 0.0916.87 0.57 52.44 1.59 0.300.00 91.82 1380.01 0.07 17.62 0.96 0.03 19.24 0.53 45.75 1.46 0.140.00 85.81 1390.020.04 18.49 0.99 0.02 $16.51 \ 2.77$  $46.06 \ 1.62$ 0.180.01 86.69 0.06 20.93 0.83 7.50 3.33 1400.02 0.01 43.96 2.61 0.96 0.00 80.19 1410.020.1117.76 0.88 0.03 12.92 4.04 47.58 2.20 1.010.0186.55 1420.01 0.10 18.24 0.86 0.00 12.65 2.77 46.43 2.04 0.850.00 83.95

表 1-2 PWT06-17-Rh-002 の FMSH 系二次生成物の化学組成(EPMA)

EPMA から得られた FMSH 系二次生成物の化学組成を試料間で比較するために、Fe-Mg-Al 及 び Si-(Na+Ca)-(Mg+Fe+Al)の2種類の三角ダイアグラム上にプロットした(図 1-4)。三角ダイ アグラムには R2 年度分析分のトレンチ7浅部及び底部の試料も併せて表示している。トレンチ 7とトレンチ6の試料間で共通する傾向として、岩片・鉱物片間を充填している基質部分の二次 生成物は Fe に富む傾向にあり、一方で岩片・鉱物片そのものが置換している部分の二次生成物 は Mg に富む傾向に分かれている。また、Si-(Na+Ca)-(Mg+Fe+Al)のダイアグラム上では岩片・ 鉱物片を置換している部分は基質部分と比較して、スメクタイトの化学組成と比べて Si がやや 乏しく、蛇紋石の化学組成に少し近い組成を示す。このことからも、蛇紋石が一部残存している ことが示唆される。



図 1-4 FMSH 系二次生成物の化学組成

(岩片・鉱物片を置き換えているタイプの二次生成物を"Lithic"、空隙を充填する基質タイプを "Matrix"と分類し、さらに火山灰由来の堆積物を含むトレンチ7底部の試料:PWT07-17-Rh-CO3の火山ガラス周囲の基質を"Ash"として分けてプロットしたもの)

# 1.4 TEM・STEM による観察及び分析

#### 1.4.1 分析条件

SEM または EPMA で観察された二次生成物を TEM や STEM で観察するための薄膜試料を 収束イオンビーム (FIB) 装置によって作製した。装置には、JIB-4600F/HKD (JEOL) を用い、 加工には加速電圧 30 kV の Ga イオンビーム (仕上げ加工のみ 5 kV)、観察には加速電圧 10 kV の電子ビームを利用した。なお、加工中のビーム損傷を防ぐために、加工部分の表面にはタング ステンの薄膜を形成した。

FIB-SEM によって、変質鉱物片やその基質との界面を含む超薄切片をピンポイントで作成した後、微細組織及び各鉱物の化学組成を透過型電子顕微鏡(TEM)よって調べた。TEM による観察は、JEM-2010(JEOL)、あるいは同大学低温科学研究所宇宙雪氷圏科学研究室の走査透過型電子顕微鏡JEM-2100F(JEOL)を用いて、加速電圧200kVにて実施した。制限視野電子回折像を含む画像の処理はDigitalMicrograph(Gatan)及びEDA(小暮, 2015)を用いて行った。

さらに、元素分布を含め EDS による化学組成分析を高効率で行うために、走査透過型電子顕 微鏡 Titan G2 (FEI) による観察・分析を同試料に対して実施した。マッピング時あるいは撮影 時のビーム損傷を低減するために、60 kV の加速電圧を用いた。
#### 1.4.2 分析結果

#### (1) PWT07-17-Rh-C05

トレンチ7底部の試料である PWT07-17-Rh-C05 中の変質鉱物片とその周囲に付着している基 質の境界面についてもピンポイントで切り出して、TEM による微細構造観察を実施した(図 1-5)。 同図における a は FIB マイクロサンプリング位置であり、赤破線で囲んだサポナイト化を受けて いる変質鉱物片、及びその周囲に付着している基質との境界面(赤矢印)を切り出した。鉱物片 には黒点線と平行に劈開面が見られる。b 及び c については FIB による加工で作製した薄膜試料 の SEM 像及び TEM 明視野像であり、Pl:斜長石である。D については基質部分の FMSH 系二 次生成物の産状であり、繊維状の部分から得られた EDS スペクトルをインセットに示す。e につ いては変質鉱物片中の FMSH 系二次生成物の産状であり、繊維状の部分から得られた EDS スペ クトルをインセットに示している。F については同薄膜試料の STEM-HAADF 像である。

この変質鉱物片も、低倍率の観察像では比較的均質な見た目を呈するものの、より高倍率での 観察では繊維状組織が広く分布していることが確認される(図 1-5e)。EPMA での分析結果と同 じく、基質側は Fe に富み、変質鉱物片は Mg に富む傾向を示す。組織の比較をすると、基質部 分の二次生成物は 100 nm 程度の厚さのパケットを形成しているのに対して、変質鉱物片中のサ ポナイト様鉱物は 10 - 20 nm 程度の厚さしか積層していない。さらに、STEM による元素マッ プも併せて実施した(図 1-6)。Mg に富む蛇紋石が残存する部分が一部見られ、次いで Mg に富 む部分がサポナイト化している変質鉱物片の部分と一致し、基質部分は相対的に Mg に乏しいこ とが確認できる。



図 1-5 PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-基質境界面の微細構造観察



**図 1-6** PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-基質境界面の元素分布 (右上は HAADF コントラスト・Mg・Fe の元素分布を重ね合わせた像。)

# (2) PWT07-17-Rh-C03

バブルウオール状の火山ガラスと、その周囲の二次生成物との境界面を FIB で切り出して、観察を実施した(図 1-7 から図 1-10)。図 1-7 における a は FIB マイクロサンプリング位置であり、SEM 像の中心にあるバブルウオール状の火山ガラス(Gl)と周囲の基質の境界面を切り出した。b 及び c は FIB による加工で作製した薄膜試料全体の SEM 像及び TEM 明視野像である。d については火山ガラス界面に見られる二次生成物の産状であり、e については二次生成物部分を

より高倍率で撮影したものである。また、f で示した球状のナノ粒子が集まる部分から得られた 制限視野電子回折像をgに示す。

ガラス側に着目すると、界面は平滑ではなく蜂の巣状の凹凸が認められる。令和2年度に分析 した火山ガラスと比べると、界面の凹凸部分は薄く分布している。元素分布から、界面近傍で Na 濃度が高くなっているが、内部から界面にかけてほぼ均質になっている。これも令和2年度に分 析した火山ガラスにおいて、内部から界面に向かって K と Ca、Al の減少と Si の増加が見られ たこととは異なった結果となっている。また、界面と二次生成物との間には樹脂が浸透している ことからも示唆されるように、界面付近で生成した二次生成物はガラスとあまり固着せず、かつ 蛇紋岩砕屑物中の基質や変質鉱物片で見られるものと比べて、二次生成物粒子間の隙間が目立つ。



図 1-7 PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の微細構造観察

二次生成物側に着目すると、層状の粘土鉱物と球状のナノ粒子が混在している様子が観察される(図 1-7e や図 1-8b,c)。球状ナノ粒子は、20 – 30 nm 程度の直径で中空になっており、令和2 年度の微細構造観察でも類似の存在が確認されている。球状粒子が集まっている部分の制限視野電子回折像からは、僅かに~4.2 Å のおぼろげなリングと、円周上に回折点がいくつか確認できる 2.0 Å のリングが見られた。球状粒子が集まっている部分の化学組成を STEM-EDS で分析すると、Si と Al が主成分で、若干量の Ca, Fe を含む組成を示す(図 1-10 中の Area#1)。また、Al/Si 比はおよそ 0.74 程度である。



図 1-8 PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の STEM 観察像 ((a) 界面全体の HAADF 像。(b 及び c) 球状ナノ粒子の産状をより高倍率で撮影。)

一方、層状の粘土鉱物は、ガラス界面に対して平行にやや配向した組織を呈する。積層方向の 厚さについては、数百 nm の粒子から 10 nm 前後の粒子まで、広いバラつきが見られる。また、 化学組成から、Mg に富む粒子 (Area#2) や Fe に富む粒子 (Area#3)、Al に富む粒子 (Area#4) の 3 種類が確認される。それぞれの組成を O<sub>10</sub> (OH)<sub>2</sub> ベースの構造式に則して計算すると、Fe を Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>と仮定した場合のそれぞれで表 1-3 の通りとなる。Mg に富む粒子は四面体サイトの Al 置換量に乏しく、Mg・Fe・Al を同程度含む 2 八面体型スメクタイト様の組成を持つ。Fe に 富む粒子は Fe<sup>2+</sup>を仮定した方が、層電荷と層間陽イオンのバランスを説明しやすく、その場合は やや3人面体型に近い Fe サポナイト様の組成と判断される。Al に富む粒子は四面体サイトの Al 置換量がかなり多く、雲母類・バーミキュライトに近い。四面体電荷に対する層間陽イオンの電 荷が乏しく、かつ Al に富む八面体サイトの合計量が2よりも大きいことから、一部の Fe, Mg を 層間陽イオンにもつ、2八面体型のバーミキュライト様の組成を持っていることが示唆される。

Fe <sup>3+</sup> を仮定						Fe <sup>2+</sup> を仮定			
-	Area#1*	Area#2	Area#3	Area#4	-	Area#1	Area#2	Area#3	Area#4
Si	3.34	3.92	3.45	3.18	Si	3.37	4.03	3.70	3.21
[IV]Al	0.66	0.08	0.55	0.82	<sup>[IV]</sup> Al	0.63	0.00	0.30	0.79
$\Sigma tet$	4.00	4.00	4.00	4.00	$\Sigma tet$	4.00	4.03	4.00	4.00
[VI]Al	1.81	0.76	0.26	1.88	<sup>[VI]</sup> Al	1.87	0.87	0.57	1.94
$\mathrm{Fe}^{3+}$	0.21	0.59	1.51	0.22	$\mathrm{Fe}^{2+}$	0.21	0.61	1.62	0.22
Mg	0.20	0.85	0.41	0.15	Mg	0.20	0.87	0.44	0.15
$\Sigma oct$	2.22	2.20	2.18	2.25	$\Sigma oct$	2.28	2.35	2.64	2.31
Ca	0.10	0.16	0.21	0.11	Ca	0.11	0.17	0.22	0.11

表 1-3 火山ガラス界面の二次生成物の化学組成

\*各分析位置については図 1-10 を参照。



図 1-9 PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の元素分布 (最上段は HAADF コントラストで、以下各元素の分布)



図 1-10 PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の元素分布

(上段右は HAADF コントラスト・Mg・Al・Fe の元素分布を重ね合わせた像。中段には各元素の分布を示す。また、右上図中の白線で囲んだ部分からの EDS スペクトルを下段に示す。)

火山ガラス界面で見られた球状ナノ粒子の特徴は以下の3点にまとめられる。

・特徴(1): 直径 20-30 nm 程度の中空の構造を持つ

- ・特徴(2): Al/Si 比が凡そ 0.74 程度である
- ・特徴(3):約4.2及び2.0Å付近に回折線を持つ

Si や Al、(Fe)を主成分とするナノ粒子について、先行研究から類似の報告例について検証した。

まず、中空のナノ粒子の代表格であるアロフェンについては、アロフェンの Al<sup>3+</sup>を Fe<sup>3+</sup>で置き 換えた構造であるヒシンゲライトにおいて 14 – 20 nm 程度の大きさの報告例(Shayan, 1984) があるものの、既報のアロフェンの直径が数 nm であることを考えると、本報告での球状ナノ粒 子の直径は大き過ぎる。また、4.2 Å 及び 2.0 Å の回折はアロフェンやイモゴライトの XRD パタ ーンとは一致しない (Levard et al., 2012)。次に、Al と Si を主成分とする 1:1 型の粘土鉱物で あるハロイサイトやカオリナイト、カオリナイトの層がカールした構造をもつナノスクロールカ オリナイトの可能性も検証した。Li et al., 2019 では直径 20 nm 程度のナノスクロールカオリナ イトが報告されているが、球状の形態はとらず、直径に対するチューブの伸長方向の長さが大き い粒子に限られる。また、これらは 2.0 Å 付近に主要な回折ピークを持たない点からも本報告で のナノ粒子一致しない。

本報告の球状ナノ粒子の Al/Si 比は 0.74 程度であることから、層状ケイ酸塩鉱物の分類に則すると、1:1型よりも2:1型の構造をもつことが想定される。

3つの特徴と一致するものとして、いわゆる palagonite が可能性として考えられる。palagonite (ソーダ雲母の paragonite と混同するので英語で表記する)は、一般的に苦鉄質のガラスの変質 で観察される物質で、広義にはアモルファス状の初期物質 (gel-paragonite あるいは狭義の palagonite)から、より結晶性が増したもの(fibro-paragonite)を指す(Stroncik & Schmincke, 2002)。Limbrugite (玄武岩質ガラス) 表面の変質初期に見られる palagonite は、直径 200-600 Aの球状組織を呈し、しだいに数 nm の厚さに積層した 2 八面体型のスメクタイトの結晶に成長 していく様子が報告されている(Eggleton & Keller, 1982 及び Eggleton, 1987)。その他の報告 においても、球状粒子はスメクタイトや雲母の前駆物質だと解釈されている(Zhou et al, 1992; Stroncik & Schmincke, 2001)。本報告においても、球状ナノ粒子の周囲に存在している Al に富 む層状の粘土鉱物は球状ナノ粒子と化学組成が似通っていることから、球状ナノ粒子が結晶成長 したものであることが考えられる。また、Mg、Fe に富む層状の粘土鉱物についてもトレンチ7 の他の層で見られている二次鉱物と比べて Al に富む組成を持っており、これらについても球状 ナノ粒子を前駆物質として間隙水から付加された Fe や Mg が Al を置換しながら形成した可能性 が考えられる。なお、特徴(3)については、モンモリロナイトが脱水して底面間隔が 10 Å になっ た時の構造を仮定して、結晶構造因子を計算すると、4.2 Å 付近に(021)や(111)が、2.0 Å 付近に (203)や(005)が比較的強い強度を持つため、これが相当する可能性が考えられる。

一方、鉱物の産状や化学組成からは苦鉄質ガラスの変質物質である palagonite と類似点が多い ものの、PWT07-17-Rh-CO3 の火山ガラスの化学組成は流紋岩質であり、既報文献では流紋岩質 ガラス表面での palagonite の生成は言及されていない。Narra 地区における火山灰の変質プロ セスは周囲の蛇紋岩砕屑物からの Fe や Mg などの苦鉄質元素の供給が大きいために、流紋岩質 ガラスの変質とは異なった二次鉱物が生成したことを示唆している。

# 1.5 EELS 分析

# (1) 分析条件

サポナイト化が進んでいる変質鉱物片や、岩片・鉱物片間の隙間を充填する基質を構成する二 次生成物中の Fe の価数を評価するために電子エネルギー損失分光(EELS)による分析を行っ た。測定は Titan G2 (FEI)を用いて、加速電圧 60 kV、ポストカラム型エネルギーフィルタ (Gatan)にて実施した。0.05 eV ステップで記録し、そのエネルギー分解能は 0.20 eV である。 1.4 節で観察を行った PWT07-17-Rh-009 の変質鉱物片及び蛇紋石-サポナイト境界面、PWT07-17-Rh-C05 の変質鉱物片-基質境界面の FIB 薄膜試料に加え、平成 31 年度に観察を行ったトレ

ンチ 2 の試料: PWT02B-15-C2-001 で見られた基質部分の FIB 薄膜試料を対象とした。分析は FIB 薄膜試料の試料厚の薄い箇所を選び、20×20 nm 程度の範囲をスキャンしながら、あるいは スポットで実施し、5~10 秒の照射を 10~20 回積算することで S/N 比の向上を行った。

#### (2) 分析結果

分析対象とスペクトルの番号を表 1-4にまとめた。また、得られた EELS スペクトルの比較を 図 1-11 に示す。まず明瞭な特徴が見られるのは、蛇紋石部分から得られたスペクトル(2309 及 び 2310)で、低エネルギー側にトップを持つ Fe-Laピークを持つ。3 価よりも 2 価を主体として いると判断される。一方で、変質鉱物片及び基質中のスメクタイト様の箇所から得られた EELS スペクトルは、高エネルギー損失側に寄った左右非対称の形状をした Fe La端のピークを示すも のが多く見られた。ピークトップが高エネルギー側にあり、ピークの左側に肩を持つ形状から 2 価よりも 3 価が主体であろうと推定される。ただし、2 価・3 価寄りの判断がつかない中間的な ピーク形状を示すものも見られ、より正確な二価/三価の定量的な議論には S/N 比の向上が必要 と考えられる。今回の測定では、バックグラウンドに対して Fe-Laの最大ピークのカウントが低 く、Fe-Laのピーク形状も不明瞭になっている。

$\chi \rightarrow \tau c = 100 - 7.0 \chi$								
サンプル	変質鉱物片	蛇紋石	基質					
PWT07-17-Rh-009 変質鉱物片	2293, 2294, 2295	_	R2_009**					
<b>PWT07-17-Rh-009</b> 蛇紋石-サポナイト	2298	_						
PWT07-17-Rh-C05 変質鉱物片-空隙充填物	2315, 2318	2309, 2310	2316, 2317					
PWT07-17-Rh-C03 空隙充填物			R2_C03**					
PWT02B-15-C2-001 空隙充填物			2325, 2326, 2327					

表 1-4 Fe-EELS 早見表

(\*文字の色は Fe<sup>2+</sup>寄り、Fe<sup>3+</sup>寄り、中間的をそれぞれ表す。\*\* 令和2年度測定分。)



図 1-11 Fe-EELSの比較

(Fe-*L*<sub>2,3</sub>端における EELS スペクトル。比較のため、Garvie et al., 2004 の Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>端成分 のスペクトルを併せて表示。バックグラウンド除去後のスペクトル(薄い線)と平滑化処理した スペクトル(濃い線)を重ねて表示。)

また、Fe-L<sub>2,3</sub>端の EELS とは別に、PWT07-17-Rh-C03 の火山ガラス界面の薄膜試料に対し て、Si-L<sub>2,3</sub>端の EELS も実施した。ここでは、火山ガラス、Si と Al を主成分とする球状ナノ粒 子、層状の粘土鉱物の 3 か所におけるスペクトルの比較を行った。分析箇所とスペクトルの比較 を図 1-12 に示す。3 つのスペクトルは似通っており、全て Si-O の結合をもつ物質であると判断 されるが、球状ナノ粒子のスペクトルはピークトップの位置とピークの立ち上がり位置が低エネ ルギー側に寄っており、どちらかというと火山ガラスよりも層状粘土鉱物に近い特徴を示した。



図 1-12 PWT07-17-Rh-C03 火山ガラス界面の二次生成物の Si-EELS 比較 ((a-c) 火山ガラス、Si と Al を主成分とする球状ナノ粒子、層状の粘土鉱物の 3 つについて、 緑四角枠から EELS スペクトルを取得した。(d) Si-L<sub>2,3</sub>端における 3 つの EELS スペクトルの 比較。)

#### 1.6 分析結果のまとめ

フィリピン国パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログ試料の微細構造についての分析結 果を以下にまとめる。

- ① トレンチ6底部の2試料:PWT06-17-Rh-002及びPWT06-17-Rh-C06の主要構成鉱物や二次 生成物の産状はトレンチ7底部の試料と類似した特徴を示す。二次生成物の化学組成の特徴 として、岩片・鉱物片そのものを置換しながらスメクタイト化しているものと岩片・鉱物片 間の隙間を充填する形で分布する基質に大きく分類でき、前者はMgに富む傾向で後者はFe に富む傾向が見られる。こうした化学組成上の特徴もトレンチ7の試料と類似している。
- ② 化学組成の特徴からスメクタイト化が示唆されていたトレンチ7の鉱物片を対象に、TEMや STEMによる微細構造観察を行ったところ、アルカリ変質前の蛇紋石の構造を引き継ぎなが らサポナイト化が起きている様子が観察された。
- ③ トレンチ7底部の火山灰を含む層準の試料:PWT07-17-Rh-C03中の火山ガラス周囲の二次 生成物についても追加観察・分析を行った所、火山ガラス周囲でのみ観察される球状ナノ粒 子については2:1型かつ2八面体型の粘土鉱物に類似した特徴を持ち、周囲に混在している 多様な組成のスメクタイトや2八面体型バーミキュライトの前駆物質であることが示唆され る。
- ④ EELS分析により、変質鉱物片や基質を構成しているスメクタイト中のFeの価数について評価を行った。変質鉱物片中に残存する蛇紋石が2価寄りのスペクトルを示すのに対して、スメクタイト中のFeはどちらかというと3価寄りの特徴を示す傾向が見られた。トレンチ7の浅部・深部の試料だけでなく、トレンチ2の試料においても同様の結果となっている。

### 2. アルカリ変質に関する既存情報の収集・整理

これまでのフィリピン国パラワン島 Narra 地区におけるサンプリング試料の評価結果より、ア ルカリ変質によってスメクタイト(サポナイト、ノントロナイト)の生成が見受けられる。この スメクタイトの生成プロセスとして、蛇紋岩からの Mg を主な供給源とし、前駆体として M-S-H が生成し、その後スメクタイトが生成している可能性が示唆された。また、Fe と Mg の共存によ るスメクタイト形成の可能性が示唆されている。

本節では、M-S-H の生成、M-S-H を前駆体とするスメクタイト生成に関わる文献及び Fe と Mg によるスメクタイト形成に関する文献を整理した。具体的には、「自然界における M-S-H ま たは Mg 粘土の生成」と「M-S-H の合成試験」、及び「Fe と Mg に富むスメクタイトの合成試験」 に分類して整理した結果を記載した。表 2-1 に調査対象文献の一覧を示す。

分類項目	No.	文献リスト	内容
自然界におけ る <b>M-S-H</b> また	1	Y.Nishiki et al.,(2020) Precipitation of magnesium silicate hydrates in natural alkaline surface environments, Clay Science 24, pp. 1-13.	自然環境で沈殿生成した M- S-H の特性評価及び M-S-H の生成条件・プロセス評価
は Mg 粘土の 生成	2	M.Pozo et al.,(2018) An Overview of Authigenic Magnesian Clays, Minerals, 8, 520	自然環境で生成する Mg 粘土 に関するレビューで、生成経 路を地球科学的に3経路で 整理
合成 M-S-H	3	R. Besselink et al., (2020), Mechanism of saponite crystallization from a rapidly formed amorphous intermediate, Crystal Growth & Design, 20 (5). pp. 3365-3373	三八面体スメクタイト(サポ ナイト)に生成条件の研究
	4	Nied et al., (2016), Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H), Cement and Concrete Research 79, pp.323-332.	合成 M-S-H 組成と構造及び 溶解度積の研究
Fe と Mg によ るスメクタイ ト生成	5	S.R.Gainey et al., (2017), Clay mineral formation under oxidized conditions and implications for paleoenvironments and organic preservation on Mars, Nature Communications 8, Article number 1230	Fe/Mg 粘土鉱物の参加条件 での合成試験
	6	A.Decarreau and D.Bonin , (1986) , Synthesis and crystallogenesis at low temperature of Fe(III)-smectite by evolution of coprecipitated gels : experiments in partially reducing conditions, Clay Minerals 21, 861-877	酸化環境での Fe(Ⅲ)スメクタ イトの合成試験
	7	H.Sakuma et al., (in press) ,Synthesis of Ferrian and Ferro-Saponite: Implications for the structure of (Fe,Mg)-smectites synthesized in reduced conditions, American Mineralogist	第二鉄(Fe <sup>3+</sup> )および第一鉄 (Fe <sup>2+</sup> )に富む(Fe,Mg)サポナ イトを合成し、結晶構造に対 する原子価状態と鉄含有量 の影響評価

表 2-1 M-S-H 及び/またはスメクタイトの生成に関わる文献リスト

# 2.1 自然界における M-S-H 及び Mg 粘土の生成

# 2.1.1 自然界における M-S-H 生成

表 2-1 の Y.Nishiki et al. (2020)から自然界における生成した M-S-H の特性、M-S-H 生成条件 及びその生成プロセス評価に関する文献調査結果をまとめた。

# (1) 調査対象(地質及びサンプリング)

対象地質は、カムイコタン構造体の蛇紋岩を主とする超苦鉄質岩体(中生代後期以降)であり、 蛇紋岩からの浸出水と表層水が混合された灰色(S1、図 2-1 の(a)) ~ 白色(S2, 図 2-1 の(b)) の沈殿物、蛇紋石脈(図 2-2) 及び表層水・浸出水の水試料を対象としている。



図 2-1 灰色及び白色の沈殿物の状況 (Y.Nishiki et al., 2020)



図 2-2 蛇紋石脈の状況 (Y.Nishiki et al., 2020)

# (2) 分析結果の整理

# 1) 水試料分析結果の整理

表層水の pH は~9.5、浸出水の pH は~10.5 であり、浸出水は蛇紋岩由来のアルカリ水環境で ある。また、に分析イオン種のダイヤグラムを示す((a)が S1 試料の表層水、(b)が S2 試料の表 層水、(c)が S1 試料の浸出水、(d)が S2 試料の浸出水)。これより、Mg<sup>2+</sup>と HCO<sub>3</sub>-/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が優勢な 水環境であるといえる。



図 2-3 各水試料のイオン種のダイヤグラム (Y.Nishiki et al., 2020)

# ① 固相分析結果の整理

図 2-4のX線回折分析結果から、岩盤層はリザーダイト、鉱物脈(蛇紋石脈)はクリソタイル であった。一方で、沈殿物はともに、明瞭なM-S-Hピークが検出されなかったものの、全体的に 蛇紋岩ピークの低下がみられていた。

顕微鏡観察から、に示すような丸みを帯びた粒子(P1,P2)、棒状粒子(P6)が観察され、ラマン分光分析によりクリソタイルであることがわかった。不定形(P4,P7)は不定形のクリソタイル、うろこ状粒子(P3)はリザーダイト及び細い針状粒子(P5)はアンチゴライトであることがわかった。



図 2-4 XRD 分析結果(Y.Nishiki et al., 2020)



図 2-5 顕微鏡観察結果 (Y.Nishiki et al., 2020)



図 2-6 ラマン分光分析結果 (Y.Nishiki et al., 2020)

前述の分析では、明瞭な M-S-H 生成を確認されていなかったため、透過型電子顕微鏡(TEM) による分析を実施している。TEM の結果、沈殿物の内、S1 試料では顕微鏡観察及びラマン分光 分析で不定形なクリソタイルと同定した P4 粒子が、長さ 500 nm、幅 30~50 nm のナノチュー ブの集合体であり、クリソタイル様の多結晶及び低結晶鉱物で構成されていることが明らかにな っている(図 2-7)。また、S2 試料ではどうように P7 粒子が P4 と同様なナノチューブ(30~ 70nm)と不定形粒子の集合体であることが示されている(図 2-8)。一方で、岩盤部は管状(長 さ>1µm、幅~43nm)のクリソタイル結晶であった。観察された粒子は岩盤部とは異なるクリソ タイルであることは明らかでかつ、TEM-EDS により、P4,P7 粒子は Mg,Si,O と少量の Fe で構 成されおり、これから M-S-H であると考えられると述べられている。



図 2-7 P4 粒子の TEM 観察(a) 及び SAED パターン(b) (Y.Nishiki et al., 2020)



図 2-8 P7 粒子の TEM 観察((a),(b),(c))及び(a)の範囲の SAED パターン(d)(Y.Nishiki et al., 2020)

# 2) M-S-H 生成条件と生成プロセス

水分析結果を基に、The Geochemist's Workbench(ver.12;Bethke et al.,2012)とデータベース として Thermoddem database(Blanc et al.,2012)を用いて、更に M-S-H の組成は Mg/Si=0.75 ( タルク様結晶構造),1.5 (蛇紋岩様結晶構造) (Nied et al.,2016) とし、この組成の M-S-H の熱 力学データは Lothenbach et al.(2019)を Thermoddem データベースに追加して計算し、Mg-Si-H<sub>2</sub>O、Ca-Si-H<sub>2</sub>O の熱力学的安定性図にプロットしている。

図 2-9 の(a)より、表層水と浸出水が混合することで、S1,S2 ともに Mg/Si=1.5 の M-S-H が沈 殿することを表しており、同定されたクリソタイル様結晶は M-S-H であったことを示唆されて いる。図 2-9 の(b)より CSH は不飽和であり、生成沈殿することは考えられない。炭酸塩につい ては、図 2-9 の(c)より Mg 炭酸塩は不飽和のため生成沈殿が生じることは考えられず、Ca 炭酸 塩としてはアラゴナイト S2 で生成沈殿することを表しており、分析結果と一致している。

以上から、対象として Mg2+-HCO3-タイプの地表水と天水と長苦鉄質岩鉱物(主に蛇紋岩)が 反応し発生したアルカリ性の浸出水が混合すると、M-S-H が生成した。この M-S-H は、アルカ リ水により溶解した Mg がシリカと優先的に結合し、このサイトの地球化学的条件下では炭酸イ オンや水酸化物イオンに結合しないことで生成される可能性が示唆されている。

また、ラボで合成された M-S-H とこの調査で示された自然環境で生成した M-S-H で類似点と 違いについて議論されており、X 線回折では明瞭なピークはなく、いくつかのビロードなピーク (d=4.5.3.3.2.6.1.5Å)が類似し、結晶度は自然環境で生成した M-S-H の方が高い特徴があると

示されている。これは合成 M-S-H が閉鎖系かつ Mg,Si の飽和度が非常に高いこと、及びこの研 究で同定された M-S-H は準安定相の可能性があり、高い Si 活性でかつ、M-S-H 形成の熱陸学的 条件を満たすアルカリ水がある場合は、低温でも容易に M-S-H が生成沈殿する可能性を示唆し ている。



Fig. 12. Stability diagrams and thermodynamics of liquid samples in the (a) Mg–Si–H<sub>2</sub>O system, (b) Ca–Si–H<sub>2</sub>O system, (c) Mg–CO<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>O system, and (d) Ca–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at ambient temperature. Grayish solid symbols display 1:1 mixed solution of surface water and seepage water. Dotted lines show stability boundaries of talc and chrysotile in (a) and aragonite in (d).

図 2-9 熱力学的安定性図(Y.Nishiki et al., 2020)

# 2.1.2 自然界における Mg 粘土の生成

表 2-1 の M.Pozo et al. (2018)では、様々自然環境で生成した Mg 粘土に関してレビューされ ている。ここでは、Mg 粘土び生成は、図 2-10 に示すような堆積条件で Mg<sup>2+</sup>、Si(OH)4及び Al (または Al 粘土)から「溶解(または溶液)→沈殿(ここでは、ネオフォーメーションと定義さ れている)」と「前駆体とな砕屑性鉱物の変換」により生成し、Al が含まれる(存在する)場合 は、スメクタイトとしては、サポナイトへ、Al が無い場合はスティーブンサイトとなることが示 されている。また、これらの生成経路を図 2-11 に示すように地球科学的に、3 経路に分類し、整 理されている。



**Figure 6.** Relationships between types of parent rocks rich in magnesium and silica and the resulting Mg-clays in the sedimentary environment (after [59]).





図 2-11 Mg 粘土の地球化学的生成経路 (M.Pozo et al. (2018)に一部加筆)

### (1) 生成経路 1: AI 含有の Mg 粘土の形成

生成経路1は、図2-12に示すような湖水環境での堆積で、サポナイト及びパリゴルスカイトの形成を示している。母岩の風化・浸食と、地表水の流水及び地下水流動によりMg粘土源が供給され、特に乾湿を繰り返す水辺付近でサポナイトが生成していることを示している。各元素の供給源は、

Si源 :火成岩、変成岩、堆積岩などの母岩で様々

- ・ Mg源: Mgに富む岩石(かんらん石、蛇紋岩、ドロマイト、その他のMg粘土など)
- ・ Al現 : Alに富む砕屑物(砕屑性粘土鉱物など)

である。この中で、Al は高アルカリ条件以外では移動性が低いため、この場合は Al 供給は、母 岩近くや、もしくは Al 粘土粒子、コロイド態として輸送供給される。一方で、高アルカリ条件で は Al が供給されるため、Al スメクタイトであるサポナイトが多く生成すると考えられている。



Figure 8. Idealized models proposed for the formation of palygorskite and saponite deposits in continental sedimentary environments from [78].

#### (2) 生成経路 2: AI を含有しない Mg 粘土の形成

生成経路2は、図2-13に示すような湖水環境での堆積で、Alを含有しないMg粘土(スティ ーブンサイト、セピオライト、タルクなど)の形成を示している。ここで重要な生成要因として、 「塩濃度」、「Mg/Si比」及び「pH」であることが示されている。表2-2に示すように、スメクタ イトであるスティーブンサイトはMg/Si比の大小によらず、高塩濃度条件(ここでは塩濃度とし て0.46 mol/kgと記載されている)及びpH9以上のアルカリ環境で生成することが示されてい る。つまり、風化などで供給される元素や堆積する砕屑性鉱物が高塩濃度環境かつアルカリ環境 を維持する場合にはスメクタイトが形成され、大気中のCO2などで中和され、pH9未満まで低下 すると、セピオライトやタルクが形成されることを示している。

図 2-12 生成経路1(湖水環境)(M.Pozo et al. (2018)に一部加筆)



Figure 9. Idealized models proposed for the formation of sepiolite, stevensite and kerolite deposits in continental sedimentary environments (from [78]).

図 2-13 生成経路 2 (湖水環境) (M.Pozo et al., 2018)

表 2-2 Mg 粘土の生成条件 (M.Pozo et al., 2018)

**Table 3.** Influence of Mg/Si ratio, salinity and pH in the experimental formation of common Mg-clay minerals.

High Mg/Si (~6)	High Salinity (0.46 mol·kg $^{-1}$ )	Low Salinity (0.00 mol·kg <sup>-1</sup> )
$pH \ge 9$	Stevensite	Kerolite
pH < 9	Kerolite	Sepiolite
Low Mg/Si (≤1)	High Salinity (0.46 mol∙kg <sup>-1</sup> )	Low Salinity (0.00 mol·kg <sup>-1</sup> )
 Low Mg/Si ( $\leq$ 1) pH $\geq$ 9	High Salinity (0.46 mol·kg <sup>-1</sup> ) Stevensite	Low Salinity (0.00 mol·kg <sup>-1</sup> ) Kerolite

# 2.2 M-S-H の合成試験

#### 2.2.1 M-S-H 構造(サポナイト合成)

表 2-1 に示している R.Besselink et al. (2020)では、室内で三八面体スメクタイトであるサポ ナイトを合成し、その生成ステップにおいて詳細に結晶を分析し、シミュレーションと合わせて 結晶形成過程を詳細に検討している。

# (1) 合成条件

温度 25 ℃→95 ℃の条件で、合成試験のステップを図 2-14 に示すように、以下大きく 2 つの ステップで行われている。

Step1 アモルファスアルミノケイ酸塩の形成、Si:Al:OH=6.8:1.2:6.0 (STEP

1a,1b)

Step2 サポナイトの結晶化, MgCl<sub>2</sub>、尿素(アンモニア分解によるMgの加水分解を制限 するため)及び塩酸(pH6.8~7.4に中和調整するため)を添加(STEP 2)



図 2-14 合成ステップ (R.Besselink et al., 2020)

(2) 結晶の分析方法

合成後の結晶(沈殿物)の分析として、TEM、FTIR、HEXD(High Energy X-ray Diffraction)、 CEC(MB吸着量)を行って評価している。

**TEM、XRD** 及び **FTIR** から、各合成状態を分析し、以下の状態であった。 (図 2-15 及び図 2-16)

- 初期のアルミノケイ酸塩ゲルの形成(図 2-16の(a))
   ・直径 50~200nm のゲル状粒子
- ② MgCl₂直後(図 2-16の(b), 5 分後, 25 ℃)

- ・アルミノケイ酸塩ゲルの表面にナノサイズの粒子が形成された。
- ・XRD 分析より、d=3.77 Åの広い反射が確認された=Mg-O 結合によるもの
- ③ 結晶化の進行(図 2-16の(c), 4時間後、95 °C)
  - ・シート状の粒子が少し形成された。
- ④ さらなる結晶化の進行(図 2-16の(d), 24時間後、95 ℃)
  - ・アモルファスなアルミノケイ酸塩が徐々に層状構造に変化
  - ・平均層間距離が 1.37±0.37 nm とスメクタイトであることを示唆
  - ・060 面の底面間隔が d=1.53 Å であることから、スメクタイトは三八面体型である
  - ・95 ℃以外の低温条件でも同様にスメクタイトが形成されるが、その速度は遅い
  - ・他の鉱物相としてギブサイトが観察されたが、タルクは観察されていない



図 2-15 XRD 分析結果 (R.Besselink et al., 2020)



**Fig. 1.** (a)-(d) Bright field TEM images of solids removed at different sub-stages during saponite crystallization: (a) precursor aluminosilicate gel; (b) 5 min after mixing MgCl<sub>2</sub> and aluminosilicate gel at 25 °C; (c) after 4 h crystallization at 95 °C; (d) after 24 h crystallization at 95 °C. (e) TEM image (with false-color intensity scaling) of 24 h/95 °C saponite dispersed in cured LR-white, showing saponite stacks; (f) distance profile across saponite sheets indicated by numbers 1, 2 in (e); (g) histogram of distances between sheets from 17 different particle stacks, which indicates an average interlayer distance of 1.3 nm.

#### 図 2-16 TEM 分析結果 (R.Besselink et al., 2020)

高エネルギーX線回折(HEXD)分析と、結晶学的データからシミュレートされたサポナイト を図 2·17 に示すように比較している。これより、合成されたサポナイトはナノ結晶で構成され ており、粒子サイズを25Åとするとシミュレートとよく合うことが確認された。ただし、d=2.38 Åは適合していなかったが、これは Na-O 結合に由来しており、反応時間の増加に伴い強度が低 下するためと推察している。これより、Na イオンは最初、アルミノケイ酸塩ゲルから浸出し、そ の後、サポナイト層間に再配列されると示されている。また、シミュレートとの僅かな不一致は、 合成サポナイトのシートの積み重ねによる構造的欠陥を示しており、粒子サイズを100Åとする とほぼ一致することが示されている。

さらに、CEC 分析から、Na 含有量と CEC は時間と共に増加し、粘土構造がより負に帯電していることを示していた。



Figure 3. (a) PDFs of I) samples reacted for 19 d at 95 °C (see more info also in SI, Fig. S2); II) simulated G(r) of a saponite structure, <sup>33</sup> with a modified stoichiometry (from SI: Table S3), and with cell parameters and anisotropic displacement parameters optimized to the experimental data, while keeping relative atom positions constant; III) simulated G(r), nanocrystal size damping ~25 Å of curve (II); IV) simulated PDF pattern of a saponite sheet by placing the saponite sheet from II in a unit cell with an extended c-axis and consequently eliminating cross-correlations from neighboring sheets and sodium ions. (b) Simulated generalized type-II trioctahedral saponite structure<sup>41</sup>: (c) PDFs from measured total scattering curves of samples reacted at 95 °C for between 5 min to 19 d, including the PDF pattern of the 19 d/95 °C saponite

# 図 2-17 高エネルギーX 線回折分析とシミュレートの比較(R.Besselink et al., 2020)

(3) サポナイト生成速度と形成メカニズム

合成試験及びその分析結果より、サポナイト形成メカニズムを図 2-18 に示す。第一段階 (Step 1 及び Step2-1) は、Na+が再配列し、Mg<sup>2+</sup>·nH<sub>2</sub>O が濃縮し、無秩序なアルミノケイ酸塩ネット ワークを形成する急速な反応が生じる。ここで、Oc-O の約 20%が形成し、Na+の 20%が再配列 し、Mg<sup>2+</sup>の約 15 %がゲル内部に取り込まれる。

次の第二段階(Step 2-2)は、第一段階よりもはるかに遅い反応で、アモルファスアルミノケ イ酸塩がゆっくりと層状の三八面体シート構造へ再配列し(ここで、Oc-Oの残り約 80%が形成 される)、Mg イオンも骨格に取り込まれる。構造中に取り込まれる八面体 Al イオンの割合が増 加し、層電荷も増加する。これにより Na イオンが取り込まれ、サポナイト構造が安定化する。 さらに、T-O-T サンドイッチ構造が横方向に成長していく。この層状構造の形成は、Si-O 結合が 破壊され、つまり Al を取込み、四面体配位の Si,Al から八面体配位の Mg.Al への拡散制限が生 じ、これが反応の律速になってまとめられている。

サポナイト生成の温度依存の反応速度定数(図 2-19)から、活性化エネルギーは約 100 kJ/mol と推定されている。これは他の層状ケイ酸塩と同じ程度の範囲であると示されている。





図 2-19 温度依存性の反応速度(R.Besselink et al., 2020)

#### 2.2.2 M-S-H 性質

表 2-1 に示している Nied et al. (2016)では、室温(20 ℃)と 50℃での M-S-H を合成し、その組成と構造を調査し、また水溶液組成から合成 M-S-H の溶解度積を算出している。

#### (1) 合成条件及び分析方法

室温(20 ℃)で1年間、50 ℃で3か月間、Mg/Si比6種類(0.4,0.6,0.8,1.0,1.3,1.7) で合成し、合成 M-S-H は熱分析(TGA)、XRD、FT-IR、ラマン分光、NMR で分析し、水溶液 を分析(イオンクロマトグラフィー)している。また、溶解度積算出のため、熱力学モデリング を行っている。

#### (2) 分析結果

図 2・20 に示す XRD 分析結果から、広いコブ上のピーク(19.7,26.7,35.0,59.9degree/20 が みられ、これは低結晶性の M-S-H(タルク様、蛇紋岩(アンチゴライト、リザーダイト)様、そ の他フィロケイ酸塩(ヘクトライト、スティーブンサイトなど)様結晶)と同定された。また、 Mg/Si 比により、Mg/Si≦0.8 では未反応シリカゲルが、Mg/Si≧1.3 ではブルーサイトが検出さ れている。

図 2-21 に示す熱分析より、Mg/Si≥1.3 でブルーサイトのピークが検出され、Mg/Si 比が高くなるほどその量が多くなっていることが示されている(Mg/Si=1.7 で Mg(OH)2 が 20 wt%)。



Fig. 1. XRD diffractograms for the synthetic M-S-H samples with varying Mg/Si ratios. B: brucite; M: M-S-H; S: unreacted SiO<sub>2</sub>.

図 2-20 XRD 分析結果 (Nied et al. (2016)を一部加筆)



Fig. 2. Thermogravimetric analysis of the synthesised M-S-H samples with varying Mg/Si ratios. The asterisks indicate the dehydroxylation peak for brucite.

図 2-21 熱分析 (TGA) 結果 (Nied et al. (2016)を一部加筆)

図 2-22 に示す FT-IR の結果でも、Mg/Si≦0.8 で未反応のシリカゲルを、Mg/Si≧1.3 でブル ーサイトが検出された。また、Q2 四面体の Si-O 振動に関連する 870-920 cm<sup>-1</sup>バンドの強度が Mg/Si 比に比例している。他に、3678 cm<sup>-1</sup>のバンドは、タルクと同様だが蛇紋石構造である可能 性が示唆されていた。

図 2-23 に示すラマン分光の結果では、同様に Mg/Si ≥1.3 でブルーサイト(270,436,3651cm<sup>-1</sup>) が検出された一方、未反応シリカゲル(900~1550 cm<sup>-1</sup>) は Mg/Si < 0.6 で検出されている。 主要バンド(175,220,362,439,668,882 及び 3686 cm<sup>-1</sup>) は M-S-H でタルクや、または蛇 紋石に一致している。ただし、この M-S-H は、Mg/Si の高低に関わらず、フィロケイ酸塩のよう な構造であると示されている。



Fig. 3. FT-IR spectra of the synthetic M-S-H samples with varying Mg/Si ratios. The spectra were scaled to ease comparison. The dotted lines indicate the infrared bands for the mineral talc.



図 2-22 FT-IR 分析結果 (Nied et al., 2016)

Fig. 4. Raman spectra of the synthetic M-S-H samples with varying Mg/Si ratios and for comparison spectra of talc and antigorite. B: brucite; M: M-S-H; S: unreacted SiO<sub>2</sub>, \*sample cured at 50 °C.

図 2-23 ラマン分光分析結果 (Nied et al., 2016)

NMR 分析で M-S-H 構造を明らかにし、M-S-H 組成を示している。図 2-24 により、シリカ表 面サイト((SiO)<sub>3</sub>Si-OH)または未反応シリカである Q<sup>2</sup>が Mg/Si 比の増加(Mg/Si>0.8)により Q<sup>1</sup>にシフトし、ケイ酸塩重合度の低下を示した。また Q<sup>3</sup>はケイ酸塩シート構造を示しているが、 Mg/Si=0.4~0.8 では合計強度の 63~70 %が含まれ、Mg/Si=1.0~1.7 では合計強度の 40~55% に減少しており、ケイ酸塩シートが M-S-H の主要構造であることを示している。また、図 2-26 に示すピークより、これまでの分析同様、Mg/Si 比の増加によりブルーサイトが検出され、さら にに示すように、構造内の水分子の存在と八面体シート Mg と結合した水酸基が検出されている。

以上のことから、Mg/Si 比の増加に伴い、①層寒水の増加(ケイ酸塩ネットワークの解重合に 関連)、②八面体に結合したヒドロキシル基の増加したいた。さらに、Q<sup>3</sup>/Q<sup>2</sup> 比から合成 M-S-H は、表 2-3 に示すように Mg/Si 比で「Mg/Si $\leq$ 0.8」「Mg/Si=1.0」「Mg/Si>1.0」の3つに区分さ れることが示唆された。これらの区分より、M-S-H 組成は、Mg0.64SiH0.78~Mg1.42SiH2.42の範囲 で存在していることが示唆された。



Fig. 5.  $^{29}Si$  MAS NMR spectra (9.4 T,  $\nu_R$  = 4.5 kHz) of the synthesised M-S-H samples with Mg/Si ratios ranging from 0.4 to 1.7.

図 2-24 <sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトル (Nied et al. (2016)を一部加筆)



図 2-25 <sup>25</sup>Mg MAS NMR スペクトル (Nied et al. (2016)を一部加筆)



Fig. 10. <sup>1</sup>H MAS NMR spectra (14.1 T,  $\nu_R$  = 40.0 kHz) of three selected M-S-H samples. The asterisks indicate resonances from impurity phases, i.e., the CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups of ethanol at 3.8 and 1.3 ppm, respectively.

図 2-26 <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル (Nied et al. (2016)を一部加筆)

### 表 2-3 Mg/Si 比に応じた M-S-H 組成 (Nied et al., 2016)

#### Table 4

Initial Mg/Si	M-S-H Mg/Si <sup>a</sup>	$H_2O/Si^b$	Si-OH/Si <sup>c</sup>	Mg-OH/Si <sup>d</sup>	Composition	
0.4	0.64	0.66	0.24	0.01	$Mg_{0.64}O_{0.52}(OH)_{0.25}SiO_2 \cdot (H_2O)_{0.66}$	M <sub>0.64</sub> SH <sub>0.78</sub>
0.6	0.74	0.89	0.29	0.18	$Mg_{0.74}O_{0.51}(OH)_{0.47}SiO_2 \cdot (H_2O)_{0.89}$	M <sub>0.74</sub> SH <sub>1.13</sub>
0.8	0.84	1.07	0.32	0.41	$Mg_{0.84}O_{0.47}(OH)_{0.73}SiO_2 \cdot (H_2O)_{1.07}$	M <sub>0.84</sub> SH <sub>1.44</sub>
1.0	1.00	1.15	0.50	0.54	MgO <sub>0.48</sub> (OH) <sub>1.04</sub> SiO <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1.15</sub>	MSH <sub>1.67</sub>
1.3	1.25	1.45	0.69	0.57	$Mg_{1,25}O_{0.58}(OH)_{1,26}SiO_2 \cdot (H_2O)_{1,45}$	M <sub>1.25</sub> SH <sub>2.08</sub>
1.7	1.42	1.69	0.72	0.74	$Mg_{1.42}O^{0.52}(OH)_{1.46}SiO_2 \cdot (H_2O)_{1.69}$	M <sub>1.42</sub> SH <sub>2.42</sub>

Summary of the experimentally determined Mg/Si molar ratios, content of hydroxyl groups and interlayer water of the synthesised M-S-H.

<sup>a</sup> Calculated from the initial Mg/Si, the amount of brucite (TGA) and unreacted SiO<sub>2</sub> as given in Table 2.

<sup>b</sup>  $H_2O/Si =$  weight loss/Si ·  $I(H_2O)/100$ ; from Table

<sup>c</sup> Silanol groups: Si-OH/Si = 2(weight loss/Si-I(OH)/100  $(2I(Q^1) + I(Q^2))/100)$ . <sup>d</sup> Magnesium hydroxide Mg-OH/Si = 2(weight loss/Si-H\_O/Si-V/Si-OH/Si)

# (3) 溶液分析及び溶解度積の導出

溶液分析は表 2-4 に示す通りであった。Mg/Si < 1.0 で 1-2mM のシリカが検出され、pH は 9 程度であり、熱力学モデリングでもSiはほぼ飽和していることと一致する結果であった。Mg/Si =1.0~1.7 未満では pH が 10.5 まで上昇し、熱力学モデリングでもシリカが不飽和であり一致す る結果となった。また、Mg/Si=1.7 では熱力学モデリングでブルーサイトが飽和しており、実験 結果と一致した。

これらより、M-S-H に対する溶解度を導出している。表 2-5 に Mg/Si 比の高低に応じた導出 された溶解度積を示す。低 Mg/Si の場合、logKS0=-57.6±1 (反応式: 3MgO・4SiO2・5H2O⇔ 3Mg<sup>2+</sup> + 4SiO<sub>2</sub> + 6OH<sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O)、高 Mg/Si の場合、logK<sub>80</sub>=-47.1±2(反応式: 3MgO・2SiO<sub>2</sub>・ 5H<sub>2</sub>O⇔3Mg<sup>2+</sup> + 2SiO<sub>2</sub> + 6OH<sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O)と導出された。

表 2-4 溶液分析 (Nied et al., 2016)

Table 5

Summary of measured dissolved concentrations in the solutions in equilibrium with the synthesised M-S-H samples and calculated saturation indices at 20 °C.

Mg/Si	Mg/Si	Si	Mg	OH-	pH	Saturat	tion indices	
Total	Solid	mM	mM	mM		SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Brucite	Talc
0.4	0.64	0.81	0.14	0.003	8.6	-0.3	-4.1	5.6
0.6	0.74	0.67	0.13	0.002	8.5	-0.4	-4.3	4.9
0.8	0.84	1.51	0.18	0.002	8.6	-0.1	-4.1	6.8
1.0	1.00	0.25	0.17	0.005	8.9	-0.9	-3.4	5.5
1.3	1.25	0.009	0.087	0.110	10.2	-2.8	-0.8	5.0
1.7	1.42	0.011	0.055	0.190	10.5	- 2.9	-0.3	5.5

<sup>a</sup> Amorphous SiO<sub>2</sub>.

# 表 2-5 20℃での M-S-H の暫定的な熱力学的特性 (Nied et al., 2016) Table 7

Tentative thermodynamic properties for M-S-H at 20 °C.

		$\frac{\log K_{S0}}{\pm \sigma}$	$\frac{\Delta_{\rm f} G^{\circ}}{[\rm kJ/mol]}$	V <sup>°c</sup> [cm <sup>3</sup> /mol]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]
3MgO·4SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	$\begin{array}{c} M_3S_4H_5\\ M_3S_2H_5 \end{array}$	$-57.6 \pm 1$	-6436.9	189.8	2.38
3MgO·2SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>		-47.1 ± 2	-4709.5	148.6	2.23

 $^{a}3MgO \cdot 4SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Longleftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O \Leftrightarrow 3 Mg^{2+} + 4SiO_{2}^{0} + 6OH^{-} + 2H_{2}O, ^{b}3MgO \cdot 2SiO_{2}^{\circ}5H_{2}O$  $2SiO_2^0 + 6OH^- + 2H_2O$ . Molar volume calculated based on the volume of talc or chrysotile and the volume of water bound in brucite (13.38  $\text{cm}^3/\text{mol H}_2\text{O}$ ).

#### (4) 結論

Mg/Si 比に応じた合成 M-S-H の分析などの結果から、M-S-H 構造はフィロケイ酸塩のような シート状または二重、三重の鎖状であり、Mg/Si 比が低い場合ではタルク、Mg/Si 比が高い場合 は蛇紋岩に関連していることを示唆している。

#### 2.3 Fe と Mg に富むスメクタイトの合成試験

#### 2.3.1 酸化環境での Fe/Mg 粘土鉱物の生成

表 2-1 に示した S.R.Gainey et al. (2017)では、低温かつ酸化環境での Fe/Mg 粘土鉱物の合成 をおこなっている。

### (1) 合成条件

Fe: Mg=1:0、19:1、17:3、1:1、0:1の比率、酸化環境及び高アルカリ環境(pH12.49~ 12.88) で、150 ℃で48時間、20 ℃で1日→100 ℃で60日間合成を行っている。

#### (2) 合成粘土の分析結果

図 2-27 に XRD 分析結果を示す。Fe/Mg 比の低下に応じて、001 面の底面間隔が増大しており、スメクタイトの生成を示唆している。また、Fe/Mg=1 が最も結晶化度が高く、EG 処理により 17Åへ定格側に約 2Åシフトすることからスメクタイトが生成していると言え、さらに 090 面の底面間隔は 1.512~1.535 Åと合成ノントロナイト(約 1.54 Å)に近い値であった。

図 2・28 に VNIR (近赤外及び赤外分光法)分析結果を示す。Fe/Mg 比の低下 (Mg の増加) に 応じて 2Fe-OH バンド→3Mg-OH バンドへシフトしている。これは、八面体の Fe が Mg に置換 したことを示している。なお、シンクロトロンメスバウワー法による分析から Fe は全て Fe<sup>3+</sup>の 形態であった。

以上から、Fe/Mg>1の場合、八面体層は Fe<sup>3+</sup>が多く、2 八面体型のノントロナイトが生成している。一方、Fe/Mg≤1の場合、八面体は Mg<sup>2+</sup>が多く、3 八面体型のサポナイトまたはスティ ーブンサイトが生成していると確認された。



図 2-27 XRD 分析結果 (S.R.Gainey et al. (2017)を一部加筆)



図 2-28 VNIR 分析結果 (S.R.Gainey et al. (2017)を一部加筆)

(3) 結論

酸性環境下で、FeとMgが存在し、アルカリ環境であれば、Fe+Mg≧5%でスメクタイトが生成し、Fe/Mg比が小さい場合は2八面体型、大きい場合は3八面体型スメクタイトなることが示されている。

# 2.3.2 Fe(Ⅲ)スメクタイトの低温での生成

表 2-1 に示す A.Decarreau and D.Bonin (1986)では、八面体シートに Fe2+または Fe3+のみ 含まれるスメクタイトを合成し、酸化環境で Fe(Ⅲ)スメクタイトを合成し、それぞれの結晶形成 について研究されている。

#### (1) 合成条件

以下の手順で合成試験を実施している。

- ケイ酸ナトリウムと硫酸第一鉄を混合し、ケイ酸金属沈殿物を形成 (4SiO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>0 + 3Fe<sup>2+</sup>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> • Si<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub><sup>2+</sup> • nH<sub>2</sub>O + 4Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O)
- ・ 沈殿物を蒸留水で10 g/Lの液固比で懸濁させ、スペースはH<sub>2</sub>ガスで充填し還元環境か
   つ75 ℃で15 日養生
- ・ H<sub>2</sub>ガスを空気(酸化環境)に置換し、同様に75℃で15日間養生(都度、溶液を採取 し、分析)
- ・ H<sub>2</sub>(g)のみの試料と、空気で酸化させた試料を合成した

# (2) 分析結果

合成中の液相分析結果を表 3-10 に示す。還元下ではシリカが飽和し、Fe 濃度及び pH が低い ままで変化はなかった。一方、酸化環境下では急速に酸化が生じ、液の色が緑→赤茶色に変化し、 pH が低下し、Fe は検出限界以下となっている。

Environment	Time of synthesis	рН	SiO <sub>2</sub> mg/l	Fe mg/l	Colour of the suspension
Reducing	0-15 days	8-8.5	100-140	10-30	Very light green
Oxidizing	5 h	4.9	126	30	Blue-green
Oxidizing	20 h	4.6	128	30	Dark green
Oxidizing	26 h	4.2	_	6	Light green
Oxidizing	2 days	3.5		nd	Red-brown
Oxidizing	5 days	3.4		nd	Red-brown
Oxidizing	15 days	3.6	130	nd	Red-brown

表 3-10 液相分析結果(A.Decarreau and D.Bonin, 1986)

TABLE 1. Chemical composition of aqueous solutions during synthesis.

nd = not detected.

固相分析の内、に示す XRD 分析結果より、還元下で合成された試料は、明瞭なピークはない 一方、酸化下で合成された試料は、001 面に d=15 Åのピークが確認され、かつ EG 処理により定 格側にシフト(17~18 Å)が見られたことからスメクタイトの生成が確認された。また、060 面 ピークの底面間隔はノントロナイトに近いことが確認されている。



図 2-29 XRD 分析結果 (A.Decarreau and D.Bonin, 1986)

生成したスメクタイトの八面体中の Fe の存在形態をメスバウワー分光法により分析している (図 3・45)。この分析によると、2日後の試料において、八面体配位の Fe<sup>3+</sup>を示す 0.35 mm/s の 凸ピークが確認された一方、Fe<sup>2+</sup>を示すピークは確認されなかったことから、合成により迅速に 酸化されたことが示されている。また、合成日数に応じて、0.8 mm/s の凹ピークが 0.55 mm/s に シフトしていることから、ノントロナイトの結晶成長の可能性が示唆された。また、0.35 mm/s のピーク幅が、約 0.6 mm/s であることから、八面体に配位している Fe<sup>3+</sup>の結晶化度が低いまた は、多くの結晶構造の欠陥が存在している可能性が示唆されている。



図 2-30 メスバウワー分光法の結果 (A.Decarreau and D.Bonin (1986)を一部加筆)

示差熱分析 (DTA) から、スメクタイト格子に起因する吸熱反応 (120 及び 485 ℃) 及び、水酸化鉄 (Hematite) に起因する発熱反応 (340 ℃) が示されている。

図 3-46 に示す赤外分析(IR)から、ノントロナイトの Fe<sup>3+</sup>-OH-Fe<sup>3+</sup>の結合バンド(819 及び 2,585 cm<sup>-1</sup>)と、層間水のバンド(3,430 cm<sup>-1</sup>)も確認され、かつ 965 cm<sup>-1</sup> にピークが無い事か らノントロナイト様構造の特徴を示す(Gooodman et al.,1976)ことが示されている。



FIG. 6. IR spectrum of the synthetic ferric clay.

図 2-31 赤外分析 (IR) 結果 (A.Decarreau and D.Bonin (1986)を一部加筆)

#### (3) 合成スメクタイトの詳細及び生成過程

XRD 分析及び EG 処理による膨潤性を有している事実より、スメクタイトは合成されている ことは間違いなく、CEC から算出される層電荷は「0.05 /O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>」未満であった。これは、IR やメスバウワー分光法の結果と同様に、四面体の Fe<sup>3+</sup>⇔Si<sup>4+</sup>置換がないことを示している。

暫定的なこの第二鉄スメクタイトの構造式は、「Si<sub>4</sub>Fe<sub>2.95</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>Na<sub>0.05</sub>」で天然スメクタイトより層電荷が高いものとなっている。Chukhrov et al. (1979)で報告されている ferriphyrophyllite (Ca<sub>0.05</sub>(Fe<sup>3+</sup>1.87Mg<sub>0.11</sub>Al<sub>0.09</sub>)(Si<sub>3.8</sub>Fe<sup>3+</sup>0.16Al<sub>0.04</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)とは IR 及びメスバウワー分光から異なる特徴であることを示している。以上より、合成された粘土は、第二鉄スメクタイトと見なされると結論付けている。

スメクタイト生成過程は、前提として、「溶液中のカチオン濃度が低く」「初期に沈殿したケイ 酸金属塩の溶解はない」として、「還元過程」→「酸化過程」をそれぞれ以下の通りと結論付けて いる。

#### 1) 還元過程

- ・ アモルファスと乱層構造のスメクタイトの中間構造の結晶(核)が生成
- 結晶は、Decarreau (1986)より、15~30 Åのコヒーレントサイズ (φ500 Å)のFe<sup>2+-</sup> Stevensiteの核と考えられる。ただし、この分析では観察されなかった。
# 2) 酸化過程

- ・ すぐに酸化(数時間以内)し、Fe<sup>3+</sup>-Smectiteが結晶化する。
- ・ 酸化完了時点では、Fe<sup>3+</sup>-Smectiteと水酸化鉄や、または水酸化鉄が生成する。
- ・ 上記の反応では、Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup>の酸化で粘土層から1/3のFe原子が除去され、除去されたFeが 酸化鉄や、または水酸化鉄の微細な沈殿物となっている。
- ・ 反応式は以下の2通りを示している。

$$Si_4Fe^{2+}O_{10}OH_2 + 3/2H_2O \rightarrow Si_4Fe^{3+}_2O_{10}OH_2 + 1/2Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 3H^+ + 3e^{-1}_2O_{10}OH_2 + 1/2Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 3H^+ + 3e^{-1}_2O_{10}OH_2 + 3H^- + 3e^{-1}_2OH_2 + 3H^- + 3e^{-1}_2OH_2 + 3H^- + 3H^- + 3e^{-1}_2OH_2 + 3H^- +$$

または

$$\mathrm{Si}_{4}\mathrm{Fe}_{3}^{2+}\mathrm{O}_{10}\mathrm{OH}_{2} + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{Si}_{4}\mathrm{Fe}_{2}^{3+}\mathrm{O}_{10}\mathrm{OH}_{2} + \mathrm{FeOOH} + 3\mathrm{H}^{+} + 3\mathrm{e}^{3+}\mathrm{OH}_{2}\mathrm{OH}_{2} + \mathrm{FeOOH}_{2} + \mathrm{FeOOH}_{2$$

# 参考文献

- Besselink, R. et al., Mechanism of saponite crystallization from a rapidly formed amorphous intermediate, Crystal Growth & Design, 20(5). 3365-3373, 2020.
- Decarreau, A. and Bonin D, Synthesis and crystallogenesis at low temperature of Fe(III)smectite by evolution of coprecipitated gels: experiments in partially reducing conditions, Clay Minerals, 21, 861-877, 1986.
- Eggleton, R. A., Noncrystalline Fe-Si-Al-oxyhydroxides, *Clays & Clay Minerals*, *35*(1), 29–37, 1987.
- Eggleton, R. A. & Keller, J., The palagonitization of limburgite glass a TEM study, *Neues Jahrb. fur Mineral. Monatshefte*, 321–336, 1982.
- Gainey, S.R. et al., Clay mineral formation under oxidized conditions and implications for paleoenvironments and organic preservation on Mars, Nature Communications 8, Article number 1230, 2017.
- Garvie, L. A. J., Zega, T. J., Rez, P., & Buseck, P. R., Nanometer-scale measurements of Fe3+/Sigma Fe by electron energy-loss spectroscopy: A cautionary note, *American Mineralogist*, 89(11-12), 1610-1616. 2004.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 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・処分高度化開発 平成 25 年度~29 年度取りまとめ報告 書, 2018.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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,2021.
- 喜夛佐由里,山本博文,古澤明,姶良 Tn 火山灰の風化,地質学雑誌, 105(6), 410-420, 1999.
- 小暮敏博, 電子回折の幾何学とその計算法, 顕微鏡, 50(1), 6-10, 2015.
- Leake, B. E., Woolley, A. R., Birch, W. D., Burke, E. A. J., Ferraris, G., Grice, J. D., ... Whittaker, E. J. W., Nomenclature of amphiboles: Additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature, *American Mineralogist*, 89, 883–887, 2004.
- Levard, C., Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Abidin, Z., Miche, H., Masion, A., ... Bottero, J. Y., Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils, *Geoderma*, 183–184, 100–108, 2012.
- Lothenbach, B., Nied, D., L'Hôpital, E., Achiedo, G., & Dauzères, A., Magnesium and calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, 77, 60–68, 2015. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.007.
- Li, X., Wang, D., Liu, Q., & Komarneni, S., A comparative study of synthetic tubular kaolinite nanoscrolls and natural halloysite nanotubes, *Applied Clay Science*, 168(October 2018), 421–427, 2019.
- Newhall, C. G., & Punongbayan, R. (Eds.)., Fire and mud: eruptions and lahars of Mount Pinatubo, Philippines (p. 1126). Quezon City: Philippine Institute of Volcanology and Seismology, 1996.
- Nied, D., EnemarkRasmussen, K., L'Hopital, E., Skibsted, J., Lothenbach, B., Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H), Cem. Concr. Res., vol.79, pp.323-332, 2016.
- Nishiki, Y., Sato, T., Katoh, T., Otake, T., & Kikuchi, R., Precipitation of Magnesium Silicate Hydrates in Natural Alkaline Surface Environments, *Clay Science*, *24*(1), 1–13, 2020.

- 野坂 (2012). 蛇紋岩化作用における水素の発生に対する岩石学的制約条件. 岩石鉱物化学, 41(5), 174–184. https://doi.org/10.2465/gkk.120608.
- 大久保進, 洲崎照夫, 石油探鉱の視点からみた砕屑岩の続成作用, 鉱物温度計および孔隙の変化. 地球科学, 59,237-246,2005.
- Pozo, M et al., An Overview of Authigenic Magnesian Clays, Minerals, 8, 520, 2018.
- Sakuma, H., Morida, K., Takahashi, Y., Fukushi, K., Noda, N., Sekine, Y. and Tamura, K., Synthesis of Ferrian and Ferro-Saponite: Implications for the structure of (Fe, Mg)smectites synthesized in reduced conditions, American Mineralogist, in press.
- Shayan, A., Hisingerite material from a basalt quarry near Geelong, Victoria, Australia, *Clays* & *Clay Minerals*, *32*(4), 272–278, 1984.
- Shimbashi, M., Sato, T., Yamakawa, M., Fujii, N., & Otake, T., Formation of Fe-and Mg-rich smectite under hyperalkaline conditions at narra in Palawan, the Philippines. *Minerals*, 8(4), 1–16, 2018.
- Shimbashi, M., Yokoyama, S., Watanabe, Y., Sato, T., Otake, T., Kikuchi, R., ... Fujii, N., Formation of natural silicate hydrates by the interaction of alkaline seepage and sediments derived from serpentinized ultramafic rocks at narra, Palawan, The Philippines, *Minerals*, 10(8), 1–24. 2020.
- Stroncik, N. A., & Schmincke, H. U., Evolution of palagonite: Crystallization, chemical changes, and element budget, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(7), 2001.
- Stroncik, N. A., & Schmincke, H. U., Palagonite A review, International Journal of Earth Sciences, 91(4), 680–697, 2002.
- Zhou, Z., Fyfe, W. S., Tazaki, K., & Van Der Gaast, S. J., The structural characteristics of palagonite from DSDP Site 335, *The Canadian Mineralogist*, *30*, 75–81, 1992. Retrieved from http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/cm/vol30/CM30\_75.pdf.

Appendix VI

廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討に 関する補足資料

### 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討に関する補足資料料

### 1. 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化

施工時あるいはブロックなどの製造時の施工方法や圧縮力に不均質性があり、結果として間隙 率に不均質性が生じそれがガス移行特性や破過等の現象としてあらわれてくることもありうる。

不均質性の解析モデルへの反映方法としては、不均質性を考慮すべき特性値(本解析の場合は 間隙率)を選定し、その分布範囲を設定するとともに、不均質性の分布特性(確率分布など)、そ の特性値の不均質が生じる法則を決定する方法が考えられる。処分施設の緩衝材を対象とした場 合は、原位置締固め施工による場合、考え方のひとつとして、距離相関性によって分布を決める 方法が候補として挙げられることから、空隙の生成対象モデルとして、円筒形モデルを設定し検 討した。

#### 1.1 試験体の不均質性のモデル化の試行結果 モデルの高さに関する影響

モデル高さがモデル直径よりも小さい 3D モデルの場合で、range a や Nugget 値 C<sub>0</sub>に着目して不均一性を考慮した間隙率分布の検討を実施した結果を報告書本編で示した。

本項では 3D モデルの高さに着目し、モデル高さを変更した場合に先の検討で設定した間隙率 分布が表現できるかを確認した。モデル高さは 25 mm を基準として、15 mm、50 mm、100 mm の4 ケース設定し、モデルの直径は変更せず 60 mm とした。検討結果を図 1-1 と図 1-2 に示す。

図 1-1 により、range a よりモデル高さが小さい場合においては、設定した間隙率分布内でば らつきを表現できていることがわかった。一方で、モデル高さが range a より大きいモデル高さ 50 mm および 100 mm のケースにおいては設定した間隙率分布から逸脱する結果となった。モ デルの形状によって、range a に関して検討する必要があることが示唆された。



図 1-1 モデル高さの影響に着目した間隙率分布(1)



図 1-2 モデル高さの影響に着目した間隙率分布(2)

# 1.2 試験体の不均質性のモデル化の試行結果 メッシュ分割による影響に関する検討

3D モデルを対象にメッシュ分割による影響について検討を実施した。range a=0.03(モデル 半径)、C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>=0.0001、設定した間隙率分布(最大 0.33、最小 0.27)とした。メッシュ①にて、 細かいメッシュ分割、メッシュ③、④にてより粗いメッシュ分割として、間隙率分布の検討を行 った。図 1-3 と図 1-4 にそれぞれのメッシュ分割における間隙率分布を示す。

メッシュ分割をより細かくした場合 (メッシュ①) やより粗くした場合 (メッシュ③)、間隙率 分布において、最小値が設定範囲から逸脱した。また、さらにメッシュを粗くした場合 (メッシ ュ④) では、設定した間隙率分布内でばらつきを考慮できているものの、間隙率の最大が 0.01 程 異なる結果となった。



以上のことから、モデルのメッシュ分割についても、不均一化を考慮した間隙率分布を設定す る際に留意が必要であることが分かった。

図 1-3メッシュ分割による影響検討結果(1)



図 1-4 メッシュ分割による影響検討結果(2)

### 2. 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

本項では、人工バリアの長期挙動評価(化学変質等の変遷)に基づく人工バリアの状態変遷を 踏まえたガス移行場の状態設定する事を目的に、HMC 連成解析手法の高度化と人工バリアの状 態評価を検討した結果を示す。特に境界近傍付近の化学変質をより詳細に把握するための各種鉱 物の溶解反応速度の影響に関する化学解析による検討や人工バリアの変質現象の発生する主なタ イムスケールを解析、整理し、主なガスイベントの時期との比較によりガス移行挙動への影響が 大きいと考えられるものを抽出する検討を行った。また、複雑な力学的挙動を示すベントナイト 系人工バリアの挙動を表現できる構成則の構築に関する検討を実施した。

# 2.1 鉱物の溶解反応速度の影響に関する検討

解析モデル中に濃度差が大きい境界が存在すると長期間の化学解析において、解が不安定となることから、令和2年度は解析を安定させるためモデル境界面近傍に対して解析の安定化手法を検討し導入した。令和3年度は境界近傍付近の化学反応や物質変遷をより詳細に把握するため、令和2年度の検討においては仮定の値を用いていた一部の鉱物の溶解反応速度に関して、その影

響の大きさを調査するための感度解析を実施した。特にカルセドニを共存させることにより、モ ンモリロナイトの溶解が抑制されることを示唆する研究が存在し、このことから、カルセドニの 溶解反応がモンモリロナイトの溶解に大きく影響することが予測できる。本検討においては、ベ ントナイトセメント系における各鉱物の溶解反応について、溶解反応速度を変更した解析を実施 し、それらの値の変化が人工バリアの長期変遷に与える影響の確認として、特にモンモリロナイ トの溶解に関して結果をまとめた。

### 2.1.1 解析条件

各鉱物の溶解反応速度について、モンモリロナイトとそれ以外の鉱物で異なる式を用いている。 モンモリロナイトの溶解反応速度は第2次TRUレポートで使用された以下の式に従うものとし、 Rate はモンモリロナイト溶解反応速度[mol/(L・s)]、 $a_{OH}$ -は水酸化物イオンの活量、 $\Delta Gr$ は反応 のギブス自由エネルギー変化[kJ/mol]、Qはモンモリロナイト溶解反応のイオン積[mol/L]である。

 $\begin{aligned} \text{Rate} &= \left( 4.74 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{-39.57}{RT}} \cdot \frac{177 \cdot e^{\frac{20.37}{RT}} \cdot a_{OH^-}}{1+177 \cdot e^{\frac{20.37}{RT}} \cdot a_{OH^-}} + 1.70 \cdot e^{\frac{-69.67}{RT}} \cdot \frac{0.0297 \cdot e^{\frac{23.53}{RT}} \cdot a_{OH^-}}{1+0.0297 \cdot e^{\frac{23.53}{RT}} \cdot a_{OH^-}} \right) \cdot A_{min} \cdot \{1 - exp(-6 \cdot 10^{-10} \cdot (2 \cdot \Delta Gr/RT)^6)\} \quad (2-1) \\ \Delta Gr &= -RT \ln Q/\text{K} \quad (2-2) \end{aligned}$ 

その他の鉱物の反応速度は「平成 27 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開 発事業 処分システム工学確証技術開発 報告書」を参考に、溶解度が1に近づくと溶解反応速度 が0に近づくような以下の式に従うものとした。rは鉱物の溶解反応速度[mol/(L・s)]、Qは鉱物の 溶解反応のイオン積、kは鉱物の溶解反応速度定数[mol/(L・s)]である。令和2年度の検討におい て、係数であるkは、カルセドニ、カルサイト、ポルトランダイトで十分速い溶解反応速度を仮定 して 10<sup>-6</sup>とし、エトリンガイト、ブルーサイト、C-S-H はポルトランダイトよりも溶解反応速度 が遅いことを考慮して 10<sup>-9</sup>とした。ただし、kには鉱物濃度が0に近づくと値が小さくなるよう な係数をかけている。これらの係数の値には明確な根拠はなく、これらの値の変化が人工バリア の長期変遷に与える影響を確認する必要がある。

$$r = k \cdot (1 - 10^{\ln(\frac{Q}{K})})$$
 (2-3)

本感度解析では、この溶解反応速度の係数であるkの値を 1/100 倍、1/10 倍、10 倍、100 倍と変化させ、人工バリアの長期変遷に与える影響を確認した。

鉱物	溶解の反応式
モンモリロナイト	$NaMgAl_5Si_{12}O_{30}(OH)_6 + 18H^+ + 12H_2O => Mg^{2+} + 5Al^{3+} + 12H_4SiO_4 + Na^+$
カルサイト	$CaCO_3 => CO_3^{2-} + Ca^{2+}$
カルセドニ	$SiO_2 + 2H_2O \Longrightarrow H_4SiO_4$
ポルトランダイト	$CaH_2O_2 + 2H^+ => 2H_2O + Ca^{2+}$
エトリンガイト	$Al_2Ca_6S_3H_{64}O_{50} + 12H^+ => 38H_2O + 2Al^{3+} + 6Ca^{2+} + 3SO_4^{2-}$
ブルーサイト	$MgH_2O_2 + 2H^+ => 2H_2O + Mg^{2+}$
C-S-H ゲル	$CaO(SiO_2)0.556: 1.047H_2O + 2H^+ => Ca^{2+} + 0.556H_4SiO_4 + 0.935H_2O$

表 2-1 鉱物溶解に関する化学反応式

# 2.1.2 解析結果

溶解反応速度と 10 万年時点のモンモリロナイトの分布の関係をプロットしたグラフを図 2-1 から図 2-3 に示す。図 2-1 および図 2-2 より、モンモリロナイトの分布に影響を与えているの は、カルセドニの溶解速度およびポルトランダイトの溶解速度であることが分かる。また、図 2-3 に代表されるように、カルサイト他の鉱物ではモンモリロナイトの分布への影響はほとんど確認 されなかった。



図 2-1 カルセドニの溶解速度とモンモリロナイト分布の関係(10 万年時点)



図 2-2 ポルトランダイトの溶解速度とモンモリロナイト分布の関係(10万年時点)



図 2-3 カルサイトの溶解速度とモンモリロナイト分布の関係(10 万年時点)

### 2.2 人工バリア変質現象の発生するタイムスケールに関する調査

人工バリアの長期変遷として発生する現象については、複数の現象が相互に影響を与えている とともに、モンモリロナイトの溶解反応やイオン交換反応による Ca 型化、各鉱物の析出など各 現象は、それぞれのタイムスケールが異なることが分かっている。これらの各現象が発生するタ イムスケールを連成解析手法により調査・整理した。基本的な解析条件としては令和2年度に解 の安定化手法を導入した設定(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機 構,2020)と同様である。

#### 2.2.1 解析条件

例えば、拡散場を想定した解析におけるモンモリロナイトの溶解反応は、数万年単位の現象で あり、一方で Ca 型化については数百年単位で変化が確認できる現象である。タイムスケールの 確認においては、解析結果を踏まえ対象とする変数の変化量が最大となる時期や変化量が減少す るまでの期間から判断する。

人工バリアの長期変遷において重要な現象として選定した確認対象とする現象を表 2-2 に示 す。これらの項目についてのタイムスケールの整理として、変化量が最大となる時期、変化量が 最大の1割となる時期を調査した。

現象名	確認内容			
モンモリロナイトの溶解	・ 変化量が最大となる時期			
モンモリロナイトの Ca 型化	<ul> <li>変化量が最大の1割となる時期</li> </ul>			
カルセドニの溶解				
二次鉱物の析出				

表 2-2 タイムスケールの確認内容

### 2.2.2 解析結果

各現象について変化量が最大となる時期を取りまとめた結果を表 2-3 に示す。変化量を確認した位置は、モンモリロナイトの溶解については、境界面からベントナイト側 0.06[m]の位置、Ca型化については、境界面からベントナイト側 0.06[m]の位置、同じく 0.4[m]の位置、0.8[m]の位置とした。これは溶解については境界面付近で発生している現象であり、Ca型化はベントナイト層全体で発生する現象であることを踏まえたものである。

確認位置におけるモンモリロナイトの濃度の時間変化及び、Ca型化率の時間変化を図 2-4 と に図 2-4 に示す。モンモリロナイトの溶解については変化量が最大となる時期は 10 万年時点で あり、変化量が最大値の1割を超える時期は6万年から7万年の間である。これによりモンモリ ロナイトの溶解については万年単位の現象であることが示された。モンモリロナイトのCa型化 については、境界面近傍の位置では、4 年程度で変化量が最大となり、-0.4[m]の位置では 2000 年時点、-0.8[m]の位置では700年時点で変化量が最大となった。これはCaイオンが拡散での移 動に時間を要していることを示している。-0.8[m]の位置の方が-0.4[m]の位置よりも変化量が最 大となる時刻が早いのは、地下水側からの拡散によるものである。

カルセドニの溶解について、境界面から 0.06[m]の位置の濃度の時間変化を図 2-6 に示す。変 化量が最大となるのは 0.3 年目であり、少なくとも境界面付近では早い時期に溶解が進むことが 確認できる。同様に、二次鉱物である C-S-H の濃度の時間変化を図 2-7 に示す。変化量が最大と なる時期は境界面で4年目、境界面から 0.06[m]の位置で 40 年目であり、カルセドニの溶解比べ ると変化に時間を要することが分かる。

現象名	確認位置 [m]	変化量が最大と	変化量が最大の1割	
	(境界面からの距離)	なる時期 [y]	となる時期 [y]	
モンモリロナイトの溶解	-0.06	100,000	60,000-70,000	
	-0.06,	4	2	
モンモリロナイトの Ca 型化	-0.4	2000	初期	
	-0.8	700	初期	
カルセドニの溶解	-0.06	0.3	初期	
一次従版の折山	0	4	初期	
	-0.06	40	1	

表 2-3 タイムスケール調査結果の一覧



図 2-4 モンモリロナイトの濃度変化(境界面より-0.06[m]の位置)



図 2-5 Ca 型化率の変化(境界面より-0.06[m]の位置)



図 2-6 カルセドニの濃度変化(境界面より-0.06[m]の位置)



図 2-7 析出 C-S-H の濃度変化

### 2.2.3 主要なガスイベントの時期との比較

ガス発生量評価やガス移行解析モデルにおける主要なガス発生・移行時期と比較し、ガス移行 挙動への影響が大きいと考えられる人工バリアの変質現象を抽出する。

ガス発生量評価では、廃棄体発生が0年、パッケージ製作が25年、処分開始が50年、パッケ ージ開口が325年というシナリオを考慮している。このうち、ガス発生において重要となるイベ ントは、処分開始後少し経過した時点とパッケージ開口時期であることから、変質現象において 考慮すべきガス発生における主要な時期としては、50年と275年を対象とする。ガス移行にお ける主要な時期としては、令和2年度の一次元ガス移行解析の結果(原子力環境整備促進・資金 管理センター、日本原子力研究開発機構,2020)を参考とし、1000年まではガス圧、飽和度等変 遷があること、10000年でほぼ定常状態となっていることから、1000年と10000年を対象とす る。

先の検討結果を踏まえ、これらの時期における主要な変質現象を整理したものを表 2-4 に示す。

対象時期	主要な変質現象
<b>F</b> 0 年	二次鉱物の析出
90 平	モンモリロナイトの Ca 型化
275 年	モンモリロナイトの Ca 型化
1000年	モンモリロナイトの Ca 型化
10000 年	モンモリロナイトの溶解

表 2-4 対象とする時期に進行する主要な変質現象

ガス発生及びガス移行の主要な時期における、解析により得られたパラメータにより算出した 透水係数の分布を図 2-8 に示す。1000 年目までは透水係数が大きくなっている領域は境界面近 傍のみに限られるが、10000 年時点においてはベントナイト層全体で透水係数が大きくなってい る。

分布を示したグラフの形状は経時的に変化しており、1000年までは境界付近で透水係数が増加するという傾向が見られるが、10000年時点では境界付近の透水係数は減少し、ベントナイト層全域では増加している。先述の結果における各変質現象の確認位置とタイムスケールから、1000年までは C-S-H 等の二次鉱物の析出による閉塞により境界面近傍の透水係数が減少し、1000年から 10000年にかけては Ca型化による影響によりベントナイト層全域での透水係数の増加に至ったと考えられる。また、より長期的なタイムスケールにおける透水係数の分布の調査結果を図 2-9に示す。10000年時点までとは大きくグラフの形状が異なっている。タイムスケールから考えるとモンモリロナイトの溶解等によるモンモリロナイトの濃度分布の変化によるものであると考えられるが、100000年まで一定の変化の傾向に基づき形状が変化していることが分かる。このタイムスケールにおいては変質現象により透水係数へもたらされる影響は捉えやすいと言える。



図 2-8 ガス発生、ガス移行の主要な時期における透水係数分布の変化



図 2-9より長期的なタイムスケールにおける透水係数の分布の変化

# 2.3 化学変質の膨潤挙動への影響のモデル化

ベントナイト系材料の化学変質現象を考慮した力学解析手法の検討として、より現実に即した 予測が可能となるよう、化学変質の膨潤挙動への影響をモデル化し修正カムクレイモデルに反映 した。化学変質に伴う地下水中のイオン濃度の変化による力学挙動の変化を考慮するために、既 往の文献に示されているモデルを External Material 機能によって反映した力学モデルの適用性 確認を行った。

### 2.3.1 化学変質の膨潤挙動への影響を反映した構成則の概要

既往の文献に示されているモデルにおける、化学変質の影響を考慮した材料構成則の概要を示 す。本モデルにおいては、前述の修正カムクレイモデルのような材料に加えて粘性土に含まれる 鉱物に注目し、間隙水中のイオン濃度によりその結晶層間(interlaminar)が変化することで、 マクロな力学挙動に化学変質の影響を考慮する。

本モデルにおいては、次式のようにひずみを土骨格(soil skeleton、添え字 ss で表す)由来の ひずみと結晶層間(interlaminar、添え字 il で表す)由来のひずみに分解する。ここで、ひずみ は金属等の構成則で用いられるように、引張または膨張を正、圧縮を負とする向きをとる。

# $\epsilon = \epsilon^{ss} + \epsilon^{il} \qquad (2-4)$

interlaminar 由来のひずみは体積ひずみのみであり、せん断ひずみ(偏差ひずみ)はないと仮定する。具体的には、引張(膨張)を正として、結晶層間を表す距離dを用いて次式で与えられるものとする。

$$\epsilon_{ij}^{il} = \frac{1}{3} \theta^* \frac{d - d_0}{d_0} \delta_{ij} \quad (2-5)$$
$$\theta^* = \frac{e_0^{il}}{1 + e_0^{5^*} + e_0^{il}} \left( \mathbf{\hat{z}} \mathbf{X} \right) \quad (2-6)$$

dは有効応力pとdからなる方程式を解くことで求めることができる。

$$f_a(d) - f_r(d) - f_h(d) + f_e(p) = 0$$
(2-7)  
$$f_a(d) = \frac{A_h}{24\pi} \left( \frac{1}{d^3} + \frac{1}{(d+t)^3} - \frac{2}{(d+t/2)^3} \right)$$
(2-8)

$$f_r(d) = \frac{1}{CEC} \sum_{i=Na^+,...} EXC_i \cdot f_{r\,i}(c_i, d)$$
 (2-9)

$$f_{r\,i} = 2c_i N_A k_B T \{ \cosh(u_i) - 1 \}$$
 (2-10)

$$u_i = 8 \operatorname{arctanh} \left\{ \exp(-\omega_i d) \cdot \tanh\left(\frac{z_i}{4}\right) \right\}$$
 (2-11)

$$\omega_{i} = \sqrt{\frac{2c_{i}N_{A}v^{2}e^{2}}{\epsilon k_{B}T}} \quad (2-12)$$

$$z_{i} = 2 \operatorname{arcsinh} \left(96.5 \frac{EXC_{i}}{s} \sqrt{\frac{1}{8\epsilon c_{i}N_{A}k_{B}T}}\right) \quad (2-13)$$

$$f_{h}(d) = \frac{W_{0}}{\chi_{0}} \exp\left(-\frac{d}{\chi_{0}}\right) \quad (2-14)$$

$$f_{e}(p) = p \quad (2-15)$$

A <sub>h</sub> '	:	Hamaker	constant
- n	•	manual	combuant

- t : Thickness of crystal
- $k_{\rm B}$  : Boltzmann constant
- e : Electronic charge
- CEC : Cation exchange capacity
- $EXC_{Na^+}$  : Exchange capacity of Na<sup>+</sup>
- S : Specific surface area of crystal
- $\nu$  : Valence of exchangeable cation
- *T* : Absolute temperature
- $W_0$  : Parameter for the hydration force
- $\chi_0$  : Parameter for the hydration force

# 2.3.2 既往の論文の結果の再現

前述の構成則を COMSOL の External Material 機能により反映した力学モデルを作成し、既 往の論文の結果の再現を試みることで、人工バリアの長期変遷の解析への適用性を検討した。

解析条件の概要を図 2-10 に示す。論文の条件と同様に 1 次元の圧密試験を模擬した解析を行 うため、2 次元軸対称モデルとした。本解析では、論文の条件と同様に図 2-11 に示す間隙水中の Na イオン濃度と軸方向の荷重を変化させて応力の変化や空隙率の変化を求めた。解析では 5 つ の時間的な段階を設けており、それぞれ 1 年ずつ合計 5 年の解析を行った。各段階における変化 は、表 2-5 に示すように、Na イオン濃度と軸方向応力のどちらか一方を変化させるものである。 なお、論文では Na イオン濃度は 4mol/L まで上昇させているが、この値では COMSOL の解析 を収束性させることができなかったため、0.4mol/L まで上昇させた結果を示す。また、論文では 軸方向応力の値を 1000[kPa]よりも高い値まで設定しているが、この値では COMSOL の解析を 収束性させることができなかったため、1000[kPa]まで上昇させた結果を示す。

次に、解析に用いたパラメータを表 2-6 に示す。パラメータの値はすべて論文と同様である。 さらに、論文の解析結果と COSMOL の解析結果をそれぞれ図 2-12 と図 2-13 に示す。今回 の解析では、論文中で Case2 として示されている青線の結果の再現を試みた。定量的な違いはあ るものの、おおむね定性的な挙動は一致していることを確認した。また、論文中には記載がない が、今回の解析で得られた結晶層間距離を図 2-14 に示す。0 年から1 年、2 年から3 年は Na イ オン濃度の変化がないが軸方向応力が増加しているため層間距離が小さくなり、3 年から4 年は 同様に除荷にともなって層間距離が大きくなっていると考えられる。また、2 年から3 年と4 年 から5 年は Na イオン濃度の変化に伴って層間距離が大きく変化している。



図 2-10 論文の結果の再現のための解析の概要



図 2-11 Na イオン濃度と荷重の時間変化

時間[年]	Naイオン濃度[mol/L]	軸方向応力[kPa]	特徴		
0~1	1e-5	$20 \rightarrow 40$	軸方向に圧縮		
1~2	1e-5 $\rightarrow$ 0.4	40	Naイオン濃度上昇		
2~3	0.4	40 → 1000	軸方向に圧縮		
3~4	0.4	1000 → 20	除荷		
4~5	$0.4 \rightarrow 1e-5$	20	Naイオン濃度低下		

表 2-5 Na イオン濃度と荷重の時間変化

表 2-6 解析に用いたパラメータ

パラメータ	説明	値	単位
$p_c$	初期圧密降伏応力	20	kPa
λ	 圧縮指数	1.04	-
к	膨潤指数	0.3	-
М	限界応力比	0.435	
ν	ポアソン比	0.43	-
$e_0^{ss}$	土骨格のボイド率	4.5	-
$e_0^{il}$	interlaminar のボイド率	3.5	
$A_H$	Hamaker 定数	2.2E-20	J
$k_B$	ボルツマン定数	1.38E-23	J/K
е	電気素量	1.609E-19	С
t	結晶厚さ	9.6E-10	m
S	結晶の Specific surface area	500	m²/g
CEC	Cation exchange capacity	0.405	mEq/g
$EXC_{Na^+}$	ナトリウムイオンの Exchange capacity	0.405	mEq/g
ν	Valence of exchangeable cation	1	-
W <sub>0</sub>	hydration force のパラメータ	1E-5	MJ/m <sup>2</sup>
Χο	hydration force のパラメータ	2.5E-10	m
Т	温度	293.15	К
e	水の誘電率	7.083E-10	C²/(J • m)



9



図 2-13 COMSOL の結果(間隙比と軸方向応力)



図 2-14 COMSOL の結果(結晶層間の変化)

# 3. ガス発生量とその影響評価に係る検討

4 種類の TRU 廃棄物(原燃再処理操業 部分除染廃液 I、JAEA 再処理操業 溶媒洗浄廃液 I、原燃再処理操業 ハル缶水、JAEA MOX 操業 不燃物 II)のそれぞれについて、平成 31 年 度(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2019)及び令和 2 年度(原 子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2020)と同様の条件の場合に加 えて、G 値、パッケージモルタルの含水率、後熱処理の有無、断熱材の影響をパラメータとした 場合の計 5 ケースのガス発生量を評価し、算出したガス発生量を用いて廃棄体パッケージ内のガ ス圧の評価を実施した。本報告書では標準設定であるケース1~4におけるガス発生量評価の結 果を示す。

### 3.1 ガス発生量評価ケース1 G 値の代替設定

ケース1は、放射線分解に用いるG値について、代替設定としたケースを想定する。標準ケー スとしては、平成31年度(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機 構,2019)及び令和2年度(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構,2020) の研究と同様、セメント中の自由水を想定して自由水中での水の放射線分解に相当するG値を適 用したが、ケース1では、本研究中の内部充填材に関する検討(原子力環境整備促進・資金管理セ ンター、日本原子力研究開発機構,2020)で実施した、セメント系材料からの水素ガス発生量に関 する検討結果を反映し設定する。

検討結果の内、種々のセメント系材料の $\gamma$ 線に対する $G(H_2)$ と自由水量の関係を図 3-1に示す。 多くの場合、 $G(H_2)$ は自由水量によらず、ほぼ一定の値( $G(H_2)=045$ 、標準ケースの設定に同じ) を示すが、自由水量が少ない状況では、 $G(H_2)$ が上昇する傾向が認められる。本ケースでは、試験 結果より、 $\gamma$ 線に対する $G(H_2)$ の代替設定として、最大値と考えられる $G(H_2)=1.5$ を用いるもの とする。 $\beta$ 線に対する  $G(H_2)$ は、放射線の特性上は $\gamma$ 線と同等の作用を及ぼすことが考えられるが、具体的な実験値として利用できるものがないので、標準設定と同じ、 $G(H_2)=1.5$ とする。 $\alpha$ 線に対する  $G(H_2)$ は、有効な情報がないので、標準設定と同じ  $G(H_2)=1.3$ を適用するものとする。

代替ケースのうち、ビチューメンのG値については、情報に乏しいため、本ケースでは、代替 設定を行わず、ケース1においても標準設定をそのまま用いるものとする。



図 3-1 セメント系材料の G 値に関する試験結果の整理

媒体		水 (セメント中の自由水)		ビチューメン	
検討ケース		標準設定 ケース0	代替設定 ケース1	標準設定 ケース0	代替設定 ケース1
α 線		1.3	1.3	1.	50
$G(\Pi_2)$	β線	0.45	0.45	0.50	
	γ 線	0.45	1.5	0.	50

表 3-1 G(H<sub>2</sub>)の標準設定と代替設定

ケース1におけるガス発生量評価結果を示す。セメント系材料中の自由水に対するγ線のG値 設定が0.45→1.5 [molecules/100eV]と変更されている。評価対象となる廃棄物は、①G3:除染廃 液、②G3:ビチューメン、③G4L:ハル缶水、及び④G4L:不燃物である。

結果、ガス発生量は概ね(ケース1:G 値の代替設定)>(ケース0:標準設定)となった。 ただし、ビチューメンに対するG 値設定には変更がなかったため、G3:ビチューメンではほとん ど標準設定と変化がなかった。



図 3-2 ケース1における水素ガス発生量(G3:除染廃液)



図 3-3 ケース1における水素ガス発生量(G3:ビチューメン)



図 3-4 ケース1における水素ガス発生量(G4L:ハル缶水)



図 3-5 ケース1における水素ガス発生量(G4L:不燃物)

### 3.2 ガス発生量評価ケース2 自由水量減少検討結果の反映ケース

ケース2では、廃棄体パッケージモルタルにおける含水率について、代替設定としたケースを 想定する。現在、水素ガス発生量の低減を目的として、複数種類のセメント材料中の自由水量を 乾燥によって減少させる検討を実施している(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原 子力研究開発機構,2020)。代替ケースにおける廃棄体パッケージモルタルの自由水量は基本的に 同試験結果を基に設定する。

ケース2においては、廃棄体パッケージモルタルの自由水量は、令和2年度ケーススタディ(原 子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構, 2020)において選定した試料 No. OPC-⑤(乾燥条件:105℃、79hr)を参考に0.1 [wt%]とする。 ただし、乾燥処理は廃棄 体パッケージモルタルには適用可能でも、セメント固化体には適用困難と考えられるため、固形 化材中の自由水量は、代替設定であっても標準設定と同じとする。

また、ビチューメン固化体については、火災や熱暴走のリスクを回避するために、乾燥処理や 加熱処理は忌避されると考えられることから、G3:ビチューメンについては、ケース2は適用し ないこととする。以降の検討ケースにおいても、乾燥処理・加熱処理に関係するケーススタディ においては、同様に、G3:ビチューメンは評価対象外とする。

廃棄体モルタル中の自由水量に関する標準設定(ケース0)及び代替設定(ケース2)を表 3-2 に示す。

ケース設定	標準設定(ケース0) [wt%]		代替設定	(ケース2) [wt%]
廃棄体	固形化剤	パッケージモルタル	固形化剤	パッケージモルタル
G3:除染廃液	21.5	21.5	21.5	0.1
G3 : ビチューメン	_	21.5	※評価	面対象外とする。
G4L : ハル缶水	21.5	21.5	21.5	0.1
G4L:不燃物	21.5	21.5	21.5	0.1

表 3-2 モルタル自由水量の標準設定と代替設定(乾燥処理)

ケース2:廃棄体パッケージモルタルにおける含水率の代替設定におけるガス発生量の評価結 果を図 3-6~図 3-8 に示す。ガス発生量は(ケース2:含水率の代替設定)<(ケース0:標準 設定)となるが、廃棄体領域での固形化剤中の自由水量設定には変化がないため、ほとんど差は ない結果となった。仮に廃棄体の線量そのものが大きくなった場合にはその差は大きくなってい くと考えられる。



図 3-6 ケース2における水素ガス発生量(G3:除染廃液)



図 3-7 ケース2における放射線分解による水素ガス発生量(G4L:ハル缶水)



図 3-8 ケース2における水素ガス発生量(G4L: 不燃物)

#### 3.3 ガス発生量評価ケース3 後熱処理影響の考慮

本研究で検討中の廃棄体パッケージは鋼製容器を想定しており、廃棄体パッケージへのドラム 缶の封入においては溶接を行うが、残留応力を解消するため、溶接後にアニーリング操作を行う。 同操作により金属材料は高温になることが予想され、隣接する廃棄体パッケージ充填モルタルに おいては、図 3-9の示差熱分析結果に示されるような挙動となることが予想される。

アニーリング時においては、セメント系材料中の構造水から自由水への転換が生じるものと考 えられており、本評価においてはこれをセメント系材料中のみかけの自由水量の上昇として設定 するものとする。

ケース3においては、示唆熱分析結果及びアニーリング時の温度分布評価結果に基づき、廃 棄体パッケージモルタルの評価上の自由水量を設定する。

アニーリング処理時の廃棄体パッケージの伝熱解析結果を図 3-10 に示す。アニーリング処理 時に高温となる領域は溶接金属近傍に制限されていると考えられることから、後熱処理によるセ メント系材料への影響は、廃棄体パッケージのコンクリートにのみ顕在化し、内部の廃棄体のセ メント系材料(セメントペーストや充填モルタル)には及ばないものとする。温度領域を①170-195℃、②145-170℃、③120-145℃、④100-120℃に群分類し、各群における構造水からの放出率 と、温度分布評価から決まる体積割合からトータルの評価上の自由水量の増分を算出した。構造 水から自由水への転換による増分は 0.15 [wt%]程度となったが、標準設定での自由水量にこれを 加算した数値をケース3における自由水量の代替設定とする。

ビチューメン固化体については、火災や熱暴走のリスクを回避するために、乾燥処理や加熱処 理は忌避されると考えられることから、前述の通り、G3: ビチューメンについては、検討ケース

3は適用しないこととする。







図 3-10 廃棄体パッケージのご熱処理時の伝熱解析結果

旧中石井	結合水の放出率	体積割合	自由水量の増分
<u> </u>	[wt%]	[-]	[wt%]
170-195°C	1.275	0.00136	0.00173
145-170°C	1.257	0.02584	0.03248
120-145°C	1.038	0.07488	0.07772
100-120°C	0.473	0.07308	0.03457
	0.14650		

表 3-3 アニーリングによるモルタル中の評価上の自由水量の増加

ケース3後熱処理の影響におけるガス発生量評価の結果を図 3-11~図 3-13 に示す。 ガス発生量は(ケース3:後熱処理の影響)>(ケース0:標準設定)となるが、廃棄体領域で の固形化剤中の自由水量設定には変化がないため、ほとんど差がない結果となった。仮に廃棄体 の線量そのものが大きくなった場合にはその差は大きくなっていくと考えられる。



図 3-11 ケース3における水素ガス発生量(G3:除染廃液)



図 3-12 ケース3における水素ガス発生量(G4L:ハル缶水)



図 3-13 ケース3における水素ガス発生量(G4L:不燃物)

### 3.4 ガス発生量評価ケース4 断熱材設置による影響の考慮

溶接時あるいは後熱処理時の熱影響を緩和するために、廃棄体パッケージ容器上部に断熱材を 設けることを検討している。通常の廃棄体パッケージ仕様を標準設定、断熱材層のある廃棄体パ ッケージ仕様を代替設定ケース4とする。断熱材の候補材としては「ブロック型マイクロサーム 標準仕様(1000R)」を想定する。

廃棄体パッケージ仕様の代替設定として、上部に断熱材が存在することは、特に水(セメント 中の自由水)の放射線分解に影響がある。標準設定では200Lドラム缶の上部は廃棄体パッケー ジモルタルが存在しており、同領域では水(セメント中の自由水)の放射線分解によって水素ガ スが発生するのに対して、代替設定では同領域には断熱材が存在しており、ケイ酸塩等のシリカ 系材料を主成分とする断熱材では放射線分解は生じないものと予想される。

評価上は、放射線エネルギーの透過する方向を、200Lドラム缶の、①上面、②側面、③下面に 分け、遮蔽計算において、各方向に応じた透過率を設定することで、標準設定と代替設定の相違 を評価することを試みる。そのため、エネルギー付与率の考え方が、標準ケースとは異なってい る。

●標準ケース0:放射線エネルギーは cyrindrical な対象の側面方向からのみ抜ける。

●ケース4: 放射線エネルギーは cyrindrical な対象の側面/上面/底面方向の3方向から抜ける。

ビチューメン固化体については、火災や熱暴走のリスクを回避するために、乾燥処理や加熱処 理は忌避されると考えられ、廃棄体パッケージの構成として断熱材を設ける本ケースは、これら の処理が行われることを前提にしていると考えられることから、前述の通り、G3:ビチューメン については、ケース4は適用しないこととする。

ケース設定	標準設定(ケース0)	代替設定(ケース4)
廃棄体	断熱材なし	断熱材あり
G3:除染廃液		
G4L: ハル缶水	パッケージモルタルの全領域で	廃来体上部(
G4L:不燃物	水の放射線分解が生じる	
G3:ビチューメン		※評価対象外とする。

表 3-4 廃棄体パッケージ仕様の標準設定と代替設定(断熱材の影響)
# 表 3-53 方向からエネルギーの抜けがあると仮定した場合のエネルギー付与率設定

●廃棄体領域:側面

	G3:除染廃液			G3	:ビチュー	メン	G4L:ハル缶水			0	34L:不燃物	勿
線種	α	β	γ	α	β	Y	α	β	Y	α	β	Ŷ
賦存状況 A	0	0.5	1	0.5	1	1	1	1	1	0	0	1
混合割合 B	0.099152	0.099152	0.09915199	0.082	0.082	0.082	0.15625	0.15625	0.15625	0.124687	0.124687	0.124687
透過率C	0.335129	0.335129	0.33512873	0.184316	0.184316	0.184316	0.391461	0.391461	0.391461	0.711298	0.711298	0.711298
付与率ABC	0	0.016614	0.03322868	0.007557	0.015114	0.015114	0.061166	0.061166	0.061166	0	0	0.088689

#### ●廃棄体領域:上面

	G3:除染廃液			G3	ビチュー.	メン	G	4L:ハル缶	水	0	34L:不燃物	勿
線種	α	β	Y	α	β	Y	α	β	Y	α	β	Y
賦存状況 A	0	0.5	1	0.5	1	1	1	1	1	0	0	1
混合割合 B	0.099152	0.099152	0.09915199	0.082	0.082	0.082	0.15625	0.15625	0.15625	0.124687	0.124687	0.124687
透過率C	0.113998	0.113998	0.11399757	0.109434	0.109434	0.109434	0.115724	0.115724	0.115724	0.125792	0.125792	0.125792
付与率ABC	0	0.005652	0.01130309	0.004487	0.008974	0.008974	0.018082	0.018082	0.018082	0	0	0.015685

#### ●廃棄体領域:底面

	G3:除染廃液			G3	:ビチュー	メン	G	4L:ハル缶	水	0	G4L:不燃物		
線種	α	β	γ	α	β	Y	α	β	Ŷ	α	β	Ŷ	
賦存状況 A	0	0.5	1	0.5	1	1	1	1	1	0	0	1	
混合割合B	0.099152	0.099152	0.09915199	0.082	0.082	0.082	0.15625	0.15625	0.15625	0.124687	0.124687	0.124687	
透過率C	0.113998	0.113998	0.11399757	0.109434	0.109434	0.109434	0.115724	0.115724	0.115724	0.125792	0.125792	0.125792	
付与率ABC	0	0.005652	0.01130309	0.004487	0.008974	0.008974	0.018082	0.018082	0.018082	0	0	0.015685	

#### ●廃棄体パッケージモルタル:側面

	G3:除染廃液			G3	:ビチュー	メン	G	4L:ハル缶	水	0	G4L:不燃物	勿
線種	α	β	γ	α	β	Ŷ	α	β	Y	α	β	Ŷ
賦存状況A	0	0.5	1	0.5	1	1	1	1	1	0	0	1
混合割合 B	0.085191	0.085191	0.08519108	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191
透過率C	0	0	0.23693504	0	0	0.3733	0	0	0.188708	0	0	0.033892
付与率ABC	0	0	0.02018475	0	0	0.031802	0	0	0.016076	0	0	0.002887

●廃棄体パッケージモルタル:上面

	G3:除染廃液			G3	ピチュー	メン	G4L:ハル缶水 G4L:フ			4L:不燃物	b	
線種	α	β	γ	α	β	Y	α	β	Y	α	β	Ŷ
賦存状況A	0	0.5	1	0.5	1	1	1	1	1	0	0	1
混合割合 B	0.085191	0.085191	0.08519108	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191
透過率C	0	0	0.00923821	0	0	0.013556	0	0	0.007499	0	0	0.00119
付与率ABC	0	0	0.00078701	0	0	0.001155	0	0	0.000639	0	0	0.000101

#### ●廃棄体パッケージモルタル:底面

	G3:除染廃液			G3	:ビチュー	メン	G	4L:ハル缶	水	0	G4L:不燃物	勿
線種	α	β	γ	α	β	Y	α	β	Y	α	β	Ŷ
賦存状況 A	0	0.5	1	0.5	1	1	1	1	1	0	0	1
混合割合B	0.085191	0.085191	0.08519108	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191	0.085191
透過率C	0	0	0.00333641	0	0	0.007186	0	0	0.002377	0	0	0.001056
付与率ABC	0	0	0.00028423	0	0	0.000612	0	0	0.000203	0	0	9E-05

エネルギーが側面/上面/下面方向に分配されて消費されるとした場合の、放射線分解による ガス発生量を比較したものを図 3-14~図 3-16 に示す。いずれの廃棄体の場合も合算あるいは合 計はほぼ一致しており、標準ケースの全て側面方向で消費されるとした場合と、側面/上面/下 面方向に分配されて消費されるとした場合との間で、放射線分解によるガス発生量には有意な差 異は生じていない結果となった。また、側面/上面/下面方向に分配する場合には、各方向から のガス発生量の割合は、側面方向からがおよそ 1/2、上面方向/下面方向からがそれぞれおよそ 1/4 となっていることも併せて理解できる。



図 3-14 エネルギーを与える方向による放射線分解ガス発生量の比較(G3:除染廃液)



図 3-15 エネルギーを与える方向による放射線分解ガス発生量の比較(G3:ビチューメン)



図 3-16 エネルギーを与える方向による放射線分解ガス発生量の比較(G4L:ハル缶水)

ケース4における、放射線分解による水素ガス発生量と金属腐食による水素ガス発生量の合算 したものの経時変化を廃棄物毎に図 3-17~図 3-19に示す。

ガス発生量は(ケース4:断熱材の影響) < (ケース0:標準設定)となるが、断熱材領域は 200L ドラム上面のみと限定的であるため、ほとんど差はない結果となった。



図 3-17 ケース4における水素ガス発生量(G3:除染廃液)



図 3-18 ケース4における水素ガス発生量(G4L:ハル缶水)



図 3-19 ケース4 における水素ガス発生量(G4L: 不燃物)

# 3.5 廃棄体パッケージ内ガス圧の評価結果の詳細

廃棄体パッケージの内圧について、廃棄体パッケージ空隙体積及び温度の2つのパラメータについて行った感度解析を踏まえての、廃棄体パッケージ開口時(T=325年)での内圧の評価結果を本報告書の方にまとめた。

ここでは、廃棄体パッケージ内ガス圧の評価結果の詳細として、各廃棄体の標準ケースにおけ



図 3-20 ケース0におけるパッケージ内圧(G3: 除染廃液)







図 3-21 ケース0におけるパッケージ内圧(G3:ビチューメン)







図 3-22 ケース0におけるパッケージ内圧(G4L:ハル缶水)







図 3-23 ケース0におけるパッケージ内圧(G4L:不燃物)







図 3-24 ケース2におけるパッケージ内圧(G4L:ハル缶水)







図 3-25 ケース4におけるパッケージ内圧(G4L:ハル缶水)

#### 3.6 核種移行挙動へ向けたガス影響シナリオの整理

来年度は、本事業において検討し更新した内容を反映した、ガス発生評価→ガス移行評価→ガ スシナリオにおける核種移行解析という一連の解析チェーンにより、核種移行挙動に及ぼすガス 影響評価を実施予定である。地層処分システムにおける評価上のイベントを軸としたガス発生量 解析、ガス移行解析、核種移行解析で想定される事象展開やガス発生量評価からガス移行解析へ、 ガス移行解析から核種移行解析へのそれぞれ評価結果の反映方法、より適切な評価に向けての課 題と解決策となると目される解析手法について整理したものをここで示す。

#### 3.6.1 ガス影響評価で実施するための各解析の事象展開の整理

地層処分システムにおけるガス問題について、ガス発生→ガス移行→ガスシナリオにおける核 種移行解析という一連の解析チェーンを実施するにあたり、地層処分システムにおける評価上の イベントを軸として、ガス発生量解析/ガス移行解析/核種移行解析で想定される事象展開を記 述したものをに示す。

ガス発生解析においては、T=0年で廃棄体製作、T=25年で廃棄体パッケージ製作、T=325年 で廃棄体パッケージ開口等の時系列を前提とした条件設定により評価を実施してきた。

ガス移行解析の解析開始時点をどこに置くかについては、①実際にガスが発生する T=0 年(廃 棄体製作時点)とする、②EBS の製作過程に合わせて順々にガス発生量を割り当てていく、③対 象となる処分システムが構築される T=50 年とする、等が考えられる。一方、核種移行解析の場 合、核種移行が始まるのは廃棄体パッケージが開口した T=325 年であり、それまでの期間は、物 質移動現象は生じていないものの、廃棄体あるいは廃棄体パッケージ内での放射線学的減衰やビ ルドアップが生じてインベントリの経時変化が生じている、として定量的に評価するのが適切で ある。

時間 [年]	イベント	ガス発生量解析	ガス移行解析	核種以降解析	備考
0	廃棄体製作	廃棄体からのガス発生 開始	(解析開始候 補)	—	
25	廃棄体パッケー ジ 製作	パッケージからの ガス発生開始	_	(廃棄体開口)	
50	EBS 製作 処分場閉鎖	<b>EBS</b> からの ガス発生開始	(解析開始候 補)	_	
325	廃棄体パッケー ジ 開口	_	_	核種漏洩開始	
(10,000)		仮設定			

表 3-6 ガスに関する各解析で想定する事象展開

#### 3.6.2 ガス発生量評価からガス移行解析への評価結果の反映方法

過去に実施したガス影響評価(原子力環境整備促進・資金管理センター、日本原子力研究開発 機構,2017)ガス発生量の評価においては、第2次TRUレポートにおける堆積系岩盤、廃棄体 グループ2/キャニスタでの評価結果(安藤,2005)を既存の評価結果として代替的に使用してい た。来年度のガス影響評価ではガス移行評価へ令和3年度までに研究してきたガス発生量評価を 反映し実施する予定である。ガス発生量評価について、当時の設定・手法と令和3年度までに研 究し高度化してきたガス発生量評価の設定・手法を表 3-7に比較する。種々の設定が最新のもの に更新されているとともに、新たな知見を取り入れたことにより高度化されていると考えられる。

項目	第2次TRUレポート (安藤,2005)	本研究の成果
処分システム	当時の処分システムの条件を再 現。※特に廃棄体パッケージの 概念・仕様が未確定。	現状の処分システムの条件に更新。廃棄体 パッケージの概念・仕様に関する検討が進 んでいる。
シナリオ	ガス発生挙動に関係するイベン トの設定が曖昧。	廃棄体作製、廃棄体パッケージ作製、処分 場閉鎖、廃棄体パッケージ開口等のイベン トが、ガス発生挙動と整合的に設定されて いる。
	核種インベントリの経時変化が 考慮されていない。	核種インベントリの経時変化(減衰、ビル ドアップ)が考慮されている。
放射線分解	<ul> <li>α / β / γ の飛程による効果が</li> <li>考慮されていない。</li> </ul>	<ul> <li>α / β / γ の飛程の相違による、核種の賦</li> <li>存状況の効果、γ線の透過効果(廃棄体以</li> <li>外での放射線分解)を考慮している。</li> </ul>
	放射線分解における微視的メカ ニズムに言及していない。	励起イオン、水和電子等、水の放射線分解 のメカニズムにおける素課程を想定して化 学量論等を設定している。
競合反応	放射線分解と金属の嫌気性腐食 において、水が競合的に消費さ れる効果を考慮していない。	水の競合的消費を考慮している。条件によ っては水が枯渇してそれ以上ガス発生が進 行しないことを反映している。

表 3-7 ガス発生量評価の比較

### 3.6.3 ガス移行解析から核種移行解析への評価結果の反映方法

過去に実施したガス影響評価における、ガス移行解析結果の核種移行解析への反映方法につい ては、ガス移行解析結果を踏まえて、場合分けを行って評価方法を変更している。以下にガス移 行解析結果から核種移行解析結果への反映方法について記述する。なお、これは、ガス移行解析 で用いられた当時の GETFLOWS コードの仕様の場合の方法論であって、当時の GETFLOWS とは異なる仕様による評価となった場合には、核種移行解析への反映方法についても適宜変更す る可能性があることには注意が必要である。

ガスの透気に伴って、EBSの破壊・変形を生じるようなシナリオは発生しないとの前提の下で、 ガス移行のシナリオとしては、次の3つにパターン化した。

●破過が生じない場合:等方的な排水

●破過が生じるケースで、透気経路が閉塞しない場合

●破過が生じるケースで、透気経路が閉塞する場合

破過が生じない場合:等方的な排水のパターンでは、ガス移行解析結果として①廃棄体外側へ

の排水速度の経時変化、②緩衝材外側への累積排水量を用いて核種移行解析へと結果を反映した。 このパターンでは、明瞭な透気経路が存在しないので、核種移行経路は緩衝材層とするが、排水 速度が見かけ上、ガスによる押し出しによる影響で上昇していることから、通常の拡散支配の場 とはことなるものとして水理特性を設定し、それが一定期間継続するとして核種移行では表現し た。

破過が生じるケースで、透気経路が閉塞しない場合と透気経路が閉塞する場合とでは、①廃棄 体外側への排水速度の経時変化、②緩衝材外側への累積排水量、及び③透気経路の分布図を用い た。破過が生じることで緩衝材層に通常とは異なる透気経路=核種移行経路が存在するものとし て核種移行モデルを構成した。透気経路の幾何形状は透気経路の分布図から設定した。透気経路 (核種移行経路)の水理特性は排水速度の経時変化から設定した。透気経路が閉塞する場合は、 核種移行経路が標準状態である緩衝材層に復帰することにより表現した。

令和3年度まで実施してきた小規模モックアップガス移行試験の結果からは、過去に実施した ガス移行要素試験の結果との相違点として、破過が発生する有効ガス圧や破過にいたるまでの挙 動等が挙げられる。具体的には小規模モックアップガス移行試験での破過圧は要素試験のそれよ りも小さかったこと、破過にいたるまでの挙動としては、昇圧に伴いまずはガスの緩衝材への侵 入が確認されたのち、さらなる昇圧により、ガスが抜けやすくなっていると考えられる特定の面 から破過が発生していくといった現象が確認されている。これらの結果を手掛かりに、より確か らしいシナリオを設定し、それに基づいた①②③の設定へと更新することで、令和3年度までに モックアップ試験やその再現解析により得られた新たな知見を反映した核種移行解析が可能とな ると考える。

#### 3.6.4 ガス移行解析から核種移行解析への受け渡しにおける課題と解決案

核種移行解析では、ガス移行解析の結果から廃棄体外側への排水速度の経時変化や緩衝材外側 への累積排水量を利用しているが、このことは、この「排水」がすべて核種を含んだ汚染水とみ なしていることを意味する。ガス移行評価においては、核種が漏洩する T=325 年以前から発生し ているガスの影響を含んで評価しているため、ガス移行評価における「排水」は汚染水と非汚染 水の中間的な性状を有していると考える方が自然である。

この問題に関する根本的な解決策としては、同一のモデル構成の場において、ガス移行と核種 移行を同時に解析することであるが、現在のガス移行解析(二相流解析)・核種移行解析(移流分 散方程式)と同じ機能を有したまま連成解析を行うことは非常に負荷が大きく実質的に不可能で あると考えられる。

他に解決策として提案されているのは、ガス移行解析の場において経時変化しない(減衰やビルドアップをしない)溶質を模擬した particle trackng による解析を行うことである。

particle tracking による成果が得られ、それを核種移行解析側に適切に反映することが可能と 判断できる場合には、前述のガス移行解析結果の核種移行解析への反映方法についても見直しを 図るべきと考える。 参考文献

安藤賢一,納多勝,山本幹彦,三原守弘(2005):TRU 廃棄物処分におけるガス発生・移行解析, JNC TN8400,2005.

Burland, J.B.: The yielding and dilation of clay, Correspondence, Geotechnique, Vol.15, pp.211-214,1965.

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,一第2次TRU 廃棄物 処分研究開発取りまとめー,JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02,2005.

Enrique Romero, A microstructural insight into compacted clayey soils and their hydraulic properties, Engineering Geology,2013.

- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 30 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・処分に関する技術開発 報告 書 平成 30 年 3 月, 2019.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,平成 31 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・処分に関する技術開発 報告 書 平成 31 年 3 月, 2020.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,日本原子力研究開発機構,令和2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 令和2年3月,2021.

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.

日本原子力研究開発機構,平成27年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 処分システム工学確証技術開発報告書,2016.

Roscoe, K.H., Schofield, A.N. and Thurairajah, A.: Yielding of clays in state wetter than critical, Geotechnique, Vol.13, No.3, pp.211~240,1963.

Appendix VI

# 委員会議事録など

### 委員会議事録など

#### 1. 令和3年度 第1回 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発検討委員会

#### 1.1 日時

2021年8月2日(水) 13:30~17:00

#### 1.2 場所

リモート開催(原環センター会議室、原子力機構地層処分基盤研究施設4階大会議室他)

# 1.3 議事

- (1) 開会
- (2) TRU 廃棄物に対する閉じ込め機能の向上
- ① 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
- ② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
- (3) 閉鎖前安全性の評価技術整備
- (4) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化
- ① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- ② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化
- ③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討
- ④ 有機物の影響評価モデルの高度化
- ⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

#### 1.4 配布資料

- 資料1-1 委員名簿
- 資料1-2 全体概要
- 資料1-3 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
- 資料1-4 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
- 資料1-5 閉鎖前安全性の評価技術整備
- 資料1-6 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- 資料1-7 ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化
- 資料1-8 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討
- 資料1-9 有機物の影響評価モデルの高度化
- 資料1-10 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

# 1.5 出席者

【委員】出光主查、桐島委員、佐々木委員、半井委員、福士委員、望月委員、若杉委員

【技術アドバイザー: NUMO】藤崎殿、石田殿、鈴木覚殿、小川殿

#### 【METI】北村殿、青柳殿

【オブザーバー】山田殿(原子力規制庁)、澤口殿(JAEA 安全研究センター)、小澤殿(JNFL 埋設)、守屋殿・奥村殿(JNFL 再処理)、中林殿(電中研)、林殿(電事連)

【事務局:JAEA】井、牧野、三原、澤田、笹本、三ツ井、川喜田、岩田、紀室、ウォーカー、 柏葉、芝本、花町、鐵、舘、石寺、入澤、江口、木内、佐藤成 【事務局:RWMC】田中俊、大和田、藤井、植田、林、櫻木、丸山、八木、深谷、坂本

#### 1.6 議事録

(1)開会

本事業の実施にあたり、事務局大和田から全体概要の説明、RWMC田中・JAEA 亀井殿・METI 北村殿から挨拶の後、当委員会の主査として出光先生が承認され、挨拶いただいた。

- (2) TRU 廃棄物に対する閉じ込め機能の向上
  - ① 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
- ・ 腐食試験について、昨年度仕掛けた試験の終了後(9月予定)、その内容を見てからどのよう
   にするか何か考えがあるのか。
  - → 昨年度の試験片は、本年度の試験片とは溶接部の切断面が異なるため直接的な比較は難 しいと考えている。昨年度の材質(非調質のSM材)に関して腐食挙動を見るために継続はす るが、本年度の腐食試験では腐食生成物を自然に堆積させた状態や、表面の研磨をしないな どの条件での腐食挙動を見るのが本年度の腐食試験の目的となっている。
  - →→ 回答は了解。その上で腐食試験についてはユニークな結果が出ているので、よく分析 して今後に上手く活かしてもらいたい。
  - →→→ (拝承)
- 本年度の廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討について、スライドの内容は抽象的なので 具体的な内容を教えて頂きたい。
  - → 溶接施工方法の検討については、蓋の強度に影響を及ぼす開先形状について検討し、
  - PWHT 施工方法の検討では、昨年度までは JIS 通りの施工方法で十分であったが、本年度は SM570 (調質材) なので焼戻し温度以上に昇温すると調質効果がなくなるため、この容器に適 した熱履歴をカスタマイズする必要があると考えている。非破壊検査方法の検討については 前年度の検討を継続する。
  - 素材の加工性の確認および組立施工性では、板厚 50mm 鋼板の曲げ加工時の最小曲げ R やス プリングバック量など、許容寸法内に収まるのかを検討する。
- 伝熱解析の実施について、計算に入力すべき物性データはどのようにするのか。
  - → 去年のものと同じ物性値を使用し、断熱材の物性値に関してはカタログ値を使用する。 容器内の対流は考慮しない。
- ・ 以上の指摘された宿題を検討しながら進めて頂きたい。
  - → (拝承)
  - ② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
- BPI ガラス固化技術について、ホウ素と(ヨウ素の浸出量が) congruent かそうでないかとしているが、congruent なケースが多いので、ホウ素と congruent かそれ以下だとまとめるという手もある。要は、ヨウ素は保守的にはホウ素に対してある比例関係で溶出し、それよりも多く出て来るということはないとする考え方で、遅くなるというところを細かく突き詰めていくということができなければ、ある割合でホウ素より少ないとしてまとめてもよいと思うが。
  - → 現象論としては congruent なケースが圧倒的に多く、処分環境もほとんどこのケースに あたるため、incongruent なケースをあまり突き詰めるのはよろしくないとは思っている。 一方で、congruent なケースでは変質層が形成されるのに対し、incongruent なケースでは

ガラスの表面層にほとんど変質層が形成されない。ガラスの中のホウ素欠乏層は厚みがない ので難しいが、incongruent なケースにおいてその領域のホウ素、鉛及びヨウ素の挙動がわ かればモデル全体の説明性が高まるものと考えている。そのために incongruent な条件の試 験体の分析を計画している。

- ・ HIP 固化技術について、例えばスライド6で(浸漬試験でのヨウ素の浸出において)、液相中にヨウ素イオンがもともと存在していた場合どうなるのか。海水系地下水だと海水起源のヨウ素イオンがそれなりに溶けているが、その影響はないのか。また、スライド7で(固化体のpH, HS・濃度の適用範囲において)、高pH で硫化水素イオン濃度が海水系地下水並みというデータがあるが、この条件は現実的に有るのか。セメントの高pH に対して海水系地下水の硫化水素イオン濃度まで入って来ればpH はもっと中性側に移ると思うが。
  - → スライド7のポイントについては、あくまでも仮想的な条件でのデータである。実際の 処分場を設置する環境を考えると、硫化水素イオン濃度の上限をかなり保守側に広めに取っ ている。高 pH で硫化水素イオン濃度が非常に高いという条件では、おそらくセメント系材 料自体の変質も早く進むはずで、高 pH が維持されるとは考えにくい。また、地下水に初期 に溶存するヨウ素の影響については、溶出の際の拡散挙動には少しは影響あると考えられる が、HS-と AgI の反応に対する影響は小さく、全体としての抑制効果はほとんどないものと 思われる。
- BPI ガラスの溶解のモデル化については実験的なエビデンスに基づいて進めるようだが、 HIP については、解析モデルの単純化はよいと思うが、一方で、実験的な考察を予定してい ないものと聞こえた。5ヵ年計画においてヨウ素の放出モデルの高度化をうたっているが、 今年度にモデルの単純化をメインにするということで、モデルの高度化の方向に進むという ことができると理解してよいのか。
  - → そうなればありがたいと思っている。セルオートマトン法でトレンドだけは再現できた が、使っているパラメータが複雑で数が多く、それぞれを検証していくのは困難である。だ からと言って、各パラメータをフィッティングパラメータとして扱っても仕方がない。より シンプルで、かつ、どの項が何に効いているのかがわかるようなモデルの方がいいのかと今 は考えた。
  - →→ モデル化で化学反応を入れるというのは難しいと思うが、一方で、BPI のような現象 論の理解の地道な積み重ねも大事かと考える。
  - →→→ 実験としては、HS-濃度を振った試験はかなりやっている。ただし、pH を同時に振っていないということもあり、足りないものがあれば、時間的に厳しいかもしれないが、考えていきたい。
- (3) 閉鎖前安全性の評価技術整備
  - アスファルト自体の組成分析(アスファルテン分、飽和分、芳香族等)やフラクションがど うなっているのかについて、昨年度照射した模擬アスファルト固化体の試料を使用して熱量 測定同様、試験を実施してはどうか。
  - → 今年度は照射した模擬アスファルト固化体の試料の熱量測定を行い、照射した影響が熱 量にどれだけ影響があるのかを最初に見て、違いがあるのであれば、成分分析についても行 っていきたい。
- ・ 接触空気の体積を変える条件の熱量測定では、10cm<sup>3</sup>、100cm<sup>3</sup>とか数点しかできないとのこ とだが、酸素等を 10%、2%酸素とかで酸素濃度を振った混合ガス使うとトータルの体積一 定で酸素濃度影響の試験ができるのではないか。

→ 濃度を変えることがどこまで影響するのか、量と濃度の両方あると思いますので、まず は空気(濃度を一定)で実施できればと思います。

- (4) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化
- ① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- スライド 12 (エンドピースの放射能濃度の解析結果と分析値の比較)において、MCNP6.1 と MCNP-BURN2 はともに 3 次元の解析であり運転履歴の反映により後者の方が分析値に 近い値が得られているというのは理解したが、双方の燃焼度や比出力は合わせて計算してい るのだと思う。この 1 ケタもの違いというのは何に起因していると考えているのか。どのよ うな履歴条件がこの差異を生んでいるのかを検討して、より精度の高い評価につなげてほし い。
  - → (拝承)。双方ともモンテカルロ法を使って中性子照射量を反映したものであることから、 ここまでの大きな差を説明できるに至っていない。説明できるように今後検討したい。
- スライド 15 および 16 において、エンドピースの形状を反映させた溶出モデルとのこと。ス ライド 15 に示された腐食速度が溶出モデルに考慮されているものと思うが、形状を反映さ せたモデルというのは、腐食速度以外にどのような因子が溶出モデルの中に考慮されている のか。
- → 昨年度のモデルについては、部材の大部分の厚さが薄いことから、厚さ一定の薄い板と して評価している。分厚い部分はその分腐食してなくなるまで時間が掛かるが、そこは反映 されていなかった。今年度は複雑な形状を反映させて評価したいと考えている。
- →→ 厚さにかかわらず、中に入っている C-14 の量が変わらなければ同じ量が出て来るものと思われるが、表面積の違いを考慮したということか。
- →→→ 出て来る量、例えば Bq/year という単位では、厚さにかかわらず同じ。ただ、薄い 部分は腐食が終わると核種の放出が止まるが、厚い部分は厚みの分だけ放出が継続する。
- 処分されるときに下部タイプレートの形状が維持されているということが前提になっている と思われるが、再処理のせん断でかなり変形しているというイメージもある。処分の際にど んな形になっているのかについて、確認しておいた方がよい。
- → ハルと比べてタイプレートの方は、圧縮処理でもそれほど大きく形状は変わらないと思われるが、いずれにしても再処理工程でどうなるかという現実的な評価は非常に重要と認識している。
- ・ AMS のインベントリ評価において、定量性はどの部分に求められるのか。回収率とかは特に 必要ない分析目標なのか。
  - → 化学形態に関する分画を伴わないインベントリ分析ではあるが、AMS に持っていくと ころまでの回収率は、予備試験も行ってしっかり評価した上で、最後の定量に反映させるこ とになる。次回、AMS の装置も含めて詳しくご説明したい。

② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化

- モデルと実測値がどの程度整合することを目標とするのか、定量的に決めた方がよい。
   → (拝承)
- ・ 熱容量 (Cp)の測定は何のために行うのか。
  - → 溶解沈殿反応の平衡定数の温度依存性を計算するためである。
- ・ (スメクタイト系二次鉱物の化学組成で) Ca が過剰になる点について(スライド21)、層間 には Ca<sup>2+</sup>が入っていると思われるのだが、理論的にアルカリ性で炭酸イオンが枯渇している

条件では CaOH+で存在すると思われる。アルカリ環境を考えるうえで CaOH+が入るプロセスは重要かと思いましたので、その点頭の片隅に置いて検討いただきたい。また、CaCl+のような塩化物錯体が入ってもおかしくない。

→ (拝承)

③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討

セルフヒーリングについて、実際の処分場を想定する場合、緩衝材が亀裂を閉じるプロセスと内側からのガス発生が継続するプロセスとの兼ね合いを考慮したうえで同じ部分が破過するかが問題となると考えられるが、本再破過試験はそれに対応したものとなっているのか。
 再破過試験の実施の難しさは承知しているが、そのうえで本試験の位置づけを確認したい。
 → 実際には、破過後もガスの発生は継続しており、それが自己修復性にどう影響するかを評価するためには、時間的影響の評価が必要であるが、その点では本試験は現実の施設をシミュレーションしたものとはなっていない。

本試験では昨年度の破過部分が致命的な欠陥として残っていないかを確認する位置づけとなっている。例えば、昨年度よりも低いガス圧での破過が確認されれば何らかの欠陥が発生しているのではと推定できると考えている。

- 破過した部分の拡散機能が最終的に維持されているかどうかの判定につながるような評価、 試験を行うのが重要と考える。
  - → 解体調査にて微小な差異を観察・注目する等してそのような評価につなげられるよう努めたい。
- ・ 再破過試験において、昨年度と同じところから破過したことがセルフヒーリングの有無の判定となるのか。

→ セルフヒーリングが機能しているのならば、ほぼ同じガス圧でどの面からも破過する可 能性はある。

- ガス移行シナリオ考慮の際には、水の放射線分解、金属の腐食によるガス発生およびパッケ ージ内ガス圧に加え、パッケージの健全性が失われた時点で発生するガス圧についても考慮 するべきである。
  - →(拝承)

④ 有機物の影響評価モデルの高度化

- Pd の収着試験の実験①、②、③という3種類のパラメータの振り方で、系統的な知見が得ら れるのかどうか。
- ・ 
   → pH12.5の条件で①、②、③のデータを整備することで、系統的な知見が得られるものと 考えている。昨年度の収着試験では、ISA 濃度を 2 点しか確認できていないので、濃度条件 をさらに変化させて、ISA の影響について調べていく予定である。
- Pd の平衡定数の決定に関して,適合値はどのように求めたのか。
  - → 実測値の pH のずれを反映させて,計算によって求めた。
- ・ EXAFS で、ISA-Pd 錯体のどのあたりの構造を明らかにすることを考えているのか。
  - → 第二近接原子の構造を明らかにしたいと考えている。
- Tc 水酸化物のアモルファス、固体調整法の再検討に関して、具体的な戦略としてどのようこ とを考えているのか。

→ 昨年度用いた Tc のストック溶液と過去の資源エネルギー庁事業(硝酸塩処理・処分技術 高度化開発)で用いたストック溶液の出処が異なるので、今年度は、過去の資源エネルギー 庁事業で用い有られたものと同じストック溶液(日本アイソトープ協会から購入)を用いて、 調査することを考えている。

⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

- ・ 現象解析モデルを用いて検討する硝酸塩の水質への影響はどの程度か。将来的な水質への影響がわかっているのか、それとも本研究で検討していくのか。
   → 本研究の目的のひとつは、溶出した NO<sub>3</sub>が金属反応や微生物により生成する NH<sub>3</sub>(aq)の
- 場の変遷を正確に、ある程度信頼性をもって評価すること。もうひとつは、処分場のスメク タイトが NH4型に変わった場合の影響度の把握することである。 • NO3が優勢な水質はどの程度の時間間隔か。
  - → 硝酸塩による汚染事例等を考慮すると、環境条件にもよるが、NH4<sup>+</sup>に変化していくため、 処分の評価における数万年とう時間スケールと比べると比較的短いと思われる。
- ・ 硝酸塩の変遷などに関しては他の水質の水との相互作用になると考えられる。描像みたいな ものが定性的にでも説明できるとよいと思う。
- → (拝承)
- ・ 地下水・ベントナイト間隙水中において硝酸塩の影響はどの程度重大であるか。
   → 過去の計算事例より、溶出する NO<sub>3</sub> 濃度は 0.1mol/L のオーダーになる。核種移行パラメ ータへの影響として、窒素が NO<sub>3</sub> として存在するのであれば錯形成に影響しないが、NH4<sup>+</sup>と して存在する場合には Pd などで溶解度の増加などが確認されている。
- ・ アスファルト固化体からの NO<sub>3</sub> 溶出に関して、説明のために資料内で言及してはどうか。 → (拝承)

※コメント中の()は事務局の補足説明

#### 2. 令和3年度 第2回 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発検討委員会

#### 2.1 日時

2021年11月30日(水) 9:30~12:50

#### 2.2 場所

リモート開催(原環センター会議室、原子力機構地層処分基盤研究施設4階大会議室他)

# 2.3 議事

#### (1)開会

- (2) TRU 廃棄物に対する閉じ込め機能の向上
- ① 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
- ② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
- (3) 閉鎖前安全性の評価技術整備
- (4) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化
- ① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- ② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化
- ③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討
- ④ 有機物の影響評価モデルの高度化
- ⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

#### 2.4 配布資料

- 資料2-1 令和3年度第1回TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発検討委員会議事録
- 資料2-2 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
- 資料2-3 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
- 資料2-4 閉鎖前安全性の評価技術整備
- 資料2-5 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- 資料2-6 ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化
- 資料2-7 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討
- 資料2-8 有機物の影響評価モデルの高度化
- 資料2-9 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

#### 2.5 出席者

【委員】出光主查、桐島委員、佐々木委員、半井委員、福士委員、望月委員、若杉委員

【技術アドバイザー: NUMO】鈴木覚殿、小川殿

【METI】北村殿、青柳殿、安楽殿

【オブザーバー】山田殿(原子力規制庁)、向井殿・澤口殿(JAEA 安全研究センター)、小澤殿 (JNFL 埋設)、守屋殿・奥村殿・木村殿・兼平殿(JNFL 再処理)、中林殿(電中研)、林殿 (電事連)

【事務局:JAEA】 亀井、牧野、三原、澤田、笹本、川喜田、岩田、紀室、ウォーカー、柏葉、 芝本、花町、鐵、舘、石寺、入澤、江口、木内、佐藤成

【事務局:RWMC】田中俊、大和田、藤井、植田、林、櫻木、丸山、八木、深谷、坂本、関口

## 2.6 議事録

(1)開会

本事業の実施にあたり、RWMC 田中・JAEA 亀井・METI 北村殿からの挨拶の後、出光主査に 挨拶いただいた。

(2) TRU 廃棄物に対する閉じ込め機能の向上

- ① 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
- 前回のコメントの内容に沿って説明して頂けたのでよく理解できた。製作については順調であると思う。伝熱解析については熱伝導の結果を見る限りおよそ良さそうだと思うし、物性値についても今日のご説明でリーズナブルなところである。腐食試験の結果については今後の製作やいろいろな評価の基礎データとして活かして頂きたい。
  - → (拝承)。
  - 充填材について、全体としては仕様を決定するためにより詳細な詰めの分析をするというこ とで、その枠組み自体は非常によく理解できたが、仕様を決める検討をする上では、主にこ こではあくまでガス発生による 1.5MPa という内圧の上限に対しての議論をされている。つ まり性能があっての仕様が決まるので、その性能については明らかだが、それ以外の例えば 充填性の話とか、形状の話とか別の性能もあると思うので必要な性能をすべて示したうえで、 それを満たすための仕様という枠組みを確認して頂きたい。
    - → (拝承)。
  - 水分逸散試験あるいは吸湿試験をするということだが、これは最終的に V/S で単純に評価 をするということなのか、あるいは実物の水分逸散解析みたいなものも含めてより細かい評 価をする予定なのか。
  - → この要素試験は V/S での解析と併せて評価すると思うが、今回製作する実機の水分逸 散、要は乾燥時間にどう反映するかという検討で今回の要素試験の結果を反映したいと考え ており、実際に実機の乾燥時間をどれくらいの温度でどれくらいの時間にするかということ を決定するという形でまとめる予定である。
- コンクリート配合(の影響)について検討しているということで、これまでセメントの種類や水/セメント比の話は結構お伺いしたが、一方でコンクリートの場合には骨材の影響であるとかあるいはS/A(セメントペーストと骨材の比)とか、そのような要素も少し影響してくるのではないかと思う。極端な話ではあるが、骨材で多孔質なものを使った方が内圧の上昇に対する低減効果があるのではないかと思いついたので、配合の検討としてはどういう要素を考えているのか改めてお伺いしたい。
  - → 現状は昨年度の選定した配合をベースに今年度は模擬体を作るという計画にしており、 多孔質の骨材を使ったモルタルもしくはコンクリートについては今の時点ではスコープに は入ってない。全体が非効率というか、ガス圧の評価の結果と踏まえて必要であればコンク リートの中の空隙量を増やす努力というのも、また別途検討が必要になってくるということ であれば、ご指摘頂いたような配合のみではなく材料の方の検討も併せて実施していきたい と思う。
- スライド5枚目で腐食について、最大腐食代8 mm、平均腐食代2.1 mm、溶接深さ10 mm とあるが、そのあたりの根拠について伺いたい。例えば高レベルの場合、腐食代は1000年で40 mm というのを考えると、(TRUの)300年で8 mm というのが心許ない印象があるのと、スライド27枚目の溶接部の腐食試験では、これは酸化性雰囲気なのでかなり腐食が進んでいると思われるが、それでも1年間の腐食深さで0.3 mm というようなデータが出ているので、

このようなことを考えるとかなり深い腐食が想定されるので、今後、酸化性雰囲気ではなく て還元雰性囲気で腐食試験を実施する予定があるのかということも含めて伺いたい。

- → 最大腐食代8 mm は還元環境での孔食の最大腐食が8 mm という文献のもとに設定してお り、全面腐食だとここまで腐食しないという文献もあるのだが、これに基づき設定した。還 元性雰囲気だと腐食速度も低く試験が難しいというのと、操業期間中の酸化性での挙動も見 ておく必要があるということで、(最大腐食代を見積もる腐食試験の環境とは異なるが、)今 回の試験は酸化性雰囲気の試験で実施した。
- →→ 半井先生も仰っていたが、やはり要件が最初にあってそれを満たすための具体的な設計があって、それをどう実現しようかというストーリーになっていると思うので、もう少し そこのあたりを整理して頂けると聴き手は分かりやすいと思う。例えば板厚についても腐食 がどのように進展してどういう実験データでそれが支持されてというような話も機会があ れば聴かせて頂きたい。
- →→→ (拝承)。食試験のところは今回の試験の目的がどのあたりを狙っているのかという ことと、実際に長期の性能や仕様で必要な試験データがどういう状況であるのかというのを しっかり分けて説明するようにする。
- スライド19枚目の水素ガス発生量に関する検討で、γ線を当てて水素ガスの発生を見てい るが、このγ線の線量が1kG/h を5 h となっているが、この線量というのは実際のTRU廃 棄物で想定されている線量と比較してどの程度なのかというのを確認したい。あと、この図 を見ると容器の外側からγ線を当てているが、容器による遮蔽の効果も含めた形で意図して いる照射線量を与えようとしているのかを確認したい。
- → 吸収線量の線量率自体は設備の制約と照射時間の制約とを考慮してこの設定にしている。最終的に吸収線量の最大値というのはもっと大きな値になるものもあると思われるが、この中ではガス発生率、吸収線量率に対するガス発生量であったりG値であったりといった数値を測定結果として提供するというような形で、大きな線量のものや、他の組成のγ線源のものに対する補正をしてから最終的な評価に活用することになっている。
- 吸収線量率に関しては、直接吸収線量を測定できる素子を使用しており、金属容器の場合、 例えばコンクリートやモルタルの中央部に穴をあけたような試験体を製作して、実際に試料 が吸収した線量を測定結果に反映して評価に用いている。素子自体は水としての吸収線量が 測定できるが、それをコンクリートなりモルタルなりの化学組成で計算し直してコンクリー トやモルタルとしての吸収線量として最終評価に使っている。
- →→ 了解。あと、放射線を当てると恐らく中で相当熱が出ると思われるが、これもコント ロールしているということで宜しいか。
- →→→ 熱に関しては、熱影響の試料の測定についてはヒーター等で温度コントロールをしているが、そうでないものについては、例えばガス圧を測定するような試験系では温度を同時に測定して標準状態のガス圧に補正するといったようなことを実施している。
- ② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
  - ・ HIP 固化体中でのヨウ素の放出モデルに Higuchi 式を用いるが、本検討の新規性についてお聞きしたい。また、拡散係数は固相中の拡散係数という理解でよろしいか。フィック則が成り立つことは確認をとっているか。
  - → Higuchi 式自体は軟膏等の皮膚への浸透をモデル化したものが元であり、薬剤の計算等 で使われており新規ではない。今回のように固相の一部の拡散が支配的でなおかつ境界が移 動しているケースに適用するところには新規性がある。拡散項 D の導出方法は地質調査所

(現産総研)が提唱し、岩盤空隙内の物質移行を考慮する際に適応したもので新規ではなく、 再現方法はオープンになっている。今回のように、反応のフロントが移動していくケースへ の適用性をみる点に新規性があると言えなくもない。

また、以前セメント系材料の拡散係数の算出をここと見た際には、固相と液相の溶質との 相互作用がなければ算出される拡散係数と実験値とはそこそこ一致するので、ヨウ素を対象 とするのであれば適用性は高いと考えている。拡散係数は変質層の空隙における拡散係数の ことである。厳密な確認はしていないが、現象論としてはフィック則に従うものとして扱え る(資料 2-3 p6)と考えている。

・ 拡散係数には幅はあまりないように思える。モデルが決まった時点でどの程度再現できるか見込めるのではないか。

→ 空隙の連通率次第だと考える。SEM 画像を拡大すると比較的大きな空隙がつながっている構造が確認できる。ただ、連通率はそこまで高くなく(同 p14) ランダムウォークするさいに通れない経路はかなりあると考えている。

→→ 構造学的に現象の理解を深めていきながら取り組んでいってほしい。

→→→ 実験データとしてはほとんどのケースで固化体の寿命は10万年以上となっている。しっかり説明できるようになればロバストな固化体であることが証明できると考える。
 黒変層はどのような化学組成となっているのか。

- → 固化体内部はアルミナの粒間にヨウ素が AgI の形で閉じ込められており、黒変層は表面 から HS が供給されて AgI から Ag<sub>2</sub>S に変化している領域で、その時の体積変化で空隙率が ぐっと大きくなり、拡散層となっている。この領域で表面から固化体内に向かって拡散係数 が違うのではないかという議論があるが、ヨウ素の濃度に分布がないことから、ここ(黒変 層と固化体内部の健全層との界面)まで反応が進んでおり、黒変層内の拡散係数の差はあま り大きくないと仮定している。Higuchi 式ではヨウ素がでていくところをモデル化している。 浸漬試験より黒変質層の後退速度は分かるので、内部への HS の浸透現象はそこから説明す ることとなる
- ここでの拡散係数 D は、プロトンも含めて拡散が起きていて、それら全体の見かけの拡散係数を算出するということでよろしいか。その場合、HS と少なくともアニオン間における D の違いはほとんどないということでよろしいか。また、反応律速もないのか。
- → グロスの拡散係数となっており、化学種ごとの差を考慮していない。また、グラフを見ると黒変層と固化体内部の健全層との界面で、ヨウ素の濃度が崖になっており反応は早く反応速度律速にはなっていないと考えている。

→→ 九大で実施していた時は HS<sup>-</sup>の拡散律速で反応層がだんだん広がっていくという解釈 をしていた。なので黒変質層の HS<sup>-</sup>の拡散係数とヨウ素の拡散係数のどちらかで律速される こととなる。おそらく 反応が関与してというところでみていくと HS<sup>-</sup>拡散の方が律速となっ ていて、反応層が広がりながらヨウ素も拡散していくというのが実際のところだと考える。 ここで入れる拡散係数はオーバーオールなので両方で律速していると思うが、HS<sup>-</sup>の拡散の方 がより遅く、こちらが律速となっていると考える。

(→→→ 液相側の HS-濃度の上昇にともなって、黒変層の拡大速度およびヨウ素の放出率 も上昇することから、拡散によって黒変層と健全層との界面に供給される HS・量もパラメー タとなっているものと考えています。)

- ・ 陰イオン吸着剤に関するスライド35での「セメント系材料に含まれる鉱物では安定性が課 題」という記述は CSH 等による閉じ込めを使いたいが難しいということか。
  - → ヨウ素だけを考えると、エトリンガイト、モノサルフェートに対して分配係数の数値が

与えられているが、そもそも複雑な地下水挙動が入ってくる環境でそれらを考慮できるの か?という疑問があるということ。

→→ その場合スライド36の「沈殿、鉱物化等による固定化」なども同じように言えてし まうのではないかと考える。

→→→ その可能性はある。

当検討の想定している時間スケールはどのようなものか。

→ 冒頭で述べた通り、陰イオン核種はほとんど止まらない、かつ効いているのは透水係数 と拡散係数のみであり、少しでも数値が入るとだいぶかわる可能性があるので明確な時間ス ケールのターゲットは定めていない。可能な限り長い時間維持してほしく、例えば最初に放 出が大きいような核種であれば、吸着剤により最初の放出を抑えることができ、その後少し ずつ放出できるようになるのが理想と考える。

→→ そのような意味では最初の数百年もつのでもありがたいと考える。処分場における全 部の時間をカバーしようとすると絶望的で行き詰まると考える。時間スケールを分けて考え るとよいと考える。

→→→ (拝承)

(3) 閉鎖前安全性の評価技術の整備

放射線照射後の模擬アスファルト固化体の方が少し低い温度で発熱が始まっている。照射に よってアスファルトが分解し、低分子化により、発熱反応、酸化反応がより低い温度で起こ るようになったことなのかなと思うのですが?

→ 熱量自体はそこまで変わらないのですが、C80の分析装置での測定結果や照射したアスファルトの成分分析の結果を踏まえて判断したい。

空気の影響について、空気の量が少ない時の方が、一番発熱量がでている結果となっている。 理由はなにか?ガスをフローさせて測定している場合は、流量の影響が生じるので危惧して いる。

→ 熱量測定は、封入で実施しているので、ガスのフローの影響は無い。試料のバラツキの 影響もあるのかもしれない。これについても、C80での測定結果を踏まえて、理由を検討し たい。

(4) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化

- ① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- P.12の「MCNP」というのは MCNP の中で放射化までの計算を行っているということか。
   → MCNP で出て来た中性子フラックスを使って MCNP の外でエクセルの手計算で放射化 計算を行っている。

→→ 放射化の部分はラフな計算しかやっていなかったから、こんなに差が出たということか。

- →→→ それが差異の要因と考えられる。
- P.25 の「ORIGEN」と「MCNP-BURN2」の違いは、基本的には燃焼ステップの取り扱いに 関する違いという理解でよろしいか。

→ 基本的には、その違いがある。ただし、「ORIGEN」の方の燃焼度を反映させるところが 現状は独自の方法でやっているので、次にご紹介するときには、そこが少し変わって来る可 能性がある。また、「ORIGEN」の方はTRU-2 と同様に中性子のフラックスをシンプルに 1/4 にしているのに対して、ステンレスの中でどれくらい減速されるのか等を計算するので、それによる差異も大きいものと思われる。

→→ 燃焼度と中性子分布の取り扱いで違いが出ているということかと理解する。核データ はあまり影響ないということでよろしいか。いずれにしても、MCNP と BURN2 で分析値 に近い値が出ているというのは、ひとつの成果。

→→→ 核データの影響は、わずかだと思われる。

- ・ 圧縮処理を考慮すると、このモデルで評価しても、現実は違うという話になってしまう。わ ざわざ3次元でやらずとも、表面積とその時間変化を取り扱った簡単な解析で、ある程度影 響がわかるのではないかと思われる。単純な表面積を変えた計算との比較によって、わざわ ざ3次元でやらずとも単純なモデルでも十分示せますということの検討も併せてやった方 がよい。
  - → そのあたり、検討させていただく。

→→ そのときには指標が大事。例えば、エンドピースの溶解時間、人工バリア移行率等、 ある程度指標をセットして比較した方がよい。インベントリが均一でなくてまばらにあるこ ととか、腐食面積の時間的な変化がどう影響するのかを見ているのだと思うので、その比較 のための指標である。

→→→ わかりやすく整理して参りたい。

フロー図の「C-14の精製操作」とは、定容の溶解液とオフガスをここでまた合わせているという理解でよろしいか。

→ オフガスとして炭素だけを回収するというステップを「精製」としているが、サンプル を AMS 施設に輸送するために炭酸カルシウムとして固形化するという操作も含まれている。

AMS による分析のサンプルの点数はどれくらいか?単純に同じ場所でサンプル数の多いことが望ましいということがあり、また、同じ場所でも、表面か深いところかによって、複数サンプルで何らかの傾向が見えてくるかもしれないという期待がある。

→ 上、中、下の場所、C-14、Cl-36 および窒素の分析、それぞれについて各1点。マシン タイムの都合ではなく、サンプル数を用意できるかの制約で各1点に限られる。

→→ P.18 の①の細長いサンプルは深さ方向なのか、上下なのか。

→→→ 短冊状に切り出したものであり、下部タイプレートの上下方向に細長いサンプルと なっている。深さ方法といった細かい情報はこの分析では反映されない。

② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化

- セメント系材料変質モデルに、アニオンの取り込みを含める予定はないか。
- → 場の状態を評価するモデル開発として進めているが、ヨウ素を取り込むセメント水和物の熱力学モデルの整備など、一部は対象としている。
- 接触試験では一次元方向のみに着目しているはずだが、上面と下面にも変色がみられる試料がある。設定条件が維持されているか確認しながら進めるべき。
   → (拝承)。
- → (拝承)。
   ・ クニゲル V1 と OPC の接触試験で、界面付近クニゲル側で Si が減少しているのはどのように

解釈しているのか。

- → マイクロX線回折分析などの、分析結果がまだそろっておらず、考察していない。今後 各種分析を行って存在している水和物などを明らかにしていく予定である。
- (鉄サポナイトの酸化状態に関連して)我々の最新の研究では、鉄の酸化状態は速やかに周辺環境によって変わるとみている。そう考えると、反応しているところの鉄の酸化状態を見

るのは工夫が必要である。

- → 論文を参照させていただき、検討したい。
- ③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討
- 今回の試験における自己修復性の確認に関しては言い方に配慮が必要と考える。一度破過さ せたものを再飽和させるというのは、実際の処分場で予想されるプロセスとは異なる部分も あり、自己修復性を強制的に与えていることになるのではと考える。
  - → 今回は破過後10時間近く観測したが、実際には破過したあともガスは出続けて再飽和 しないということも考え得る。
  - (一度破過したことが致命的な欠陥とならず、再飽和により自己修復することが判明した ことは今回の試験によって得られたひとつの知見だと考える。また、今回は破過後10 時間継続した試験により、ガスの放出が継続した場合の挙動もある程度表現できたもの と考えている。結果的には定常的にガスが放出され続ける、3次元的な「平衡状態」と なり、「ガス発生が継続した場合には、自己修復はせずに安定した状態でガス移行が継続 する」という事と考察する。ただしこれは破過後もガスが一定の圧力で注入され続けること を想定した場合で、実際の処分場とは異なる部分もあると考える。今回の試験により、地下 水圧での再飽和によるガス移行経路の自己修復速度と経時的なガスの発生による蓄圧速度 との関係が、実際の処分場でのプロセスを考える上で重要な要素となると予想され、時間軸 を考慮した議論が必要となってくると考える。)
- 安全評価、核種移行解析に反映するならば、破過したあとの移行経路の確認が重要と考える。 目視では亀裂等ないとのことだが、水、ガスが出てきているということは空隙が連結し、目 では確認できないが移行経路になっているというのが想定しうるが、どのように考えている か。
- → 含水比の分析結果より、移行経路は含水比の低いところさらにそれが外縁部にまで進展 しているところと推定しており、モックアップ再破過試験での左面からの破過、つづいて頂 面でガスが一時的に大量に出てしばらくして落ち着くという現象と相関があると考察して いる。ガスに色がついていれば経路もわかるが、現状では移行経路を推定するには含水比や 密度分布を参考とするしかないと考えている。密度分布の算出のためには体積の取り扱い等 で困難なところもあるが、鋭意調査中である。

→→ 密度分布が取れればさらなる検討も可能となり得るので良いと考える。

- ④ 有機物の影響評価モデルの高度化
- Tc 固相の調製が前年度上手く行かなかったのは、ホルムアルデヒドが原因という理解で良いか。
  - → 元溶液の違いはホルムアルデヒドの有無だけだったため、その可能性が一番高いと考え ているものの、理由の考察を進めるべきかについては検討中である。
- ISA 濃度によるスロープアナリシスは 10-3 M よりも高い領域でプロットを増やす方が上手 く行くと思われるが検討してみてはどうか。
  - → (拝承)。pH8.5 と 12.5 の有機物濃度を上げる方向で検討する。
  - ⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討
- イオン交換定数の計算は過程の中に2価陽イオン、カルシウムやマグネシウムなどは入れているか。

→ 今の計算では入れていない。ナトリウムとアンモニウムイオンだけである。

- カルシウムやマグネシウムの計算も結構効いてくるのでそこも入れた方が良い。
   → (拝承)。
- アンモニウム型スメクタイトとカリウム型スメクタイトで系統的に膨張強度がどう変わるか を試験した。結果が出たので、来年くらいに論文にする。アンモニウムはカリウムよりは膨 張が残る。非膨張化しにくいという結論が出ている。
  - → 貴重な情報ありがとうございました。

※コメント中の()は事務局の補足説明

#### 3. 令和3年度 第3回 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発検討委員会

### 3.1 日時

2022年3月8日(火) 13:00~17:00

#### 3.2 場所

リモート会議(原環センター会議室、原子力機構地層処分基盤研究施設4階大会議室)

# 3.3 議事

#### (0)開会

- (1) TRU 廃棄物に対する閉じ込め機能の向上
- ① 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
- ② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
- (2) 閉鎖前安全性の評価技術整備
- (3) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化
- ① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- ② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化
- ③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討
- ④ 有機物の影響評価モデルの高度化
- ⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

#### 3.4 配布資料

- 資料3-1 令和3年度第2回 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発検討委員会 議事録
- 資料3-2 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
- 資料3-3 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
- 資料3-4 閉鎖前安全性の評価技術整備
- 資料3-5 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- 資料3-6 ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化
- 資料3-7 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討
- 資料3-8 有機物の影響評価モデルの高度化
- 資料3-9 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

3.5 出席者

【委員】出光主查、桐島委員、佐々木委員、半井委員、福士委員、望月委員、若杉委員

【技術アドバイザー: NUMO】小川殿、石田殿、鈴木覚殿

【METI】 安楽殿

【オブザーバー】山田殿(原子力規制庁)、向井殿・澤口殿(JAEA 安全研究センター)、小澤殿 (JNFL 埋設)、守屋殿・奥村殿・木村殿(JNFL 再処理)、中林殿(電中研)、林殿(電事連) 【事務局: JAEA】亀井、牧野、三原、澤田、笹本、川喜田、ウォーカー、柏葉、芝本、花町、鐵、 舘、石寺、岩田、紀室、江口、木内、佐藤成

【事務局:RWMC】田中俊、大和田、藤井、植田、林、櫻木、丸山、八木、深谷、坂本、関口

# 3.6 議事録

(1)開会

本事業の実施にあたり、RWMC 田中・JAEA 亀井・METI 安楽殿からの挨拶の後、出光主査に 挨拶いただいた。

(2) TRU 廃棄物に対する閉じ込め機能の向上

- ① 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
- コンクリートの(乾燥後の吸湿等の)解析については若干見直しが必要かもしれないが、(充 填材評価のための)パーツが揃ってきたので最終的には情報が組み上がっていくという理解 で宜しいか。つまり、充填材として実際に製作するので、その水分量を解析的にも評価でき るようにして、この情報を基に水素ガス発生量を推定する。それで、何かしらの水素ガス発 生量の上限値を設定することによって、基準の要求性能が満たされているかどうかみたいな 形でパーツの組み上げがこの後行われるのか。

→ 水素ガス発生についての当初の目的は、線量を上げたときに圧力上昇が一定値に収束するか否かを確認するということで、今回の試験では線形に上昇することは確認され、一定値に収束する傾向は確認できなかったということで、供試体レベルから実規模の製品に解析が使えるかというと、現段階ではまだ検討する必要があり、スケール効果や離型剤の影響など、まだ確認しなければならないことがある。いずれにしても、これらを組み合わせて実機で推定できるような手法を構築することを目的としている。

→→ 3ヵ年の全体計画でそれぞれの要素技術が組み上がっていくという説明が必ずしも ないので、これはもう少し先のステージの検討内容ということになるのか。R3年度のもので それぞれ矢印が別々になっていて、製作技術の成果自体は取りまとめがあるが、供試体から 実規模あるいはその先のガス発生みたいなところの繋がりがこの図にはないので、これはさ らに先という理解でよろしいか。

→→→ ご指摘のように、計画には書かれてないが一応製作する過程で、どれだけ水分を飛 ばしてガス発生がどれぐらいになるかを見積もるということは、並行して来年度も検討した うえで、色々な実験から積み上がった評価結果のような形で取りまとめることは予定してい る。

→→→→ 時間のかかる実験が多く同時並行的に積み上げられているので、最終的に上手く 繋がっていくことを期待している。

- p17の水素ガス発生の話で、温度影響があるという結果が得られているが、TRU 廃棄物の処分 深度は地層処分深度に相当するため、酸素が少ない環境でセメントにγ線が当たると考えられるのだが、酸素濃度影響というのはどのように評価されているのか。
  - → この試験系では最初に酸素を抜いてアルゴンに置換した後で照射しているので、ここで 出てくる酸素は一度水が分解してできた過酸化水素水がさらに放射線分解で酸素を放出し ていると考えている。以前、低線量率で試験した時に酸素は検出されなかったが、今回はよ り線量率を高くして実験した結果、線量率が高くなるにしたがって、酸素の放出量も多くな ったというようなことが確認できている。今回、照射時間に制限があったため吸収線量のト ータルを上げるために線量率を上げるという対策を取ったので、線量率の上昇と吸収線量の 増加と両方のパラメータが入ったデータになっている。
  - →→ 今回の試験結果は一般の空気雰囲気下だと思っていたので、アルゴン雰囲気というこ とで了解した。
- p17 に関して、実験データも徐々に積み上がっている印象であるが、右下の図で吸収線量を

横軸とした各成分の分圧のプロファイルを見ると、吸収線量が低いところは線形で徐々に圧 力が高まっているが、あるところで少し傾きが寝てきて、その後さらに上がっているように 見えるが、このあたりの吸収線量と圧力のメカニズムみたいなことについては検討されてい るか。

→ 今回、それぞれ n=1 でデータを取っているため、そのあたりについてはまだ考察できる 状況ではない。圧力の上昇については、一番右端にあるプロットが左下図に示されている常 時測定の圧力の変化ということで、それぞれの個体については照射吸収線量の増加に伴って 線形的にガスが発生し圧力上昇が生じているであろうと想定している。また、今回は前回と は違う照射施設で試験しているということもあり、そのあたりのファクターも入ってのデー タになっている可能性はあると思う。

→→ この吸収線量も実際の TRU の廃棄物から出てくる放射線の吸収線量と比較すると、例 えば 1000kGy というのはどれくらいの時間スケールになるのか。

→→→ 対象の廃棄物というか線源の方の影響の方が大きいかと思うが、比較的大きな値だ とは認識している。

→→→→ 年オーダー、数十年とか数百年とかなのか。

→→→→→ そのあたりの評価はまだできていない。

個別の要素研究をされているのは重々承知しているが、実際に造る段階になったとき、やは りオペレーションを考えなくてはならず、実際の製造過程においては、例えば、熱解析で廃 棄体への温度だけ気にしているが、水素ガスが出てくるという話の次に熱伝導解析があって、 当然、このような短期間に水素が発生してこのプレナムに水素ガスが溜まるとは考えにくい ので、製造過程の最初から最後までどのようなプロセスがあって、そこでどのようなことを 懸念されて、トータルとしてこのようにやれば安全に初期の機能を満たす廃棄体が造れると いう全体像があるとすごく分かりやすくなると思う。まだあと1年あるので、是非、この個 別の要素研究を繋げていって全体像を示すところまで目指して頂きたい。

→ (拝承)。

- 鋼材関係については、基本レベルの試験と製作状態を見て SM570 相当材を使って相応の結果 が出ていて安心した。要素試験で硬さや残留応力というのは今までも見ているが、実際に製 作したパッケージ容器でもそのあたりの検討は行われるという理解でよろしいか。
  - → 簡易な方法ではあるが残留応力の測定は実施したいと考えている。

→→ 来年度、蓋を溶接した後に肝となるところはきっちりと確認して、ここまで蓄積した 試験体レベルのもので確認したものを実機レベルでも是非確認してもらいたい。これが後々 になって重要なことになると思う。

→→→ (拝承)。

② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

イオン吸着材の開発

- 実験データの横軸について初期 pH はそこまで意味のある数値には思えない、平衡 pH の方がよいのでは。例えば pH12で吸着しているといっても、もしも平衡 pH5だとすると実際には pH5で吸着していることになるので。
- → 平衡 pH の図も用意していたが、今回はスタート pH が分かりにくくなることを懸念し、 初期 pH をお見せした。TKS 等は平衡 pH 5 で、IXE700F は 11.5 でそれぞれ吸着を示して いるので使用方法、適用対象や適用方法を考慮していく必要がある。
- 縦軸は吸着率よりも分配係数の方が適切と考える、吸着率による表現では分配係数が見えて

こない。

→ 試算しているが、吸着率60%でも分配係数が大きな数字になっており誤解を招くと考 えてこの表記にしている。(報告書では対応します)

- IXE-700Fは組成(Mg, Al 系)から推測するとLDHのようにも思える。復水するときに吸着する性質があり、現場に事前に設置すると、水に満たされた以降は吸着しなくなる可能性があり、注意や確認が必要と考える。具体的には、まず水につけしばらく平衡させたあと、セレン等をくわえる実験をするとよいと考える。
- → 今年度の検討はおおまかなスクリーニングの位置づけであり、来年度詳細な試験による さらなる調査へとつなげる流れを考えているので、今回のご意見は是非参考にさせていただ く。
- セレンについて、還元環境を前提にするならば、セレンよりセレナイドを対象にした方がよいと考える。(コメント)
- ・ 地下水に含まれる成分(Ca,Al,CO<sub>3</sub>など)との共存でどうなるかは今後実施していくのか。 Cl-等がバックグラウンドにあると、結果が変わってくる可能性はあるか。
  - → 今後実施していく。結果への影響もあり得ると考える。

HIP 固化技術 ヨウ素放出モデル式の導出

- 緑のプロットは HS 非添加でカルシウムが非共存だと思うが、赤い点線のような引き方はメ カニズムから考えて妥当なのか。
  - → 厳密に言うと妥当ではない。空隙率、pH、カルシウムの共存等それぞれの条件に対して 影響があるので、本当は一本ではないが、他の点が重なっていることもあり二本引いても見 にくくなると考え、このように説明させていただいた。試験中の空隙の変化を考慮すると複 雑になっていくと考えるが、式の形が大きく変わるわけではない。

→→ トレンドの考え方としては妥当だと理解した。

- ・ 式の導出の仮定でフィックを仮定しているので、基本、拡散は仮定しており、グラフの傾き が一定なら拡散係数を一定として扱えるという理解でよいか。また、拡散挙動は前提で、見 かけの拡散係数をどのように設定していくかという検討であるという理解でよいか。
  - → ご理解の通り。グラフの傾きを同じに描いているのもそのような意図がある。実際としては空隙率が違えば、真の拡散係数が同じでも、実験的に観測される拡散係数はちがってくるので、固化体の製造条件や液相の攻撃性によって傾きが変わってくることはあると考えている。また、本来は拡散挙動の確証が必要と考えており、そのために画像を起こす検討を実施したが、条件的に3D 画像から持ってこれなかった。まずは、考え方の妥当性を明らかにしたい。フィックの挙動が式に入ってはいるが、SEM 画像の境界面の移動を拡散式で表現できると考え、拡散係数を算出するというやり方をしている。
- 通常の拡散係数とは意味が違うので表現には注意が必要と考える。
  - → 厳密に言うと空隙率の変化等もグロスで入ってしまっているので整理が必要と考えている。
- 現象としては銀についているヨウ素が硫化水素ではがされてというところになるので、硫化 水素が入ってくる速度が関係してくると思っていた。しかし、このヨウ素の放出が拡散律速 で進み反応が進んでいくというモデルで表すことができるという点には異存はない。
  - ただ、観察している黒変層では銀と硫化水素が反応しているので、ちょうどそこが境界になっており、ある濃度になると銀が硫黄と反応してヨウ素が出てくるのが律速なのでは、とまだ考えいる。全体がうまく説明できればこのモデルでよいと考えるが、メカニズム的にこれで妥当なのかというところはもう少しつめていただきたい。(コメント)

- (3) 閉鎖前安全性の評価技術の整備
- 放射線照射によるアスファルト成分に差がないことから、照射によってアスファルトの硝酸、 亜硝酸の比が変わる可能性があるのではないか。
  - → 可能性については、否定できない。知見があるか今後調査したい。
- 赤線(空気雰囲気)と黄色線(窒素雰囲気)の酸素、窒素の比較で、赤の酸素の方がより低 温で熱を出しているのは、空気とアスファルトの中の反応しやすい成分が先に反応し、その 結果、空気が無ければ硝酸塩と反応するしかなかった反応しやすい有機物が先に消費されて しまい熱量が小さくなっているのではないか。酸素と有機物の反応が始まり、その結果、後 半で塩と有機物の反応が抑制されたのでは?
  - → 反応の過程については、今後どういう分析をやれば有効かについて、あと一年あるので 考えていきたい。
  - 空気との接触の仕方の影響もあるが、測定数を増やしてバラツキを確認する必要がある。 → (拝承)。
- (4) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化
- ① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
- 試験結果、その解析結果との比較も得られ始めて、だんだんと収束しつつあるなという印象 が持てた。
- 表面積のグラフを見ると、三次元形状を用いてより realistic な評価をやっても、例えば、腐 食速度一定のケースにおいて、10<sup>5</sup>年くらいは、表面積は一定になっているという理解でよ いか。

→ そのとおり。

- TRU-2の薄膜モデルの説明があったが、手計算すると、だいだい2オーダーくらい小さい値 になっていると思う。そういう理解でよろしいか?
  - → この1ケタ近く(p.28の黒線と青線の差)が表面積の違いに相当する。
- なぜ1オーダーしか違わないのか。
  - → 検証、確認させていただきたい。
- このモデルはハルにも適用できるのか。
- → 基本的には適用できる。形状としては単純だが、薄いハルの中での核種分布は必ずしも 均一でないという考え方もあり、そのような核種分布を考慮すると興味深い結果になる可能 性はある。
- 今回の検討は、表面積、溶解速度、インベントリをより realistic に評価することの三段階。
   表面積はこの結果では1オーダー、溶解速度で2オーダー。TRU-2 や NUMO の包括的技術報告書のインベントリの設定に比べて、今回の燃焼計算等の結果を踏まえたインベントリについては、どれくらい違いがあったのか?このケースで TRU-2 と同じやり方で、例えばORIGEN で条件を合わせて計算した時の結果に対して、今回の試験や詳細な燃焼計算をやって出て来た結果がどれくらい違うのか、興味のあるところなので是非評価していただきたい。

→ (拝承)。

・ 最後の結果の示し方、構造材に残っている量と併せて、人工バリアからの移行率も出せば、 安全評価にどれくらいインパクトがあるのかを定量的に示せるので、是非その検討もしてい ただきたい。

→ 来年度に、検討してみたいと考えている。

- ② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化
- 接触試験について、実測と解析の結果が整合するようになってきたのは良い情報である。スメクタイトの表面酸塩基反応や、各鉱物の沈殿/溶解速度の温度依存性などの様々な現象の中で、モデルの整合度合いに影響を与えるもの、与えないものが整理できると予測にとって良い。

→ (拝承)。

・ 鉱物溶解速度の温度依存性は汎用的な表現になっているのか、それとも実験結果に合うよう フィッティングしたものか。

→ 汎用的な表現としている。

- この NA の環境では蛇紋石よりもサポナイトの方が安定なので生成しているという興味深い 事例だが、処分環境にとって着目しているプロセスがどういった implication を持つのかと いう点で(検討している内容とそもそもの目的が)少し乖離していないか。
  - → この環境で着目しているのが Mg と Fe で、それらが処分環境でどのような状態にある のかというのは評価が難しいのだが、ソースとしてはTRUでは外から持ち込まれる鉄構造 物がかなりあるため、アルカリ - 鉄の影響は十分あると考えられる。Mg についても、緩衝 材自身に含まれるものに加え、海水から Mg が供給されることは考えられる。このような Fe や Mg の環境がそろった場合、変質解析する際にスメクタイト系の二次鉱物を考慮して評価 する必要がある。というのが処分環境で想定されるプロセスと NA の位置づけだと考えてい る。

→→ 前半の(HFSC による変質の解析) モデルと合わせて一つのストーリーになればいい と思うが。

- →→→ 直ぐに取り組むのは難しいかもしれないが、ご指摘通りモデルにどう反映するかは すごく重要な課題だと認識しているので、何らかの形で一緒に取り組めればと考えている。
   ・ 元々は高アルカリ環境ではベントナイトとかなくなると思っていたのが NA では結構残って いるというのが大きなモチベーションで、粘度系の鉱物が新たに生成するというのが目新し い知見かと思う。ただ、処分環境では Ca がかなりあるのに対して、このサイトではそれほ どでもないのではないか。
  - → 確かに地質中の Ca は少ないのだが、地下水中の Ca 濃度は高く、地下水組成もセメン ト系の浸出水と類似しているといえる。
  - ③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討

ガス移行解析モデルの検討

- 緩衝材の移行特性について異方性を考慮した再現解析の検討を実施しているが、異方性を考 慮した方がよいという考察にいたった理由をお伺いしたい。
- → 要素試験とモックアップ試験の結果には破過圧等に明らかな違いがあり、そこには何ら かの原因が存在すると考えられる。その一つとして、スケールアップによる施工時の不均質 性を考えた。要素試験は小型試験体だが、モックアップ試験体はそれと比較するとサイズが 大きいことから、製作時に強く締め固められた部分、弱い部分等ができてしまい、それがガ ス水の通り道になってしまったのではと考えた。試験体の製作時に水平方向に境界面ができ てしまっていた場合、その部分は相対的に透過性が高くなってしまっているのではと考え、
異方性を考慮するに至った次第である。

- 部分ごとに異なる透過性を設定しているのが、部分的にガスの通り道ができたことの一つの 理由になっていると考えるが、それに加え、異方性を考慮した方がよりよく再現性を高める ことができるという考察という理解でよいか。
- → 本試験は、各面の測定点ごとにデータを取得しているので、それに基づき面領域ごとの 絶対浸透率等の二相流パラメータを同定している。一方、今回は試験結果が存在するので、 今回の試験体では左側が透過しやすい等といったことが言えるが、そもそも処分場の初期の 状態でどこが通りやすいかを何の手掛かりもなく設定するのは難しい。そこで今回左側から 透過しやすかったことの原因の一つとして、透過特性の異方性が関連しているのではという ことで、一体型のベントナイトのモデルに対して、異方性の浸透率を与え実施した検討であ る。
- このあとの安全評価に反映させるガス移行解析でこれらの式をどのように反映するか見えて こない。どのように考えているか。
- → 今回のモックアップ試験では要素試験の時より低い破過圧で破過したことや、要素試験のときのように蓄圧して一気に破過するのではなく、まずは一定のガス圧への到達により緩衝材へのガス侵入を経て、さらなる昇圧により透過性が高くなっていると考えられる面から次第にガス、水が抜けて破過していくという挙動が観測されたことから、これら三次元化の影響やスケールアップの効果によるガス水挙動は来年度のモデルにも反映できると考える。
  一方、詳細なメカニズムとモデルの関連に関してはまだ検討が必要と考えており、異方性を考慮するならばわざと界面を作成する等、様々な条件での試験データを取り、移行挙動との相関をとらえ、モデルに反映していくことが必要と考える。
- 結果からどのような解析をするのか見えない。残り一年で試験の観測や異方性の取り込みも
  含め、最終的にどのようなモデルでどのような評価をするのか、ご検討いただきたい。
  → 来年度早々にそれらを整理しまとめ示せるよう、検討を進める。
- 異方性に関して、上から締め固められているので上からは抜けにくいということは示せているが、どちらの方向から抜けやすいかはこれではわからないと考える。一回目の試験と二回目の試験でもガスの抜け方に差異があるので、前後左右方向に関してはランダムかもしれない。(コメント)
- 総排水量の再現解析に関して、グラフ上の最初と最後は合わせてあるが、途中の経過のところは外れており、そこをどのように表現するか考えがあるのか。それともここは考慮せず、 最初と最後のみで合わせる方針なのか。
  - → 現象としては、試験体が体積拘束されていることから、ガスの蓄圧による試験体の圧縮 にともない間隙水が押し出され、その時の押し出された水がグラフ上の途中の経過の部分に 表れてきていると考えている。したがって、この部分は力学的な変形に伴う排水となってい るので、Code Bright による力学も連成させた解析により追跡が可能と考えている。試験体 中でのガス水の移行のメカニズムの理解に繋がる部分もあると考えられるので、来年度実施 する。

ガス発生とその影響評価に係る検討

- グループ3、4を選定対象とした理由についてお伺いしたい。グループ2も線量大きく、ガ ス発生量は大きいので、安全評価の際には考慮をお願いしたい。
  - → グループ2はインベントリも大きく線量高いが、一方で、圧縮固化体であることから廃 棄体自身からの発生量はない。それに対し、グループ3、グループ4Lはモルタル固化され ていることから廃棄体自身からの発生も考えられ、また、本検討はドラム缶を対象とした廃

棄体パッケージの製作検討やセメント系充填材の検討とも関連しているので、ここではグル ープ3、グループ4Lを対象とした。グループ4Hに関してはまだ仕様がはっきり決まって いないことから、今回は NUMO 殿にも相談し、グループ3、グループ4Lを対象とし、そ のなかでも特にハル缶水のようなガス発生が多く見込まれるものとそれ以外とで対象を絞 り込んだ。来年度の解析では、グループ2対象でもよいかと考える。

④ 有機物の影響評価モデルの高度化

- セメント材料に対する収着試験では、ISA とカルシウムとの相互作用などを考える必要がある。収着試験において、試料を接触させる順番を変えて試験を行っているが、核種が処分場でどういう風な反応を起こすかというイメージをもって試験を実施した方が良い。
  - → 現状の試験系は、既往のニッケルの論文の方法を踏襲して実施しているが、来年度検討 して、最終年度どういう形で示すのかという点を念頭に試験を行いたい。
- XAFS 測定について、Pd-ISA 錯体の構造の解釈につながらないかもしれないが、どのようなことを調べるのか、目的を明確にして実施する必要がある。

→ 溶解度試験における ISA とパラジウムの錯体の構造を明らかにし、錯生成定数の算定に
 反映することが目的である。溶解度試験での条件で XAFS 測定をすることが難しかったので、
 現状錯体がどういった構造を持つのかに焦点を当て、理解を進めることから始めている。

- セメントへの収着のところで、どのような水和物にどれにくっついているかとか、そういう 所を調べる予定はないのか。
  - → 今フェーズでの対応は困難である。

⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

- ・ なぜアンモニウムの割合はカルシウム、マグネシウムを入れても変わらないのか。
  → イオン交換定数が比較的近いので、それほどアンモニウム型化した量が変わらないと考えられる。
- ・ コードは何を使って計算しているか。
  - → 計算は PHREEQC で行っている。
- アンモニウムイオンの交換定数の採用値 0.6 は他の1 価陽イオンと比較して結構大きいと思う。
  う。もう少しアンモニウム型の割合が多くても良いと思う。
  → (拝承)。

※コメント中の()は事務局の補足説明