令和４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５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 5 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 JFY2022.

令和４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 1-1

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
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 はじめに 2-1
2.1.2 廃棄体パッケージの製作技術の整備 2-4
2.1.3 廃棄体パッケージの長期性能評価 2-56
2.1.4 まとめと今後の課題 2-81
2.2 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発 2-84
2.2.1 はじめに 2-84
2.2.2 各技術への要求 2-85
2.2.3 HIP 固化技術の開発 2-86
2.2.4 BPI ガラス固化技術の開発 2-93
2.2.5 陰イオン吸着材の吸着試験 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 2-120

3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備 3-1
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 3-25
3.1.4 まとめと今後の課題 3-30

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
4.1.1 背景 4-1
4.1.2 溶出核種等の高感度分析 4-3
4.1.3 解析による核種分布評価の高度化 4-18
4.1.4 溶出モデルの構築 4-32
4.1.5 物質移行特性に関する基礎検討 4-50
4.1.6 まとめと今後の課題 4-53
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 4-57
4.2.1 背景 4-57
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 4-58
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 4-85
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 4-113

4.2.5 まとめと今後の課題 4-134
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 4-145
4.3.1 背景 4-145
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 4-147
4.3.3 ガス発生量と影響評価に係る検討 4-157
4.3.4 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価 4-178
4.3.5 各課題のとりまとめ 4-187
4.4 有機物の影響評価モデルの高度化 4-191
4.4.1 背景 4-191
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 4-193
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 4-198
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 4-207
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 4-216
4.4.6 キャピラリー電気泳動質量分析法による Pd とイソサッカリン酸の錯体種の検討 4-223
4.4.7 まとめと今後の課題 4-226
4.5 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討 4-230
4.5.1 背景 4-230
4.5.2 NEON の信頼性向上のためのデータ取得 4-233
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 4-255
4.5.4 まとめと今後の課題 4-260
参考文献 4-261

5. おわりに 5-1
5.1 研究課題に対する専門家からの助言・意見等の反映 5-1
5.2 個別課題の令和 4 年度までの成果 5-1
5.2.1 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
5.2.2 閉鎖前安全性の評価技術の整備 5-2
5.2.3 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 5-3
5.3 本事業のとりまとめ 5-7
5.3.1 本事業の特徴 5-7
5.3.2 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 5-9
5.3.3 事業全体の成果のとりまとめ 5-11

図　目　次

図 2.1-1　廃棄体パッケージ B（ドラム缶用）の寸法仕様 2-1
図 2.1-2　課題に対するアプローチ 2-2
図 2.1-3　溶接深さ 10mm の廃棄体パッケージの外圧に対する材料の降伏強度（Sy）と崩壊荷重 2-5
図 2.1-4　実規模廃棄体パッケージ容器の構造図 2-7
図 2.1-5　実規模廃棄体パッケージの製作工程 2-8
図 2.1-6　内部充填材の製作フロー 2-8
図 2.1-7　型枠の外観（左から、側面部上段、側面部下段、底板部） 2-9
図 2.1-8　脱型後の外観 2-9
図 2.1-9　乾燥時及び保管時の実規模内部充填材質量の経時変化 2-10
図 2.1-10　乾燥工程における寸法測定位置 2-11
図 2.1-11　内部充填材の水分逸散量の推定結果 2-12
図 2.1-12　表面積当たりの吸湿量と時間の関係 2-13
図 2.1-13　保管開始時からの吸湿量の経時変化（試算結果と実測値の比較） 2-13
図 2.1-14　内部充填材の組立検査 2-14
図 2.1-15　内部充填材の挿入状況 2-15
図 2.1-16　模擬廃棄体の挿入状況 2-16
図 2.1-17　廃棄体及び断熱材の設置状態 2-16
図 2.1-18　容器本体の内面の変形量計測結果 2-17
図 2.1-19　容器本体及び蓋板の開先加工 2-18
図 2.1-20　溶接前の開先合わせと黒皮除去 2-19
図 2.1-21　仮止め溶接位置 2-19
図 2.1-22　溶接順序 2-20
図 2.1-23　溶接施工状況 2-20
図 2.1-24　溶接ビード外観 2-21
図 2.1-25　溶接時温度計測用の熱電対貼付け位置 2-21
図 2.1-26　溶接施工中の温度履歴 2-22
図 2.1-27　溶接部表面の処理 2-23
図 2.1-28　溶接部の浸透探傷検査 2-23
図 2.1-29　フェーズドアレイ法（PAUT）の概要 2-24
図 2.1-30　対比試験片 2-24
図 2.1-31　UT 実施時の様子 2-25
図 2.1-32　探傷（探触子走査） 2-26
図 2.1-33　エリア 1 の UT 記録 2-27

図 2.1-34　溶接部の表面状態によるエコーの乱れ 2-28
図 2.1-35　熱電対の取付け状況 2-29
図 2.1-36　測温位置 2-30
図 2.1-37　加熱コイルの概略図 2-31
図 2.1-38　加熱コイルの設置位置 2-32
図 2.1-39　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（C-C 断面） 2-35
図 2.1-40　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（D-D 断面） 2-36
図 2.1-41　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（E-E 断面） 2-37
図 2.1-42　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（F-F、G-G、H-H、J-J 断面） 2-38
図 2.1-43　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（K-K、L-L、M-M、N-N 断面） 2-39
図 2.1-44　保持温度到達時の溶接ビード上の温度（1 回目 PWHT 施工） 2-40
図 2.1-45　加熱コイルの支持状態 2-40
図 2.1-46　1 回目 PWHT 施工での加熱コイルと容器間のクリアランス 2-41
図 2.1-47　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（C-C 断面） 2-42
図 2.1-48　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（D-D 断面） 2-43
図 2.1-49　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（E-E 断面） 2-44
図 2.1-50　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（F-F、G-G、H-H、J-J 断面） 2-45
図 2.1-51　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（K-K、L-L、M-M、N-N 断面） 2-46
図 2.1-52　スペーサの挿入状況 2-47
図 2.1-53　保持温度到達時の溶接ビード上の温度（2 回目 PWHT 施工） 2-47
図 2.1-54　2 回目 PWHT 施工での加熱コイルと容器間のクリアランス 2-48
図 2.1-55　残留応力計測状況 2-50
図 2.1-56　残留応力計測位置 2-50
図 2.1-57　使用した機材 2-52
図 2.1-58　応力の方向 2-53
図 2.1-59　製作性確認試験完了後の実規模廃棄体パッケージ 2-55
図 2.1-60　廃棄体パッケージの状態変遷 2-56
図 2.1-61　TRU 廃棄物の累積 γ 線吸収線量 2-58
図 2.1-62　500 年間に実規模廃棄体パッケージ内で蓄積される累積水素ガス量 2-59
図 2.1-63　内部充填材の質量変化率 2-60
図 2.1-64　OPC を用いた試料の自由水量と単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量との関係 2-61
図 2.1-65　廃棄体パッケージ内の累積水素ガス量 2-62
図 2.1-66　高強度高緻密コンクリートの累積水素ガス発生量 2-63
図 2.1-67　廃棄体パッケージの概略図 2-64
図 2.1-68　内部充填材からの水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力推定値 2-65

図 2.1-69　OPC を用いた試料の自由水量と単位質量,1kGy あたりの水素ガス発生量との関係 2-66
図 2.1-70　水素ガス発生量の評価結果 2-67
図 2.1-71　腐食試験片の切断位置 2-68
図 2.1-72　浸漬試験装置と試験片 2-69
図 2.1-73　取出し直後の試験片 2-70
図 2.1-74　脱スケール後の試験片外観 2-71
図 2.1-75　360 日浸漬試験片の形状プロファイル（人工海水） 2-72
図 2.1-76　360 日浸漬試験片の形状プロファイル（人工淡水） 2-72
図 2.1-77　360 試験期間中の温度と pH の経時変化 2-73
図 2.1-78　人工海水／360 日浸漬のラマンマッピング測定結果 2-75
図 2.1-79　人工淡水／360 日浸漬のラマンマッピング測定結果 2-76
図 2.1-80　平成 20 年度の酸化性雰囲気における全面腐食試験結果 2-77
図 2.1-81　溶接部の EPMA 定性分析の結果 2-78
図 2.1-82　人工淡水／360 日浸漬試験片の断面構造分布 2-79
図 2.2-1　I-129 の最大被ばく線量と浸出期間の関係 2-84
図 2.2-2　HIP 固化体の長期浸漬試験の結果 2-87
図 2.2-3　浸漬試験後の HIP 固化体内のヨウ素の濃度分布 2-88
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 2-88
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 2-89
図 2.2-6　ヨウ素放出モデル式への各種パラメータの導入の考え方 2-90
図 2.2-7　PHREEQC によるアルミナ溶解度の計算結果 2-91
図 2.2-8　アルミナの溶解度と算出された D の関係 2-91
図 2.2-9　固化体適用性マップ 2-92
図 2.2-10　BPI ガラスの浸漬試験結果の整理 2-94
図 2.2-11　BPI ガラスのヨウ素放出に関する現象仮説 2-94
図 2.2-12　NaCl 水溶液に浸漬後の試料（浸漬期間 555 日） 2-95
図 2.2-13　NaCl 濃度とホウ素及びヨウ素規格化浸出量の比較（浸漬期間 555 日） 2-96
図 2.2-14　浸漬液中の鉛濃度 2-96
図 2.2-15　NaCl 0.05 mM に 555 日浸漬後の試料の光学顕微鏡写真（その 1） 2-97
図 2.2-16　NaCl 0.05 mM に 555 日浸漬後の試料の光学顕微鏡写真（その 2） 2-97
図 2.2-17　NaCl 0.05 mM に 555 日浸漬後の SEM 画像（物質 A） 2-97
図 2.2-18　物質 A の SEM-EDS 2-98
図 2.2-19　NaCl 0.05 mM に 555 日浸漬後の SEM 画像（物質 B と C） 2-98
図 2.2-20　物質 B と C 及び D の SEM-EDS 2-99
図 2.2-21　NaCl 0.5 mM に 555 日浸漬後の SEM 画像 2-100

図 2.2-22　NaCl 0.5 mM に 555 日浸漬後の SEM-EDS（剥がれた部分）.....2-100
図 2.2-23　NaCl 0.5 mM に 555 日浸漬後の TEM-EDS.....2-100
図 2.2-24　分析結果を受けて修正した BPI ガラスのヨウ素放出に関する現象仮説 2-101
図 2.2-25　Self Consistent 計算に用いたクラスターモデルと計算条件.....2-102
図 2.2-26　Self Consistent 計算結果（構造が安定するまでの全エネルギー及び鉛の結合エネルギーの変化）の例 2-102
図 2.2-27　Pb2B2O5 結晶(Sun, Q et al.,2013)中の Pb サイトから抽出したクラスターモデル 2-104
図 2.2-28　Pb6B10O21 結晶(Zhang, F et al.,2016）中の Pb サイトから抽出したクラスターモデル 2-104
図 2.2-29　BPI ガラス固化体の適用性マップ.....2-106
図 2.2-30　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm に対する Se(VI)の吸着分配係数の pH 依存性 2-109
図 2.2-31　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm（右）に対する Se(IV)の吸着分配係数の pH 依存性.....2-109
図 2.2-32　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm（右）に対する Re(VII)の吸着分配係数の pH 依存性 2-110
図 2.2-33　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm（右）に対する Mo(VI)の吸着分配係数の pH 依存性 2-110
図 2.2-34　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm（右）に対する I—の吸着分配係数の pH 依存性 2-110
図 2.2-35　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm（右）に対する Cl—の吸着分配係数の pH 依存性 2-111
図 2.2-36　セメント平衡水（左）及びベントナイト平衡水（右）を用いた吸着平衡試験各吸着材への分配係数 2-113
図 2.2-37　EXE-500、EXE-700F、AFt 及び AFm の 25℃、50℃、80℃での分配係数.....2-114
図 2.2-38　廃棄体領域（セメント系材料）の分配係数による EDZ のフラックスの変化.....2-116
図 2.2-39　緩衝材（ベントナイト系材料）の分配係数による EDZ のフラックスの変化.....2-117
図 2.2-40　緩衝材（ベントナイト系材料）の分配係数による EDZ のフラックスの変化.....2-118

図 3.1-1　5 か年の計画 3-3
図 3.1-2　模擬廃液の調製フロー.....3-7
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 ℃/min） 3-8
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） 3-9

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 ℃/min） 3-10
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 ℃/min） 3-10
図 3.1-7　模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定結果の平均発熱量（J/g） 3-11
図 3.1-8　令和 3 年度に放射線照射（吸収線量：104.8～109.3 kGy）したアンプル試験体 3-11
図 3.1-9　ガス成分分取の手順（概略） 3-13
図 3.1-10　ガス成分分取の手順（配管の概略） 3-13
図 3.1-11　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 ℃/min） 3-18
図 3.1-12　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 ℃/min） 3-18
図 3.1-13　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 ℃/min） 3-18
図 3.1-14　空気中に存在する酸素と模擬アスファルト固化体中の酸素量の比較 3-19
図 3.1-15　アスファルトを構成する 4 大成分の構造 3-20
図 3.1-16　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」の分析フロー 3-21
図 3.1-17　分画した組成成分の写真 3-22
図 3.1-18　各分画成分 + 硝酸ナトリウムの示差走査熱量測定の結果（DSC200：昇温速度 0.3 ℃/min） 3-23
図 3.1-19　各分画成分 + 硝酸ナトリウムの示差走査熱量測定の結果（DSC200：昇温速度 10 ℃/min） 3-24
図 3.1-20　各分画成分 + 硝酸ナトリウムと模擬アスファルト固化体の比較（昇温速度 0.3 ℃/min） 3-24
図 3.1-21　各分画成分 + 硝酸ナトリウムと模擬アスファルト固化体の比較（昇温速度 10 ℃/min） 3-25
図 3.1-22　昇温速度と求めた頻度因子の関係 3-26
図 3.1-23　測定値と発熱速度モデルによる計算値の比較 3-26
図 3.1-24　SLL 反応速度定数の昇温速度補正モデル（昇温速度 0.01 – 0.033 ℃/min） 3-27
図 3.1-25　SLL 反応速度定数の昇温速度補正モデル（昇温速度 0.5 – 20 ℃/min） 3-27

図 4.1-1　ハル・エンドピース（ハル等廃棄体）の処分概念 4-1
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 4-3
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　溶出試験体開封用グローブボックスの装置構成 4-4

図 4.1-5　溶出試験体開封作業の様子 4-5
図 4.1-6　分割後の試料の外観 4-6
図 4.1-7　C-14 の分析フロー（浸漬試験片） 4-8
図 4.1-8　オフガス回収装置外観 4-9
図 4.1-9　C-14 の分析フロー（気相/液相試料） 4-9
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 4-11
図 4.1-11　Cl-36 の分析フロー 4-13
図 4.1-12　C-14 の有機／無機比率評価フロー 4-15
図 4.1-13　ハル試料中の Co 元素分析フロー 4-17
図 4.1-14　上部タイプレートモデル 4-18
図 4.1-15　上部タイプレート C-14 放射能濃度分布 4-19
図 4.1-16　上部タイプレート Co-60 放射能濃度分布 4-19
図 4.1-17　ORIGEN2 及び MCNP-BURN2 による解析フロー 4-20
図 4.1-18　燃料集合体全体のモデル（左）と中性子束分布の相対値（右） 4-22
図 4.1-19　燃料集合体の高さ方向中性子束分布 4-23
図 4.1-20　燃料集合体各領域の燃料部を基準とした中性子束強度比率 4-23
図 4.1-21　燃料集合体全体の核種分布解析結果（C-14） 4-24
図 4.1-22　燃料集合体全体の核種分布解析結果（Co-60） 4-24
図 4.1-23　エンドピース分析試料採取位置 4-25
図 4.1-24　ハル（STEP1）の核種生成量評価結果 4-27
図 4.1-25　ハル（STEP3）の核種生成量評価結果 4-28
図 4.1-26　エンドピース（位置①）の核種生成量評価結果 4-29
図 4.1-27　エンドピース（位置③）の核種生成量評価結果 4-30
図 4.1-28　エンドピース（位置⑤）の核種生成量評価結果 4-31
図 4.1-29　経過時間に対する構造の溶出挙動（TRU-2 モデル） 4-34
図 4.1-30　経過時間に対する構造の溶出挙動（溶出モデル 1 及び溶出モデル 2） 4-35
図 4.1-31　経過時間に対する構造の溶出挙動（溶出モデル 3） 4-36
図 4.1-32　経過時間に対する C-14 溶出挙動（TRU-2 モデル） 4-38
図 4.1-33　経過時間に対する Co-60 溶出挙動（TRU-2 モデル） 4-39
図 4.1-34　経過時間に対する C-14 溶出挙動（溶出モデル 1） 4-40
図 4.1-35　経過時間に対する Co-60 溶出挙動（溶出モデル 1） 4-41
図 4.1-36　経過時間に対する C-14 溶出挙動（溶出モデル 2） 4-42
図 4.1-37　経過時間に対する Co-60 溶出挙動（溶出モデル 2） 4-43
図 4.1-38　経過時間に対する C-14 溶出挙動（溶出モデル 3） 4-44
図 4.1-39　経過時間に対する Co-60 溶出挙動（溶出モデル 3） 4-45
図 4.1-40　経過時間に対する残留重量 4-46

図 4.1-41　経過時間に対する C-14 残留放射能 4-47
図 4.1-42　経過時間に対する C-14 溶出放射能 4-47
図 4.1-43　C-14 残留放射能分布（溶出モデル 3） 4-48
図 4.1-44　経過時間に対する C-14 溶出放射能解析結果と分析値の比較 4-49
図 4.1-45　Ti の MD シミュレーションで用いた単位セル(a)及び周期境界セル(b) 4-51
図 4.1-46　酸素溶解 Zr 試料(a)及び酸素溶解 Ti 試料(b)の XRD 結果 4-52
図 4.1-47　酸素溶解 Zr 試料(a)及び酸素溶解 Ti 試料(b)の格子定数 4-52
図 4.2-1　HFSC スラリー試料の Na2CO3 溶液への浸漬後の XRD 測定結果 4-61
図 4.2-2　液相の濃度変化（その 1） 4-62
図 4.2-3　液相の濃度変化（その 2） 4-63
図 4.2-4　恒温槽中における試験試料の設置・攪拌の様子 4-65
図 4.2-5　XRD 分析結果（Ca/Si 比＝1.500 の C-S-H ゲルを用いた場合） 4-66
図 4.2-6　SEM 観察結果（Ca/Si 比＝1.500 の C-S-H ゲルを用いた場合、56 日後） 4-66
図 4.2-7　メタエトリンガイト（meta-AFt）の Cp 測定結果 4-68
図 4.2-8　AFt の S0 と水分子層の量との関係（nH2O=7 及び nH2O=24 の S0 の値は、JAEA-TDB に基づく。また、nH2O=26 の値は、令和 3 年度の Cp 測定値から導出された S0 の値） 4-69
図 4.2-9　浸漬試験前の AFt 及び各温度での浸漬試験後の試料に対する XRD 分析結果 4-71
図 4.2-10　AFt の溶解度積の温度依存性（既往の報告値及び令和 4 年度の測定値） 4-74
図 4.2-11　AFt の ΔfG を温度の関数として整理した図（図中の直線は、式 4.2-5 をもとに T-T° との関係から求めた回帰直線。点線は、標準誤差として 2σ の範囲を示す） 4-75
図 4.2-12　JAEA TDB における地球化学元素の熱力学データ整備にあたってのワークフロー 4-76
図 4.2-13　C-A-S-H 合成試験後試料の XRD 分析結果 4-78
図 4.2-14　C-A-S-H 合成試験後試料の TG-DTA 分析結果（a：カトアイト飽和溶液利用、b：クリンカー鉱物利用） 4-79
図 4.2-15　クリンカー法により合成した C-A-S-H 試料（6 ヶ月）の NMR 測定結果 4-80
図 4.2-16　IEW および 0.002M Na2CO3 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（青色のプロット：IEW 浸漬試験の測定データ、黄色のプロット：0.002M Na2CO3 溶液浸漬試験の測定データ、青色の実線：IEW 浸漬試験の解析結果、赤色の実線：0.002M Na2CO3 溶液浸漬試験の解析結果)。[a] pH, [b] K (mmol/L), [c] Na (mmol/L), [d] Ca (mmol/L), [e] Mg (mmol/L) [f] Al (mmol/L), [g] Fe (mmol/L), [h] Si (mmol/L), [i] S (mmol/L), [j] C (mmol/L), [k] Cl (mmol/L). [l] 鉱物組成(質量割合；kg/kg)。鉱物組成の凡例は、Cc: calcite, Bc: brucite, Fh: Fe(OH)3(mic), E: ettringite, SF: silica fume as SiO2(am)_inert, Gr: graphite, Qt: quartz, Ml: mullite, FA Glass as FA_Glass_H24_inert 4-82

図 4.2-17　様々な溶液条件に対する HFSC の水和・溶脱に関わる試験結果と 4-84
図 4.2-18　セメントーベントナイト接触試験体構成図 4-85
図 4.2-19　HFSC50℃-3Y の試料全体の XGT-9000 による分析結果 4-88
図 4.2-20　XGT-9000 による HFSC50℃-3Y の詳細分析結果 4-88
図 4.2-21　透過 X 線強度と試料厚さの関係（左：クニゲル V1、右：OPC) 4-90
図 4.2-22　OPC80℃-1Y に対する各密度推定法による結果 4-90
図 4.2-23　HFSC50℃-3Y の半円柱状試料の μ-XCT 画像 4-91
図 4.2-24　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 4-93
図 4.2-25　BIB-SEM による HFSC80℃-1Y 詳細分析結果 4-94
図 4.2-26　BIB-SEM による HFSC50℃-3Y 詳細分析結果 4-94
図 4.2-27　BIB-SEM による OPC80℃-0.25Y 詳細分析結果 4-94
図 4.2-28　BIB-SEM による OPC50℃-1Y 詳細分析結果 4-95
図 4.2-29　OPC80℃-1Y における FIB の採取位置(左：反射電子像、右：Al（赤）Ca（緑）Si（青）マッピング像) 4-96
図 4.2-30　HFSC50℃-3Y 箇所 4 の TEM 分析結果（左：DF 像、右：元素マッピング） 4-97
図 4.2-31　OPC80℃-0.25Y 箇所 5 の TEM 分析結果（左：DF 像、右：元素マッピング）（凡例は SiO2：シリカ鉱物、Cal：方解石、Mnt：モンモリロナイト） 4-97
図 4.2-32　OPC80℃-1Y の TEM 分析結果（左：DF 像、右：元素マッピング）（凡例は SiO2：シリカ鉱物、Cal：方解石、Mnt：モンモリロナイト） 4-97
図 4.2-33　HFSC50℃-3Y の粉末 XRD 分析結果（代表的鉱物部拡大） 4-98
図 4.2-34　相対湿度に対する d001 値の変化(※は Sato et al.,1992 を参照) 4-100
図 4.2-35　解析体系 4-106
図 4.2-36　ケース 1 及び 2 における鉱物組成の変化 4-107
図 4.2-37　ケース 4 及び 5 における鉱物組成の変化 4-108
図 4.2-38　試験期間終了後の接触界面付近における固相中 Ca、Si、S 量及び間隙率の分布 4-109
図 4.2-39　ケース 1 及び 2 におけるクニゲル V1 側接触液組成の時間変化 4-110
図 4.2-40　ケース 4 及び 5 におけるクニゲル V1 側接触液組成の時間変化 4-110
図 4.2-41　平成 31 年度モデルと令和 4 年度モデルの、接触界面近傍の鉱物組成分布の比較 4-111
図 4.2-42　接触界面近傍の観察結果とモデル計算値の比較 4-111
図 4.2-43　構成鉱物の偏光顕微鏡像 4-117
図 4.2-44　 PWT02B-15-C1-002 の SEM 反射電子像 4-118
図 4.2-45　二次生成物の典型的な産状（反射電子像と偏光顕微鏡像の比較） 4-119
図 4.2-46　二次鉱物の化学組成（上段：トレンチ 2 および 3、下段：トレンチ 6 および 7） 4-120

図 4.2-47　0.2-2 μm 画分の XRD プロファイル 4-121
図 4.2-48　K 飽和処理試料の TEM 観察像 4-122
図 4.2-49　K 飽和処理後の試料の元素マップ 4-123
図 4.2-50　K 飽和処理後の元素間の相関 4-123
図 4.2-51　カンラン石の投入量に応じて形成される二次鉱物種 4-127
図 4.2-52　Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Fe の pH-Eh 図 4-129
図 4.2-53　Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Mg の pH-Eh 図 4-129
図 4.2-54　Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Ca の pH-Eh 図 4-130
図 4.2-55　Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Al の pH-Eh 図 4-130
図 4.2-56　Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Si の pH-Eh 図 4-131
図 4.2-57　Narra 地区におけるアルカリ変質プロセス 4-132
図 4.3-1　小規模モックアップ試験装置 4-147
図 4.3-2　３次元解析モデル図 4-148
図 4.3-3　水相の相対浸透率曲線（左：令和２年度試験、右：令和３年度再破過試験） 4-149
図 4.3-4　ガス相の相対浸透率曲線（左：令和２年度試験、右：令和３年度再破過試験） 4-150
図 4.3-5　毛細管圧力曲線（左：令和２年度試験、右：令和３年度再破過試験） 4-150
図 4.3-6　解析結果（ケース 1-1） 4-154
図 4.3-7　解析結果（ケース 1-4） 4-155
図 4.3-8　ケース 1-4 で同定した二相流パラメータ 4-155
図 4.3-9　各ケースの二相流パラメータの比較 4-156
図 4.3-10　再現解析結果から算出した飽和度の経時変化（ケース 1-1） 4-157
図 4.3-11　再現解析結果から算出した飽和度の経時変化（ケース 1-4） 4-157
図 4.3-12　処分坑道当たりの累積水素ガス発生量（解析ケース A、B　T=500 年まで） 4-160
図 4.3-13　処分坑道当たりの累積水素ガス発生量（解析ケース A、B　T=10,000 年まで） 4-160
図 4.3-14　処分坑道当たりの累積水素ガス発生量（解析ケース C　T=500 年まで） 4-161
図 4.3-15　処分坑道当たりの累積水素ガス発生量（解析ケース C　T=10,000 年まで） 4-161
図 4.3-16　押し出し排水量評価ガス移行解析モデル 4-162
図 4.3-17　押し出し排水量評価における境界条件 4-163
図 4.3-18　緩衝材からの排水量の経時変化（ケース A） 4-164
図 4.3-19　排水量ピーク時の間隙率分布（ケース A） 4-164
図 4.3-20　緩衝材からの排水量の経時変化（ケース B） 4-165
図 4.3-21　排水量ピーク時の間隙率分布（ケース B） 4-165
図 4.3-22　緩衝材からの排水量の経時変化（ケース C） 4-166
図 4.3-23　排水量ピーク時の間隙率分布（ケース C） 4-166
図 4.3-24　ガス移行解析における流路拡幅に関する状態設定の概念図 4-168

図 4.3-25　ガス移行解析結果（ケース B）の解釈 4-169
図 4.3-26　ガス移行解析結果（ケース C）の解釈 4-169
図 4.3-27　間隙率の分布（ケース B） 4-170
図 4.3-28　間隙率の分布（ケース C） 4-170
図 4.3-29　透気経路の評価上の大きさの設定に関する考え方 4-171
図 4.3-30　ガス影響を考慮した核種移行解析における核種移行経路と評価点 4-172
図 4.3-31　レファレンスケースにおける線量評価結果（生物圏） 4-173
図 4.3-32　レファレンスケースにおける線量評価結果（EDZ 外側境界） 4-173
図 4.3-33　レファレンスケースにおける線量評価結果（緩衝材外側境界） 4-174
図 4.3-34　ケース B における線量評価結果（生物圏） 4-174
図 4.3-35　ケース B における線量評価結果（EDZ 外側境界） 4-175
図 4.3-36　ケース B における線量評価結果（緩衝材外側境界） 4-175
図 4.3-37　ケース B における線量評価結果（透気経路） 4-176
図 4.3-38　ケース C における線量評価結果（生物圏） 4-176
図 4.3-39　ケース C における線量評価結果（EDZ 外側境界） 4-177
図 4.3-40　ケース C における線量評価結果（緩衝材外側境界） 4-177
図 4.3-41　ケース C における線量評価結果（透気経路） 4-178
図 4.3-42　最も圧縮する状態と膨潤する状態の想定（青線は水圧 P） 4-180
図 4.3-43　体積ひずみ分布 4-180
図 4.3-44　ベントナイト層とモルタル層境界付近の鉱物分布（T=325y） 4-181
図 4.3-45　化学解析の結果　空隙率の分布（T=325y） 4-182
図 4.3-46　化学解析の結果　透水係数の分布 4-182
図 4.3-47　ガス移行場の状態変遷を考慮した化学解析結果（括弧内は絶対浸透率） 4-183
図 4.3-48　排水量ピーク時の間隙率分布（左：反映ケース　右：ケース A） 4-183
図 4.3-49　球充填層の 3 次元構造図と粒度分布 4-184
図 4.3-50　球充填層の膨張過程 4-185
図 4.3-51　解析結果と実験結果(Revil,2014)の比較 4-185
図 4.3-52　砂層および粘土層の透過率に関する解析結果と実験結果との比較 4-186
図 4.3-53　砂―粘土混合層の透過率に関する解析結果と実験結果との比較 4-187
図 4.4-1　イソサッカリン酸及びグルコン酸の構造式 4-192
図 4.4-2　パラジウム溶解度の経時変化 4-194
図 4.4-3　パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性 4-195
図 4.4-4　1H-NMR スペクトル（ISA のみと Pd:ISA=1:1） 4-200
図 4.4-5　1H-NMR スペクトル（Pd:ISA=1:1 pH10） 4-201
図 4.4-6　13C-NMR スペクトル（ISA のみと Pd:ISA=1:1（pH10）） 4-201
図 4.4-7　ISA 母溶液及び Pd-ISA 溶液（pH8.5-12.5）の ATR-FTIR スペクトル 4-202

図 4.4-8　Pd-ISA 溶液（pH8.5-12.5）の ATR-FTIR 差スペクトル 4-202
図 4.4-9　Pd 母溶液と ISA 母溶液の UV スペクトル 4-203
図 4.4-10　pH3.8 における Pd-ISA 錯体のスペクトル 4-204
図 4.4-11　[Pd(OH)4]2-、PdO 及び[PdCl4]2-における Pd-K 吸収端の FT-EXAFS スペクトル 4-204
図 4.4-12　Pd-ISA 溶液（Pd 3 mM／ISA 0.01 M pH12.5）と[Pd(OH)4]2-における Pd K-吸収端の XA スペクトル 4-205
図 4.4-13　Pd-ISA 溶液（Pd 3 mM／ISA 0.01 M pH12.5）と[Pd(CH3COO)2]における Pd K-吸収端の XA スペクトル 4-205
図 4.4-14　Pd-ISA 溶液（Pd 0.06 M／ISA 0.06 M）における Pd K-吸収端の XA スペクトル 4-205
図 4.4-15　Pd-ISA 溶液（Pd 0.03 M／ISA 0.06M）における Pd-ISA スペクトル Pd-K 吸収端の XA スペクトル 4-206
図 4.4-16　pH12.5 における Pd-ISA 溶液の Pd K-吸収端の XA スペクトル 4-206
図 4.4-17　各実験条件における 63Ni の遅延係数（Rd）（Bruno et al., 2018） 4-208
図 4.4-18　収着試験における溶存 Pd 濃度の経時変化 4-211
図 4.4-19　収着実験における Pd 濃度の ISA 濃度依存性（期間 56 日） 4-212
図 4.4-20　収着試験における Pd、ISA、Ca のスピシエーション 4-213
図 4.4-21　収着実験における Pd 濃度の ISA 濃度依存性（期間 56 日） 4-215
図 4.4-22　Tc 溶解度の ISA 濃度依存性 4-219
図 4.4-23　Tc 溶解度の GLU 濃度依存性 4-220
図 4.4-24　Tc 溶解度の ISA 濃度依存性および pH 依存性 4-222
図 4.4-25　CE-ICPMS システム構成図 4-224
図 4.5-1　5 か年の計画 4-231
図 4.5-2　NEON の概念 4-232
図 4.5-3　アンプル試験フロー図 4-235
図 4.5-4　黄鉄鉱（RunNo.1-150-1）の SEM 二次電子像 4-238
図 4.5-5　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_3 + NH_4^+） 4-241
図 4.5-6　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（NH_3 + NH_4^+） 4-241
図 4.5-7　令和 2 年度及び令和 3 年度に分析した pH4, 60℃試験後固相の XRD プロファイル 4-242
図 4.5-8　pH 4 における反応速度定数の温度依存性 4-246
図 4.5-9　試験温度 60 ℃における反応速度定数の pH 依存性 4-247
図 4.5-10　液固比が異なる条件で取得された反応速度定数 4-248

図 4.5-11　pH 4 及び試験温度 60 ℃における硝酸イオン残留率と試験期間 4-249
図 4.5-12　平成 29 年度 – 令和 2 年度の試験結果をもとにパラメータを見直した速度式の計算結果と試験結果及び従来モデルの解析結果との比較..... 4-250
図 4.5-13　令和 4 年度の試験結果をもとにパラメータを見直した速度式の計算結果と試験結果及び従来モデルの解析結果との比較 4-251
図 4.5-14　解析体系..... 4-252
図 4.5-15　各解析結果における NO_3^-濃度及び NH_4^+濃度の分布の経時変化..... 4-254
図 4.5-16　廃棄体上流 300 m における NO_3^-濃度及び NH_4^+濃度の経時変化..... 4-254
図 4.5-17　各解析条件を用いた、廃棄体の上流 300 m におけるスメクタイトの NH_4型化割合 4-256

図 5.2-1　本事業の個別課題の関連図..... 5-5
図 5.2-2　本事業の個別課題の対象と時間スケール..... 5-6

表 目 次

表 1.2-1　本事業の後半 3 か年（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性能に係る試験と評価の実施計画.....2-3
表 2.1-2　実規模内部充填材の配合.....2-10
表 2.1-3　乾燥前後の寸法変化.....2-11
表 2.1-4　容器本体と蓋板の溶接条件.....2-19
表 2.1-5　JIS に基づいた PWHT 施工条件.....2-33
表 2.1-6　現場調整後の PWHT 施工条件.....2-33
表 2.1-7　溶接部及び模擬廃棄体の最高到達温度.....2-49
表 2.1-8　残留応力計測位置及び計測時期.....2-51
表 2.1-9　使用した機材名.....2-51
表 2.1-10　残留応力計測手順と作業状況.....2-52
表 2.1-11　溶接後の残留応力計測値.....2-53
表 2.1-12　PWHT 後の残留応力計測値.....2-54
表 2.1-13　内部充填材からの水素ガス発生量の計算条件.....2-57
表 2.1-14　内部充填材の情報.....2-59
表 2.1-15　内部充填材の各工程における自由水量および単位容積質量.....2-60
表 2.1-16　内部充填材の単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量.....2-61
表 2.1-17　内部充填材の情報.....2-62
表 2.1-18　高強度高緻密コンクリート内部充填材の情報.....2-63
表 2.1-19　圧力計算に用いた内部充填材の情報.....2-64
表 2.1-20　計算より算出した圧力推定値および圧力上昇値.....2-65
表 2.1-21　算出した 1 次回帰線の切片および傾き.....2-66
表 2.1-22　試験ケース.....2-69
表 2.1-23　令和 4 年度に取り出した試験片の減肉量.....2-73
表 2.2-1　ヨウ素固定化技術への要求.....2-85
表 2.2-2　浸漬試験条件の一覧.....2-87
表 2.2-3　浸漬試験方法と分析項目.....2-87
表 2.2-4　pH, Ca 添加有無と D の関係　（ヨウ素放出量の推算式導出のための元データ）...2-91
表 2.2-5　HIP 固化技術への要求に対する充足度.....2-93
表 2.2-6　NaCl 水溶液浸漬試験条件.....2-95
表 2.2-7　クラスターモデルの抽出法、DFT 計算条件表.....2-103
表 2.2-8　Pb-O 結合に関する有効共有結合電荷および Pb の有効電荷.....2-105
表 2.2-9　BPI ガラス固化技術への要求に対する充足度.....2-107

表 2.2-10　本研究で対象とする市販品吸着材とその諸物性 2-108
表 2.2-11　含水吸着平衡試験の詳細条件 2-109
表 2.2-12　セメント平衡水の成分及び pH (mM：mmol・dm-3) 2-112
表 2.2-13　ベントナイト平衡水の成分及び pH (mM：mmol・dm-3) 2-112
表 2.2-14　セメント平衡水及びベントナイト平衡水を用いた吸着平衡試験の詳細条件 2-112
表 2.2-15　熱影響を考慮した吸着試験の詳細条件 2-113
表 2.2-16　簡易な核種移行解析におけるレファレンスケースの分配係数の設定値 2-115
表 2.2-17　現時点での HIP 固化体と BPI ガラス固化体の地層処分への適用性の比較 2-121

表 3.1-1　アスファルト固化体の物量及び含有化学物質 3-1
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 3-6
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 3-6
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 3-6
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） 3-7
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 ℃/min） 3-9
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 ℃/min） 3-9
表 3.1-8　模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定結果の平均発熱量（J/g） 3-10
表 3.1-9　放射線照射した模擬アスファルト固化体等のガス成分分析測定の方法 3-12
表 3.1-10　放射線照射(104.8～109.3 kGy)したアンプル試験体の各ガス測定結果 3-14
表 3.1-11　放射線照射(104.8～109.3 kGy)したアンプル試験体の各ガス測定結果(換算値) 3-14
表 3.1-12　放射線照射(705.8～735.4 kGy)したアンプル試験体の各ガス測定結果 3-15
表 3.1-13　放射線照射(705.8～735.4 kGy)したアンプル試験体の各ガス測定結果(換算値) 3-15
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 3-16
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 ℃/min） 3-17
表 3.1-16　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）（Q2000：昇温速度 0.1 – 10 ℃/min） 3-17
表 3.1-17　アスファルトの 4 成分の分子量 3-20
表 3.1-18　原料アスファルトの分画分析結果（%） 3-21
表 3.1-19　アスファルト分画成分の示差走査熱量測定の方法 3-22
表 3.1-20　各分画成分の発熱ピーク温度（℃）結果（分画成分 + 硝酸ナトリウム） 3-23
表 3.1-21　昇温速度(0.01 – 20 ℃/min)と SLL 反応発熱速度定数のパラメータ 3-26

表 4.1-1　溶出試験体開封作業における作業項目 4-5
表 4.1-2　分析項目と分析試料の対応表 4-6
表 4.1-3　金属試料の基本測定結果 4-7
表 4.1-4　液相試料の ORP 及び pH の測定結果 4-7
表 4.1-5　放射線測定による C-14 及び Co-60 の分析値とその比較（炉停止日時点） 4-10
表 4.1-6　AMS による C-14 分析結果 4-11
表 4.1-7　AMS による各種操作ブランク試料の測定結果 4-12
表 4.1-8　Cl-36 及び Co-60 の定量結果一覧（炉停止日時点） 4-14
表 4.1-9　AMS 及び放射線測定による Cl-36 の定量結果一覧 4-14
表 4.1-10　LSC 及び AMS による無機炭素の測定結果 4-16
表 4.1-11　AMS による測定結果を用いた有機／無機比率の計算結果 4-16
表 4.1-12　ハル試料中の Co 元素濃度 4-17
表 4.1-13　TRU-2 を参考に設定した基準条件 4-20
表 4.1-14　燃料被覆管の核種生成量解析条件 4-21
表 4.1-15　燃料被覆管の核種生成量評価結果 4-21
表 4.2-1　OPC や HFSC に関する既往の IEW 及び SW との反応試験 4-58
表 4.2-2　HFSC スラリー試料の Na2CO3 溶液への浸漬条件と分析項目 4-60
表 4.2-3　試験で使用した C-S-H の作製条件 4-65
表 4.2-4　nH2O＝8.1 の meta-AFt に関わる熱力学諸量 4-70
表 4.2-5　各浸漬試験後の試料に対する TG-DTA 分析結果に基づく AFt の含水量の推定値 4-71
表 4.2-6　各浸漬試験後の溶液に対する pH の測定値・計算値及び溶液組成の分析結果 4-72
表 4.2-7　AF t の溶解度積の導出に必要な化学種に対する各温度での ΔfG の値（[1] (Cox, 1978; Shock and Helgeson, 1988), [2] (Shock et al., 1997), [3] (Johnson et al., 1992), [4] (Cox et al., 1989; Puigdomènech et al., 1997)） 4-72
表 4.2-8　AFt の溶解度積（文献値及び令和 4 年度の測定値に基づく）（[a] X は他のデータとは値に相違があり、信頼性に劣るデータとして除いたもの。各データの誤差は 2σ の値。[b]便宜的に一定の値の誤差を与えたもの） 4-73
表 4.2-9　AFt の熱力学諸量の比較（[a] (Warren and Reardon, 1994)、 [b] (Perkins and Palmer, 1999)、 [c] (Atkins et al., 1992; Baur et al., 2004; Glasser et al., 1999; Jones, 1939; Matschei et al., 2007; Myneni et al., 1998)、 [d]式 4.2-3 により算出、 [e] (Berman and Newman, 1963)、 [f] ΔfG° = ΔfH°– 298.15 ∑v S°、 [g] log K データを温度の関数としてフィッティングして得た値：[1] 式 4.2-2 の ΔrCp を一定と仮定、 [2] Maier-Kelley 熱容量係数を使用、[h] (Ederova and Šatava, 1979)、[i] (Moore and Taylor, 1970)、[j] ettringite の密度として 1.775 g/cm3 (Taylor, 1997)を使用、 [k] (Goetz-Neunhoeffer and Neubauer, 2006)） 4-76
表 4.2-10　カトアイト飽和溶液の原料及び製作条件 4-77

表 4.2-11　C-A-S-H 合成の原料及び合成条件 4-78
表 4.2-12　C-A-S-H 合成試験後試料の TG 測定結果 4-79
表 4.2-13　Al 及び Si の C-A-S-H 及び付随する鉱物等への分配に関わる推定結果 4-80
表 4.2-14　各 C/S 比における C-A-S-H の化学式の推定結果 4-81
表 4.2-15　HFSC－ベントナイト接触試験体の仕様 4-86
表 4.2-16　OPC－ベントナイト接触試験体の仕様 4-86
表 4.2-17　接触試験条件一覧 4-86
表 4.2-18　μ-XRF の測定条件 4-87
表 4.2-19　μ-XCT の分析条件 4-91
表 4.2-20　BIB-SEM 分析条件 4-92
表 4.2-21　薄膜切片試料作製条件 4-95
表 4.2-22　FE-TEM 分析条件 4-95
表 4.2-23　粉末 XRD の分析条件 4-98
表 4.2-24　相対湿度制御下での XRD 分析条件 4-99
表 4.2-25　相対湿度制御下での XRD 分析結果から求めた d001 値 4-99
表 4.2-26　湿式化学分析（WCA）の条件 4-100
表 4.2-27　希塩酸溶解成分から求めた化学組成 4-100
表 4.2-28　鉱物の溶解量と C-S-H の生成量 4-101
表 4.2-29　浸出陽イオン量の分析条件 4-101
表 4.2-30　浸出陽イオン分析結果 4-101
表 4.2-31　本事業の接触試験と比較可能な文献 4-103
表 4.2-32　OPC/ベントナイト体系(80℃1 年)の接触試験結果と解析結果、および文献情報の比較 4-103
表 4.2-33　HFSC/ベントナイト体系(50℃2 年)の接触試験結果と解析結果、および文献情報の比較 4-104
表 4.2-34　接触試験体系の解析ケース 4-105
表 4.2-35　観察試料と分析項目一覧 4-114
表 4.2-36　SEM 観察および化学組成分析条件 4-115
表 4.2-37　EPMA 分析条件 4-115
表 4.2-38　XRD 分析条件 4-116
表 4.2-39　TEM 観察条件 4-116
表 4.2-40　STEM 観察条件 4-116
表 4.2-41　計算に用いた熱力学データベース 4-125
表 4.2-42　Narra 地区の高アルカリ水の組成（mg/L） 4-126
表 4.2-43　トレンチ 2 およびトレンチ 7 浸出水における各鉱物の飽和指数 4-128
表 4.2-31　トレンチ 2 およびトレンチ 7 浸出水における各鉱物の飽和指数 4-120

表 4.3-1　各検討項目の連関と全体検討工程案 4-146
表 4.3-2　二相流パラメータ一覧（1 次元ガス移行試験） 4-148
表 4.3-3　二相流パラメータ一覧（小規模モックアップガス移行試験） 4-149
表 4.3-4　力学（弾性）パラメータ 4-151
表 4.3-5　小規模モックアップ試験の再現解析ケース 4-153
表 4.3-6　ケース 1-1 で同定した Fa モデルパラメータ 4-154
表 4.3-7　ケース 1-4 で用いた力学パラメータ 4-155
表 4.3-8　ケース 1-4 で同定した Fa モデルパラメータ 4-156
表 4.3-9　各設定ケースと設定条件の概要 4-158
表 4.3-10　各ケースの廃棄体パッケージ当たりの自由水量 4-159
表 4.4-1　パラジウムの溶解度実験条件 4-194
表 4.4-2　SIT モデルにおけるイオン相互作用パラメータ 4-197
表 4.4-3　推定された見かけの平衡定数 4-197
表 4.4-4　測定試料条件 4-198
表 4.4-5　XAFS 標準試料 4-199
表 4.4-6　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* 4-207
表 4.4-7　ニッケルの収着実験（Bruno et al., 2018）における諸条件 4-208
表 4.4-8　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（SRF）（Bruno et al., 2018） 4-208
表 4.4-9　セメント系材料に対する Pd の収着実験条件 4-209
表 4.4-10　収着実験における Pd および ISA の添加順序 4-209
表 4.4-11　Tc 溶解度試験試料の溶液条件と 14 日後の pH、Eh 測定結果 4-217
表 4.5-1　アンプル試験における分析項目 4-234
表 4.5-2　アンプル試験条件 4-236
表 4.5-3　アンプル試験体中の気相分析結果 4-238
表 4.5-4　アンプル試験体中の液相分析結果 4-239
表 4.5-5　試験期間 900 日の NH3 + NH4+濃度（温度別） 4-240
表 4.5-6　試験期間 900 日の NH3 + NH4+濃度（pH 別） 4-240
表 4.5-7　本事業で行った試験条件と反応速度式モデルへの適用性 4-244
表 4.5-8　反応速度式モデルの検討に用いたデータセット 4-245
表 4.5-9　解析の用いた物質移行に係るパラメータ 4-253
表 4.5-10　日本及び諸外国の硝酸イオン影響に関する検討項目 4-259

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。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、2020 年 11 月から北海道の 2 町村において文献調査が開始され、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。令和２年度に改訂された「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）」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。

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、「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 か年事業の最終年度に当たる令和 4 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。

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 3 年度までの検討を踏まえた令和 4 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 等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、今後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低減する技術や、廃棄体への熱影響を軽減した蓋構造による遠隔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等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方法について検討する。

令和３年度までに、これまでに得られた TRU 廃棄体パッケージの製作技術の検討を踏まえ、製作性を確認することを目的とした実規模大の廃棄体パッケージ（実規模試験体）の製作確認試験を開始した。このうち廃棄体パッケージ容器においては容器本体と蓋を製作するとともに、溶接施工、後熱処理施工、非破壊検査の各工程の要領をまとめた。パッケージ内充填材においては、セメント系材料からの水素ガスの発生量に関する試験を実施し、乾燥によって水素ガスの発生量が低減できることを確認するとともに、実規模試験体用の型枠を製作し、内部充填材の製作性およびパッケージ容器との嵌合性を確認した。また、後熱処理による廃棄体への熱影響の低減対策

として断熱材を選定し、伝熱解析によってその低減効果を確認した。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においては、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、実規模試験体の材質および溶接手法の変更に伴い蓋溶接部を模擬した腐食試験を開始した。

令和４年度は、実規模試験体の製作確認試験において、水素ガスの発生抑制対策を施した実規模廃棄体パッケージ容器に収納する内部充填材を製作し、実規模模擬廃棄体や断熱材とともに廃棄体パッケージ容器への収納時のハンドリング性を検証する。さらに、容器本体と蓋の溶接から後熱処理、非破壊検査に至る各工程の製作性を確認する。このとき、後熱処理による廃棄体への熱影響を確認するため、予め容器内部の各評価部位に熱電対を設置し施工時の温度測定を実施する。一連の製作確認試験の結果から、廃棄体パッケージ容器の部品加工から溶接封入までの製作技術について取りまとめる。パッケージ内充填材の水素ガスの発生抑制については、製作した実規模内部充填材の水分散逸量の評価方法の妥当性を確認するとともに、水素ガス発生を抑制する内部充填材の製造について品質管理方法及び施工管理方法を取りまとめる。また、令和３年度までに取得したセメント系材料の水素ガス発生試験の結果を取りまとめ、密閉容器内で乾燥した内部充填材から発生する水素ガス量の見積もり方法を提案するとともに、容器の内圧上昇のガス発生挙動への影響に係る知見を整理する。廃棄体パッケージの健全性評価に係る腐食試験では、令和３年度に開始した溶接部の浸漬試験片を用いて形状測定及び腐食生成物の分析を実施し、その結果を取りまとめる。

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の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（HIP 固化技術）、ヨウ素を別の吸着材に固定化しガラス固化する技術（BPI ガラス固化技術）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を実施するとともに、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が、これまでの検討例では、陰イオンに対して高い吸着性能を有する吸着材に関しても、セメント影響による高アルカリ性をはじめとする、TRU 廃棄物の地層処分で想定される環境への適用性が低いと考えられてきた。そのため、その後の技術の進展を考慮して、陰イオン吸着材の候補材料の有無について調査し、適用性の見通しのある吸着材を対象に、吸着試験等の実施により適用可能な吸着材を検討する。

令和３年度までに、これまで技術開発を行ってきたヨウ素代替固化体について、地層処分においてその性能に大きく影響する地下水成分を考慮した長期溶出試験の結果から、処分場として想定しうる地質環境への固化技術の適性（推定される固化体寿命）について整理した。また、各固化体からの長期的なヨウ素の放出挙動の予測の信頼性及び説明性を向上させるため、ヨウ素の放出に係る現象モデル（ヨウ素放出モデル）を提案し、そのモデルを裏付けることを目的とした試験（浸漬後の固化体表面近傍の分析等）及び、浸漬試験結果を再現する現象解析モデルの開発を実施してきた。陰イオン吸着材に関しては、近年の研究動向について調査し、陰イオン吸着材としての可能性が認められる技術を抽出し、その地層処分への適用可能性を検討するための吸着試験に着手した。また、処分場の地質環境や、水質の変遷に起因する、陰イオン核種の移行遅延に係る現象についての調査を実施した。

令和４年度は、各固化体のヨウ素放出モデルを裏付けるため、浸漬後の固化体の分析を進めるとともに、現象解析モデルの説明性の向上を目的とし、BPI ガラス固化体の溶解に係るエネルギー計算や、これまでの浸漬試験における HIP 固化体からのヨウ素放出挙動予測に必要な、変質領域の拡散係数の算出方法を改良するとともに、これまでに実施した浸漬試験の再現解析等による解析結果の検証を試みる。また、令和３年度に開始した複数の吸着材を対象とした吸着試験によって、TRU 廃棄物の地層処分への陰イオン吸着材の適用の可能性について明らかにするとともに、適用する場合の処分概念についても検討する。

（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３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に、放射線により照射した模擬アスファルト固化体の熱量測定に着手した。

令和４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継続して行うとともに、平成３０年度より取得してきた熱量測定データをデータベースとして取りまとめる。また、硝酸塩と有機物の反応機構の調査も継続して実施し、アスファルト固化体の発熱速度モデルの信頼性向上に反映させる。さらに、開発・整備したアスファルト固化体の発熱速度モデルと熱量測定結果との比較により、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

ハル等廃棄体については、これまで、被覆管（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、燃料集合体の構造材（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廃棄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こととされている。

令和３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、エンドピースの代表部位に含まれる核種濃度を加速器質量分析による高感度分析等を用いて測定し、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データ取得を行った。その結果、一部の核種について、解析手法の精度の考察や誤差要因の検証が可能となった。さらに、エンドピースの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。ハルに関しては、これまでに実施している BWR 被覆管の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た結果、拡散係数を取得し、溶存酸素の影響を把握した。

令和４年度は、ハル等廃棄体中の核種分布評価として、実測値の活用等により解析精度の向上を図るとともに、対象を燃料集合体全体に展開することを目指しながら三次元詳細解析の解析手

法の適用性に関して取りまとめる。また、ハル中の炭素等の物質移行特性に関する基礎検討を継続する。照射済み試料の溶出試験については、ハルあるいはエンドピースを対象とした溶出試験を継続するとともに、核種溶出データを加速器質量分析による高感度分析を用いて取得する。さらに、エンドピースの核種溶出モデルについて、核種溶出データとの整合性確認等を実施し、三次元形状や核種分布を反映させた溶出モデルに関して取りまとめる。

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（High content Fly-ash 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３年度までに、HFSC と地下水の長期変質過程で生ずる溶液組成や鉱物組成変化等を調べるため、地下水と HFSC との反応モデルの適用性の評価に向け、NaCl、$MgCl_2$ 及び Na_2SO_4 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２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。これらに加えて、長期のアルカリ環境下での変質プロセス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、反応時間が推定できる岩石試料の鉱物分析や微細構造観察により、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を明らかにしてきた。

令和４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、炭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３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、３年程度経過した 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、フィリピンパラワン島の試料分析や類似事例のデータに基づき、ベントナイトの長期変遷の現象解析モデルへの反映について検討し、アルカリーベントナイト相互作用のナチュラルアナログ情報として取りまとめる。

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を実施し、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３年度までに、処分坑道スケールのガス移行挙動の現象解析に適用する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ガス注入再破過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ガス移行過程の気液二相流パラメータを同定した。また、令和２年度の試験結果との比較や供試体の解体調査結果から、ベントナイト混合土における自己修復機能の評価を行った。閉鎖後長期のガス移行挙動の現象解析にあたり、HMC連成解析によりガス移行場となる人工バリアの変質現象のタイムスケールを調査し、ガス移行への影響の大きいと考えられる人工バリアの変質現象について整理した。ガス発生量とその影響評価に係る検討では、処分坑道における水の放射線分解と金属腐食によるガス発生とを考慮したガス発生量評価モデルを構築し、パッケージ内ガス圧評価やガス移行解析と核

種移行解析との連携方法を整理した。

令和４年度は、令和３年度までに実施したモックアップ試験結果及びその再現解析により同定した二相流パラメータに基づき、TRU 廃棄物の処分施設を対象としたガス移行解析を実施し、その結果を核種移行解析に反映する。さらに、これまでに構築してきたガス発生量評価モデルや連成解析モデルを連携させた核種移行解析によって、廃棄体発生から閉鎖後長期のガス発生量解析、ガス移行解析、ガスによる破過や人工バリアの状態変遷等を考慮した、発生ガスの影響評価を実施する。また、小規模モックアップ試験の結果を基に、ガス移行解析に対して、緩衝材の異方性・不均質性等を反映できるよう、現象解析モデルの高度化を試みる。これらに加えて、モックアップ試験で得られた結果と、その再現解析の結果との比較等によって、一次元の要素試験で得られた二相流パラメータを三次元系（モックアップ試験や処分坑道スケール）に適用するために解決すべき課題の特定、およびその解決方法や解決に必要となる試験体系の検討を行う。

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３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。パラジウムに対しては、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を実施した。また、テクネチウムについては、新たに沈澱固相を準備し、ISA 共存条件での溶解度試験を行った。

令和４年度は、パラジウムの錯生成や収着挙動の構造解明のための分析作業を継続して実施するとともに、セメント系材料の収着について、追加的な試験を行うことにより ISA の収着に及ぼす影響を把握する。また、テクネチウムについても溶解度試験を継続し、ISA がテクネチウムの溶解度に及ぼす影響を把握する。

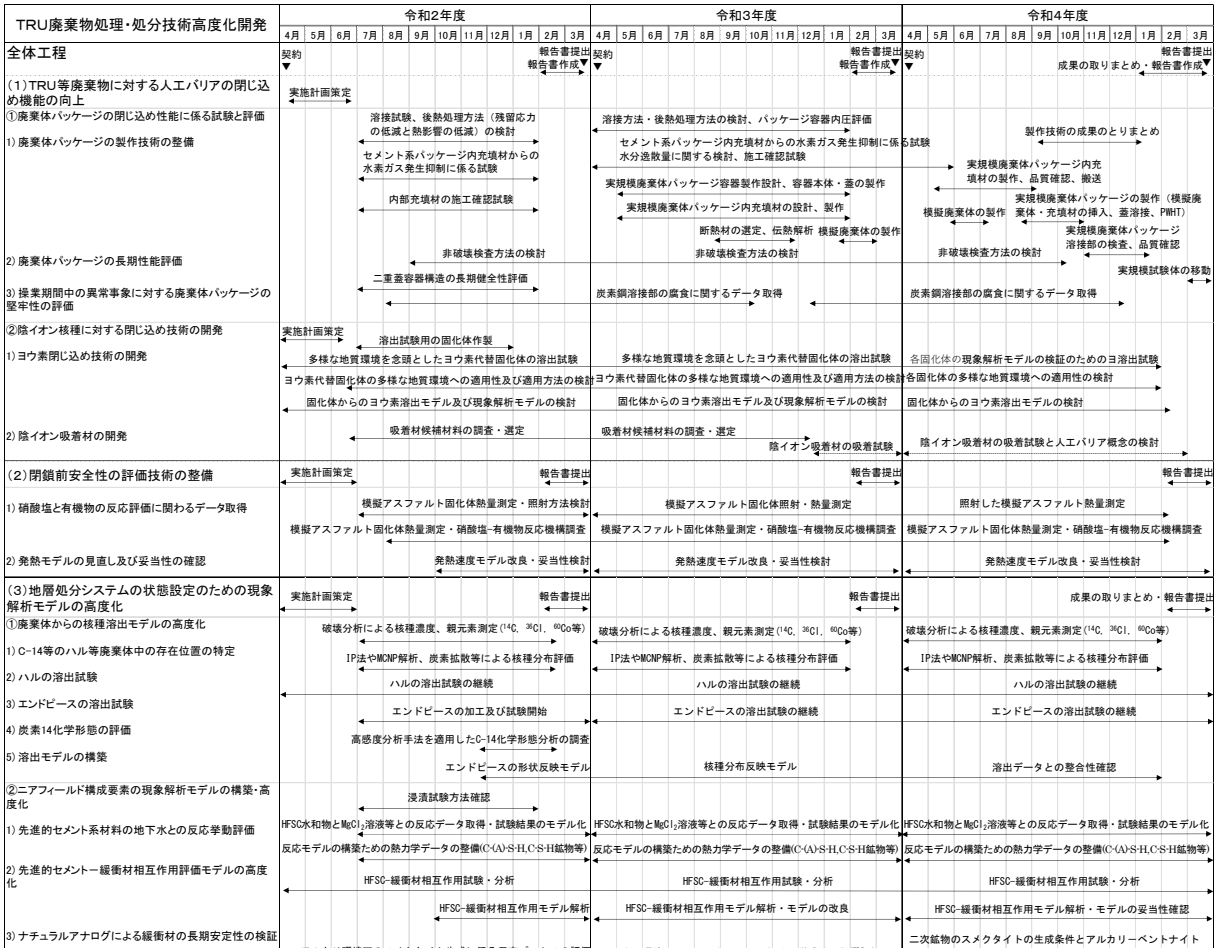
⑤　硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

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３年度までに、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。また、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や核種移行特性に及ぼす影響について調査した。

令和４年度は、令和３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を行い、処分施設における硝酸イオン等の広がりを評価する。また、硝酸塩由来の化学的変遷物質によるベントナイトの長期安定性や核種移行特性に及ぼす影響について調査を継続して行うとともに、処分施設における硝酸イオンの広がりの評価結果を踏まえ、処分の安全性の評価における硝酸塩の取り扱い方法について提示する。

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



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 はじめに

(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の小さい 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での方法が検討されている。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、フォークリフトでの定置を想定した上蓋のない廃棄体パッケージの概念が提示され、その後、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）では、廃棄体パッケージの設計要件として、操業期間中の安全性における耐食性、構造健全性、工学的成立性における製作性、遠隔封入性、遠隔定置性に加え、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、かつ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仕様が示された。

また、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, 2018）においても、廃棄体パッケージについては、製作性及び構造健全性に関する実証的な試験を実施し、工学的な成立性や安全性（操業時、閉鎖後）の向上を図る必要があるとしている。

このような背景を踏まえ、本検討では、NUMO-SC で示された操業期間中の安全性と閉鎖後 300 年程度までの放射性物質の閉じ込め性能が期待できるパッケージ B（図 2.1-1）について、TRU 廃棄物の地層処分を実施するにあたり、廃棄体パッケージに求められる設計要件の向上に反映できる製作技術を提示することを目的に、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）。

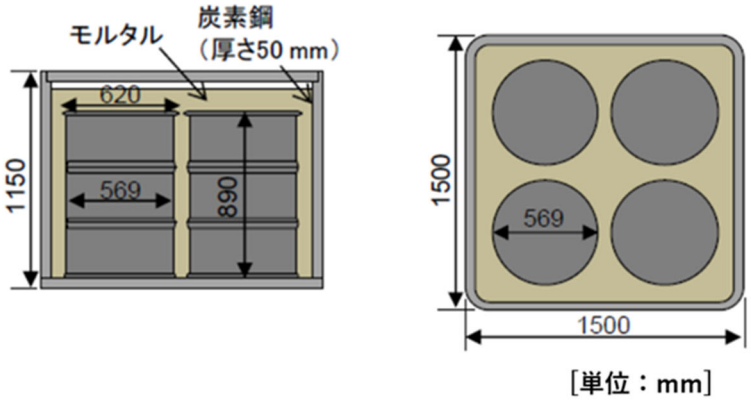


図 2.1-1　廃棄体パッケージ B（ドラム缶用）の寸法仕様
（※NUMO-SC（原子力発電環境整備機構, 2021）より引用・一部編集）

(2) 研究アプローチ

本検討を実施するにあたり、廃棄体パッケージの製作性や構造健全性に関する技術的な課題を抽出し、それらの課題に対して次の検討項目を設定した（図 2.1-2）。

・廃棄体パッケージの製作技術の整備：
　遠隔蓋接合技術や応力腐食割れの原因となる溶接後の残留応力の低減、パッケージ内充填

材に残存する水分の放射線分解による水素ガス発生の抑制などの技術に関して、要素試験により適用性を検討したうえで、実規模廃棄体パッケージの製作確認試験でそれらの技術を実証的に確認する。

・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、想定される処分環境における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。

・異常事象に対する廃棄体パッケージの堅牢性評価：
操業期間中の異常事象を対象とした廃棄体パッケージの堅牢性の評価に必要な情報を整理する。

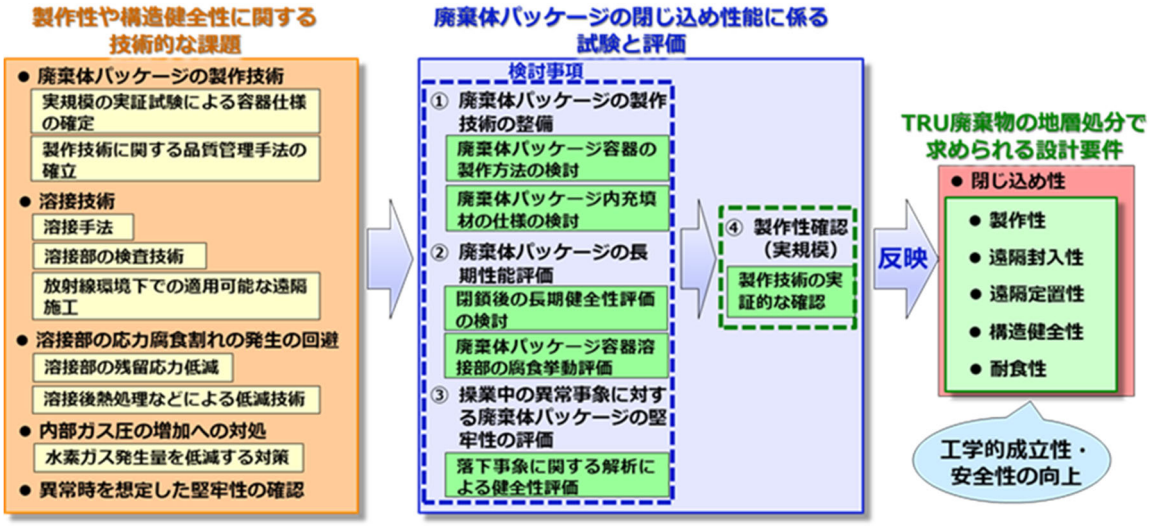


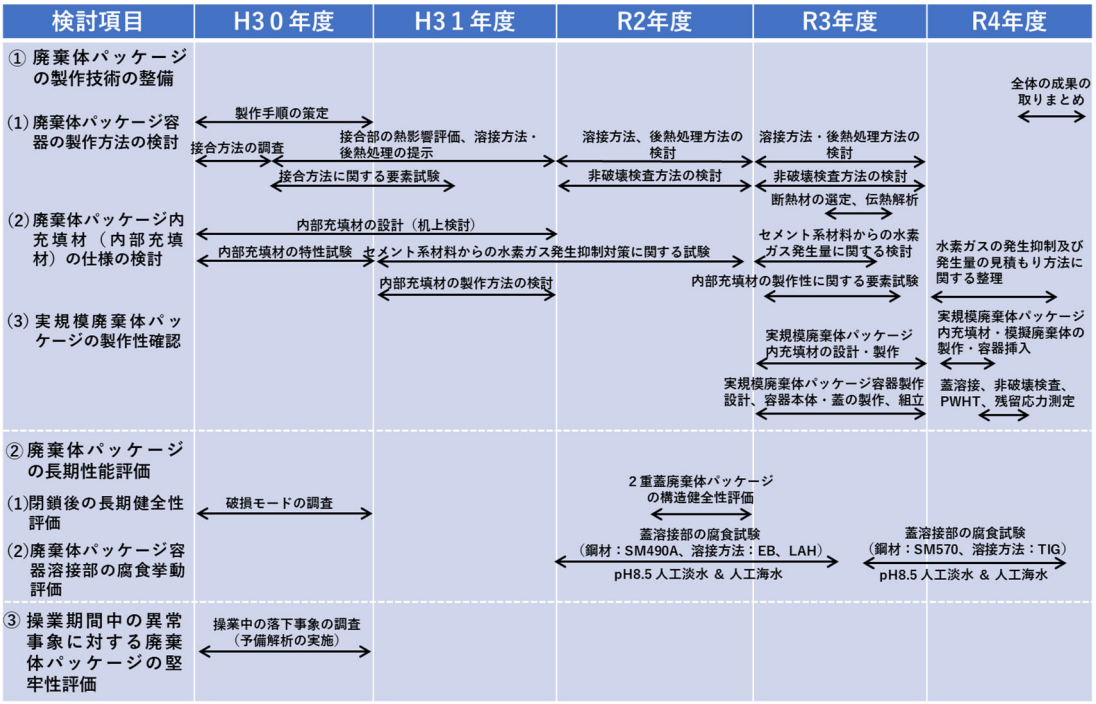
図 2.1-2　課題に対するアプローチ

(3) 実施計画

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～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。全体計画における実施計画を表 2.1-1 に示す。

令和 4 年度では、この実施計画に沿って、「廃棄体パッケージの製作技術の整備（廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討、実規模廃棄体パッケージの製作性確認試験）」及び「廃棄体パッケージの長期性能評価」を実施した。

表 2.1-1　廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価の実施計画



(4) 前提条件

NUMO-SC 及び令和 2 年度までの検討結果（原子力環境整備促進・資金管理センター, 2021）を踏まえ、以下の前提条件を設定した。

- 検討対象は NUMO-SC の「廃棄体パッケージ B(a)」（ドラム缶用）とする。
- 材料は NUMO-SC を基とし、廃棄体パッケージの容器については炭素鋼、内部充填材についてはセメント系（プレキャスト）材料とする。
- 廃棄体パッケージの容器形状は NUMO-SC を基に、角形容器、ドラム缶 4 個挿入を前提とし、容器中央に十字鋼板を設け胴板および底板に溶接固定とする。
- 腐食代は、NUMO-SC に記載されている、処分坑道内の地下水による冠水が完了するまでの過渡的な期間である 300 年の最大腐食深さ（5.3mm）とする。
- 過渡的な期間である 300 年の耐食層としての閉じ込めは、溶接により確保する。なお、孔食も含めた最大腐食代は 8mm 程度と見なし、閉じ込め性を確保するための溶接深さを 10mm とする。
- アスファルト固化体の熱的制限値は、195℃（国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構, 2018）とする。

なお、応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking、以下、SCC とする）に関しては、炭素鋼における事例が少なく、現状では定量的な目標を設定することが難しい。そのため、亀裂のない炭素鋼表面に高 pH-SCC が生起する臨界応力が、繰返し応力下でない限り材料の降伏応力程度であるとの報告、及び NN(Near Neutral)-SCC 環境においては SCC 発生には繰り返し荷重が必要との報告（King, F., 2010）に基づき、埋設後長期の処分容器には繰返し応力の発生は想定されないことから、残留応力低減の目安は、仮の指標として材料初期の降伏応力と仮定することとした。

2.1.2 廃棄体パッケージの製作技術の整備

(1) 廃棄体パッケージの製作方法の検討

1) 溶接施工方法の検討

溶接施工方法については､令和 3 年度までに蓋構造の溶接技術の候補として電子ビーム溶接(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－不活性ガス溶接（以下、TIG 溶接とする)、ノンフィラーティグ溶接の適用性を要素試験で確認した。それらの溶接方法のうち、令和 4 年度の実規模廃棄体パッケージの製作性確認試験における蓋板の溶接接合には、最も溶接品質の優れた TIG 溶接を適用することとした。

2) 非破壊検査方法の検討

非破壊検査方法については、令和 3 年度に、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、角型形状の容器に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て探傷するクリーピング波法（CW 法：Creeping Wave 法）と容器側面側から接触媒質を用いて探傷するフェーズドアレイ法（PAUT：Phased Array UT）について要素試験を実施した。試験の結果から、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、令和 4 年度の製作性確認試験の溶接部に対しては、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。

3) 溶接後熱処理（PWHT）施工方法の検討

溶接後熱処理（PWHT）の施工方法については、令和 2 年度には直線部を対象に、令和 3 年には R 部に対象に、それぞれ高周波誘導加熱を用いた PWHT 施工の要素試験を実施し、いずれも目標通りの加熱が可能であることを確認した。ただし、実規模の大きさに対し 1 回で施工を完了させるためには、設備的にも難しいことが懸念され、令和 4 年度の製作性確認試験では、2 回に分けて施工する方針とした。

4) 廃棄体内部への熱影響の検討

PWHT 施工時の廃棄体内部への熱影響に関しては、令和 3 年度に伝熱解析用の断熱材を選定するため、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）等の観点から、市販の断熱材を対象に、調査・比較検討を行った。検討の結果、最も熱伝導率が低く加工性も良い「マイクロサーム」を選定し、伝熱解析を実施した。解析の結果、容器内のドラム缶上部の空間全てを断熱材とすることで廃棄体到達温度が大幅に低減することを確認した。

(2) 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討

1) 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を把握するため、種々のセメントペースト試料及びモルタル試料による試験を実施し、試料質量あたりの G 値（GH2(All)）と水量との間には一定の傾向が見られ、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量を低減でき、かつ水自由水量から水素ガス発生量を推定できる可能性があることを確認した。また、γ線照射時の環境温度の上昇に伴い水素ガス発生量が増加することも確認した。

2) 内部充填材の施工性及び製作性に関する検討

内部充填材の暫定配合で作成したコンクリート試験体により、想定される製作工程による工学規模での内部充填材の製作性に関するデータ、及び乾燥による水分の低減に関するデータを取得した。これらのデータを基に、内部充填材の施工性や製作性を検討して仕様を具体化し、製作時の課題を抽出して整理した。また、水セメント比、乾燥条件（温度・期間）等をパラメータとした水分逸散の挙動に関する要素試験により、水分逸散量が概ね推定できることを確認し、さらに、内部充填材の保管条件を検討するため、乾燥後の吸湿に関するデータを取得した。

3) 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

セメント系材料の熱変質による物性値への影響を確認し、必要に応じ熱変質の抑制対策を提示することを目的に、熱影響を受けたセメント系材料のデータを取得し、C-S-H の結晶化による化学的及び物理特性の変化について整理した。

(3) 実規模廃棄体パッケージの製作性確認試験

令和 3 年度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の結果を踏まえ、令和 3 年度から令和 4 年度にかけて、廃棄体パッケージの製作性を確認することを目的に、実規模廃棄体パッケージの製作性確認試験を実施した。

1) 実規模廃棄体パッケージの基本仕様

廃棄体パッケージの基本仕様については、令和 2 年度の廃棄体パッケージ容器の構造健全性について検討したところ、外圧に対しては、塑性崩壊解析（図 2.1-3）の結果から、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 であり外圧に対する耐圧性は厳しいという結果であったため、廃棄体パッケージの容器に適用するには、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となった。

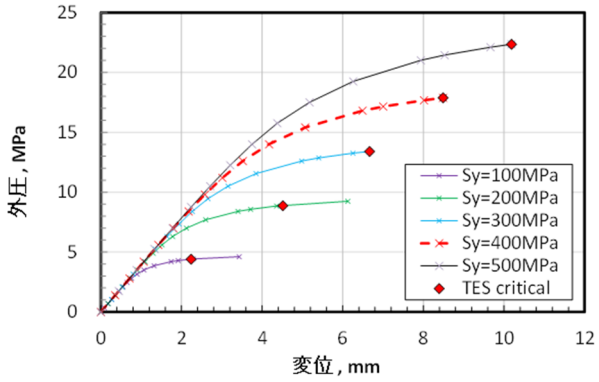


図 2.1-3 溶接深さ 10 mm の廃棄体パッケージの外圧に対する材料の降伏強度（Sy）と崩壊荷重

（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）

そのため、鋼材については、図 2.1-3 より外圧負荷時の崩壊荷重 Pc = 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、

$$Sy = 200\ [MPa] \times 1.5 \times \frac{10.5\ [MPa]}{8.4\ [MPa]} \times \frac{(50.0\ [MPa])^2}{(47.9\ [MPa])^2} = 409\ [MPa] \quad (2.1\text{-}1)$$

となり、降伏強度が 409 [MPa]の以上の材料として、SM570 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、

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

ここで、R: 幅厚比パラメータ
σ_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 mm とした。

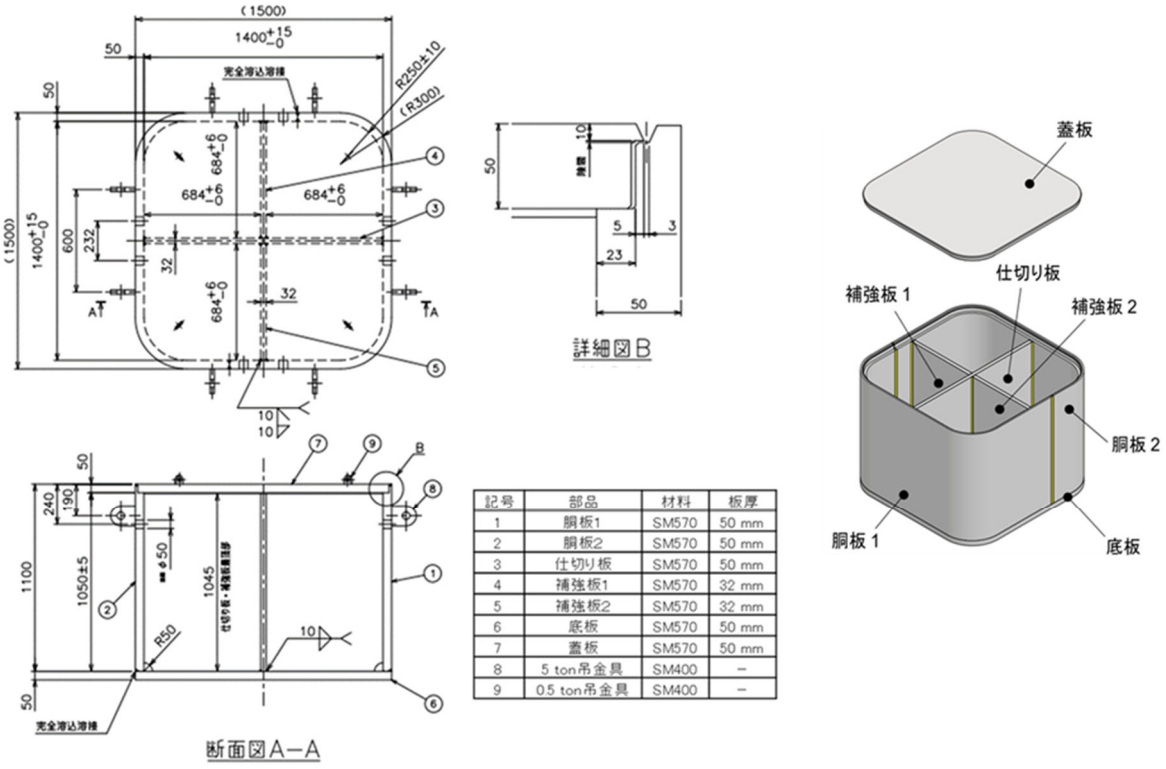
蓋板溶接部については、溶接深さは崩壊荷重に大きく影響するが、閉鎖後 300 年での平均腐食深さ 0.3 mm、最大腐食深さ 5.3 mm（原子力発電環境整備機構, 2021b）であることを考慮した結果、溶接深さを 10 mm とし、平均腐食代として 2.1 mm の減肉を想定した。溶接方法については、令和 3 年度の検討結果から TIG 溶接とし、溶接部近傍の残留応力の低減対策として、これまで検討してきた PWHT 施工を適用する。

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、PWHT 施工による廃棄体への熱影響緩和対策として、容器内の廃棄体上部に設けた空間に断熱材を設置することとした。

2) 実規模廃棄体パッケージの設計

実規模廃棄体パッケージ容器を製作するにあたり、製作による寸法誤差及び内部充填材を挿入する際の作業性を考慮したうえで、容器と内部充填材の間のクリアランスを 5 mm に設定した。このクリアランスを担保するための容器の寸法公差を決め、図 2.1-4 に示す構造図を作成した。

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。



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 2.1-4　実規模廃棄体パッケージ容器の構造図

3)　実規模廃棄体パッケージの製作工程

実規模廃棄体パッケージの製作手順を図 2.1-5 に示す。

廃棄体パッケージの容器本体は、胴板、十字鋼板、底板で構成される。所定の寸法に切出した鋼板を曲げ加工でコの字にし、突合せて溶接したものが胴板となる。十字鋼板（仕切り板と補強板で構成）は、胴板の内面及び底板と溶接され、収納物（内部充填材、模擬廃棄体、断熱材）を各 4 体収納する際の隔壁となる。収納物である内部充填材お飛び模擬廃棄体を容器内部に設置したのち蓋板を溶接し、溶接部の非破壊検査、PWHT 施工を実施し製作は完了する。

なお、容器本体は令和 3 年度に製作が完了しているため、令和 4 年度は図中の「011」の胴板の開先加工からの実施になる。

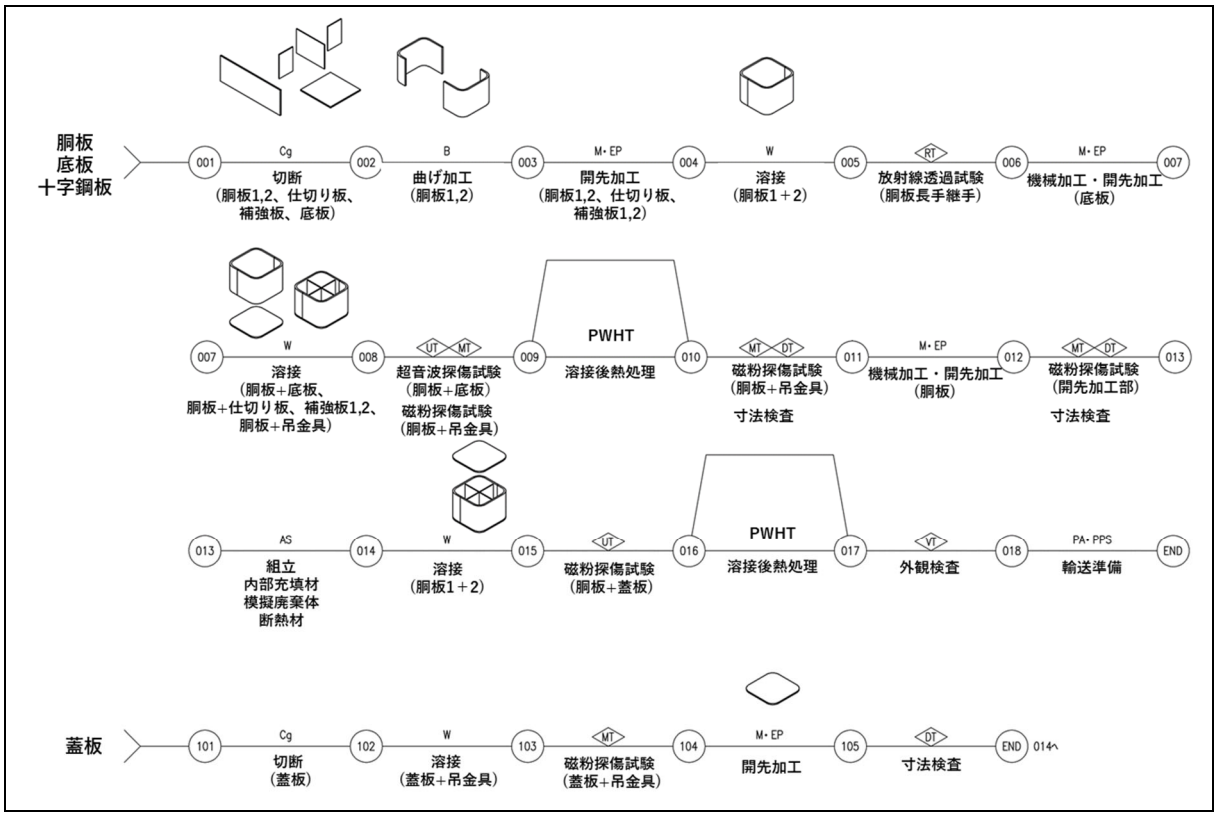


図 2.1-5　実規模廃棄体パッケージの製作工程

4)　内部充填材の製作

内部充填材の製作においては、廃棄体パッケージ容器の形状及び寸法の情報により、内部充填材の形状が決定され、さらに、形状から施工可能な配合や養生条件及び乾燥条件が設定される。

図 2.1-6 に内部充填材の製作フローで施工性及び製作性におけるポイントを整理した。

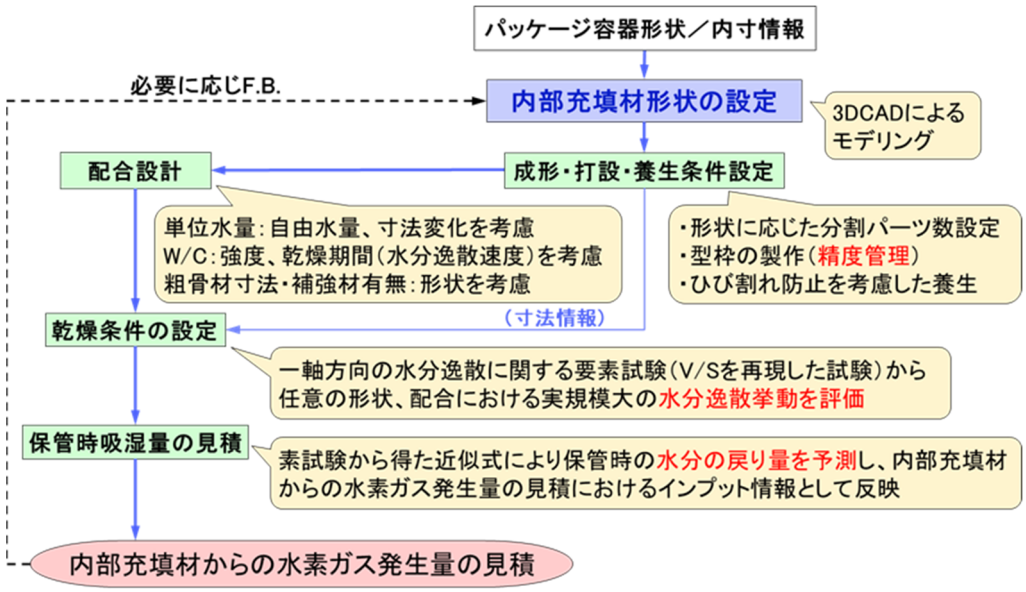


図 2.1-6　内部充填材の製作フロー

① 成型・打設・養生条件設定

廃棄体パッケージ容器の構造図を基に、容器とのクリアランスを確保したうえで内部充填材の形状を設計し、図 2.1-7 に示すように型枠を製作する。

成形方法については、内部充填材の形状、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、分割するパーツ数、形状を設定する。実用の際には、型枠は繰り返し使用されることになるが、組み立ての都度、一定の許容公差内になるような精度管理が重要となる。また、作業としては、型枠清掃の良否は製品の表面状態、寸法精度のみならず、型枠の耐用回数にも影響するため、入念に行う必要がある。

図 2.1-7　型枠の外観（左から、側面部上段、側面部下段、底板部）

常圧蒸気養生を行う場合は、打ち込み後から蒸気をかけるまでの養生期間（前養生）も含めて、昇温速度、最高温度とその保持時間、その後の降温時間等の条件を、使用材料、配合、練り上がり温度、製品の形状や寸法に応じて設定する。寒暖差が大きい時期における脱型作業は、温度ひび割れや乾燥収縮ひび割れが発生する可能性が高くなる点に留意する。脱型後の外観を図 2.1-8 に示す。

(a) 側面部上段　　(b) 側面部下段　　(c) 底板部

図 2.1-8　脱型後の外観

② 配合設計

実際に製作した実規模内部充填材の配合を表 2.1-2 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。

配合のポイントとしては、単位水量は、成形後の養生・保管時における寸法変化（乾燥収縮）だけではなく、初期の自由水量にも影響を及ぼすため、型枠への打ち込み時におけるワーカビリティーが確保される範囲で、単位水量は極力少なく設計する。水セメント比は、成形後の製品の強度だけでなく、乾燥工程における水分逸散挙動にも影響を及ぼすため、強度発現と水分逸散速度の両者のバランスを鑑みて設定する。

また、粗骨材最大寸法は、既往のプレキャストコンクリート製品の規準に準じて、部材の最小厚さを考慮し設定する。なお、十分に締固めができることを要素試験などにより確認することが望ましい。

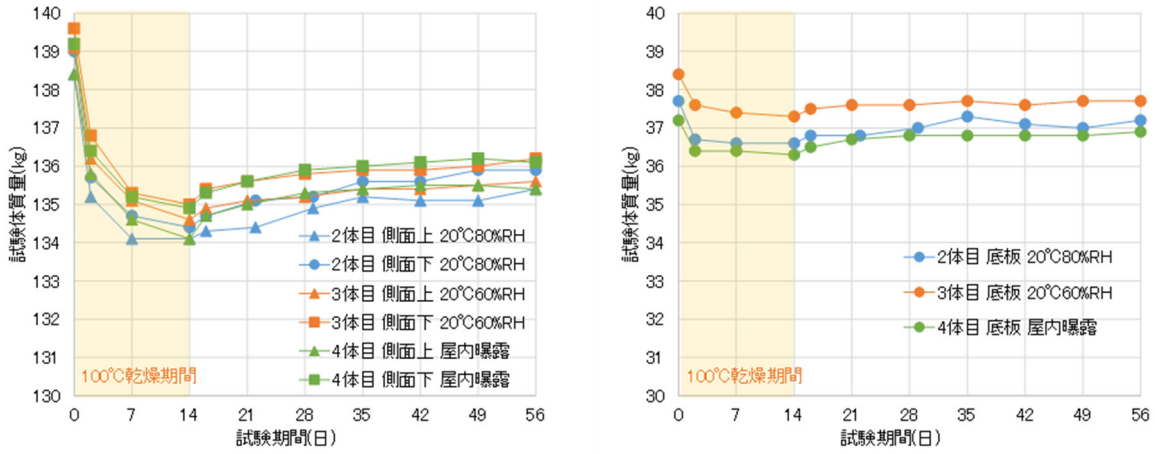
表 2.1-2　実規模内部充填材の配合

種類	粗骨材最大寸法 (mm)	目標スランプ (cm)	目標空気量 (%)	W/C (mass %)	s/a (vol %)	単位量 (kg / m³)				添加率		
						W	C	S	G	SP	AE※	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%

注記）※1.0A=C×0.002%

③ 乾燥条件の設定

実際に製作した実規模の内部充填材 3 体の乾燥工程における質量変化を図 2.1-9 に、また、乾燥工程における寸法測定結果を図 2.1-10 及び表 2.1-3 に示す。寸法測定の結果、乾燥による収縮も見られたが、何れも設計時の許容寸法範囲内であることを確認した。



(a) 側面部　　(b) 底板部

図 2.1-9　乾燥時及び保管時の実規模内部充填材質量の経時変化

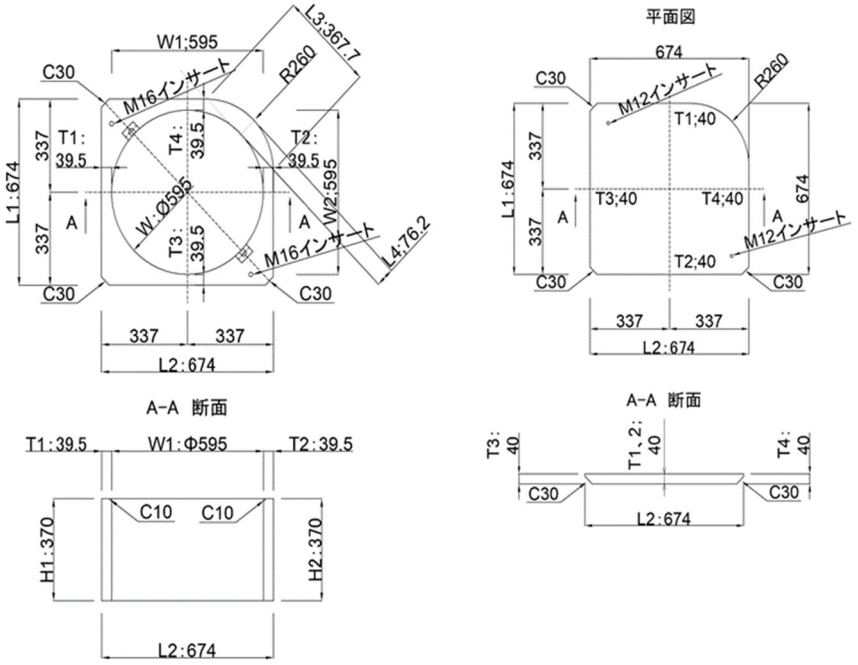


図 2.1-10　乾燥工程における寸法測定位置

表 2.1-3　乾燥前後の寸法変化

部材	乾燥工程前後の寸法変化(mm)					
	側面部上段		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	±3	±3	±3	±3	±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

乾燥時の水分逸散量については、試験体を作製し V/S〔乾燥面積（S）に対する体積（V）の比率〕、乾燥温度及び水セメント比（W/C）をパラメータとした要素試験で得られる一軸方向の水分逸散に関するデータを取得することで、図 2.1-11 に示すように、実規模スケールにおける内部充填材の乾燥時の水分逸散量はある程度の推測が可能であることを確認した。

したがって、内部充填材の製作条件（使用材料、配合、形状、寸法）や乾燥工程（温度条件、乾燥期間）が変更となった場合、要素試験により新たにデータを取得することで水分逸散量の予測の見直しを図ることができ、廃棄体パッケージの設計情報として反映できる。

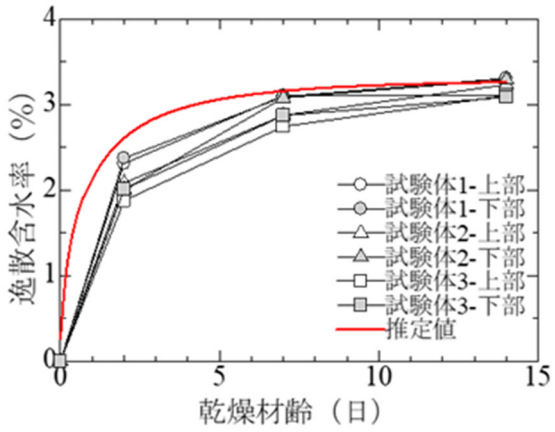


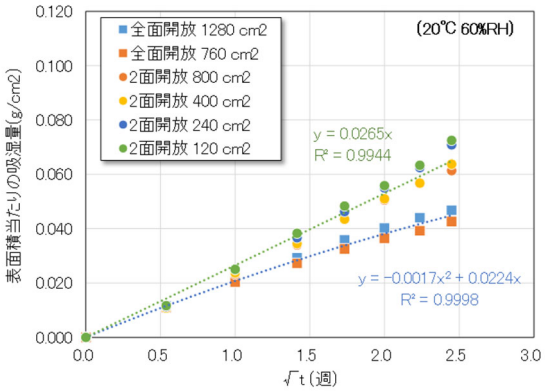
図 2.1-11　内部充填材の水分逸散量の推定結果

④ 保管時吸湿量の見積

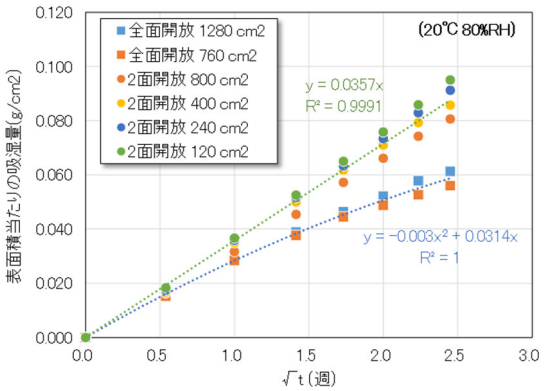
図 2.1-12 に示すように、吸湿量は試験体の表面積に比例すると仮定し、平板試験体による質量変化を、表面積あたりの吸湿量（保管開始から増加した質量に対し平板試験体の表面積で除した値）として得た近似式により算出した表面積あたりの吸湿量に、実規模内部充填材の表面積を乗じることで、保管開始後の吸湿量を湿度条件、部材種類別に試算した。

この計算結果と実測値を比較した結果を図 2.1-13 に示す。底板部でバラツキが大きいものの、試算結果と実測値は概ね良い一致を示した。

このことから、廃棄体パッケージ製作の実運用では、吸湿挙動に関する要素試験で得られるデータと、保管場所の温度、湿度の履歴から、水分の戻り量を見積もることで、内部充填材からの水素ガス発生量を見積もるインプット情報として反映できる。

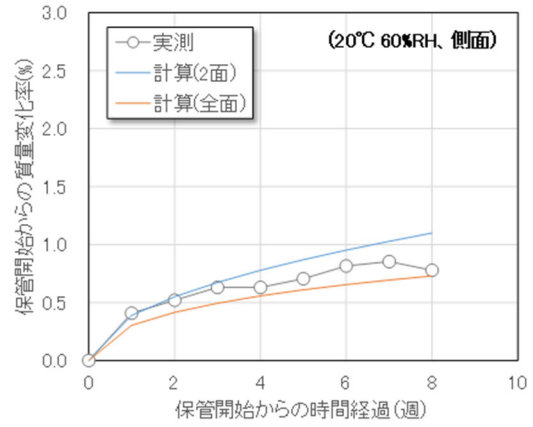


(a) 20℃ 60%RH

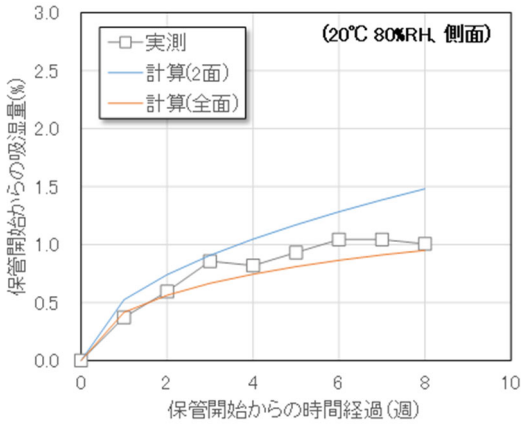


(b) 20℃ 80%RH

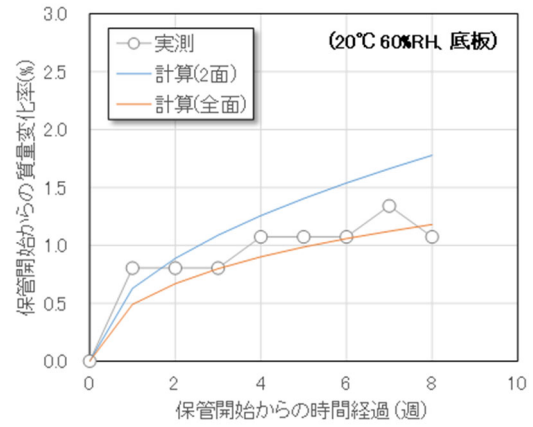
図 2.1-12 表面積当たりの吸湿量と時間の関係



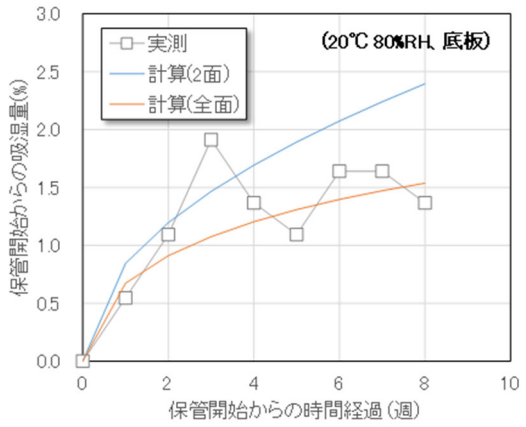
(a) 20℃ 60%RH、側面



(b) 20℃ 80%RH、側面



(c) 20℃ 60%RH、底板



(d) 20℃ 80%RH、底板

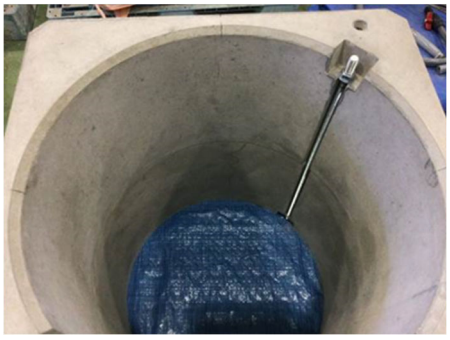
図 2.1-13 保管開始時からの吸湿量の経時変化（試算結果と実測値の比較）

⑤ 製品組み立て検査

図 2.1-14 に示すように、側面部上段と側面部下段を連結用ボルトで固縛し、ドラム缶の挿入及び吊り上げの確認を実施した。

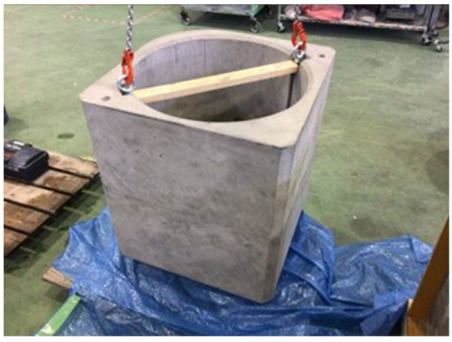
締結状態は、側面部の外周が一致するように段積みしたところ、外周のズレはなかったが、側面部上下段の連結用ボルトを収納する溝で 2 mm 程度のズレが確認された。この要因としては、溝部を設けるための治具（コッター）を内型枠の内部からねじ止めしているが、ねじ穴の遊びの分、着脱の際にコッター取り付け位置にズレが生じたためと考えられる。なお、連結用ボルトの収納には支障はなかった。

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 ド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。



(a) 側面部上段と側面部下段の締結状態の確認

(b) ドラム缶の挿入確認



(c) 吊り上げ確認

図 2.1-14　内部充填材の組立検査

5) 模擬廃棄体の製作

製作確認試験では、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ている。そのため、アウトドラム方式を想定した、430 kg 程度とした均質固化体（セメント固化体）を模擬した模擬廃棄体を製作した。

6) 内部充填材、模擬廃棄体、断熱材の挿入・設置

製作した容器本体に、内部充填材、模擬廃棄体、断熱材をそれぞれ容器内に挿入・設置し、挿入前の吊上げ状態のバランスや挿入後の設置状態を確認した。

内部充填材側面部（上段と下段を連結）の事前の吊上げ確認では、重量的なアンバランスにより吊上げ時に傾きが生じた。そのため、今回の吊上げ作業では、吊り上げ時に傾きの調整ができる 3 点吊りの天秤を使用したことで水平に吊り上げることができた。また、挿入作業では、充填材側面部及び底板部ともに接触もなく安全に挿入でき、容器とのクリアランスを確保しつつ、設置後のがたつきもないことを確認した。

模擬廃棄体はチェーンフックで吊上げたが、脱落等もなく安全かつ安定して吊上げることができた。挿入作業は内部充填材とのクリアランスが小さかったが、接触することもなく、設置後のがたつきも確認されなかった。

断熱材については、不要ながたつきや干渉なく、容器の蓋板の溶接にも支障なく設置することができたが、今回使用した断熱材は、被覆材の無い仕様であり、脆性的な材料でもあることから、ハンドリング時に角部等に若干の欠けや割れ、凹みが発生した。

図 2.1-15 から図 2.1-17 に挿入状況を示す。

(a) 底板部　　(b) 側面部

図 2.1-15　内部充填材の挿入状況

図 2.1-16　模擬廃棄体の挿入状況

(a) 廃棄体　　(b) 断熱材

図 2.1-17　廃棄体及び断熱材の設置状態

内部充填材については，廃棄体の挿入前に容器に設置する場合は、基本的に作業者のアクセスが可能であることから、遠隔作業による挿入は必須ではない。そのため、容器の製作実績に基づいた適切なクリアランスを設け管理することで、挿入作業は比較的容易であると言える。

一方、廃棄体の挿入作業は遠隔作業が必須となる。廃棄体は重量物でありハンドリング時の揺れ等も発生するため、挿入時に内部充填材との接触を避け、かつ遠隔施工性を向上するためには、適切な位置決めガイドを用意する必要がある。

また、断熱材の設置作業も遠隔作業が必須となるため、断熱材の把持と吊上げ、容器内の位置合わせ，容器内への吊下ろしと把持の開放、という一連の遠隔操作になるが、この作業において断熱材を破損させない把持方法及び専用の遠隔把持装置の開発が必要である。

7) 蓋部と容器本体の溶接

実規模廃棄体パッケージ容器の内部に内部充填材および模擬廃棄体を設置した後、容器本体と蓋板の溶接を実施した。

容器本体の溶接（胴板、底板、十字鋼板）は MAG 溶接、本体と蓋板の溶接方法は TIG 溶接とした。溶接条件は、令和 3 年度に実施した SM570 を用いた TIG 溶接試験で得られた以下の条件（溶接入熱に影響するもの）を基本とする。

・溶接電流：150～250A 程度（パルス実効値）
・溶接電圧：13～22V 程度（AVC 制御による）
・溶接速度：5～15cm/min 程度

① 容器本体の開先加工

容器本体については、すでに寸法公差内で製作されたことを確認したが、開先加工寸法を決定するために、開先加工前に加工装置に段取りした状態で加工装置を用いて容器本体の内面の変形量を計測した。図 2.1-18 に容器本体の変形量計測結果を示す。

0-180° 方向の内側寸法の最小値は 1400 mm、容器内側への変形は最大で 3.5 mm、容器外側への変形は最大で 2.3 mm であった。90-270° 方向の内法寸法の最小値は 1403.5 mm、容器内側への変形は最大で 0.8 mm、容器外側への変形は最大で 2.2 mm であった。

この計測結果を基に開先加工寸法を決定した。公称寸法どおりに加工すると、容器外側方向へ変形している部位で、蓋板の設置代が小さくなるため、公称寸法から開先加工位置を片側 3 mm 外側へ移動した。

容器本体及び蓋板の開先加工は門型マシニングセンタ（machining center、以下 MC）を用いた。容器本体及び蓋板の開先加工時の状況を図 2.1-19 に示す。

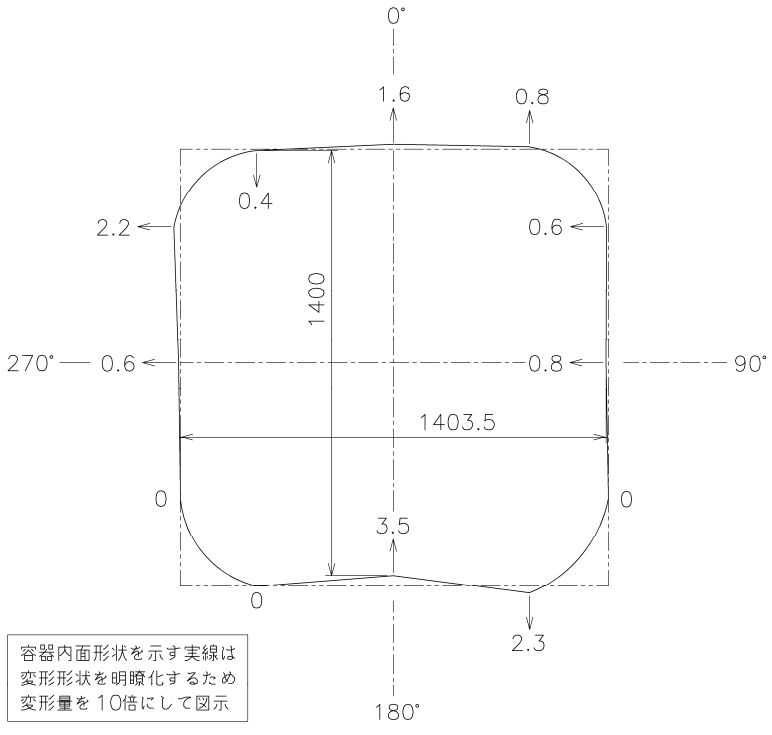


図 2.1-18　容器本体の内面の変形量計測結果

(a) 容器本体　　(b) 蓋板

図 2.1-19　容器本体及び蓋板の開先加工

容器本体及び蓋板の開先加工寸法の寸法公差は、基本的には JIS B 0405 の m 級に基づき加工し、一般的な MC を有する製造工場であれば問題なく加工が可能である。また、容器本体は単品加工精度、曲げ加工精度、溶接変形等の影響を受け、製缶製作公差の範囲で製作される。今回の実規模の製作では、容器本体の変形量を計測した結果、公称寸法のとおりに加工すると、容器外側方向へ変形している部位で、蓋板の設置代が小さくなることから、公称寸法から開先加工位置を片側 3 mm 外側へ移動させて加工した。

将来の量産を想定した場合においては、今回の製作のような個別の変形計測、開先加工寸法の調整の実施は、設計者や作業者の手間、工場での MC の占有時間などを許容すれば、製作は可能であるが、これらは製造コストの増加要因となる。

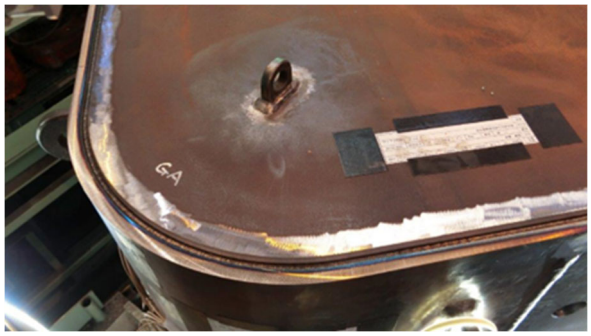
容器本体の変形は考慮せずに公称寸法とおりに加工する場合、一定数の公差外れが出てくることが予想される。そのため、公差外れを最小化する開先加工寸法の設定方法、加工公差の検討が今後必要となる。

② 容器本体と蓋板の溶接

容器本体と蓋板を溶接するにあたり、図 2.1-20 に示すように溶接に影響がない範囲まで蓋板の黒皮をグラインダーで除去したのち、本溶接の前に開先のずれ防止を目的とした仮止め溶接を行なった。

仮止め溶接の位置を図 2.1-21 に示す。仮止めする位置は、スタートエンド部、直線とコーナーの切替り部とし、仮止め長さは、50 mm 程度とした。また、蓋部に対しての変形防止を目的とした拘束は行わないこととした。

(a) 容器本体と蓋板の開先合わせ



(b) 蓋板溶接部近傍の黒皮除去

図 2.1-20　溶接前の開先合わせと黒皮除去

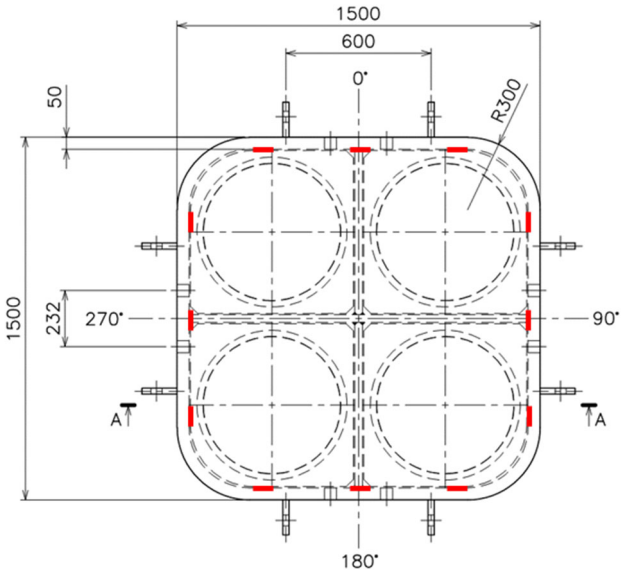


図 2.1-21　仮止め溶接位置

溶接は、当初の計画のとおり表 2.1-4 に示す溶接条件でロボット溶接機を用いて溶接施工を行なった。溶接順序は、図 2.1-22 に示すように直線部中央からスタートし、R 部を通過して、次の直線部中央までをマニピュレータによる一筆書きとした。

表 2.1-4　容器本体と蓋板の溶接条件

溶接法	溶接姿勢	平均電流 ※2	電圧 ※3	速度 ※2	予熱	パス間温度	積層※2
TIG 溶接※1	下向き	275A	19.2V	6-9 cm/min	実施しない	50[℃] 以下※4	6 層 6 パス

※1　AVC 制御

※2　電流、速度、積層数については、溶接時の状況（実際の開先精度や母材による抜熱など）を考慮して調整した。

※3　TIG 溶接における電圧は従属パラメータのため、実際の値は変動する可能性がある。

※4　伝熱計測試験体で設定した温度と統一。現段階では、試験体内部が熱的制限値以下となる施工を確実に成立させるため、最も厳しい水準のパス間温度を設定した。

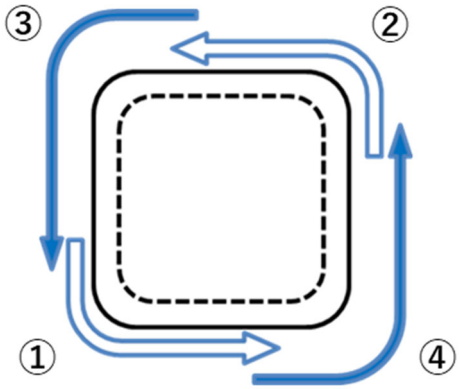


図 2.1-22　溶接順序

1 層目の 3 コーナー目施工終了時点で、4 コーナー目溶接部の仮止め溶接の 1 箇所が割れていることを確認したが、本溶接で再溶融し、本溶接部に割れの無いことを確認した。令和 2 年度に実施した要素試験では、仮止め溶接に割れ等がないことを確認している。しかし、その後、材質が SM570 に変更し高強度になったことで、溶接時の入熱量も大きくなったことから、本溶接時に溶接部に発生した収縮力により仮止め溶接部が引張力を受け、割れに至ったと考えられる。

この仮止め溶接の割れについては、1 層目の本溶接で再溶融し、2 層目以降、割れが再発していないことを、溶接後の非破壊検査でも確認したが、今後のための留意点としては、仮止め溶接の溶着量を増やす、仮止め溶接長を長くする、仮止め溶接個所を増やす、といった対策が挙げられる。

溶接施工状況を図 2.1-23 に、各層毎完了後の溶接ビード外観を図 2.1-24 にそれぞれ示す。

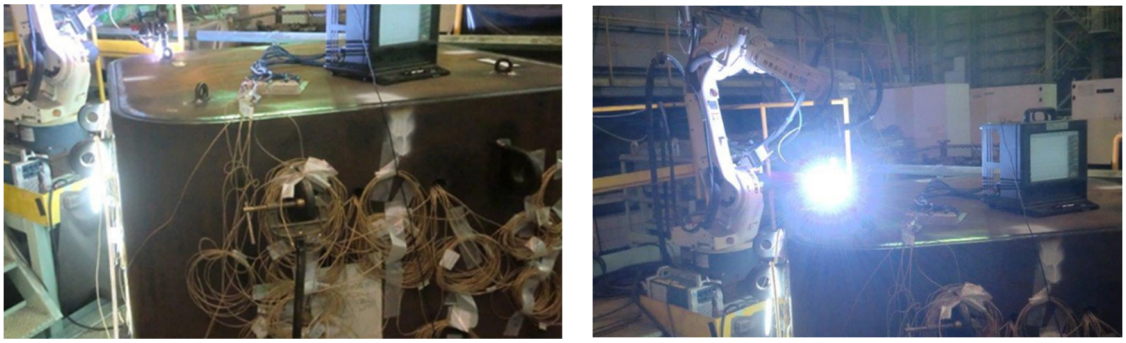
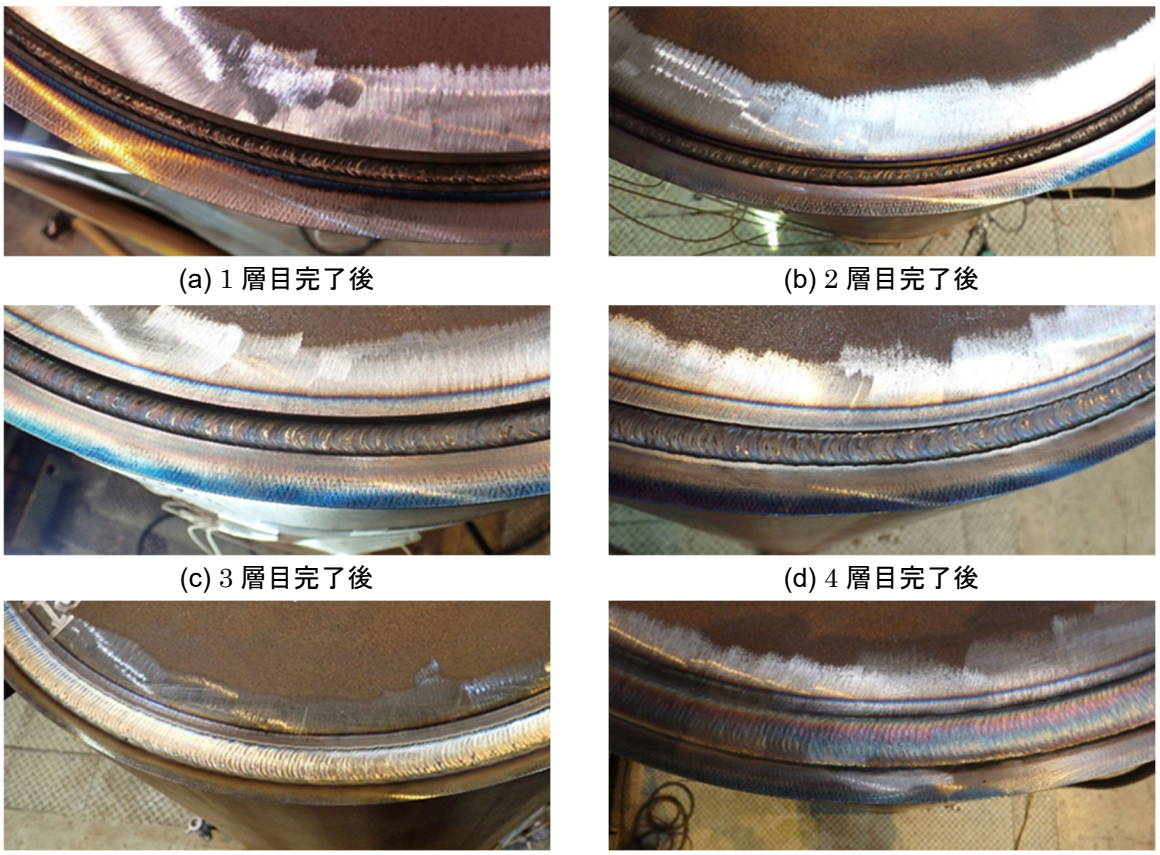


図 2.1-23　溶接施工状況



(a) 1 層目完了後　(b) 2 層目完了後

(c) 3 層目完了後　(d) 4 層目完了後

(e) 5 層目完了後　(f) 6 層目（最終層）完了後

図 2.1-24　溶接ビード外観

溶接施工中の温度履歴を取得するため、図 2.1-25 に示すように蓋内面及び容器内側側面に熱電対を貼り付けた。一例として、図中の D3 及び D4 での温度履歴を図 2.1-26 に示す。溶接施工中の内面側の温度は、最高でも 80℃程度であることが確認され、模擬廃棄体への熱影響はないと考えられる。

また、溶接後、溶接部表面の健全性を確認するため、浸透探傷検査（PT）を実施した。PT を実施するために、溶接部をワイヤブラシにて磨くことにより酸化膜を除去し、最終層の溶接終端部のクレータをグラインダーにて研削した（図 2.1-27）。PT 検査の結果、欠陥は検出されなかった（図 2.1-28）。

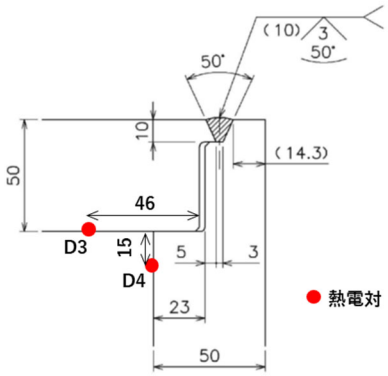


図 2.1-25　溶接時温度計測用の熱電対貼付け位置

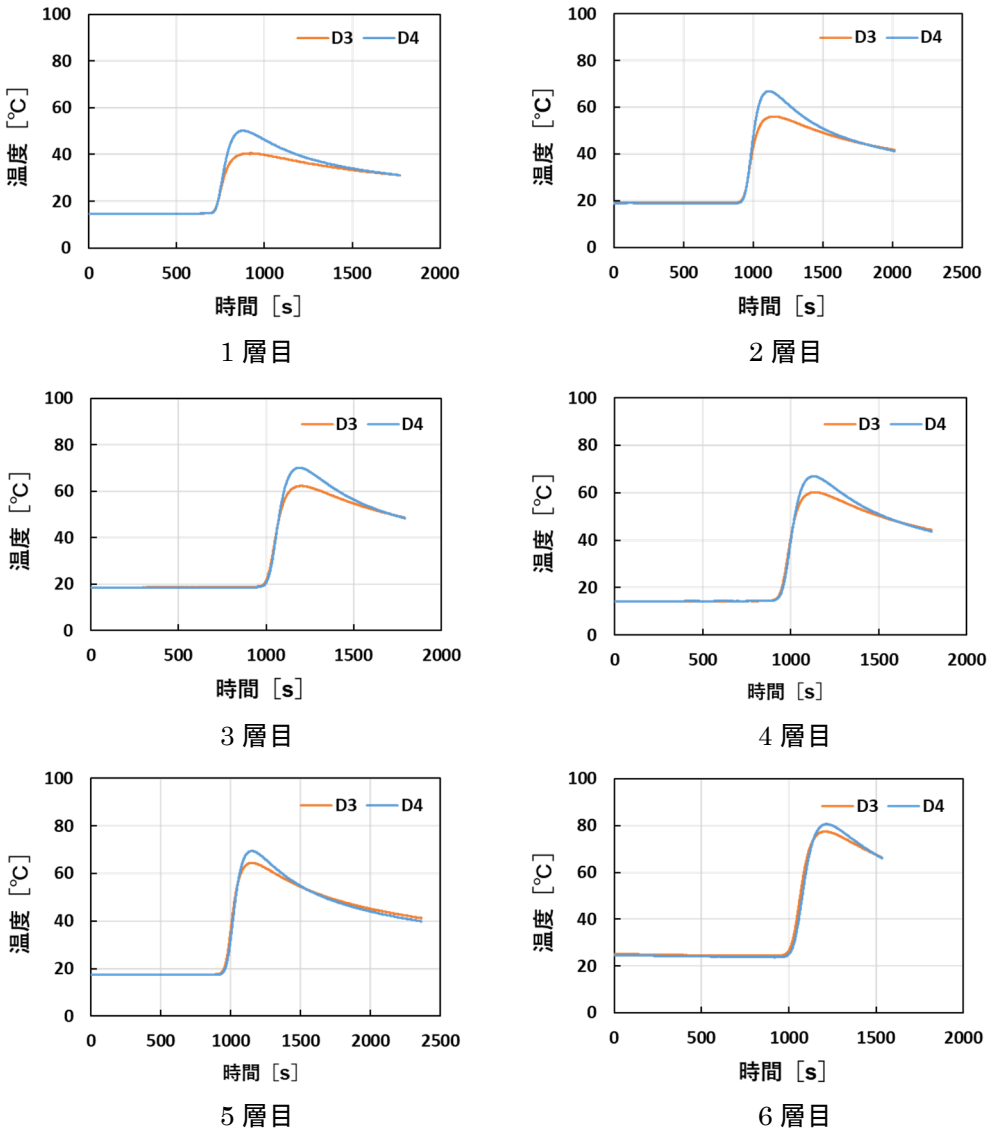
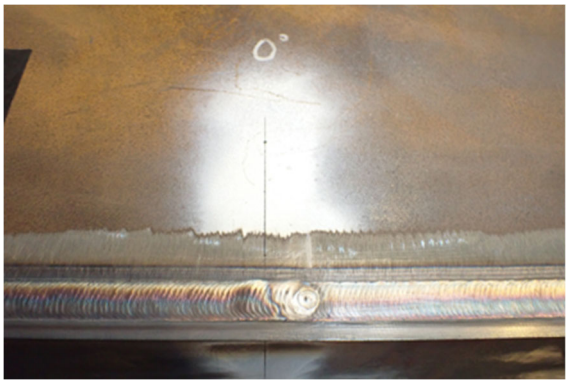


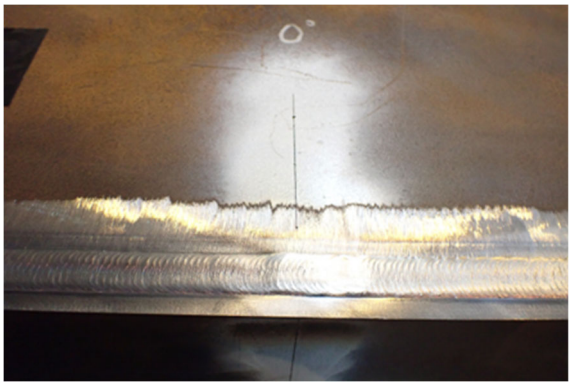
図 2.1-26　溶接施工中の温度履歴

(a) 酸化膜除去前

(b) 酸化膜除去後



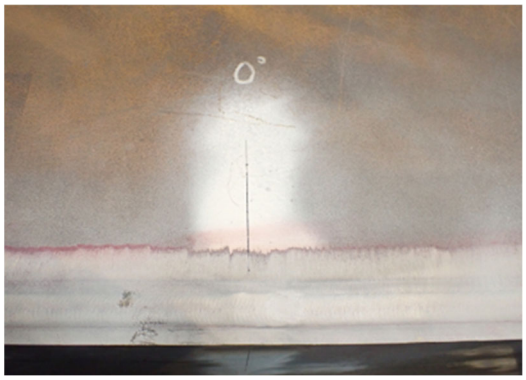
(c) クレータ研削前



(d) クレータ研削後

図 2.1-27　溶接部表面の処理

(a) 浸透探傷検査（PT）状況



(b) 検査結果

図 2.1-28　溶接部の浸透探傷検査

③ 容器本体と蓋板の溶接のまとめ

実規模廃棄体パッケージの容器本体と蓋板の溶接については、平成 31 年度に確立したロボットによる自動溶接施工で健全に施工できることを確認した。また、溶接施工中の温度測定の結果、容器内での最高到達温度は 80℃ 程度であることを確認した。

今後は、遠隔施工をより高度化するために、溶接施工中のモニタリング、溶接電極交換、溶接欠陥発生時の欠陥除去、補修溶接及び最終層施工後のクレータ処理など、遠隔で操作するための装置開発が必要である。

8) 非破壊検査（UT 検査）による溶接部の検査

実規模廃棄体パッケージ容器と蓋板の溶接を実施した後、溶接部の非破壊検査を実施した。

非破壊検査方法は、令和 3 年度に検討した結果から、容器側面側から接触媒質を用いて探傷するフェーズドアレイ法（PAUT : Phased Array UT）を用いる。PAUT とは、図 2.1-29 に示すように、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。

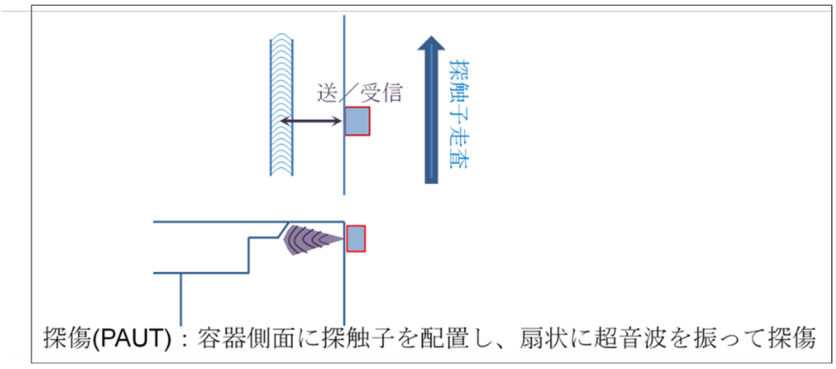


図 2.1-29　フェーズドアレイ法（PAUT）の概要

① 使用機材

使用機材を以下に示す。

・ 超音波探傷器

DYNARAY LITE（ZETEC 社製）

・ 探触子

配列：1D Linear、周波数：10MHz、振動子：16 エレメント／0.0156”pitch

・ 接触媒質

グリセリンペースト

・ 対比試験片（図 2.1-30 参照）

厚さ T ＝ 38 mm

標準穴径 ＝ φ3.2 mm　※T の 4 分の 3 の深さ位置（28.5 mm）

材質 ＝ SM570

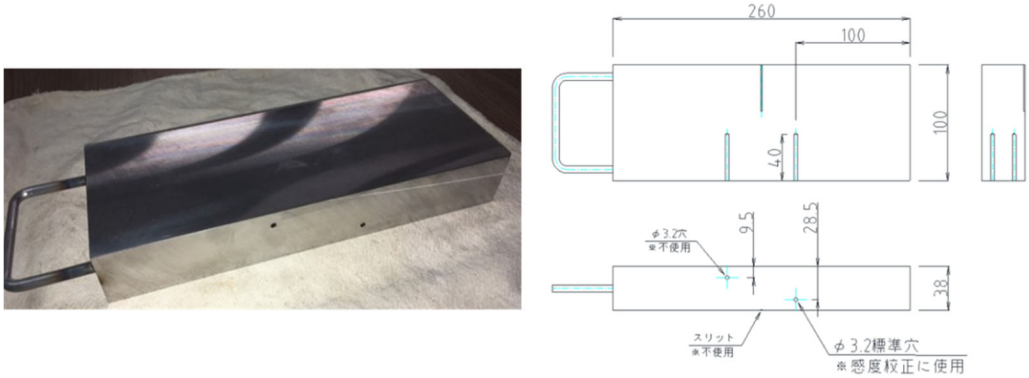


図 2.1-30　対比試験片

① UT 施工時の様子

UT 施工時の様子を図 2.1-31 に示す。UT データの採取については、手動走査（マニュアル UT）をガイドするジグを用い、エンコーダによって探触子位置を取得することで実施した。

図 2.1-31　UT 実施時の様子

② 探傷手順

・探傷屈折角の設定

PAUT の探傷屈折角（セクタ範囲＝超音波を扇状に振る範囲）を、「－30° ～＋45° 」に設定。

・感度校正

対比試験片の厚さ T の 4 分の 3 の深さ位置に加工したφ3.2mm 標準穴からのエコー高さを CRT80%に調整し、そのままの感度で探傷を実施。

・探傷（データ採取）

探触子を容器側面に接触させ、エンコーダを利用した手動走査により探傷を実施。探触子の位置は、蓋上面から探触子上端まで 0mm／5mm／10mm の 3 通りの距離（エレベーション）を取り、それぞれのエレベーションで容器一周（360° ）を探傷。その際、作業性を確保するため容器一周を 12 分割（エリア 1～12）した。（図 2.1-32 参照）

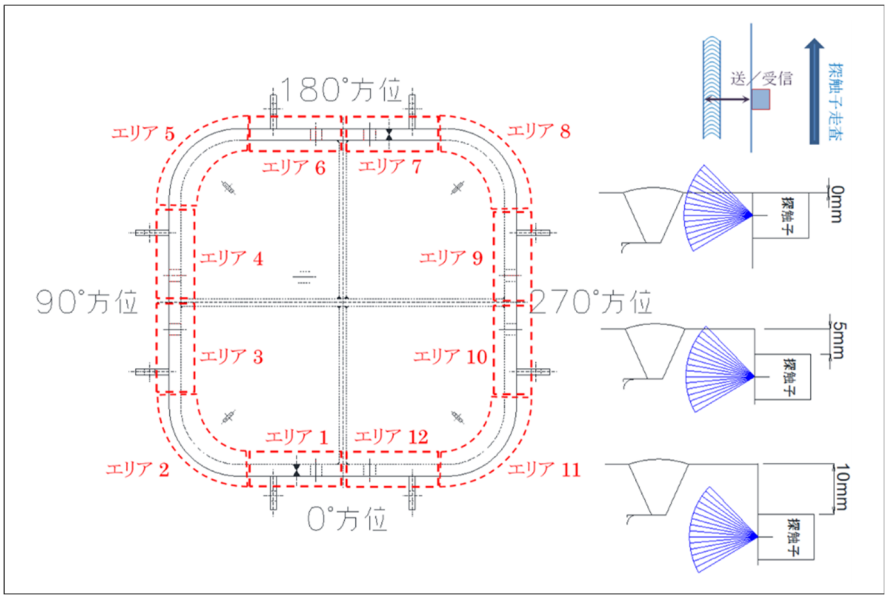


図 2.1-32　探傷（探触子走査）

③ 探傷手順

UT 検査の結果、実規模廃棄体パッケージ容器の蓋溶接部に対し、有意な指示エコー（欠陥と思われるエコー）は確認されなかった。エリア 1 の UT 記録（探傷画像）を図 2.1-33 に示す。

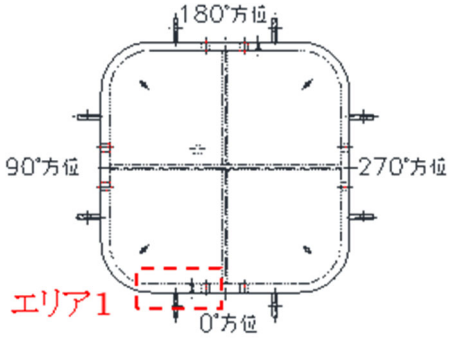
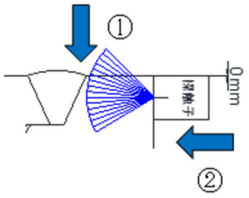
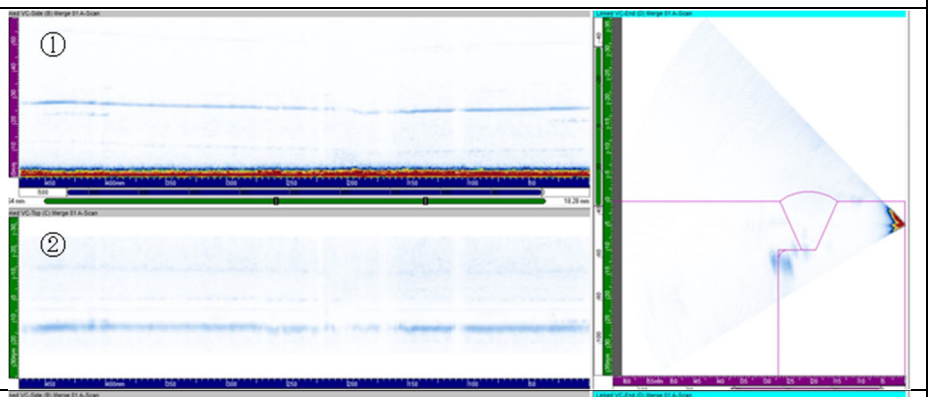
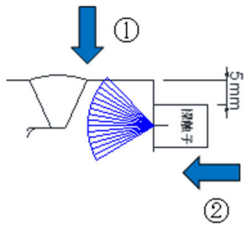
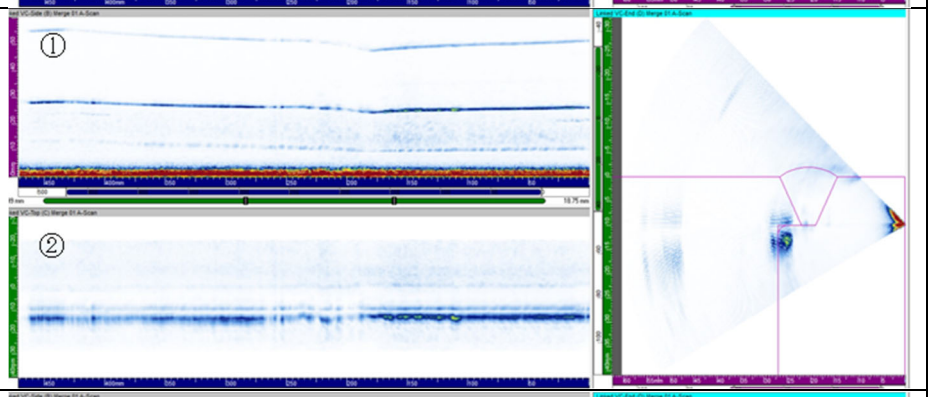
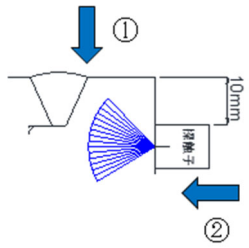
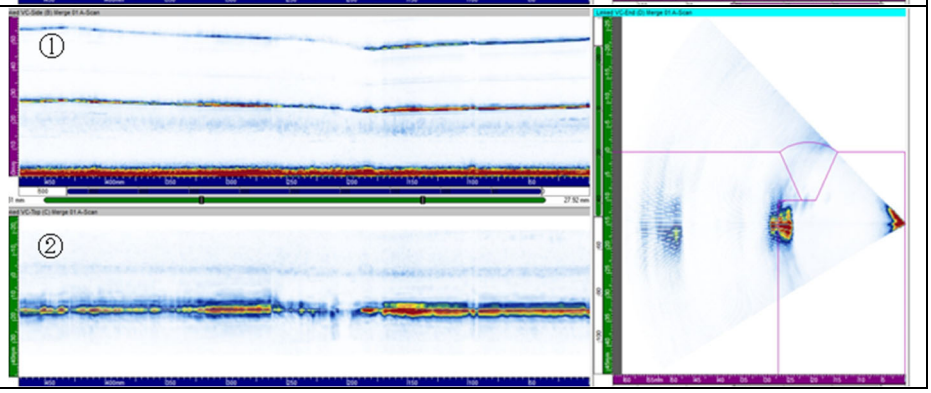
UT 施工箇所 （エリア 1）	
	
	
	

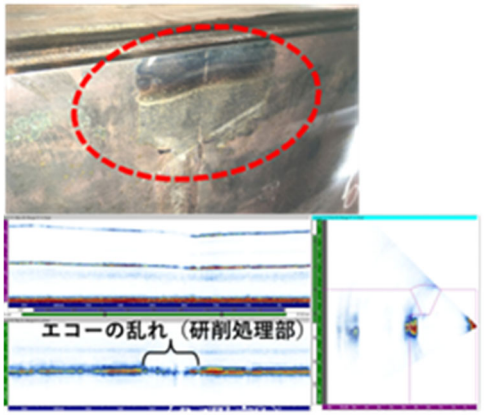
図 2.1-33　エリア 1 の UT 記録

④ 非破壊検査（UT 検査）による溶接部の検査のまとめ

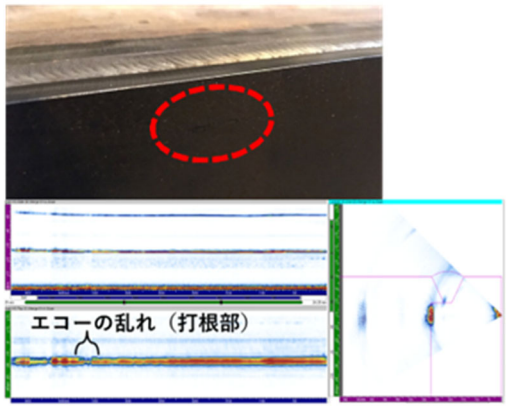
廃棄体パッケージの容器本体と蓋板溶接部における非破壊検査（UT 検査）方法として、容器側面側から接触媒質を用いて探傷するフェーズドアレイ法の適用は十分可能である。ただし、図 2.1-34 に示すように、検査部位である溶接部の表面状態（研削処理部、打痕部分、スパッタ付着部分）によっては、エコーに若干の乱れが発生することが確認されたため、工場での容器製作時に、探触子走査面に対する目視検査（VT）を実施したうえで、必要に応じてグラインダー等による探触子走査面の研削加工が必要になる。その際、探触子の遠隔走査に影響を及ぼすことない程度まで平坦に加工し、それを確認するような製造プロセスが求められる。

また、遠隔施工に向けては、容器本体と蓋板の遠隔溶接の場合、容器側面の探触子走査面に付着したスパッタは、探触子の走査に影響を及ぼすため、スパッタを付着させないような溶接施工が必要となる。もしくは、表面に多少の凹凸がある場合でも追従するような探触子走査機構を開発する必要がある。

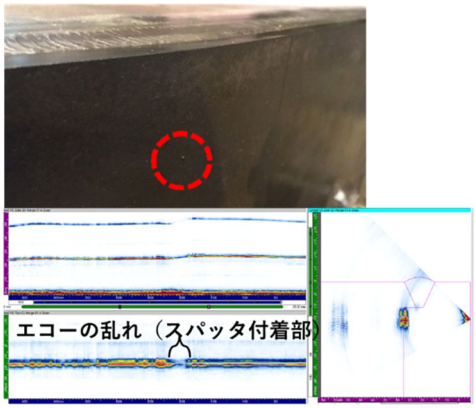
接触媒質については、探触子の接触状態を安定させるために粘性のあるグリセリンペーストを使用する場合、自動供給及び清掃工程（拭き取りと回収）が必要になる。接触媒質に水を用いる場合においても、自動供給機構の難易度は高くないと予想されるものの、清掃工程（拭き取りと回収）の検討が必要になる。



(a) 研削処理部



(b) 打痕部分



(c) スパッタ付着部分

図 2.1-34　溶接部の表面状態によるエコーの乱れ

9) 残留応力緩和処置（PWHT 施工）

実規模廃棄体パッケージの蓋溶接時及び PWHT 時の熱により、容器内部の温度が上昇するため、施工時の温度履歴を取得するための温度測定機器を設置した。

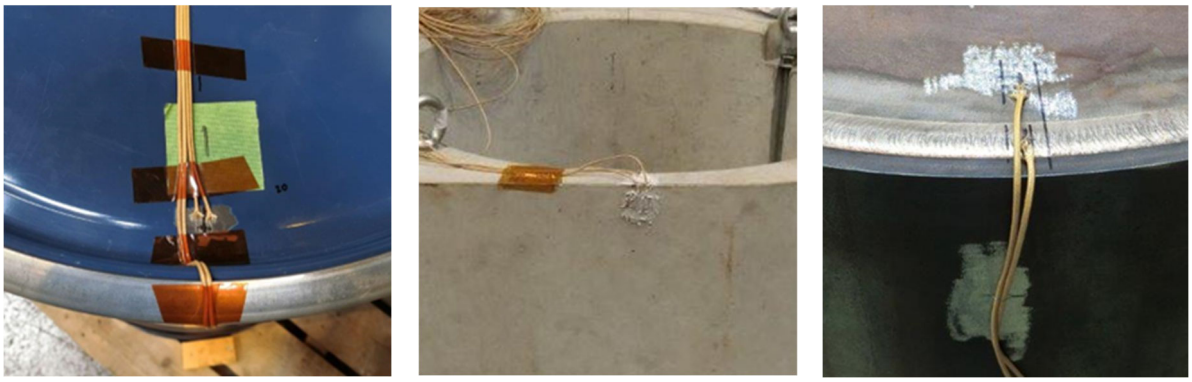
① 温度測定機器の設置

蓋板溶接時及び PWHT 施工時の容器内部や内容物である模擬廃棄体及び内部充填材の温度履歴を確認するため、図 2.1-35 に示すように、容器、模擬廃棄体、内部充填材の所定の位置にそれぞれ K 型熱電対を取り付けた。

K 型熱電対は、温度と起電力の関係が直線的であることや耐熱性に優れているといった特徴があり、工業用に広く使用されている。容器内部に取り付けた熱電対のケーブルは、容器本体に設けた逃がし孔を通して容器外部へ引き出し、データロガーに接続した。

図 2.1-36 に測温位置を示す。測温位置 C1 から C8、D1 から D8、E1 から E8 は、断熱材、模擬廃棄体、内部充填材といった各内容物表面の最も温度が高くなることが想定されるため、各内容物に対して定められた上限温度に対し、実際の最高温度がどの程度になるかを確認するための測温位置である。F1 から N1 はいずれも蓋と容器の溶接ビード中心に熱電対を設置し、均熱範囲の温度を PWHT 条件に従って制御することを目的としている。F9 から N9 は加熱範囲の最大幅である。

温度測定は、JSME 溶接規格 表 N-X090-1「溶接後熱処理の方法」項目 5.(4) にならい、「溶接部の中央部」と「加熱範囲の最大幅」の 2 点について測定を行った。また、F1/F9 から N1/N9 のうち、F、H、K、M は均熱範囲の端で PWHT 条件の保持温度（595℃から 635℃）まで加熱できているかを確認するために追加したものである。また、G、J、L、M は容器コーナー部の加熱状況を確認するために追加したものである。



(a) 模擬廃棄体　(b) 内部充填材　(c) 容器

図 2.1-35　熱電対の取付け状況

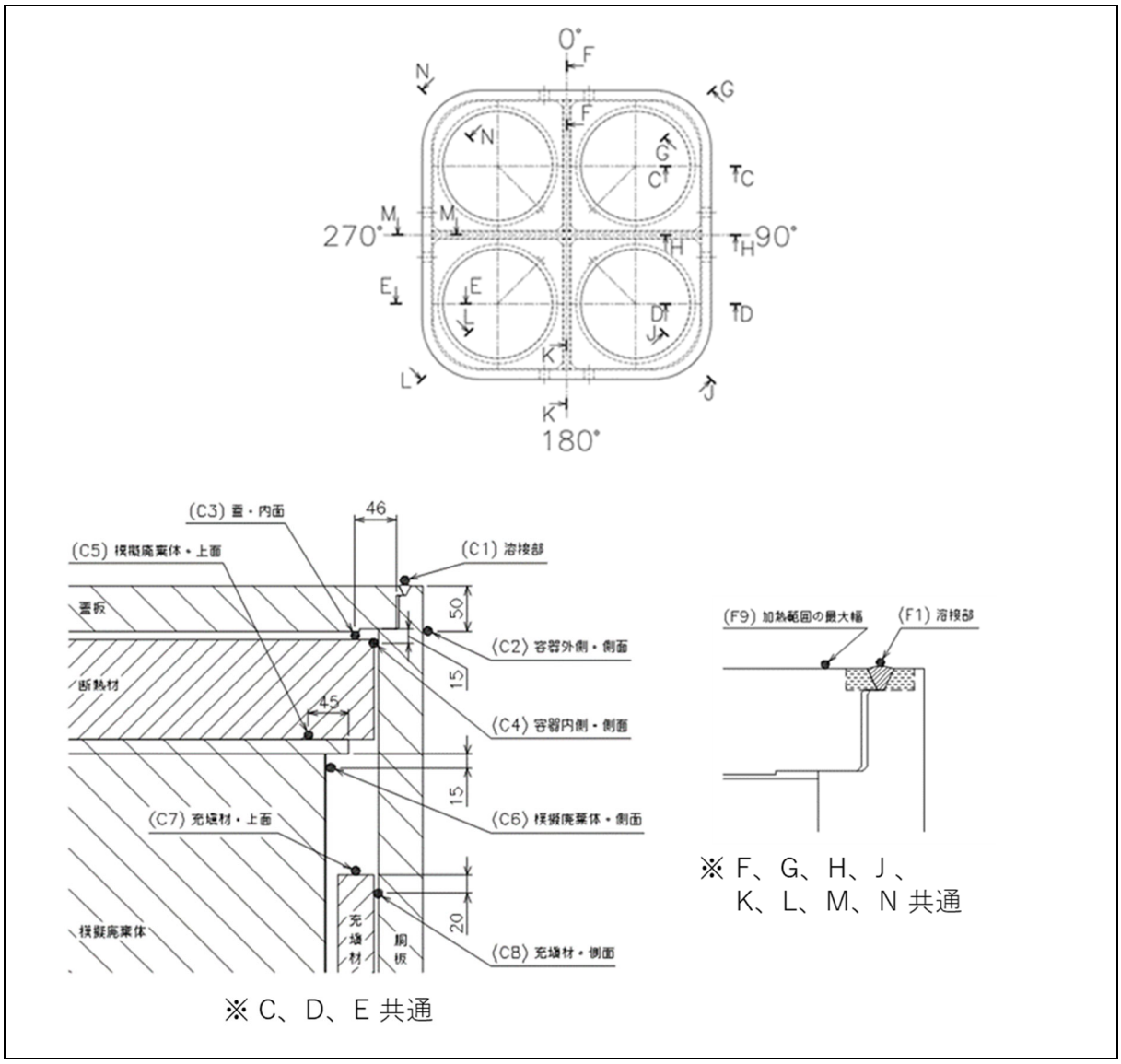


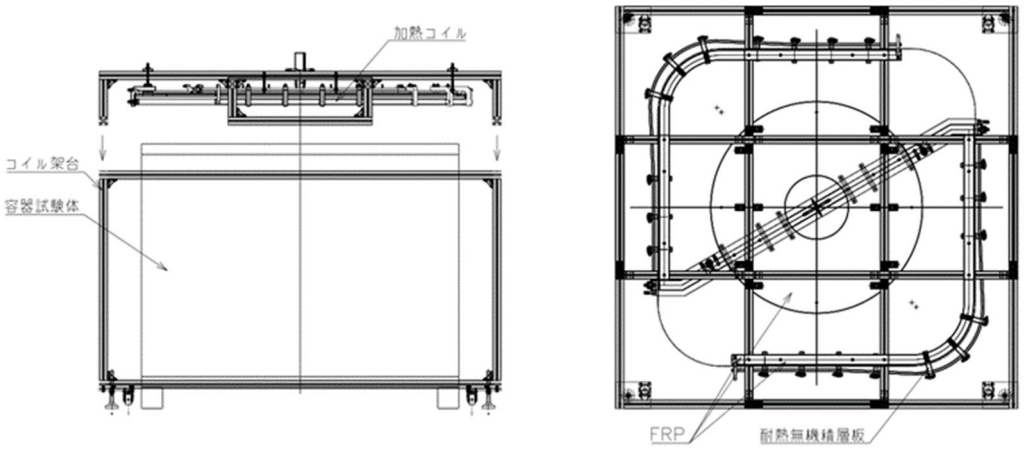
図 2.1-36　測温位置

② PWHT 施工

令和 3 年度までの PWHT 施工に関する検討結果を踏まえ、実規模廃棄体パッケージの製作確認試験で PWHT 施工を検証し、この工程における留意点や今後の課題を抽出した。

加熱方法は高周波誘導加熱とし、容器の蓋板溶接部全周を 2 回に分けて加熱する方法とした。これは、溶接部全周を 1 回で加熱する場合、電力や電圧といった電気的な設備の問題や全周の温度調整など技術的な問題を考慮したことによる。加熱コイルの概略図を図 2.1-37 に示す。また、1 回目の PWHT 施工及び 2 回目の PWHT 施工における各均熱範囲を図 2.1-38 に示す。

令和 3 年度のコイル設置案では均熱範囲の端（90°及び 270°位置）にコイル変曲部が位置していたが、事前検討として実施した FEM 解析において、変曲部近傍では目標保持温度を下回る傾向が示された。そのため、今年度試験においては均熱範囲端部を十分加熱することを目的として均熱範囲外までコイルを延長することとした。



正面図　　平面図

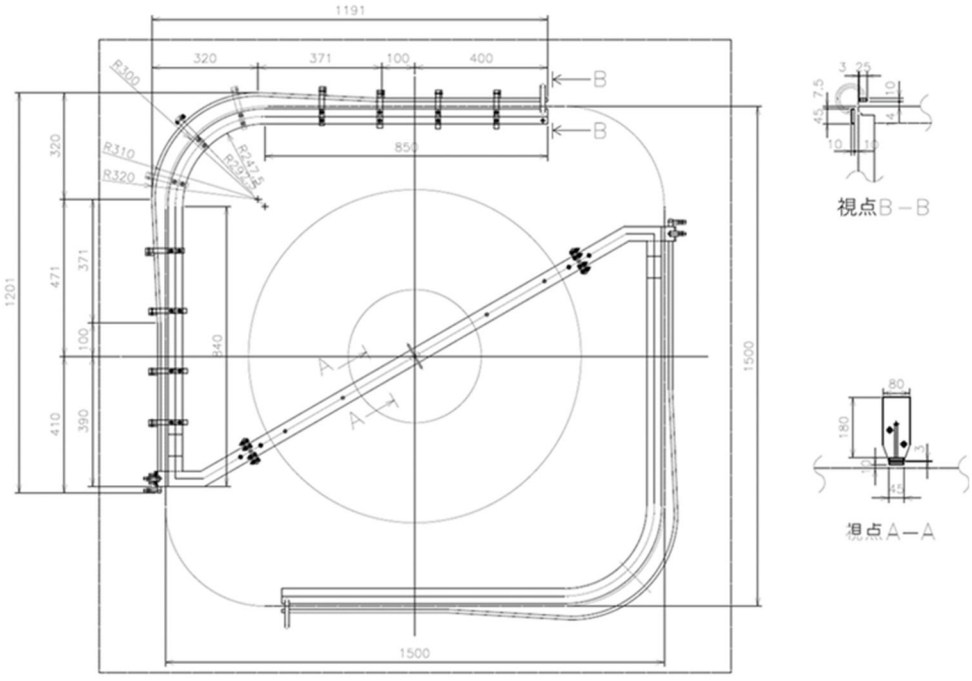


図 2.1-37　加熱コイルの概略図

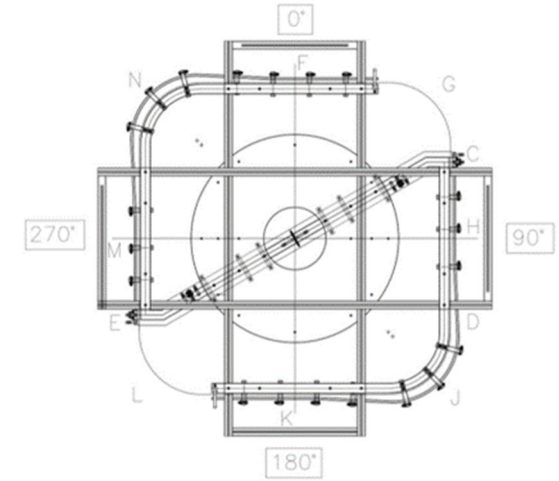
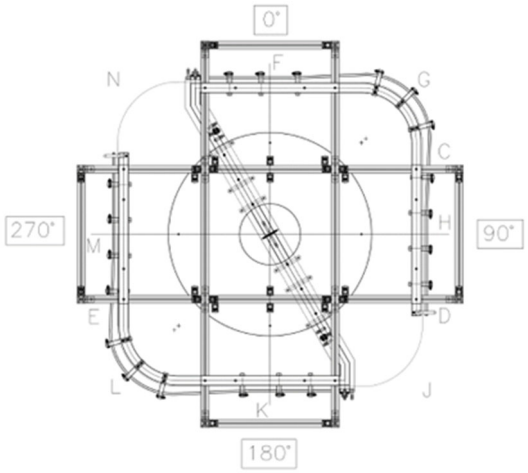
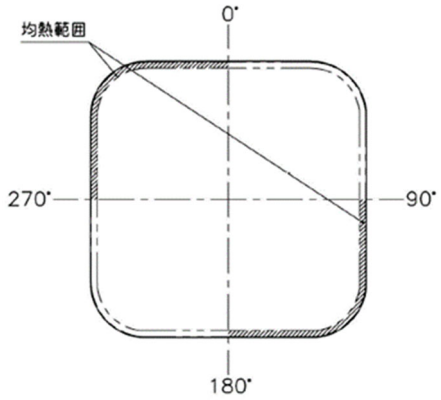
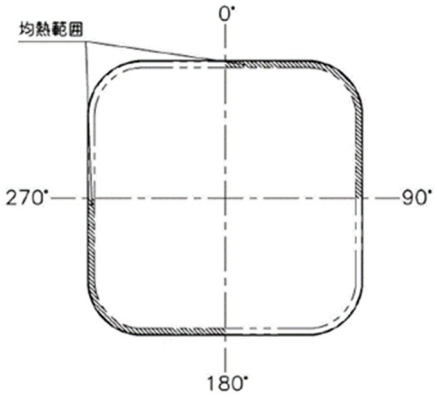
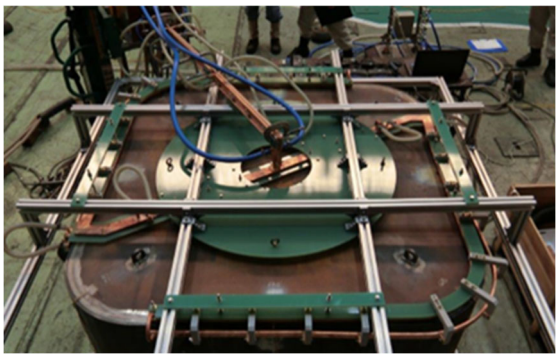
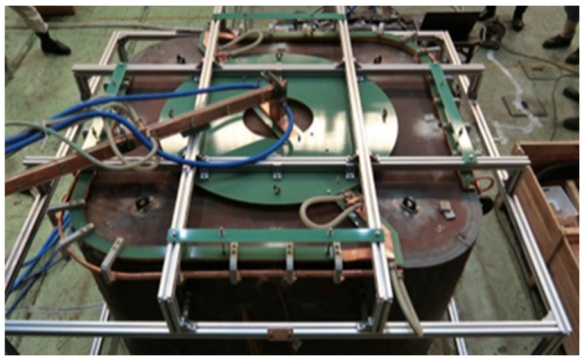
1 回目の PWHT 施工時	2 回目の PWHT 施工時
	
	
	

図 2.1-38　加熱コイルの設置位置

③ PWHT 施工手順

加熱コイルと容器間のクリアランスを設計値に基づいて調整し、各計測点の昇温速度のバラツキや温度分布を確認するための予備試験を実施した。

この予備試験から得た温度分布を基に、本試験におけるフィードバック点を設定した。本試験ではフィードバック点の温度を確認しながら PWHT 施工を行い、試験終了後、加熱コイルを 90 度回転させ、2 回目の試験を行った。2 回目の試験手順は 1 回目と同様である。

④ PWHT 施工条件

PWHT の施工条件は、表 2.1-5 に示すように JIS 規格に基づいた施工条件とし、フィードバック点の設定については、予備試験及び施工結果を反映しそれぞれ以下のような調整を施した。

現場調整後の PWHT 施工条件を表 2.1-6 に示す。

表 2.1-5　JIS に基づいた PWHT 施工条件

	PWHT 施工条件	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	595～635 [℃]	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	

・1 回目施工

予備試験で最低温度点であった F1 点をフィードバック点とし、F1 点が保持温度の最低値である 595℃まで昇温するように加熱を制御した。予備試験の結果とその後のクリアランス調整結果を踏まえ、加熱速度は 20% 程度の余裕を持たせた値である 178℃/h とした。冷却速度も余裕を持たせた値として 207℃/h とした。保持時間は 25 分とした。

・2 回目施工

1 回目の施工結果を踏まえ、予備試験の最高温度点であった F1 点をフィードバック点とし、F1 点が保持温度の最高値である 635℃まで昇温するように加熱を制御した。予備試験の結果とその後のクリアランス調整結果を踏まえ、加熱速度は 10% 程度の余裕を持たせた値である 195℃/h とした。冷却速度も余裕を持たせた値として 231℃/h とした。保持時間は 25 分とした。

表 2.1-6　現場調整後の PWHT 施工条件

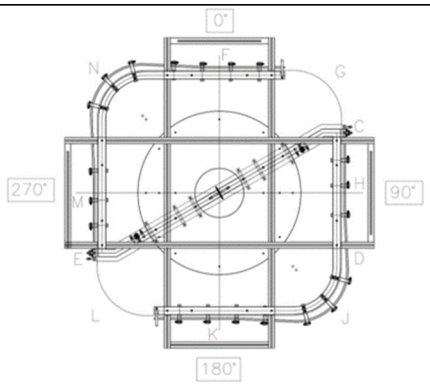
	1 回目	2 回目
フィードバック点	F1（最低温度点）	F1（最高温度点）
加熱速度	178 [℃/h]	195 [℃/h]
保持開始条件	F1 が 595 [℃]到達	F1 が 635 [℃]到達
保持時間	0.42 [h]（25 [min]）	0.42 [h]（25 [min]）
冷却速度	207 [℃/h]	231 [℃/h]

⑤ PWHT 施工の結果

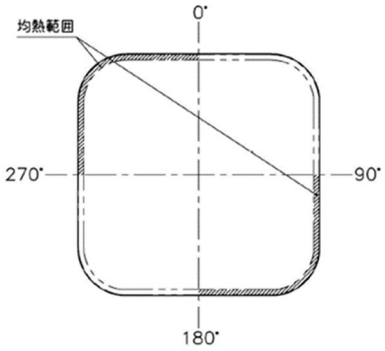
(a) 1 回目の PWHT 施工

施工 1 回目における温度測定結果を図 2.1-39 から図 2.1-43 に示す。測定結果は、5 秒間隔での測定データである。測温点数の都合により G9（非加熱部）での測温は省いた。なお、施工途中で K1 / K9、L1 / L9、M1 / M9、N1 / N9 を計測している測温ユニットの装置トラブルのため、一部の区間（3 時間 15 分から 5 時間 10 分の間）においてデータが欠損した。

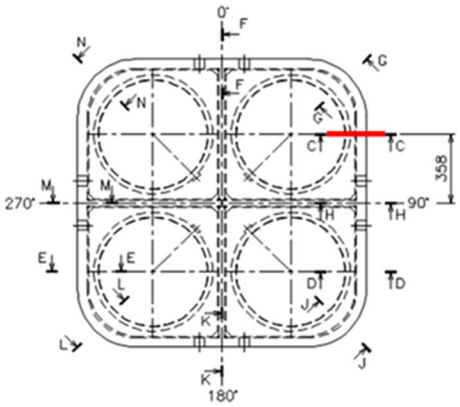
昇温過程に着目すると、加熱開始後から 200℃程度までは、直線部とコーナー部の昇温速度は同等もしくはコーナー部の方が低い傾向であったが、200℃以降になるとコーナー部である J1 点、その対角に位置する N1 点において昇温速度が上昇した。

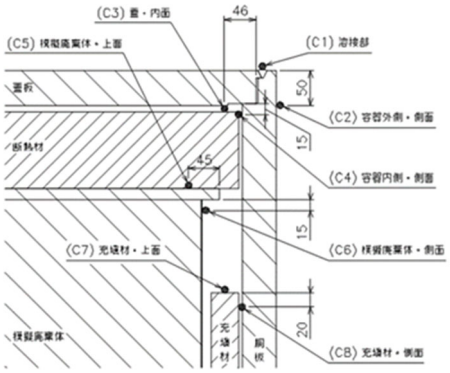


コイルの位置



均熱範囲





熱電対の取り付け位置

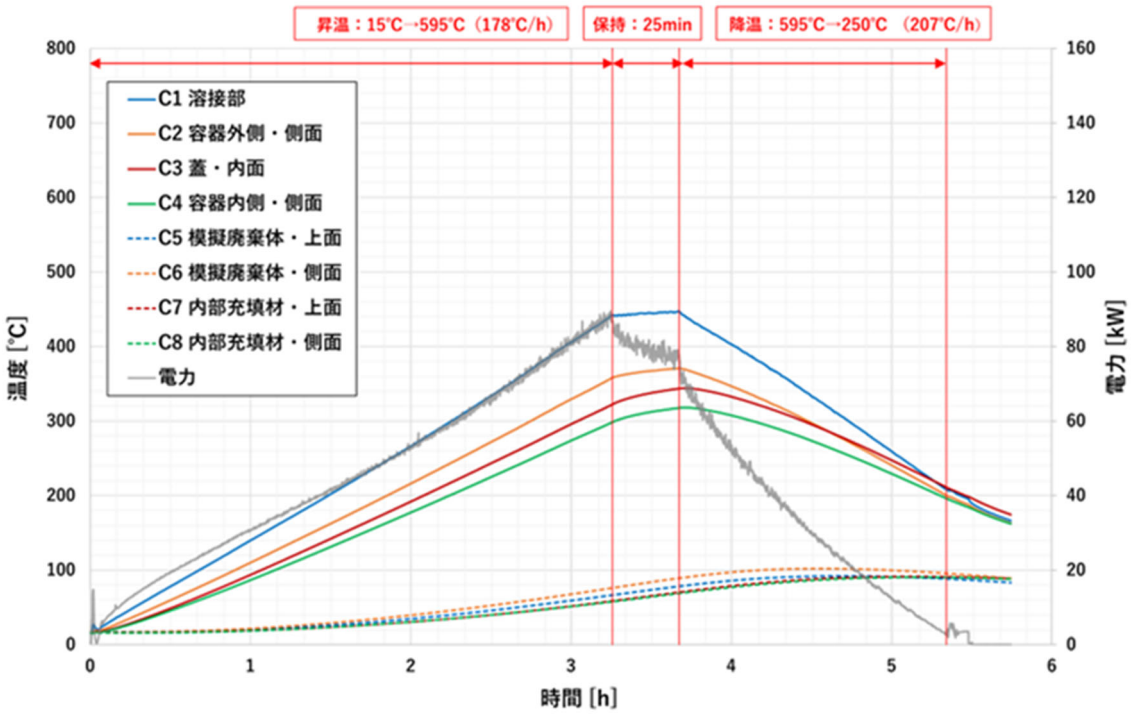
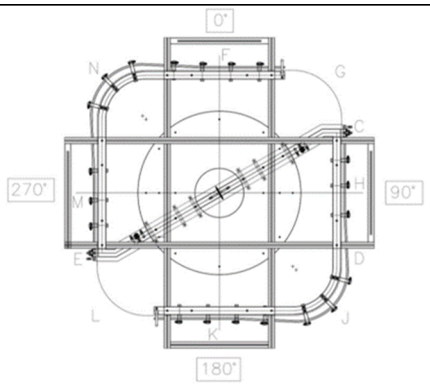
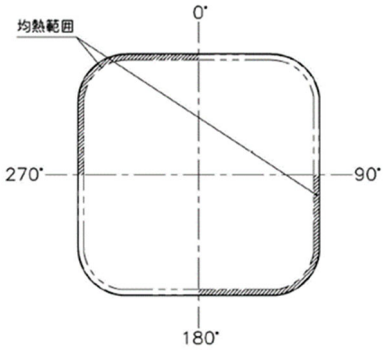


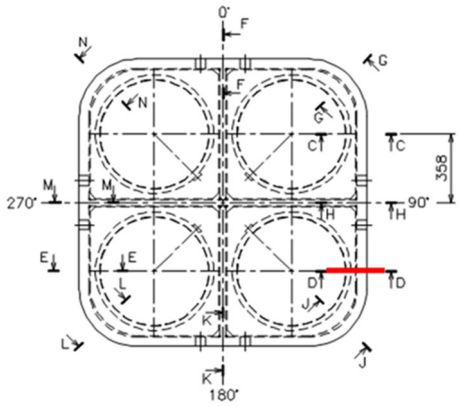
図 2.1-39　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（C-C 断面）

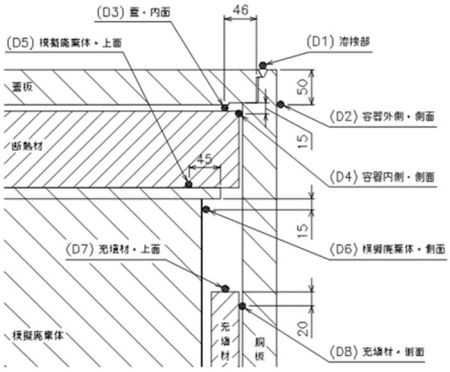


コイルの位置



均熱範囲





熱電対の取り付け位置

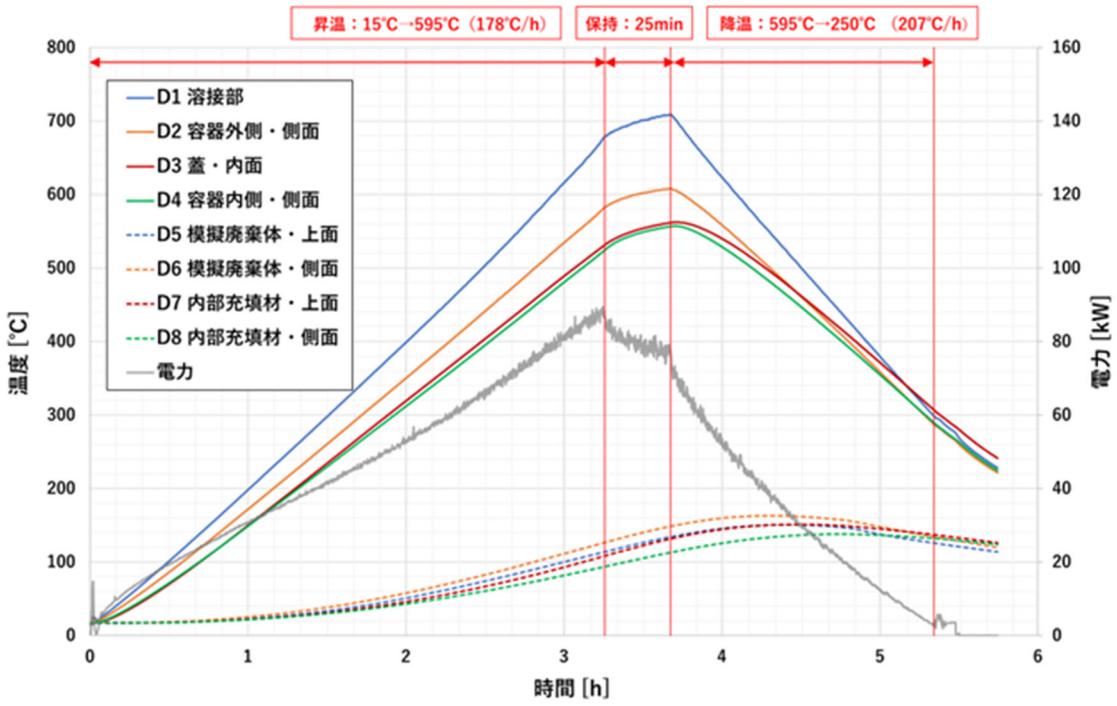
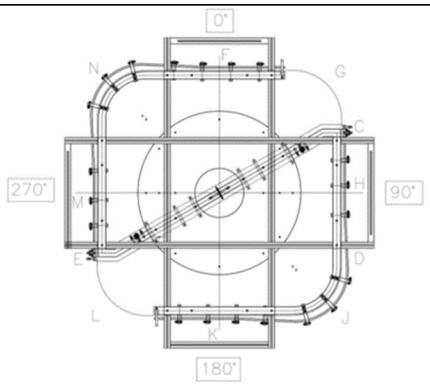
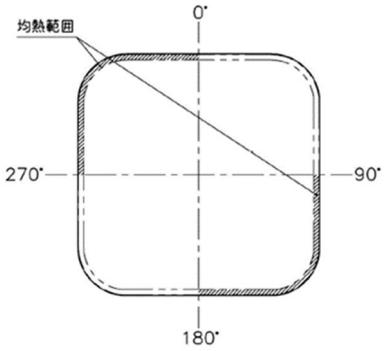


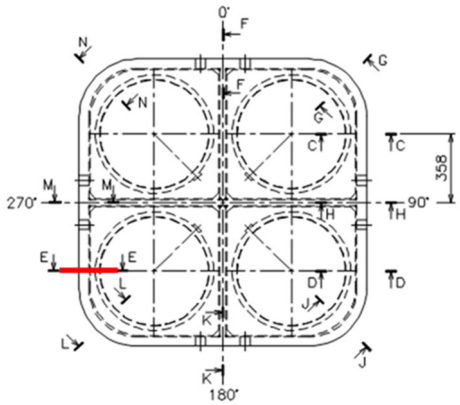
図 2.1-40　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（D-D 断面）

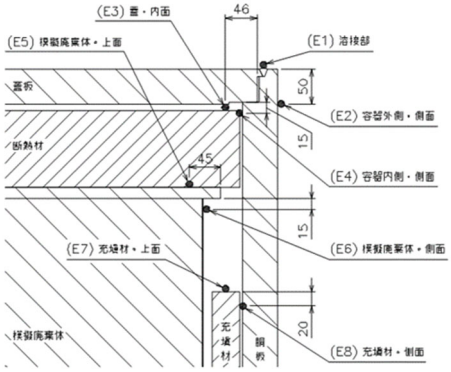


コイルの位置



均熱範囲





熱電対の取り付け位置

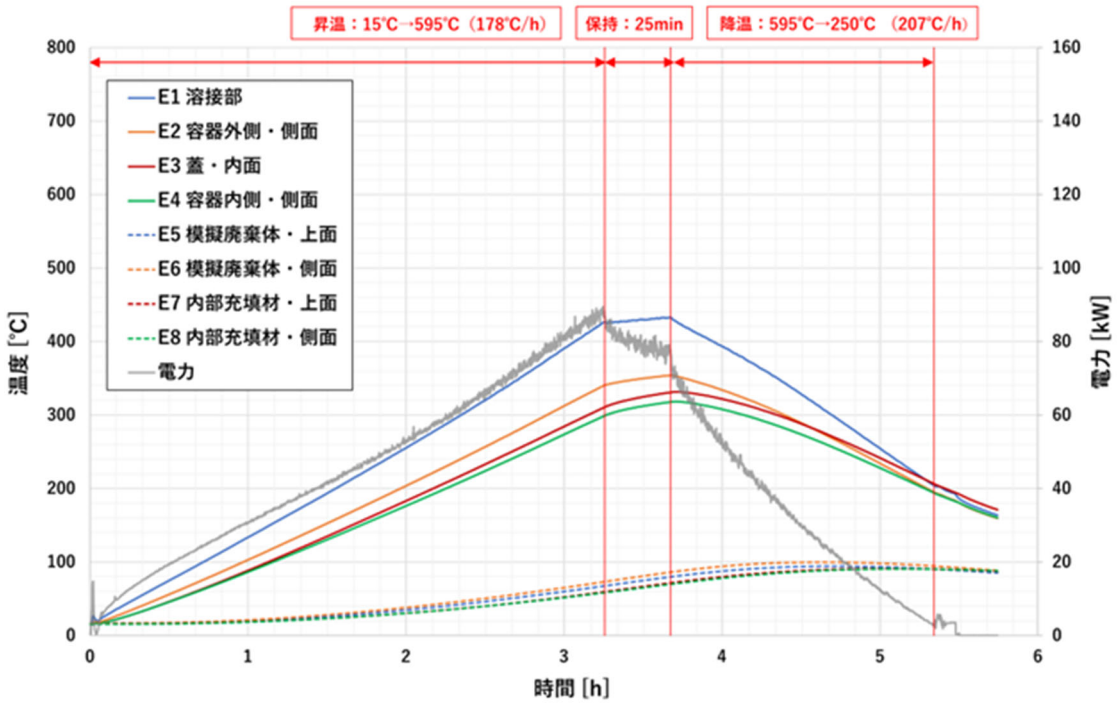
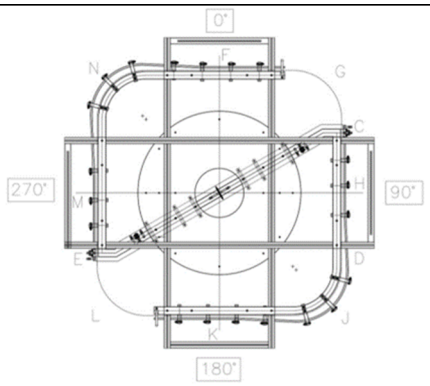
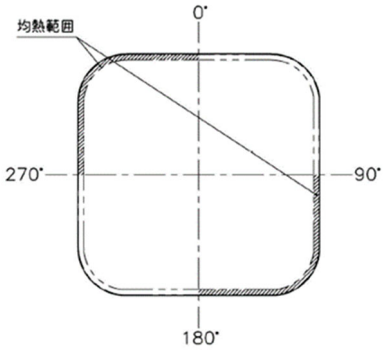


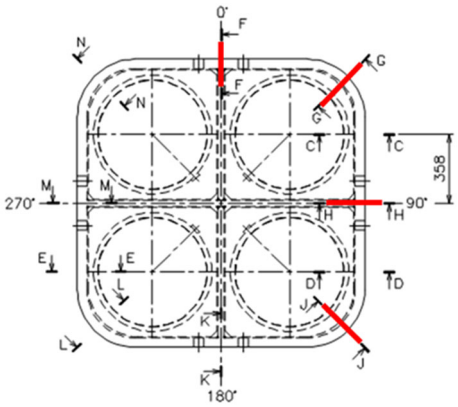
図 2.1-41　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（E-E 断面）

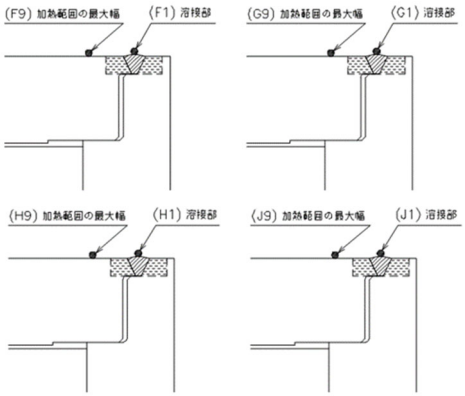


コイルの位置



均熱範囲





熱電対の取り付け位置

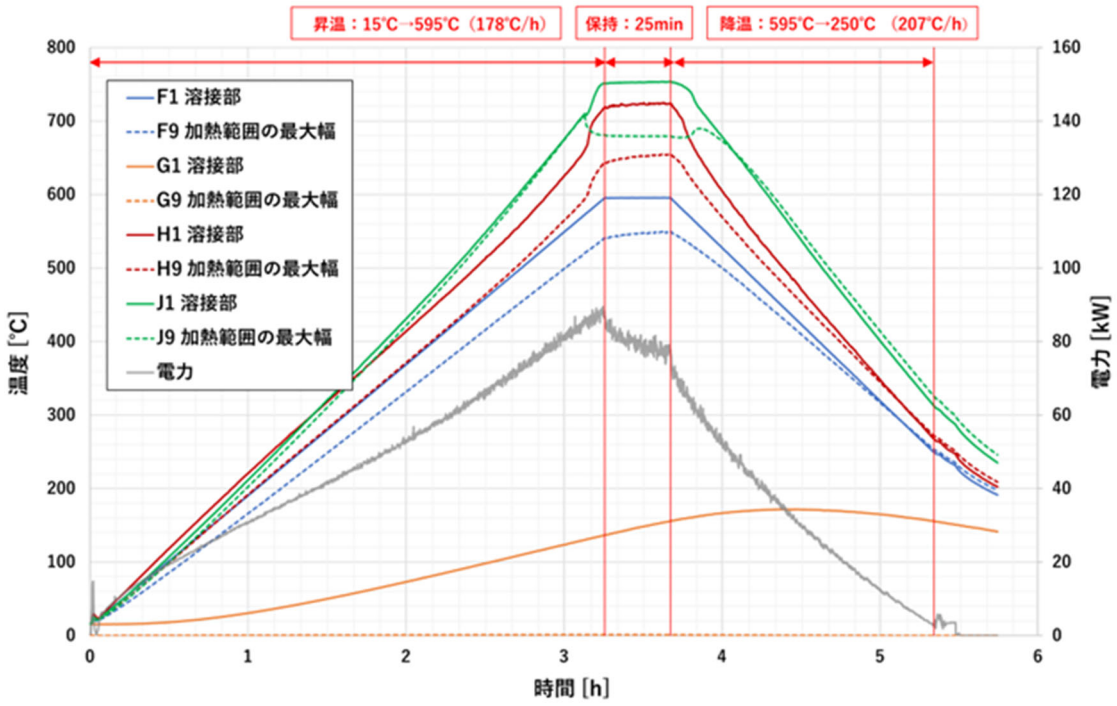
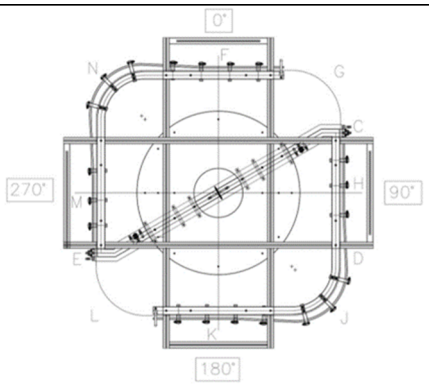
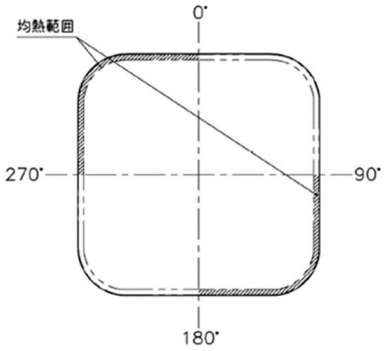


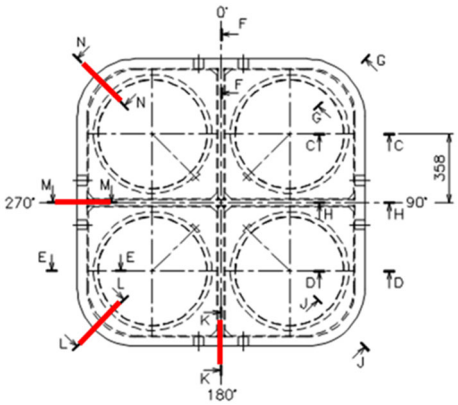
図 2.1-42　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（F-F、G-G、H-H、J-J 断面）

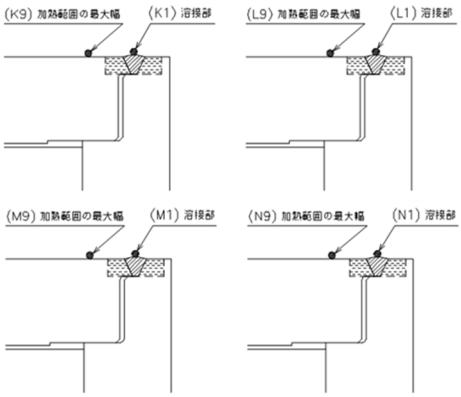


コイルの位置



均熱範囲





熱電対の取り付け位置

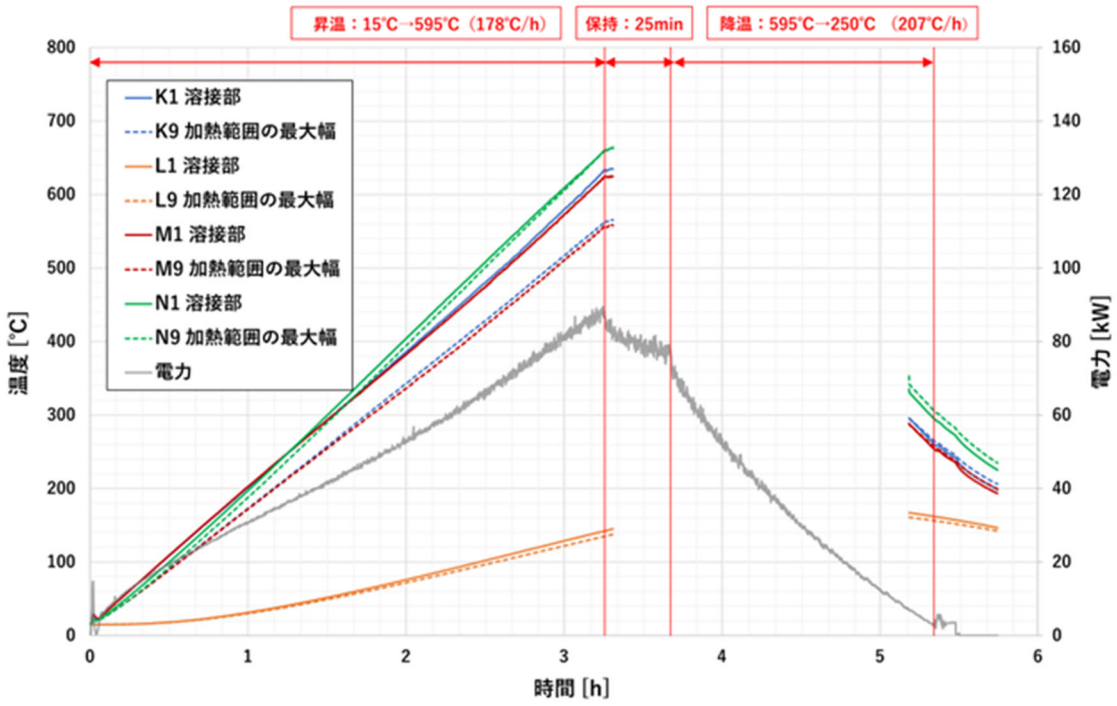


図 2.1-43　1 回目 PWHT 施工の温度測定結果（K-K、L-L、M-M、N-N 断面）

フィードバック点である F1 点が保持開始温度である 595℃に達した時点では、図 2.1-44 に示すように、同じ均熱範囲の N1 点で 660℃、対角側の H1 点及び J1 点でそれぞれ 718℃と 751℃まで温度が上昇し、いずれも JIS に基づいた PWHT 施工条件の保持温度（595～635℃）を超過した。

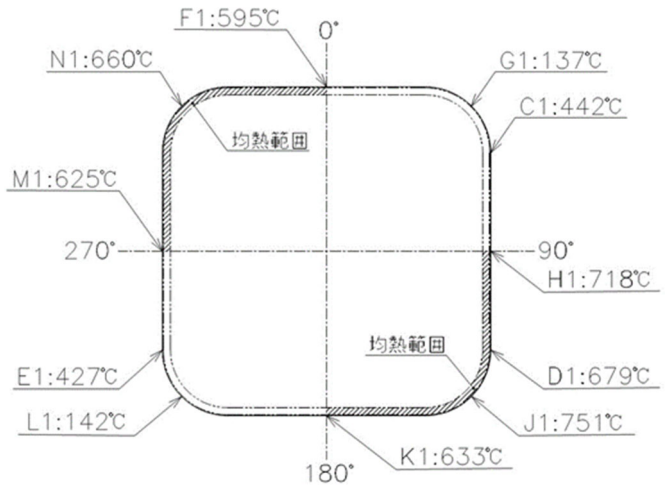
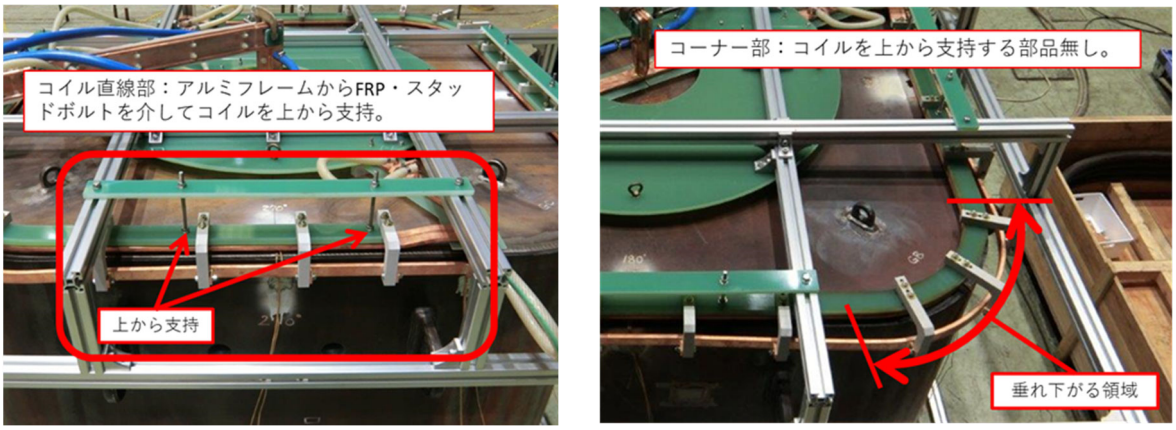


図 2.1-44　保持温度到達時の溶接ビード上の温度（1 回目 PWHT 施工）

この原因として、温度の上昇に伴いコーナー部の加熱コイルが変形（垂れ下がり）し、容器とのクリアランスが狭まったこと、また、均熱範囲のコーナー部は構造的に熱が逃げ難いこと、が挙げられた。

コーナー部の加熱コイルの垂れ下がりについては、令和 3 年度のコーナー部の局部 PWHT 試験において、コーナー部の温度が上がりやすい傾向が確認されたため、これを踏まえてコーナー部のクリアランスを調整した。しかし、今回製作した加熱コイルは、図 2.1-45 に示すように、ちょうどコーナー部にあたる部位にコイルを支持する部材がないため、温度の上昇に伴いコーナー部の垂れ下がりが発生した。



(a) 直線部　　(b) コーナー部

図 2.1-45　加熱コイルの支持状態

熱の逃げ難さについては、均熱範囲のコーナー部は両側の直線部も加熱されているために熱が逃げ難いが、直線部は非加熱部のコーナー部に隣接しているため温度勾配により熱が逃げやすい。また、直線部の中央には、容器の内側に十字鋼板が溶接されているため、ここからも熱が逃げやすい状態であった。

1回目の PWHT 施工での加熱コイルと容器間のクリアランスを図 2.1-46 に示す。

	直線部					コーナーR 部		
	設計値	F (0°)	H (90°)	K (180°)	M (270°)	設計値	J (135°)	N (315°)
a	14	14	8	13	12	39.7	34	33
b	3	0	0	0	1	3	-1	0
c	10	9.5	10.5	10	10	10	11	11
d	7.5	8	13	8	10	7.5	13	14

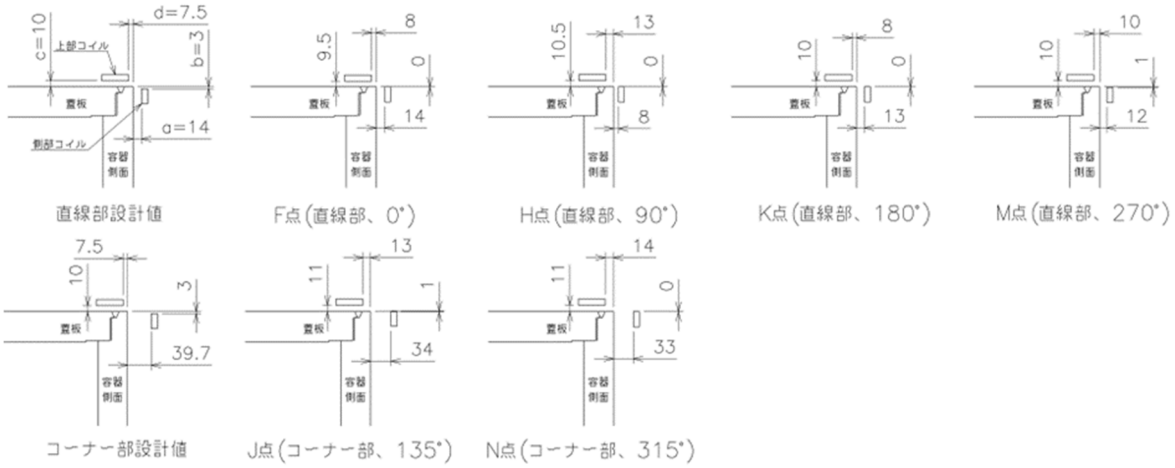
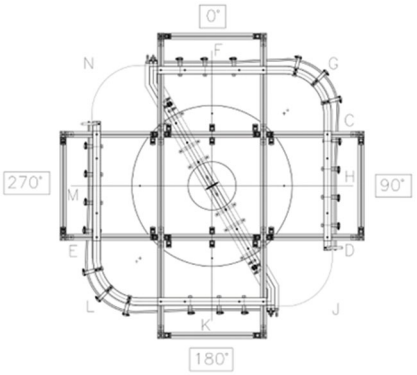


図 2.1-46 1回目 PWHT 施工での加熱コイルと容器間のクリアランス

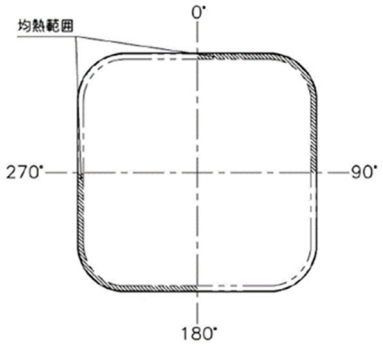
(b) 2回目の PWHT 施工

2回目の PWHT 施工の温度測定結果を図 2.1-47 から図 2.1-51 に示す。1回目と同様、測定結果は5秒間隔での測定データである。

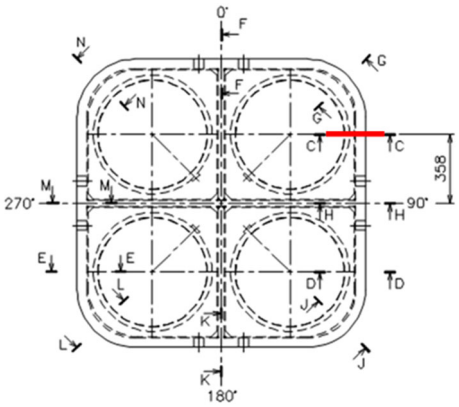
1回目の PWHT 施工において、昇温過程後半でコーナー部の温度が直線部温度よりも高温となる傾向が見られたため、図 2.1-52 に示すようにコーナー部の上側加熱コイルのクリアランスを広めに設定し、クリアランスが小さくなる傾向が見られる箇所には耐熱板のスペーサ（厚さ 10 mm、15 mm）を挿入してクリアランスが確保できるようにした。その結果、1回目の施工で見られた昇温過程が進むにつれてコーナー部が昇温されやすくなるような傾向は改善され、過度に温度超過することはなかった。

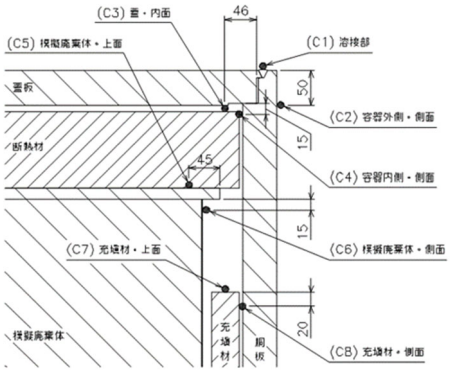


コイルの位置



均熱範囲





熱電対の取り付け位置

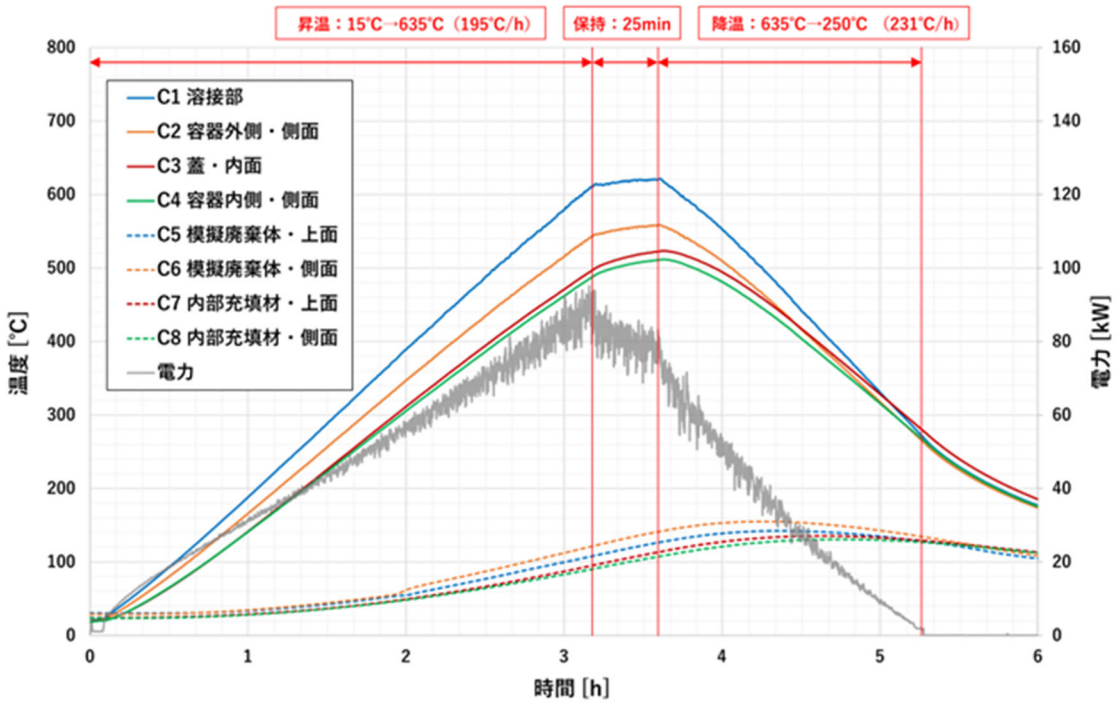
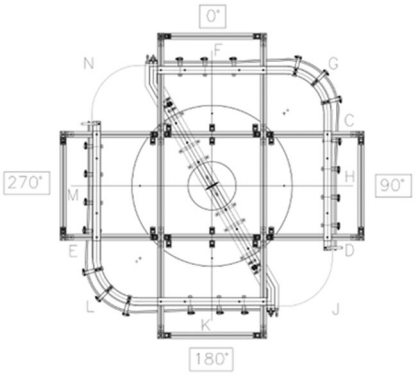
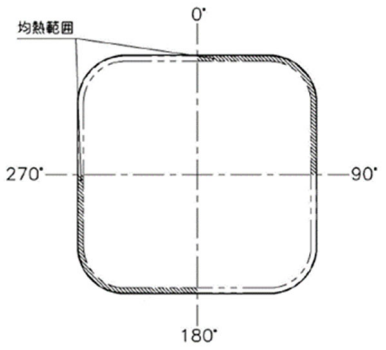


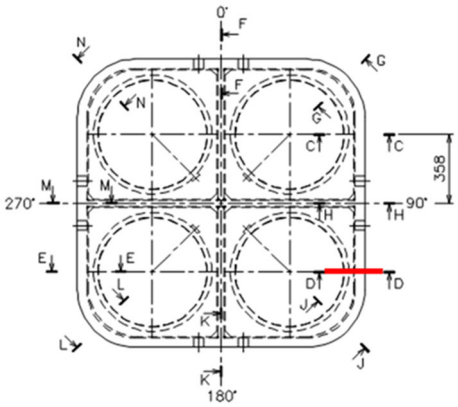
図 2.1-47　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（C-C 断面）

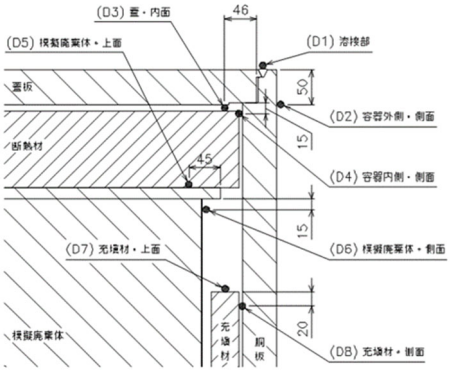


コイルの位置



均熱範囲





熱電対の取り付け位置

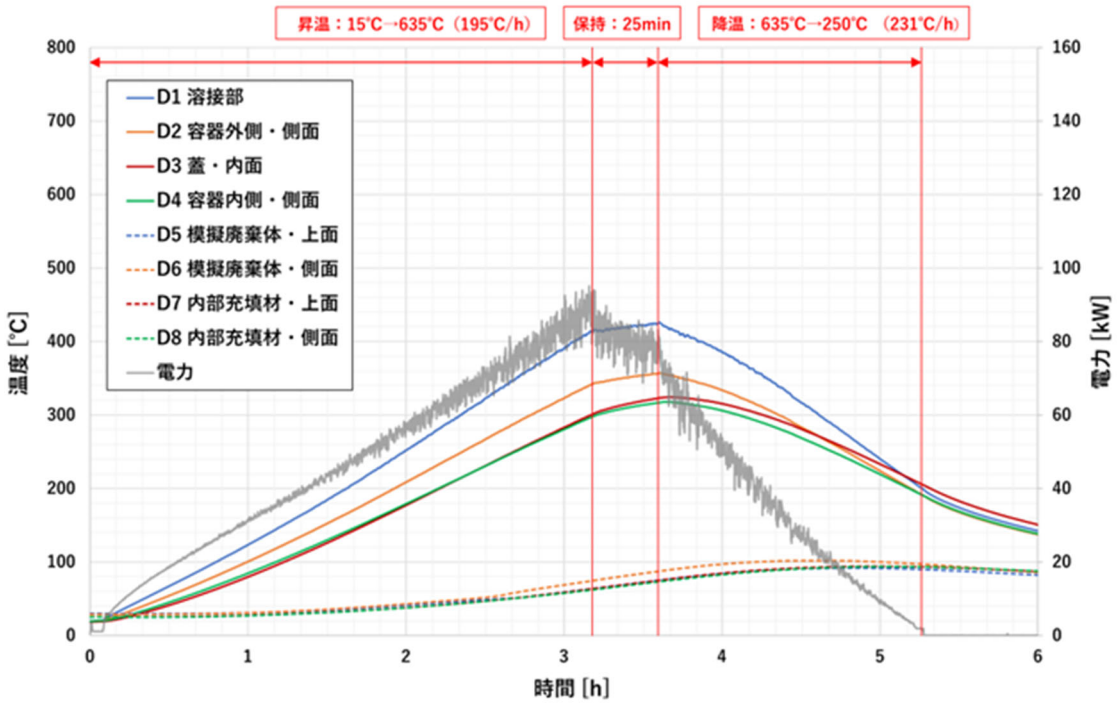
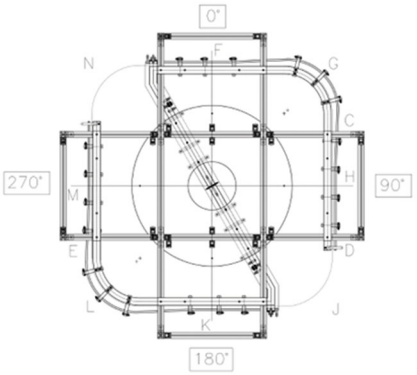
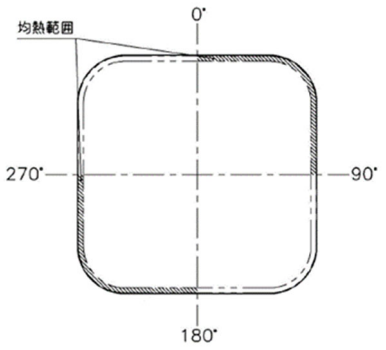


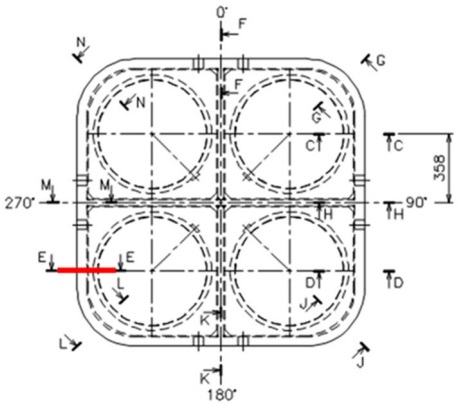
図 2.1-48　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（D-D 断面）

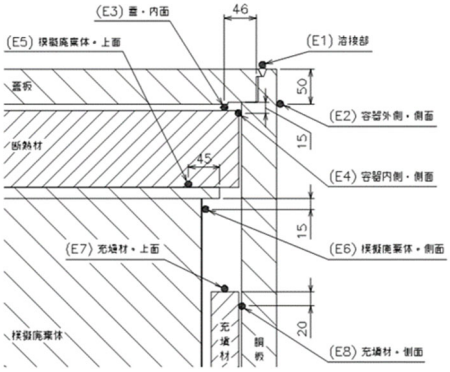


コイルの位置



均熱範囲





熱電対の取り付け位置

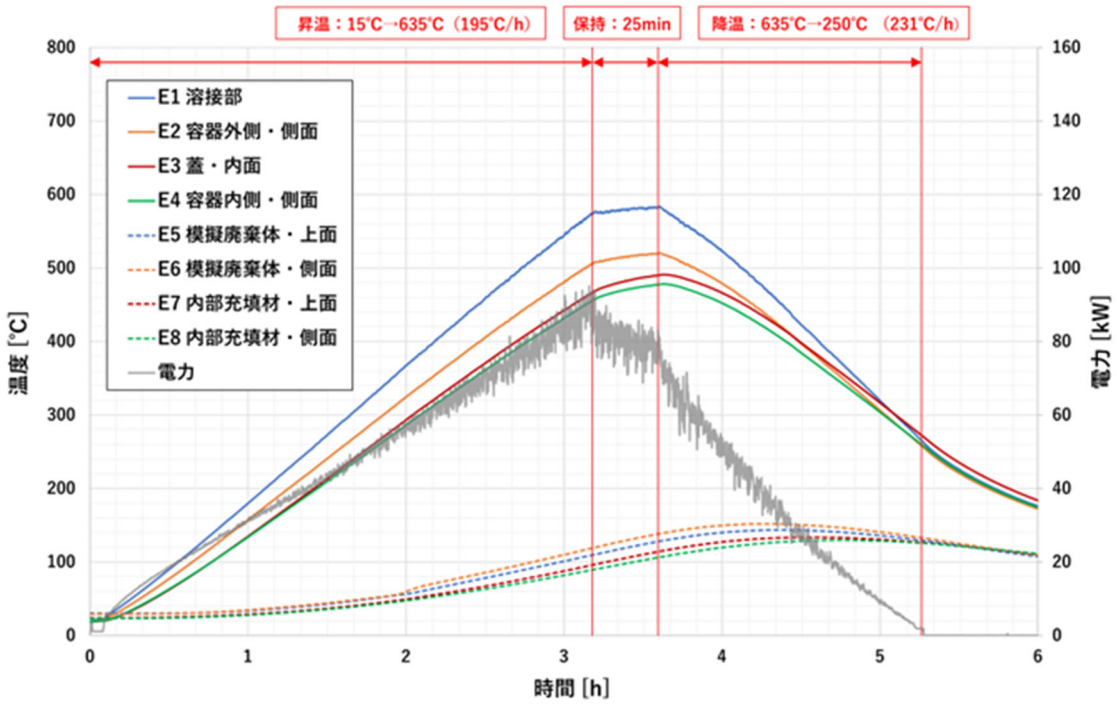
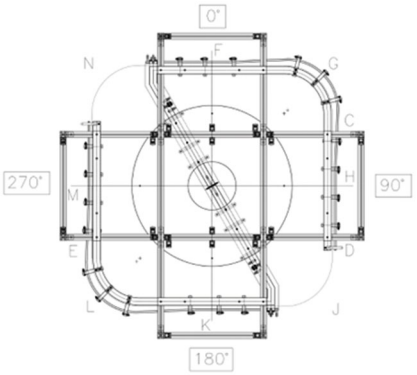
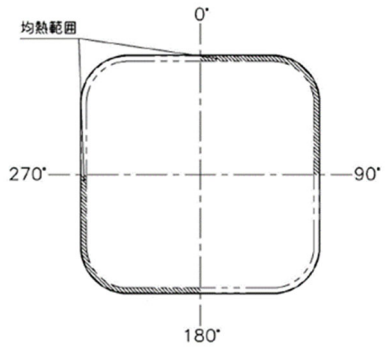


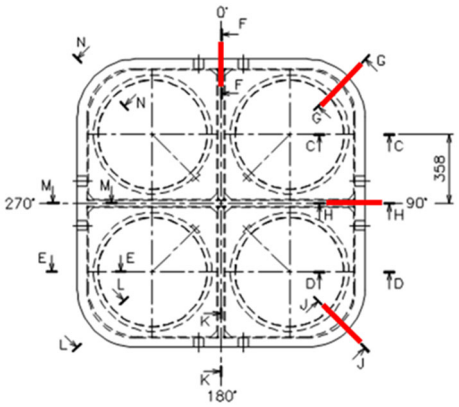
図 2.1-49　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（E-E 断面）

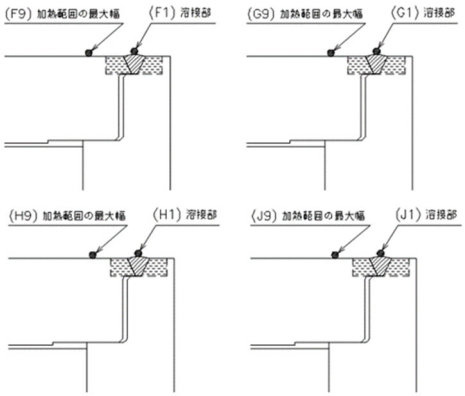


コイルの位置



均熱範囲





熱電対の取り付け位置

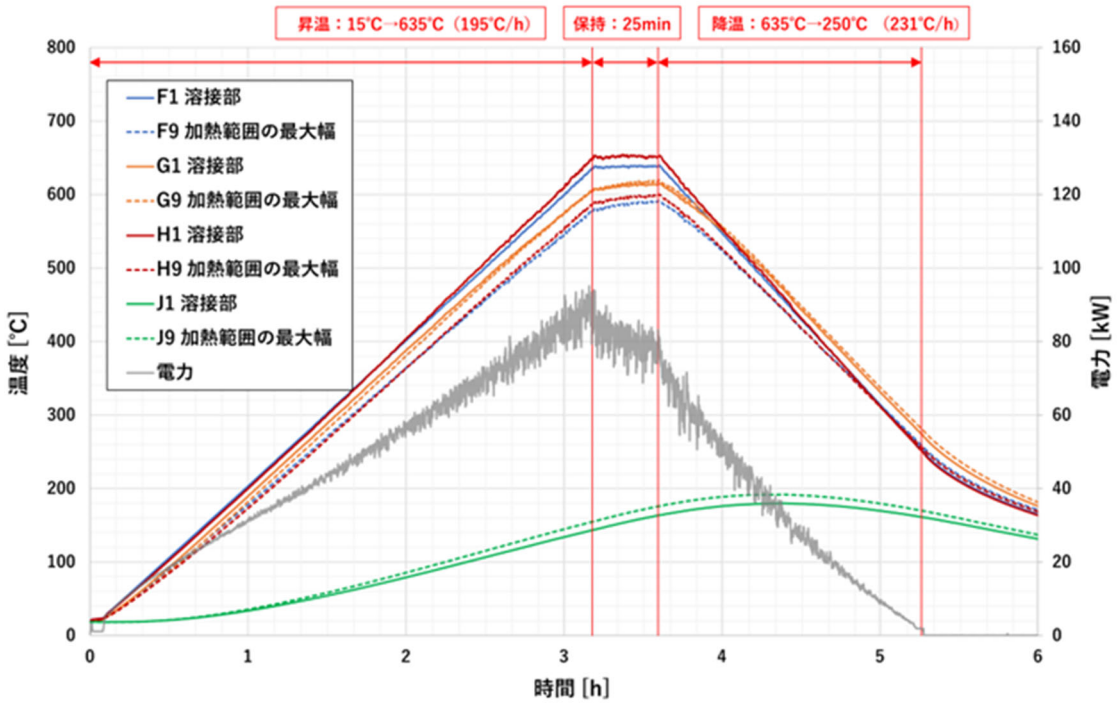
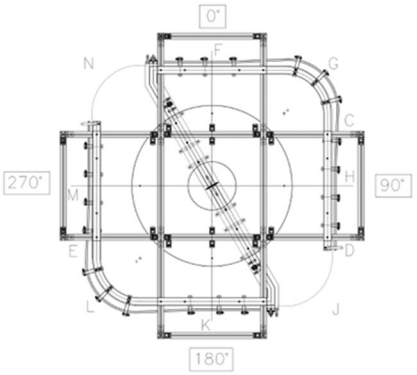
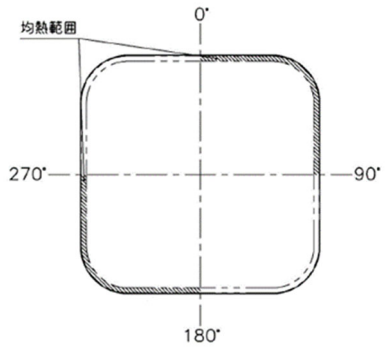


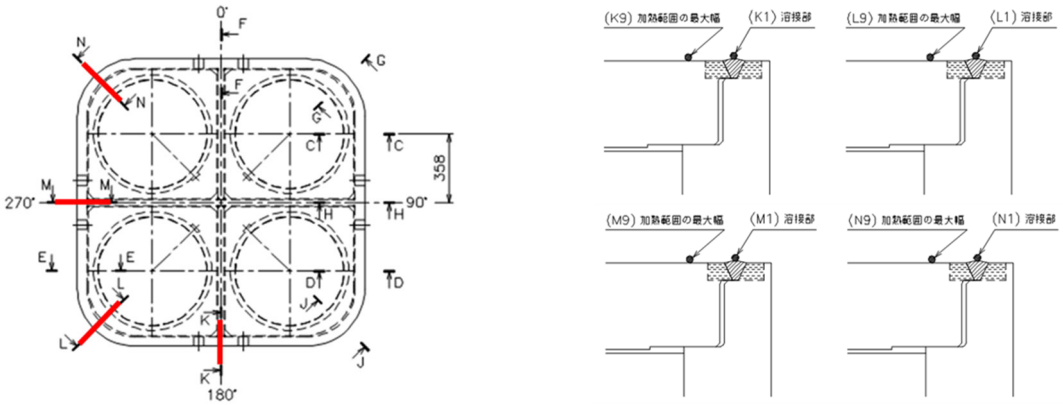
図 2.1-50　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（F-F、G-G、H-H、J-J 断面）



コイルの位置



均熱範囲



熱電対の取り付け位置

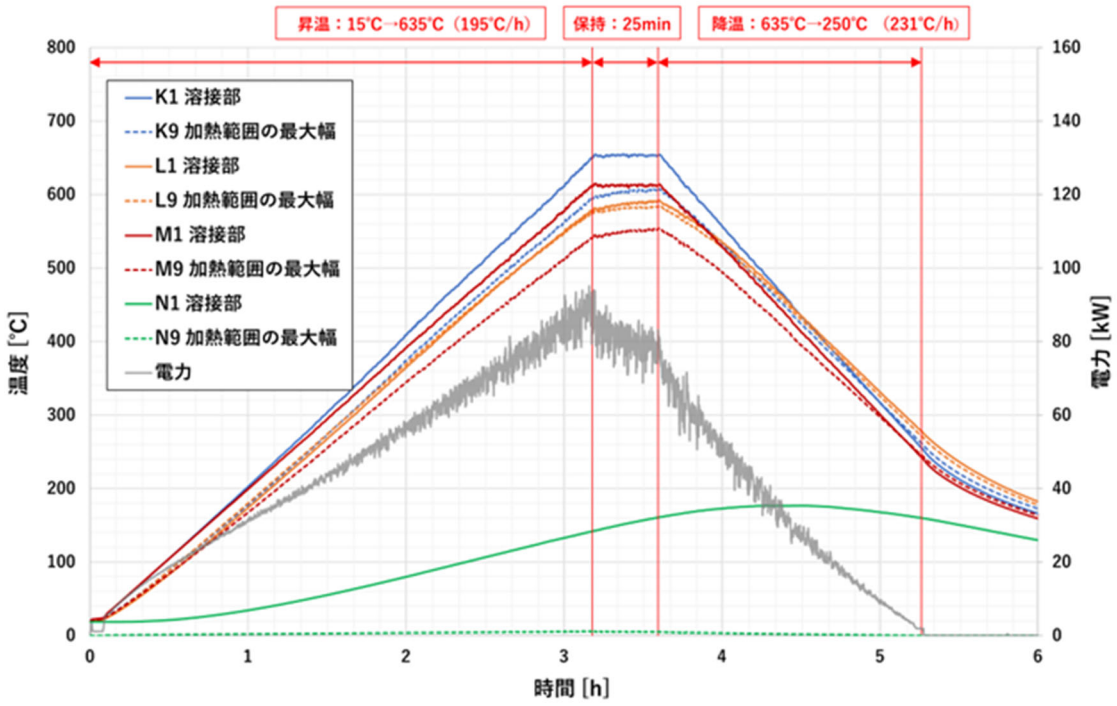


図 2.1-51　2 回目 PWHT 施工の温度測定結果（K-K、L-L、M-M、N-N 断面）

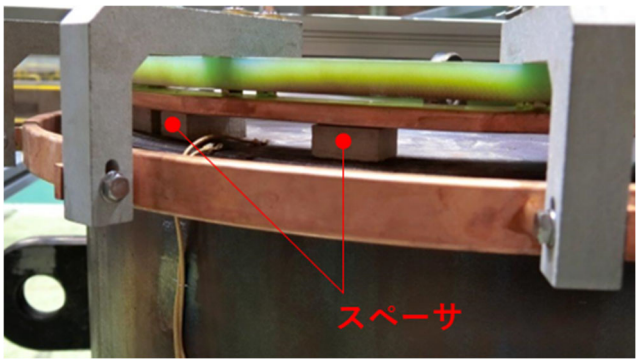


図 2.1-52　スペーサの挿入状況

フィードバック点である F1 点が保持開始温度である 635℃に達した時点では、図 2.1-53 に示すように、同じ均熱範囲の H1 点で 649℃、F1 点の対面の K1 点 651℃まで温度が上昇し、いずれも JIS に基づいた PWHT 施工条件の保持温度（595～635℃）を超過したが、1 回目の施工と比べると改善が見られた。しかし、E1 点及び L1 点では、JIS に基づいた PWHT 施工条件の保持温度（595～635℃）に届かない結果となった。

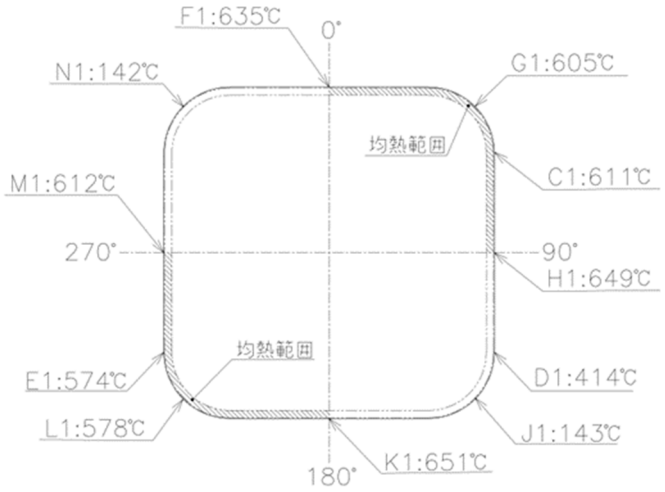


図 2.1-53　保持温度到達時の溶接ビード上の温度（2 回目 PWHT 施工）

2 回目の PWHT 施工での加熱コイルと試験体容器間のクリアランスを図 2.1-54 に示す。

	直線部					コーナーR 部		
	設計値	F (0°)	H (90°)	K (180°)	M (270°)	設計値	G (45°)	L (225°)
a	14	10.5	12.5	10.5	13.5	39.7	33	34
b	3	0	0	2	0	3	-8	-8
c	10	11.5	11	12	9.5	10	16	15.5
d	7.5	9.5	9	12.5	7.5	7.5	14	12

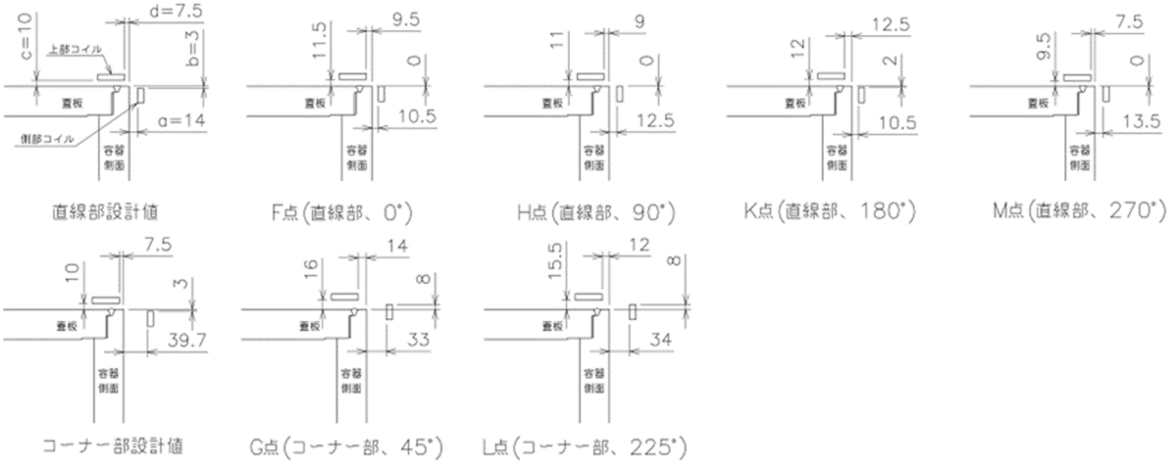


図 2.1-54　2 回目 PWHT 施工での加熱コイルと容器間のクリアランス

⑥ PWHT 施工のまとめ

実規模廃棄体パッケージの蓋板溶接部の残留応力の低減を目的に、令和 3 年度までの検討内容を踏まえて高周波誘導加熱コイルを製作し、PWHT 施工を実施した。

PWHT で所望する効果を得るためには、対象部位に対して適切な温度と適切な保持時間が重要になるが、内容物である廃棄体の熱的制限などを考慮する場合、容器内部の温度状態を把握する必要がる。そのため、本来の目的に該当する溶接部の他に、模擬廃棄体上面・側面及び内部充填材上面・側面にも熱電対を取り付け、施工中の温度履歴を取得した。

施工時の溶接部及び模擬廃棄体の各測定点における最高温度は表 2.1-7 の通りである。

溶接部の最高到達温度は、1 回目の PWHT 施工では、加熱範囲である D1、H1、J1、N1 の測定点において、目標である JIS に基づいた PWHT 施工条件の保持温度（595～635℃）以上の温度になった。一方、2 回目の PWHT 施工では、F1、H1、K1 の測定点において目標の保持温度以上になり、E1、L1 の測定点では、加熱範囲であるものの目標の保持温度に到達しなかった。

また、溶接部の直線部（容器の辺の中央）にあたる F、H、K、M の 4 点では、加熱コイルの構造上、1 回目も 2 回目も両方加熱される部位となり、実質、PWHT を 2 回施工したことになる。

容器内部の模擬廃棄体の最高到達温度に着目すると、1 回目の PWHT 施工では、加熱範囲にあたる模擬廃棄体の最高温度が 163℃（D6 点）に到達し、2 回目の PWHT 施工でも同様に、加熱範囲にあたる模擬廃棄体の最高温度が 155℃（C6 点）まで到達した。1 回目、2 回目ともに最高到達温度は模擬廃棄体の側面であった。いずれにしても、廃棄体の熱的制限値として設定した 195℃より低いことを確認した。

表 2.1-7　溶接部及び模擬廃棄体の最高到達温度

最高到達温度（℃）								
溶接部			模擬廃棄体・上面			模擬廃棄体・側面		
測定点	1回目	2回目	測定点	1回目	2回目	測定点	1回目	2回目
C1	(447)	622	C5	(92)	143	C6	(102)	155
D1	709	(426)	D5	151	(92)	D6	163	(102)
E1	(433)	584	E5	(94)	144	E6	(100)	152
F1	596	640						
G1	(171)	615						
H1	725	654						
J1	754	(180)						
K1	635	655						
L1	(167)	592						
M1	625	615						
N1	663	(177)						

(　)は非加熱範囲

以上のことから、高周波誘導加熱を用いた PWHT 施工により、廃棄体の熱的制限値をクリアする目途は得られたが、目標である JIS に基づいた PWHT 施工条件の保持温度（595～635℃）内で最高到達温度を管理することについては課題が残った。

今回のような局部的な PWHT 施工で加熱領域全体を均一な温度に到達させるためには、加熱開始前や加熱途中において精緻なクリアランス調整が必要となる。

特に遠隔操作で施工する場合には、適宜、調整作業を実施することが困難であることから、今回のように加熱コイルと容器の製作寸法公差や昇温過程での温度分布の不均一に対して、容器全体の温度を監視しながら、時々刻々と変化する温度分布に応じて高周波誘導加熱の出力をコントロールする､もしくはクリアランス調整を分割制御で行えるようなシステムの開発が必要である。

また、今回の製作確認試験では、汎用性の高い非調質鋼を考慮して JIS に基づいた PWHT 施工条件を目標としたが、SM570 のような調質鋼に対しては、その鋼材の焼戻し温度を超えた PWHT 施工は、強度や靭性の低下など調質効果を損失させる可能性がある。そのため、実用に際しては使用する鋼材に応じた PWHT 施工条件が必要である。

10) 残留応力計測の実施

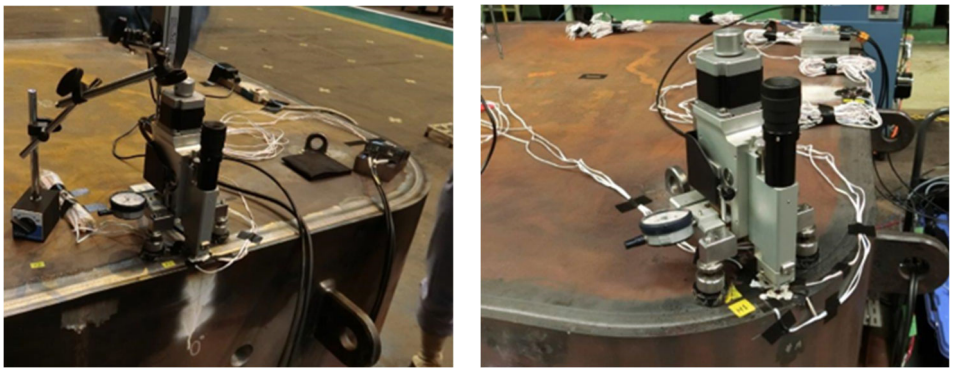
溶接による残留応力の低減を目的とした PWHT 施工の効果を検証するため、ASTM E837-13a 規格に従い、穿孔法を用いて PWHT 施工前後の蓋溶接部の残留応力を計測した。

① 残留応力計測

穿孔法による残留応力計測は、平成 31 年度に実施した計測と同一の要領で実施した。まず、測定対象物の測定位置に合わせて 3 方向のひずみを測定できるロゼットひずみゲージを貼付し、ロゼットひずみゲージの中心に小孔を穿孔することで、当該位置の残留応力の解放による 3 方向の半径方向解放ひずみが求められる。次いで、この 3 方向のひずみ値から ASTM E837-13a 規格に規定されている計算アルゴリズムにより、存在していた残留応力（平面応力の 3 成分、主応力と方向など）を求める。

ASTM E837-13a 規格の計算過程において、測定対象のヤング率 E とポアソン比 ν が必要とな

るが、それぞれ文献を参考に E＝211GPa、ν ＝0.3 とし、計測は PWHT 実施前後で 1 回ずつ実施した。図 2.1-55 に残留応力計測状況を示す。



(a) PWHT 前の計測　　(b) PWHT 後の計測

図 2.1-55　残留応力計測状況

② 計測位置及び計測時期

計測位置を図 2.1-56 と表 2.1-8 に示す。断面図では代表として A 点のみを示す。溶着金属部（以下、溶金部）はその中央部を計測し、母材部は溶金部の端部から 10mm 母材側に入った位置を計測した。PWHT 後に計測した F1’、F2’点は溶接後に測定した F1、F2 点からそれぞれ B 点側に 15mm 移動させた位置で計測した。

計測時期は蓋溶接後と PWHT 施工後の計 2 回とした。

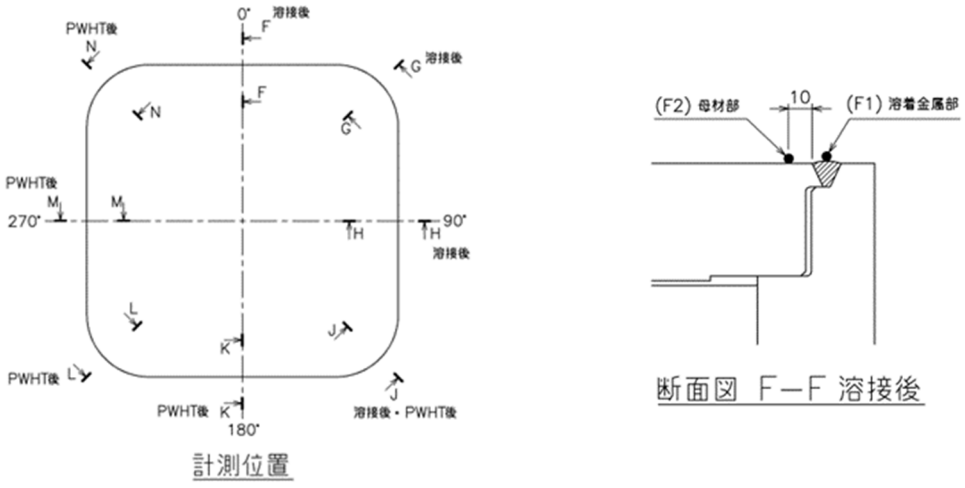


図 2.1-56　残留応力計測位置

表 2.1-8　残留応力計測位置及び計測時期

番号		方位	直線部/コーナー部	溶金部/母材部	計測時期
F	1	0°	直線部	溶金部	溶接後
	2	0°	直線部	母材部	溶接後
H	1	90°	直線部	溶金部	溶接後
	2	90°	直線部	母材部	溶接後
K	1	180°	直線部	溶金部	PWHT 後
	2	180°	直線部	母材部	PWHT 後
M	1	270°	直線部	溶金部	PWHT 後
	2	270°	直線部	母材部	PWHT 後
G	1	45°	コーナー部	溶金部	溶接後
	2	45°	コーナー部	母材部	溶接後
J	1	135°	コーナー部	溶金部	溶接後
	2	135°	コーナー部	母材部	溶接後
J’	1	135°	コーナー部	溶金部	PWHT 後
	2	135°	コーナー部	母材部	PWHT 後
L	1	225°	コーナー部	溶金部	PWHT 後
	2	225°	コーナー部	母材部	PWHT 後
N	1	315°	コーナー部	溶金部	PWHT 後
	2	315°	コーナー部	母材部	PWHT 後

③ 計測装置

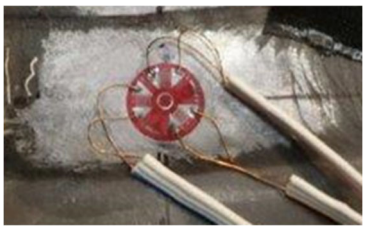
残留応力計測に使用した機材を表 2.1-9 表 2.1-9 及び図 2.1-57 に示す。

表 2.1-9　使用した機材名

	型番	メーカー
穿孔装置	MTS3000	SINT technology
制御装置	RESTAN	SINT technology
制御ソフトウェア	RSM	SINT technology
ひずみ測定器	QuantumX MX440B	HBM
ひずみゲージ	FRS-2-11	東京側器研究所
コンプレッサー	SLP-22EFPD	ANEST IWATA

穿孔装置

ひずみ測定器（上）と制御装置（下）



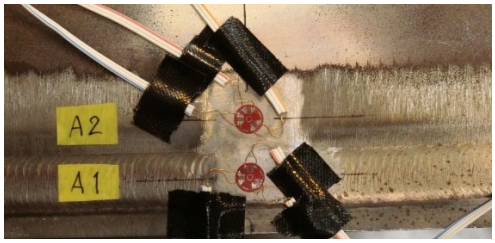
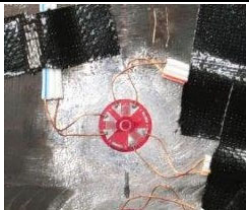
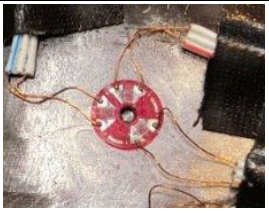
ひずみゲージ

図 2.1-57　使用した機材

④ 計測手順

残留応力計測手順と作業状況を表 2.1-10 に示す。

表 2.1-10　残留応力計測手順と作業状況

	＜計測点の研磨＞ 計測位置の凹凸を取り除くためにリューターにて粒度#60 の砥石で研磨した。その後、粒度#120 のフラップホイルにて研磨し表面を滑らかにした。
	＜ひずみゲージ貼付け＞ 計測位置を粒度#180 のサンドペーパーで研磨し、ひずみゲージを X 軸が溶接線方向、Y 軸がその直交方向の向きになるよう接着剤を用いて貼り付けた。その後、リード線を装置に結線した。
	＜穿孔装置の設置調整・穿孔＞ 穿孔装置を計測箇所に設置後、段階的に穿孔し、各穿孔深さの解放ひずみを取得した。
 穿孔前  穿孔後	＜穿孔後＞ 穿孔終了後、穴径データを計測し、制御ソフトウェアに入力した。穿孔によって得られたひずみデータを ASTM E837-13a にしたがって解析し、残留応力を算出した。

⑤ 蓋溶接後の計測結果

応力腐食割れ等の原因となるのは主に表面付近の引張残留応力であるため、表面付近の計測結果を用いた。ただし、表面から深さ 0.2mm までは研磨による圧縮残留応力の影響が考えられることから、深さ 0.225mm の値を計測値として採用した。

溶接後の残留応力計測値を表 2.1-11 に示す。σx は溶接線方向、σy は溶接線の直交方向の応力である。プラスが引張応力、マイナスが圧縮応力を示す。最大主応力方向の角度は溶接線方向を 0° として、＋90deg または－90deg は直交方向である。方向及び角度の定義について図 2.1-58 に示す。

溶金部の全ての位置で最大主応力は溶接線方向を向いており、その値は 220～270MPa であった。また、最小主応力（溶接線直交方向の応力）は－200～－250 MPa であった。母材部の H2、G2、J2 の 3 箇所の最大主応力は溶接線直交方向に向いており、その値は 250～310MPa であった。最小主応力も引張残留応力であり、その値は 140～230MPa であった。

表 2.1-11　溶接後の残留応力計測値

部位		位置	最大主応力 (MPa)	最小主応力 (MPa)	σX (MPa)	σY (MPa)	最大主応力方向 (deg)
溶金部	直線部	F1	242	−197	230	−185	−9
		H1	268	−208	267	−207	−3
	コーナー部	G1	221	−256	215	−250	−6
		J1	273	−243	263	−233	−8
母材部	直線部	F2	126	118	124	119	−28
		H2	314	139	140	313	−86
	コーナー部	G2	260	226	226	259	−85
		J2	245	210	218	237	−61

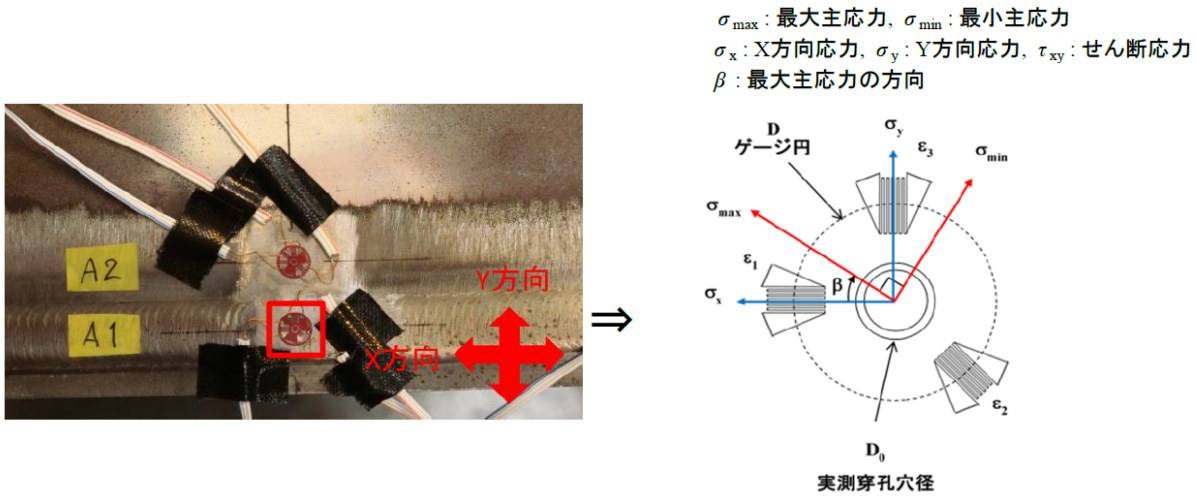


図 2.1-58　応力の方向

⑥ PWHT 後の計測結果

PWHT 後の残留応力計測値を表 2.1-12 に示す。溶金部の全ての位置で最大主応力は溶接線方向で発生し、その値は 220～550MPa であった。最小主応力は、溶接線に対し直交方向で－100

～－660MPa であった。母材部においても全ての位置の最大主応力は溶接線方向であり、その値は 160～450MPa であった。最小主応力は－70～30MPa であった。

ASTM 規格には、穿孔法の測定範囲として「材料挙動が線形-弾性の場合に適用する。降伏点近い残留応力が存在するとき、穿孔穴周りの応力集中により局所降伏が起きる可能性がある。残留応力が材料の降伏点の約 80%を超えない範囲で満足のいく測定結果を得ることができる。」という記載がある。実規模廃棄体パッケージの製作確認試験において、胴板、底板、蓋板に用いた鋼材（SM570TMC）の材料証明書では、降伏点が 556MPa であることから、556MPa × 0.8＝445 MPa 、一方、溶加材（TIG 溶接用溶加材 TG-S60A）の材料証明書では、降伏点が 609MPa であることから、609MPa × 0.8 = 487 MPa である。すなわち、少なくとも母材部においては 445 MPa、溶金部においては 487 MPa、を超えた測定結果については、満足のいく結果ではないということになる。そのため、PWHT 後の K1、M1 の箇所の測定結果は、過大に評価されている可能性も含んでいる。

表 2.1-12　PWHT 後の残留応力計測値

部位		位置	最大主応力	最小主応力	σX	σY	最大主応力方向
			（MPa）	（MPa）	（MPa）	（MPa）	（deg）
溶金部	直線部	K1	334	−660	334	−660	0
		M1	548	−514	547	−513	−2
	コーナー部	L1	218	−130	218	−130	−1
		N1	314	−95	305	−85	−9
母材部	直線部	K2	161	−3	160	−2	−5
		M2	261	29	255	35	−9
	コーナー部	L2	205	−66	205	−66	−2
		N2	450	9	450	9	2
溶金部	コーナー部	J’1	−21	−89	−21	−89	0
母材部		J’2	156	−90	156	−90	0

⑦ 溶接後と PWHT 後の比較

PWHT 後の溶金部については、溶接線方向の残留応力σx は J’1 以外いずれも引張応力であり、計測場所によって程度に違いはあるが残留応力が大きくなるという結果であった。

溶接線直交方向の残留応力σy はいずれも圧縮応力であり、PWHT 後に残留応力が増加した箇所と低減した箇所が見られた。K1 と M1 では高い残留応力が存在している。J’1 は J1 と比べて残留応力が大きく緩和されているが、J 点は PWHT の際に温度が上がりすぎた部位であり、鋼材としての性質が変わっている可能性がある。

PWHT 後の母材部について、溶接線方向の残留応力σx はいずれも引張応力であり、PWHT 後でほぼ変化がない、もしくは残留応力が大きくなるという結果であった。溶接線直交方向の残留応力σy は、溶接後はいずれも引張応力であったが、PWHT 後は圧縮応力へ変化するか、引張応力であっても数十 MPa 程度まで低下した。J 点では、溶金部と異なりσy が引張から圧縮に変わったものの、σx には大きな変化が見られなかった。

⑧ 残留応力計測のまとめ

容器自体に製作による歪みがあるため、計測位置の対面同士の比較はできないが、溶接後の溶

金部の残留応力を見ると、σy（溶接線の直交方向の応力）は直線部及びコーナー部ともに圧縮の残留応力であり、一方、母材部では引張の残留応力であった。定置後、深度相当の水圧が蓋板に作用した場合、溶接部近傍には蓋板の撓みにより溶接線に対し直交方向の引張応力が発生する。そのため、PWHT の施工によって、溶接線直交方向の引張の残留応力がキャンセルされ、部位によっては圧縮の残留応力が付与されていることは、PWHT 施工の効果があったと言える。

ただし、溶接線方向の引張の残留応力は、PWHT の施工によって逆に増減が大きくなり、部位によって残留応力にムラがある状態になった。

溶接線方向の残留応力が低減しなかった理由を、以下のように推測する。

平板突合せ溶接継手の残留応力分布を例にすると、通常、平板突合せ溶接部では、その材料の室温の降伏応力程度の大きな引張残留応力が溶接線方向に生じるとされる。この状態で PWHT 施工により昇温すると､溶接線方向に伸びようとして拘束された状態となるため圧縮応力が生じ、引張残留応力は相殺され圧縮応力に転じる。さらに昇温され再結晶温度（550℃～650℃程度）以上になると、強度を失い溶接線方向に発生した圧縮応力は解放される。保持温度を経て冷却過程でまた再結晶温度に到達したときに再び強度が発生し、今度は溶接線方向に縮もうとして拘束された状態のため、冷却に伴い引張応力が増大する。室温まで戻ったときに引張応力がそのまま残留応力となるが、形状及び温度分布等の影響を受け溶接線方向の引張残留応力は増減またはムラのある状態で残存することになる。

このように、今回の PWHT 施工では、溶接線直交方向の引張残留応力の改善は認められたものの、溶接線方向の引張残留応力の改善については課題を残すこととなった。

11) 製作性確認試験のまとめ

令和 3 年度から開始した実規模廃棄体パッケージの製作性確認試験では、容器の組立、内容物の挿入・設置、蓋板の溶接、非破壊検査、PWHT 施工に至る一連の製作工程を通して、既存の技術を用いて実際に製作することで、設計要件を反映した廃棄体パッケージの製作性について実証的に確認した（図 2.1-59）。

また、各工程で得られた知見や製作上の留意点、さらに今後のための課題については、類似の角型形状の廃棄体パッケージにも適用することができる。そのため、本研究の目標である廃棄体パッケージに求められる設計要件の工学的成立性や安全性の向上に貢献できる成果である。

図 2.1-59　製作性確認試験完了後の実規模廃棄体パッケージ

2.1.3 廃棄体パッケージの長期性能評価

(1) はじめに

TRU 廃棄物の地層処分を実施するにあたり、長期にわたり廃棄体パッケージに求められる閉じ込め性能を担保するためには、構造健全性に加え、密封性や耐食性といった性能を維持し続けることが重要となる。

図 2.1-60 に、廃棄体封入から閉鎖後 300 年程度までの廃棄体パッケージの状態変遷を模式的に示す。

廃棄体封入以降、廃棄体から発生するガスが容器内に蓄圧し、定置、埋戻しを経て徐々に浸潤してくる地下水によって湿度が上昇し、鋼表面に水膜が形成される。このとき、まだ酸化性雰囲気であることが考えられるため、鋼表面の水膜により腐食電池が形成され、この期間に腐食が急進展する。その後、還元性雰囲気になると進展は極めて遅くなるが、再冠水により容器が水没することで、深度相当の水圧が外力として発生する。閉鎖後 300 年程度を過ぎ、容器内部のガス発生による圧力上昇、水圧による外圧、腐食による減肉の何れか、または複合的な要因で容器の構造的最弱部が破損し閉じ込め性が破綻する。

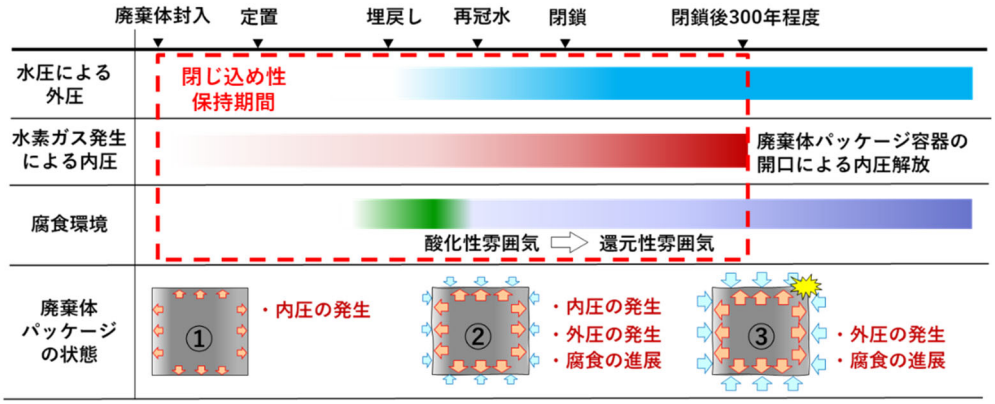


図 2.1-60　廃棄体パッケージの状態変遷

このような廃棄体パッケージの状態変遷を踏まえ、セメント系材料である内部充填材については、放射線分解によって水素ガスが発生することで容器内の圧力が上昇し、容器の耐圧性能を損なうことが懸念されるため、廃棄体パッケージの設計と連携して、内部充填材から発生する水素ガス量の見積もり方法を構築し、水素ガス発生による圧力変化を評価した。

また、廃棄体パッケージの蓋溶接部については、腐食の面から見ても構造的に最弱部となり得る部位であるため、溶接部の腐食挙動について把握するため腐食試験を実施した。

(2) 内部充填材からの水素ガス発生量の評価方法

1) 概要

セメント系材料による内部充填材においては、含有される水分の放射性分解によって水素ガスが発生する。そのため、閉鎖後 300 年程度の間、廃棄体パッケージの閉じ込め性能を維持するためには、この水素ガス発生量を考慮した容器の設計が重要となる。また、内部充填材からの水素ガス発生量を見積もることで、廃棄体パッケージ内の空間容積の調整、あるいは内部充填材の配合設計や管理条件の変更など、廃棄体パッケージの製作に資する情報にもなる。

そこで、令和 3 年度までに実施した試験により得られた知見に基づき、水素ガス量を推定する手法を構築し、内部充填材から発生する水素ガス量及び水素ガス発生にともなう廃棄体パッケージ内の圧力上昇について評価した。

2) 水素ガス発生量の推定

令和 3 年度までの廃棄体パッケージ内充填材に適用可能なモルタル及びコンクリートに含まれる自由水量と単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量（単位；μ mol/g/kGy）に関する試験結果から、水素ガス発生量は、内部充填材に含有する自由水量に対して単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量と概ね線形の関係であることを確認した。

ここでは、実規模大の廃棄体パッケージを対象に、各条件における内部充填材からの水素ガス発生量を比較することを目的とし、密閉後の廃棄体パッケージ内で廃棄体からの放射線エネルギーを内部充填材が吸収した場合に発生する水素ガスの累積量を算出した。

① 計算条件

内部充填材からの水素ガス発生量を算出するための計算条件を表 2.1-13 に示す。

図 2.1-61 に示すように、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）のうち、最も累積γ線量が高いのが G4L ハル缶水であるため、計算対象とする廃棄物を G4L ハル缶水とし、内部充填材が吸収するエネルギーはγ線のみと仮定したうえで、廃棄体からの吸収線量を算出した。また、廃棄体パッケージが密封されるタイミングを廃棄体作製後 25 年目とし、24 年目までに発生する水素ガスは廃棄体パッケージ外に放出されるものとした。なお、対象とする環境温度は 25℃で一定とし、環境温度の影響は受けないものとした。

表 2.1-13　内部充填材からの水素ガス発生量の計算条件

計算対象とする廃棄物		G4L ハル缶水
内部充填材の吸収線量※1		廃棄体から放出されるγ線を吸収。 25 年目に封入することを想定。
廃棄体パッケージ内の温度		25℃
廃棄体パッケージ内の空間体積※2		0.257 m^3
内部充填材	内部充填材の体積（m^3）	0.536 m^3
	単位質量,1kGy あたりの H_2 ガス量（単位；μmol/g/kGy）	(2)項：実験から取得したデータを使用 (3)項：推定値を使用
	内部充填材の単位体積質量（kg/m^3）	配合と実験から取得したデータを基に算出
	内部充填材の質量（kg）	内部充填材の体積×単位体積質量

※1：令和 3 年度 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書（原環センター, 原子力機構, 2022）で検討
※2：上部に断熱材を設置する。断熱材は空隙のないものと仮定

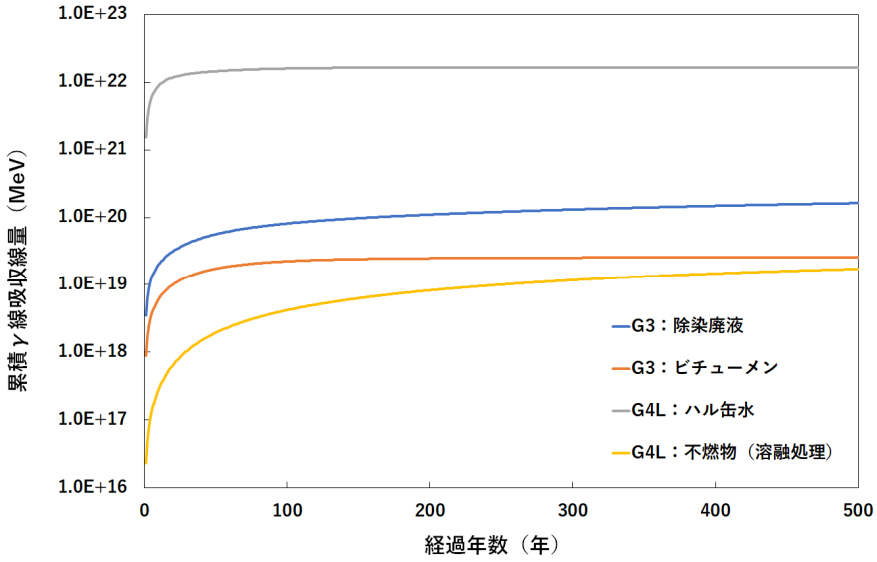


図 2.1-61　TRU 廃棄物の累積γ線吸収線量

②　内部充填材における水素ガス発生量の低減効果

令和 3 年度までに取得した内部充填材の自由水量と単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量のデータを用いて、内部充填材の水素ガス発生量の低減効果を評価した。計算に用いた内部充填材の情報を表 2.1-14 に示す。ここでは、実規模廃棄体パッケージに Gr4L ハル缶水の廃棄体 4 体を収納した状態を想定し、各検討ケースについいて廃棄体から放出されるγ線エネルギーを自由水量が異なる（吸収線量あたりのガス発生量の異なる）内部充填材が吸収して発生した水素ガスによる累積水素ガス量を算出した。計算したケースは、内部充填材をモルタルとした場合と OPC コンクリートとした場合、さらに OPC コンクリートを 80℃及び 100℃で乾燥した場合の 4 ケースとし、Gr4L ハル缶水の廃棄体から放出されるγ線の吸収線量は、図 2.1-61 のデータとした。

上記の条件で 500 年までの水素ガス発生量を求めた結果を図 2.1-62 に示す。図から、経過年数 200 年以降は水素ガス発生量が少なく、ほぼ飽和した結果となった。この結果から、内部充填材をモルタルからコンクリートにすることで、累積水素ガス量は半分程度に抑えられ、さらに、コンクリート配合にすることで、単位体積当たりに含まれるセメント量を減らすことができ（つまり、自由水量を低減することができる）、水素ガス発生量も低減できることが分かる。

また、内部充填材の乾燥工程の有無では、乾燥により材料内の自由水量を低減することで、大幅に水素ガス発生が低減し、乾燥温度については、80℃より 100℃の方が低減している。

表 2.1-14　内部充填材の情報

ケース	ﾓﾙﾀﾙ	OPC ｺﾝｸﾘｰﾄ 乾燥なし	OPC ｺﾝｸﾘｰﾄ 乾燥 80℃2w	OPC ｺﾝｸﾘｰﾄ 乾燥 100℃2w
充填材の情報	モルタル W/C=45%，S/C=2 乾燥無し	OPC コンクリート 繊維なし 乾燥工程なし	OPC コンクリート 繊維なし 乾燥工程あり	OPC コンクリート 繊維なし 乾燥工程あり
乾燥条件	なし	なし	80℃-2w	100℃－2w
自由水量（mass%）	9.15	4.32	0.38	0.16
単位質量,1kGy あたりの H_2 ガス量（μmol/g/kGy）※1	0.0057	0.0034	0.00055	0.00048
単位容積質量（kg/m^3）	2120	2290	2193	2188
内部充填材の体積（m^3）	0.536	0.536	0.536	0.536
内部充填材の重量（kg）	1,136	1,227	1,175	1,173

※1:実験値

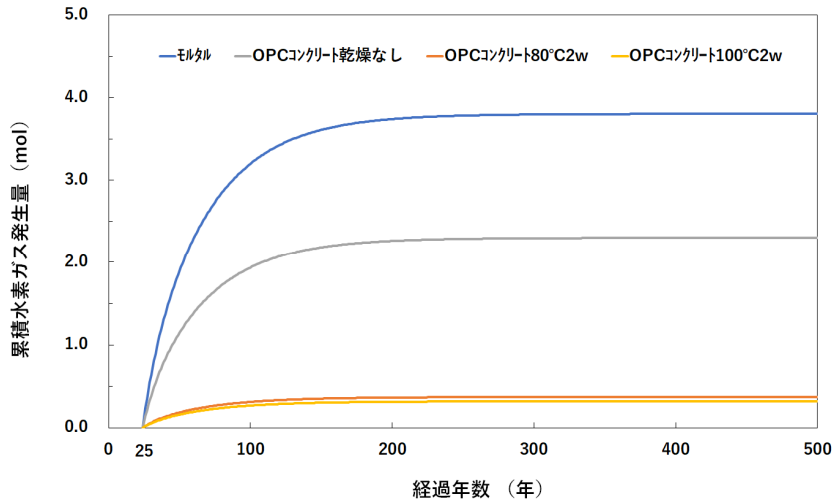


図 2.1-62　自由水量と単位質量,1kGy あたりのガス発生量から推定された 500 年間に実規模廃棄体パッケージ内で蓄積される累積水素ガス量

③ 内部充填材からの水素ガス発生量の推定

製作した実規模の内部充填材については、照射試験による水素ガス発生量のデータを取得していない。そのため、これまでに得られた自由水量及び水素ガス発生量の関係から内部充填材の単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量を求め、内部充填材における乾燥の程度や乾燥後の吸湿の影響が累積水素ガス発生量に及ぼす影響度合について検討した。

(a) 内部充填材の自由水量

実際の内部充填材の自由水量については未知であるため、内部充填材の吸湿試験による質量変化率と、同配合で作製した試験体の自由水量により内部充填材の自由水量を推定した。

図 2.1-63 に示すように、内部充填材の質量変化は 100℃ / 1 週間の乾燥では恒量には到達せず、2 週間を経ても質量が変化していた。このように、大きさ及び形状の影響により水分逸散速

度が異なるため、自由水量については小型の試験体を用いた実測より、計算によって推定する方が適切である。

ここでは、図中の乾燥前、乾燥処理 1 週間、乾燥処理 2 週間の質量減少率、および RH80%での吸湿率を用いて、各工程における内部充填材の自由水量を算出した。乾燥前、乾燥処理 1 週間、乾燥処理 2 週間については、同一条件で 3 つの試験体の質量変化率を測定しているため、その平均値を用い、吸湿工程においては、相対湿度 80%の条件の値を用いた。内部充填材の各工程における自由水量および単位容積質量を表 2.1-15 に示す。

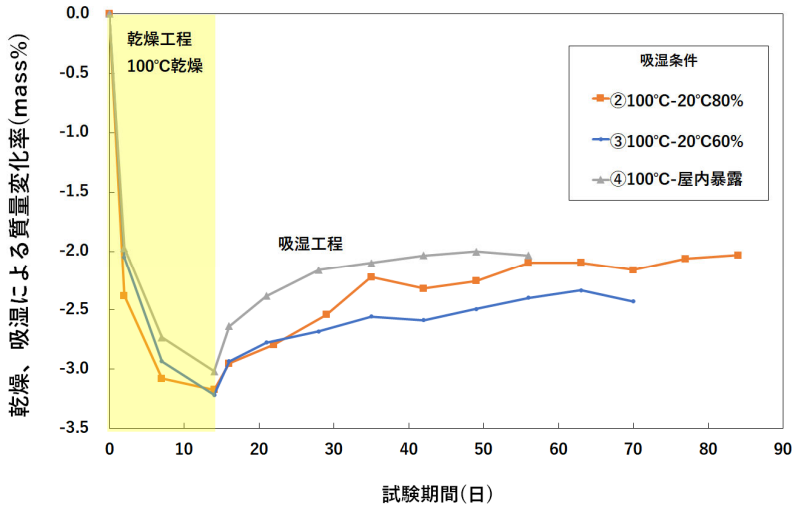


図 2.1-63　内部充填材の質量変化率

表 2.1-15　内部充填材の各工程における自由水量および単位容積質量

工程	乾燥前	100℃乾燥 1w	100℃乾燥 2w	RH80% 吸湿後
自由水量（mass%）	3.61	0.71	0.49	1.62
単位容積質量（kg/m^3）	2318	2250	2245	2271

(b) 内部充填材の単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量

OPC を用いたペースト、モルタル、コンクリート試料の自由水量と単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量を図 2.1-64 に示す。図中には、OPC セメントを用いた試料（ペースト、モルタル、コンクリート）のうち、吸収線量率 5kGy/h 以下のデータを用いた。

使用したセメントが OPC の場合、自由水量と単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量には線形の関係があることから、図中の相関式を導出することにより自由水量に対応する単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量を算出することができる。この式を用いて、各工程（乾燥処理前、100℃乾燥 1 週間、100℃乾燥 2 週間および RH80% 吸湿後）での自由水量に対応する単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量を算出した結果を表 2.1-16 に示す。

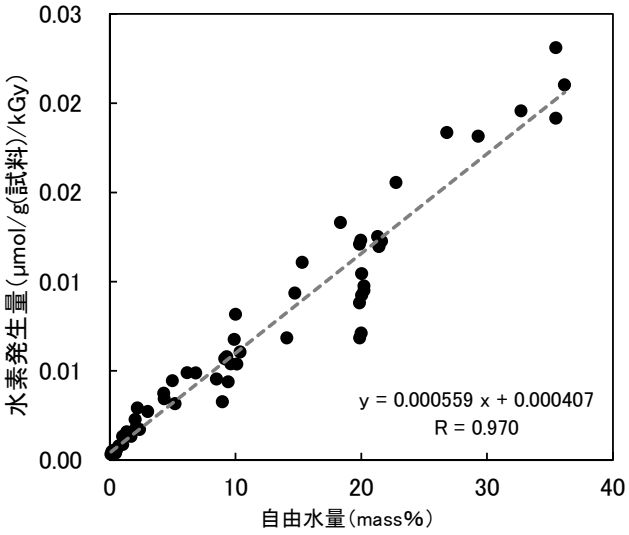


図 2.1-64　OPC を用いた試料の自由水量と単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量との関係

表 2.1-16　内部充填材の単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量

工程	乾燥前	100℃乾燥 1w	100℃乾燥 2w	RH80% 吸湿後
単位質量、1kGy あたりの 水素ガス発生量（μmol/g/kGy）	0.0024	0.0008	0.0007	0.0013

(c) 内部充填材からの累積水素ガス発生量の推定

内部充填材の各工程（乾燥処理前、100℃乾燥 1 週間、100℃乾燥 2 週間および RH80% 吸湿後）における情報を表 2.1-17 に、累積水素ガス発生量を図 2.1-65 に示す。

内部充填材においては、100℃1 週間の乾燥処理では十分に乾燥されず、2 週間との間に水素ガス発生量に差異が見られた。大気に曝されることによる吸湿を考慮すると、累積水素ガス発生量は乾燥前の半分程度まで増加する結果となった。吸湿による水分の増加も、乾燥前ほどに水素ガス発生量が増加することはなく、乾燥処理工程を設けることは水素ガス発生の抑制に有効であると言える。内部充填材からの水素ガス発生は、吸湿される自由水量を考慮した上で、乾燥時間を決定することが効率的であり、内部充填材の保管期間に吸湿する水分まで含めて水素ガス発生量を評価する必要があると考えられる。

また、内部充填材に含まれる自由水量を決定することが可能であれば、その量より廃棄体パッケージ内の水素ガス量を推定できるものと考えられる。実規模大の自由水量は、同配合、同条件で小型のテストピースを作製したとしても、水分逸散量や吸湿量は、実規模大のものと異なることが考えられる。後述の検討により、テストピースからこれらの量を推定することが可能であれば、同配合のテストピースを用いて、実規模大の内部充填材の自由水量が推定され、さらに廃棄体パッケージ内の水素ガス量の評価が可能であると考えられる。

表 2.1-17　内部充填材の情報

ケース	乾燥前	100℃乾燥 1w	100℃乾燥 2w	RH80%吸湿後
充填材の情報	OPC コンクリート 内部充填材 乾燥工程前 吸湿なし	OPC コンクリート 内部充填材 100℃ 1w 乾燥 吸湿なし	OPC コンクリート 内部充填材 100℃ 2w 乾燥 吸湿なし	OPC コンクリート 内部充填材 100℃ 2w 乾燥 吸湿あり
製作工程	乾燥なし 吸湿なし	100℃1w 吸湿なし	100℃2w 吸湿なし	100℃2w 20℃ RH80%
自由水量(mass%)	3.61	0.71	0.49	1.62
単位質量,1kGy あたりの H_2ガス量※ (μmol/g/kGy)	0.0024	0.0008	0.0007	0.0013
単位容積質量度(kg/m³)	2318	2250	2245	2271
内部充填材の体積(m³)	0.536	0.536	0.536	0.536
内部充填材の重量(kg)	1,242	1,206	1,203	1,217

※：自由水量からの推定値

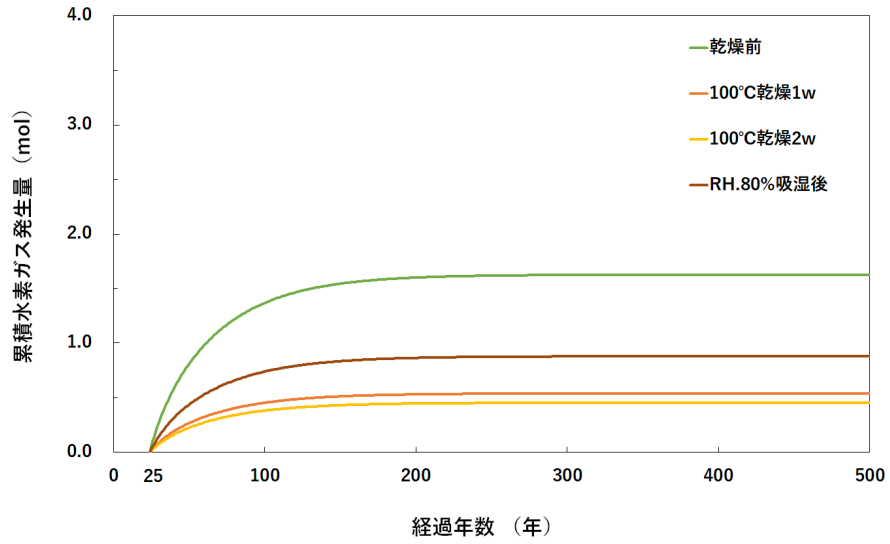


図 2.1-65　廃棄体パッケージ内の累積水素ガス量

(d)　高強度高緻密コンクリートを内部充填材に使用した場合の水素ガス発生量

ここでは、水素ガス発生量が少なかった高強度高緻密コンクリートを内部充填材に使用した場合の廃棄体パッケージ内の累積水素ガス発生量を計算した。高強度高緻密コンクリート内部充填材の情報を表 2.1-18 に、計算結果を図 2.1-66 に示す。なお、高強度高緻密コンクリートの場合は、OPC コンクリートとは異なり、図 2.1-64 に示した自由水量と単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量との関係式からは外れるため、それぞれ実験値を用いたが、蒸気養生の試料については、N=2 で測定したところ 2 つの測定値に大きな差があった。しかし、現段階では原因を特定できず、実験結果として受け止めそれぞれ計算した。

計算の結果、高強度高緻密コンクリートは、内部充填材 100℃乾燥 2 週間のケースよりもさらに低い水素ガス発生量であった。

表 2.1-18　高強度高緻密コンクリート内部充填材の情報

ケース	内部充填材		高強度高緻密ｺﾝｸﾘｰﾄ		
	乾燥なし	乾燥あり	封緘 8d	蒸気養生①	蒸気養生②
充填材の情報	OPC ｺﾝｸﾘｰﾄ 乾燥前	OPC ｺﾝｸﾘｰﾄ 100℃2w 乾燥	高強度高緻密 ｺﾝｸﾘｰﾄ 封緘養生 8 日材齢	高強度高緻密 ｺﾝｸﾘｰﾄ蒸気養生	
乾燥条件	乾燥前	100℃2w 乾燥	なし	なし	
自由水量(mass%)	3.61	0.49	3.78	4.46	
単位質量,1kGy あたりの H_2ガス量 (μmol/g/kGy)※1	0.0024	0.0007	0.0004※1	0.00007※1	0.00040※1
単位容積質量度 (kg/m^3)	2,318	2,245	2,430	2,430	
内部充填材の体積(m^3)	0.536	0.536	0.536	0.536	
内部充填材の重量(kg)	1,242	1,203	1,302	1,302	

※1：実験値

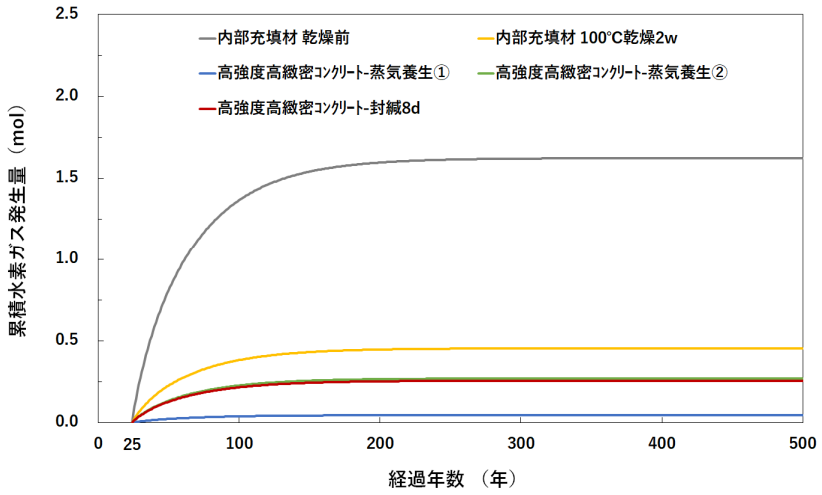


図 2.1-66　高強度高緻密コンクリートの累積水素ガス発生量

3)　廃棄体パッケージの内部充填材からの水素ガス発生量の評価

廃棄体パッケージ内の圧力を計算するための前提条件を以下に記す。

・対象とする廃棄体パッケージは、図 2.1-67 に示すように、金属容器内に充填材を設置しその中に廃棄体を収納する。廃棄体の上部には、PWHT 施工時の廃棄体への熱影響低減対策として断熱材を設置する。各材料の内部には空間は存在しないものとし、各材料間のすき間のみが空間となる（空間体積：0.257 m^3）。

・金属蓋で密閉される前の圧力は 1 気圧（0.101325 MPa）とする。

・発生した水素ガス分だけが圧力上昇に起因する。
・環境温度は 25℃一定とする。
・廃棄体パッケージ内の圧力は、理想気体の状態方程式を用いて算出する。

計算に用いた内部充填材の情報を表 2.1-19 に示す。計算した条件は、内部充填材の乾燥前、乾燥後、乾燥後吸湿の 3 ケースと高強度高緻密コンクリート 8 日間封緘養生の 1 ケースの計 4 ケースとした。内部充填材の単位重量、1kGy あたりの水素発生量は、前述の関係式から求めた推定値を使用し、高強度高緻密コンクリートの単位重量、1kGy あたりの水素発生量は、実験値を用いた。

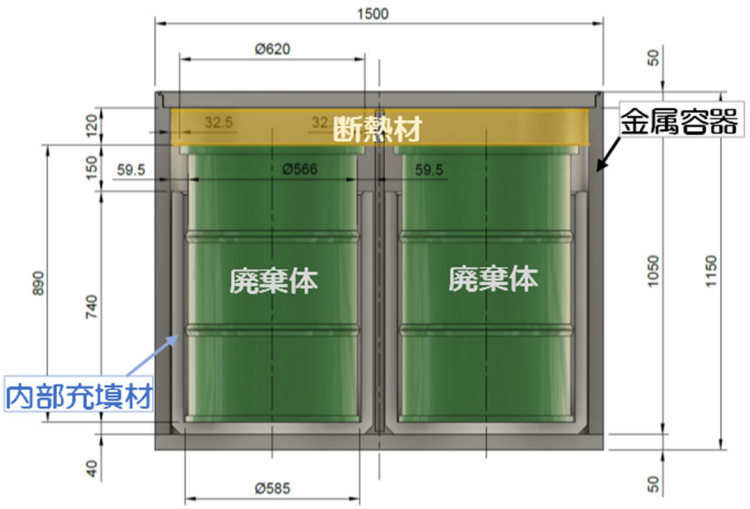


図 2.1-67　廃棄体パッケージの概略図

表 2.1-19　圧力計算に用いた内部充填材の情報

ケース	内部充填材			高強度高緻密 コンクリート 8d
	乾燥前	乾燥後	乾燥後吸湿	
充填材の情報	OPC コンクリート 実規模試験体 乾燥前 吸湿なし	OPC コンクリート 実規模試験体 100℃乾燥 2w 吸湿なし	OPC コンクリート 実規模試験体 100℃乾燥 2w RH80%で吸湿	高強度高緻密 コンクリート 封緘養生 8 日材齢
乾燥条件	乾燥なし	100℃乾燥 2w	100℃乾燥 2w 後、RH80%	乾燥なし
自由水量(mass%)	3.61	0.49	1.62	3.78
単位質量,1kGy あたりの H_2 ガス量(μmol/g/kGy)	0.0024	0.0007	0.0013	0.0004
内部充填材の体積(m^3)	0.536	0.536	0.536	0.536
空間体積(m^3)	0.257	0.257	0.257	0.257
封入前の廃棄体パッケージ内圧力（1atm）	0.101325 MPa	0.101325 MPa	0.101325 MPa	0.101325 MPa

内部充填材からの水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力推定値を図 2.1-68 に、50 年

後、100 年後、300 年後の圧力上昇値を表 2.1-24 に示す。

内部充填材／乾燥前のケースでは 300 年後で約 0.016MPa、乾燥後吸湿したケースでは約 0.008MPa の圧力上昇となった。吸湿を考慮したとしても、乾燥工程により脱水したすべての水分量が吸湿されるわけではないことから、乾燥工程を設けることは廃棄体パッケージの圧力上昇を抑制するためにも有効であることが分かる。高強度高緻密コンクリートの結果は、約 0.002MPa であり、圧力上昇値をさらに低く抑えられる結果となった。なお、圧力の計算は、発生した水素ガス量のみを考慮し、ボイル・シャルルの法則に基づいて算出した。

製作した実規模廃棄体パッケージの耐圧性に関しては、令和 2 年度に実施した弾塑性解析に基づき許容内圧を 1.5 MPa としている。そのため、ここでの計算結果から、内部充填材から発生する水素ガスによる容器内の圧力上昇への影響は極めて小さいことが示された。

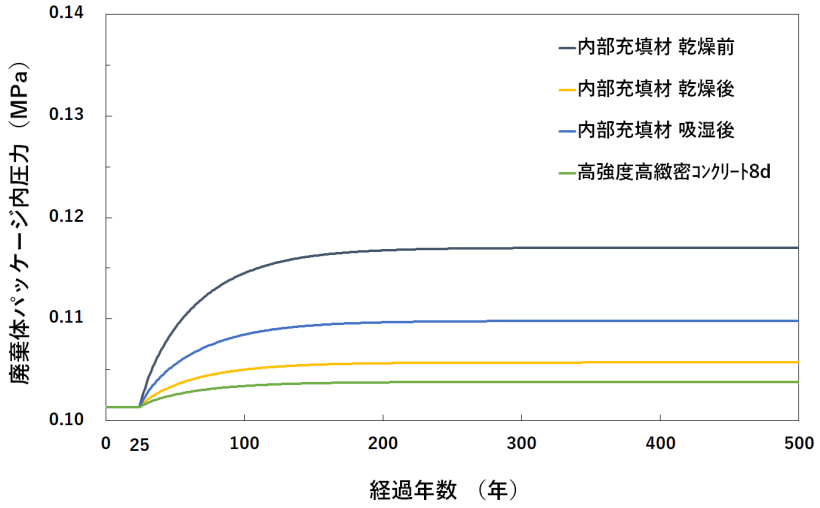


図 2.1-68　内部充填材からの水素ガス発生による廃棄体パッケージ内の圧力推定値

表 2.1-20　計算より算出した圧力推定値および圧力上昇値

ケース		内部充填材			高強度高緻密
		乾燥前	乾燥後	乾燥後吸湿	ｺﾝｸﾘｰﾄ 8d
密封前［24 年後］（MPa）		0.101325	0.101325	0.101325	0.101325
50 年後	圧力値（MPa）	0.109119	0.103508	0.105542	0.102558
	圧力上昇値（MPa）	0.008	0.002	0.004	0.001
100 年後	圧力値（MPa）	0.114485	0.105011	0.108445	0.103407
	圧力上昇値（MPa）	0.013	0.004	0.007	0.002
300 年後	圧力値（MPa）	0.116936	0.105697	0.109771	0.103795
	圧力上昇値（MPa）	0.016	0.004	0.008	0.002

4)　内部充填材からの水素ガス発生量に関する評価手法の構築

ここでは、廃棄体からの放射線エネルギーを内部充填材が吸収した場合の水素ガス発生量について、予測区間上限 95%の評価式を用いることにより、実験によるバラツキを考慮して評価した。

図 2.1-64 に示したように OPC を用いた材料であれば、内部充填材の自由水量に対し単位質

量、1kGy あたりの水素ガス発生量は、比較的相関の良好な 1 次回帰式が得られた。しかし、実験データはバラツキを含んでいることから、水素ガス発生を評価する場合は、安全側として考えた場合、信頼区間の上限 95%の回帰式を用いることが適切であると考えられる。この回帰線を基に 95%信頼区間を算出した結果を図 2.1-69 に、切片および傾きを表 2.1-21 に示す。

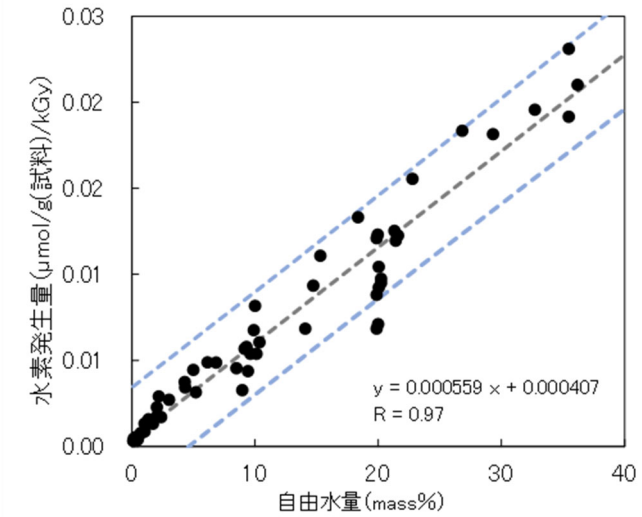


図 2.1-69　OPC を用いた試料の自由水量と単位質量,1kGy あたりの水素ガス発生量との関係

表 2.1-21　算出した 1 次回帰線の切片および傾き

	切片	傾き	相関係数
予測区間 下限 95%	-0.002555	0.000555	ー
データ	0.000407	0.000559	0.970
予測区間 上限 95%	0.003369	0.000563	ー

内部充填材の 100℃乾燥 2 週間、吸湿なしのケース及び内部充填材の 100℃乾燥 2 週間、RH80%吸湿のケースについて計算した結果を図 2.1 74 に示す。図中には、1 次回帰から求めた予測値及び信頼区間上限 95%から求めた予測値を記載した。

このように、OPC を用いて内部充填材を製作し、内部充填材に含まれる自由水量を決定できれば、内部充填材からの水素ガス発生量の評価が可能となる。その場合、実験のバラツキを考慮することが必要であり、ここでは、信頼区間上限 95%の評価式を用いて実験によるバラツキを考慮した。

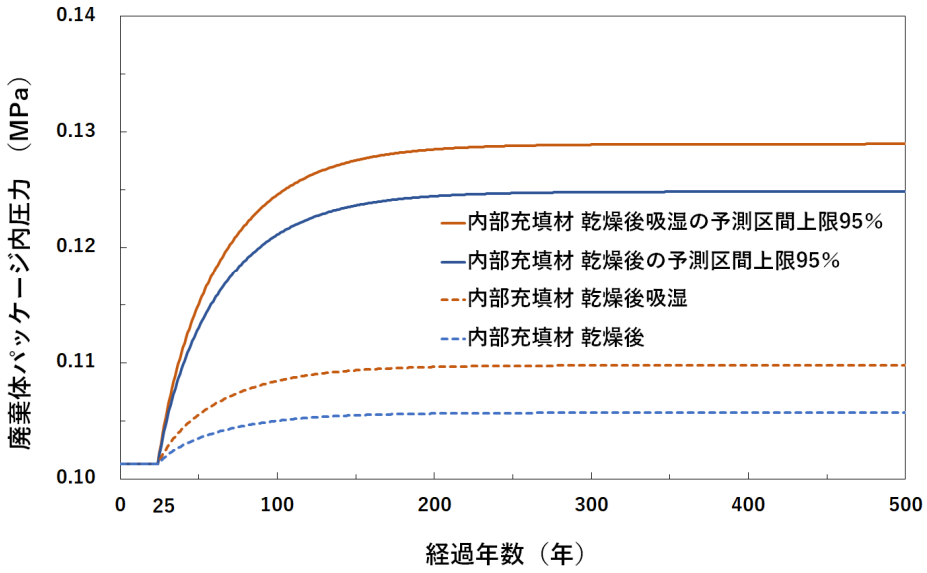


図 2.1-70　水素ガス発生量の評価結果

5)　内部充填材からの水素ガス発生量の評価方法のまとめ

廃棄体パッケージが閉鎖後 300 年程度の閉じ込め性能を維持するためには、放射性分解によって内部充填材から発生する水素ガス量を考慮して設計に反映することが重要となる。これまでの試験から、セメント系材料からの水素発生量は自由水量との相関があること、圧力が一定値に収束する兆候が認められず水素発生量の推定に圧力平衡を考慮する必要は無いと考えられること、などの知見が得られている。これらを踏まえ、自由水量と水素発生量の相関関係に基づく水素発生量の推定手法を構築した。

また、水素発生量低減策を講じることによる水素発生量及び圧力の低減効果の確認、吸湿及び温度環境による水素発生量が廃棄体パッケージ内の圧力上昇にどう影響するかの確認を目的とした計算を実施した。その結果、乾燥工程による自由水量の低減及び高強度高緻密コンクリートを使用することで、水素ガス発生量の低減効果が大きいこと、吸湿及び温度環境による水素発生量の増加はあるものの、廃棄体の種類及び廃棄体パッケージ内の空間容積によっては影響が極めて軽微であることなどを確認した。

なお、ここで構築した水素発生量の推定方法は、水の放射線分解により生成したのち内部充填材に閉じ込められている水素が数百年単位の時間の経過に伴い外部へ放出される可能性については考慮していない。そのため、結晶水からの水素発生を含め、長い期間が経過した後の水素発生量に関する知見の拡充が、残された課題として挙げられる。また、温度環境の影響についても限られた知見から推定しており、今後さらにデータを拡充して温度環境と水素発生量の関係を見出すことが、残された課題として挙げられる。

(3) 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価

1) 概要

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 0.3mm、腐食深さの不均一性を考慮した場合の最大腐食深さを 5.3mm 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。

そこで、蓋溶接部の腐食挙動やメカニズムについて、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に、溶接部の浸漬試験を実施し検討してきた。

令和 3 年度には、実規模廃棄体パッケージの製作確認試験が開始され、容器本体の鋼材及び蓋溶接方法がそれぞれ SM570、TIG 溶接を適用することとなった。そのため、製作性確認試験の容器の仕様に関する腐食データを取得するため、SM570 を使用した TIG 溶接部を有する試験片を作製し、令和 3 年度から令和 4 年度にかけて酸化性雰囲気による浸漬試験を開始した。

なお、本件は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構と公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センターとの共同研究として実施した「地層処分環境における金属材料溶接部の耐食性に関する研究」の成果をまとめたものである。

2) 酸化性雰囲気における浸漬試験

① 試験溶液

試験溶液は、pH＝8.5 程度の海水系水溶液と降水系水溶液とし、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^{-3}mol と NaHCO3 : 2.5×10^{-3}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 腐食試験片

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 32mm の鋼板（溶接構造用圧延鋼材（SM570））に V 溝開先を加工し、溶込み深さ 10mm 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 2.1-71 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、評価面である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 2.1-71　腐食試験片の切断位置

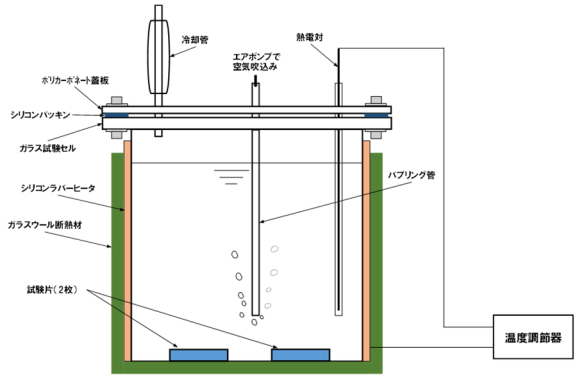
③ 浸漬試験

試験ケースを表 2.1-22 に示す。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追加した。

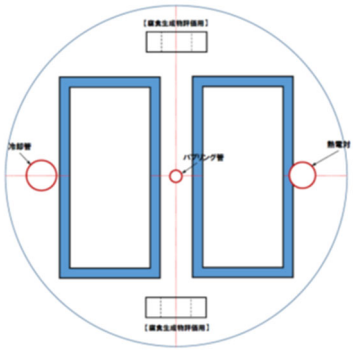
試験装置は図 2.1-72 に示すように、試験片の評価面を上にした状態で試験セルの底に配置した。これは製作確認試験で製作している実規模廃棄体パッケージ容器の蓋溶接部は蓋板上面にあることから、実際に定置された状態を想定して腐食生成物が蓋板上面に自然に堆積することを模擬している。

表 2.1-22 試験ケース

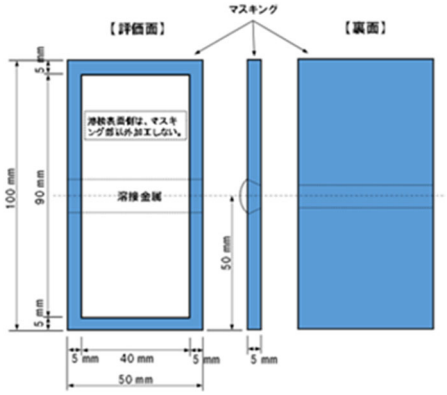
試験溶液	試験片	試験温度	試験期間	試料数
人工海水	SM570 TIG 溶接	80℃	90 日	・重量・三次元形状測定用×2 ・腐食生成物分析用×2
			180 日	
			360 日	
人工淡水			90 日	
			180 日	
			360 日	



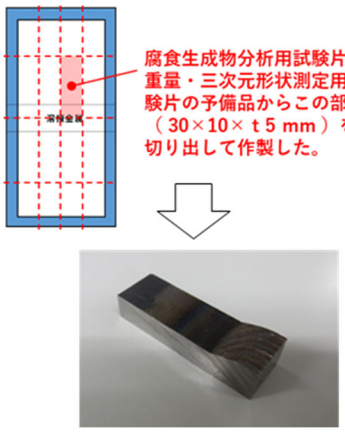
(a) 浸漬試験装置模式図



(b) セル内試験片配置（平面図）



(c) 重量・三次元形状測定用試験片



(d) 腐食生成物分析用試験片

図 2.1-72 浸漬試験装置と試験片

④ 試験結果

試験終了後、取り出した試験片の外観を図 2.1-73 に示す。

取り出した直後の試験片の人工海水については、外表面に粒子の粗い赤褐色の腐食生成物が堆積し、90 日及び 180 日の試験片は黒皮を除去した部位が分かるような縞模様を呈するが、360 日の試験片では縞模様はなく、全面的に減肉している様子が伺えた。

人工淡水については、浸漬期間に関係なく全体的に黒色や茶色のゲル状の腐食生成物に覆われ、180 日及び 360 日の試験片には角状に発達した腐食生成物が確認された。ゲル状の腐食生成物は、取り出したのち暫くすると脱水または酸化により外表面は硬化し、90 日及び 180 日の試験片では黄褐色を主体とした錆瘤となった、360 日の試験片では茶褐色を主体とした錆瘤になった。

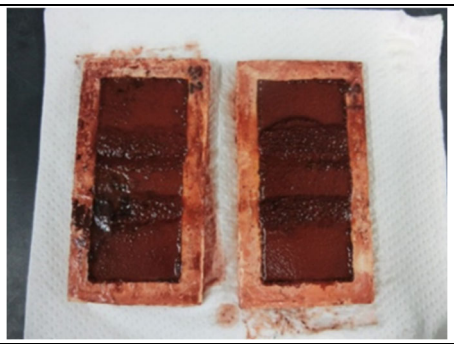
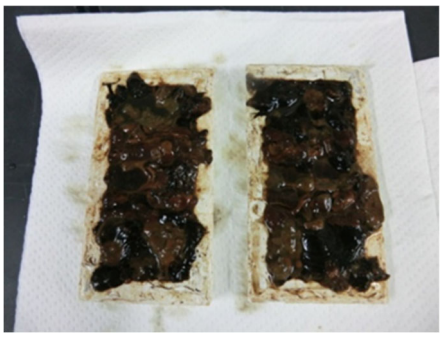
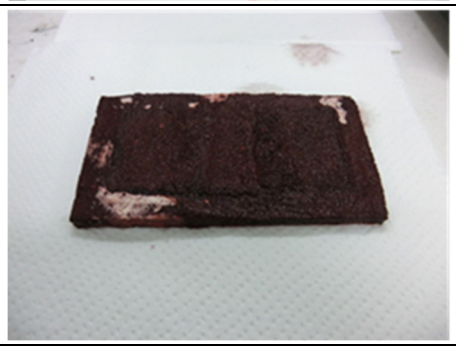
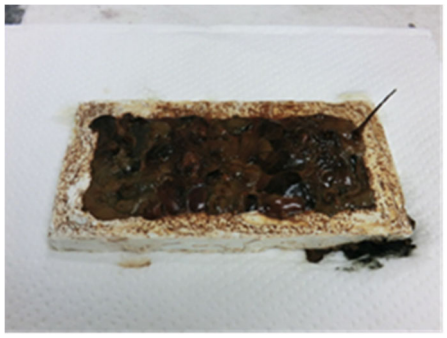
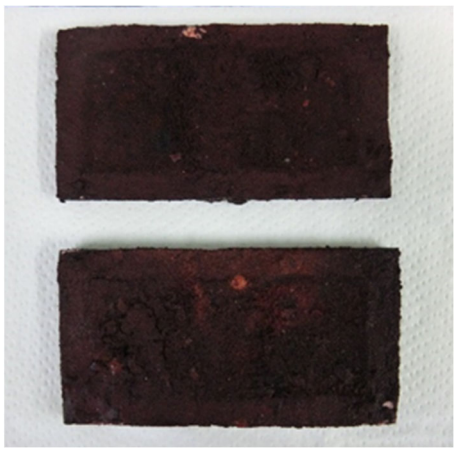
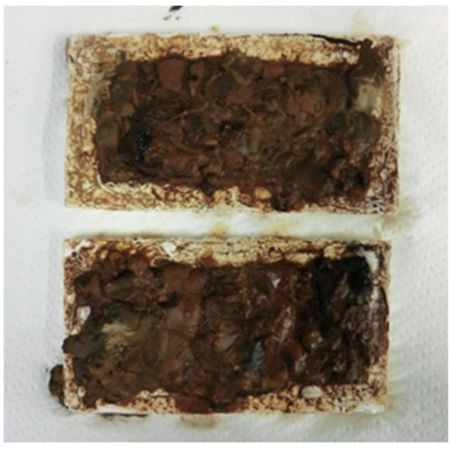
浸漬期間	人工海水	人工淡水
90 日		
180 日		
360 日		

図 2.1-73　取出し直後の試験片

取出し後の試験片は、水洗浄で洗い流せる腐食生成物やマスキングをナイロンブラシで除去したのち、5%塩酸＋0.3%インヒビター溶液による脱スケールを施した。脱スケールの時間は、人工海水の試験片は 15 分、人工淡水の試験片は腐食生成物が融着していたため 15 分+5 分で実施

した。脱スケール後の試験片の外観を図 2.1-74 に示す。

人工海水については、180 日までは比較的に均一な全面腐食を呈していたが、360 日では均一な全面腐食の進展に加え局部腐食が発生していた。人工淡水については、180 日までに熱影響部のあたりに溶接線に沿った腐食溝が、母材部には腐食孔が発生し、360 日ではさらに進展していた。

人工海水と人工淡水の 360 日試験片について、三次元形状測定による浸漬前と浸漬後（脱スケール後）の形状プロファイルの比較を図 2.1-75 及び図 2.1-76 に示す。腐食溝は深さ方向に傾斜になっていたため、変位センサのレーザが最深部まで到達しなかったが、少なくとも、180 日までには人工淡水では深さ 1 mm 程に達する腐食溝や腐食孔が発生し、360 日までには人工海水、人工淡水ともに深さ 2 mm 程に達する腐食溝や腐食孔が発生していた。

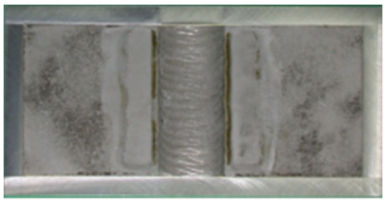
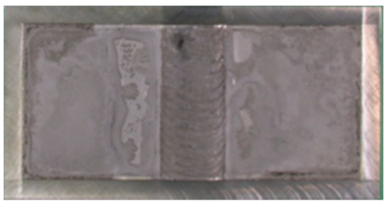
浸漬期間	人工海水	人工淡水
90 日		
180 日		
360 日		

図 2.1-74　脱スケール後の試験片外観

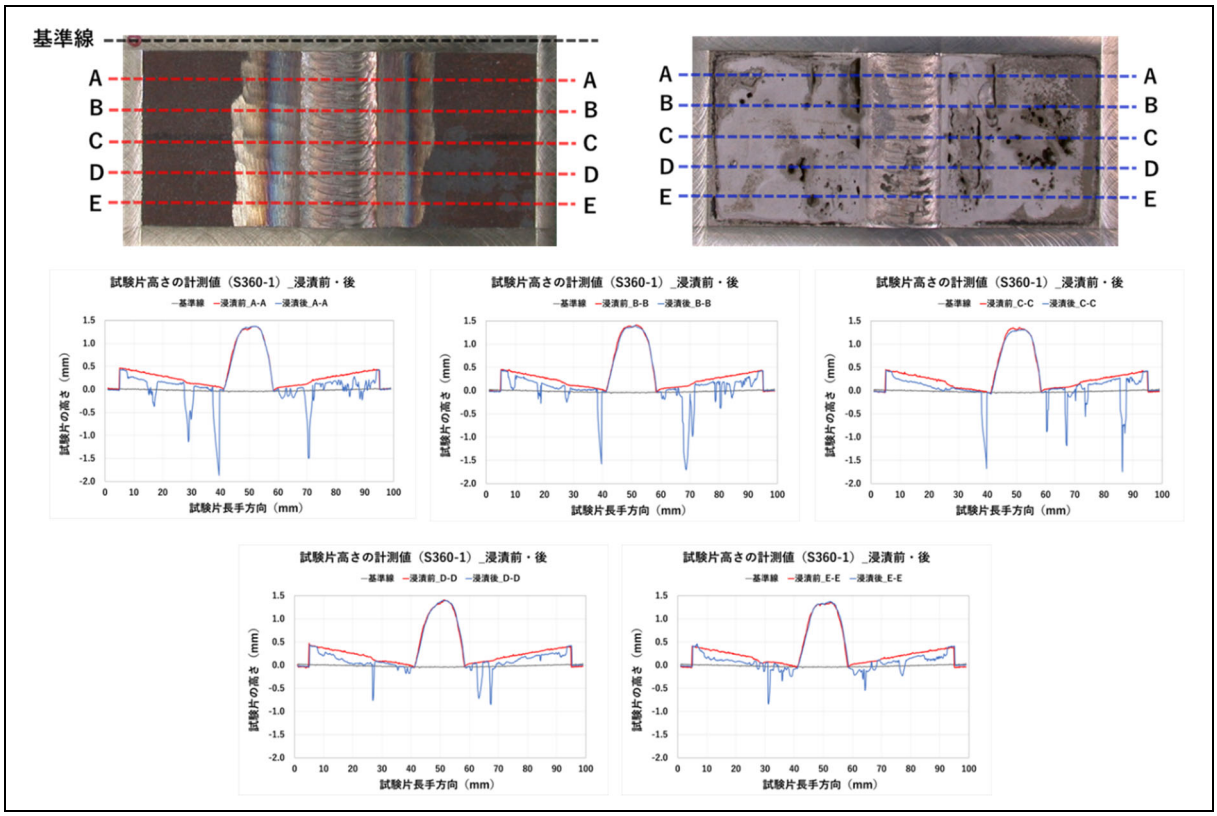


図 2.1-75　360 日浸漬試験片の形状プロファイル（人工海水）

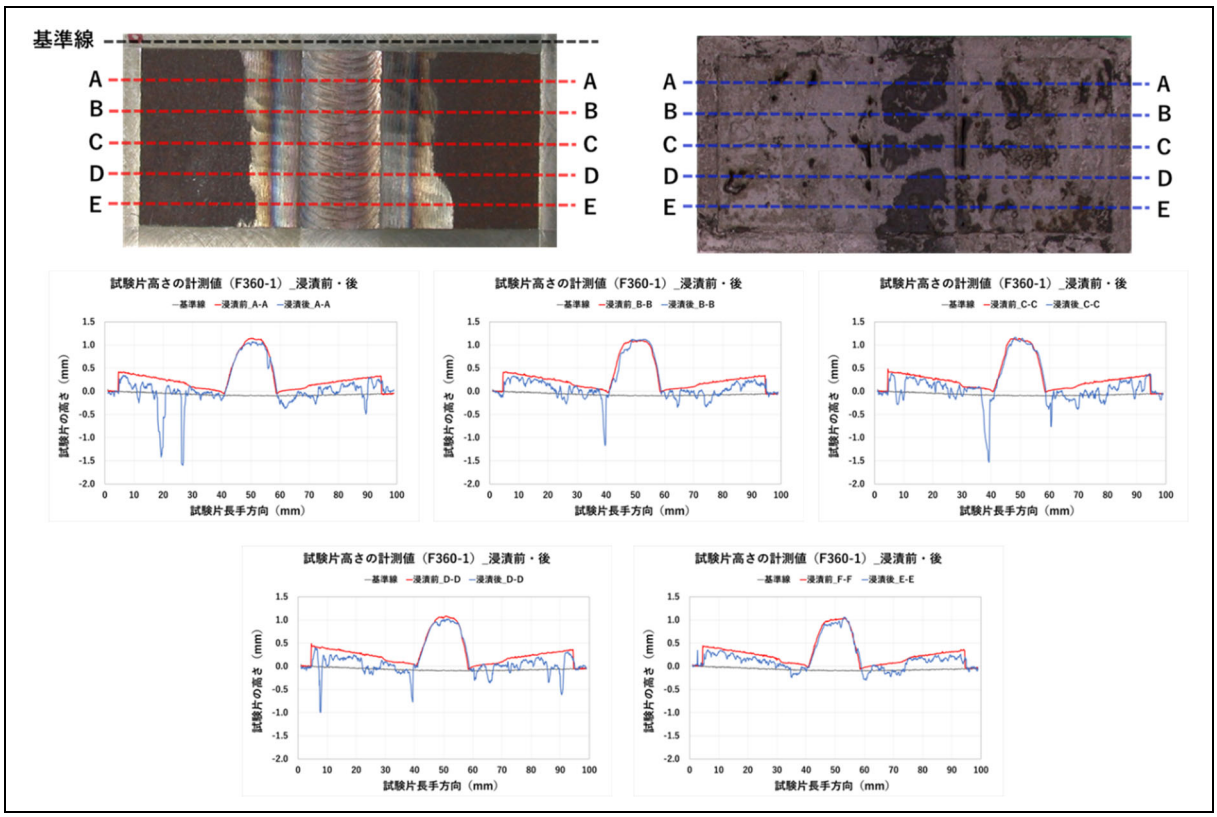


図 2.1-76　360 日浸漬試験片の形状プロファイル（人工淡水）

浸漬前と浸漬後の重量測定結果から求めた減肉量を表 2.1-23 に示す。また、試験開始から終了までの試験期間中の温度と pH の経時変化を図 2.1-77 に示す。90 日までは人工海水、人工淡水ともに減肉量のバラツキは小さいが、人工海水では 360 日で、人工淡水では 180 日でそれぞれラツキが大きくなっていた。人工海水については、通常、海水環境同様に炭素鋼は均一腐食を受けるが、今回の試験結果では、360 日で人工淡水と同様の局部的な腐食溝や腐食孔が発生していた。この要因として、試験期間中、浸漬溶液の pH が一定ではなく、浸漬初期から急激に低下したことで腐食が促進され、浸漬期間 180 日までは均一な全面腐食を呈していたものの、浸漬期間 360 日までに、ある一定量の腐食生成物が堆積したことで局部腐食が誘発され、減肉量のバラツキの差が生じたことが考えられる。

表 2.1-23　令和 4 年度に取り出した試験片の減肉量

浸漬溶液	平均減肉量 [mm]					
	90 日		180 日		360 日	
	減肉量	平均	減肉量	平均	減肉量	平均
人工海水	0.037	0.036	0.088	0.085	0.161	0.146
	0.036		0.082		0.132	
人工淡水	0.126	0.126	0.129	0.150	0.235	0.246
	0.127		0.170		0.258	

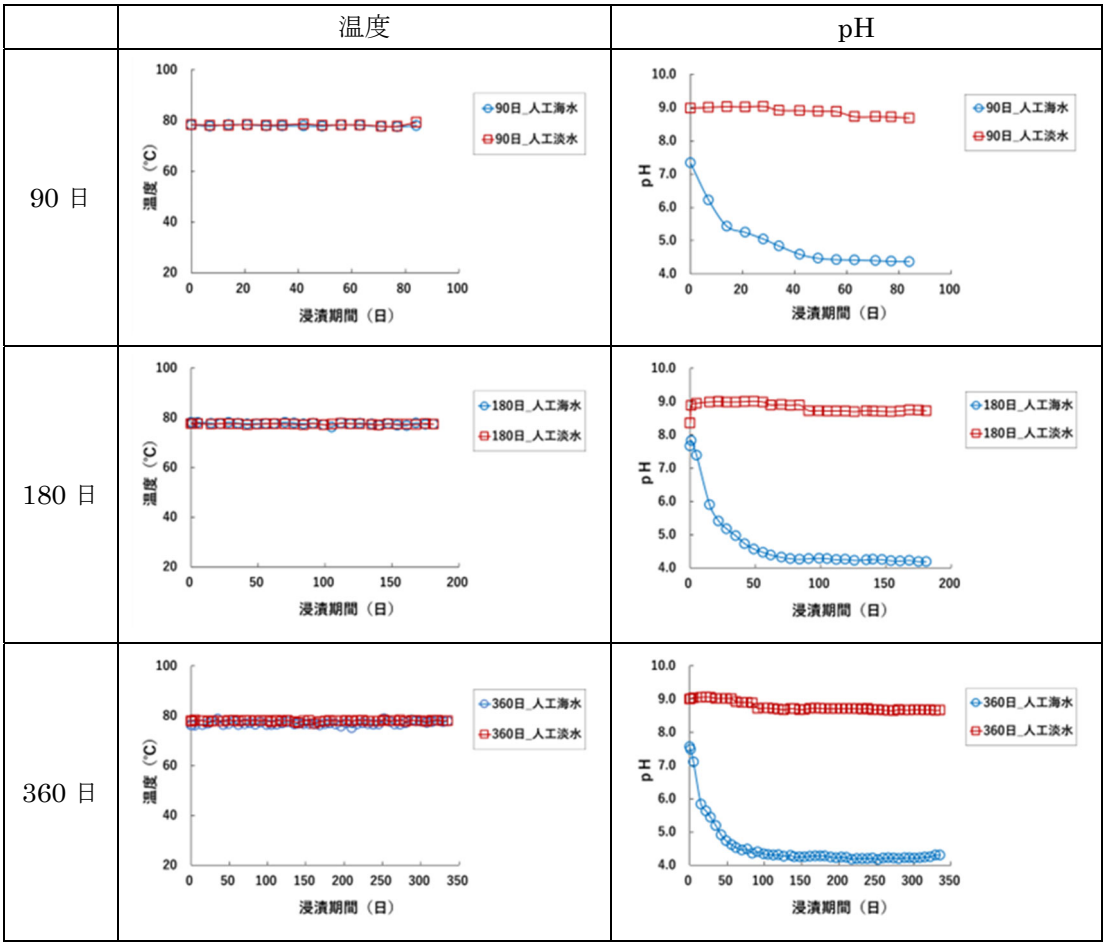


図 2.1-77　360 試験期間中の温度と pH の経時変化

3) 腐食生成物の分析

腐食試験において腐食生成物の同定は、今後、腐食現象の理解や腐食メカニズムを推測するにあたり有益なデータとなる。そのため、腐食生成物分析用の試験片は、樹脂で包埋し研磨により断面試料を作製し、顕微ラマン分光分析を実施した。

① 分析装置及び分析条件

分析装置及び分析条件を以下に記す。

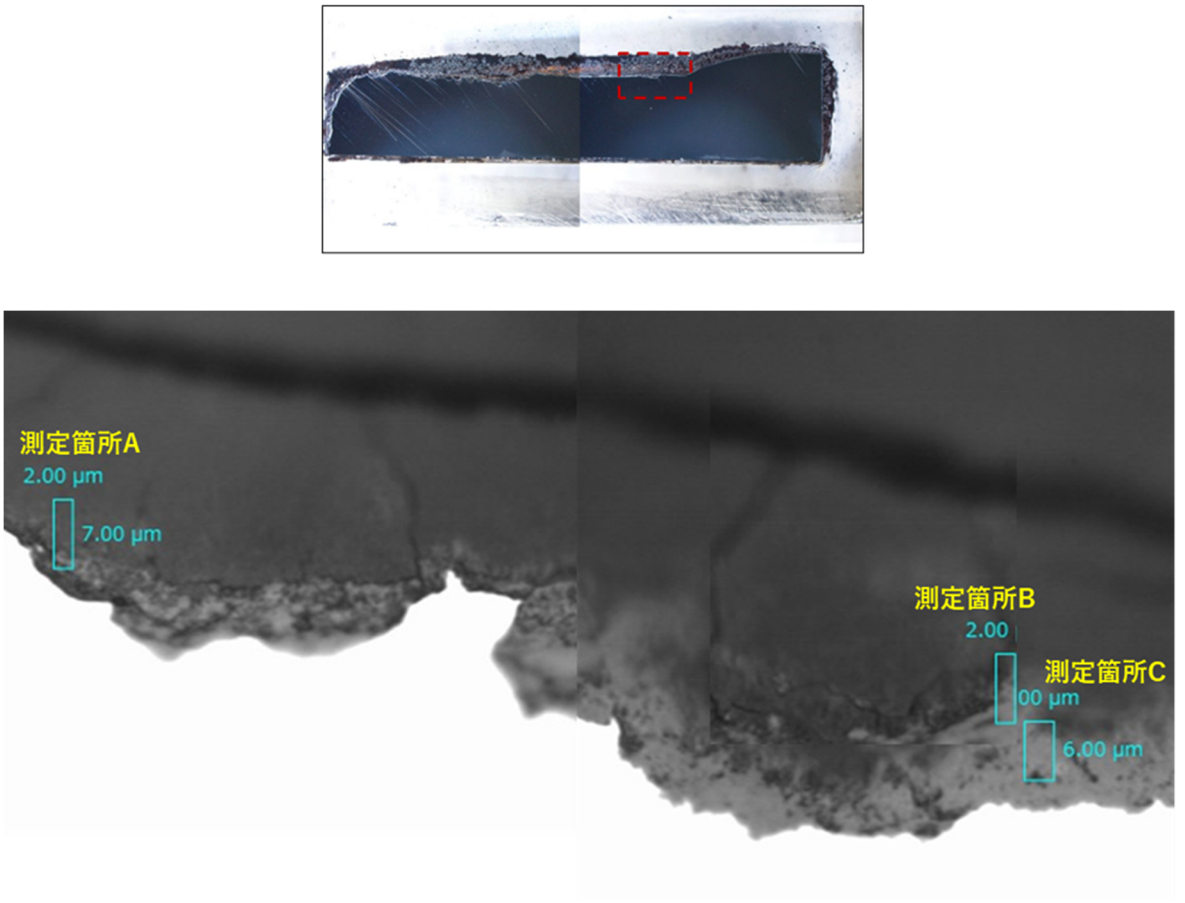
マッピング測定は、試験片の熱影響部に該当する部位の金属と腐食生成物の界面付近から測定ポイントを数か所選定し、1μm 角毎にスペクトルデータを取得した。

・顕微ラマン分光装置 ： ナノフォトン製　RAMANtouch　VIS-ICS-S
・レーザ波長 ： 532nm
・対物レンズ ： x100
・回折格子 ： 600gr/mm
・スリット幅 ： 50μm

② 分析結果

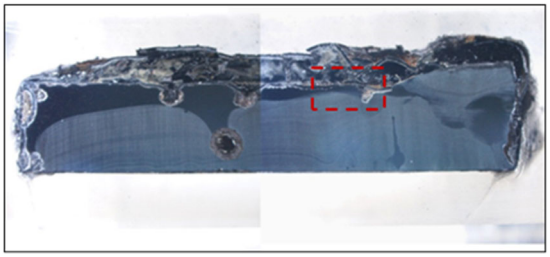
人工海水／360 日浸漬と人工淡水／360 日浸漬のラマンマッピング測定結果を、図 2.1-78 及び図 2.1-79 にそれぞれ示す。

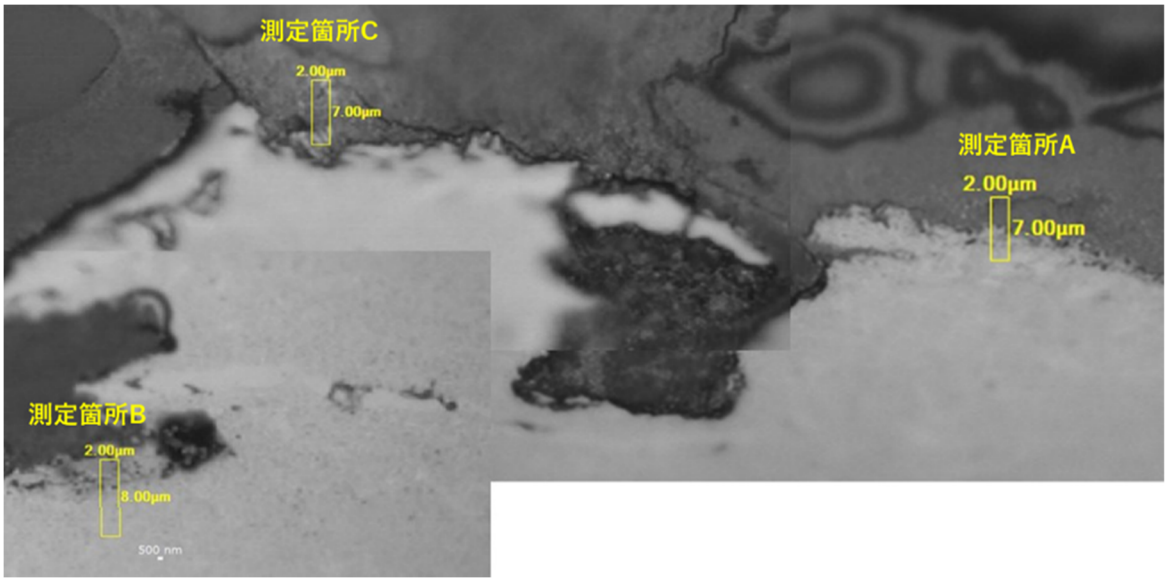
人工海水の試験片では、鋼材の境界に薄い Fe_3O_4 の層があった。一方、人工淡水の試験片も同様に、鋼材の境界に Fe_3O_4 の層があるが、その上部には一部、γ-Fe_2O_3 及び炭酸鉄の層が存在していた。

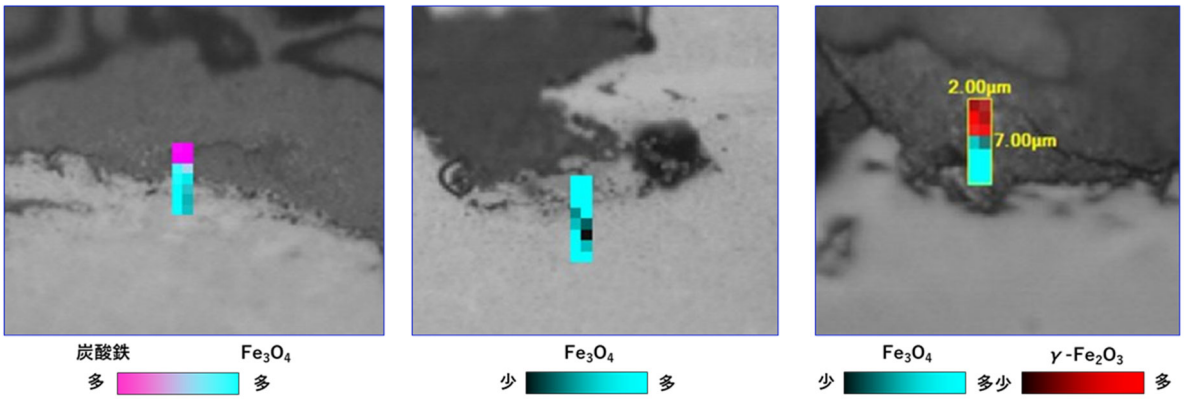


(a) 測定箇所 A　　(b) 測定箇所 B　　(c) 測定箇所 C

図 2.1-78　人工海水／360 日浸漬のラマンマッピング測定結果







(a) 測定箇所 A　　(b) 測定箇所 B　　(c) 測定箇所 C

図 2.1-79　人工淡水／360 日浸漬のラマンマッピング測定結果

4) 溶接部の腐食挙動評価

平成 20 年度に今回の浸漬試験と同条件で実施されたオーバーパックの腐食試験の結果を図 2.1-80 に示す。なお、比較のため今回の試験結果を赤字でプロットした。

両者を比較すると、人工海水の条件では今回の試験結果は概ね同程度と評価できるが、人工淡水の条件では、今回の結果は平成 20 年度の試験結果を上回った。

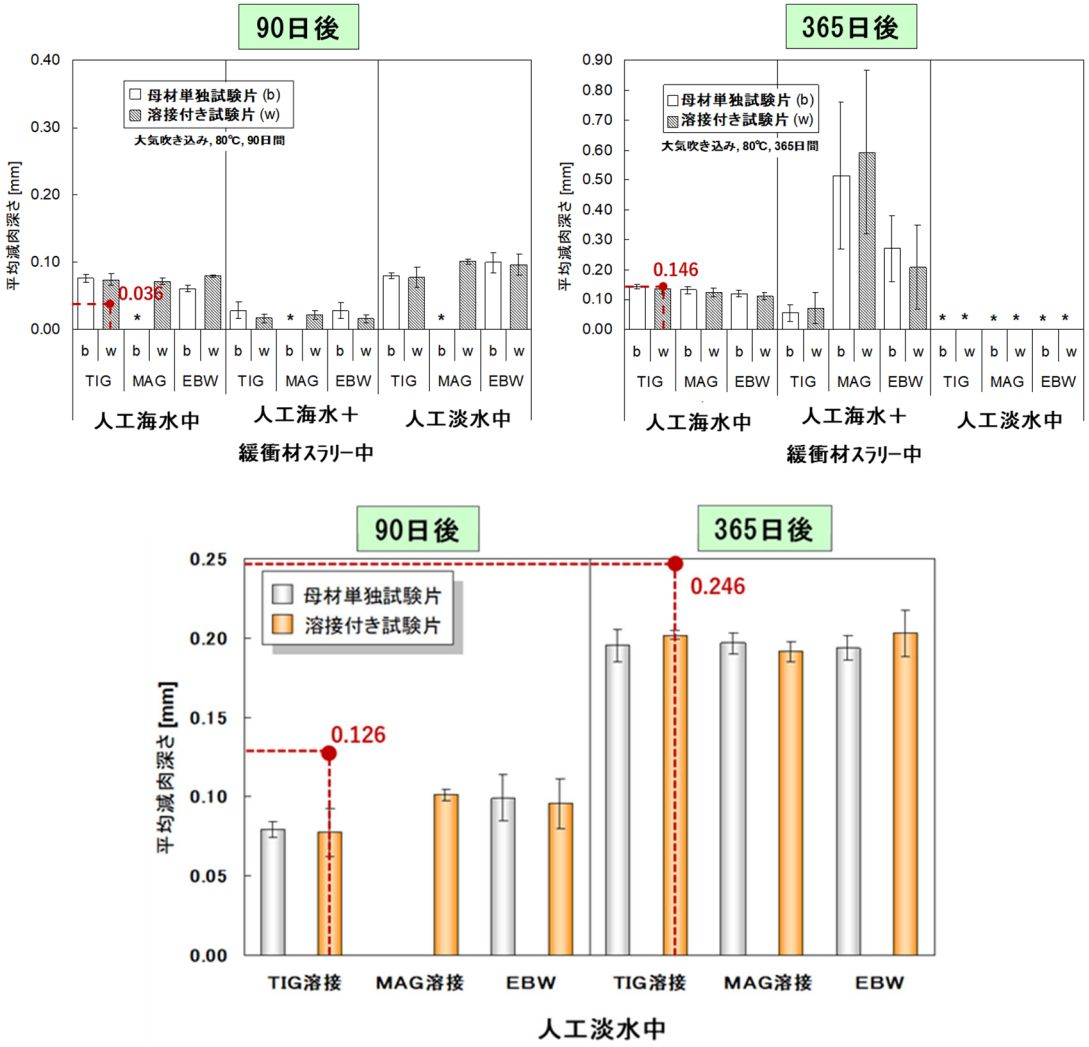


図 2.1-80　平成 20 年度の酸化性雰囲気における全面腐食試験結果
（平成 20 年度 第 3 回オーバーパック溶接品質評価技術検討委員会」委員会資料より抜粋）

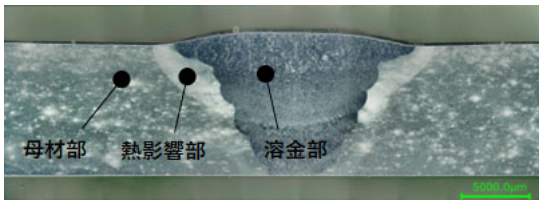
平成 20 年度の試験と今回の試験では、以下の相違点がある。

- 試験片の母材及び溶加材の材質
- 表面性状
- 定置方法

試験片の母材及び溶加材の材質については、平成 20 年度の試験片は、母材に SF340A、溶加材に YGT50 で製作され、今回の試験片は、母材に SM570TMC、溶加材に TG-S60A で製作している。母材及び溶加材の耐食性に係る化学成分を比較すると、平成 20 年度の試験片で用いた材料

には、母材、溶加材ともにニッケル（Ni）は添加されていない。一方、今回の試験片に用いた材料には両方とも Ni が添加されているが、母材と溶加材の添加量の差が大きい。そこで、今回の試験片の残材を用いて溶接部の断面試料を作製し、EPMA 分析を実施した。

図 2.1-81 に示すように、溶接部の溶金部、熱影響部、母材部に対してそれぞれ定性分析したところ、クロム（Cr）及び銅（Cu）はそれほど大きな差はないが、Ni に関しては、中間の熱影響部が溶金部より多く、母材部に対し顕著な差があることを確認した。このことから、溶接線に沿って発生した腐食溝や腐食孔がこの熱影響部と母材部の境界近傍に集中し、熱影響部の断面のように深さ方向に弧を描いていたことに関係性があると考えられる。



母材部

Element	Mass(%)	Atom(%)
C	1.135	5.003
O	0.392	1.298
Si	0.292	0.551
P	0.084	0.144
S	0.050	0.083
Cr	0.327	0.333
Mn	1.795	1.730
Fe	95.296	90.350
Ni	0.114	0.103
Cu	0.437	0.365
Mo	0.076	0.042
Total	100	100

熱影響部

Element	Mass(%)	Atom(%)
C	1.864	7.985
O	0.710	2.284
Si	0.285	0.522
P	0.102	0.170
S	0.123	0.197
Cr	0.197	0.194
Mn	1.666	1.559
Fe	92.471	85.149
Ni	1.155	1.012
Cu	0.596	0.482
Mo	0.831	0.446
Total	100	100

溶金部

Element	Mass(%)	Atom(%)
C	1.652	7.149
O	0.493	1.603
Si	0.343	0.635
P	0.093	0.156
S	0.078	0.128
Cr	0.144	0.144
Mn	1.728	1.636
Fe	93.341	86.902
Ni	1.001	0.886
Cu	0.543	0.445
Mo	0.583	0.316
Total	100	100

Standardless ZAF法による半定量分析

図 2.1-81　溶接部の EPMA 定性分析の結果

表面性状については、平成 20 年度の試験片は表面を研磨処理しているが、今回の試験片は、母材表面に圧延時の酸化被膜（黒皮）を有したまま、溶接に影響する範囲のみ開先加工時に黒皮を研削している。そのため、試験片上には黒皮部、黒皮除去部、溶接金属部と異なる表面性状があることになる。特に黒皮部においては、570℃以上の加熱で下から順に FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3 の三層構造を形成するが、酸化時の体積増加や加工時の張力により微細なクラックが存在する。また、一般に海水中の黒皮の自然電位は、銅に近いことが知られ、浸漬した場合には、このクラックにより素地とのガルバニック腐食を誘発する。

定置方法については、平成 20 年度の試験片は試験セル内に縦置きに浸漬しているが、今回の試験片は試験セル内に平置きにしている。縦置きの場合、腐食生成物は試験セルの底に垂れ落ちるため、今回の試験では、自然に堆積させることを目的に平置きとした。腐食生成物の自然堆積による腐食の進展については、いわゆる堆積物下腐食（under deposit corrosion、UDC）として、主にパイプラインにおける腐食で問題になっている。腐食生成物の混合層が鋼の表面に堆積することで、表面全体に電位差をもたらす可能性が高く、その場合、局所的な腐食を促進するとされている。

以上のように、今回の試験と平成 20 年度の試験ではこのような影響によって、腐食挙動に差が生じたと推測する。

また、今回の人工淡水／360 日浸漬の試験片では、図 2.1-82 に示すように、マグネタイト（Fe_3O_4）の存在層の上に炭酸鉄の存在層が確認された。この部位を代表するラマンスペクトルを見ると、シデライト（$FeCO_3$）よりはややチュカノバイト（$Fe_2(OH)_2CO_3$）に近い。

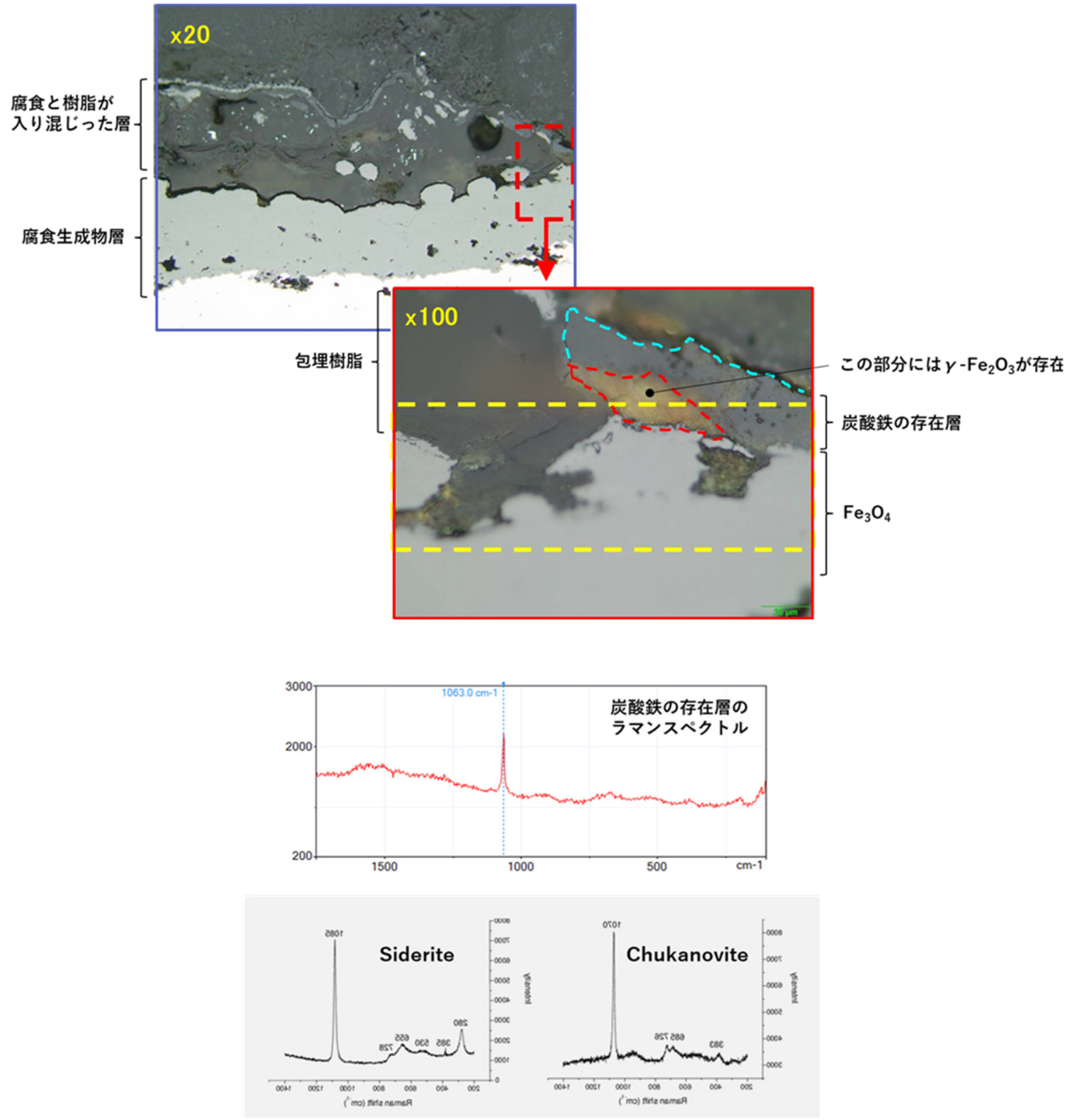


図 2.1-82　人工淡水／360 日浸漬試験片の断面構造分布

通常、チュカノバイトは以下の反応で生成され、

$$2Fe^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3$$

さらに、シデライトへの変換またはシデライトからの変換は次の反応となる。

$$Fe_2(OH)_2CO_3(s) + 7Fe^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$2FeCO_3(s) + 7Fe^{2+}(aq) + 2OH^{-}(\mathrm{aq})$$

パイプラインなどでは、腐食プロセス中にシデライトに変換されることで耐食層として期待されるが、チュカノバイトとシデライトの混合層が堆積物下に形成された場合には、局部的な腐食を促進するという報告もあるため、留意点として挙げた。

5) 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価のまとめ

今回の浸漬試験の結果から、酸化性雰囲気下での溶接部の腐食挙動は、人工海水及び人工淡水ともに、ある一定の浸漬期間を経ると腐食溝や腐食孔が点在し、その深さは 1 年間の浸漬で 2mm 程にも達することを確認した。

また、今回のような実際の状態を模擬した試験片による溶接部の腐食挙動は、過去の研究でも前例がないため有益なデータを得た。ただし、今後の課題として、腐食溝の深さ方向の進展についてもう少し長期の挙動を確認する必要があり、また、その対策についても検討する必要がある。

2.1.4 まとめと今後の課題

(1) 成果のまとめ

令和 4 年度は、溶接方法、非破壊検査方法、PWHT 施工などの技術的課題について令和 3 年度までに検討した結果を踏まえて、実規模廃棄体パッケージの製作性確認試験を実施した。

各工程において、施工方法の適用性及び製作性について実証的に確認し、今後に活用するための留意点や改善点を抽出した。遠隔施工性については、装置の開発までは着手しなかったが、遠隔を想定して手作業で施工することで、実際に遠隔で操作する場合の装置に求められる機能や設備的な問題点が明確になった。このように、角型形状の容器を製作するうえで重要となるポイントは、今回の製作性確認試験で押さえることができ、廃棄体パッケージの製作技術の向上に反映できる成果を得た。

内部充填材については、乾燥処理により自由水を低減することで、水素ガス発生の抑制効果が大きいことを確認した。また、乾燥処理後の吸湿により水分が増加した場合でも、乾燥前の水分量に戻ることはなく、乾燥処理工程が水素ガス発生の低減処置として有効であることを実証した。また、廃棄体パッケージの設計と連携した内部充填材の製作フローを示し、内部充填材から発生する水素ガスを見積もることで、数百年後の容器内の圧力変化を評価することが可能になった。このフローに沿って製作確認試験で製作した内部充填材を対象に水素ガス発生量を見積り、500 年後においても密閉された容器内の圧力上昇には、ほぼ影響しないことを確認した。このように、懸念事項であった内部充填材からの水素発生を評価できるようになったことで、容器形状や容器内部のレイアウトなど廃棄体パッケージの設計自由度が広がり、結果的に、廃棄体パッケージの製作技術の工学的成立性や安全性の向上に反映できる成果となった。

廃棄体パッケージ容器溶接部の耐食性については、溶接断面の試験片による腐食データから、多層盛溶接においては、溶接上面と溶接断面のどちらの面が環境に露出するかにより、腐食挙動に異方性が表れる可能性があることを確認した。また、黒皮付きの試験片による腐食データから、廃棄体パッケージが定置後に酸化性雰囲気下に置かれた場合の蓋溶接部に起こり得る腐食挙動を把握した。

(2) 今後の課題

今後の課題としては、このフェーズでは検討しなかった以下の項目が挙げられる。

- 廃棄体への熱影響により溶接後熱処理が施工できない場合の SCC 対策技術の検討
- 落下解析・落下試験による落下事象に対する安全性評価
- 耐圧試験（水圧による内圧試験）による閉鎖後を想定した閉じ込め性能の確認
- 廃棄体パッケージの詳細部の形状の最適化（把持機構、内容物の固縛方法など）

参考文献

秋田宏，藤原忠司，尾坂芳夫，モルタルの乾燥・吸湿・吸水過程における水分移動，土木学会論文報告集，Vol.420, pp.61-69，1990.

CHEN, Ri, et al. Formation of chukanovite in simulated groundwater containing. Environmental technology, 2016, 37.21: 2786-2792.

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.

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.

土木学会コンクリート委員会コンクリート標準示方書改訂小委員会, 2017 年制定コンクリート標準示方書［施工編］, 2018 年 3 月

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ー, FEPC TRU-TR2-2005-02, JNC TY1400 2005-013, 2005.

Farhataziz, Rodgers, M. A. J., Radiation chemistry-principles and applications, VCH Publishers, pp.314, 1987.

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・処分技術高度化開発報告書, 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，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, 2022.

J.M. Burgh, S. J. Foster “Influence of temperature on water vapour sorption isotherms and kinetics of hardened cement paste and concrete” Cement and Concrete Research, Vol.92, pp.37-55, 2017.

JOSHI, Gaurav Ravindra. Elucidating Sweet Corrosion Scales. 2015.

国立研究開発法人 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.

熊谷 純, 堀之内 克好, 根岸 久美, 井田 雅也, 無機水和物・水酸化物の放射線分解水素分子生成収率　物理吸着水と遷移金属イオンの影響, 日本原子力学会 2021 春の年会予稿集, 1I05, 2021.

熊谷　純, 細見 奎輔, 長谷川 晋也, 根岸 久美, 井田 雅也, セメント構成結晶の放射線分解水素生成収率　照射温度の影響, 日本原子力学会 2022 年秋の大会予稿集, 3C10, 2022.

Lewis, M. A. and Warren, D. W., Gas generation from the irradiation of mortar, U.S. Department of Energy, CONF-890488, 1989.
三上、鈴木、夏井、高久、郡：穿孔法による残留応力測定技術の検証試験、IHI 技報、Vol.58、No.3 (2018)、26-37.
National Institute of Standards and Technology, Temperature Dependent Material Modeling for Structural Steels: Formulation and Application, NIST Technical Note 1907
日本機械学会，発電用原子力設備規格 設計・建設規格 事例規格 弾塑性有限要素解析を用いたクラス 1 容器に対する強度評価の代替規定, JSME S NA-CC-005, 2008.
日本機械学会，発電用原子力設備規格維持規格, JSME S NA1-2016, 2016.
日本機械学会，発電用原子力設備規格　溶接規格 2016 年版（2018 年追補まで含む）, JSME S NB1-2016（2018 年追補まで含む）, 2018.
日本産業規格，溶接後熱処理方法, JIS Z 3700:2009.
Noshita, K., Nishi, T. and Matsuda, M., Generation mechanism of hydrogen gas from hardened cement paste by gamma-irradiation, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xviii, Pts 1 and 2, Vol.353, pp.921-928, 1995.
PANDARINATHAN, Vedapriya; LEPKOVÁ, Kateřina; VAN BRONSWIJK, Wilhelm. Chukanovite (Fe2 (OH) 2CO3) identified as a corrosion product at sand-deposited carbon steel in CO2-saturated brine. Corrosion Science, 2014, 85: 26-32.
PNNL, Data Mining Analysis and Modeling Cell Compendium of Material Composition Data for Radiation Transport Modeling, 200-DMAMC-128170 PNNL-15870, Rev.2, 2021.
Sato, T., Iwamoto, Y., Hashimoto, S., Ogawa, T., Furuta, T., Abe, S., Kai, T., Pi-En Tsai, P., Matsuda, N., Iwase, H., Shigyo, N., Sihver, L. and Niita, K., Features of Particle and Heavy Ion Transport code System (PHITS) version 3.02, Journal of Nuclear Science and Technology, 55(5-6), pp684-690, 2018.
佐々木謙二，岡野耕大，片山強，原田哲夫，蒸気養生を模擬した温度履歴を与えたコンクリートの水分逸散性状と緻密性評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.34, No.1, pp.1540-1545 ，2012.
Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B. (ed.), A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, Boca Raton: Crc Press, 2016.
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.

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おける最大被ばく線量が約 2 μSv/y と、安全性の目安として設定された 10 μSv/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 μSv/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 10 μSv/y を上回る場合があることが分かっている（**図 2.2-1**）。

その他のアニ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、アニ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。

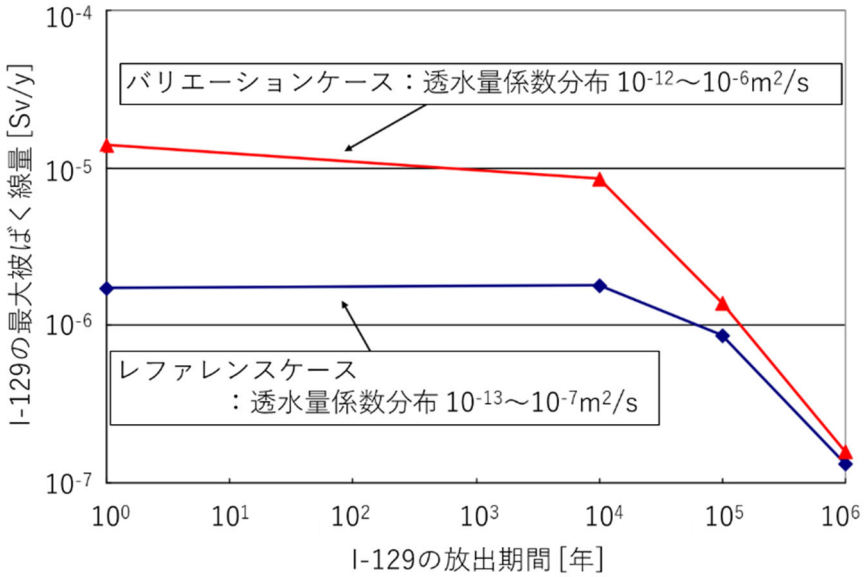


図 2.2-1　I-129 の最大被ばく線量と浸出期間の関係
（原環センター, 2007）

これらのうち、I-129 については、その多くが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を進めている（Idemitsu and Sakuragi, 2015; 原環センター, 2020）。

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、その他のアニ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とることが困難であるため、人工バリアにおける移行遅延効果を持たせて地質媒体の移行遅延効果を補う観点から、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 10 μ Sv/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）。

ヨ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、及び固化体製造にお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。

表 2.2-1　ヨウ素固定化技術への要求

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（放出期間 10 万年）	地質媒体の透水性が高い場合でもレファ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きること	
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が十分小さい（固化体への捕集率 95%以上）	ヨウ素固定化処理の工程で 5%以上のヨウ素を含む 2 次廃棄物が発生すると、最大線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済性	

(2) 陰イオン吸着材への要求

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、その全てに対して代替固化の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

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)が式（2.2-1）で示されることを示している。

$$NL(I) = k\sqrt{t} \qquad \cdots\cdots (2.2\text{-}1)$$

ここで t は浸漬期間、k は比例定数である。この式の形態と、浸漬液の浸透によって AgI が分解した領域（後述）の進展挙動とから、ヨウ素の放出が拡散挙動によるものと判断し、放出挙動をモデル化した。

令和 4 年度は、表 2.2-2 に示す条件での浸漬試験を表 2.2-3 に示す方法で継続し、液性の異なる各試験体の長期浸漬試験結果に基づいて、pH、HS^-濃度、Ca の共存などによるヨウ素の放出挙動の変化を令和 3 年度に提案したヨウ素放出の予測式に適用する方法について検討した。

セメント間隙水からのカルシウムの供給を模擬した Ca 共存系 （試料 15-2）の浸漬試験の結果を図 2.2-2 に示す。比較のために示した試料 9-1（NaOH で pH を調整した浸漬試験）の結果と比較して、Ca の共存によってヨウ素の放出が抑制されていること、ならびに、いずれの試験においても、ヨウ素の放出が上述の式 2.2-1 に従うことが示された。

(2) HIP 固化体のヨウ素放出挙動モデルの地下水組成への対応

令和 3 年度までの検討によって、HIP 固化体からの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、図 2.2-3 に示す固化体内部のヨウ素の濃度分布に基づいて、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。

表 2.2-2　浸漬試験条件の一覧

試験番号	狙い	液性	固化体	浸漬期間 (d)	状況
12-1	代表的な地下水環境下での挙動把握	純水	アルミナ 90%	2,493 *1	終了
12-4		ベントナイト平衡水		2,254 *1	終了
15-2	高 pH、高 HS^-環境下、Ca 共存効果の確認	pH 12.5（NaOH + $CaCl_2$） $[HS^-] = 3\times10^{-3}$ M	アルミナ 90%	1,939 *1	終了
16-1	ジルコニウム HIP 固化体の試験	pH 12.5（NaOH） $[HS^-] = 3\times10^{-3}$ M	Zr/模擬廃銀吸着材 95/5	387 *2	終了

*1 2022 年 9 月 30 日に終了。その時点の経過日数を示す。

*2 2022 年 12 月 28 日にサンプリングを終了。その時点の経過日数を示す。

表 2.2-3　浸漬試験方法と分析項目

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_2 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

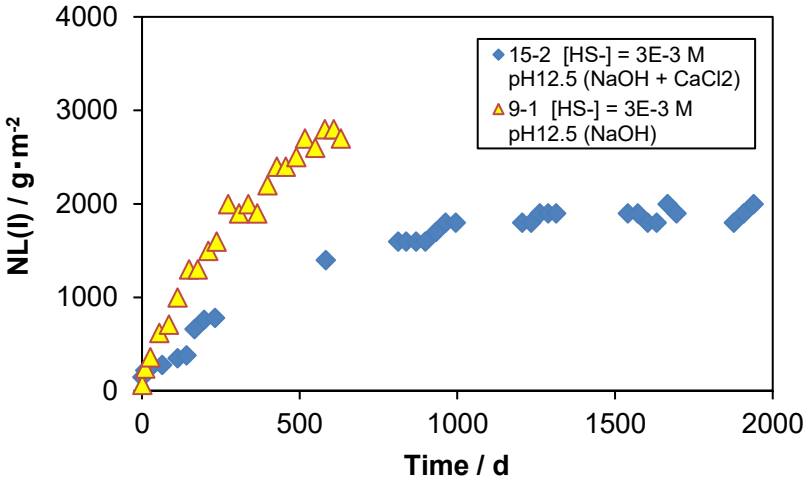


図 2.2-2　HIP 固化体の長期浸漬試験の結果

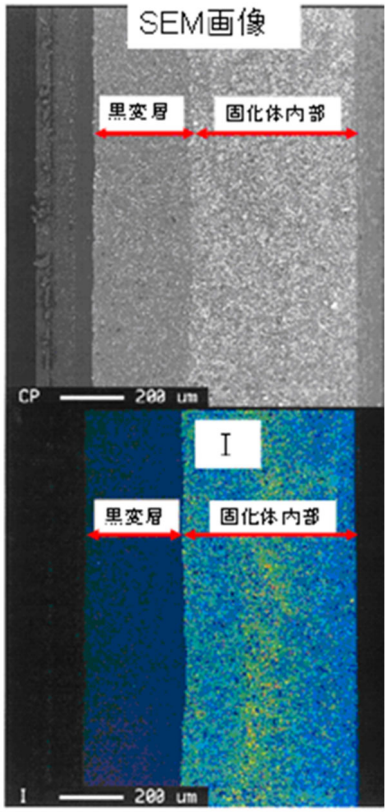


図 2.2-3　浸漬試験後の HIP 固化体内のヨウ素の濃度分布
(上)SEM 組成像,(下)EPMA のヨウ素の元素マッピング結果
（原環センター，2016）

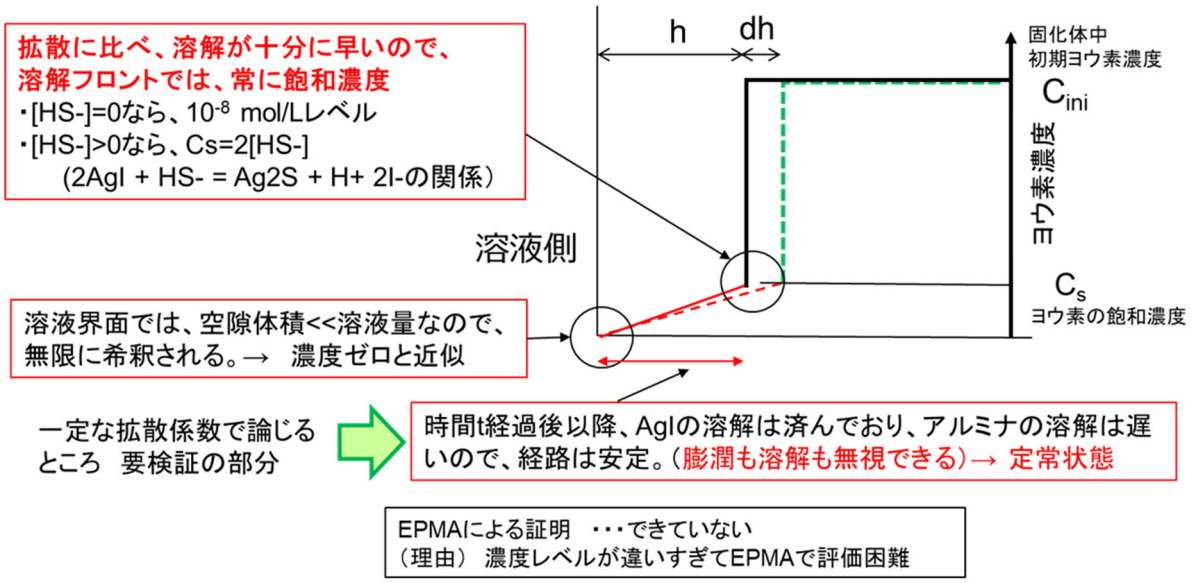


図 2.2-4　浸漬試験体の断面の元素分布観察結果から考えられるヨウ素放出現象の模式図

ここで、時間 t までのヨウ素の規格化浸出量 *NL(I)*は、前出のとおり

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

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、

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

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。

$$k = \frac{1}{f}\sqrt{(2C_{ini} - C_S)D \cdot C_S} \qquad \cdots\cdots (2.2\text{-}4)$$

この式から拡散係数 D は

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

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。令和 3 年度の検討では、固化体の観察結果から AgI と HS^-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てモデル化した。

一方で、図 2.2-2 からは、Ca を含むアルカリ溶液では、ヨウ素の放出が抑制される事が分かる。これは、液相のアルミニウムの平衡濃度から、アルミナ表面にハイドロガーネット（C3AH6）相が析出する事によって、マトリクスであるアルミナの溶解が抑制されるためと推定されている（原環センター, 2010）。

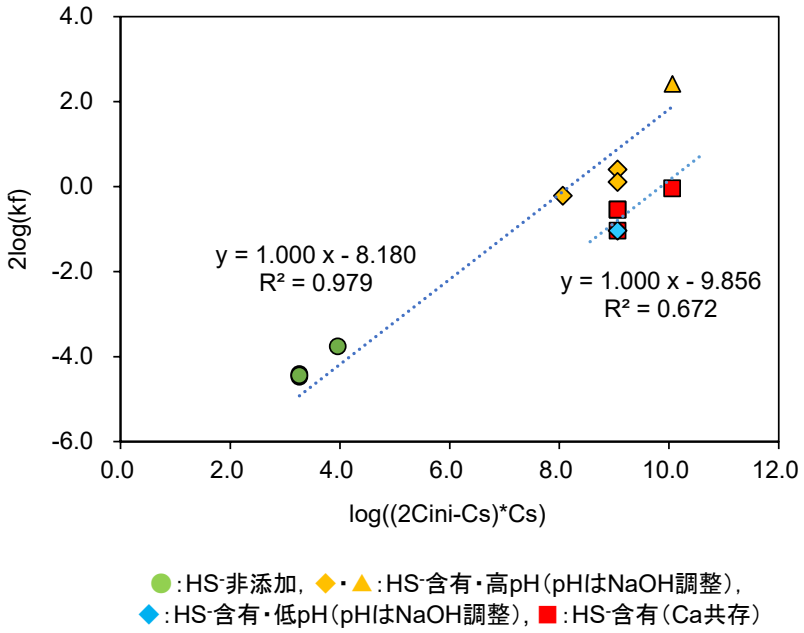


図 2.2-5 ヨウ素放出モデルによる各種浸漬試験の整理結果

令和 3 年度のモデル化においても、高 pH・HS-含有系と、高 pH・Ca 共存系及び低 pH・HS-含有系とでは、図 2.2-5 に示すように、式 2.2-5 および式 2.2-2 の k の値が異なることが分かっている。

この原因は、定性的に以下のように考えられる。

- pH が高い場合、アルミナの溶解度及び溶解速度が大きくなり、物質移動経路ができやすくなるため、拡散係数が上昇する。
- Ca が共存するとハイドロガーネット等の二次鉱物の生成によりアルミナ溶解度が低下し、物質移動経路ができにくいため、拡散係数が低下する。

以上のことから、アルミナの溶解度をキーにして、主に pH の影響及び Ca 共存の影響を D に反映する式を導入することによって、処分環境下で想定される pH 及び HS-濃度環境の影響を考慮したモデル式へと高度化することを検討した。

アルミナの溶解度に着目した、pH の影響と Ca 共存の影響の拡散係数への反映の考え方を図 2.2-6 に示す。

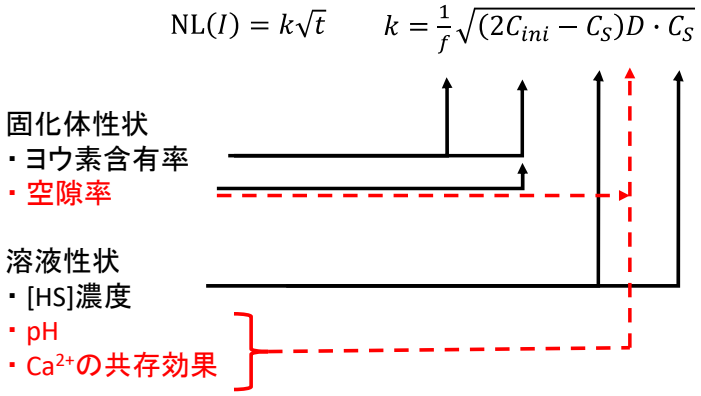
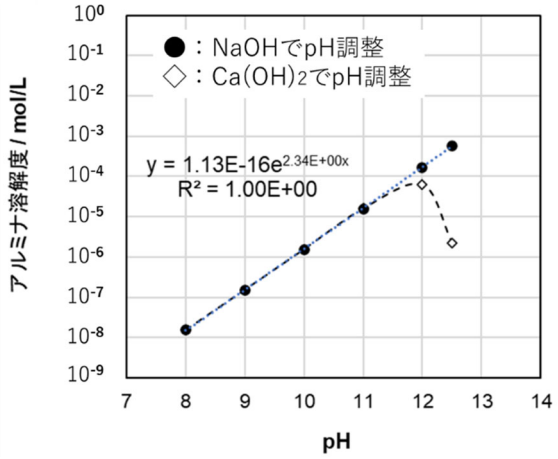


図 2.2-6　ヨウ素放出モデル式への各種パラメータの導入の考え方

pH と Ca 共存によるアルミナの溶解度変化については、PHREEQC を用いて熱力学計算により求めた。NaOH 濃度を変えた溶液中に固体の Al_2O_3 を共存させた系について、溶解度積に基づき熱力学計算により溶液中のアルミ濃度を推算する。なお、二次鉱物として、水酸化アルミニウム（Boehmite、Diaspore、Gibbsite）を設定した。また、Ca 共存系の計算は pH 調整を $Ca(OH)_2$ で行い、二次鉱物として水酸化アルミニウムに加え、水酸化カルシウム（Portlandite）及びハイドロガーネット（$2Al(OH)_3 \cdot 3Ca(OH)_2$）を設定した。ハイドロガーネットの平衡定数は JAEA-TDB15）の値を利用した。



アルミナの溶解度の計算結果を図 2.2-7 に示す。

この結果と、浸漬試験によって得られた各固化体の拡散係数 D（表 2.2-4）との関係を整理した結果を図 2.2-8 に示す。浸漬試験の点数が少ないため、データのバラツキが大きいが、pH 8 と pH 12.5 を直線的（実際は縦軸が対数のため、pH の指数関数となる）に結んだ回帰式(式 2.2-6)によって整理することができた。

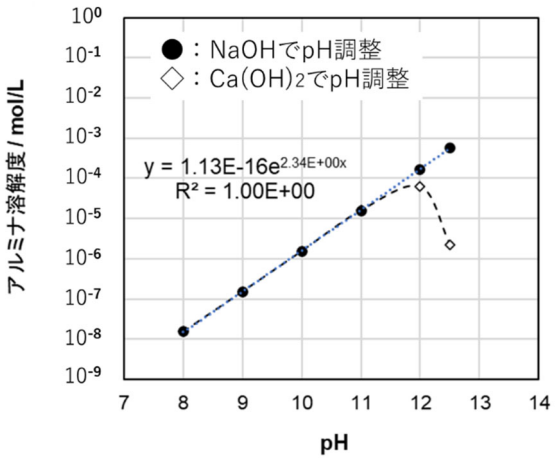


図 2.2-7　PHREEQC によるアルミナ溶解度の計算結果

表 2.2-4　pH, Ca 添加有無と D の関係
（ヨウ素放出量の推算式導出のための元データ）

試験番号	浸漬溶液条件			D *1 (m²/s)
	pH	Ca 添加 1:有, 0:無	HS⁻濃度 (mol/L)	
9-2	8	0	3.00E-03	9.00E-16
11-1	12.5	0	3.00E-03	2.49E-14
15-1	12.5	0	3.00E-04	5.95E-14
9-1	12.5	0	3.00E-03	1.27E-14
12-3	12.5	1	3.00E-03	2.82E-15
12-3b	12.5	1	3.00E-02	9.04E-16
15-2	12.5	1	3.00E-03	2.82E-15

*1 浸漬試験結果をモデル式にあてはめて計算した D

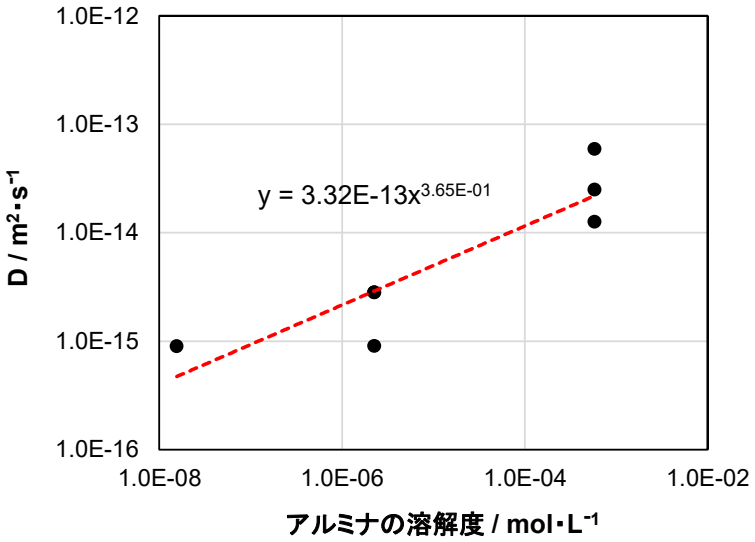


図 2.2-8　アルミナの溶解度と算出された D の関係

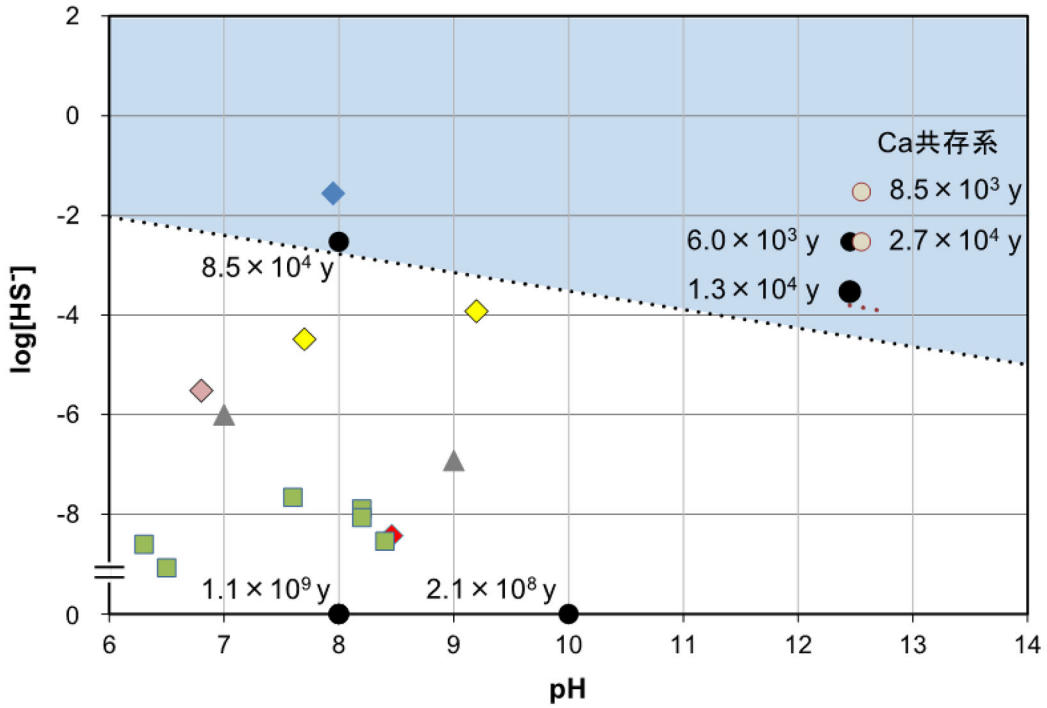
$$D = 3.32 \times 10^{-13} C_{Al}^{0.365} \qquad (2.2\text{-}6)$$

(3) 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では、これまでと同様、式 2.2-2 でヨウ素の放出を推定で生きることを示した。

アルミナ固化体のヨウ素放出挙動について、令和 3 年度に提案した、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に、液性（Ca によるアルカリ環境など）を考慮する方法を検討し、アルミナを溶解度に基づいて拡散係数 D を算出することで、式 2.2-2 の係数 k を求めることができることを示した。これによって、HS-濃度とアルミナの溶解度から任意時間までのヨウ素の放出量を算出することを可能にした。

これらの成果に基づいて算出される固化体の寿命を地下水組成（HS-濃度及び pH）に対してプロットしたものを、図 2.2-9 に示す。HIP 固化体は、極端な高 HS^- または高 pH 環境を除いて、十分な固化体性能を発揮できることを示すことができた。このことは、幅広い地下水環境において、候補地の水理条件が好ましくない場合でも目安線量である 10 μSv/y を超えないという説明が可能であることを示すものである。



●,○：実験ポイント（記入した数値：各条件ポイントにおける浸漬試験結果から計算した固化体寿命）
◆：FRHP の組成
◆：SRHP の組成(S はすべて還元されるとの前提)
▲：幌延地下水の組成例(pH7/9)
◆：温泉データ；化石地下水型温泉（かつらぎ）
◆：温泉データ；和歌山環湯（pH7.7），宮城白須（pH9.2）
■：NUMO 地下水設定値(包括的技術報告書 2019)

図 2.2-9　固化体適用性マップ

本年度の成果を受けた、2.2.2 節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 2.2-5 に示す。

表 2.2-5　HIP 固化技術への要求に対する充足度

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129の影響が高まらない			
・放出フラックスが十分小さい（放出期間）	○～△	pH≧11および高炭酸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
・放出挙動の説明が可能（モデル化）	○～△	・BPIガラスの溶解過程およびヨウ素の放出過程に関して、ガラス構造に基づいて結合パラメータを仮定（フィッティング）することで放出挙動を再現出来ている。 ・解離しやすい構造を推定可能とし、溶解現象の継続性を示す見通しを得た。	・理論計算で解離しやすい構造を推定することで、MC解析で用いた結合パラメータの妥当性（意味づけ）を示す。 ・溶解過程に関する現象（仮定）の検証が必要
・処分環境への適用性	○～△	pH≧11および高炭酸環境を除けば目標とした10万年を達成できる見込み pH11は低アルカリ性セメントの平衡pHに近く、処分坑道でのpHが高くならないよう対策が必要	・実地下水での確認は必要 ・pH ≧11とならない工学的対策（処分概念）の検討が必要
二次廃棄物の発生等による新たな廃棄物を生み出さない			
固化工程でのヨウ素放出がない／十分少ない	○	・小規模な試験ではヨウ素脱離工程を含めた効率を確認している ・ガラス化工程でのヨウ素の揮発量に対する検討が必要（ヨウ素の捕集率の目標は小規模ではクリアしている）	・スケールアップにおける ①脱離工程の効率の確認 ②ガラス固化工程でのヨウ素揮発に関するデータ整備 ・ヨウ素脱離後の吸着材の処理／処分
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 ・各工程に於けるヨウ素の揮発量の把握（低融点ガラスのため、揮発は限定的と考えているが、offガス系で捕集するため） ・スケールアップしたガラスの均一性／小規模ガラスとの物性の違いの有無		

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推定されるヨウ素放出現象の仮説

これまでの長期浸漬試験の結果から、図 2.2-10 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（$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$）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（原子力環境整備促進・資金管理センター, 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^-）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。

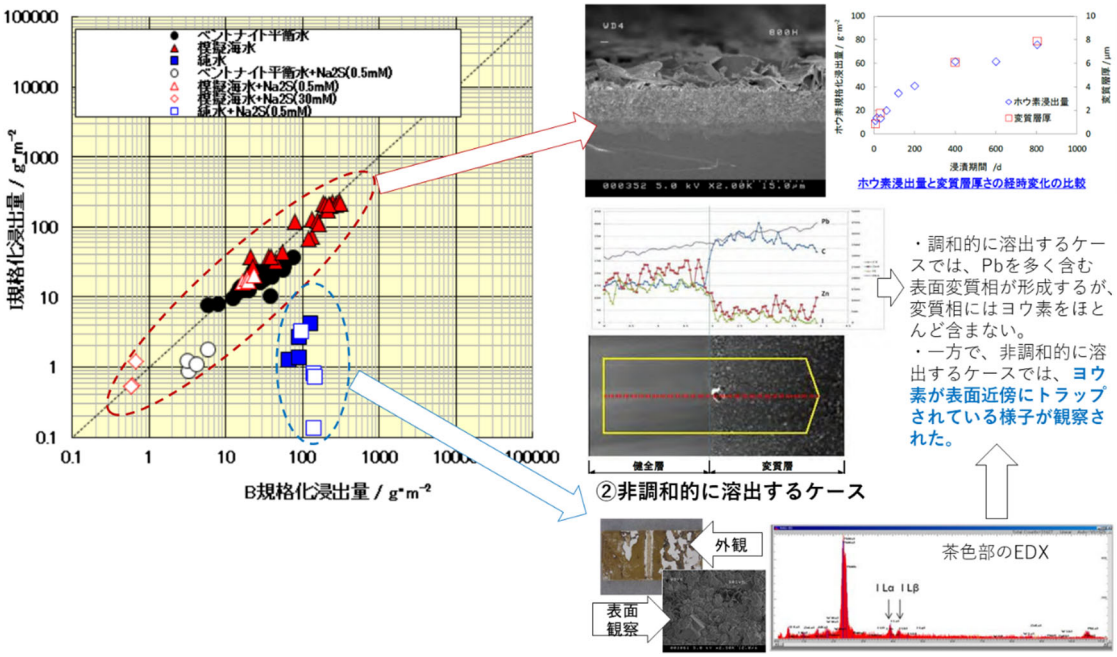


図 2.2-10 BPI ガラスの浸漬試験結果の整理
（原環センター, 2021）

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 2.2-11 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経由するという仮説を提案した（原環センター, 2021）。2022 年度は 2021 年度に引き続き、主に、鉛の溶解及び反応に着目し、塩化ナトリウム溶液への浸漬試験を継続し、浸漬後の固化体表面近傍の分析によって、鉛の挙動を調べた。

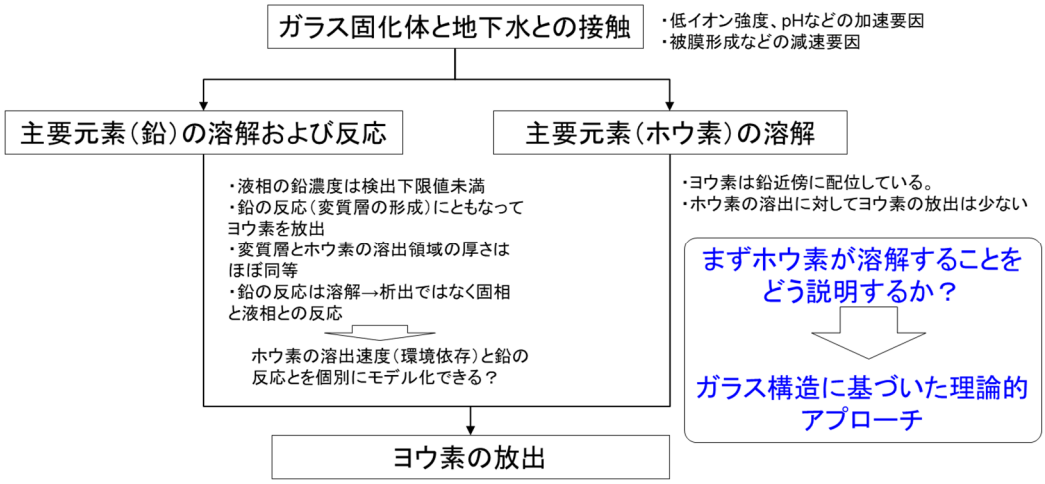


図 2.2-11 BPI ガラスのヨウ素放出に関する現象仮説

(2) ガラス溶解の素過程の検証のための浸漬試験

一般的な地下水の組成やベントナイトに随伴鉱物として含まれる炭酸塩や、セメント系材料への混合材として用いられる石灰石の影響を考慮すると、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、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継続し、表面近傍の分析を行うこととした。

1) NaCl 溶液への浸漬試験

ヨ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 2.2-6 に示す。

図 2.2-12 に、555 日浸漬後の試料の外観を示す。濃度の低い条件では、表面に析出物が生成した。このときのヨウ素とホウ素の規格化浸出量を図 2.2-13 に示す。

表 2.2-6　NaCl 水溶液浸漬試験条件

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：0.05 mM、0.5 mM、5 mM、50 mM、500 mM）
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		・201 日（2021 年度実施）、555 日
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）

*：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。

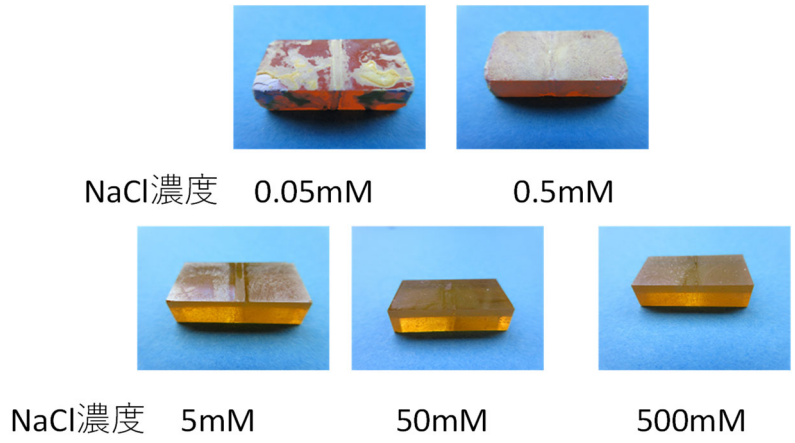


図 2.2-12　NaCl 水溶液に浸漬後の試料（浸漬期間 555 日）

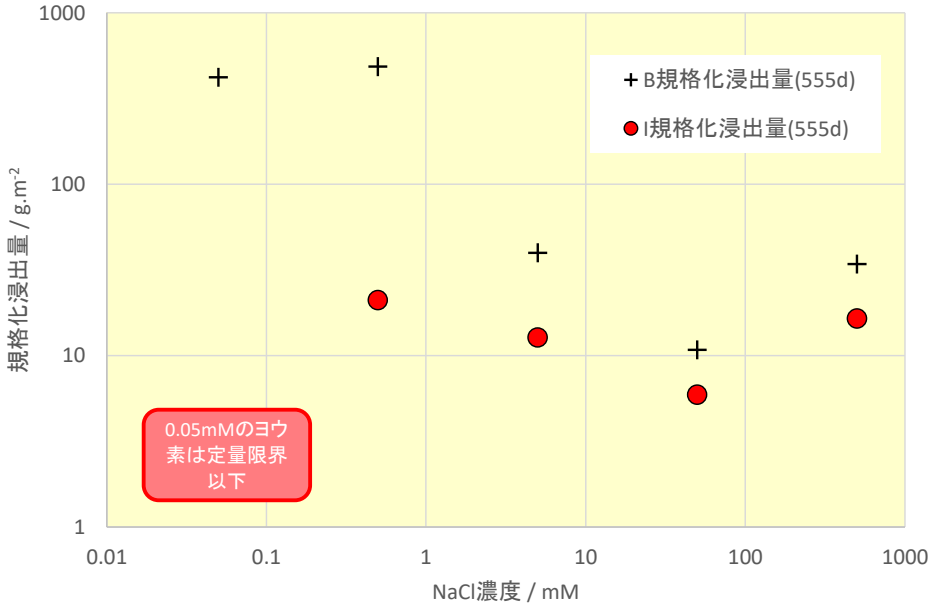


図 2.2-13　NaCl 濃度とホウ素及びヨウ素規格化浸出量の比較（浸漬期間 555 日）

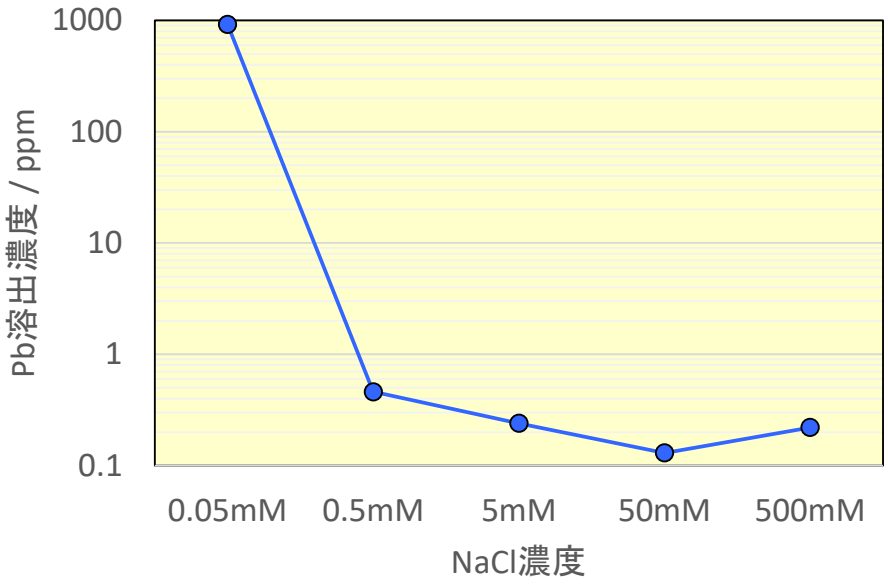


図 2.2-14　浸漬液中の鉛濃度

NaCl 濃度が 0.5mmol/l 以下の条件では、ヨウ素の溶出量がホウ素の溶出量に対して抑制されていることが分かる。また、このときの浸漬液中の鉛濃度は図 2.2-14 に示すとおり、NaCl 濃度が低いとき、鉛の濃度が高く、この傾向はホウ素の挙動と一致していた。これらの結果から、浸漬液のイオン濃度（本試験では NaCl 濃度）が高いときには、ガラスの溶解が抑制されるのに対して、浸漬液のイオン濃度が低い場合にはガラスの溶解量が大きいことが明らかになった。これに対して、ヨウ素の規格化浸出量は低イオン濃度の場合にホウ素のそれに対して低く、特に NaCl 濃度が 0.05mmol/l では定量下限値を下回っていた。

2)　NaCl0.05mmol/l での浸漬後の試料の変質層の分析

図 2.2-15 と図 2.2-16 に、NaCl 0.05 mM に 555 日浸漬後の試料の光学顕微鏡写真を示す。図 2.2-15 から表面には少なくとも A～C の 3 種類の物質が認められた。また、図 2.2-16

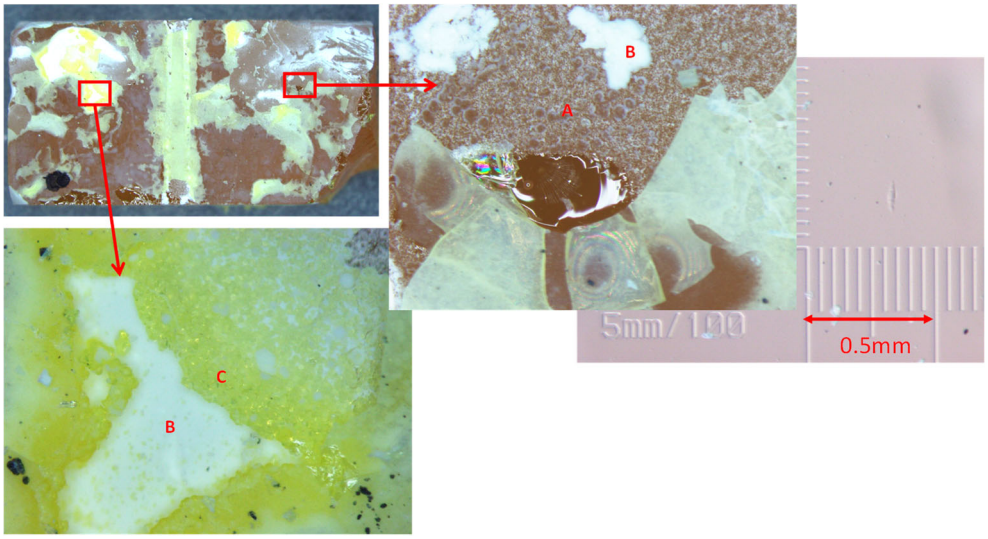


図 2.2-15　NaCl 0.05 mM に 555 日浸漬後の試料の光学顕微鏡写真（その 1）

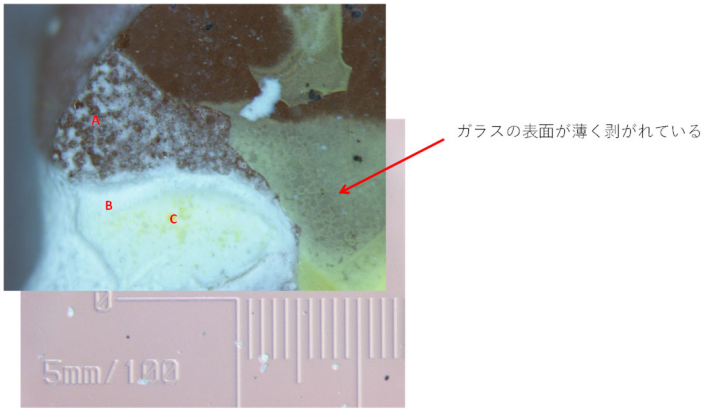


図 2.2-16　NaCl 0.05 mM に 555 日浸漬後の試料の光学顕微鏡写真（その 2）

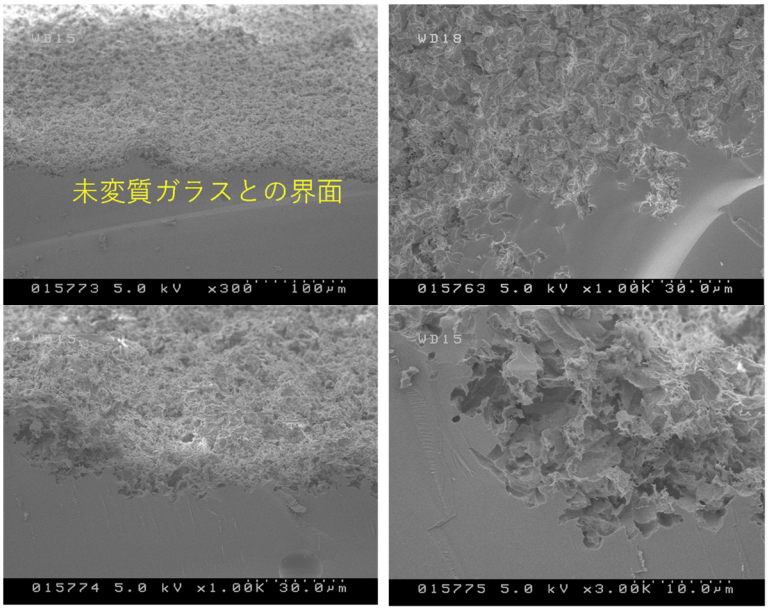


図 2.2-17　NaCl 0.05 mM に 555 日浸漬後の SEM 画像（物質 A）

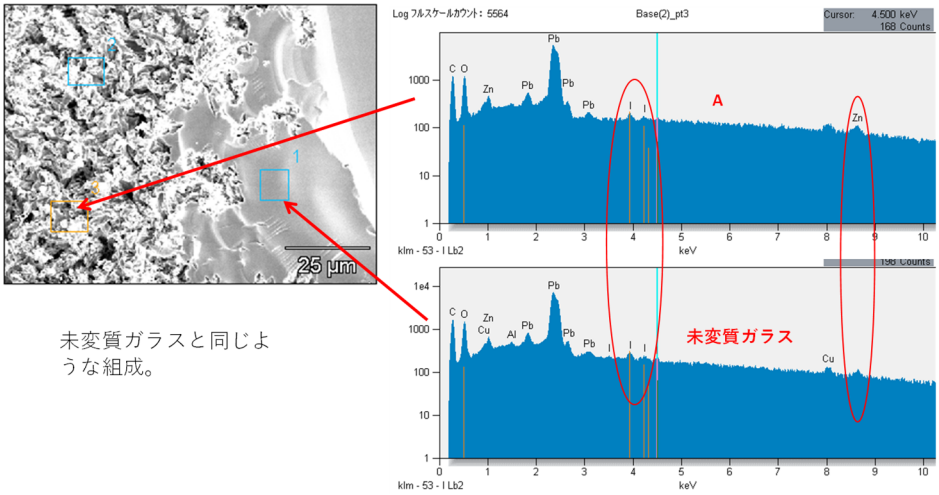


図 2.2-18　物質 A の SEM-EDS

に示すように、薄く剥がれる状態が観察された。

図 2.2-17 に物質 A の SEM 画像を、図 2.2-18 に SEM-EDS の結果を示す。未変質ガラスと A 相の組成が同等であったこと、及び A 相と未変質ガラスとの境界が曖昧であることから、この A 相は BPI ガラスの一部が溶出して多孔質状になったものであることが分かった。

図 2.2-19 に、物質 B と C の SEM 画像を示す。白い粉末状の B や球状の C 以外に C とは異なる球状の D も見られた（左上、D については後述）。B と C 及び D の SEM-EDS を、図 2.2-20 に示す。B と D にはヨウ素はほとんど含まれないが C にはヨウ素が濃縮していた。

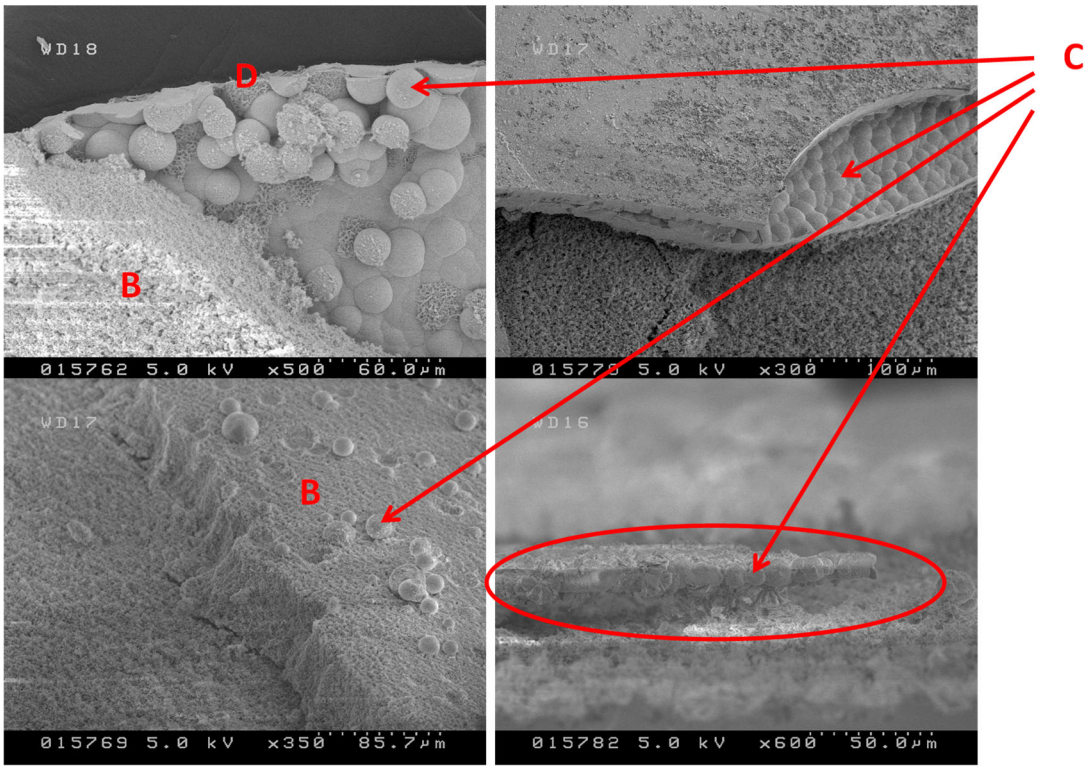


図 2.2-19　NaCl 0.05 mM に 555 日浸漬後の SEM 画像（物質 B と C）

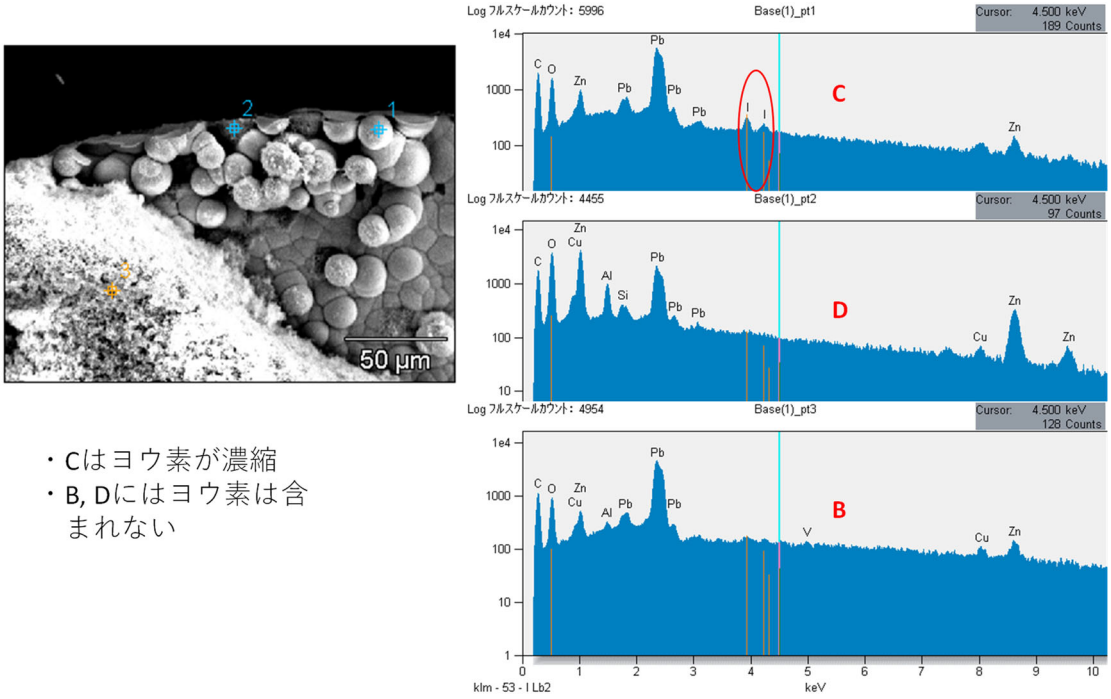


図 2.2-20　物質 B と C 及び D の SEM-EDS

A 相の分析結果から、BPI ガラスの溶解は特定の成分の放出が優先的に起きるのではなく、ガラスの溶解しやすい構造を有する部分から溶解が進展することが強く推定された。低イオン濃度の環境ではガラスの溶解量が高イオン濃度の環境と比較して大きいため、ガラス表面に鉛とヨウ素とを含む 2 次鉱物（C 相）が析出することで、ヨウ素の放出が抑制的になるものと推定した。

3)　NaCl0.5mmol/l での浸漬後の試料の変質層の分析

図 2.2-21 に、NaCl 0.5 mM に 555 日浸漬した後の試料の SEM 画像を示す。30 μm 程度の厚さで表面から剥がれている（左下、中央上）。剥がれた部分の内部に層状の結晶が形成されていた（中央下）。また、数μm の板状の結晶が析出している（右）。図 2.2-22 には、剥がれた部分の SEM-EDS を示すが、剥がれた板の内部での組成は未変質ガラスと変わらなかった。図 2.2-23 には、TEM-EDS の結果を示す。表面には Zn-LDH と思われる結晶が生成していた。その下の層にヨウ素が濃縮し、さらにその下の変質層の組成は未変質ガラスと差は認められなかった。

これらの結果から、NaCl0.05mmol/l の場合と比較して表面への緻密な析出層が形成されること、及びその下の層へのヨウ素の濃縮によって、ヨウ素の放出が抑制的になるものと考えられた。

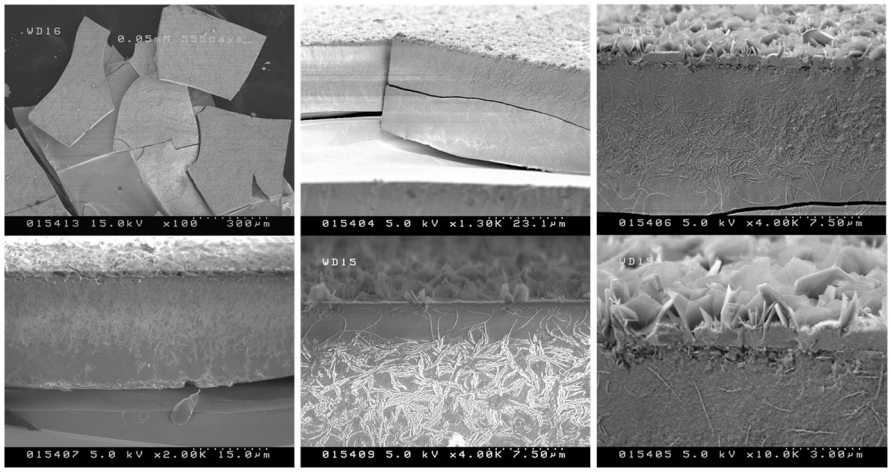


図 2.2-21　NaCl 0.5 mM に 555 日浸漬後の SEM 画像

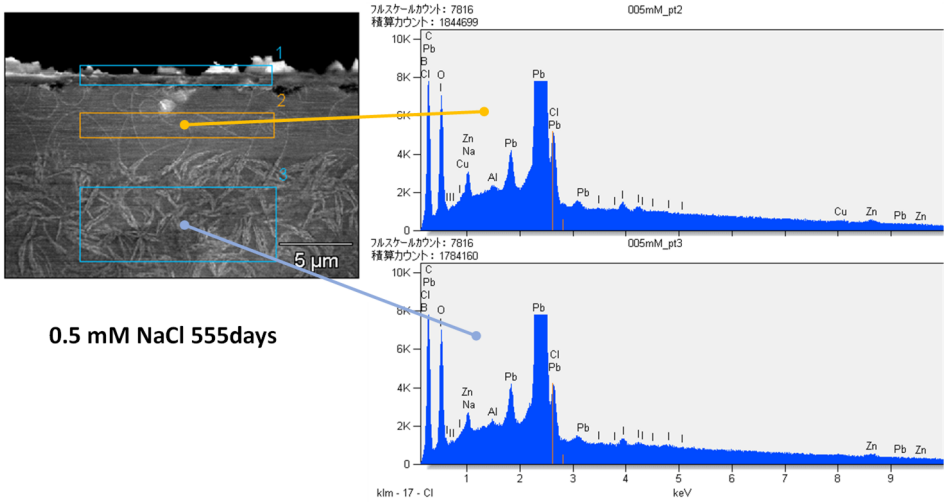


図 2.2-22　NaCl 0.5 mM に 555 日浸漬後の SEM-EDS（剥がれた部分）

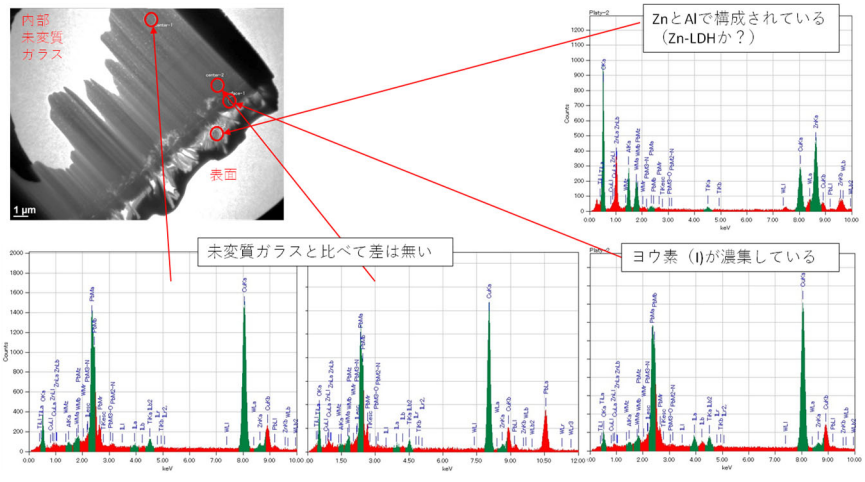


図 2.2-23　NaCl 0.5 mM に 555 日浸漬後の TEM-EDS

4) ヨウ素放出に係る現象モデルの見直し

これまでに示した NaCl 溶液への浸漬試験の結果、特に低濃度での浸漬試験の結果からは、鉛のガラス骨格を残してホウ素が優先的に溶出するのではなく、ガラスの組成を保つ形で溶解が起こり、溶出した鉛が固相表面への析出層を作り、また、特に浸漬液のイオン濃度が低い場合に、ヨウ素を含む析出層を形成することで、ヨウ素の溶出がホウ素のそれに対して非調和的になることが示された。一方、液相に鉛と反応してヨウ素を含まない 2 次鉱物を生成する成分（主に炭酸及び重炭酸）を含む場合には、ヨウ素を含む析出層が形成されにくいため、ヨウ素の溶出がホウ素のそれと調和的になるものと考えられた（図 2.2-24）。

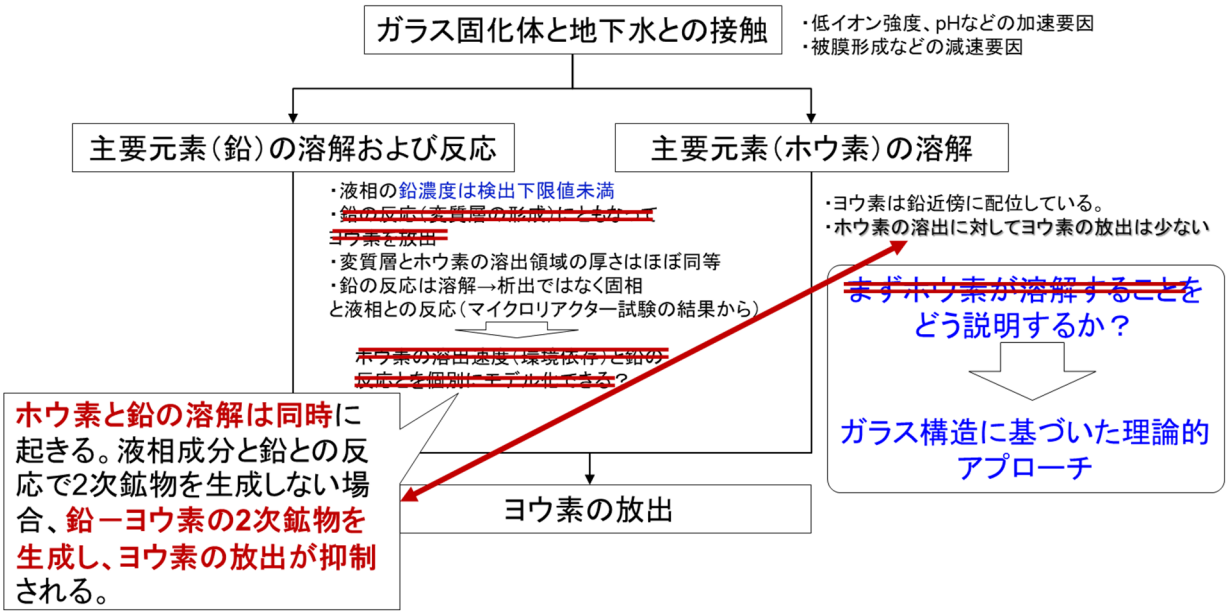


図 2.2-24　分析結果を受けて修正した BPI ガラスのヨウ素放出に関する現象仮説

(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して、より現実的なガラス構造モデルを用いるなどの検討が必要であると考えた。また、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た。

本年度は、これまでに結合電荷拘束の導入等によって精緻化したガラス構造から取り出したクラスター構造に対して、Self Consistent Field 計算を繰り返すことで、全エネルギーの算出を試みた。また、BPI ガラスに含まれる局所構造と類似した血症に含まれる構造単位（クラスターモデル）に対して、Pb-O 結合および B-O 結合の結合様式（共有結合性）を評価することによって、ガラスの溶解過程の仮説の傍証を得ることを試みた。

図 2.2-25 に Self Consistent field 計算の条件を、図 2.2-26 にその計算結果の例を示す。このように各クラスターモデルに対して、各元素間の結合エネルギー（Pb-O-Pb や B-O-B に含まれる Pb-O 結合、B-O 結合などの結合エネルギー）を算出することで、モンテカルロシミュレーションで用いた結合エネルギーの大小関係を求められる可能性がある。

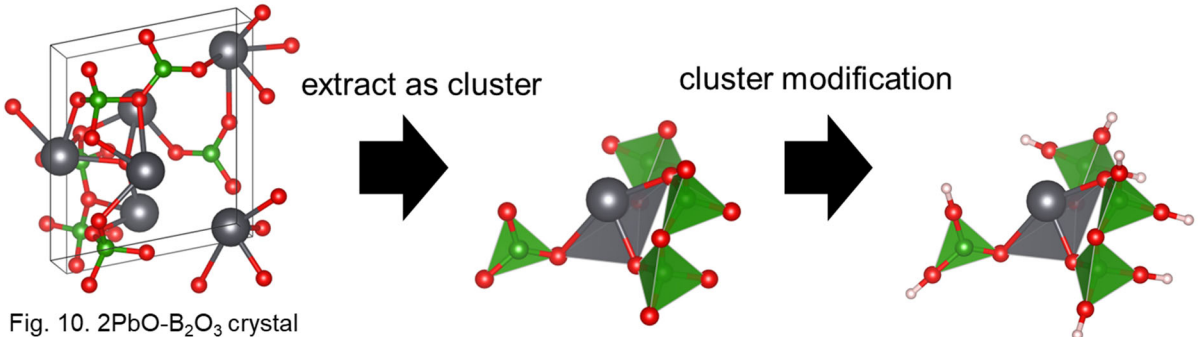


Fig. 10. 2PbO-B_2O_3 crystal
Zhang et al., J. Phys. Chem. C, 120, 23, 12757-12764 (2016).

DFT calculation conditions

・cluster size：Pb, oxygen in the first coordination shell（Pb-O distance < 2.7 Å），extract boron bound to oxygen as BO_3 or BO_4 form.

・ Hydrogen was placed ahead of the terminal oxygen.
O-H distance：0.957 Å

basis function Pb: augccpvtzdk3, O, B, H: augccpvdz
exchange correlation function : B3LYP
Self Consistent Field iteration limit：100, SCF convergence < 1e-7
・Consider relativistic effects

Investigated structural stabilization by placing OH_3^+.

図 2.2-25　Self Consistent 計算に用いたクラスターモデルと計算条件

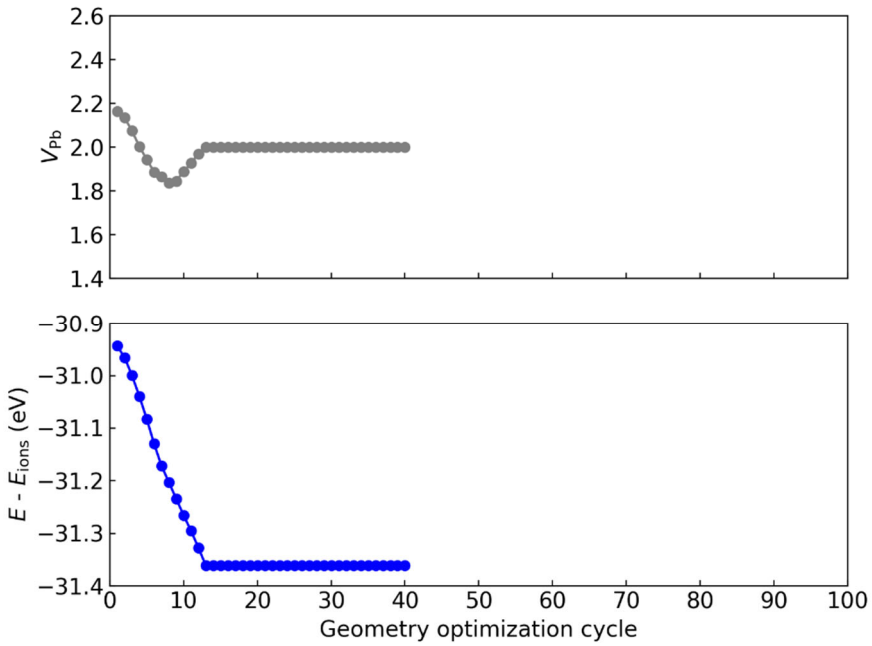


図 2.2-26　Self Consistent 計算結果（構造が安定するまでの全エネルギー及び鉛の結合エネルギーの変化）の例

これに併せて、BPI ガラス固化体中の局所構造を分子あるいはイオン状態のクラスターとしてモデル化し、その理論計算から、Pb-O および B-O の各結合様式および結合エネルギーを評価した。

計算には PySCF[1]を用い、Pb が重元素であることから、相対論効果を考慮した密度汎関数理論（DFT）計算を選択した。構造中のクラスターモデルの抽出法および DFT 計算条件を表 2.2-7 に記す。

表 2.2-7　クラスターモデルの抽出法、DFT 計算条件表

結晶構造	$(Pb_4O)Pb_2B_6O_{14}$ 結晶(Zhang, F et al.,2016) $Pb_6B_{10}O_{21}$ 結晶(Krogh-Moe, J et al.,1973) （以降は、$Pb_2B_2O_5$ と表記）
中心原子	Pb1, Pb2, Pb3, Pb4, Pb5, Pb6　Pb1, Pb2, Pb3 （いずれも、結晶中の全 Pb サイト）
クラスター範囲	第 1 配位圏 O を含む BO_3 あるいは BO_4 骨格
H 末端処理および電荷考慮	架橋 O の O-B を O-H に置換（O-H 距離 0.957 Å） ただし、BO_n ユニットによるリング形成の場合を除く。 クラスター全体の電荷が-1 or 0 になるまで中心の Pb から近い Pb を順にクラスターに追加。
DFT 計算コード	PySCF(Sun, Q et al.,2013)
基底関数	Pb: augccpvtzdk3 O, B, H: augccpvdz
交換相関関数	B3LYP
SCF 収束条件	$<10^{-7}$
相対論効果	考慮あり

図 2.2-27 および図 2.2-28 に計算対象としたクラスターモデルを示す。図 2.2-27 (a)は、$Pb_2B_2O_5$ 結晶中の 4 配位 Pb サイトであり、中央に位置する Pb に対して、3 配位の B1 および 4 配位の B2～B4 からなるホウ酸塩グループ中の O が 4 配位している。図 2.2-27 および図 2.2-28 に示した他の Pb サイトについても、配位数および配位するホウ酸塩グループが異なるが、令和 3 年度に提示した BVS 拘束を加えた RMC ガラス構造モデル中の局所構造の多様性を評価する上で、これらの 2 結晶中の 9 つの Pb サイトとその局所構造を選択することは有意義である。

これらのクラスターモデル中の Pb-O および B-O 結合の結合様式を評価する目的で、共有結合性の指標としての有効共有結合電荷（BOP, bond overlap population）を算出した。また、イオン結合性の指標として Pb 原子の有効電荷（net charge）を算出した。表 2 にそれらの結果を数値として示す。

BOP は、指定された 2 原子間の共有結合に関わる電子数を示すものであり、共有結合の指標となる。表 2.2-8 に示した Pb-O 結合の BOP 値は、0.1 から 0.2 程度に分布があり、これは B-O 結合の 0.3～0.6 と比べて小さい値をとった。共有結合性という観点では、B-O と比較して Pb-O の結合力は小さく、Pb-O 間の静電的な相互作用（イオン結合）を含めて評価する必要があることが示唆された。表 2.2-8 では、より小さな BOP 値もあるが、Pb-O 距離が長いもの（例えば、Pb1-O1 は、2.66 Å）に相当することを確認した。

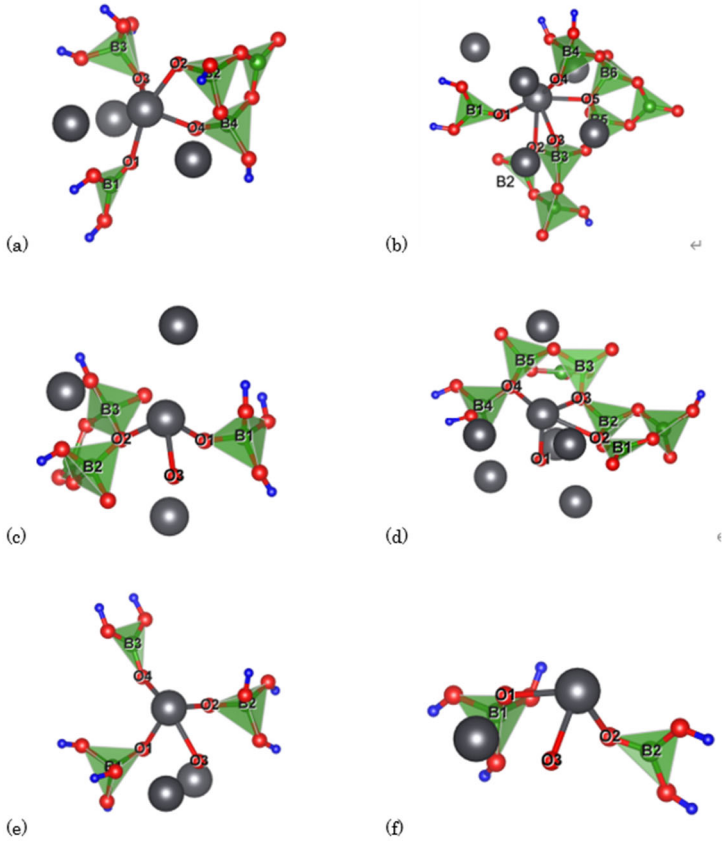


図 2.2-27　$Pb_2B_2O_5$ 結晶(Sun, Q et al.,2013)中の Pb サイトから抽出したクラスターモデル
(a)～(f)は、それぞれ Pb1～Pb6 サイトを中心とする。

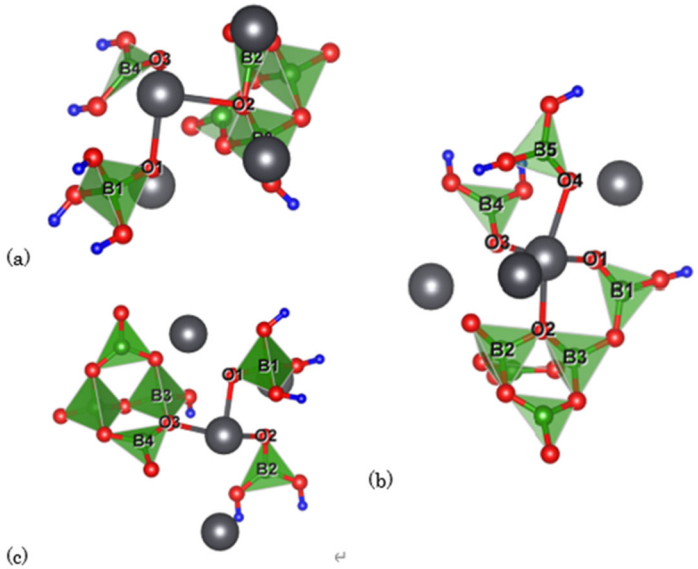


図 2.2-28 $Pb_6B_{10}O_{21}$ 結晶(Zhang, F et al.,2016）中の Pb サイトから抽出したクラスターモデル
(a)～(c)は、それぞれ Pb1～Pb3 サイトを中心とする。

表 2.2-8 には、各クラスターモデル中の Pb 原子の有効電荷も示したが、絶対値として負の電荷、B 原子と比べて大きな負電荷になる場合も見られた。これは、クラスターモデルの全電荷が大きく負に偏っていることと関連しており、電荷のバランスも考慮したクラスターモデルの切り出し方法を検討する必要がある。この対策として、クラスターモデル切り出しの際に中心 Pb 原子に近い Pb から順にクラスターに追加することでクラスターモデル全体の電荷を-1 or 0 に調整して計算を行った。結果として、クラスター中心 Pb の有効電荷は 0.7~1.0 の間の値が得られた。一方、クラスター中心近傍の B の有効電荷は 0.5~0.6 を有しており、Pb が B と比較した際にイオン結合性が高いことを示唆する結果であると考えられる。

表 2.2-8　Pb-O 結合に関する有効共有結合電荷および Pb の有効電荷

	Pb-O 結合の BOP				
	Pb サイト	クラスターサイズ	-O1	-O2	-O3	-O4	-O5
$Pb_2B_2O_5$ 結晶	Pb1	$Pb_4O_{15}B_5H_7$	0.033	0.138	0.128	0.155	
	Pb2	$Pb_6O_{21}B_8H_5$	0.074	0.038	0.106	0.120	0.078
	Pb3	$Pb_4O_{13}B_4H_5$	0.153	0.099	0.173		
	Pb4	$Pb_7O_{19}B_7H_3$	0.113	0.053	0.118	0.089	
	Pb5	$Pb_3O_{12}B_3H_7$	0.115	0.158	0.102	0.069	
	Pb6	$Pb_2O_8B_2H_5$	0.128	0.122	0.165		
$Pb_6B_{10}O_{21}$ 結晶	Pb1	$Pb_4O_{16}B_6H_6$	0.138	0.064	0.148		
	Pb2	$Pb_4O_{17}B_7H_5$	0.119	0.106	0.119	0.059	
	Pb3	$Pb_4O_{16}B_6H_6$	0.131	0.088	0.086		

	net charge					
	Pb サイト	Pb	-O1	-O2	-O3	-O4	-O5
$Pb_2B_2O_5$ 結晶	Pb1	0.911	-0.591	-0.479	-0.563	-0.527	
	Pb2	0.920	-0.581	-0.481	-0.584	-0.622	-0.500
	Pb3	0.850	-0.555	-0.501	-0.713		
	Pb4	0.763	-0.741	-0.488	-0.479	-0.489	
	Pb5	0.842	-0.617	-0.603	-0.695	-0.611	
	Pb6	0.791	-0.630	-0.581	-0.735		
$Pb_6B_{10}O_{21}$ 結晶	Pb1	0.932	-0.635	-0.490	-0.612		
	Pb2	0.967	-0.555	-0.504	-0.585	-0.594	
	Pb3	0.924	-0.647	-0.598	-0.482		

(4) BPI ガラス固化技術のまとめ

浸漬試験の結果（鉛と液相成分との反応で鉛を主成分とする 2 次鉱物が析出するケースを除いて、ヨウ素の放出がホウ素の放出に対して抑制的になる）から、ガラスの溶解はホウ素の溶出、鉛の骨格の溶解、及びヨウ素の放出が個別に起こることを想定した現象仮説に基づいて、ヨウ素の放出がホウ素のそれに対して抑制的な挙動をとる、NaCl 濃度をパラメータとした浸漬試験を 2020 年度から継続的に実施してきた。その結果、未変質層とガラスの溶解によって生じたと考えられる変質相（A 相）の組成がほぼ一致したことから、BPI ガラスの溶解は特定の成分の放出が先行するようなことはなく、ガラスの骨格を形成する鉛とホウ素とが調和的に溶解すること、浸漬液のイオン濃度が低く、ガラス成分以外の影響が小さい環境では、鉛とヨウ素からなる 2 次鉱物の析出によって、ヨウ素の液相への放出が抑制的になる事が明らかになった。

また、ガラスの溶解過程の継続性と、これまでに実施したヨウ素放出挙動に関するモンテカルロシミュレーションの根拠の補強のために実施している、ガラス構造に基づいた理論計算の試みでは、ガラス構造に含まれるクラスター単位での Self Consistent Field 計算によって、各クラスター内の Pb-O および B-O 結合の結合強度を比較できる可能性が示された。このことは、ガラス構造に基づいて、その構造に含まれる結合の内、水和によって切断されやすい（言い換えれば溶解の起点となりやすい）構造の特定の可能性を示すものである。また、併せて実施したクラスター内の各結合様式の計算では、Pb-O 結合と比較して B-O 結合の共有結合性が高いことが示された。このことは、ガラスの骨格を形成する鉛の結合がホウ素周辺の結合と比較して共有結合性が低い（言い換えれば、水和しやすい）ことを示しており、上述の浸漬試験の結果から得られた現象仮説を裏付けるものと考えられる。

これまでに得られた結果、および 4,021 日でのベントナイト平衡水中の浸漬試験などの結果を踏まえて見直し、pH および CO_3^{2-} 濃度を指標とした BPI ガラス固化体の適用性 MAP を図 2.2-29 に示す。

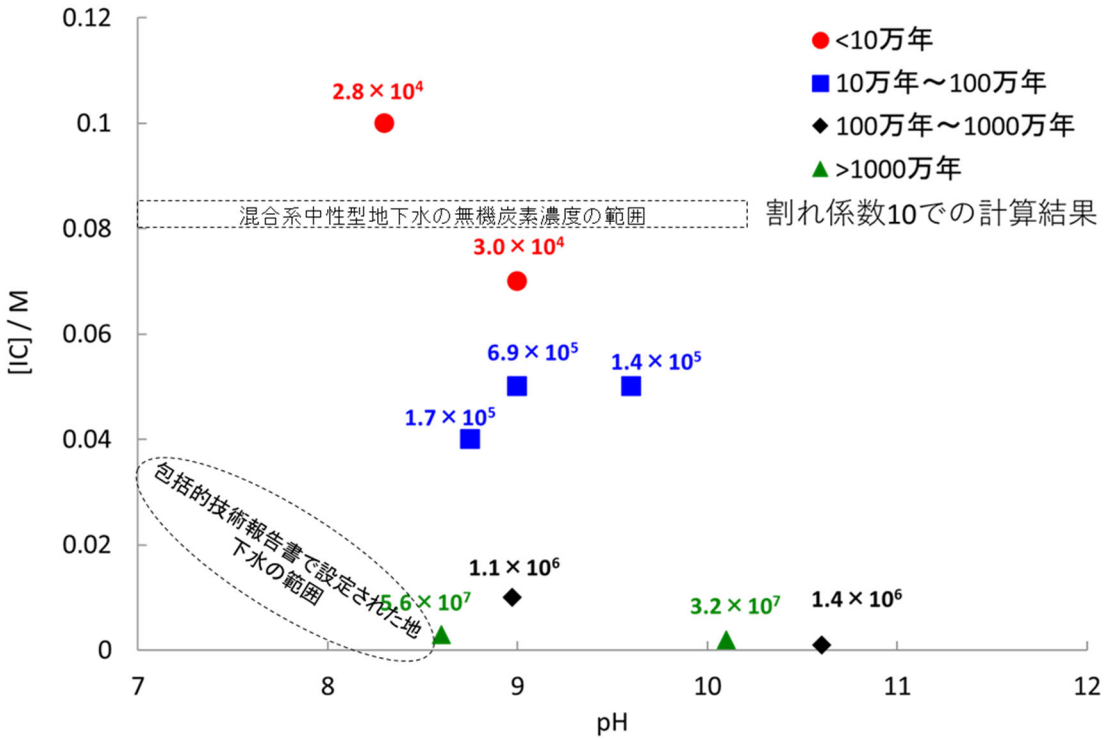


図 2.2-29　BPI ガラス固化体の適用性マップ

高 pH 及び無機炭素（炭酸）濃度が高い場合を除いて、幅広い地下水環境で、固化体寿命の目標としている 10 万年間の放出期間を満足できることが示された。

これらを加味して改訂した BPI ガラス固化体の技術的要求に対する充足度を表 2.2-9 に示す。

表 2.2-9　BPI ガラス固化技術への要求に対する充足度

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129の影響が高まらない			
・放出フラックスが十分小さい（放出期間）	○～△	pH≧11および高炭酸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
・放出挙動の説明が可能（モデル化）	○～△	・BPIガラスの溶解過程およびヨウ素の放出過程に関して、ガラス構造に基づいて結合パラメータを仮定（フィッティング）することで放出挙動を再現出来ている。 ・解離しやすい構造を推定可能とし、溶解現象の継続性を示す見通しを得た。	・理論計算で解離しやすい構造を推定することで、MC解析で用いた結合パラメータの妥当性（意味づけ）を示す。 ・溶解過程に関する現象（仮定）の検証が必要
・処分環境への適用性	○～△	pH≧11および高炭酸環境を除けば目標とした10万年を達成できる見込み pH11は低アルカリ性セメントの平衡pHに近く、処分坑道でのpHが高くならないよう対策が必要	・実地下水での確認は必要 ・pH ≧11とならない工学的対策（処分概念）の検討が必要
二次廃棄物の発生等による新たな廃棄物を生み出さない			
固化工程でのヨウ素放出がない／十分少ない	○	・小規模な試験ではヨウ素脱離工程を含めた効率を確認している ・ガラス化工程でのヨウ素の揮発量に対する検討が必要（ヨウ素の捕集率の目標は小規模ではクリアしている）	・スケールアップにおける ①脱離工程の効率の確認 ②ガラス固化工程でのヨウ素揮発に関するデータ整備 ・ヨウ素脱離後の吸着材の処理／処分
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 ・各工程に於けるヨウ素の揮発量の把握（低融点ガラスのため、揮発は限定的と考えているが、offガス系で捕集するため） ・スケールアップしたガラスの均一性／小規模ガラスとの物性の違いの有無		

2.2.5 陰イオン吸着材の吸着試験

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、その成果と思われる、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）。この調査結果から、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の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、令和 3 年度に、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した。これに併せて、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し、とくにハロゲンに対する吸着性が見込めるエトリンガイト（AFt）およびモノサルフェート（AFm）を選定した。

令和 4 年度は、選定した吸着材の地層処分環境への適用を考え、TRU 廃棄物の処分坑道の断面図において、吸着材を配置することが可能なセメント系材料への混合あるいはセメント系材料と

他の材料とのすき間等への充填、緩衝材への混合を考え、セメント平衡水（$Ca(OH)_2$ の溶解平衡である Region2 相当）およびセメント平衡水とベントナイトとが平衡に達した際の間隙水（以下、ベントナイト平衡水という）での吸着試験を実施した。また、発熱性の廃棄体の影響を考慮して、80℃までの熱影響試験も実施した。

吸着試験の結果、及び吸着材の安定性の観点から、地層処分における吸着材の利用方法（適用可能な処分概念）を提案することとした。

(1) 陰イオン吸着材の吸着試験

令和 4 年度は、令和 3 年度の吸着試験（原子力環境整備促進・資金管理センター, 2021）の結果、特にアルカリ環境での陰イオン核種に対する収着性が見込めると判断した、表 2.2-10 に示す吸着材に加え、AFt 及び AFm（いずれも（株）太平洋コンサルタント製）を対象として、含水状態からの吸着性と、より現実的な間隙水組成として、セメント平衡水およびベントナイト平衡水での吸着性を確認することとした。また、TRU 廃棄物のうち、発熱性の廃棄体の影響や地熱の影響を考慮して、80℃までの温度での吸着試験も併せて実施した。

表 2.2-10　本研究で対象とする市販品吸着材とその諸物性

吸着材名称	メーカー	吸着特性	成分	総交換容量 ($meq \cdot g^{-1}$)
IXE-500	東亞合成	陰イオン交換	Bi 系	Cl^- = 3.9
IXE-700F	東亞合成	陰イオン交換	Mg, Al 系	Cl^- = 4.5
TKS-105	アムロン (AMEC)	As, Se, B （Se^{6+}に有効）	鉄系･アルカリ金属系化合物複合体	不明

試験の対象とした吸着化学種は、包括的技術報告書（原子力発電環境整備機構,2020）及び第 2 次 TRU レポート（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構,2005）の安全評価において高い線量を示す、ヨウ化物イオン、塩化物イオン、セレン（セレン酸及び亜セレン酸）、テクネチウム（過レニウム酸で代替）及びモリブデン（モリブデン酸）とした。また、吸着材のうち、TKS-105 については、令和 3 年度の吸着試験においてヨウ化物イオン及び塩化物イオンに対して収着性を示さなかったことから、これらに対する吸着試験の対象とはしなかった。

1) 含水状態からの吸着試験

基本的な試験条件は、令和 3 年度に実施した吸着試験と同様とし、絶乾状態からの吸着性と比較することとした。表 2.2-11 に含水状態からの吸着平衡試験の条件を示す。

分配係数 Kd は式 1 によって算出した。ここで、C_0,C_{aq} は試験前及び試験後の対象イオンの濃度、V は溶液の体積，W は吸着材の乾燥重量である。

$$K_d = \frac{C_0 - C_{aq}}{C_{aq}} \times \frac{V}{W} \qquad Eq.1$$

表 2.2-11　含水吸着平衡試験の詳細条件

項目	パラメーター
吸着材含水時間	1 h
吸着対象イオン	SeO_3^{2-}，SeO_4^{2-}，ReO_4^-，MoO_4^{2-}
pH	4 ~ 12
イオン濃度	100 ppm
固液比	1 w/v% (吸着材：試験溶液 = 0.05 g：5 cm^3)
吸着時間	1day or 4 days
温度	25 ºC
振とう速度	160 rpm
分析方法	イオンクロマトグラフ，ICP-OES，　pH 計

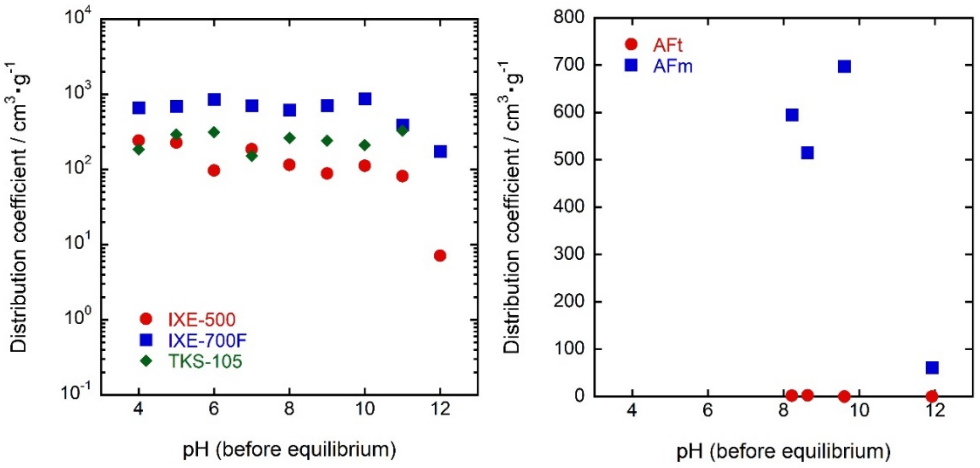


図 2.2-30　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm に対する Se(VI)の吸着分配係数の pH 依存性

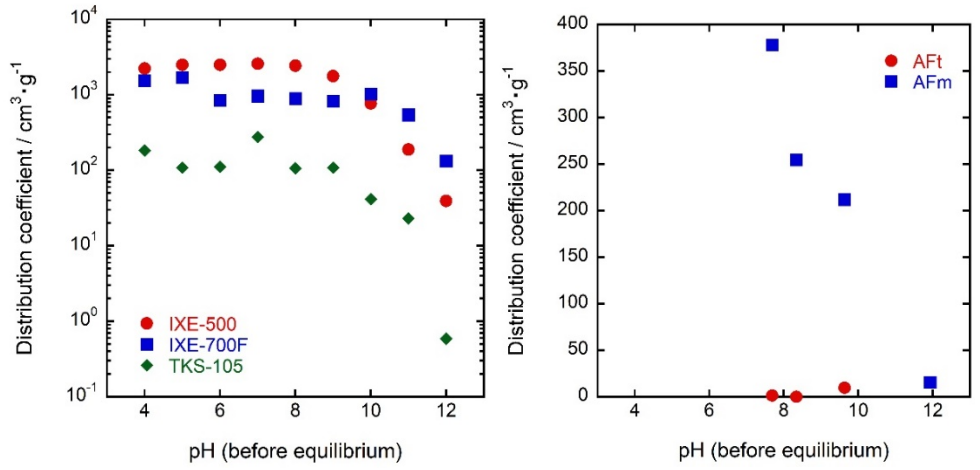


図 2.2-31　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm（右）に対する Se(IV)の吸着分配係数の pH 依存性

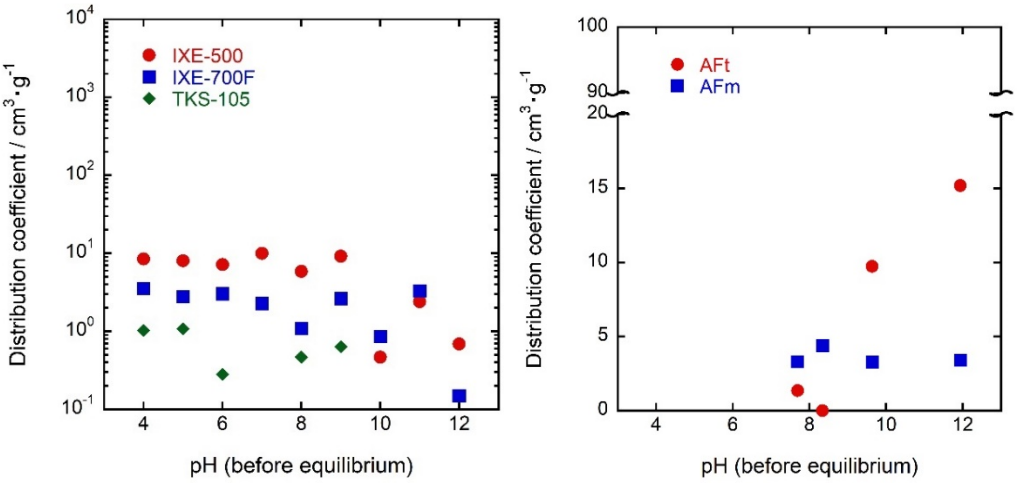


図 2.2-32　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm（右）に対する Re(VII)の吸着分配係数の pH 依存性

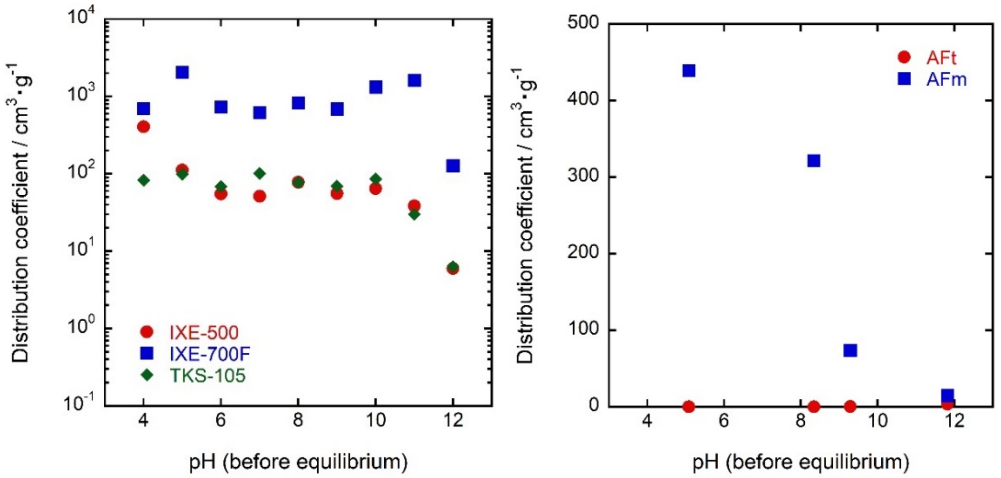


図 2.2-33　市販品吸着材(左)及び AFt,AFm(右)に対する Mo(VI)の吸着分配係数の pH 依存性

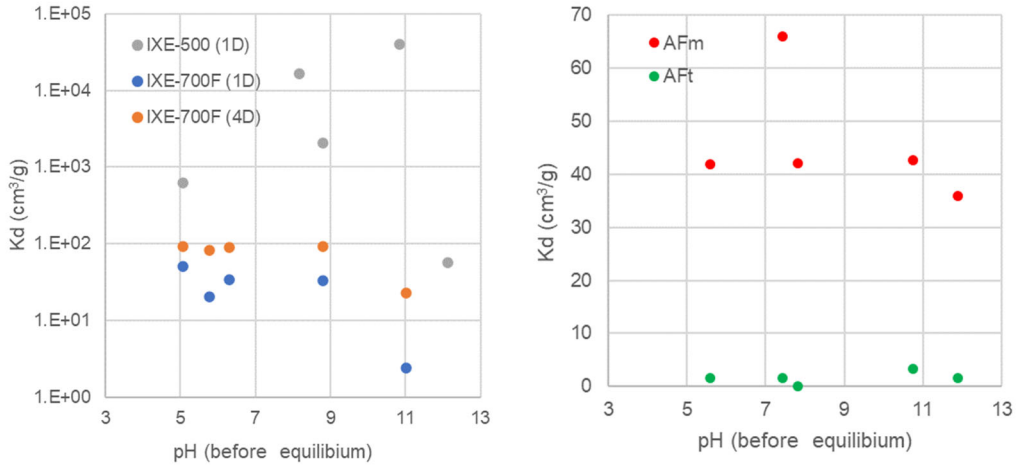


図 2.2-34　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm（右）に対する I⁻の吸着分配係数の pH 依存性

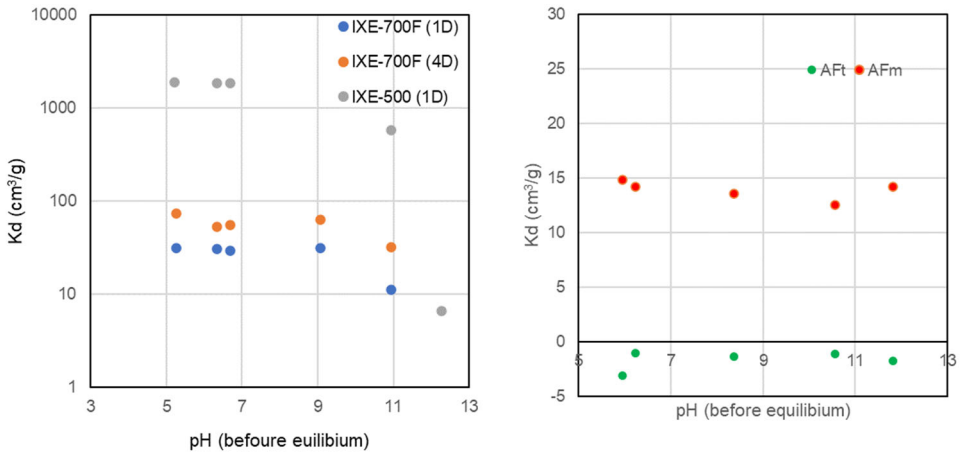


図 2.2-35　市販品吸着材（左）及び AFt,AFm（右）に対する Cl^-の吸着分配係数の pH 依存性

図 2.2-30 から図 2.2-35 から、市販の吸着材については、含水状態から吸着質を添加しても、吸着質を含む溶液に絶乾状態の吸着材を添加してもその性能は低下しないことが確認できた。AFt 及び AFm については、セレン酸、亜セレン酸、及びモリブデン酸に対して AFm が中性域において高い吸着性を示すことが示された。また、テクネチウムを模擬した過レニウム酸に対して、AFt が酸性域から中性域で収着性を示すことが分かった。I^-及び Cl^-に対しては、どの領域でも、AFt は収着性を示さなかったのに対し、値は小さいものの AFm が収着性を示すことが分かった。

AFt 及び AFm はセメント硬化体に含まれる水和物であり、セメントペーストに対して多くとも数 wt%の割合で生成する事が分かっている。従って、中性域での利用に当たっては、AFm の合成または天然鉱物の利用が必要である上、今回の吸着試験における平衡 pH が 11.1 から 12.1 の範囲であったことから、AFm を吸着材としてセメント系材料からの影響を受けない部位に設置することは実質的に困難と考えられる。一方で、アルカリ環境で過レニウム酸に対して AFt が吸着性を示した。AFt はセメント系材料の Region3（C-S-H の用立つに伴って pH が次第に低下する時期）において溶解することが分かっているため、セメント共存環境では AFt がテクネチウムの吸着材として、比較的長期間にわたって機能する可能性を示すものと考えられる。

2)　セメント系材料及びベントナイト系材料の影響を考慮した吸着試験

TRU 廃棄物の地層処分における吸着材の使用方法としては、容器内及び容器間の充填に用いる方法が考えられるが、その際、施工性や充填性を考慮して、セメント系材料との混合や、モルタルの細骨材の代替としての利用も想定される。そのため，セメント系材料からの浸出液の影響を受ける環境を想定した吸着試験を実施した。セメント系材料からの浸出液のうち、最も長期間浸出することが想定される、$Ca(OH)_2$ により pH が制限される Region2 の平衡水を溶液に用いた上で試験を行った。セメント平衡水の組成を表 2.2-12 に示す．Region2 の平衡水（以下、セメント平衡水という）。また、緩衝材や埋め戻し材としての使用が考えられる粘土質材料と吸着材とを混合して利用することが考えられる．ここでは緩衝材や埋め戻し材として用いられるベントナイト系材料との混合及び充填剤等で使用されるセメント系材料からの影響も考慮し，吸着材の性能について調査を行った. TRU 廃棄物の地層処分においては、緩衝材の周囲には構造躯体、支保工、インバートコンクリート、容器内及び容器間の充填材など、多くのセメント系材料が配置される

ことから、これらを透過した間隙水がベントナイトの供給されることを想定して、セメント平衡水にベントナイト（クニゲル V1）を 2 週間懸濁させた後に限外濾過した平衡水（以下、ベントナイト平衡水という）を用いることとした。ベントナイト平衡水の組成を表 2.2-13 に示す

本試験では、吸着平衡試験を含水状態からのバッチ式吸着試験で行った．試験条件の詳細を表 2.2-14 に示す。

表 2.2-12　セメント平衡水の成分及び pH (mM：mmol・dm^{-3})

Na [mM]	K [mM]	Ca [mM]	Mg [mM]	Al [mM]	Si [mM]	SO_4^{2-} [mM]	TC [mM]	TOC [mM]	pH
20	94	790	<0.1	<0.5	<0.5	1.8	5.3	1	12.5

表 2.2-13　ベントナイト平衡水の成分及び pH (mM：mmol・dm^{-3})

Na [mM]	K [mM]	Ca [mM]	Mg [mM]	Al [mM]	Si [mM]	SO_4^{2-} [mM]	TC [mM]	TOC [mM]	pH
300	26	68	<0.1	2.8	1.5	48	18	6	12.1

表 2.2-14　セメント平衡水及びベントナイト平衡水を用いた吸着平衡試験の詳細条件

項目	パラメーター
吸着材含水時間	1 h
吸着対象イオン	I^-, Cl^-, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, ReO_4^-, MoO_4^{2-}
イオン濃度	100 ppm
固液比	1 w/v% (吸着材：試験溶液 = 0.05 g：5 cm^3)
吸着時間	1day または 4 days
温度	25 ºC
振とう速度	160 rpm
分析方法	ICP-OES, Eh 計, 及びイオンクロマトグラフ

図 2.2-36 に、セメント平衡水及びベントナイト平衡水を用いた吸着平衡試験で得られた各吸着材の分配係数を示す。

セメント平衡水中での市販の吸着材への各化学種の分配係数は、1)で測定されたイオン交換水中での分配係数と比較すると、EXE-500 ではイオン交換水中で非収着であった Se(IV)及び Mo(VI)について収着性が示されていた。また、IXE-700F では、イオ交換水中で非収着性でった Se(VI)に対しての収着性が示された。また、AFt ではイオン交換水中で非収着性であった Se(IV),Se(VI),及び Mo(VI)について収着性が、AFm ではこれに加えて I^-及び Cl^-に関しても収着性が確認された。

一方ベントナイト平衡水中での収着性は、AFt 及び AFm を除き、セメント平衡水中でのそれと比較して全体に低いことが明らかになった。これは、ベントナイト平衡水はセメント平衡水と比較し、SO_4^{2-}濃度が高く、吸着対象イオンと競合したことが要因と考えられ、その組成に SO_4^{2-}を含む AFm および AFt ではその影響が小さかったためと考えられた。

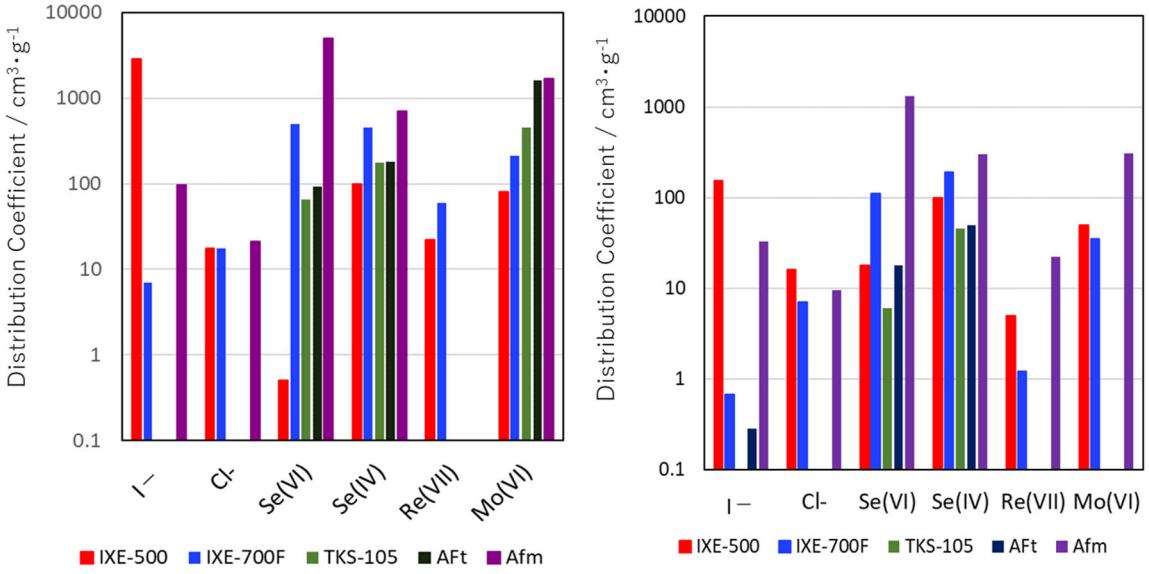


図 2.2-36　セメント平衡水（左）及びベントナイト平衡水（右）を用いた吸着平衡試験各吸着材への分配係数

3)　廃棄体からの熱影響を考慮した吸着試験

TRU 廃棄物のうち、ハル・エンドピース等炉内構造物や、溶融炉のメンテナンス廃棄物等，発熱性の廃棄物からの熱による温度上昇や、地熱の影響を確認するため、最高 80 °C までの温度での吸着試験を行った．

本試験では、温度変化による陰イオン核種の吸着速度の変化をバチ式吸着試験によって調査した．表 2.2-15 に、熱影響を考慮した吸着試験の条件を示す。

表 2.2-15　熱影響を考慮した吸着試験の詳細条件

項目	塩化物イオン（Cl^-）	ヨウ化物イオン（I^-）	MoO_4^{2-}
イオン濃度	100 ppm	100 ppm	100 ppm
吸着溶液	pH 5 ~ 12の水溶液	pH 5 ~ 12の水溶液	pH5
吸着材	IXE-500, IXE-700F, AFt, AFm	IXE-500, IXE-700F, AFt, AFm	IXE-500, IXE-700F, TKS-105,AFt, AFm
固液比 (吸着材*：試験溶液) *乾燥重量	1w/v% (0.05g : 5cm^3)	1w/v% (0.05g : 5cm^3) IXE-500のみ0.5w/v% (0.05g : 10cm^3)	1w/v% (0.05g : 5cm^3)
吸着時間	1日	1日	60 min ~ 4 日
温度	50℃，80℃	50℃，80℃	50℃，80℃
振とう速度	160 rpm	160 rpm	160 rpm
イオン濃度分析	イオンクロマトグラフ	イオンクロマトグラフ	ICP-OES

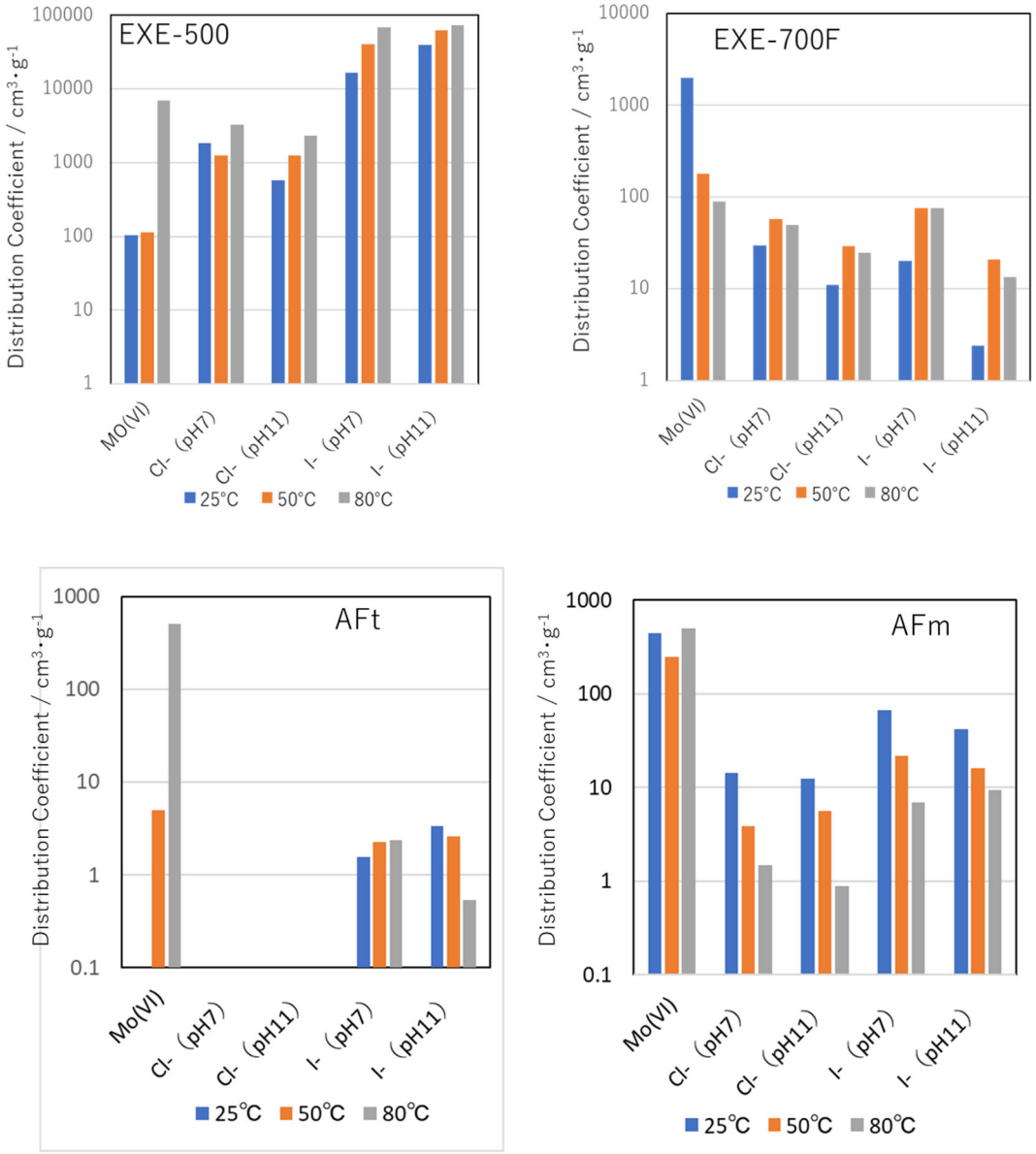


図 2.2-37　EXE-500、EXE-700F、AFt 及び AFm の 25℃、50℃、80℃での分配係数

図 2.2-37 に各吸着材の 25℃、50℃及び 80℃の分配係数を示す。EXE-500 および EXE-700F では総じて温度による吸着性の変化は大きくなかった。一方、AFt 及び AFm では、とくにアルカリ性領域で、温度の影響による分配係数の低下がみられた。また、TKS-105 に体する Mo(IV)の分配係数は、温度の上昇に伴って著しく低下することが分かった。

TRU 廃棄物の地層処分において、温度上昇が想定されるグループ 2 及びグループ 4h（原子力発電環境整備機構）では、熱影響を考慮した材料の選択および使用形態、使用量の設定が必要である。

(2) TRU 廃棄物の地層処分における陰イオン吸着材の使用方法

陰イオン吸着材の基礎的な性能について(1)で述べたが、ここでは、得られた結果に基づいて、吸着材の利用方法について考察する。吸着材の利用方法を考えるにあたって、平衡水を用いた吸

着試験の結果も踏まえて、処分坑道において吸着材の配置可能な場所（部材）およびその必要量について考えていくこととする。

1) 吸着材に必要な性能の目標

吸着材そのものが有する分配係数については、(1)で明らかにしてきたが、実際に処分場において考えうる使用方法として、吸着材のみから成る領域や構成要素を配置する場合、その構成要素や領域の透水性、拡散性等を見積もった上であらためて安全評価を実施し、成立性をあきらかにすることが必要となる。一方で、そのような構成要素や領域が存在する場合、特にグループ 1 及び 2 の処分坑道では坑道内を拡散場として保つことによって核種の移行抑制機能を担保することが困難となることが予測される。

そこで、ここでは、緩衝材や埋め戻し材への配合、セメント系材料の細骨材や混合材としての利用等を想定し、ベントナイト系材料およびセメント系材料に混合した状態で陰イオン核種の移行抑制効果を発揮するために必要な性能を見積もる目的で、簡易な核種移行解析を実施し、対象とする陰イオン核種からの影響を低減しうる、セメント系材料及びベントナイト系材料の分配係数を求めることとした。

核種移行解析では、セメント系材料及びベントナイト系材料の分配係数をパラメトリックに扱い、その影響を比較することを目的とした。そのため、解析体系は第 2 次 TRU レポートのグループ 1 の処分坑道とし、核種インベントリとして、129-I に関しては、第 2 次 TRU レポートのグループ 1 の値を、Cl-36、Se-79、Mo-93 及び Tc-99 については第 2 次 TRU レポートのグループ 2 の値を与えることとした。セメント系材料及びベントナイト系材料の分配係数には、レファレンスとして第 2 次 TRU レポートでの設定値（表 2.2-16 表 2.2-1）を採用した。これに対して、セメント系材料及びベントナイト系材料の各核種への分配係数をおのおの 10^{-5}m^3/kg から 10^{1} m^3/kg まで変化させたときの掘削影響領域（以下、EDZ とする）での核種フラックスを GoldSim 及び GoldSim 組み込みの核種移行モジュールを用いて解析した。

表 2.2-16　簡易な核種移行解析におけるレファレンスケースの分配係数の設定値

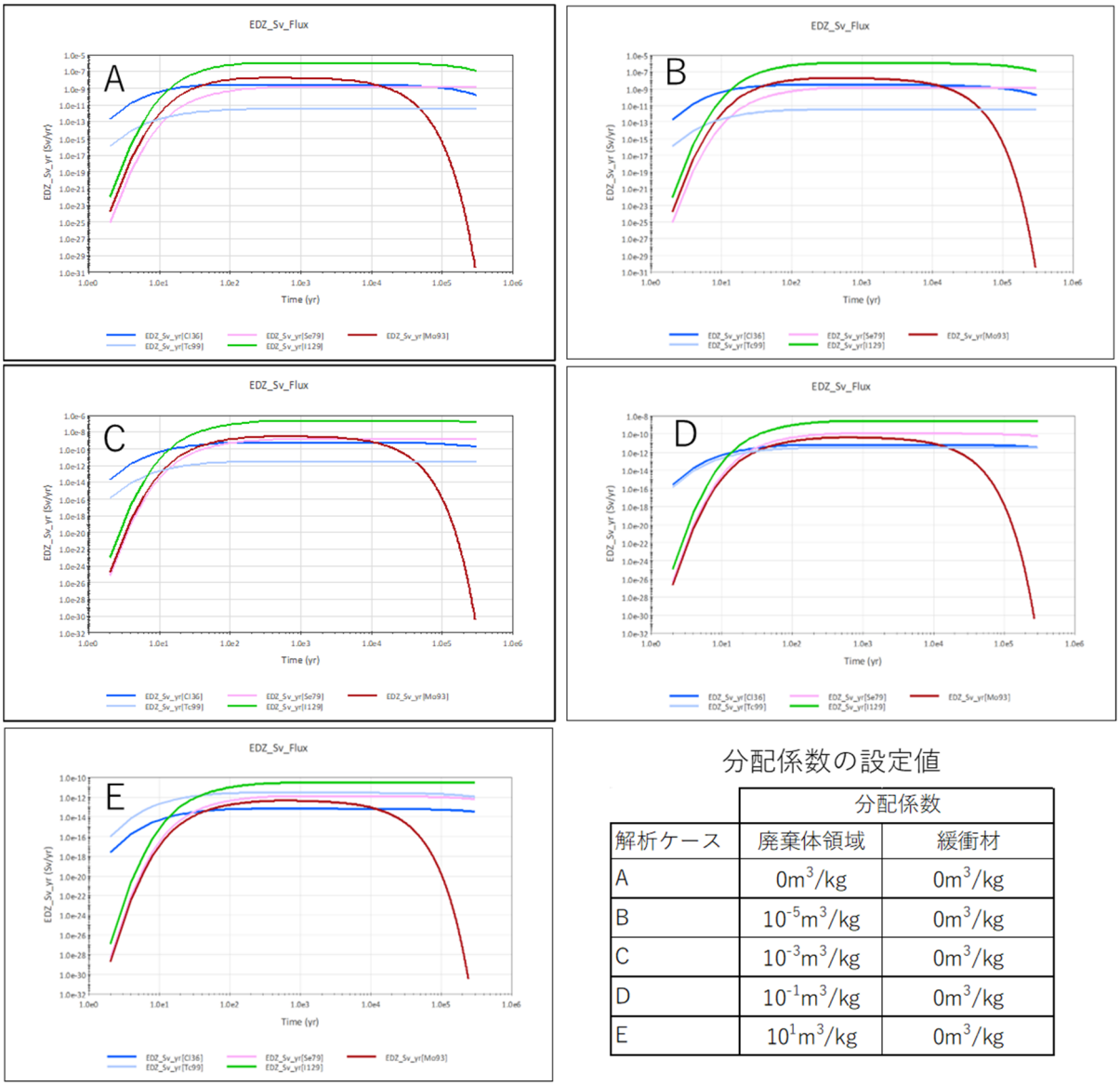
	分配係数	
核種	廃棄体領域	緩衝材
Cl	0m^3/kg	0m^3/kg
I	0m^3/kg	0m^3/kg
Mo	0m^3/kg	0m^3/kg
Se	0m^3/kg	0m^3/kg
Tc	0m^3/kg	0m^3/kg

図 2.2-38、図 2.2-39 及び図 2.2-40 に、それぞれ廃棄体領域（セメント系材料）、緩衝材（ベントナイト系材料）及び廃棄体領域と緩衝材の分配係数を変更したときの EDZ からの各核種のフラックスの解析結果を示す。この結果は、解析体系を廃棄体グループ 1 の処分坑道としていることから、ヨウ素を除く各核種のフラックスが相対的に大きく計算されるため、第 2 次 TRU レポートや包括的技術報告書と直接比較することはできないが、分配係数の違いを核種の収着を見込まないケースとの比較としてみることが可能である。

図 2.2-38 からは、EDZ からの核種フラックスを 1 桁低減するためには、セメント系材料の分配係数が 10^{-3}m^{3}kg 以上であることが必要なことが分かる。また、同様に図 2.2-39 からは、緩衝

材の分配係数が $10^{-3}m^3kg$ 以上であることが必要なことが分かる。

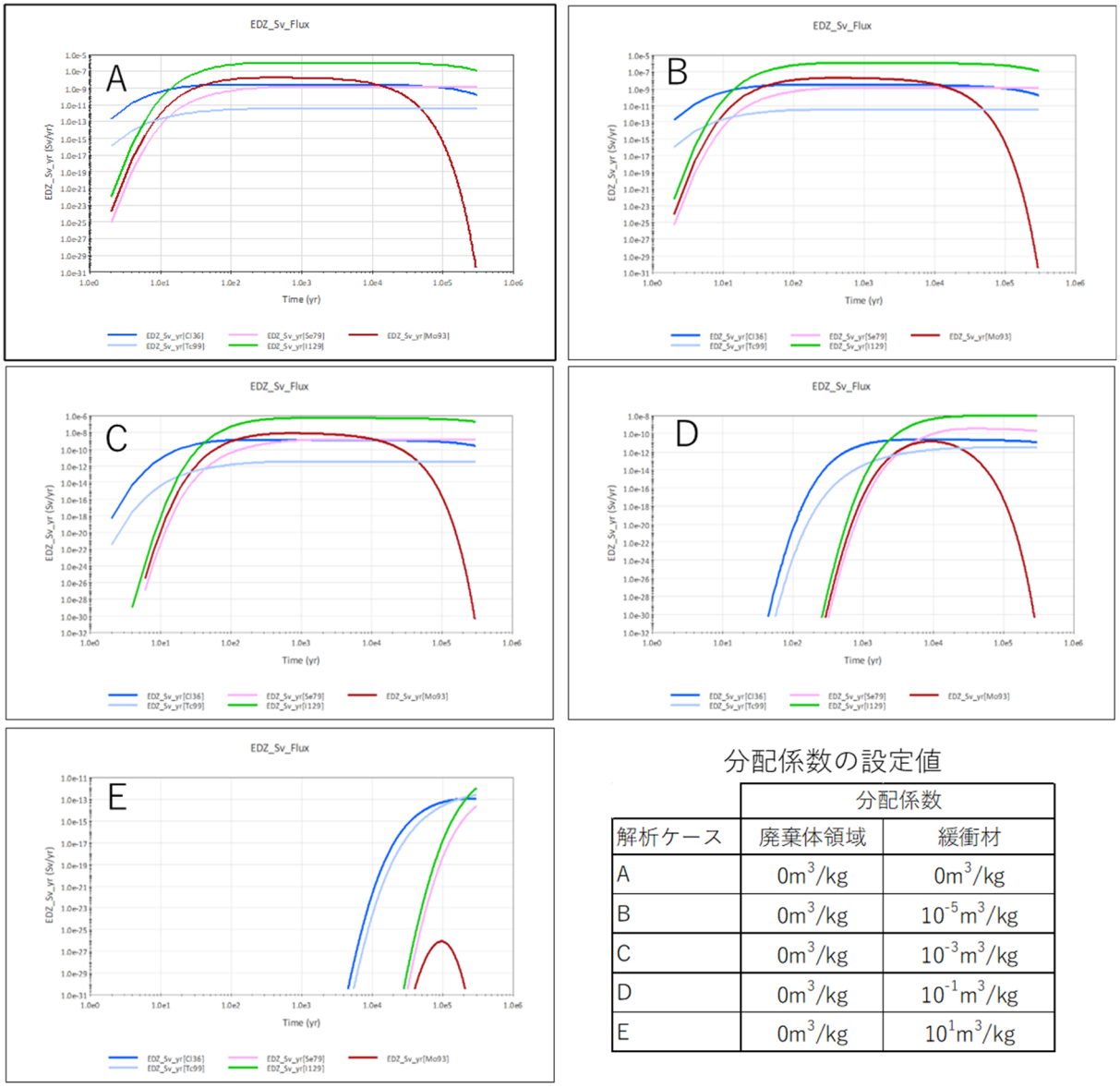
また、セメント系材料と緩衝材の両者に分配係数を設定しても、いずれ EDZ からの核種フラックスの低減には $10^{-3}m^3kg$ 以上の分配係数が必要であったが、一方で、最大線量までの時間経過は緩衝材の分配係数に依存しており、セメント系材料の分配係数はほとんど影響を及ぼさないことが分かった。



分配係数の設定値

	分配係数	
解析ケース	廃棄体領域	緩衝材
A	$0m^3/kg$	$0m^3/kg$
B	$10^{-5}m^3/kg$	$0m^3/kg$
C	$10^{-3}m^3/kg$	$0m^3/kg$
D	$10^{-1}m^3/kg$	$0m^3/kg$
E	$10^{1}m^3/kg$	$0m^3/kg$

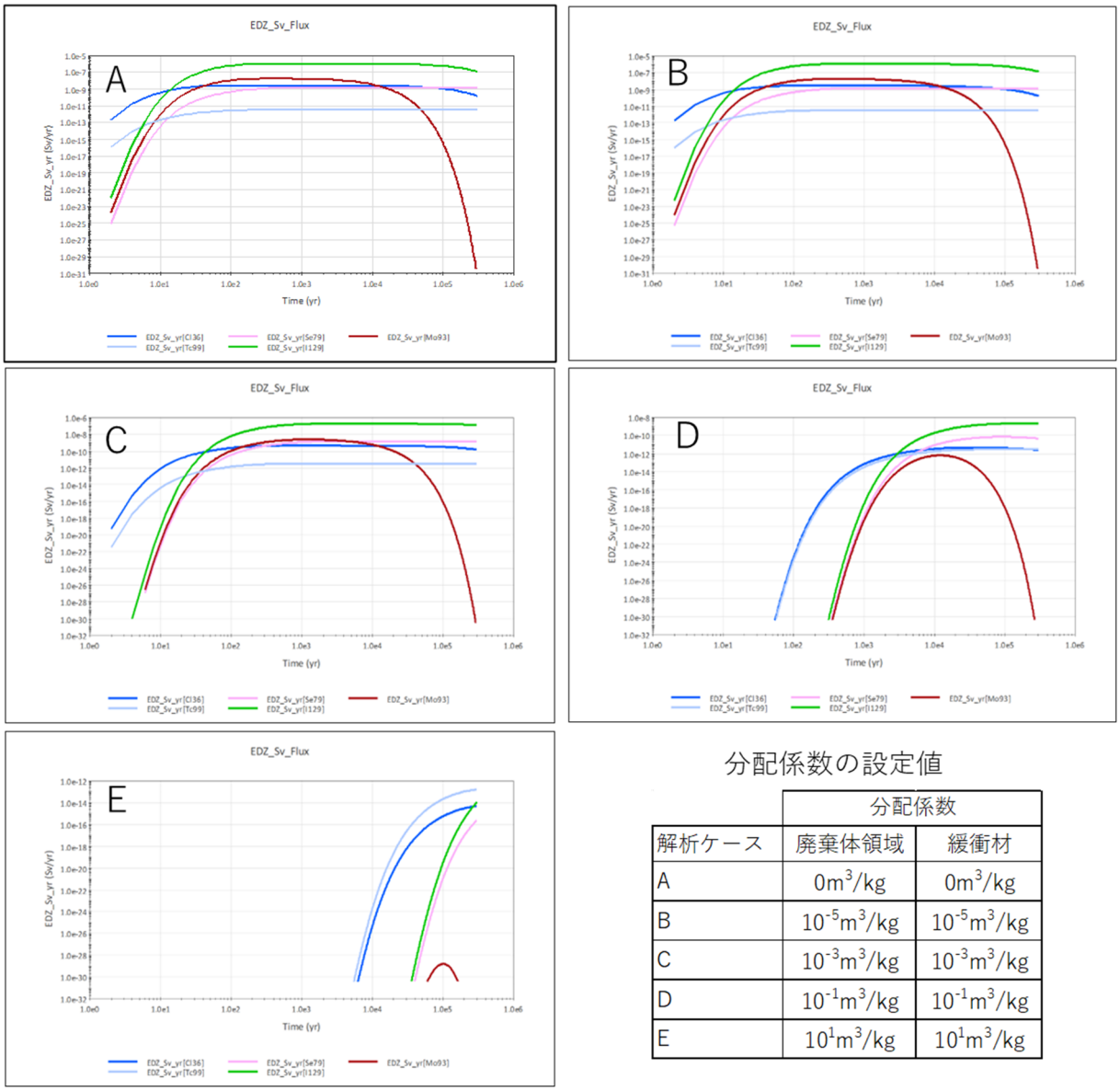
図 2.2-38　廃棄体領域（セメント系材料）の分配係数による EDZ のフラックスの変化



分配係数の設定値

	分配係数	
解析ケース	廃棄体領域	緩衝材
A	$0m^3/kg$	$0m^3/kg$
B	$0m^3/kg$	$10^{-5}m^3/kg$
C	$0m^3/kg$	$10^{-3}m^3/kg$
D	$0m^3/kg$	$10^{-1}m^3/kg$
E	$0m^3/kg$	$10^{1}m^3/kg$

図 2.2-39　緩衝材（ベントナイト系材料）の分配係数による EDZ のフラックスの変化



分配係数の設定値

	分配係数	
解析ケース	廃棄体領域	緩衝材
A	$0m^3/kg$	$0m^3/kg$
B	$10^{-5}m^3/kg$	$10^{-5}m^3/kg$
C	$10^{-3}m^3/kg$	$10^{-3}m^3/kg$
D	$10^{-1}m^3/kg$	$10^{-1}m^3/kg$
E	$10^{1}m^3/kg$	$10^{1}m^3/kg$

図 2.2-40　緩衝材（ベントナイト系材料）の分配係数による EDZ のフラックスの変化

2)　TRU 廃棄物の地層処分における陰イオン吸着材の利用方法

簡易な核種移行解析の結果から、EDZ からの陰イオン核種のフラックスを十分に低減するためには、セメント系材料または緩衝材のいずれかに $10^{-3}m^3/kg$ 以上の分配係数を見込めることが必要であることが分かった。

1)で述べたように、吸着材のみから成る領域や構成要素を配置する場合、特にグループ 1 及び 2 の処分坑道では坑道内を拡散場として保つことによる核種の移行抑制機能の担保が困難となることが予測されることから、陰イオン吸着材の使用方法としては、緩衝材や埋め戻し材への配合、セメント系材料の細骨材や混合剤としての利用等が現実的な方法である。

そこで、ここでは、陰イオン吸着材をセメント系材料や緩衝材に配合する場合、吸着材としての性能を発揮するために必要な配合量について検討することとする。

陰イオン吸着材をセメント系材料に混合して使用する場合、細骨材の全て、あるいは混合材の全てを置換することはできない。JIS R-5210 では、コンクリートに配合できる石灰石微粉末等の混合材量の上限を、セメントに対して 5wt%としている。セメント系材料の配合におけるセメン

ト量は概ね 20～30wt%であることから、セメント系材料に配合できる混合材の総量は、コンクリート、モルタルに対して 1～1.5%である。しかし、混合材として一般的に用いられる石灰石微粉末等は、練り混ぜ水との反応性が小さく、かつ吸水性がほとんど無い材料であるのに対して、吸着材は多孔質または比表面積の大きい粉体であるため吸水性が高いことから、混合材の全量を吸着材で置き換えることは困難である。そのため、仮にセメント系材料に配合できる吸着剤量が 0.1%未満であると仮定したときに、セメント系材料全体の分配係数が 10^{-3}m^3/kg を満たすためには、吸着材単独での分配係数が 10^0 m^3/kg を超える値であることが必要である。

これに対して吸着材を緩衝剤に配合する場合、有効モンモリロナイト密度を低下させない範囲で、珪砂等と混合して利用することが可能であるが、吸着材は吸水性を有する材料で有ることから、緩衝材の物理的な特性を損なわない範囲での配合とする事が必要である。既往の研究（原環センター, 2010）で、緩衝材に含まれるモンモリロナイトの来歴（産地やロット）が同一の場合、随伴鉱物を珪砂等の他の吸水性のない材料で置き換えても、その物理的な性状が変わらないことが分かっているため、混合する珪砂の一部を置き換えることが可能と考えられる。しかし、吸着材は強い吸水性を有する材料であること、及び緩衝材の透水経路の全てに吸着材を配置することができない(いわゆる層間を透過する水は、吸着材と接する水の体積にカウントできない可能性がある)ため、より高い吸着性を有する吸着材を使用する必要が考えられる。

仮に、珪砂の 5%を吸着材で置換した場合、珪砂 30%配合の緩衝材全体での吸着材配合率は 1.5%であることから、この場合に吸着材に求められる分配係数は 10^{-1}m^3/kg を超える値であることが必要である。また、第 2 次 TRU レポートでは、自重による沈下を考慮しても、緩衝材厚さを担保するために、定置領域下部の緩衝材はベントナイト 100%が指定されているため、処分坑道の設計によっては、配合できる吸着材量が更に少なくなる可能性がある。その場合、吸着材に求められる性能はより高くなることが考えられる。

(1)で述べた吸着試験の結果からは、セメント平衡水及びベントナイト平衡水を用いた吸着試験によって、上述の 10^0 m^3/kg 及び 10^{-1}m^3/kg の分配係数を満足する吸着材があることが明らかになっているため、処分場の設計ならびに環境が明らかになった際に、効果的な吸着材を選択できる条件を整えることができたと考えている。一方で、この結果は平衡水を用いたバッチ式吸着試験によって得られたものであるため、外部から供給される地下水成分やセメント、緩衝材の固相との相互作用などを考慮したカラム試験等を実施するとともに、吸着材の長期的な性能変化や地下水成分との反応性などの調査が必要である。

併せて、処分場内の環境の変遷に伴って、吸着材が変質する際に放出される陰イオンの影響についても詳細に評価することも必要である。

(3) 陰イオン吸着材の吸着試験のまとめ

セメント平衡水及びベントナイト平衡水を用いた吸着試験、及び熱影響を考慮した吸着試験を実施し、それらの環境においても吸着性を発揮しうる吸着材があることを示した。

併せて、吸着材の使用方法を、セメント系材料または緩衝材への混合と考え、簡易な核種移行解析によって EDZ からのフラックスを低減させるために必要な分配係数を求めたところ、いずれの場合でも、緩衝材またはセメント系材料に対して、おのおの 10^{-3}m^3/kg を超える分配係数を有する必要があることを明らかに、現実的に配合可能な吸着材料を考えると、セメント系材料に配合する吸着剤、及び緩衝材や埋め戻し材に配合する吸着剤には、それぞれ 10^0 m^3/kg 及び、10^{-1}m^3/kg を超える分配係数を示すことが求められることを明らかにした。

これらの結果から、処分場候補地の水理および化学的環境によって陰イオン核種の影響が大きいことが予測される場合の、陰イオン吸着材を含む施設設計に必要となる基礎的な情報の一部（選

定可能な吸着材と、その使用量の設定に関する考え方）を整備することができた。

今後は外部から供給される地下水成分やセメント、緩衝材の固相との相互作用など、及び吸着材の長期的な性能変化や地下水成分との反応性などの調査によって、吸着材の長期的な性能並びに処分システム全体の性能を評価できるよう、情報を整備していくことが重要である。

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。

ヨ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。

その結果 HIP 固化技術に関しては、2021 年度に提案したヨウ素放出の理論モデル式に対して、Ca 共存や pH への依存性の反映方法について検討し、アルミナの溶解度と理論式における拡散係数 D をとの関係を導入することで、化学環境の影響を反映可能であることを示した。

BPI ガラス固化技術では、これまで提案してきたガラス溶解に関する現象仮説の確認を目的として、ヨウ素の放出がホウ素の放出に対して抑制的となる NaCl 環境での浸漬試験後の固化体表面の詳細分析を実施し、特に浸漬液のイオン濃度が低い領域で鉛とヨウ素から成る 2 次鉱物、および鉛を主成分とする変質層の形成によってヨウ素の放出が抑制的となる事、および、ガラス表面に形成する変質層のうち、2 次鉱物が生成せず、溶解が主となっている A 相が、未変質のガラス相と同等の組成であったことから、BPI ガラスの溶解過程は、特定の成分（ホウ素）の溶出が優先的に起こるのではなく、ガラスの構造のうち、水和しやすい部分から調和的な組成で溶解が進むことが示唆された。このことは、理論計算によって求めた BPI ガラス構造に含まれるクラスターモデルにおいて、ガラスの骨格を形成している Pb-O 結合が B-O 結合と比較して共有結合性が弱いこととも整合的であった。

表 2.2-17 に、これまでに得られた成果に基づいて作成した、現時点での二つのヨウ素固定化技術（HIP 固化技術と BPI ガラス固化技術）のおのおのの地層処分への適用性の比較を示す。

HLW の地層処分との共通性の観点からは、ガラス固化体を用いるという説明の共通性が高い BPI ガラス固化体に利点があるが、ヨウ素放出モデルの普遍性やロバスト性、適用範囲の広さの観点では、HIP 固化技術に利点がある。また、BPI ガラスでは、残された課題の内、固化体の製造プロセスの一部に実験的に未確認の項目が残っている点で、固化技術の導入時期までの時間的な尤度も、採用の可否の判断材料となり得るものと考えられる。

陰イオン吸着材の吸着試験では、その利用方法としてセメント系材料やベントナイト系材料への混合を想定し、吸着材に必要な性能（分配係数）を明らかにし、吸着試験の結果から適合可能性のある吸着材を選択可能とすることができた。これによって、処分場候補地の水理および化学的環境によって陰イオン核種の影響が大きいことが予測される場合の、陰イオン吸着材を含む施設設計に必要となる、吸着材の種類や必要な配合量など基礎的な情報の一部を整備することができた。施設の設計を行うためには、これに加えて、各吸着材について適用可能な化学的な環境の範囲の特定や、長期的な吸着性の変化、吸着した核種の放出特性等のデータに加え、その説明のために必要な核種の吸着メカニズムの理解が必要と考えられる。

表 2.2-17　現時点での HIP 固化体と BPI ガラス固化体の地層処分への適用性の比較

	HIP固化体	BPIガラス固化体
2次廃棄物の発生可能性	固化工程では発生しない	脱離工程およびガラス固化工程でヨウ素の気化が想定される。 理論的なヨウ素の捕集率：95%以上
性能目標を達成可能な環境	高pHおよび極端な高HS-環境を除き10万年の目標を達成できる	高pH及び高炭酸塩濃度の環境を除き、10万年の目標を達成できる
ヨウ素の放出挙動	還元環境でのAgIの分解によって解離したヨウ素が、粒界層等の空隙を通じた拡散挙動で放出される。	ガラスの水和溶解に伴ってヨウ素が放出されるが、ヨウ素と鉛を含む2次鉱物等に濃集される場合には、ヨウ素放出が抑制される。
適さない環境	極端な高HS^-環境（中性域で10^{-3}mol/ℓ以上、アルカリ性域で10^{-4}mok/ℓ以上）	高pH（pH>11）環境と 高炭酸塩（IC≧0.06M）環境
	・pHに関する感度は低い	・HS^-およびリン酸塩共存は減速要因
地層処分への適用性	・適用範囲が広く、また、地下水組成に対する応答が緩慢（HS^-濃度を除く）	・HLWとの共通性（ただしガラスとしてひとくくりにはできない） ・pHへの応答性が高いため高pHに成らない概念が必要
再処理工程との親和性	・HIP工程での高圧ガスの利用に対する対応が必要 ・40リットルスケールまでの固化体作成実績がある	・ヨウ素脱離、BPN⇒BPIの転換工程ともに、処理プロセスでの収率の確認が必要 ・ガラス化工程での失透の可能性は低い
残された課題	各固化体とも、スケールアップに伴う工程の確認や収率の確認等が課題	

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.

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, 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, 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　人工バリア長期性能評価技術開発　報告書（第 1 分冊）－人工バリアの長期挙動の評価－, 2010.

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.

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.

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 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, 2022.

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.

Krogh-Moe, J et al., Acta Cryst. B29, 2242-46 (1973).

Sun, Q et al., WIREs Comput. Mol. Sci. 2018, 8:e1340. doi: 10.1002/wcms.13

Zhang,F et al., J. Phys. Chem. C, 120, 12757-64 (2016).

3.閉鎖前安全性の評価技術の整備

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、適切に閉鎖前安全性の評価を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。

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）

物量	含有化学物質		
	アスファルト	硝酸塩	TBP など※
3.231×10^{3} m^3 （200 L ドラム缶 : 16,155 本） 【18 %】	2.375×10^{6} kg 【100 %】	1.668×10^{6} kg 【49 %】	2.6×10^{3} kg 【100 %】

※：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、発熱速度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、引き続きアスファルト固化体の熱特性データを取得し、有機物と硝酸塩との反応機構の調査を行うとともに、整備したアスファルト固化体の発熱速度モデルの妥当性を示した。また、放射線照射による熱特性データの取得及び副産物の影響を評価して、アスファルト固化体の発熱速度モデルの適用性について整理した。

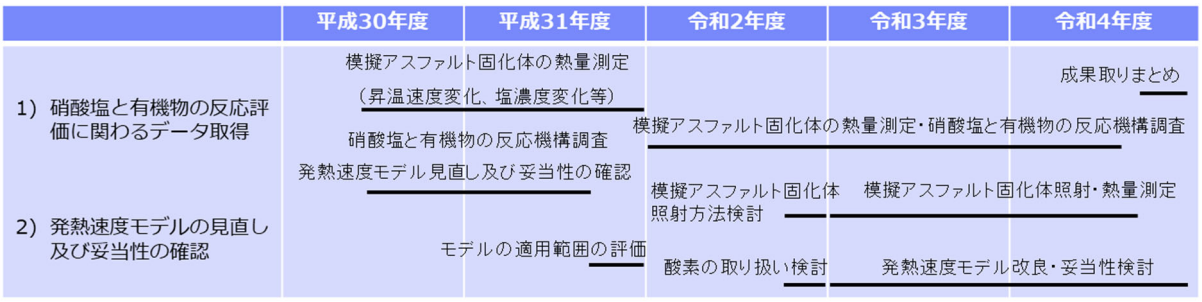


図 3.1-1　5 か年の計画

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。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に対して、熱量測定が実施され、発熱速度モデルが検討された。処分場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（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、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（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）。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（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、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（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, 2022）。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。

令和 4 年度は、令和 3 年度に引き続き、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するとともに、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、その影響について調査した。さらに、令和 3 年度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製作した試験体を用いて、ガス成分分析を実施し、放射線照射による影響を評価した。また、アスファルトと塩の反応挙動を詳細に検討するため、令和 3 年度にアスファルト成分の分離調査で得た手法により、アスファルトを成分毎に分画して示差走査熱量測定を実施し、反応挙動を調査した。

(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 4 年度も約 700 kGy 放射線照射した模擬アスファルト固化体を用いて、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、令和 3 年度の測定結果の再現性を確認するとともに、放射線照射の発熱特性への影響を調査した。

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。

装置については、平成 30 年度、平成 31 年度、令和 2 年度及び令和 3 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、令和 2 年度及び令和 3 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、混練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ー図を図 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 3 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を使用した。また、比較用として模擬アスファルト固化体①（未照射）を使用した。

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、これまで 1 mg で実施してきたが、試料の不均質性の影響をできるだけ低減させるため 2 mg 程度の試料についても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。Q2000 においては、測定に供する試料量が少ないことから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。このため、測定数を増やした。

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

装置名	カルベ式熱量計 C80 （メーカー：SETARAM）	示差走査熱量計 Q2000 （メーカー：TA Instruments）	
試料	放射線照射後の模擬アスファルト固化体① 模擬アスファルト固化体①		
試料量	1,000 mg 程度	1 mg 程度	2 mg 程度
雰囲気	耐圧容器に封入（容量 10 cm^3 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 ℃/min	0.1, 1, 10 ℃/min	
温度範囲	100 - 300 ℃	室温 - 500 or 550 ℃	

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

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	・原料アスファルト ・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、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、ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム、硫酸ニッケル、亜硫酸ナトリウム、硝酸銀）
製造時の塩含有率	45 wt%程度
備考	・平成 30、31 年度、令和 2、3 年度及び処分システム受託事業にて用いたもの ・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

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（℃）	85 ± 5	メーカー：昭和シェル石油 商品名：AD コンパウンド（メーカーによる製造は終了） 分類：ブローンアスファルト（200 – 300 ℃に加熱し空気を吹き込むことで、酸化・縮重合などを行ったもの。これにより、例えば、感温性（温度による物性の変化）を小さくすることができる。）
針入度（1/10 mm（25 ℃））	40 ± 5	
針入度指数	3 以上	
引火点（℃）	260 以上	
伸度（cm（25 ℃））	3 以下	
比重（25 ℃）	1.025 ± 0.025	

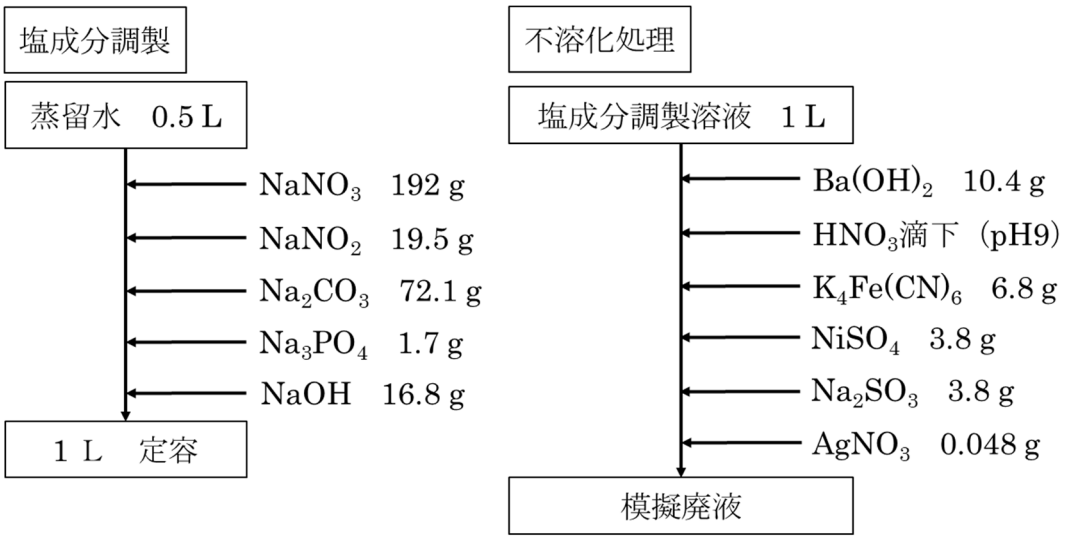


図 3.1-2　模擬廃液の調製フロー

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。比較対象として、令和 2 年度及び令和 3 年度に測定した結果と合わせて示す。

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、214 ℃から発熱が確認され、ピーク最大時の温度は 274 ℃であった。模擬アスファルト固化体①（未照射）との発熱ピークを比較すると、低温側にピークがシフトしている。また、発熱量（J/g）は、1,507 J/g であり模擬アスファルト固化体①（未照射）より大きい値を示したが、令和 2 年度に測定した模擬アスファルト固化体①（未照射）の発熱量とは、大きな差は確認されなかった。

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 ℃/min）

試料	発熱開始温度（℃）	ピーク最大時温度(℃)	発熱量（J/g）
放射線照射後の模擬アスファルト固化体①	214	274	1,507
	196(R3)	273(R3)	1,458(R3)
模擬アスファルト固化体①(未照射)	237	278	1,201
	192(R2)	277(R2)	1,533(R2)

網掛けの結果：令和 2, 3 年度測定値

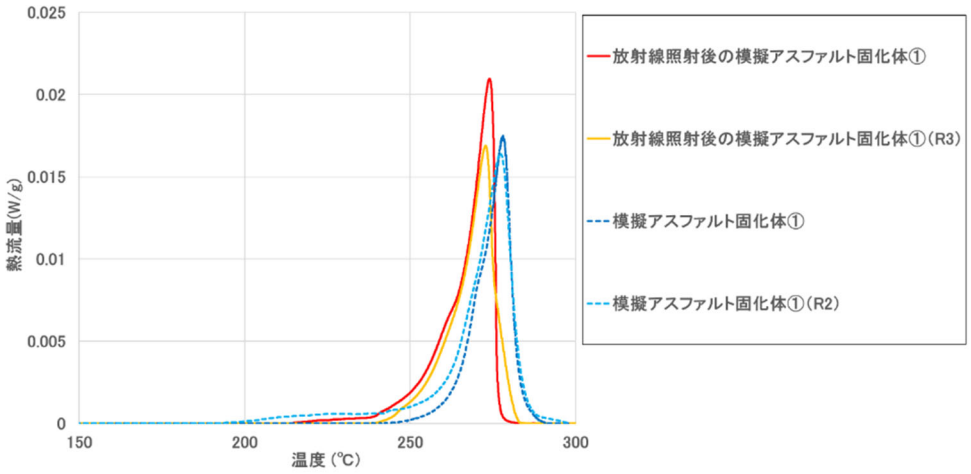


図 3.1-3　放射線照射後の模擬アスファルト固化体①等の示差走査熱量測定の結果（昇温速度 0.01 ℃/min）

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、令和 2 年度及び令和 3 年度に測定した結果と合わせて示す。

C80 同様に昇温速度 0.1、1、10 ℃/min、試料量約 1 mg 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、発熱開始温度は、301 ℃、319 ℃、348 ℃、発熱量（J/g）は、1,251 J/g 、1,490 J/g 、1,599 J/g であり、試料量約 2 mg で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の発熱開始温度は、285 ℃、320 ℃、330 ℃、発熱量（J/g）は、1,203 J/g 、1,262 J/g 、1,724 J/g であった。アスファルト固化体①（未放射）の昇温速度 0.1、1、10 ℃/min、採取量約 1 mg 及び約 2 mg の条件下による発熱開始温度を比較すると、ほぼ同温度となり、発熱量（J/g）について比較すると、昇温速度 0.1 ℃/min では、試料量約 1 mg の模擬アスファルト固化体①（未照射）が 675 J/g と他に値と比べ低い値となり、昇温速度 1 ℃/min では、試料量約 2 mg の模擬アスファルト固化体①（未照射）が 2,160 J/g と他の値に比べ高い値となった。昇温速度 10 ℃/min では、試料量約 1 mg の模擬アスファルト固化体①（未照射）が 1,325 J/g と他の値に比べ少し低い値となった。発熱量（J/g）がばらついている原因として、前述のとおり測定に供する試料量（1～2 mg 程度）が少ないことから採取した場所により、塩の含有量が変化したことが影響したと考えられる。また、発熱曲線の立ち上がりは、放射線を照射した方が早くなる傾向があり、照射によりアスファルト固化体が分解・低分子化したものが要因であると考えられるが、照射による模擬アスファルト固化体の発熱特性への大きな影響はないものと判断される。

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）

試料	試料量（mg）	昇温速度		
		0.1 ℃/min	1 ℃/min	10 ℃/min
放射線照射後の模擬アスファルト固化体①	約 1 mg	301	319	348
	約 2 mg	285	320	330
	約 1 mg	289(R3)	319(R3)	325(R3)
模擬アスファルト固化体①（未照射）	約 1 mg	305	316	337
	約 2 mg	285	319	330
	約 1 mg	278(R2-1)	319(H30-1)	338(H30-1)
	約 1 mg	279(R2-2)	317(H30-2)	342(H30-2)

網掛けの結果：平成 30 年度、令和 2、3 年度測定値

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 ℃/min）

試料	試料量（mg）	昇温速度		
		0.1 ℃/min	1 ℃/min	10 ℃/min
放射線照射後の模擬アスファルト固化体①	約 1 mg	1,251	1,490	1,599
	約 2 mg	1,203	1,262	1,724
	約 1 mg	1,161(R3)	1,411(R3)	1,796(R3)
模擬アスファルト固化体①（未照射）	約 1 mg	675	1,438	1,325
	約 2 mg	1,227	2,160	1,862
	約 1 mg	1,481(R2-1)	1,501(H30-1)	1,704(H30-1)
	約 1 mg	1,529(R2-2)	1,513(H30-2)	1,963(H30-2)

網掛けの結果：平成 30 年度、令和 2、3 年度測定値

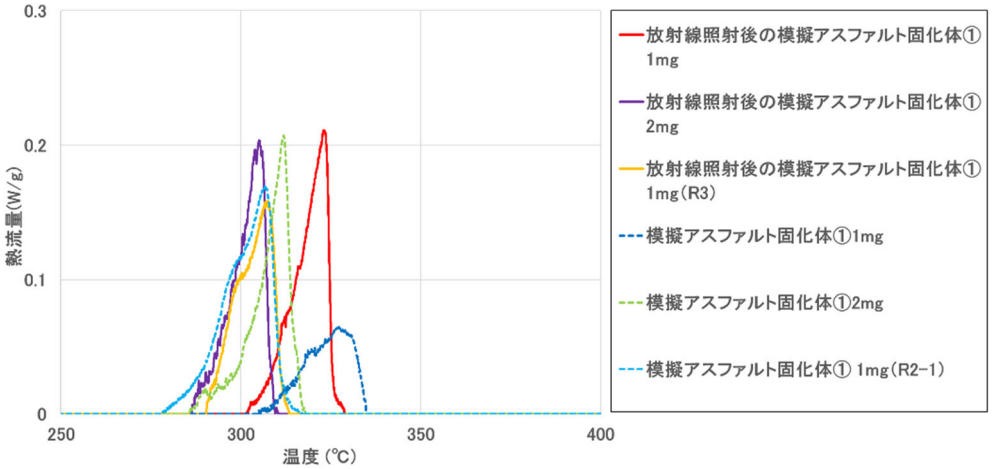


図 3.1-4　放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果（昇温速度 0.1 ℃/min）

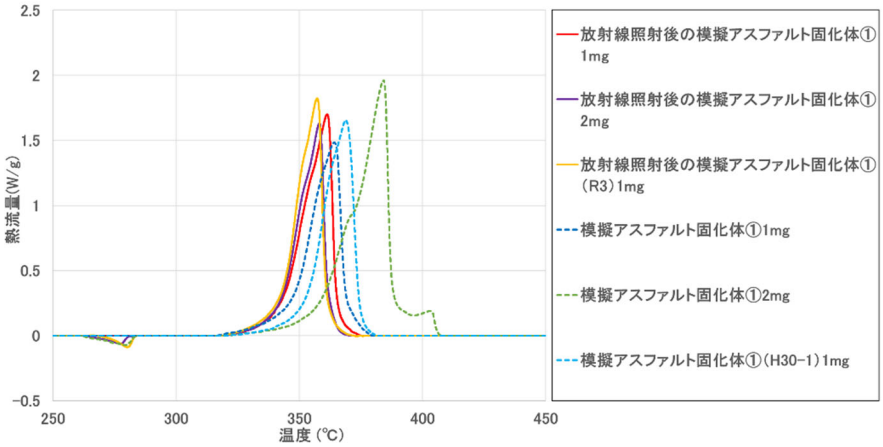


図 3.1-5　放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果（昇温速度 1 ℃/min）

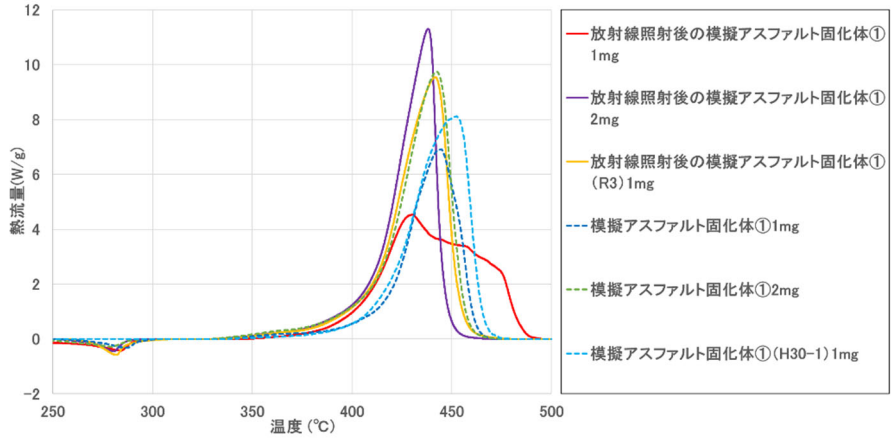


図 3.1-6　放射線照射後の模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果（昇温速度 10 ℃/min）

表 3.1-5 及び表 3.1-7 に示した模擬アスファルト固化体についての昇温速度 0.01 ℃/min、1.0 ℃/min、10 ℃/min における発熱量（J/g）の平均値を表 3.1-8、図 3.1-7 に示す。今年度測定した放射線未照射の模擬アスファルト固化体の昇温速度 1.0 ℃/min、10 ℃/min の発熱量は、他の値と比較し、乖離していることから除外した。放射線照射及び未照射の模擬アスファルト固化体の平均発熱量は、ばらついた結果となった。原因として、サンプル自体が不均一であるため考えられ、放射線照射の影響によるものではないと判断した。

表 3.1-8　模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定結果の平均発熱量（J/g）

試料	昇温速度		
	0.01 ℃/min	1.0 ℃/min	10 ℃/min
放射線照射後の模擬アスファルト固化体①	1,483	1,388	1,693
模擬アスファルト固化体①（未照射）	1,367	1,484	1,843

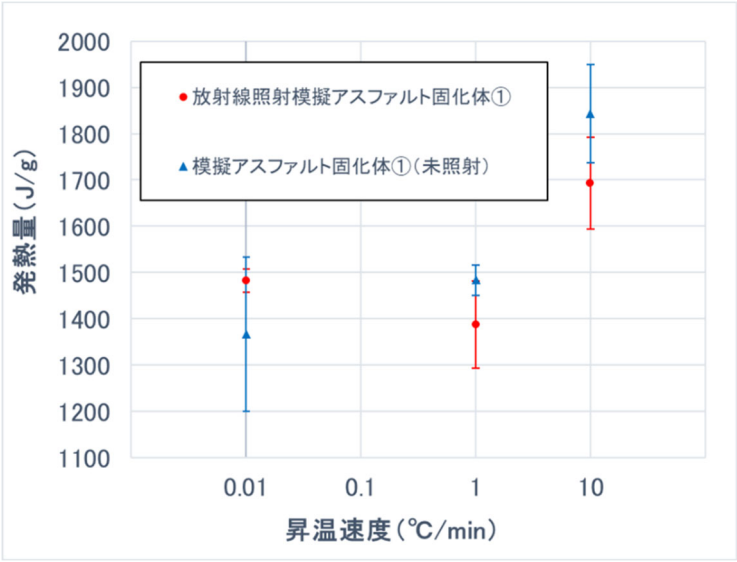


図 3.1-7　模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定結果の平均発熱量（J/g）

(2) 放射線照射した模擬アスファルト固化体のガス分析

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、令和 4 年度は、令和 3 年度に表 3.1-3 に示した模擬アスファルト固化体①及び

表 3.1-4 に示した原料アスファルトを封入したアンプル試験体（密閉容器）を製作し、放射線照射（吸収線量：約 100 kGy 及び約 700 kGy の二水準）したアンプル試験体（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, 2022）のガス成分分析を実施し、放射線照射による副産物の影響を調査した。

令和 3 年度に放射線照射したアンプル試験体の写真を図 3.1-8 に示す。

図 3.1-8　令和 3 年度に放射線照射（吸収線量：104.8～109.3 kGy）したアンプル試験体
（写真：代表的なものとして模擬アスファルト固化体①約 1 g 封入）

1) 方法

ガス分析のデータを取得するために実施した測定条件を表 3.1-9、ガス成分分取の手順（概略）を図 3.1-9、ガス成分分取の手順（配管の概略）を図 3.1-10 に示す。

装置は、GC-TCD（メーカー：ジェイサイエンスラボ製 GC7100 型）、GC-FID（メーカー：柳本製作所製 G3810 型）、GC-FID（メーカー：Agilent Technologies 製 7890B 型）を使用した。

アンプル試験体をアンプル開封容器にセットし、アンプル開封容器にミニボンベ（ステンレス製）を取り付ける。アンプル開封容器、ミニボンベを真空引きした後に、ミニボンベ側のバルブを開けた状態でアンプルを開封する。アンプル開封容器とミニボンベの接続部のバルブを閉める。ミニボンベにアルゴンガスを加えて大気圧より少し高い圧まで加圧する。ミニボンベに採取管を取り付けて、採取管中のガスを減圧除去する。ミニボンベ中のガスを採取管内に充満し、マイクロシリンジに採取し、ガスクロマトグラフ法にて水素を GC-TCD で、二酸化炭素及び低級炭化水素を GC-FID で定性・定量分析する。低級炭化水素は、種類と濃度が不明のため定性分析を実施した上で、メタン(CH_4)、エタン(C_2H_6)、エチレン(C_2H_4)、アセチレン(C_2H_2)、プロパン(C_3H_8)、プロピレン(C_3H_6)、n-ブタン(C_4H_{10})、i-ブタン(C_4H_{10})に着目し定量分析を実施した。

表 3.1-9　放射線照射した模擬アスファルト固化体等のガス成分分析測定の方法

対象試料	・放射線照射（吸収線量：104.8～109.3 kGy）した模擬アスファルト固化体①、原料アスファルト及びブランクの 3 種類のアンプル試験体 ・放射線照射（吸収線量：705.8～735.4 kGy）した模擬アスファルト固化体①及び原料アスファルトの 2 種類のアンプル試験体		
アスファルト封入量	・吸収線量（104.8～109.3 kGy）アンプル試験体　約 1 g ・吸収線量（705.8～735.4 kGy）アンプル試験体　約 0.1 g		
雰囲気	アルゴンガス		
測定ガス成分	水素	二酸化炭素	低級炭化水素（CH_4～C_4H_{10}）
使用装置	GC-TCD ジェイ・サイエンス・ラボ製 GC7100 型	GC-FID 柳本製作所製 G3810 型	GC-FID Agilent Technologies 製 7890B 型

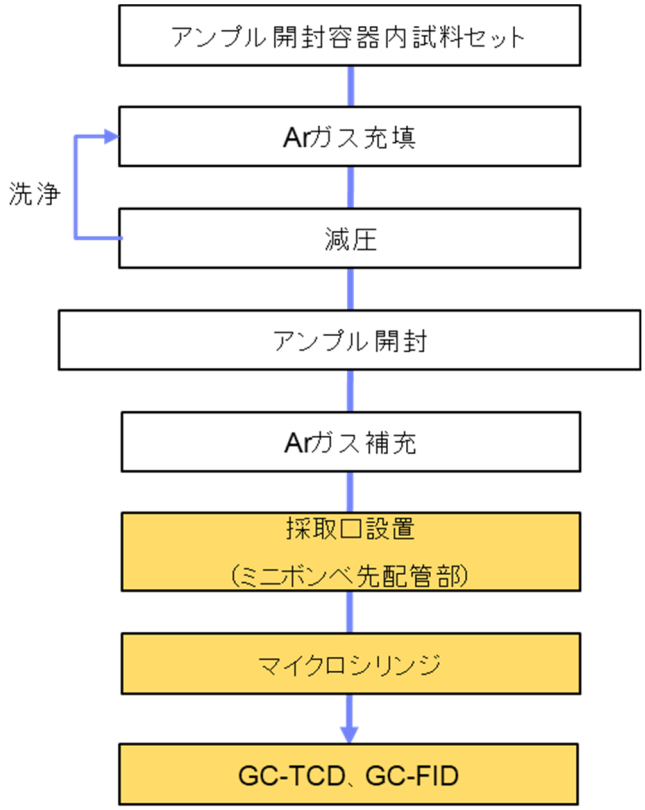


図 3.1-9　ガス成分分取の手順（概略）

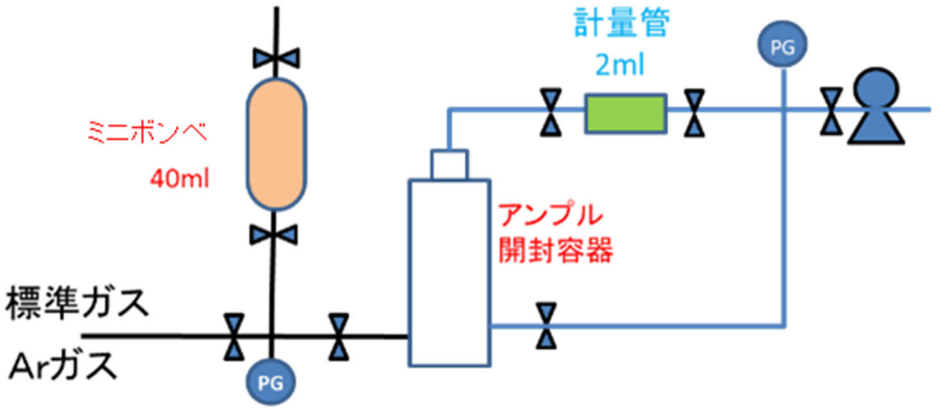


図 3.1-10　ガス成分分取の手順（配管の概略）

2)　結果

放射線照射（104.8～109.3 kGy）したアンプル試験体及び放射線照射（705.8～735.4 kGy）したアンプル試験体の各ガス測定結果を表 3.1-10、表 3.1-12 に記載する。

検出したガス成分は、計測した濃度とミニボンベとアンプル開封容器の容積率、アンプル開封時の温度から、アンプル試験体中のガス量（μl；0 ℃,1 atm）に換算後、さらに試験体に封入した模擬アスファルト固化体①及び原料アスファルトから発生するガス量（μmol/g）に換算したデータを表 3.1-11、表 3.1-13 に記載する。

放射線照射（吸収線量：104.8～109.3 kGy）した模擬アスファルト固化体①、原料アスファルトのアンプル試験体及び、放射線照射（吸収線量：705.8～735.4 kGy）した模擬アスファルト固

化体①、原料アスファルトのアンプル試験体には、水素、二酸化炭素が確認され、定量することができた。低級炭化水素として、メタンのみが検出されたが、定量下限値未満であった。また、放射線照射した全てのアンプル試験体で低級炭化水素は定量下限値未満であった。吸収線量が大きいほど検出された水素、二酸化炭素のガス発生量は、ともに増加する傾向があった。

以上のことから、模擬アスファルト固化体及び原料アスファルトへの放射線照射により発生するガスのほとんどは、水素と二酸化炭素であった。しかし、二酸化炭素については、ブランク試料においても定量未満であるが、その存在が確認していることから、より詳細な検討を行う場合には、精査が必要である。

表 3.1-10　放射線照射（104.8～109.3 kGy）したアンプル試験体の各ガス測定結果

成分＼試料		模擬アスファルト固化体①	原料アスファルト	ブランク
		吸収線量：104.8～109.3 kGy		
水素	v/v ppm	150	310	<10
		160	320	<10
二酸化炭素	v/v ppm	110	80	<50(20)
		110	79	<50(20)
メタン	v/v ppm	<10(4)	<10(5)	<10
		<10(4)	<10(5)	<10
エタン	v/v ppm	<10	<10	<10
		<10	<10	<10
エチレン	v/v ppm	<10	<10	<10
		<10	<10	<10
アセチレン	v/v ppm	<10	<10	<10
		<10	<10	<10
プロパン	v/v ppm	<10	<10	<10
		<10	<10	<10
プロピレン	v/v ppm	<10	<10	<10
		<10	<10	<10
i-ブタン	v/v ppm	<10	<10	<10
		<10	<10	<10
n-ブタン	v/v ppm	<10	<10	<10
		<10	<10	<10

下限値は、標準ガスとの比較で表示（＜10 v/vppm）
定量下限値未満であるが、ピークが認められたガスに対して（）内に参考値を記載

表 3.1-11　放射線照射（104.8～109.3 kGy）したアンプル試験体の各ガス測定結果（換算値）

成分＼試料		模擬アスファルト固化体①	原料アスファルト
		吸収線量：104.8～109.3 kGy	
水素	μ mol/g	2.04×10^{0}	4.16×10^{0}
		2.18×10^{0}	4.29×10^{0}
二酸化炭素	μ mol/g	1.50×10^{0}	1.07×10^{0}
		1.50×10^{0}	1.06×10^{0}

表 3.1-12　放射線照射(705.8～735.4 kGy)したアンプル試験体の各ガス測定結果

成分＼試料		模擬アスファルト固化体①	原料アスファルト
		吸収線量：705.8～735.4 kGy	
水素	v/v ppm	20	110
		21	110
二酸化炭素	v/v ppm	220	240
		220	240
メタン	v/v ppm	<10	<10(5)
		<10	<10(5)
エタン	v/v ppm	<10	<10
		<10	<10
エチレン	v/v ppm	<10	<10
		<10	<10
アセチレン	v/v ppm	<10	<10
		<10	<10
プロパン	v/v ppm	<10	<10
		<10	<10
プロピレン	v/v ppm	<10	<10
		<10	<10
i-ブタン	v/v ppm	<10	<10
		<10	<10
n-ブタン	v/v ppm	<10	<10
		<10	<10

下限値は、標準ガスとの比較で表示（＜10 v/vppm）
定量下限値未満であるが、ピークが認められたガスに対して（）内に参考値を記載

表 3.1-13　放射線照射(705.8～735.4 kGy)したアンプル試験体の各ガス測定結果(換算値)

成分名＼試料		模擬アスファルト固化体①	原料アスファルト
		吸収線量：705.8～735.4 kGy	
水素	μ mol/g	2.40×10^{0}	1.23×10^{1}
		2.52×10^{0}	1.23×10^{1}
二酸化炭素	μ mol/g	2.64×10^{1}	2.68×10^{1}
		2.64×10^{1}	2.68×10^{1}

(3) 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

令和 4 年度は、令和 3 年度に引き続き、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 : 100 cm^3 になるように 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^3 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。

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

装置名	カルベ式熱量計 C80 （メーカー：SETARAM）	示差走査熱量計 Q2000 （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 ℃/min	0.1,1,10 ℃/min
温度範囲	100 - 300 ℃	室温 - 500 or 550 ℃
測定試料量	約 84.4 mg	約 1.39 mg
空気との接触量の比	1 g/100 cm^3	1 g/10 cm^3

2) 結果

示差走査熱量測定結果として、昇温速度 0.01 ℃/min における発熱量（J/g）を表 3.1-15、昇温速度 0.1、1、10 ℃/min における発熱量（J/g）を表 3.1-16、昇温速度 0.01 ℃/min における DSC 曲線を図 3.1-11、昇温速度 0.1 ℃/min における DSC 曲線を図 3.1-12 及び昇温速度 1、10 ℃/min における DSC 曲線を図 3.1-13 に示す。比較対象として、平成 30 年度、令和 2 年度、令和 3 年度及び（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、空気接触量比の 1 g/100 cm^3 の発熱量は 915 J/g であった。（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で測定した窒素雰囲気の条件下では、発熱量 1,201 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 ℃/min、空気接触量比の 1 g/10 cm^3 の発熱量は、1,827、1,039 J/g 、昇温速度 1 ℃/min、空気接触量比の 1 g/10 cm^3 の発熱量は、1,289、1,308 J/g、昇温速度 10 ℃/min、空気接触量比の 1 g/10 cm^3 の発熱量は、1,503、1,481 J/g であった。比較対象の窒素雰囲気で測定したアスファルト固化体①の結果とは、一部の発熱量の乖離も見られるが、これは試料の不均一性や測定感度の影響が考えられ、その他はおおむね同じくらいの値をなっている。アスファルト固化体に含まれる硝酸塩が、酸化剤の量として十分に存在しており、模擬アスファルト固化体 1g に対して、接触空気量が 100 cm^3 までになったとしても、発熱量に変化を及ぼさないと考えられる。

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 ℃/min）

試料(条件)	試料量 (mg)	昇温速度 (℃/min)	発熱量 (J/g)
模擬アスファルト固化体① (空気接触量比 1 g/10 cm^3)	約 789	0.01	—
			1,419(R3)
模擬アスファルト固化体① (空気接触量比 1 g/100 cm^3)	約 84.4		915
			1,187(R3)
模擬アスファルト固化体① (窒素雰囲気)	1000		1,201
			1,533(R2)

網掛けの結果：令和 2、3 年度測定値

模擬アスファルト固化体①（窒素雰囲気）の発熱量（J/g）は、表 3.1-5 の数値

表 3.1-16　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）（Q2000：昇温速度 0.1 – 10 ℃/min）

試料(条件)	試料量 (mg)	昇温速度 (℃/min)	発熱量 (J/g)
模擬アスファルト固化体① (空気接触量比 1 g/10 cm^3)	約 1.39	0.1	1,827
			1,039
			518(R3)
	約 1.39	1	1,289
			1,308
			729(R3)
	約 1.39	10	1,503
			1,481
			1,152(R3)
模擬アスファルト固化体① (窒素雰囲気)	1	0.1	675
	2		1,227
	1	1	1,438
	2		2,160
	1	10	1,325
	2		1,862

網掛けの結果：令和 3 年度測定値

模擬アスファルト固化体①（窒素雰囲気）の発熱量（J/g）は、表 3.1-7 の数値

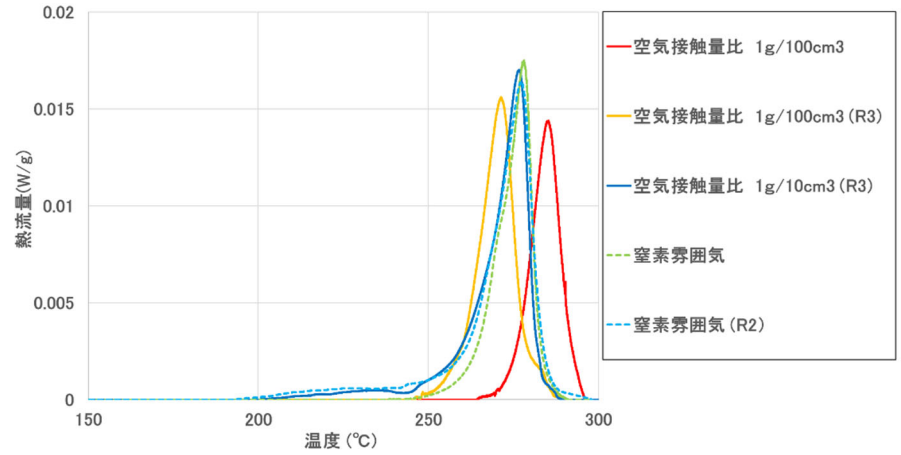


図 3.1-11　接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体①の示差走査熱量測定の結果（C80：昇温速度 0.01 ℃/min）

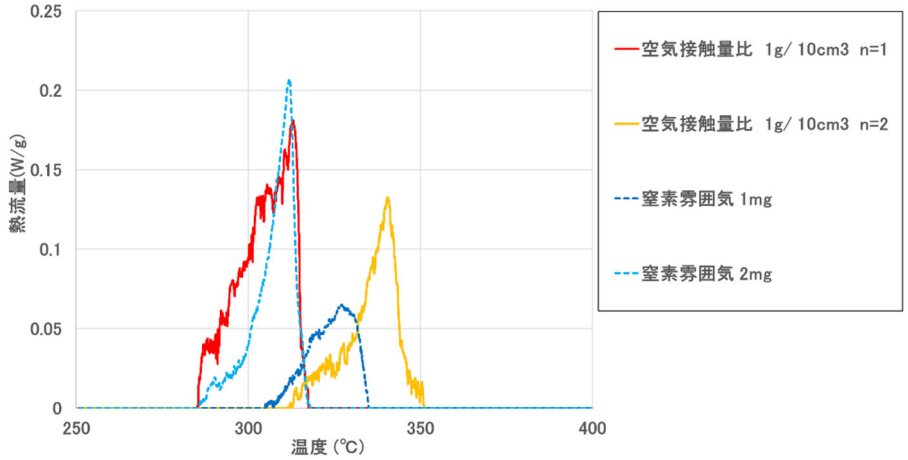


図 3.1-12　接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体①の示差走査熱量測定の結果（Q2000：昇温速度 0.1 ℃/min）

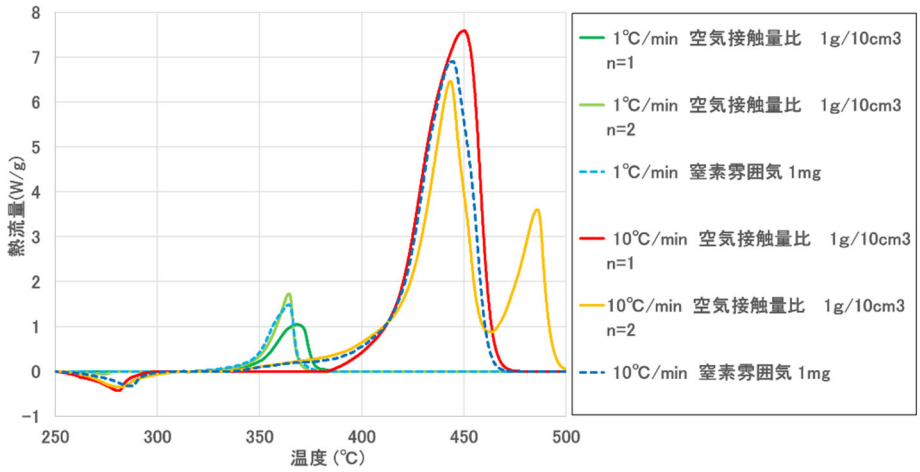


図 3.1-13　接触空気量を変えた模擬アスファルト固化体①の示差走査熱量測定の結果（Q2000：昇温速度 1、10 ℃/min）

空気中に存在する酸素と模擬アスファルト固化体中の酸素量を比較したものを図 3.1-14 に示す。模擬アスファルト固化体の塩の含有率は 45%、含まれる塩は硝酸ナトリウムと仮定した。模擬アスファルト固化体 1 g あたりの硝酸ナトリウムのモル量は 5.6×10^{-3} mol となり、酸素のモル量は、1.7×10^{-2} mol となる。空気中の酸素（21%）を求め、上記の模擬アスファルト固化体 1 g 中の酸素モル量と比較した結果、模擬アスファルト固化体 1 g について、約 1,000 cm^3 以上の空気が存在しないとアスファルト固化体中の酸素量を超えず、接触空気量の発熱量への影響が生じないことになる。アスファルト固化体は、廃棄体パッケージに封入して、処分施設に搬送することが考えられていることから、接触する空気量は制限される。仮に、廃棄体パッケージが破損して空気と接触することを想定した場合、アスファルト固化体 1 本（重さ重さは 260 kg、200L ドラム缶で固化体の密度を 1,300 kg/m^3 と仮定）あたり、260 m^3 の空気量が必要となる。

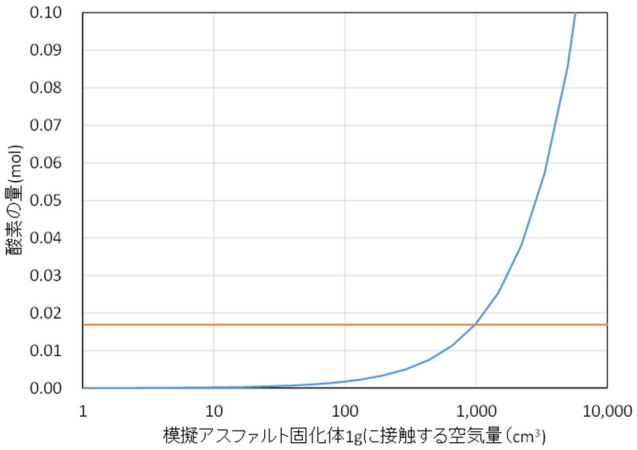


図 3.1-14　空気中に存在する酸素と模擬アスファルト固化体中の酸素量の比較

(4) アスファルト分画作業

アスファルトと硝酸塩の反応機構を理解することを目的とし、アスファルトの分画成分に硝酸塩を添加した試料の示差走査熱量測定を実施するため、アスファルトの分画作業を実施した。アスファルトの分画作業には、令和 3 年度に調査した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）の方法（以下、「カラム法」という）を用いた。

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 つの区分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 成分とは、図 3.1-15 に示す飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分に区分されている。アスファルト成分の分画は、これらの 4 成分に分けるものである。なお、同図に示す分析値は、カラム法により得られた値である。

これらの成分は、化学分析によりアスファルトの正確な化学構成や化学組成の解明はできないものの、元素分析によりほとんどのアスファルトが重量組成比で、79～88 wt%の炭素、7～13 wt%の水素、痕跡量～8 wt%の硫黄、2～8 wt%の酸素及び痕跡量～3 wt%の窒素を含むことがわかっていると報告されている（国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部，2007）。また、アスファルトを 4 成分のおおよその分子量は、表 3.1-17 のとおりである。文献により飽和分と芳香族分の分子量の幅が 1 桁異なるが、いずれの成分も分子量に大きな幅がある。

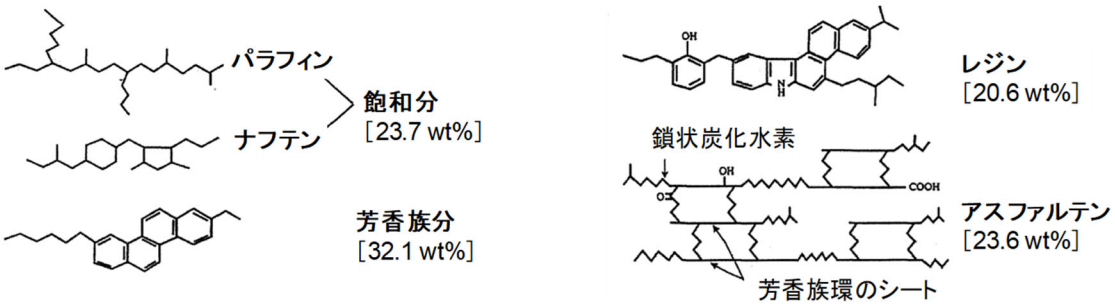


図 3.1-15　アスファルトを構成する 4 大成分の構造
（[　]内は原料アスファルトの分析値）（福本ほか, 2002）

表 3.1-17　アスファルトの 4 成分の分子量

成分	分子量	備考
飽和分	300～2,000	アスファルト協会，1999
	300～20,000	神谷，2000
芳香族分	300～2,000	アスファルト協会，1999
	300～20,000	神谷，2000
レジン分	500～50,000	アスファルト協会，1999 神谷，2000
アスファルテン分	1,000～100,000	アスファルト協会，1999 神谷，2000

1)　方法

カラム法により分画を行った。カラム法による分画フローを図 3.1-16 に示す。

本法は、n-ヘプタンを用いた還流によりアスファルテンを分離し、還流後に得られた可溶分（マルテン）を、カラムクロマトグラフィーを用いて、飽和分、芳香族、レジンと順次分離するものである。分離した成分は、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。試料は、原料アスファルトを使用した。機材は、恒温層（EYELA サーモペット NTT-20S 型）、マントルヒーター（桐山製作所 桐山安全マントルヒーター モノヒート　SUS304 製）、温度調整器（桐山製作所 SH-CO15A）を使用した。

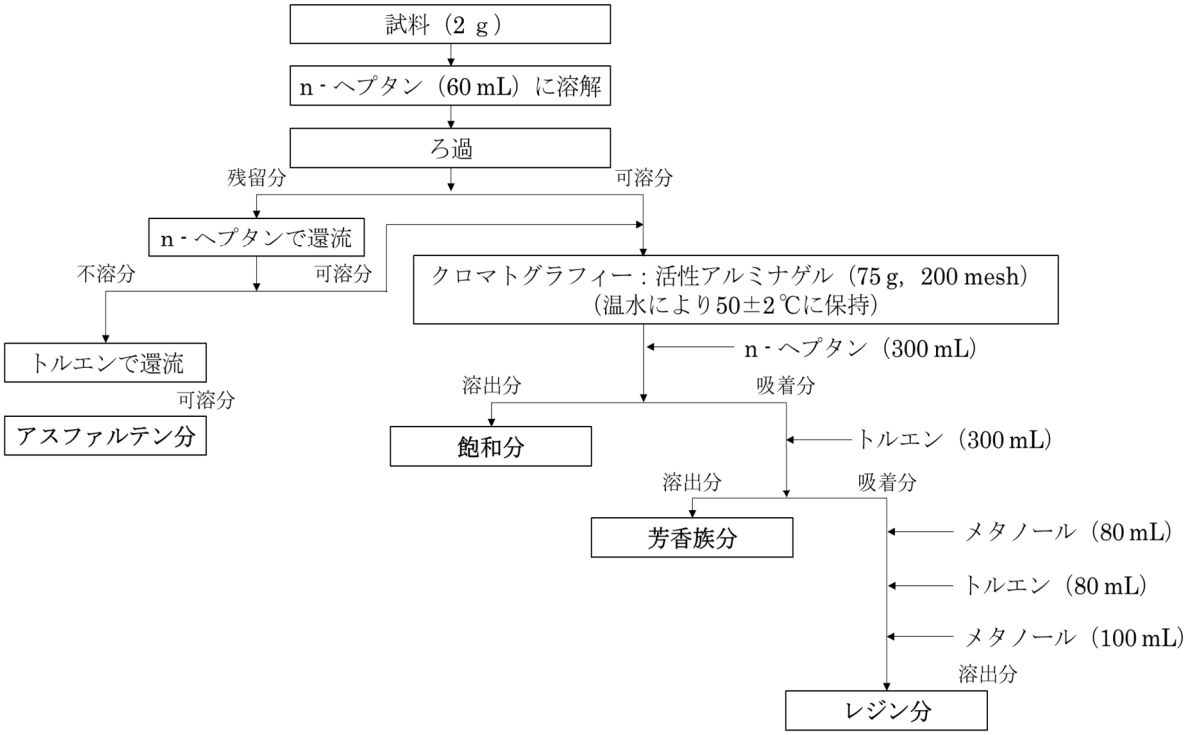


図 3.1-16　JPI-5S-22-83「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析法」の分析フロー

2) 結果

分画分析結果を表 3.1-18 に示す。原料アスファルト 2.0125 g を用いた分画分析結果として、回収量は、飽和分 0.5146 g、芳香族分 0.5119 g、レジン分 0.4776 g、アスファルテン分 0.4150 g、全体は、1.9191 g となり、全体の回収率は、95.4 %となった。また、アスファルト 4 成分について、図 3.1-17 に示すように飽和分は白色で、芳香族分及びレジン分は濃い褐色であり、アスファルテン分は黒色に近い色であった。

表 3.1-18　原料アスファルトの分画分析結果（%）

試料：原料アスファルト 2.0125 g	飽和分	芳香族分	レジン分	アスファルテン分	全体
回収量（g）	0.5146	0.5119	0.4776	0.4150	1.9191
回収率（%）	25.6	25.4	23.7	20.6	95.4

各成分の質量百分率は下記の式で算出した。

飽和分=飽和分の質量(S) /試料量×100

芳香族分=芳香族分の質量(A) /試料量×100

レジン分=レジン分の質量(R) /試料量×100

アスファルテン分=アスファルテンの質量(As) /試料量×100

回収率=(S+A+R+As)/試料量×100

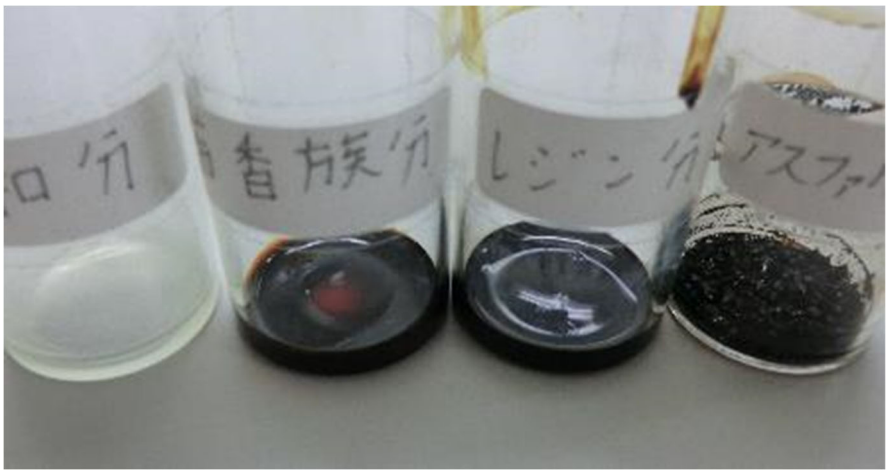


図 3.1-17　分画した組成成分の写真
（左から、飽和分、芳香族分、レジン分、アスファルテン分）

(5) アスファルト分画成分の示差走査熱量測定

（4）アスファルト分画作業により分画した成分毎に硝酸塩を添加して、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た。

1) 方法

装置は、日立ハイテクサイエンス製 DSC200（以下、「DSC200」という）を使用した。試料は、原料アスファルトをカラム法により分画したアスファルト各成分に硝酸ナトリウムを添加したもの使用した。アスファルト各成分を別々の耐圧容器に 0.5 mg 程度採取し、窒素雰囲気にて同重量の硝酸ナトリウムをアスファルト各成分の上に振掛けるように添加してから封入し、容器を密封した。測定条件は、表 3.1-19 に示す設定とした。

表 3.1-19　アスファルト分画成分の示差走査熱量測定の方法

装置名	示差走査熱量計 DSC200 （メーカー：日立ハイテクサイエンス製）	
試料	飽和分、芳香族分、レジン分、アスファルテン分の 4 成分毎に硝酸ナトリウムを添加したもの	
試料量	1 mg 程度（アスファルト各成分 0.5 mg 程度、硝酸ナトリウム 0.5 mg 程度）	
雰囲気	窒素	
昇温速度	0.3 ℃/min	10 ℃/min
温度範囲	室温 - 370 ℃	室温 - 500 ℃

2) 結果

示差走査熱量測定結果として、昇温速度 0.3、10 ℃/min における発熱ピーク時温度(℃)を、表 3.1-20 及び昇温速度 0.3 ℃/min における DSC 曲線を図 3.1-18、昇温速度 10 ℃/min における DSC 曲線を図 3.1-19 に示す。

DSC200 を使用した昇温速度 0.3 ℃/min の条件下による分画した各成分と硝酸ナトリウムを添加した試料の DSC 曲線の全体的な特徴として、発熱ピーク温度は、飽和分 364.4 ℃、芳香族分 344.0 ℃、レジン分 345.4 ℃であり、芳香族分＜レジン分＜飽和分の順に高くなっている。なお、アスファルテン分は検出されなかった。アスファルテン分は発熱ピークが 370 ℃までの昇温では表れてなく、それ以上の温度に発熱ピークがあると思われる。昇温速度 10 ℃/min の条件下による各分画成分と硝酸ナトリウムを添加した試料の DSC 曲線の全体的な特徴として、発熱ピーク温度は、飽和分 501.6 ℃、芳香族分 462.3 ℃、レジン分 475.3 ℃、アスファルテン分は 516.6 ℃であり、芳香族分＜レジン分＜飽和分＜アスファルテン分の順に高くなっており、分子量ごとに比較すると飽和分が、傾向が異なり、分子量が一番小さいにもかかわらず、発熱ピークは飽和分が 2 番目に大きい値となっている。昇温速度 0.3 ℃/min の試料と昇温速度 10 ℃/min の試料両者とも、従来の模擬アスファルト固化体の熱分析結果と同様にいずれの成分も昇温速度 10 ℃/min の方が、発熱ピークは高い温度側へシフトしている。発熱量（J/g）については、硝酸ナトリウムの添加量と関連があり、分画各成分と硝酸ナトリウムを重量比 1:1 で添加しているため、模擬アスファルト固化体中の硝酸塩の含有量と同一ではなく発熱量（J/g）を定量的には比較できないが、特定の分画成分の発熱量が特異的に大きくなる傾向は確認されなかった。なお、吸熱ピークはどの条件でも 300 ℃付近にあり、硝酸ナトリウムの融点とほぼ一致している。

表 3.1-20　各分画成分の発熱ピーク温度（℃）結果（分画成分 ＋ 硝酸ナトリウム）

アスファルト成分 / 昇温速度	飽和分	芳香族分	レジン分	アスファルテン分
0.3 ℃/min 発熱ピーク温度（℃）	364.4	344.0	345.4	—
10 ℃/min 発熱ピーク温度（℃）	501.6	462.3	475.3	516.6

—：検出されず（370 ℃以降に発熱すると考えられる）

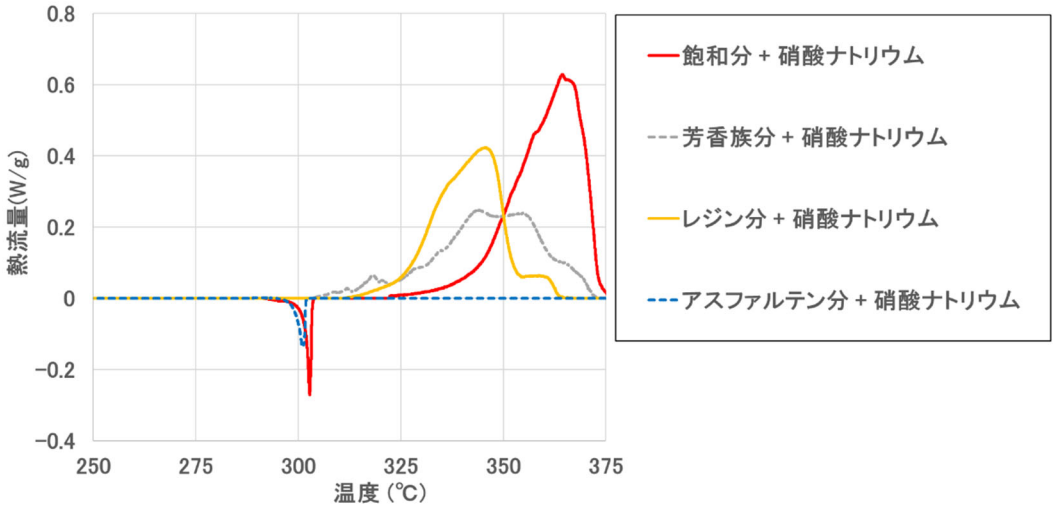


図 3.1-18　各分画成分 ＋ 硝酸ナトリウムの示差走査熱量測定の結果（DSC200：昇温速度 0.3 ℃/min）

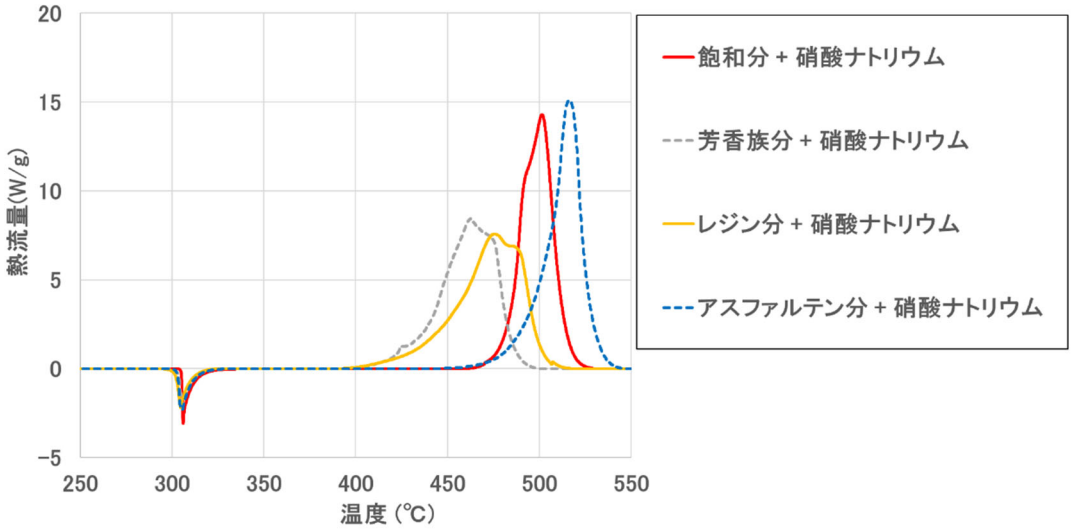


図 3.1-19　各分画成分 ＋ 硝酸ナトリウムの示差走査熱量測定の結果（DSC200：昇温速度 10 ℃/min）

各分画成分に硝酸ナトリウムを添加した試料と模擬アスファルト固化体の比較として、昇温速度 0.3 ℃/min における DSC 曲線を図 3.1-20、昇温速度 10 ℃/min における DSC 曲線を図 3.1-21 に示す。0.3 ℃/min と 10 ℃/min の昇温速度の発熱ピークは、いずれも分画成分に硝酸ナトリウムを添加した試料の発熱ピークの温度が模擬アスファルト固化体の発熱ピークより高温側にある。ただし、発熱ピークの傾向は同等で、反応が大きく異なる傾向は認められない。また、各分画成分を合算した発熱ピークと模擬アスファルト固化体の発熱ピークを比較した結果においても昇温速度が速いほうが高温側にシフトしているがシフトの傾向は同等である。したがって、発熱ピーク温度には差があるが、反応の傾向は同等と考えられる。

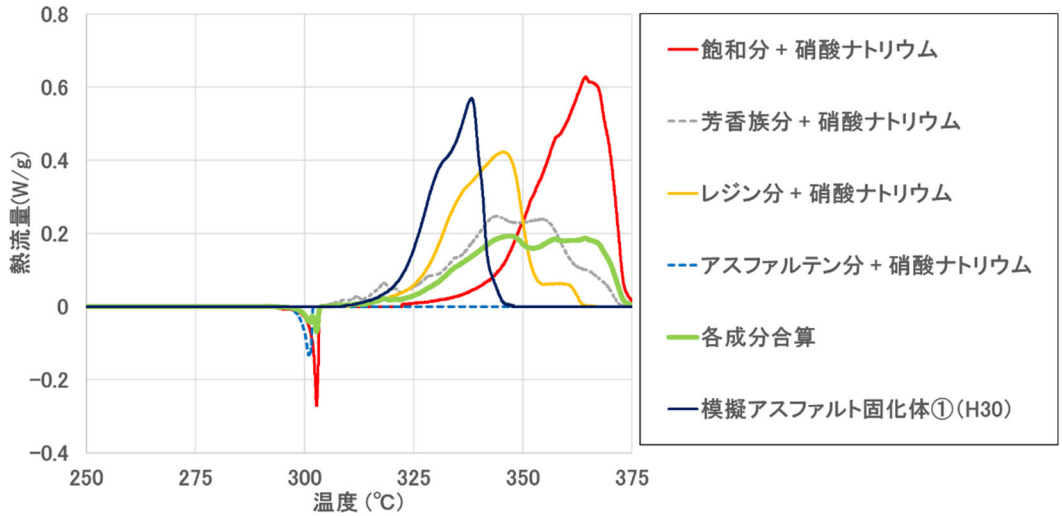


図 3.1-20　各分画成分 ＋ 硝酸ナトリウムと模擬アスファルト固化体の比較（昇温速度 0.3 ℃/min）

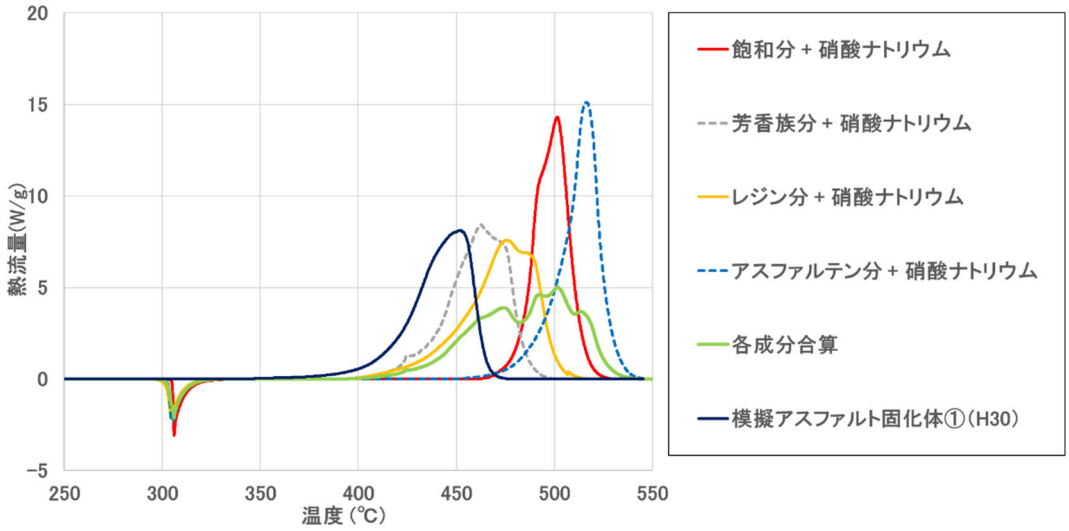


図 3.1-21　各分画成分 ＋ 硝酸ナトリウムと模擬アスファルト固化体の比較（昇温速度 10 ℃/min）

3.1.3 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

令和 3 年度は、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）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を確認した。結果として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が確認された。令和 4 年度は、昇温速度が大きくなるほど発熱ピーク曲線が高温側へのシフトする現象について、過去に取得した熱分析データ（昇温速度 0.01 ℃/min － 20 ℃/min の範囲で測定したもの）を用いて現行の発熱速度モデルにより再現性を確認し、パラメータを最適化するとともに、当該現象を考察している国内外の論文を精査し、反応機構の考察を行った。

(1) 発熱速度モデル及び熱分析データの整理

現行のアスファルト固化体の発熱速度モデルでは、昇温速度が大きくなるにつれ発熱ピーク曲線が高温側にシフトする現象は、以下の式（（3.1-1）アスファルト（液体）／塩（液体）（添え字：LL）反応発熱速度モデルの頻度因子 A_{LL} を昇温速度でフィッティング補正することで再現している。

$$S_{LL}=\rho_{aw}\cdot\Delta H\,(1-X)\cdot\ A_{LL}\ \cdot\ \exp\left(-E_{LL}/(R\cdot T)\right) \qquad (3.1\text{-}1)$$

X：塩消費率（経過時間 t、温度 T、発熱量 $\int_0^t S_{LL}$ の関数）

S_{LL}：LL 反応発熱速度（W/g）
A_{LL}：頻度因子（$=A_0\cdot f\,(dT/dt)$ A_0 は界面反応面積及び質量を含む）
E_{LL}：活性化エネルギー（$=E_0$ J/mol）

昇温速度 0.01 ℃/min から 20 ℃/min の S_{LL} 反応発熱速度定数のパラメータを表 3.1-21 に示し、昇温速度と求めた頻度因子の関係を図 3.1-22 に示す。

表 3.1-21　昇温速度(0.01 – 20 ℃/min)と
S_{LL} 反応発熱速度定数のパラメータ

昇温速度 (℃/min)	頻度因子 A_{LL}/A_0	活性化エネルギー $E_{_LL}/E_0$
0.01	1.000	1.000
0.033	6.67×10^{-2}	1.025
0.5	1.25×10^{-4}	1.100
2	1.43×10^{-6}	1.160
10	2.00×10^{-9}	1.230
20	1.00×10^{-10}	1.285

$A_0=2.5\times10^{43}$、$E_0=5.0\times10^5$

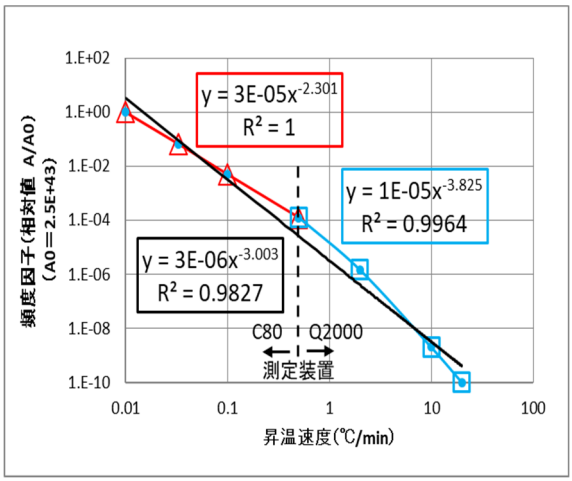


図 3.1-22　昇温速度と求めた頻度因子の関係

A_{LL} の補正係数は昇温速度 dT/dt の関数として以下の式（（3.1-2）に示す。

$$f(dT/dt)=3\times10^{-5}\cdot(dT/dt)^{-2.301},\quad dT/dt<0.5$$
$$f(dT/dt)=1\times10^{-5}\cdot(dT/dt)^{-3.825},\quad dT/dt\geqq0.5 \qquad (3.1\text{-}2)$$

A_0：基準とする昇温速度 0.01 ℃/min での頻度因子（2.5×10^{43}）
E_0：基準とする昇温速度 0.01 ℃/min での活性化エネルギー（5.0×10^5 J/mol）

処分システム受託事業で開発されたアスファルト固化体の発熱速度モデルによる計算値を図 3.1-23（左）、平成 27 年度及び平成 30 年度に取得した昇温速度 2、10、20 ℃/min における測定データと、測定データを再現できるようフィッティングにより求めた昇温速度補正関数の導入による計算値を図 3.1-23（右）に示す。図 3.1-23 から反応速度定数の頻度因子を昇温速度関数で補正することにより、測定データの再現性が向上していることがわかる。

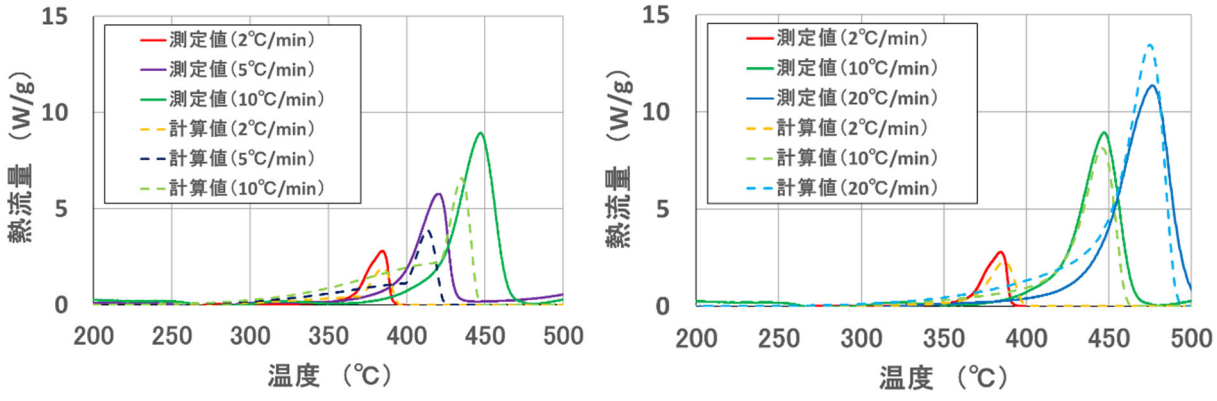


図 3.1-23　測定値と発熱速度モデルによる計算値の比較
（左：平成 29 年度に処分システム受託事業にて検討されたモデルによる計算値、
右：本事業で改良したモデルによる計算値）

また、平成 27 年度及び平成 30 年度に取得した測定データ（昇温速度 0.01 ℃/min － 20 ℃/min の範囲）の昇温速度依存性と上記モデルによる計算値及びそのベースとしているアレニウス

反応速度式（塩消費なし=A_{LL}・exp(－E_{LL}/RT)）を比較したものを図 3.1-24、図 3.1-25 に示す。昇温速度が大きくなるにつれ発熱ピーク曲線が高温側にシフトする現象は、本モデルのベースとなっているアレニウス反応速度式そのものが高温側にシフトしていることを示している。高温側にシフトする現象については、昇温速度が大きくなるにつれて反応機構自体が変化するのか、あるいは、中間生成物等の介在により定常のアレニウス反応速度に到達しないなどの事象が考えられる。

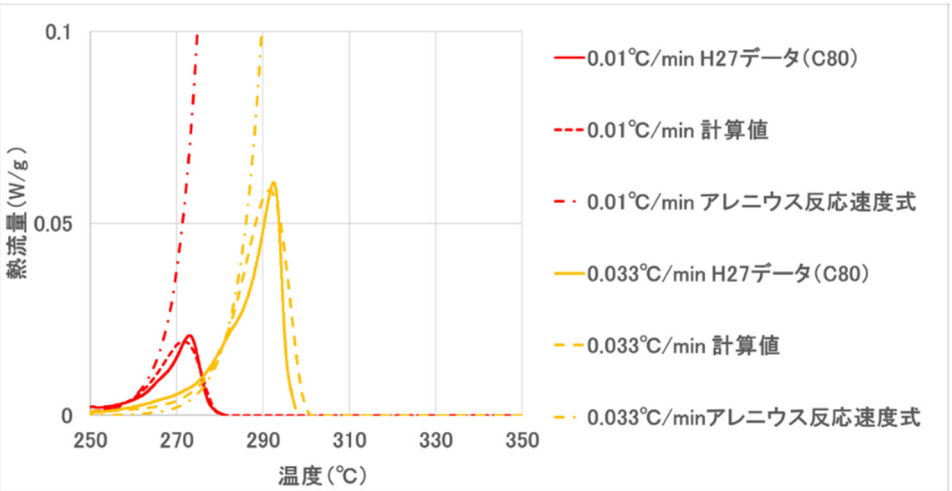


図 3.1-24　S_{LL} 反応速度定数の昇温速度補正モデル（昇温速度 0.01 – 0.033 ℃/min）

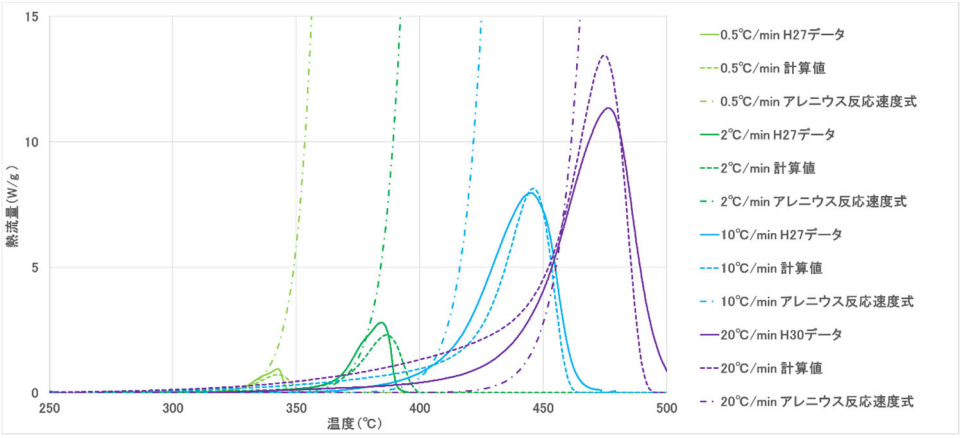


図 3.1-25　S_{LL} 反応速度定数の昇温速度補正モデル（昇温速度 0.5 – 20 ℃/min）

(2) 硝酸塩-有機物反応機構の調査及び発熱速度モデルの妥当性確認

昇温速度による発熱ピーク曲線の高温側へシフトする現象については、高分子化合物の熱分解反応によくみられることから、それらの反応機構を考察している国内外の論文を抽出調査し、モデルと反応機構の考察を行った。

1) 自生ガスの触媒反応

著者らが開発した速度制御発生気体-熱重量測定（Controlled Evolved Gas Analysis-TG;CREGA-TG）の原理と測定例が述べられ、測定例として重曹の熱分解反応等においては、自

生する二酸化炭素（CO_2）ガスが反応を抑制する方向に作用し、一方、水蒸気（H_2O ガス）には反応を促進する触媒作用が観察されている（山田, 2020）。

また、パーライトコンクリートの熱分解反応においても自生する CO_2 及び H_2O ガスによる反応速度への同様の影響が測定されている（日本原子力研究開発機構, 2020）

前項文献のアスファルト 4 成分の熱分解反応の熱分析においても、いずれも揮発性ガス CO_2、H_2O 及びアセトアルデヒドが発生し、それらの放出量は昇温速度に依存することが報告されている。当該論文では、飽和分及び芳香族分から放出される低分子揮発性ガスは、昇温速度が増加するにつれて増加し、高分子の揮発性ガスは減少する。一方、レジンからの低分子揮発性ガスは減少するが、高分子揮発性ガスは増加し、アスファルテンから放出される低分子及び高分子の揮発性ガスが増加するとされている。

アスファルト固化体の酸化還元反応においても揮発性の CO_2 や H_2O ガス等が発生するため、これら自生雰囲気が反応速度定数に影響を与えている可能性があるが、以下の論文ではガスの影響はないと結論されている。

2) オイルサンドアスファルトの熱酸化反応

ナイジェリア産のオイルサンド ビチューメンの熱挙動を調査した結果、著者は次のような結論を出している（Sonibare ほか, 2003）。

- 熱重量分析により，ナイジェリア産アスファルトの空気雰囲気中での熱分解は，低温酸化，燃料堆積，高温酸化と呼ばれる 3 つの異なる反応領域で起こることが示された。
- 昇温速度を上げると、反応領域とピーク温度が高温側にシフトした（高い昇温速度では酸化速度が遅くなり、高温で燃焼が完了するためと考えられる）。
- ガス流量は反応に影響を与えなかった。
- 示差熱分析（DTA）により、特に HTO 領域での発熱反応が顕著であった。

3) 熱重量法による熱と物質の移動とビチューメンの熱分解のモデル化

TGA によりアスファルトの熱分解及び蒸発の見かけ上の速度論を評価し、著者らは次のような結論を出している（Cardona ほか, 2015）。

- 熱重量分析に基づき、アスファルトの熱分解は揮発性留分が 3 段階で進化すると仮定して特徴づけることができる。
- 昇温速度を上げると、TG 曲線は高温側にシフトし、最大分解率は増加する。
- 温度が同じであれば、昇温速度が高いほど、形成されるガス成分は少なくなる。しかし、この挙動は試料の最終的な重量減少（熱分解で 80 %）には影響を与えないようであった。
- アスファルトの熱分解は 3 つの一次プロセスで起こり、活性化エネルギーと比反応速度はそれぞれ 50-228 kJ mol-1 と 0.24～0.67 min-1 のオーダーであった。
- 熱移動現象は熱重量速度論的解析において重要な影響を及ぼす可能性があり、特に高吸発熱反応や蒸発過程では、試料温度はわずかしか変化しない。

4) 重油の酸化反応、熱重量分析及び分布活性化エネルギーモデルを用いた非等温反応速度論（Fan ほか, 2014）

中国の重質原油の一種である新疆油の酸化特性を熱重量分析（TGA）により調べ、著者らは、以下の関連した結論を出している。

- LTO (200 - 320 ℃)、プラトー部 (320 - 350 ℃)及び HTO (350 ℃以上) である。

・昇温速度が速いほど熱慣性が大きくなり、プラットフォームが消失し、試料温度が制御できなくなる。
・低温での見かけの活性化エネルギーは 100 kJ mol-1 程度であるが、高温での見かけの活性化エネルギーは 190 - 230 kJ mol-1 程度である。
・LTO 領域と HTO 領域では 2 種類の反応が推測される。
・反応速度論パラメータから予測される酸化挙動は、実験データと良い一致を示した。

5) マイクロスケールでのアスファルトの熱分解と酸化分解

アスファルトの熱分解について不活性雰囲気と酸化雰囲気のもとで、アスファルトの熱分解反応の分析を行い、著者らは、以下の関連した結論を出している（Zanoni ほか, 2020）。

・マイクロスケールでのアスファルトの熱分解は、3 段階の速度論的メカニズムでよく記述され、4 段階及び 5 段階のメカニズムでは平均誤差の改善が見られないことに注目した。
・ビチューメンの熱分解とビチューメンの酸化の間の競合を実装することは、TG 実験に適合させるために必要であった。この競合は、より高いチャコール生成によって特徴づけられた。さらに、log(A)対 E は、ビチューメンの熱分解とチャコール酸化で強い線形依存性を示し、ビチューメンの酸化では弱い依存性を示した。これは後者の反応が質量損失に対して最も低い寄与であることを示す。
・反応熱の結果は、チャコール酸化が最も高いエネルギーを放出し、ビチューメン及びアスファルテンの酸化は非常に低いエネルギーであることを示した。
・本研究により、マイクロスケールでのアスファルト燃焼の単純な反応機構（1 つの熱分解反応と 2 つの酸化反応）が、TG/DTG 実験を正確にシミュレートできることが初めて示され、より複雑な機構の必要性が排除されたことになる。

6) アスファルト SARA フラクションの熱影響

アスファルト成分の熱分析を行い、各成分の発熱比較等を行っているが、著者らは、より高い昇温速度で発生した熱ピークのシフトについて、何の示唆も与えていない（Xia ほか, 2020）。

以上の論文では、アスファルトの熱分解反応と酸化反応は段階的に進むとしており、中間生成物の炭化物が酸化反応に主に寄与していることなどが考察されている。

従って、アスファルト固化体の酸化還元反応は、反応の素過程が単一ではなく、中間生成物の炭化物が介在していることが推察され、このことは、これまでの昇温速度を変えた熱分析試料の炭化物の生成率が異なるという実験結果とも符合する。

すなわち、昇温速度に依存して炭化物の生成濃度が異なり、それが反応速度を変える、もしくは、酸化反応に寄与する炭化物の生成速度が追い付かず定常のアレニウス反応速度に到達しないことにより発熱ピーク曲線が高温側にシフトすることが推察される。

以上を考慮すると、（1）発熱速度モデル及び熱分析データの整理で整理したアスファルト（液体）／塩（液体）時の LL 反応速度定数を昇温速度でフィッティング補正する現行の発熱速度モデルは、現象論的にも大きな間違いではないと考えられる。

3.1.4 まとめと今後の課題

令和 4 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 30 年度、平成 31 年度、令和 2 年度及び令和 3 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 4 年度は、放射線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、放射線照射の影響について調査した。また、接触空気量（1g の試料に対して空気量を最大 100cm^3）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、模擬アスファルト固化体の発熱量は放射線照射の有無により大きな変化は確認されなかった。発熱曲線は、放射線未照射の模擬アスファルト固化体より、放射線を照射した模擬アスファルト固化体の方がわずかに低温側で確認された。接触空気量を変えた熱量測定では、空気雰囲気、窒素雰囲気の条件下における発熱量及び発熱曲線は、大きな変化は確認されず、模擬アスファルト固化体の発熱量に影響を及ぼさないと判断した。一部のデータで乖離したものが確認されたが、試料のバラツキや測定感度等によるものであると考えられる。さらに、放射線照射による副産物の影響を評価するため、令和 3 年度に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った結果、低級炭化水素は定量下限値未満であり、水素、二酸化炭素が定量された。平成 30 年度から取得してきた模擬アスファルト固化体の熱量測定データについては、測定対象試料と熱量測定を行った昇温速度条件との関係で整理し、データベースとしてのとりまとめも行った。

また、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）に基づきアスファルトを 4 成分に分画し、硝酸塩を添加した試料を用いて熱量測定を実施した。既存の模擬アスファルト固化体の熱量測定データ同様、いずれの成分も昇温速度が大きくなるにつれ、発熱ピークが高温側にシフトする現象が確認された。4 成分の発熱ピークを個別に確認すると、飽和分は、芳香族分及びレジン分より高く、アスファルテン分の次に高い温度であった。アスファルト成分を分画して 4 成分の熱分析を実施した既往の研究では、発熱ピークは低い方から飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分となり、飽和分の傾向が異なる。異なる要因として、硝酸塩の有無が影響していると考えられるが、4 成分の加熱後の組成変化は実施していないため確認することはできていない。

(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見直し及び妥当性を検討するため、（1）硝酸塩と有機物の反応評価に関わるデータ取得を実施した。先述したように、放射線照射や接触空気量の変化により、模擬アスファルト固化体の発熱特性は、大きく変化することはない。このことから、発熱速度モデル自体を見直す必要はないものと考えられる。さらに、同じく先述した硝酸塩と有機物の反応機構調査の結果、アスファルトを構成する分画した 4 成分のうち、飽和分の発熱挙動が他の成分と異なることを考慮しても、昇温速度が大きいほど発熱ピークが高温側へシフトする傾向は各成分とも同じであり、現行の発熱速度モデルについて各成分の影響を考慮しても、発熱速度モデル自体を見直す必要はないものと考えられる。開発してきたアスファルト固化体の発熱速度モデルの広範囲な昇温速度に対して適用できるように、過去に取得した昇温速度 0.01 ℃/min から 20 ℃/min の範囲で測定した模擬アスファルト固化体の発熱曲線に対して、発

熱速度モデルに用いられるパラメータの最適化を実施した。最適化した発熱速度モデルは、測定データの再現性が向上したこと及び影響因子を考察している国内外の文献から検討した結果からも妥当であると考えられる。

本事業で提示したアスファルト固化体発熱速度モデルを用いて、火災を想定した熱収支解析を行うことで、硝酸塩と有機物の化学反応の促進による熱反応暴走の発生の可能性が評価可能となった。今後、発熱速度モデルをより信頼性の高いものしていくためには、昇温速度の上昇にともなう発熱ピークの高温側へシフトに関わる現象理解が必要である。このため、昇温に伴うアスファルト各成分の変化等を詳細に分析評価することでアスファルトと硝酸塩の反応機構についての理解が深まるものと考えられる。

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.

福本雅弘, 西川義朗, 加川昭夫, 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(6), JNC TN8410 2002-009, 21p, 2002.

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.

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.

国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部（2007）：国際化学物質簡潔評価文書, アスファルト（ビチューメン）,（IPCS UNEP/ILO/WHO (2004)：Concise International Chemical Assessment Document, No.59 Asphalt （Bitumen）の邦訳版）.

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.

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 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, 2022.
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.
山田秀人（2020）: 試料制御熱分析および速度論的分離解析法による無機固体および高分子の熱分解反応における速度論的解析、Netsu.Sokutei 47（3）,83-89
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構（2020）：革新的ナトリウム冷却高速炉における
マルチレベル・マルチシナリオプラントシミュレーションシステム技術の研究開発、令和元年度文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業 原子力システム研究開発事業、3.3.4 ナトリウム - コンクリート反応の熱的挙動解析、3-146～3-166
Sonibare, O.,Egashira, R and Adedosu,T.（2003）. Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen. Thermochimica Acta. 405. 195-205. 10.1016/S0040-6031（03）00192-8.
Cardona, M., Boffito, D. and Patience, G.（2015）. Thermogravimetric heat and mass transfer: Modeling of bitumen pyrolysis. Fuel. 143. 253-261. 10.1016/j.fuel.2014.11.062.
Fan, C., Zan, C., Zhang, Q., Ma, D., Chu, Y., Jiang, H., Shi, L. and Wei, F. （2014). The oxidation of heavy oil: Thermogravimetric analysis and non-isothermal kinetics using the distributed activation energy model. Fuel Processing Technology. 119. 146–150. 10.1016/j.fuproc.2013.10.020.
Zanoni, M., Rein, G., Yerman, L. and Gerhard, J.（2019）. Thermal and oxidative decomposition of bitumen at the Microscale: Kinetic inverse modelling. Fuel. 264. 10.1016/j.fuel.2019.116704.
Xia, W., Wang, S., Wang, H. and Xu, T.（2020). Thermal effects of asphalt SARA fractions, kinetic parameter calculation using isoconversional method and distribution models. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 146. 10.1007/s10973-020-10152-9.

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（以下、略称としては「TRU-2」）（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, 2013）。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）。

本事業では、これら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 3 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加速器質量分析法（Accelerator Mass Spectrometry、以下、「AMS」という）による高感度分析等を用いて測定し、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（Imaging Plate）法についてデータ取得を行った。その結果、一部の核種について、解析手法の精度の考察や誤差要因の検証が可能となった。さらに、エンドピースの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。ハルに関しては、これまでに実施している BWR 被覆管の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た結果、拡散係数を取得し、溶存酸素の影響を把握した（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, 2022）。

令和 4 年度は、ハル等廃棄体中の核種分布評価として、実測値の活用等により解析精度の向上を図るとともに、対象を燃料集合体全体に展開することを目指しながら三次元詳細解析の解析手法の適用性に関して取りまとめる。照射済み試料の溶出試験については、ハルあるいはエンドピースを対象とした溶出試験を継続するとともに、エンドピースの核種溶出データを AMS による高感度分析を用いて取得する。さらに、エンドピースの核種溶出モデルについて、核種溶出データとの整合性確認等を実施し、三次元形状や核種分布を反映させた溶出モデルに関して取りまとめる。また、物質移行特性に関する基礎検討として、これまでの成果を理論的なモデル構築に発展させるための手法について検討する。

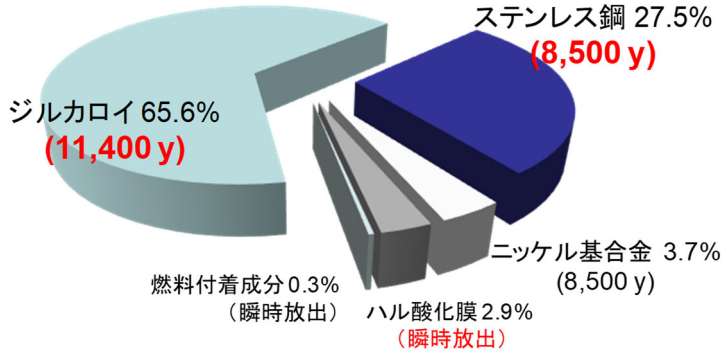


図 4.1-2　ハル等廃棄体に含まれる廃棄物中の C-14 インベントリ割合
（Sakuragi et al., 2013、括弧内は第 2 次 TRU レポート（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005）における各廃棄物からの核種の溶出期間）

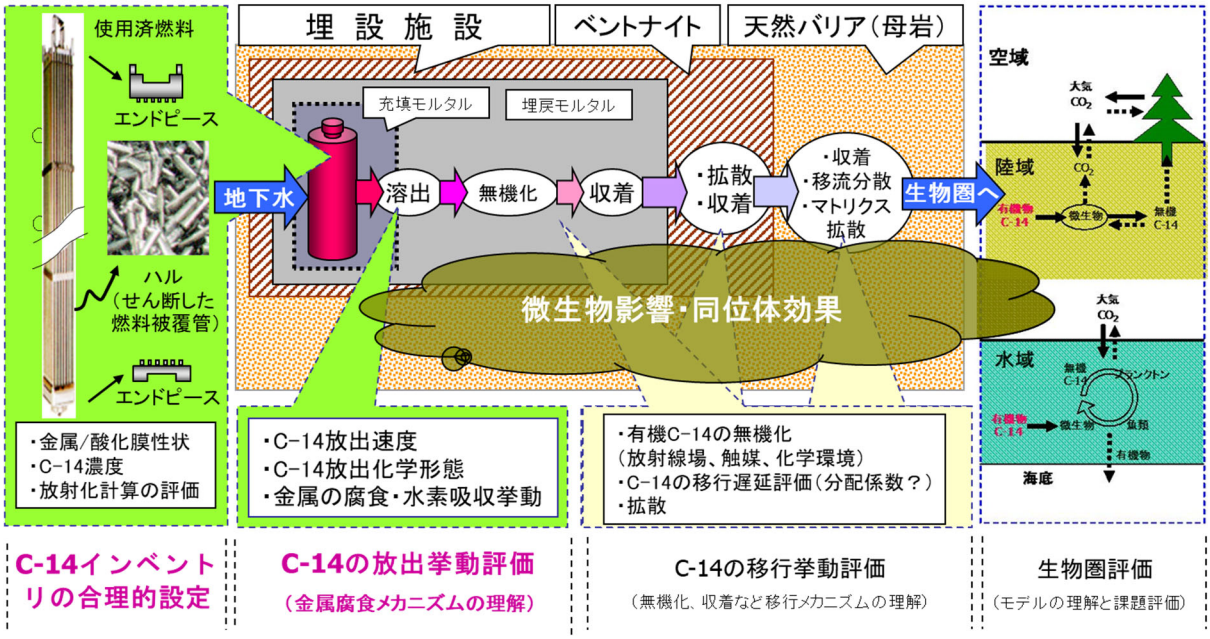


図 4.1-3　放射化金属廃棄物中の C-14 等の核種に関する体系的な安全評価の考え方

4.1.2 溶出核種等の高感度分析

核種溶出挙動の現実的な評価のためには、照射済み構造材の試料を用いた長期の溶出試験による溶出データ取得が有効であるが、溶出液等に含まれる核種は極低濃度であり、液体シンチレーションカウンタ（Liquid Scintillation Counter、以下、「LSC」という）による β 線測定のような通常の分析手法では限界がある。

ここでは、溶出試験に適用するより高感度な分析手法の確立を目指して、別途実施中のエンドピース溶出試験における液相や気相に含まれる溶出核種等の実測データを加速器質量分析法（Accelerator Mass Spectrometry、以下、「AMS」という）を用いて取得するとともに、ハルに微量含まれる親元素である Co を分析し、溶出モデルの構築に資する実廃棄物のデータを取得する。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) エンドピース溶出試験体の分析

令和 2 年度に作成したエンドピースを用いた溶出試験体（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）を分析する。溶出試験体の内部にはエンドピース試料を加工した浸漬試験片が水酸化ナトリウムのアルカリ溶液とともに封入されている。液相や浸漬試験片の C-14 及び Cl-36 を分析するとともに、C-14 については揮発性の化学形態でも存在する可能性があることから、溶出試験体に封入された気相部分についても回収して分析を行う。令和 3 年度に実施したエンドピース試料の核種インベントリ分析の結果（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, 2022）から、エンドピース溶出試験体から採取する試料（液相、気相や浸漬試験片）に含まれる C-14 や Cl-36 については、LSC のような放射線測定による分析では定量下限以下となるものが一部存在すると予想される。ここでは、エンドピース溶出試験体から各分析試料を適切に採取するとともに、AMS を適用することで試料中の C-14 や Cl-36 を高感度に定量分析する。

1) 試料の分割

① C-14 分析用試料の分割

分析施設に受入れた溶出試験体から C-14 分析用とそれ以外の核種の分析用試料を回収、分割した。受け入れた溶出試験体を十分に純空気でパージしたグローブボックス内で開封し、液相、気相、浸漬試料片をそれぞれ回収した。

溶出試験体開封用グローブボックスの装置構成を図 4.1-4 に示す。また、開封作業における具体的な作業項目を表 4.1-1 に示す。加えて、溶出試験体開封時の様子を図 4.1-5 に、溶出試験体から回収した各分析試料の外観を図 4.1-6 に示す。同図に示すように、浸漬試験片の表面には金属錆のような不均一な変色が確認された。

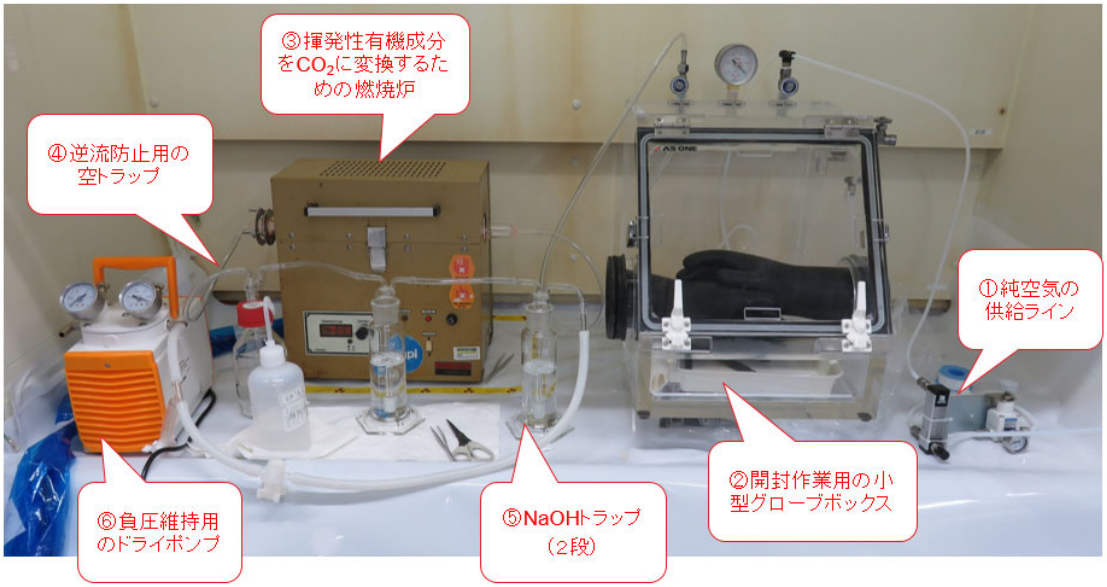
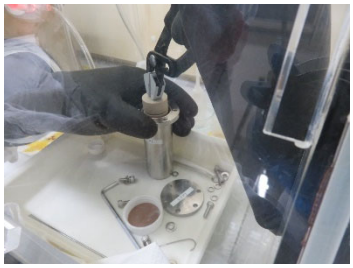


図 4.1-4　溶出試験体開封用グローブボックスの装置構成

表 4.1-1　溶出試験体開封作業における作業項目

試験手順	項目	時間
1	系統内の置換（高速）	1 h
2	系統の繋ぎ換え	5min
3	D.C.の発生	5min
4	容器の開放	25min
5	系統内の置換（高速）	5min
6	系統内の置換	1 h
7	系統内の置換（高速）	5min
8	系統内の置換	1 h
9	系統内の置換（高速）	5min
10	系統内の置換	1 h
11	系統内の置換（高速）	5min

①：外容器の開封


②：内容器の取出し

③：内容器の状態確認

④：内容器の開封

⑤：浸漬試験片の回収

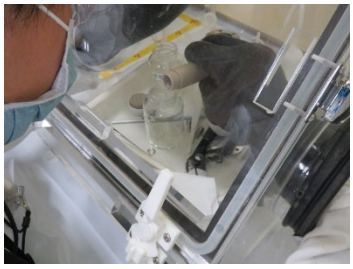
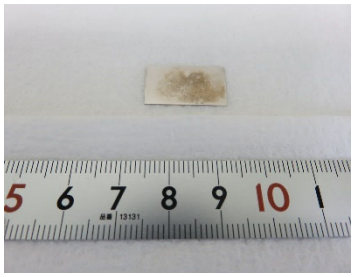
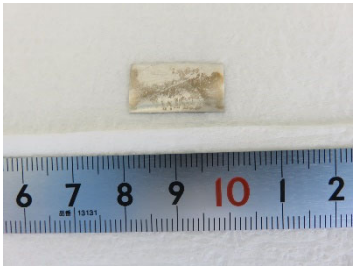

⑥：液相試料の回収

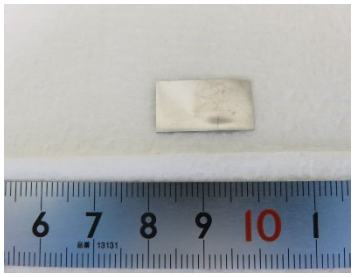
図 4.1-5　溶出試験体開封作業の様子



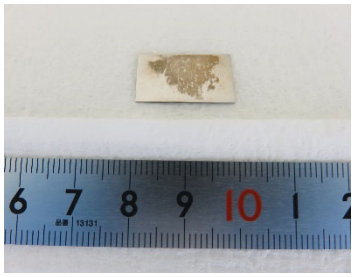
浸漬試験片①（LT-01）



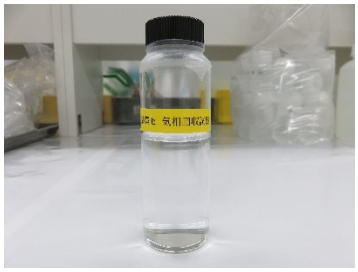
浸漬試験片②（LT-02）



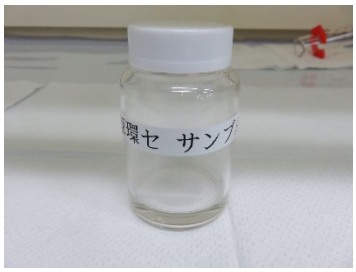
浸漬試験片③（LT-03）



浸漬試験片④（LT-04）



気相回収液



液相試料

図 4.1-6　分割後の試料の外観

② C-14 分析用試料以外の分析試料の分割

表 4.1-2 に分析項目と分析試料の対応表を示す。分割した試料を各分析に振り分けた（同表には、Co 元素分析用のハル試料（4.1.2(2)参照）についても示した）。

浸漬試験片の C-14 及び Cl-36 分析については、令和 3 年度の分析結果から、C-14 に関しては LSC でも十分に検出できるだけの放射能濃度が確認できているが、Cl-36 に関しては放射線測定では検出できていないことから出来る限り多くの試料を分配することが望ましい。よって、4 ピースの浸漬試験片のうち最も小さな試験片を C-14 分析用試料とし、次に大きな試験片を Cl-36 分析用試料とし、その他を予備試料とした。また、浸漬試験片の Co-60 に関しては浸漬試験片中 C-14 分析の過程で発生する溶解液を利用することを基本とし、試料が不足した場合の確認分析等には予備試料を充当することとした。

表 4.1-2　分析項目と分析試料の対応表

			放射能分析			元素分析	その他
			C-14	Cl-36	Co-60	Co	pH/ORP
エンドピース溶出試験体	気相試料		○		○		
	液相試料	無機炭素	○				
		無機炭素以外	○	○	○		○
	浸漬試験片		○	○	○		
ハル（STEP1）						○	
ハル（STEP3）						○	

2) 基本測定

溶出試験体中の浸漬試料片（金属試料）に対して、重量、寸法及び表面線量率を確認するための基本測定を実施した。重量及び表面線量率の測定結果を表 4.1-3 に示す（同表には、Co 元素分析用のハル試料（4.1.2(2)参照）についても示した）。試料重量から前項で整理した基準に則り、各分析試料を分配した。

また、液相試料については体積、pH 及び酸化還元電位（ORP）の測定を実施した。回収出来た液の体積は 13.5ml であった。ORP は 3.33mol/L の KCl-Ag/AgCl 電極を使用して測定したことから標準水素電極電位に換算した。それらの値を pH の測定結果とともに表 4.1-4 に示す。

表 4.1-3　金属試料の基本測定結果

試料名			重量（g）			線量				用途	材質
			風袋	風袋＋Sample	Sample	IC(μSv/h)		GM(kcpm)			
エンドピース溶出試験体の浸漬試験片	LT01		1.1940	1.5596	0.3656	55	at10cm	75	at10cm	C-14、他	ステンレス鋼
	LT02		1.1782	1.5382	0.3600	57	at10cm	80	at10cm	Cl-36	
	LT03		1.1797	1.7980	0.6183	103	at10cm	74	at15cm	予備	
	LT04		1.1905	1.9040	0.7135	120	at10cm	79	at15cm	予備	
ハル試料	STEP1	1	0.5937	0.8794	0.2857	-	-	-	-	Co	ジルカロイ
		2	0.5884	0.7388	0.1504	-	-	-	-	予備	
		3	0.5901	0.7333	0.1432	-	-	-	-	予備	
	STEP3	1	0.5973	0.8892	0.2919	-	-	-	-	Co	
		2	0.5982	0.7524	0.1542	-	-	-	-	予備	
		3	0.5974	0.6871	0.0897	-	-	-	-	予備	

IC：電離箱式サーベイメーター　GM：GM管式サーベイメーター

表 4.1-4　液相試料の ORP 及び pH の測定結果

水温 (°C)	ORP測定値 (mV)	標準水素電極電位 (mV)	pH
22.9	-37.8	169.67	12.077

3) C-14 分析

① C-14 分析の前処理及び Co-60 の分析

図 4.1-7 に浸漬試験片の C-14 の分析フロー図を示す。浸漬試験片の C-14 に関しては硝酸と塩酸の混酸を用いて過熱溶解した。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 4.1-8 に示すオフガス回収装置によりオフガス中の C-14 を CO_2 に酸化し回収した。（この C-14 回収液を回収液①とする。）

浸漬試験片の溶解液には、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、溶解液の 2.5%を分取し、石英製の管状炉中で 950℃に加熱して燃焼処理した。燃焼処理により発生した C-14 を含む燃焼ガスは、酸化触媒に通すことで CO_2 として、水酸化ナトリウムのアルカリトラップに回収した。（この C-14 回収液を回収液②とする。）

浸漬試験片中 C-14 濃度は、上記回収液②に、回収液①の総体積の 2.5%を加えたものから求めた。また、Co-60 放射能濃度は、残りの溶解液から必要量を分取して Ge 半導体検出器を用いたγ線スペクトル測定により求めた。

図 4.1-9 に液相及び気相試料の C-14 の分析フロー図を示す。液相試料の C-14 は、浸漬試験片の溶解液と同様に、燃焼処理を適用することで精製した。C-14 分析試料中の Co-60 は、浸漬試験

片、液相、気相試料を液化した後の試料（浸漬試験片溶解液、液相試料、気相回収液）を希釈して Ge 半導体検出器で測定した。

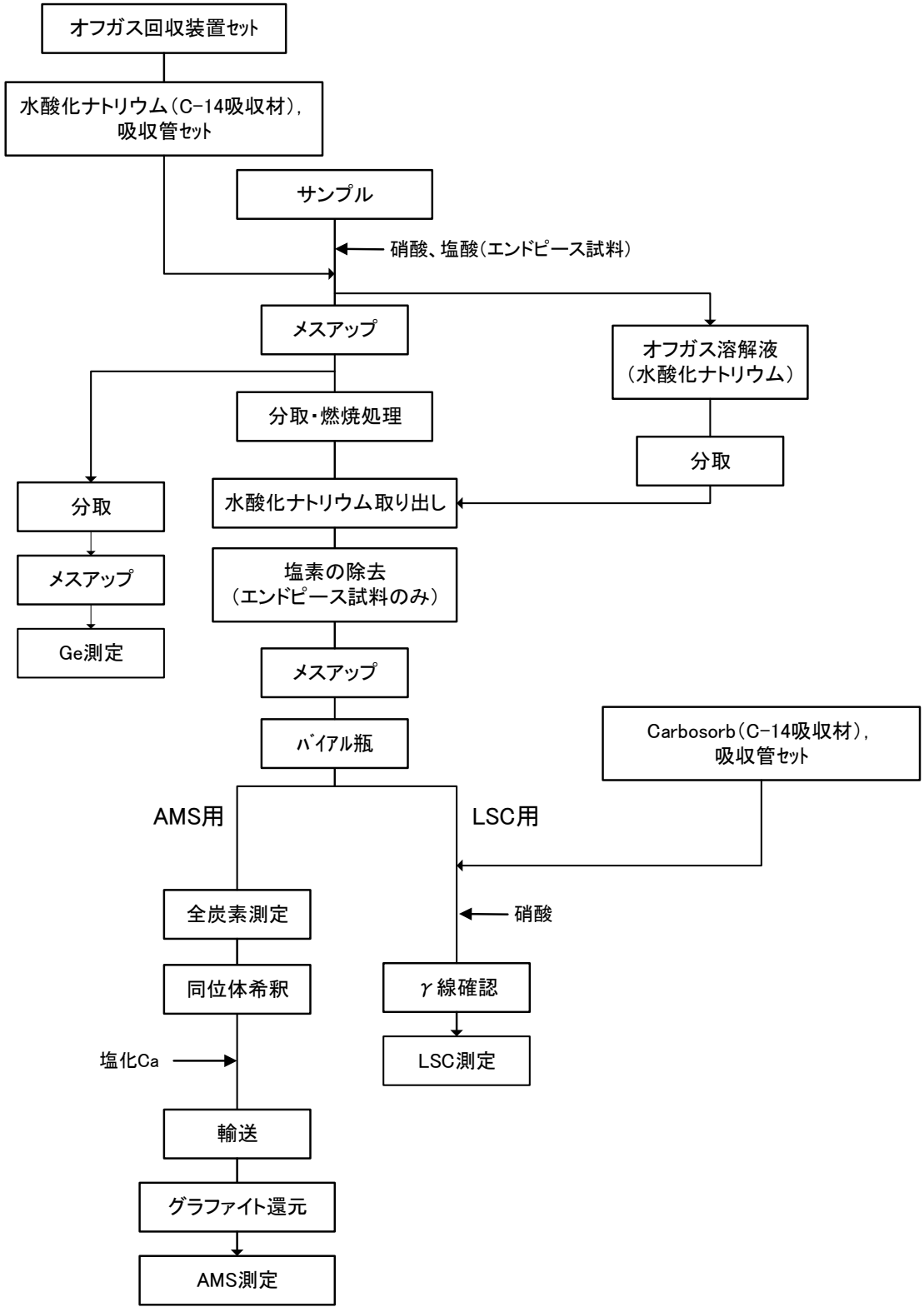


図 4.1-7　C-14 の分析フロー（浸漬試験片）

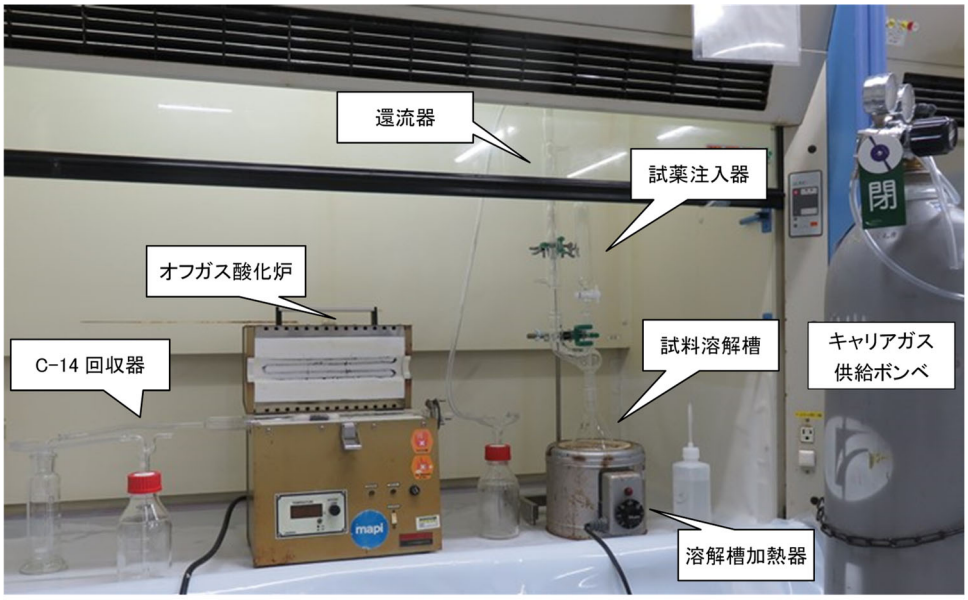


図 4.1-8　オフガス回収装置外観

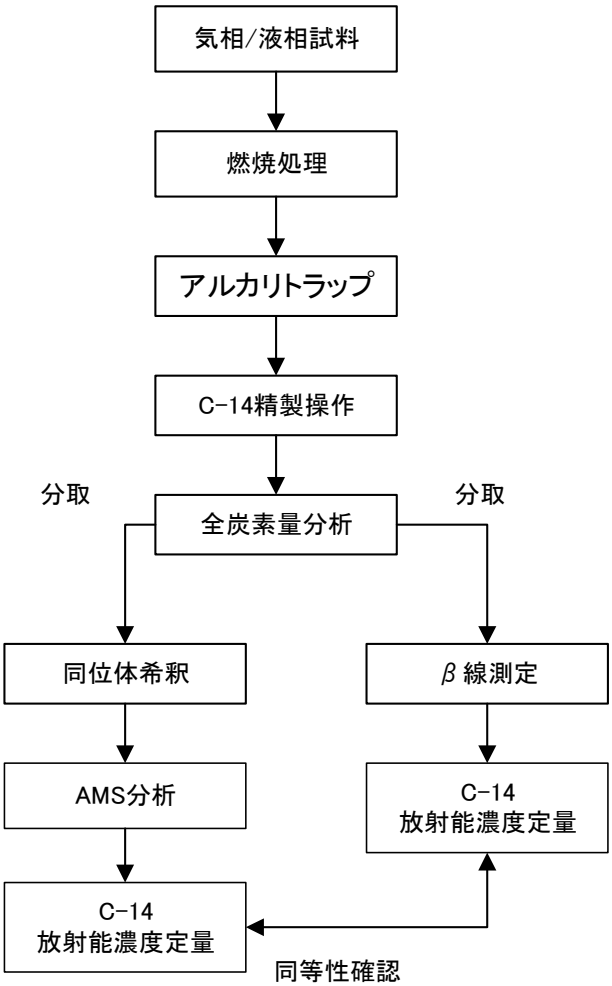


図 4.1-9　C-14 の分析フロー（気相/液相試料）

② 放射線測定による C-14 及び Co-60 の定量分析結果

前項にて精製・回収した浸漬試験片、液相、気相試料の無機化後回収液をそれぞれ定容し、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合した後、LSC にて β 線測定することで C-14 の放射能濃度を測定した。

表 4.1-5 に放射線測定により求めた C-14 及び Co-60 の分析結果を示す。表中の放射能濃度は炉停止日（原子力環境整備促進・資金管理センター, 2009）に減衰補正したものとした。また、各試料の C-14 及び Co-60 の値を令和 3 年度の分析結果と比較すべく、同表には浸漬試験片と同様の位置から採取された下部タイプレート（エンドピース試料）の採取位置 1（図 4.1-23 の採取位置①に相当）の令和 3 年度の分析結果から計算した C-14/Co-60 の値を併記した。

LSC による分析では、C-14 は浸漬試験片からのみ検出された。Co-60 は気相試料以外から検出された。

ハル試料も含めた令和 3 年度の分析結果と既往報告値の比較においては、C-14/Co-60 の既往研究における報告値は、令和 3 年度の分析結果に対して 0.95～1.7 倍であった（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構, 2022）。一方、ここでの C-14/Co-60 は令和 3 年度の分析結果の 2.35 倍の値を示した。

表 4.1-5 放射線測定による C-14 及び Co-60 の分析値とその比較（炉停止日時点）

	LSCで測定した C-14放射能濃量	Co-60	C-14/Co-60	減衰補正日
	Bq/試料	Bq/試料	放射能比	
浸漬試験片（LT01）	1.08E+04 ± 2.20E+01	4.97E+07 ± 2.95E+05	2.17E-04 ± 1.36E-06	2000/5/9
液相試料	< 2.65E+00	4.19E+02 ± 5.43E+00	< 6.31E-03	2000/5/9
気相試料	< 7.08E-01	< 4.63E+00		2000/5/9
【昨年度分析結果】 エンドピース試料 採取位置1			9.22E-05 ± 4.75E-07	2000/5/9

③ AMS による C-14 の定量

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 の放射化学分析に、AMS 測定を適用する場合に必要な化学処理工程の概要は図 4.1-10 の通りとなる。同図のうち、②の酸化処理までは 4.1.2(1) 3) ①項にて行った操作が該当する。

AMS による C-14 分析では、AMS の校正に C-14 同位体比 1.2×10^{-12} オーダーの標準物質を使用していることから、測定試料は標準物質の同位体比以下の範囲で測定することが好ましい。表 4.1-5 で整理した各試料の C-14 濃度から、AMS 測定時にオーバースケールとならない様に同位体希釈操作を実施した。同位体比の調整時には、C-14 の減衰が AMS 測定により確認されている大理石の認証標準物質から抽出した D.C.（Dead Carbon、太古に形成されたため C-14 の減衰が十分に進行しその濃度が極めて低く無視できるレベルの炭素。以下、「D.C.」という）の溶液を用いた。

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 1mg 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によりグラファイトに変換し、AMS 分析用の試料とした。

AMS による C-14 の分析結果を表 4.1-6 に示す。

表 4.1-5 に示した LSC による C-14 分析値のうち、C-14 が検出されていた試料は浸漬試験片のみであり、その値は 1.08E+4（±2.20E+1）Bq/試料であった。表 4.1-6 に示した AMS による浸漬試験片の C-14 分析値は 1.02E+4（±4.16E+2）Bq/試料であることから、AMS による分析値の k=2 とした拡張不確かさ範囲に、LSC による分析値が存在する。よって、LSC による分析値と AMS による分析値は良好な一致を示しているといえる。

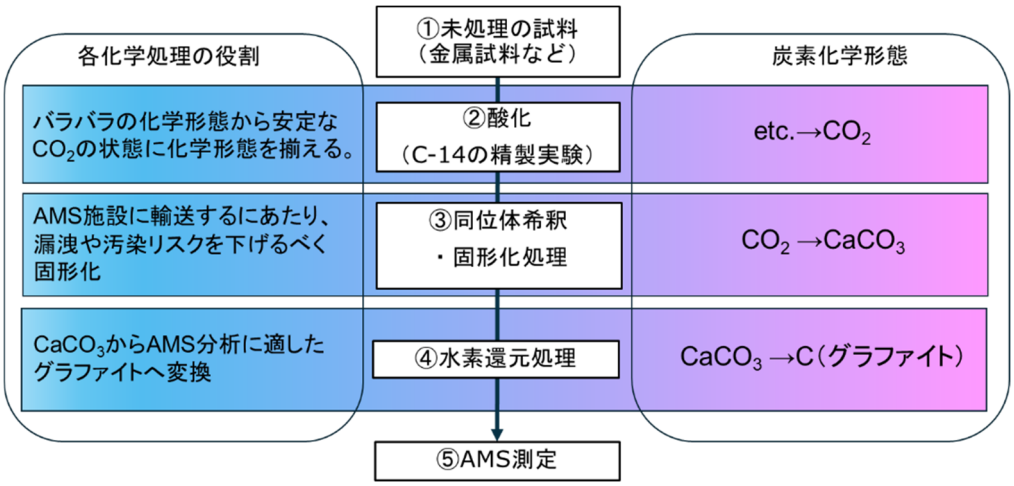


図 4.1-10　C-14 の AMS 測定までに必要な化学処理工程の概要

表 4.1-6　AMS による C-14 分析結果

	AMSで測定した C-14放射能量 Bq/試料	減衰補正日
浸漬試験片（LT01）	1.02E+04　± 4.16E+02	2000/5/9
浸漬試験液	2.32E+00　± 9.72E-02	2000/5/9
気相回収液	1.24E-01　± 4.86E-03	2000/5/9

④ AMS による C-14 放射能濃度の検出限界

同位体比を求めるための AMS を用いて、試料中の C-14 放射能濃度を分析する上での実効的な検出限界値について検討を実施した。

(a) 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、実試料を測定した結果から算定することが必要となる。

(b) AMS による C-14 放射能濃度分析における検出限界の検討

令和 3 年度の検討結果（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, 2022）から、AMS を用いることで LSC よりも最大で 2 桁程度の優位な検出限界値が得られる見込みを得ていた。ここでは、D.C.を固形化処理したブランク試料を複数セット作成して AMS で測定した。固形化処理は、いずれの試料においても必須の操作となることから、その操作バックグラウンドで測定される C-14/C12 比（pMC で表記）を確認することで、ここでの処理過程における AMS の C-14 分析の実効的な検出限界を評価した。結果を表 4.1-7 に示す。同表より、繰り返し 5 回の操作バックグランドで得られる pMC は、2.1～9.2 の範囲であり、当該データ平均値（5.2pMC）に対して、その標準偏差の 3 倍（10.6pMC）を変動上限として、AMS における C-14 放射能分析の検出限界（DL）を 6.2E-4Bq/試料と評価した。この評価結果は、LSC による C-14 放射能濃度の検出限界値である 0.1Bq/試料よりも 2 桁程度の優位性を有することを確認した。

また、最も長い操作時間を要した気相試料の操作バックグラウンド（表 4.1-7 中の Blank Air）は 20.2pMC であった。気相試料の操作バックグラウンドは固形以下処理に伴う操作バックグラウンドから評価した検出限界値（15.8pMC）に対して有意に高い値となっている。しかし、反応雰囲気を制御することで、長時間の操作を伴う場合にも大気の C-14 同位体比（1.2×10^{-12}）による影響を抑制できる可能性が確認できた。

液相試料中の化学種別の C-14 放射能分析など、気相試料よりも微量の C-14 を定量する場合は検出限界をより低く抑えることが必要となる。そのためには、C-14 の操作バックグラウンドをより低く抑える必要があることから、市販の試薬を純化する、より厳密な反応雰囲気の制御を行うなどの追加施策により、大気から混入する炭素量の低減を図る必要がある。

表 4.1-7　AMS による各種操作ブランク試料の測定結果

	pMC	Bq/試料	備考
Blank1	9.2	3.6E-04	100pMC=13.56Bq/g-carbon D.C.=17.3mg使用
Blank2	2.1	8.2E-05	
Blank3	3.7	1.4E-04	
Blank4	2.3	9.0E-05	
Blank5	8.9	3.5E-04	
AVERAGE	5.2	2.0E-04	
1σ	3.5	1.4E-04	
3σ	10.6	4.1E-04	
DL	15.8	6.2E-04	DL=AVERAGE+3σ
Blank Air （気相回収試験）	20.2	7.9E-04	

4) Cl-36 分析

① Cl-36 分析試料の溶解及び分離精製

図 4.1-11 に Cl-36 の分析用試料の溶解フローを示す。Cl-36 も C-14 同様に浸漬試験片の溶解時に一部オフガスとして放出されることから、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硫酸を用いて溶解した。試料が完全に溶解したことを確認した後に、350℃まで加熱して塩素を蒸留した。液相試料については浸漬試験片の溶解後と同様に、Cl 担体を加えた後に硫酸酸性雰囲気で 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γ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 Co-60 等のγ線放出核種を除去した。

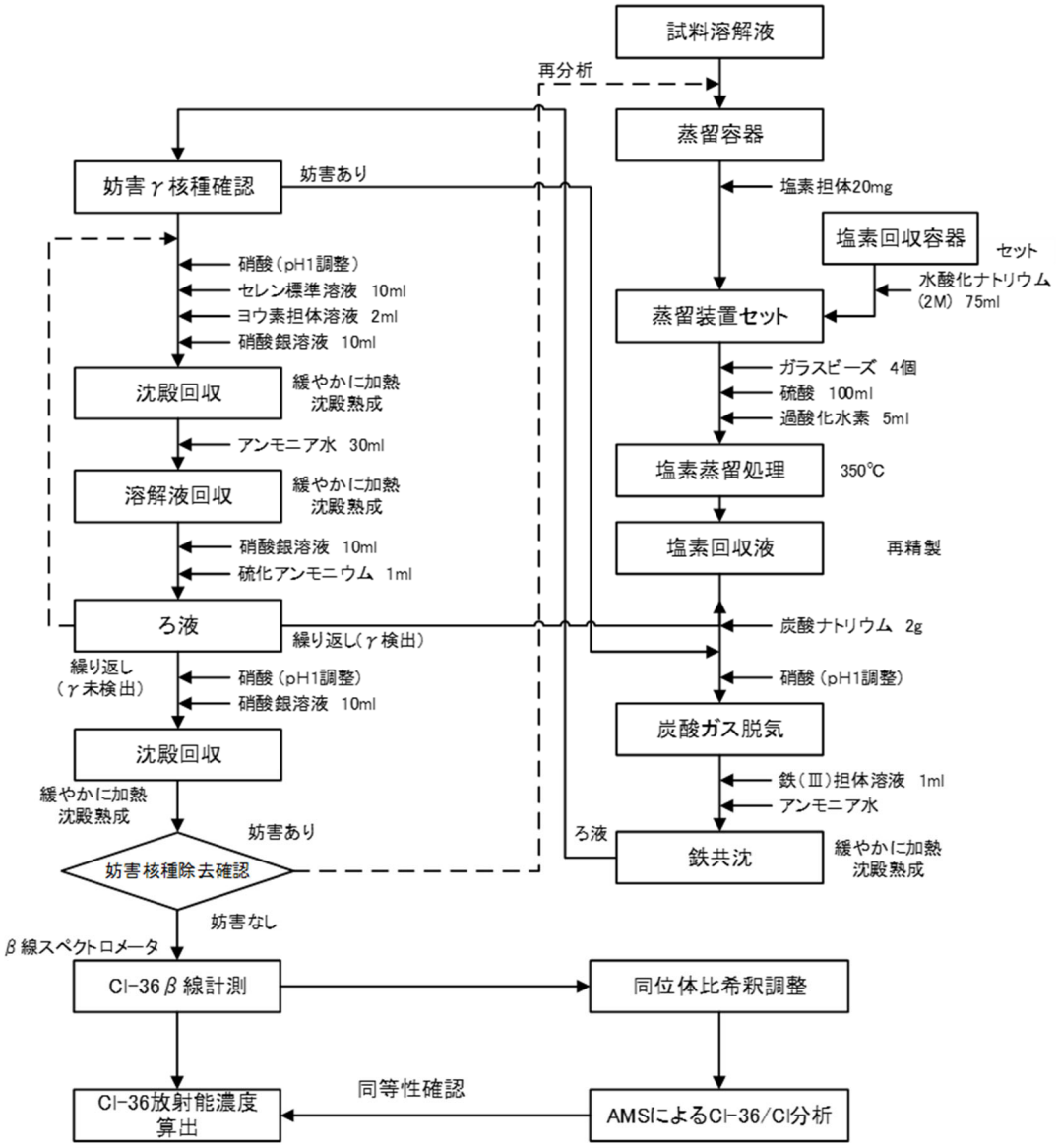


図 4.1-11　Cl-36 の分析フロー

② 放射線測定による Cl-36 の定量

前項にて精製した 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て濾別・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-β）によるβ線測定により Cl-36 を定量した。表 4.1-8 に放射線測定により求めた Cl-36 及び Co-60 分析結果を示す。表中の放射能濃度は炉停止日（原子力環境整備促進・資金管理センター, 2009）に減衰補正したものとした。同表に示すように、いずれの試料からも放射線測定では Cl-36 が検出されなかった。

表 4.1-8　Cl-36 及び Co-60 の定量結果一覧（炉停止日時点）

	pico-β で測定した Cl-36放射能量	Co-60	減衰補正日
	Bq/試料	Bq/試料	
浸漬試験片（LT02）	< 4.20E-02	5.42E+07　± 6.70E+05	2000/5/9
液相試料	< 3.07E-01	4.19E+02　± 5.43E+00	2000/5/9

③ AMS による Cl-36 の定量

前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 測定時にオーバースケールとならない様に、適切な Cl-36/Cl 比となる様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(1) 4)①項で記載の通り、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 4.1-9 に示す。

同表より、浸漬試験片及び液相試料のいずれにおいても、Cl-36 は放射線測定により検出されなかったのに対し、AMS を採用することで良好な精度で定量できている事が確認できる。AMS による分析結果は LSC の検出限界値よりも低い値で得られていることから、AMS と LSC 間で整合する分析結果が得られた。また、AMS 分析で実施した同位体希釈倍率を考慮すると、AMS の分析感度は LSC と比較して 3 桁程度向上することが確認できた。

表 4.1-9　AMS 及び放射線測定による Cl-36 の定量結果一覧

	pico-β で測定した Cl-36放射能量	AMSで測定した Cl-36放射能量	減衰補正日
	Bq/試料	Bq/試料	
浸漬試験片（LT02）	< 4.26E-02	1.49E-03　± 1.49E-05	2000/5/9
浸漬試験液	< 3.07E-01	9.30E-05　± 1.40E-06	2000/5/9

5) C-14 を含む化合物の有機／無機比率の評価

C-14 を含む化合物の有機／無機比率の評価フローを図 4.1-12 に示す。液相試料を分取し、キャリアガスを用いて雰囲気制御を行った反応容器の中で pH を 4 以下としてバブリングすることで揮発性の炭素成分を取り出した。取り出した揮発性の炭素成分を無機炭素として扱い、酸化触媒を経由してアルカリトラップに吸着させて無機炭素分析用試料とした。

無機炭素分析用試料は LSC 用と AMS 用の試料に分けて追加処理を実施した。LSC と AMS による無機炭素の分析結果を表 4.1-10 に示す。同表には関連する分析結果として 4.1.2(1) 3)項で示した液相試料の分析結果（全炭素）を併記する。また、液相試料中の不揮発性有機炭素の放射能量及び有機／無機比率を不確かさ付きで評価した結果を表 4.1-11 に示す。不揮発性有機炭素は液相試料と無機炭素分析試料の分析結果の差分（液相試料-無機炭素分析試料＝不揮発性有機炭素）として算出した。同表に示すとおり、液相試料に浸出した C-14 のうち、約 60%が無機 C-14 との結果が得られている。

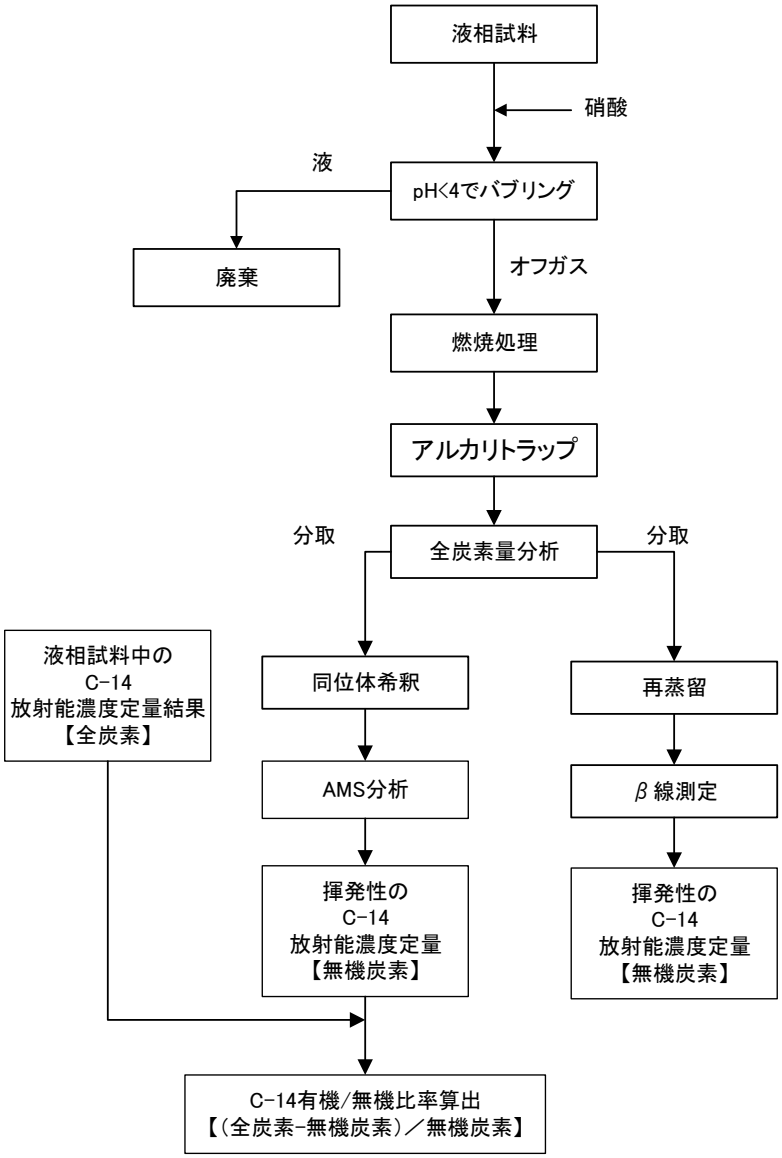


図 4.1-12　C-14 の有機／無機比率評価フロー

表 4.1-10　LSC 及び AMS による無機炭素の測定結果

		LSCで測定した C-14放射能濃度	AMSで測定した C-14放射能濃度	減衰補正日
		Bq/試料	Bq/試料	
液相試料	全炭素	< 2.65E+00	2.32E+00 ± 9.72E-02	2000/5/9
	無機炭素	< 2.65E+00	1.47E+00 ± 6.14E-02	2000/5/9

表 4.1-11　AMS による測定結果を用いた有機／無機比率の計算結果

	評価値	減衰補正日
全炭素	2.32E+00 ± 9.72E-02	2000/5/9
無機炭素	1.47E+00 ± 6.14E-02	2000/5/9
不揮発性有機炭素	8.54E-01 ± 1.15E-01	2000/5/9
不揮発性有機炭素/全炭素比率（wt.%）	36.8% ± 5.2%	
無機炭素/全炭素比率（wt.%）	63.2% ± 2.9%	
不揮発性有機炭素/無機炭素比率（wt.%）	58.3% ± 9.4%	

(2) ハルに含まれる Co の分析

1) ハル中 Co の分析方法

ハル試料中の Co 元素濃度を明らかにするため、令和 3 年度に受け入れたハル試料 2 片（STEP1 燃料及び STEP3 燃料からの試料各 1 片）中の元素 Co 濃度を分析した。分析フローを図 4.1-13 に示す。

試料を希薄な HF で洗浄した後に超音波洗浄することで、表面を溶解除去したものを HF で全溶解した。その後、既往研究を参考に、10M-HF の液性で陰イオン交換樹脂により Co を分離し、ICP-MS で定量した。なお、分離精製過程における回収率を全溶解時に確認した Co-60 濃度と Co 回収液の Co-60 濃度から算出し、ICP-MS の定量値を補正した。

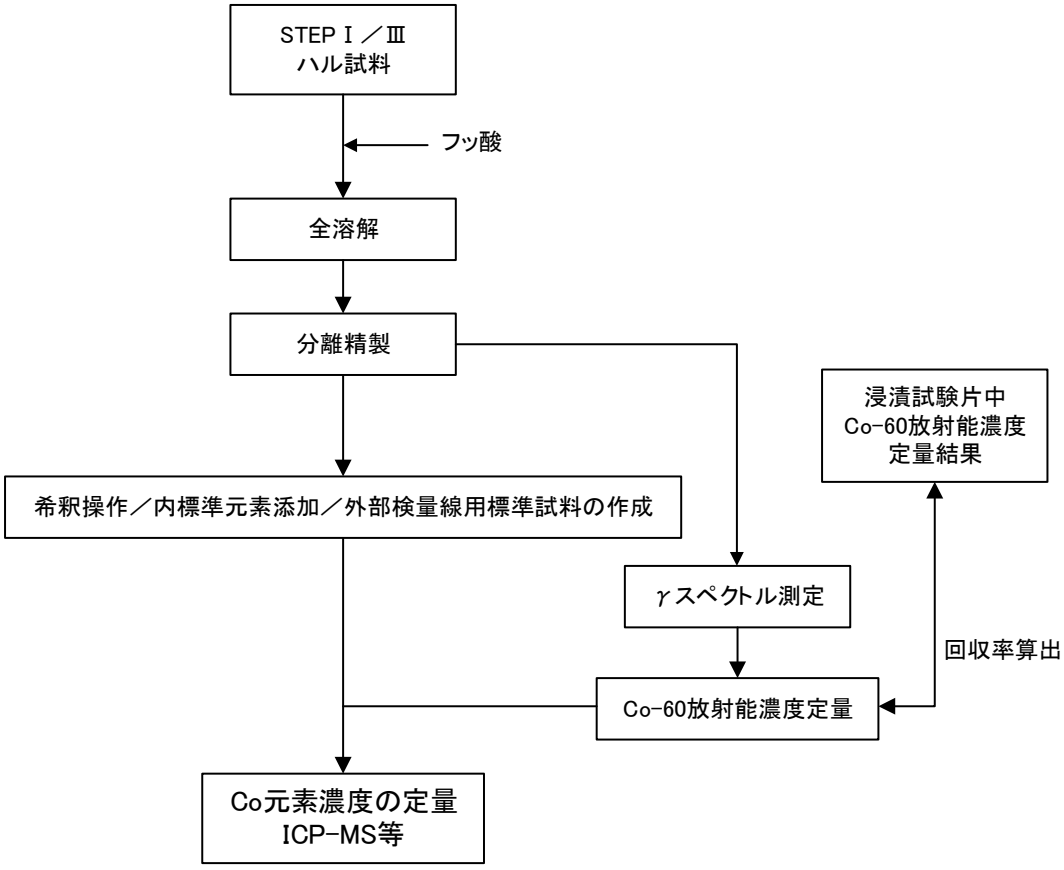


図 4.1-13　ハル試料中の Co 元素分析フロー

2)　ハル中 Co の分析結果

ハル試料中の Co の分析結果を表 4.1-12 に示す。各 2 回分析したハル試料中の Co 元素濃度は、不確かさ範囲の中で一致していることから、良好な結果が得られたと考えられる。

なお、上記の分析フローに関してはジルカロイ-4 を用いたコールド試験によって、事前に妥当性を検証し、96%以上の回収率を確認した。

表 4.1-12　ハル試料中の Co 元素濃度

	元素Co濃度 (wt.ppm)	
STEP1 Zr除去後 ①	6.72E-01	± 2.15E-02
STEP1 Zr除去後 ②	6.82E-01	± 2.34E-02
STEP3 Zr除去後 ①	9.80E-01	± 2.05E-02
STEP3 Zr除去後 ②	9.53E-01	± 2.07E-02

4.1.3 解析による核種分布評価の高度化

令和 3 年度までに、燃料保持部分のモデル化等を含むエンドピース（主として BWR 下部タイプレート）の三次元モデル化を実施し、運転履歴を反映させた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詳細に評価した。令和 4 年度は、解析の対象を、下部タイプレート以外に上部タイプレートやハルにも展開し、燃料集合体全体の三次元核種分布を評価した。また、これまでの実測データとの比較結果等を概括しながら、解析手法の適用性に関する考察を整理した。

(1) 上部タイプレートの核種生成量評価

令和 2 年度に作成した上部タイプレートの三次元モデル（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，2021）に基づき、ここでの核種生成量評価のための三次元モデルを作成した。図 4.1-14 に作成した上部タイプレートの三次元モデルを示す。

作成した上部タイプレートモデルを用いて、モンテカルロ燃焼計算コード MCNP-BURN2 を用いた核種生成量解析を行った。BWR 炉心の特に上部においては、高さ方向のボイド率の違いがある他に運転履歴に応じてボイド率が変化していくが本評価では簡易的な評価として、減速材密度を一定の値とした。

図 4.1-15 及び図 4.1-16 に C-14 及び Co-60 の放射能濃度分布を示す。過年度に実施した下部タイプレートでの核種生成量評価と同様に、上部タイプレートについても評価が可能であることが示されたが、一方で、上部タイプレートの評価においては下部タイプレートとは異なる誤差要因があるため、解析精度としては低くなる傾向があることも想定される。燃料上部の評価における誤差要因として重要なものはボイド率の変化である。一般的に燃料に対して距離が離れるほど、燃料から発生する中性子の強度及びエネルギースペクトルが変動していくため、誤差要因が増加する傾向があるが、特に BWR では燃料下部の減速材密度がほぼ変わらないのに対して、上部ではボイド率の違いにより減速材密度が変わるため、中性子の減速条件が大きく変動し、中性子の強度、エネルギーが運転条件に応じて、時間的及び空間的に大きく変動するとみられる。このような変動要因に対応するためには、炉心の運転履歴からボイド履歴を参照することで、減速材密度の変動を再現する必要があると考えられる。

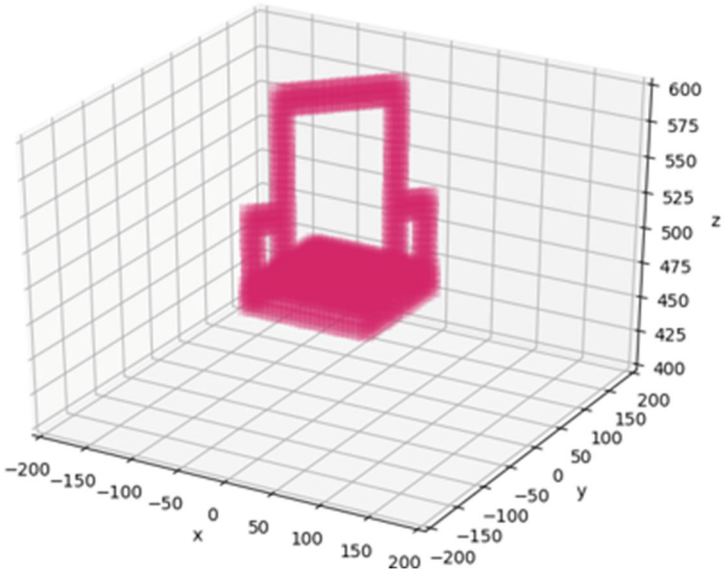


図 4.1-14　上部タイプレートの三次元モデル

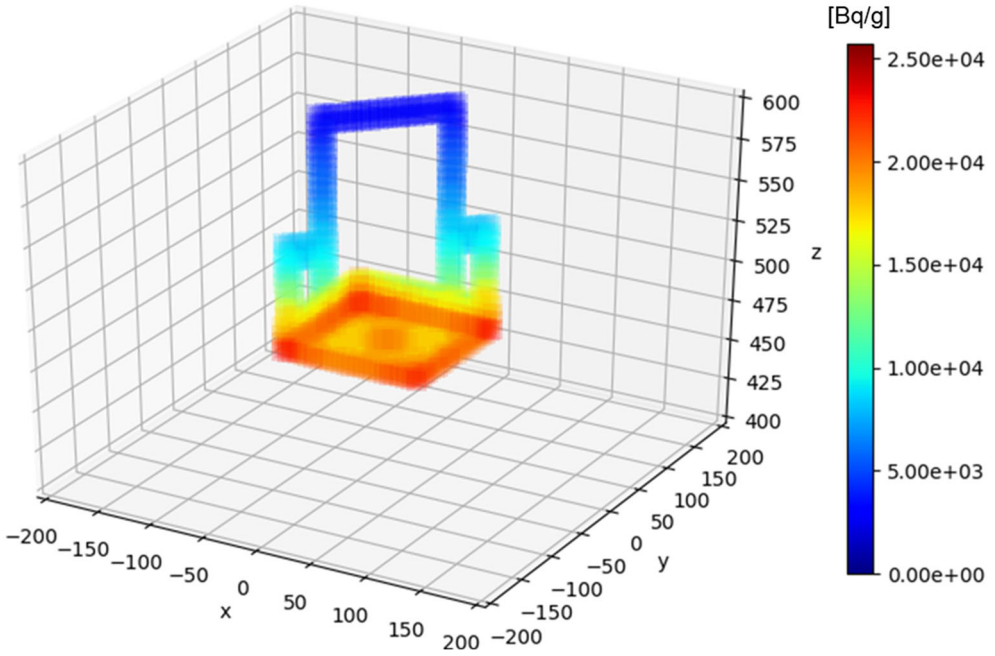


図 4.1-15　上部タイプレート C-14 放射能濃度分布

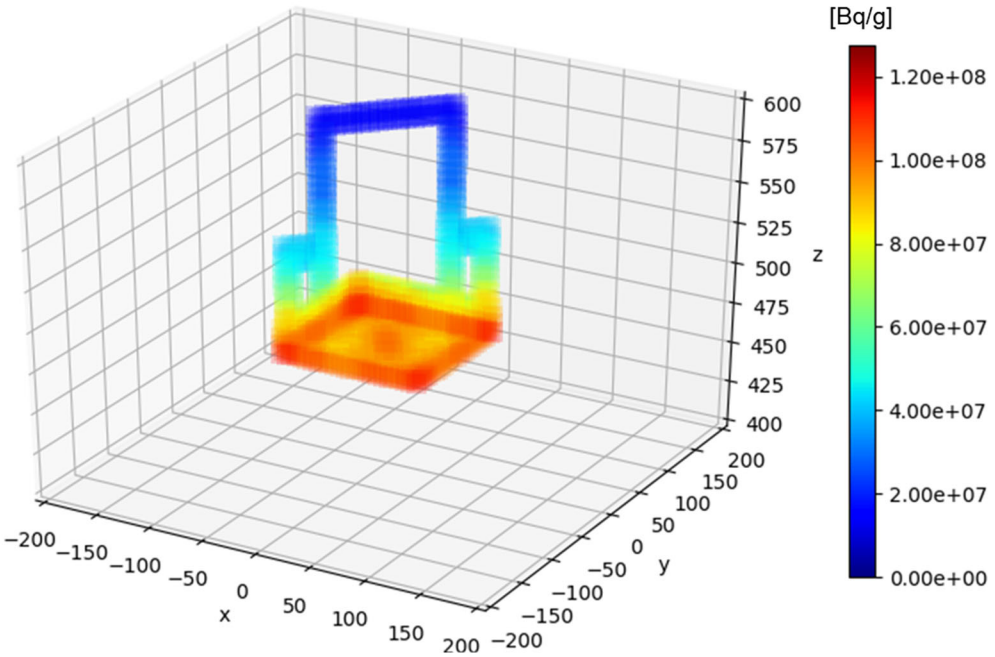


図 4.1-16　上部タイプレート Co-60 放射能濃度分布

(2) 燃料被覆管の核種生成量評価

燃料被覆管の核種生成量の解析及び手法ごとの精度検証として STEP1 または STEP3 燃料の被覆管サンプルの放射能密度の分析値と解析値の比較を行った。

原子炉中の構造材の核種生成量の解析においては主に構造の初期組成と燃焼解析による燃焼条件の設定が解析結果に影響を与える要因となる。本評価では最も単純な解析手法として燃焼計算コード ORIGEN-2.2（以下 ORIGEN2）を用いた解析を基準として、解析内容をより詳細化したモンテカルロ燃焼計算コード MCNP-BURN2 を用いた解析を実施して、それぞれの結果を比較した。図 4.1-17 に ORIGEN2 解析及び MCNP-BURN2 解析の解析手順を示す。断面積ライブラリは ORIGEN2 においては ORIGEN 標準の BWR ライブラリ、MCNP-BURN2 においては JENDL-4.0 を使用した。

基準条件となる解析は ORIGEN2 により実施し、解析条件は TRU-2 を参考に設定した。ジルカロイの初期組成は TRU-2 と同等の値とし、燃焼度は 45GWd/t、比出力は 26GW、照射期間は 1730 日として設定した。TRU-2 を基に設定した基準条件のうちの燃焼条件を表 4.1-13 に示す。

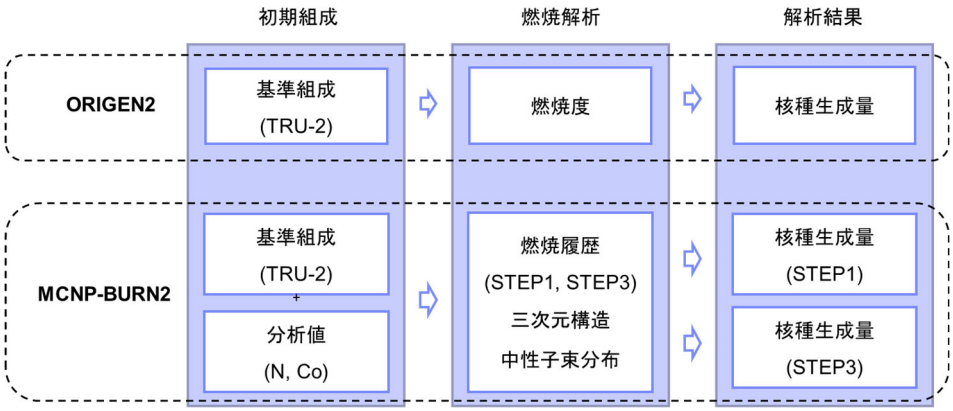


図 4.1-17　ORIGEN2 及び MCNP-BURN2 による解析フロー

表 4.1-13　TRU-2 を参考に設定した基準条件

項目	設定
原子炉型式	BWR
初期濃縮度(%)	4
燃焼度(MWd/tU)	45,000
比出力(MW/tU)	26
中性子束分布	燃料部：平均値 上部タイプレート部：平均値の 1/10 プレナム部：平均値の 1/4 下部タイプレート部：平均値の 1/4

設定項目による解析精度の違いを評価するために ORIGEN2 解析は設定条件の異なる複数の評価を行う。比較対象とする STEP1 及び STEP3 の燃料のそれぞれに対して、運転履歴を参照した燃焼度を反映した条件、初期組成に分析値を反映した条件、並びに、運転履歴を参照した燃焼度燃焼度と初期組成の両方を反映した条件で評価を行った。ORIGEN2 での評価は代表的な BWR 炉心条件における中性子のエネルギースペクトル及び断面積を想定した条件で、照射される物質

については均質条件として取り扱われる。一方で、MCNP-BURN2 での評価では燃焼度と初期組成の両方を反映した条件である他に、燃料バンドルの三次元構造を再現し、バンドル中の空間的な中性子束分布を解析した上で燃焼解析が行われる。表 4.1-14 に燃料被覆管の核種生成量解析条件を示す。

各解析条件に対して ORIGEN2 及び MCNP-BURN2 による C-14 及び Co-60 の生成量評価を行い、過去に実施してきた照射済み試料の測定結果との比較評価を行った。比較のため、放射能の解析値及び分析値は照射終了時点に評価時間を合わせて値を補正した。表 4.1-15 に燃料被覆管の核種生成量評価結果を示す。各条件の解析結果と過去に取得した分析値の平均値を比較すると、TRU-2 による基準条件と比較して、初期組成及び燃焼度を反映することで精度が向上する傾向がある。特に、初期組成と燃焼度を反映した ORIGEN2 の評価結果と MCNP-BURN2 の評価結果は概して高い評価精度となった。

表 4.1-14　燃料被覆管の核種生成量解析条件

No	対象燃料	解析条件	解析コード	初期組成[ppm]		燃焼度	形状
				N	Co	[GWd/tU]	モデル
1	基準条件	TRU-2 設定条件	ORIGEN2	40	10	45	均質
2	STEP1	初期組成	ORIGEN2	53	0.68	45	均質
3		燃焼度	ORIGEN2	40	10	運転履歴	均質
4		初期組成/燃焼度	ORIGEN2	53	0.68	運転履歴	均質
5		初期組成/燃焼度/三次元	MCNP-BURN2	53	0.68	運転履歴	三次元
6	STEP3	初期組成	ORIGEN2	26	0.97	45	均質
7		燃焼度	ORIGEN2	40	10	運転履歴	均質
8		初期組成/燃焼度	ORIGEN2	26	0.97	運転履歴	均質
9		初期組成/燃焼度/三次元	MCNP-BURN2	26	0.97	運転履歴	三次元

表 4.1-15　燃料被覆管の核種生成量評価結果

No	対象燃料	解析条件	放射能濃度(C)[Bq/g]		分析値(M)[Bq/g]		C/M	
			C-14	Co-60	C-14	Co-60	C-14	Co-60
1	基準条件	TRU-2 設定条件	3.71E+04	4.56E+07	1.96E+04	2.05E+06	1.89	22.28
2	STEP1	初期組成	4.92E+04	3.19E+06	1.96E+04	2.05E+06	2.51	1.56
3		燃焼度	2.49E+04	3.32E+07	1.96E+04	2.05E+06	1.27	16.25
4		初期組成/燃焼度	3.30E+04	2.30E+06	1.96E+04	2.05E+06	1.68	1.13
5		初期組成/燃焼度/三次元	3.54E+04	2.87E+06	1.96E+04	2.05E+06	1.80	1.41
6	STEP3	初期組成	2.41E+04	4.50E+06	1.51E+04	4.11E+06	1.60	1.10
7		燃焼度	3.14E+04	4.15E+07	1.51E+04	4.11E+06	2.08	10.10
8		初期組成/燃焼度	2.04E+04	4.09E+06	1.51E+04	4.11E+06	1.35	1.00
9		初期組成/燃焼度/三次元	2.13E+04	4.98E+06	1.51E+04	4.11E+06	1.41	1.21

(3) 燃料集合体全体の核種分布評価

これまでに評価を進めてきた上部タイプレート、燃料被覆管、下部タイプレートを統合した燃料集合体全体の核種分布評価について検討を行う。

燃料集合体は図 4.1-18 の左図に示すように上部タイプレート、プレナム、燃料及び下部タイプレートの 4 つの領域に分けられる。これらの構造の中で、上部タイプレート部、プレナム部及び下部タイプレート部については設計図面の寸法を基にモデル化を行い、燃料部については、簡略化のため高さ方向に短縮してモデル化を行った。

作成した燃料集合体全体の三次元構造モデルを使用し、まず、燃料集合体内の中性子束分布を評価した。図 4.1-18 の右図に燃料集合体内の中性子束分布を相対値で示す。中性子は燃料部での核分裂により発生し、燃料以外の各部へと広がっていく。燃焼から離れた位置に中性子が移動する過程で、減速による効果により中性子束の低下やエネルギースペクトルの変化が起こる。図 4.1-19 に燃料集合体の高さ方向の中性子束分布を示す。このグラフでは中性子束の最大値を 1 として規格化した中性子束の強度分布を示している。TRU-2 では燃料集合体の領域を 4 分割した領域の中性子強度の比率を、燃料部分を 1 として、上部タイプレートを 1/10、プレナム部を 1/4、下部タイプレートを 1/4 と設定している。図 4.1-20 に本評価における各領域の中性子強度の比率と TRU-2 での設定値の比較を示す。下部タイプレート部や上部タイプレート部では概ね一致しているが、プレナム部では TRU-2 の設定値より大きい傾向がある。この原因としては、プレナム部では高さ方向の位置によって中性子束が急激に変動するため平均化の範囲や代表点の取り方により数値が変わること、BWR においては燃料の上部付近でボイド率の変動等があるため、下部よりも変動要因が高いことなどが挙げられる。

次に、これまでに実施した下部タイプレートと令和 4 年度に実施した上部タイプレートでの評価結果を統合することで、燃料構造全体での核種生成量の分布を評価した。下部タイプレート及び上部タイプレートでの C-14 及び Co-60 の核種生成量の評価結果を図 4.1-21 及び図 4.1-22 に示す。核種生成量の高さ方向の分布の傾向は中性子束分布の傾向と同様であり、下部タイプレートの燃料の下端に近い位置での核種生成量が高い。

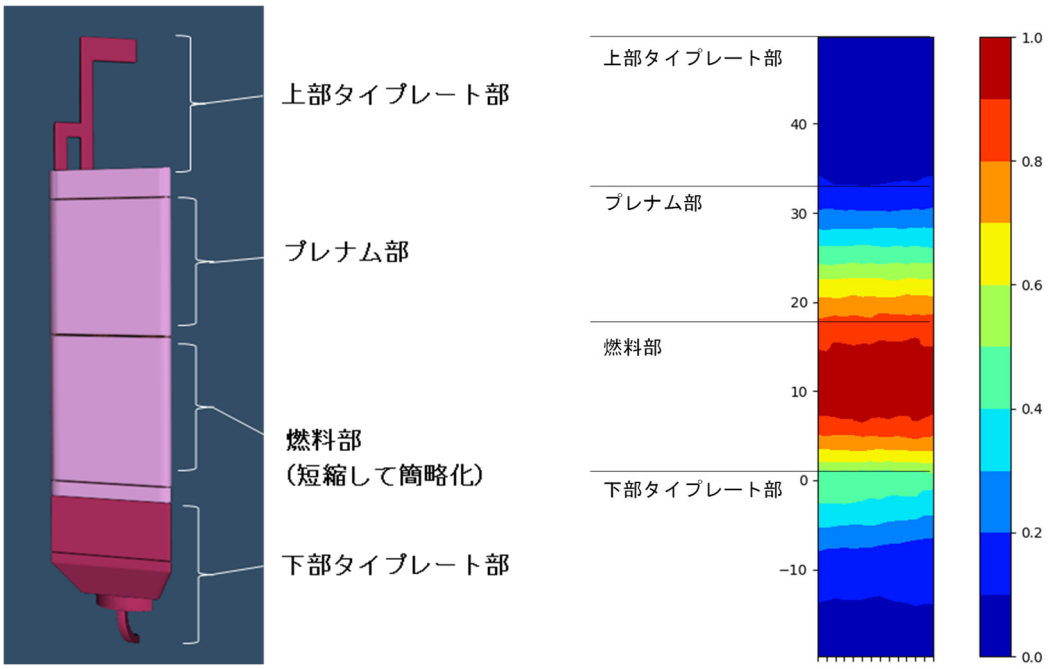


図 4.1-18　燃料集合体全体のモデル（左）と中性子束分布の相対値（右）

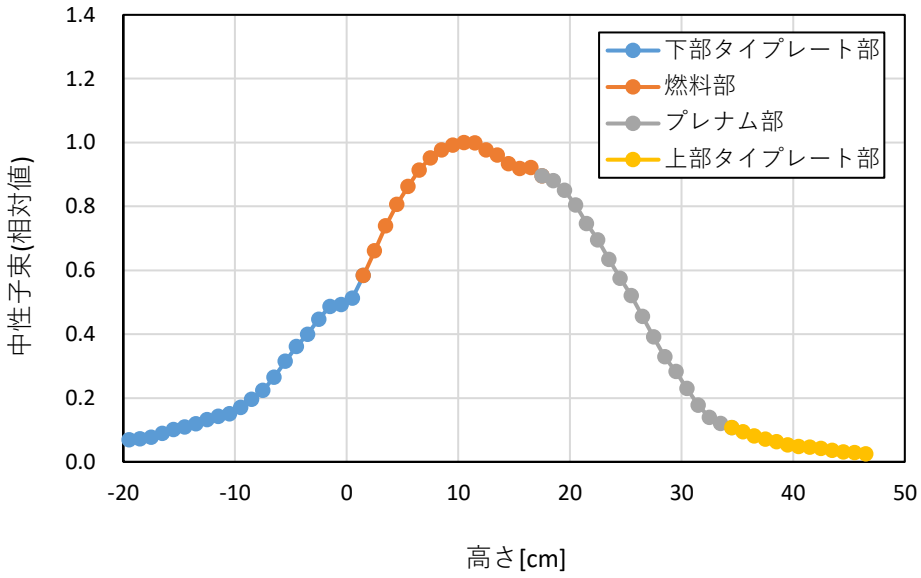


図 4.1-19　燃料集合体の高さ方向中性子束分布

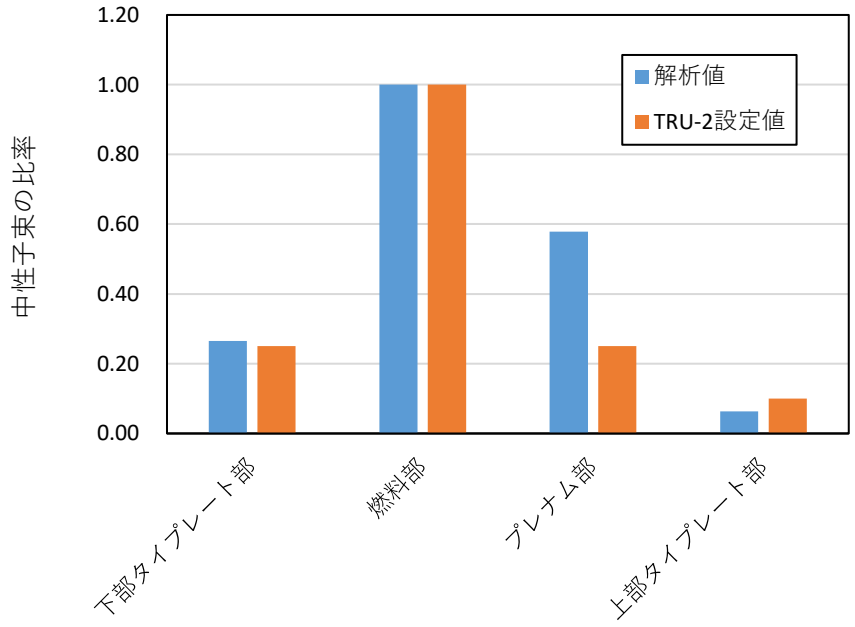


図 4.1-20　燃料集合体各領域の燃料部を基準とした中性子束強度比率

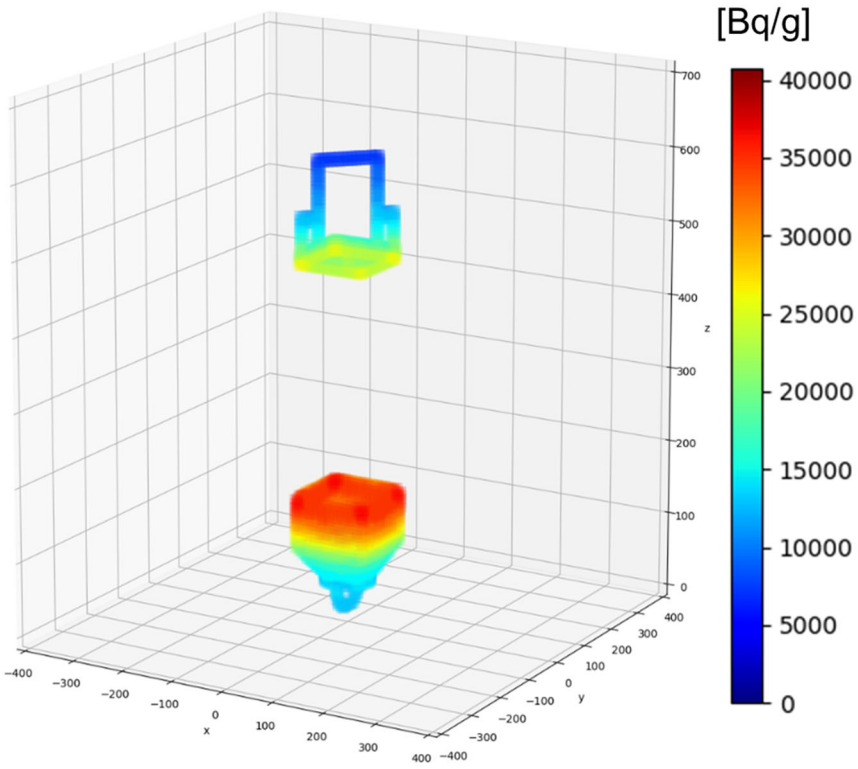


図 4.1-21　燃料集合体全体の核種分布解析結果（C-14）

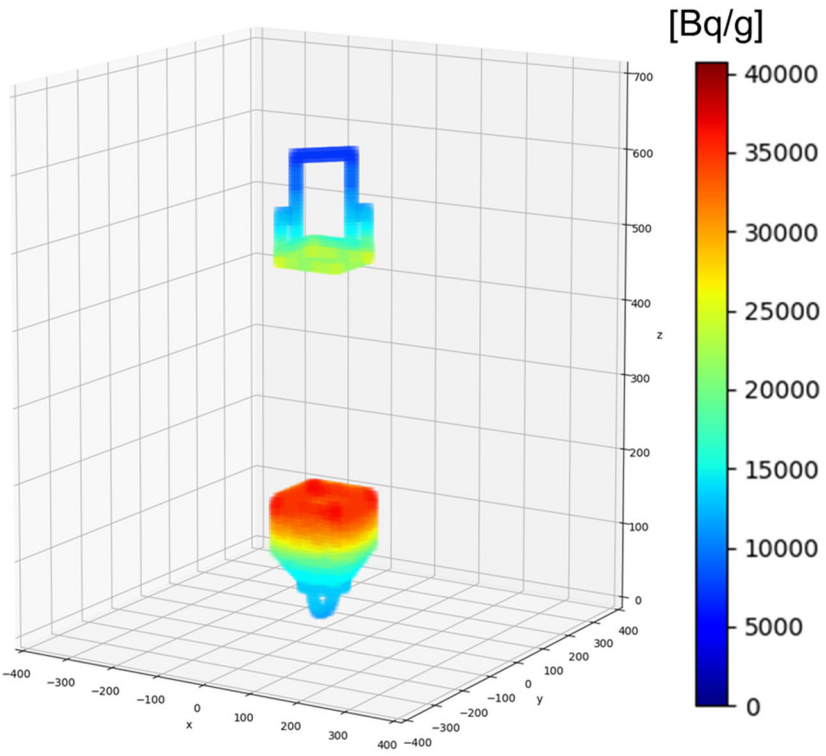


図 4.1-22　燃料集合体全体の核種分布解析結果（Co-60）

(4) 解析手法の適用性についての総括

1) 実施項目

解析による核種分布評価手法の高度化について検討を進めてきた。ここでは、これまでの解析結果及び分析値結果を整理し、各手法の適用性について整理した。

解析対象として、STEP1 及び STEP3 のハルとエンドピース（下部タイプレート）を対象に ORIGEN2 及び MCNP-BURN2 を用いた核種生成量評価を行った。分析については、STEP1、STEP3 の燃料被覆管に加えて、照射済みエンドピース試料については図 4.1-23 に示す①、③、⑤の位置の 3 点の分析値を取得した。

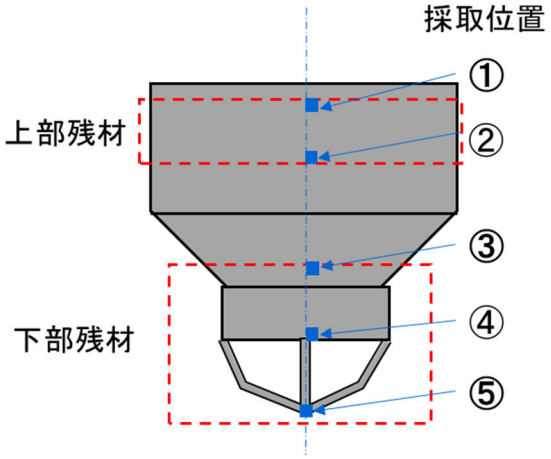


図 4.1-23　エンドピース分析試料採取位置

なお、比較する分析値は対象とする核種ごとに複数の分析施設及び手法で得られた値である。

分析値 1：　分析施設 A における放射線測定による分析値
分析値 2：　分析施設 B における放射線測定による分析値
分析値 3：　分析施設 B における AMS による分析値

解析手法として主に ORIGEN2 を用いた燃焼解析と、MCNP-BURN2 を用いたモンテカルロ燃焼解析の 2 通りの評価を実施した。また解析条件として、分析値を反映した初期組成の設定、運転履歴を反映した燃焼度の反映及びその両方の反映を行った。また、ORIGEN2 が BWR 炉心のスペクトル及び断面積を仮定した均質体系であるのに対して、MCNP-BURN2 では構造を再現した三次元モデルでの解析を行った。

2) 解析結果

ハル（STEP1、STEP3）及びエンドピース各点の評価位置について、解析結果と分析値の比較をグラフにして整理した。図 4.1-24 及び図 4.1-25 に STEP1 及び STEP3 のハルの核種生成量評価結果をそれぞれ示す。また、図 4.1-26、図 4.1-27 及び図 4.1-28 にエンドピース 3 点についての核種生成量評価結果を示す。各部位ごとに解析手法の適用性について考察した。

- ハル（STEP1）

  C-14 については初期組成を更新した ORIGEN2 の結果が分析値から乖離する結果となっ

た。これは親核種である N の分析値が TRU-2 による基準条件より高いためと考えられる。一方で、燃焼度を反映した条件では解析結果が分析値と近い値となった。Co-60 については、TRU-2 による基準条件では解析値が分析値より約 1 桁高い評価であったが、初期組成を更新することで分析値の再現性が高まった。これは基準条件として設定していた TRU-2 の親元素の Co 濃度が大幅に高い値に設定されていたためと考えられる。他の核種については、概ね初期組成と燃焼度を反映した ORIGEN2 や MCNP-BURN2 の解析結果の精度が高い傾向であった。

- ハル（STEP3）

  STEP3 の初期組成分析値では N の分析値が TRU-2 での設定値より低いため、初期組成を反映することで精度が改善した。また、燃焼度を反映することで解析による分析値の再現性が高まった。これらの結果から初期組成や燃焼度の反映により、解析精度が向上する。被覆管領域においては初期組成及び燃焼度を反映した ORIGEN2 の精度が比較的高く、MCNP-BURN2 と同等程度の解析精度が得られた。

- エンドピース

  エンドピースに対する解析精度は対象とする位置により異なる傾向が見られた。評価した 3 点の中で最も燃料に近い位置にある①では初期組成と燃焼度を再現した ORIGEN2 の解析結果と、MCNP-BURN2 の解析結果が同等の解析精度を持つのに対して、エンドピースの下側に位置する⑤では ORIGEN2 の値と分析値との乖離が大きくなり、MCNP-BURN2 の精度が相対的に高くなる。この原因としては、ORIGEN2 では代表的な原子炉の炉心を模擬したスペクトルを設定しているため、燃料付近での解析精度は高いが、燃料から離れたエンドピースの端部での評価精度が低下する傾向にあることが挙げられる。

これまでの評価結果から、核種生成量の評価を目的とした場合に、燃料被覆管などの炉心付近の構造を評価する場合には、初期組成や燃焼度を反映した ORIGEN2 または MCNP-BURN2 による解析が有効である。また、エンドピースなどの燃料から一定以上離れた位置にある構造の解析では ORIGEN2 による解析精度が低下するため、MCNP-BUNR2 などの輸送計算を含む解析手法が有効であると考えられる。

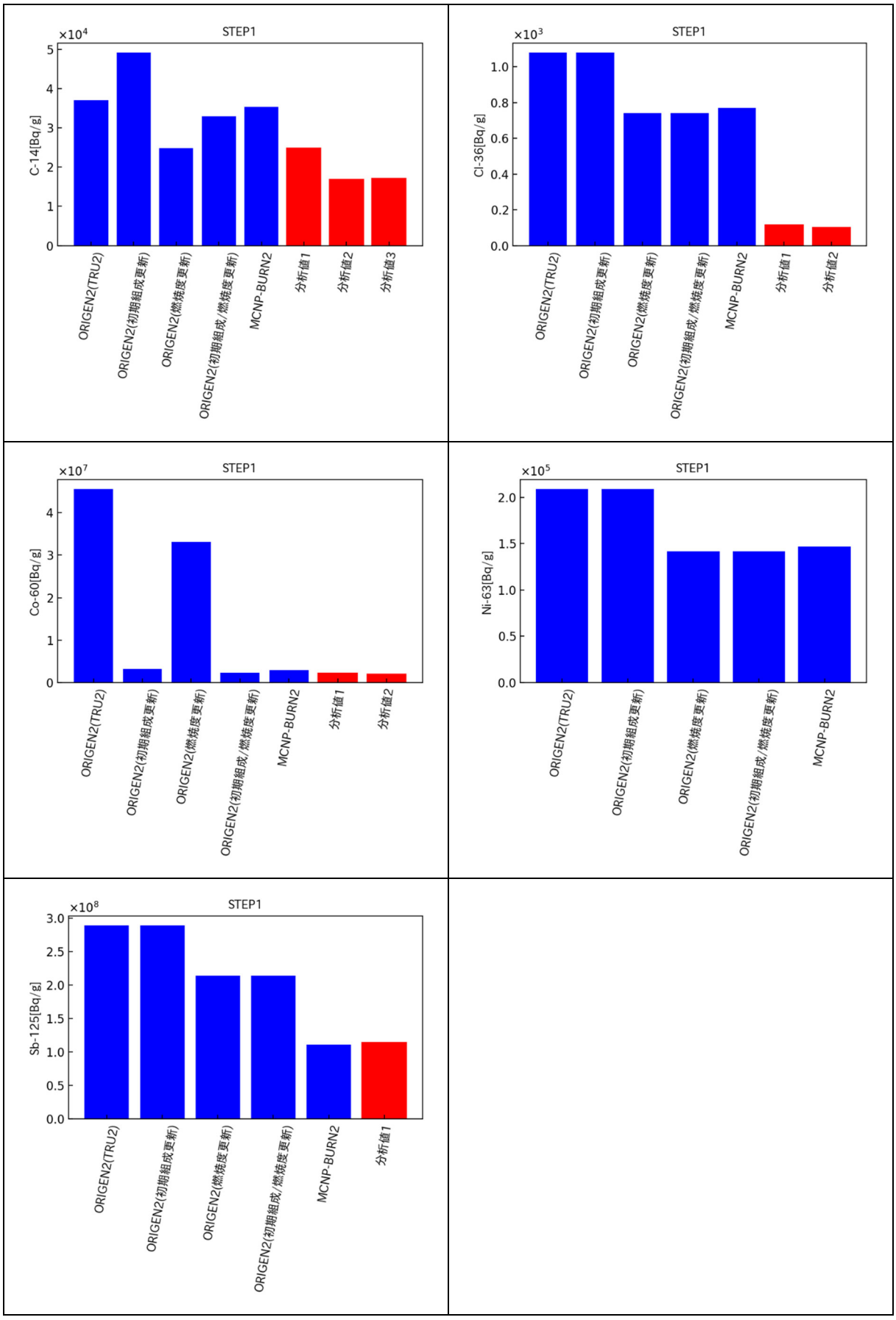


図 4.1-24　ハル（STEP1）の核種生成量評価結果

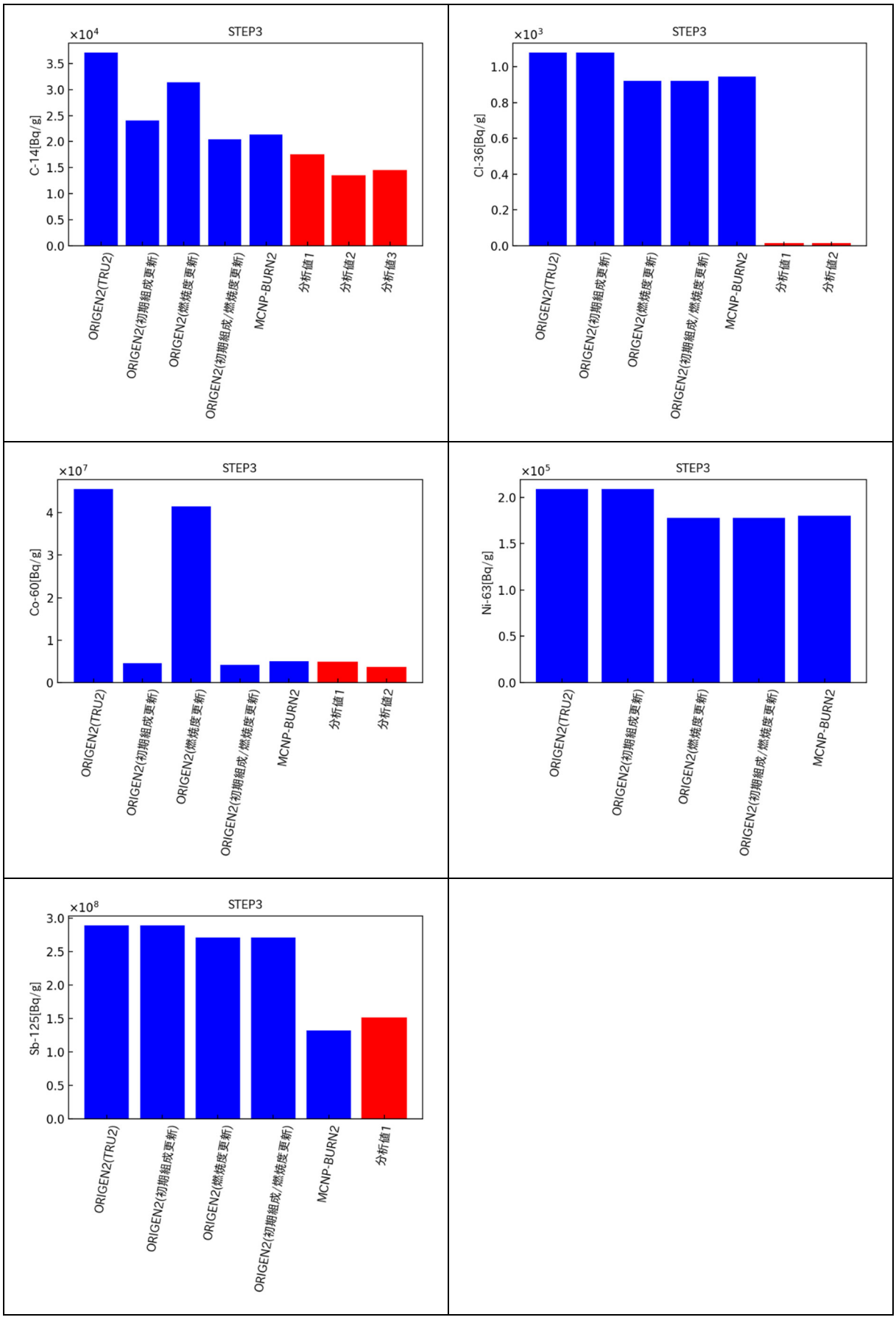


図 4.1-25　ハル（STEP3）の核種生成量評価結果

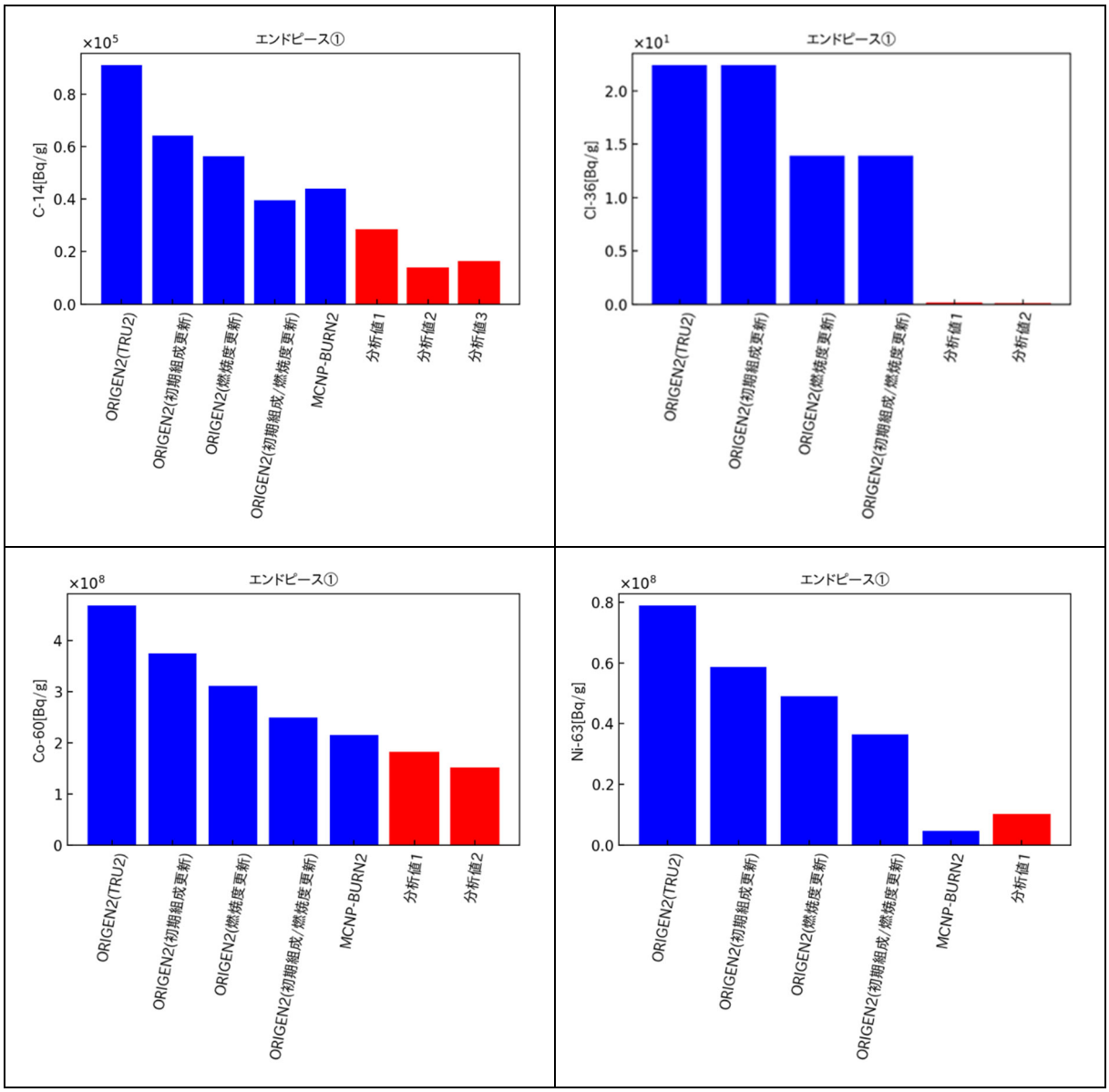


図 4.1-26　エンドピース（位置①）の核種生成量評価結果

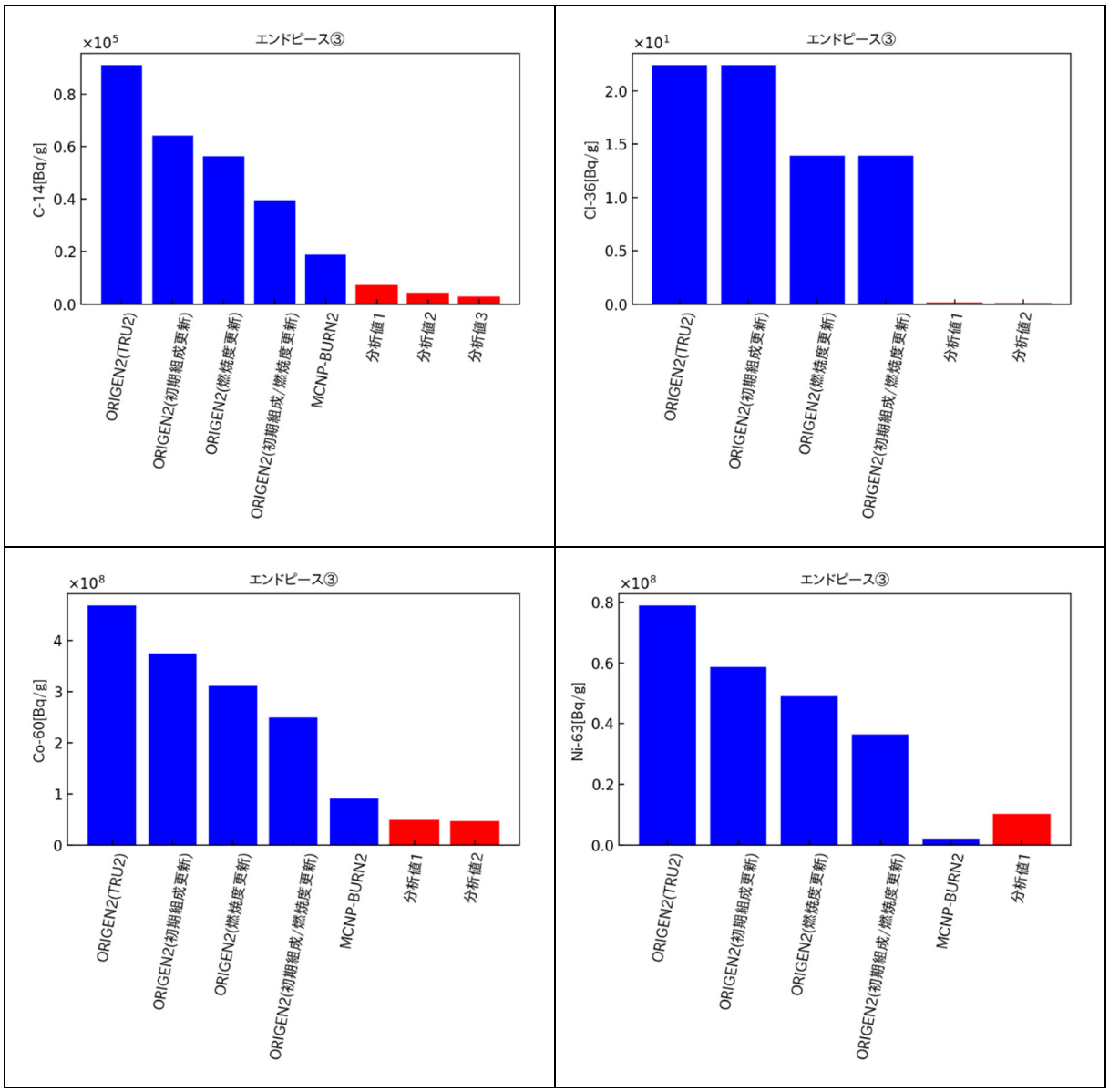


図 4.1-27　エンドピース（位置③）の核種生成量評価結果

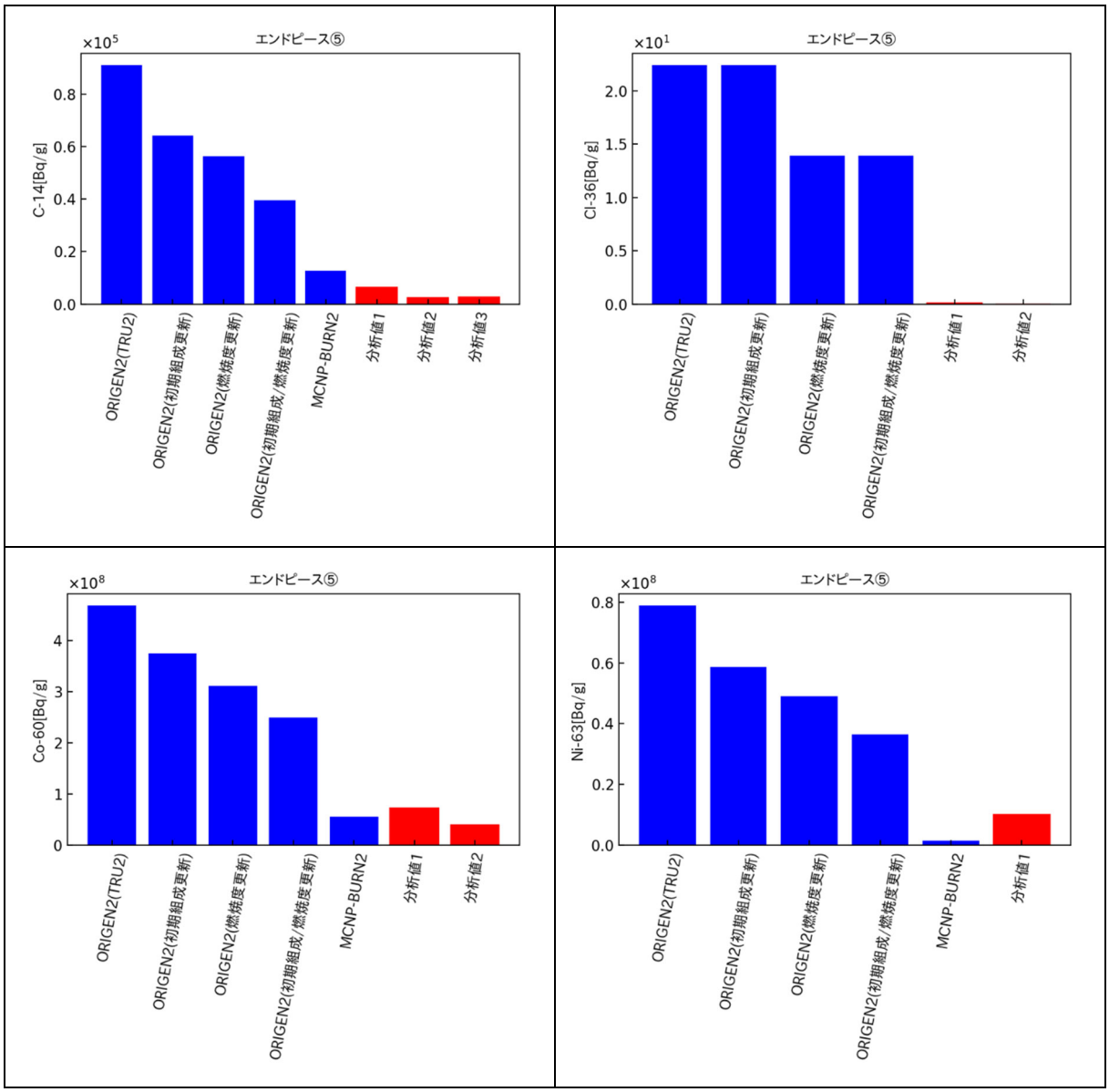


図 4.1-28　エンドピース（位置⑤）の核種生成量評価結果

4.1.4 溶出モデルの構築

令和 3 年度までに、三次元構造における溶出挙動の位置依存性を考慮した溶出モデルを作成し、下部タイプレートを対象として、三次元的な核種分布とステンレス鋼の腐食速度に基づいた核種溶出量の経時変化を提示した。令和 4 年度は、4.1.2(1)項で取得されたエンドピース溶出試験体からの核種溶出データを参照しながら、検討して来た溶出モデルの有効性に関する考察を整理した。

以下に示す 3 つの溶出モデルを設定した。

- TRU-2 モデル（基準モデル）

  基準となる溶出モデルとして TRU-2 での溶出条件を再現する評価条件を設定した。溶出する構造は厚さ 0.34[mm]の平板モデルとして、その両面から 1 年間ごとに式(4.1-1)に示す一定の溶出速度 R で構造が溶出（腐食）する条件とした。溶出開始時点の核種量は TRU-2 の条件での ORIGEN2 解析結果から求めた解析結果を使用した。

$$R = 2.0 \times 10^{-8} [m/y] \tag{4.1-1}$$

- 溶出モデル 1

  初期核種組成と溶出速度を基準モデルと同じ条件として、構造を平板モデルから三次元構造モデルに変更した溶出モデルである。基準モデルが均一な平板を仮定した条件であるのに対して、このモデルでは三次元構造を反映しているため、時間経過に伴い溶出面積が徐々に変動する点に特徴がある。初期核種組成は構造内で均一の条件とする。

- 溶出モデル 2

  溶出モデル 1 で設定した三次元構造に加えて、MCNP-BURN2 での三次元核種生成量解析の結果を反映した初期核種条件とした溶出モデルである。溶出モデル 1 では構造中の初期核種組成が均一であったが、溶出モデル 2 では構造中の位置により核種組成が異なる。溶出速度は溶出モデル 1 と同じ条件とする。

- 溶出モデル 3

  溶出モデル 3 では、溶出モデル 2 と同様に三次元構造モデル及び三次元核種生成量解析結果の反映に加えて、より現実的な条件を基に導出された式(4.1-2)に示す溶出速度 Rc(t)を設定した（Sakuragi et al., 2016）。ここで、A_{gas}は単位表面積当たりの水素発生量 mol/m2、M_{Fe}は鉄の分子量 55.85 g/mol、ρ_{Fe}は鉄の密度 7.87×106 g/m3、tは経過年数である。

$$R_c(t) = \frac{3}{8} \cdot \frac{A_{gas} \cdot M_{\mathrm{Fe}}}{\rho_{\mathrm{Fe}} \cdot t} [m/y] \tag{4.1-2}$$

$$0 - 365 \text{ days (Run 1)}: A_{\mathrm{gas}} = 2.13 \times t^{0.5} \times 10^{-4} \ [\mathrm{mol/m^2}] \tag{4.1-3}$$

$$365\text{- days (Run 1 Linear)}: A_{\mathrm{gas}} = (0.72 + 1.26 \times t) \times 10^{-4} \ [\mathrm{mol/m^2}] \tag{4.1-4}$$

(1) 構造の溶出挙動

設定した 4 種類の溶出モデルに対して、核種の溶出挙動を評価するための予備評価として、まず構造自体の腐食による溶出について検討を行う。構造の溶出挙動を評価する値として、構造の残留重量、溶出面積及び溶出速度の値を比較する。

- 平板モデルの評価結果

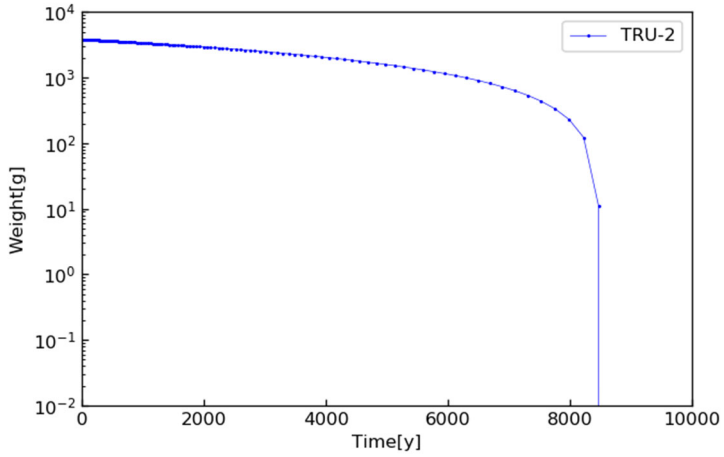
  基準となる TRU-2 モデルでは単純な平板モデルとして両側から一定の溶出速度で構造が溶出する。無限平板モデルでは厚さのみが設定され、重量や体積は定義されないが、本評価では他のモデルと条件を統一するために、三次元構造モデルの重量と平板モデルの重量が一致する面積を仮定した上で溶出挙動を評価した。図 4.1-29 に TRU-2 モデルでの経過時間に対する溶出挙動を示す。溶出面積及び溶出速度は時間によらず一定であるため、徐々に残留重量が低下し、平板の厚さがなくなった時点で溶出が終了する。

- 三次元構造モデルの評価結果

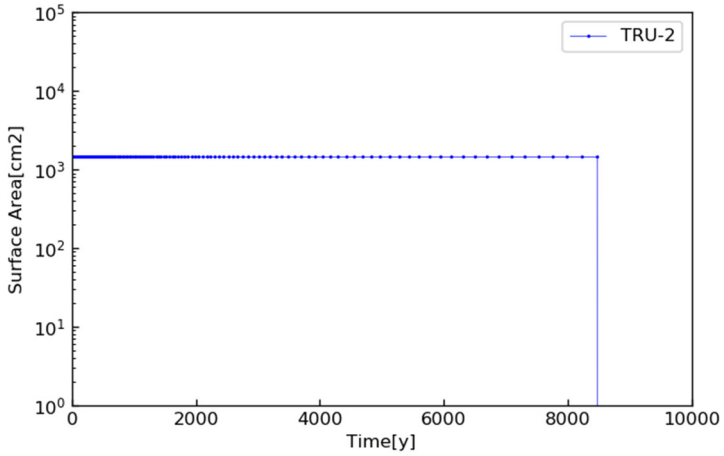
  本評価で設定した溶出モデル 1、溶出モデル 2 及び溶出モデル 3 では三次元構造モデルを使用して溶出挙動を評価している。三次元構造モデルでは溶出の経過とともに残留重量、溶出重量、溶出面積が変化していく。溶出モデルのうち、溶出モデル 1 と溶出モデル 2 は溶出速度を一定の値 R とした溶出モデルであり、溶出モデル 3 は溶出速度を時間依存の変数 Rc(t) としたモデルである。

  図 4.1-30 に溶出モデル 1 及び溶出モデル 2 に対応する溶出挙動を示す。これらの条件では、面積当たりの溶出量が TRU-2 モデルと同等であるが溶出面積は異なる。また、三次元構造の表面積の変化により、溶出速度も時間に依存して変化する。三次元溶出モデルの溶出速度の特徴として、急激に溶出速度が増加する場合があることが挙げられる。溶出速度は大まかに徐々に減少していく傾向があるが、溶出が進み露出する面が一時的に増える場合には溶出速度が一時的に増加する。溶出開始後 50,000 年から 100,000 年の間で溶出速度が大きく変動している。この時間領域では、エンドピース上部の比較的薄い板状の構造が溶け終わり、これ以降は下部の比較的厚い構造がより長く残留する。また、溶出面積についても、溶出による構造の減肉・縮小により時間経過に応じて徐々に低下して行く。本解析のモデルでは、構造を均一の三次元セルで表しているため、同じ厚さの構造が同時に溶け終わる等の影響により、溶出面積が急激に変わる時間が存在する。

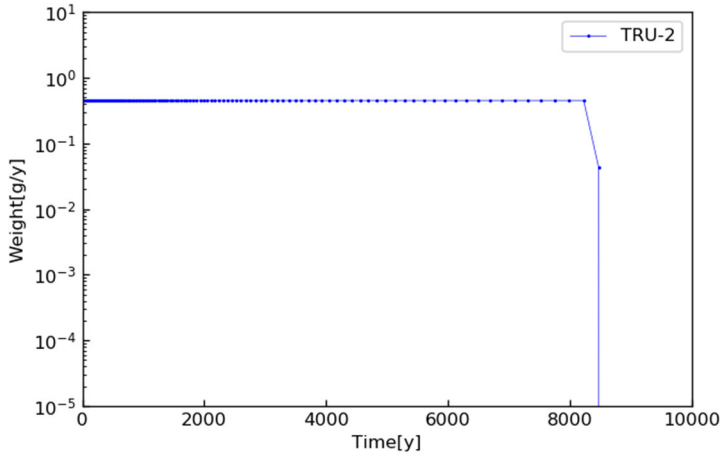
  図 4.1-31 に溶出モデル 3 での溶出挙動を示す。溶出モデル 1 及び溶出モデル 2 と比較して、溶出モデル 3 では面積当たりの溶出速度が異なるため、溶出完了までに要する時間が大幅に長くなっている。



（a）残留重量

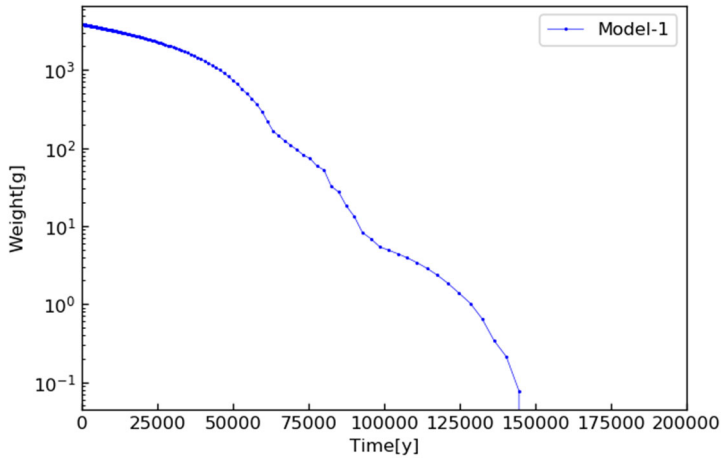


（b）溶出面積

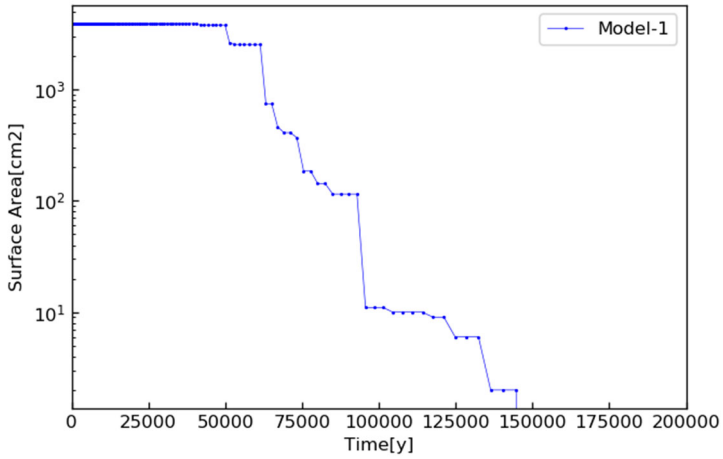


（c）溶出速度

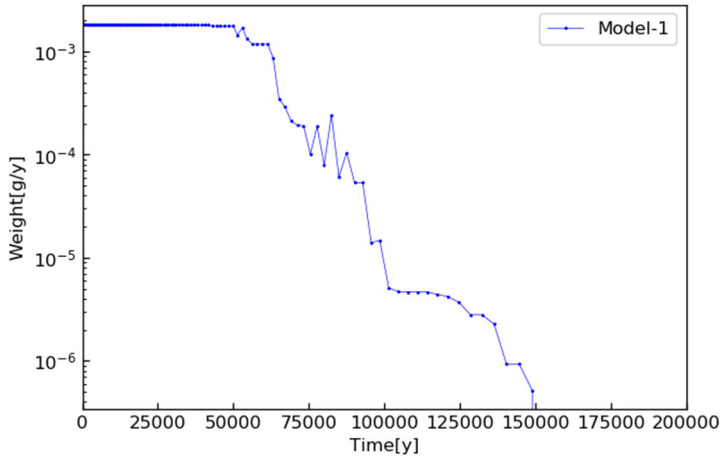
図 4.1-29　経過時間に対する構造の溶出挙動（TRU-2 モデル）



（a）残留重量

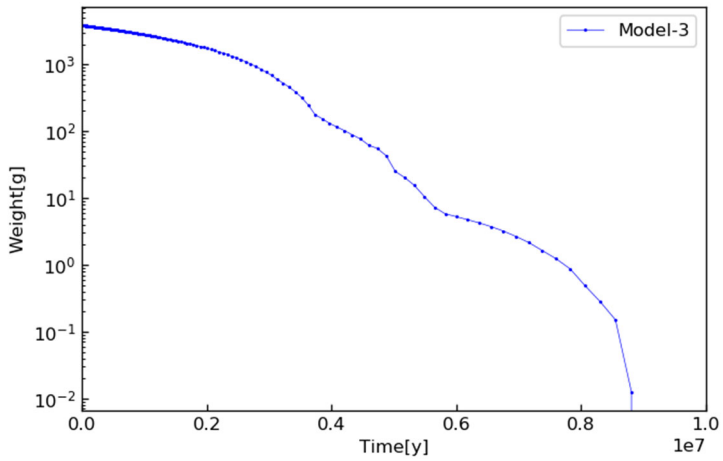


（b）溶出面積

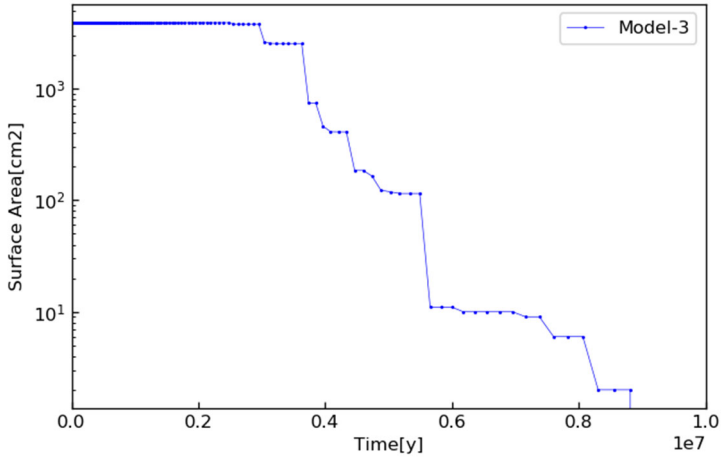


（c）溶出速度

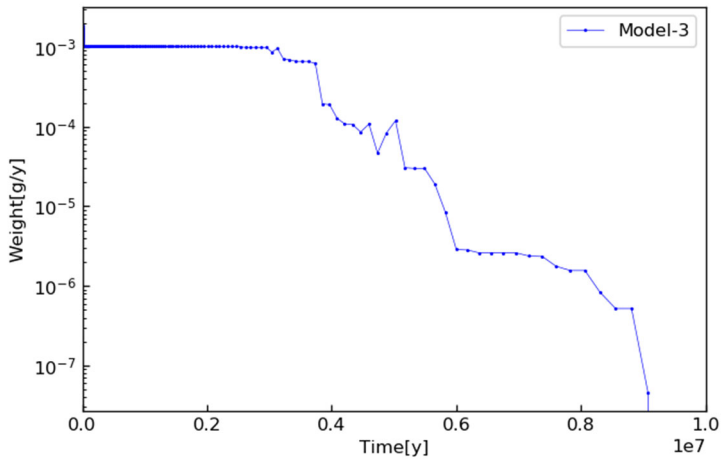
図 4.1-30　経過時間に対する構造の溶出挙動（溶出モデル 1 及び溶出モデル 2）



(a) 残留重量



(b) 溶出面積



(c) 溶出速度

図 4.1-31　経過時間に対する構造の溶出挙動（溶出モデル 3）

(2) 核種の溶出挙動

設定した各溶出モデルについて、核種（C-14 及び Co-60）の溶出挙動の評価を行った。核種の溶出挙動の評価項目としては残留量（構造に残留している放射能の合計値）と溶出量（構造から年あたりに溶出する放射能の合計値）を評価した。また、溶出による減少と半減期による減衰を区別するために、半減期による崩壊を考慮したケースと崩壊を考慮せずに溶出による減衰のみを反映したケースを比較した。

- TRU-2 モデルの溶出挙動

  図 4.1-32 及び図 4.1-33 に TRU-2 モデルにおける C-14 及び Co-60 の溶出挙動評価結果を示す。C-14 は半減期が 5700 年と長いため、溶出が終了する 8500 年付近ではわずかな減衰が生じる程度である。一方で半減期 5.27 年の Co-60 では構造の溶出に先行して減衰するため、減衰を考慮したケースでは構造の大部分が溶出する時期にはほとんど残っていない。

- 溶出モデル 1 の溶出挙動

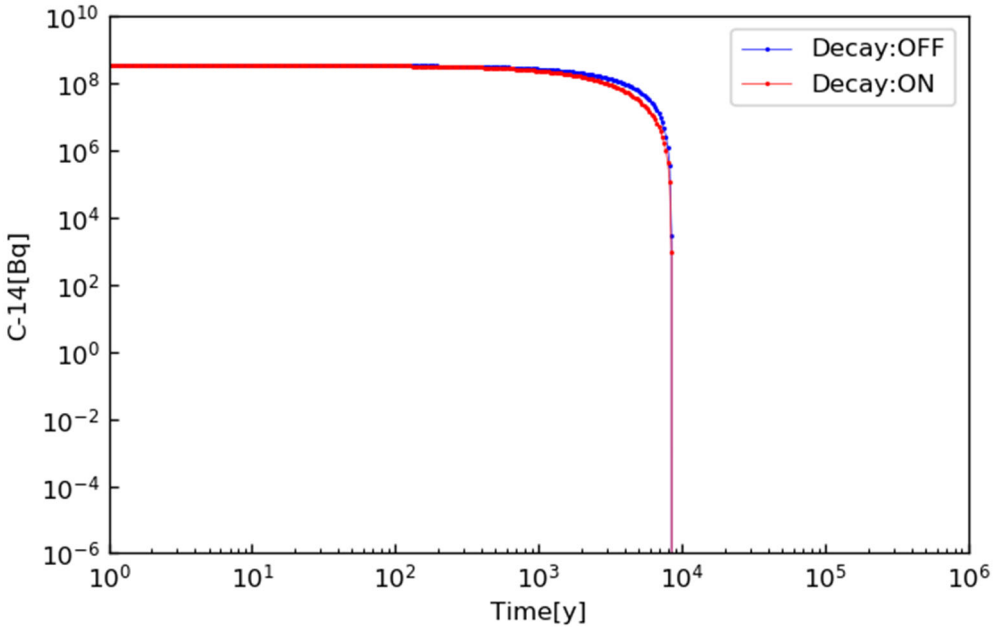
  図 4.1-34 及び図 4.1-35 に溶出モデル 1 における C-14 及び Co-60 の溶出挙動評価結果を示す。溶出モデル 1 では面積当たりの溶出速度は TRU-2 モデルと同じであるが、平板モデルと比較して溶出面積が低いため、全重量に対する相対的な溶出速度は遅くなっており、溶出完了は 10,000 年以降となる。この時期には C-14 の半減期による減衰の影響も現れるため、核種の溶出量は構造の溶出と核種の減衰の両方の影響を受ける。一方で Co-60 については、半減期が比較的短いことから、TRU-2 モデルと同様に構造の溶出に先行して早期に減衰する。

- 溶出モデル 2 の溶出挙動

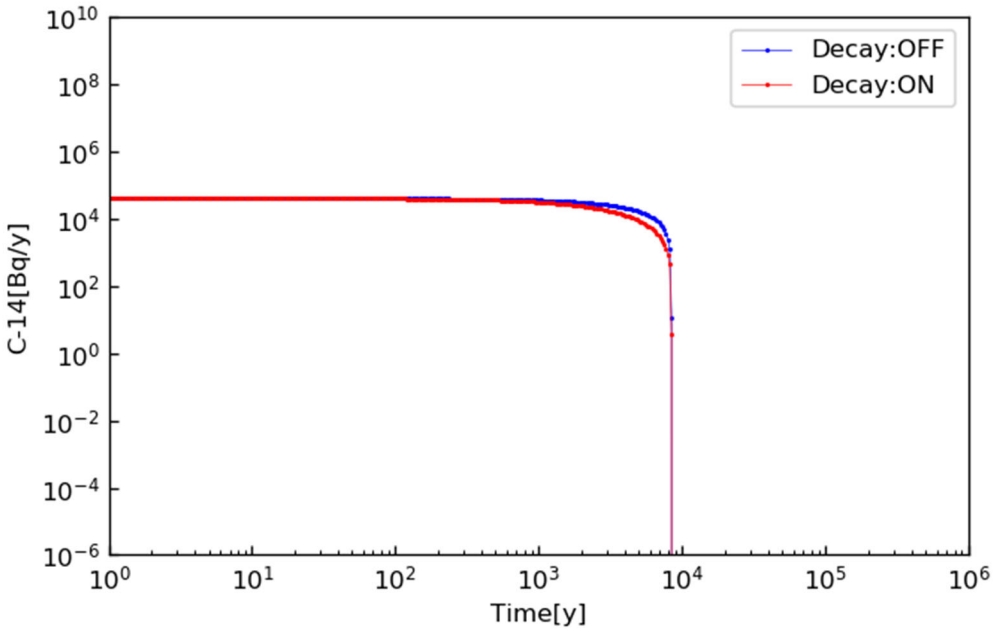
  図 4.1-36 及び図 4.1-37 に溶出モデル 2 における C-14 及び Co-60 の溶出挙動評価結果を示す。溶出モデル 2 では溶出モデル 1 の初期組成に三次元核種分布を反映しているが、溶出挙動は溶出モデル 1 とほぼ同様であり、放射能の絶対値のみが異なる。

- 溶出モデル 3 の溶出挙動

  図 4.1-38 及び図 4.1-39 に溶出モデル 3 における C-14 及び Co-60 の溶出挙動評価結果を示す。溶出モデル 3 は溶出速度が時間依存の変数として設定される。この溶出速度は平均すると溶出速度一定の条件と比較して 1/50 程度の速さであるため、溶出終了までに必要な時間は溶出モデル 1 や 2 よりもさらに長くなる。溶出モデル 3 においては長半減期の C-14 も溶出より先に半減期による減衰が起こるため、構造がすべて溶出する時期には C-14 や Co-60 の残留量はほぼ消失している。

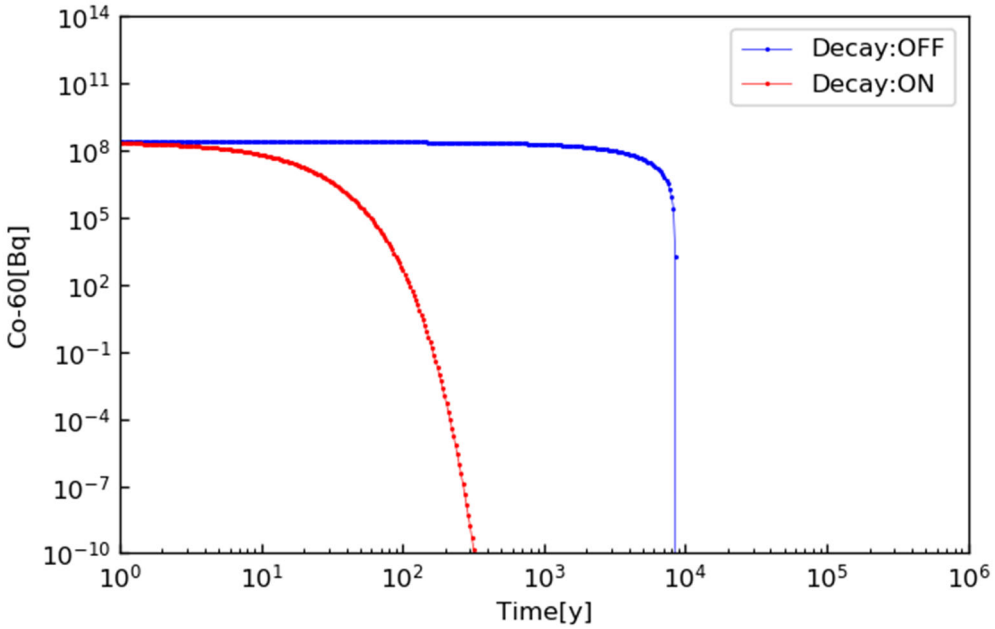


（a）残留量

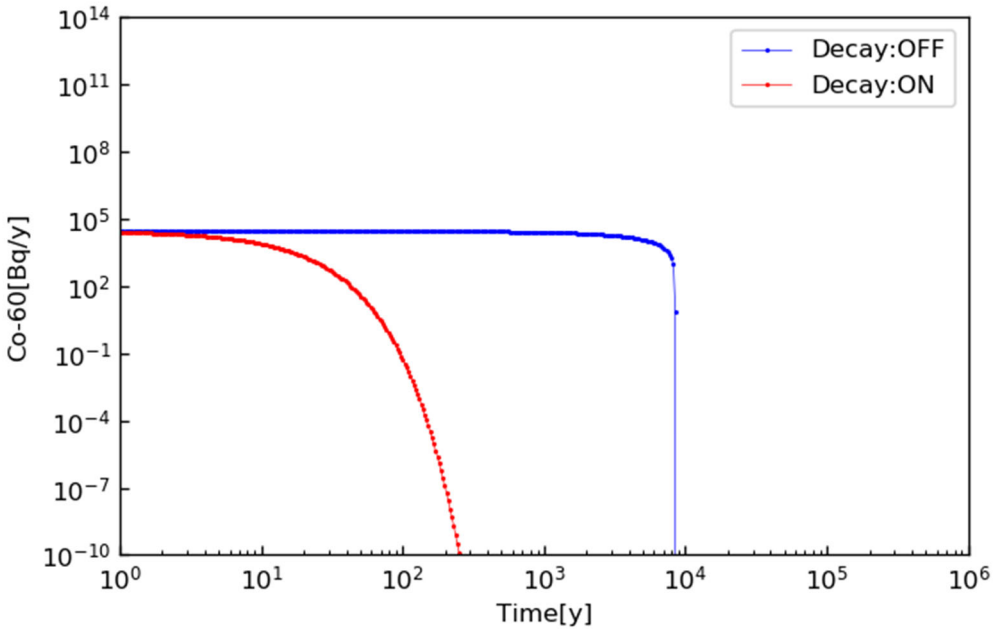


（b）溶出量

図 4.1-32　経過時間に対する C-14 溶出挙動（TRU-2 モデル）

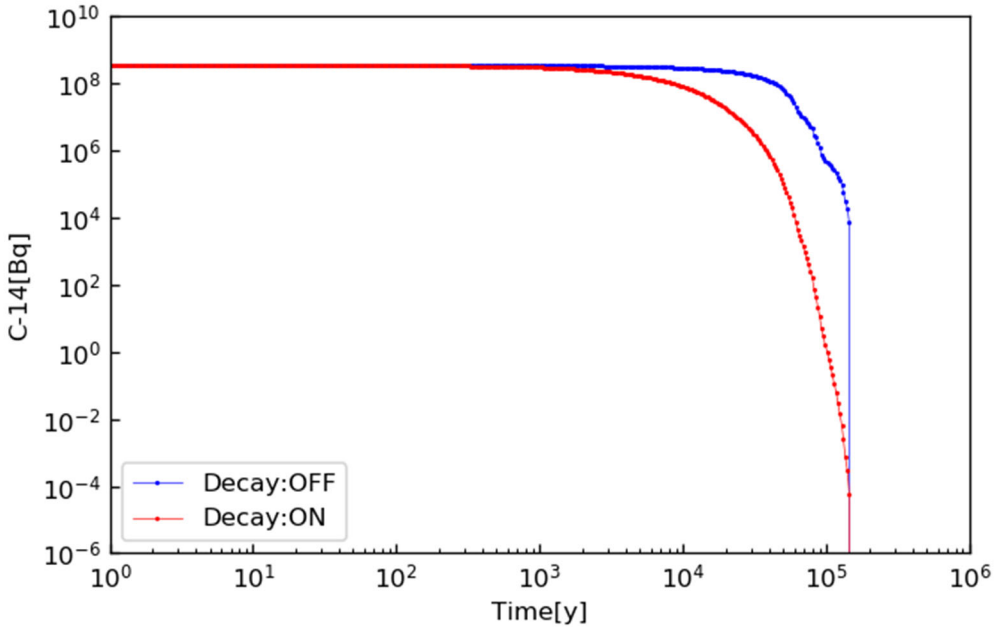


（a）残留量

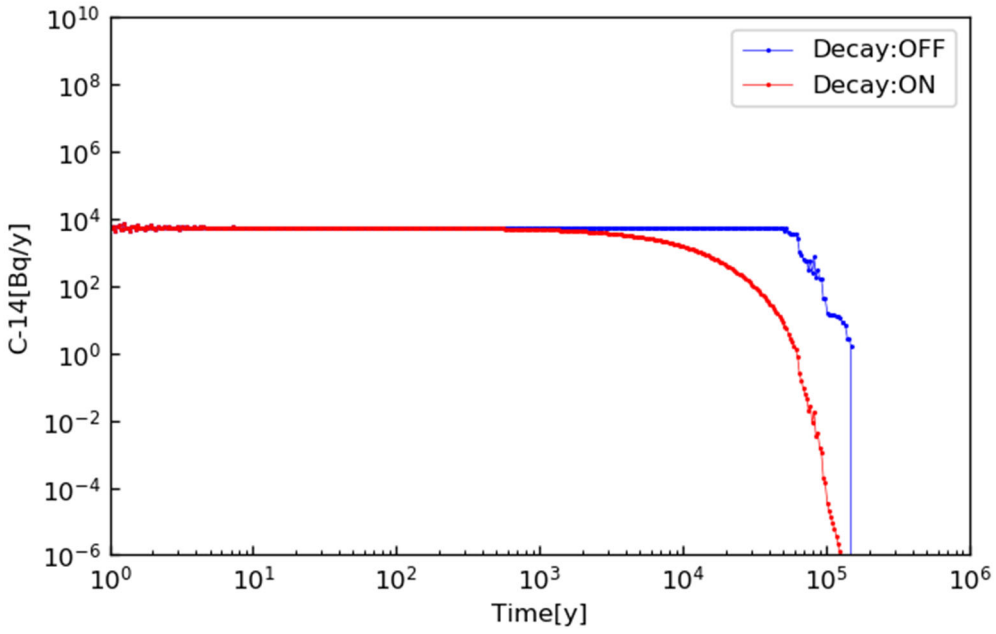


（b）溶出量

図 4.1-33　経過時間に対する Co-60 溶出挙動（TRU-2 モデル）

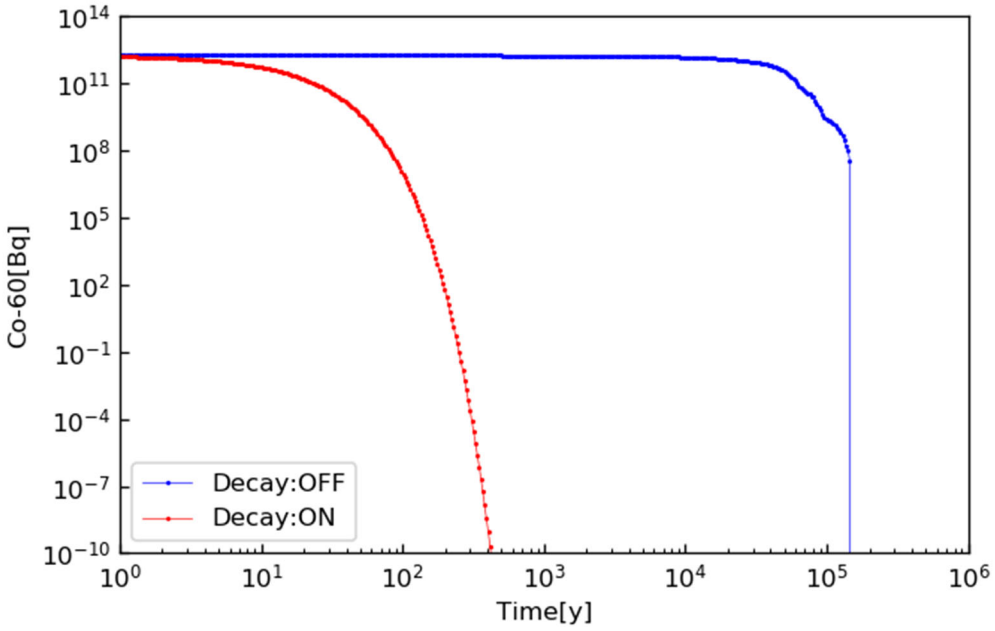


（a）残留量

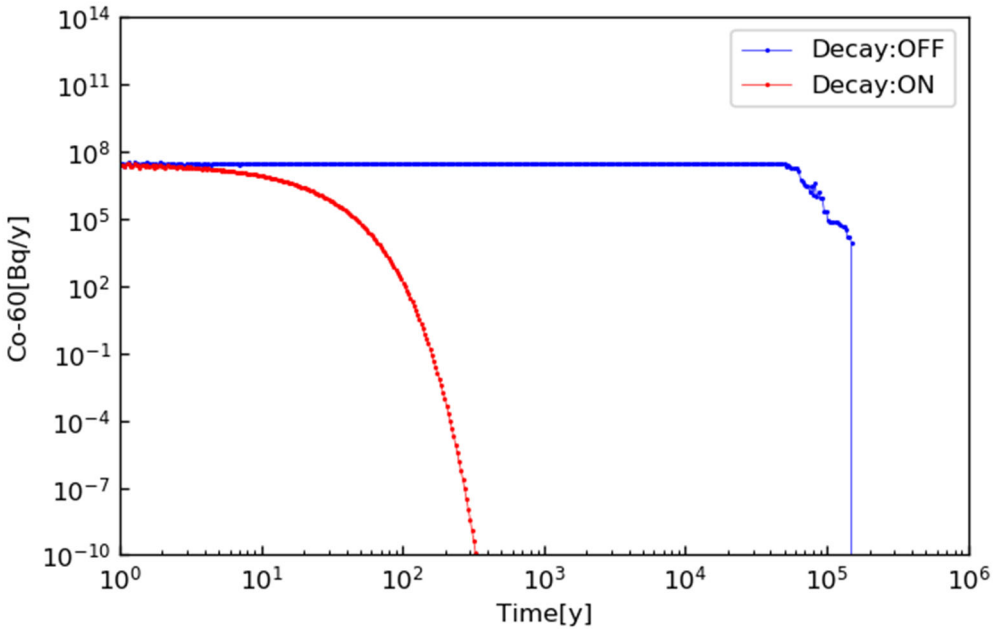


（b）溶出量

図 4.1-34　経過時間に対する C-14 溶出挙動（溶出モデル 1）

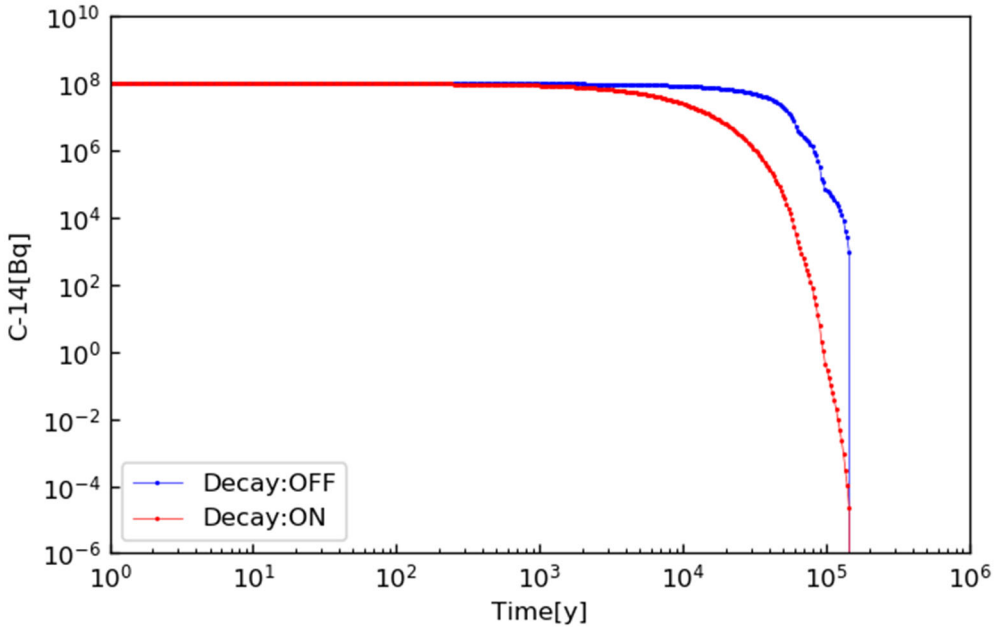


（a）残留量

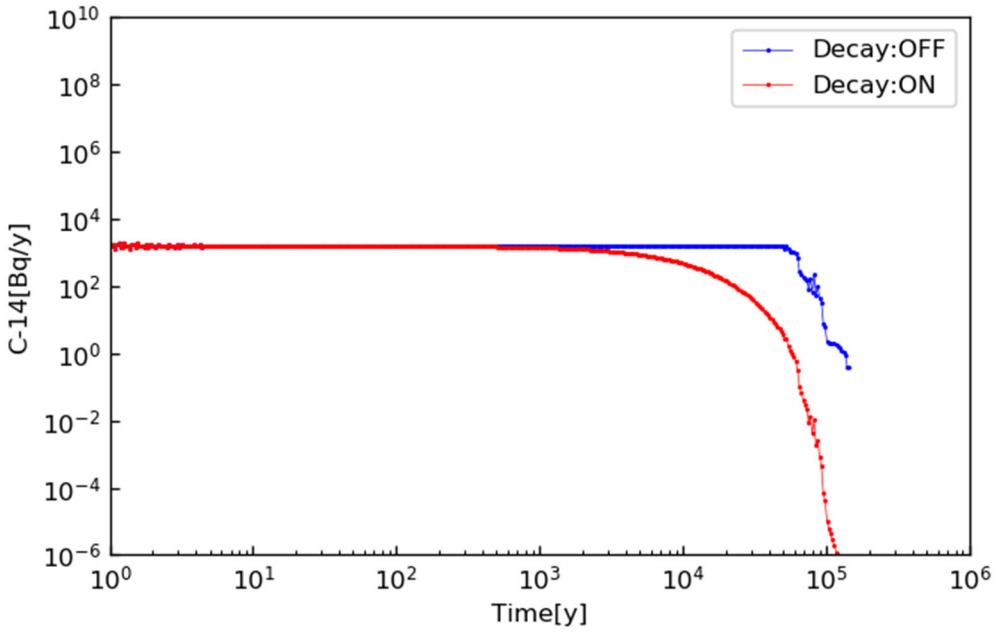


（b）溶出量

図 4.1-35　経過時間に対する Co-60 溶出挙動（溶出モデル 1）

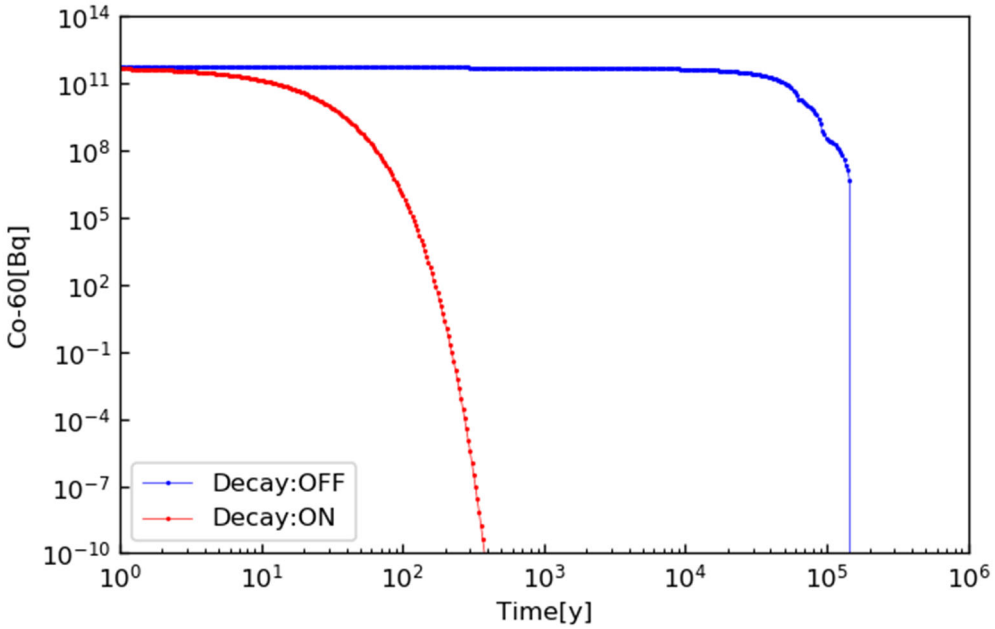


（a）残留量

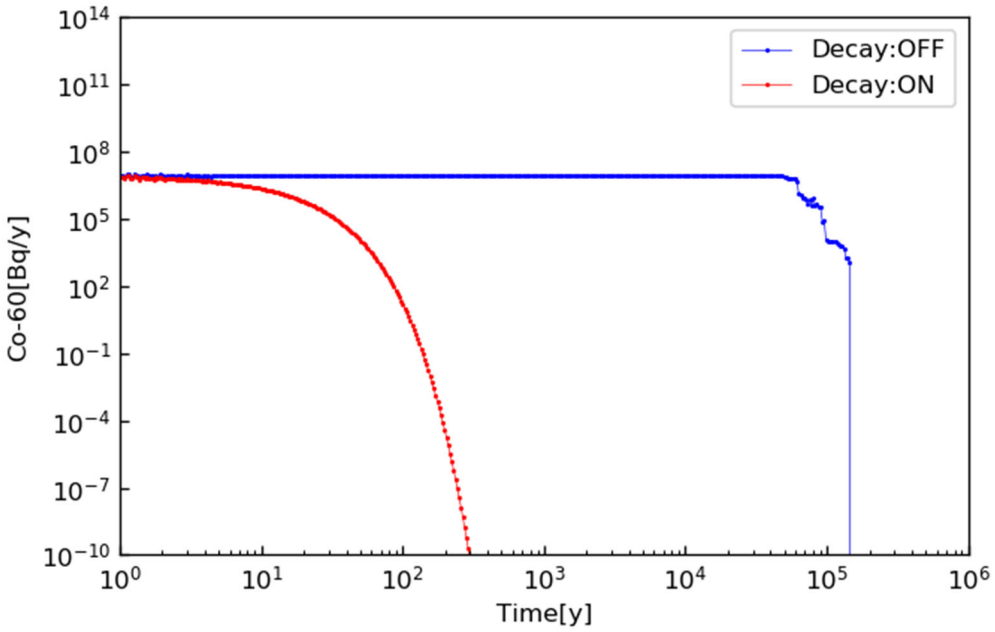


（b）溶出量

図 4.1-36　経過時間に対する C-14 溶出挙動（溶出モデル 2）

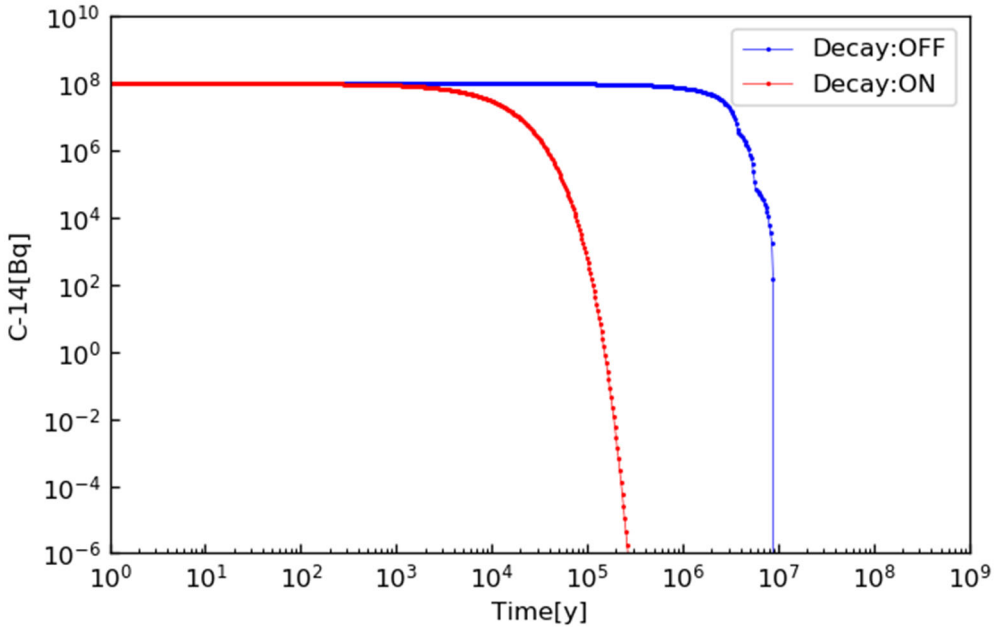


（a）残留量

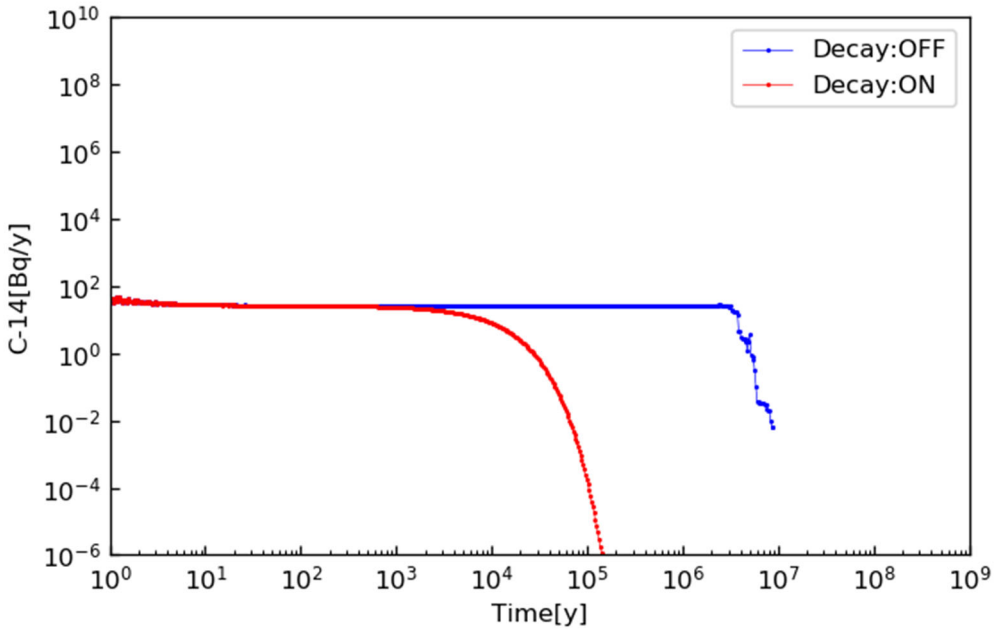


（b）溶出量

図 4.1-37　経過時間に対する Co-60 溶出挙動（溶出モデル 2）

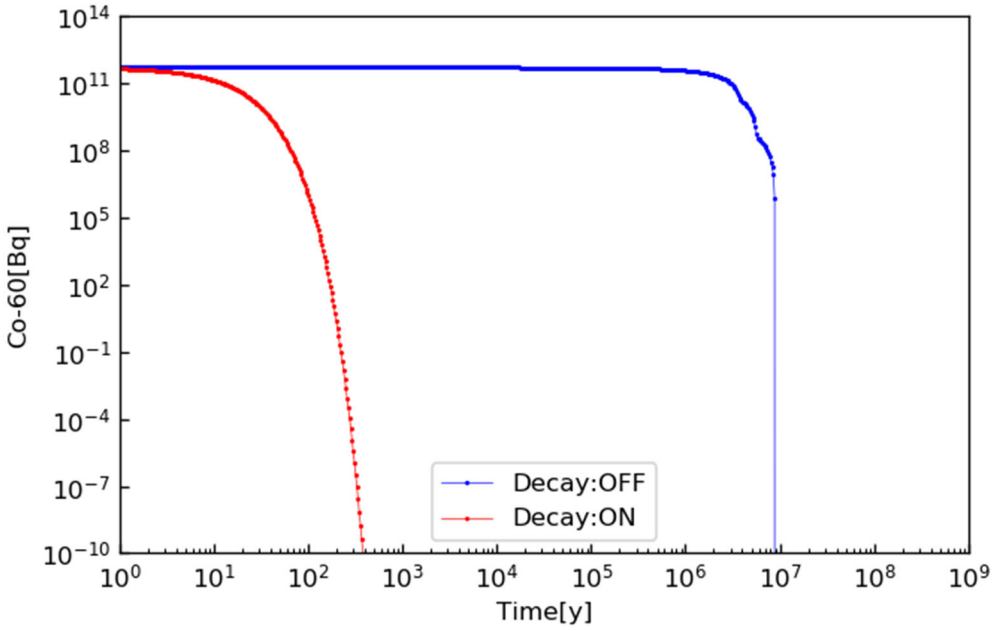


（a）残留量

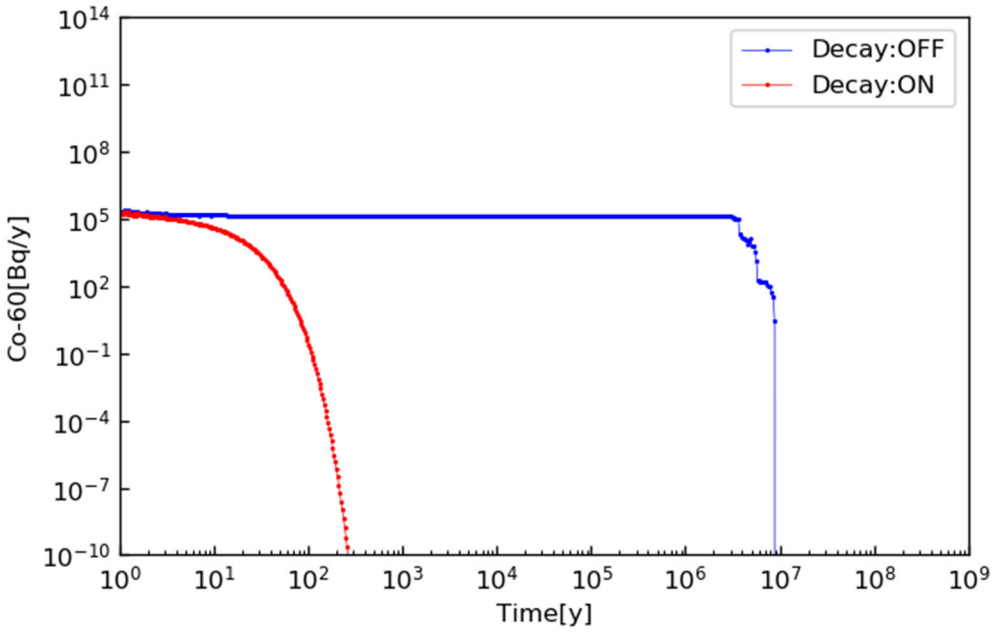


（b）溶出量

図 4.1-38　経過時間に対する C-14 溶出挙動（溶出モデル 3）



（a）残留量



（b）溶出量

図 4.1-39　経過時間に対する Co-60 溶出挙動（溶出モデル 3）

(3) 溶出モデルの比較

TRU-2 モデル、溶出モデル 1、溶出モデル 2 及び溶出モデル 3 について、それぞれの特徴の比較を行った。

各条件を比較するために平板モデルである TRU-2 モデルは三次元構造モデルと重量が一致するように面積を設定することで、体積及び重量を持つ疑似的な三次元条件とした。図 4.1-40 に各モデルでの経過時間に対する構造の残留重量を示す（構造の溶出条件が共通である溶出モデル 1 と溶出モデル 2 の挙動は同等である）。各モデルは同一の初期重量から始まり、溶出（腐食）速度に応じて減肉・縮小が進む。TRU-2 モデルと溶出モデル 1 及び溶出モデル 2 は面積当たりの溶出（腐食）速度が同じであるが、平面モデルである TRU-2 モデルは溶出面積が広いため、より早く溶出が完了する。溶出モデル 3 は三次元構造モデルに加えて、比較的低い時間依存の溶出（腐食）速度を設定しているため、溶出完了までの時間が最も長い。

次に核種（放射能）の溶出挙動について比較を行う。構造の溶出は数千年以上の長い時間をかけて進展するため、核種の溶出挙動の評価については、Co-60 等の短半減期核種の減衰への影響は少なく、C-14 等の長半減期核種の減衰への影響が大きくなる。従って、ここでの溶出挙動の比較対象核種としては C-14 を選定した。

図 4.1-41 に各モデルの経過時間に対する C-14 残留放射能を示す。比較のために TRU-2 モデルの初期放射能の値を 1 として規格化を行っている。重量の時間変化と同様に、TRU-2 モデルが最も早く溶出し、溶出モデル 3 が最も長く溶出が続く。

図 4.1-42 に各モデルの溶出放射能を示す。TRU-2 モデルに対し溶出モデル 1 では面積当たりの溶出速度は同等であるが、溶出面積が小さくなることから、相対的な溶出量は低下する。また、溶出モデル 2 は初期放射能濃度の違いから溶出モデル 1 よりわずかに溶出速度が低下する。溶出モデル 3 は溶出面積及び面積当たりの溶出速度が低いため、最も溶出速度が低い結果となる。溶出放射能の抑制に関して、比較的低い時間依存の溶出（腐食）速度を設定した効果の大きいことがわかる。

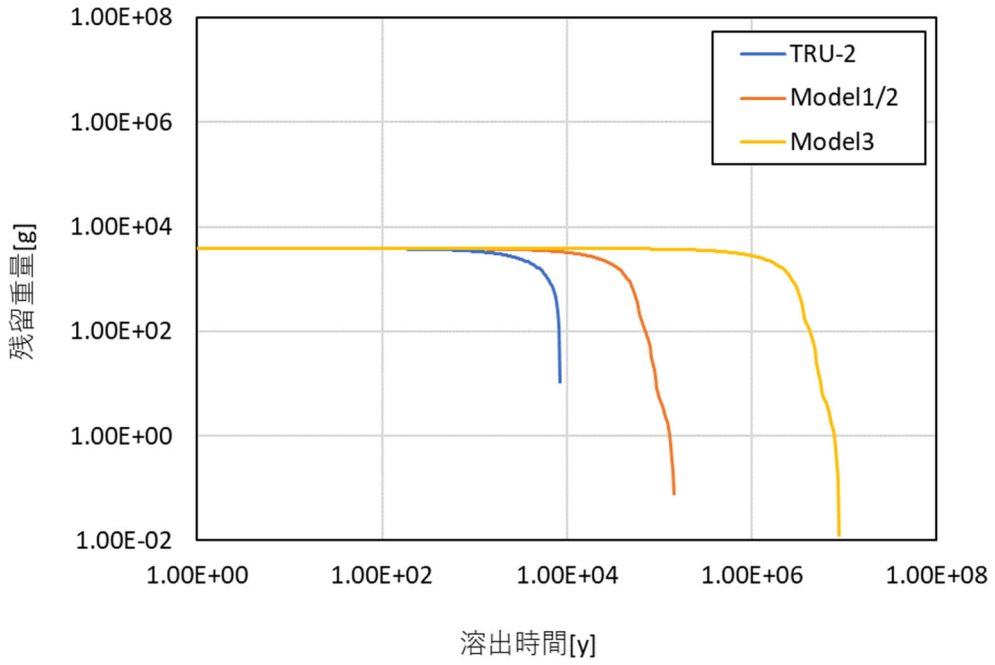


図 4.1-40　経過時間に対する残留重量

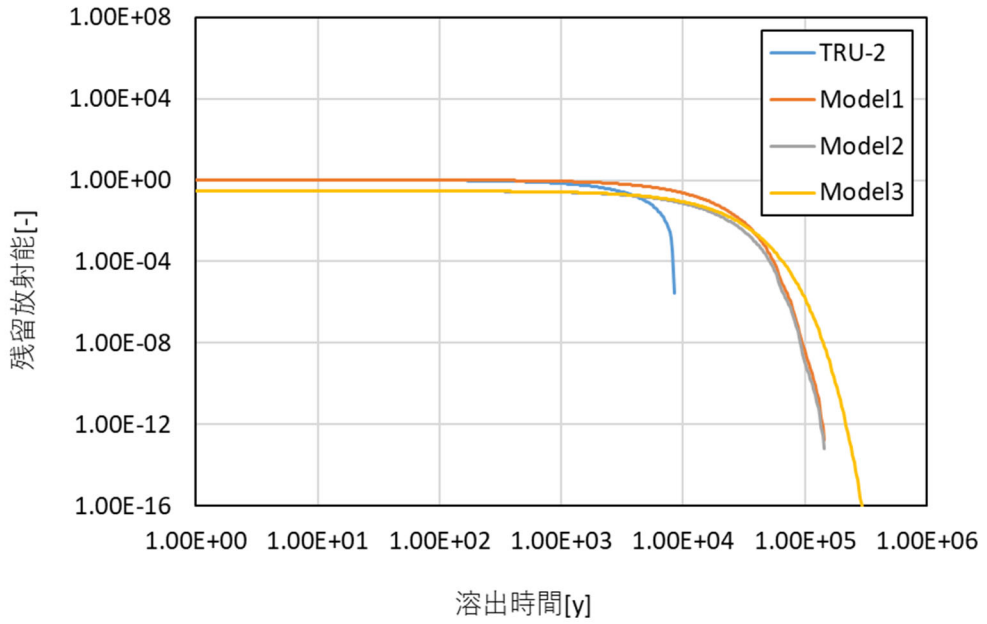


図 4.1-41　経過時間に対する C-14 残留放射能
（TRU-2 モデルの初期放射能を 1 として規格化）

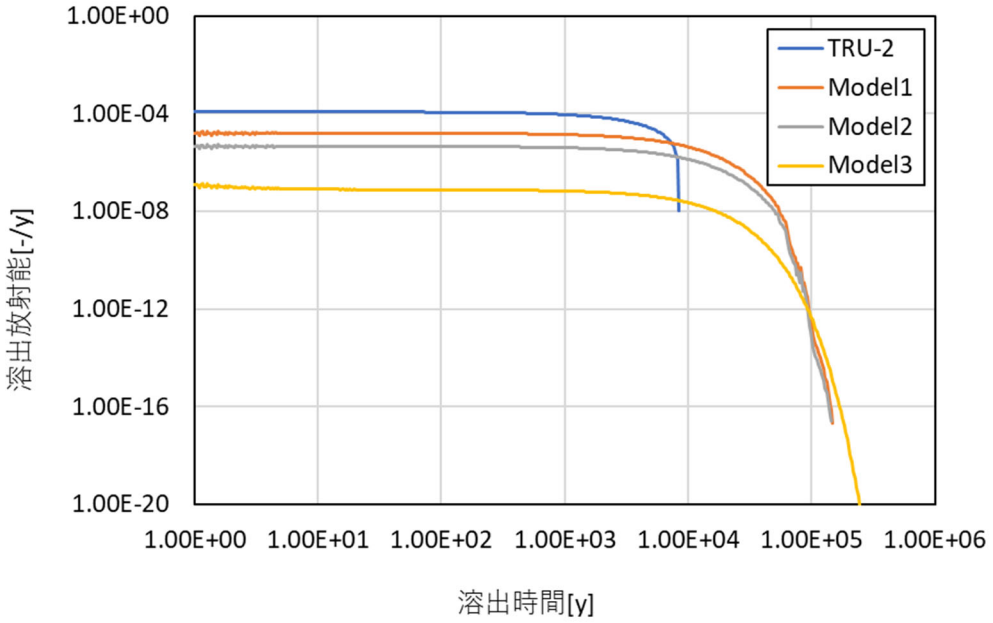


図 4.1-42　経過時間に対する C-14 溶出放射能
（TRU-2 モデルの初期放射能を 1 として規格化）

(4) 溶出に伴う核種分布の推移

溶出モデル 3 について C-14 の放射能濃度分布の推移を評価した。図 4.1-43 に評価結果を示す。溶出開始時点では高さ方向の放射能の分布があり、上部での放射能が高くなっている。時間経過とともに、半減期の影響により放射能濃度が低下し、構造の溶出が完了する時期には放射能濃度が大幅に低下していることが示されている。

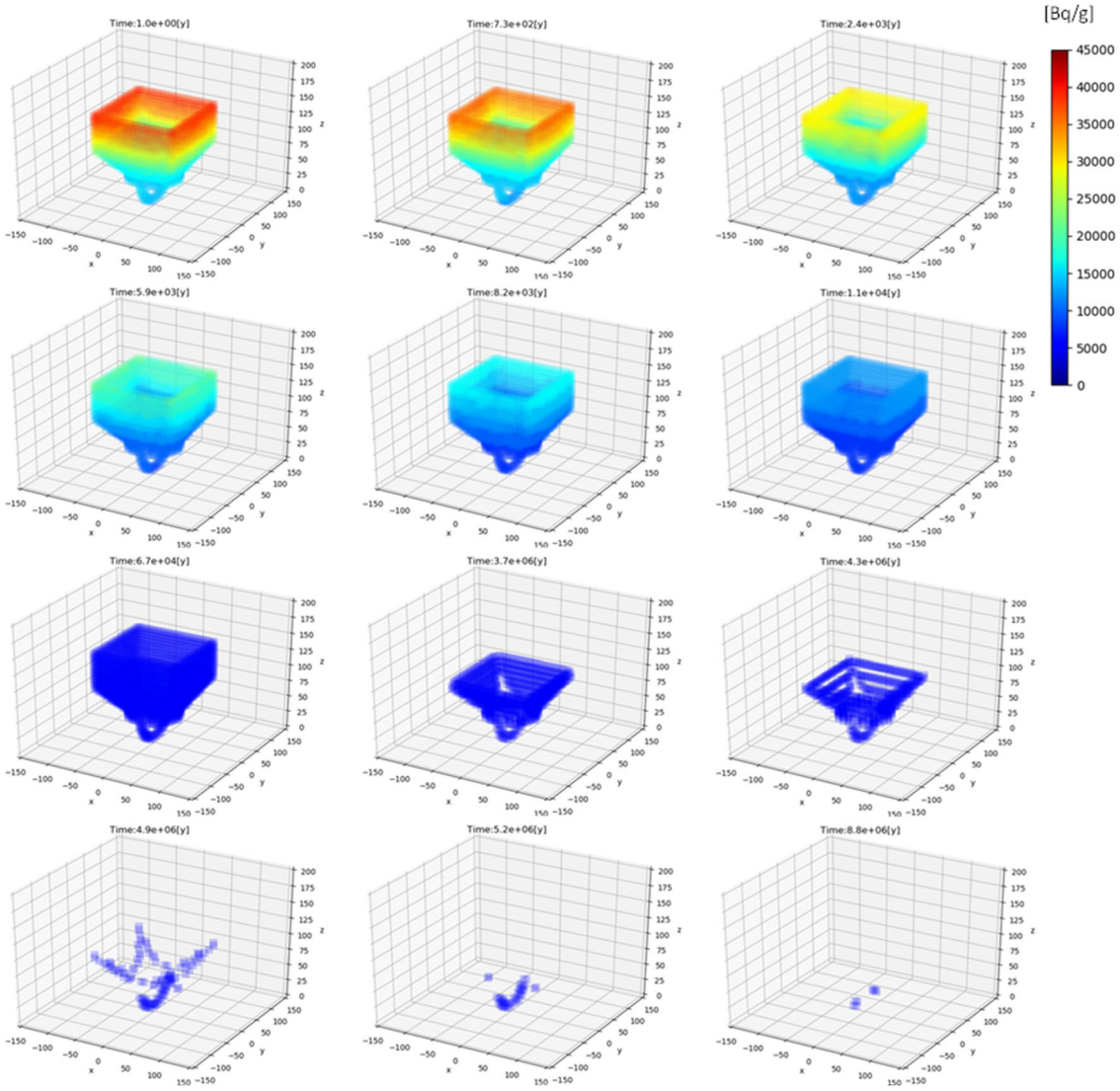


図 4.1-43　C-14 残留放射能分布（溶出モデル 3）

(5) 溶出試験体の分析値との比較

溶出挙動評価の解析結果と分析値を比較した。図 4.1-44 に溶出時間に対する C-14 の溶出放射能解析結果と分析値の比較を示す。図中「Exp.」は令和 2 年度に浸漬を開始し、4.1.2(1)項で分析したエンドピース溶出試験体（浸漬期間 1.74 年）から取得したデータ、図中「H18」は平成 18 年度に実施した放射化ステンレス鋼試料の浸漬試験データ（原子力環境整備促進・資金管理センター, 2007）である。分析値に基づくこれら 2 点のプロットは、解析値と比較するため、浸漬試料の比表面積が解析で用いた比表面積に相当するように補正した値である。また、平成 18 年度

試験における浸漬期間は 1 カ月であったが、他データとの比較のため溶出時間 1 年時点にプロットした。分析値に基づく 2 点のプロットと解析値はほぼ同程度の溶出速度を示している。

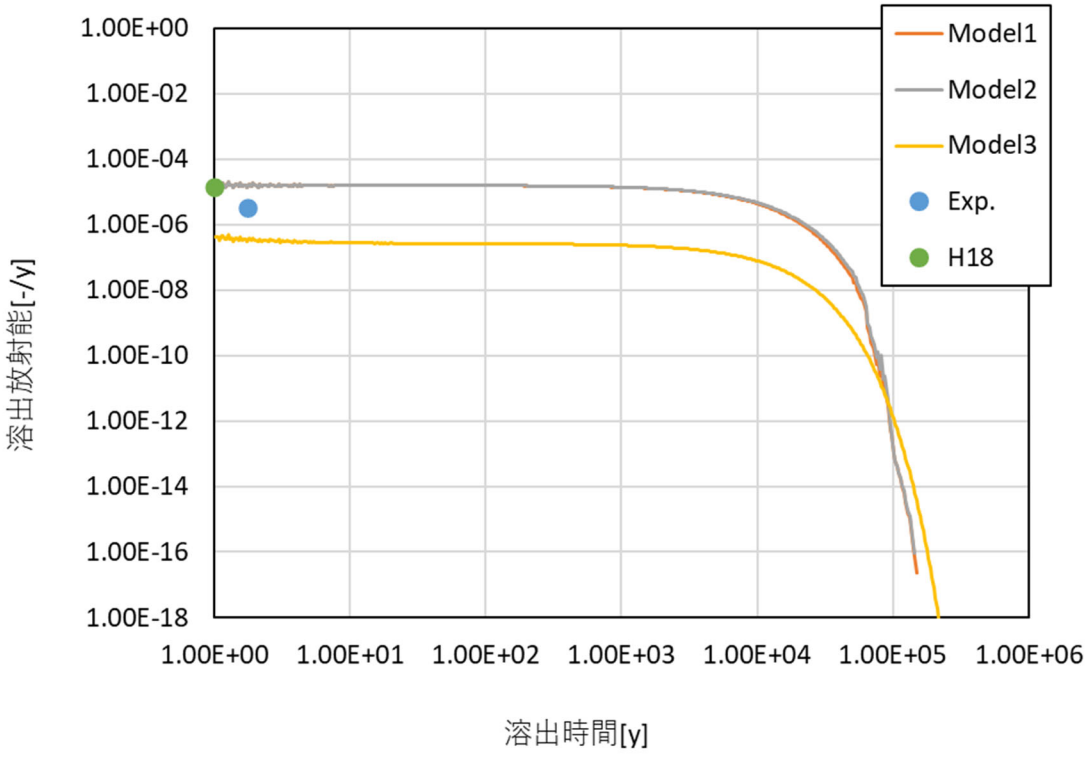


図 4.1-44　経過時間に対する C-14 溶出放射能解析結果と分析値の比較
（モデル・試験の初期放射能を 1 として規格化）

(6) 溶出モデルの構築についての総括

エンドピースからの長期的な核種の溶出挙動を評価するために、複数の溶出モデルを仮定して、それぞれの特徴について評価を行った。基準条件である単純な平板モデルに対して、構造の三次元形状及び核種組成の三次元分布を設定し、溶出時間の経過に伴う形状の変化及び放射能の減衰の効果を同時に評価した。また、構造の溶出（腐食）速度についても、一定速度を仮定した条件と比較的低い時間依存の速度を仮定した条件での比較評価を行った。

C-14 に関する溶出の主要な因子は、溶出（腐食）速度の設定条件と注目する時間により異なる。TRU-2 モデルで採用された溶出（腐食）速度一定の条件では、経過時間が 10,000 年後から 100,000 年後で減衰と構造の溶出がほぼ同時に進展するため、半減期と構造の溶出が放射能の溶出に影響を与える。一方で溶出（腐食）速度を比較的低い時間依存の速度とした場合は、溶出が加速する時間領域が 1,000,000 年後以降であるため、構造の溶出が進展する時期には C-14 の減衰が大幅に進んだ後となり、溶出放射能は極めて低い値となる。溶出放射能の抑制に関して、比較的低い時間依存の溶出（腐食）速度を設定した効果の大きいことがわかった。

また、溶出モデルの検証を行うために、解析結果とエンドピース溶出試験体の分析値等との比較を行ったところ、両者はほぼ同程度の溶出速度を示し、ここでの溶出モデルによる解析結果が妥当であるものと考えられる。

4.1.5 物質移行特性に関する基礎検討

ハル等廃棄体からの放射性核種の溶出挙動を評価する上で、廃棄体中の核種の初期分布を把握しておくことは重要である。ハルの主成分であるジルコニウム（Zr）は燃料被覆管として炉内使用時に酸化されるとともに水素を吸収する。また、不純物として含まれる窒素（N）を親元素として C-14 が放射化生成される。すなわち、ハル中では O、H、C や N が固溶状態、または析出物として共存している状況であり、これらの元素が互いの分布状態にどのような影響を及ぼすのか、また、濃度勾配や温度勾配でどのように再分布するのかなどを把握するために、実験データの拡充や理論的なモデルの構築が必要である。

ここでは、物質移行特性に関する基礎検討の成果を理論的なモデル構築に発展させることを目指し、Zr 中の O の固溶状態を理論的に研究する手段の開発として、Zr と同じ最密六方構造で化学的性質が似ている Ti について格子間溶解 O の挙動に関する分子動力学（Molecular Dynamics、以下、「MD」という）法によるシミュレーションを行った。また、MD シミュレーション結果を比較検証するために、実験的に Zr 及び Ti に O を溶解させた試料を作製し、XRD による結晶構造解析を行った。

(1) MD 法の原子間ポテンシャル

MD 法は、ニュートンの運動方程式を個々の原子に適用し、原子の座標の時刻歴を計算して、統計熱力学にもとづいて系の物性を算出・制御する手法である。原子間の相互作用の計算は、個々の原子の電子状態に基づく結合をモデル化した原子間ポテンシャル関数を仮定することによって行われる。金属原子間のポテンシャル関数には MEAM（Modified Embedded Atomic Method: 改良原子埋め込み法）ポテンシャルが用いられる。

$$E = \sum_{i<j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i U_i(n_i), \tag{4.1-5}$$

ここで、$\phi_{ij}(r_{ij})$は原子 i と j との相互作用項（斥力と引力によるエネルギー項）、$U_i(n_i)$は背景電子密度n_iに依存する埋め込みエネルギーである。背景電子密度n_iは原子 i について以下のように与えられる。

$$n_i = \sum_{j\neq i} \rho_j(r_{ij}) + \sum_{j<k,j,k\neq i} f_j(r_{ij}) f_k(r_{ik}) g_{jk}(\cos\theta_{jik}). \tag{4.1-6}$$

ここで、θ_{jik}は原子 i を中心とした場合の j 及び k との結合角を表している。主要な原子についての原子間ポテンシャル関数は米国国立標準技術研究所（NIST: National Institute of Standards and Technology）の原子間ポテンシャルデータベース（https://www.ctcms.nist.gov/potentials/s）にて公開されている。たとえば、最密六方構造の Zr については Zr-Zr, H-Zr, C-Zr, O-Y-Zr, Ni-Zr などの 13 種類の原子間テンシャル関数が提供されている。ここで、H-Zr, C-Zr や O-Y-Zr はジルコニウム水素化物や炭化物、酸化物についての原子間ポテンシャル関数である。金属原子と格子間原子との間のポテンシャル関数の報告例は極めて少なく、Zr についてはデータが存在しないのが現状である。Ti については産業界での利用範囲が広いことから、多くの原子間ポテンシャル関数が提供されている。また、近年、固溶状態 O-Ti の原子間ポテンシャルが公開されている（Zang et al., 2016）。

(2) 実験及びシミュレーションの方法

試料として、Zr または Ti の粉末状金属と ZrO_2 または TiO_2 の粉末状酸化物を用いた。Zr 粉末（Ti 粉末）と ZrO_2 粉末（TiO_2 粉末）を 5 at%O、10 at%O、15 at%O、20 at%O となるようにそれぞれ電子天秤で秤量し、すり鉢を用いて 20 分混ぜ合わせ 4 つの混合粉末試料を用意した。混ぜ合わせた混合粉末試料をテーブルプレスを用いて、負荷圧力 22 kN、5 分間でそれぞれ両軸成形

し、径φ12 mm、高さ 3 mm のペレットを作製した。また、Zr 粉末（Ti 粉末）のみのペレットを同様に作製し、純 Zr（純 Ti）試料（0 at%）とした。

作製したペレットをそれぞれ試験管に入れて真空（2.6×10^{-3} Pa 以下）にした。その後、真空中 1173 K で 20 時間焼結した。焼結ペレットを 2000 番の研磨紙で研磨し光学顕微鏡で試料を観察した後、XRD 装置（MiniFlex600-C）を用いて、回折角 10° ～90° の範囲で、各試料の XRD 強度を測定した。XRD で得られたデータを用いて、ブラッグの法則（式(4.1-7) ）から（$10\bar{1}0$）、（0002）の面間隔を求め、a 軸及び c 軸の格子定数を算出した。

$$2d\sin\theta = n\lambda, \tag{4.1-7}$$

ここで、d は面間隔、θ は回折角、n は反射の次数 1、λは波長 1.54 nm とした。図 4.1-45 に MD シミュレーションで用いた Ti の(a) 単位セル及び(b) 周期境界セルを示す（図中の赤色は、(a) Ti 六方最密構造間の溶存酸素及び (b) 周期境界セル中の格子間酸素を示す）。Ti は最密六方構造である。Ti 原子 15×15×15 (6750)個を周期境界セルとした。作成した周期境界セルの格子間にランダムに酸素を入れ、格子間酸素溶解チタン体系を作成した。本シミュレーションでは、酸素濃度を 0.5～20 at%とし、温度範囲を 300～1273 K とした。原子間ポテンシャルには Trinkle らが報告した Ti-格子間 O の MEAM ポテンシャルを利用した。アンサンブルは原子の数(N)、圧力(P)及び温度(T)を一定にする NPT アンサンブルに設定した。計算コードとして LAMMPS（Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator）（Thompson et al., 2022）を用いた。作成したセルを格子緩和した後、300～1273 K の一定温度で MD 計算を行い、平衡状態の 100 点の格子定数の平均値を求めた。

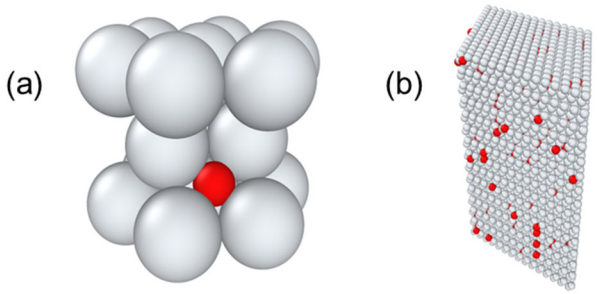


図 4.1-45　Ti の MD シミュレーションで用いた単位セル(a)及び周期境界セル(b)

(3) 結果及び考察

図 4.1-46 に酸素溶解 Zr 試料及び酸素溶解 Ti 試料の XRD パターンを示す。XRD パターンにおいて酸化物に起因したピークは極めて小さく、ほとんどのピークが最密六方構造単相のものとして帰属されたことから、酸素は金属格子間に侵入し、溶解したことがわかった。また、酸素含有量が増えるにつれてピーク位置が低角度や高角度側にシフトすることが確認された。図 4.1-47 に式(4.1-7)で求めた a 軸及び c 軸の格子定数を酸素濃度に対してプロットした図を示す。酸素溶解 Zr 試料については、酸素濃度 5～10 at%では a 軸及び c 軸の格子定数は小さくなったあと、その後、酸素濃度が増加するにつれて大きくなった。これに対して、酸素溶解 Ti 試料については、格子定数は酸素濃度の増加につれて単調に増加しており、増加率は a 軸よりも c 軸のほうが大きかった。

MD シミュレーションによって、酸素溶解 Ti の格子定数を求め、その酸素濃度依存性を調べた結果を、図 4.1-47 の(b)に実験データと比較して示した。MD シミュレーションでは、溶解酸素濃度が 5 at%までは c 軸の格子定数変化を再現できていた。a 軸の格子定数は溶解酸素濃度の増加とともに、やや小さくなる傾向を示しており、実験データとは逆の相関を示していた。溶解酸

素濃度 5 at%以上では、格子定数が小さくなりすぎてしまい、実験データとの乖離が大きくなった。溶解 O-Ti ポテンシャル（Zang et al., 2016）が、O-O 間結合を無視できるような希薄酸素濃度領域についてのものであり、5 at%O 程度までしか MD シミュレーションに適用できないことを示している。

MD シミュレーションに利用できる格子間元素 C、H、O や N と Zr とのポテンシャル関数は現段階では報告されておらず、図 4.1-47 の(a)に示したような酸素溶解 Zr の格子定数変化を再現できるかどうかは明らかになっていない。今後は、第一原理法（First principle, Ab initio）によって格子間溶解元素と Zr との相互作用に関する研究を進めることで、ポテンシャル関数の拡充が望まれる。

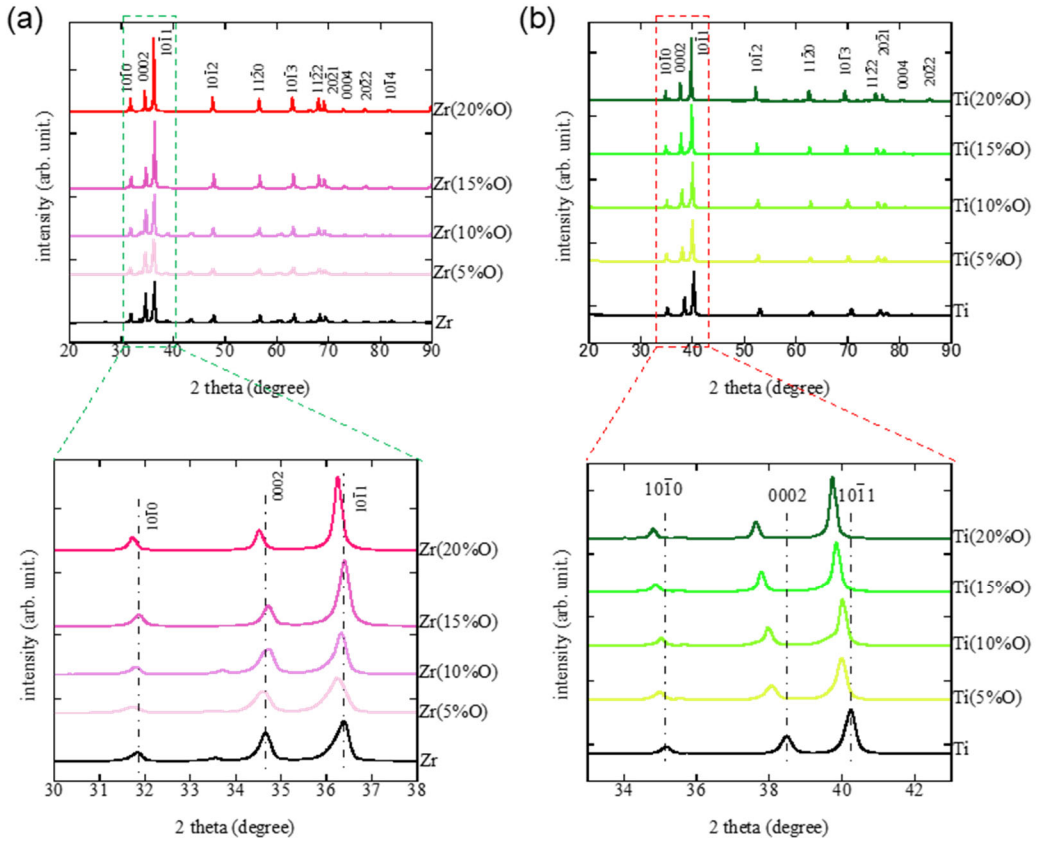


図 4.1-46　酸素溶解 Zr 試料(a)及び酸素溶解 Ti 試料(b)の XRD 結果

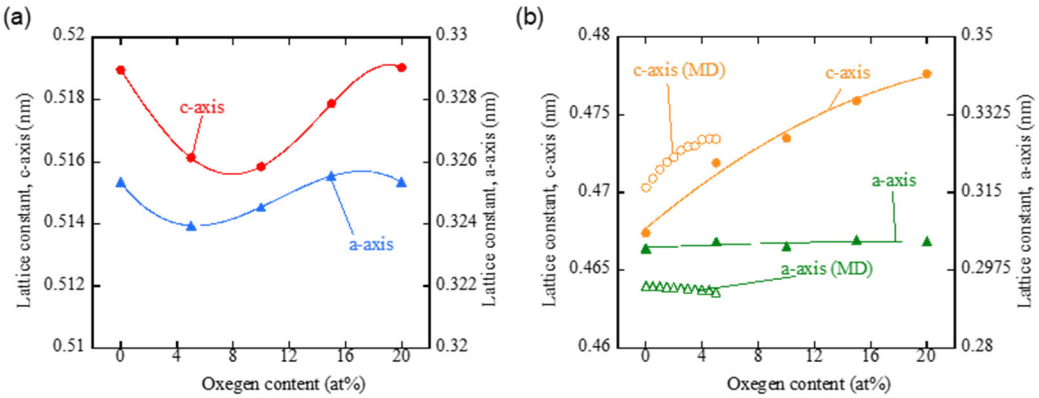


図 4.1-47　酸素溶解 Zr 試料(a)及び酸素溶解 Ti 試料(b)の格子定数

4.1.6 まとめと今後の課題

(1) 令和 4 年度の成果のまとめ

主としてエンドピース（BWR 下部タイプレート）を対象に、AMS による高感度分析法の適用により、これまで定量が困難であった核種を含め、核種インベントリ、溶出核種等の実データを取得するとともに、放射化計算の不確かさや精度向上を確認し、溶出モデルへ反映した。さらに、エンドピースの構造と核種分布、現実的な腐食速度により溶出モデルを高度化し、既存モデル（TRU-2）の保守性を確認、溶出モデルの高度化により安全評価における被ばく線量低減に資する成果を得た。

各課題に関する個別のまとめは以下のとおりである：

1) 溶出核種等の高感度分析

- C-14 については、放射線測定（β線測定）による分析では浸漬試験片から検出データが得られたのに対して、AMS により液相、気相試料及び浸漬試験片のすべてから検出データが得られた。AMS と放射線測定（β線測定）による浸漬試験片の分析値が同等であることを確認するとともに、AMS の適用により実効的な検出感度が 100 程度向上することを確認した。
- Cl-36 については、放射線測定（β線測定）による分析では検出データが得られないのに対して、AMS により液相、気相試料及び浸漬試験片のすべてから検出データが得られた。AMS では同位体希釈倍率の調整により検出感度が 1000 程度向上することを確認した。
- 液相試料中の無機炭素成分を取り出して C-14 分析を実施した結果、AMS により検出データが得られたことから、液相試料中の有機／無機の比率について明らかにすることが出来た。
- AMS による C-14 分析では大気からの混入など系外からの炭素の混入が無視できない濃度領域での定量を行っている。今後、さらに低濃度の C-14 を対象に定めて分析する場合は、当該試料の前処理における系外からの炭素の混入を抑制するための追加施策を検討するなど、事前に成立性を確認することが重要と考えられる。

2) 解析による核種分布評価の高度化

- 上部タイプレートでの核種生成量評価を行い、下部タイプレートと概ね整合する結果が得られた。
- 燃料被覆管について解析条件を段階的に高度化する評価を行うことで、解析条件の高度化により分析値の再現性が高まる結果を得た。
- 燃料集合体全体の核種分布評価を行い、燃料全体を統一的に評価する手法を検討した。
- ハル及びエンドピース（下部タイプレート）の核種生成量解析結果とそれぞれの分析値の比較を行い、解析条件の高度化により分析値の再現性が高まることが示された。

3) 溶出モデルの構築

- 核種溶出モデルを構築し、TRU-2 に基づく基準モデルに加えて 3 通りの溶出モデルでの残留放射能及び溶出放射能を評価した。
- TRU-2 での平板モデルかつ保守的な溶出（腐食）速度に対して、より現実的な評価方法として、三次元構造の反映及び現実的な溶出（腐食）速度を反映した溶出モデルを作成した。
- 溶出（腐食）速度を定数とした保守的な条件では、C-14 の半減期による減衰と溶出（腐食）による構造の減肉・縮小が起こる時間領域が比較的近くなる傾向がみられた。
- 溶出（腐食）速度を比較的低い時間依存の速度とした現実的な溶出モデルでは、C-14 の半減期による減衰が構造物の溶出より先に進展する傾向がみられ、溶出放射能の抑制に関して、現実的な溶出（腐食）速度を設定した効果の大きいことがわかった。

4) 物質移行特性に関する基礎検討

- 物質移行特性の理論的モデルの構築への発展を目指し、金属中の格子間溶解酸素についてMD シミュレーションを行った結果と XRD による結晶構造解析結果とを比較した。溶解酸素濃度の低い範囲では再現性が認められたが、既存の原子間ポテンシャルに関する課題が明らかとなった。

(2) 今後の課題

ハル等廃棄体からの核種溶出モデルのさらなる信頼性向上のため、以下のような課題が挙げられる：

- 長期溶出データのさらなる蓄積と金属腐食に伴う調和溶出モデルやハル酸化膜からの瞬時溶出モデルの妥当性の検討
- C-14 化学形態の評価として、極低濃度の C-14 化学種の分析手法を構築・高度化し照射材の溶出試験の分析に適用、また、計算科学技術により溶出前後の生成メカニズムを評価する等実データの理解や説明性を向上
- これまで BWR に関するデータを取得して来たことから、PWR に関するデータの拡充
- 廃棄体モデルの代表性の検討として、使用済燃料の多様性や再処理プロセスに起因する核種インベントリの分布幅等、廃棄物の多様性を評価し、それらが安全評価に与える影響を提示

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 2005-013、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 18 年度 地層処分技術調査 TRU 廃棄物関連処分技術調査報告書, 平成 19 年 3 月, 2007.

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）―放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価―, 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）―放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価―, 平成 25 年 3 月, 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, 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, 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.

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 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・処分に関する技術開発, 令和 4 年 3 月, 2022.

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 ^{14}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.

Thompson, A.P., Aktulga, H.M., Berger, R., Bolintineanu, D.S., Brown, W.M., Crozier, P.S., in 't Veld, P.J., Kohlmeyer, A., Moore, S.G., Nguyen, T.D., Shan, R., Stevens, M.J., Tranchida, J., Trott, C., Plimpton, S.J.: LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, Computer Physics Communications, 271, 108171, 2022.

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.
Zhang, P., Trinkle, D.R.: A Modified Embedded Atom Method Potential for Interstitial Oxygen in Titanium, Computational Materials Science, 124, pp.204-210, 2016.

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, 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。

表 4.2-1　OPC や HFSC に関する既往の IEW 及び SW との反応試験

セメントの種類	液相	液固比 (kg/kg) *	温度 (°C)	反応系	反応時間 †	参考文献
OPC	IEW	(0.45 +) 0.5 → 622	室温	Single batch	28.3 d	[1]
OPC	IEW	0.2 → 3000	室温	Flow through	≈1100 d	[2]
OPC	IEW	(0.7 +) 10 → 9775	室温	Single batch	53 w	[3]
OPC	IEW	(0.45 +) 10 → 1000	室温	Single batch	48 d	[4]
OPC	IEW & SW	(0.5 +) 2 → 1000	室温	Single batch	7 m	[5]
OPC	IEW & SW	(0.5 +) 1 → 10	室温	Single batch	4 m	[6]
OPC	IEW & SW	(0.5 +) 100 → 3000	室温	Single batch	1 y	[7]
HFSC424	IEW	(0.4 +) 2	室温	Single batch	63 d	[8]
HFSC424	IEW & SW	(0.5 +) 10 → 500	室温	Single batch	1 y 6 m	[9]
	IEW & SW	(0.5, 1.2)	室温	Single batch	1 y	[9]
HFSC424	IEW	(0.5 +) 100 → 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 → 1000	室温	Single batch	10 m 3 w	[12]
HFSC424	IEW & SW	(0.5 +) 2 → 1000	室温	Single batch	7 m	[5]
HFSC424	IEW	(0.5)	室温	Single batch	1 y	[13]
HFSC424	IEW	(0.5 +) 1 → 10	室温	Single batch	4 m	[6]

*括弧内の値は初期水和（養生）期間における液固比を示す。†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 の地下水との反応試験において、試験方法を見直し、浸漬試験を行った（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構, 2020）。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（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、HFSC の変質に影響を及ぼす可能性の高い $MgCl_2$ 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 $MgCl_2$ 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 SO_4 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（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, 2022）。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 $MgCl_2$ 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 Na_2SO_4 溶液との反応について、モデル計算の適用性を確認した。

令和 4 年度は、人工海水相当の CO_3 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。C-S-H の熱力学モデルの信頼性向上では、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の準備として、ジェナイト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信頼性を向上するため、令和 3 年度に測定した AFt の試料

調整方法を見直し、再測定を行うと共に、AFt を対象に溶解度試験から熱力学データを求める方法についても実施した。C-A-S-H の合成・浸漬試験では、既往の方法であるクリンカー鉱物を出発物質とした試験方法で合成した C-A-S-H と比較するため、C_3AH_4（カトアイト）溶液を用いて、より短期間で所定の C/S 比及び A/S 比を有する C-A-S-H を合成する代替試験方法についても試行した。さらに、HFSC と Na_2CO_3 溶液との反応について、モデル計算の適用性について検討すると共に、5 か年の実施を踏まえ、様々な溶液条件における HFSC と水との反応に関わるモデル化の現状や今後の課題についてとりまとめた。

(1)HFSC と地下水との反応試験

1) 目的

人工海水相当の CO_3 濃度環境下での HFSC 浸出挙動への影響を把握するため、Na_2CO_3 溶液中での HFSC の浸漬試験を行った。

2) Na_2CO_3 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 18MΩm 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た後、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、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 SiO_2 量の差、および、酸溶解 Al_2O_3 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をNa_2CO_3水溶液濃度0.002mol/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。

表 4.2-2　HFSC スラリー試料の Na_2CO_3 溶液への浸漬条件と分析項目

浸漬期間	浸漬溶液	試料名	L/S	固相分析	液相分析			
				XRD	pH	ICP-AES（8 元素）	IC	TOC
28d（R4.11.21～12.19）	Na_2CO_3 溶液 0.002mol/L	NC-B	ブランク	—	○	○	○	○
		NC-5	5	○	○	○	○	○
		NC-10	10	○	○	○	○	○
		NC-30	30	○	○	○	○	○
		NC-100	100	○	○	○	○	○
		NC-300	300	○	○	○	○	○
		NC-1000	1,000	○	○	○	○	○
		NC-3000	3,000	○	○	○	○	○
		NC-10000	10,000	○	○	○	○	○

○：分析を実施，—：実施しない

Na_2CO_3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_2CO_3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。

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、浸漬前試料と同様にセメント水和物であるC-S-Hとフライアッシュに含有される結晶鉱物である石英、ムライトおよびヘマタイトが同定された。一方、浸漬前のHFSCスラリーに同定された鉱物の一つであるエトリンガイトについては、浸漬時の液固比が大きいNC-1000～NC-10000にはピークが確認されなかった。また、NC-300～NC-10000には、カルサイト（炭酸カルシウム：$CaCO_3$）のピークが確認された。カルサイトのピーク強度は液固比が大きい試料ほど大きく確認されたことから、液固比が大きくなるにつれて、固相中のカルサイトの含有量が多くなっていると考えられる。

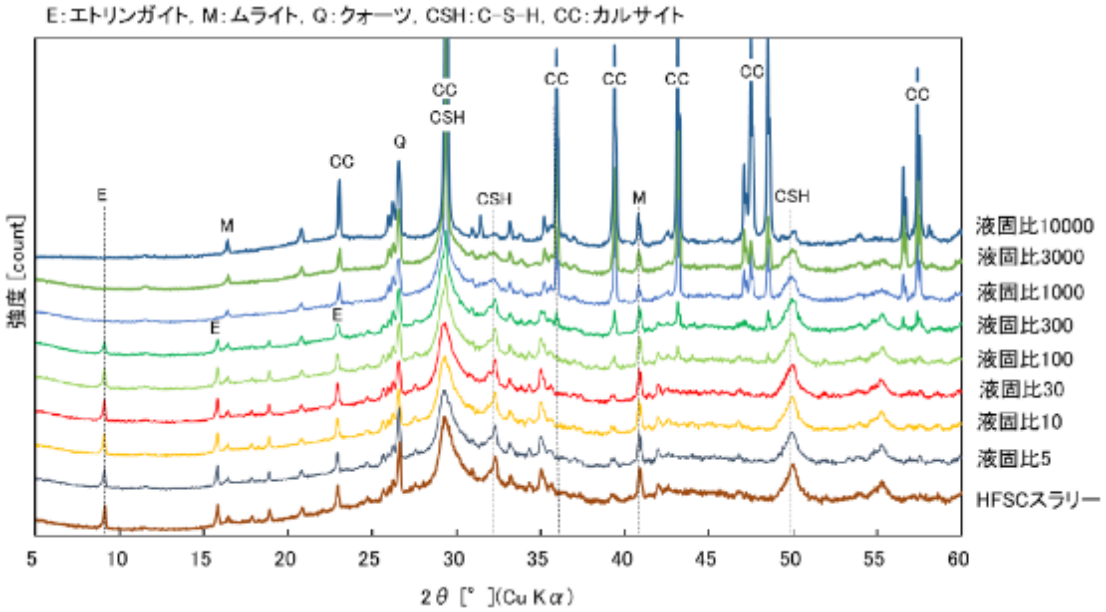
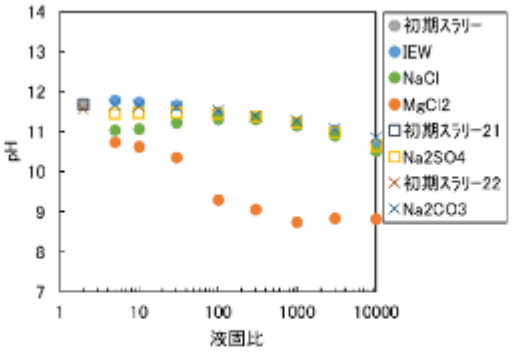
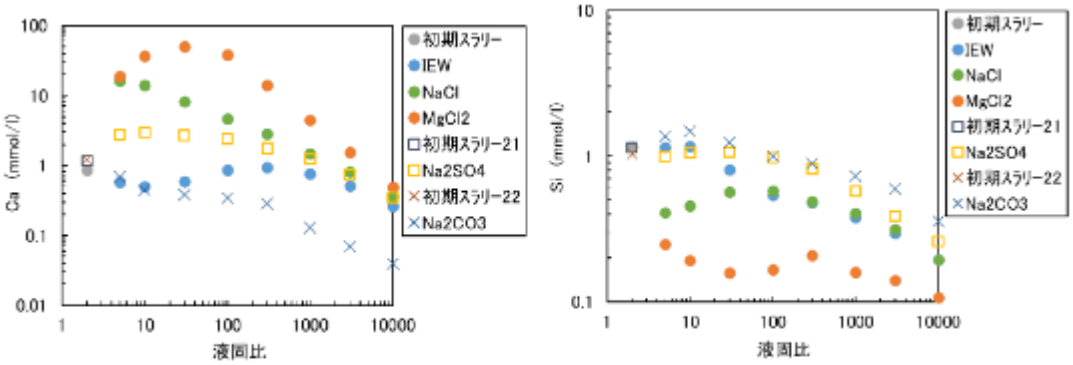


図 4.2-1 HFSC スラリー試料の Na_2CO_3 溶液への浸漬後の XRD 測定結果

0.002mol/L の炭酸ナトリウム水溶液（Na_2CO_3）での浸漬試料の液相分析の結果を図 4.2-2 及び図 4.2-3 に示す。平成 31 年度、令和 2 年度及び令和 3 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、0.029mol/L の硫酸ナトリウム水溶液の結果も併せてプロットした。



(a) pH



(b) Ca　　(c) Si

図 4.2-2　液相の濃度変化（その 1）

（浸漬液条件，IEW：イオン交換水，NaCl 溶液 0.64mol/L，$MgCl_2$ 溶液 0.054mol/L，Na_2SO_4 溶液 0.029mol/L，Na_2CO_3 溶液　0.002mol/L）

本年度実施した Na_2CO_3 水溶液への浸漬試料の液相 pH は、IEW に近い挙動であった。NC-5～NC-300 までは pH 低下は見られず、それより大きな液固比で pH の低下が見られた。Ca 濃度は、液固比が大きくなるにつれて低くなっていた。NC-100 より大きい液固比では、どの浸漬液の条件よりも低い濃度となった。これは、Ca が Na_2CO_3 に由来する炭酸と反応して $CaCO_3$ を生成し、沈殿したことによると考えられる。無機 C 濃度は、液固比が小さい場合は濃度が低く、液固比の増加に伴い濃度が高くなり、NC-10000 では浸漬液の濃度に近づいていた。Ca との反応に液相の無機 C が消費されていると考えられる。XRD の測定結果においても液固比の増加に伴いカルサイトのピーク強度が大きくなっており、液相の変化と整合する結果であった。Si 濃度の変化は、昨年度実施の Na_2SO_4 水溶液への浸漬試験と同様に液固比の小さい部分では濃度の変化は少なく、液固比が大きくなると濃度の低下も大きくなる傾向が見られた。Al および Mg については、液相濃度が低く、液固比に対する変化もほとんど見られなかった。Na 濃度は、液固比の小さい NC-5 や NC-10 では濃度が浸漬液の濃度よりも若干高い値になり、それ以降の液固比では、浸漬液と同レベルの濃度であった。S、K および Cl^-濃度は、液固比の増加とともに濃度も減少しており、IEW の挙動と同様であった。

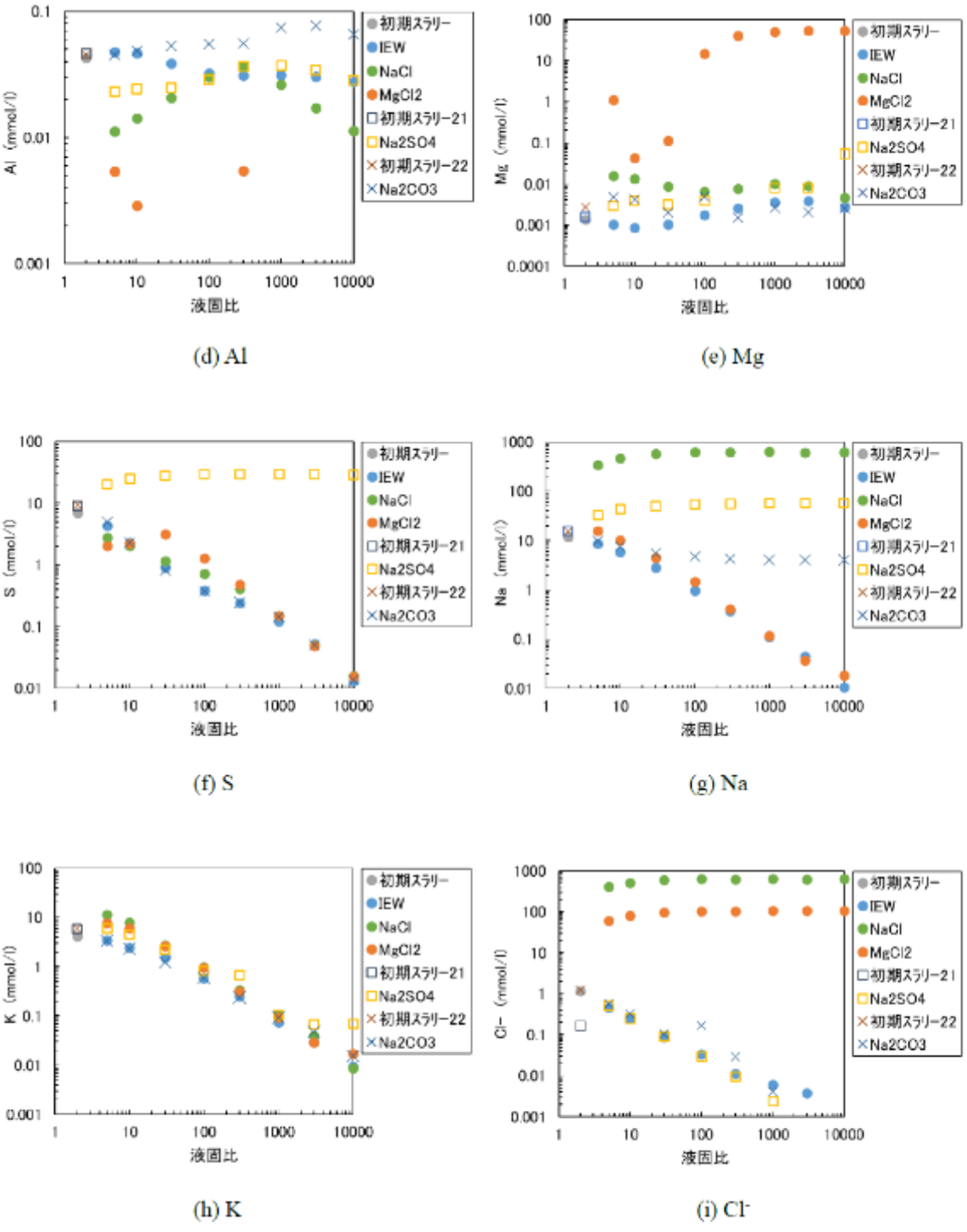


図 4.2-3　液相の濃度変化（その 2）

（浸漬液条件，IEW：イオン交換水，NaCl 溶液 0.64mol/L，$MgCl_2$ 溶液 0.054mol/L，Na_2SO_4 溶液 0.029mol/L，Na_2CO_3 溶液 0.002mol/L）

(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 CSH 鉱物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＝0.883 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-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。しかしながら、ジェナイトについては合成条件の確認には至らなかった。また、CSH 鉱物等の熱力学データ整備の一環として、エトリンガイド（AFt）及びモノサルフェート（AFm）を対象に熱容量の試測定も行った。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 濃度への影響について、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行い、Na-Si 錯体に関わる熱力学データの信頼性について現状を整理した。令和 4 年度は、ジェナイトの合成条件を確認するための再試験を行った。CSH 鉱物等の熱力学データ整備の一環としては、令和 3 年度に実施した AFt を対象により信頼性の高いデータを取得するために試料の前処理方法を再検討し、熱量測定の再測定を行った。また、AFt を対象に熱量測定とは別の試験方法である溶解度試験による熱力学データの温度依存に係るデータ取得も試みた。

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 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＝0.883 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。その結果、トバモライト-11Åについては、液／固比＝20 で調整した Ca/Si＝0.883 の C-S-H を 120℃の条件で 28 日程度の期間、振とう・加熱することにより、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，2022）。一方、ジェナイトについては、試料調整の段階に不備があった可能性が示唆されたため、令和 4 年度に再試験を試みた。その際には、合成試験温度は、85℃に変更し、他の条件は令和 3 年度と同一の条件で行った。

表 4.2-3 にジェナイト合成試験で使用した C-S-H の作製条件を示す。これらの試料は、液／固比＝20、室温の条件で、Ar ガス雰囲気の雰囲気制御グローブボックス（低 CO_2 濃度）の環境下で混合したものである。

表 4.2-3　試験で使用した C-S-H の作製条件

試料番号	固相（g）			液相（g）	L/S（液/固比）	Ca/Si 比
	$Ca(OH)_2$	SiO_2 (Aerosil 200)	合計	超純水		
CSH1500	1.30	0.70	2.00	40.00	20	1.500

合成試験のための手順を以下にまとめる。

・85℃に設定した恒温槽内に、表 4.2-3 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（図 4.2-4）。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 0.5 g（固相として 20mg 程度）密封された容器へ回収した（空気中の CO_2 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（85℃）内に戻し、さらに 21 日間振とうさせた。28 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 0.5 g（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 28 日、56 日後に行い、固相を回収した。

図 4.2-4　恒温槽中における試験試料の設置・撹拌の様子

試験後の試料については、X 線回折装置（XRD）を用いて、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-Kα 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 4.2-5 に Ca/Si モル比（以下、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。

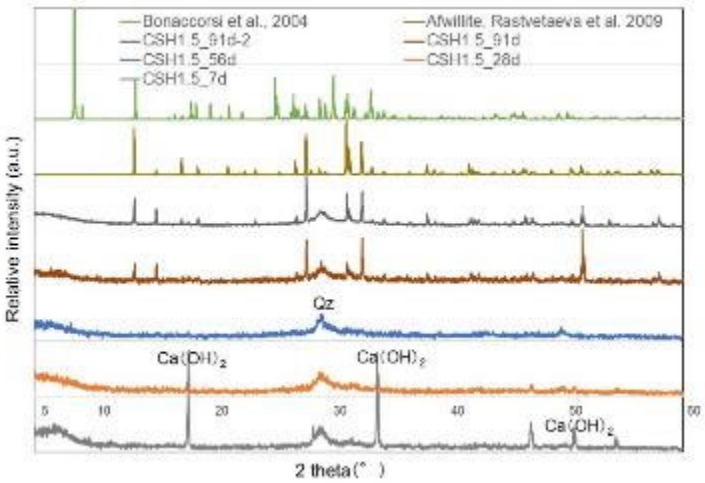


図 4.2-5　XRD 分析結果（Ca/Si 比＝1.500 の C-S-H ゲルを用いた場合）

図 4.2-5 には、試験開始後 7 日、28 日、56 日及び 91 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）も示した。試験開始後 28 日の試料までは、合成用試料の出発物質として用いた $Ca(OH)_2$ や非晶質シリカのピークが残存している。一方、56 日以降の試料については、$Ca(OH)_2$ のピークが消失した。一方、91 日後の試料で新たなピークが複数確認されたが、これらはジェナイトより、むしろアフウィライトのピークと類似した。アフウィライトは、ジェナイトよりも高温（例えば、100℃超）での生成が報じられている場合が多いため、現状では確定はできない。今後、既往の知見等をもとに、ジェナイトとアフウィライトの安定性に関わる温度条件について、別途、確認が必要である。

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 比の分析も行った。図 4.2-6 に Ca/Si 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 56 日後試料の SEM 観察結果を示す。

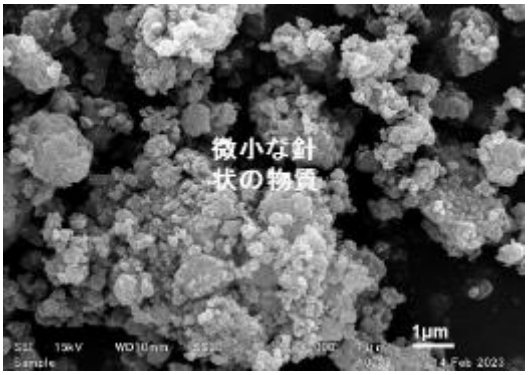


図 4.2-6　SEM 観察結果（Ca/Si 比＝1.500 の C-S-H ゲルを用いた場合、56 日後）

図 4.2-6 の SEM の観察視野内に認められる通り、多数の微細な結晶（0.5μm 未満）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 比は概ね 1.28～1.56 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＝1.500 の C-S-H を 85℃の条件で 56 日程度の期間、振とう・加熱することにより、ジェナイトと同様の Ca/Si 比を有するアフウィライトの合成が示唆された。今回の合成試験でジェナイトでなくアフウィライトの生成が示唆された要因ついては、今後、既往の関連する試験結果等も再調査し、確認が必要である。

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、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、$\Delta_f G$ 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^0）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^0, 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 C_P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_P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_P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（AFt）及びモノサルフェート（AFm）を対象とした。令和 3 年度の測定では、AFt については、272K の温度付近でラムダ転移が確認されると共に、それ以降の温度領域において相変化が生じた（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, 2022）。このような相変化は、試料中の吸着水に脱水が生じたことに起因する変化と推察されたものの、このような仮説の妥当性は確認できなかった。このため、令和 4 年度は、測定前の試料に吸着している水を除去し、測定時に脱水の影響が生じるのを低減させた状態で再測定を行い、令和 3 年度の仮説の妥当性を確認すると共に、AFt に対するより信頼性の高い熱力学諸量を導出することを目的とした。

熱容量の測定は、令和 3 年度と同様に C_P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。令和 4 年度の測定にあたっては、令和 3 年度に測定した AFt と同一に試料に加え、令和 4 年度に新たに合成した AFt も測定対象とした。AFt については組成式中に水分子を含んでおり、環境条件（温度・湿度）の変化に伴い、組成式中の水分子の数が変化するため、Cp 測定にあたっては、適切に温度・湿度を管理した状態で測定用試料を準備しておくことが肝要である。このため、令和 3 年度の測定の際には、KCl 溶液の飽和塩溶液（AFt（n = 26）の試料調整に適する）を用い、相対湿度を制御した条件で試料を管理し、Cp 測定に供した。その結果、AFt については、

272K の温度付近でラムダ転移が確認されると共に、それ以降の温度領域において相変化が生じた。このような相変化は、試料中の吸着水に脱水が生じたことに起因する変化と推察された。そこで、令和 4 年度は、測定対象とする AFt 試料に対し、真空乾燥により脱水させた試料を準備し、Cp 測定を行った。なお、令和 3 年度に測定に供した試料は、平成 31 年（令和元年）頃に合成された試料であり、合成後、相対湿度を考慮した試料の保管はされていなかった。このため、場合によっては、試料保管中に変質等が生じている可能性も否めない。そこで、令和 4 年度は、新たに合成した AFt についても測定対象とし、合成後は適切な試料保管を行うと共に、Cp 測定にあたっては、真空乾燥により脱水させた試料を準備し、Cp 測定を行うことで、令和 3 年度に認められたような相変化に伴う Cp の変化が生じないかどうかを確認した。

Cp 測定前に真空乾燥により試料を脱水させ、その後、TG-DTA（熱重量・示差熱分析）により、測定対象となる試料中の水分量を把握した。その結果、650℃までの加熱の間に約 15.7 wt%の水分が蒸発した。この結果に基づき、AFt の組成式を推定すると、

$Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 8.1H_2O$　分子量＝932.8557 g/moL

となった。水分子が 12 前後に脱水した AFt は、メタエトリンガイト（meta-AFt）と呼ばれ、XRD 分析により非晶質化することが知られている（Zhou et al., 2004）。今回は、真空乾燥により、水分子が 8.1 程度になった meta-AFt を対象に Cp 測定を行った。Cp 測定結果を図 4.2-7 に示す。

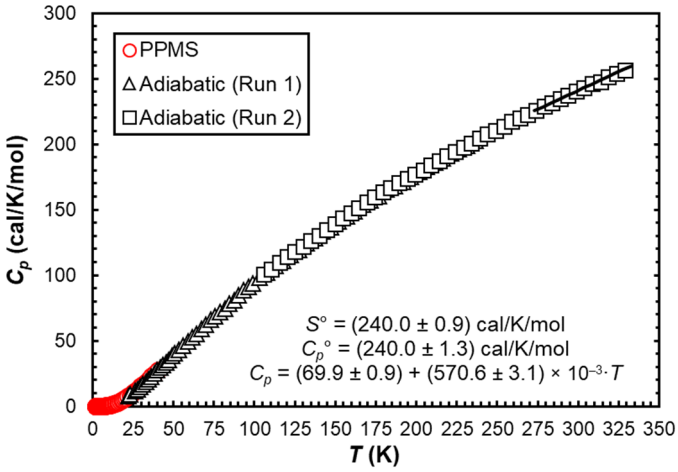


図 4.2-7 メタエトリンガイト（meta-AFt）の Cp 測定結果
（図中で、T＞273.15 K の領域における直線は、測定値に基づく回帰直線を示す）

図 4.2-7 において、Cp と絶対温度の間での直線関係から、絶対温度で 243.15～328.15 K の範囲における Cp は、

$Cp = (69.9 \pm 0.9) + (570.6 \pm 3.1) \times 10^{-3} T$

と絶対温度との一次関数で示される。この関係式を基に、標準状態の温度である 298.15 K における Cp を算出すると、Cp＝240.0±1.3 cal/K/mol となった。

なお、令和 3 年度に測定に供した AFt 試料については、同様に真空乾燥により試料の脱水を試みたが、令和 4 年度に合成した試料に比べて、脱水の程度が低く、同試料について Cp 測定を行ったところ、令和 3 年度と同様にラムダ転移が確認された。ラムダ転移が確認された試料についての Cp 測定は、令和 3 年度に既に実施しているため、令和 4 年度は同試料については、Cp を含めた熱力学データの導出については行わなかった。

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。

$$S^0 = \int_{0K}^{298.15K} (C_P/T) \cdot dT \qquad (4.2\text{-}1)$$

上式を基に導出された S^0 の値は、標準状態（298.15 K）において、S^0＝240.0±0.9 cal/K/mol と導出された。

上記で導出された S^0 の値は、原子力機構が開発・整備を進めている熱力学データベースである JAEA-TDB に含まれる標準状態での値（237±50 cal/K/mol、nH_2O＝7）とほぼ同じである。ちなみに、JAEA-TDB に含まれる値は、Baquerizo et al.（2016）による吸着熱容量測定で得られた値に基づいている。

一方、今回の測定から算出された Cp の値（240.0±1.3 cal/K/mol）は、JAEA-TDB に含まれる水分子が 7 に脱水した（nH_2O＝7）meta-AFt の Cp の値の推定値（Cp＝337.0±30 cal/K/mol）と比べると、やや小さい値であった。

ここで、AFt に含まれる吸着水の量（水分子層の量）の違いによる S^0 の違いについて、考察した。JAEA-TDB に含まれる AFt の S^0 の値（nH_2O＝7 及び nH_2O＝24 の場合で、各々、S^0＝237±50 cal/K/mol 及び S^0＝390±30 cal/K/mol）をもとに、AFt の S^0 と水分子層の量との関係を図示すると図 4.2-8 の様になる。

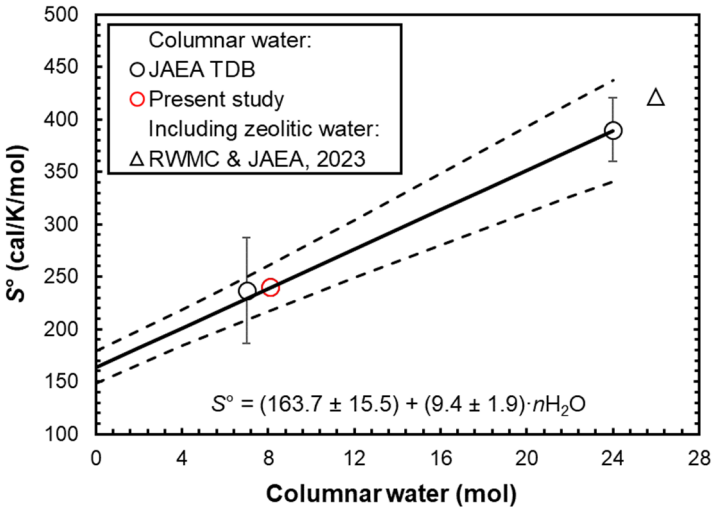


図 4.2-8 AFt の S^0 と水分子層の量との関係（nH_2O=7 及び nH_2O=24 の S^0 の値は、JAEA-TDB に基づく。また、nH_2O=26 の値は、令和 3 年度の Cp 測定値から導出された S^0 の値）

これらのデータに基づく回帰直線を求めると、以下の様になる。

S^0＝（163±15.5）+（9.4±1.9）×nH_2O

今回の測定対象とした nH_2O＝8.1 の場合の S^0 の値は、図 4.2-8 に示され通り回帰直線上にほぼ乗り、導出された値は、既往の報告値との整合も良いことが判る。また、図 4.2-8 から、1 分子層の量に相当する S^0 の値を算出すると、S^0＝9.58 cal/K/mol となり、Helgeson et al.（1978）による報告値（S^0＝9.6 cal/K/mol）とほぼ一致することも確認できた。ちなみに、zeolitic water（沸石の様に結晶構造の骨組の空隙に存在している水）については、Helgeson et al.（1978）により、S^0＝14 cal/K/mol の値が推奨値として報じられている。ここで、2 mol の zeolitic water が含まれると仮定し、nH^2O＝26 の S^0 を導出すると、S^0＝417.5 cal/K/mol となる。この値は、令

和 3 年度の Cp 測定値から導出された S^0 の値（S^0＝421.8±29.1 cal/K/mol、298.15 K）とほぼ一致することから、令和 3 年度の試料には、容易に脱水する吸着水以外の水が試料中に含まれていた可能性が示唆された。

令和 4 年度の測定結果をもとに、AFt（nH_2O＝24）からの脱水反応による meta-AFt の生成式を書くと下記のようになる。

$Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 24H_2O = Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 8.1H_2O + 15.9\ H_2O_{(g)}$

ここで、上記の反応が相対湿度 20±10%の領域で生じると想定し（例えば、Baquerizo et al.（2016）の想定を参考に）、組成式中の水のモル体積を V_0＝15.1 cm^3/mol（Helgeson et al., 1978）と仮定し、nH_2O＝8.1 の meta-AFt に関わる熱力学諸量を導出すると、表 4.2-4 のようになる。

表 4.2-4　nH_2O＝8.1 の meta-AFt に関わる熱力学諸量

Property	Value	Method
$\Delta_f G°$ (kcal/mol)	–(2605.4 ± 7.6)	Assuming r.h = (20 ± 10)%
$\Delta_f H°$ (kcal/mol)	–(2972.1 ± 7.6)	$\Delta_f H° = \Delta_f G° + 298.15 \cdot \sum v \cdot S°$
$S°$ (cal/K/mol)	(240.0 ± 0.9)	Low temperature calorimetry
$C_p°$ (cal/K/mol)	(240.0 ± 1.3)	Low temperature calorimetry
a (cal/K/mol)	(69.9 ± 0.9)	Low temperature calorimetry
b (cal/K^2/mol)	(570.6 ± 3.1)	Low temperature calorimetry
c (calK/mol)	0	Low temperature calorimetry
$V°$ (cm^3/mol)	499	Assuming $V°$ (structural H_2O) = 15.1 cm^3/mol

上記の様に、令和 2 年度から開始した大阪大学との共同研究により、セメント系材料と地下水との反応挙動にあたり重要となる AFt の一種である meta-AFt を対象に、Cp の実測値に基づき、関連する熱力学諸量を導出することが可能になった。

4) AFt を対象にした溶解度測定

前項の 3)では、熱容量（Cp）測定により熱力学諸量を導出したが、本項では溶解度測定から、同様に熱力学諸量の導出を試みた。溶解度測定に用いた AFt は、Cp 測定で用いた令和 4 年度に合成した試料と同一の試料である。

溶解度試験の方法としては、合成した AFt を液固比 20 となるようにイオン交換水（IEW）に浸漬し、20、50 および 80℃で 28 日間反応させた。また、試験実施に伴う誤差の評価を行うため、繰り返し数を 3 として行った。試験終了後は、固液分離を行い、固相については塩化カリウム溶液を用いて相対湿度 84%下で乾燥し、その後、X 線回折（XRD）分析および示差熱重量（TG-DTA）分析に供した。液相に関しては、固液分離後、速やかに試験温度条件で電極法による pH 測定を行い、誘導結合プラズマ発光分析（ICP-AES）により Ca、Al および S 濃度を測定した。

溶解度試験に用いた AFt 試料及び各試験温度で 28 日間浸漬後の試験試料を対象に XRD 分析を行った。その結果を図 4.2-9 に示す。XRD 分析の結果、いずれの試料についても、AFt に相当する明瞭なピークが確認された。また、80℃の浸漬後試料では、2 水石膏（Gypsum）のピークが確認されて、試験中に優先的に生成した無水石膏（Anhydrite）が試験後の乾燥過程で 2 水石膏に変化したと推測された。TG-DTA 分析の結果からは、いずれの試料も相対湿度 100%における AFt の理論上の含水量 32 mol と整合的な値であり、吸着水を含んだ状態での試料であることを確認できた（表 4.2-5）。

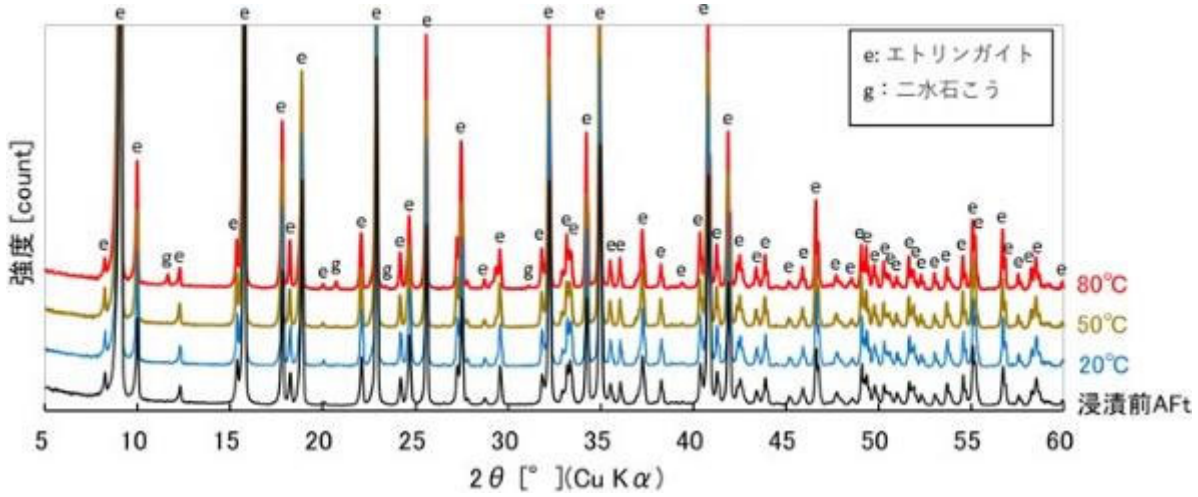


図 4.2-9 浸漬試験前の AFt 及び各温度での浸漬試験後の試料に対する XRD 分析結果

表 4.2-5 各浸漬試験後の試料に対する TG-DTA 分析結果に基づく AFt の含水量の推定値

試料名	室温～1000℃ 重量減少率 (%)	AFt の含水量 (mol)	平均
20℃①	46.3	32.5	(33.5 ± 3.8)
20℃②	48.4	35.3	
20℃③	46.5	32.8	
50℃①	45.8	31.8	(31.3 ± 1.6)
50℃②	45.5	31.4	
50℃③	44.8	30.6	
80℃①	45.7	31.7	(30.8 ± 3.5)
80℃②	45.6	31.5	
80℃③	43.6	29.2	

また、試験後溶液の pH について、電極法による測定値、溶液分析結果に基づき地球化学計算による電荷補正から推定される計算値を各々整理し、Ca, Al 及び Si の各イオン濃度の分析値及びモル比についても各々整理した(表 4.2-6)。pH については、測定値と計算値はほぼ一致しており、測定値の信頼性を地球化学計算からも裏付けることができた。なお、20℃の試験については、測定値と計算値にやや乖離が認められたが、この場合、本検討では測定値の値を信頼した。また、Ca/Al および S/Al モル比は、各試験で想定される Ca/Al 比= 3 及び S/Al 比=1.5 に近い値となっており、AFt の溶解が調和的に生じたことを示唆する。

上述した AFt の溶解度試験に対する試験結果をもとに、各試験温度における溶解度積(log K)の値を導出した。溶解度積の導出にあたり、地球化学計算には PHREEQC（v3.7.3）（Parkhurst and Appelo, 2013）を用い、熱力学データベースには、本事業においてデータベースの開発・更新を進めた地球化学反応のための熱力学データベース（JAEA TDB, v2022）（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, 2022）を使用した。

表 4.2-6 各浸漬試験後の溶液に対する pH の測定値・計算値及び溶液組成の分析結果

試料名	pH（測定値）	温　度（ºC）	pH（計算値）	Ca (mmol/L)	Al (mmol/L)	S (mmol/L)	Ca/Al	S/Al
20℃①	10.60	21.1	10.87	3.32	1.26	2.39	2.63	1.89
20℃②	10.69	20.0	10.12	3.40	0.88	2.91	3.86	3.30
20℃③	10.81	20.0	9.83	3.10	0.82	2.67	3.79	3.26
50℃①	10.20	50.8	10.19	5.31	1.95	3.84	2.72	1.97
50℃②	10.25	50.4	10.15	4.97	1.85	3.59	2.68	1.94
50℃③	10.18	50.3	10.14	5.19	1.93	3.77	2.69	1.96
80℃①	9.86	80.2	9.94	7.29	2.35	4.72	3.10	2.01
80℃②	9.80	80.8	9.42	7.38	2.33	5.78	3.16	2.48
80℃③	9.96	80.0	9.74	8.20	2.48	6.05	3.31	2.44

AFt の溶解平衡は、下式のように示される。

$$\text{Ettringite} + 12\ H^+ = 6\ Ca^{2+} + 2\ Al^{3+} + 3\ SO_4^{2-} + 38\ H_2O \quad (4.2\text{-}2)$$

上式の溶解度積は、下式のように示される。

$$\log K = 6*[Ca^{2+}] + 2*[Al^{3+}] + 3*[SO_4^{2-}] + 38*[H_2O] + 12*pH \quad (4.2\text{-}3)$$

式 4.2-3 において、括弧の部分は、各溶存種の活量の対数値を意味する。

上述した溶解度積は、温度および圧力の関数として、下式に示す式 4.2-4 で表される。

$$\log K = \Sigma v \cdot \Delta_f G \cdot (-R \cdot T \cdot \ln[10])^{-1} \quad (4.2\text{-}4)$$

ここで、v は反応の化学両論比、$\Delta_f G$ は標準生成ギブスエネルギー、R はガス定数（1.9872 cal / K / mol）、T は絶対温度である。

表 4.2-6 に示した測定・分析結果をもとに、下表（表 4.2-7）に示す JAEA TDB（v2020）に含まれ各化学種の標準生成ギブスエネルギーを用い、式 4.2-3 及び式 4.2-4 の関係から、各温度における溶解度積の値を導出した。

表 4.2-7 AFtの溶解度積の導出に必要な化学種に対する各温度でのΔfG の値（[1] (Cox, 1978; Shock and Helgeson, 1988), [2] (Shock et al., 1997), [3] (Johnson et al., 1992), [4] (Cox et al., 1989; Puigdomènech et al., 1997)）

Compound	20°C	25°C	50°C	80°C	Reference
ΔfG, Ca^{2+} (cal/mol)	-132187	–132120	-131776	-131346	[1]
ΔfG, Al^{3+} (cal/mol)	-116946	-116543	-114493	-111963	[2]
ΔfG, SO_4^{2-} (cal/mol)	-177905	-177930	-177984	-177920	[1]
ΔfG, H_2O (cal/mol)	-56605	-56688	-57124	-57693	[3]
ΔfG, H^+ (cal/mol)	0	0	0	0	[4]

なお、AFt の 25℃の温度条件における溶解度積については、これまでに多数の報告例がある（Atkins et al., 1992; Atkins et al., 1991; Baur et al., 2004; D'Ans and Eick, 1953; Glasser et al., 1999; Jones, 1939; Lea and Desch, 1956; Leisinger et al., 2012; Matschei et al., 2007; Myneni et al., 1998; Perkins and Palmer, 1999; Warren and Reardon, 1994; Zhang, 2000）た

め、これら既往の報告値についても、溶液の分析結果をもとに地球化学計算を行い、25℃での溶解度積を各々導出した。

既往の報告例に基づき導出された AFt の溶解度積及び令和 4 年度の溶解度試験の結果から導出された AFt の溶解度積をまとめて、表 4.2-8 に示す。

表 4.2-8　AFt の溶解度積（文献値及び令和 4 年度の測定値に基づく）([a] X は他のデータとは値に相違があり、信頼性に劣るデータとして除いたもの。各データの誤差は 2σ の値。[b]便宜的に一定の値の誤差を与えたもの）

温度（°C）	Log *K* [a]		Reference
25	(56.69 ± 0.18)		(Jones, 1939)
20	(59.28 ± 2.68)		(D'Ans and Eick, 1953)
25	54.20	X	(Lea and Desch, 1956)
25	57.93	X	(Zhang et al., 1980)
30	(57.20 ± 1.04)	X	(Ghorab and Kishar, 1985)
60	(55.00 ± 0.77)	X	
100	(47.84 ± 4.49)	X	
25	(57.10 ± 1.73)	X	(Atkins et al., 1991)
25	(56.76 ± 0.18)		(Atkins et al., 1992)
25	(56.88 ± 0.21)		(Warren and Reardon, 1994)
25	(56.78 ± 0.13)		(Myneni et al., 1998)
25	(56.74 ± 0.46)		(Glasser et al., 1999)
55	(50.85 ± 0.96)		
85	(44.62 ± 1.00)	[b]	
5	(61.43 ± 2.27)		(Perkins and Palmer, 1999)
15	(59.43 ± 1.50)		
25	(56.87 ± 0.25)		
35	(54.32 ± 1.52)		
45	(52.22 ± 3.92)		
60	(50.25 ± 5.24)		
75	(47.37 ± 5.00)	[b]	
25	(56.77 ± 1.00)	[b]	(Baur et al., 2004)
25	56.04	X	(Zhang, 2000)
20	(60.10 ± 0.50)	X	(Barbarulo, 2002)
85	(42.42 ± 0.39)	X	
5	(59.85 ± 1.00)	[b]	(Macphee and Barnett, 2004)
15	57.92	X	
30	53.81	X	
5	62.79	X	(Matschei, 2007; Matschei et al., 2007)
25	(56.62 ± 0.25)		
40	(54.29 ± 3.00)	[b]	
50	(52.13 ± 2.53)		

65	(48.01 ± 3.00)	[b]	
70	(48.14 ± 3.00)	[b]	
20	(58.51 ± 1.76)		(Möschner et al., 2009)
23	(57.10 ± 0.28)		(Aimoz et al., 2012)
60	(49.83 ± 0.80)		
25	(56.39 ± 0.92)	X	(Leisinger et al., 2012)
20	(58.62 ± 0.56)		令和4年度の溶解度試験で得られた値
50	(52.17 ± 0.20)		
80	(46.64 ± 1.23)		

既往の報告値には、データ自体の信頼性に疑問があるものや誤差についての評価がなされていないデータ等が含まれるため、ここでは、データのスクリーニングや誤差の暫定的な評価等をおこない、データを再整理した。なお、データの誤差が不明なものについては、他のデータで誤差の評価がなされているものを参考に、暫定的に log K の誤差として、1、3 または 5 の大きめの値を設定した。

表 4.2-8 で再整理したデータをもとに、各温度における AFt の溶解度積の値をプロットした（図 4.2-10）。図 4.2-10 に示されるとおり、令和 4 年度の溶解度試験の結果から導出された溶解度積の値は、信頼性の高いと考えられる既往の報告値と比べても、誤差の範囲内に収まっており、今回の測定値は妥当な値であることが支持された。

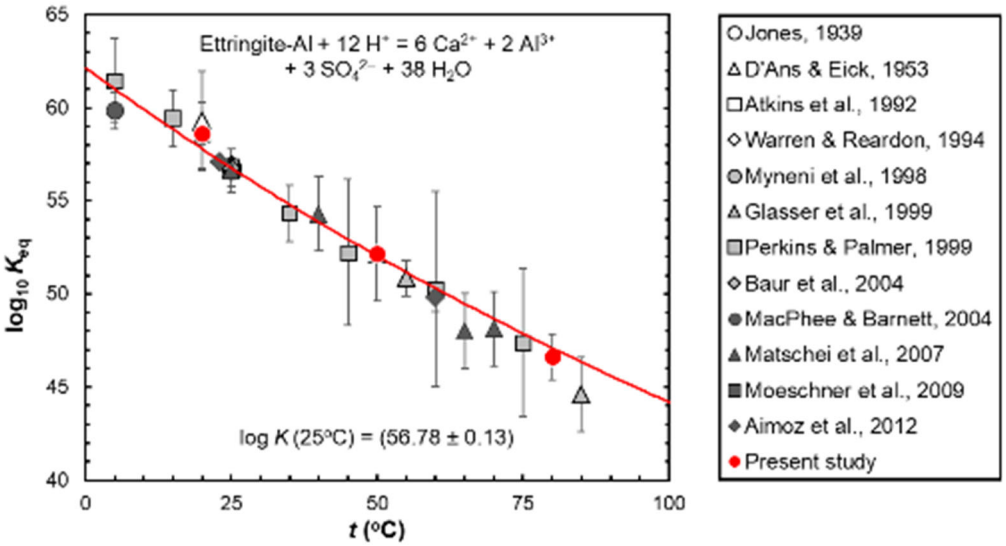


図 4.2-10 AFt の溶解度積の温度依存性（既往の報告値及び令和 4 年度の測定値）

次に、Helgeson et al.（1978）の手法に従い、式 4.2-3 及び式 4.2-4 をもとに、AFt の $\Delta_f G$ を温度の関数として整理した（式 4.2-5）。

$$\Delta_f G = \Delta_f G^\circ - S^\circ*(T - T^\circ) + a*(T - T^\circ - T*\mathrm{LN}(T/T^\circ)) + ((-c - b*T*T^\circ{}^2)*(T - T^\circ)^2)/(2*T*(T^\circ)^2) + V^\circ/41.84*(P - P^\circ) \quad (4.2\text{-}5)$$

ここで上付きのゼロ（°）は、標準状態における物性値を意味し、S は標準エンタルピー、a、b および c は Maier-Kelly 熱容量係数、V はモル体積である。

式 4.2-5 におけるパラメータのうち、Maier-Kelly 熱容量係数及びモル体積については、各々、以下の値を用いた。

・Maier-Kelly 熱容量係数：a = 463.130 (cal / K / mol)、b = 0.188 (cal / K² / mol)、c = 0 (cal K / mol)。これらの値は、25℃における平衡定数から算出した $\Delta_f G$ 及び示差走査熱量測定の結果（Ederova and Šatava, 1979）を参考に導出した。

・モル体積：$V°$ = 706.200 (cm³ / mol)。Goetz-Neunhoeffer and Neubauer（2006）による XRD 測定結果を参考に導出した。

図 4.2-11 に AFt の $\Delta_f G$ を温度の関数として整理した図を示す。図中の凡例は、図 4.2-10 と同様である。これらのデータから導き出された回帰直線の傾きは、エントロピー（S^0）に相当し、ら $S°$ = 421.8 ± 29.1 (cal / K / mol)の値が導出された。導出された S^0 の値と JAEA TDB に含まれる AFt の溶解平衡に関わる各化学種の標準生成エンタルピーの値をもちいて、AFt の標準生成エンタルピーを計算すると、$\Delta_f H°$ = – 4202650 ± 8830 (cal / mol)と計算された。

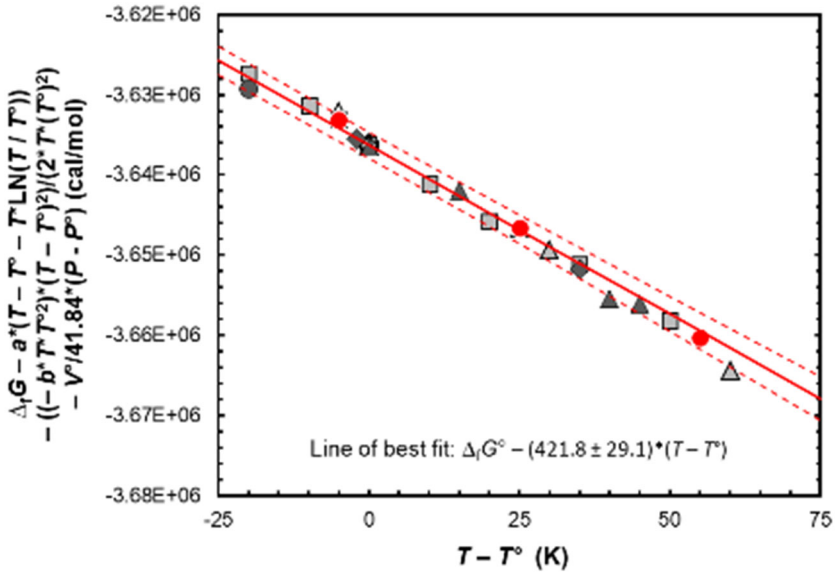


図 4.2-11 AFt の $\Delta_f G$ を温度の関数として整理した図（図中の直線は、式 4.2-5 をもとに T-T°との関係から求めた回帰直線。点線は、標準誤差として 2σ の範囲を示す）

上述した方法により導出された AFt の熱力学諸量について表 4.2-9 にまとめた。なお、表 4.2-9 には比較として、CEMDATA（Lothenbach et al., 2019）や THERMODDEM（Blanc et al., 2012）の熱力学データベースに含まれる AFt の熱力学諸量についても併せて示した。これらのデータを比較すると、AFt の各熱力学諸量の値については、概ね同様の値であるものの、各データベースにおいて、これらの諸量を導出する際に用いられた元データの違い等から、多少の差異は認められる。なお、AFt の熱容量（Cp）の値は、いずれも Ederova and Šatava（1979）の値を採用している。

このように、令和 4 年度の検討により、溶解度試験から熱力学諸量を求めることも可能となった。ちなみに、前項では、Cp 測定により meta-AFt の熱力学諸量を求めたが、今後、吸着水の取り扱いに改善が図られ、Cp 測定により AFt の熱力学諸量が求められれば、溶解度測定から求められた熱力学諸量と直接的に比較することも可能になる。このように、別々の方法により、同一試料に対する熱力学諸量を求め、相互の値を比較することが可能になれば、各方法で得られた測

定値の信頼性や妥当性を確認する上で有効であると考えられる。

表 4.2-9　AFt の熱力学諸量の比較（[a] (Warren and Reardon, 1994)、 [b] (Perkins and Palmer, 1999)、 [c] (Atkins et al., 1992; Baur et al., 2004; Glasser et al., 1999; Jones, 1939; Matschei et al., 2007; Myneni et al., 1998)、 [d]式 4.2-3 により算出、 [e] (Berman and Newman, 1963)、 [f] $\Delta_f G° = \Delta_f H° - 298.15 \cdot \sum v \cdot S°$、 [g] log *K* データを温度の関数としてフィッティングして得た値：[1] 式 4.2-2 の $\Delta_r Cp$ を一定と仮定、 [2] Maier-Kelley 熱容量係数を使用、[h] (Ederova and Šatava, 1979)、[i] (Moore and Taylor, 1970)、[j] ettringite の密度として 1.775 g/cm^3 (Taylor, 1997)を使用、 [k] (Goetz-Neunhoeffer and Neubauer, 2006)）

Property	THERMODDEM (Blanc et al., 2012)	CEMDATA18 (Lothenbach et al., 2019)	令和4年度の検討から導出された熱力学諸量の値
log K	57.01 [a]	56.85 [a,b]	(56.78 ± 0.13) [a-c]
$\Delta_f G°$ (kcal/mol)	-3635.3 [d]	–3634.3 [d]	-(3636.3 ± 1.6) [d]
$\Delta_f H°$ (kcal/mol)	-4193.2 [e]	–4191.0 [f]	-(4202.7 ± 8.8) [f]
$S°$ (cal/K/mol)	450.2 [f]	454.1 [g1]	(421.8 ± 29.1) [g2]
$C_p°$ (cal/K/mol)	519.7 [h]	519.7 [h]	519.2 [h]
a (cal/K/mol)	463.5 [h]	463.5 [h]	463.1 [h]
$b \times 10^3$ (cal/K^2/mol)	188.6 [h]	188.6 [h]	188.0 [h]
$V°$ (cm^3/mol)	710.3 [i]	707.0 [j]	706.2 [k]

上述したような観点から、JAEA TDB における地球化学元素の熱力学データ整備にあたっては、図 4.2-12 に示すようなワークフローを設定し、信頼性の高いデータの取得・整備を進めている。令和 3 年度に実施したポルトランダイトの例や令和 4 年度のエトリンガイト・メタエトリンガイトの例の様に、今後も熱容量測定と溶解度測定の各々の側面からのデータ取得を進め、相互の比較によりデータの信頼性・妥当性確認をしながら進めていくことが重要である。

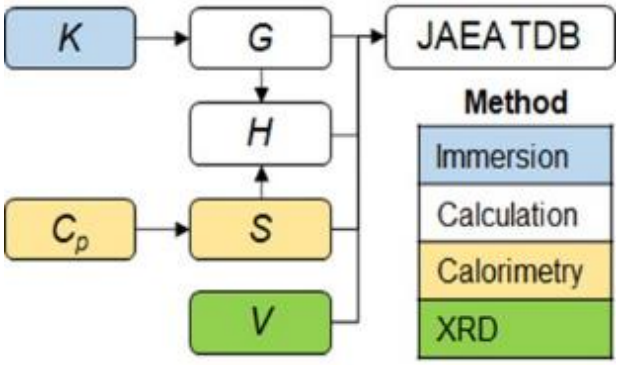


図 4.2-12　JAEA TDB における地球化学元素の熱力学データ整備にあたってのワークフロー

(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_3S、SiO_2 及び C_3A を出発物質とし、A/S 比＝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（ΔG_f^0）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。令和 4 年度は、C-A-S-H の合成・浸漬試験では、既往の方法であるクリンカー鉱物を出発物質とした試験方法で合成した C-A-S-H と比較するため、C_3AH_4（カトアイト）溶液を用いて、より短期間で所定の C/S 比及び A/S 比を有する C-A-S-H を合成する代替試験方法についても試行した

2) C-A-S-H の合成方法

C_3AH_4（カトアイト）飽和溶液を用いた C-A-S-H の合成方法として、Chen et al.（2007）及び Renaudin et al.（2009）の手法を参考に、酸化カルシウムおよび二酸化ケイ素をカトアイト（katoite-Al : $Ca_3Al_2(OH)_{12}$、C_3AH_6）に飽和した溶液に浸漬させて行った。本作業では、C_3AH_6 に飽和した溶液を準備した。表 4.2-10 に C_3AH_6 飽和溶液の原料および作製条件を示す。

表 4.2-10　カトアイト飽和溶液の原料及び製作条件

原料	・C_3A：合成品（炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを混合して成型したペレットを 1450℃で焼成して合成） ・IEW ：メルク社、Milli-Q Integrl, 比抵抗：＞18MΩ・cm, TOC：＜5ppb
L/S	1,000
浸漬期間	10 日間
反応条件	常時振とう(120rpm 程度)
飽和度の確認	ICP-AES による液相中の Ca、Al 濃度の測定 C_3AH_6 の飽和濃度： pH：約 11.9±0.1、Ca：約 285±9mg/L、Al：約 128±4mg/L(25℃)

作製後の溶液の飽和度の確認のため、浸漬後の溶液について 0.45μm のフィルターで固液分離を行い、pH 測定を実施後 ICP-AES により液相中の Ca および Al 濃度が C_3AH_6 の飽和濃度に近似していることを確認した。

カトアイトの飽和溶液に酸化カルシウムおよび二酸化ケイ素を浸漬させて C-A-S-H ゲルを合成した。酸化カルシウムおよび二酸化ケイ素の添加量は、250ml のボトルに C_3AH_6 飽和溶液を 200ml 入れた際の飽和溶液中の Ca 及び Al 濃度に基づき、所定の Ca/Si モル比（以下、「C/S」という）および Al/Si モル比（以下、「A/S」という）になるように計算により決定した。C-A-S-H ゲルの合成に使用した原料および合成条件を表 4.2-11 に示す。

表 4.2-11　C-A-S-H 合成の原料及び合成条件

原料	・Ca 源：関東化学社製 高純度試薬 CaO 3N（6 時間焼成したもの） ・Si 源：Evonik 製 非晶質シリカ AELOSIL®380 ・浸漬液：6.2.1(1)で準備した C_3AH_6 飽和溶液
Ca/Si モル比（C/S）	C/S = 0.83、1.0、1.2、1.5、2.0
Al/Si モル比(A/S)	A/S = 0.1
L/S	計算により決定
合成期間	3 週間
反応条件	雰囲気制御ボックス内保管、1 日 1 回ハンドシェイク（営業日）

図 4.2-13 にカトアイト飽和溶液を用いた場合とクリンカー鉱物を初期物質として用いた場合の C-A-S-H 合成試験後試料の XRD 分析結果を示す。

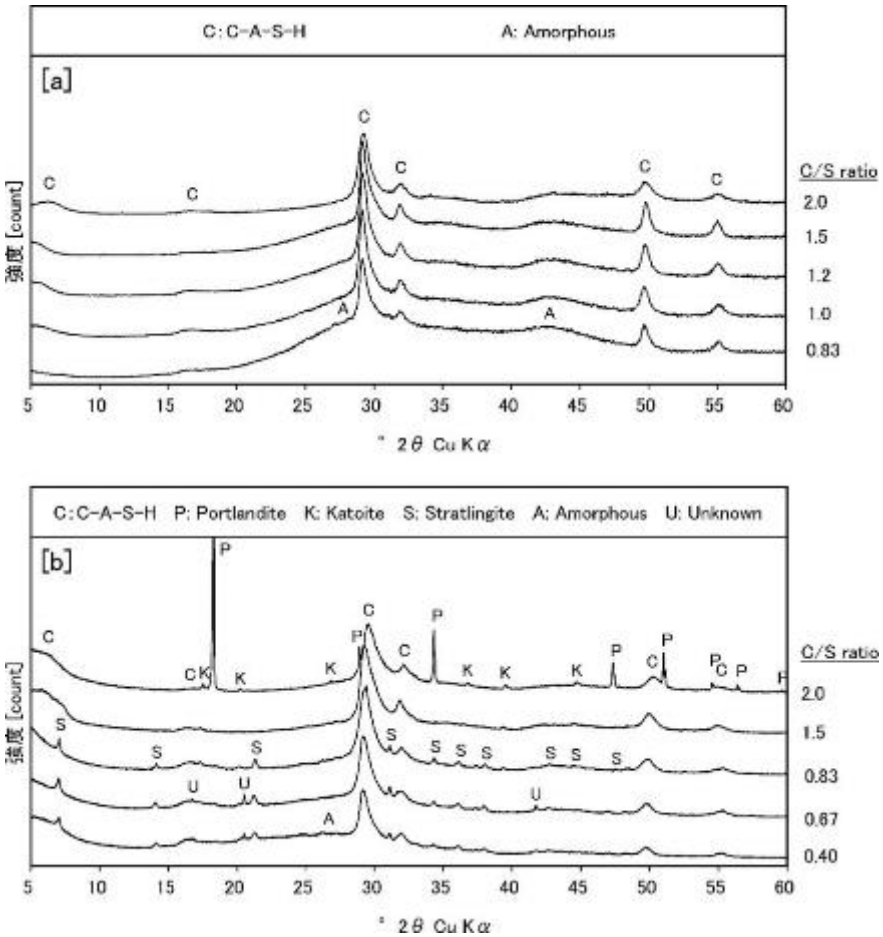


図 4.2-13　C-A-S-H 合成試験後試料の XRD 分析結果
（上図：カトアイト飽和溶液を利用、下図：クリンカー鉱物を利用）

両手法のいずれの C/S でも、C-A-S-H gel で見られる C-S-H gel のトバモライト様構造(Garbev et al., 2008; Grangeon et al., 2013; Walker et al., 2007)と同じプロファイルが確認されており、水和 HFSC とも共通している(Anraku et al., 2019)。C/S = 2.0 では 6.3° に微小なピークが確認されており、トバモライト様構造の 14Å の底面反射と考えられる。低 C/S およびカトアイト溶液

法で確認される 20–50° のブロードで低強度のピークについては、(Al-)Si 水和物ゲルとして共存している非晶質相と考えらえれ、長期的にはその量は減少すると推察される。

両手法で得られた試料の大きな違いとして、クリンカー法では C/S=2.0 でポルトランダイト、C/S≧0.83 でカトアイト、C/S≦0.83 でストラトリンジャイトが確認されている。カトアイト溶液法では他の鉱物相が確認されなかったことから、C-A-S-H gel の A/S は 0.1 よりも大きいと推察される。これに関しては、将来的に NMR により(A-)S-H および C-A-S-H gel の組成を確認する必要がある。また、同手法の C/S=2.0 ではポルトランダイトが確認されておらず、後述の TG-DTA の結果と異なっている。クリンカー法では、C/S=2.0 においてポルトランダイト、その他カトアイト-Al およびストラトリンジャイトが確認されており、先行研究と整合的な結果であった（Brunauer and Greenberg, 1960; Chen et al., 2004; Glasser et al., 1985; Taylor, 1997）。固相中にカトアイトが確認されたことから、C3A は試験開始後速やかにカトアイトに変化し、その溶解により Al 濃度が変化したと考えられる。C/S < 0.83 では高 Si 濃度によりカトアイトの溶解が促進されて C-A-S-H gel およびストラトリンジャイトが生成し、(C/S の低い C-A-S-H gel およびストラトリンジャイトの溶解度は同程度のため)、その後緩やかにストラトリンジャイトの溶解が進むと考えられる。C/S > 0.83 では、低 Si 濃度のためカトアイトの溶解は緩やかであり、C-A-S-H gel の溶解度と同程度になると考えられる。すなわち、カトアイトおよびストラトリンジャイトが共存している状態は、C-A-S-H gel 生成における遷移過程であると考えることができる(熱力学的検討でも両鉱物は不飽和)。また、クリンカー法ではカトアイトもしくはストラトリンジャイトが確認されていることから、C-A-S-H gel の A/S は 0.1 より小さいと推察される。

カトアイト飽和液及びクリンカー鉱物を用いた合成した C-A-S-H に対する TG-DTA 分析の結果及び TG 測定結果を各々、図 4.2-14 及び表 4.2-12 に示す。

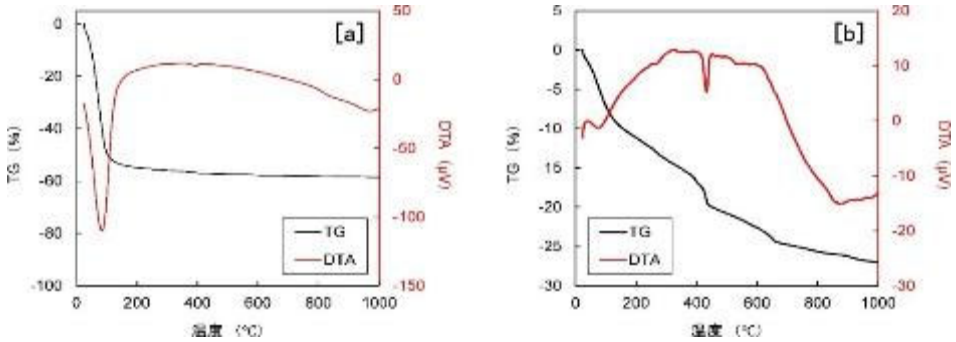


図 4.2-14　C-A-S-H 合成試験後試料の TG-DTA 分析結果（a：カトアイト飽和溶液利用、b：クリンカー鉱物利用）

表 4.2-12　C-A-S-H 合成試験後試料の TG 測定結果

C3AH6 solution method				Clinker method			
C/S ratio	Portlandite (wt.%)	Calcite (wt.%)	30～1000°C total loss (wt.%) *	C/S ratio	Portlandite (wt.%)	Calcite (%)	30～975°C total loss (wt.%) *
0.83	—	—	70.2	0.4	—	3.8	23.4
1	—	—	60.4	0.67	—	5	26.3
1.2	—	—	58.8	0.83	—	6.3	26.1
1.5	—	—	55.6	1.5	—	5.1	25.7
2	2.2	—	55.9	2	11.3	4.6	27.1

両試料で確認される 150℃未満における重量減少は(A-)S-H や C-A-S-H gel の脱水反応である。カトアイト飽和溶液法により作成した試料では、全体の重量減少の 56 から 70%を占めていることから、試料が十分に乾燥されていたと考えると、多量の非晶質物質および C-A-S-H gel が存在していたと考えられる（ちなみに、比較として、相対湿度 11%で乾燥した C-S-H gel では 20wt%程度)。他のピークとして、C/S＝2.0 では 400℃に 2.2wt%のポルトランダイトの脱水が確認されている（表 4.2-12）が、微量なため XRD では確認されていない。クリンカー法で作成した試料では、150℃未満における重量減少は 10wt%程度であり、非晶質相および C-A-S-H gel の生成量は少ないことが示唆される。大部分の重量減少はストラトリンジャイト、カトアイト、ポルトランダイト及びカルサイトの脱水により生じていると考えられる。

図 4.2-15 にクリンカー法で合成した試験後 6 ヶ月の C-A-S-H 試料に対する NMR 測定結果を示す。また、表 4.2-13 には、Al 及び Si の C-A-S-H 及び付随する鉱物等への分配に関わる推定結果を示す。

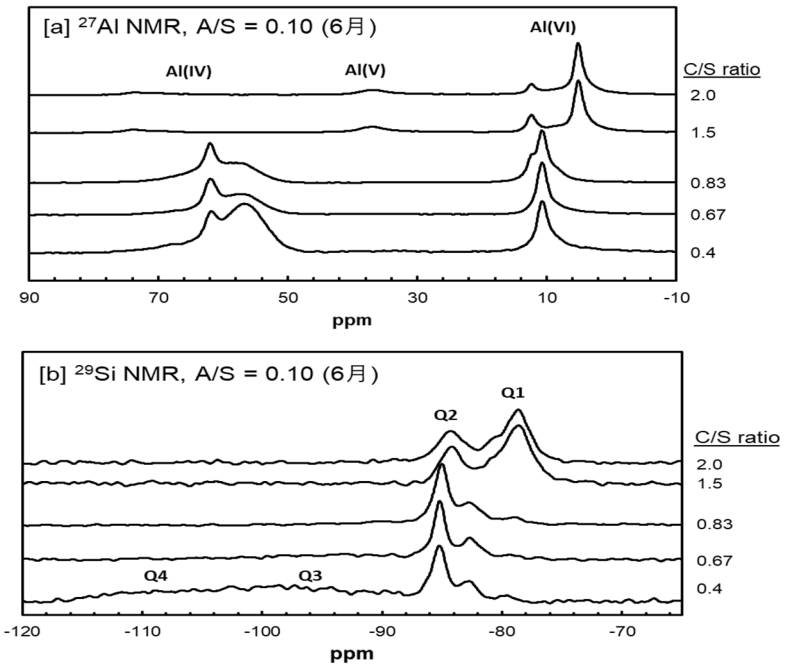


図 4.2-15　クリンカー法により合成した C-A-S-H 試料（6 ヶ月）の NMR 測定結果
（a：^{27}Al、b：^{29}Si）

表 4.2-13　Al 及び Si の C-A-S-H 及び付随する鉱物等への分配に関わる推定結果

配位種及び帰属する鉱物	C/S				
	0.40	0.67	0.83	1.50	2.00
Al(IV) + (V), C-A-S-H gel	58.2	29.1	41.8	24.7	27.8
Al(IV) + (VI), Stratlingite	33.0	54.6	32.2	-	-
Al(VI), Katoite-(Al,Si)	-	-	7.2	45.7	50.7
Al(VI), (A-)S-H/TAH/AH	8.8	16.2	18.8	29.6	21.5
Q4, $SiO_{2(am)}$	11.8	-	-	-	-
Q3, (A-)S-H/$SiO_{2(am)}$	56.3	45.9	-	-	-
Q2p, C-A-S-H gel	21.4	40.8	51.2	33.0	27.5
Q2b, C-A-S-H/(Stratlingite? [a])	10.5	13.2	35.4	28.2	26.5
Q1, C-A-S-H gel	-	-	13.4	38.8	46.1

NMR 測定の結果は、XRD 分析結果と調和的であり、ほとんどの Al がストラトリンジャイトおよびカトアイトに取り込まれていると考えられることから（表 4.2-13）、C-A-S-H の A/S は 0.1 よりもかなり小さいことが推察される。各 C/S 比における C-A-S-H の化学式の推定結果を表 4.2-14 に示す。

表 4.2-14　各 C/S 比における C-A-S-H の化学式の推定結果
（a：1mol の Si を含有するものとして規格化）

Target C/S	Target A/S	C-A-S-H gel composition [a]
0.4	0.1	$(CaO)_{1.21}(Al_2O_3)_{0.10}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.4}$
0.67		$(CaO)_{1.2}(Al_2O_3)_{0.03}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.1}$
0.83		$(CaO)_{0.90}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_1(H_2O)_{1.8}$
1.5		$(CaO)_{1.35}(Al_2O_3)_{0.01}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.3}$
2.0		$(CaO)_{1.51}(Al_2O_3)_{0.01}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.7}$

^{27}Al NMR スペクトルでは配位数 IV、V および VI の Al 種が確認され、同分析を行った先行事例と同様であった。73.6 から 56.5ppm の Al(IV)および 37.2 – 35.5ppm の Al(V)は主に C-A-S-H 中の Al に帰属すると考えられる（L'Hôpital et al., 2015; Renaudin et al., 2009; Roosz et al., 2018）。C/S = 0.4 -0.83 で確認されている 61.7ppm の Al(IV)および 10.8ppm の Al(VI)はストラトリンジャイトの存在と整合的であり、C/S=1.5 と 2.0 で確認されている 12.4 および 4.7ppm の Al(VI)はカトアイト中の Al(VI)と一致している。また、4.7ppm のピークはカトアイトに取り込まれた Si と考えられる（Rivas Mercury et al., 2007）。5-9ppm にみられる Al(VI)と思われるピークは、(A-) S-H gel、Third aluminate hydrate(TAH)および水酸化アルミニウム(AH)である可能性が考えられる。

^{29}Si NMR スペクトルでは、(A-)S-H 由来と考えられるブロードな Q3 および Q4 のピークが C/S=0.4 – 0.67 で確認されており、C-A-S-H gel の Q1 および Q2 と考えられるシャープなピークがすべての C/S で確認されている。C/S ≦0.83 におけるストラトリンジャイトのピーク(－87.1, -85.6, -82.2ppm; Kwan et al., 1995)は C-A-S-H gel のシャープな Q2 ピークにより確認が困難である。また、シリカ質のカトアイトで想定される Q0 のピーク（Rivas Mercury et al., 2007）は確認されなかった。Q2 のピークの内、-(85.4 - 84.5)ppm および-(82.9 - 82.7)ppm のピークは、それぞれトバモライト様 C-A-S-H gel の Paired tetrahedra(Q2p)および bridging tetrahedra(Q2B)であると考えられる。C/S = 0.4 – 0.83 で Q2 が優勢な状態から C/S = 1.5- 2.0 では Q1 が優勢になっており、トバモライト様構造において Q2b が減少したと考えられる（Haas and Nonat, 2015; Myers et al., 2015; Richardson, 2014）。

カトアイト飽和溶液法により合成した C-A-S-H gel についても、今後、NMR 分析を行い、(A-)S-H と C-A-S-H gel を区別することにより、C-A-S-H の組成を決定することが必要と考えられる。

(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 Na_2CO_3 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。

2) Na_2CO_3 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 4.2-16 に示す。

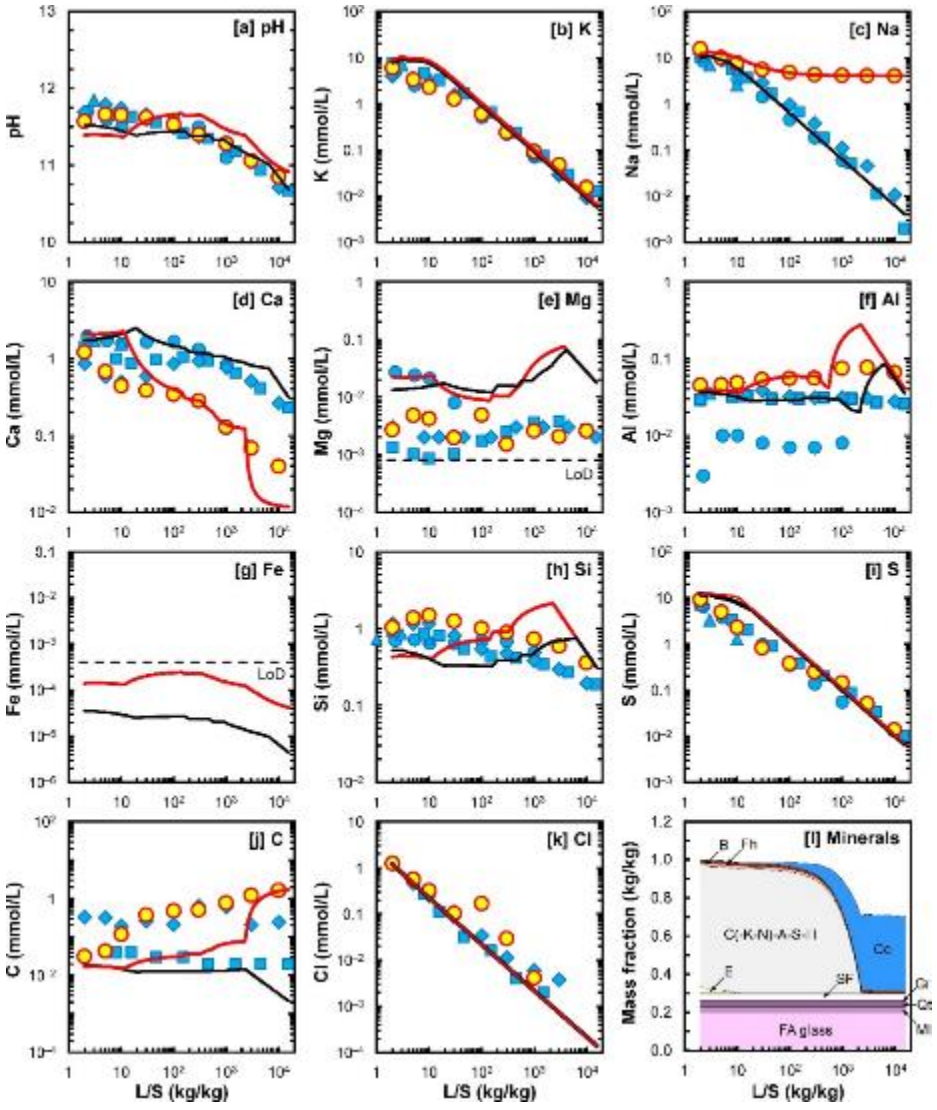


図 4.2-16 IEW および 0.002M Na_2CO_3 溶液における HFSC424 の水和・変質試験後の溶液組成の分析結果とモデルによる推定結果の比較（青色のプロット：IEW 浸漬試験の測定データ、黄色のプロット：0.002M Na_2CO_3 溶液浸漬試験の測定データ、青色の実線：IEW 浸漬試験の解析結果、赤色の実線：0.002M Na_2CO_3 溶液浸漬試験の解析結果）。[a] pH, [b] K (mmol/L), [c] Na (mmol/L), [d] Ca (mmol/L), [e] Mg (mmol/L) [f] Al (mmol/L), [g] Fe (mmol/L), [h] Si (mmol/L), [i] S (mmol/L), [j] C (mmol/L), [k] Cl (mmol/L). [l] 鉱物組成(質量割合；kg/kg)。鉱物組成の凡例は、Cc: calcite, Bc: brucite, Fh: Fe(OH)3(mic), E: ettringite, SF: silica fume as SiO2(am)_inert, Gr: graphite, Qt: quartz, Ml: mullite, FA Glass as FA_Glass_H24_inert

液相組成に関しては、いずれの解析結果も試験結果の不確実性の範囲内であり、両者はよく一致していた。pH の変化は希釈と C-A-S-H gel の Ca/Si 比の低下により生じており、K および Na 濃度に関しては C-A-S-H による取り込みにより再現性が良くなった。

Ca, Al, Si 濃度は、L/S < 10 におけるエトリンガイトの溶解および C-A-S-H の沈殿と、L/S > 10 における C-A-S-H の溶解および方解石の沈殿により変化している。C-A-S-H は Ca/Si＝0.86-0.97 の範囲ではわずかな組成の変化で pH, Ca, Si 濃度が大きく変化するため、解析結果は試験結果をよく再現できているとみることができる。一方、L/S >2306 では Ca、Al および Si 濃度は試験結果と解析結果に乖離がある。試験結果では解析結果と比較して C-A-S-H が高い L/S まで残存していたことから、本試験では固液平衡に至っていなかったと考えられる。また、Al 濃度は L/S < 562 ではよく再現されているが、それ以上の L/S では試験結果と解析結果との間に乖離が生じており、C-A-S-H の計算に用いた DSP の精緻化による再現性の向上が期待される。Si 濃度に関しては、L/S<10 では 0.06mmol/L 程度過小評価し、L/S が増加して C-A-S-H の Ca/Si が減少することにより、L/S=1000 では 1.2mmol/L 過大評価する結果となっている。この解析と実験値の乖離に関しては、C-A-S-H モデルの開発により 3 元系もしくは高い固溶体モデル（Gisby et al., 2007; Kulik et al., 2022; Myers, 2015）を用いることで、再現性が向上する可能性がある。

Mg および Fe 濃度はいずれも検出下限値以下であり、試験結果と解析結果はよく一致している。

S 濃度はいずれの溶液系においても試験結果と解析結果がよく一致している。一方で、試験試料の XRD では、解析結果よりも高い L/S までがエトリンガイト確認されており、同 L/S の範囲では S 濃度は 10mmol/L 程度に緩衝されるはずである。この差異が生じた要因は明らかではないが、モデルで考慮されていない物理的なパラメータの影響が考えられ、顕微鏡等による確認が必要と考えられる（例えば、C-A-S-H 中に埋包されたエトリンガイト粒子など）。

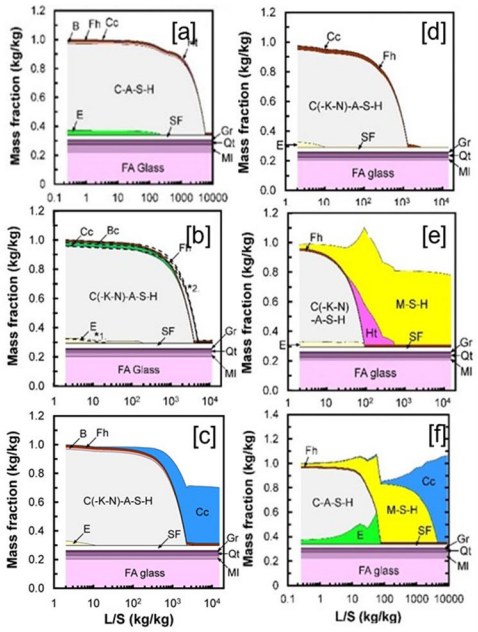
C 濃度は L/S <30 における急激な上昇の後、ゆるやかに上昇し、L/S=10000 では~2mmol/L となっている。解析値は方解石の沈殿および C-A-S-H gel の溶解による化学平衡と、Na_2CO_3 溶液の添加により計算しているが、L/S=2 および 1000 以外では測定値を過大評価している。C 濃度を過大評価した要因として、方解石の沈殿速度が遅いことにより（Thrailkill and Robl, 1980）、溶液が方解石に過飽和であったことが考えられる。

Cl 濃度は測定値と解析値はよく一致しており、微量に含まれる halite のような可溶性塩の溶解と希釈が生じていると考えられる。

令和 4 年度に実施した 0.002M Na_2CO_3 溶液を用いた試験では、HFSC424 の炭酸塩影響が確認され、方解石が沈殿することにより溶解度の高い C-A-S-H gel の溶解が促進され、HFSC424 中の C-A-S-H gel の溶解が促進されたと考えられる。Na_2CO_3 系では L/S=2306 で C-A-S-H gel が消失しており、IEW 系の L/S=6485 と比べて 2.8 倍低い L/S となっている。天然で確認されているより C 濃度が高い条件では、炭酸影響がより顕著であり、C-A-S-H gel の消失はより小さい L/S で生じると考えられる。

HFSC と地下水の反応試験として、本事業の中ではこれまでの 5 か年の間に海水に含まれる様々なイオンの濃度を参考値とし、陽イオンとして Na や Mg、陰イオンとして Cl、SO_4、CO_3 等を対象に各イオンが HFSC の溶脱挙動に影響を与える把握するための室内試験を行ってきた。また、HFSC の水和・溶脱に関わるモデル開発も並行しておこない、モデルによるブラインド計算と室内試験結果を比較することで、現状のモデル化で不十分な点を抽出すると共に、モデルの改良を逐次進めてきた。これら 5 か年の成果として、HFSC と水との反応に伴う鉱物変化の推定結果や溶液条件の違いによる HFSC の溶脱挙動の違い（ここでは、HFSC の水和において主要な成分となる C-A-S-H が消失するまでの L/S 比の違いや溶脱反応に伴い生じる二次鉱物種の違い）

について図 4.2-17 に整理した。



HFSCと水との反応に伴う鉱物組成変化の推定
※SWは、SO_4, CO_3, ClおよびMgの複合影響

溶液条件の違いによるHFSCの溶脱（C-A-S-Hゲルの消失）時期（L/S比）の推定結果および二次鉱物種のXRD分析結果

反応溶液	C-A-S-Hゲルの消失が推定される液固比 (L/S)	二次鉱物種（XRD分析結果）
[a] IEW	6485	—
[b] 0.029 M Na_2SO_4	4205	Ettringite
[c] 0.002 M Na_2CO_3	2306*	Calcite
[d] 0.64 M NaCl	1316	—
[e] 0.054 M $MgCl_2$	90	Hydrotalcite, M-S-H
[f] SW	58	Ettringite, M-S-H, calcite

図 4.2-17 様々な溶液条件に対する HFSC の水和・溶脱に関わる試験結果とモデル化の結果の集約・整理

4.2.3 先進的セメント－緩衝材相互作用評価モデルの高度化

(1) セメント－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（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）。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。令和 4 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：3 年)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。また、過年度に取り出した試料に対して、接触界面の電子顕微鏡観察を行った。

2) 試験方法と結果

① 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た。

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（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）。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 4.2-18、接触試験体の材料の仕様をそれぞれ表 4.2-15、表 4.2-16 に示す。

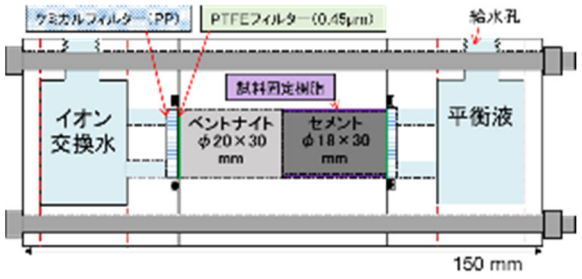


図 4.2-18　セメント－ベントナイト接触試験体構成図

表 4.2-15　HFSC－ベントナイト接触試験体の仕様

試料	仕様
セメント	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^3
接触液（保水槽の液）	セメント側：HFSC 平衡液（HFSC 硬化体を粉砕し、平衡液を作製） 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 4.2-16　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^3
接触液（保水槽の液）	セメント側：模擬セメント平衡液（NaOH 0.2mol/L、 KOH 0.2mol/L） 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	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 4.2-17 に示す。

表 4.2-17　接触試験条件一覧

試験体記号	セメント種	大きさ	ベントナイト側試験溶液	加熱温度	加熱期間	備考
HFSC-1cm-1	HFSC	φ2×1cm	イオン交換水	80℃	0.25 年	H31 年度分析
HFSC-1cm-2				50℃	1.25 年	R2 年度分析
HFSC-1cm-3				80℃	1.25 年	R2 年度分析 + **R4**
HFSC-3cm-1		φ2×3cm		50℃	2 年	R3 年度分析
HFSC-3cm-2				50℃	3 年	R4 年度分析
HFSC-3cm-3				80℃	3 年	－
HFSC-3cm-4			0.64M NaCl 溶液	50℃	1 年	R3 年度分析
HFSC-3cm-5				50℃	2 年	－
OPC-1cm-1	OPC	φ2×1cm	イオン交換水	80℃	0.25 年	H31 年度分析 + **R4**
OPC-3cm-1		φ2×3cm		50℃	1.25 年	R2 年度分析 + **R4**
OPC-3cm-2				50℃	2 年	－
OPC-3cm-3				80℃	1 年	R3 年度分析 + **R4**
OPC-3cm-4			0.64M NaCl 溶液	50℃	2 年	－

※令和 4 年度分析試料には下線を付した。また、令和 4 年度に追加分析を行った試料では、備考に「+R4」と記載した。

表 4.2-17 に示した条件のうち、下線を付けた試験体（HFSC-3cm-2）を取り出し、厚片試料（試料部 20mm×20mm×3mmt）、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。

また、過年度に取り出して分析を行った HFSC-1cm-3、OPC-1cm-1、OPC-3cm-1 および OPC-3cm-3 に対して、電子顕微鏡を用いた追加分析を実施した。

以降、HFSC-3cm-2 を HFSC50℃-3Y、HFSC-1cm-3 を HFSC80℃-1.25Y、OPC-1cm-1 を OPC80℃-0.25Y、OPC-3cm-1 を OPC50℃-1.25Y、OPC-3cm-3 を OPC80℃-1Y と記載する。各分析の条件と結果を示す。

(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

HFSC50℃-3Y の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。また、透過 X 線データを利用した密度および間隙率の推定に向けたデータ拡充のために、OPC80℃-1Y の厚片試料に対して試料厚を変えた測定と、アクリル板の測定を行った。分析条件を表 4.2-18 に示す。

表 4.2-18　μ-XRF の測定条件

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（22×22 mm^2）	試料一部（23.4×3.6 mm^2）
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。	

(ii) 分析結果

図 4.2-19 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 4.2-20 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。HFSC50℃-3Y について、クニゲル V1 側では Ca 強度、Si 強度及び透過 X 線強度に明瞭な変化は確認されなかった。一方で HFSC 側では、界面から 1mm 程度の範囲で Ca 強度の低下及び透過 X 線強度の増加(密度の低下)が認められる。HFSC 側の界面付近で Ca 含有鉱物が溶解し、Ca の溶脱と密度低下が生じていた可能性がある。

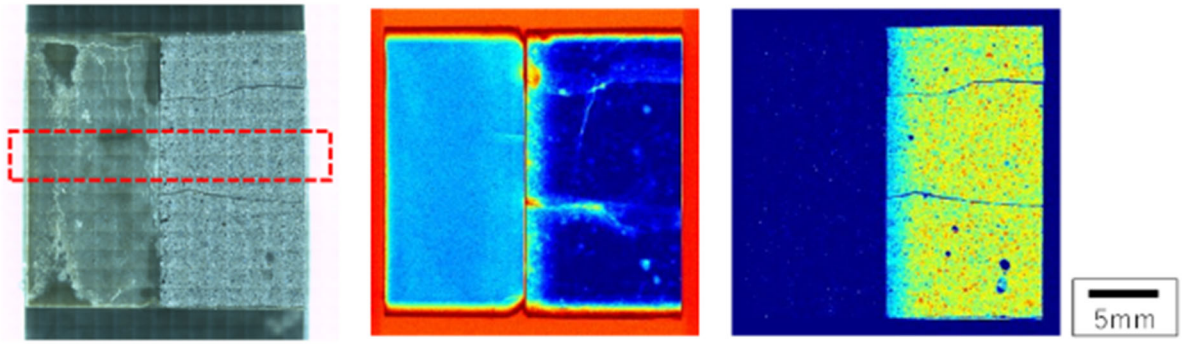


図 4.2-19　HFSC50℃-3Y の試料全体の XGT-9000 による分析結果
（左：光学像、中央：透過 X 線強度、右：Ca 強度、赤破線は詳細分析領域）

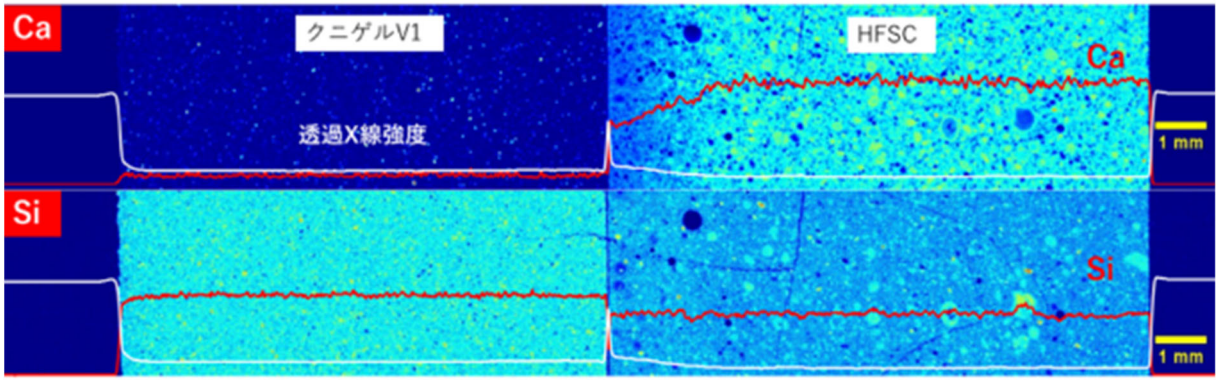


図 4.2-20　XGT-9000 による HFSC50℃-3Y の詳細分析結果
（Ca 及び Si 強度マッピング図、白線：透過 X 線強度，赤線：Ca 強度もしくは Si 強度）

(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

X 線の物質に対する吸収量は Lambert-Beer の法則に従うことから、令和 2 年度の検討により透過 X 線強度 I_{out} は入射 X 線強度 I_{in}、試料部の質量吸収係数 μ_M、密度 ρ_M 及び試料厚さ t_M と、アクリル板の質量吸収係数 μ_p、密度 ρ_p 及び試料厚さ t_p を用いて式 4-1 により表すことができる（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）。

$$\ln I_{out} = -\mu_M \rho_M t + \ln I_{in} - \mu_p \rho_p t_p \qquad 4\text{-}1$$

試料の厚さ t_M を変えて透過 X 線強度を測定することで、$\ln I_{out}$ と試料厚の回帰直線の傾き $-\mu_M\rho_M$ を求めることができ、既知である試料健全部の密度を用いることで試料の質量吸収係数を算出することができる。算出した質量吸収係数を用いて透過 X 線強度を密度に変換することにより、界面近傍の変質領域における密度の推定が可能と考えられる。

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, 2021）は、広域分析の条件（ビーム径 100μm）を用いて透過 X 線強度と試料厚さの直線関係を確認し、密度推定の可能性について確認を行った。令和 4 年度は詳細分析の条件（ビーム径 15μm）で OPC80℃-1Y の試料厚を変化させて透過 X 線強度を測定し、ビーム径が異なる条件での適用性について検討を行った。

測定結果を令和 2 年度の結果と合わせて図 4.2-21 に示す。令和 4 年度に取得したデータでは、令和 2 年度と同様に負の相関が確認されたが、試料厚 0mm ではわずかに直線関係から外れる結果が得られた。

回帰直線から求めた質量吸収係数を用いて、令和 3 年度に分析した OPC80℃-1Y の XGT による広域分析及び詳細分析の結果から密度を推定した（図 4.2-21；推定法①）。併せて、アクリル部と試料部の 2 点のみから密度推定を行った結果についても図に示した（推定法②）。推定法②では広域及び詳細分析のいずれでも同等の密度プロファイルを示しているのに対し、推定法①では広域と詳細分析で推定される密度に乖離が確認された。推定法①で確認された推定密度の乖離については、試料厚の誤差や試料の不均一性などが要因として考えられる。推定法②はあくまで推定法①の簡易法であるため、今後は推定法①を確立することで手法の妥当性を担保することが可能になる。また、試料厚およびビーム径により透過 X 線強度がどの程度変化し、その値からどの程度の信頼性をもって密度に換算できるかについては、さらなるデータの取得と検討が必要と考えられる。

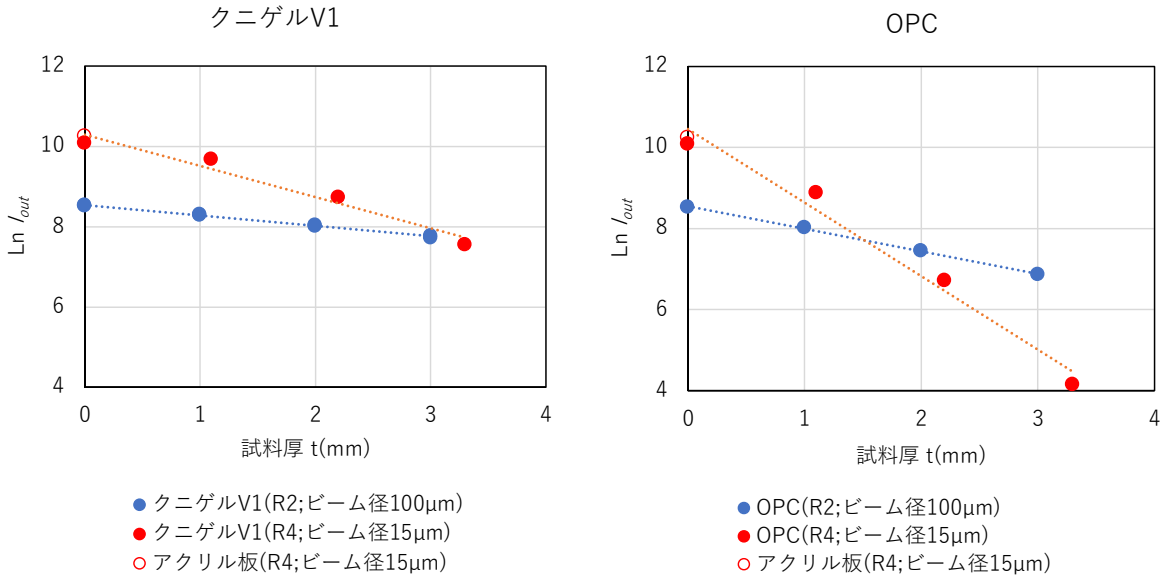


図 4.2-21　透過 X 線強度と試料厚さの関係（左：クニゲル V1、右：OPC）

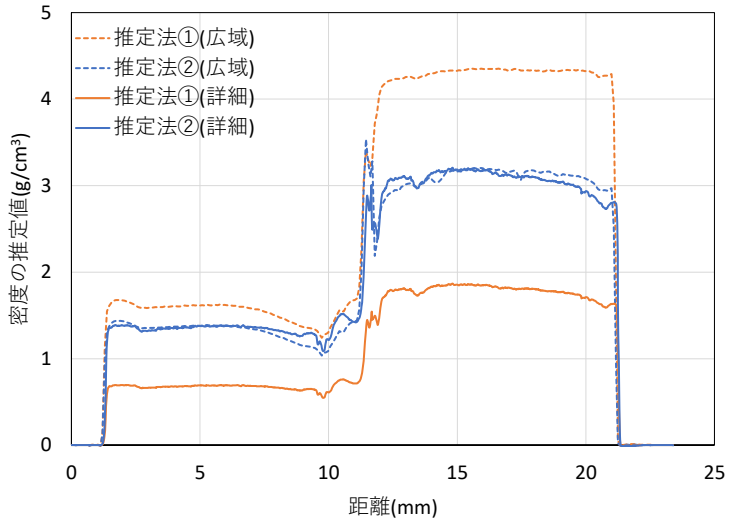


図 4.2-22　OPC80℃-1Y に対する各密度推定法による結果

(推定法①は健全部とアクリル部の 2 点から質量吸収係数を算出する方法、推定法②はアクリル部及び試料厚の異なる試料を用いて質量吸収係数を算出する方法。広域および詳細はそれぞれ広域分析及び詳細分析のデータをもとに密度換算した数値。)

(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

HFSC50℃-3Y の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 X-ray Computed Tomography：μ-XCT）による分析を行った。分析条件を図 4.2-19 に示す。

表 4.2-19　μ-XCT の分析条件

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

※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 4.2-23 に μ-XCT 画像を示す。透過 X 線分析の結と同様に、HFSC50℃-3Y ではクニゲル V1 側では明瞭な密度の変化は確認されないが、HFSC 側では界面から数 mm 程度の範囲で密度の低下が認められる。

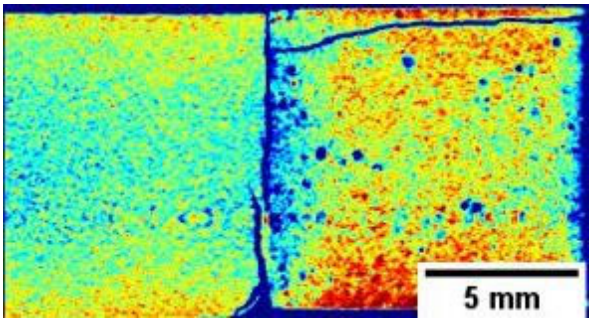


図 4.2-23　HFSC50℃-3Y の半円柱状試料の μ-XCT 画像
（左側がクニゲル V1、右側が HFSC 部。寒色：低 CT 値、暖色：高 CT 値）

(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、HFSC50℃-3Y、HFSC80℃-1.25Y、OPC80℃-0.25Y 及び OPC50℃-1.25Y を対象に、薄片試料の分析を行った。表 4.2-20 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 4.2-20　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℃-3Y、HFSC80℃-1.25Y、OPC80℃-0.25Y 及び OPC50℃-1.25Y の広域分析結果を図 4.2-24、それぞれのクニゲル V1 側の詳細分析結果を図 4.2-25、図 4.2-26、図 4.2-27 及び図 4.2-28 に示す。

HFSC50℃-3Y 及び HFSC80℃-1.25Y については，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ず、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。また、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かった。

OPC80℃-0.25Y 及び OPC50℃-1.25Y に関しては、ベントナイト側では明瞭な変化が確認されず、OPC 側では界面から 1mm 以下の領域で Ca 強度の低下および反射電子像での輝度の低下が確認された。詳細分析では、両試料とも界面以外の領域で顕著な変化が確認されなかったが、ベントナイト - OPC 界面ではモンモリロナイトの空隙およびシリカ鉱物の周辺に C-S-H が生成している産状が確認された。

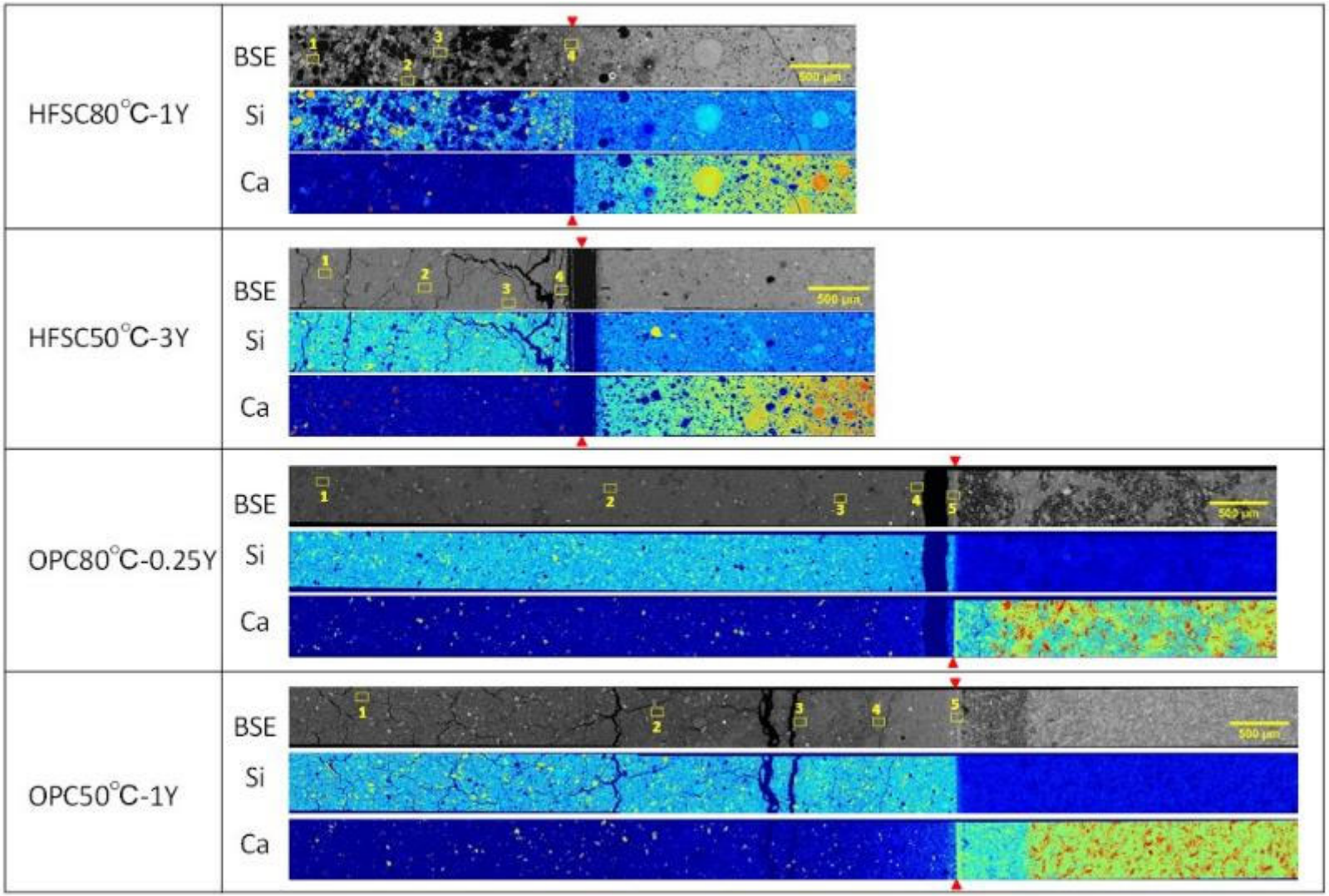


図 4.2-24　BIB-SEM による広域反射電子像及び広域 Ca,Si マッピング画像
（赤三角はベントナイトとセメントの接触界面，黄色四角は詳細観察箇所）

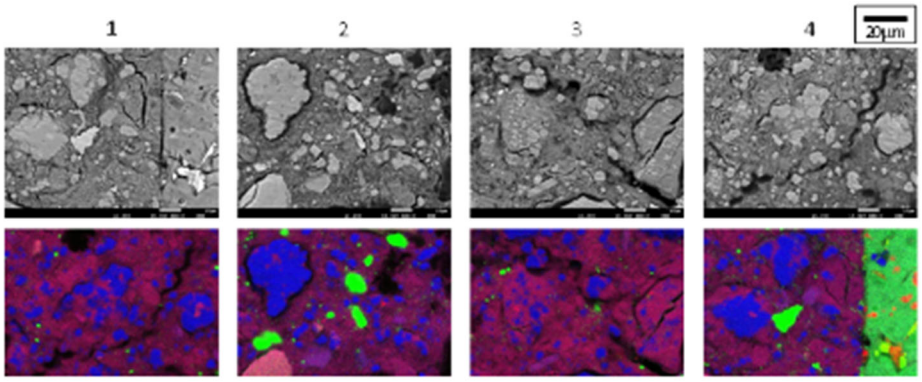


図 4.2-25　BIB-SEM による HFSC80℃-1Y 詳細分析結果
（上段：反射電子像、下段：Al（赤）Ca（緑）Si（青）マッピング像）

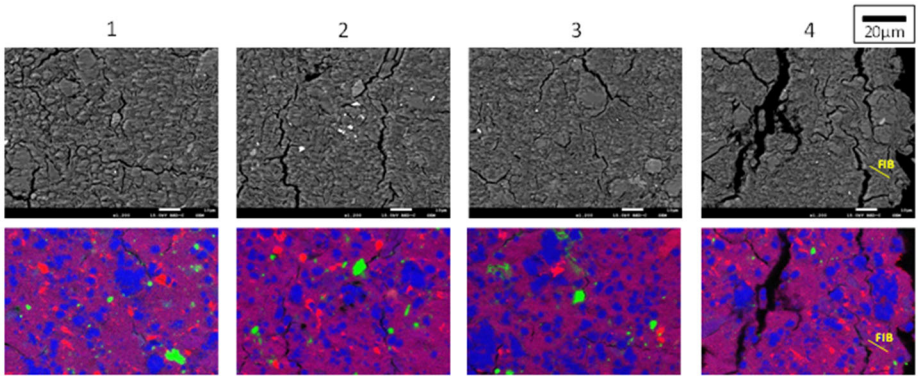


図 4.2-26　BIB-SEM による HFSC50℃-3Y 詳細分析結果
（上段：反射電子像、下段：Al（赤）Ca（緑）Si（青）マッピング像、FIB：TEM 用薄片採取位置）

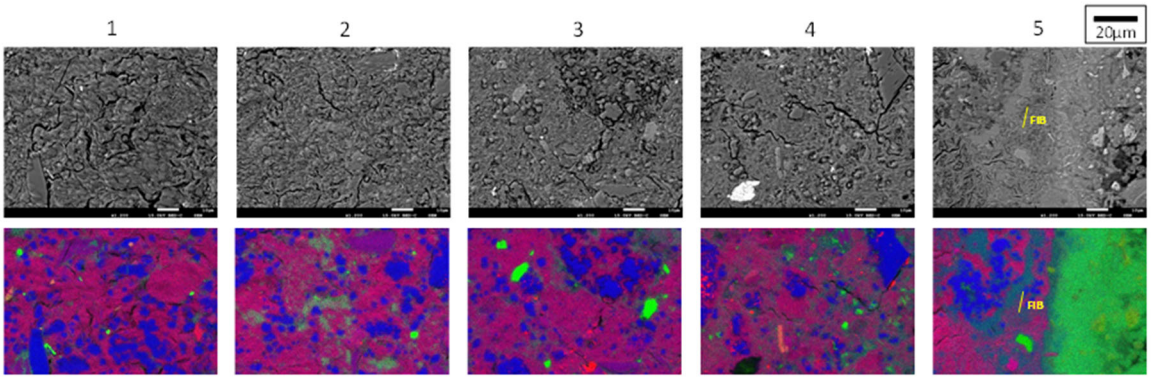


図 4.2-27　BIB-SEM による OPC80℃-0.25Y 詳細分析結果
（上段：反射電子像、下段：Al（赤）Ca（緑）Si（青）マッピング像、FIB：TEM 用薄片採取位置）

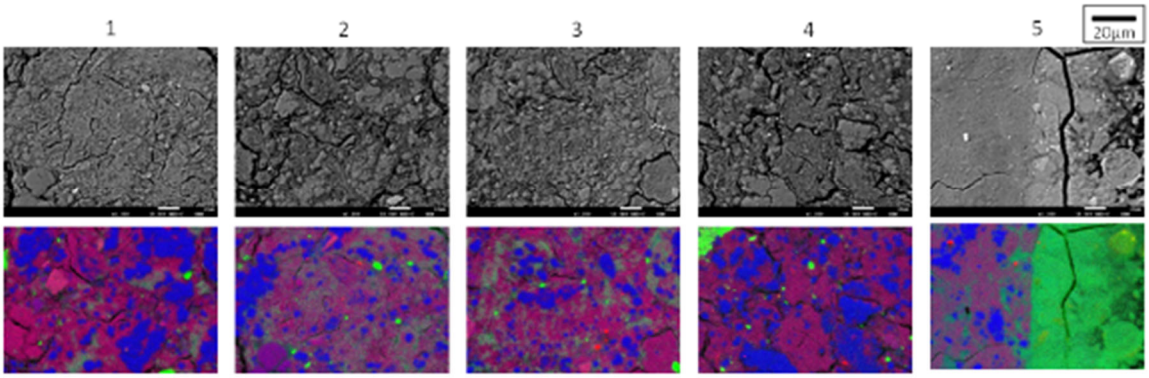


図 4.2-28　BIB-SEM による OPC50℃-1Y 詳細分析結果
（上段：反射電子像、下段：Al（赤）Ca（緑）Si（青）マッピング像）

(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、HFSC50℃-3Y、OPC80℃-0.25Y 及び OPC80℃-1Y の薄片試料から分析用の薄膜切片試料を作製した（HFSC50℃-3Y 及び OPC80℃-0.25Y の採取位置はそれぞれ図 4.2-26 と図 4.2-27 に記載。OPC80℃-1Y に関しては、令和 3 年度の SEM 観察結果をもとに図 4.2-29 の位置で採取。）。表 4.2-21 に作製条件を示す。

表 4.2-21　薄膜切片試料作製条件

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℃

(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）を用いた元素分析の後、電子回折法（Eelectron Diffraction：ED）を用いた結晶構造分析を行った。分析条件を表 4.2-22 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クライオホルダーを用いて取得した。

表 4.2-22　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 日本電子株式会社製 NEOARM（ARM200F）
加速電圧	200 kV
取得データ	明視野像，電子回折像、元素分析（JEM-2100F で取得） 元素マッピング分析（NEOARM で取得）

(iii) 分析結果

HFSC50℃-3Y、OPC80℃-0.25Y 及び OPC80℃-1Y 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 4.2-30、図 4.2-31 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を記載した。

HFSC50℃-3Y では、鉱物としてモンモリロナイト、シリカ鉱物及び方解石が認められるが、C-S-H 等の二次鉱物は確認されなかった。

OPC80℃-0.25Y 及び OPC80℃-1Y については、鉱物としてモンモリロナイトおよびシリカ鉱物に加え、空隙を充てんするような産状の Ca および Si を含む鉱物相(C-S-H)が認められた。両試料とも C-S-H はシリカ鉱物の周辺に生成していることから、OPC 中のポルトランダイトとベントナイト中のシリカ鉱物のそれぞれの溶解により供給された Ca と Si が反応し, C-S-H が生成したと推察される。

層状構造が確認された鉱物を対象とした電子回折では、OPC80℃-1Y では d_{001} が 10Å程度のモンモリロナイトに相当する結果が得られたが、OPC80℃-0.25Y ではモンモリロナイトに相当する回折パターンは取得されなかった。この物質は Al, Si および Ca に富んでいたことから、モンモリロナイトが分析過程で非晶質化した可能性が考えられる。また、OPC80℃-1Y ではモンモリロナイトの層構造の沿った産状で方解石が確認されており、OPC から供給された Ca が方解石として沈殿した可能性が考えられる。

令和 3 年度までの分析では電子線による試料ダメージ（非晶質化）を低減するため、電子回折像を取得した後に EDS による元素マッピング像を取得する手順で分析を進めた。各鉱物が HAADF 像等で明瞭に区別でき，分布をある程度把握できる場合はこの手順で良いが、図 4.2-31 のように、各鉱物の境界が不明瞭となる場合は電子回折像を取得する位置を適切に選定することが難しいという問題があった。このため令和 4 年度の分析では、電子線による試料ダメージを低減できるクライオホルダーを用いて EDS 分析を行い、取得した化学組成の情報をもとに各鉱物の分布を把握し、電子回折像を取得する位置を適切に選定することができた。しかしながら OPC80℃-0.25Y では、電子線照射によりモンモリロナイト状組織の非晶質化が生じ、回折像を取得することができなかった。今後は電子線照射による試料ダメージを低減するために、クライオホルダーを用いて電子回折を行うことにより、界面で生じる変質現象に関してより詳細なデータを取得することが可能になると考えられる。

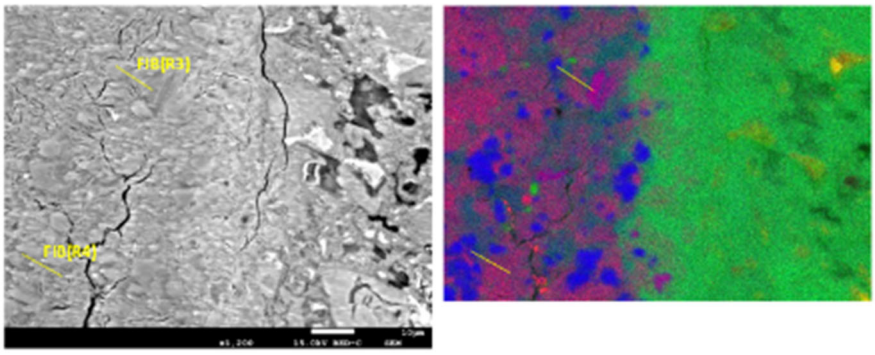


図 4.2-29　OPC80℃-1Y における FIB の採取位置(左：反射電子像、右：Al（赤）Ca（緑）Si（青）マッピング像)

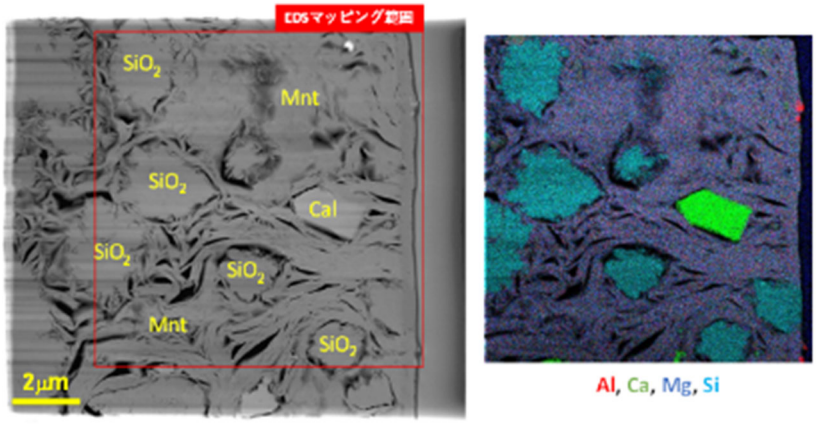


図 4.2-30　HFSC50℃-3Y 箇所 4 の TEM 分析結果（左：DF 像、右：元素マッピング）（凡例は SiO_2：シリカ鉱物、Cal：方解石、Mnt：モンモリロナイト）

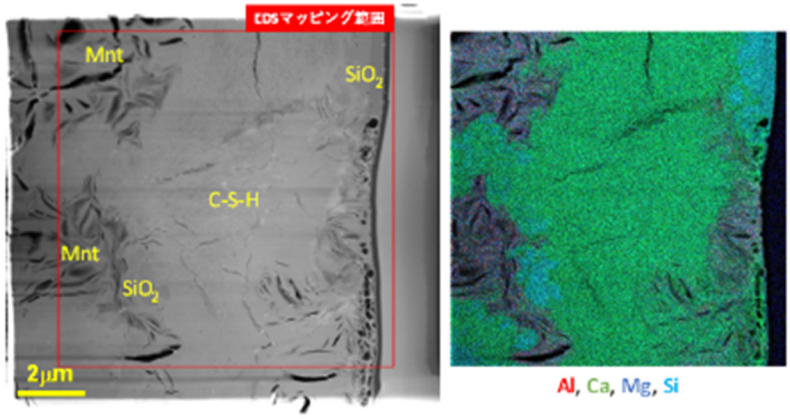


図 4.2-31　OPC80℃-0.25Y 箇所 5 の TEM 分析結果（左：DF 像、右：元素マッピング）（凡例は SiO_2：シリカ鉱物、Cal：方解石、Mnt：モンモリロナイト）

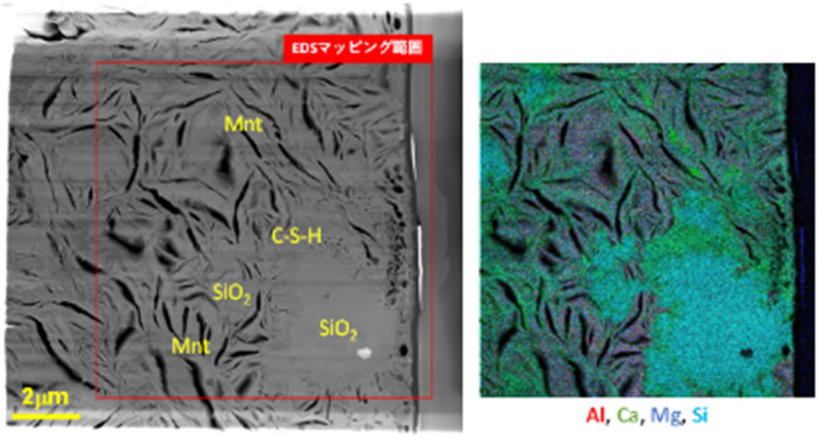


図 4.2-32　OPC80℃-1Y の TEM 分析結果（左：DF 像、右：元素マッピング）（凡例は SiO_2：シリカ鉱物、Cal：方解石、Mnt：モンモリロナイト）

(e) 粉末 X 線回折（XRD）分析

(i) 分析条件

HFSC50℃-3Y の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 4.2-23 に示す。

表 4.2-23　粉末 XRD の分析条件

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（θ-2θ 測定）	
測定条件	X 線源	Cu-K_α(λ=1.54Å)
	管電圧/管電流（出力）	45kV／40mA
	可変式スリット	照射幅 15 ㎜
	ステップ	0.017°
	スキャン速度	1°/min
	スキャン範囲（2θ）	2θ = 5°～70°
	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)	

(ii) 分析結果

モンモリロナイト、石英、C-S-H 及び方解石のピーク位置近傍の測定結果を図 4.2-33 に示す。HFSC50℃-3Y では、ベントナイト相の健全部と界面部で鉱物組成等の違いは認められなかった。

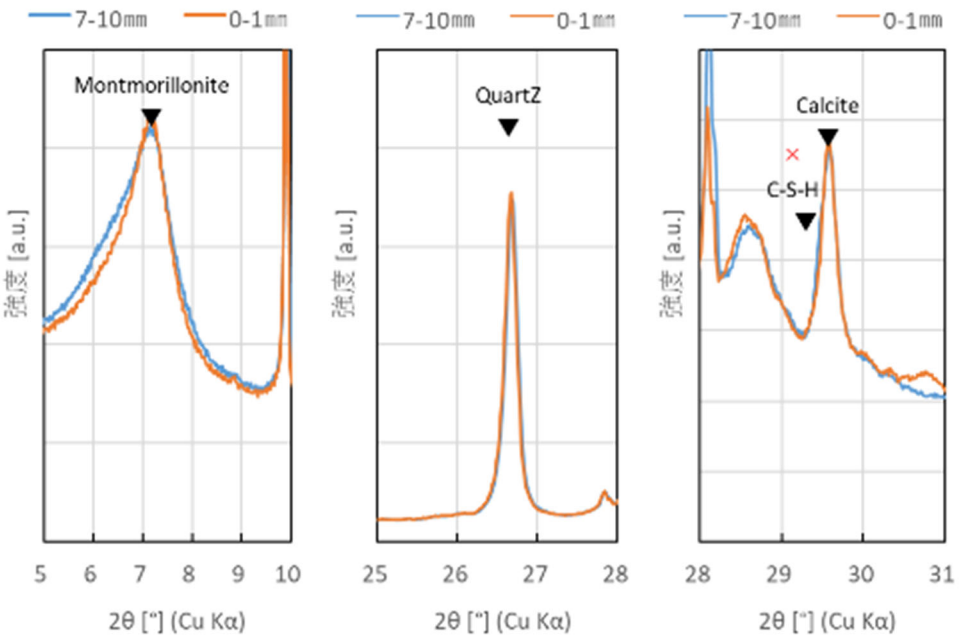


図 4.2-33　HFSC50℃-3Y の粉末 XRD 分析結果（代表的鉱物部拡大）

(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。表 4.2-24 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 4.2-25 及び図 4.2-34 に示す。図 4.2-34 には、参考として Na 型、K 型及び Ca 型の分析結果（Sato et al.，1992）およびクニゲル V1 の分析結果（令和 3 年度に測定）を示した。

各相対湿度において、d_{001} 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が示唆される。また、相対湿度による d_{001} の変化は試験前試料であるクニゲル V1 と同様であり、顕著な層間陽イオン組成の変化は生じていなかったと推察される。

表 4.2-24　相対湿度制御下での XRD 分析条件

測定試料	粉末試料	
測定装置	リガク製 RINT2000	
測定方法	集中法（θ-2θ 測定）	
測定条件	X 線源	Cu-Kα(λ=1.54Å)
	管電圧/管電流（出力）	30kV／20mA
	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（2θ）	2θ = 2°～40°
	相対湿度発生装置	精密湿度供給装置（神栄）

表 4.2-25　相対湿度制御下での XRD 分析結果から求めた d_{001} 値

試料名		各 RH（%）における d 001（Å）				
		0	20	40	60	80
HFSC50 ℃ - 3Y	0-1 ㎜	10.0	10.2	12.2	13.3	14.3
	7-10 ㎜	10.0	10.2	12.0	13.1	14.5
ブランク試料	クニゲル V1 (R3)	9.9	10.3	12.2	13.0	15.2

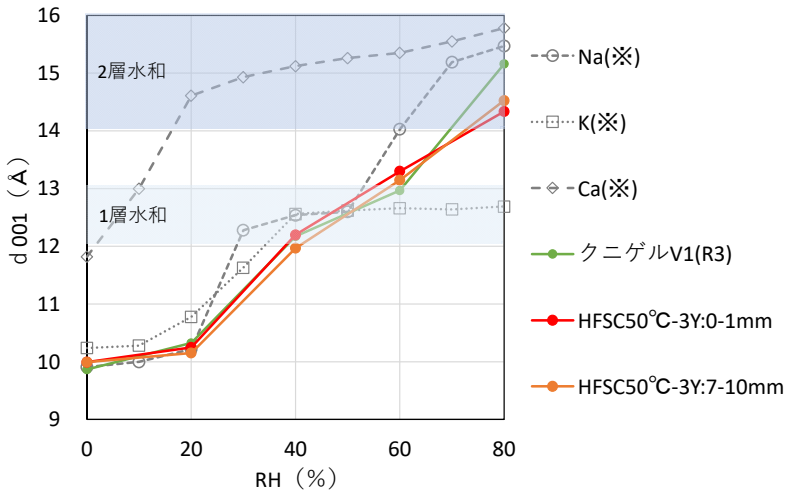


図 4.2-34　相対湿度に対する d_{001} 値の変化(※は Sato et al.,1992 を参照)

(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。分析条件および結果について、表 4.2-26、表 4.2-27 及び表 4.2-28 に示す。

HFSC50℃-3Y の希塩酸溶解成分から求めた化学組成は、界面からの距離に関係なく未変質試料のクニゲルＶ１と同等の成分量を示し、未変質試料に近い状態であると推察される。この傾向は顕微鏡観察においてベントナイト側界面で顕著な鉱物学的変質が確認されなかったことと整合的である。

表 4.2-26　湿式化学分析（WCA）の条件

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 4.2-27　希塩酸溶解成分から求めた化学組成

試料名		化学組成(%)									
		CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	不溶残分	ig-loss
クニゲルV1(2021)		1.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	2.1	0.2	84.8	10.6
HFSC 接触試料 50℃-3y	0-1mm	2.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	1.8	0.3	83.8	10.7
	7-10mm	2.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.4	1.8	0.3	84.8	9.8

表 4.2-28　鉱物の溶解量と C-S-H の生成量

試料名		可溶化した鉱物の溶解量(%)		未変質試料との溶解量の差分
		モンモリロナイト	石英または玉髄	C-S-H の生成量(%)※
HFSC 接触試料 50℃-3y	0-1mm	0.6	-	1.0
	7-10mm	0.4	-	0.8

—：仮定計算でマイナスの値を示した。
※：C-S-H の H_2O 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。

(h) 浸出陽イオン量(LC)分析

(i) 分析方法

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、SFSA（Steel founder's society of America）改良法（佐治ほか、2005）により、浸出陽イオン量を分析した。分析は各箇所について 1 回実施した。分析条件を表 4.2-29 に示す。

表 4.2-29　浸出陽イオン量の分析条件

測定試料	粉末試料
測定装置	Agilent Technologies 社製　ICP 発光分光分析装置（７２０）
測定方法	内部標準法
溶液の作成方法	SFSA 改良法（参考文献：佐治ほか，2005）

(ii) 分析結果

浸出陽イオン量の分析結果を表 4.2-30 に示す。なお、参考としてクニゲル V1 の浸出陽イオン分析結果(小峯ら、2009)を示した。

浸出陽イオン組成は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が示唆される。一方でクニゲル V1 と比較すると Ca^{2+}の割合が高い傾向が確認されており、試験中に Ca 型化が生じたと考えられる。

表 4.2-30　浸出陽イオン分析結果

		LC(meq/100g)				
		Na+	K+	Mg2+	Ca2+	Total
Kunigel V1		57.3	3	1.6	35.2	97.1
HFSC-50-3Y	7-10mm	42.7	2.4	3.1	59.1	107.3
	0-1mm	28.2	3.4	2.1	65.6	99.3

3) 固相分析結果のまとめ

固相分析結果を以下に整理する。

① HFSC50℃-3Y

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。浸出陽イオン量の分析結果より、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示唆される。また、HFSC に関しては、界面近傍で Ca の溶脱および密度の低下が確認された。

② OPC 試料

OPC80℃-0.25Y、OPC50℃-1.25Y および OPC80℃-1Y の顕微鏡観察により、ベントナイト側界面部で C-S-H が空隙を充填するように生成している産状が確認された。

分析手法の適用性

・ μ-XRF

異なるビーム径を用いた測定により、健全部から界面部にかけて詳細かつ広範囲の元素分布及び透過 X 線強度分布データを取得することができた。また、透過 X 線強度から密度を推定する手法に関しては、令和 2 年度とは異なるビーム径で検討を行った結果、同様の傾向が確認されたが、その定量的な評価には不確実性があることが示唆された。

・ TEM

クライオホルダーを用いて EDS 分析を行うことにより、元素マッピング取得時の試料ダメージを軽減し、化学組成データをもとに電子回折像の取得を行うことが可能となった。一方で OPC80℃-0.25Y では、モンモリロナイト状の鉱物で電子回折像が取得できないなど、電子線照射時の試料ダメージの影響が確認されており、電子回折取得時にもクライオホルダーを適用して測定を行う必要性が確認された。

(2) 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）。(1)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 3 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)の更新、最小グリッド幅の設定の見直し、二次鉱物の設定見直し等を行い、定性的には概ね実験結果を再現できるようになった。令和 4 年度はモデルの高温環境への適用における今後の課題を整理することを目的とした。

2) 再現対象である接触試験の結果と文献情報の比較

令和 3 年度までに実施した解析では、接触試験結果と比較して、C-S-H ゲルの沈殿が過大評価、エトリンガイト、モノサルフェートの溶解が過小評価となっている。この相違を解消する前の段階として、試験結果自体の一般性を、他の文献との比較から検討した。平成 31 年度本事業でまとめたように、セメントとベントナイトを実際に接触させた変質試験は少なく、特に HFSC については皆無であった。しかしその後、高温環境ではないものの、スイス Mont Terri 地下研究所の CI(Cement-Clay Interaction)試験の一環として低 pH セメントとベントナイトの接触試験の結果が報告されているほか、浸漬試験等も本事業の接触試験と部分的には比較可能であると考えられる。ここでは表 4.2-31 に示した論文を比較に用いた。

表 4.2-31 本事業の接触試験と比較可能な文献

著者	概要
久保ら(1998)	50-80℃でベントナイト(クニピア F) のアルカリ溶液浸漬試験。
Glasser et al. (1999)	25-85℃で OPC を養生。
Cuevas et al. (2006)	25-200℃でベントナイト(FEBEX)のアルカリ溶液浸漬試験、及び、25-120℃で OPC/FEBEX 接触試験体のアルカリ溶液通水試験（OPC 側から）。
Bach et al. (2012)	20-80℃で HFSC に類似した組成(OPC：SF：FA＝37.5：32.5：30, L/S=0.55)の低アルカリセメントを養生。
Yokoyama et al. (2021)	スイス Mont Terri 地下研究所の CI(Cement-Clay Interaction)試験(15℃)の一環で OPC/ベントナイト(MX80)界面と低アルカリセメント/MX80 の界面を分析

本事業の接触試験の結果と反応－物質輸送連成モデルによる解析の整合性、および観察結果と文献の比較をまとめたものを表 4.2-32 及び表 4.2-33 に示す。

表 4.2-32 OPC/ベントナイト体系(80℃1 年)の接触試験結果と解析結果、および文献情報の比較

観察結果要点	解析との整合性	観察結果と文献の比較
界面部で C-S-H ゲルが生成し、間隙率低下	現象としては整合。ただし間隙率の低下が過大評価。	Cuevas et al. 2006 の OPC/FEBEX 接触試験体の NaOH 溶液通水試験では、120℃では界面が C-S-H ゲルで閉塞するが、60℃では閉塞しない。

ベントナイト側でシリカ鉱物溶解	整合。	高温の接触試験での観察例は無い。 Cuevas et al. 2006 の FEBEX の NaOH 溶液浸漬試験では、高温ほど石英が減少。 Yokoyama et al. 2021 の OPC/MX80 界面の分析では OPC に近いほど MX80 のクリストバライトが減少。
ベントナイト側で C-S-H 以外の二次鉱物の生成は認められない	整合。	Cuevas et al. 2006 の OPC/FEBEX 接触試験体の NaOH 溶液通水試験では、120℃ではゼオライトが沈殿するが、90℃以下では C-S-H ゲルのみ。
OPC 側で、界面付近でも 10mm の場所でもモノサルフェートは見られない	OPC 側のモノサルフェートが残存。	Glasser et al. 1999 の OPC 養生試験では、25℃ではエトリンガイトやモノサルフェートが観察されるが、85℃ではどちらも観察されない。

表 4.2-33 HFSC/ベントナイト体系(50℃2 年)の接触試験結果と解析結果、および文献情報の比較

観察結果概要	解析との整合性	観察結果と比較可能な文献
ベントナイト側の鉱物組成の変化、間隙率の減少はみられない。ただし、健全部、界面部ともCa型化している可能性がある。	整合。	高温の接触試験での観察例はなし。 久保ら(1998)のベントナイト浸漬試験では、50℃の場合、pH 11.5 までなら Ca 型化以外の変質は見られず、二次鉱物も沈殿しない。 Yokoyama et al.(2021)の低アルカリセメント/MX80 界面の分析では、OPC と同様に界面に近づくほどクリストバライトが減少。
HFSC側で、界面から1mm付近まで間隙率増大。同時に減少しているのはSとCa。	HFSC 側で、界面付近で間隙率が増大すること、同時に S と Ca が減少することは整合。ただし、間隙率増加が過小評価。また、Si や Al も同時に減少していることは不整合。	高温の接触試験での観察例はなし。 Yokoyama et al. 2021 の低アルカリセメント/MX80 界面の分析では、界面セメント側で Si と Ca が減少、S が増加。
HFSC 側で、界面から 10mm の場所でもエトリンガイトは見られない。	HFSC 側で界面から 4mm まではエトリンガイトが消失するが、それより離れた場所では残存。	Bach et al. 2012 の低アルカリセメント養生試験では、20℃ではエトリンガイトが観察されるが、50℃、80℃では明瞭には観察されない。その時液相 S 濃度は本事業の HFSC 浸漬試験と同程度。

表 4.2-32 及び表 4.2-33 にまとめたように、本事業の接触試験は他の文献と大きく矛盾する点

はないため、試験結果とモデル解析結果で整合しない点については、モデルの課題と考えられる。ただし、HFSC 体系では、セメント側の XRD で 0-1mm と 7-10mm で明確な違いが見られないが、蛍光 X 線分析では界面付近で S の減少が見られる。これはエトリンガイトとモノサルフェート以外の S 含有鉱物の増減があることを示唆している。そのような鉱物の存在が考慮されていない現在のモデルでは、高温におけるセメント固相への S 残存量の過大評価→セメント浸出水 pH の過大評価→モンモリロナイト溶解の過大評価、が起こっている可能性がある。この過大評価の安全性評価における重要性は今後検討する必要がある。

3) 熱力学データと速度論データの不確実性の影響

上記の観察結果との比較から、現在のモデルは C-S-H ゲル、エトリンガイト、モノサルフェートの沈殿を過大評価（溶解を過小評価）していると考えられる。そこで、これらの鉱物の溶解/沈殿反応の溶解度定数(Ksp)と反応速度定数の不確実性が解析にどの程度影響するかを感度解析によって把握するため、表 4.2-34 に示した 6 ケースの解析を行った。ケース 1、2、3 は表 4.2-17 の HFSC-3cm-2 の試験を、ケース 4、5、6 は OPC-3cm-3 の試験を模擬したものである。ケース 1、4 は基準ケースとした。ケース 2、4 については、Ksp を増大させて溶解が起こりやすくした。これらのケースでは熱力学データベース（令和 2 年度版 JAEA 熱力学データベース）に記載されている Ksp の不確実性の範囲内での最大値を設定した。ケース 3、6 については、反応速度を増大させて溶解速度を早くした。C-S-H ゲルの反応速度定数は、これまでは Trapote-Barreira et al. (2014)の経験式から設定していたが、この経験式には誤差が伴っている(反応速度定数(mol m^{-2} s^{-1})の常用対数の 2σ が 1.1)ため、この誤差の範囲内で大きな定数を設定した。C-S-H ゲルの反応速度は 25℃から 45℃ではほとんど変化しないという報告があるため(Marty 2012)、高温での反応速度定数は変更しなかった。エトリンガイト、モノサルフェートについては反応速度の情報が少なく、これまで暫定的に C/S 比 1.0 の C-S-H ゲルと同等の値が与えられていた。ここではそれらの鉱物の高温でのより現実的な反応速度定数を、Ghorab and Kishar (1985)によるエトリンガイトの高温における溶解試験結果に基づいて設定した。Ghorab and Kishar (1985)はエトリンガイトの溶解試験を 30℃、60℃、100℃で行っているが、60℃では試験終了後までエトリンガイトが残存し、100℃では開始後 1 日でモノサルフェートに変化したうえで溶解が進行することが観察されているため、60℃での試験結果からエトリンガイトの溶解速度定数を、100℃での試験結果からモノサルフェートの溶解速度定数を算出し、それらをケース 3、6 の反応速度定数として用いた。算出された溶解速度定数はエトリンガイトでこれまでの設定の $10^{1.1}$ 倍、モノサルフェートでは $10^{1.9}$ 倍であった。

表 4.2-34　接触試験体系の解析ケース

ケース No.	セメント種類	Log Ksp	Log k (k は溶解/沈殿反応速度定数, mol/m²/s)
1	HFSC	基準(R3 年度解析と同様)	基準
2		大(溶解しやすい) C-S-H ゲル：+0.5 AFt：+0.23 AFm：+0.39	基準
3		基準	大(反応早い) C-S-H ゲル：+1.1 AFt：+1.1 AFm：+1.9
4	OPC	基準	基準
5		大	基準
6		基準	大

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 4.2-35 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。ただし、3 年間の試験では分析のための接触液採取(1 回につき、液の 3/25 が初期接触液で交換される)の影響が大きくなることを考慮し、保水槽に初期接触液と同組成の定濃度境界を設定した。緩衝材、セメントの厚さは 30 mm とした。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、令和 3 年度は HFSC 間隙水と同じ組成としていたが、本年度は実際に使用している模擬平衡水の実測値を用いた。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。保水槽は 1 グリッドとした。

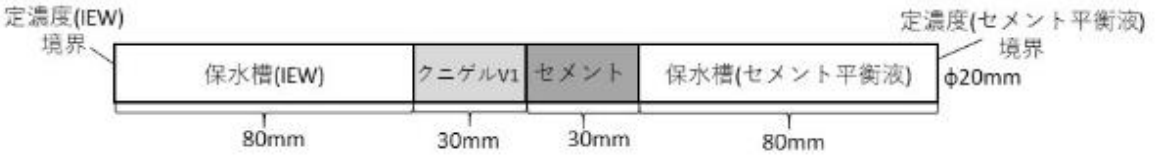


図 4.2-35　解析体系

(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 3 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 3 年度と同じ設定とした。詳細については Appendix III に示す。

② 解析結果

表 4.2-22 に示した解析ケースのうち、HFSC 条件での基本ケースであるケース 1 と、それと最も異なっていたケース 2 の固相変化を図 4.2-36 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 1 は、令和 3 年度に実施した同体系の解析に定濃度境界を加えたうえで解析期間を 3 年に伸ばしたものであるが、結果はほとんど変わらなかった。昇温 3 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。モンモリロナイトの Ca 型化、HFSC 側での Ca 減少と間隙増加は後述する観察結果と定性的には一致するが、解析では間隙増加が過小評価されていることも令和 3 年度の解析と同様である。ケース 2 でも全体的な傾向はケース 1 と変わらなかったが、界面付近 HFSC 側の間隙の増加がわずかにケース 1 より大きく、観察結果に近づいた。エトリンガイトはどのケースでも界面から 8mm の部分では残存しており、観察結果には近づかなかった。

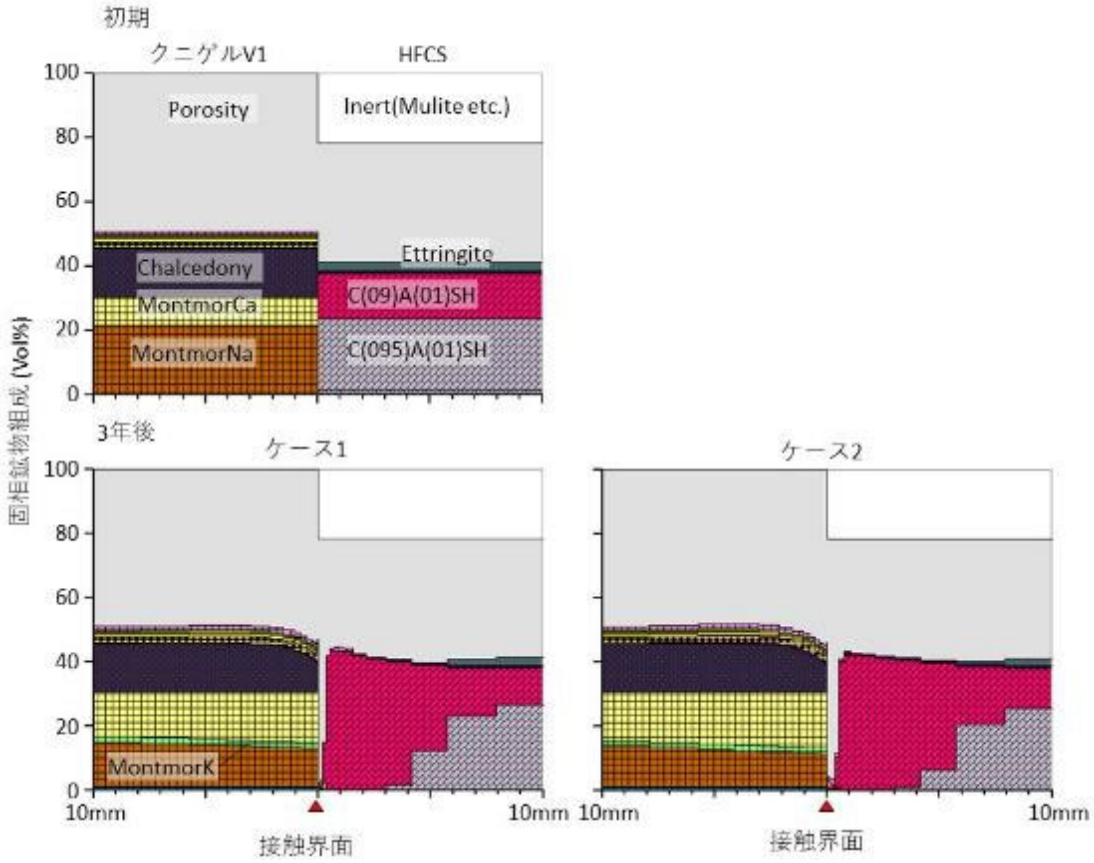


図 4.2-36　ケース 1 及び 2 における鉱物組成の変化
（MontmorCa、MontmorNa、MontmorK はそれぞれカルシウム型、ナトリウム型、カリウム型モンモリロナイトを示す。）

OPC 条件についても、基本ケースであるケース 4 の結果と、最もそれと異なっていたケース 5 の結果を図 4.2-37 に示す。ケース 4 は、令和 3 年度に実施した同体系の解析に定濃度境界を加えたものであるが、やはり結果はほとんど変わらなかった。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 1 mm の範囲で Ca/Si = 0.9、1.25 の C-S-H ゲルが沈殿し、100μm 付近では間隙率が 10%以下まで減少していた。OPC 側では界面から 1mm の範囲でポルトランダイトがほぼ消失し、同じ領域に Ca/Si = 1.35、1.45、1.55 の C-S-H ゲルが沈殿した。クニゲル V1 側でのモンモリロナイト K 型化、C-S-H ゲル沈殿、カルセドニー溶出、OPC 側でのポルトランダイト溶出は観察結果と一致する。令和 3 年度解析と同様に、界面付近での C-S-H ゲルの沈殿は過大評価、モノサルフェートの溶解は過小評価となっている。ケース 5 では、OPC 側のモノサルフェートの量が減少した点は観察結果に近づいたが、クニゲル V1 側で C-S-H ゲルの沈殿が見られなくなったこと、OPC 側のポルトランダイト溶出領域が狭まったことは、観察結果との相違が広がった。

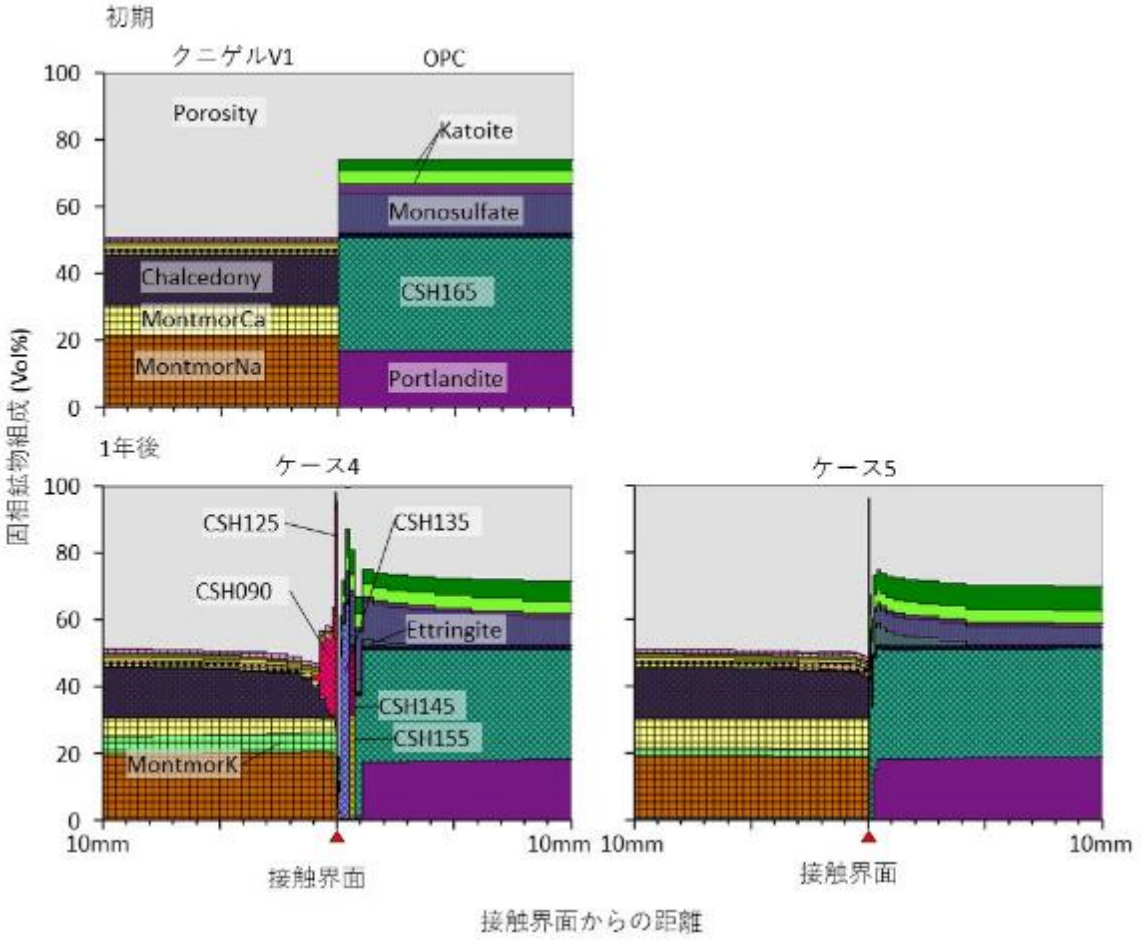


図 4.2-37　ケース 4 及び 5 における鉱物組成の変化

図 4.2-38 は試験期間(ケース 1、3 年；ケース 4、1 年)終了後の界面付近 10mm の領域における固相のカルシウム、ケイ素、硫黄の量及び間隙率の分布に着目したものである。ケース 1 ではクニゲル V1 側の間隙率と Ca、S 量は空間的変化がほとんど見られないが、Si はわずかに減少し

ている。HFSC 側では Ca、Si、S 量の減少と間隙の増加がみられる。Ca、S 量と間隙の分布は観察結果と整合している一方で、Si 量については観察ではクニゲル V1 領域と HFSC 領域ともに減少が見られないことから、Si 相の溶解を過大評価していることが示唆される。また、S 相が界面から離れた領域で残存することは観察と一致するものの、残存する鉱物はエトリンガイトと予測されており、これは粉末 XRD 分析の結果とは異なる。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、Si 量の増加、OPC 側では界面から 1mm で間隙の増加と Ca の減少が見られ、これらは観察結果と一致する。ただし、解析では OPC 側の界面から 100μm の領域で著しく間隙率が増加し、その両側の領域では逆に C-S-H ゲルの沈殿によって間隙率が非常に小さくなる結果となっており、これは観察では見られない。また、解析では OPC 側界面で S 相が増加しているが、これも観察とは異なっている。

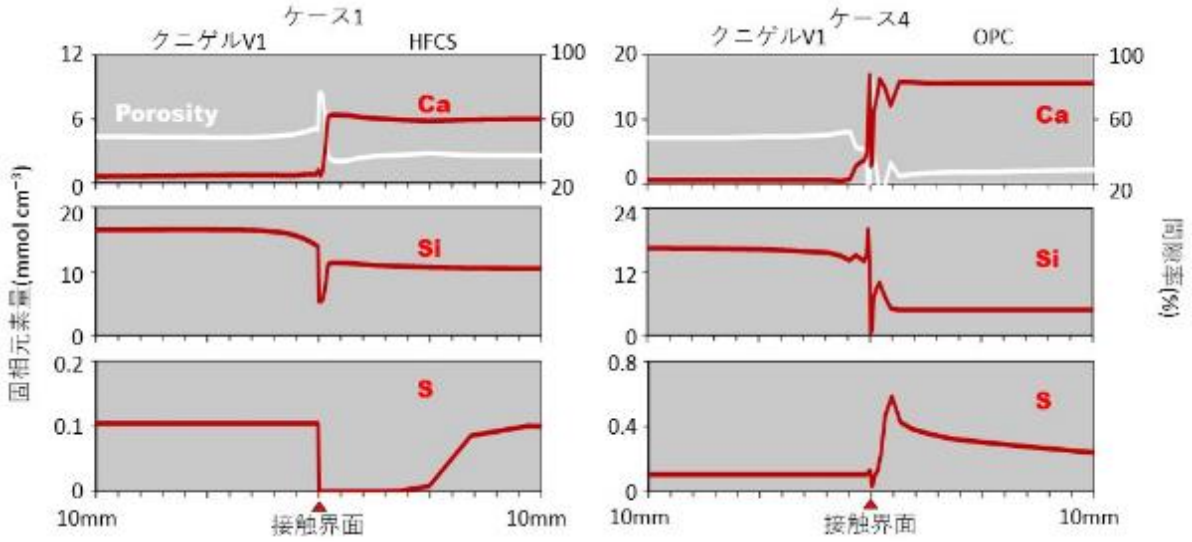


図 4.2-38　試験期間終了後の接触界面付近における固相中 Ca、Si、S 量及び間隙率の分布

図 4.2-39、図 4.2-40 に、ケース 1 及び 2、4 及び 5 におけるクニゲル V1 側接触液の化学組成の時間変化を、実測値と共に示す。ケース 1 と 2 には大きな違いはなく、どちらも pH と Na 濃度は実測値の変動をおおむね再現していた。Si、Ca、S については過大評価となっており、沈殿、吸着の過小評価もしくは溶解、拡散の過大評価が示唆される。ケース 4 と 5 にも大きな違いはなく、どちらも pH、Na、Si については過小評価、Ca、S については過大評価となっていた。

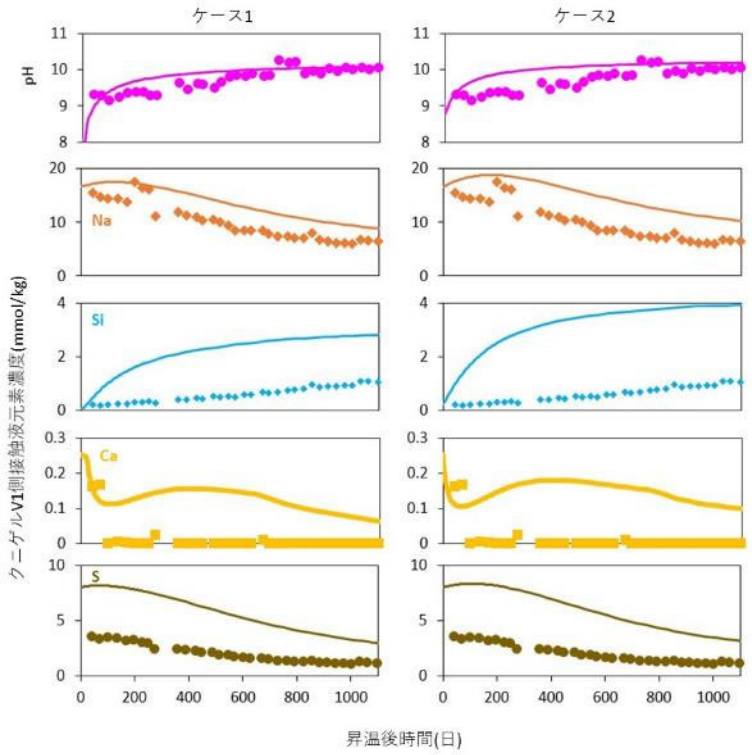


図 4.2-39　ケース 1 及び 2 におけるクニゲル V1 側接触液組成の時間変化

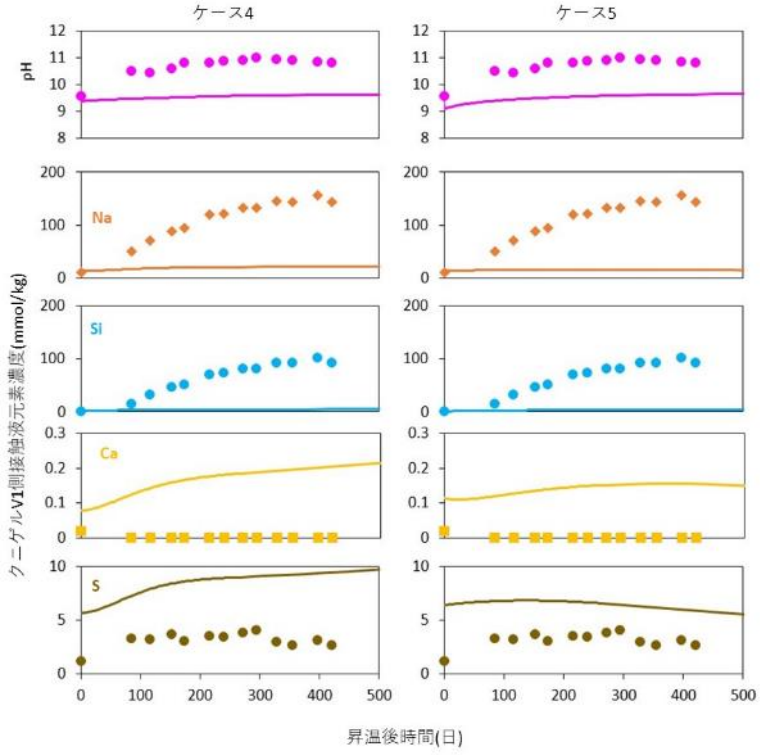


図 4.2-40　ケース 4 及び 5 におけるクニゲル V1 側接触液組成の時間変化

4) 従来モデルとの比較と今後の課題

平成 31 年度から令和 4 年度にかけて、接触試験の結果を用いて、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高度化を行ってきた。主な改良点は、ゼオライト沈殿の制限、C-A-S-H ゲルの導入、C-(A-)S-H ゲルへのアルカリ吸着を表面錯体による表現から分配係数による表現へ更新、最小グリッド幅の適正化(1mm→50μm)である。ケース 7 として、これらの改良を行う前の平成 31 年度のモデルで HFSC 3cm 50℃ イオン交換水の体系の解析を行った。ケース 7 とケース 1 の結果の比較を図 4.2-41、図 4.2-42 に示す。ケース 7 では、ゼオライト類が沈殿する、ベントナイト側モンモリロナイトが Ca 型化しない、界面付近で HFSC の間隙増加が起こらない、という観察結果との相違があった。これまでの改良により、ケース 1 ではそれらの相違は解消され、観察結果をおおむね再現できるようになった。

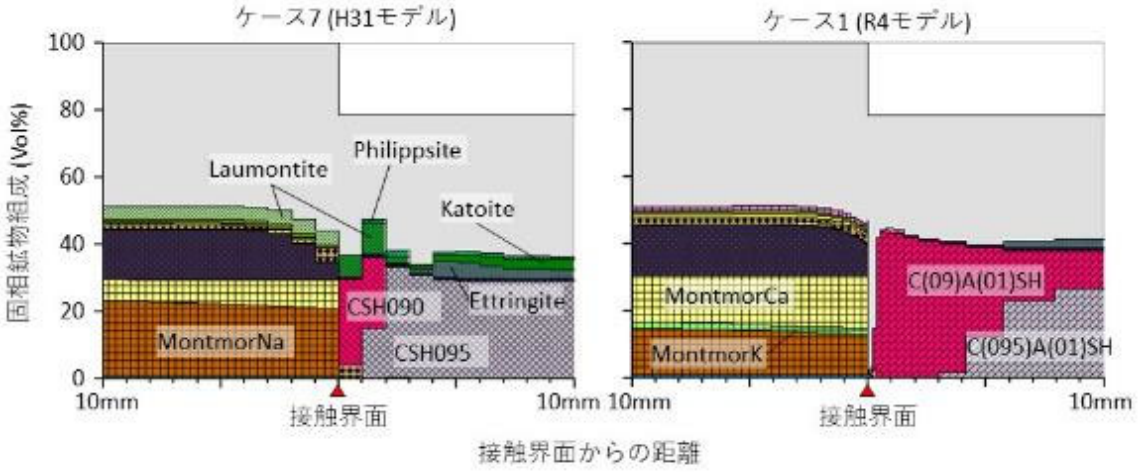


図 4.2-41 平成 31 年度モデルと令和 4 年度モデルの、接触界面近傍の鉱物組成分布の比較
(HFSC 3cm イオン交換水 50℃ 3Y の体系)

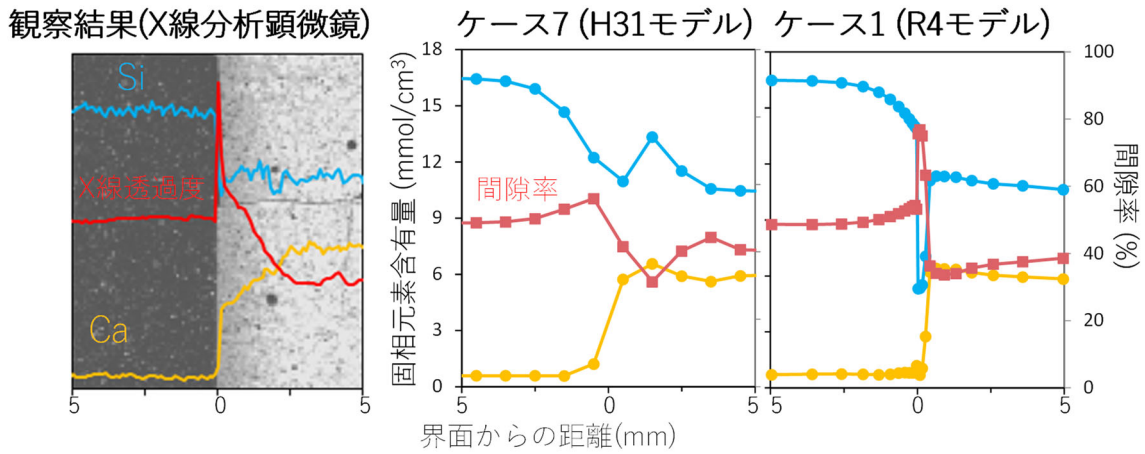


図 4.2-42 接触界面近傍の観察結果とモデル計算値の比較
(HFSC 3cm イオン交換水 50℃ 3Y の体系の、間隙率、固相 Ca、Si 含量を示す)

さらなるモデルの改良を行うにあたっては、想定している鉱物の熱力学データや速度論データの影響はあまり大きくないことが示唆されたことから、沈殿を想定する鉱物の種類、変質したベントナイトにおける拡散係数などの検討が必要になると考えられる。また、より長期的な視点で

はゼオライトの沈殿も起こると考えられ、どの時間スケールからゼオライトの沈殿を想定すべきか検討する必要があると考えられる。

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

普通ポルトランドセメントを用いた場合に処分場環境が高アルカリ環境になることを抑制するために開発している HFSC とベントナイトとの相互作用について、高アルカリ浸出水との相互作用に伴う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知見を反映することや、アルカリ環境下での長期間健全性の根拠として活用することが重要である。

TRU 廃棄物の処分環境における HFSC の浸出水相当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、アルカリ地下水の水質や浸出時の環境条件に加えアルカリとの反応時間も明確でないため、アルカリの条件や溶解－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系の生成物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, 2018a, 2018b）。

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、スメクタイトを溶解させる要因となるアルカリは条件によってはスメクタイト系の二次生成物を生成する要因にもなることが明らかになった。ルソン島ではこのような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、フィリピンパラワン島の試料分析や地球化学計算の結果から、アルカリ変質によりスメクタイト化に進む環境要因やアルカリ環境下での鉱物変遷プロセスを明らかにして、ベントナイトの長期変遷の現象解析モデルへの反映について検討し、アルカリ－ベントナイト相互作用のナチュラルアナログ情報として取りまとめる。

(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向をもつ層厚約 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。また、堆積物中のヒューミンの ^{13}C から推定された過去の水環境の変化から、扇端のトレンチ 6, 7 では海水～汽水環境を経験しているのに対して、扇央の浅部であるトレンチ 2 では現在のアルカリ地下水が支配的な環境であったとみられる（Shimbashi et al., 2022)。

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、これまでに体積年代の異なる 5 か所のトレンチ（トレンチ 2, 3, 5, 6, 7）の試料（表 4.2-35 参照）について分析を実施し、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、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、結晶化が進んだスメクタイトに対して反応時間の短く結晶化が不十分なスメクタイトや FMSH はスメクタイトの組成に対して Ca 過剰の化学組成を示す傾向がある。二次鉱物のスメクタイトの組成については、岩片・鉱物片を置換するスメクタイトは蛇紋石の構造を引き継ぎながら Mg に富み、岩石間を充填する基質のスメクタイトは Fe に富むという 2 つのタイプがみられる。

表 4.2-35　観察試料と分析項目一覧

試料番号	XRD, XRF	SEM, EPMA	TEM	EELS	Remarks
PWT02B-15-C1-002	済	★			トレンチ2底部【2413±82年】。C-S-Hと共生するSmが顕著。
PWT02B-15-C2-1-001	済	★			トレンチ2底部【2413±82年】。C-S-Hと共生するSmが顕著。
PWT02B-15-C2-2-001	済★	済	済★	済	トレンチ2底部【2413±82年】。C-S-Hと共生するSmが顕著。
PWT03-16-C2-001	済	済	済		トレンチ3底部【9721±57年】。年代が古いが、岩片サイズの大きい蛇紋石が残存。C-S-Hと共生するSmがみられる。
PWT05-16-Rh-013	済	済	済		トレンチ5底部【9647±56年】。年代が古く十分Sm化が進行。斑レイ岩の岩脈由来のAlの含有率が比較的高い。
PWT06-17-Rh-002	済	済	済	済	トレンチ6中位。十分Sm化が進行。
PWT06-17-Rh-C06	済	済		済	トレンチ6底部【4008±73年】。年代がそこそこ古く十分Sm化が進行。
PWT07-17-Rh-009	済★	済	済★	済	トレンチ7浅部。十分Sm化が進行。
PWT07-17-Rh-C03	済	済	済	済	トレンチ7底部【3445～4516年】アルカリ環境下でも長期間残っている火山ガラスを含む効果火山灰堆積層。
PWT07-17-Rh-C05	済★	済	済★	済	トレンチ7底部【4516±74年】。降下火山灰堆積物の下位層。年代がそこそこ古く十分Sm化。

※★は今年度の分析を実施する試料

※※【】は堆積物のヒューミンの ^{14}C 年代測定で見積もられた体積年代

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において、スメクタイトの前駆体とみられる FMSH 等アルカリ溶液との反応初期に生成する二次生成物の産状観察に基づき、反応時間の長い試料との比較考察も行いアルカリ変質プロセスを明らかにするために、最もアルカリとの反応時間の短いトレンチ 2（底部試料の堆積年代：2413±73 年）の試料を中心に表 4.2-35 に示す試料を対象として、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）等により組織（性状、共生関係など）や鉱物組成の情報を取得した。また、二次鉱物の化学組成について、これまでに当サイトのトレンチから採取したデータも含め、Fe-Mg-Al 及び Si-(Na+Ca)-(Mg+Fe+Al)の 2 種類の三角ダイアグラムにデータを整理した。

(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

各種顕微鏡による観察・分析にはそれぞれの試料を樹脂包埋し、乾式研磨によって観察面を鏡面にした研磨片および薄片を用いた。なお、膨潤性の粘土鉱物に富む試料の性質上、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、加工中に水、油等の液体に触れさせない完全乾式による作成法（大和田ほか, 2013）によって作成を行った。

試料に含まれる鉱物の産状と鉱物種を確認するため、偏光顕微鏡（Nikon, ECLIPSE LV100N POL）を用いて観察を行った。次に、より詳細な産状および各鉱物の化学組成を調べるために、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察・分析を行った。また、二次鉱物の化学組成の定量のために、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。

二次鉱物の膨潤・収縮挙動を明らかにするために、X 線回折（XRD）による分析を行った。微細組織および各鉱物の化学組成は透過型電子顕微鏡（TEM）よって調べた。さらに、走査透過型電子顕微鏡（STEM）を用いて、元素分布を含め EDS による化学組成分析を実施した。各装置の測定条件を表 4.2-36 から表 4.2-40 示す。

表 4.2-36　SEM 観察および化学組成分析条件

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）

表 4.2-37　EPMA 分析条件

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 4.2-38　XRD 分析条件

項目		詳細
装置名		MiniFlex（Rigaku）
測定条件	ソーラースリット	2.5°
	発散スリット	1/4°
	発散縦スリット	10mm
	受光・散乱スリット	開放
	ターゲット	Co
	電圧、電流	40kV、15mA
	走査範囲	2～40°
	走査速度	2°/min
	試料	定方位

表 4.2-39　TEM 観察条件

項目		詳細
装置名		JEOL、JEM-2010URL
観察・分析条件	加速電圧	200 kV
	画像処理	DigitalMicrograph（Gatan）

表 4.2-40　STEM 観察条件

項目		詳細
装置名		FEI、Titan^3 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 測定時間、積算回数 照射範囲	0.20 eV 10 秒、20 回 50 × 50 nm

2)　二次生成物の鉱物産状及び化学組成

トレンチ 2 の 2 試料（PWT02B-15-C2-1-001、PWT06-17-Rh-C06）について薄片試料を対象に偏光顕微鏡および SEM による観察を行った。偏光顕微鏡像を図 4.2-43 に、SEM の反射電子像を図 4.2-44 に示す。2 試料とも産状は類似しており、主要構成鉱物として、蛇紋石（Serpentine: Srp）や直方輝石（斜方輝石）（Orthopyroxene: Opx）、スピネル（Spinel: Spl）、普通角閃石（Hornblende: Hrb）が含まれている。蛇紋石については淡褐色～淡緑色且つクロスニコルで低い干渉色を示す部分だけでなく、黄褐色～濃褐色且つより高次の干渉色を示す部分を含むことから、蛇紋石の一部がスメクタイトに変質していると考えられる。蛇紋石には特有のメッシュ組織を呈する粒子と全体が一様に蛇紋石になっている粒子の 2 種類が観察されるが、前者はスメクタイト化が粒子全体で進行している一方で、後者は粒子の周囲や粒子内部に存在する亀裂に沿ってスメクタイト化が進行しており、蛇紋石部分も多く残存している様子が見られている。一方、こうした鉱物粒子とは別に、それらの鉱物片の周囲に褐色～濃褐色の細かい基質が広く観察される（図 4.2-43(b)c,d の左側や図 4.2-44a,b など）。図 4.2-44a に示す蛇紋石粒子の周囲に分布する

基質（図 4.2-44b）、粒子内の亀裂に沿って変質した部分（図 4.2-44c の中央）、変質があまり進行していない部分について組成分析を行い、スメクタイト（O＝11）あるいは蛇紋石（O＝7）として構造式を計算すると、それぞれ以下の通りとなる。

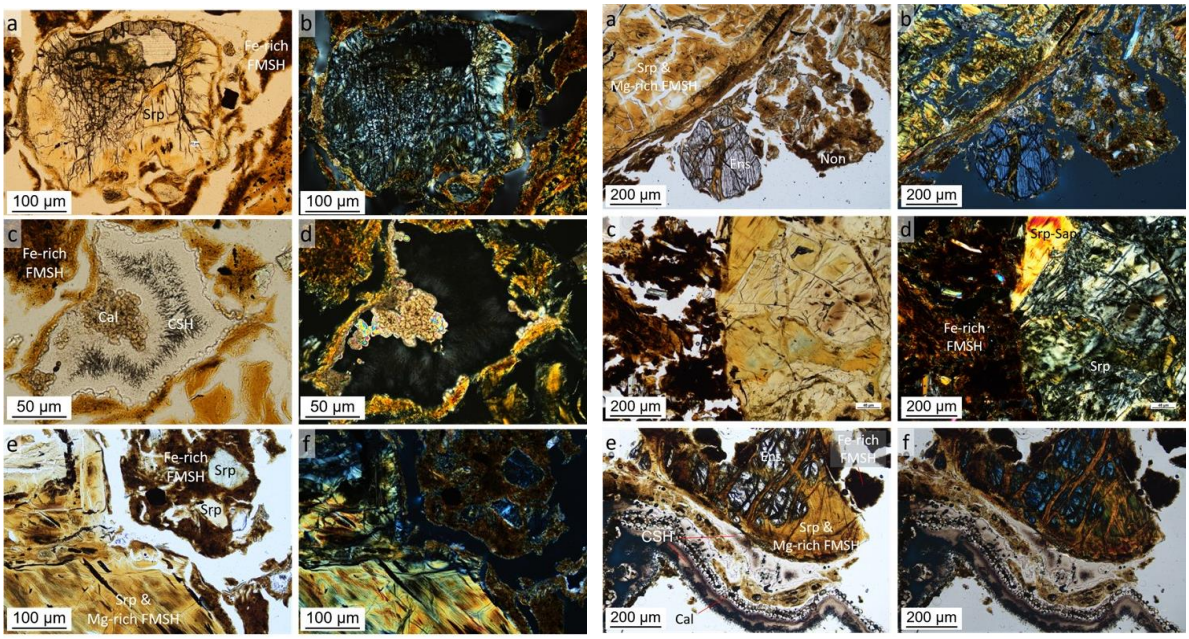
$Ca_{0.36}(Mg_{0.87}Fe^{3+}_{1.46}Cr_{0.02}Ni_{0.06})_{2.41}[Si_{2.98}Al_{0.53}Fe^{3+}_{0.49}]O_{10}(OH)_2$

$Ca_{0.35}(Mg_{1.27}Fe^{3+}_{1.06}Cr_{0.09}Ni_{0.07})_{2.53}[Si_{3.05}Al_{0.21}Fe^{3+}_{0.74}]O_{10}(OH)_2$

$(Mg_{2.11}Fe^{3+}_{0.52}Cr_{0.07})_{2.70}[Si_{1.87}Al_{0.13}]O_5(OH)_4$

このような基質部分に Fe に富むスメクタイトの組成に近い二次鉱物、鉱物片の変質部分に Mg に富むスメクタイトの組成に近い二次鉱物が見られるという産状の特徴は反応時間の長いトレンチ 6 及び 7 で見られる二次鉱物と一致する特徴である。化学組成の特徴としても、トレンチ 7 の浅部で確認されている Ca がやや過剰なスメクタイトに似た組成の二次鉱物と一致している。一方、異なる点としては蛇紋石の変質部分が周囲や亀裂付近のみに留まっている粒子が多く、トレンチ 6 およびトレンチ 7 で見られるものと比べて変質があまり進行していない。

さらに、上記の基質および変質鉱物片よりも頻度は低いものの、針状結晶が多数集合した C-S-H も観察される（図 4.2-43(a)c, d）。C-S-H の針状結晶は外周から内部に向かって放射状に成長している。さらに外周を 20 μm 程度の球状粒子が囲っており、この一部が方解石（Calcite: Cal）となっている。この外周部分は SEM-EDS による分析から有機物に富んでいることが分かり、植物根に沿って C-S-H による置換が起こったものと推測される。



(a) PWT02B-15-C2-1-001　　(b) PWT02B-15-C1-002

図 4.2-43　構成鉱物の偏光顕微鏡像

（左列がオープンニコル、右列がクロスニコルでの観察像。）

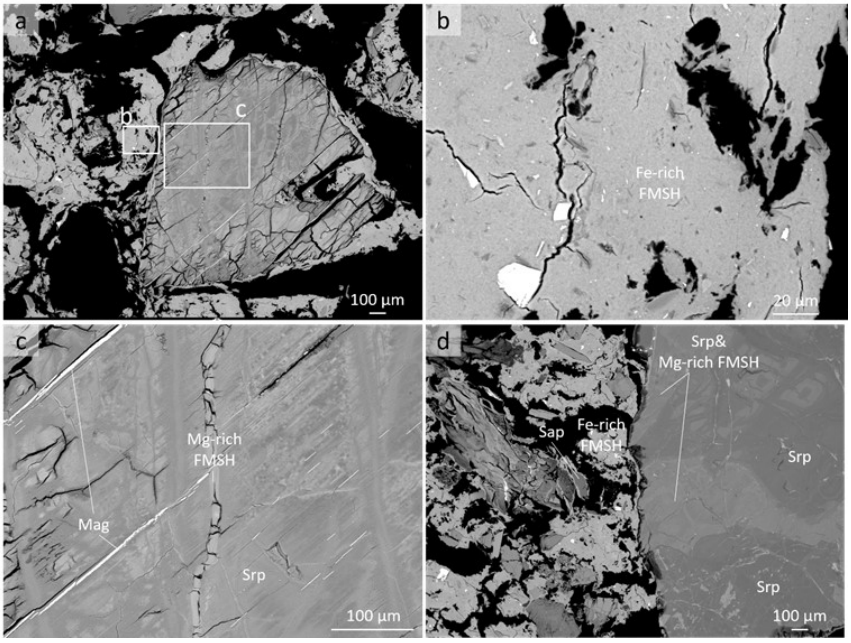


図 4.2-44　PWT02B-15-C1-002 の SEM 反射電子像

トレンチ 2 でみられる二次鉱物を産状に則して整理すると､以下の 4 種類に大きく分けられる。

1. Fe-rich FMSH: 鉱物片の周囲に付着あるいは空隙を充填するように分布する褐色～濃褐色の基質（図 4.2-45a,b の左側)。化学組成の特徴として Fe に富む Fe サポナイトあるいはノントロナイトに近い組成を持つ点が挙げられるが、スメクタイトの構造式として計算した場合に四面体サイトの Al＋Si が 4 に満たず、Ca がやや過剰に含まれるもの。
2. Mg-rich FMSH: 蛇紋石あるいは蛇紋石化している頑火輝石（Enstatite: Ens）の周囲や亀裂に沿って分布する淡褐色～黄褐色の部分（図 4.2-45a, b の右側および c, d)。化学組成の特徴として、Mg に富むサポナイトに近い組成を持つが、スメクタイトの構造式として計算した場合に四面体サイトの Al＋Si が 4 に満たず、Ca がやや過剰に含まれるもの。
3. C-S-H: 針状結晶が外周から内部に向かって放射状に集合した組織を示す。隙間の多い構造で、外周の一部あるいは全体がより密な方解石でセメンテーションされている（図 4.2-45e, f)。Ca/Si はおよそ 0.74~0.82 前後である。
4. FMCASH: C-S-H の近辺に見られる、斑状に淡褐色を呈する部分（図 4.2-45e, f)。反射電子像のコントラストが一様でなく、化学組成も Ca に富む部分から Fe, Mg に富む部分が混在していることから、C-S-H と FMSH 系二次鉱物が細かく混合していると考えられる。

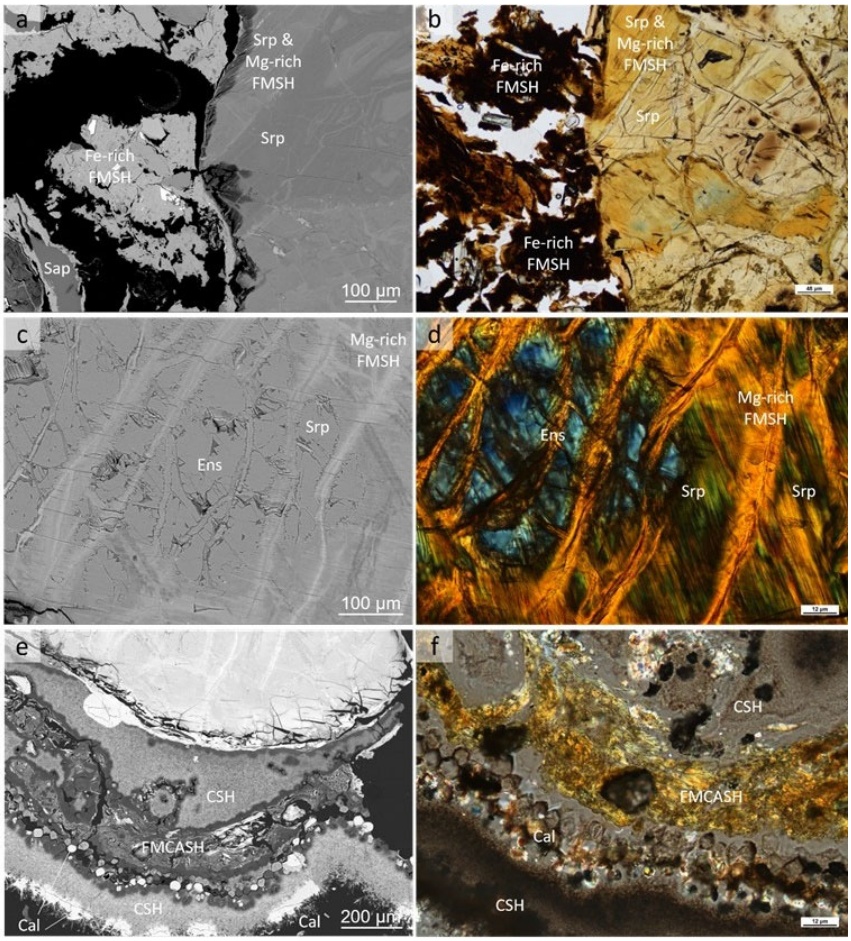


図 4.2-45　二次生成物の典型的な産状（反射電子像と偏光顕微鏡像の比較）

これらの二次鉱物について EPMA による組成分析を実施した。得られた化学組成を試料間で比較するために、Fe-Mg-Al および 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 4.2-46）。前述の産状に則して、4 つのグループに分けてプロットしている。また、図 4.2-46 下段には、比較のためにトレンチ 6 およびトレンチ 7 で見られる二次鉱物（基質と変質鉱物片）を再掲した（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）。

全ての試料において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はやや 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は Mg に富む傾向に分かれている。後者は基質と異なり、変質する前の頑火輝石や蛇紋石の化学組成や構造を一部引き継いでいると考えられる。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。トレンチ 2 では、トレンチ 6 およびトレンチ 7 と異なり、C-S-H が産している点で異なる。この C-S-H と FMSH 系の二次鉱物が混在した結果として、FMCASH と分類したグループで基質と C-S-H の組成を端成分とする範囲に広く分布する傾向が確認される。

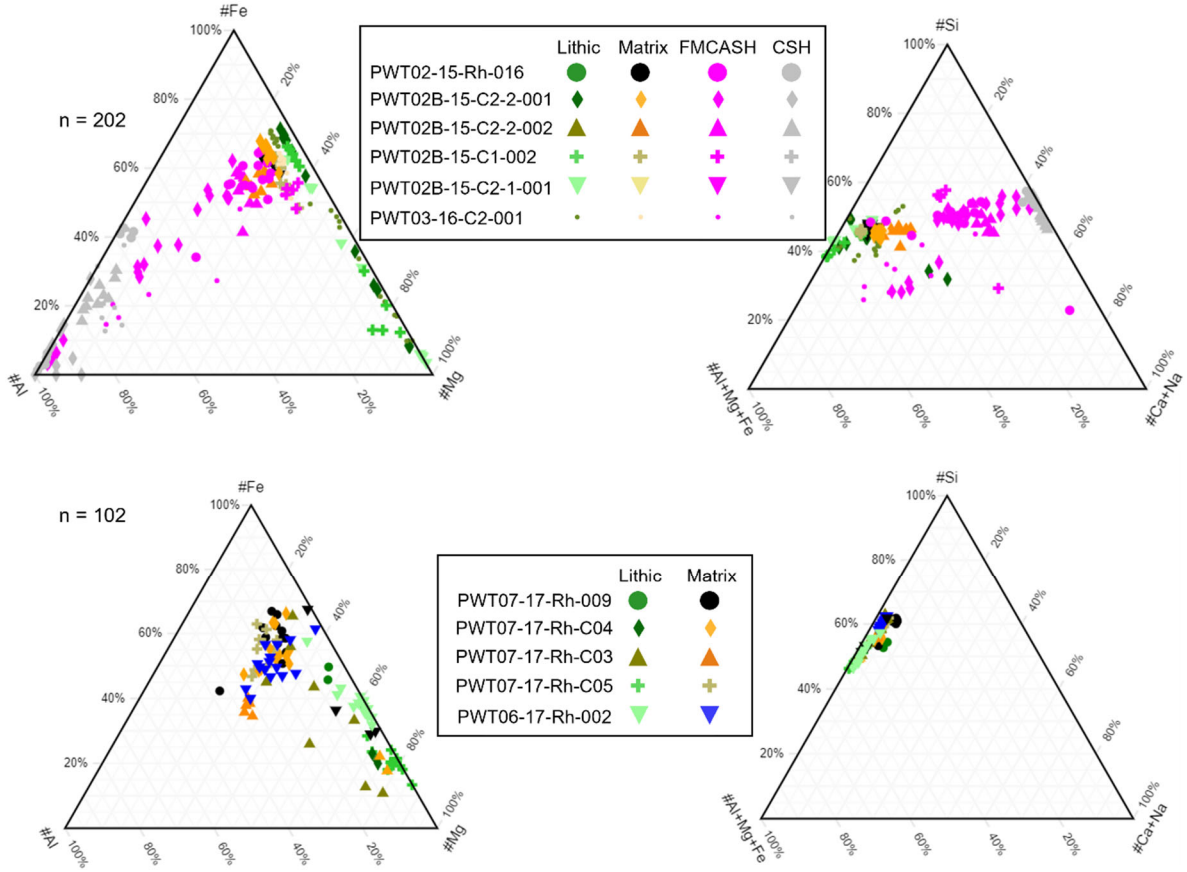


図 4.2-46　二次鉱物の化学組成（上段：トレンチ 2 および 3、下段：トレンチ 6 および 7）
（産状別に、鉱物片を置換しているもの（Lithic）と鉱物片の周囲の隙間を充填している基質（Matrix）、C-S-H と混在して産する基質（FMCASH）および針状結晶の集合体（CSH）の 4 種類に分けてプロットした。）

3) XRD による二次鉱物の膨潤・収縮挙動の分析

トレンチ 2, 3 やトレンチ 7 の浅部の試料において、基質や変質鉱物片として観察されている FMSH 系の二次鉱物はスメクタイトに近い組成を示しながらも Ca が過剰でその結晶化学的性質が不明確である。そこで、XRD によって、EG 処理による膨潤挙動および加熱処理による収縮挙動について調べた。XRD のプロファイルを図 4.2-47 に示す。

Mg 飽和試料のエチレングリコール（EG）による膨潤挙動を比較すると、トレンチ 7 の 2 試料はどちらも 17 Å 付近まで拡大しているのに対して、トレンチ 2 の試料（PWT02B-15-C2-2-001）ではエチレングリコール処理によって層間距離が 13.9 Å から 15.7 Å までしか拡大していない。前者は一般的なスメクタイトの膨潤挙動（Brindley, 1966）に沿うものと解釈されるが、後者は膨潤が不十分と言える。

また、K 飽和試料の加熱による収縮挙動に着目すると、トレンチ 2, 7 の 3 試料共に、10 Å まで収縮することがなく、001 反射のピークも緩やかなものになっている。特に、トレンチ 2 の試料は加熱による収縮後も 11.1 Å に留まっており、スメクタイトの収縮挙動と全く異なる。一方、ノントロナイトは、室温で 10.2 Å、110°C において層間距離が 10.0 Å に僅かに収縮する様子が確認された。トレンチ 2, 7 の二次鉱物と比べると、001 反射の半値幅が狭く、001 反射は高次の 00*l* 反射（002, 003）の *l* 倍の値となっている。こうした K 飽和後の加熱収縮挙動は、トレンチ 2

の二次鉱物がスメクタイトとは異なる物質であること、トレンチ 7 では深部の試料のほうがよりスメクタイトに類似した性質を持つことを示唆している。同様に、d_{060} 反射はトレンチ 7 の試料が 1.52 Å でノントロナイトに近い値なのに対して、トレンチ 2 では 1.54 Å となっており、より 3 八面体型の性質に近い。

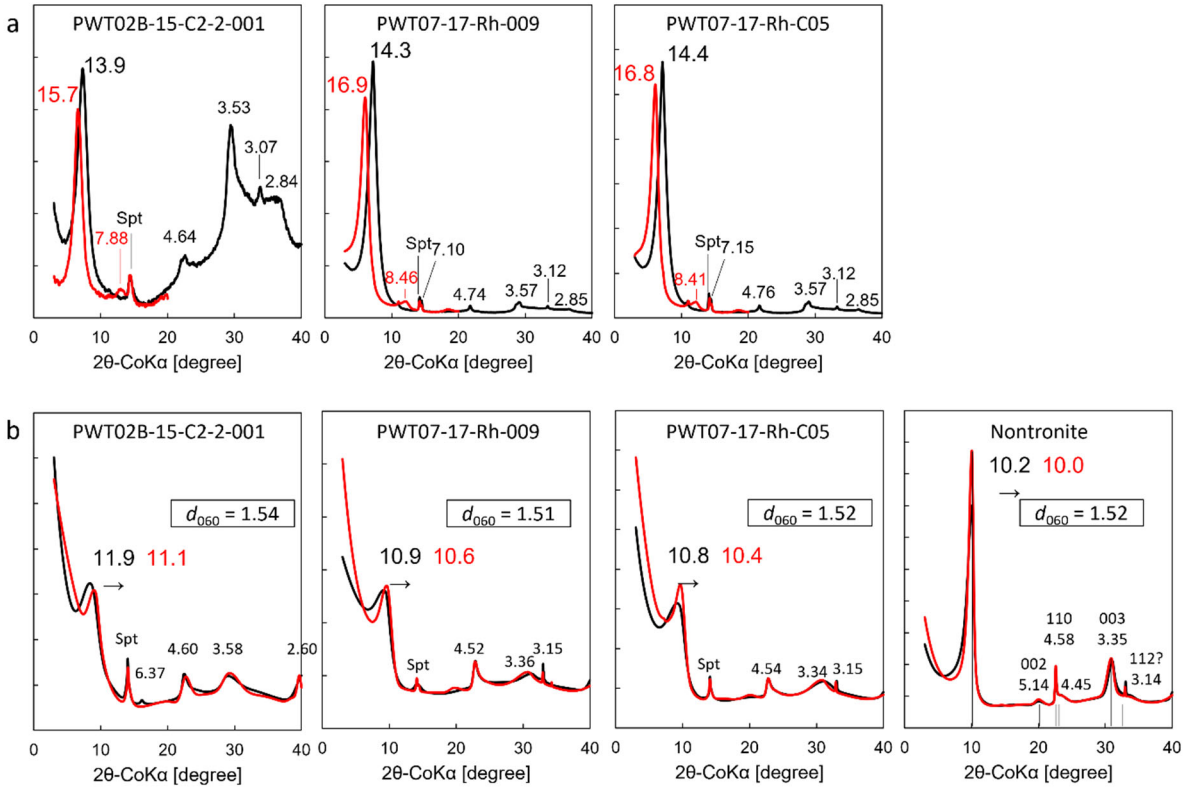


図 4.2-47　0.2-2 μm 画分の XRD プロファイル

（a Mg 飽和処理後の定方位 XRD プロファイル。黒線が風乾状態、赤線が EG 処理後。主な回折ピークには *d* 値（Å）を併記した。b K 飽和処理後の XRD プロファイル。加熱測定用ホルダーを用いて室温（黒線）および 110℃（赤線）にて測定。四角内に 060 反射の *d* 値を併記した。）

4) TEM および STEM による微細構造観察・分析

トレンチ 2，3 やトレンチ 7 の浅部の試料において、基質や変質鉱物片として観察されている FMSH 系の二次鉱物はスメクタイトに近い組成を示しながらも、Ca が過剰であり前述の XRD の挙動もスメクタイトのそれと異なる。Shimbashi et al., (2022)は層間に Ca だけでなく Mg, Fe の水酸化物シートを一部持つものだと解釈している。このような FMSH 系二次鉱物について、微細構造観察によって混合物なのか固溶体を形成しているのかを確認するために、トレンチ 2 の試料（PWT02B-15-C2-2-001）に含まれる微細な二次鉱物を水簸で捕集し、さらに交換性の Ca と結晶構造中の Ca を識別できるように K による飽和処理を施した試料を TEM および STEM で観察した。なお、観察には、1M の KCl による飽和処理および脱塩を行った上で、カーボンフィルム保護膜付きの Cu 製マイクログリッドに滴下したものを供した。

図 4.2-48 に K 飽和処理前後の二次鉱物の TEM 観察像を示す。ヒラヒラとした薄膜状の粒子が凝集する形態が飽和処理の前後でどちらも観察された。格子縞が確認できる観察像から 12 Å の層間距離をもつ層状ケイ酸塩鉱物だと考えられる。スメクタイトの層間距離は層間陽イオン種

と相対湿度に依存することが知られている（Ferrage et al., 2005; Watanabe & Sato, 1988）。サポナイトやモンモリロナイトは相対湿度 20%以下の乾燥した条件で 10～11 Å にまで収縮することが予想されるため、非常に乾燥した TEM の真空下条件において 12 Å を示すこの二次鉱物は一般的なスメクタイトとは異なるものだと言える。また、K 飽和処理後においても Ca が多く残っていることから、交換性陽イオンとしてではなく、骨格中にも Ca を持っていると考えられる。ただし、TEM-EDS による分析ですら、非常に微細な粒子が凝集しているこれらの二次鉱物が単一の相なのか混合物なのかが明らかにならなかった。そこで、STEM による元素分布を調べ、主要元素間の相関関係について検証を追加で行った。

図 4.2-49 に STEM によって調べた元素分布を示す。また、こうしたマッピング範囲内の複数箇所から得られた定量値を基に、K 飽和処理後の試料での元素間の相関（図 4.2-50）を併せて示す。Fe と Ca の元素分布を重ねた図から見て取れるように、これらは完全には分離してはいないものの、やや分離する傾向が確認される。K 飽和処理前後で、Mg や Fe, Al, Si に大きな変化はないため、K と交換したのは一部の交換性 Ca だと考えられる。元素間の相関を見ると、Ca と Fe には明確な逆相関が確認できる。（Fe＋Mg＋Al）が Ca に対して多いほど K が増える傾向と併せて考えると、K をあまり含まない C-S-H と層間に交換性 K を含む FMSH の 2 つ端成分から成る混合物になっている可能性が挙げられる。Ca と Fe で分離する傾向が見られる一方で、Mg については Fe に富む部分でやや多くなる傾向があるものの、C-S-H と FMSH のどちらにも分布している。

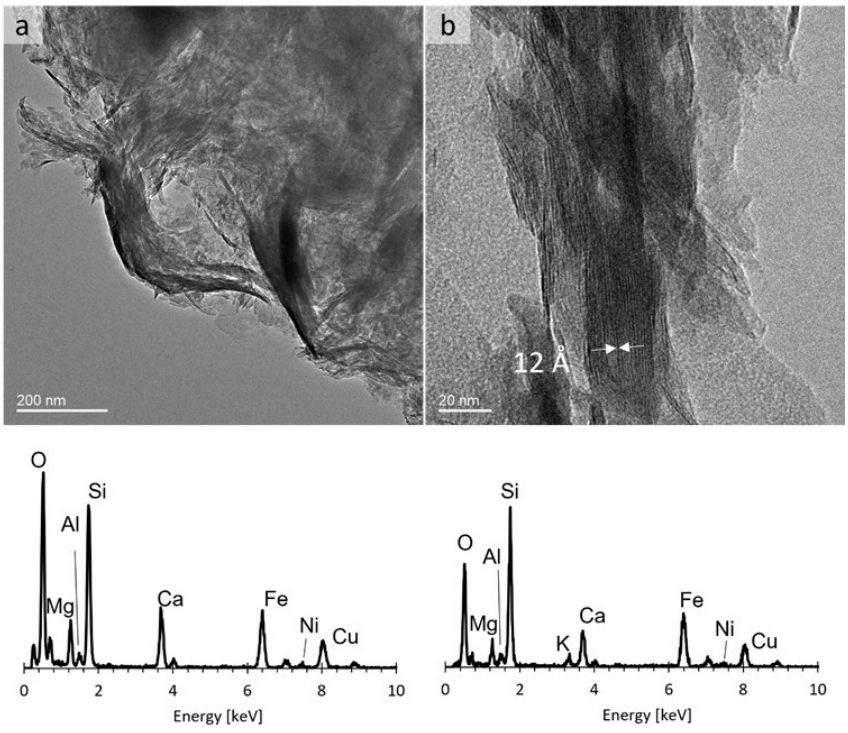


図 4.2-48　K 飽和処理試料の TEM 観察像

((a) K 飽和処理前および(b) K 飽和処理後にて観察された TEM 明視野像。下段はそれぞれの試料から得られた TEM-EDS によるスペクトル。)

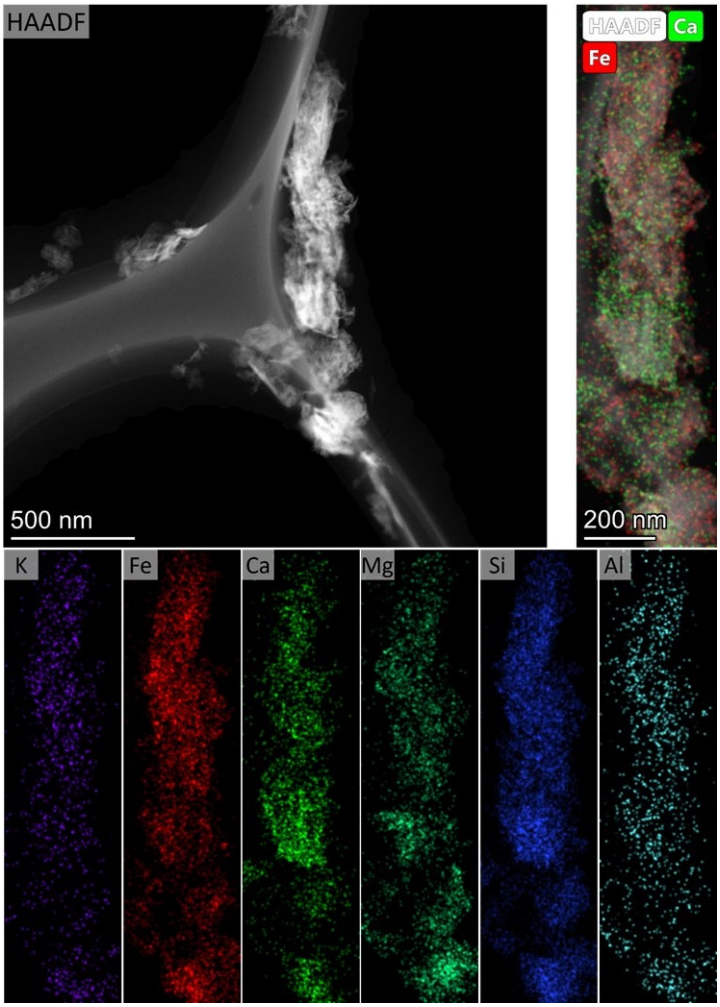


図 4.2-49　K 飽和処理後の試料の元素マップ

（左上はHAADF像、下段は各元素の分布、右上はCaとFeの分布を重ね合わせた図。）

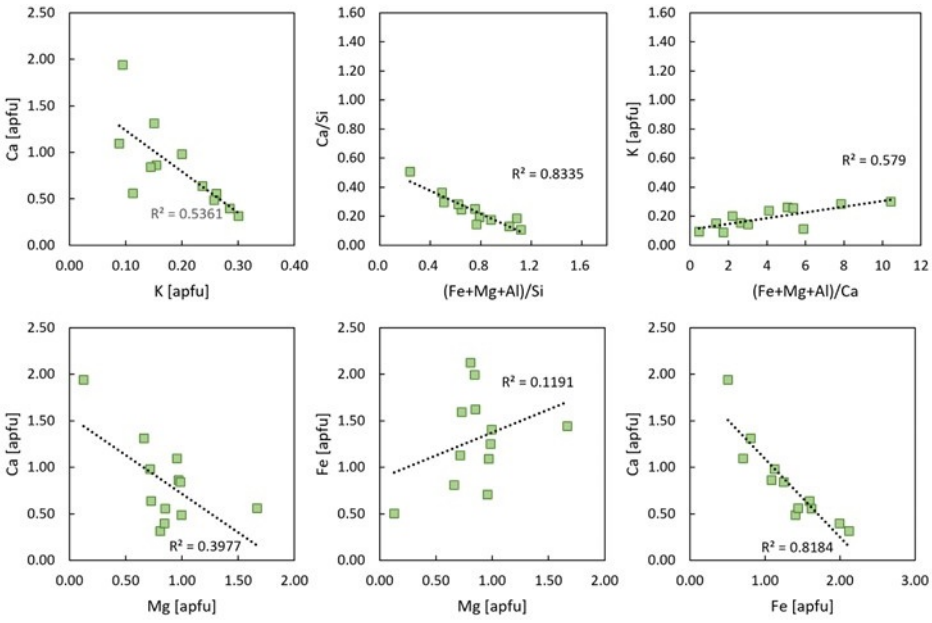


図 4.2-50　K 飽和処理後の元素間の相関

(4) 地球化学モデリングによるアルカリ環境下の二次鉱物生成の評価

1) 実施概要

蛇紋岩堆積物と高アルカリ浸出水との反応で観察されている二次鉱物は C-S-H や鉄スメクタイト、ノントロナイト、Fe-Mg-Si 相等であり、ベントナイトのアルカリ変質実験等で広く認められているゼオライトは認められなかった。ベントナイトのアルカリ変質を取り扱った多くの研究では、KOH、NaOH、$Ca(OH)_2$ 溶液を用いて、ベントナイトに含まれるモンモリロナイトやカルセドニーなどの鉱物の溶解と変質を調べている。そのため、溶解したシリカやアルミニウムと K, Na, Ca でゼオライトが生成するという系で実験が進められているための結果であり、天然の複雑系あるいは処分場のニアフィールドでのベントナイト間隙水を模擬できているかどうかは保証の限りではない。むしろ、地下水、特に化石海水や海水の影響を受けた地下水には比較的高濃度の Mg イオンが含まれていることに加え、炭素鋼などの鉄系材料を還元環境で使用しているので、間隙水への相当量の溶存二価鉄の含有も予想されている。上述したフィリピン国 Nara 地区で認められた低温蛇紋岩化作用にともなう高アルカリ浸出水とオフィオライト堆積物の相互作用により、オフィオライト堆積物を構成している鉱物の溶解にともない低アルカリセメント類似の間隙水中への二価鉄や Mg イオンの溶け込みが考えられる。したがって、観察された鉄スメクタイトやノントロナイト、Fe-Mg-Si 相等の二次鉱物は、間隙水中への二価鉄や Mg イオンの溶け込みによって生成したものと考えられるが、低アルカリセメント類似の間隙水中にどれくらい二価鉄や Mg イオンの溶け込むと、上述のような二次鉱物が生成するのかを明らかにする必要がある。

そこで、以下の 2 つの反応系での検討を行った。

①高アルカリ源泉と蛇紋岩堆積物中のカンラン石との反応で生成される二次鉱物種の検討

②堆積物と反応中のトレンチ浸出水における二次鉱物の飽和指数・各元素の安定相の検討

まず①については、フィリピン国 Nara 地区で浸出するアルカリ水中に、オフィオライトを構成する構成鉱物中で代表的な含鉄鉱物である鉄かんらん石（Fayalite(Fe_2SiO_4)）と含 Mg 鉱物である苦土かんらん石（Forsterite(Mg_2SiO_4)）の溶解過程で生成する二次鉱物について計算した。これは蛇紋岩堆積物と反応する前の高アルカリ水と、蛇紋岩に含まれる主要な一次鉱物であり溶解しやすいかんらん石が接触した場合にどのような二次鉱物が生成するのかを検討するものである。計算には地球化学反応モデリングのためのソフトウェアパッケージである The Geochemist's Workbench（GWB）の React を使用し、計算に用いる熱力学データベースを変更し、得られた結果を比較した。

次に②については、蛇紋岩堆積物中を浸透してきたトレンチ浸出水の組成に基づいて、どのような二次鉱物がそこから形成しうるかを飽和指数および安定相図から検討を行ったものである。飽和指数の計算には GWB の SpecE8、安定相図の計算には Act2 を使用し、①と同様に熱力学データベース間を変更、結果の比較を行った。

2) モデリングの詳細

計算に使用したデータベースは、米国ローレンスリバモア国立研究所発行で、GWB のデフォルトとなっている「thermo」、フランス地質調査所発行の「ThermoddemV1.10_15Dec2020」、日本原子力研究開発機構発行の「GWB19v12」の 3 つである。各熱力学データベースに登録されている鉱物種の内、Narra 地区での反応で考慮が必要だと考えられる鉱物種をいくつか抜粋して表 4.2-41 に示す。特徴として、「thermo」にはサポナイト（Saponite）やノントロナイト（Nontronite）は理想的な構造式の鉱物が層間イオン種別に数点ずつ登録されているのみなのに対して、「ThermoddemV1.10_15Dec2020」および「GWB19v12」では固溶体組成（例えば、八面体シート中の Fe ≒ Mg での置換があるもの）の鉱物種が複数登録されている。また、低結晶性の鉱物

であるカルシウムシリケート水和物（C-S-H）やマグネシウムシリケート水和物（M-S-H）については、「thermo」には登録されておらず、「ThermoddemV1.10_15Dec2020」および「GWB19v12」のみに登録されている。一方、二価鉄シリケート水和物（F-S-H）については全てのデータベースで登録されていない。

表 4.2-41　計算に用いた熱力学データベース

	Thermo	ThermoddemV1.10_15Dec2020	GWB19v12
鉱物数	624	737	550
Saponite 系	計 8 種	計 17 種	計 29 種
Nontronite 系	計 4 種	計 9 種	計 29 種
Montmorillonite 系	なし	計 16 種	計 17 種
C-S-H 系	なし	計 24 種 ・CxSH (x=0.7-1.6 の 10 種) ・C_xA_ySH (x=0.7-1.6, y=0.01-0.05 の 12 種) ・Tobermorite_11A, 14A の 2 種	計 18 種 ・CSHx (x=0.55-1.65 の 15 種) ・Tobermorite_11A, 14A, 9A の 3 種
M-S-H 系	なし	MSH06 と MSH12 の 2 種	MSHx (x=0.6-1.5 の 10 種)
F-S-H 系	なし	なし	なし

一方、反応させる溶液の組成は、フィリピン国 Nara 地区のアルカリ源泉及びトレンチ浸出水の値を用いた（表 4.2-42）。①の計算には、蛇紋岩堆積物と十分に反応する前の水質として、扇状地の上流側で湧出している Narra3-1 の値（表 4.2-42 の 2015 年採取試料の分析値）を用いた。なお、昨年度における計算と異なるのは、H_4SiO_4(aq)としてではなく、溶存 Si として 0.9 mg/L の値を用いている点のみである。②の計算には、今年度および前年度以前に二次鉱物の観察・分析を実施しているトレンチ2 およびトレンチ 7 においてトレンチ壁面から浸出している高アルカリ水の組成（表 4.2-42）を用いた。

①の計算は、高アルカリ湧水 1 L に鉄かんらん石（Fe_2SiO_4）と苦土かんらん石（Mg_2SiO_4）を各 0.05 mg ずつ溶解させて平衡状態に至るまでを 1 サイクルとして、投入量が各 4 mg になるまで繰り返す系を想定した。1 サイクル毎に平衡状態での溶液組成、鉱物組成を算出し、投入量に応じた二次鉱物種とその量をモニターした。

なお、その反応系で熱力学的に最も安定な相ではあるものの、Narra 地区のような常温・常圧条件では生成が期待できない鉱物相（例えば、透輝石（Diopside）やアンチゴライト（高温の蛇紋石, Antigorite）、灰鉄柘榴石（Andradite）等の一次鉱物）の生成は抑制した上で計算を行った。

表 4.2-42　Narra 地区の高アルカリ水の組成 (mg/L)

Site	Palawan Narra -3.2 Trench2	Palawan Narra -3.2 Trench7	Palawan Narra -3.1 Hot Spring	Palawan Narra -3.1 Hot Spring
採取年 Sample No.	2015 Narra3-2 Trench2 O	2017 Narra3-2 Trench7 O	2016 Narra3-1 O	2015 Narra3-1 O
pH	11.39	11.16	11.37	11.16
ORP(Eh) [mV]	-160	-141	-867	-450
Temp [℃]	28.8	27.7	38.5	38.6
CH_4 [ppm]	0	0	200	0
H_2 [ppm]	0	0	0	0
Na^+ [ppm]	46.1	49.1	50.4	48.6
K^+ [ppm]	2.32	2.02	2.36	2.94
Ca^{2+} [ppm]	26.9	26.8	50.6	37.5
Mg^{2+} [ppm]	0.02	0	0.01	0.02
Si^{2+} [ppm]	2.5	4.27	0.29	0.9
Al^{3+} [ppm]	0.08	0.18	0.13	0.07
$Fe^{(2^+ + 3^+)}$ [ppm]	0.02	0.02	0.01	0.02
Cl^- [ppm]	27.3	28.6	28.0	29.5
SO_4^{2-}[ppm]	0.13	0.63	0.05	0.18
HCO_3^-* [ppm]	0.67	8.9	0.5	0.09

3) モデリングの結果

① 高アルカリ源泉とカンラン石との反応で生じる二次鉱物種の検討

図 4.2-51 に 3 つ熱力学データベースを用いて計算した結果を比較・図示した。この図において、横軸は鉄かんらん石の投入量（mg）を示し、同量の苦土かんらん石も同時に投入されている。縦軸は形成した二次鉱物の生成量（mg）を示す。「thermo」を用いた計算では、反応の初期、つまり、鉄かんらん石と苦土かんらん石が溶解してわずかな二価鉄と Mg イオンが系に供給されると直ちにクリソタイル（Chrysotile（$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$））とグリーナライト（Greenalite（$Fe_3Si_2O_5(OH)_4$））の生成が認められる。クリソタイルは通常アンチゴライトと同様にかんらん岩の蛇紋岩化作用で認められる高温相であるが、最近は海洋底や蛇紋岩が露出している地表での産出も認められている。また、グリーナライトは海洋の堆積物やラテライトでも認められている鉱物である。「ThermoddemV1.10_15Dec2020」を用いた計算では、鉄かんらん石と苦土かんらん石が溶解してわずかな二価鉄と Mg イオンが系に供給されると直ちに Mg フィロケイ酸塩のバーミキュライト（Hvermiculite（Ca））やサポナイト（Hsaponite（Mg）及び Hsaponite（Ca））、二価鉄フィロケイ酸塩のグリーナライトの生成が認められる。バーミキュライトやサポナイトは

Mg を含む 2:1 型の層状ケイ酸塩鉱物で、Mg を多く含む岩石の風化で観察されうる鉱物である。「GWB19v12」では、沸石の 1 種であるギスモンド沸石（Gismondite（$Ca_2Al_4Si_4O_{16}{\cdot}9H_2O$））の生成が認められるものの、鉄かんらん石と苦土かんらん石の溶解反応初期でサポナイト（Saponite）やグリーナライト（Greenalite_7A）の生成が認められ、その反応が進行するとサポナイト（Saponite_K）に代わってクリソタイルが優勢種になることが分かる。

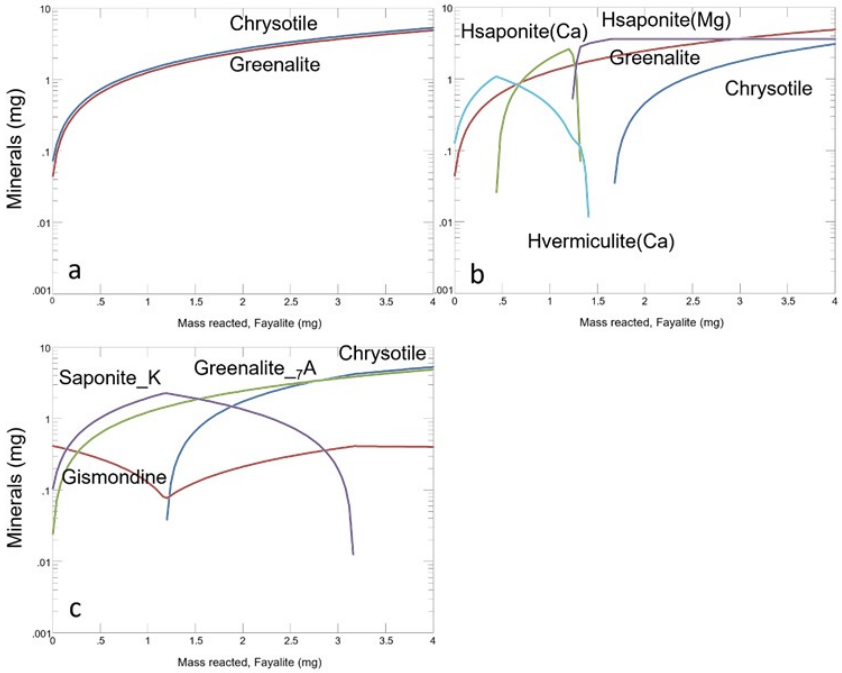


図 4.2-51　カンラン石の投入量に応じて形成される二次鉱物種

（(a)「thermo」、(b)「ThermoddemV1.10_15Dec2020」、(c)「GWB19v12」を用いて計算。）

② トレンチ浸出水における二次鉱物の飽和指数・各元素の安定相の検討

トレンチ 2（T2）とトレンチ 7（T7）の水質から GWB の SpecE8 で飽和指数を計算し、その内の主要な鉱物種を抜粋して示す（表 4.2-43）。赤で表示している欄は飽和指数が正の値、すなわち生成が期待される鉱物で、一方、青の欄は負の値、すなわち溶解反応が進むことが期待される鉱物に相当している。全体的な傾向として、「ThermoddemV1.10_15Dec2020」と「GWB19v12」の間では多くの鉱物種について飽和指数の傾向は類似している。「thermo」についてはサポナイト（Saponite）およびノントロナイト（Nontronite）について登録されている鉱物種が少ないためか、「ThermoddemV1.10_15Dec2020」や「GWB19v12」と異なる傾向を示すものの、緑泥石や蛇紋石、滑石といった鉱物については他 2 つのデータベースと似た傾向を示す。

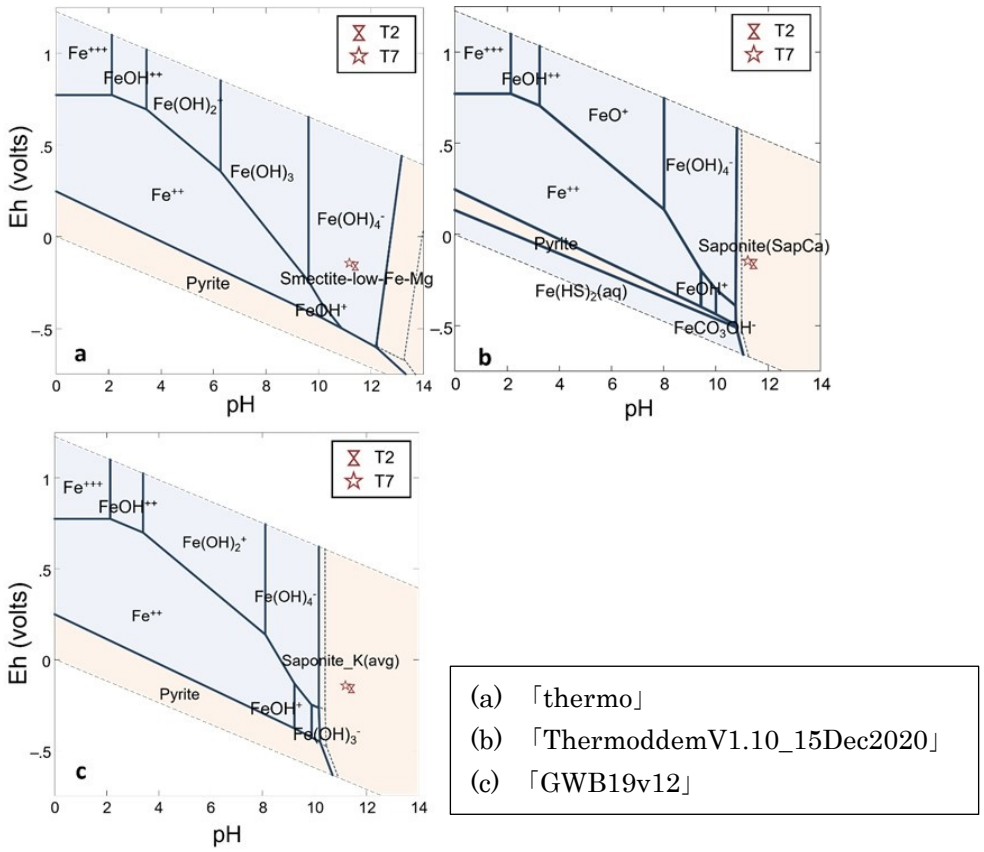
より細かく見ると、表の上段のサポナイト（Saponite）、ノントロナイト（Nontronite）については生成と溶解の傾向がデータベース間で少し異なるものが見られる。これは、それぞれのデータベースに登録されている組成に異なっていることが要因の一つとして挙げられる。例えば、サポナイト（Saponite）の固溶体組成について「ThermoddemV1.10_15Dec2020」では八面体シートが Mg 寄りの組成のみをカバーしているのに対して、「GWB19v12」では Fe^{2+}寄りの組成を持つものがいくつか登録されている。例えば、表 4.2-43 の右列側に示した「GWB19v12」で計算されたサポナイト（Saponite）のうち、飽和指数が負のものは八面体がほぼ Fe^{2+}で構成された鉄サポナイト（Fe saponite）である。一方、Mg 寄りの組成をもつサポナイト（Saponite_Ca(avg)）などは「ThermoddemV1.10_15Dec2020」と同じ傾向を示した。

表 4.2-43　トレンチ 2 およびトレンチ 7 浸出水における各鉱物の飽和指数

Thermo	T2	T7	Thermoddem	T2	T7	GWB19v12	T2	T7
Saponite-Ca	6.66	6.32	Saponite(Ca)	4.59	4.26	Saponite_Ca	7.01	6.64
Saponite-H	4.39	4.14	Hsaponite(Ca)	7.45	7.13	Saponite_Ca(avg)	8.17	8.00
Saponite-K	6.05	5.70	Saponite(FeCa)	-1.39	-0.75	Saponite_CaFe	-10.75	-8.12
Saponite-Mg	6.18	5.80	Hsaponite(FeCa)	1.47	2.12	Saponite_CaFe(avg)	-9.04	-6.40
Saponite-Na	6.23	5.91	Saponite(SapCa)	3.78	3.46			
Nontronit-Ca	2.42	4.90	Nontronite(Ca)	-5.08	-2.49	Nontro_Ca	-4.14	-1.61
Nontronit-K	1.81	4.28	Nontronite(Mg)	-5.06	-2.51	Nontro_Ca(avg)	-4.32	-1.78
Nontronit-Mg	1.94	4.38	Nontronite(Nau2)	-4.36	-1.87	Nontro_CaFe(avg)	-4.60	-1.96
Nontronit-Na	1.99	4.49	Hnontronite(Ca)	-3.28	-0.68	Nontro_CaFeX2(avg)	-2.27	0.02
Smectite-high-Fe-Mg	-5.39	-3.69	Montmorillonite(HcCa)	-6.04	-3.81	Montmor_Ca	-9.22	-6.53
Smectite-low-Fe-Mg	-6.07	-4.11	Montmorillonite(MgCa)	-8.73	-6.07	Montmor_KunipiaF	-7.82	-5.16
			Hmontmorillonite(HcCa)	-3.54	-1.29	Montmor_MX80(WY)	-7.83	-5.00
Clinochl-14A	7.16	6.10	Chlorite(Cca-2)	1.26	2.34	Clinochlore_14A	8.62	7.49
Clinochl-7A	3.82	2.75	Clinochlore	15.36	14.36	Clinochlore_7A	2.64	2.07
Chrysotile	6.73	5.43	Chrysotile	5.03	3.76	Chrysotile	6.35	5.03
Antigorite	58.37	48.54	Antigorite	99.51	80.25	Antigorite	108.20	87.98
			Lizardite	5.12	3.85	Lizardite	6.70	5.37
Talc	5.12	4.82	Talc	1.74	1.46	Talc	4.14	3.81
Cronstedt-7A	1.19	2.61	Cronstedtite(Th)	-76.53	-74.96	Cronstedtite_7A	2.94	4.51
Greenalite	-10.41	-8.84	Greenalite	-9.94	-8.28	Greenalite_7A	-8.93	-7.24
Goethite	3.14	3.41	Goethite	3.21	3.49	Goethite	3.61	3.91
Hematite	7.25	7.78	Hematite	7.20	7.76	Hematite	7.67	8.27
Fe(OH)3(ppd)	-1.21	-0.95	Ferrihydrite(2L)	0.20	0.48	Fe(OH)3(am)	-0.02	0.27
			Ferrihydrite(6L)	0.60	0.87	Fe(OH)3(mic)	0.71	1.01
Fe(OH)2(ppd)	-4.91	-4.72	Fe(OH)2	-5.03	-4.81	Fe(OH)2(am)	-5.91	-5.69
			C1.6SH	-4.47	-5.25	CSH165	-2.33	-2.74
			C0.9SH	-1.35	-1.35	CSH085	-0.70	-0.66
			C0.7SH	-1.78	-1.56	CSH055	-1.44	-1.25
						Tobermorite_9A	-7.12	-6.87
			Tobermorite(11A)	-1.83	-1.58	Tobermorite_11A	-2.00	-1.73
			Tobermorite(14A)	0.66	0.95	Tobermorite_14A	0.48	0.79
			MSH06	-1.26	-1.40	MSH06	-1.27	-1.24
			MSH15	-0.75	-1.07	MSH15	-0.44	-1.11

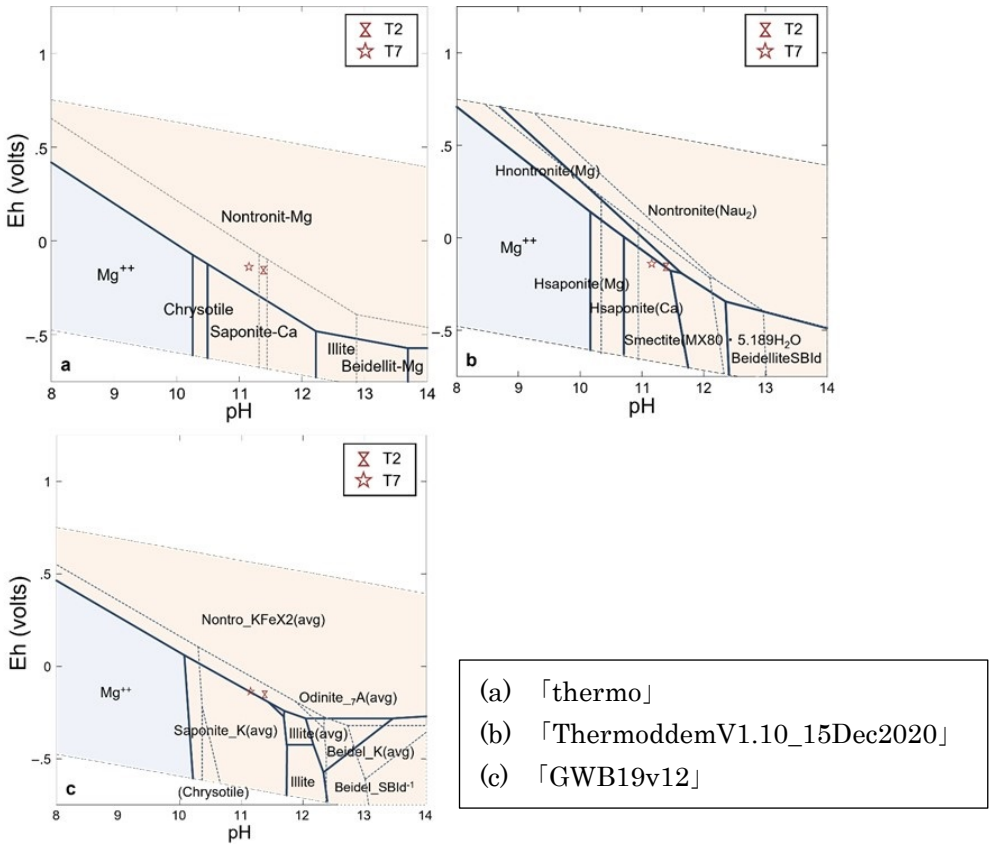
次に、主要元素のうち、Fe、Mg、Ca、Al、Si の 5 つについて、それぞれ Eh-pH 図を図 4.2-52 から図 4.2-56 に順に示す。各溶存種・鉱物種間の境界線について、実線で T7 の水質を用いて計算した境界線を示し、破線で T2 の水質を用いて場合を示している。また、T2 と T7 において実測された pH, Eh も併せてプロットしている。なお、Mg、Ca、Si については表示される鉱物種が多いため、pH8~14 の中性～アルカリ領域を拡大して示した。

3 つのデータベースで比較した結果、多少の差は見られるものの Mg や Fe を含む層状ケイ酸塩が主に登場する点で類似していることが分かる。データベース間で明確に異なっている点としては、Fe について「thermo」ではサポナイトが登場しない点、Al について CASH 系の鉱物が「ThermoddemV1.10_15Dec2020」のみで見られる点が挙げられる。これは「thermo」に Fe を含む Saponite が含まれていないこと、「ThermoddemV1.10_15Dec2020」にのみ CASH が含まれているためだと考えられる。また、Si については「thermo」と「GWB19v12」で見られる Cronstedtite（$Fe^{2+}{}_2Fe^{3+}[Fe^{3+}Si]O_5(OH)_4$）が「ThermoddemV1.10_15Dec2020」では見られていないが、これも「ThermoddemV1.10_15Dec2020」のみ異なる組成：$Fe^{2+}{}_2Fe^{3+}(AlSi)O_5(OH)_4$ で登録されていることが影響していると考えられる。



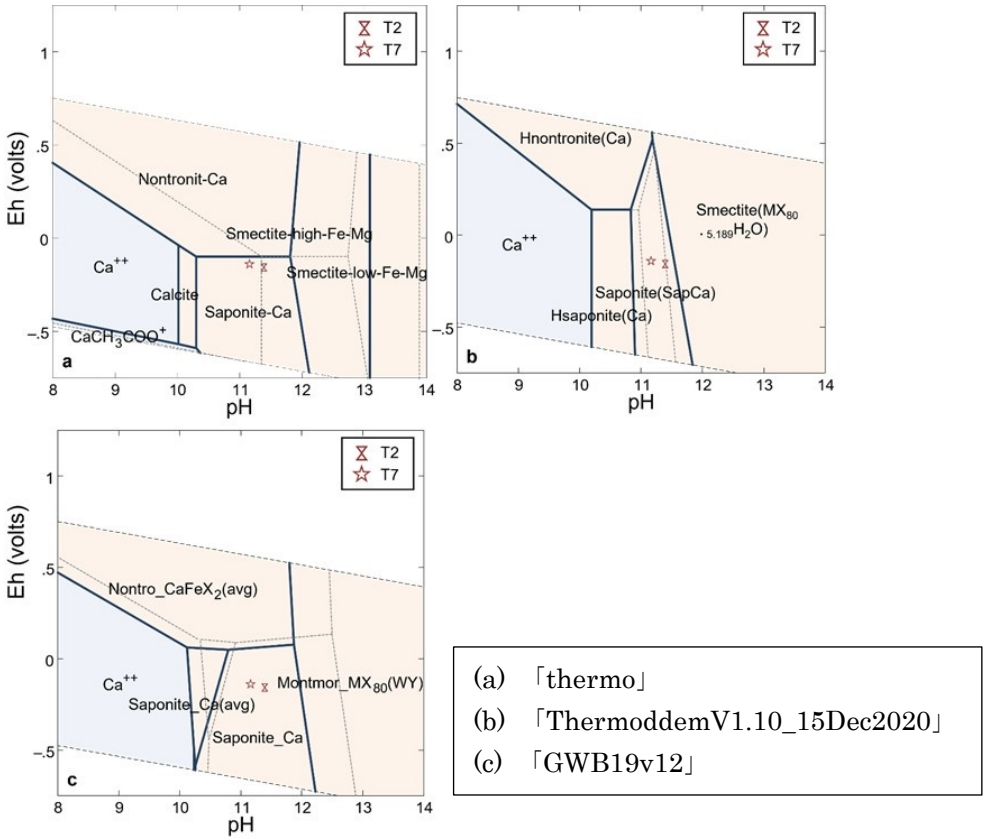
(a) 「thermo」
(b) 「ThermoddemV1.10_15Dec2020」
(c) 「GWB19v12」

図 4.2-52　Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Fe の pH-Eh 図



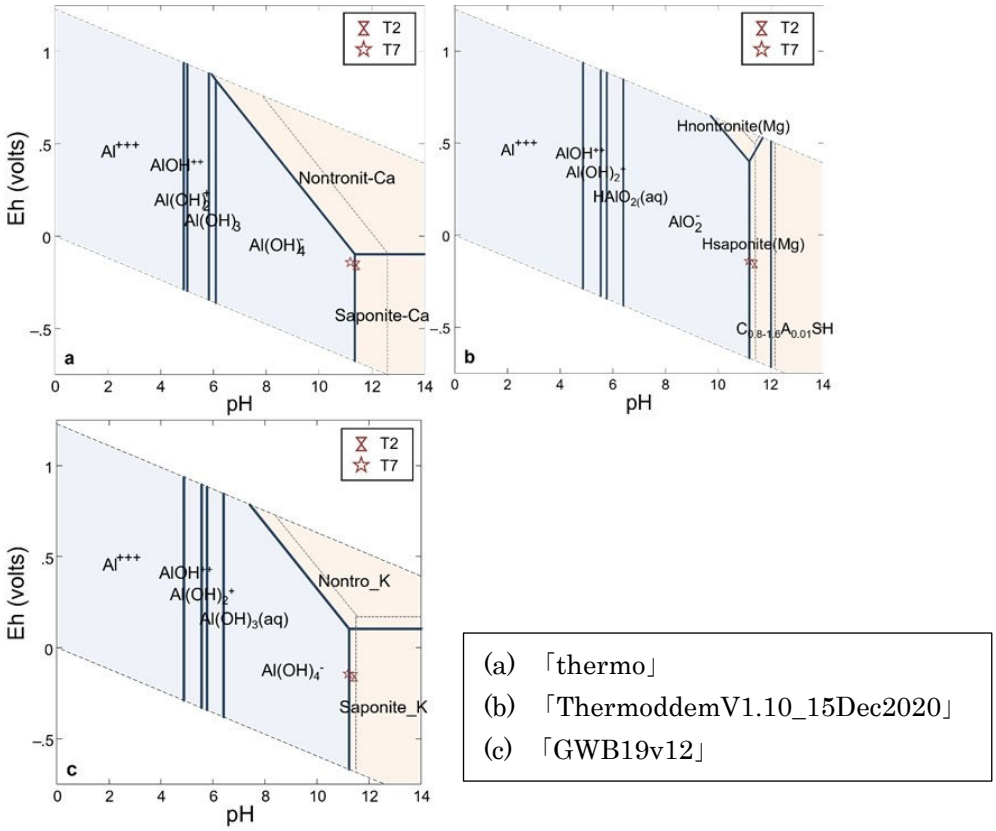
(a) 「thermo」
(b) 「ThermoddemV1.10_15Dec2020」
(c) 「GWB19v12」

図 4.2-53. Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Mg の pH-Eh 図



(a) 「thermo」
(b) 「ThermoddemV1.10_15Dec2020」
(c) 「GWB19v12」

図 4.2-54. Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Ca の pH-Eh 図



(a) 「thermo」
(b) 「ThermoddemV1.10_15Dec2020」
(c) 「GWB19v12」

図 4.2-55. Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Al の pH-Eh 図

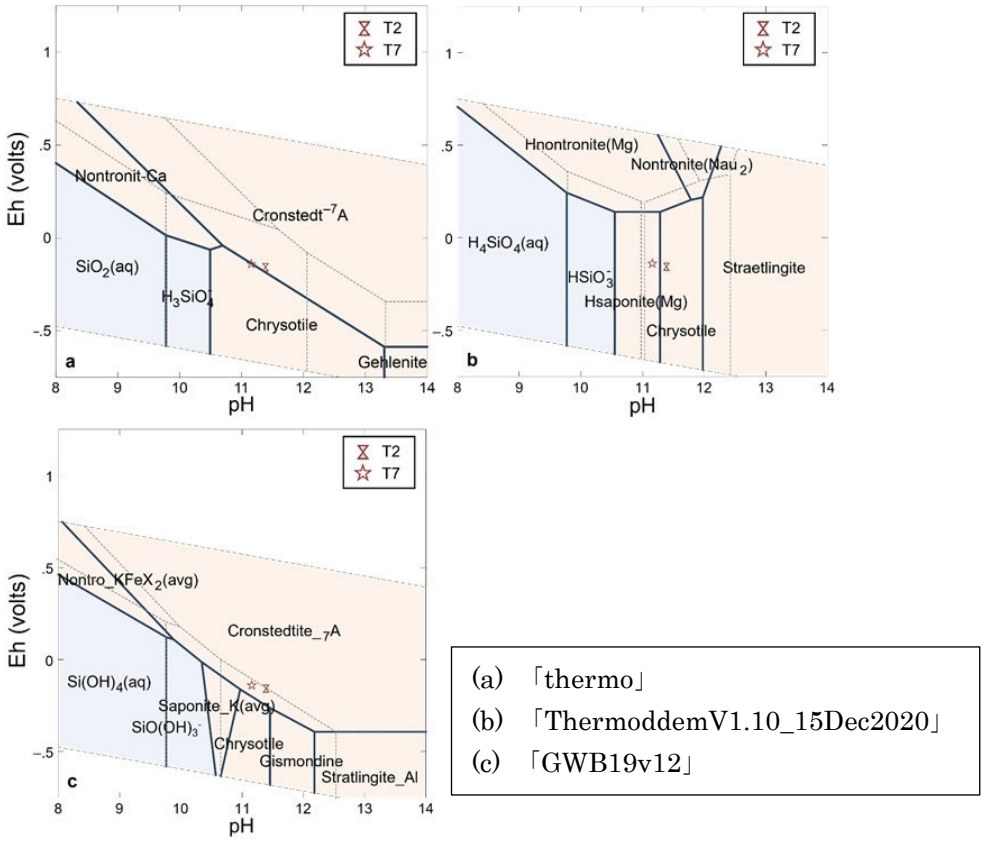


図 4.2-56. Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Cl-O-H 系における Si の pH-Eh 図

(5) アルカリ変質プロセスに関する考察

図 4.2-57 に観察された鉱物産状から推測される、パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログにおけるアルカリ変質プロセスをルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログと併記してまとめた。

トレンチ 7 浅部で見られた FMSH 系二次鉱物とトレンチ 2 で見られる二次鉱物の産状と化学組成の特徴は一致していて、堆積年代の若いこれらの堆積物中では一次鉱物である蛇紋石（Serpentine）や直方輝石（Opx）を Mg に富む FMSH が置換したり、Fe に富む FMSH が岩片間の空隙に新たに沈殿したりする反応が進行中だと考えられる。また、スメクタイトの理想式と比べて Ca 過剰な組成や TEM による微細構造観察から、層間に交換性陽イオンを含むものの、骨格にも Ca が含まれ、四面体サイトが不完全な準安定相であることが想定される。

トレンチ7の浅部と深部で化学組成の変化、すなわち前述したCa過剰且つ四面体サイトのAl、Si が少ない FMSH 系二次鉱物がよりスメクタイトの理想式に近い組成への変化が見られる一方で、その基質と変質鉱物片に分かれた産状に変化がないことが分かっている。このことから、Fe に富む FMSH から Fe に富むスメクタイト（Fe-rich Smectite）（3 八面体の鉄サポナイト）が、Mg に富む FMSH から Mg に富むスメクタイト（Mg-rich Smectite）（3 八面体のサポナイト）にシフトしていることが示唆される。

Shimbashi et al. (2020)では、炭素同位体 ^{13}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を指摘している。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。トレンチ 7 浸出水の水質での鉱物の飽和指数からは、現在の浸出水単体ではノントロナイトは形成しづらく、その形成には海水の混合が必要だと考えられる。オフィオライトの隆

起の堆積物の形成過程から堆積物が浅い沿岸域で堆積したと考えられることから、海水影響が ^{13}C の分析結果から示唆される河川系扇状地の扇端に位置するトレンチ 6 や 7 でノントロナイトの組成に近いスメクタイト（Shimbashi et al. (2020)では Nontronite-like mineral）がみられるのは、海水と高アルカリ浸出水との混合によって形成されたためと考えるのが妥当である。ただし、鉄サポナイトとノントロナイトが同時に形成しうるのか、またそれを熱力学計算から予測できるのかといった点は引き続き検証が必要だと考えられる。

トレンチ 2 の試料で一部確認される方解石についてはトレンチ 2 の浸出水の水質では不飽和で溶ける方向に反応が進むことが期待され、その溶けた方解石の近辺に C-S-H が析出していると考えられる。すなわち、地表付近で重炭酸イオンを含む地表水と高アルカリ浸出水との混合で形成した方解石が埋没とともに溶解し、C-S-H の形成につながる。また C-S-H の形成と Fe に富む FMSH の形成が岩片間の空隙で同時に進行することで FMCASH のように 2 つが細かく混在した産状が形成されたと考えられる。C-S-H はトレンチ 2 およびトレンチ 7 浸出水の水質からは生成が期待できないことから、方解石の溶解による Ca の供給がなくなることで、C-S-H はしだいに溶解していくことが予想され、これは Shimbashi et al. (2020)で報告されているトバモライトの深度分布と整合する。

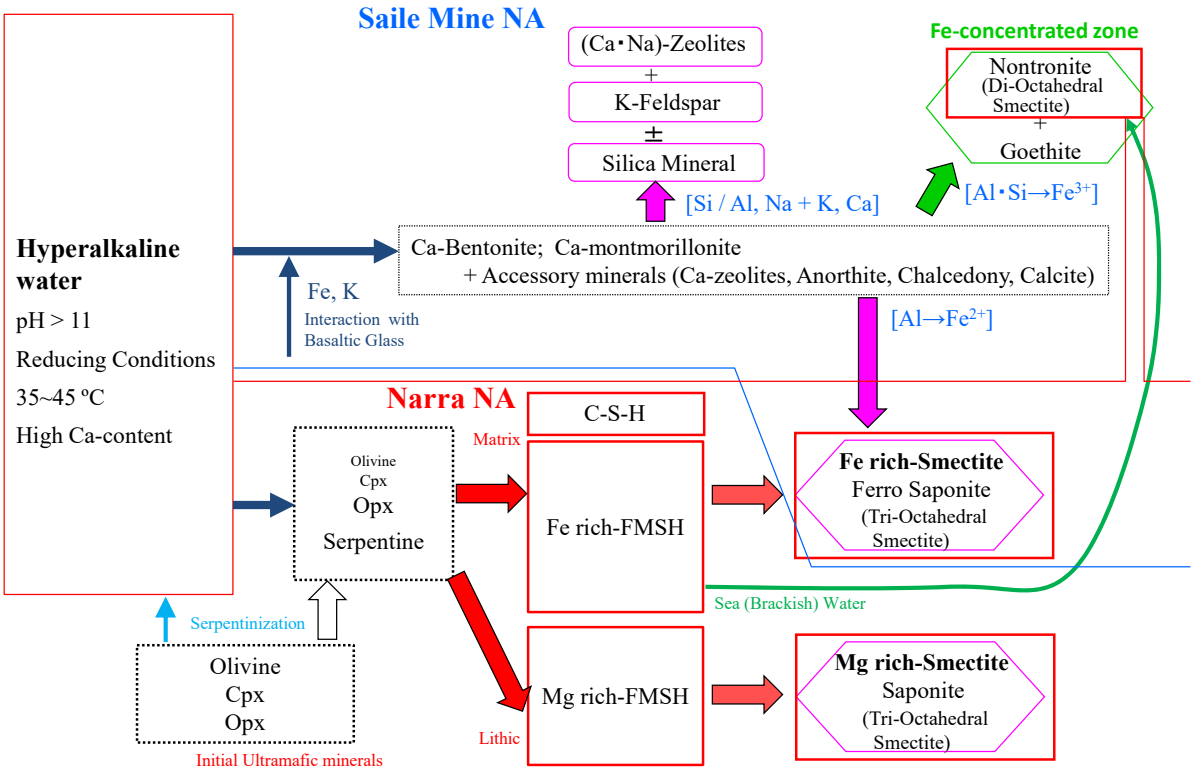


図 4.2-57　Narra 地区におけるアルカリ変質プロセス

ルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログでは、ベントナイトとアルカリ地下水との相互作用による明確なアルカリ変質が観察されたが、そのアルカリ変質帯が 5mm 程度であったのは、玄武岩ガラス等から供給される Fe^{2+}を使ってスメクタイト系の鉄粘土鉱物（図 4.2-57 の鉄サポナイトやノントロナイト）等の二次鉱物が密度の高い領域（クロッギング）を形成して変質を抑制していたためだと考えられている。

パラワン島 Narra のナチュラルアナログとの共通点は、同様のオフィオライト起源のアルカリ

地下水との相互作用に伴うアルカリ変質において、Fe イオンの影響を受け Fe・Mg に富むスメクタイト系の二次鉱物の生成していることである。それゆえ、Narra のナチュラルアナログサイトはルソン島 Saile 鉱山の NA でみられるアルカリによる変質（特に二次鉱物の生成）プロセスの詳細、環境条件、反応時間が観察できるサイトである。5 か年にわたり実施した本事業の検討により、アルカリ変質プロセスについては、上記のように空隙に Fe に富む FMSH を形成し、それが Fe に富むスメクタイトに結晶成長すること、環境条件としては、Fe イオンが必須であり、HFSC と同等の pH11 程度で高 Ca 濃度のアルカリ環境であること、反応時間として 2400 年程度ではまだ結晶化途上の FMSH であるが、4000 年程度でスメクタイトに近い状態まで結晶成長することを、根拠となる様々なデータに基づき明らかにすることができた。

TRU 廃棄物の処分環境とのアナログという観点では、現在の処分概念では構造材や充填材として多量のセメント系材料の使用に加え、海水の影響を受けた地下水には比較的高濃度の Mg イオンが含まれていること、また、炭素鋼などの鉄系材料を還元環境で使用しているため、間隙水への相当量の Fe^{2+}の含有も予想されるため、このような環境でのベントナイト緩衝材の健全性（変質はするが微小量）を示す長期挙動の根拠データとして、さらに過大評価にならないよう配慮しつつわかりやすく簡潔にまとめて説明資料として利用できる。

4.2.5 まとめと今後の課題

令和 4 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

HFSC と地下水の反応試験については、溶液条件の違いによる HFSC の溶脱反応への影響の違いをモデルにより予め評価すると共に、試験結果と比較し、モデルの妥当性について検討した。また、溶液中の CO_3 が HFSC の溶脱反応に及ぼす影響を把握した（方解石の沈殿→C-A-S-H ゲルの溶解促進）。

2) C-S-H の熱力学モデルの信頼性の向上

C-S-H の熱力学モデルの信頼性向上については，AeroSil（非晶質シリカ）を用いることで、ジェナイトの生成を示唆するデータ（56 日後）が得られ、より反応時間を長くすることで結晶性の良いジェナイトの合成が可能である見通しが得られた。また、AFt（meta-AFt）の Cp 測定では、吸着水の影響を低減することで適切なデータ取得が可能であることを確認できた。さらに、AFt の溶解度測定では、他の報告値と比べても妥当性のあるデータを温度依存性も含めて取得可能となった。

3) C-A-S-H の合成・浸漬試験

より信頼性の高い C-A-S-H の熱力学データ整備に向けて、短期間で所定の C/S 比及び A/S 比を有する C-A-S-H の合成方法を試行した。これにより、従来の合成方法に比べて、 C-A-S-H 以外の付随物の生成を抑制し、より短期間で所期の C-A-S-H を合成できる可能性が示唆された。

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 Na_2CO_3 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、5 か年の成果として、HFSC と水との反応に伴う鉱物変化の推定結果や溶液条件の違いによる HFSC の溶脱挙動の違い（ここでは、HFSC の水和において主要な成分となる C-A-S-H が消失するまでの L/S 比の違いや溶脱反応に伴い生じる二次鉱物種の違い）を整理し、モデルの現状についてまとめた。

(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) 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 3 年経過した HFSCーベントナイト接触試験(HFSC50℃-3Y)について、各種機器分析を適用して、試料の評価を行った。また、過年度に終了した OPCーベントナイト接触試験(80℃-0.25Y、50℃-1.25Y および 80℃-1Y)についても、試験体の追加的な分析を行った。HFSC50℃-3Y の試験では、ベントナイト側の鉱物組成の変化、密度の増加（間隙率の減少）は認められなかったが、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示唆された。また、HFSC 側では界面近傍で Ca の溶脱および密度の低下が確認された。OPC80℃-0.25Y、OPC50℃-1.25Y および OPC80℃-1Y の試験では顕微鏡観察により、ベントナイト側界面部で C-S-H が空隙を充填するように生成している産状が確認された。

これらの分析評価にあたって、分析手法の適用性を検討した。μ-XRF については、異なるビーム径を用いた測定により、健全部から界面部にかけて詳細かつ広範囲の元素分布及び透過 X 線強度分布データを取得することができた。また、透過 X 線強度から密度を推定する手法に関しては、令和 2 年度とは異なるビーム径で検討を行った結果、同様の傾向が確認されたが、その定量的な評価には不確実性があることが示唆された。TEM については、クライオホルダーを用いて EDS

分析を行うことにより、元素マッピング取得時の試料ダメージを軽減し、化学組成データをもとに電子回折像の取得を行うことが可能となった。一方で OPC80℃-0.25Y では、モンモリロナイト状の鉱物で電子回折像が取得できないなど、電子線照射時の試料ダメージの影響が確認されており、電子回折取得時にもクライオホルダーを適用して測定を行う必要性が確認された。

2) 化学反応－物質輸送連成モデルによる解析

令和 3 年度までのセメント－緩衝材相互材用評価モデルでは C-S-H ゲル、エトリンガイト、モノサルフェートの沈殿を過大評価していると考えられたため、これらの鉱物の熱力学データや速度論データの不確実性が解析にどの程度影響するかを把握するための感度解析を行った。その結果、それらのデータは、想定される不確実性の範囲内では解析に与える影響はあまり大きくないことが示唆された。従って、沈殿を想定する鉱物の種類、変質したベントナイトにおける拡散係数など、その他の要因の検討が必要になると考えられる。また、より長期的な視点ではどの程度の時間スケールからゼオライトの沈殿を想定すべきかを検討する必要があると考えられる。

(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 地区の蛇紋岩堆積物が広がる扇状地から得られた試料のうち、扇央部にあたるトレンチ 2 の岩石コア試料に含まれる主要構成鉱物や二次生成物の産状観察を行った。産状に則して、二次生成物は以下の 4 つに分類できる。

① 岩片・鉱物片そのものを置換しながら形成している Mg-rich FMSH
② 岩片・鉱物片間の隙間を充填するように分布する Fe-rich FMSH
③ 針状結晶が外周から内部に向かって放射状に集合した組織を示す C-S-H
④ C-S-H の近辺に見られる、斑状に淡褐色を呈する FMCASH

上記 4 種の二次鉱物について化学組成の特徴を調べると、①は Mg に富む傾向で、②は Fe に富む傾向が見られ、トレンチ 7 浅部の試料と類似していることが分かる。また、Fe-Mg-Al および Si-(Na+Ca)-(Mg+Fe+Al)の 2 種類の三角ダイアグラム上を用いて整理すると、④の FMCASH については、②と③を端成分とする範囲で組成がばらついており、両者の混合物で説明ができる。

Ca 過剰な組成を示す FMSH 系二次鉱物について、K 飽和処理前後で TEM および STEM による観察・組成分析を行った。K 飽和後も Ca が残っていることから一部の Ca は骨格中に含まれている。ただし、より細かく元素分布をみると、Ca と K、Ca と Fe は分離する傾向があり、K をあまり含まない C-S-H の部分と K を層間に含む FMSH の部分が数十 nm 以下のスケールで混在していることが考えられる。

高アルカリ水から生成が期待される二次鉱物の地球化学モデリングによる計算を、高アルカリ源泉（Narra3-1）とかんらん石が反応するケース、蛇紋岩堆積物と反応中の高アルカリ水（トレンチ 2, トレンチ 7）から生成するケースの 2 ケースについて、異なる熱力学データベースを用いて実施した。

その結果、データベースによって生成が予測される二次鉱物に多少の違いは見られるものの、Fe や Mg を含む層状ケイ酸塩（サポナイトや低温の蛇紋石（Chrysotile）など）の生成が見込まれる点で一致している。一方で、ベントナイトのアルカリ変質実験等で広く認められる沸石類は Narra 地区の水質では生成が期待されない。ナチュラルアナログで確認した Fe-ケイ酸塩や Mg-ケイ酸塩鉱物の準安定相の熱力学データについて、M-S-H は近年整備されつつあるものの、スメクタイト系二次鉱物の前駆体とみられる F-S-H やケイ酸塩鉱物（とりわけ Fe を含む固溶体）の整備は必要と考えられる。

Narra 地区のナチュラルアナログのアルカリ変質プロセスについては、空隙に Fe に富む

FMSH を形成しそれが Fe に富むスメクタイトに結晶成長すること、環境条件としては、Fe イオンが必須であり、HFSC と同等の pH11 程度で高 Ca 濃度のアルカリ環境であること、反応時間として 2400 年程度ではまだ結晶化途上の FMSH であるが、4000 年程度でスメクタイトに近い状態まで結晶成長することを、根拠となる様々なデータに基づき明らかにすることができた。

TRU 廃棄物の処分環境とのアナログという観点では、現在の処分概念では構造材や充填材として多量のセメント系材料の使用に加え、海水の影響を受けた地下水には比較的高濃度の Mg イオンが含まれていること、また、炭素鋼などの鉄系材料を還元環境で使用しているため、間隙水への相当量の Fe^{2+}の含有も予想されるため、このような環境でのベントナイト緩衝材の健全性（変質はするが微小量）を示す長期挙動の根拠データとして利用できる。

謝辞

本研究の一部である NMR を用いた分析（4.2.2 (3) 2)）については、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号 JPMXP1222NM0075）の支援を受けて実施されました。物質・材料研究機構の大木忍氏、出口健三氏、端健二郎氏の NMR 分析支援には深く感謝いたします。

参考文献

Aimoz, L., Kulik, D.A., Wieland, E., Curti, E., Lothenbach, B., and Mader, U., Thermodynamics of AFm-(I_2, SO_4) solid solution and of its end-members in aqueous media, Applied Geochemistry, 27, 2117-2129, 2012.

Anraku, S., Walker, C.S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A., Hydration and degradation of High content Fly ash Silica fume Cement. 15th International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Czech Republic, 2019.

Atkins, M., Macphee, D.E., Kindness, A., and Glasser, F.P., Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O system. Cement and Concrete Research, 21(6), 991-998., 1991.

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.

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.

Bach, T. T. H., Coumes, C. C. D., Pochard, I., Mercier, C., Revel, B., and Nonat, A., Influence of temperature on the hydration products of low pH cements. Cement and Concrete Research, 42, 805-817, 2012.

Baquerizo, L.G., Matschei, T., and Scrivener, K., Impact of water activity on the stability of ettringite. Cement and Concrete Research, 79, 31-44., 2016.

Barbarulo, R., Comportement des matériaux cimentaires: Actions des sulfates et de la température. Département de génie civil, Ph.D., p. 272. Université Laval, Québec, Canada., 2002.

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.

Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., and Johnson, C.A., Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, 34(2), 341-348., 2004.

Berman, H.A., and Newman, E.S., Heat of formation of calcium aluminate monosulfate at 25oC. Journal of Research of the National Bureau of Standards A Physics and Chemistry, 67A(1), 1-13., 1963.

Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I., Dauzères, A., Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H), Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C 99 142–157. 2017.

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.

Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., and Gaucher, E.C., Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. Applied Geochemistry, 27, 2107-2116., 2012.

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.

Brindley, G.W., Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. Clay minerals, 6(4), 237-259, 1966.

Brunauer, S., and Greenberg, S.A., Chemistry of hydration of cement compounds. The hydratioin of tricalcium silicate and ß-dicalcium silicate at room temperature. Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cem. National Bureau of Standards, Washington, DC, USA.,1960.

Burnol, A., Blanc, P., Xu, T., Spycher, N., and Gaucher, E. C., Uncertainty in the reactive transport model response to an alkaline perturbation in a clay formation, TOUGH Symposium 2006, Berkeley, California

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, J.J., Thomas, J.J., Taylor, H.F.W., and Jennings, H.M., Solubility and structure of calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, 34(9), 1499-1519., 2004.

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.

Cox, J.D., CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977 Report of the CODATA task group on key values for thermodynamics, 1977. Journal of Chemical Thermodynamics, 10, 903-906., 1978.

Cox, J.D., Wagman, D.D., and Medvedev, V.A., CODATA Key values for thermodynamics. Hemisphere Publishing Corporartion, New York, NY, USA., 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.

D'Ans, J.D., and Eick, H., Das System CaO-Al_2O_3-$CaSO_4$-H_2O bei 20°C. Zement-Kalk-Gips, 6, 302-311.,1953.

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_3AH_6, $C_4A\$H_{12}$ and $C_6A\$_3H_{32}$. Thermochimica Acta, 31, 126-128, 1979.

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A. and Drits, V.A., Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I: Montmorillonite hydration properties. American Mineralogist, 90, 1358–1374, 2005.

Frost, B.R. and Beard, J.S., On silica activity and serpentinization, J. Petrology vol.48, No.7, pp.1351-1368, 2007.

Garbev, K., Beuchle, G., Bornefeld, M., Black, L., and Stemmermann, P., Cell dimensions and composition of nanocrstalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: Synchrotron-based X-Ray diffraction. Journal of the American Ceramic Society, 91(9), 3005-3014., 2008.

（財）原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 14 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術　人工バリア長期性能確証試験　報告書, 2003.

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 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 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－, 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　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, 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, 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.

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 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, 2022.

Ghorab, H.Y., and Kishar, E.A., Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates. Part 1: Effect of temerature on the stability of ettringite in pure water. Cement and Concrete Research, 15, 93-99., 1985

Gisby, J.A., Davies, R.H., Dinsdale, A.T., Tyrer, M., Glasser, F.P., Hill, J., Livesey, P., and Walker, C.S., C-S-H solubility modeling at different temperatures. 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Cement Association of Canada, Montreal, Canada., 2007.

Glasser, F.P., Angus, M.J., McCulloch, C.E., Macphee, D.E., and Rahman, A.A., The chemical environments in cements. Materials Research Society Symposium Proceedings, 44, 849-858., 1985.

Glasser, F.P., Kindness, A., and Stronach, S.A., Stability and solubility relationships in AFm

phases Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. Cement and Concrete Research, 29, 861-866., 1999.

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.

Goetz-Neunhoeffer, F., and Neubauer, J., Refined ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$) structure for quantitative X-Ray Diffraction analysis. Powder Diffraction, 21(1), 4-11., 2006.

Grangeon, S., Claret, F., Lerouge, C., Warmont, F., Sato, T., Anraku, S., Numako, C., Linard, Y., and Lanson, B., On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite. Cement and Concrete Research, 52, 31-37., 2013.

Haas, J., and Nonat, A.: From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. Cement and Concrete Research, 68(2), 124-138, 2015.

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.

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.

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.

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.

Jones, F.E., The quaternary system $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}CaSO_4\text{-}H_2O$ at 25°C. Transactions of the Faraday Society, 35, 1484-1510., 1939.

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.

喜多佐由里, 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.

小峯秀雄, 安原一哉, 村上哲, 人工海水環境下におけるベントナイトの一次元自己シール性, 土木学会論文集 C, 65(2), pp.389-400, 2009.

久保博, 黒木泰貴, 三原守弘, ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究, 土と基礎, 46, 31-34, 1998.

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_2O core sub-model. Cement and Concrete Research, 151, 106585, 2022.
Kwan, S., LaRosa, J., and Grutzeck, M.W. 29Si and 27Al MASNMR study of stratlingite. Journal of the American Ceramic Society, 78(7), 1921-1926, 1995.
Lea, F., and Desch, C., The chemistry of cement and concrete (2nd ed.). St. Martin's Press, New York, NY, USA., 1956.
Leisinger, S.M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Johnson, A., Thermodynamic modeling of solid solutions between monosulfate and monochromate $3CaO・Al_2O_3・Ca[(CrO_4)_x(SO_4)_{1-x}]・nH_2O$, Cement and Concrete Research, 42(1), 158-165 2012.
L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D., and Scrivener, K. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. Cement and Concrete Research, 75, 91-103, 2015.
Lothenbach, B., and Winnefeld, F., Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, 36(2), 209-226, 2006.
Lothenbach, B., Kulik, D.A., Matschei, T., Balonis, M., Baquerizo, L., Dilnesa, B., Miron, G.D., and Myers, R.J., Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. Cement and Concrete Research, 115, 472-506., 2019.
Macphee, D.E., and Barnett, S.J., Solution properties of solids in the ettringite-thaumasite solid solution series. Cement and Concrete Research, 34(9), 1591-1598., 2004.
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 $CaO–Al_2O_3–SiO_2–CaSO_4–CaCO_3–H_2O$, Cement and Concrete Research, 37(10), 1379-1410, 2007.
Marty, N., CSH, Kinetic models, ThermoChimie version 10a: 10/02/2012, 2012. https://www.thermochimie-tdb.com/docs/dbversion_10a/Kinetic/CSH_v1.1.pdf (2023.03.27)
三原守弘，入矢桂史郎，根山敦史，伊藤勝，シリカフュ-ムを混合したセメントペ-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.
Miron, G.D., Kulik, D.A. and Lothenbach, B., Incremental parameterisation of CASH+ sublattice solid solution model against data for Na, K and Al uptake in C-S-H. Proceedings of the ERICA-CASH II Final Conference, 25-27th January 2021, Heidelberg, Germany, 2021.
Moore, A.E., and Taylor, H.F.W., Crystal structure of ettringite. Acta Crystallographica B, 26, 386-393., 1970.
Möschner, G., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Ulrich, A., Figi, R., and Kretzschmar, R., Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite $(Ca[Al_{1-x}Fe_x(OH)_6]_2(SO_4)_3.26H_2O$. Cement and Concrete Research, 39(6), 482-489., 2009.
Myers, R.J., Thermodynamic modelling of $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ based cements. Department of Materials Science & Engineering, Ph.D., p. 362. University of Sheffield, Sheffield, U.K., 2015.
Myers, R.J., L'Hopital, E., Provis, J.L., and Lothenbach, B., Composition-solubility-structure

relationships in calcium (alkali) aluminosilicate hydrate (C-(N,K-)A-S-H). Dalton Transactions, 44, 13530-13544., 2015.

Myneni, S.C.B., Traina, S.J., and Logan, T.J., Ettringite solubility and geochemistry of the $Ca(OH)_2$-$Al_2(SO_4)_3$-H_2O system at 1 atm pressure and 298 K. Chemical Geology, 148(1-2), 1-19., 1998.

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 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.

日本原子力研究開発機構, 平成 30 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 31 年 3 月, 2019.

Nied, D., EnemarkRasmussen, K., L'Hopital, E., Skibsted, J., Lothenbach, B., Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H). Cem. Concr. Res., 79, 323-332. 2016.

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.

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, pp.221-224, 2013.

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.

Perkins, R.B., and Palmer, C.D., Solubility of ettringite ($Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$) at 5-75°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 13/14, 1969-1980., 1999.

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.

Puigdomènech, I., Rard, J.A., Plyasunov, A.V., and Grenthe, I., Temperature corrections to thermodynamic data and enthalpy calculations. In I. Grenthe, and I. Puigdomènech, Eds. Modelling in Aquatic Chemistry, p. 427-493. Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, France.,1997.

Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Cau-dit-Coumes, C., and Frizon, F. Structural characterizataion of C-S-H and C-A-S-H samples - Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. Journal of Solid State Chemistry, 182, 3320-3329, 2009.

Richardson, I.G. Model structures for C-(A)-S-H(I). Acta Crystallographica B, 70, 903-923, 2014

Rivas Mercury, J.M., Pena, P., De Aza, A.H., Turrillas, X., Sobrados, I., and Sanz, J., Solid-state 27Al and 29Si NMR investigations on Si-substituted hydrogarnets. Acta Materialia, 55, 1183-1191., 2007.

Roosz, C., Vieillard, P., Blanc, P., Gaboreau, S., Gaillhanou, H., Braithwaite, D., Montouillout, V., Denoyel, R., Henocq, P., and Madé, B. Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modeling. Applied Geochemistry, 92, 140-156, 2018.

佐治慎，伊藤雅和，柴田雅博，神徳敬，磯貝武司，河川水と接触したベントナイト鉱床の化学特性変化－ 試料採取と分析結果 －，JNC TN8400 2005-017, 2005.

Saito-Kokubu, Y., Nishizawa, A., Suzuki, M., Ohwaki, Y., Nishio T., Matsubara, A., Saito, T., Ishimaru, T., Umeda, K. and Hanaki, T., Current status of the AMS facility at the Tono Geoscience Center of the Japan Atomic Energy Agency, Nucl. Instrum, Methods Phys. Res., Sect. B, vol.294, pp.43-45, 2013.

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)

セメント協会，セメント・コンクリート化学　解説付きデータ集, 2016.

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.

Shock, E.L., and Helgeson, H.C., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5kb and 1000degC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 2009-2036., 1988.

Shock, E.L., Sassani, D.C., Willis, M., and Sverjensky, D.A., Inorganic species in geological fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(5), 907-950., 1997.

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.

Taylor, H.F.W., Cement Chemistry. 459 p. Academic Press, London, UK., 1997.

ThermoddemV1.10_15Dec2020；
https://thermoddem.brgm.fr/databases/geochemists-workbench.

Thrailkill, J., and Robl, T.L., Carbonate geochemistry of vadose water recharging limestone aquifers. In W. Back, and R. Letolle, Eds. 26th International Geological Congress, p. 195-

208. Elsevier Scientific, Paris, France., 1980.
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, C.S., Savage, D., Tyrer, M., and Ragnarsdottir, K.V. Non-ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, 37(4), 502-511, 2007.
Warren, C.J., and Reardon, E.J., The solubility of ettringite at 25°C. Cement and Concrete Research, 24(8), 1515-1524., 1994.
Watanabe, T. and Sato, T., Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. Clay Science, 7, 129–138, 1988.
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.
Yokoyama, S., Shimbashi, M., Minato, D., Watanabe, Y., Jenni, A., and Mäder, U., Alteration of bentonite reacted with cementitious materials for 5 and 10 years in the Mont Terri Rock Laboratory (CI Experiment). Minerals, 11, 251, 2021.
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, Q., Lachoeski, E.E., Glasser, F.P., Metaettringite, a decomposition product of ettringite, Cement and Concrete Research, Vol.34, 703-710, 2004.

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（3 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、ガス移行挙動が処分場の性能に及ぼす影響を評価可能な現象モデルおよびその現象を再現する解析手法を構築することを目標とする。この目標を達成するためには、

- 自己修復が起きること、または起きた場合と起きない場合の、その後のガス移行挙動を評価できること
- 緩衝材製作・施工時、及びその後の変質やガス圧の影響によって力学的不均衡が生じたときに発生する緩衝材内の不均一性が、ガス移行に与える影響を評価できること
- ガスの移行が施設内の核種の移行に及ぼす影響の程度を評価できること

が必要である。そのために、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、人工バリアの状態を考慮したより現実的な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ガス移行挙動の影響を評価可能なモデル･解析手法を構築するための検討を実施する。

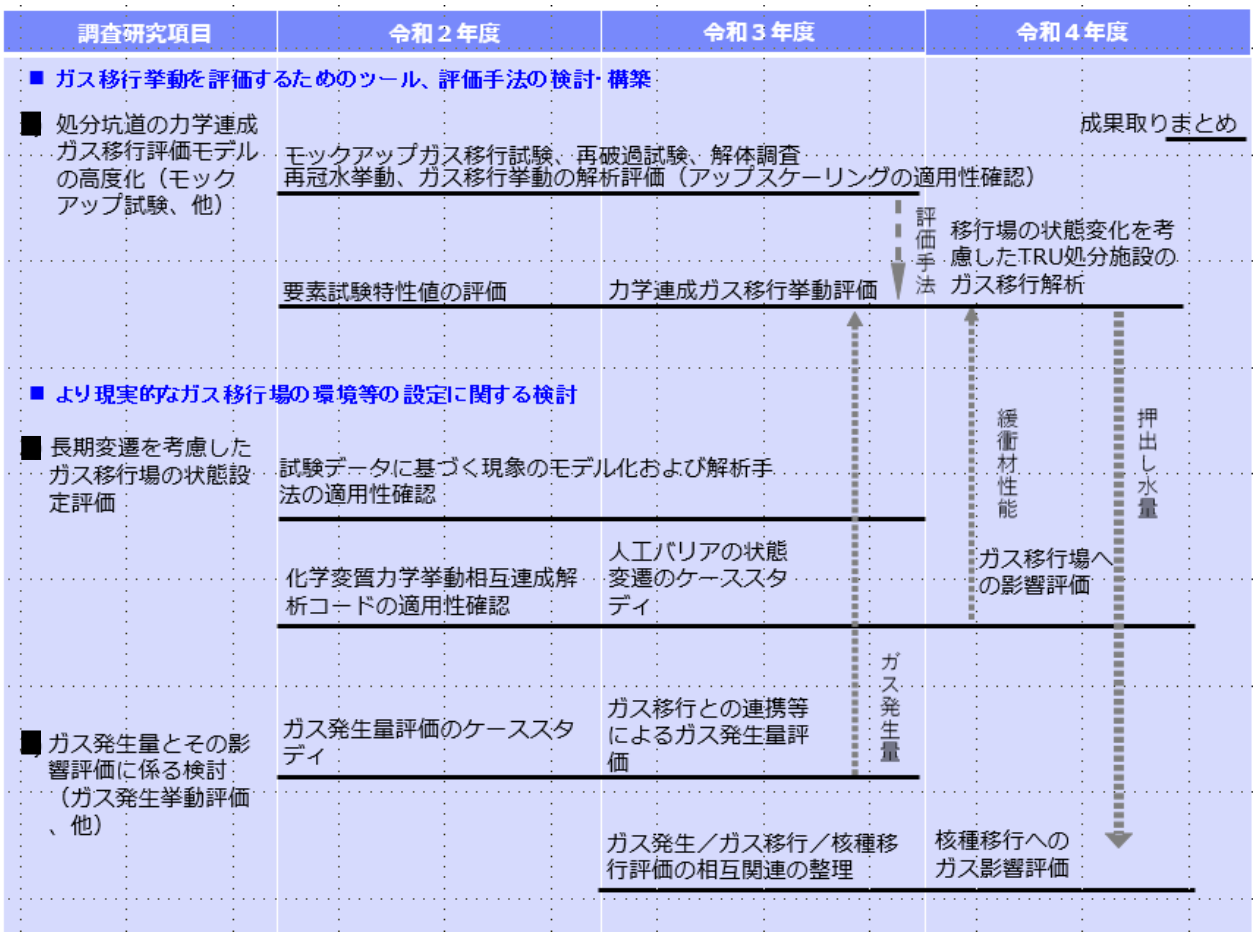
本事業における平成 31 年度までの実施内容を踏まえ、一昨年度からの新たな 3 か年の事業としての全体検討工程案を各検討項目の連関とともに表 4.3-1 に示す。

➢ 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）、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。

➢ ガス発生量とその影響評価（4.3.3）
- 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。

➢ 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価（4.3.4）
- 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。

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（RWMC，2021）は一度破過を経験したモックアップ試験体に対して再度ガス注入を行うことで、自己修復現象の観測、パラメータの再同定および解体調査の実施による緩衝材の健全性の確認を目的とし再破過試験を実施した。今年度は令和 3 年度までに得られた成果の拡充に資するため、ガス移行特性の不均質性及び応力によるミクロレベルでの亀裂の生成の影響を考慮した小規模モックアップ試験の再現解析を実施し、小規模モックアップ試験体のスケールレベルにおいてガス移行媒体の不均質性を考慮する手法を整理するとともに、「4.3.3 ガス発生量と影響評価に係る検討」にて実スケールレベルの処分施設のガス移行解析をおこなうためのパラメータセットを整備した。

(2) 小規模モックアップ試験の再現解析

小規模モックアップガス移行試験の結果や同試験を対象とした GETFLOWS シミュレーション解析等により、ガス透過量・排水量の方向による偏りが大きい等の要素試験時には観測されなかった特徴的な結果が得られた。これは要素試験からの試験体のスケールアップや 3 次元効果に伴い、試験体中に存在するガス移行特性の不均質性が要因となり、ガス流路の決定等へ大きく影響した結果と考察した。

上記の知見を踏まえ、ガス移行特性の不均質性及び応力によるミクロレベルでの亀裂の生成の影響（Damian, 2020）を考慮した、小規模モックアップ試験の再現解析を実施し、1 次元のガス移行要素試験で得られた特性（RWMC，2019）を用いた解析結果と比較することにより、これらの影響を評価することとした。再現解析に際しては、試験結果をできるだけ再現できるように、ランダムではない意図的な不均質性の付与を考慮するケースも実施し、不均質の考慮による再現性への感度のほどを調査した。なお解析は、応力連成二相流解析コード CODE_BRIGHT を用いての弾性解析とし、ミクロレベルでの亀裂の生成の影響を含む、応力連成の影響を考慮することとした。

1) 解析モデル

図 4.3-1 に示すガス移行試験装置のうち、同図中の供試体部（赤線に囲まれている部分：高さ 32 cm・幅 30 cm・奥行き 30 cm）を対象に、CODE_BRIGHT で取り扱う 3 次元解析モデルを構築した。構築した 3 次元解析モデルを図 4.3-2 に示す。なお、供試体内側はガスの注入面として、外側は水・ガスの排出面としてモデル化した。

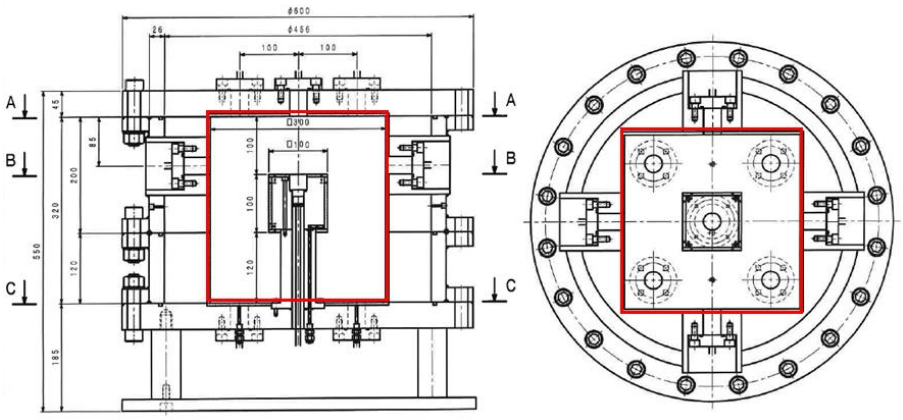


図 4.3-1　小規模モックアップ試験装置

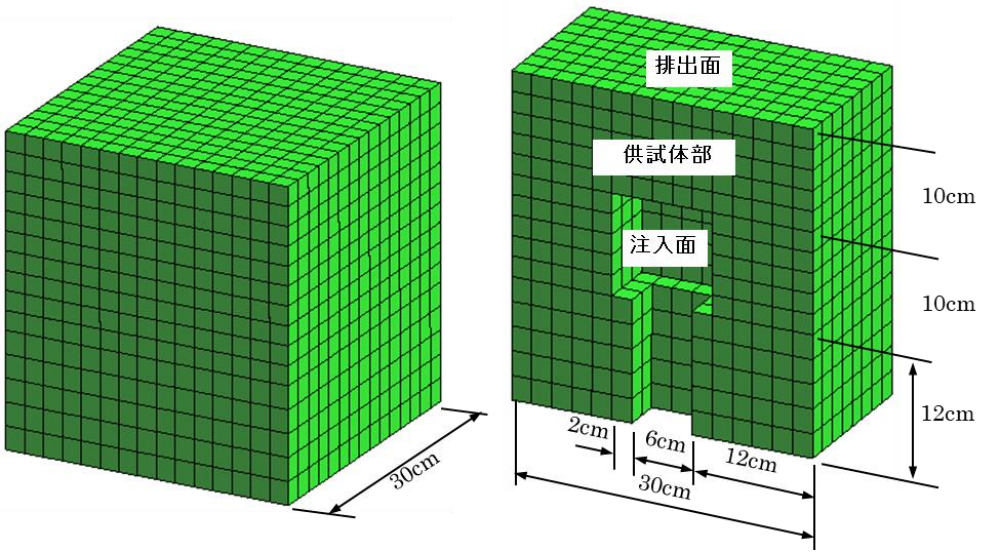


図 4.3-2　３次元解析モデル図

2) パラメータ設定

① 二相流パラメータ

CODE_BRIGHT で取り扱う二相流パラメータ一覧を表 4.3-2～表 4.3-3 および図 4.3-3～図 4.3-5 に示す。表 4.3-2 は 1 次元ガス移行試験結果より同定されたパラメータ（RWMC, 2019）、表 4.3-3 は小規模モックアップ試験により同定されたパラメータであり、表中に「⇒」で書かれた下段の数値が令和３年度実施した再破過試験（RWMC, 2021）において同定されたものである。上段には令和２年度の小規模モックアップガス移行試験（RWMC, 2020）で同定された値を記している。本検討ではこれらのパラメータを基本として取り扱いつつ、小規模モックアップ試験の再現解析を通し試験結果を良好に再現可能なパラメータを再同定した。

なお、これらの二相流パラメータは GETFLOWS により同定されたものであるが、CODE_BRIGHT においても共通して取り扱うことが可能である。

表 4.3-2　二相流パラメーター覧（１次元ガス移行試験）

供試体	$K(m^2)$	$S_{wr}(-)$	$S_{gr}(-)$	$n_w(-)$	$n_g(-)$	$P_0(MPa)$	$n_c(-)$
FY2019_A	5.375×10^{-20}	0.396	0.0	1.639	7.211	0.609	2.176
FY2019_B	7.121×10^{-20}	0.202	0.0	2.012	8.226	0.551	2.225

【表中の記号の説明】

K　；流体相の絶対浸透率
S_{pr}　；流体相$p(=w,g)$の残留飽和度$(-)$
n_w　；モデルパラメータ$(-)$
n_g　；モデルパラメータ$(-)$
n_c　；モデルパラメータ$(-)$
P_0　；モデルパラメータ(Pa)
w,g　；それぞれ水相、気相を示す

表 4.3-3　二相流パラメーター一覧（小規模モックアップガス移行試験）

	底部	頂部	前部	後部	左部	右部
$K_0\ (m^2)$	9.018 $\times 10^{-20}$	1.144×10^{-19} $\Rightarrow 9.018 \times 10^{-20}$	9.043×10^{-20} $\Rightarrow$ 2.141×10^{-19}	6.364×10^{-20} $\Rightarrow$ 9.018×10^{-20}	6.364×10^{-20} $\Rightarrow$ 6.447×10^{-20}	1.212×10^{-19} $\Rightarrow$ 9.018×10^{-20}
$S_{wr}\ (-)$	0.02589	0.008081 $\Rightarrow$0.02589	0.006647 $\Rightarrow$0.01837	0.002508 $\Rightarrow$0.02589	0.002508 $\Rightarrow$0.01216	0.01632 $\Rightarrow$0.02589
$S_{gr}\ (-)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$n_w\ (-)$	1.906	1.843 $\Rightarrow$1.906	1.883 $\Rightarrow$1.693	1.832 $\Rightarrow$1.906	1.832 $\Rightarrow$1.793	1.842 $\Rightarrow$1.906
$n_g\ (-)$	7.438	6.883 $\Rightarrow$7.438	7.321 $\Rightarrow$6.318	6.705 $\Rightarrow$7.438	6.705 $\Rightarrow$5.438	7.110 $\Rightarrow$7.438
$P_0\ (MPa)$	0.2478 $\Rightarrow$ 0.7000	0.2398 $\Rightarrow$0.7000	0.2439 $\Rightarrow$0.1533	0.3344 $\Rightarrow$0.7000	0.3344 $\Rightarrow$0.4186	0.2379 $\Rightarrow$0.7000
$n_c\ (-)$	2.388 $\Rightarrow$10.00	2.412 $\Rightarrow$10.00	2.467 $\Rightarrow$1.501	2.528 $\Rightarrow$10.00	2.528 $\Rightarrow$1.504	2.554 $\Rightarrow$10.00

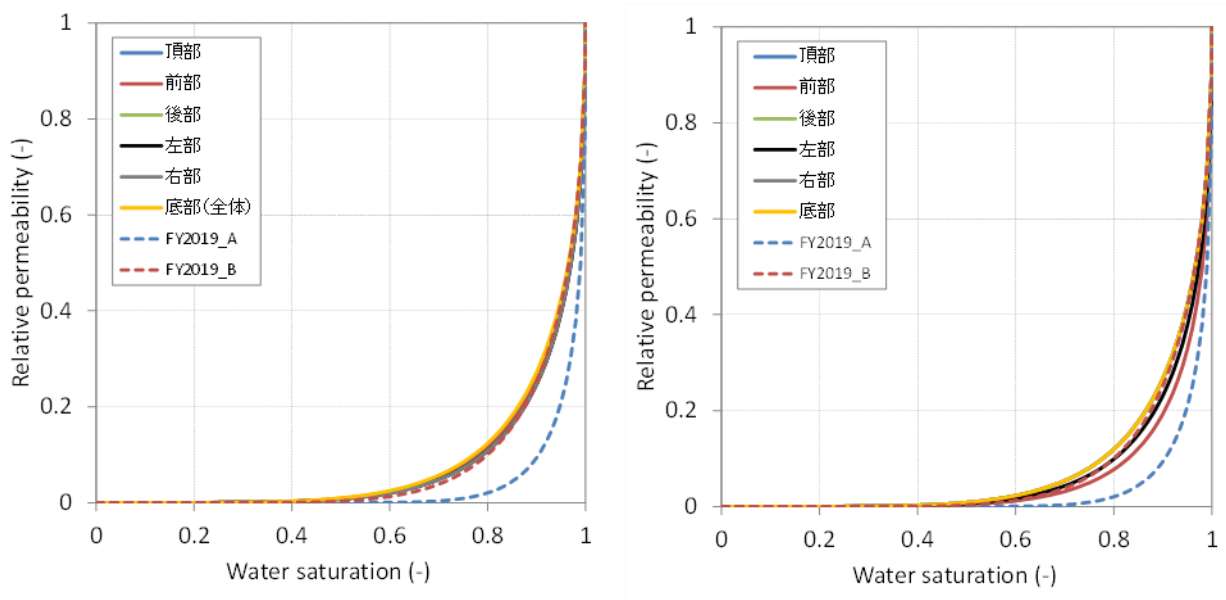


図 4.3-3　水相の相対浸透率曲線（左：令和２年度試験、右：令和３年度再破過試験）

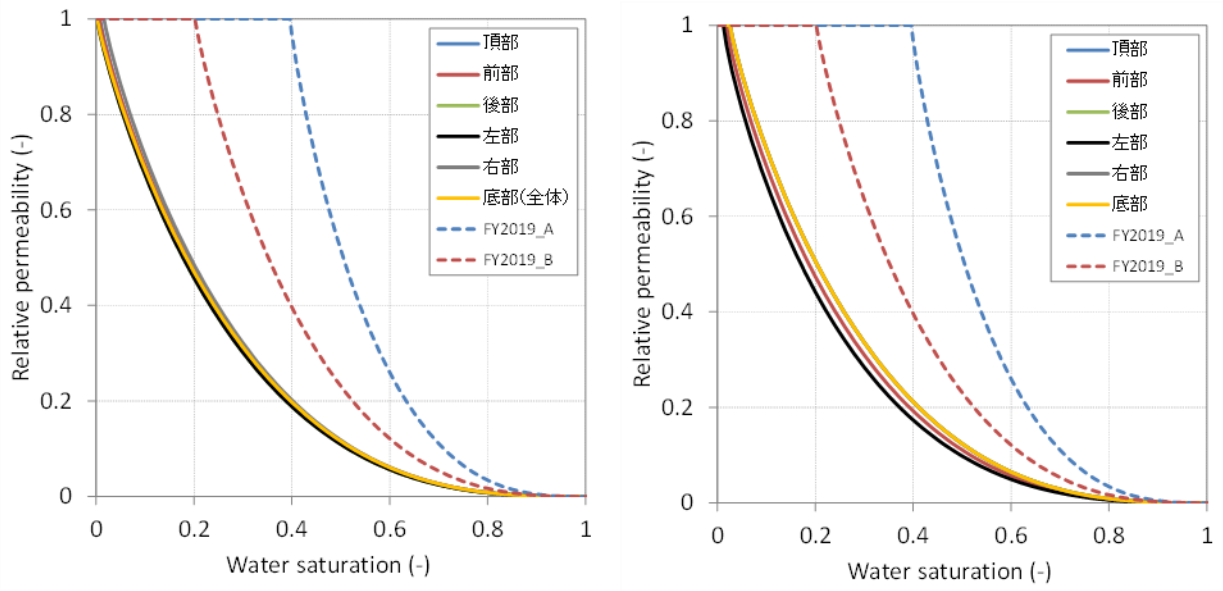


図 4.3-4　ガス相の相対浸透率曲線（左：令和２年度試験、右：令和３年度再破過試験）

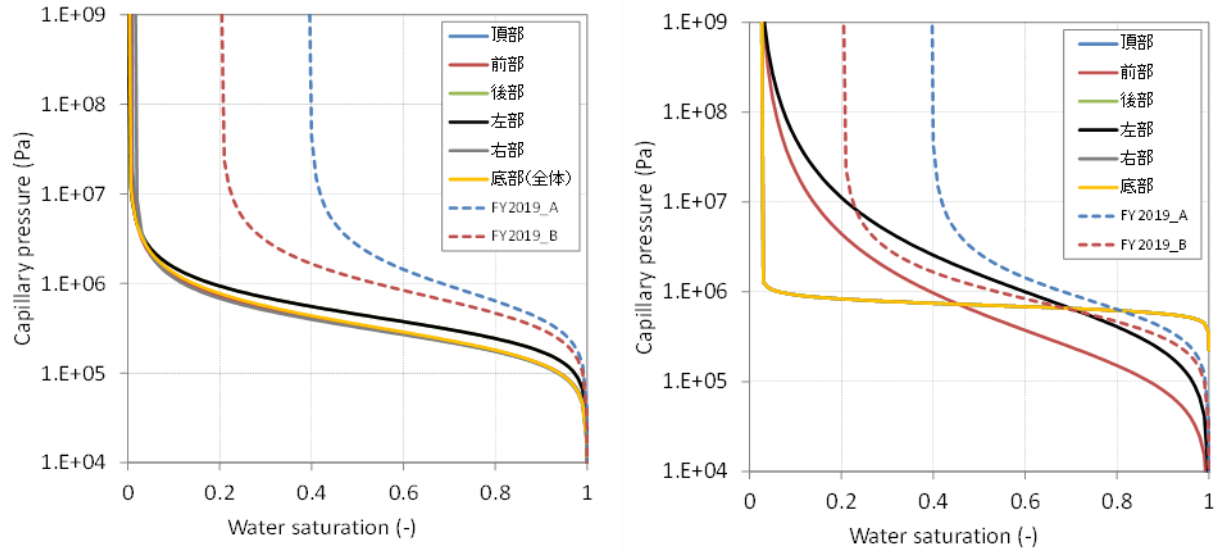


図 4.3-5　毛細管圧力曲線（左：令和２年度試験、右：令和３年度再破過試験）

② 力学パラメータ

CODE_BRIGHT で取り扱う力学（弾性）パラメータ一覧を表 4.3-4 に示す。

表 4.3-4　力学（弾性）パラメータ

項目	値	単位
真密度 ρ_s	2,700	kg/m^3
乾燥密度 ρ_d	1,600	kg/m^3
有効粘土密度 ρ_e	1,360	kg/m^3
間隙比 e （間隙率 n）	0.688 （0.407）	-
弾性係数 E	18.17	MPa
膨潤指数 κ	0.069	-
ポアソン比 ν	0.30	-
最大膨潤圧 σ_{sw}	0.619	MPa

3) 亀裂生成モデル

小規模モックアップガス移行試験の結果や同試験を対象とした GETFLOWS シミュレーション解析等により得られた、ガス透過量・排水量の方向による偏りが大きいといった結果やガス流路の決定等には試験体中に存在するガス移行特性の不均質性が大きく影響していると考察した。

また、既往の検討（Damian, 2020）ではガス移行に伴う緩衝材中の応力（ひずみ）変化により微小亀裂が生じ、更に微小亀裂はガス移行挙動に影響を与える（絶対浸透率 k に影響を与える）ことが示唆されている。微小亀裂生成を反映した応力連成ガス移行解析を実施による、より現実的な緩衝材挙動を考慮したガス移行挙動評価が可能になることやガス流路の決定のモデル上の表現および再現性への感度のほどの評価を目指し、CODE_BRIGHT による本再現解析では亀裂開口幅依存絶対浸透率モデル（Fracture aperture model、以下「Fa モデル」）を適用した。

$$k = k_{matrix} + \frac{b^3}{12a},\ \ b = b_0 + \Delta b \le b_{max},\ \ \Delta b = a\Delta\varepsilon = a(\varepsilon - \varepsilon_0) \quad (4.3\text{-}1)$$

k ：媒体中に生じた亀裂の絶対浸透率（m^2）
k_0 ：初期の絶対浸透率（m^2）
k_{matrix} ：媒体のマトリックスの絶対浸透率（m^2）
a ：モデルパラメータ（m）
b ：亀裂の開口幅（m）
b_0 ：初期の亀裂開口幅（m）
Δb ：初期亀裂開口幅からの増分（m）
b_{max} ：亀裂の最大開口幅（m）
ε ：ひずみ（ - ）
ε_0 ：初期ひずみ（ - ）
$\Delta\varepsilon$ ：初期ひずみ値からの増分（ - ）

① モデルの詳細

Fa 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 P0 との比によって表現することが可能である。本再現解析では、上記モデルパラメータのうち「b0」、「a」の同定を試み、亀裂モデルの適用性について検証した。

$$P = P_0 \frac{\sqrt[3]{k_0}}{\sqrt[3]{k}} \quad (4.3\text{-}2)$$

② 既往のモデルとの比較

GETFLOWS による再現解析では以下に示す破過モデル（GETFLOWS：Pathway dilation model、以下「Pd モデル」という。）が適用されている。Pd モデルは主にモデルパラメータ F. C，n で絶対浸透率 k の値を定義し、破過時に見られる流体速度の急激な上昇挙動を表現する。Fa モデルでも Pd モデルと同様にガス移行における絶対浸透率 k の変化を取り扱うものの、Fa モデルはひずみレベルの変化に応じた緩やかなものであるため、Pd モデルのように急激な物理変化として取り扱うものではない点が差異である。

$$P_g \le P_w + P_s \ ; \quad \phi = \phi_0 \left(1 + C_r\left(P_g - P_0\right)\right) \qquad (4.3\text{-}3)$$
$$K = K_0$$

$$P_g > P_w + P_s \ ; \quad \phi = \phi_0 \left(1 + C_r(P_s - P_0) + FC_r\left(P_g - P_s\right)\right) \qquad (4.3\text{-}4)$$
$$K = CK_0(\phi/\phi_0)^n$$

4) 解析ケースの設定

設定した解析ケースを表 4.3-5 に示す。小規模モックアップ試験の供試体が要素試験で取得した移行特性相当（均質）であることを仮定したレファレンスケース（ケース 1-1)、供試体の二相流特性が各部（前・後・上・下・左・右の各部）で異なる（不均質である）ことを仮定したケース（ケース 1-2)、供試体の不均質性を確率論的に付与したケース（ケース 1-3)、供試体の不均質性が小規模モックアップ試験結果から推定される部位に生じたと仮定したケース（ケース 1-4）の合計 4 ケースを設定した。全ての解析ケースには Fa モデルを適用した。

表 4.3-5　小規模モックアップ試験の再現解析ケース

ケース名称	説明	備考
ケース 1-1	1 次元のガス移行要素試験で得られたガス移行パラメータ（RWMC，2019）を用いた解析ケース（レファレンスケース）	ガス移行パラメータは、解析モデル全体で均質
ケース 1-2	再破過試験を対象とした GETFLOWS による再現解析より得られたガス移行パラメータを用いた解析ケース（RWMC，2021）	ガス移行パラメータは、解析モデルの各部位で不均質（方向で異なるパラメータを付与）
ケース 1-3	ガス移行特性の不均質性を考慮（解析モデルに対するガス移行特性の分布を確率論的に付与）した解析ケース	付与するガス移行特性パラメータの確率論的分布は、球形バリオグラムの理論に準拠
ケース 1-4	ガス移行特性の不均質性を考慮（解析モデルに対するガス移行特性の分布を、確率論的では無くガス移行試験結果（RWMC，2021）から推定した部位等、意図的に付与）した解析ケース	

(3) 解析結果

ケース 1-1 とケース 1-4 の解析結果を以降に整理して示す。なお、解析結果には GETFLOWS によるシミュレーション結果（RWMC，2021）を比較評価のために併記している。ケース 1-2 とケース 1-3 の解析条件の詳細および結果は Appendix に示す。

1) ケース 1-1 解析結果の整理と評価

ケース 1-1 の解析結果を図 4.3-6 に、解析を通して同定した Fa モデルパラメータを表 4.3-6 に示す。解析結果は試験結果や GETFLOWS によるシミュレーション結果とも乖離した。主な要因は、用いた二相流パラメータが難排水条件である（ガスが難浸入条件であり、かつ飽和度が 90%を下回らない条件では排水が進展しない条件となっている）ため、当該条件での力学連成二相流挙動が生じなかったことによる。また、本ケースにおける Fa モデルの寄与（試験結果に対する再現度の向上）は殆ど認められなかった。

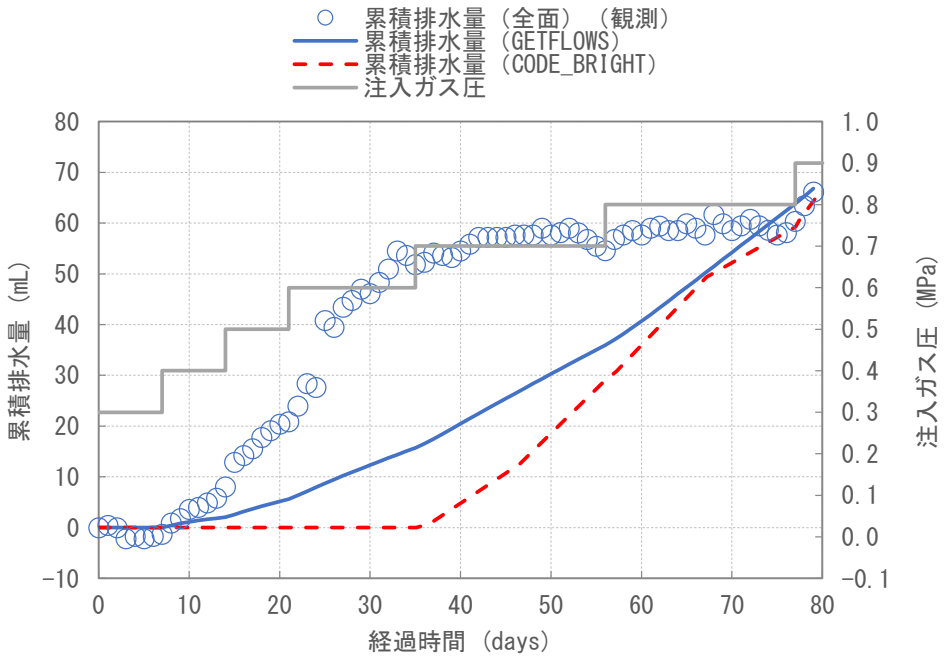


図 4.3-6　解析結果（ケース 1-1）

表 4.3-6　ケース 1-1 で同定した Fa モデルパラメータ

$K(m^2)$	$S_{wr}(-)$	$S_{gr}(-)$	$n_w(-)$	$n_g(-)$	$P_0(MPa)$	$n_c(-)$
5.375×10^{-20}	0.396	0.0	1.639	7.211	0.609	2.176

2)　ケース 1-4 解析結果の整理と評価

ケース 1-4 の解析結果を図 4.3-7 に、用いた解析パラメータを表 4.3-7 に示す。また、解析を通して同定した解析パラメータを図 4.3-8 に示す。なお、ケース 1-4 では表 4.3-7 に示す通り、解析モデルの左部にモックアップ試験の同左部で得られた力学物性値を適用した。

解析結果は GETFLOWS によるシミュレーション結果と比較して試験結果を良好に再現できている。これは、レファレンスケース（ケース 1-1）と比較して、同定した二相流パラメータが易排水条件（ガスが易浸入条件）となっているため、試験開始（ガス注入開始）から 30 日後までの排水挙動が再現できていることによる。また、同定した二相流パラメータと Fa モデルの寄与により試験開始から 30 日以降の排水挙動（力学連成二相流挙動によるもの）もよく再現できている。

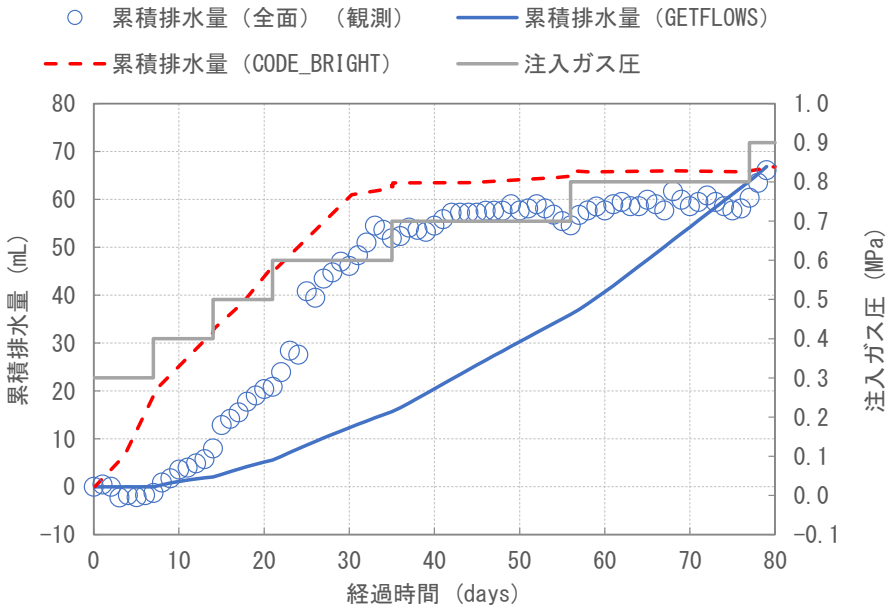


図 4.3-7　解析結果（ケース 1-4）

表 4.3-7　ケース 1-4 で用いた力学パラメータ

項目	値		単位
	解析モデルの左部	解析モデルの左部以外	
真密度 ρ_s	2,700		kg/m³
乾燥密度 ρ_d	1,557	1,600	kg/m³
有効粘土密度 ρ_e	1,319	1,360	kg/m³
間隙比 e （間隙率 n）	0.732 （0.423）	0.688 （0.407）	-
弾性係数 E	18.17		MPa
膨潤指数 κ	0.069		-
ポアソン比 ν	0.30		-

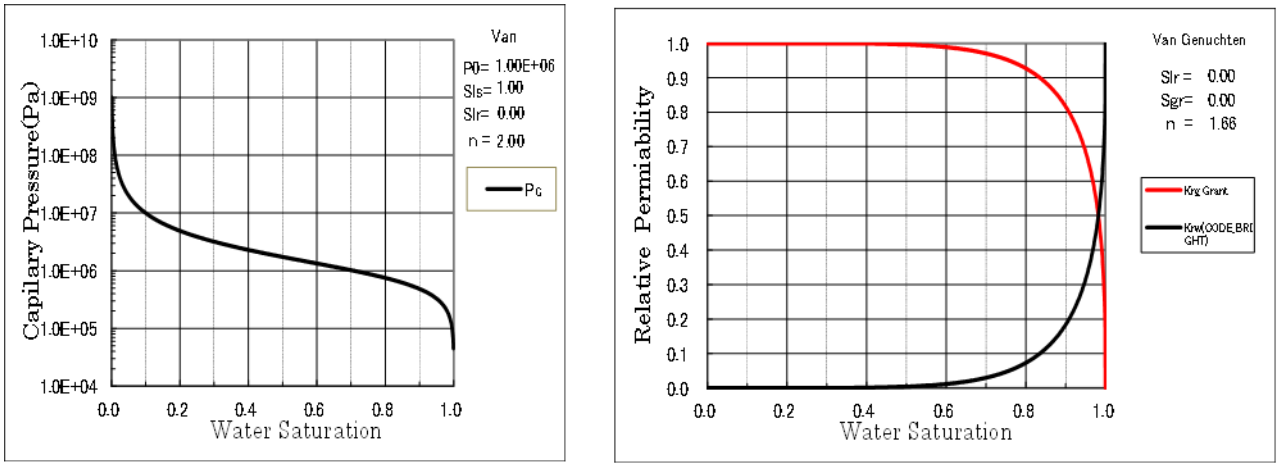


図 4.3-8　ケース 1-4 で同定した二相流パラメータ

表 4.3-8　ケース 1-4 で同定した Fa モデルパラメータ

項目	値	単位
初期の亀裂開口幅　b_0	5.0×10^{-5}	m
モデルパラメータ　a	2.0×10^{-9}	m

3)　二相流パラメータの再同定の詳細

各ケースにおける二相流パラメータの比較を図 4.3-9 に示す。ケース 1-1 での再現解析においては van Genuchten モデルを用いてきたが、同モデルでは高飽和度領域における気相の相対浸透率の上昇が小さく表現される（ガスが浸入し難い）ため、小規模モックアップ試験において初期に観測された排水が再現できなかった。ケース 1-4 では高飽和度領域における気相の相対浸透率の動きを大きく表現できる Grant モデルを適用することでガスが浸入し易くなる（初期に排水され易くなる）挙動が表現でき、再現性を向上させることができた。各ケースの再現解析結果から算出した飽和度の経時変化を図 4.3-10 と図 4.3-11 に示す。シミュレーション結果からの推定ではあるが、移行媒体である緩衝材へのガスの浸入は 1 次元要素試験よりも小規模モックアップ試験の方が容易となっており、実処分施設スケールにおいてはさらに浸入しやすくなると推定される。ただし、ガスの浸入は処分施設にかかる背圧や発生するガス圧にも左右される現象であることは留意が必要である。

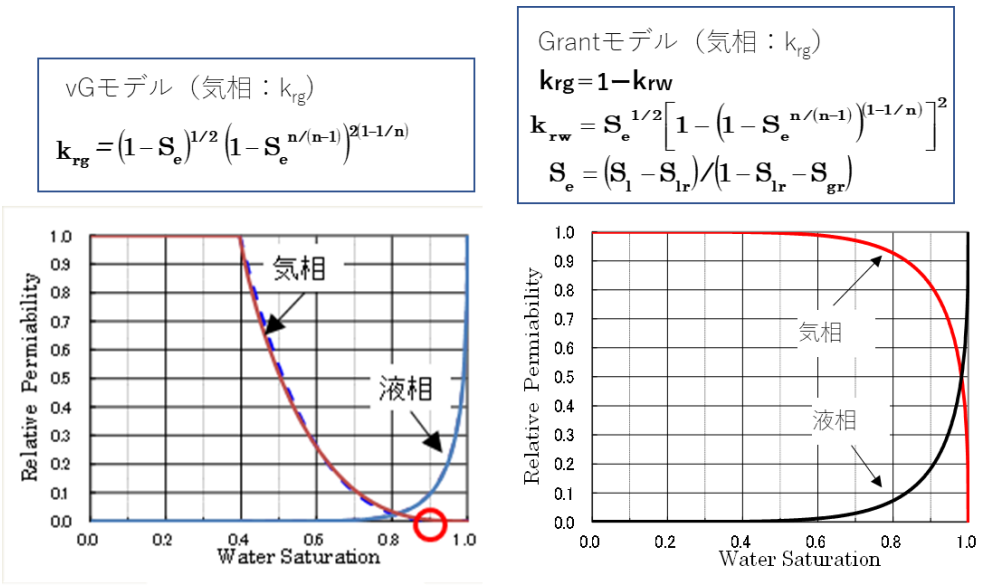


図 4.3-9　各ケースの二相流パラメータの比較

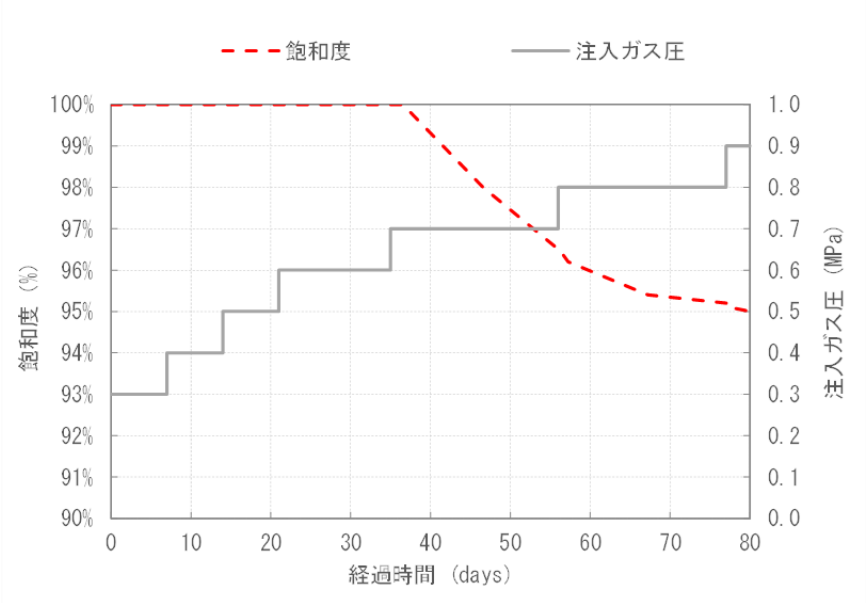


図 4.3-10　再現解析結果から算出した飽和度の経時変化（ケース 1-1）

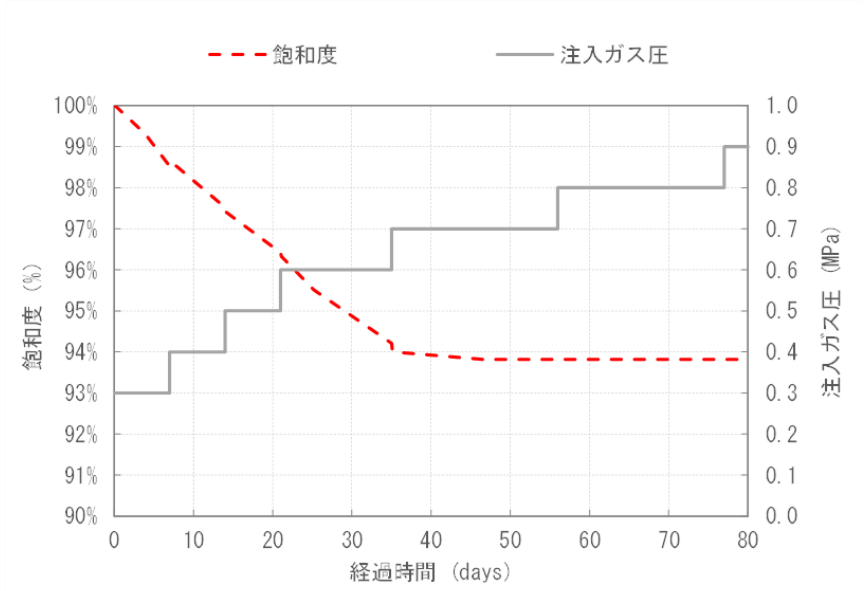


図 4.3-11　再現解析結果から算出した飽和度の経時変化（ケース 1-4）

4.3.3 ガス発生量と影響評価に係る検討

(1) 実施概要

TRU 廃棄物処分場における、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による懸念事項の一つとして、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る。今年度は、放射性廃棄物由来の発生ガスによる核種移行挙動への影響を評価するため、ガス挙動（発生、移行）の影響を定量的に評価可能な核種移行評価モデルの再構築、及びそれを用いた核種移行解析を実施した。令和３年度までに、ガス発生挙動の評価のための最新の知見や設定条件を整理し、ガス発生挙動（発生時期、発生速度）を現実的に評価すべくガス発生量定量評価手法（RWMC，2021）を構築してきた。当手法による

廃棄体グループ２を対象としたガス発生量評価結果をソースタームとしたガス移行解析評価を実施し、その結果を基とした核種移行解析を実施した。ガス発生量評価およびガス移行解析におけるケース設定と設定条件の概要を表 4.3-9 に示す。これらの内、ケース B と C に対して核種移行解析を実施した。

表 4.3-9　各設定ケースと設定条件の概要

	ガス発生量評価	ガス移行解析
ケース A	標準設定（RWMC, 2021 をベース）	1 次元要素試験参照設定（1 次元要素試験で得られたガス移行パラメータ、解析モデルは全体で均質）
ケース B	標準設定	不均質性付与設定（4.3.2(3) 2)で再同定したガス移行パラメータ、モデル上に偏りのある排水条件を設定）
ケース C	代替設定（充填材の乾燥処理による自由水量の低減を反映）	不均質性付与設定

(2) ガス発生量評価

ガス移行解析の入力条件を定めるため、廃棄体グループ２を対象としたガス発生量を経時的変化を伴う出力として定量的に評価した。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いて検討したガス発生量低減対策の成果を反映するため、充填材の乾燥処理による自由水量の低減を反映したケースを設定する。

1) 手法および条件

ガス発生機構としては、水の放射線分解と金属材料の嫌気性腐食とする。評価期間としては廃棄物発生から 10, 000　年後まで、評価対象とする領域としては廃棄体／廃棄体パッケージ／人工バリアまでとする。解析条件は主にガス発生量定量評価手法（RWMC, 2021）に基づく。ここではケース設定や考察上で重要となる解析上の手法および条件について特記することとする。

① ガスシナリオ

廃棄体由来のガス発生は廃棄体（キャニスタ）製作時から始まりうることから、評価開始を廃棄体製作時と設定し、以下のシナリオをデフォルトの設定とする。

- T= 0 y：廃棄物発生（容器封入）＝基準年
- T=25 y：処分実施主体による廃棄物受け取り、廃棄体パッケージ製作
- T=50 y：処分場閉鎖、EBS 製作
- T=325 y：廃棄体パッケージ開口
- T=10,000 y：評価期間終了

廃棄物が発生しキャニスタに封入された時点を本評価の基準点とし T=0 y とする。原則的にはこの時点でガスが発生する条件が整っていればガスが発生するものとする。ただし、廃棄体グループ 2 の場合キャニスタ内にはガス発生に必要となる水が存在していないため実質的にはまだガス発生はない。中間貯蔵が終了し廃棄物発生者から地層処分の実施主体に廃棄体が引き渡されて実施主体によって処分用に廃棄体パッケージ化されるのを、T=25 y とする。廃棄体パッケージの仕様としては廃棄体パッケージ B を想定する。廃棄体パッケージ周囲に、構造躯体、緩衝材等、人工バリアが構築され、処分場が閉鎖されるのを、T=50 y とする。すなわち、人工バリア領域におけるガス発生開始は、T=50 y 以降となる。評価上は、処分場閉鎖後直ちに再冠水が終息

し、この時点で既に人工バリア領域では、地下水が自由に利用可能となっているものとする。ただし、廃棄体パッケージが開口するまでは、その内部への地下水の流入はなく、内部でのガス発生は初期状態で残留している充填材中の自由水のみを消費しながら進行する。廃棄体パッケージの寿命は300年をデフォルト設定とし廃棄体パッケージが開口してその内部に地下水が流入するのを T=325 y とする。この時点で地下水はキャニスタ内部にまで侵入しキャニスタ内での水の放射線分解が開始する。ガス発生量の評価期間は、T-10,000 y までとする。

② パッケージ充填材中の自由水

廃棄体パッケージ内にはキャニスタ 4 本を収納しキャニスタ間の空間はモルタル充填される設計となっている。キャニスタに関しては容器寿命としての明瞭なクレジットがないためこの時点でキャニスタは開口していることを仮定した。このとき、開口しているキャニスタ内への再冠水以前における廃棄体パッケージ充填材中の自由水の流入の可能性について、廃棄体パッケージ充填材中の自由水はセメント水和物の結合水としてモルタル中に拘束されているため、たとえキャニスタが開口していたとしてもキャニスタ内部に容易には浸入できず、廃棄体パッケージが開口して外部から地下水が浸入して初めてキャニスタ内部にも水が浸入することを想定した。つまり、廃棄体パッケージ開口までの期間におけるパッケージ充填材中からのガス発生機構としてはγ線による放射線分解と金属腐食となる。

本評価の条件設定においては、主にガス発生量定量評価手法（RWMC, 2021）に基づくケース（ケース A、B）に加え、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いて検討したガス発生量低減対策の成果を反映するため、充填材の乾燥処理による自由水量の低減を反映したケース（ケース C）を設定した。各ケースの廃棄体パッケージ当たりの自由水量を整理したものを表 4.3-10 に示す。

表 4.3-10　各ケースの廃棄体パッケージ当たりの自由水量

解析ケース	廃棄体パッケージ当たりの自由水量 [mol/パッケージ]
解析ケース A、B	10,814
解析ケース C	604

2) 評価結果

各ケースにおける処分坑道全体から発生する水素ガスの累積発生量（[mol/坑道]）の経時変化を示す。

① 標準設定（ケース A、B）

処分坑道当りで発生する累積水素ガス量の評価結果を図 4.3-12（T=500 年まで）及び図 4.3-13（T=10,000 年まで）に示す。全体的な傾向としては、いずれの評価期間においても、水の放射線分解によるガス発生量が金属腐食によるガス発生量よりも卓越する結果となっている。T=50 年からは透過γ線による人工バリア領域での放射線分解もわずかながら寄与している。キャニスタ内での放射線分解は廃棄体パッケージが開口するT=325 年の外部から地下水が流入する時点で初めてキャニスタ内にも流入し、α線およびβ線による放射線分解が開始されガス発生量が大きく上昇する。金属腐食については、初期は廃棄体パッケージモルタル中の自由水を消費しながら、廃棄体パッケージを主要因としたガス発生機構となっているが、T=50 年からは人工バリア材による金属腐食が、T=325 年以降はキャニスタ内に流入した地下水による廃棄物（ハ

ル、エンドピース）の腐食が追加されることとなる。

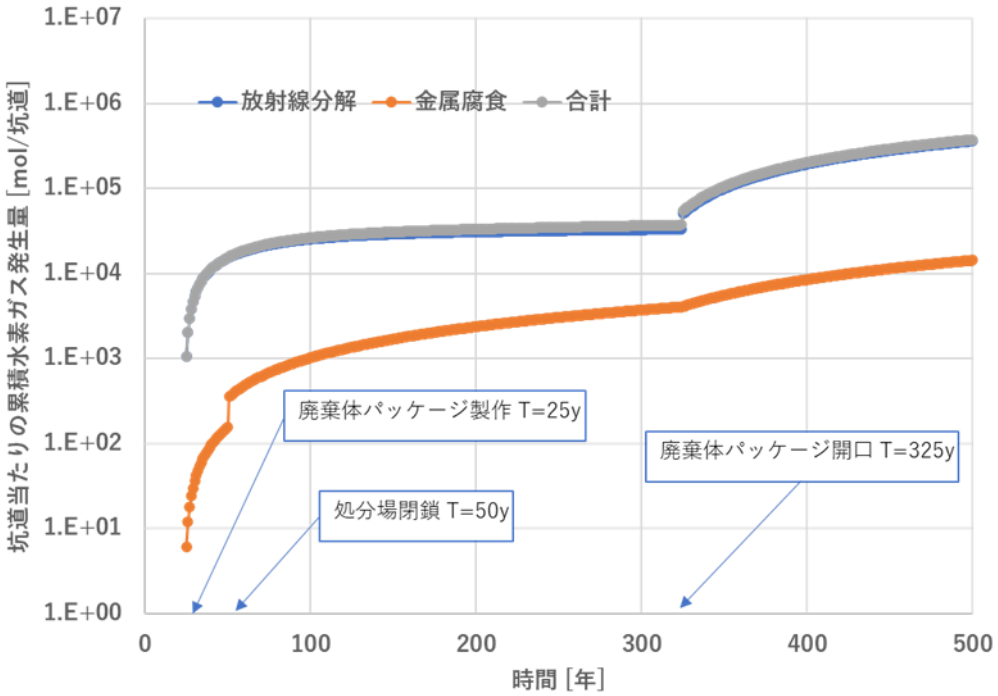


図 4.3-12　処分坑道当たりの累積水素ガス発生量（解析ケース A、B　T=500 年まで）

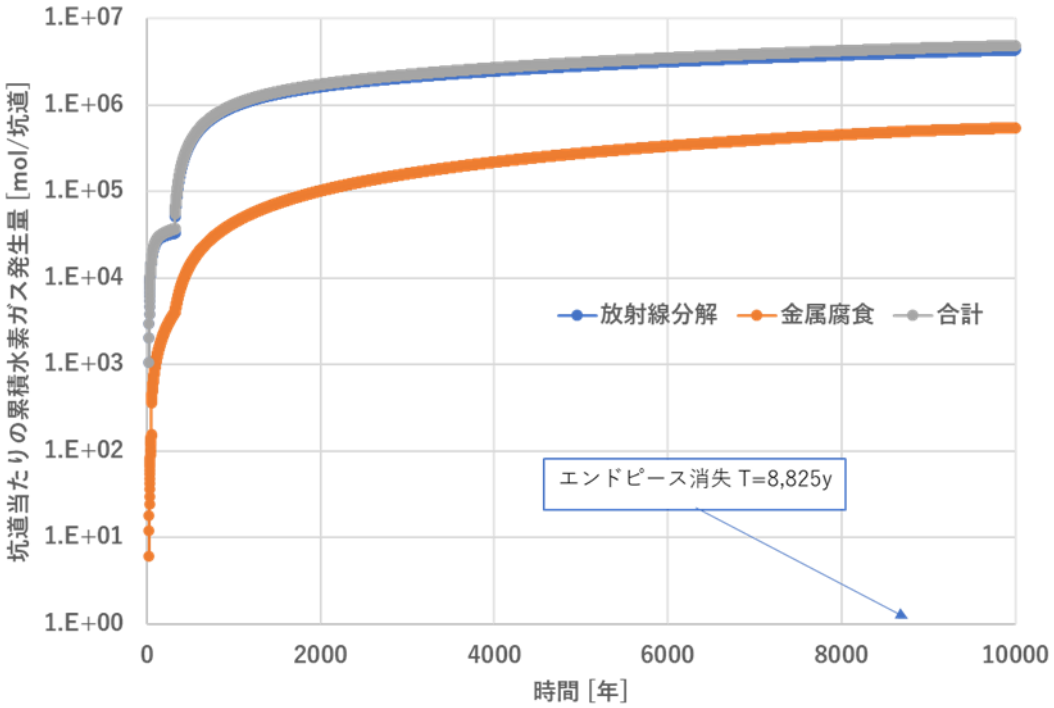


図 4.3-13　処分坑道当たりの累積水素ガス発生量（解析ケース A、B　T=10,000 年まで）

② 代替設定（ケース C）

処分坑道当りで発生する累積水素ガス量の評価結果を図 4.3-14（T=500 年まで）及び図 4.3-15（T=10,000 年まで）に示す。初期の状態（T<325 y）では、解析ケース A、B に比較してモルタル自由水量が少なく放射線分解によるガス発生が抑制されているために、放射線分解によるガス発生量と金属腐食によるガス発生量に相違が見られる結果となっているが、廃棄体パッケージが開口し地下水が自由に流入できる状態（T≧325 y）では、解析ケース間の相違がなくなり水の放射線分解によるガス発生量が金属腐食によるガス発生量よりも卓越する結果となっている。

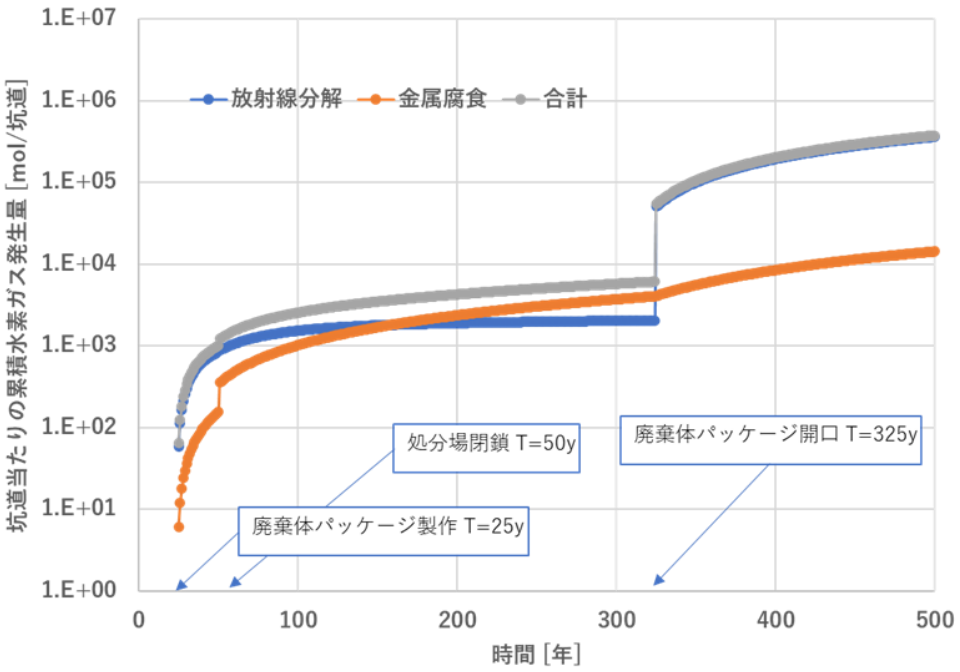


図 4.3-14　処分坑道当たりの累積水素ガス発生量（解析ケース C　T=500 年まで）

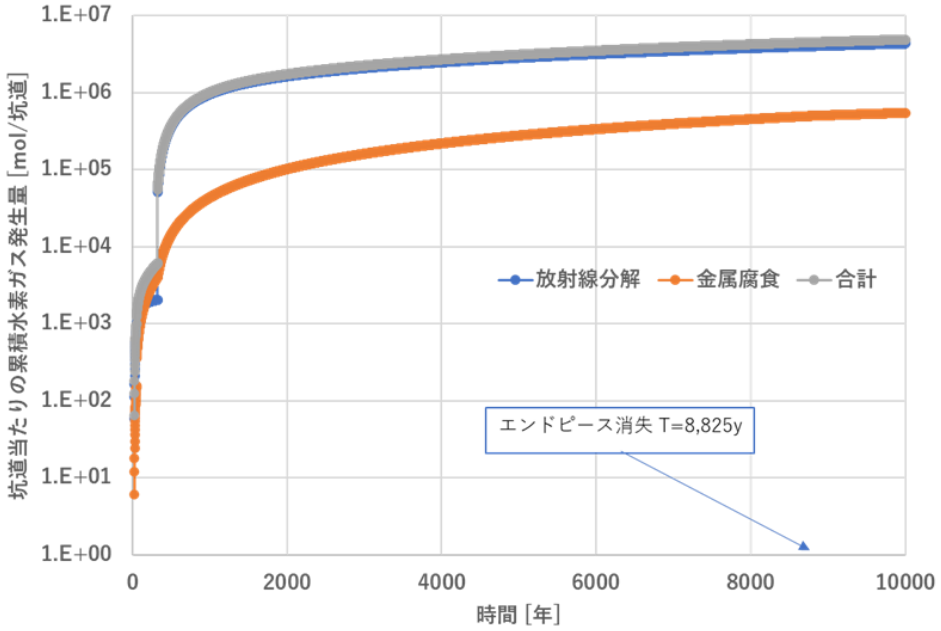


図 4.3-15　処分坑道当たりの累積水素ガス発生量（解析ケース C　T=10,000 年まで）

(3) ガス移行解析評価

発生ガス影響を考慮した核種移行解析へのインプットとすべく、ガスによる押し出し排水量をガス移行解析により評価した。解析体系としては実スケールレベルの処分施設のガス移行解析を想定し、ガス発生量評価結果をソースタームとした解析を実施した。解析には応力連成二相流解析コード CODE_BRIGHT を用いた。

1) 手法および条件

小規模モックアップ試験で得られた知見を反映しガス発生量評価で設定したガスシナリオに沿ったものとなるよう解析手法および解析条件を整備した。

① モデル

解析モデルは、既往の検討結果（RWMC，2017）との比較のため、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，2005）「レファレンスケース（軟岩系岩盤の処分坑道、円形断面、SR-C、深度 500 m）」に準拠して構築した。解析モデルを図 4.3-16 に示す。解析に設定する境界条件として解析モデルの支保工外側を深度 500m 相当の静水圧分布にするとともに、廃棄体領域に設定する境界条件ではパッケージ開口シナリオ設定に沿ったものとし、T<325 y では不浸透条件とした。不均質性付与設定ケース（解析ケース B、C）において、モックアップ試験結果を考慮し偏りのある排水条件を設定した部位を図 4.3-17 に図示する。

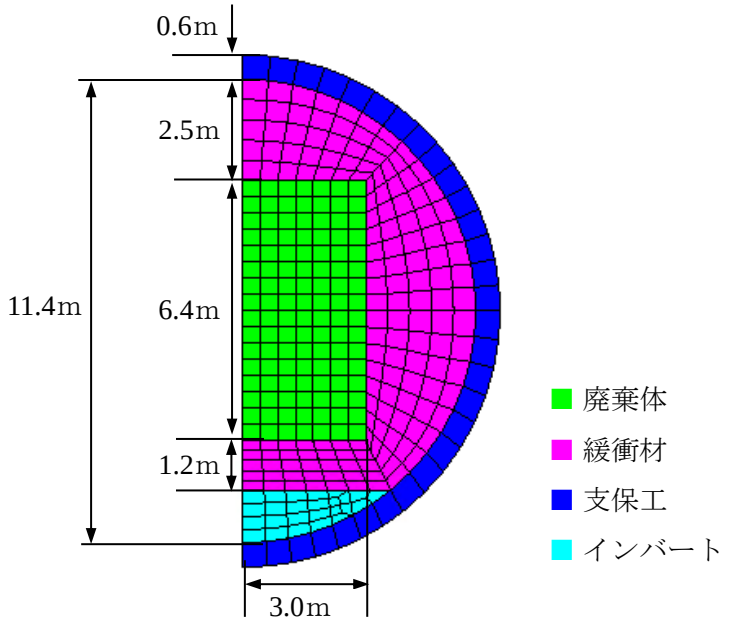


図 4.3-16　押し出し排水量評価ガス移行解析モデル

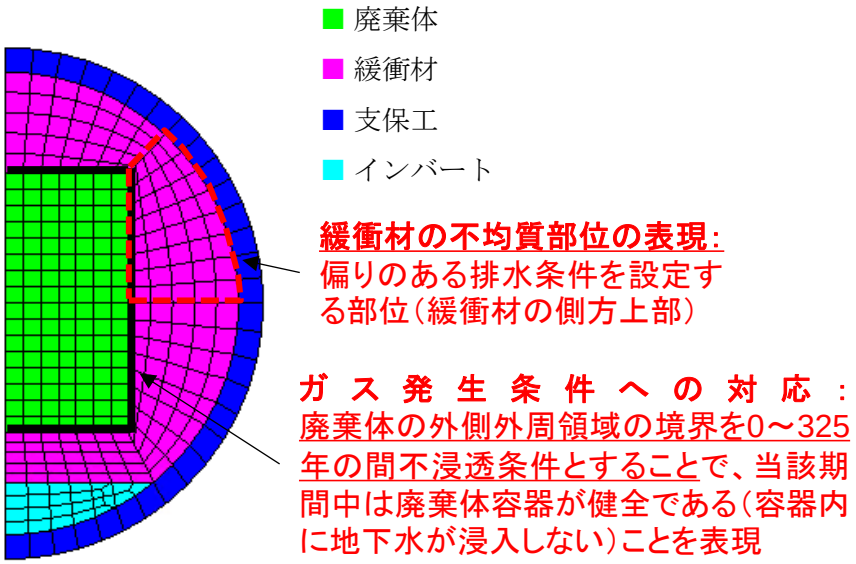


図 4.3-17　押し出し排水量評価における境界条件

② パラメータ

解析パラメータは、小規模モックアップ試験の再現解析におけるケース 1-1 で用いたものを 1 次元要素試験参照設定ケース（解析ケース A）に適用し、ケース 1-4 で整備したパラメータセットを不均質性付与設定ケース（解析ケース B、C）に適用した。

2) 評価結果

人工バリア緩衝材からの排水量（排水流量および累積排水量）と緩衝材中のガス移行に伴う間隙率分布に着目して解析結果を整理した。

① ケース A（1 次元要素試験参照設定、ガス発生量：標準設定）

緩衝材からの排水量の経時変化を図 4.3-18 に示し、緩衝材からの排水流量ピーク時の間隙率分布を図 4.3-19 に示す。図 4.3-18 より緩衝材からの排水流量は廃棄体パッケージの健全性が損なわれる T=325y ごろにピークが見られた。また、より図 4.3-19 同ピーク観測時の緩衝材部における間隙率分布は同心円状になっていることから、ガスは緩衝材中に局所的では無く均質に浸入し間隙水が排水される状況がわかった。

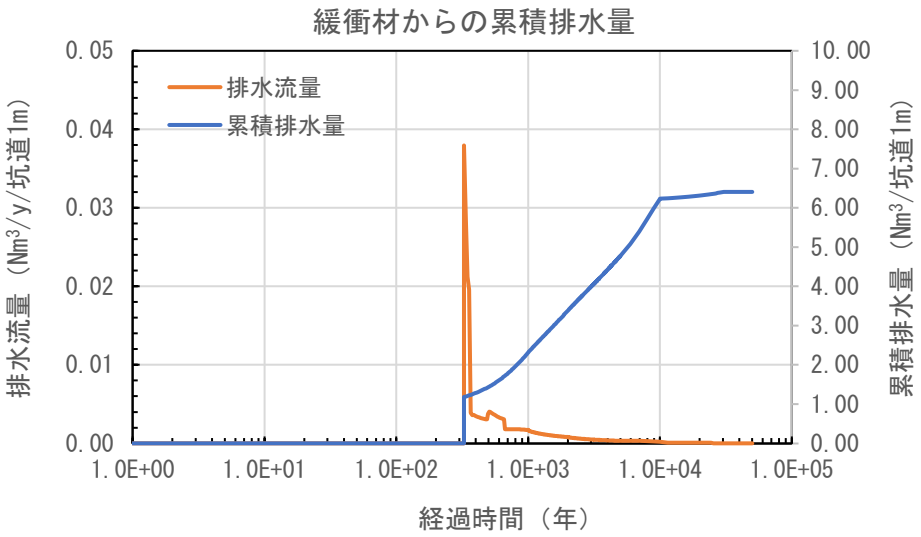


図 4.3-18　緩衝材からの排水量の経時変化（ケース A）

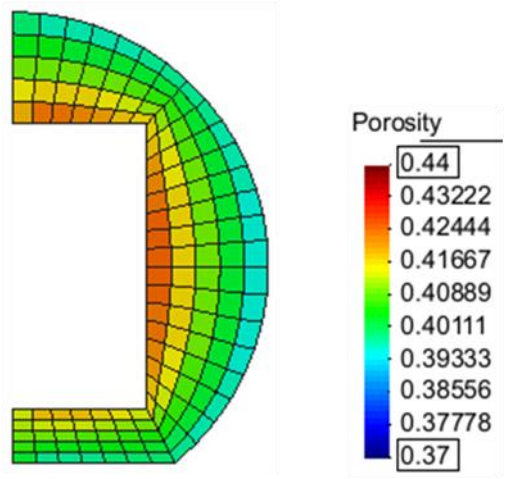


図 4.3-19　排水量ピーク時の間隙率分布（ケース A）

② ケース B（不均質性付与設定、ガス発生量：標準設定）

緩衝材からの排水量の経時変化を図 4.3-20 に、緩衝材からの排水流量ピーク時および一定期間経過後の間隙率分布を図 4.3-21 に示す。図 4.3-20 より、緩衝材からの排水流量は廃棄体パッケージの健全性が損なわれると設定した T=325y ごろにピークが見られることがわかった。一方で図 4.3-21 より、同ピーク観測時の緩衝材における間隙率分布にはバラつきが生じており、同図中の赤枠で表示した箇所について、間隙率が相対的に連続して大きくなっている（初期値を上回っている）ことがわかった。すなわち、ガスは緩衝材中に局所的に浸入し（ガス移行経路が開き）、間隙水が排水されることとなると解釈した。

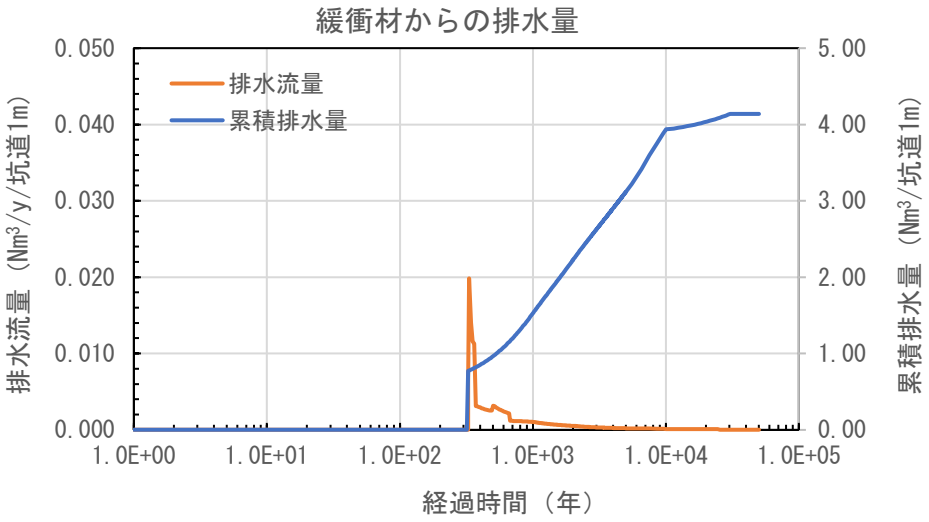


図 4.3-20　緩衝材からの排水量の経時変化（ケース B）

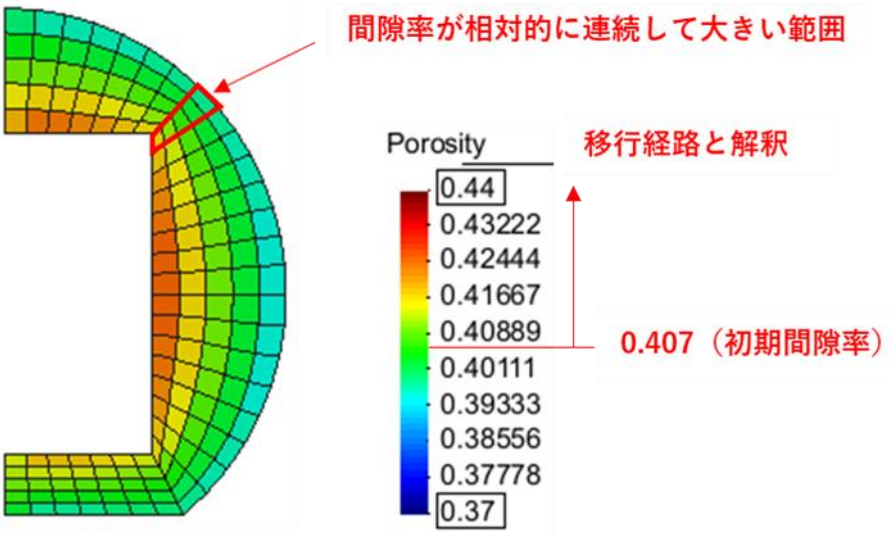


図 4.3-21　排水量ピーク時の間隙率分布（ケース B）

③ ケース C（不均質性付与設定、ガス発生量：代替設定）

緩衝材からの排水量の経時変化を図 4.3-22 に、緩衝材からの排水流量ピーク時および一定期間経過後の間隙率分布を図 4.3-23 に示す。図 4.3-22 より、緩衝材からの排水流量は廃棄体の健全性が損なわれると仮定した T=325y 以降から T=400y ごろにピークが見られることがわかった。一方で図 4.3-23 より、同ピーク観測時の緩衝材における間隙率分布にはバラつきが生じており、同図中の赤枠で表示した箇所について、間隙率が相対的に連続して大きくなっている（初期値を上回っている）ことがわかった。すなわち、ガスは緩衝材中に局所的に浸入し（ガス移行経路が開き）、間隙水が排水されると解釈した。

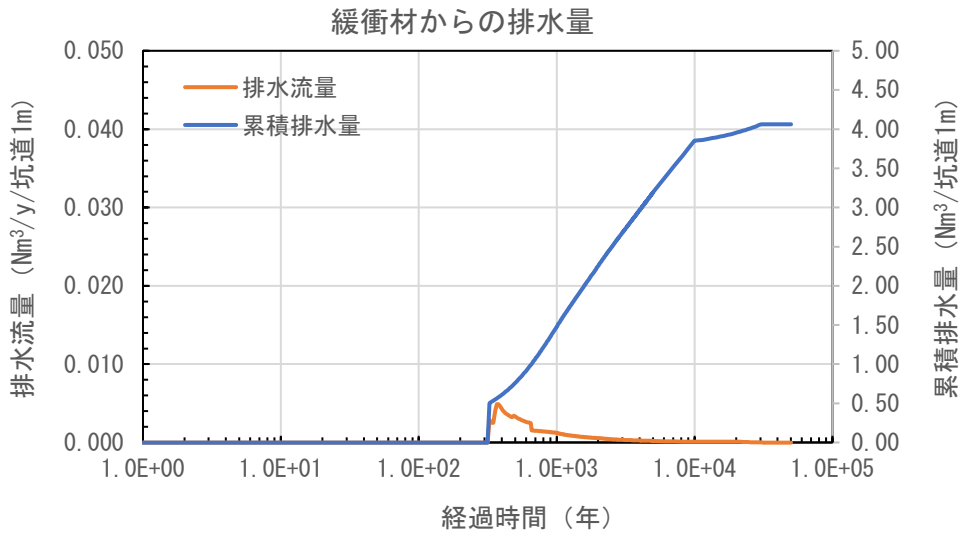


図 4.3-22　緩衝材からの排水量の経時変化（ケース C）

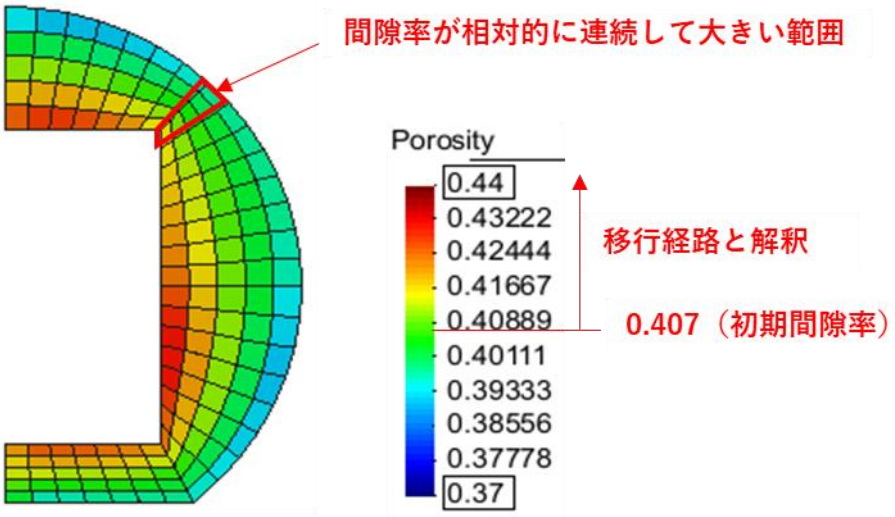


図 4.3-23　排水量ピーク時の間隙率分布（ケース C）

(4)　核種移行評価

ガス発生量評価結果及びそれを受けたガス移行解析結果を基にガス影響を想定したシナリオ条件下における核種移行解析を行った。

1)　手法および条件

評価対象廃棄物は廃棄物グループ２とした。評価上の核種インベントリはキャニスタあたりの核種インベントリ（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005）に総発生本数を乗じた積を核種移行解析における評価上の核種インベントリとした。キャニスタを収納する廃棄体パッケージ外側は炭素鋼 50 ㎜ の肉厚の容器となっており、開口までには 300 年の寿命が担保されるとしている。ガス発生量評価におけるガスシナリオに合わせて廃棄物が発生する時点を核種移行解析における始点とし、核種漏洩開始は廃棄体パッケージ開口に伴う T=325y と設定した。ここではガス影響を考慮するにあたり、それを核種移行解析上に反映するための手法や条件設定につ

いて特記する。そのほかの核種移行解析上の詳細な条件は Appendix に示した。

① 透気経路の考え方

ガスシナリオにおける核種移行解析では、通常は拡散支配の条件下で緩慢に移行する緩衝材中での核種の移行がガスの透気によってどのような擾乱を受けるかに注目して評価モデルを構築している。既往検討（RWMC，2017）では、ガス移行解析における流路拡幅について、図 4.3-24 のような状態設定をしている。

●P0：破過しない（明瞭な透気経路を形成しない）

ガスは明瞭な透気経路を形成せずに透気する。緩衝材内側で蓄圧したガスによって、緩衝材中の汚染水は等方的に排水される。

●P1：破過する。形成された透気経路は、透気後も残る。

ガスは透気経路を形成して透気しその透気経路を通じて汚染水も排水される。また、一度形成された透気経路（透水経路）はガスが透気した後もそのまま残り、緩衝材外側表面から抜ける拡散経路とは独立の移行経路として評価される。

●P2：破過する。一旦形成された透気経路は、破過後閉塞する。

ガスは透気経路を形成して透気しその透気経路を通じて汚染水も排水される。ただし、一旦形成された透気経路（透水経路）ではあるが、ガス透気後は内部のガス圧も低下するため、緩衝材の膨潤性によって閉塞し透気前の緩衝材による拡散移行の場が再形成されるとして評価される。

ガス移行解析において示されている透気経路は図 4.3-21 および図 4.3-23 に示した。ガス移行解析結果からは、モデル体系内の要素における間隙率の評価結果から当該要素を透気経路とみなしうるか否かの判定を行った。今回の評価では、モデル上の弱部における緩衝材内側から外側までの一列分を「透気経路」とみなし、評価上の透気経路は、H：0.4 m ×W：1.0 m26 ×L：2.0 m の寸法となる。ガス移行解析結果からケース B、C は「P2：破過する／閉塞する」モードと判断した。

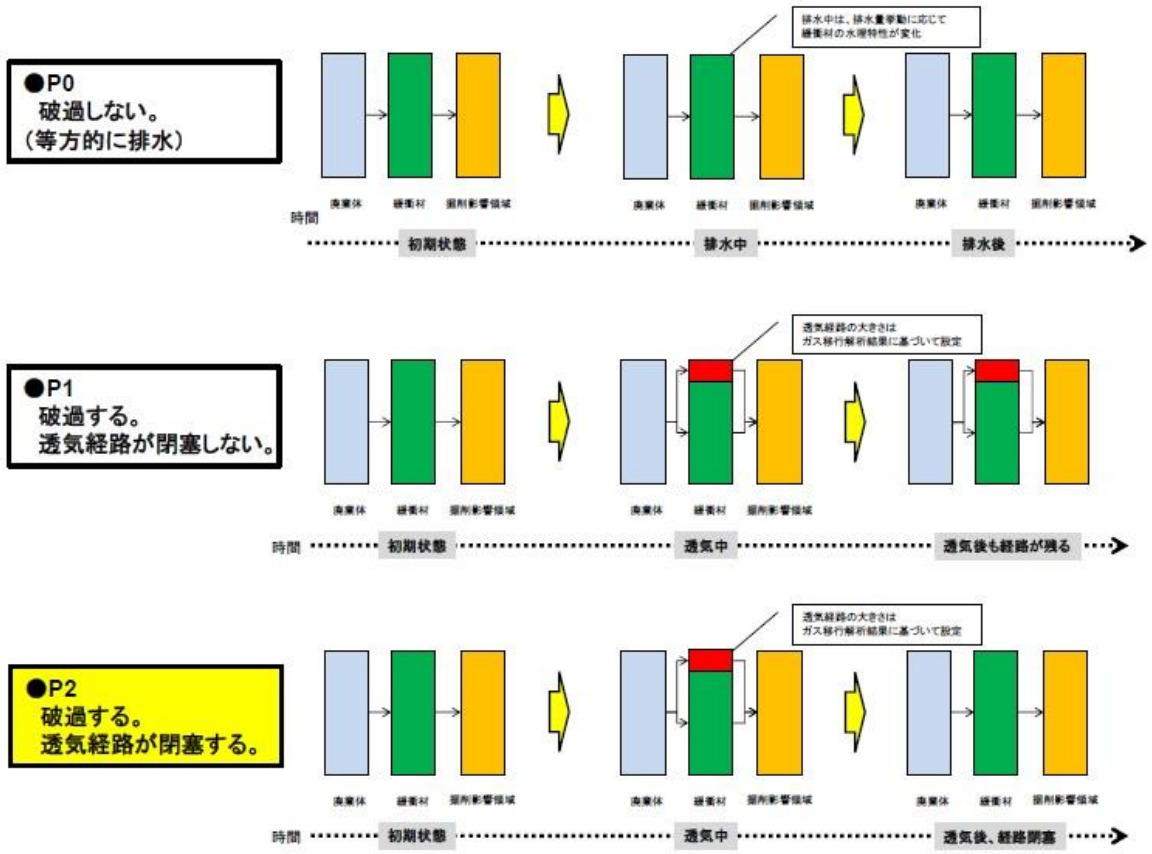


図 4.3-24　ガス移行解析における流路拡幅に関する状態設定の概念図

② ガス移行解析結果の解釈および反映

核種移行解析を実施する上でガス移行解析結果を解釈したものを図 4.3-25 及び図 4.3-26 に示す。ガス移行解析結果は、蓄積したガスが緩衝材の間隙水を押し出す場合の緩衝材外側境界を評価面としたときの単位坑道長さ当たりの排水流量(速度)[Nm3/y/坑道 m]、及び、累積排水量[Nm3/坑道 m]を表示している。核種移行解析における透気経路の水理条件については以下の条件を満たすように設定した。ガス移行解析の結果として得られた緩衝材外側境界を評価点とした時の排水速度及び累積排水量は、全て一時的に形成された透気経路から流出するものと保守的に捉え、汚染水の水理条件としても保守的な条件となることを満足させた。

●（透気経路の排水速度）＞Max（ガス移行解析における排水速度）

●（透気経路の排水期間）＝（ガス移行解析における累積排水量）÷（透気経路の排水速度）

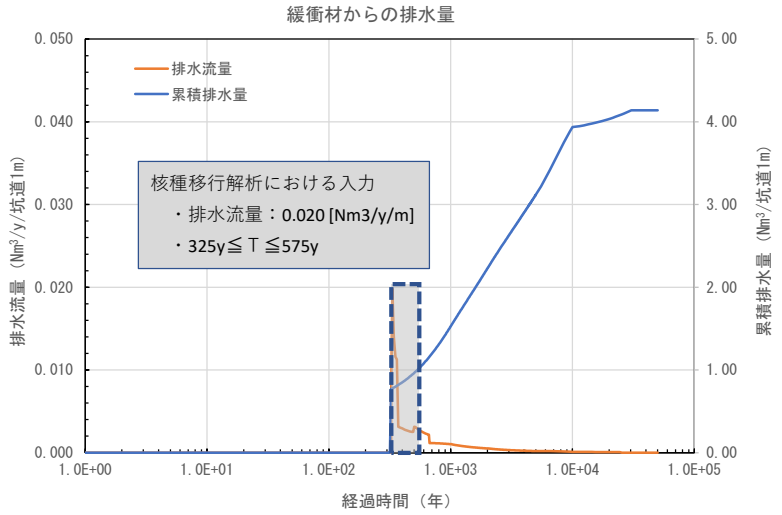


図 4.3-25　ガス移行解析結果（ケース B）の解釈

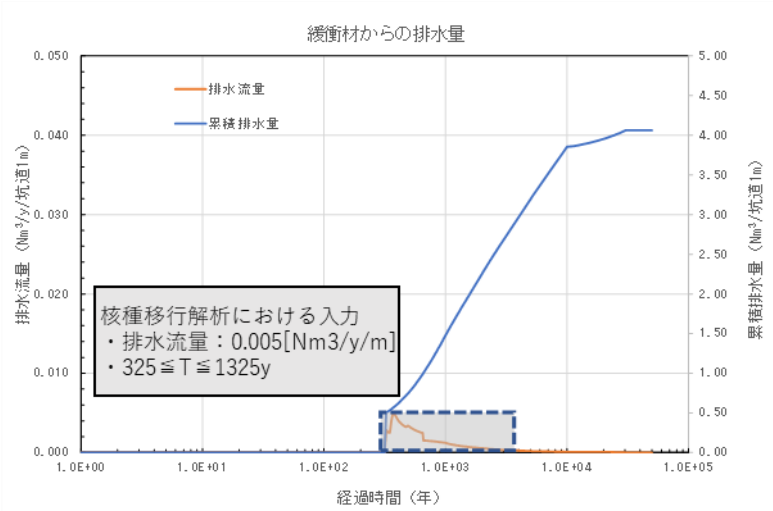


図 4.3-26　ガス移行解析結果（ケース C）の解釈

ケース B で透気経路が閉塞したと設定した T=575 年時点での間隙率のコンター図を図 4.3-27 に示す。排水流量のピーク観測から一定期間経過後（ピーク観測から 250 年後）の間隙率分布では透気経路として設定した箇所が概ね初期値に戻っていることから、同期間経過後においてガス移行経路は閉じたものと解釈した。ケース C に関しては、ケース B と比較して排水量も抑えられていたことから、ケース B よりも先に透気経路が閉塞すると考えられる。ケース C で透気経路として設定した箇所が、ガス移行解析上で概ね初期値に戻ったと判定される T=550 年時点での間隙率のコンター図を図 4.3-28 に示す。排水流量のピーク観測から一定期間経過後（ピーク観測から 225 年後）の間隙率分布は局所的なものから概ね初期値に戻っていることから、同期間経過後においてガス移行経路は閉じたものと解釈した。一方、核種移行解析上への反映としては図 4.3-26 のように T=1325 年に閉塞したと解釈した。ガスによる汚染水の押し出しの評価として、排水速度のピークにより短期間における核種の加速による影響を考慮し、累積排水量によりガスが押しのけた汚染水量を考慮する、双方の影響を評価するための設定である。

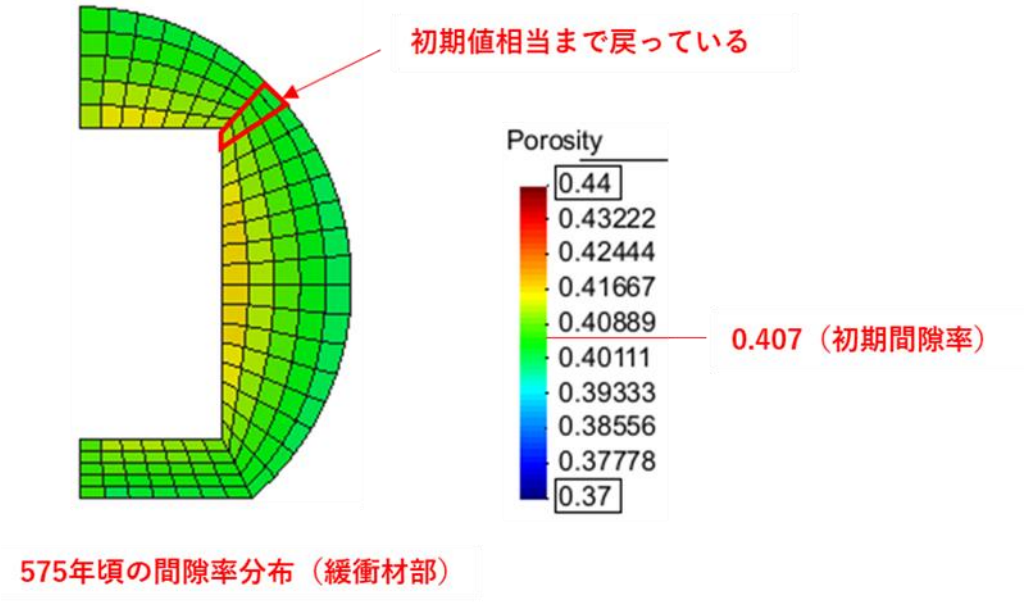


図 4.3-27　間隙率の分布（ケース B）

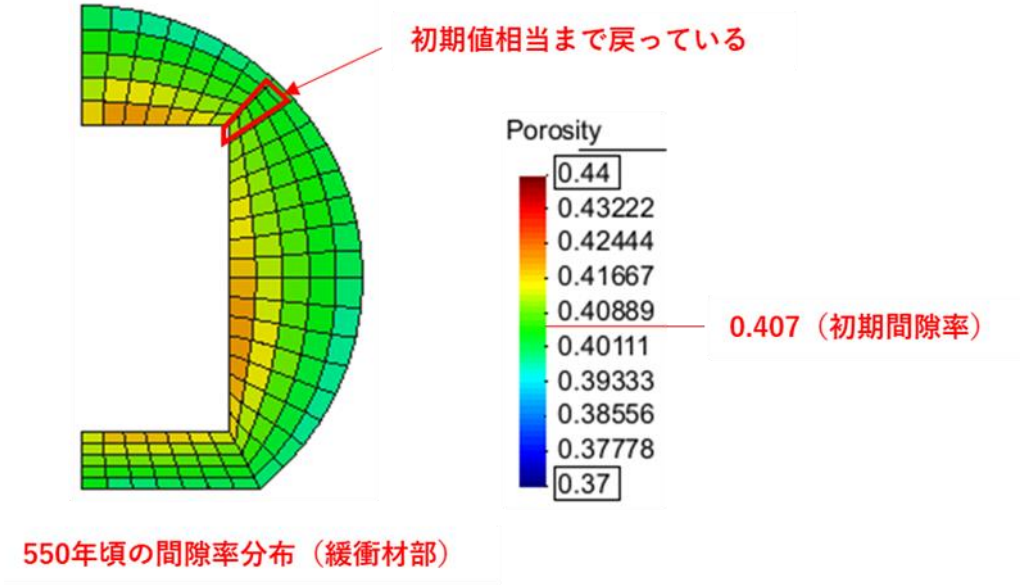


図 4.3-28　間隙率の分布（ケース C）

③ 透気経路の大きさに関する検討

破過が生じるようなガス移行解析となった場合の各核種移行における透気経路の大きさに関する 2 つの考え方を図 4.3-29 に示す。１つの考え方は、実際のガスの透気現象を想定したときにガス移行解析は坑道断面で評価されているものの、ガスによる破過は全坑道長にわたるような連続的に生起する現象というよりはむしろ緩衝材の弱部において局所的に生起する現象と考える方がもっともらしいのではないか、という洞察に基づいている（考え方１）。一方、これに対するもう一つの考え方は、ガス移行解析結果は処分坑道単位長さ当たりでの結果であるのでこれをそのまま核種移行解析においても適用するならば、核種移行解析も処分坑道単位長さで評価した後、処分坑道長さ L を乗じた積を最終的な核種移行評価の解析結果とする、というものである（考

え方２）。既往検討においては考え方１の考察に基づいてガス影響下の核種移行が解析されており、本研究においても既往検討同様「考え方１」に基づいて核種移行解析を行うこととした。

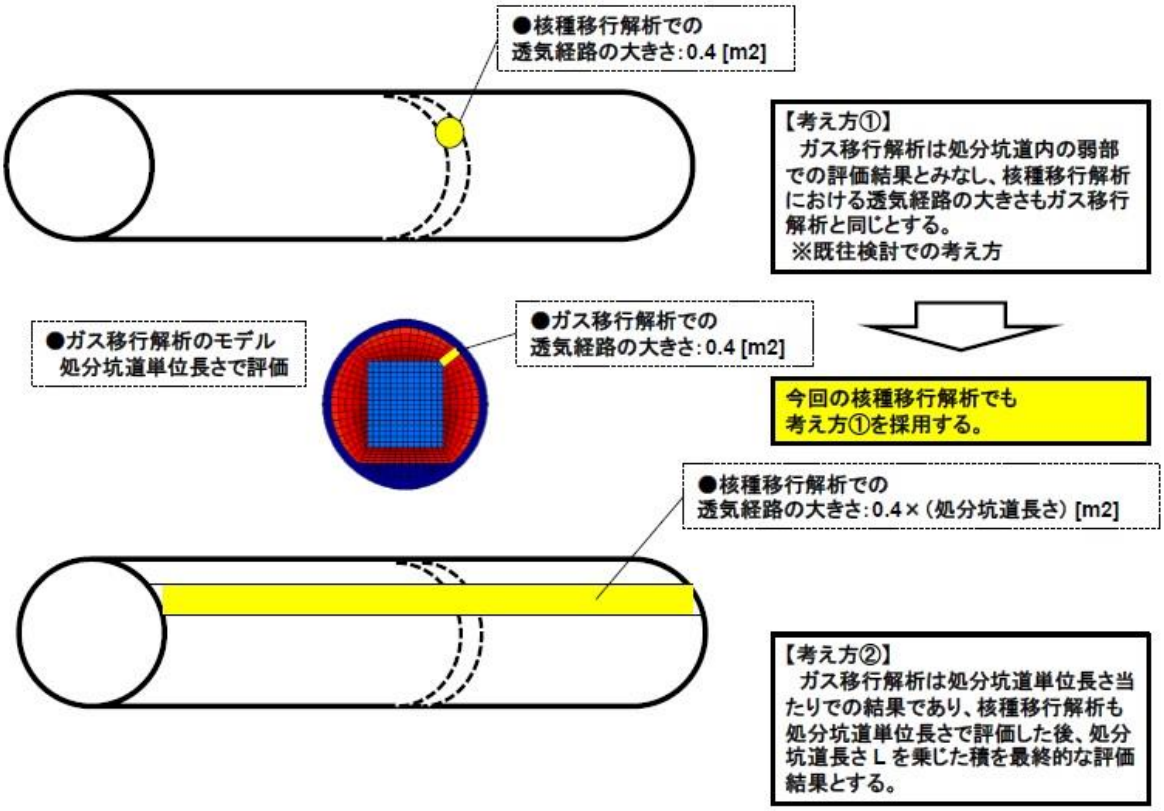


図 4.3-29　透気経路の評価上の大きさの設定に関する考え方

2)　評価結果

本解析結果における、評価点の模式図を図 4.3-30 に示す。生物圏での線量率［μSv/y］（図中１）は地層処分システムの安全性を議論する場合に用いられる最も一般的な指標であり、地層処分システムで期待されるほぼすべての安全性能が含まれている。EDZ 外側での核種フラックス［Bq/y］（図中２）は、母岩に流入する直前の位置における指標であり、人工バリア材のみによる安全性能を考慮した場合の指標となっている。破過時の緩衝材外側境界において、通常の緩衝材領域から漏洩する核種フラックス（拡散フラックス）［Bq/y］（図中３）と、新たに形成された透気経路から漏洩する核種フラックス（移流フラックス）［Bq/y］（図中４）とは、破過時のガスシナリオ特有の指標となる。特に指標４は、ガス移行解析から得られた排水に関する情報に基づいて設定されているので、その大きさが、レファレンスケース（ガス影響がない場合）に対する、ガスシナリオの影響を推し量る指標となる。各ケースの解析結果において、指標１→指標２→指標３→指標４の順に、核種移行解析結果を図示する。

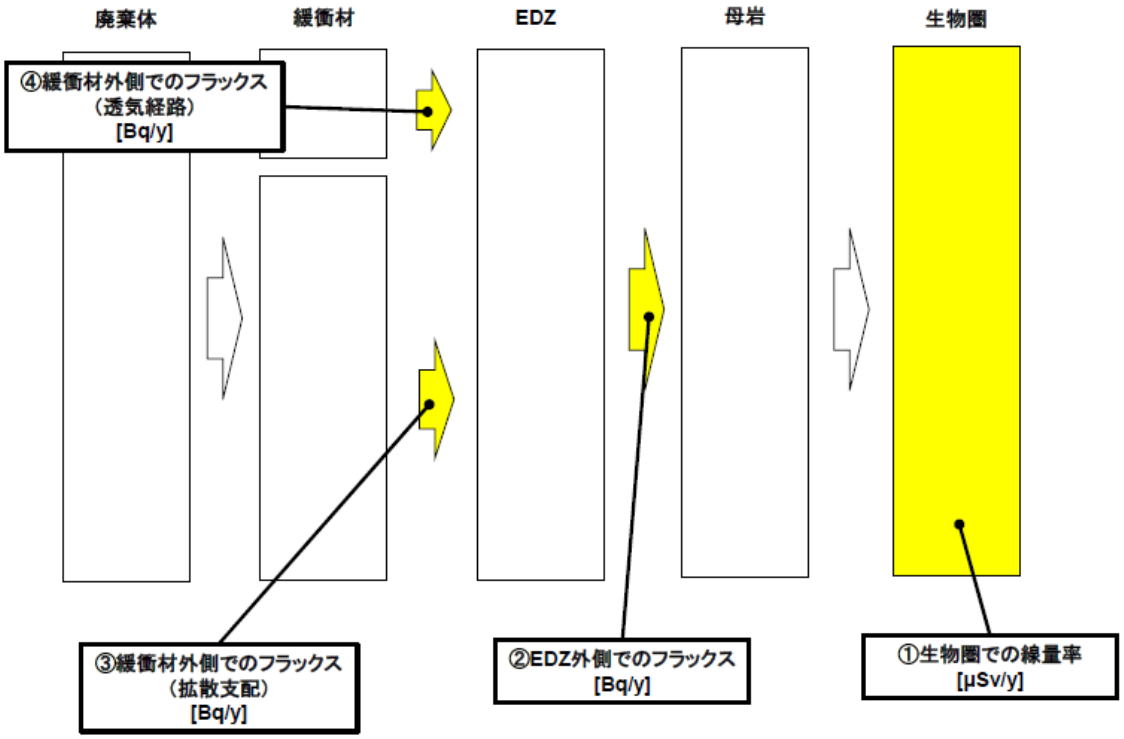


図 4.3-30　ガス影響を考慮した核種移行解析における核種移行経路と評価点

① レファレンスケース（ガス影響がない場合）

「レファレンスケース」をガス影響がない場合と定義し、当該ケースにおける核種移行解析結果を他ケースとの比較を目的として示す。生物圏での線量当量率を図 4.3-31 に、EDZ 外側境界での核種移行率を図 4.3-32 に、緩衝材外側境界（拡散経路）での核種移行率を図 4.3-33 に、それぞれ示す。当該ケースでは、ガス影響を考慮していないので緩衝材層に透気経路は形成されておらず、緩衝材外側境界（透気経路）からの核種漏洩はない。そのため、EDZ 外側境界での核種移行率と緩衝材外側境界（拡散経路）での核種移行率は、ほぼ同一である。

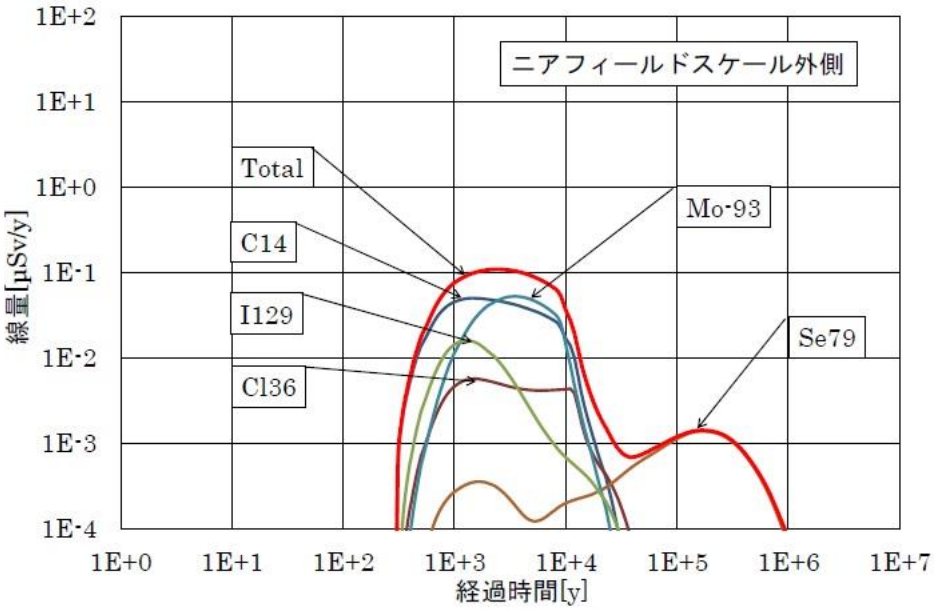


図 4.3-31　レファレンスケースにおける線量評価結果（生物圏）

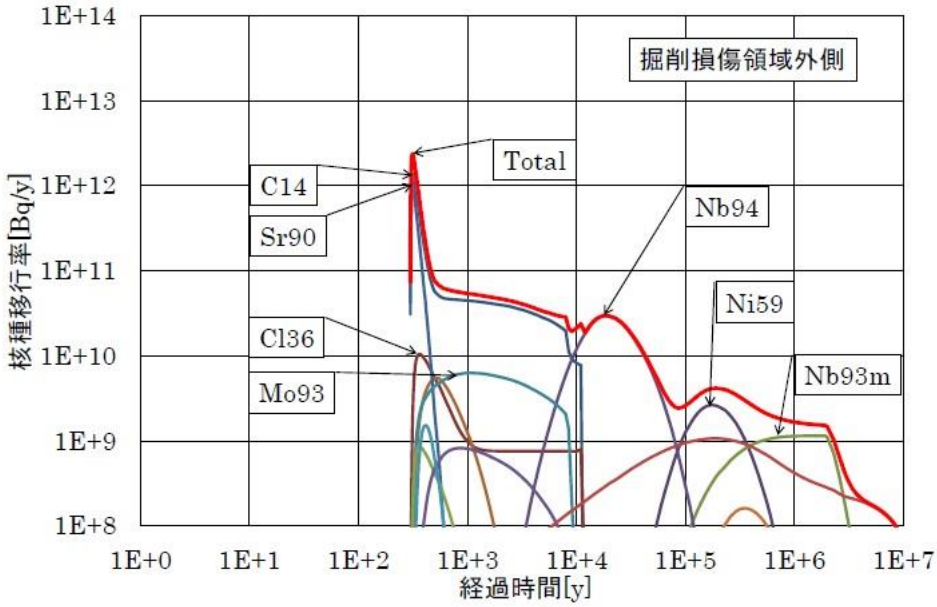


図 4.3-32　レファレンスケースにおける線量評価結果（EDZ 外側境界）

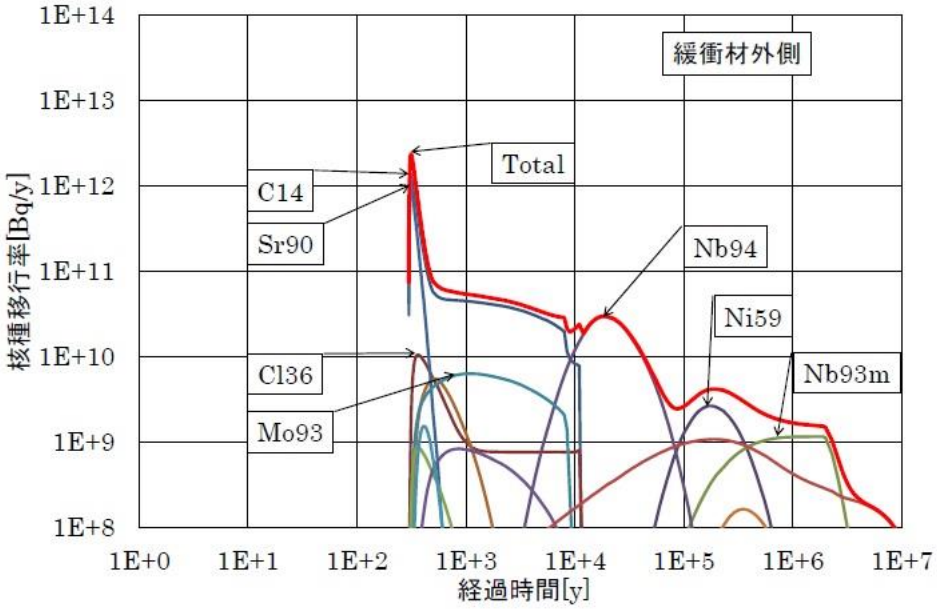


図 4.3-33　レファレンスケースにおける線量評価結果（緩衝材外側境界）

② ケース B（不均質性付与設定、ガス発生量：標準設定）

ケース B における核種移行解析結果を示す。生物圏での線量当量率を図 4.3-34 に、EDZ 外側境界での核種移行率を図 4.3-35 に、緩衝材外側境界（拡散経路）からの核種移行率を図 4.3-36 に、緩衝材外側境界（透気経路）からの核種移行率を図 4.3-37 にそれぞれ示す。当該ケースでは、325y≦T≦575ｙの期間、緩衝材層に拡散支配となる経路とは独立に断面積 0.4 [m2] の透気経路が形成され 0.020 [Nm3/y/m] の速度で汚染水が排水される設定となっている。

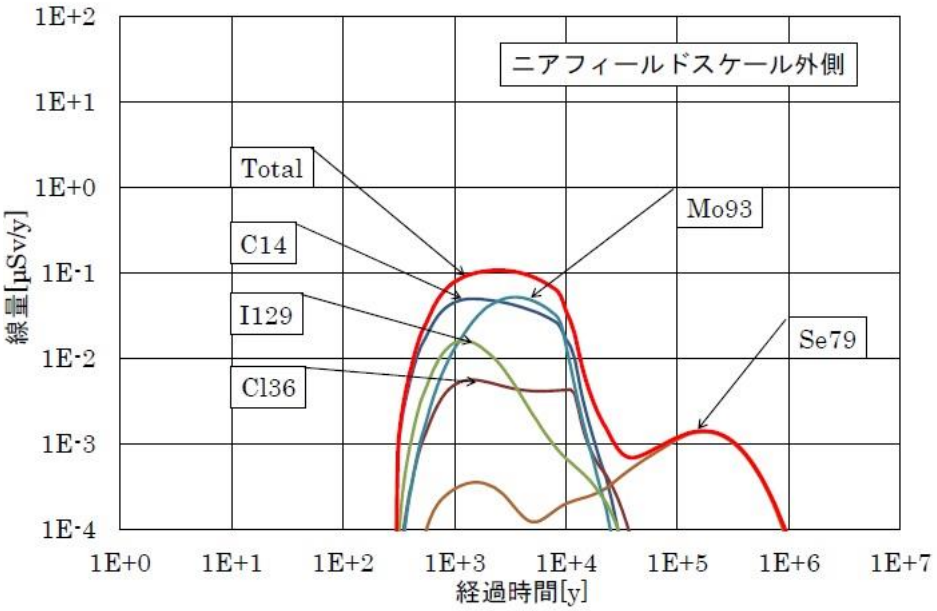


図 4.3-34　ケース B における線量評価結果（生物圏）

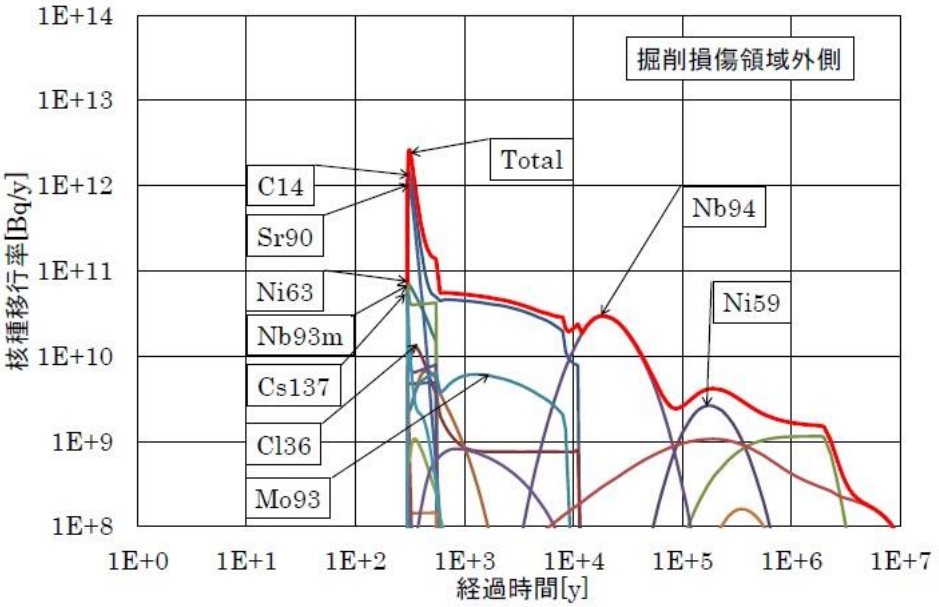


図 4.3-35　ケース B における線量評価結果（EDZ 外側境界）

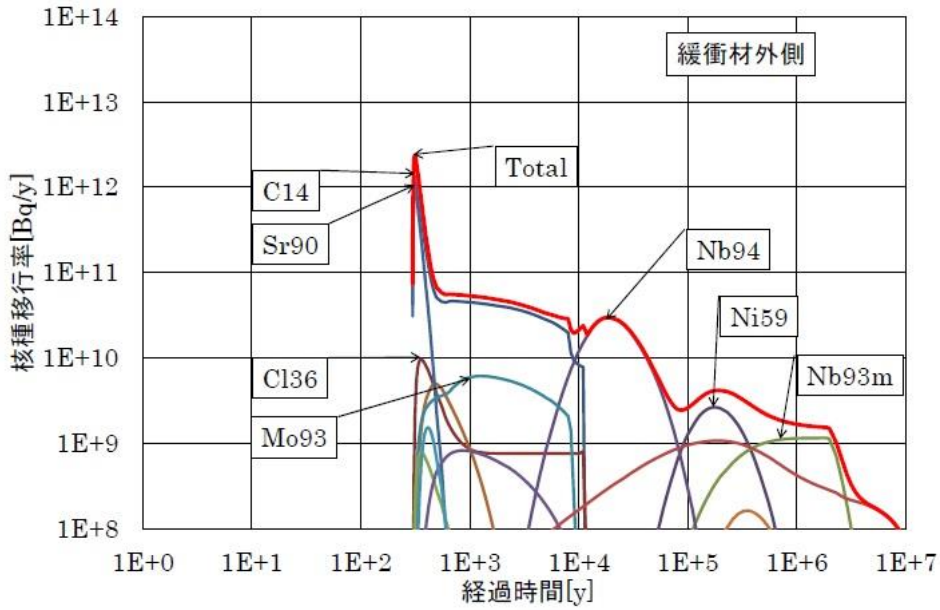


図 4.3-36　ケース B における線量評価結果（緩衝材外側境界）

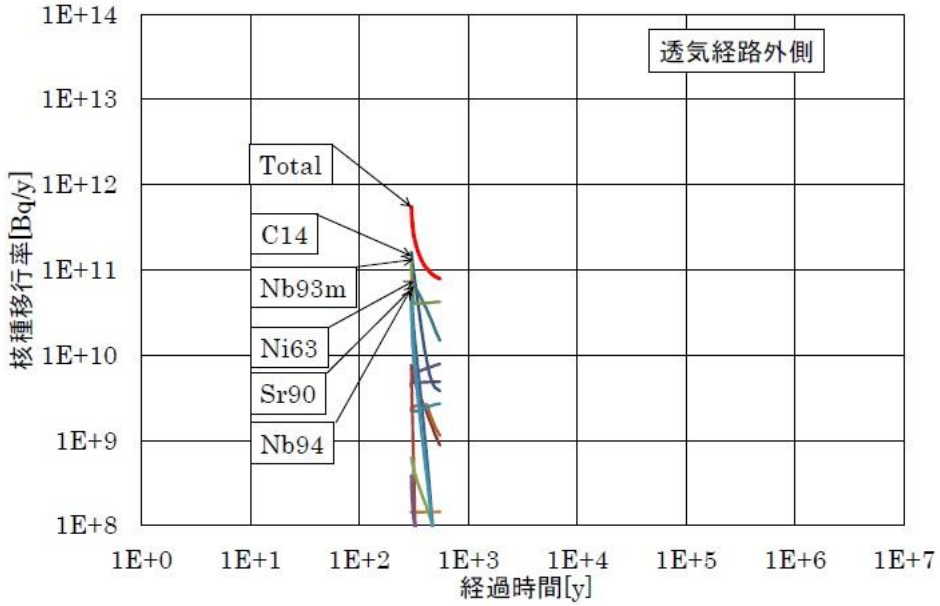


図 4.3-37　ケース B における線量評価結果（透気経路）

③ ケース C（不均質性付与設定、ガス発生量：代替設定）

ケース C における核種移行解析結果を示す。生物圏での線量当量率を図 4.3-38 に、EDZ 外側境界での核種移行率を図 4.3-39 に、緩衝材外側境界（拡散経路）からの核種移行率を図 4.3-40 に、緩衝材外側境界（透気経路）からの核種移行率を図 4.3-41 にそれぞれ示す。当該ケースでは、325y≦T≦1,325 y の期間、緩衝材層に通常の拡散支配となる経路とは独立に、断面積 0.4 [m2] の透気経路が形成され、0.005 [Nm3/y/m] の速度で汚染水が排水される設定となっている。

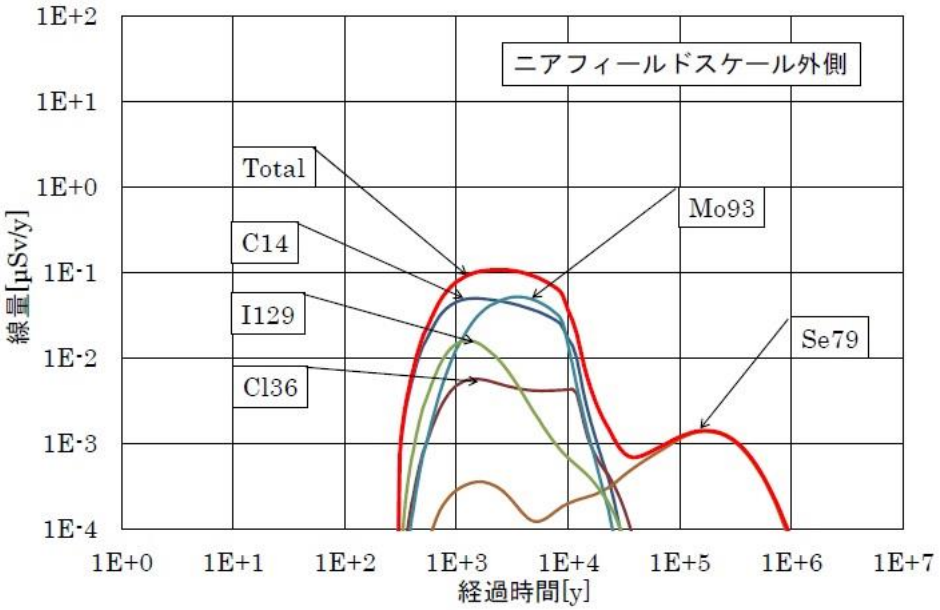


図 4.3-38　ケース C における線量評価結果（生物圏）

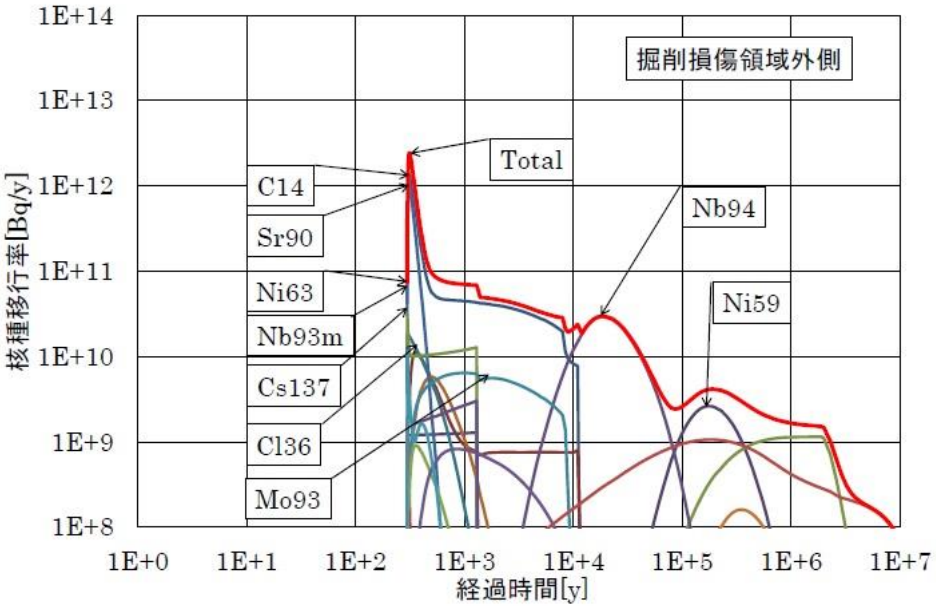


図 4.3-39　ケース C における線量評価結果（EDZ 外側境界）

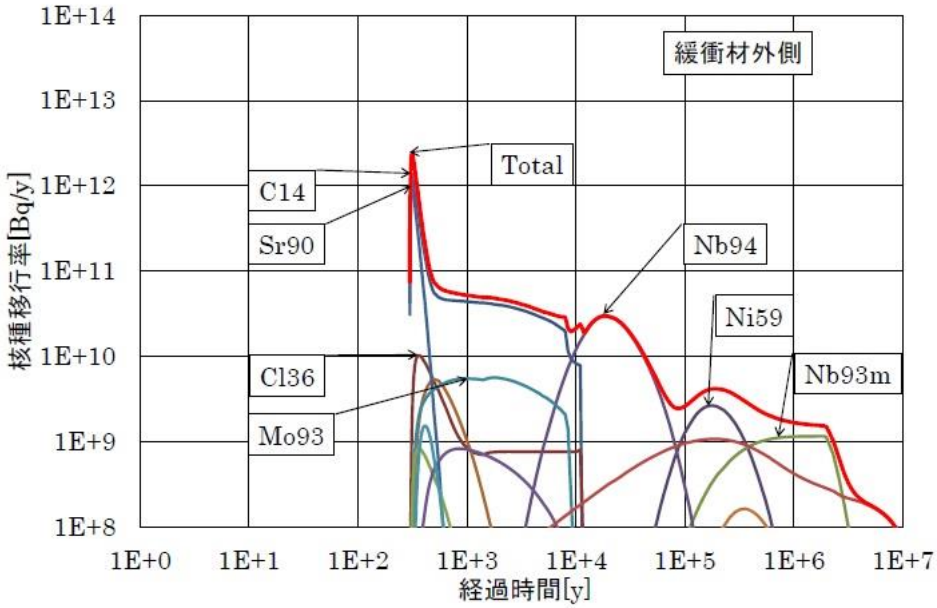


図 4.3-40　ケース C における線量評価結果（緩衝材外側境界）

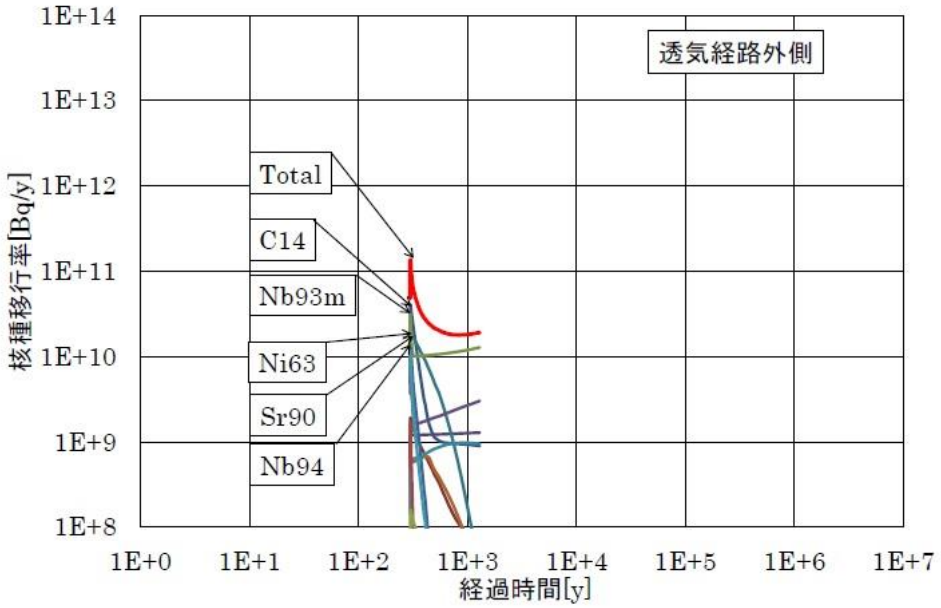


図 4.3-41　ケース C における線量評価結果（透気経路）

④ 解析結果の考察

公衆に対する地層処分システムの安全性を議論する場合、最も一般的な指標は生物圏での線量当量率である。解析結果からは線量当量率のピークも経時変化も解析ケース間での相違がほとんど認められない。したがって、ガス発生量評価、ガス移行解析、核種移行解析を通しての一連の解析評価条件の範囲では、廃棄体に由来する発生ガスの地層処分の長期安全性への影響度合いは小さいと判断することができる。EDZ 外側での核種移行率に注目した場合、ガス影響を考慮したケースでは、325 年頃にピークが起ち上がった後に、500 年～1,000 年程度の「肩」となる平坦部が生じている。この「肩」は、ガスの破過時に透気経路を通じて緩衝材から漏洩する核種に由来するものである。ただし、緩衝材の通常の拡散経路から漏洩する核種移行率に比較すれば相対的に小さいので、EDZ 外側での核種移行率全体のピークを左右するほどの影響を及ぼしていないと言える。

生物圏での線量当量率については、Mo-93, C-14, I-129, Cl-36, Se-79 等が主要核種となっており、これはレファレンスケース、ガス影響を考慮したケースとも同様である。一方、図 4.3-37 や図 4.3-41 といった透気経路における評価では、Ni-63, Nb-93m, Nb-94 のような比較的短半減期の核種も含まれている。これは、緩衝材層の破過が起きるような条件下では、緩衝材のバリア機能の恩恵に与ることなく、一部の核種が想定よりも早く人工バリアから漏洩するためであり、より慎重な検討・判断が必要であるといえる。また、今回の評価はグループ 2 を対象としたものであり、他のグループを対象とした場合には主要核種に相違が表れる場合がある。

4.3.4 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、人工バリアの状態変遷を踏まえたガス移行場の状態設定を目的に、人工バリアの状態変遷に関わる HMC 連成解析手法への適用性を確認した(RWMC,2021)複数の物理現象について逐次かつ相互の連成が可能な有限要素解析コード COMSOL Multiphysics®（以下、「COMSOL」という。）による人工バリアの状態評価を実施した。評価結果として間隙率と透水係数を抽出し、

それを入力条件としたガス移行解析を実施し人工バリアの状態変遷によるガス移行現象への影響について評価した。緩衝材の移行特性に関する構成則の検討として、montmorillonite 粒子を円板状粒子に近似した Monte Carlo 構造解析手法の適用性を、有効空隙率、比表面積、屈曲度のような空隙構造に関する幾何学的な特性量のモデル化を通し確認してきた。（RWMC,2021）本年度は、砂層やシルト層を模した球状粒子層、粘土層を模した円板粒子層、および実際のベントナイト層を模した球－円板粒子混合層の構造を数値解析によって求め、粒子層中の空隙特性量の推移を調べることにより、統一的な透水モデル構築の可能性について検討した。

(2) 実処分施設を想定したガス移行場の状態設定

人工バリアのセメント系材料の影響によるベントナイトの変質に関する長期の時間変遷を踏まえたガス移行場の状態設定およびそれを反映したガス移行解析評価を目的とし、有限要素解析コード COMSOL による人工バリアの状態評価を実施した。解析は力学解析と化学解析の 2 つの段階に分けて実施し、2 次元モデルを用いた力学解析により最も体積ひずみの大きくなる箇所および体積ひずみを抽出し、得られた体積ひずみを 1 次元の化学解析モデルへと反映することで人工バリアの状態評価解析を実施した。解析のタイムスケールに関しては、ガス発生量評価におけるガスシナリオを踏まえ、廃棄体パッケージ開口までとした。

1) 力学解析の条件

入力とした力学パラメータは表 4.3-4 に示した通りである。解析条件は保守的に最もひずみが大きい状態を想定し、最も大きな圧縮が生じると考えられる状態と最も大きな膨張が生じる状態の差分を算出するべく設定した。処分場閉鎖（T=50y）までの間に、支保工に水圧が作用し、なおかつ内部に地下水が入り込む前の状態において最も大きな圧縮が生じると考えられる。また、地下水が流れ込み飽和され、間隙水圧やベントナイトの膨張（膨潤圧）が発生した状態において最も大きな膨張が生じると考えられる。これらの状態を図 4.3-42 に示す。本解析では図中の（a）と（b）の差分のひずみが発生したと仮定した。実際は、圧縮状態から膨張状態になる間に回復するひずみ成分があると想定されるため当想定は過剰と考えられるが、保守的に設定したケーススタディとして力学解析を行った。なお、水圧 P は人工バリアの高さ方向中央を 5MPa とし、下式で表される高さ方向の分布を持つものとした。（P は水圧、y は人工バリアの高さ方向中央を 0 としたときの高さ方向の座標を表す。）

$$P[MPa]=-0.01[MPa・m]\times y[m]+5[MPa] \quad (4.3\text{-}5)$$

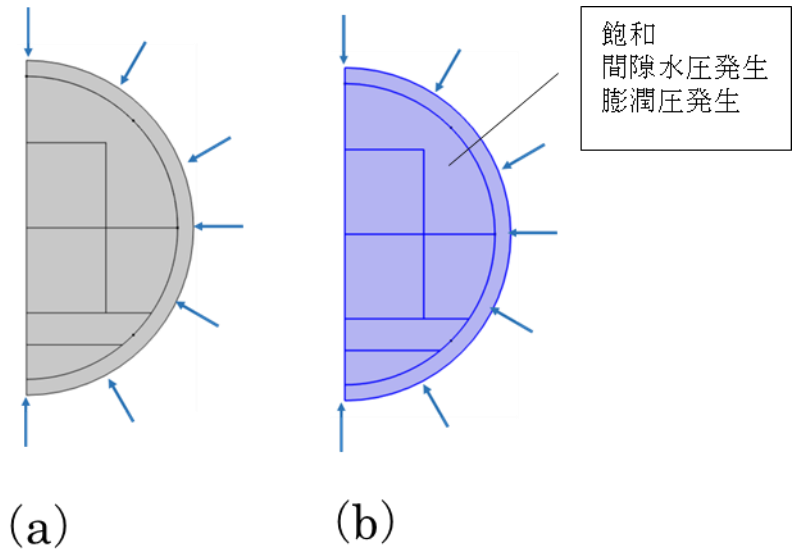


図 4.3-42　最も圧縮する状態と膨潤する状態の想定（青線は水圧 P）

2)　力学解析結果

力学解析の結果を図 4.3-43 に示す。廃棄体右上角部分に大きな体積ひずみが生じている。また廃棄体下側にも相対的に大きな体積ひずみが認められる。絶対値で見ると、大きな体積ひずみは 0.03 程度である。本解析では圧縮状態を基準としてそこからの差分を体積ひずみとしている。ここでは、廃棄体下側で自重により圧縮された状態を基準とするため、そこから水分による膨張をしたことによる差分が大きく見えている。この大きなひずみが発生した箇所として、図に示すラインを通る線上の体積ひずみを切り出し、化学解析に反映させた。

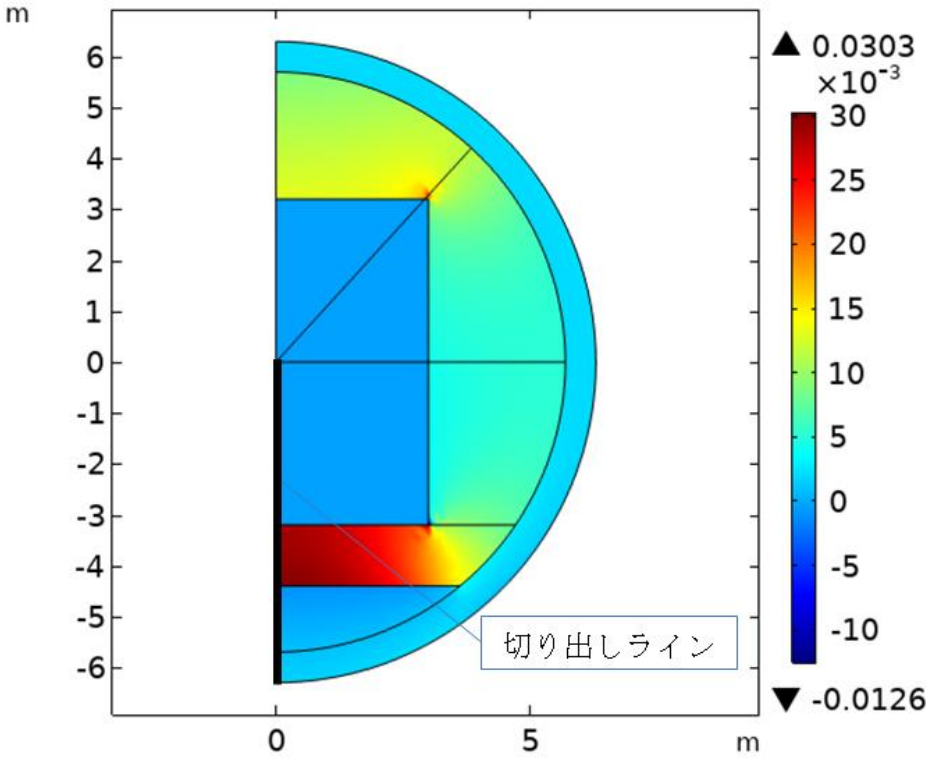


図 4.3-43　体積ひずみ分布

3) 化学解析の条件

主な解析条件は既往の有限要素解析コード COMSOL による化学解析の検討(RWMC,2021)を基に設定した。体積ひずみの反映は、初期状態の鉱物濃度を変化させることで行った。体積ひずみが 0.25 となっていた場合、初期状態の鉱物濃度を 1.25 で除算することで、初期の空隙率を増加させている。人工バリアの空隙率や透水係数の分布をガス移行解析への受け渡しパラメータとして出力した。

4) 化学解析結果

力学解析により得られた体積ひずみ分布を反映した化学解析を実施した結果を示す。鉱物割合の分布を図 4.3-44 に、空隙率の分布を図 4.3-45 に、透水係数の分布を図 4.3-46 に示す。ベントナイト層とモルタル層の境界面付近で空隙率、透水係数が上昇した。

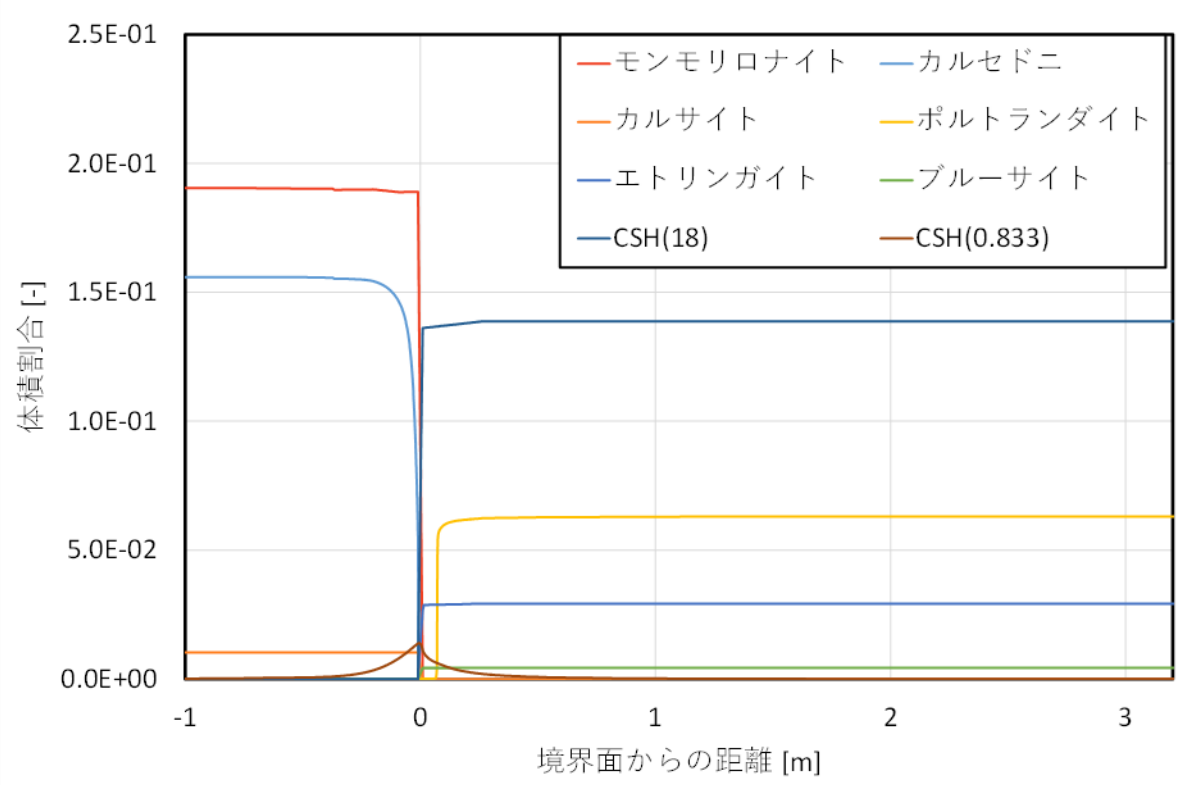


図 4.3-44　ベントナイト層とモルタル層境界付近の鉱物分布（T=325y）

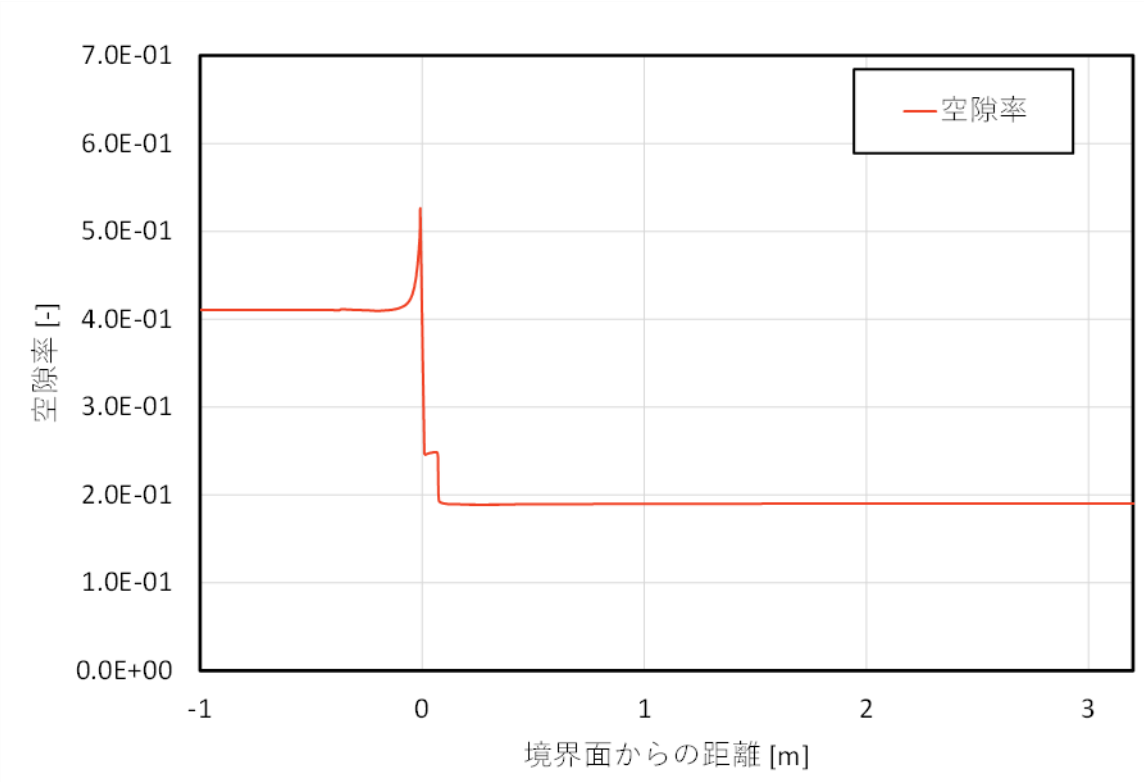


図 4.3-45　化学解析の結果　空隙率の分布（T=325y）

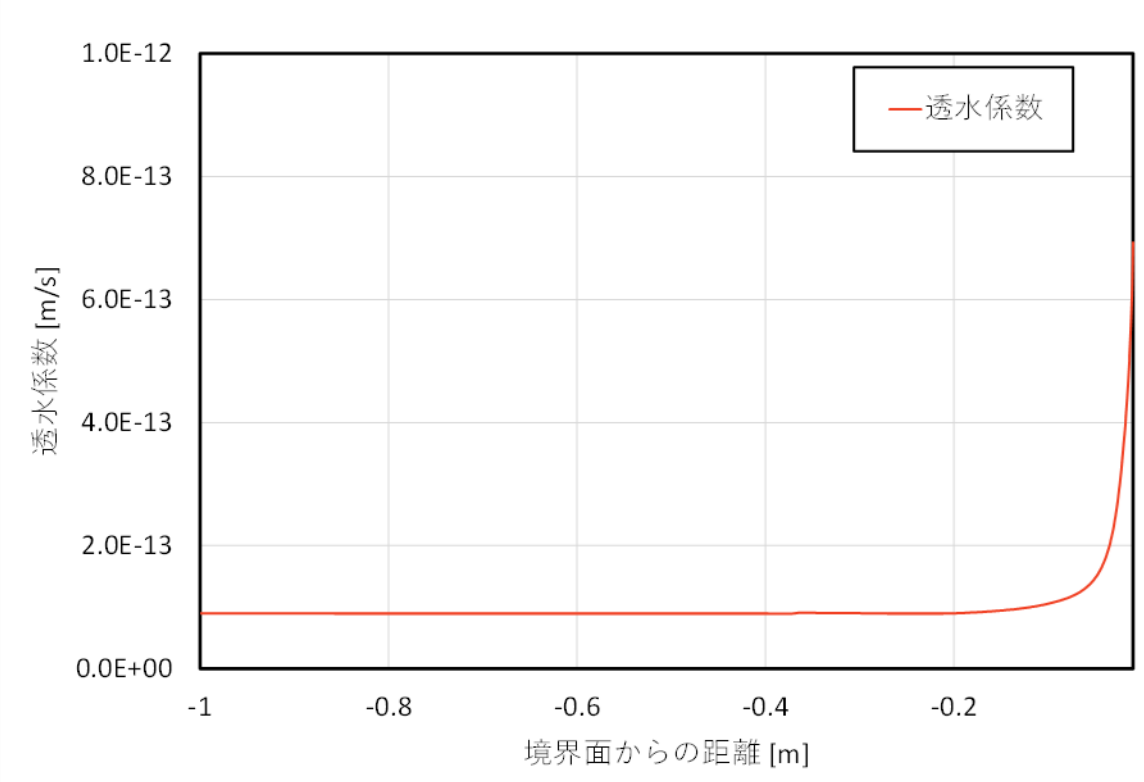


図 4.3-46　化学解析の結果　透水係数の分布

5) 状態設定解析評価を反映したガス移行解析結果

人工バリアの透水係数をガス移行解析への受け渡しパラメータとして出力し、保守的に最大となる透水係数の値から算出した絶対浸透率をモデル全域に与え実処分施設を想定したガス移行解析を実施した。ガス移行解析の主な条件はケース A と同様に解析コードは CODE_BRIGHT、二相流パラメータは 1 次元要素試験にて取得したものを用い、緩衝材はモデル全域で均質なものとした。ガス移行解析での排水量ピーク時における空隙率分布を図 4.3-48 に示す。左が化学解析より受け渡したパラメータを反映したもので、右はガス移行解析による押し出し排水量評価結果のうちケース A として実施したものであり、比較として示す。最も大きな差異が確認されると推測される排水量ピーク時における空隙率分布においても、大きな差異は確認されず、廃棄体パッケージ開口(T=325y)までの人工バリアの変質影響ではガス移行挙動に大きな影響はないことが示唆された。

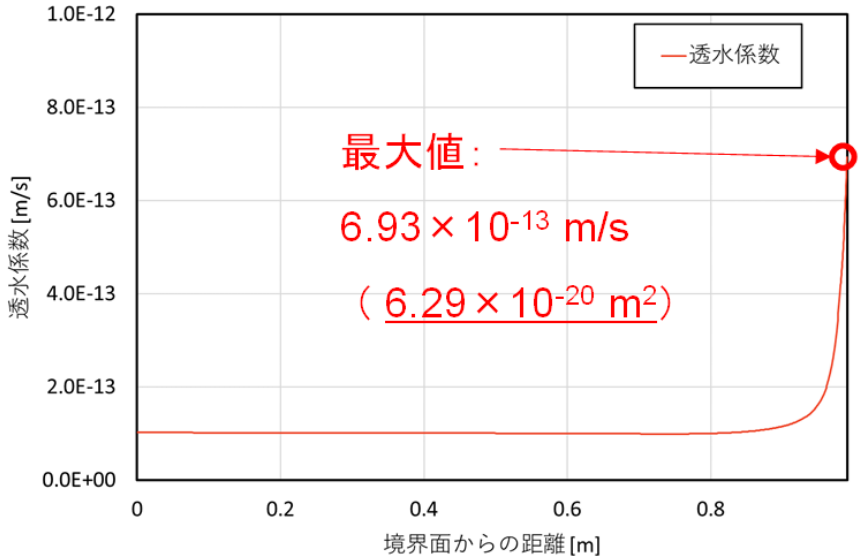


図 4.3-47　ガス移行場の状態変遷を考慮した化学解析結果（括弧内は絶対浸透率）

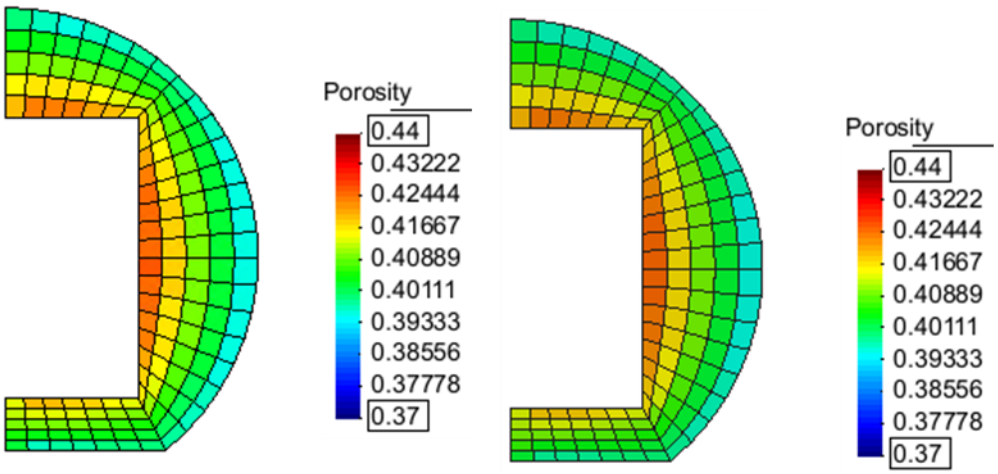


図 4.3-48　排水量ピーク時の間隙率分布（左：反映ケース　右：ケース A）

(3) 状態設定に係る緩衝材の移行特性の検討

これまで球形に近い形状の粒子層中の透水性を表すモデルとして、Kozeny-Carman 式が用いられてきた(Carman,1937)。定数の扱い方や表記方法には任意性があるが、一般的な Kozeny-Carman 式（以下、KC 式）は空隙特性量を用いて次式のように表される。

$$k = \frac{f^3}{c\tau^2 (1-f)^2 (S_v)^2} \qquad (4.3\text{-}6)$$

ここで、k は透過率 [m2]、ϕは空隙率（有効空隙率)、τは屈曲度、Sv は比表面積 [m2/m3]、c は定数（c=2）である。一般的に用いられる透水係数 [m/s] は、KC 式で示す透過率 k に流体の密度と重力加速度を乗じて流体の粘度で除することで求めることができる。本年度は、砂層、粘土層、混合層を模した粒子構造を数値解析によって求め、その空隙特性量から KC 式により透過率を算出することにより、cf を変数とした砂ー粘土層の統一的な透水モデル構築の可能性についての検討を行った。

1) 解析手法および解析条件

主な解析手法に関しては、既往検討において適用性を確認してきた montmorillonite 粒子を円板状粒子に近似した Monte Carlo 構造解析手法(RWMC,2021)に基づき実施した。

2) 砂層構造の数値解析

砂層を構成する粒子を球状粒子と仮定した球充填層の解析を行った。本解析では粒度分布が対数正規分布に従うものとした。その際、平均粒子径は、砂層の実験結果(Revil,2014)と同じ 250 μ m とした。まず、対数正規分布に沿うような乱数を生成して粒子径を決定し、球同士の交差判定を行うことで球充填層を作成した。一例として、図 4.3-49 に粒子数 Np=800 における球充填層の 3 次元構造と粒度分布を示す。粒子同士がオーバーラップしないと仮定した場合、空隙率が約 0.4 以下の構造は作成できない。しかし、実際の砂岩の空隙率は 0.05~0.3 程度である。そこで、全ての球状粒子のオーバーラップを許容し等倍に膨張させることで、空隙率の小さい球充填構造を作成した。参考に、球の膨張過程の 2 次元断面構造を図 4.3-50 に示す。この操作により得られた充填構造を、実際の砂岩で観察される構造と比較した。図 4.3-51 は、本解析により得られた球粒子層の断面図と砂岩の観察画像を示しており、両者は非常に類似していることが確認できる。

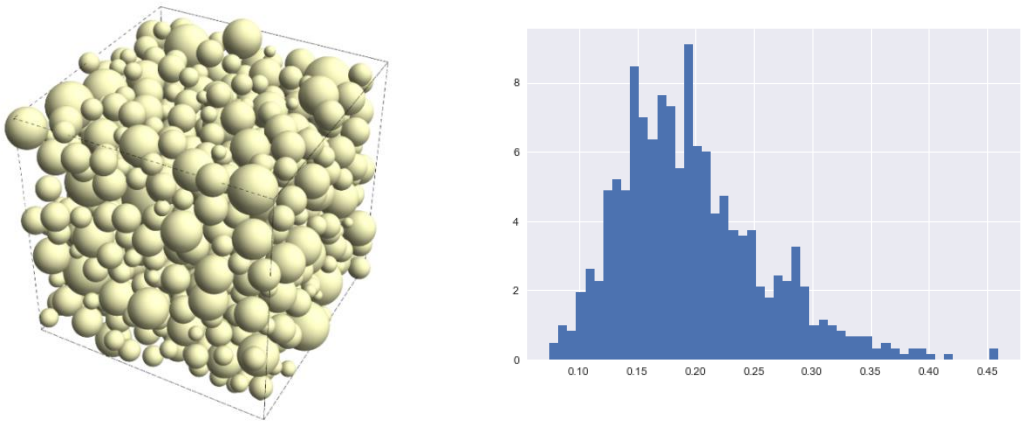


図 4.3-49　球充填層の３次元構造図と粒度分布

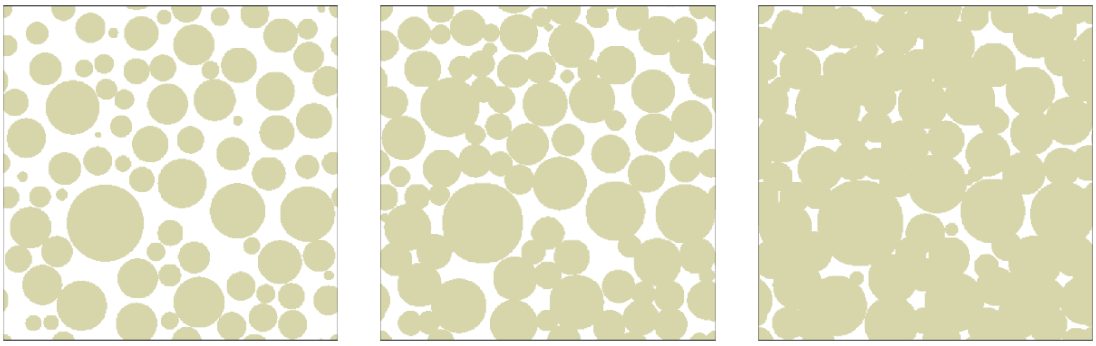


図 4.3-50　球充填層の膨張過程

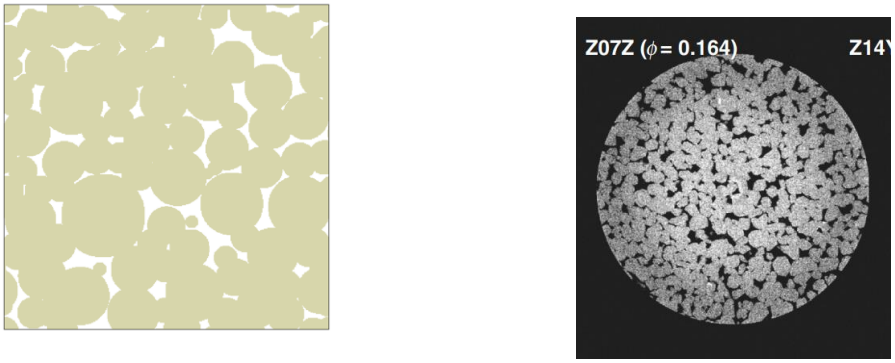


図 4.3-51　解析結果と実験結果(Revil,2014)の比較

3)　砂層および粘土層の透水性

砂層を模した球充填層および粘土層を模した円板粒子層に対して、空隙領域を抽出し、有効空隙率、比表面積および屈曲度の空隙特性量を算出した。これら 3 つの空隙特性量を、KC 式に代入することで、各粒子構造の透過率を算出した。図 4.3-52 に、球充填層および円板粒子層の解析結果とそれぞれの実験結果との比較を示す。

まず球充填層の結果に着目すると、解析結果は Gomez らの実験結果(Gomez,2010)と定量的に一致し、透過率は porosity に対して上に凸の形状で変化する。以上の結果から、本解析方法による空隙特性量の評価方法と透過率の算出方法に対しての妥当性が概ね確認されたと考える。KC 式は球のような等方的な形状の粒子層の透水性を評価するのに用いられるものであり、砂層などの実験結果との一致も多く報告されている。したがって、KC 式を用いて算出した球充填層の解析結果が砂層の実験結果と定量的に一致することは，概ね理解できる結果である。

一方、円板粒子層に着目すると，解析結果は粘土層中の水（あるいは NaCl 水溶液）の透水実験の結果(Mesri,1971)と定量的に一致する。一般的に、非等方な円板粒子で構成される粘土層の透過率は KC 式ではなく、power law 式に従うとされている。それにもかかわらず、KC 式を用いた解析結果は実験結果と非常に良い一致を示す。

粘土層において実験結果と KC 式により求めた解析結果が一致した理由について考察する。砂層のような球形に近い粒子層の場合、KC 式を構成している 3 つの空隙特性量（有効空隙率、比表面積、屈曲度）はほぼ定数として扱われる。しかし粘土層の場合、これらの空隙特性量は porosity（あるいは乾燥密度）や粒子のマクロな構造（クラスタ構造、積層構造など）に複雑に依存して変化する。言い換えれば有効空隙率、比表面積、屈曲度の構成式を適切に設定して KC 式に代入すれば、見かけ上、粘土層の透過率が power law 式に漸近することを本解析結果は示唆し

ている。本解析結果により、砂層、粘土層に関わらず、KC 型の透水モデルに適切な空隙特性量の構成式を代入することにより、統一的な透水モデル式を構築できる可能性が示唆された。

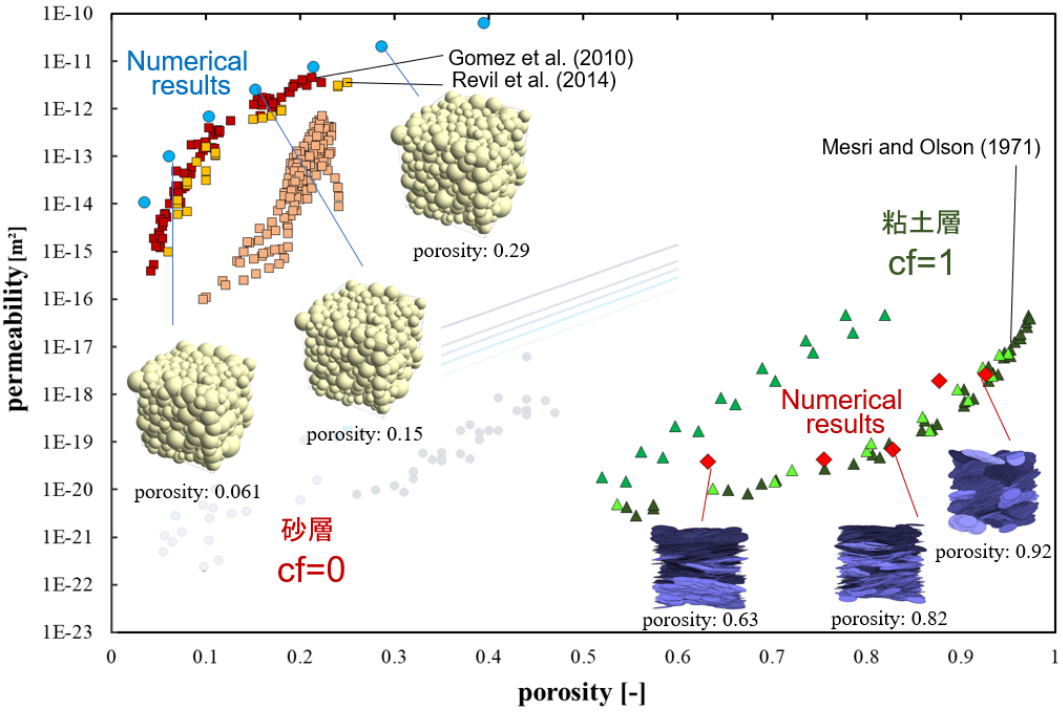


図 4.3-52　砂層および粘土層の透過率に関する解析結果と実験結果との比較

4)　砂―粘土混合層の透水性

球－円板混合層に対しても同様に解析によって有効空隙率、比表面積、屈曲度を求め、それらを KC 式に代入することにより透過率を算出した。図 4.3-53 に、各 clay fraction (cf) 条件における混合層の解析結果と先行研究の実験結果(Schneider,2011)(Dewhurst,1999)(Yang,2007)の比較を示す。中央付近の四角のプロットが混合層の解析結果であり、同色のプロットが同じ cf 条件の結果を表している。解析結果は砂層と粘土層の中間付近に位置しており、砂－粘土混合層の実験結果と近い透過率を示している。しかし実験結果は同 cf 条件において porosity が大きくなると透過率が右上がりの傾向を示すのに対し、解析結果は右下がりの傾向を示す点が異なっている。この原因として、解析結果の条件設定が不適切だった可能性がある。例えば Schneider らは、同じ cf 条件の透水実験を行うために砂と粘土の配合比を変化させず圧密することによって porosity を変化させている(Schneider,2011)。それに対して本解析では、球状粒子と円板状粒子の個数を変化させることによって porosity を変化させているという違いがある。また本解析では、計算負荷軽減の観点から球－円板直径比σ'/σ=0.625 という小さい球状粒子を仮定しており、これは実験結果と比較してかなり小さい。この粒子サイズの相違も解析結果と実験結果の傾向の差異の一因であると考えており、今後の課題である。

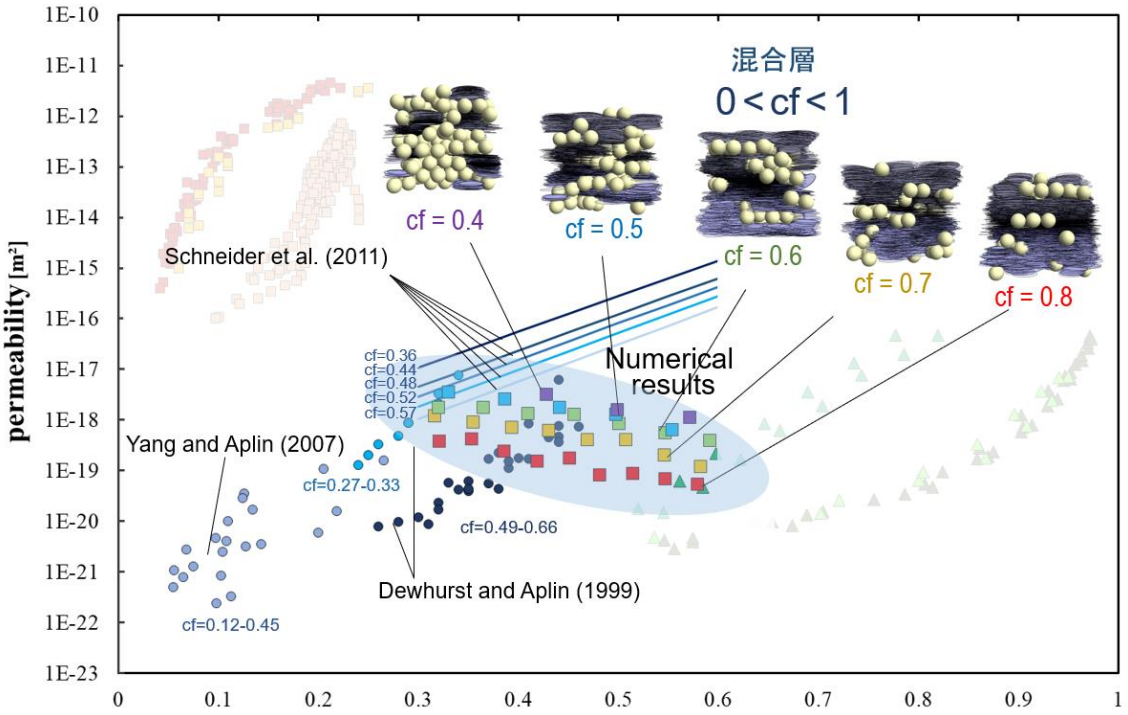


図 4.3-53　砂―粘土混合層の透過率に関する解析結果と実験結果との比較

4.3.5 各課題のとりまとめ

(1) 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化

令和 3 年度までに実施してきた小規模モックアップ試験ではガス透過量・排水量の方向による偏りが大きい等の要素試験時には観測されなかった特徴的な結果が得られた。これは要素試験からの試験体のスケールアップや 3 次元効果に伴い、試験体中に存在するガス移行特性の不均質性が要因となり、ガス流路の決定等へ大きく影響した結果と考察した。以上の小規模モックアップ試験から得られた知見を踏まえ、応力連成二相流解析コード CODE_BRIGHT によるモックアップ試験再現解析を実施した。要素試験により取得した二相流パラメータではモックアップ試験の再現性はあまりよくなかったが、モックアップ試験体の解体調査結果から推定した初期間隙率分布のモデルへの付与および二相流パラメータの再同定により再現性が向上した。この結果から、ガス移行評価モデルの高度化には、初期間隙率等をはじめとしたガス移行特性へ影響をもたらすと考えられる材料特性のばらつき等の把握や二相流パラメータの整備が重要と考える。処分施設のより現実的な安全性の評価に向け、モックアップ試験等による 3 次元的なガス移行挙動への材料特性のばらつき等の影響要因の絞り込みとその程度についてさらなる現象理解を深め、3 次元的なガス移行挙動を再現可能なように、水理－力学連成を考慮してガス移行評価技術を高度化することが課題である。

(2) ガス発生量とその影響評価に係る検討

放射性廃棄物由来の発生ガスによる核種移行挙動への影響を評価するため、ガス挙動（発生、移行）の影響を定量的に評価可能な核種移行評価モデルの再構築、及びそれを用いた核種移行解析を実施した。廃棄体グループ 2 を対象としたガス発生量評価結果をソースタームとしたガス移行解析評価を実施し、その結果を基とした核種移行解析を実施した。

ガス発生量をより現実的に評価しそれをソースタームとしたことにより、ガス移行解析による押し出し排水量は既往検討よりも抑えられる評価となった。また、ガス移行解析を力学連成としたことで間隙率分布の評価が可能となり、評価結果における間隙率の大小関係より判断し核種移行解析における透気経路の設定へ反映した。

核種移行解析結果より、生物圏での線量当量率からは解析ケース間での相違がほとんど認められず、一連の解析評価条件の範囲では、廃棄体に由来する発生ガスの地層処分の長期安全性への影響度合いは小さいと判断した。EDZ外側での核種移行率に注目した場合、325 年頃のピーク後の500 年～1,000 年程度に発生ガスによる影響が確認できた。これはガスの破過時に透気経路を通じて緩衝材から漏洩する核種に由来するものである。ただし、緩衝材の通常の拡散経路から漏洩する核種移行率に比較すればこの影響は相対的に小さく、EDZ外側での核種移行率全体のピークを左右するほどの影響を及ぼしていないと言える。

(3) 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

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を目的に、人工バリアの状態変遷に関わるHMC連成解析手法による人工バリアの状態評価を実施した。評価結果として間隙率と透水係数を抽出し、それを入力条件としたガス移行解析を実施し人工バリアの状態変遷によるガス移行現象への影響について評価した。化学解析結果より受け渡したパラメータを反映したガス移行解析を実施したが、排水量ピーク時における空隙率分布においても、大きな差異は確認されなかった。廃棄体パッケージ開口(T=325y)までの人工バリアの変質ではガス移行挙動に大きな影響はないことが示唆された。

緩衝材の移行特性に関する構成則の検討として、砂層やシルト層を模した球状粒子層、粘土層を模した円板粒子層、および実際のベントナイト層を模した球－円板粒子混合層の構造をMonte Carlo構造解析によって求め、粒子層中の空隙特性量の推移を調べることによる、統一的な透水モデル構築の可能性について検討した。解析結果より、砂層、粘土層に関わらず、KC型の透水モデルに適切な空隙特性量の構成式を代入することにより、統一的な透水モデル式を構築できる可能性が示唆された。

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.

Carman, P. C., Fluid flow through granular beds, Trans. Inst. Chem. Eng., 15 150, 1937.

Dewhurst, D. N., Aplin, A. C. and Sarda, J., Influence of Clay Fraction on Pore-scale Properties and Hydraulic Conductivity of Experimentally Compacted Mudstones, J. Geophy. Res., 104, B12, 1999.

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, 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,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.

Gomez, C. T., Dvorkin, J. and Vanorio, T., Laboratory Measurements of Porosity, Permeability, Resistivity, and Velocity on Fontainebleau Sandstones, Geophysics, 75, 6, 2010.

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.

Revil, A., Kessouri, P. and Torres-Verdin, C., Electrical Conductivity, Induced Polarization, and Permeability of the Fontainebleau Sandstone, Geophysics, 79, 5, 2014.

Santamarina, J. C., Klein, K. A. and Prencke, E., Specific Surface: Determination and Relevance, *Can. Geotech. J.*, 39 ,2002.

Schneider, J., Flemings, P.B., Day-Stirrat, R.J. and Germaine, J.T., Insights into Porescale Controls on Mudstone Permeability through Resedimentation Experiments, Geology, 39, 1011, 2011.
上田 顕, 分子シミュレーション, 裳華房 ,2003.

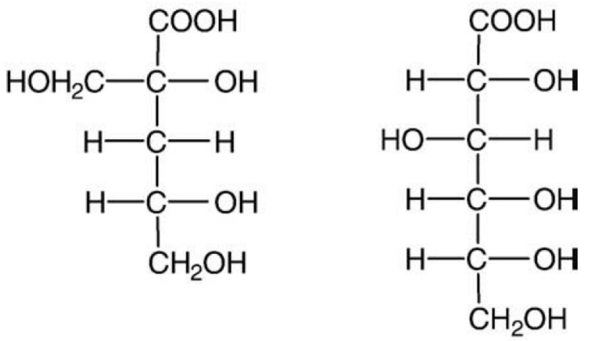
4.4 有機物の影響評価モデルの高度化

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（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）。あわせて、同様に ISA 錯体の情報が不足しているテクネチウム（Tc）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、Pd の溶解度データの拡充を進めるとともに、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、Pd が ISA 中のカルボキシル基に配位して錯体を生成している可能性が高いことを明らかにした（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）。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、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が示された。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。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（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, 2022）。また、Pd については溶存化学種推定のための X 線吸収分光分析を継続して実施し、Pd の配位構造が酢酸 Pd とは異なる可能性が高いことを明らかにした。

以上を踏まえ、令和 4 年度は核種の溶解度やセメント系材料に対する収着に及ぼす ISA 影響を

定量的に評価するために、溶解度・収着データの拡充に加え、これまで実施してきた溶解度試験や収着試験の結果を熱力学的に解釈し、錯生成定数や収着低減係数の形で結果を整理することを試みた。また、Pd と ISA の錯生成については、錯体構造解析を継続し、溶解度試験から推定した錯体種の分析を試行した。参考として、ISA 及び GLU の構造を図 4.4-1 に示す。



(a) イソサッカリン酸　　(b) グルコン酸

図 4.4-1　イソサッカリン酸及び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 年度から実施してきた Pd の溶解度実験において、過飽和法（水溶液中に過剰量を添加して沈殿を生成）と不飽和法（Pd の沈殿を生成させた後、水溶液に添加）による試験結果が一致しない傾向が見られている（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, 2020, 2021）。この理由としては、過飽和法と不飽和法で溶解平衡に到達するまでの時間に差があること、過飽和法における Pd 沈殿生成時に、添加した ISA が関与していること等が挙げられる。特に後者については、溶解度試験結果の解析を行う際に無視できない影響を及ぼし得るため、Pd の固相が水酸化パラジウム（$Pd(OH)_2$（am））である不飽和法の結果を用いて ISA との錯生成反応の解釈を行うのが妥当であると考えられる（Rao et al., 2012）。不飽和法の溶解度試験について、これまでに本事業では、イオン強度 0.1 で pH 8.5 及び pH 10 の条件と、イオン強度 0.6 で pH 8.5、10、12.5 の条件においてデータ取得を行ってきた。令和 4 年度は、試験データを充足させて Pd と ISA の見かけの錯生成定数を決定するため、イオン強度 0.1、pH 12.5 において不飽和法の溶解度試験を行った

(2) 実験手順

溶解度実験は、不飽和バッチ法により行った。イソサッカリン酸母溶液（Na(ISA)）は、$Ca(ISA)_2$（Alfa Aesar 社製）を出発物質として、Na_2CO_3 を加えて沈殿した $CaCO_3$ を除去し、窒素ガスによるバブリングにより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。Pd 母溶液（濃度 0.15 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）2.66 g を分取し、0.02 M NaCl 溶液 100 mL に加え、濃塩酸 3 mL を加えて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。以降の試験では、このイソサッカリン酸母溶液及び Pd 母溶液を適宜希釈して用いた。

溶解度実験における溶液の pH は 12.5 の 1 条件、全 ISA 濃度（$[ISA]_T$）は 5×10^{-4}－1×10^{-2} M の間で 4 条件を設定した。イオン強度は、NaCl を用いて 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溶液の一部を分取し、分画分子量 10^4 の限外ろ過フィルタ（UF）によるろ過を行い、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、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。

表 4.4-1　パラジウムの溶解度実験条件

項目	内容
実験方法	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 0.1）
元素濃度	3×10^{-3} M
pH	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^{-4}、1×10^{-3}、3×10^{-3}、1×10^{-2} 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	分画分子量 10^4 限外ろ過（UF）
元素濃度分析	誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS） （Agilent Technologies Agilent 7900）
繰り返し数	2 回

(3) 結果と考察

今年度の試験により得られた溶存 Pd 濃度（$[Pd]_T$）の経時変化を、図 4.4-2 に示す。試験開始直後に$[Pd]_T$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。また、添加した ISA 濃度に依存して$[Pd]_T$が増加しており、ISA との錯生成による Pd 溶解度の上昇が示唆される。試験開始直後の$[Pd]_T$の増加は ISA の添加によるものであるため、溶液中の$[Pd]_T$の経時変化は、溶解平衡に到達するまでに時間を要することに起因するものと考えられる。また、ISA の添加濃度（$[ISA]_T$）と NPOC 法によって得られた ISA 濃度（$[ISA]_{aq}$）を比較すると、不飽和実験では$[ISA]_{aq}$は$[ISA]_T$とほぼ一致した。

令和 4 年度に得られた溶存 Pd 濃度（$[Pd]_T$）の$[ISA]_{aq}$依存性（I= 0.1、pH 12.5）を、昨年度までに得られた結果とあわせて図 4.4-3 に示す。ここで、横軸に示した ISA 濃度（$[ISA]_{aq}$）は NPOC 法による実測値である。図より、$[Pd]_T$の[ISA]依存性、pH 依存性はイオン強度が異なってもおおよそ整合していることがわかる。

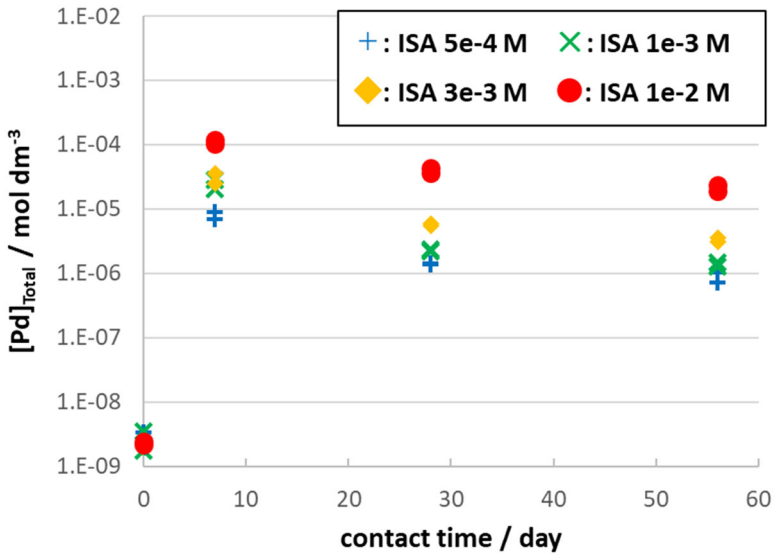


図 4.4-2　パラジウム溶解度の経時変化

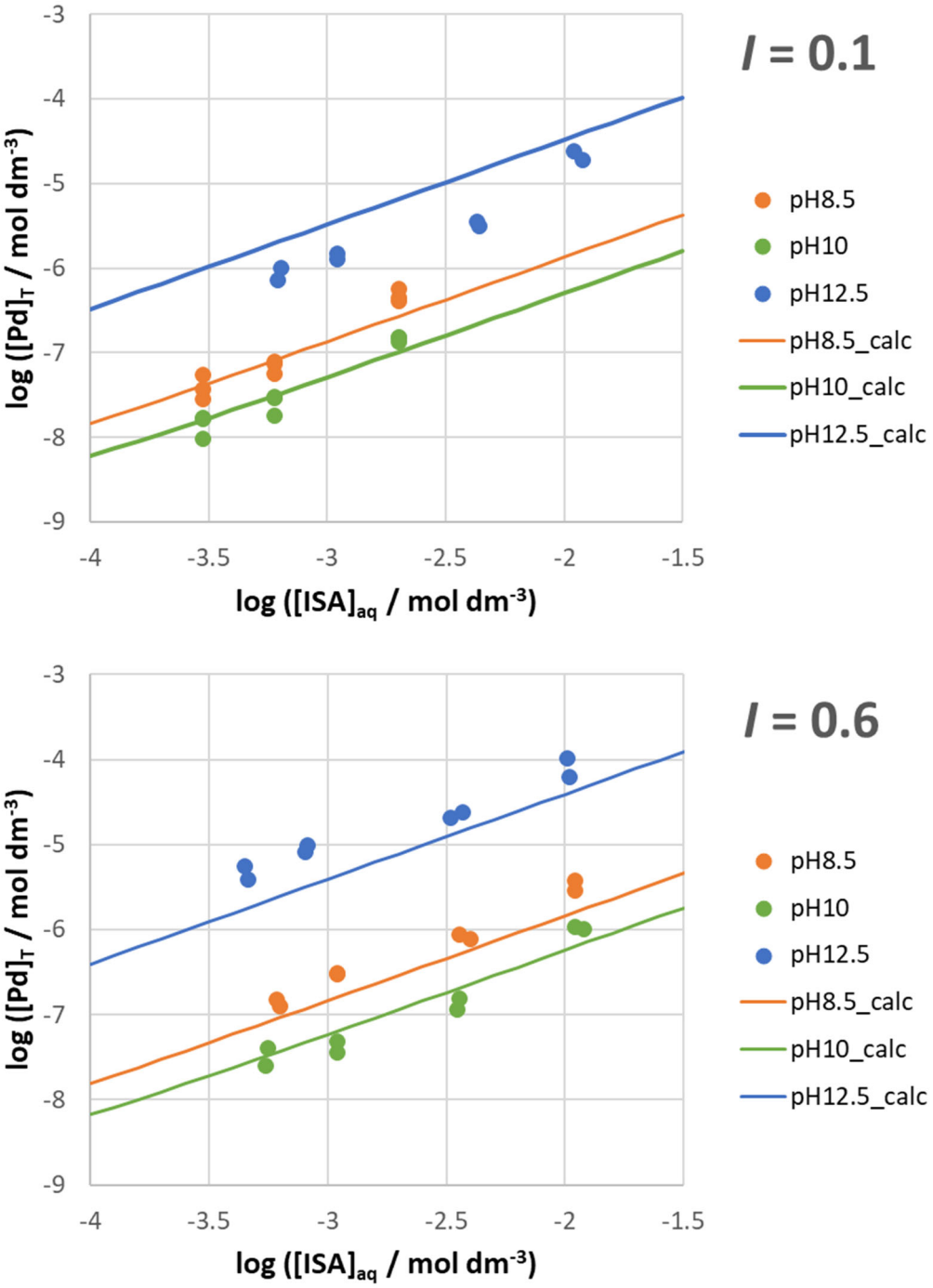


図 4.4-3　パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性

溶解度試験から Ni（II）と ISA の錯生成モデルと錯生成定数を推定した先行研究（González-Siso et al.(2017）を参考に、スロープアナリシスから、Pd と ISA の錯生成における錯体種と錯生成定数について考察する。図 4.4-3 より、ISA 濃度の増加に伴う溶存 Pd 濃度の増加は、いずれの pH 条件においても傾き 1 の直線であると考えられるため、Pd と ISA が 1:1 錯体を形成していると考えられる。また、溶存 Pd 濃度の傾向は pH12.5 > pH 8.5 > pH 10 であるため、Ni と同

様に複数の錯体種が生成している可能性が高いと判断できる。そのため、溶解度制限固相を（$Pd(OH)_2$（am））として、ISA との錯生成反応を下記の式で定義した。

$$Pd(OH)_2(am) + ISA^- + H^+ \Leftrightarrow PdOHISA(aq) + H_2O\ (l) \quad (4.4\text{-}1)$$

$$Pd(OH)_2(am) + ISA^- \Leftrightarrow Pd(OH)_2ISA^- \quad (4.4\text{-}2)$$

$$Pd(OH)_2(am) + ISA^- + H_2O\ (l) \Leftrightarrow Pd(OH)_3ISA^{2-} + H^+ \quad (4.4\text{-}3)$$

ここで、各反応における見かけの平衡定数の対数値はそれぞれ下記の式から計算できる。

$$\log_{10}K'_{s,(1,1,1)} = \log_{10}[PdOHISA(aq)] - \log_{10}[ISA^-] - \log_{10}[H^+] \quad (4.4\text{-}4)$$

$$\log_{10}K'_{s,(1,2,1)} = \log_{10}[Pd(OH)_2ISA^-] - \log_{10}[ISA^-] \quad (4.4\text{-}5)$$

$$\log_{10}K'_{s,(1,3,1)} = \log_{10}[Pd(OH)_3ISA^{2-}] + \log_{10}[H^+] - \log_{10}[ISA^-] \quad (4.4\text{-}6)$$

本調査では、イオン強度 0.1 と 0.6 のデータを取得しており、これらを SIT モデルに基づき解釈するため、表 4.4-2 に示した SIT モデルにおけるイオン相互作用パラメータを用いて非線形最小二乗法による同時フィッティング行い、下記の式で表されるイオン強度ゼロにおける見かけの平衡定数を推定した。フィッティング結果は図 4.4-3 中の実線で図示した。

$$\log_{10}K^\circ_{s,(1,1,1)} = \log_{10}K'_{s,(1,1,1)} + \log_{10}\gamma_{PdOHISA(aq)} + \log_{10}a_W - \log_{10}\gamma_{ISA^-} - \log_{10}\gamma_{H^+} \quad (4.4\text{-}7)$$

$$\log_{10}K^\circ_{s,(1,2,1)} = \log_{10}K'_{s,(1,2,1)} + \log_{10}\gamma_{Pd(OH)_2ISA^-} - \log_{10}\gamma_{ISA^-} \quad (4.4\text{-}8)$$

$$\log_{10}K^\circ_{s,(1,3,1)} = \log_{10}K'_{s,(1,3,1)} + \log_{10}\gamma_{Pd(OH)_3ISA^{2-}} + \log_{10}\gamma_{H^+} - \log_{10}\gamma_{ISA^-} - \log_{10}a_W \quad (4.4\text{-}7)$$

なお、$Pd(OH)_2$(am)の溶存濃度を 1×10^{-7} M と設定すると、pH 8.5、10 における溶存 Pd 濃度

が 1×10^{-7}M 以下のプロットを解釈することが出来ない。$Pd(OH)_2(am)$の溶解度設定根拠となる元文献では、大気雰囲気下での溶解度試験における中性 pH 領域のデータから Pd 溶解度を設定しているものの、Pd の検出下限値が 1×10^{-7}M となっている。また、小田らの実施した平衡期間 70 日以上の低酸素雰囲気下での溶解度試験においては、中性 pH 領域（4~10）における Pd 溶存濃度はおよそ 9.4×10^{-10} M と報告されている。以上の理由より、本調査においては $Pd(OH)_2(am)$ の溶解度として、1×10^{-9} M を仮定した。推定された見かけの平衡定数を、Ni の文献値との比較とともに表 4.4-3 に示す。表に示すように、Pd と Ni の見かけの平衡定数が近い値を示し、Pd と Ni について ISA との錯生成に関する類似性が示されたとともに、アルカリ性 pH 領域における Pd と ISA の錯生成の定量的な評価が可能となった。

表 4.4-2　SIT モデルにおけるイオン相互作用パラメータ

i	*j*	$\varepsilon(i,j)$	References
H^+	Cl^-	0.12 ± 0.01	Rand, H. M. et al., 2008
ISA^-	Na^+	-0.07 ± 0.01	Hummel, W. et al., 2005
PdOHISA(aq)	Na^+/Cl^-	0	By difinition in SIT
$Pd(OH)_2ISA^-$	Na^+	-0.05 ±0.10	Hummel, W., 2009
$Pd(OH)_3ISA^{2-}$	Na^+	-0.10 ±0.10	Hummel, W., 2009

表 4.4-3　推定された見かけの平衡定数

錯体種	見かけの平衡定数($I=0$)	Pd(II)	Ni(II)*
MOHISA(aq)	$\log_{10}K^{o}_{s(1,1,1)}$	4.5 ± 0.1	5.6 ±0.3
$M(OH)_2ISA^-$	$\log_{10}K^{o}_{s(1,2,1)}$	-4.4± 0.1	-5.5 ± 0.5
$M(OH)_3ISA^{2-}$	$\log_{10}K^{o}_{s(1,3,1)}$	-15.0 ± 0.1	-18.9 ± 0.7

* González-Siso et al., 2018

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^{-3} M 程度と高い濃度になることが明らかとなったことから、Pd と ISA の錯生成を分光学的に測定できると考えられた。金属イオンの ISA 錯体を分光学的に調べた研究は、文献調査の結果、ウラン（VI）に対しての 1 例（Brinkmann et al., 2019）のみであった。そのため、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 が共存している溶液における Pd の X 線吸収分光測定を試みた（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、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$[PdCl_4]^{2-}$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_3-吸収端の XAS 測定を試行したところ、標準試料の$[PdCl_4]^{2-}$では、試料中の Cl の影響により解析可能なスペクトルを得ることができなかった。そこで令和 3 年度は、$Pd(OH)_3$ を出発物質として調製した Pd-ISA 溶液を使用することで、Pd L_3-吸収端の XANES スペクトル及び K 吸収端の XAFS 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, 2021）。その結果、Pd-O 結合距離（第一配位圏）は、$PdCl_2$ を出発物質とした Pd-ISA 錯体では$[Pd(CH_3COO)_2]$と同様であり、第二配位圏は$[Pd(CH_3COO)_2]$と Pd-ISA 錯体で異なる可能性が示唆された。そこで令和 4 年度では、昨年度に引き続き Pd K-吸収端に対する X 線吸収（XA）スペクトル測定を実施し、より確からしい Pd-ISA 錯体の構造を得るため、標準物質として$[Pd(OH)_4]^{2-}$を測定することで Pd-ISA 錯体と比較することとした。また、ISA と Pd のモル比や pH が異なる Pd-ISA 溶液を調製し、XA スペクトル測定の他に、配位子側から錯体構造を解析することを目的として、核磁気共鳴法（NMR）、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）及び紫外可視近赤外分光法（UV-Vis）の測定を実施した。

(2) 実験手順

1) 溶液調製

測定試料は、表 4.4-4 に示す条件となるように ISA と Pd のモル比、pH を調整した。ISA 溶液と Pd 溶液は、4.4.2（2）で調製した母溶液を使用し、pH 調整には NaOH 溶液を用いた。測定試料は全て過飽和法で調製しており、調製後 1 週間以内に測定を実施した。

表 4.4-4　測定試料条件

条件	Pd:ISA	Pd 濃度 M]	ISA 濃度[M]	pH
A	0:1	－	0.05	12.5
B	1:1	0.05	0.05	8.5、10.0、12.5
C	1:2	0.025	0.05	8.5、10.0、12.5
D	1:1	0.06	0.06	8.5、10.0、12.5
E	1:2	0.03	0.06	8.5、10.0、12.5
F	1:3.3	3×10^{-3}	0.01	3.8、12.5

2) 測定

NMR 測定は高磁場周波核磁気共鳴装置 ECA600（JEOL）を使用し、25℃で実施した。^{1}H-NMR 測定試料は、表 4.4-4 の条件 A-C、^{13}C-NMR は条件 A と、B の pH10.0 のみ測定を実施した。ま

た、H_2O によるピークが表れないようにするため、すべての試料に対して 99.9%の D_2O を添加し、DANTE パルスを用いて測定を行った。なお、測定試料の濃度は、D_2O 添加による希釈を考慮した値を示している。積算回数は ^{1}H-NMR が 16 回、^{13}C-NMR が 1000 回とした。

FT-IR 測定は条件 D について実施した。測定装置は Frontier/SpotLight400（パーキンエルマージャパン）を使用し、全反射測定法（ATR 測定法）により室温で測定した。測定波数は 1000-1800 cm^{-1}、分解能は 1 cm^{-1}、積算回数は 100 回とした。

UV-Vis 測定は、Pd 母溶液（1 mM）と ISA 母溶液（1 mM、0.1 M）について実施した。測定は V-730（JASCO）を使用し、波長は 190-500 nm、走査速度は 400 nm/min、光源はハロゲンランプ/D2 ランプ（340 nm で切り替え）の条件で測定した。

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、室温で透過法により行った。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、表 4.4-5 に示す通り、酸化パラジウム（PdO）、塩化パラジウム溶液（$[PdCl_4]^{2-}$）、酢酸パラジウムのトルエン溶液（$Pd(CH_3COO)_2$）及び ISA フリーの Pd 溶液として$[Pd(OH)_4]^{2-}$を使用した。$[Pd(OH)_4]^{2-}$は、le Roux and Kriek（2019）の調整方法に従った。また、測定試料は条件 D-F であり、溶解度試験と同じ濃度（Pd 3 mM／ISA 0.01 M）の溶液に加え、ISA／Pd 濃度比が 1、2 となるような濃度に設定した。

表 4.4-5　XAFS 標準試料

試料名	調整方法
PdO	－
$[PdCl_4]^{2-}$	0.15 M in 0.02 M NaCl 溶液
$Pd(CH_3COO)_2$	0.1 M in toluene
$Pd(OH)_4^{2-}$	8 M NaOH 5 mL + 0.15 M $PdCl_4^{2-}$ 10 mL

(3) 結果と考察

1) ^{1}H-NMR 及び ^{13}C-NMR

NMR 測定では、ISA と Pd のモル比や pH による Pd-ISA 錯体の化学構造の変化を調べることを目的として、^{1}H および ^{13}C のスペクトルを測定し、ISA の Pd との結合状態について調べた。

^{1}H スペクトルを図 4.4-4 に示す。図中に示すピークのラベルについては、UO_2^{2+}－ISA の錯体構造解析に関する先行研究（Brinkmann et al., 2019）を参考にしている。どの試験条件においても ISA のシグナルが最も強く観察され、また、Pd と ISA の比を変化させることによる大きな変化は見られなかった。pH10 においては、Pd-ISA 錯体由来と考えられるピークが観測された（図 4.4-5）が、pH8、12.5 の試料については異なるスペクトルとなっており、ISA 周辺の構造は pH によって異なっていることが示唆される。また、pH12.5 の試料は、ノイズレベルが高くなっており、pH10 で見られたシグナルが、pH12.5 ではブロードになっている。これは、試料中に沈殿は見られなかったものの、微小なコロイドが形成され、分解能に影響を及ぼしていることが考えられる。

^{1}H-NMR で Pd-ISA 錯体と考えられるピークが見られた Pd:ISA=1:1 の pH10 及び ISA のみの pH12.5 の試料について ^{13}C-NMR 測定を実施した。試料は、^{1}H-NMR を測定したものと同一のものを使用した。測定前に試料の状態を確認したところ、Pd:ISA=1:1 については、測定容器の底に沈殿が見られた。容器を振ると、比較的透明に懸濁したため、コロイドのようなものが形成された可能性がある。念のため、再度 ^{1}H-NMR を測定し、同様のスペクトルであることを確認した

上で ^{13}C-NMR 測定を実施した。

^{13}C スペクトルを図 4.4-6 に示す。1:1 の試料では、ISA 由来のピークが主に観測され、Pd-ISA 錯体のピークはノイズと区別することが難しかった。これは、^{13}C-NMR が ^{1}H-NMR よりも感度が低いためであると考えられる。^{13}C-NMR で Pd-ISA 錯体のピークを確認するためには、試料の濃度をさらに高くする必要がある。また、ISA の濃度や積算回数がともに同じであるにも関わらず、Pd:ISA=1:1 試料は ISA のみと比べて感度が極端に低くなっていることが分かった。これは、Pd:ISA=1:1 試料で沈殿が生じていたことから、コロイドが磁場を不均一にし、分解能が低下したためと考えられる。

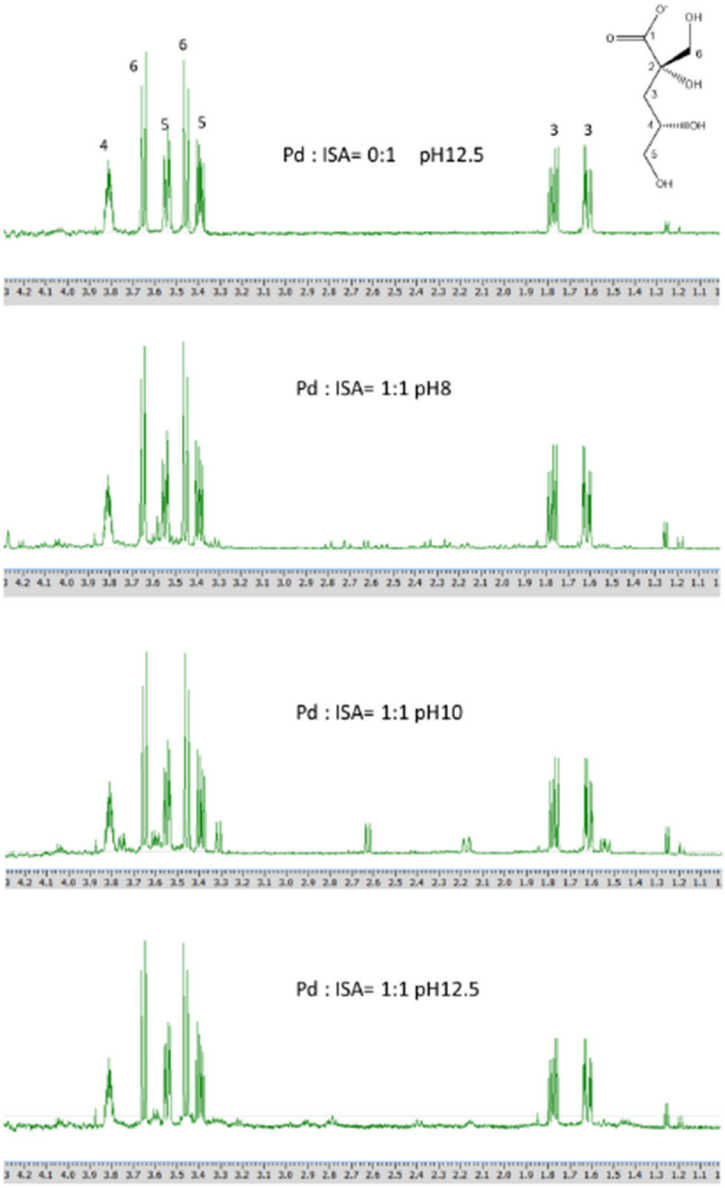


図 4.4-4 ^{1}H-NMR スペクトル（ISA のみと Pd:ISA=1:1）

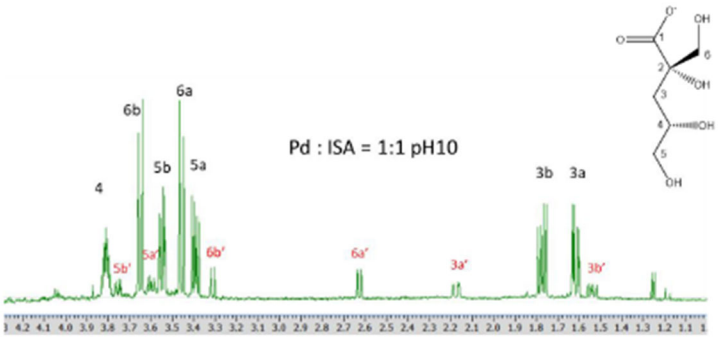


図 4.4-5　^{1}H-NMR スペクトル（Pd:ISA=1:1 pH10）

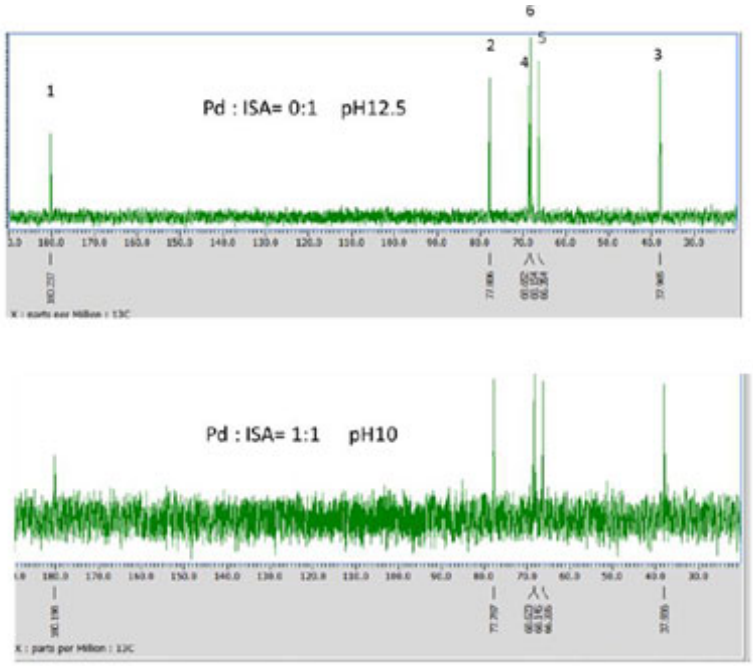


図 4.4-6　^{13}C-NMR スペクトル（ISA のみと Pd:ISA=1:1（pH10））

2)　FT-IR

ATR-FTIR 測定では、ISA の分子結合の振動から、ISA-Pd 錯体の化学状態に関する情報を得ることとした。ISA 母溶液及び Pd-ISA 溶液のスペクトルを図 4.4-7 に示す。また、パラジウムを添加した 3 試料のスペクトルから、ISA 母溶液のスペクトルを差し引いた差スペクトルを図 4.4-8 に示す。

まず、今回取得した ISA 溶液のスペクトルを先行研究（Brinkmann et al., 2019）と比較したところ、同様のスペクトルが得られたため、図 4.4-7、図 4.4-8 に示すスペクトルは ISA に拠るものと考えられる。次に、Pd を添加した試料については、前述の ISA のスペクトルからやや変化したスペクトルを取得することができ、これらは Pd-ISA 錯体の生成による ISA の構造変化を反映していると考えられる。また、各 pH における Pd-ISA 溶液のスペクトルを比較したところ、pH8.5 と 10.0 の試料のスペクトルはほぼ同じ位置にピークが現れたが、pH12.5 の試料については異なる位置にピークが表れた。そのため、pH8.5 と pH10.0 において生成する Pd-ISA 錯体の構造は同じか類似のものであり、pH12.5 において生成される錯体の構造はそれらと異なる可能性が考えられる。なお、1550-1700 cm^{-1} 付近の大きなピークは、pH 調整のために加えた NaOH

の OH 基によるものであり、1385 cm^{-1} は脱プロトン化されたカルボキシル基に起因すると考えられる。

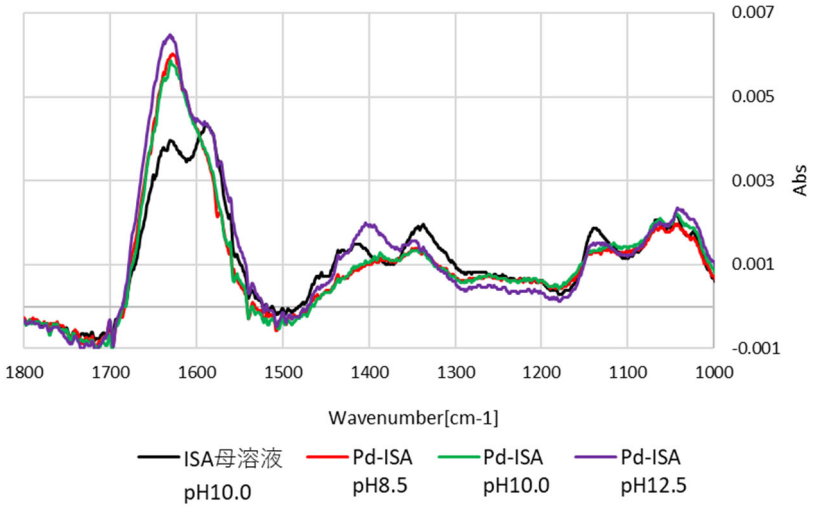


図 4.4-7　ISA 母溶液及び Pd-ISA 溶液（pH8.5-12.5）の ATR-FTIR スペクトル

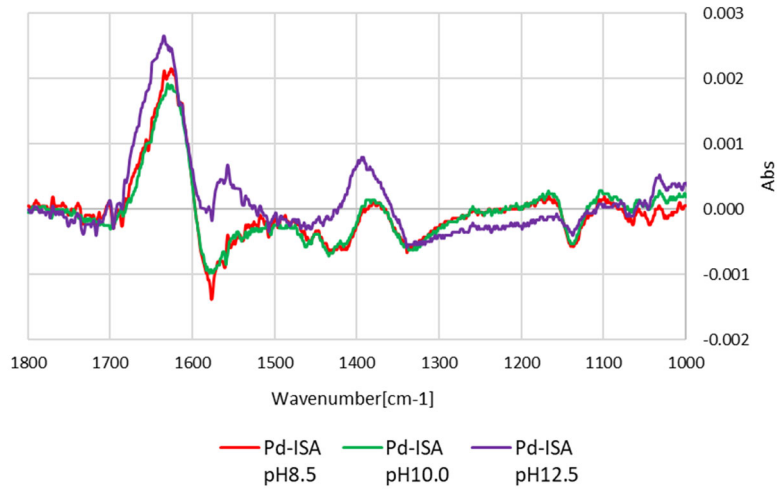


図 4.4-8　Pd-ISA 溶液（pH8.5-12.5）の ATR-FTIR 差スペクトル

3)　UV-Vis

UV-Vis 測定では、Pd-ISA 溶液の ISA 分子内の電子遷移を観測することで、Pd と ISA との相互作用を調べることとした。UV-Vis スペクトルを図 4.4-9 に示す。Pd 及び ISA 母溶液は、ともに波長 300 nm 付近にピークをとり、ISA と比較すると Pd 溶液の吸収が約 100 倍大きいことが分かった。pH や Pd と ISA の比を変化させながら ISA 溶液に対する Pd-ISA 錯体のスペクトルの比較を試みようとしたが、Pd-ISA 溶液では Pd に由来する吸収が極端に大きいため、ISA-Pd 錯体生成に起因した微小な吸収な変化を捉えることが困難であると判断した。

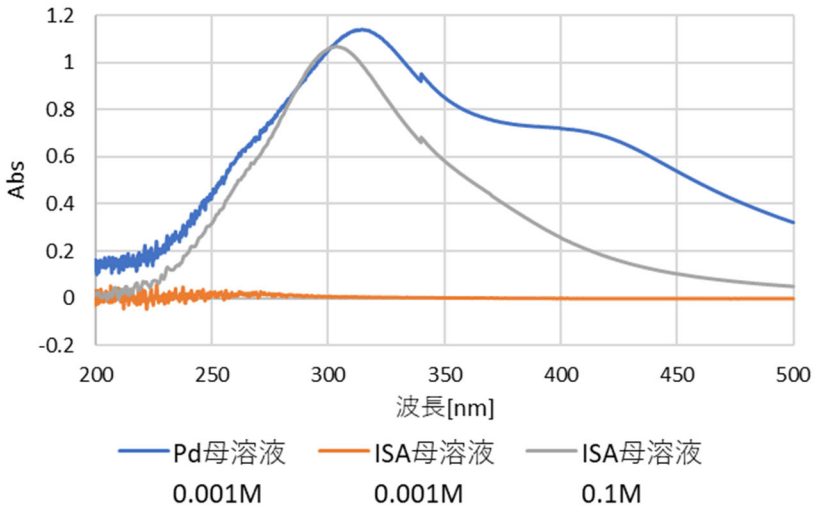


図 4.4-9　Pd 母溶液と ISA 母溶液の UV スペクトル

4)　Pd K-吸収端 XA スペクトル

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。

本事業ではこれまで pH8 以上で実験を行っており、pH が低い試料における Pd-ISA 溶液の測定は行っていない。また、ISA における COOH 基の酸解離定数が pKa=3.27±0.01（Rai and Kitamura, 2017）であることが分かっており、ISA 中の COOH 基と Pd^{2+}が結合を形成しているかを調査するために、COOH 基解離定数付近の pH における Pd-ISA 溶液を作製し、測定を行った。その結果、図 4.4-10 に示す通り、Pd 母溶液である$[PdCl_4]^{2-}$のスペクトルと一致した。従って、pH3.8 においては、Pd-ISA 錯体を形成しないことが分かった。

本事業の中で、XAスペクトル測定は主にPd 3 mM／ISA 0.1 M（pH8.5）条件での測定を実施してきた。そこで、今年度は溶解度試験に合わせて、Pd 3 mM／ISA 0.01 M（pH12.5）の試料を作成し、Pd-ISAスペクトルを測定した。また、標準試料として、$[Pd(OH)_4]^{2-}$や$[Pd(CH_3OO)_2]$を測定し、Pd-ISA溶液と比較した。

まず、NaOH 溶液と$[PdCl_4]^{2-}$で調製した ISA フリーの Pd 溶液を測定し、$[PdCl_4]^{2-}$及び PdO と比較を行った（図 4.4-11）。今回作製した ISA フリーの溶液については、PdO と同様の第一配位圏をとっており、母溶液として使用した$[PdCl_4]^{2-}$から$[Pd(OH)_4]^{2-}$を作製することができたと考える。

また、作製した$[Pd(OH)_4]^{2-}$と Pd:ISA=1:3.3（pH12.5）の Pd-ISA 溶液を比較したところ、スペクトルは一致しなかったことから、Pd-ISA 錯体は$[Pd(OH)_4]^{2-}$とは異なる構造である可能性が高いと考えられる（図 4.4-12）。さらに、$[Pd(CH_3COO)_2]$と Pd:ISA=1:3.3（pH12.5）の Pd-ISA 溶液の比較を行ったが、こちらもスペクトルは一致せず、pH12.5 においても、pH8.5 の場合と同様に$[Pd(CH_3COO)_2]$とは異なる構造であると予測される（図 4.4-13）。

Pd:ISA が 1:1 の XA スペクトルを図 4.4-14、1:2 の XA スペクトルを図 4.4-15 に示す。スペクトルを比較すると、どの濃度、pH 条件下においてもスペクトルの違いは見られなかった。従って、pH8.5-12.5 の範囲においては、Pd 周辺の構造に関しては、pH の増加による変化はないと考えられる。

図 4.4-16 に、pH12.5 における Pd:ISA=1:1、1:2 及び 1:3.3 の XA スペクトルの比較を示す。上記の条件においては、スペクトルの変化がほとんど見られなかったことから、錯体は Pd:ISA=1:1 か、もしくはそれより小さい ISA 比で形成していることが推測される。

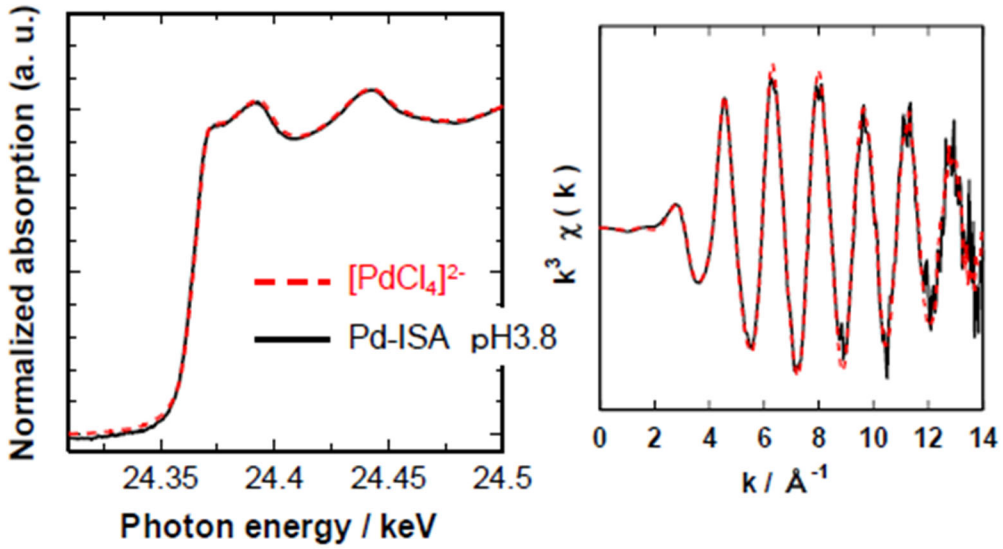


図 4.4-10　pH3.8 における Pd-ISA 錯体のスペクトル

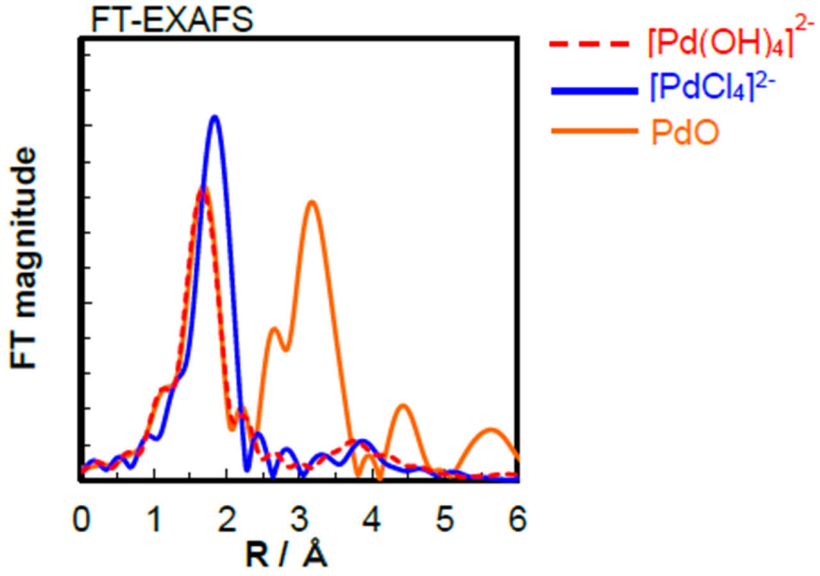


図 4.4-11　$[Pd(OH)4]^{2-}$、PdO 及び$[PdCl_4]^{2-}$における Pd-K 吸収端の FT-EXAFS スペクトル

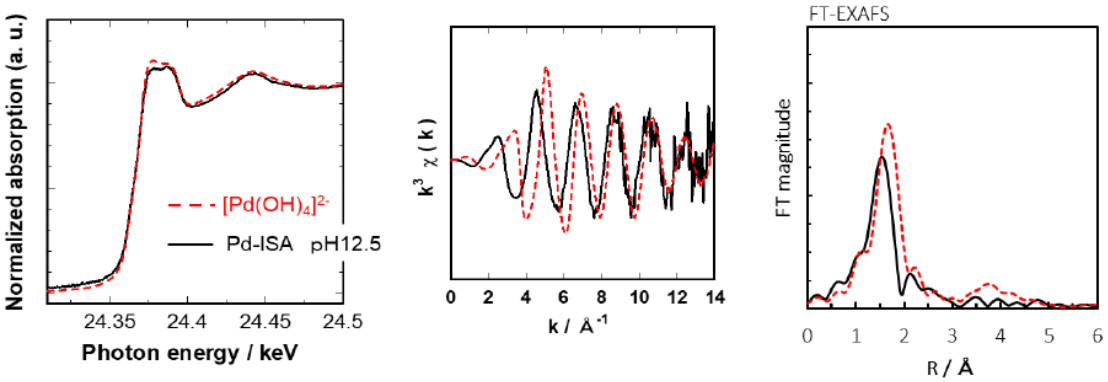


図 4.4-12　Pd-ISA 溶液（Pd 3 mM／ISA 0.01 M pH12.5）と$[Pd(OH)_4]^{2-}$における Pd K-吸収端の XA スペクトル

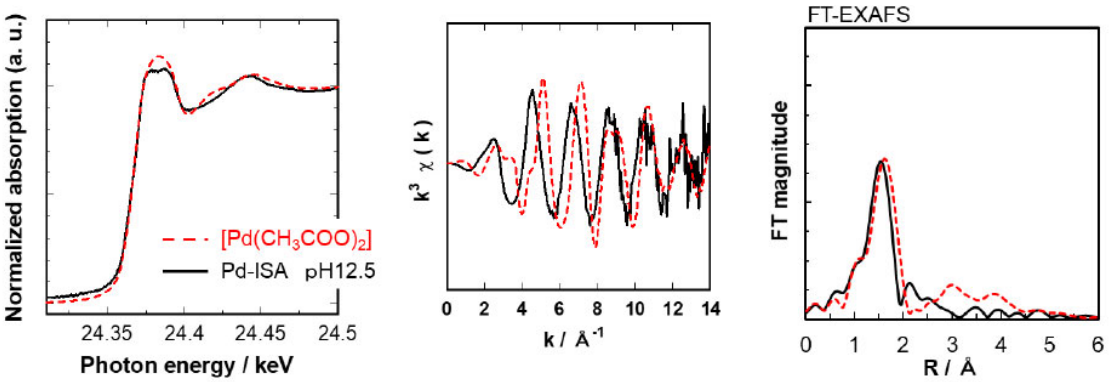


図 4.4-13　Pd-ISA 溶液（Pd 3 mM／ISA 0.01 M pH12.5）と$[Pd(CH_3COO)_2]$における Pd K-吸収端の XA スペクトル

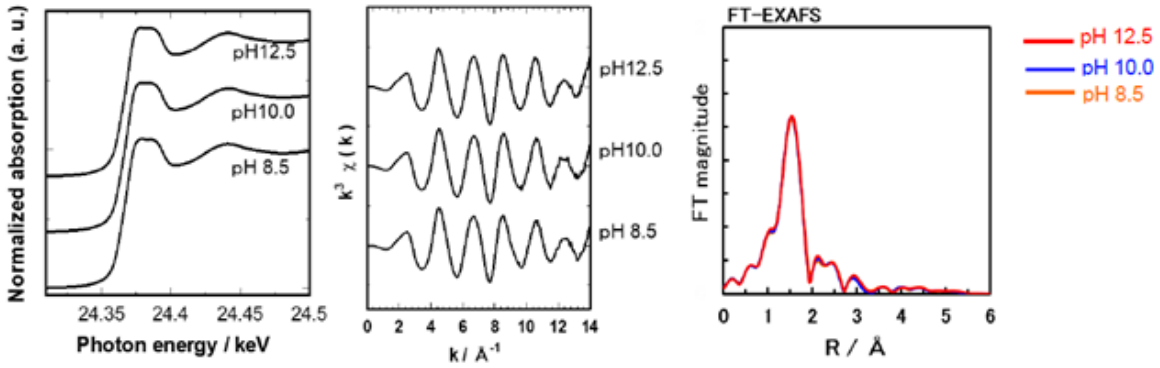


図 4.4-14　Pd-ISA 溶液（Pd 0.06 M／ISA 0.06 M）における Pd K-吸収端の XA スペクトル

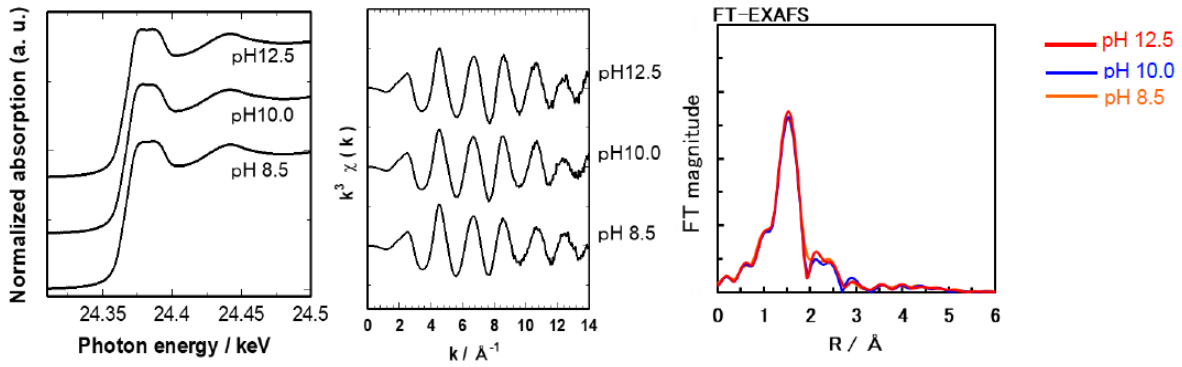


図 4.4-15　Pd-ISA 溶液（Pd 0.03 M／ISA 0.06M）における Pd-ISA スペクトル Pd-K 吸収端の XA スペクトル

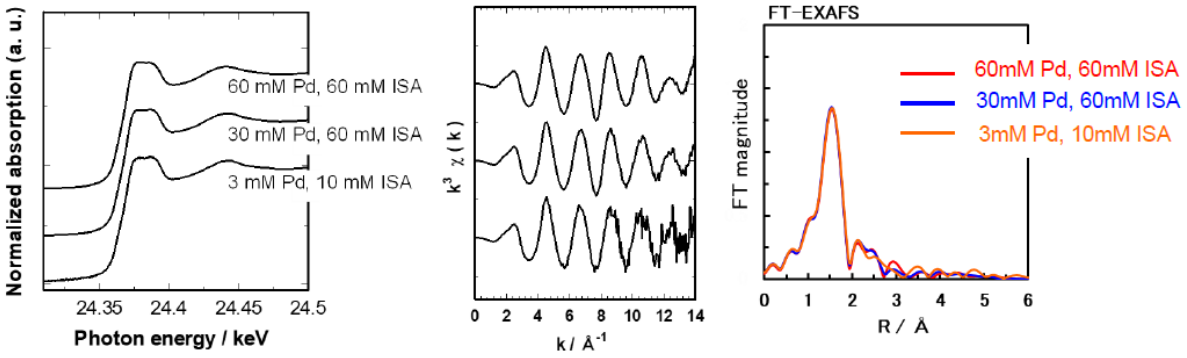


図 4.4-16　pH12.5 における Pd-ISA 溶液の Pd K-吸収端の XA スペクトル

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 4.4-6（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主にセメント系材料が使用されており、溶液の pH が高い（12～13 程度）条件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 4.4-7 に示すような条件で、ISA 共存下の ^{63}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 ^{63}Ni の収着が見られ、ISA 共存下では ^{63}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、^{63}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 R_d 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 4.4-17, 表 4.4-8）。筆者らは、ISA 共存状態における ^{63}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。

本事業において、令和 2 年度よりこの ^{63}Ni の収着実験の報告書を参考に、Pd の収着実験を実施してきた（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;2022）。その結果、Pd のセメント水和物への収着を ISA が阻害する傾向が示されたものの、Pd を添加していないセメント＋ISA 溶液からも有意な溶存 Pd が検出されたため、セメント水和物からの溶出や他試料からのコンタミネーション等が発生している可能性も示唆された。そこで令和 4 年度は、ISA によるセメント水和物への収着の阻害が最も顕著に起こると考えられる条件で追加の試験を実施するとともに、セメントを添加しない試料（Pd/ISA）と、Pd を添加しない試料（セメント/ISA）を用いた試験を実施し、ISA による収着の阻害の定量的な評価を試みた。

表 4.4-6　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*

（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）

挙動	アクチニド及びランタニド元素					その他の元素		
	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

*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 4.4-7　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、^{63}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、^{63}Ni 添加
Exp C	^{63}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、^{63}Ni 初期濃度 = 2.83×10^{-10}mol/L

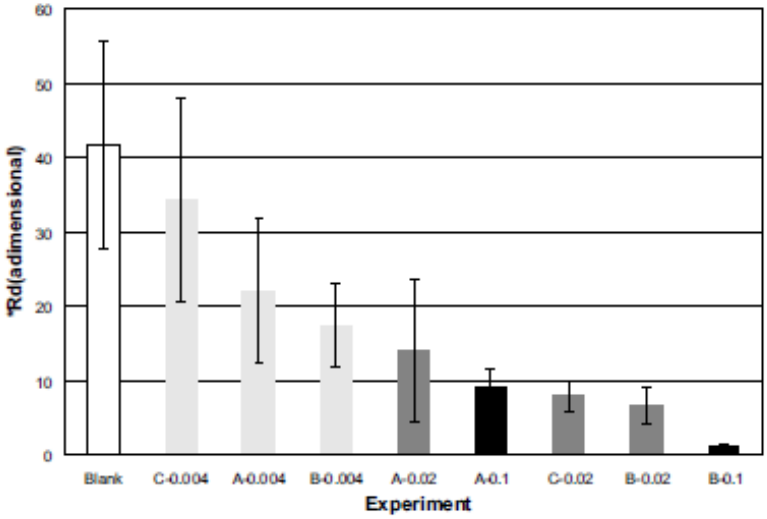


図 4.4-17　各実験条件における ^{63}Ni の遅延係数（R_d）（Bruno et al., 2018）

表 4.4-8　ニッケルの収着実験で得られた遅延係数（R_d）および収着低減係数（SRF）（Bruno et al., 2018）

sample	[ISA]0	$^*R_d$	*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

本実験における実験条件を表 4.4-9 に示す。添加する Pd 溶液は、1.1.2(2)項で調製した 0.15 M Pd 溶液を、1 mM、10 μM と 2 段階希釈したものを用いて、体積 100 ml のサンプル溶液に 10 μM の Pd 溶液を 1ml 添加し、$Pd(OH)_2$ の沈殿が生じないと予測される 1×10^{-7} M とした（Rai

et al., 2012)。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。ISA 濃度は（3×10^{-3}、3×10^{-2} 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。固相を添加しない試料では、NaOH と HCl を用いて pH を 12.5 に調整した。

表 4.4-9　セメント系材料に対する Pd の収着実験条件

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	1×10^{-7} M
pH	12.5
ISA 母溶液	Na(ISA)（Alfa Aesar 社製 $Ca(ISA)_2$ を Na 型に置換）
全 ISA 濃度	3×10^{-3}、3×10^{-2} M（添加量）
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	分画分子量 10^4 限外ろ過（UF）
元素濃度分析	誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）（Agilent Technologies Agilent 7900）
繰り返し数	2 回

固相・Pd・ISA の添加順序については、以下の 3 種類を実施した。実験のマトリクス表を表 4.4-10 に示す。

① 固相を添加せず、Pd と ISA のみを反応させる（Pd/ISA）。
② Pd を添加せず、固相と ISA のみを反応させる（固相/ISA）。
③ 先に Pd と ISA と反応させ、そのあとに固相を添加する（Pd/ISA/固相）。

表 4.4-10　収着実験における Pd および ISA の添加順序

$[ISA]_{ini}$ (M)	①Pd/ISA	②固相/ISA	③Pd/ISA/固相
0	○	－	－
3×10^{-3}	○	○	○
3×10^{-2}	○	○	○

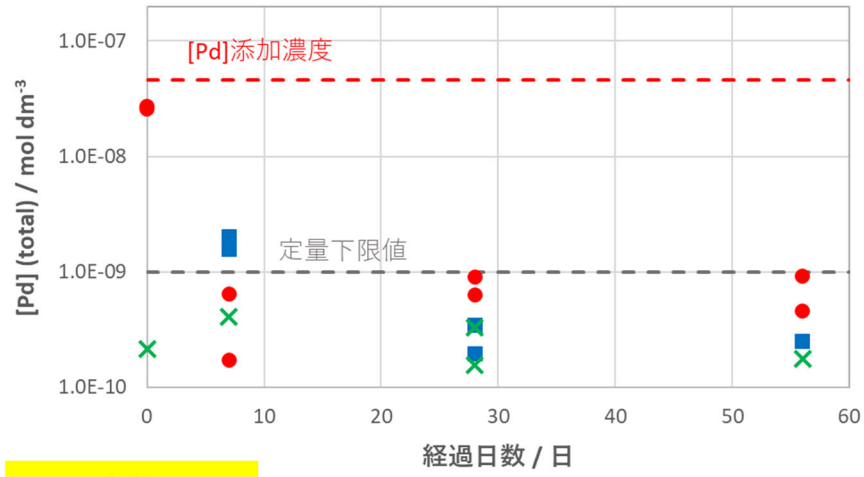
実験条件②については､添加前にセメント水和物と水を 2 週間程度反応させたものを使用した。また、実験条件③については、Pd と ISA を 1 週間程度反応させたのちに、セメント水和物を添加した。実験開始から、所定の期間経過後に水溶液の一部（約 0.5 mL）を分取し、分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルターにてろ過した。実験条件①の ISA 濃度 3×10^{-2} M の試料については、コロイド粒子の形成による影響を調査するため、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターによる固液分離も追加で実施した。それぞれ、ろ液 0.4 mL を 0.1 M HNO_3（2.1 mL）に加え、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

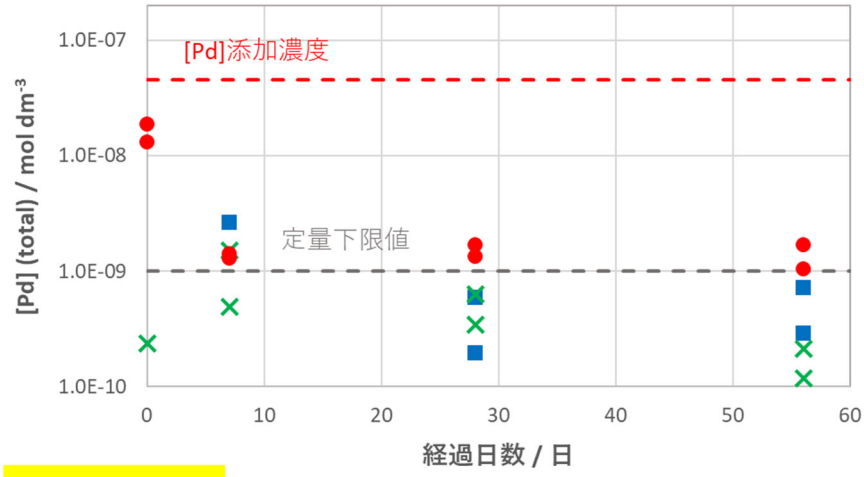
量した。なお、元素濃度測定以外の作業は全て窒素ガス置換したグローブボックス内で行った。また、水溶液中の ISA 濃度については、NPOC 法による定量を行った。

(3) 結果と考察

試料調製の際に使用した 2 段階希釈した 10 μM の Pd 溶液について、Pd 濃度を測定したところ 4.6 μM であった。これは、0.15 M の Pd ストック溶液からの希釈操作中に、水酸化物沈殿等が生成してしまったことによるものと考えられる。試料調製はこの Pd 溶液を 10 倍に希釈して実施したため、添加した Pd 総濃度は 4.6×10^{-8} M と計算される。ICP-MS 測定における Pd 濃度の定量下限値は、ブランク試験のカウント数とその相対標準偏差（RSD[%]）を用いて、ブランク試験のカウント数＋10σ を設定し、測定日毎の定量下限値の内の最も高い値（1.0×10^{-9} M）とした。

Pd 濃度の経時変化を図 4.4-18 に添加 Pd 総濃度、および Pd 定量下限値とともに示す。まず（a）の ISA を添加していない収着試験結果からは、固相も添加していない Pd 濃度が時間とともに低下し、定量下限値以下となることがわかる。これは、溶解度試験結果を解釈した際と同様に、$Pd(OH)_2$ の溶解度が想定よりも低く、沈殿が生成したことによるものと考えられる。また、ISA が存在しなければ、固相から Pd はほとんど溶出しないことが示された。Pd/固相のサンプルでは、試験期間 7 日において溶存 Pd 濃度が顕著に低下しているものの、Pd 水酸化物の沈殿が生成していることも考えると、この結果から Pd の固相への収着を評価することは難しい。次に図 4.4-18(b)、(c)を見ると、ISA が十分量存在しているにも関わらず、固相を添加していない Pd/ISA の溶存 Pd 濃度が時間とともに低下し、定量下限値以下となることがわかる。また、(c) の Pd を添加していない固相/ISA のサンプルにおいて、時間経過とともに溶存 Pd 濃度が顕著に増加しており、28 日以降は Pd を添加した Pd/ISA/固相と同様の結果が示された。Pd/ISA の溶存 Pd 濃度が定量下限値以下であることから、この Pd は ISA 由来のコンタミネーションではなく、ISA の存在によってセメントから溶出した Pd であると考えられる。また、固相/ISA と Pd/ISA/固相の溶存 Pd 濃度の値が同等になることから、セメントと ISA によって系内の Pd の見かけの溶解平衡が成立し、見かけの溶解度に従って溶存 Pd 濃度が決定されていると思われる。





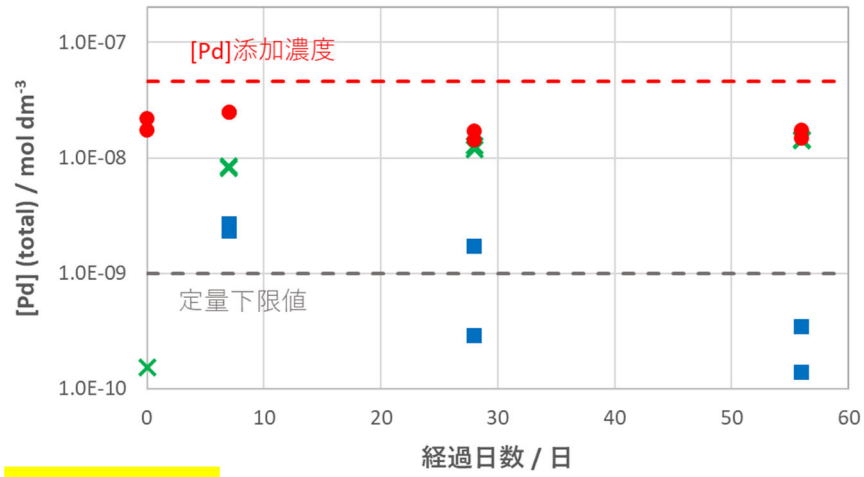


図 4.4-18　収着試験における溶存 Pd 濃度の経時変化

収着試験が平衡に達したと考えられる経過日数 56 日のデータを用いて、ISA 濃度で整理した結果を図 4.4-19 に示す。なお、ISA を添加していないサンプルは[ISA] = 1×10^{-4} M としてプロットしている。また、固相を添加していない Pd/ISA については、固液分離を孔径 0.45 μm メンブレンフィルターで行った結果も比較のため示している。なお、横軸の ISA（aq）濃度は、NPOC 法による液相の実測値を用いている。この結果から、固相を添加していない Pd/ISA において、溶存 Pd 濃度が ISA 濃度に依存しないこと、Pd の一部がコロイド粒子を形成していることがわかる。溶解度試験から求めた平衡計算上は、ISA が十分量存在するため、Pd は全て ISA 錯体として溶液中に存在すると考えられたものの、Pd のほぼ全量が沈殿を形成していることが示唆された。固相としてセメントが存在する系では、添加した ISA うち最大 10%ほどがセメントに収着していると考えられる。Pd/ISA/固相のサンプルでは、ISA 濃度の増加に伴い溶存 Pd 濃度が増加しているが、前述したように ISA 濃度の増加によって固相からの Pd の溶出も促進されていると考えられる。更に詳しく結果を解釈するため、ICP-AES による各サンプルの定性分析を行ったところ、セメント由来の Ca がいずれのサンプルも 20 mM 程度存在していた。また、ISA 由来の Na と合計すると、イオン強度はおよそ 0.1 と計算された。これらの値と、表 4.4-3 に示した Pd-ISA 錯体の見かけの平衡定数、並びに下記に示す Ca と ISA の錯生成定数の報告値（Hummel et al., 2015）を用いて、試験条件における平衡計算を行った結果を図 4.4-20 に示す。

$$Ca^{2+} + ISA^{-} \Leftrightarrow CaISA^{+} \qquad \log_{10}K^{o} = 1.7 \pm 0.3 \qquad (4.4\text{-}9)$$

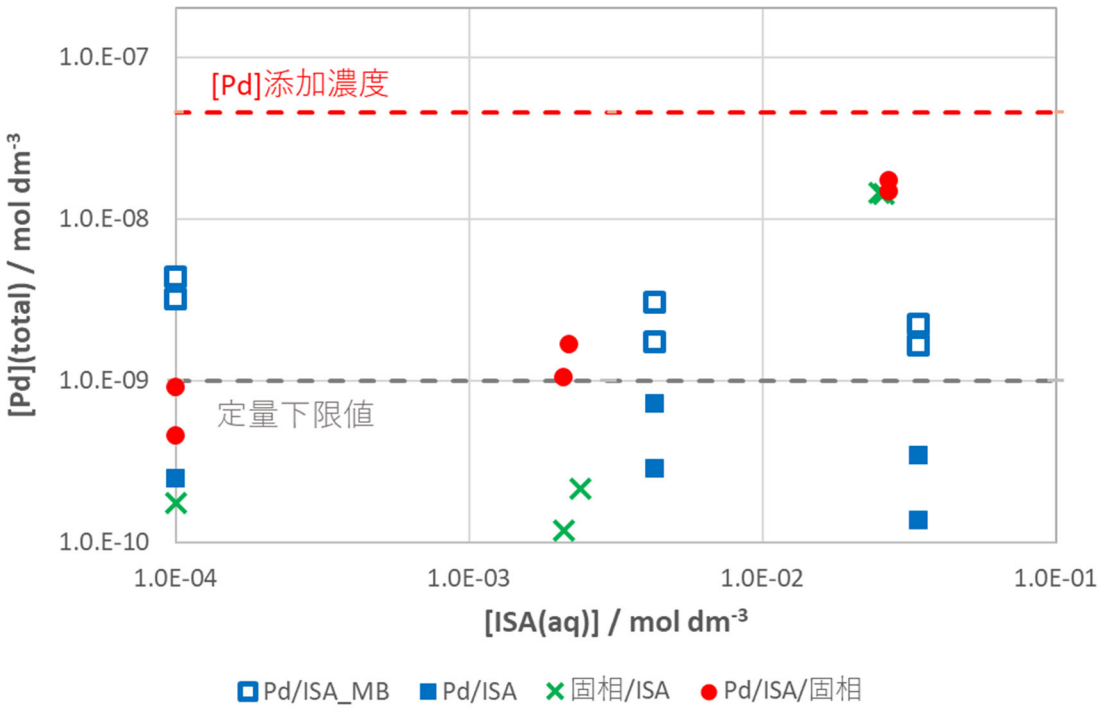


図 4.4-19　収着実験における Pd 濃度の ISA 濃度依存性（期間 56 日）
※ISA なしのデータは Y 軸上（ISA 濃度 1×10^{-4} M）にプロットした。

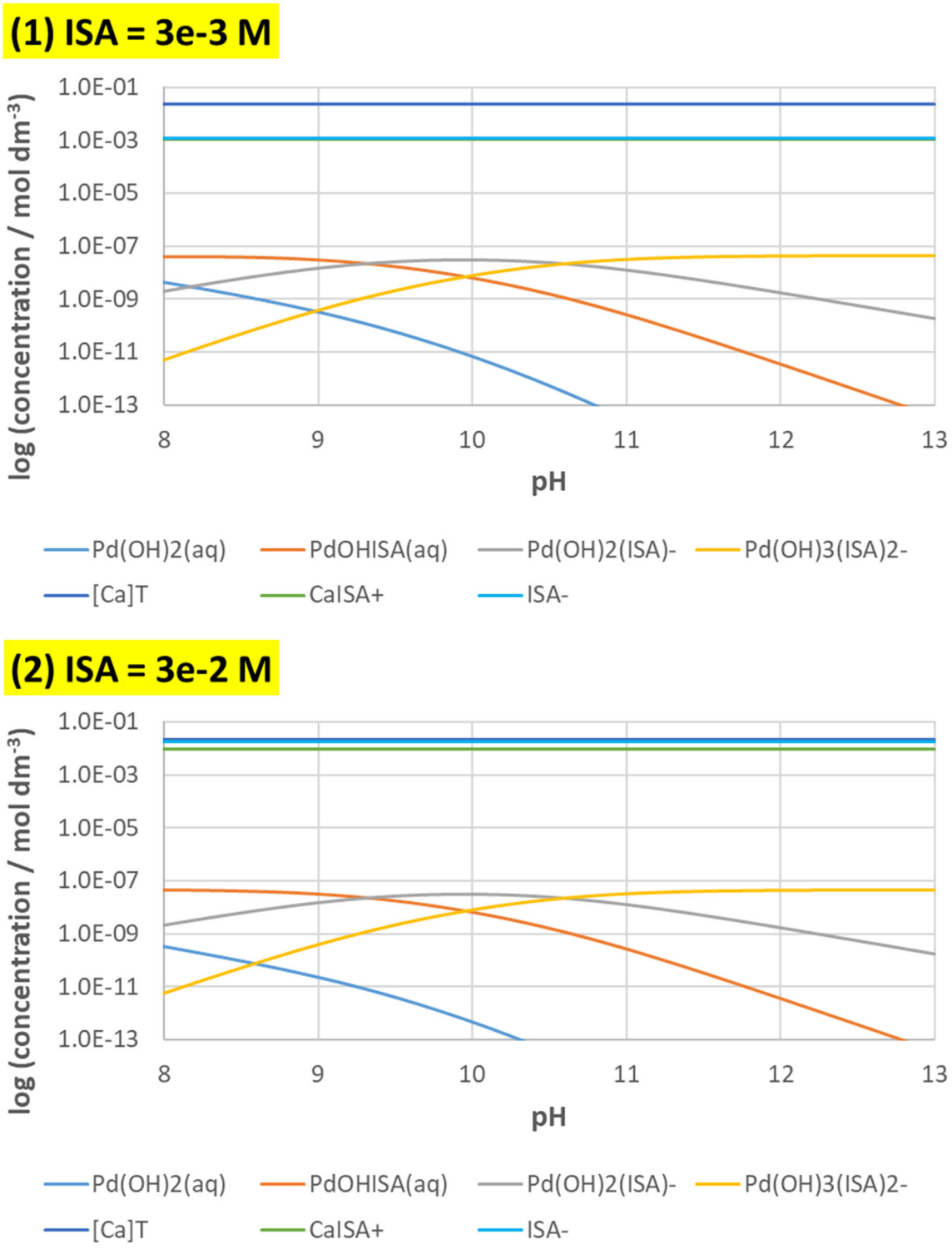


図 4.4-20　収着試験における Pd、ISA、Ca のスピシエーション

この結果より、平衡計算上は、Ca によって消費される ISA を考慮しても、Pd に対して ISA が十分量存在するため、収着試験条件の pH12.5 においては、Pd はほぼ全量が $Pd(OH)_3ISA^{2-}$ として溶存錯体を形成するはずである。この計算と実験の乖離理由として考えられるのは、平衡計算に使用している見かけの平衡定数は不飽和法から導出しているのに対して、収着試験自体は過飽

和法の試験となっており、溶解度制限固相が異なる可能性である。令和 3 年度に実施した Pd 溶解度試験においても、pH 12.5 における不飽和法と過飽和法の試験結果が一致せず、ISA 濃度が高いほど結果が乖離し、過飽和法による溶解度が不飽和法による溶解度よりも低くなる傾向が確認されている。この理由は定かではないものの、過飽和法と不飽和法で溶解度を制限する固相の化学形が異なり、過飽和法では ISA が沈殿、吸着等の形で Pd 固相に取り込まれて沈殿している可能性が考えられる。令和 4 年度の Pd/ISA のサンプルでは、ISA を添加していない系では Pd が水酸化物沈殿を形成し、ISA 存在下では吸着等の形で ISA が Pd 固相に取り込まれて沈殿を形成したため、溶存 Pd 濃度が ISA 濃度依存性を持たず定量下限値以下となったと思われる。

最後に、収着試験結果の過年度との比較を図 4.4-21 に示す。この図より、ISA 濃度が 1 mM 以下の領域では、固相からの Pd の溶出が顕著ではなく、Pd/ISA/固相の ISA = 0（図 4.4-21 中では ISA = 1×10^{-4} M）、すなわち、Pd/固相の結果と比較して溶存 Pd 濃度が増加しているため、ISA との錯生成による Pd のセメントへの収着の阻害が起こっていると考えられる。しかし、プロット数が少ないため確実性は低いものの、ISA 濃度 1 mM 以下の領域における阻害の程度は log スケールで 1 桁以下である。ISA 濃度が 1 mM を超えると、固相からの Pd 溶出が顕著になり、Pd、ISA、セメントが関与した見かけ上の溶解平衡が成立していると思われ、この試験結果から ISA による収着低減を評価するのは現実的ではない。しかし、ISA によりセメントから溶出する Pd によって制限されていると思われる見かけ上の溶解度は 10^{-8}M 程度である。

実際の放射性廃棄物の処分では、本調査のような溶液条件下では ISA によってセメントから溶出した Pd と廃棄物から溶出した放射性の Pd が混在することが予想される。すなわち、ISA による収着低減効果は、①放射性 Pd が ISA と溶存錯体を形成する効果、②ISA によってセメントから安定 Pd が溶出し、系内の全 Pd 濃度が増加することで、結果的に放射性 Pd のセメントへの収着割合が低減する効果の合算と考えることが出来る。②の効果について、本調査結果から定量的に評価することは難しいものの、セメントから溶出した安定 Pd によって前述した溶解平衡が成立していると仮定すると、放射性 Pd が溶解度制限を受け沈殿することも考えられる。以上纏めると、ISA が Pd のセメント系材料に対する収着を阻害する効果は限定的（1 桁程度）である可能性が示唆されたものの、セメント・ISA 共存下における Pd の溶解度および溶解挙動についてさらに詳しい調査が必要である。溶解平衡の仮定に基づき、本試験から先行研究（Wieland, 2014）に則り収着低減係数を設定する場合には、[ISA] ≦ 1×10^{-4} mol dm^{-3}: 1, [ISA] = 1×10^{-4} – 3.7×10^{-3} mol dm^{-3}: 10 となると思われる。

ISA 共存下における Pd のセメント系材料に対する収着挙動をより正確に評価するためには、添加した Pd とセメントから溶出した Pd を区別するような試験系を構築することが必要であると思われる。例えば、放射性トレーサーや安定同位体濃縮試薬等を用いることで、添加した Pd の収着挙動をセメントから溶出する Pd と区別して評価できる可能性がある。また、セメント水和物が存在しない系において、Pd の溶解度の実験値が現状の設定値（1×10^{-7} M）と乖離しているため、過飽和、不飽和状態における Pd の溶解度制限固相の分析や、ISA 共存下の過飽和状態において形成される固相の分析等が必要になると思われる。

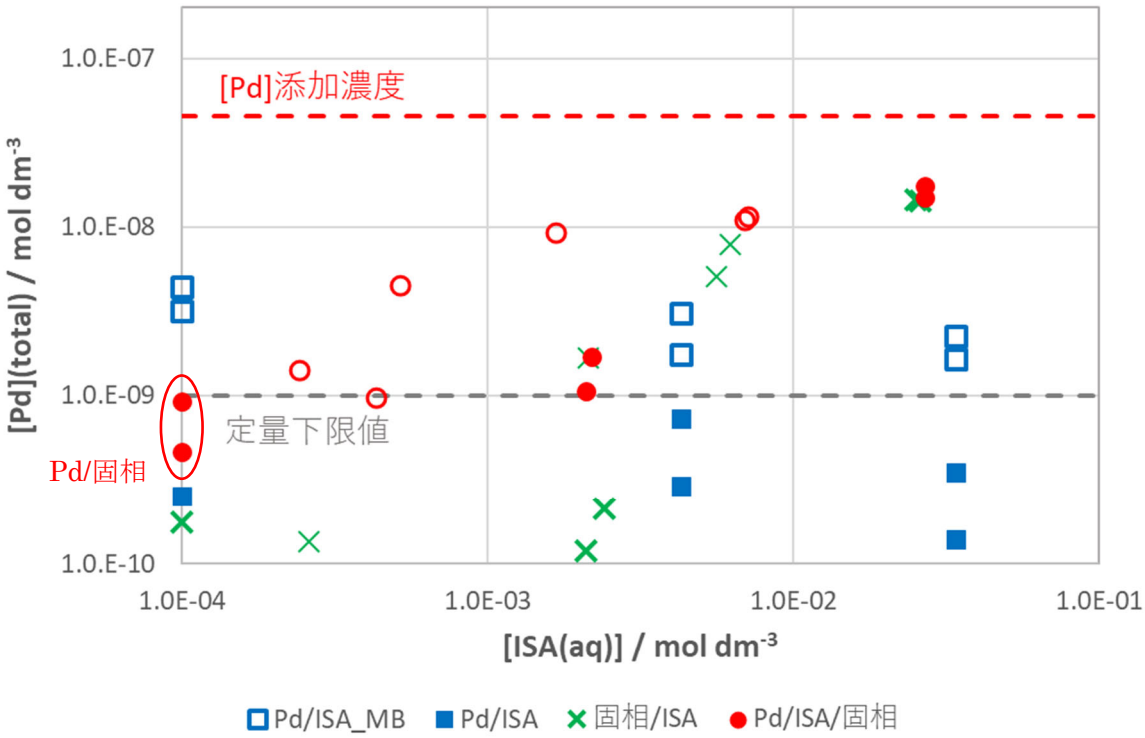


図 4.4-21　収着実験における Pd 濃度の ISA 濃度依存性（期間 56 日）
※過年度の結果は白抜きとした。

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 固相が分散して遠心分離により固液分離を行うことができず、不飽和試験のための Tc 水酸化物固相の調製が課題であった(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構, 2021)。これは、Tc 母溶液中の不純物の影響と推測されたことから、令和 3 年度の試験では、不純物が含まれていない Tc 母溶液を用いることで不飽和バッチ試験の体系を確立し、溶解度データを取得した（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, 2022)。これらを踏まえ、令和 4 年度は、確立した試験手法で繰り返し数 3 のバッチ試験をより広範な ISA 濃度条件で実施し、溶解度データを拡充するとともに Tc と ISA の錯生成の定量的な評価を試みた。

(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 ^{99}Tc(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。固相の調製、試料溶液の調製及び溶解度試験は、すべて N_2 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 1.1 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て 10 ml とし、雰囲気制御グローブボックス内で 7 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 0.72 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 0.28 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 5 ml とした。この際の Tc 全溶解濃度は約 4×10^{-5} M である。また、サンプルの pH は 0.3 M 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。試料を 2 週間静置した後、試料溶液の pH および Eh の値を測定した。バッチ試験に供した溶解度試験試料の溶液条件と pH, Eh の測定結果を表 4.4-9 に示す。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 1.5 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。また、コロイド粒子の形成による影響を議論するために、試料を 0.5 ml 分取して孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター（ADVANTEC, 13HP045AN）を用いてろ過した。令和 3 年度に、限外ろ過フィルターの洗浄工程の有無によってろ液中の Tc 濃度が変化する可能性が示唆されたため、全てのろ過操作前にフィルターを脱気水で洗浄するとともに、表 4.4-11 中サンプル No. 43-45、52-54、 61-63 の 9 試料については、ろ過をしない分析も実施した。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 1 ml 加えて測定試料とした。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 1～294 keV として、1 試料につき 10 分間測定を 5 回ずつ行い、最大値と最小値を除いた 3 点の平均を測定値とした。

表 4.4-11　Tc 溶解度試験試料の溶液条件と 14 日後の pH、Eh 測定結果

No.	[ISA] / mol dm^{-3}	pH	Eh(SHE) / mV	No.	[ISA] / mol dm^{-3}	pH	Eh(SHE) / mV
1		7.88	-351	46		8.03	-351
2		7.80	-350	47		8.09	-362
3		7.85	-345	48		8.06	-361
4		11.15	-442	49		11.34	-451
5	0	11.17	-445	50	3×10^{-2}	11.35	-452
6		11.21	-445	51		11.35	-452
7		12.85		52		13.05	-529
8		12.88	-524*	53		13.07	-527
9		12.87		54		13.05	-528
10		8.06	-363	55		8.18	-366
11		8.03	-364	56		8.20	-368
12		8.03	-362	57		8.10	-368
13		11.11	-473	58		6.92**	-203
14	1×10^{-4}	11.15	-476	59	5×10^{-2}	6.89**	-208
15		11.13	-477	60		6.90**	-215
16		12.90		61		12.72	-517
17		12.88	-524*	62		12.71	-516
18		12.89		63		12.72	-514
19		8.01	-359	64		7.89	-350
20		8.00	-361	65		7.89	-353
21		8.00	-365	66		7.88	-352
22		11.01	-470	67		11.34	-478
23	1×10^{-3}	11.03	-471	68	[GLU] = 1×10^{-2}	11.37	-480
24		11.09	-475	69		11.37	-480
25		12.86		70		13.05	-534
26		12.89	-524*	71		13.07	-539
27		12.86		72		13.08	-539
28		7.80	-344	73		7.88	-350
29		7.81	-346	74		7.89	-353
30		7.89	-340	75		7.89	-353
31		11.10	-437	76		11.34	-479
32	3×10^{-3}	11.14	-445	77	[GLU] = 3×10^{-2}	11.37	-481
33		11.13	-445	78		11.37	-481
34		12.88		79		13.03	-536
35		12.87	-524*	80		13.05	-535
36		12.89		81		13.03	-534
37		7.99	-345	82		7.79	-350
38		7.91	-345	83		7.80	-346
39		7.88	-347	84		7.80	-345
40		11.18	-448	85		11.36	-479
41	1×10^{-2}	11.20	-448	86	[GLU] = 1×10^{-1}	11.38	-481
42		11.20	-449	87		11.36	-481
43		13.04	-527	88		12.73	-523
44		13.06	-527	89		12.73	-520
45		13.07	-529	90		12.71	-519

$[Tc]_T = 4.0 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}, $[Na_2S_2O_4] = 3.0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}, $I = 0.3$, Vol. = 5 ml

Eh (SHE) = E(AgCl) + 207 mV

*** 代表1本(No.36)の値**

**** サンプル調製時にpH11付近だったが、14日後にpH低下**

(3) 結果と考察

ISA を添加した溶解度試験の結果について、pH ごとに整理し、縦軸に Tc 濃度の対数値、横軸に ISA 濃度の対数値を取り、結果をプロットしたものを図 4.4-22 に示す。図には令和 3 年度に取得した結果も比較のため示した。まず、pH8.5 と 10.5 の結果について、フィルター孔径依存性が確認された。これは、ISA と Tc がコロイド粒子を形成していることを示唆している。一方、pH12.5 においてはフィルター孔径依存性が確認されなかった。よって、pH12.5 では溶存 Tc の化学形が pH8.5、10.5 と異なる可能性がある。また、pH8.5、12.5 において、令和 3 年度の結果が令和 4 年度の結果よりも log スケールで 1 桁程度大きい。これは、令和 3 年度は Tc 母溶液を調製してからサンプルを調製するまでに最大 3 か月程時間を要したため、低酸素雰囲気のグローブボックス内で静置していたものの、一部の Tc が IV 価から VII 価に酸化し、溶解度が上昇したためと考えられる。よって、IV 価 Tc の溶解度試験としては、令和 4 年度の結果の方が信頼性が高いと判断した。pH12.5 の試料において、ろ過を行わず分取した試料をそのまま分析した結果は、令和 3 年度にフィルターを洗浄した結果とおおむね同じになった。また、今年度の限外ろ過操作は全てフィルターを洗浄した後に実施している。よって、令和 3 年度の洗浄によって Tc 濃度が上昇した要因は、洗浄操作中に限外ろ過フィルターユニットが破損してしまったためと考えられる。

つづいて、GLU を添加した溶解度試験の結果について、pH ごとに整理し、縦軸に Tc 濃度の対数値、横軸に GLU 濃度の対数値を取り、結果をプロットしたものを図 4.4-23 に示す。pH10.5 については、図中に先行研究の文献値（Hess et al., 2006）も比較のため示した。これにより、Tc と GLU がコロイド粒子を形成していること、溶液中の Tc 濃度に GLU 濃度依存性がほとんど無いことがわかる。ISA の場合には、pH12.5 でフィルター孔径依存性がほとんど見られなかったため、溶液中の Tc の化学形が異なる可能性は有るものの、Tc の溶解度に及ぼす GLU 影響は限定的であるといえる。pH10.5 について文献値との乖離も見られたが、これは固相の調製手順や試験条件の違いなどにより、溶解度制限固相が異なる等の理由が考えられる。

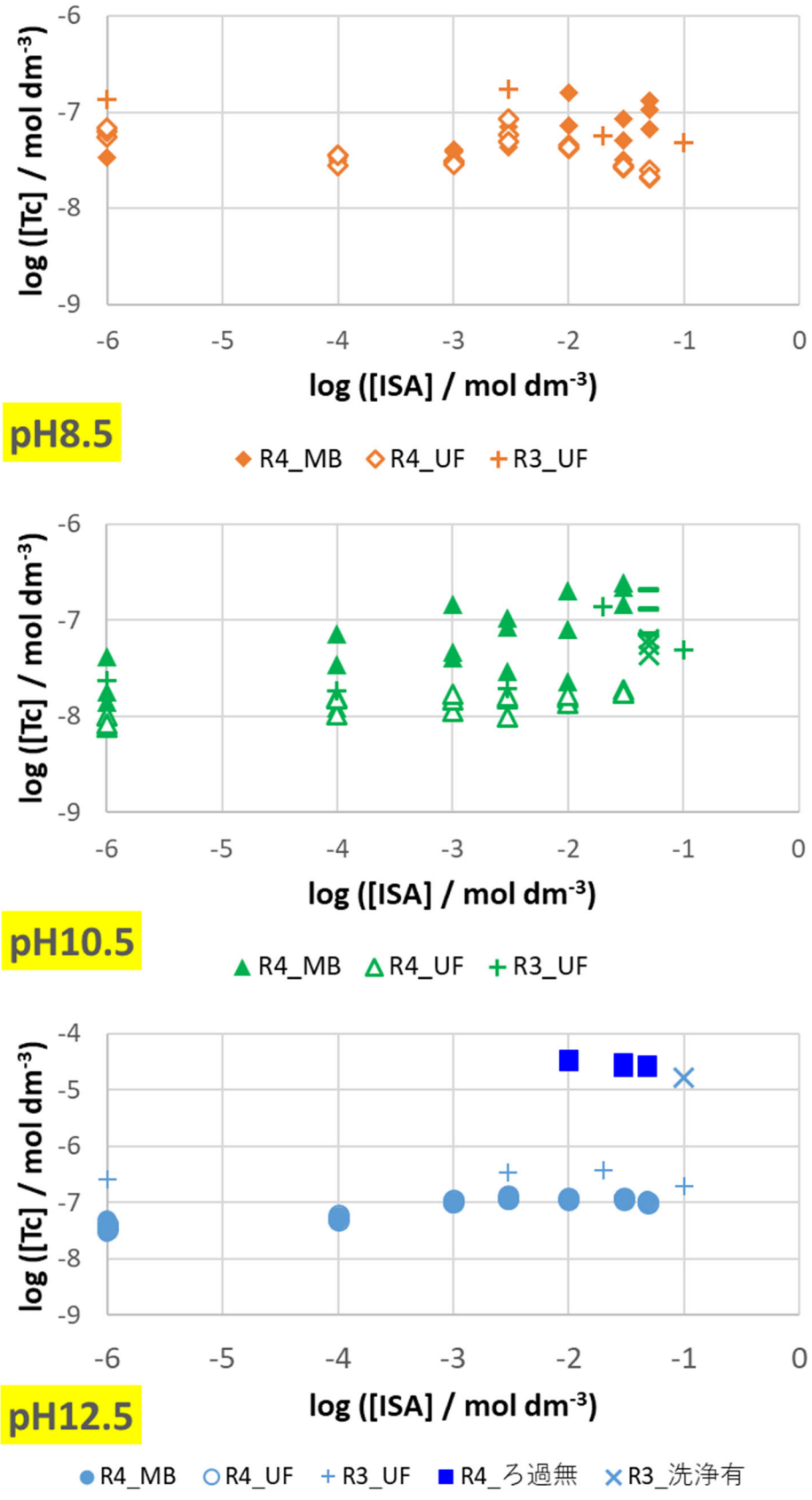


図 4.4-22　Tc 溶解度の ISA 濃度依存性

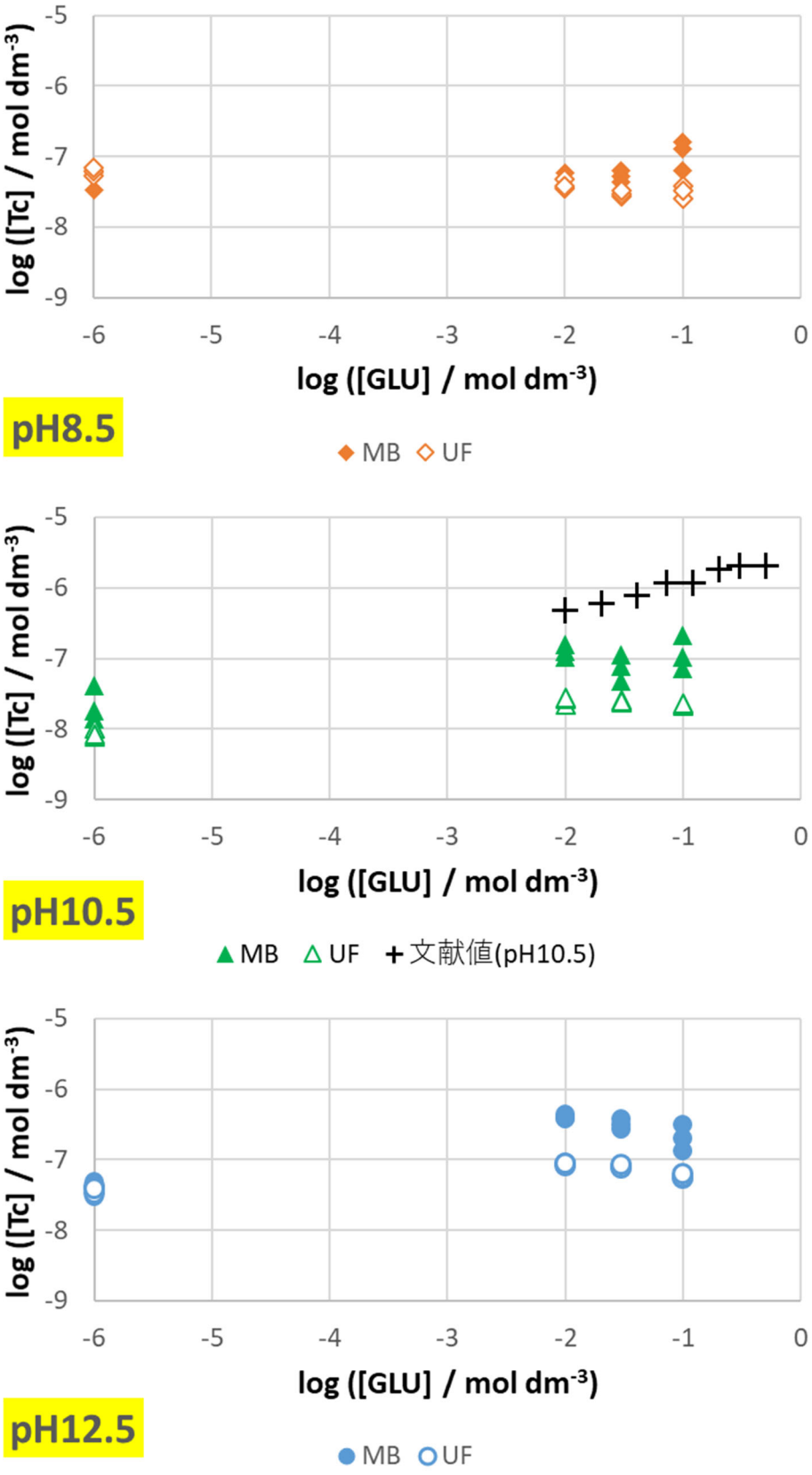


図 4.4-23　Tc 溶解度の GLU 濃度依存性
文献値（Hess et al., 2006）

ISA との錯生成による Tc の溶解度の上昇の程度について検討するため、令和 4 年度の限外ろ過で分画した Tc 濃度の ISA 濃度依存性、および[ISA] = 0, 1×10^{-2} mol dm^{-3} における pH 依存性を図 4.4-24 に示す。pH 依存性については、先行研究における有機酸無しの文献値（Eriksen et al., 1993, Mayer et al., 1991, Warwick et al., 2007）と、10 mM の GLU 共存下の値および文献値（Hess et al., 2006）も比較のために示した。なお、pH10.5 における[ISA] = 5×10^{-2} mol dm^{-3} の結果は、14 日のサンプリング時点で pH の低下と Eh の上昇が確認されていたため、参考値とした。この結果より、ISA 濃度の増加に伴う Tc 溶解度の上昇は、いずれの pH においても顕著ではないと考えられる。特に pH8.5 の結果については、[ISA] > 1×10^{-3} mol dm^{-3} の領域において、ISA 濃度の増加に伴い溶存 Pd 濃度が低下している。また、図 4.4-22 に示したように、同領域において 0.45 μm メンブレンフィルター通過画分の Pd 濃度はほとんど変化していない。よって、ISA 濃度の増加に伴い、Tc 溶存錯体（$TcO(OH)_2(aq)$等）が ISA とコロイド粒子を形成した可能性がある。pH 依存性に着目すると、ISA を添加していない Blank 試験の結果は、pH10.5 および 12.5 で文献値とおよそ整合するものの、pH8.5 において log スケールで 1 桁程度高いことがわかる。よって、本研究で pH8.5 の条件で調製したサンプルにおいて、溶解度制限固相が $TcO_2\cdot xH_2O$（am）とは異なっている可能性がある。文献値において Tc の溶解度は 1×10^{-2} mol dm^{-3} の GLU の存在によって、log スケールで最大 2 桁程度増加している。それに対して、本調査での ISA の存在による溶解度上昇は顕著ではなく、GLU の結果ともよく一致している。Gaona らは、III 価、IV 価のランタノイド、アクチノイドと ISA および GLU の錯生成定数をレビューし、両者がおおむね一致する（ISA との錯生成定数と GLU との錯生成定数の線形自由エネルギー相関を構築した際、傾きがおよそ 1 になる）ことを報告しており（Gaona et al, 2008）、本調査での結果と整合的である。文献ほど有機物影響が顕在化しなかった理由としては、固相の調製手順や試験条件の違いなどにより、溶解度制限固相が異なる等が考えられる。が、本調査によって、Tc 溶解度上昇に及ぼす ISA や GLU といった有機物の寄与は極めて小さい可能性が示唆された。

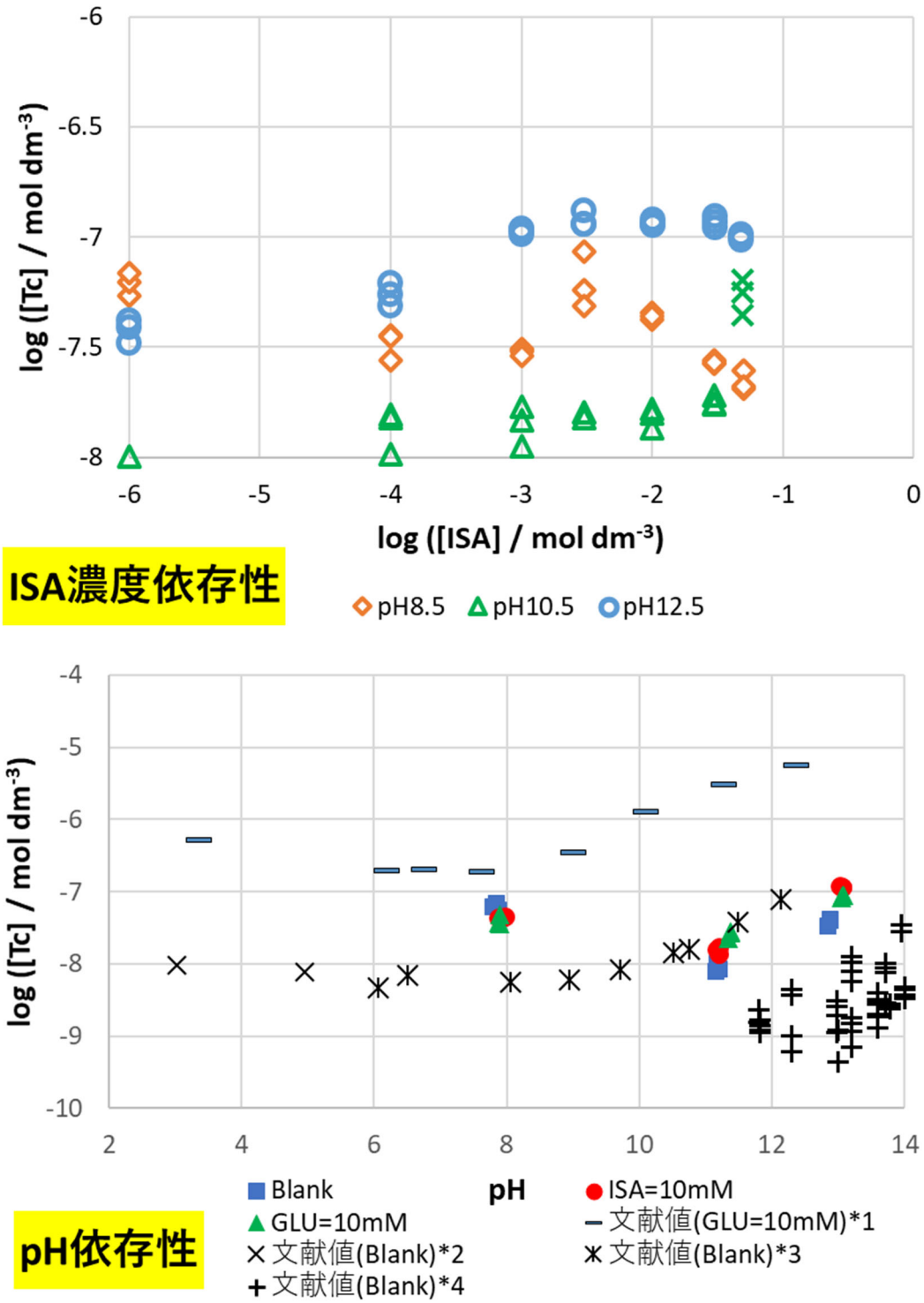


図 4.4-24　Tc 溶解度の ISA 濃度依存性および pH 依存性
文献値*1（Hess et al., 2006）、文献値*2（Eriksen et al., 1993）、文献値*3（Mayer et al., 1991）、文献値*4（Warwick et al., 2007）

4.4.6 キャピラリー電気泳動質量分析法による Pd とイソサッカリン酸の錯体種の検討

(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（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、溶解度試験を実施している Pd と ISA の錯生成反応に CE-ICPMS 法の適用し、pH6 の条件下で、形式電荷の異なる 2 種類の Pd-ISA 錯体が生成している可能性を指摘した（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, 2022）。そこで令和 4 年度は、より溶解度試験に近い溶液条件における Pd と ISA の錯生成反応の分析を行い、溶解度試験において推定された錯体種の分析を実施した。

(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^{-1} の流速で流した。また、レオダイン製インジェクションバルブを用いて、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 4.4-25 に示す。

4.4.2 項の Pd 溶解度試験の結果から、中性からアルカリ性条件下において、Pd と ISA が複数の錯体種を形成している可能性が示唆された。この錯体種は水酸化物イオンの配位数の差によって、表面電荷が異なる事が予想されたため、キャピラリー電気泳動による分画と ICP-MS による定量を目的に、pH 10, $[ISA] = 1 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}, $[Pd]_T = 1 \times 10^{-7}$ mol dm^{-3} の条件下で CE-ICPMS 分析を実施した。泳動液には、有機配位子分析に用いられる 30 mmol dm-3 キノリン酸溶液を用いて、電気浸透流反転剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウム（HDTMA）を 0.5 mmol dm^{-3} となるように添加した。電気泳動における印加電圧は－15 kV とした。

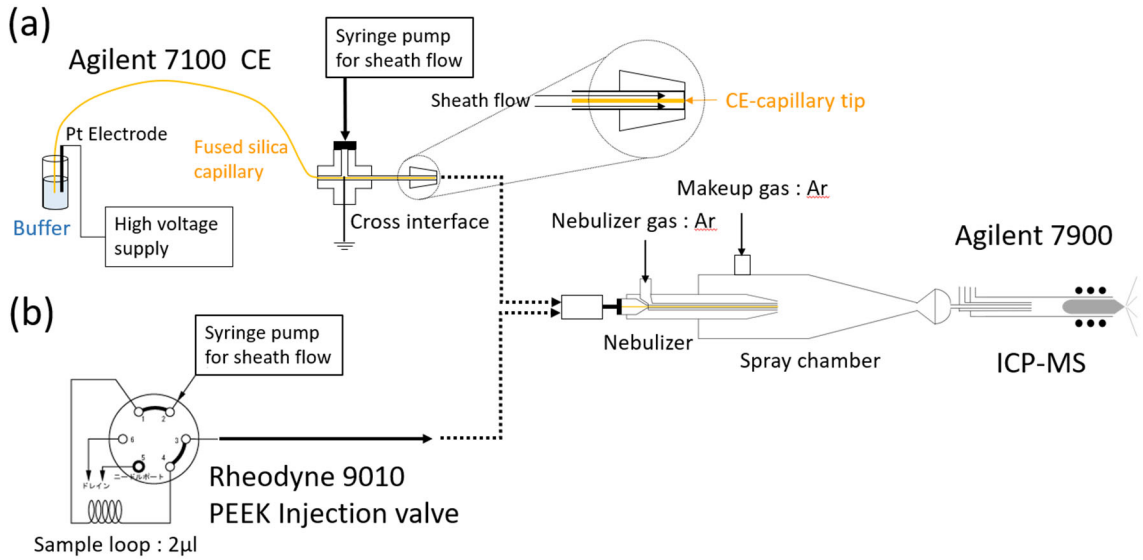


図 4.4-25　CE-ICPMS システム構成図
（a）CE-ICPMS 測定時　（b）定量注入時

(3) 結果と考察

得られた Pd のフラクトグラムを図 4.4-26 に示す。この結果より Pd が 30 秒付近、430 秒付近、570 秒付近に 3 つのピークを有することがわかる。このうち、30 秒付近のピークは、電圧印加から検出される時間が短すぎることから、図 4.4-25 中のクロスインターフェース部分などに残存した Pd によるコンタミネーションによるものと判断した。CE では静電引力によってイオン種を分離しており、本試験系において負の電圧を印加すると、電荷が正に大きいほど ICPMS への到達が加速される。よって、①430 秒付近のピークと②570 秒付近のピークが異なるイオン種だと仮定すると、②のピークの形式電荷が負に大きいと予想される。また、系内の Pd 濃度に対して、添加した ISA 濃度が十分に大きいため、これらのイオン種は Pd-ISA 錯体であると考えた。ここで、4.4.2 項の溶解度試験から推定した平衡定数を用いて、本試験条件における Pd-ISA 錯体の濃度を計算すると、$Pd(OH)ISA(aq) = 5.7\times10^{-9}$ mol dm^{-3}、$Pd(OH)_2ISA^- = 7.3\times10^{-8}$ mol dm^{-3}、$Pd(OH)_3ISA^{2-} = 2.1\times10^{-8}$ mol dm^{-3} となる。一方、ピークの積分値から計算した①と②の錯体種の濃度は、それぞれ 8.1×10^{-8} mol dm^{-3}、1.4×10^{-8} mol dm^{-3} となる。これは平衡計算からの推定値とある程度整合的であるため、①の錯体種が $Pd(OH)_2ISA^-$、②の錯体種が $Pd(OH)_3ISA^{2-}$ であり、その形式電荷の違いにより CE での分離が達成できた可能性がある。推定値と計算値が一致しない理由としては、CE の分離が不十分であり、複数の錯体種を纏めて 1 つのピークとして計算してしまっている、濃度計算する際にキャピラリー内に残存するサンプルを考慮していない等が考えられる。また、CE-ICPMS から錯体種の化学形を断定できるわけではないため、本調査で観測されたピークが前述の錯体種である確証は得られていない。よって、より広範な分析条件下で、Pd-ISA 錯体のフラクションを変化させつつ分析を実施することで、錯体種の同定や錯生成定数の導出の確度を上昇させることが今後必要になると考える。

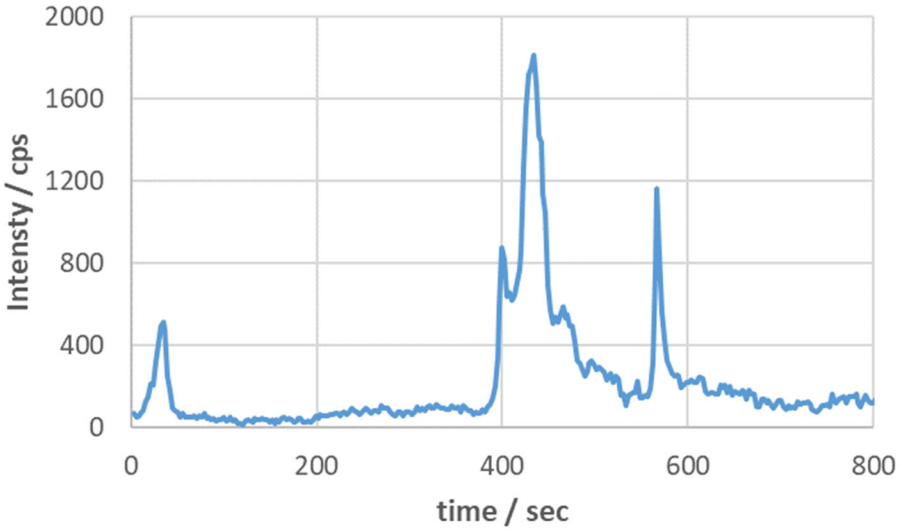


図 4.4-26　CE-ICPMS から取得した Pd のフラクトグラム

4.4.7 まとめと今後の課題

令和 4 年度は、ISA 共存下における Pd の溶解度データを拡充した。Ni の先行研究を参考に、$Pd(OH)ISA$、$Pd(OH)_2ISA^-$、$Pd(OH)_3ISA^{2-}$という三種類の錯体種を仮定し、イオン強度 0.1、0.6 のデータに対する最小二乗法フィッティングから、それぞれの見かけの平衡定数を導出した。これにより、Pd の溶解度に及ぼす ISA 影響を熱力学的に評価することが可能となった。Pd-ISA 錯体構造の解析を目的とした分析を実施し、1H-NMR、FTIR から pH8.5 および 10 における錯体構造と pH12.5 における錯体構造が異なる可能性が示唆された。また、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、$[Pd(CH_3COO)_2]$ および$[Pd(OH)_4^{2-}]$と 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ことが明らかとなった。これら錯体構造解析の結果は、溶解度試験の解析結果と部分的に整合している。また、CE-ICPMS 分析からも Pd と ISA が複数の錯体種を形成している可能性が示唆された。

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、ISA の存在によってセメント水和物から Pd が溶出し、見かけの溶解平衡が成立する可能性を指摘した。ISA 濃度が低い条件では、セメント水和物からの Pd の溶出は顕著ではなく、Pd-ISA 錯体が生成することによってセメントへの収着低減が生じていることが示されたものの、低減の程度は log スケールで 1 桁以下であり、総じて ISA による Pd の収着低減効果が 1 桁程度の限定的なものである可能性が示唆された。

還元条件における Tc の溶解に及ぼす ISA の影響の調査では、ISA 錯体の溶解度上昇への寄与が極めて小さいことが示された。先行研究では GLU 錯体の形成によって Tc 溶解度が 2 桁程増加しており、本調査と大きな差が生じた理由は、溶解度制限固相が異なっている等が考えられる。

これまでに本事業で実施した結果をまとめると、本事業で調査対象とした Sn（IV）、Tc（IV）、Pd（II）について、Sn と Tc の溶解度上昇に及ぼす ISA 影響は顕著ではないことが示された。Pd については、ISA との錯生成における見かけの平衡定数を導出し、ISA 影響を定量的に評価することが可能となった。また、Pd のセメント材料への収着に及ぼす ISA 影響も限定的である可能性が示唆された。

本調査における Pd を対象とした溶解度試験において、$Pd(OH)_2(am)$を溶解度制限固相と仮定し試験結果の解析を実施したが、pH、ISA 濃度が低い条件下で溶存 Pd 濃度の実測値がその平衡濃度（$Pd(OH)_2(aq) \fallingdotseq 1\times10^{-7}$ mol dm^{-3}）を下回ることが示された。また、令和 3 年度までに実施してきた溶解度試験において、過飽和法と不飽和法による試験結果が一致せず、溶解度制限固相が異なる可能性が指摘されている。また、収着試験においても、固相を添加していない系でも、溶存 Pd 濃度が定量下限値である 1×10^{-9} mol dm^{-3} を下回る傾向が確認された。よって、今後、TRU 廃棄物処分環境下における Pd の溶解と収着に及ぼす有機物影響評価の信頼性を向上させるためには、ISA 共存下、非共存下において生成する Pd 固相の分析が必要になると思われる。また、セメント水和物を用いた収着試験では、ISA の存在によってセメントから Pd が溶出し、見かけの溶解平衡が成立していることが推測された。先行研究で Ni のセメントへの収着挙動を評価した事例においては、ISA によってセメントからの Ni が溶出することも示されている。よって、ISA 存在下におけるセメントへの収着挙動を評価する際には、添加した金属元素とセメント由来の金属元素を区別して評価出来る試験体系（放射性同位元素の使用、安定同位体濃縮試薬の使用等）を構築することが必要だと考えられる。また、本調査で示された見かけの溶解平衡を切り分けて解釈するためには、固相に収着した化学形の分析も必要であると考えられる。最後に、諸外国における有機物影響の設定事例のレビューから、実質的な価数（例えば Np（V）および U（VI）の実質的な価数はそれぞれ 1 価（NpO_2^+）および 2 価（UO_2^{2+}））が高い金属イオン程 ISA 影響が顕在化し、収着低減が生じる可能性が高いこと示唆された。今後も、アクチニド等の価数

が高い元素の諸外国の設定事例のレビューを継続するとともに、わが国特有の地下水環境中における ISA 影響についても検討を進めていく必要がある。

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_2^{2+} 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.

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.

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 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，2022.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 $TcO_2 \cdot xH_2O$(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.

le Roux, C. J. and Kriek, R. J., A detailed spectrophotometric investigation of the stability constants of $[PdCl_n(OH)_{4-n}]^{2-}$ and $[PdBr_n(OH)_{4-n}]^{2-}$ (n=0–4), Hydrometallurgy 186 , 21–29, 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.

Rai, D., Yui, M. and Kitamura, A., Thermodynamic model for amorphous $Pd(OH)_2$ solubility in the aqueous Na^+–K^+–H^+–OH^-–Cl^-–ClO_4^-–H_2O 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 α-D-isosaccharinic acid, J. Nucl. Sci. Technol., 53(4), 459-467, 2016.

Rai, D. and Kitamura, A., Thermodynamic equilibrium constants for important

isosaccharinate reactions_A review, J. Chem. Thermdynamics, 114, 135-143, 2017.

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, 19.

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_3^-）のみならず、その変遷物質であるアンモニア（NH_3）及びアンモニウム（NH_4^+）濃度（以下、「$NH_3 + NH_4^+$」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 Evolution 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）、「地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発（平成 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反応に関するパラメータが計算結果に及ぼす影響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。

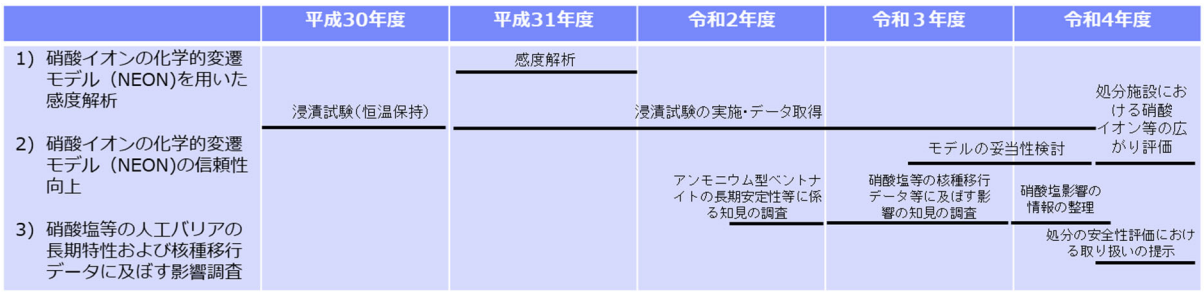


図 4.5-1　5 か年の計画

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（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）。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 4 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実施し、過年度と異なる傾向の結果が得られたため、その要因について考察した（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，2022）。令和 4 年度は pH 条件（pH 2 - 10）、温度条件（50 - 70 ℃）をパラメータとし、試験期間 900 日でアンプル試験を実施し、データの拡充を図った。また令和 3 年度の分析試料の追加分析を行う共に、本事業で行ってきた試験の結果をもとに NEON の鉱物反応式に関するパラメータの再検討を行った。

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（NH_4^+や NH_3）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（NH_4 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、NH_4 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、NH_4 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。令和 4 年度は硝酸イオン及び変遷物質が核種移行に及ぼす影響に関して、各国の報告書を対象に文献調査を行い、諸外国での硝酸イオン及び変遷物質の取り扱いについて整理した。

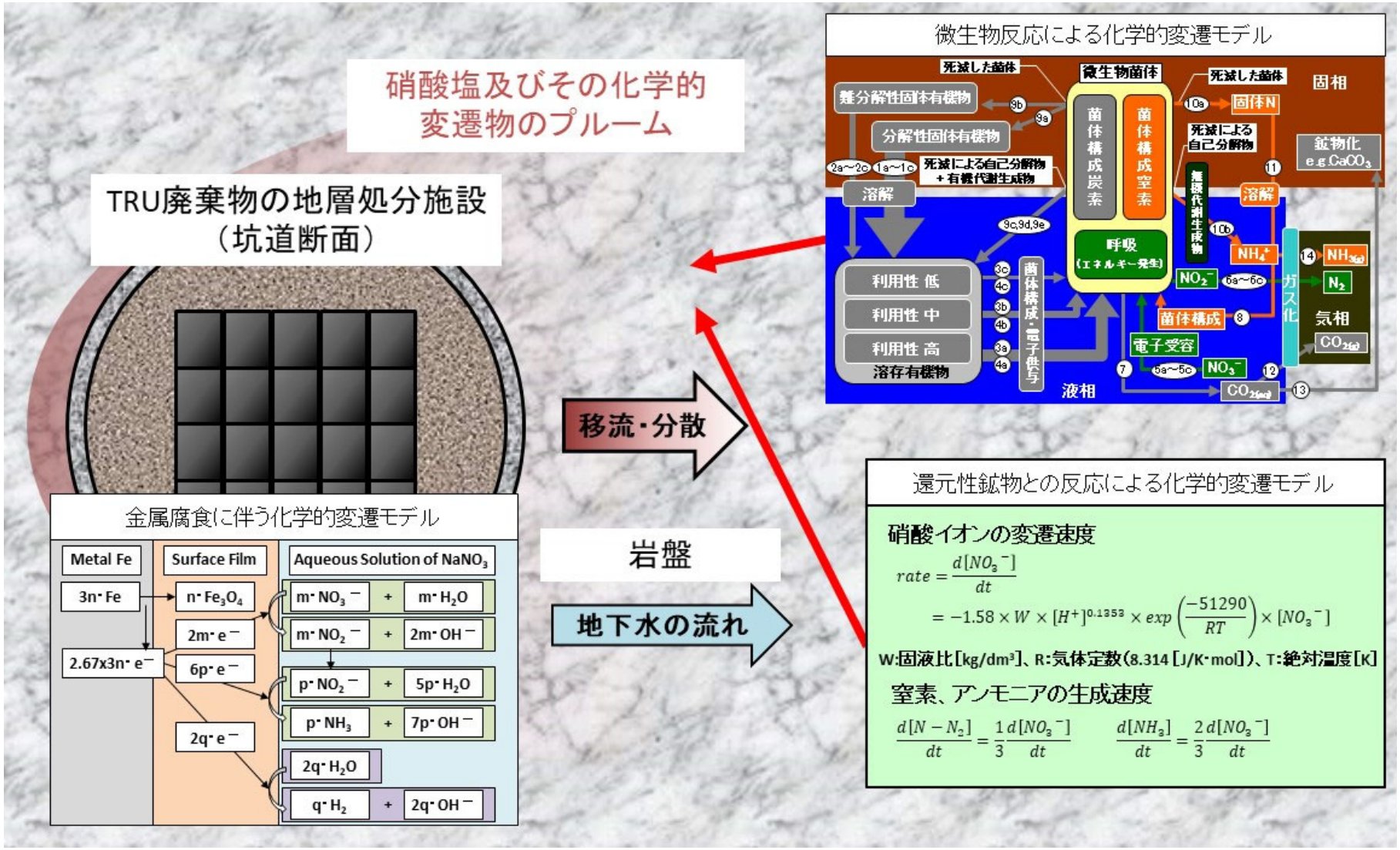


図 4.5-2　NEON の概念

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_2）及び NH_4^+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。

$$6NO_3^- + 3FeS_2 + 6H_2O + 4H^+ \rightarrow N_2 + 4NH_4^+ + 6SO_4^{2-} + 3Fe^{2+} \quad (4.5\text{-}1)$$

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = -k[NO_3^-] = -2.69 \times 10^{-2} \times W \times [H^+]^{0.073} \times exp\left(\frac{-39400}{R \cdot T}\right) \times [NO_3^-] \quad (4.5\text{-}2)$$

k：反応速度定数（1 / s）
W：固液比（kg/dm^3）
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 ℃、pH 2 - 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 N_2 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。

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = -1.58 \times W \times [H^+]^{0.1353} \times exp\left(\frac{-51290}{R \cdot T}\right) \times [NO_3^-] \quad (4.5\text{-}3)$$

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データの拡充を目的に、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。NH_4^+ 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。また、解析では NH_4^+濃度を過小評価する結果が得られた。

5) 令和 3 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, 2022）

開発してきたモデルの高 pH 条件への提供可能性と、試験データの拡充を目的に、温度条件 50 - 70 ℃、pH 2 - 10、試験期間 150 日のアンプル試験を実施した。NO_2^-の生成と酢酸の消費が生

じており、過年度の試験結果と異なる傾向が確認された。また、分析結果は NEON の解析結果と大きく乖離する結果が得られた。過年度と異なる傾向を示した要因について、令和 4 年度に固相試料の追加分析を行った。

(2) 試験期間を 900 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・処分に関する技術開発（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）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 4 年度は、試験期間 900 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 4.5-3 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^3 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 4 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 29 年度に洗浄・保管していた試料を平成 31 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（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 及び 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 4 年度に開封したアンプル試験体は、平成 31 年度に図 4.5-3 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, 2020)。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。

表 4.5-1 アンプル試験における分析項目

分析対象	分析項目
気相	N_2濃度、N_2O濃度、NH_3濃度
液相	pH、Eh、NO_3^-濃度、NO_2^-濃度、NH_4^+濃度、SO_4^{2-}濃度、酢酸イオン濃度、Al濃度、Si濃度、Mg濃度、Fe濃度、Ca濃度、K濃度、炭酸イオン濃度、2価鉄イオン濃度
固相	比表面積、表面観察、結晶構造解析

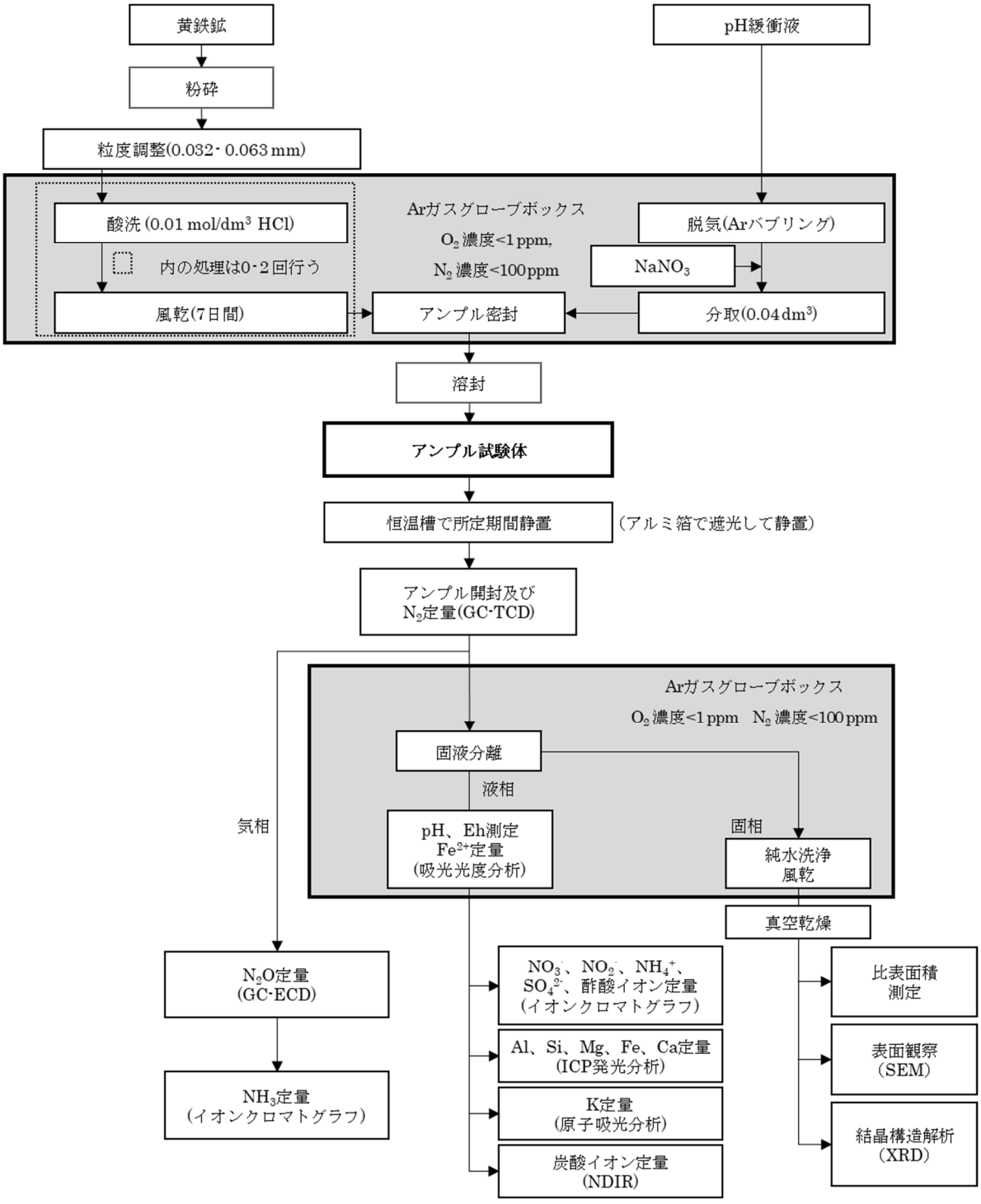


図 4.5-3　アンプル試験フロー図

表 4.5-2　アンプル試験条件

Run No.	NO_3^-初期濃度 (mol/dm^3)	固液比 (kg/dm^3)	初期pH	温度(℃)	試験期間(日)
1-150-1	0.04	0.5	2	60	900
1-150-2	0.04	0.5	4	50	
1-150-3	0.04	0.5	4	60	
1-150-4	0.04	0.5	4	70	
1-150-5	0.04	0.5	5	60	
1-150-6	0.04	0.5	8	60	
1-150-7	0.04	0.5	10	60	
1-150-8	0	0.5	4	60	
1-150-9	0.04	0	4	60	

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_2 の発生量は Run No.1-150-1 で 5.8×10^{-8} mol であり、他の試料では定量下限値以下であった。亜酸化窒素（N_2O）は、全試験体で検出下限値以下であった。NH_3 の発生量は Run No.1-150-1 で 2.8×10^{-7} mol であり、他の試料では定量下限値以下であった。

②　固相

ブランク試験を除いた試験後の固相の比表面積は、0.049 - 0.095 m^2/g であった。これは令和 2 年度に分析した、同前処理条件の試料（黄鉄鉱 A：1-300-9：0.07 m^2/g）と同等の結果であり、他の前処理条件の試料の結果（黄鉄鉱 B：0.34 – 1.1 m^2/g）よりも一桁程度小さい。

XRD 分析の結果、各試料で主要成分として黄鉄鉱、その他の微量成分として白雲母及び斜長石が同定され、Run No.1-150-1 ではロンボクレース（rhomboclase）も微量成分として推定された。

試料表面の SEM 観察では、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.1-150-1 の二次電子像を示す（図 4.5-4）。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た。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が、局所的な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。

令和 2 年度の分析試料では、前処理条件により比表面積で差が生じているが、SEM 観察では黄鉄鉱の粒径に顕著な違いが確認されていない。今年度の固相試料で過年度の異なる前処理条件試料よりも比表面積が小さい理由として、洗浄により黄鉄鉱表面の微粒子や細孔が溶解したためと推察される。

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 が 5 以下の試料では 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、初期 pH が 4 及び 5 の試料に関しては、硝酸イオンブランク（Run No.1-150-8）でも同程度の pH の上昇が確認されていることから、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。また両試料で比較的低い Eh 値が得られていることからも、pH 5 以下とは異なる反応が生じている可能性が示唆される。

対象としている反応の出発物質である NO_3^-の濃度は、硝酸イオンブランク以外の試験体を含めて、初期濃度からの変化がほとんど確認されなかった。一方で反応生成物に関して、亜硝酸イオン濃度（NO_2^-）は、硝酸イオンブランク以外の試験体で 10^{-6} mol/dm^3 程度であるが、黄鉄鉱ブランクと有意差がなかった。NH_4^+濃度は、Run No.1-150-1 - 7 でおおよそ 10^{-3} mol/dm^3 程度であり、 硝酸ブランク（Run No.1-150-8）では 3×10^{-5} mol/dm^3 程度、黄鉄鉱ブランクでは定量下限値以下であった。初期 pH に着目すると（Run No.1-150-1、1-150-5 - 7）、初期 pH が 2 の試料では比較的濃度が低く、他の初期 pH の試料ではおおよそ同じ濃度であった。試験温度に関しては（Run No.1-150-2 - 4）、温度が高いほど濃度が高くなる傾向が確認された。NO_3^-の減少量が少ないため、窒素の物質収支を計算することはできないが、気相及び液相中の硝酸変遷物質の濃度変化から、反応した硝酸イオンのほとんどが NH_4^+に変化したと考えられる。

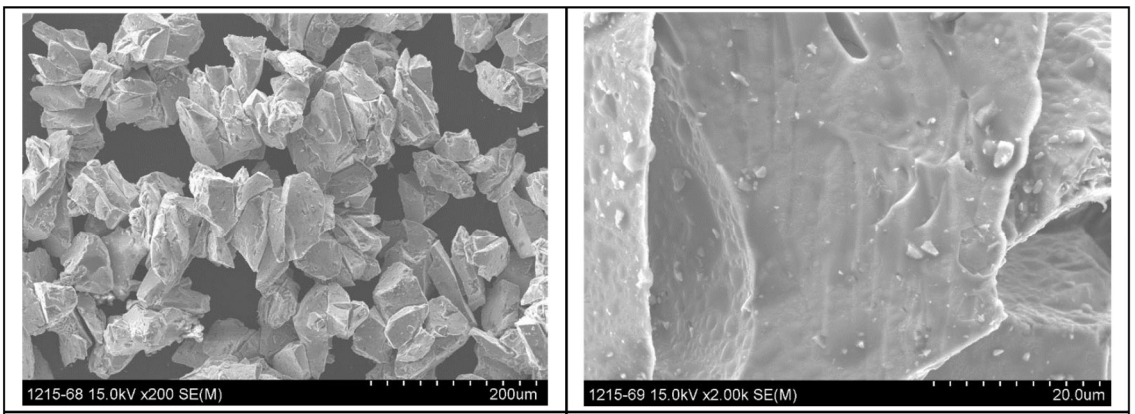
緩衝液の成分である酢酸濃度の変化に関しては、初期 pH が 8 及び 10 の系以外では、初期濃度からの顕著な変化は確認されなかった。一方で濃度変化が確認された初期 pH が 8 及び 10 の系では、炭酸イオンが生成しており、反応過程で酢酸が炭酸イオンに酸化されたと考えられる。なお、令和 3 年度の試料では顕著な酢酸濃度の減少が確認されており、同様の酸化反応が生じていた可能性が示唆される。

黄鉄鉱の溶解により生じる硫酸イオン（SO_4^{2-}）の濃度は、黄鉄鉱ブランクを含めて濃度は 4×10^{-3} mol/dm^3 程度とほぼ同程度であった。一方で、2 価鉄イオン濃度は、初期 pH が高いほど低くなる結果が得られている。全鉄濃度は 2 価鉄イオン濃度よりも低い値であり、大気条件下での試料調整過程で溶存鉄の酸化・沈殿により濃度が低下したと考えられる。硫酸イオンが黄鉄鉱の溶解のみで生じたと仮定すると、その溶出量は試料間で同程度であるため、2 価鉄イオン濃度が高い初期 pH 2 の試料（Run No.1-150-1）では付随鉱物の溶解による 2 価鉄の供給も生じていたと考えられる。また、2 価鉄イオン濃度が低い初期 pH が 4 以上の試料では、溶存 2 価鉄イオンが酸化もしくは沈殿することで濃度が減少したと考えられる。

二次鉱物の溶解により生じる陽イオン（Si、Mg、Ca、K）濃度は、他の試料と比較して初期 pH 2 の試料（Run No.1-150-1）で高く、付随鉱物の溶解による影響が考えられる。また、初期 pH が 8 及び 10 の試料（Run No.1-150-6、Run No.1-150-7）では、初期 pH が 4 及び 5 の試料（Run No.1-150-2 - 5）と同等の Si 濃度である一方、Mg 及び Ca の濃度が低下しており、炭酸塩などの沈殿の可能性が示唆される。なお、Al に関しては黄鉄鉱ブランク試料（Run No.1-150-9）を除いて検出下限値以下であった。

表 4.5-3　アンプル試験体中の気相分析結果

Run No.	気相中の存在量(mol)		
	N_2	NH_3	N_2O
1-150-1	5.8×10^{-8}	2.8×10^{-7}	$<5.6\times10^{-7}$
1-150-2	$<4.5\times10^{-8}$	$<2.8\times10^{-7}$	$<6.1\times10^{-7}$
1-150-3	$<4.5\times10^{-8}$	$<2.8\times10^{-7}$	$<5.7\times10^{-7}$
1-150-4	$<4.5\times10^{-8}$	$<2.8\times10^{-7}$	$<6.4\times10^{-7}$
1-150-5	$<4.5\times10^{-8}$	$<2.8\times10^{-7}$	$<6.0\times10^{-7}$
1-150-6	$<4.5\times10^{-8}$	$<2.8\times10^{-7}$	$<6.3\times10^{-7}$
1-150-7	$<4.5\times10^{-8}$	$<2.8\times10^{-7}$	$<5.9\times10^{-7}$
1-150-8	$<4.5\times10^{-8}$	$<2.8\times10^{-7}$	$<5.9\times10^{-7}$
1-150-9	$<4.5\times10^{-8}$	$<2.8\times10^{-7}$	$<5.8\times10^{-7}$



200 倍　　2,000 倍

図 4.5-4　黄鉄鉱（RunNo.1-150-1）の SEM 二次電子像

表 4.5-4　アンプル試験体中の液相分析結果

Run No.	試験前 pH	試験後 pH	Eh（mV）	液相中の存在量（mol/dm^3）				
				酢酸イオン	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Fe	Fe^{2+}
1-150-1	2	3.7	-10	4.3×10^{-2}	$<1.7\times10^{-6}$	4.1×10^{-3}	5.2×10^{-3}	8.6×10^{-3}
1-150-2	4	4.9	21	3.9×10^{-2}	$<1.7\times10^{-6}$	4.4×10^{-3}	3.9×10^{-4}	4.2×10^{-3}
1-150-3	4	4.8	-18	3.9×10^{-2}	$<1.7\times10^{-6}$	4.4×10^{-3}	2.7×10^{-4}	3.1×10^{-3}
1-150-4	4	4.6	16	4.0×10^{-2}	$<1.7\times10^{-6}$	4.4×10^{-3}	7.5×10^{-5}	1.1×10^{-3}
1-150-5	5	5.3	3	3.8×10^{-2}	$<1.7\times10^{-6}$	4.0×10^{-3}	4.5×10^{-5}	1.0×10^{-3}
1-150-6	8	8.0	-140	3.6×10^{-2}	5.6×10^{-4}	3.8×10^{-3}	5.4×10^{-6}	5.4×10^{-6}
1-150-7	10	8.7	-179	3.5×10^{-2}	1.2×10^{-3}	3.9×10^{-3}	1.8×10^{-6}	$<1.8\times10^{-6}$
1-150-8	4	4.8	17	3.9×10^{-2}	$<1.7\times10^{-6}$	3.9×10^{-3}	4.3×10^{-4}	4.0×10^{-3}
1-150-9	4	4.2	56	3.8×10^{-2}	$<1.7\times10^{-6}$	1.9×10^{-6}	$<1.8\times10^{-6}$	3.6×10^{-6}

Run No.	液相中の存在量（mol/dm^3）							
	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	Al	Si	Mg	Ca	K
1-150-1	4.1×10^{-2}	4.2×10^{-6}	7.5×10^{-4}	$<3.7\times10^{-6}$	2.5×10^{-3}	3.1×10^{-4}	6.2×10^{-4}	3.3×10^{-4}
1-150-2	4.0×10^{-2}	5.1×10^{-6}	8.9×10^{-4}	$<3.7\times10^{-6}$	1.9×10^{-3}	2.5×10^{-5}	2.7×10^{-4}	1.5×10^{-4}
1-150-3	4.0×10^{-2}	6.1×10^{-6}	1.3×10^{-3}	$<3.7\times10^{-6}$	1.7×10^{-3}	2.9×10^{-5}	2.7×10^{-4}	2.3×10^{-4}
1-150-4	4.0×10^{-2}	6.1×10^{-6}	1.9×10^{-3}	$<3.7\times10^{-6}$	2.3×10^{-3}	3.3×10^{-5}	2.7×10^{-4}	1.5×10^{-4}
1-150-5	4.1×10^{-2}	6.0×10^{-6}	1.2×10^{-3}	$<3.7\times10^{-6}$	1.7×10^{-3}	2.1×10^{-5}	2.5×10^{-4}	2.3×10^{-4}
1-150-6	4.0×10^{-2}	5.7×10^{-6}	1.2×10^{-3}	$<3.7\times10^{-6}$	1.6×10^{-3}	$<4.1\times10^{-6}$	4.7×10^{-5}	2.0×10^{-4}
1-150-7	4.0×10^{-2}	4.2×10^{-6}	1.3×10^{-3}	$<3.7\times10^{-6}$	1.9×10^{-3}	$<4.1\times10^{-6}$	1.2×10^{-5}	4.1×10^{-4}
1-150-8	4.9×10^{-6}	$<2.2\times10^{-6}$	3.1×10^{-5}	$<3.7\times10^{-6}$	1.9×10^{-3}	2.5×10^{-5}	2.7×10^{-4}	1.3×10^{-4}
1-150-9	4.1×10^{-2}	4.3×10^{-6}	$<5.5\times10^{-6}$	1.1×10^{-5}	4.6×10^{-4}	$<4.1\times10^{-6}$	5.0×10^{-6}	1.2×10^{-4}

(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。NO_3^-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、NO_3^-及びその反応生成物（NO_2^-、NH_4^+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。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 900 日までの計算を行った。

2) 試験結果と解析結果の比較

令和 4 年度及び過年度のアンプル試験で得られた NH_3 +NH_4^+濃度と、NEON の解析結果を、温度影響（初期 pH 4）について図 4.5-5 に、pH 影響（試験温度 60 ℃）に関して図 4.5-6 に示す。また、令和 4 年度のアンプル試験結果と試験期間 900 日での NEON の解析結果について、

温度影響と pH 影響に関してそれぞれ表 4.5-5 と表 4.5-6 に示す。NH_3 + NH_4^+濃度として評価に用いた理由は、NO_3^-の消費により生成した NH_4^+の化学種を一括で扱うためである。なお、NO_3^-濃度は初期濃度と比較して減少量が微小であり、N_2 は多くの試験体で検出されていないため、本検討では取り扱っていない。温度影響（図 4.5-5）に関して、NH_3 + NH_4^+濃度は試験温度が高いほど高くなる傾向が確認されたが、解析結果と比較して試験結果はやや低い濃度を示している。また、pH 影響に関しては NH_3 + NH_4^+濃度に明確な差は生じておらず、試験結果は解析結果と比較して、初期 pH 2、4 及び 5 では低く、初期 pH 10 では高い結果となった。

各試験温度と初期 pH2、4 及び 5 の場合に、解析結果よりも試験結果が小さくなった理由として、令和 4 年度の固相試料は過年度よりも比表面積が小さかったことが考えられる。現在の NEON は過年度の試験結果をもとに構築されたものであるため、反応比表面積及び反応速度を過大評価したと推察される。また、初期 pH 10 でのモデルと試験結果の乖離に関しては、過年度の試験結果でも同様の傾向が確認されており、初期 pH 10 への NEON 適用性に問題があると考えられる。

表 4.5-5　試験期間 900 日の NH_3 + NH_4^+濃度（温度別）

	NH_3 + NH_4^+濃度(mol/dm^3)		
	50 ℃	60 ℃	70 ℃
令和4年度結果	8.9×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.9×10^{-3}
解析値	2.3×10^{-3}	3.8×10^{-3}	6.1×10^{-3}

表 4.5-6　試験期間 900 日の NH_3 + NH_4^+濃度（pH 別）

	NH_3 + NH_4^+濃度(mol/dm^3)				
	pH 2	pH 4	pH 5	pH 8	pH 10
令和4年度結果	9.5×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.3×10^{-3}
解析値	6.7×10^{-3}	3.8×10^{-3}	2.9×10^{-3}	1.2×10^{-3}	6.6×10^{-4}

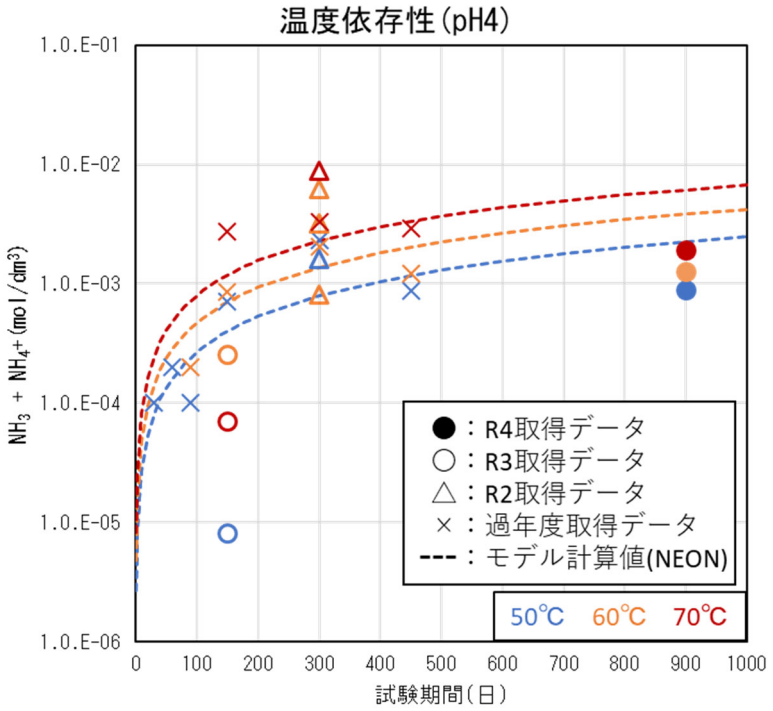


図 4.5-5　初期 pH 4 のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較（NH_3 + NH_4^+）

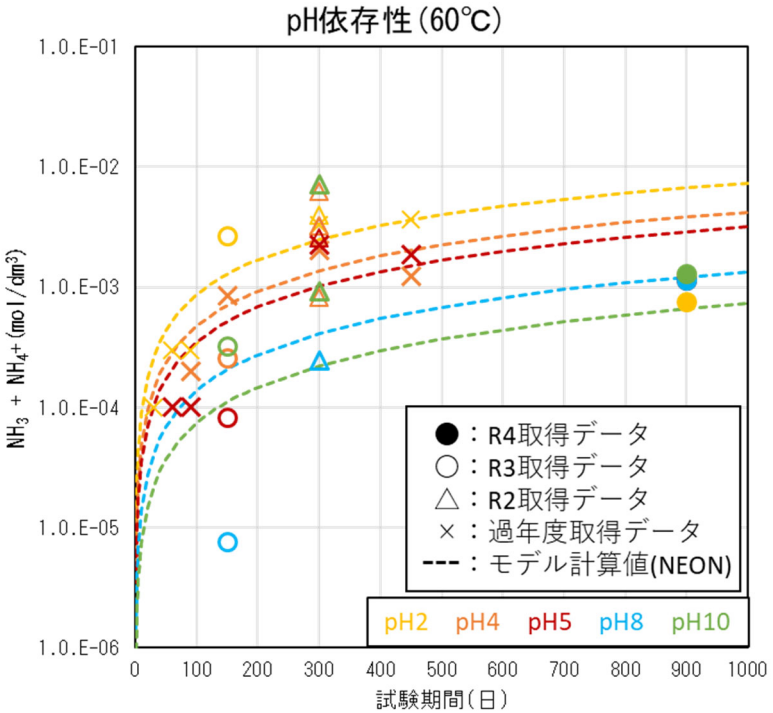


図 4.5-6　試験温度 60 ℃のアンプル試験の結果と NEON を用いた解析結果との比較（NH_3 + NH_4^+）

(4) 令和 3 年度の固相試料の詳細分析

令和 3 年度に分析を行った試験体では、顕著な NO_2^- の生成や酢酸の消費が生じており、それ以前の試験結果とは異なる傾向が確認された。異なる反応が生じた理由として、使用した黄鉄鉱の影響が考えられるが、固相試料の XRD 分析ではほぼ黄鉄鉱のピークのみが確認されており、過年度試料との相違は確認できていない。そこで、令和 4 年度は微量の沈殿物や付随鉱物を対象として、固相試料から水簸により 2 μm 以下の粒子を抽出し、XRD 分析を行った。なお、試験前試料は残存していないため、分析試料として、令和 2 年度及び 3 年度に初期 pH 4 及び試験温度 60 ℃のアンプル試験に供した後の固相試料を用いた。

XRD 分析の結果を図 4.5-7 に示す。令和 2 年度の固相試料では、バルクと 2 μm 以下試料の XRD プロファイルはほぼ同じであり、主に黄鉄鉱のピークのみが確認された。一方で令和 3 年度の固相試料では、バルク試料が黄鉄鉱と微量のマスコバイトで構成されているのに対し、2 μm 以下試料では黄鉄鉱に加えて鉄硫酸塩鉱物である Szomolnokite が確認された。Szomolnokite は鉄硫化物の変質による生成が報告されていることから、黄鉄鉱が変質することで生成したと考えられる。この鉱物が生成した時期として、①試験以前、②試験中、③試料保管中（大気雰囲気下）、の 3 つが考えられるが、③に関しては、令和 2 年度と令和 3 年度の試料はいずれも同様の保管環境で 1 年以上保管されたものであり、環境的要因により差異が生じたとは考えにくい。試験前の固体試料に関して詳細な分析が行われていないため、①か②を判別することはできないが、いずれの時期に生成したとしても、アンプル試験体の内部では異なる反応が生じていたと推察される。

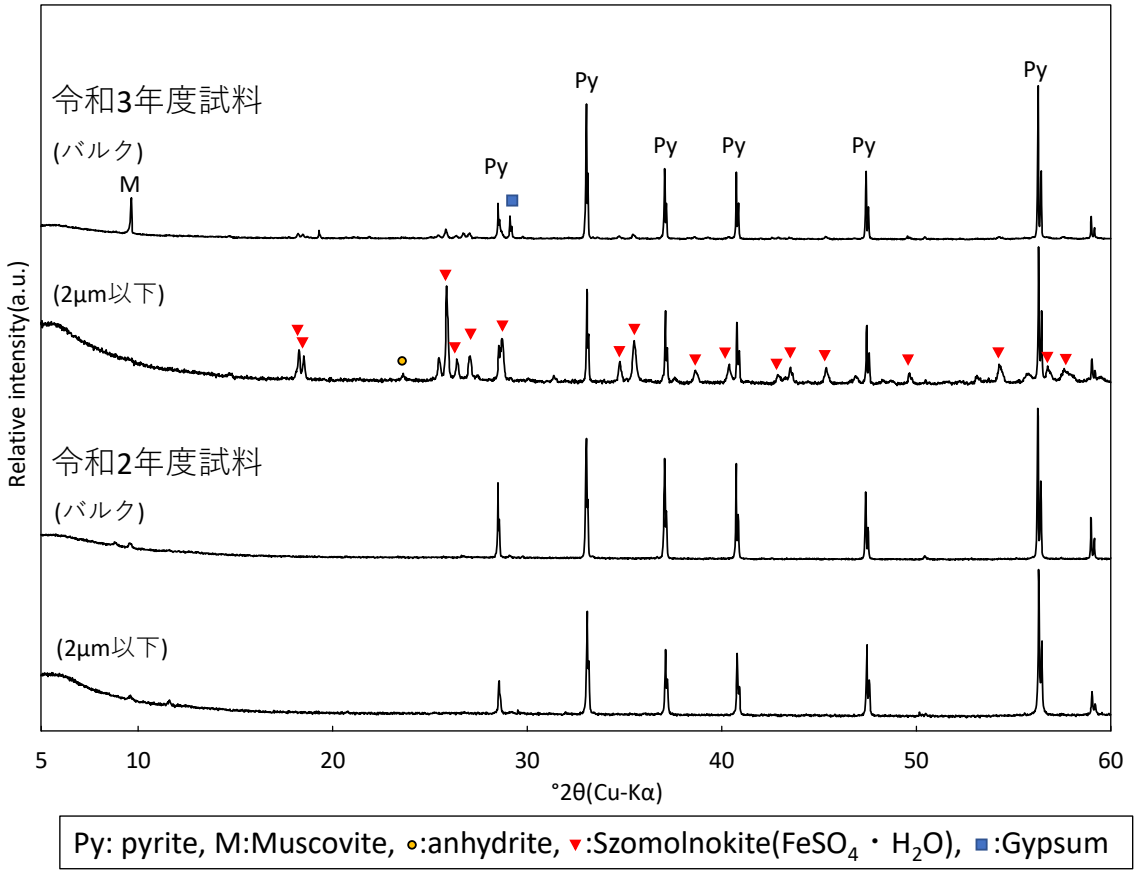


図 4.5-7　令和 2 年度及び令和 3 年度に分析した pH4, 60℃試験後固相の XRD プロファイル

(5) 本事業で取得したデータを用いた鉱物反応モデルのパラメータ見直し

NEON に組み込まれている鉱物反応モデルは、pH 2 – 5 及び 80 ℃以上の温度条件における硝酸イオンと黄鉄鉱との反応試験の結果から構築されており（日本原子力研究開発機構, 2012）、その後平成 29 年度に 80 ℃未満の試験結果を拡充し、パラメータの見直しが行われている（日本原子力研究開発機構, 2018a）。令和 4 年度は、本事業で取得してきたデータの本モデルへの適用性を検討し、適用可能なデータを追加・拡充することによりパラメータの見直しを行った。

本事業で行った試験条件とモデルへの適用性に関して表 4.5-7 に示す。取得したデータのうち、初期 pH が 8 及び 10 の試験結果や、試験後に二次鉱物の生成が確認された試験結果に関しては、化学反応式（4.5-1）と異なる反応が生じていると考えられるため、不採用とした。また、試料の洗浄状態が異なる令和 2 年度の黄鉄鉱 A 及び C 試料の試験結果、過年度と異なる傾向の結果が得られた令和 3 年度の試験結果に関しても、同様の理由で不採用としている。令和 4 年度の取得データに関しては、試験後固相試料の比表面積が小さいものの、過年度のデータと同様の傾向が確認されているため、上記のデータ群とは別にパラメータに関する検討を行った。パラメータの検討に用いた試験データを表 4.5-8 に示す。

反応式（4.5-1）及び反応速度式（4.5-3）は、硝酸イオンと黄鉄鉱の反応を一次反応と仮定しているため、反応速度定数 k（1/s）は試験前後の硝酸イオン濃度（$[NO_3]_{initial}$、$[NO_3]$）と試験期間（t）の関数で表現することができる（4.5-4）。

$$k = -\ln\frac{[NO_3]}{[NO_3]_{initial}} \times \frac{1}{t} \qquad (4.5\text{-}4)$$

試験前後の硝酸イオン濃度変化は初期濃度に対して微小であることから、試験により生成が確認されている NH_4^+、NH_3 及び N_2 の生成量をもとに硝酸イオンの変化量を推定し、硝酸イオン濃度の残存率もしくは反応速度定数を用いて反応速度式に関するパラメータの検討を行った。

表 4.5-7　本事業で行った試験条件と反応速度式モデルへの適用性

分析年度	pH	温度（℃）	期間（日）	初期NO_3^-濃度（mol/dm^3）	固液比（kg/dm^3）	黄鉄鉱の洗浄回数	データの採否	理由
H31	2	25	1800	0.04	0.5	1	×	試験温度が異なる
	4						○	
	5						×	試験温度が異なる
	4			0.01	0.5	1	×	試験条件が異なる
				0.1	0.5	1	×	試験条件が異なる
				0.04	0.05	1	△	検討したが、不採用
				0.04	0.025	1	△	検討したが、不採用
				0	0	-	-	（ブランク試料）
R2	4	50	300	0.04	0.5	1	○	
		60					○	
		60					○	
		70					○	
	2	60					○	
	5						○	
	8						×	NEON式と異なる反応
	10						×	NEON式と異なる反応
	4	60		0.04	0.25	1	△	検討したが、不採用
				0.04	0.05	1	△	検討したが、不採用
				0	0.5	1	-	（ブランク試料）
				0.04	0	-	-	（ブランク試料）
	4	60		0.04	0.5	2	×	固相の前処理法が異なる
	4	60		0.04	0.5	0	×	固相の前処理法が異なる
	10	60		0.04	0.5	0	×	固相の前処理法が異なる
R3	4	50	150	0.04	0.5	2	×	NEON式と異なる反応
		60					×	NEON式と異なる反応
		70					×	NEON式と異なる反応
	2	60					×	NEON式と異なる反応
	5						×	NEON式と異なる反応
	8						×	NEON式と異なる反応
	10						×	NEON式と異なる反応
	4	60		0	0.5	2	-	（ブランク試料）
				0.04	0	-	-	（ブランク試料）
R4	4	50	900	0.04	0.5	2	○	（比表面積が小さい）
		60					○	（比表面積が小さい）
		70					○	（比表面積が小さい）
	2	60					×	NEON式と異なる反応
	5						○	（比表面積が小さい）
	8						×	NEON式と異なる反応
	10						×	NEON式と異なる反応
	4	60		0	0.5	2	-	（ブランク試料）
				0.04	0	-	-	（ブランク試料）

表 4.5-8　反応速度式モデルの検討に用いたデータセット

試験条件			生成量（mol）			取得年度
pH	温度（℃）	期間（日）	N_2	NH_3	NH_4^+	
2	60	300	2.26×10^{-5}	3.10×10^{-7}	1.59×10^{-4}	R2
		300	-	1.50×10^{-6}	1.32×10^{-4}	※
		450	6.80×10^{-5}	9.30×10^{-7}	1.44×10^{-4}	※
	100	90	5.00×10^{-5}	-	1.76×10^{-4}	※
	120	60	5.20×10^{-5}	-	1.64×10^{-4}	※
		90	6.10×10^{-5}	-	2.24×10^{-4}	※
4	25	1800	5.09×10^{-5}	-	6.78×10^{-5}	H31
	50	150	3.20×10^{-5}	-	2.80×10^{-5}	※
		300	1.30×10^{-5}	-	6.41×10^{-5}	R2
		300	-	1.00×10^{-6}	9.20×10^{-5}	※
		450	-	-	3.60×10^{-5}	※
		900	-	-	3.54×10^{-5}	R4
	60	150	-	-	3.20×10^{-5}	※
		300	-	2.50×10^{-6}	7.98×10^{-5}	※
		300	3.26×10^{-5}	-	1.28×10^{-4}	R2
		300	1.58×10^{-5}	-	1.29×10^{-4}	R2
		450	3.90×10^{-5}	1.10×10^{-6}	4.80×10^{-5}	※
		900	-	-	5.07×10^{-5}	R4
	70	150	-	3.20×10^{-7}	1.08×10^{-4}	※
		300	-	-	1.33×10^{-4}	※
		300	9.12×10^{-6}	-	3.56×10^{-4}	R2
		450	7.50×10^{-5}	-	1.16×10^{-4}	※
		900	-	-	7.71×10^{-5}	R4
	80	90	1.60×10^{-5}	-	5.60×10^{-5}	※
	100	30	3.30×10^{-5}	-	8.80×10^{-5}	※
		60	3.70×10^{-5}	-	1.12×10^{-4}	※
		90	4.10×10^{-5}	-	1.32×10^{-4}	※
	120	90	6.00×10^{-5}	-	1.88×10^{-4}	※
5	60	300	1.68×10^{-5}	-	1.02×10^{-4}	R2
		300	-	5.00×10^{-7}	9.09×10^{-5}	※
		450	-	-	7.60×10^{-5}	※
		900	-	-	4.61×10^{-5}	R4
	100	90	3.30×10^{-5}	-	1.04×10^{-4}	※

・（※）平成 29 年度処分システム評価確証技術開発報告書（日本原子力研究開発機構, 2018）でパラメータの見直しで使用したデータ
・定量下限値以下のデータは「-」で記載

① 温度依存性

硝酸塩と黄鉄鉱の反応は、Arrhenius 型の温度依存性を示すことが報告されている（日本原子力研究開発機構, 2012）。そこで、平成 29 年度のパラメータ見直しで使用されたデータ及び本事業で取得したデータの内、初期 pH 4 の試験結果に関して、試験温度の逆数と反応速度定数の関係をプロットした（図 4.5-8）。平成 31 年度及び令和 2 年度に取得したデータに関しては、平成 29 年度以前のデータと同様の結果が確認された。一方で、不採用とした令和 3 年度に取得したデータは異なる傾向を示している。また、令和 4 年度に取得したデータに関しては、平成 29 年度以前のデータと同様の傾きを示しており、同様の温度依存性が示唆される。

平成 29 年度以前のデータに、平成 31 年度及び令和 2 年度の取得したデータを追加して得られた回帰直線の傾きは-5.44、切片は-3.21 であり、反応速度定数の温度依存性を以下の式（4.5-5）で表現することとした。ここで R はガス定数、T は絶対温度である。

$$k = 0.04 \times \exp\left(\frac{-45200}{RT}\right) \qquad (4.5\text{-}5)$$

令和 4 年度に取得したデータから得られた回帰直線の傾きは-4.39、切片は-8.39 であったため、反応速度定数の温度依存性は $k = 2.3 \times 10^{-4} \times \exp(-36500/RT)$ に設定した。

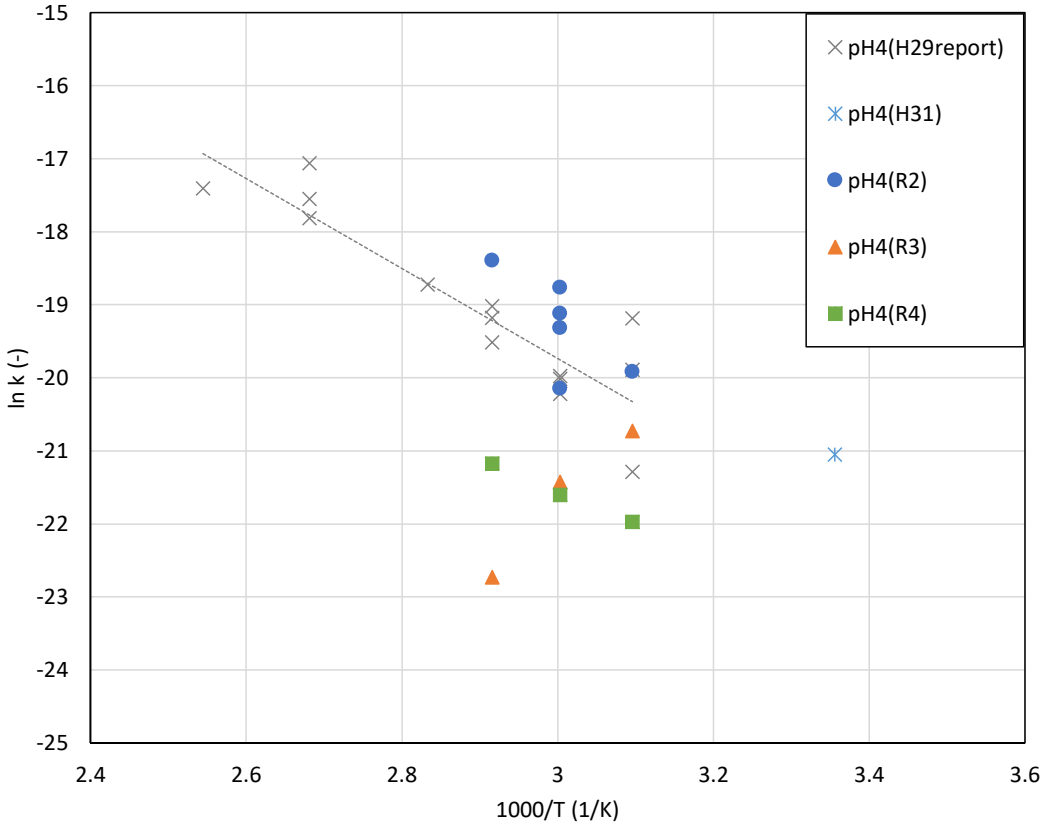


図 4.5-8　pH 4 における反応速度定数の温度依存性

② pH 依存性

硝酸塩と黄鉄鉱の反応では水素イオンが消費されるため、反応速度に pH が及ぼす影響として、水素イオン濃度のべき乗に比例するようにモデル化されている。平成 29 年度のパラメータ見直しで使用されたデータと本事業で取得したデータの内、試験温度 60 ℃の試験結果に関して、初期溶液の pH と反応速度定数の関係を図 4.5-9 に示す。

令和 2 年度に取得したデータに関しては、初期 pH が 2 - 5 の範囲において、平成 29 年度以前のデータよりもわずかに高いが、同様の傾向を示している。一方で不採用としたデータに着目すると、初期 pH 8 及び 10 のデータでは、pH 5 以下のデータからの一貫した直線性が確認することができない。令和 3 年度に試料に関しては、平成 29 年度以前のデータとは異なる傾向を示しており、異なる反応が生じていた可能性が示唆される。また、令和 4 年度に取得したデータのうち、初期 pH 2 のデータは他の pH と比較して低い反応速度定数を示しており、二次鉱物の生成による影響が考えられる。

平成 29 年度以前のデータに令和 2 年度に取得したデータを追加して得られた回帰直線は、傾きが-0.25、切片が-18.73 であった。この関係性から、反応速度定数の水素イオン濃度依存性を以下の式（4.5-6）で表現することとした。

$$k = 7.3 \times 10^{-9} \times [H^+]^{0.108} \qquad (4.5\text{-}6)$$

令和 4 年度に取得したデータに関しては、初期 pH 4 及び 5 の 2 点の結果からではあるが、回帰直線の傾きは-0.10、切片は-21.2 であり、反応速度定数は $k = 6.1 \times 10^{-10} \times [H^+]^{0.042}$ と設定した。

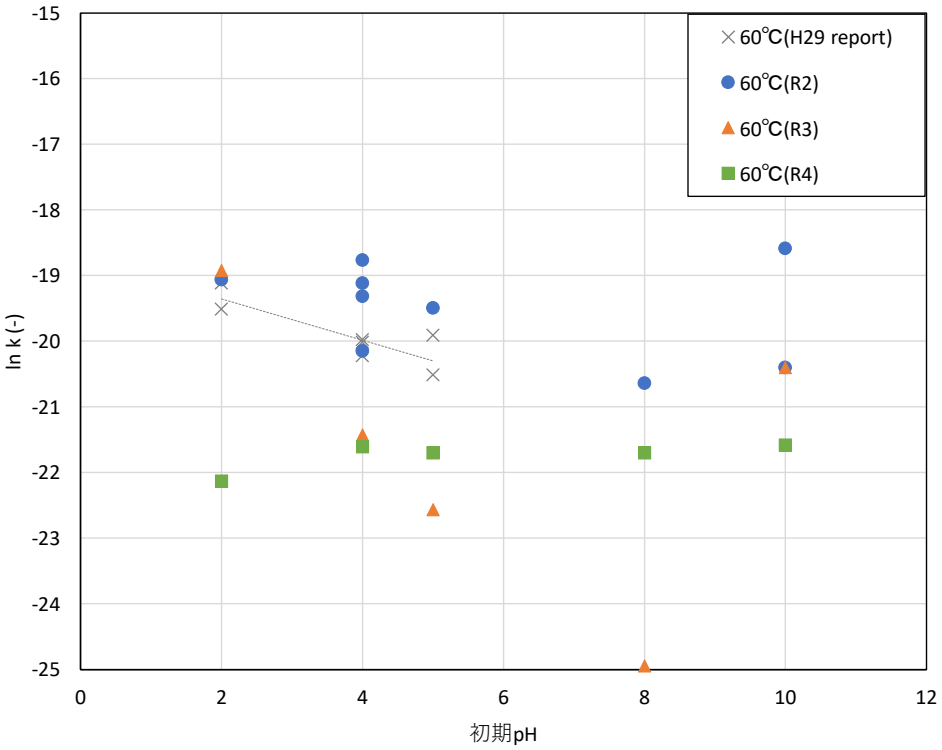


図 4.5-9　試験温度 60 ℃における反応速度定数の pH 依存性

③ 液固比（L/S）の影響

反応速度式（4.5-3）では、反応に関するパラメータとして液固比を考慮しており、本事業でも平成 31 年度及び令和 2 年度に初期 pH 4、試験温度 60 ℃条件で試験を行っている。液固比と反応速度定数の関係を図 4.5-10 に示す。

平成 23 年度（日本原子力研究開発機構, 2012）の試験では液固比が大きいほど反応速度定数が高くなる傾向が明瞭に確認できるが、平成 31 年度及び令和 2 年度に取得したデータではその関係性は確認できていない。そのため、速度定数に関する液固比の影響に関しては、従来のモデルを踏襲し、検討は行わないこととした。

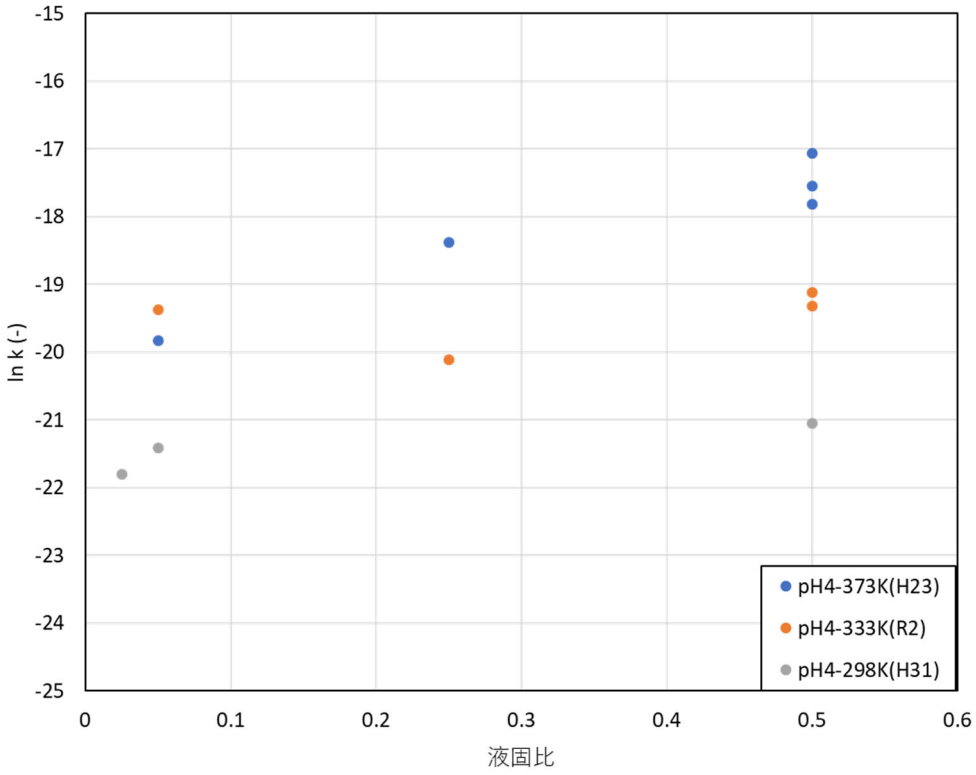


図 4.5-10　液固比が異なる条件で取得された反応速度定数

④ 反応速度定数

式（4.5-4）で示したように、反応速度定数は硝酸イオン残存率と試験期間の関数として表現される。そこで、①・②で設定したパラメータを用いて、初期 pH 4、試験温度 60 ℃の試験データをもとに反応速度定数 k を求め、反応速度式（4.5-3）の比例定数 k_0 を算出した。硝酸イオン残留率と試験期間の関係を図 4.5-11 に示す。

令和 2 年度の取得データは、過年度と比較して、硝酸イオン残留率が小さく、硝酸の還元反応がより進行していたと考えられる。令和 4 年度に取得したデータに関しては、他のデータと比較して硝酸イオン残留率の減少率が小さく、比表面積が小さい影響で反応の進展が遅くなったと考えられる。

上記データより、平成 29 年度及び令和 2 年度のデータにおける反応速度定数は 2.1×10^{-9}(/s)、令和 4 年度のデータでは 4.1×10^{-10}(/s)と計算することができる。①・②で設定したパラメータを用いると、pH 4 及び試験温度 60 ℃における反応速度式の k_0 を除いた項の値は、平成 29 年度 - 令和 2 年度のデータから作成したモデルでは 1.50×10^{-8}、令和 4 年度のデータから作成したモデルでは 6.39×10^{-7} と計算できる。これらの値から、平成 29 年度 - 令和 2 年度までのデータ及び令和 4 年度の取得データに関する反応速度定数は以下の式（4.5-7）及び式（4.5-8）で表される。

（平成 29 年度 - 令和 2 年度）
$$k = 0.137 \times W \times [H^+]^{0.108} \times \exp\left(\frac{-45200}{RT}\right) \quad (4.5\text{-}7)$$

（令和 4 年度）
$$k = 6.5 \times 10^{-4} \times W \times [H^+]^{0.042} \times \exp\left(\frac{-36500}{RT}\right) \quad (4.5\text{-}8)$$

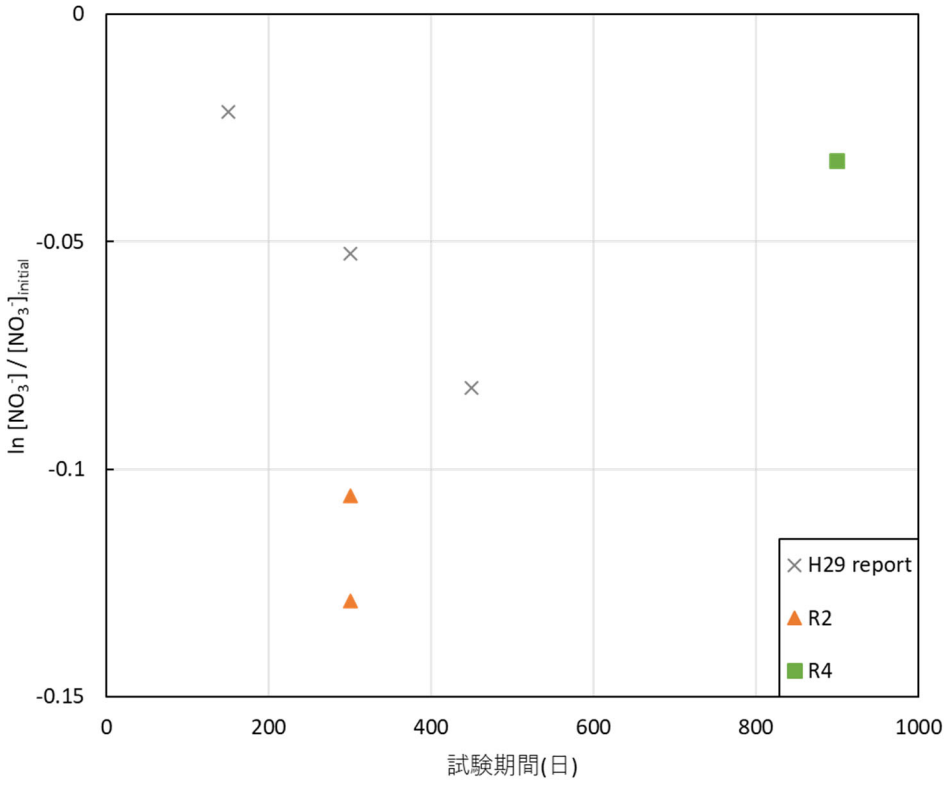


図 4.5-11　pH 4 及び試験温度 60 ℃における硝酸イオン残留率と試験期間

⑤ 見直し後の反応速度式を用いた解析結果とアンプル試験結果との比較

①－④の検討により得られた反応速度式を用いて解析を行い、これまでの試験データとの比較を行った（図 4.5-12、図 4.5-13）。なお、参考として、平成 29 年度の反応速度式（4.5-3）を用いた解析結果を図示した。

反応速度式（4.5-7）を用いた解析結果は平成 29 年度のモデルと比較して、pH 依存性に関しては、pH 2－5 では見直しによる差は小さく、pH 8 及び 10 では見直し後の方が $NH_3 + NH_4^+$濃度が大きく計算された。また、温度依存性に関しては、見直し前後で計算結果に大きな差は確認されなかった。データの再現性が従来モデルと同程度であることから、少なくとも令和 4 年度のパラメータ検討で採用したデータの試験条件（初期 pH＝2 － 5、試験温度 50 ℃－120 ℃、試験期間：30 日 －1,800 日）に関しては、同じ化学反応及び反応速度式を用いて評価した場合、追加のデータの拡充を行っても再現性が向上しない可能性が示唆される。また、平成 29 年度に反応速度式を見直した際には、硝酸塩変遷に関する反応輸送解析においても、従来の速度式を用いた場合と比較してほとんど差異が確認されなかった。本検討で取得した反応速度式に関しては、平成 29 年度の検討で用いられた解析モデルと比較して解析結果の差が小さいことから、同条件での反応輸送解析の結果は著しく乖離しないと考えられる。

一方で反応速度式（4.5-8）を用いた解析結果に関しては、令和 4 年度の取得データを比較的よく再現する一方で、従来の反応速度式（4.5-3）よりも $NH_3 + NH_4^+$濃度が低く計算されている。この速度式では、比例定数 k_0 が他の速度式と比較して二桁以上小さく、比表面積の影響が k_0 に内包されたと考えられる。今後、比表面積が異なる試料へ本反応速度式を適用する際には、比表面積の影響に関してもパラメータの設定を行う必要がある。処分環境を考慮すると、岩盤中に含まれる黄鉄鉱の反応性は地下水との反応比表面積に依存すると考えられ、本事業で行ってきた試験と処分環境での反応を結びつける上で、重要なパラメータになりうると推察される。

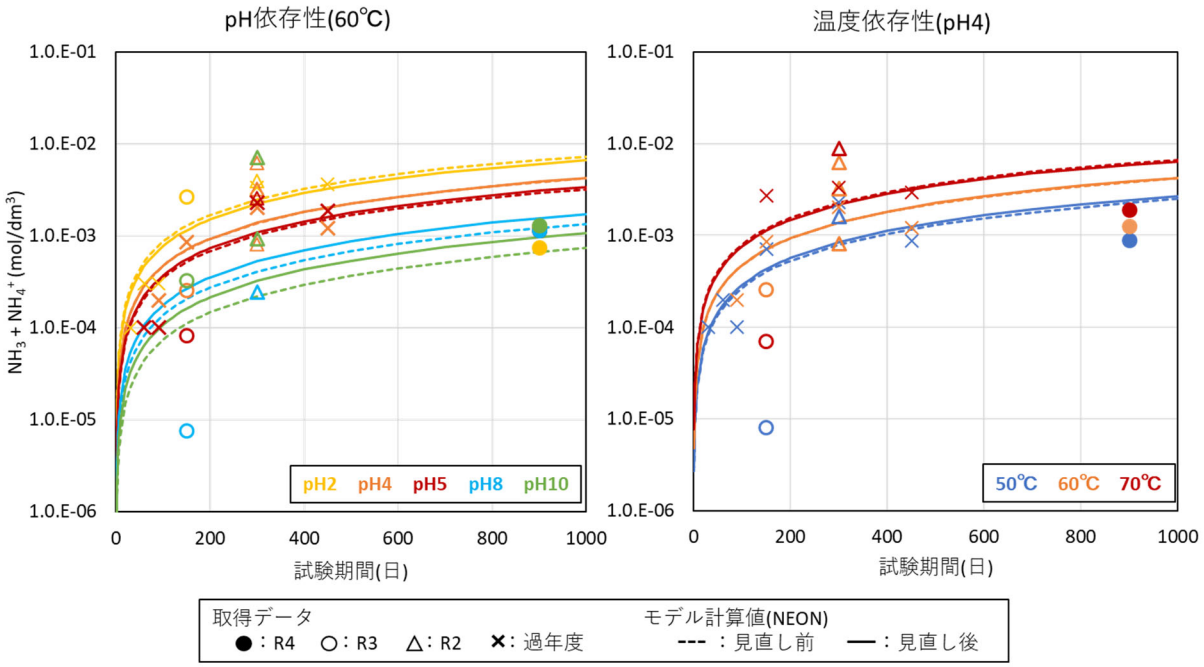


図 4.5-12　平成 29 年度 － 令和 2 年度の試験結果をもとにパラメータを見直した速度式の計算結果と試験結果及び従来モデルの解析結果との比較

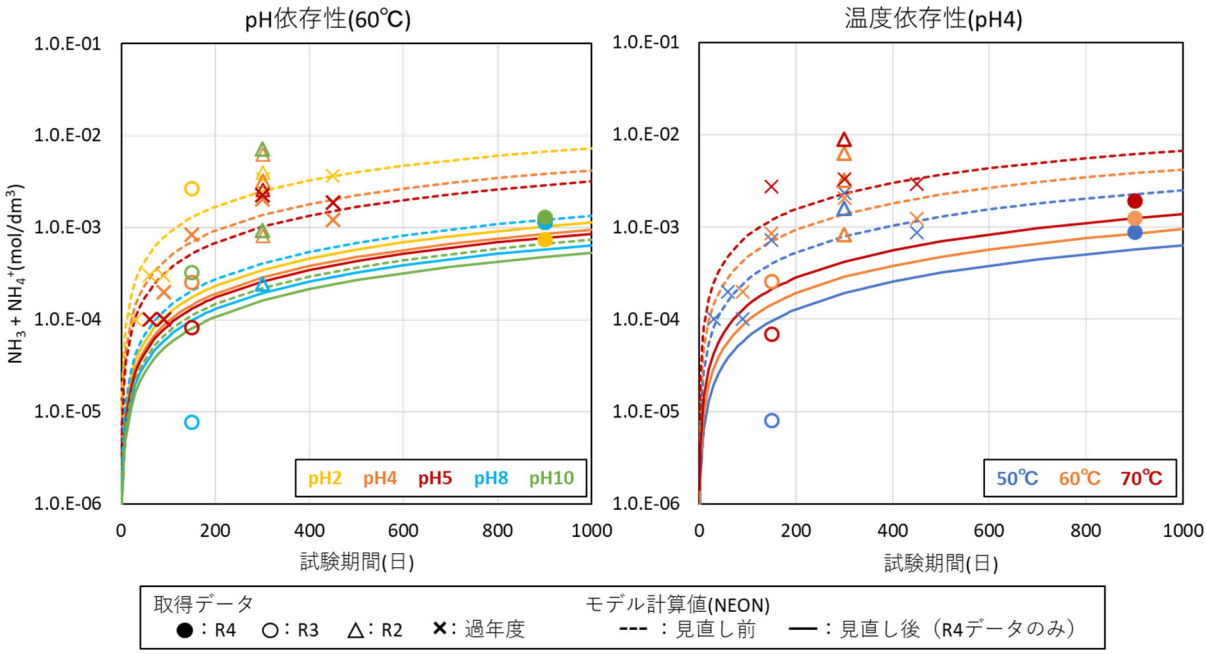


図 4.5-13　令和 4 年度の試験結果をもとにパラメータを見直した速度式の計算結果と試験結果及び従来モデルの解析結果との比較

(6) 地層処分施設周辺を対象とした硝酸塩の化学的変遷挙動に関する解析例

NEON を用いた TRU 廃棄物地層処分施設周辺を対象とした解析は、平成 24 年度の「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」（日本原子力研究開発機構, 2013a）にて実施されている。この解析体系をもとに、平成 31 年度には NEON で取り扱う各反応のパラメータに関する感度解析を実施し、鉱物反応に関するパラメータの感度が高い事を報告した（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）。

一方で NUMO の包括的技術報告書（以下、「NUMO-SC」という）（原子力発電環境整備機構, 2021）では、異なる解析体系及び解析条件を用いて硝酸塩の反応輸送解析を行い、硝酸変遷物質の拡がりが短期間かつ限定的であると報告している。本事業で行ってきた解析とは解析コードや解析条件、解析体系が大きく異なるため、これらを直接比較することは難しい。そこで、本事業の解析で扱ってきた解析体系に、包括的技術報告書の解析条件を適用した解析を実施し、解析条件の違いによる硝酸塩変遷物質の拡がりについて比較を行った。

1) 解析体系

反応輸送解析には、米国地質調査所が開発・公開している PHAST コード（Parkhurst et al., 2010）を用いた。硝酸イオンの化学的変遷挙動を取り扱うため、NEON の反応速度式群を化学反応に関するインプットファイルに記載して計算を行った。なお、NEON の鉱物反応に係るパラメータに関しては、今年度検討した速度式と従来の速度式で計算結果に大きな差異がないことから、従来の速度式を使用した。

解析体系及び境界条件は、平成 31 年度の感度解析に用いた体系を設定した（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）（図 4.5-14）。

2) 解析条件

初期条件として与える構成要素及び間隙水組成は、平成 31 年度と同様の設定を用いた。処分施設領域では人工バリアの構成要素である炭素鋼及び OPC モルタル硬化体を想定し、間隙水として硝酸ナトリウム溶液が飽和相当の濃度（7.1 mol/dm^3）で存在する設定とした。また周辺岩盤は花崗岩系を想定して 10 wt%のカルセドニと 1 wt%の黄鉄鉱を設定し、間隙水として降水系高 pH 地下水（Yui et al., 1999）を設定した。

解析に用いた物質輸送パラメータを表 4.5-9 に示す。解析条件として、第 2 次 TRU レポートをもとに平成 31 年度の検討で使用したパラメータと、NUMO-SC にて深成岩類を対象として行われた解析のパラメータを設定した。なお、NUMO-SC で行われた解析と本解析では構成要素及び間隙水組成などが異なるが、今回は物質輸送パラメータによる硝酸塩変遷物質の拡がりへの影響調査を目的としているため、これらによる影響は考慮していない。

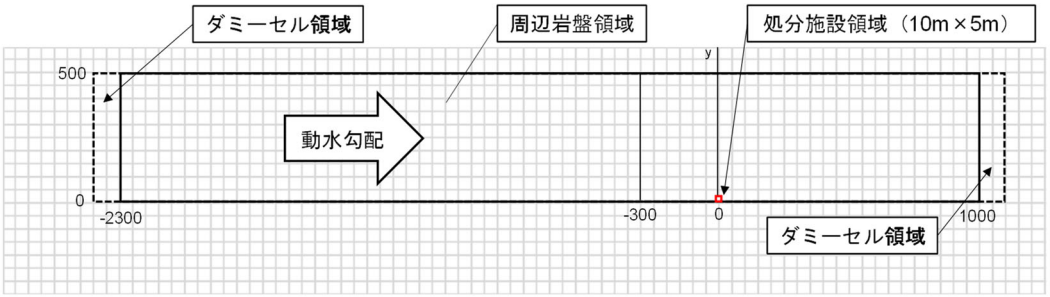


図 4.5-14　解析体系

表 4.5-9　解析の用いた物質移行に係るパラメータ

解析条件	①H31年度		②NUMO-SCの条件	
構成要素	(母岩;花崗岩)	(廃棄体)	(母岩; 深成岩類)	(廃棄体)
拡散係数(m^2/s)	3×10^{-12}	(8×10^{-10})	8×10^{-13}	(7×10^{-10})
透水係数(m/s)	2×10^{-10}	4×10^{-6}	2.7×10^{-8}	1×10^{-5}
空隙率	0.02	0.21	0.004	0.2
分散長(m; 水平方向)	340	1	30	0.25
動水勾配	0.01		0.05	
計算期間(yr)	200,000		1,000	

3) 解析結果

NO_3^-及びNH_4^+の濃度分布の時間変化を図 4.5-15 に示す。平成 31 年度のパラメータを用いた解析（ケース①）では、NO_3^-は廃棄体を中心としてほぼ対称に拡がっており、その拡がりは 1,000 年程度で最大になっている。また NH_4^+に関しても、廃棄体を中心に対称的に分布しており、その領域は計算時間が長いほど広くなる結果が得られた。一方で NUMO-SC の条件を用いた解析（ケース②）では、ケース①と比較して NO_3^-と NH_4^+は共に周辺岩盤への拡がりが速く、より短い時間で系内から消失する結果が得られた。また濃度分布に関しても、廃棄体よりも下流側への移流が卓越している様子が確認できる。ケース②はケース①と比較して、周辺岩盤の透水係数が大きいため、より短時間で広範囲にイオンの拡がりが生じたと考えられる。また、ケース②では動水勾配が大きく設定されているため、ケース①と比較して移流が優勢であり、下流側への拡がりが大きくなるような非対称な濃度プロファイルが得られたと推察される。

ケース①とケース②の量的な比較を行うために、第 2 次 TRU レポートで人工バリア性能へ有意な影響はないと判断している、廃棄体の上流 300 m における NO_3^-及び NH_4^+濃度の経時変化を図 4.5-16 に示す。ケース①と比較して、ケース②では両方のイオンがより短時間で上流 300 m 地点に到達しており、物質移行パラメータによる影響が確認される。また、最大濃度に着目すると、NO_3^-濃度はケース②の方が高い一方、NH_4^+濃度はケース①の方が高い結果が得られている。ケース②ではケース①と比較して溶質の移行速度が速いため、NEON により計算されている硝酸塩の化学的変遷に係る反応による寄与が小さく、NO_3^-の消費及び NH_4^+の発生が限定されたと推察される。

ケース①とケース②の解析結果の違いから、地質や水理条件による物質移動特性の違いにより、硝酸塩の化学変遷挙動が異なり、処分環境への主要な影響因子が変わることが示唆される。ケース①の様に拡散が優勢な場では、NO_3^-の化学的変遷が生じ、NH_4^+による影響が顕著になると推察される。一方でケース②の様に移流が優勢な場では、NO_3^-の化学変遷が生じず、NO_3^-による影響が顕著になると考えられる。

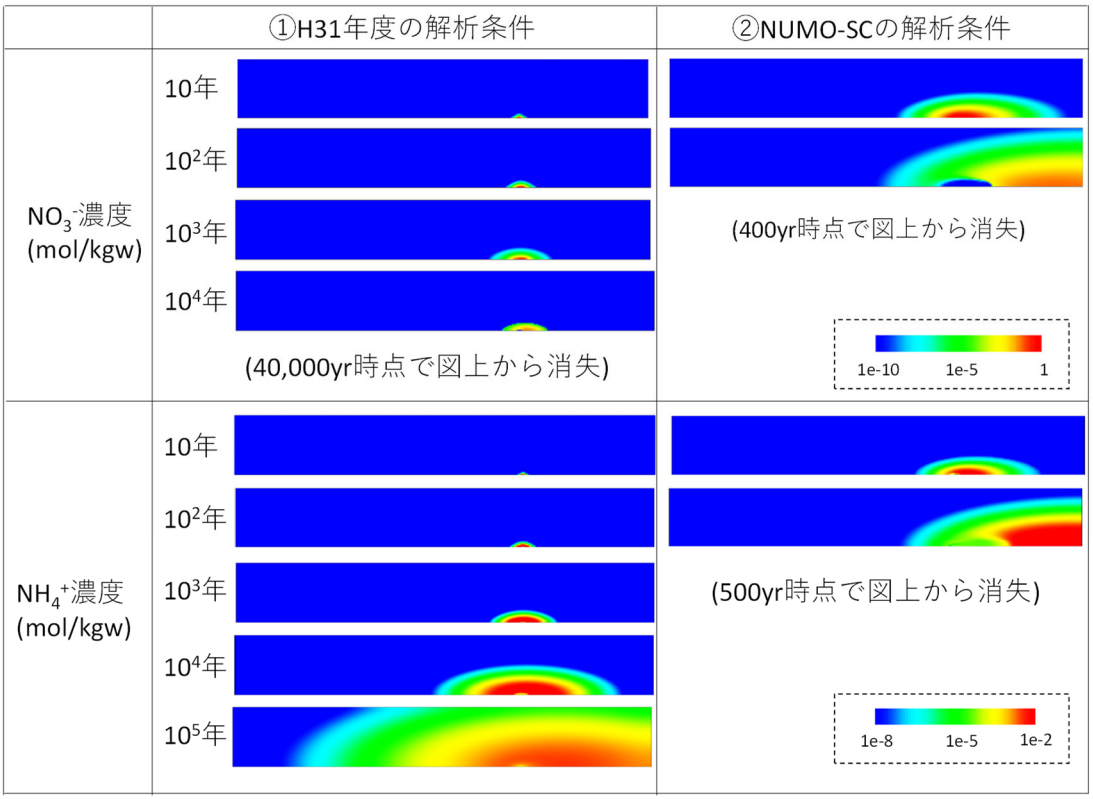


図 4.5-15　各解析結果における NO_3^-濃度及び NH_4^+濃度の分布の経時変化

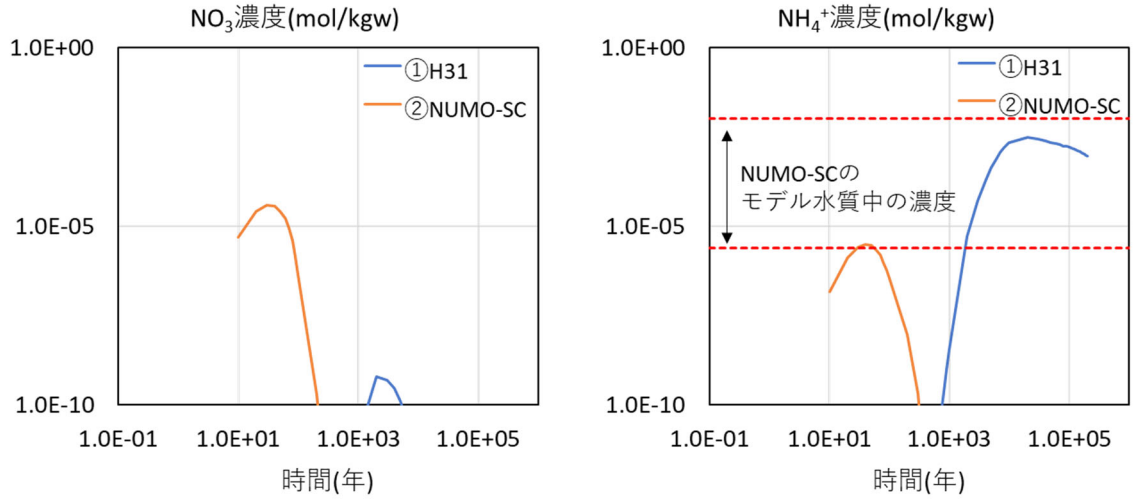


図 4.5-16　廃棄体上流 300 m における NO_3^-濃度及び NH_4^+濃度の経時変化

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 NH_4 型化した場合の長期特性に関して知見を整理し、NH_4 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（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, 2022）は、硝酸塩等がベントナイトに及ぼす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の NH_4 型化量を熱力学的に推定する簡易手法を作成し、NH_4^+濃度が高い埋立地浸出水などで発生量が高いことを報告した。硝酸塩等が核種移行データに及ぼす影響に関しては、先行事業の知見を整理した。また文献調査により、硝酸塩等による土壌に吸着していた核種の脱着・移行促進と、硝酸イオンの微生物還元による処分環境及び核種の酸化による影響について報告した。

令和 4 年度は、処分環境で硝酸塩等がベントナイトに及ぼす影響を推定するために、硝酸塩の化学的変遷挙動に関する解析の結果を用いて、スメクタイトの NH_4 型化量の推定を行った。また、硝酸塩等が核種移行に及ぼす影響に関しては、TRU 廃棄物に相当する廃棄物の地層処分を検討している諸外国の報告書等を対象に文献調査を行い、硝酸塩影響の取り扱いについて整理した。

(1) 処分環境におけるベントナイトの NH_4 型化に係る地球化学的検討

4.5.2(6)では地層処分施設周辺を対象とした硝酸塩の化学的変遷挙動に関する解析を実施し、硝酸イオン及びアンモニウムイオンの濃度分布について報告した。ここでは、地下水中のアンモニウムイオン濃度の上昇により、高レベル放射性廃棄物処分の緩衝材であるベントナイト中のスメクタイトがどの程度 NH_4 型に変質するかについて検討を行った。NH_4^+は、pH が 9.3 を下回ると支配的になるため、pH9.3 を超えるアルカリ性条件では、スメクタイトの NH_4 型化は生じにくいものと想定される。

1) 計算手法

令和 3 年度に検討した NH_4 型スメクタイト発生量の簡易推定法を用いて、高レベル放射性廃棄物の処分坑道の設置が想定される、4.5.2(6)で得られた硝酸塩を含有する TRU 廃棄物処分施設中から地下水の流向に対して上流 300 m 地点における間隙水中の主要陽イオン濃度をもとに、NH_4 型スメクタイトの発生量を推定した。間隙水組成に関しては、NH_4^+以外の主要陽イオン（Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}）の等量濃度を合算して Na 濃度を算出し、溶液組成として pH、Na 濃度及び NH_4^+濃度のみを計算に用いた。

スメクタイトの NH_4 型化に関しては、スメクタイトがイオン交換により溶液とスメクタイトが平衡になる反応のみを考慮し、PHREEQC（Parkhust and Appelo, 2013）を用いて地球化学計算を行った。熱力学データベースには、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。また、スメクタイトの NH_4^+に対するイオン交換定数 $\log K_{NH4/Na}$ は、令和 3 年度の検討から、0.6 に設定した。

2) 結果

廃棄体の上流 300 m 地点における NH_4 型スメクタイトの割合を図 4.5-17 に示す。平成 31 年度の解析条件で得られた溶液組成を用いた計算では、スメクタイトは数千年後に最大 40%程度まで NH_4 型化し、その後長期にわたって 30%程度を維持する結果が得られた。また、NUMO-SC の解析条件で得られた溶液組成を用いた計算では、スメクタイトの NH_4 型化量は数十年後に最大でも 0.3%未満であり、ほとんど進展しない結果となった。今回の検討では Na と NH_4^+以外の

陽イオンは考慮していないため、実際の陽イオン組成を考慮した場合には、スメクタイトの陽イオン選択性により NH_4 型化量は今回の結果よりも小さくなると考えられる。

スメクタイトの NH_4 型化が緩衝材性能に及ぼす影響に関して、Gautier et al.(2010)は透水係数が元のイオン型(等量比で Ca：Na：K = 0.26：0.34：0.03)よりも 5 倍程度高いことを報告しているが、セメント影響などで検討されてきた Ca 型化と比較してその影響は小さい。また膨潤性に関しては、層間陽イオンの半径が同程度の K 型モンモリロナイトよりも低い相対湿度で膨潤することから（Kawakita et al., 2023）、従来検討されてきた K 型よりも高い膨潤性を有すると考えることができる。これらの情報から、スメクタイトの NH_4 型化がベントナイトの緩衝材性能に及ぼす影響は、他の陽イオン型化と比較して限定的であり、仮に発生したとしても緩衝材性能に著しい影響を与えないと推察される。

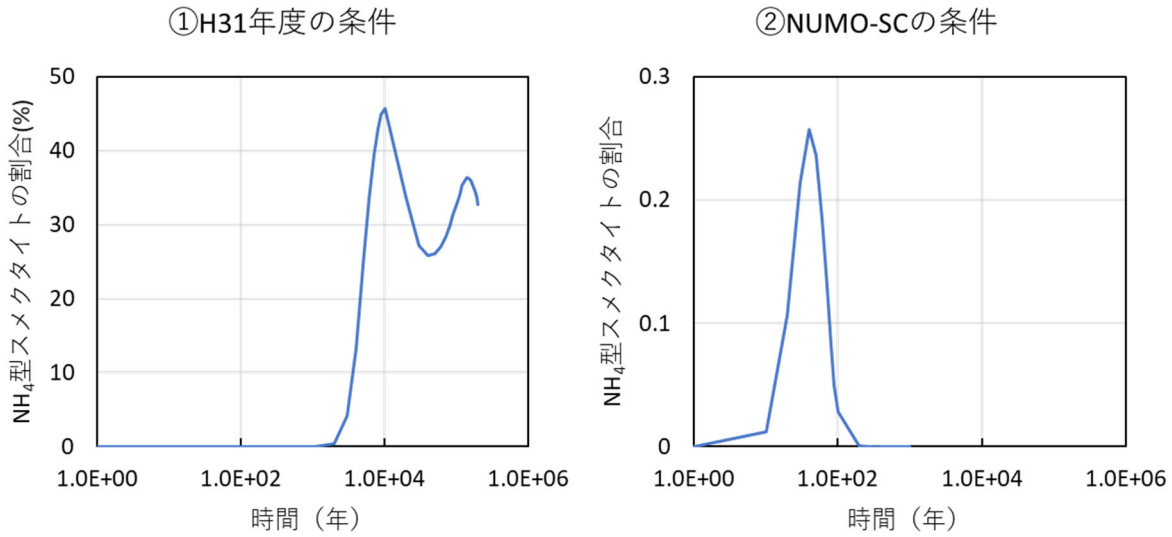


図 4.5-17　各解析条件を用いた、廃棄体の上流 300 m におけるスメクタイトの NH_4 型化割合

(2) 硝酸塩等の核種移行データに及ぼす影響に係る諸外国での取り扱いに関する文献調査

硝酸塩等が核種移行に及ぼす影響に関して、使用済み核燃料の再処理により発生する廃棄物の地層処分を検討しているベルギー及びフランスの検討例について文献調査を行った。また、日本で第 2 次 TRU レポート以降に行われてきた検討項目と比較し、その取扱いについて整理を行った。

1) ベルギーにおける検討例

対象となる論文として、SCK-CEN の外部報告書のうち"The long term behavior of Eurobitum bituminized radioactive waste in geological disposal conditions"（Valcke et al., 2022）を対象に調査を行った。

この報告書はビチューメン化した廃棄体の処分に関して行われてきた研究開発成果をまとめたものであり、放出された硝酸ナトリウムが処分環境に及ぼす影響因子について多様な観点から検討および整理が行われている。主な影響因子としては、①イオン強度の増加、②粘土のイオン交換、③硝酸塩の還元反応、④硝酸塩による核種移行への影響、の四つが検討されており、そのほかの項目として、硝酸イオンの放射線分解やセメントに関連した事象、金属容器や微生物による硝酸イオンの還元があげられている。

核種移行に直接関連する現象として、①では活量係数の低下による核種溶解度の増加に言及している。②では、陽イオン交換性の核種に関して、高 Na 濃度による核種の収着競合と、粘土層間が Na イオン優勢となる事で核種が収着しやすくなる事を検討しており、これら 2 つの影響により核種の収着が低減されるとしている。③に関しては、鉱物反応による硝酸イオンの還元反応は非常に活性が低く、処分環境に及ぼす影響も比較的小さいと考えられている（Hendrix et al., 2022）。④では、硝酸イオンの還元により核種の還元が妨害される可能性や、硝酸イオン及び亜硝酸イオンによる核種の酸化、硝酸イオン、亜硝酸イオン及びアンモニアによる核種との錯形成について検討しており、その影響は限定的であるとしている。

これらの検討のもと、硝酸塩を含むビチューメン廃棄体の地層処分に関して重大な欠陥はないと結論付けている。一方で、硝酸塩プルームによる緩衝材の膨潤性に対する影響や、硝酸塩の拡がりに関する知見の定量性に不確実性があるとしている。

2) フランスにおける検討例

硝酸塩等による影響を検討している文献として、"Dossier 2005 Argile - Tome – Phenomenological evolution of a geological repository"（Andra, 2005）を対象に調査を行った。

硝酸ナトリウムを含む廃液はビチューメン化され、B2 廃棄体として地層処分する事が検討されている。処分場の再冠水後、廃棄体が溶出することで生じる核種移行への影響要因として、この報告書では硝酸ナトリウムによる局所的な酸化的環境の形成と、ビチューメンの変質で生じた有機物を検討している。前者に関しては、廃棄体から放出された硝酸ナトリウムが処分環境中で急激に還元されることで、局所的に酸化的な場が生じ、核種の酸化還元に作用する可能性を示唆している。しかしながら、構造物に含まれる黄鉄鉱や炭素鋼により酸化還元条件は還元的状態が維持されるため、このような事象は生じないと考察している。また、ビチューメンの変質で生じた有機物に関しては、主要な生成物であるカルボキシル酸を対象に検討を行い、核種移行の遅延効果に顕著な影響は及ぼさないとしている。

報告書内に明示的な文章はないが、これらの検討結果から、硝酸塩等による顕著な影響は想定されていないと思われる。

3) 日本における検討

日本では、硝酸ナトリウムを含む再処理廃液はセメント固化し、TRU 廃棄物のグループ 3 に分類される廃棄物として地層処分することが検討されている。硝酸塩が処分体系及び核種移行に及ぼす影響に関しては、第 2 次 TRU レポート以降研究開発が行われてきている。

第 2 次 TRU レポートでは、硝酸塩が処分体系に及ぼす影響に関して、金属腐食による硝酸イオンの還元反応やセメント系材料・ベントナイト系材料への影響は限定的であると報告している。核種移行については核種の酸化還元や錯形成、バリア材への収着性に関する検討の必要性を示している。また硝酸塩プルームの移行解析により、廃棄体の上流 300 m では硝酸塩濃度は 1×10^{-4} mol / dm^3 以下であり、硝酸塩が核種の分配係数に及ぼす影響は小さいと報告している。

「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）では、硝酸塩等が核種の酸化状態や錯形成に与える影響に関して実験的な検討が行われ、一部核種でその影響が確認されるとともに、その要因について熱力学計算による解釈を行っている。また処分体系への影響については、硝酸イオン化学変遷評価モデル（NEON）に微生物反応及び鉱物反応が追加された。

「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」（日本原子力研究開発機構, 2014；2015；2016；2017；2018a；2018b）では硝酸プルームが処分体系に及ぼす影響に関して、NEON の鉱物反応の信頼性向上を目的とした試験が行われた。また、ベントナイトのアンモニウム型化による透水性・膨潤性に関して実験と計算科学を用いた検討を行い、緩衝材性能に及ぼす影響は他の陽イオン型化と比較して小さいことを報告している。

NUMO-SC では、硝酸塩の母岩への広がりについて物質輸送解析および反応輸送解析を行い、硝酸イオンや生成物である亜硝酸イオンおよびアンモニウムイオン濃度は 500 年から 1000 年程度で影響が無視できるほど小さくなることを報告している。

本事業では、硝酸プルームが処分体系に及ぼす影響に関して、NEON の信頼性向上に係る試験を行うとともに、ベントナイトのアンモニウム型化及び非膨潤化に関して検討を行ってきた。また、令和 3 年度には硝酸変遷物質等が核種移行に及ぼす影響について知見の拡充を目的とした文献調査を行い、硝酸塩が核種の溶解度や収着性に及ぼす影響に関する事例は見つからなかったが、関連する事象として硝酸イオンによる処分環境の酸化や硝酸プルームによる核種移行の促進について報告した。

4) 各国の検討内容に関する比較

フランス、ベルギー及び日本で検討されてきた内容に関して、表 4.5-10 にまとめた。フランス及びベルギーの報告書では、硝酸塩が地層処分に及ぼす影響は小さいと整理されている。

核種への影響に関しては、日本とベルギーで検討が行われてきているが、ベルギーの報告書では先行事業の成果（Mihara et al., 2010）を引用しており、それ以降に新たな知見の取得や拡充は行われていないようである。従来想定されてきた硝酸塩が核種に及ぼす影響に関しては、顕著な影響がないと判断できる可能性がある。

処分体系における硝酸イオンの還元反応に関しては、ベルギー及び日本で鉱物反応による寄与が検討されている。ベルギーの検討ではこの反応の活性は低く、処分場への影響は小さいと結論付けているが、今後の研究開発に向けて定量性を向上する必要があるとしている。本事業で行ってきた検討に関しても、今後の研究開発に向け、この反応自体が処分環境でどの程度重要になり、どういった要素が重要になるか、改めて検討する必要があるかもしれない。

表 4.5-10　日本及び諸外国の硝酸イオン影響に関する検討項目

主な影響要因	影響	フランス	ベルギー	日本
イオン強度の増加	ベントナイトの透水性の変化		○	○
	核種の溶解度の変化		○	
	有機コロイドの凝集		○	
	局所的な間隙水圧の上昇		○	
粘土の変質	鉱物学的変化			○
	Na型化に伴う核種の収着への影響		○	
	Na型化による力学特性の変化		○	
	NH_4型化による膨潤・力学特性の変化			○
硝酸イオンの還元	金属容器による還元反応			○
	微生物還元/ガス生成・酸化的環境の形成	○	○	○
	鉱物反応による還元/酸化環境の形成	○	○	○
	溶存酸素・Fe含有鉱物共存下での還元反応		○	
硝酸等による核種への影響	核種の酸化		○	○
	酸化的核種の還元反応の妨害		○	
	錯形成(NO_3, NO_2, NH_3)	○	○	○
その他	放射線によるNO_3の分解		○	
	セメントの透水性・強度への影響			○
	セメントへの収着			○

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

試験期間 900 日のアンプル試験を行い、過年度の試験結果と比較して反応性が乏しいものの、一部の試料を除いて、同様の反応が生じていることが確認された。また、令和 4 年度に新たに追加した分析項目により、酢酸が炭酸イオンに変遷している事を確認し、随伴鉱物の溶解や二次鉱物の生成に関して新たな知見を得た。

令和 3 年度に分析を行った試験体では、過年度のデータと異なる傾向が確認されていたため、試験後の固相から 2 μm 以下の粒子を抽出し、XRD 分析を行った。構成鉱物として、令和 2 年度の試料ではほぼ黄鉄鉱のみが確認された一方、令和 3 年度の試料では鉄硫酸塩鉱物の生成が確認され、令和 3 年度の試料では、異なる反応が生じていた可能性が示唆された。

先行事業のデータと本事業で取得したデータを用いて、NEON の鉱物反応速度式パラメータの見直しを行った。先行事業と本事業の平成 31 年度 – 令和 2 年度に取得したデータを用いた検討で得られた反応速度式を使用した解析結果は、従来の解析結果と著しく乖離しないものであった。また、令和 4 年度に取得したデータを用いた検討では、反応速度に対する比表面積の影響が顕著であり、反応比表面積に関する取扱いが必要であることが示唆された。また硝酸塩の化学的変遷挙動に関する解析では、物質移行パラメータの違いにより濃度分布と硝酸塩の化学的変遷挙動が異なる結果が確認され、処分環境への主要な影響因子が地質や水理条件により変化する可能性が示唆された。

今後の課題として、黄鉄鉱と硝酸イオンとの反応に関する反応機構の理解の深化があげられる。本検討で想定されている化学反応は、比較的高温かつ短期の試験の反応生成物をもとに定式化されたものである。一方で、本事業で行った試験では、特にアルカリ側の試験条件などで、想定している化学反応式とは異なる結果が確認されている。試験方法の工夫や分析項目の追加により、これらの現象理解を深めることで、様々な条件に適用可能なモデルの構築が可能になる。また、試験に当たっては、固相試料の試験前の情報や前処理法なども改めて検討する必要がある。構築したモデルに関しては、実験データを再現するのみでなく、処分場での反応を説明づけられるような条件設定（例えば反応比表面積など）に関しても検討が必要になると考えられる。

(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

硝酸塩の化学的変遷挙動に関する解析の結果を用いて、スメクタイトの NH_4 型化量の推定を行い、従来検討していた拡散が優位な条件では一定量 NH_4 型化するものの、移流が優勢な条件ではほぼ NH_4 型化が生じない結果を得た。

また、硝酸塩等が核種移行に及ぼす影響に関する諸外国の取り扱いについては、フランスとベルギーを対象に文献調査を行い、その影響は小さく、顕著な影響はないと整理していた。硝酸イオン等が核種に及ぼす影響に関しては、先行事業以降にデータの拡充などは行われていなかった。

今後の課題として、硝酸塩の化学変遷挙動が処分体系及び核種移行に及ぼす影響の包括的な評価があげられる。諸外国や過年度事業の検討により、硝酸塩影響を評価するための知見が蓄積されてきているが、これらは想定事象を個別に評価したものであり、複合的な事象や各事象の影響度に関する議論は行われていない。環境条件に依存する部分も含めて、硝酸塩影響の中でどの事象の影響度が大きいのか相対的な評価を行うことにより、研究開発の優先度を決めることができると考えられる。また、これまでに得られている知見が少ない、NH_4 型スメクタイトが緩衝材性能に及ぼす影響や硝酸塩等が核種移行に及ぼす影響については、その影響度の検討や不確実性の低減のためにも、今後データを拡充していく必要がある。

参考文献

Andra, Dossier 2005 Argile – Tome – Phenomenological evolution od a geological repository, 2005.

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.

Gautier, M., Muller, F., Le Forestier, L., Benry, J.M., Guegan, R., NH_4-smectite: Characterization, hydration properties and hydro mechanical behavior, Applied Clay Science, 49, pp.247 – 254, 2010.

原子力発電環境整備機構, 包括的技術報告書：我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 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.

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 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, 2022.

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.

Hendrix, K., Beleyen, N., Mennecart, T., Eloy, P., Gaigneaux, E., Valcke, E., Pytite oxidation by nitrate and nitrite in sodium bicarbonate solution under anoxic and abiotic conditions, Applied Geochemistry, 137, 105203, pp. 1 – 16, 2022.

Kawakita, R., Saito, A., Sakuma, H., Anraku, S., Kikuchi, R., Otake, T., Sato, T., Difference in expansion and dehydration behaviors between NH_4- and K- montmorillonite, Applied Clay Science, 231, 106722, pp.1 – 7, 2023.

Mihara, M., Nakazawa, T., Yamada, N., and Kamei, G., Effects of nitrate on nuclide solubility for co-location disposal of TRU waste and HLW, Proceedings of the 13th international conference on environmental remediation and radioactive waste management, October 3-7, 2010.

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.
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.
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.
Valcke, E., Beleyen, N., Marien, A., ER-0837 The long-term behavior of Eutrobitum bituminized radiozctive waste in geological disposal conditions, 2022.
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 研究課題に対する専門家からの助言・意見等の反映

平成 30 年度から令和 4 年度の本事業（以下、本事業という）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、令和 4 年度は 3 回実施した。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 AppendixⅥを参照いただきたい。

5.2 個別課題の令和 4 年度までの成果

本事業は、令和 4 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）」に基づき実施した研究開発について、TRU 事業にどう貢献できるかという目標に対して、最終的な目標の達成に向けたステップを示した上で、各研究課題の 5 か年の成果をまとめた。

5.2.1 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

操業中の安全性と閉鎖後 300 年程度までの放射性物質の閉じ込め性能が期待できるパッケージ B を対象に、製作性や構造健全性に関する技術的な課題について検討項目を設定し実証的な試験を実施することで、TRU 廃棄物の地層処分の実施にあたり求められる設計要件の向上に反映できる製作技術として提示するという目標に対して、以下のステップで検討を進めた。

- 応力腐食割れの原因となる残留応力の低減や遠隔蓋接合技術の開発およびパッケージ内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の開発
- 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想定される処分環境における耐食性の評価に必要な容器溶接部の腐食データの取得
- 操業期間中の異常事象を対象とした廃棄体パッケージの堅牢性の評価に必要な情報の整理
- 上記で検討した内容を踏まえ、実規模廃棄体パッケージを製作することによるそれらの技術の実証的な確認

5 か年の検討の成果として、実規模廃棄体パッケージの製作性を実証的に確認し、角型形状の容器の製作技術として確立させ、今後の製作性の向上に向けた留意点等をまとめた。

内部充填材の製作に関する施工管理方法および品質管理方法を具体化した。また、廃棄体パッケージの設計と連携して内部充填材から発生する水素ガス量の見積もり方法を構築し、現時点での処分条件を踏まえ、実規模廃棄体パッケージの 500 年後までの水素ガス発生による内圧変化を評価した。

腐食試験により溶接断面の腐食挙動や実規模廃棄体パッケージの製作で適用する鋼材および溶接方法での腐食挙動のデータを取得し、今後の設計や製作技術に反映できる留意点を提示した。

(2) 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

被ばく線量への影響の大きい長半減期で、収着性が低く、遅延効果が得にくい陰イオン核種について、影響を低減するために廃棄体からの放出律速となるようなヨウ素固定化技術の開発及び人工バリアの核種移行遅延効果が見込める陰イオン吸着材の選定により、候補地の水理環境（透水性、動水勾配）が好ましくない場合でも最大線量を増大させない（水理環境が好ましい場合には、最大線量を低減させる）、という目標に対して、ヨウ素固定化技術では、テストピースレベルの固化体製造や製造プロセスでの二次廃棄物量低減やヨウ素固定化率向上の検討を踏まえ、技術的な課題が解消された二つの固定化技術（HIP 固化技術および BPI ガラス固化技術）を対象に、固化体性能の確認とモデル化を、以下のステップで検討を進めた。

（ヨウ素固定化技術）

- 浸漬試験による短期的なヨウ素放出挙動の確認
- 処分場の地下水条件を想定した長期浸漬試験に基づく固化体性能の推定
- 各固化体からのヨウ素の長期的な放出挙動の説明が可能なモデルの構築

一方、陰イオン吸着材については以下のステップで検討を進めた。

（陰イオン吸着材）

- 無機系の陰イオン交換材料に関する文献調査及び近年、工業的に生産・販売されている陰イオン吸着材の適用範囲等の調査
- 既存の処分概念における利用場所の特定等、現実的な利用方法によって想定される環境や無機鉱物への収着性と環境（pH、Eh 等）の関係の整理
- 選定した吸着材の pH をパラメータとした単純系での吸着試験
- セメント平衡水およびベントナイト平衡水での吸着試験

5 か年の検討の成果として、ヨウ素固定化技術のうち HIP 固化技術については、ヨウ素 129 の放出挙動モデルとして pH および Ca 等、アルミナの溶解に係る現象・成分を反映したヨウ素放出挙動を表現できる理論式を提案した。一方、BPI ガラス固化技術については、ガラス構造に基づいて結合パラメータを仮定（フィッティング）することで放出挙動を再現するとともに、解離しやすい構造を推定可能とし、溶解現象の継続性を示す見通しを得た。

陰イオン吸着材については、長半減期かつ収着性が乏しいヨウ素、セレン及びモリブデンを対象に、陰イオン吸着材としての研究例、陰イオン核種の移行遅延または沈殿、鉱物化等による固定化などについての調査、情報収集結果から、利用可能性のある候補材料を選定し、吸着試験を実施し、セメントや緩衝材の影響下でも有効な吸着材を選定し、地層処分での適用範囲の推定や利用方法を示した。

5.2.2 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

処分施設閉鎖前において火災が発生した場合、アスファルト固化体の火災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できるようにする、という目標に対して、以下のステップで検討を進めた。

- アスファルト固化体に関する特性評価試験として、模擬アスファルト固化体を用いて、火災の延焼を考慮した条件における熱量測定による、アスファルト固化体の発熱速度モデルの開発

・　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べるため、放射線を照射した模擬アスファルト固化体の熱特性データを取得
・　開発した発熱速度モデルでは、経験的な方法が用いられていることから、硝酸塩と有機物との反応機構に関する調査によるモデルの妥当性の確認

5 か年の検討の成果として、地層処分施設の閉鎖前の安全性を評価するために、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のアスファルト固化体の発熱速度モデルを整備した。また、放射線を照射した模擬アスファルト固化体に対する熱特性データの取得や硝酸塩と有機物との反応機構に関する調査を行い、整備したアスファルト固化体の発熱速度モデルの妥当性を評価した。

5.2.3 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

再処理の後、燃料集合体の残材（ハル・エンドピース）の核種インベントリ、核種溶出率等について、実廃棄物のデータに基づき評価し、既存の核種溶出モデルの妥当性を検討するとともにより現実的な核種溶出モデルを構築し、安全評価における被ばく線量評価の過度な保守性を低減する、という目標に対して、以下のステップで検討を進めた。

・　燃焼履歴や代表性の観点から、分析評価対象となる照射済みエンドピース（BWR 下部タイプレート）を選定
・　詳細な燃焼条件、タイプレートの幾何形状、不純物組成の分析データ等を取得し、詳細な放射化計算条件を整備
・　モンテカルロ法を用いた詳細な放射化計算の手法を構築・評価し、安全評価等で用いられる簡易手法（ORIGEN）と比較
・　下部タイプレートの各部分を採取し、重要核種の分析データを取得。また、イメージングプレート法により核種分布データを取得し、放射化計算との比較検討
・　加速器質量分析法（AMS）を適用させることで、これまで分析が困難であった Cl-36 の定量を可能とするとともに、極低濃度である C-14 溶出データを取得
・　溶出モデル（溶出率）に与える現実的な腐食速度、核種インベントリ、下部タイプレートの表面積（3D 構造、核種分布含む）の効果を確認し、それらに基づく溶出モデルを構築。
・　下部タイプレートの溶出試験を開始。短期（１８ヵ月）の溶出データを取得し、溶出モデルと比較
・　溶出モデルを用いて核種移行（安全評価）への影響・効果を評価

5 か年の検討の成果として、エンドピースの核種溶出を評価するために、実廃棄物のデータを取得し、核種インベントリや分布評価の基礎情報（分析・解析）を整備した。また、溶出モデルの検討・高度化により、従来の溶出モデルの保守性、高度化した溶出モデルの適用性や不確実性を定量的に評価した。

(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

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 TRU 廃棄物処分のニアフィールドの状態変遷について、普通ポルトランドセメントを用いた場合に処分場環境が高アルカリ環境になることを抑制するために開発された先進的セメント系材料（HFSC）を用いた際のセメントー緩衝材の相互作用について、変質挙動の将来予測ができるようにする、という目標に対して、以下のステップで検討を進めた。

・　NaCl 以外の液組成を変えた HFSC の浸漬試験

- HFSC／緩衝材の接触試験については、長期の試験を実施し、接触界面近傍での生成する二次鉱物等の分析
- 二次鉱物等の熱力学データの整備
- 二次鉱物の生成現象を現象解析モデルに反映

5 か年の検討の成果として、HFSC と地下水の反応については、 NaCl 以外の液組成として、$MgCl_2$、Na_2SO_4 及び Na_2CO_3 溶液と HFSC 水和物との反応データが蓄積されるとともに、得られたデータを活用し、HFSC と地下水との反応を評価するモデルの信頼性向上が図られた。

HFSC-緩衝材との相互作用については、相互作用により生成した二次鉱物の種類など、セメント及び緩衝材の変質状態を把握するとともに、得られた結果に対して、反応-物質輸送連成モデルによる解析を行い、モデルの信頼向上が図られた。

ナチュラルアナログでは、TRU 廃棄物処分施設における Fe, Mg に富む環境での HFSC 相当のアルカリによる緩衝材の変質挙動について、ナチュラルアナログで明らかになったスメクタイト系の二次鉱物の生成に係るメカニズムを、変質を予測するための現象解析モデルに反映する、という目標に対して、以下のステップで検討を進めた。

- パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログサイトの試料分析に基づく二次鉱物の組成や産状等アルカリ変質プロセスに係る現象の理解
- 類似事例の先行研究や地球化学計算による検討結果も併せて、アルカリ変質によりスメクタイト化に進む環境要因の特定
- TRU 処分場のベントナイトのアルカリ環境下での長期挙動のナチュラルアナログ情報としてのとりまとめ

5 か年の検討の成果として、HFSC と同等の pH11 程度で高 Ca 濃度のアルカリ環境で空隙に Fe に富む FMSH を形成しそれが Fe に富むスメクタイトに結晶成長すること、環境条件としては、Fe イオンが必須であり、HFSC と同等の pH11 程度で高 Ca 濃度のアルカリ環境であること、反応時間として 2400 年程度ではまだ結晶化途上の FMSH であるが、4000 年程度でスメクタイトに近い状態まで結晶成長することを、フィリピン国パラワン島 Narra 地区で採取した試料の産状観察及び鉱物・化学分析や地球化学計算から明らかにすることができた。現在の TRU 廃棄物の処分概念では構造材や充填材として多量のセメント系材料の使用に加え、海水の影響を受けた地下水には比較的高濃度の Mg イオンが含まれていること、また、炭素鋼などの鉄系材料を還元環境で使用しているため、間隙水への相当量の Fe^{2+}の含有も予想されるため、ベントナイトのアルカリ変質帯が数 mm 程度に制限されていたルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログと合わせて、このような環境でのベントナイト緩衝材の長期健全性（変質はするが微小量）を示すナチュラルアナログといえる。一方、現象解析モデルへの反映という意味では、スメクタイト化の変質プロセスを予測できるようにするために、二次鉱物の前駆体とみられる F-S-H やケイ酸塩鉱物（とりわけ Fe を含む固溶体）の熱力学データの整備が今後必要である。

(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

処分場における、ガスの蓄圧・移行に伴う人工バリアの力学安定性の低下や汚染水の押出しによる核種移行の加速等の影響を評価するために、ガス移行挙動が処分場の性能に及ぼす影響を評価可能な力学連成ガス移行解析手法を構築する。さらに、構築した力学連成ガス移行解析手法と連携させた核種移行評価により、発生ガスによる核種移行挙動への影響の大きさを判断できるようにするという目標に対して、以下のステップで検討を進めた。

- 最新の処分施設、廃棄体条件等の知見（パッケージの開口時期等の発生イベント、廃棄体グループ等）を考慮し、より現実的なガス発生量の定量評価手法を構築

- 実処分施設の形状的特徴を有した 3 次元系の小規模モックアップ試験体によるガス移行試験を実施し、要素試験により取得した二相流パラメータの適用性の確認および、緩衝材の応力状態による移行特性への影響や 3 次元系におけるガスの蓄圧・移行挙動を再現可能な気／液相移動－力学連成解析モデルの整備
- モックアップ再破過試験による緩衝材の自己修復性の確認
- より現実的な条件で評価したガス発生量をインプットとし、高度化したガス移行解析モデルによる押し出し排水量評価を核種移行解析に反映し、より現実的なガス影響シナリオにおけるガス影響評価

5 か年の検討の成果として、モックアップガス移行試験より、破過の発生方向や排水量には方向による偏りが観測され、これは実処分施設においても想定され、要素試験との体積拘束状態の差異や 3 次元効果によるものが確認できた。また、破過圧は要素試験時よりも小さくなることを確認し、このことから要素試験での結果は実処分施設でのものよりも破過圧を高く見積もることとなることが判明した。また、モックアップ再破過試験の結果からは、破過の発生方向は同一であったが、同じ破過圧により破過したことから一度破過したことが致命的な欠陥とはならず、一度再飽過程を経ての理想的な条件下においてであるが、緩衝材による自己修復性が発揮されたことを確認した。モックアップ試験の再現解析においては、試験結果に基づき新たに二相流パラメータを再同定し、試験体の解体調査結果を参考にした初期間隙率を付与することにより再現性を向上させることができ、気／液相移動－力学連成解析モデルを高度化した。また、モックアップ試験より観測されたガス移行挙動の異方性を評価するためには、試験体の不均質性や締固め等の施工方向が反映できる気／液相移動－力学連成解析モデルが必要なことを明らかにした。現実的なガス発生量をインプットとし、高度化したガス移行解析モデルによる押し出し排水量評価を反映した核種移行解析により、現実的なガス影響シナリオにおけるガス影響の大きさを評価した。

(4) 有機物の影響評価モデルの高度化

有機物は、放射性核種の溶解度の上昇や人工バリア材料への核種の収着を低減させるなど処分施設の放射性核種の閉じ込め性能を低減させる可能性があるため、廃棄物由来の有機物として、セルロースの分解生成物であるイソサッカリン酸（ISA）等の有機配位子が遷移元素の溶解度や収着に及ぼす影響に関するデータを取得し、有機配位子の影響を考慮した核種移行挙動評価のための基盤情報を整備し、アクチニド元素以外の金属元素等への影響を評価できるようにする、という目標に対して、以下のステップで検討を進めた。

- ISA 等の有機配位子がアクチノイド以外の元素（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、溶解度及び収着分配係数に対する有機物の影響を評価するためのデータ取得の優先順位の評価
- データ取得の優先順位に従い、ISA 等の有機配位子の共存条件でのパラジウム（Pd）及びスズ(Sn)の溶解度試験に続き、テクネチウム(Tc)の溶解度試験
- Pd 等の溶解度試験を継続し、さらに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
- 得られた試験結果を基に、ISA との錯生成挙動の評価を行い、熱力学データの信頼性の向上

5 か年の検討の成果として、ISA の Pd、Sn、Tc の溶解度への影響について、取得したデータをもとに、これらの金属元素と ISA の錯生成についての熱力学データを整理し、ISA 影響が評価可能となった。また、ISA の溶解度への影響がみられている Pd については、ISA の共存条件におけるセメント系材料に対する収着に関するデータ取得から、収着に及ぼす ISA 影響が評価可能

となった。

(5) 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

廃棄物中の硝酸塩は地下水と接触することにより硝酸イオンとなり、処分施設およびその周辺における化学環境へ影響を及ぼすことが想定されるため、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、核種移行評価に反映するための知見を整備し、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できるようにする、という目標に対して、以下のステップで検討を進めた。

- 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い、感度解析の結果に基づきモデルの信頼性向上に有効なデータとして、硝酸イオンと黄鉄鉱の反応に関するデータを選定し、浸漬試験を実施
- 硝酸イオンと黄鉄鉱の反応の浸漬試験を継続してデータを拡充し、硝酸イオンの変遷モデルのさらなる信頼性の向上
- 信頼性向上が図られたモデルを用いて、処分施設やその周辺における硝酸イオンとその変遷物質であるアンモニア／アンモニウムイオン等の長期的な広がりを評価することに加え、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や核種移行に及ぼす影響についても調査・整理し、処分の安全性の評価における硝酸塩影響の取扱いの提示

5 か年の検討の成果として、地下深部の岩盤中に存在する鉱物として、硝酸イオンを還元する能力を有する黄鉄鉱について、硝酸イオンの変遷速度に関するデータを取得し、これにより硝酸イオン化学的変遷モデルの信頼性の向上が図られた。また、硝酸イオンがアンモニウムイオンに変遷した場合におけるベントナイトの長期挙動への影響を調査・評価した結果、ベントナイトの変質が限定的であることを示した。さらに、硝酸イオンとその変遷物質であるアンモニアなどが核種移行データ（溶解度、収着分配係数）に及ぼす影響について調査し、硝酸イオンによる核種の酸化に伴う溶解度の上昇や、アンモニア錯体の形成に伴う収着分配係数の低下等を最新の知見に基づき整理し、処分の安全性の評価における硝酸塩影響の取り扱いについてまとめた。

5.3 本事業のとりまとめ

5.3.1 本事業の特徴

地層処分の基本概念は、多重バリアシステムにより地下深部に埋設した放射性廃棄物から将来の人類が受ける可能性のある放射線学的な影響を受け入れ可能な低いレベルに抑えることである。また、通常の工学施設とは異なる長期間、数万年以上にわたる安全性は直接実証することが不可能であるため、科学的な知見に基づく予測によって保証するという手段（安全評価）が取られる。そのため、地層処分の研究開発では地質環境の調査・評価、処分場の設計・工学技術及び安全評価の各分野で必要となる技術開発を実施することに、各分野での取り組み方や成果について連携を図り統合することが重要である。「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）」（以下、「全体計画」という）においても、『地層処分に適した地質環境の選定及びモデル化』、『処分場の設計と工学技術』、『閉鎖後長期の安全性の評価』という区分で基盤的な研究開発課題が整理されており、NUMO の包括的技術報告書においても、『閉鎖前の安全性の評価』が独立した分野として取り扱われているが、全体計画と同様の区分で整理されている。

TRU 廃棄物の地層処分については、高レベル放射性廃棄物の地層処分で開発した技術開発が利用可能であるため、高レベル放射性廃棄物と異なる TRU 廃棄物や処分場の特徴に特化した研究課題が設定されており、この全体計画において、本事業で取り組んでいる TRU 廃棄物に係る個別の研究課題は、『処分場の設計と工学技術』における［TRU 廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上］及び［閉鎖前安全性の評価技術の整備］に係る課題と、『閉鎖後長期の安全性の評価』における［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］に係る課題として整理されている。

1.2 本事業の概要で説明したように、本事業で検討する個別の研究課題は、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広範囲にわたるとともに、対象とする時間スケールも異なる。各個別課題がどの TRU 廃棄物に由来する問題なのか、廃棄物からニアフィールドまで処分場構成要素のどこで問題となるのか、どの時間スケールを対象としているのか、さらに課題間での連携も併せて図 5.3-1 に示す。

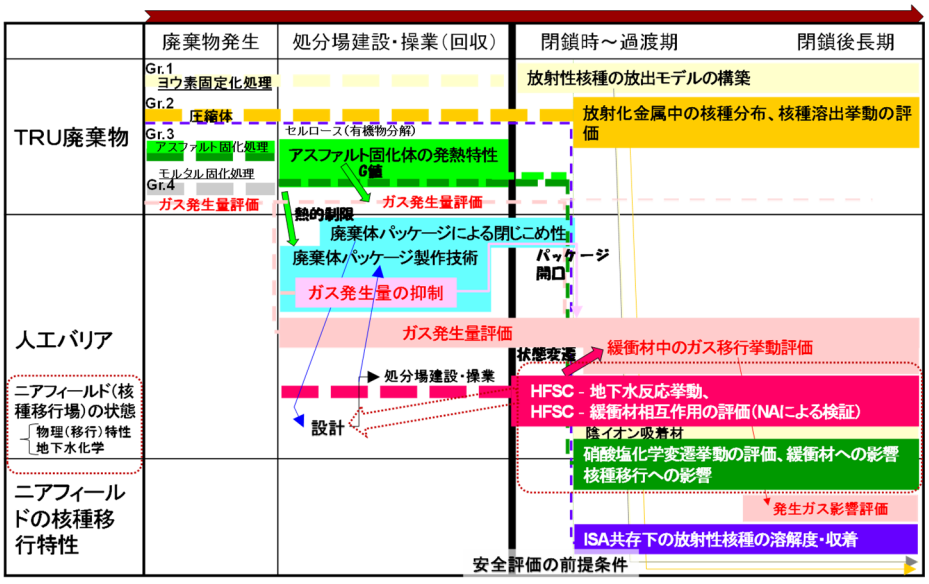


図 5.3-1　本事業の個別課題の関連図

また、個別の研究課題が TRU 廃棄物の地層処分事業の何を課題とし、どこに焦点を当てて検討しているかを図 5.3-2 に整理した。本事業の研究課題と TRU 廃棄物との関連については、「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」以外の研究課題は TRU 廃棄物の特性を評価する課題（図 5.3-2 緑色セル部）と TRU 廃棄物の特性が検討の条件になる課題（図 5.3-2 薄緑色セル部）に大別される。また、「アスファルト固化体の発熱特性の評価」を除く各研究課題の目的は閉鎖後の安全性に係るものであり、核種移行あるいは移行場への影響を明らかにして安全評価における前提条件を整備して安全評価の信頼性向上を図るもの（図 5.3-2 水色セル部）と処分施設を構成する人工バリア材料の健全性や核種移行を抑制する機能への影響を明らかにして処分場の安全性・機能の向上をはかるものに整理できる。一方、「アスファルト固化体の発熱特性の評価」の目的は、アスファルト固化体の発熱特性モデルを改良・構築して火災に対する影響評価技術の整備し、閉鎖前における安全評価の信頼性向上を図るものである。対象となる処分事業の時間スケールも各研究課題によって異なる上に、同じ研究課題でも対象とする時間スケールが異なるものもあり、5 か年の本事業でどの時間スケールを主対象としているかがわかるように（図 5.3-2 赤色セル部）明示した。

課題項目		廃棄物	核種移行（移行場）への影響	バリア材料（処分施設）への影響	他キーワード	対象となる処分事業の時間スケール				
						廃棄物処理	廃棄体製作	搬送・定置	閉鎖後過渡期（～300年）	閉鎖後長期（300年～）
（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	Gr.1～4【特にGr.3の熱】	パッケージ寿命	廃棄体パッケージ	**製作性**					
	②陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発	Gr.1	**I放出挙動、陰イオン収着**							
（３）閉鎖前安全性の評価技術整備										
	①アスファルト固化体の発熱特性の評価	Gr.3アスファルト固化体			**発熱特性**					
（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	Gr.2	**核種（^{14}C等）の溶出挙動**							
	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	(Gr.1～4)		**セメント系材料（構造材等）、緩衝材**						
	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	Gr.1～4：発生ガス	ガスによる汚染水押出	**人工バリア【特に緩衝材】**						
	④有機物の影響評価モデルの高度化	Gr.2等：ISA	**核種【遷移元素】の溶解度・収着**							
	⑤硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討	Gr.3：硝酸塩	**硝酸イオンの変遷**	**緩衝材**						

人工バリアの健全性への影響を目的とする課題（安全性・機能の向上）
核種の溶出率や移行パラメータ等の評価を目的とする課題（安全評価の前提条件）
廃棄体の特性を評価する課題
廃棄体の特性が検討の条件となる課題
本フェーズで主対象とする時間スケール
本フェーズで対象とする時間スケール
過去に実施した処理技術の技術開発
過去に実施した処理技術の技術開発（工学試験は今後必要）

図 5.3-2　本事業の個別課題の対象と時間スケール

［TRU 廃棄物に対する閉じ込め機能の向上］に係る２つの研究課題は、廃棄物の処理・廃棄体の製作技術から閉鎖後長期の評価までを対象とした技術開発である。ただし、本事業においてこれらの課題がおのおの対象とする時間は全く異なり、「廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価」は本事業から検討を開始した研究課題であり、まずは閉鎖後３００年の閉じ込めを前提とした製作技術の確立なのに対して、「陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発」では、過去の検討で廃棄物の処理技術の開発も検討していたが、実験室レベルでの技術開発はめどがついたため、本事業では閉鎖後長期の評価モデルの整備を対象としている。このように、TRU 廃棄物に対する閉じ込め機能の向上という課題では、当然放射性廃棄物で求められる長期の安全性を考

慮する必要があるため、廃棄物の処理や製作といった工学的な対策と長期の性能やそれを評価するモデルが関連することに留意して研究開発を進める必要がある。ここで、処分施設の設計は本事業の目的ではない（上述の全体計画において事業者の課題として整理されている）が、「廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価」における長期の閉じ込め性や製作性から設計にフィードバックできる知見も得られるため、これらの成果についてもとりまとめる。

［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］に係る「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」は、主に閉鎖後長期のベントナイト緩衝材中のガス移行挙動に伴う緩衝材の健全性や核種移行への影響を評価することが主要な目的であるが、ガス発生挙動については廃棄体発生時からの評価も必要となり、この課題においても廃棄体の発生から閉鎖後長期までが対象となる。

以上のように、個別の研究課題が多様な TRU 廃棄物の特性に由来することや対象とする時間スケール異なることから、事業全体として取り組む内容の範囲の広さが本事業の特徴としてあげられる。一方で、廃棄物の処理から、廃棄体化などの操業・製作時の工学技術、閉鎖前の安全性評価、閉鎖後長期の安全評価まで、事業全体で時間スケールの異なる課題を俯瞰して見通すことができる。

5.3.2 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) 本事業における研究課題間の連携の試み

本事業で取り組んでいる研究課題のうち多くは連携が必要な課題を含んでいる。たとえば、「廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価」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、「アスファルト固化体の発熱特性の評価」で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。本事業では、「アスファルト固化体の発熱特性の評価」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。

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、内部充填材のガス低減対策による水分量の低下させた条件で、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、「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。さらに、ガス移行解析でも廃棄体パケージ内の状態や寿命を解析の前提条件として検討した。

また、「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」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、生成する二次鉱物の種類、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、「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

TRU 廃棄物に係る本事業内での連携だけでなく、HLW 等の他の研究開発との連携や現在進行中の研究開発の成果等の利用なども成果の充実度や波及効果という点で有効である。

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。

本事業では、「陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発」や「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。

「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、特に F-S-H など今後整備が必要な熱力学データの導出において、有用なデータを提供できるものと考えている。また、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。一方で、廃棄物の集積配置の点で中深度処分との処分場の類似性から、ベントナイト緩衝材の物理特性や力学特性のデータなども緩衝材の状態設定において有用であると考えられる。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。

また、成果の発信や広くデータを共有するという観点で、本事業で得られた放射性核種の移行特性や移行場の熱力学データ等を日本原子力研究開発機構で整備しているデータベースに拡充し、Web を通じて発信することは有効であり、本事業で得られた成果も活用している。

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。

5.3.3 事業全体の成果のとりまとめ

事業全体のとりまとめとして、上記の示した本事業の特徴や課題解決に必要な連携も踏まえ、TRU 廃棄物の処分事業を進める上での課題を俯瞰し、(1) 製作・施工技術の確立（設計への反映）、(2) 処分場閉鎖前の安全性、(3) 閉鎖後長期のバリア機能の信頼性の向上・不確実性低減、(4) 安全評価の前提条件の提示、という観点で、本事業の成果がどのように役立つのかをとりまとめた。

(1) 製作・施工技術の確立

1) 製作・施工技術

NUMO 包括的技術報告書では、設計した処分場を実現するための建設・操業・閉鎖の技術についても、段階的に最適化と実証を進める、と記載されている。だが、TRU 廃棄物を対象とした実規模の処分場地下施設・地上施設・人工バリア構成要素については、製作性・施工性を実証した例はまだない。一方で、処分場や人工バリアの製作において、HLW や L1 廃棄物（中深度処分）の事例を活用可能であるため、TRU 特有の課題を優先して検討する本事業では、TRU 廃棄物の特性が影響し、閉鎖後の閉じ込め性能を有する廃棄体パッケージの製作について検討した。

NUMO 包括的技術報告書での廃棄体パッケージの製作性に関する検討では、中深度処分容器の製作事例を引用し、同様の技術で製作が可能であるとの標記されている。セメント系充填材については、パッケージ間充填材について、設計要件、配合、厚さの設定についてまとめられているが、ガス発生に関する対応が内部充填材とは異なる。

本事業における廃棄体パッケージの製作性の検討により、閉鎖後数百年の閉じ込め性を有する廃棄体 B の仕様に基づき設計した実規模大の角型の廃棄体パッケージを既存の製作技術で初めて製作し、基本的な製作・施工技術や施工・品質管理方法を確立（製作性を実証）し、人工バリア製作の工学的実現性に向けた段階的な実証の第一歩を刻んだ。

2) 設計への反映

閉鎖後長期の評価で問題がある場合や明らかに安全性の向上が見込まれる場合は、設計へのフィードバックが必要となる。廃棄体パッケージについては、NUMO 包括的技術報告書において、設計要件を具体化し、人工バリア、地下施設および地上施設の設計が検討されている。処分場の設計は基本的に NUMO の課題であり、本事業の主目的ではないが、閉じ込め性の観点で構造健全性をもつ廃棄体パッケージを製作試験における設計は行った。また、製作確認試験や腐食試験を通じて、設計にフィードバックできる知見が得られた。

廃棄体パッケージの設計において、製作性（寸法精度（部品の加工精度）、廃棄体（ドラム缶）形状、廃棄体（充填材）挿入）を考慮した隙間（クリアランス）を設定し、廃棄体の挿入・設置に支障がないことを確認した。酸化性雰囲気での溶接部の腐食挙動を考慮した腐食代や鋼材の種類を反映した構造解析を実施して、構造健全性を考慮した設計の合理化を図った。

廃棄体パッケージ製作設備の設計については、製作確認試験から放射線管理区域での遠隔操業時における作業方法、治具、資材供給等、設計において留意すべき点を抽出した。また、金属廃棄物等重量物を想定した設備設計の重要性も確認した。

(2) 処分場閉鎖前の安全性

処分場閉鎖前の安全性の評価については、NUMO 包括的技術報告書では、異常時の処分場への影響評価を火災や廃棄物の落下を対象として実施している。この中で TRU 廃棄物処分場での搬送車両火災の影響評価では、アスファルト固化体を対象とし、その発熱特性（前事業の平成 27 年度時点）を反映した評価を実施している。一方、放射線分解ガスによる漏洩や爆発等についての評価は未検討である。そのため本事業では、模擬アスファルト固化体の発熱特性に関わるデー

タを取得し、発熱速度モデルを改良した。また、廃棄体パッケージの閉じ込め性評価の観点で、放射性分解ガスによる内圧の評価も実施した。

アスファルト固化体の発熱特性については、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の評価にも用いられるように改良したアスファルト固化体の発熱速度モデルを提示した。この発熱速度モデルを用い、火災を想定した熱収支解析を行うことで、硝酸塩と有機物の化学反応の促進による熱反応暴走の発生の可能性が評価可能となった。

ガス発生量（パッケージ内圧）の低減については、内部充填材の製作時の乾燥工程で自由水量を低減し、品質管理することによりガス発生量を低減させ、内圧の上昇に効果があることを解析で確認した。

(3) 閉鎖後長期のバリア機能の信頼性の向上・不確実性低減

NUMO 包括的技術報告書では、要因分析で抽出した FEP にかかわる現象が安全機能へ影響を及ぼす可能性やその程度について、さまざまな現象解析の結果などを通じて分析を実施している。この現象解析のモデルに対し、どこが課題なのか、その課題に対する本事業での取り組みによってどのように信頼性向上や不確実性の低減が図れたかを明確に示すことが重要である。そのため、閉鎖後長期のバリア機能の信頼性の向上や不確実性の低減に影響する事象として、セメント影響、発生ガスの影響、硝酸塩の影響を対象として本事業で検討した。NUMO の包括的技術報告書では、セメント影響については、OPC を対象として緩衝材の変質や移行物性へのアルカリ影響を考慮した評価を実施している。発生ガスの影響については、一次元ガス移行特性に基づく気液二相流モデルによるガス移行解析、押出水量の評価を実施している。硝酸塩の影響については、Partridge 等複数のモデルによる硝酸塩プルームの母岩中への広がりの評価を実施している。

セメント影響として HFSC-緩衝材相互作用については、HFSC と地下水の反応や緩衝材との相互作用モデルの信頼性を向上させるとともに、評価に必要な熱力学データを取得し、TDB を更新した。また、ナチュラルアナログにより Fe, Mg に富むアルカリ環境での二次鉱物生成の現象理解と現象解析モデルに必要な情報の提示し、HFSC と炭素鋼などの鉄系材料を還元環境で使用する TRU 廃棄物処分場で想定される環境でのベントナイト緩衝材の長期健全性の傍証となりうる根拠を示した。

発生ガスの影響として、内部充填材のガス発生量低減化等が反映可能なより現実的なガス発生量の評価が可能となった。また、モックアップ試験による 3 次元のガス移行特性（⇒低圧での破過により緩衝材の損傷が生じず自己シール性に影響しない可能性）を反映した気／液相移動－力学連成ガス移行解析モデルを構築し、現実的なガス影響シナリオにおけるガス影響の大きさの評価が可能となった。

硝酸塩の影響として、硝酸イオンを還元する能力を有する黄鉄鉱と硝酸イオンの反応データに基づき硝酸イオン変遷モデル（NEON）の信頼性を向上させた。また、硝酸イオンとその変遷物質の人工バリアの長期特性や核種移行データ等の最新の知見に基づき、処分の安全性の評価における硝酸塩影響の取り扱いを提示した。

(4) 安全評価の前提条件の提示

1) 陰イオンの閉じ込め性

NUMO 包括的技術報告書では、処分場の設計と工学技術での機能向上の例として、TRU 廃棄物でのヨウ素の代替固化体（前事業の平成 27 年度時点）の成果が引用されているが、代替固化体は、候補地の地質および水理的な環境が好ましくない場合の影響低減のための技術であることから、安全評価においてはグループ 1 はセメント混錬固化体を前提として評価されている。一方、

陰イオン吸着材の適用性の評価は検討されていないが今後検討すべき課題である。TRU 廃棄物処分における陰イオンについては、処分場全体の最大線量への寄与は大部分 TRU 等廃棄物処分場由来の I-129（NUMO 包括的技術報告書によるセメント混錬固化体での安全評価結果）であることから、工学的な対策による被ばく線量への影響低減が必須である。そのため、陰イオン核種の影響を低減するための対策として、ヨウ素固定化技術の開発としての廃棄体からの放出律速となる固化体（ヨウ素代替固化体）の性能の確認及びそのモデル化と人工バリアの核種移行遅延効果の向上の可能性のある陰イオン吸着材の評価・選定を実施した。

ヨウ素固定化技術については、代替固化体の固化体寿命と適用範囲を明示するとともに、ヨウ素放出を予測できるヨウ素放出挙動モデルやそのパラメータの妥当性を示した。

陰イオン吸着材については、地層処分で想定される環境で利用可能性のある陰イオン吸着材の候補材料を提示した。

2) 放射化金属中の核種分布、核種溶出挙動

TRU 廃棄物処分場の安全評価において使われるソースタームの核種溶出率や核種移行データにおいて、実廃棄物の分析が困難であったり、実測値が極端に少ないなどの事情から、実測値に基づかず、保守的な考え方に基づいて設定されたデータについては、影響が大きく優先度の高いデータを取得することで、その信頼性の確保と過度な保守性の見直しをしていく必要がある。NUMO の包括的技術報告書では、ハル・エンドピースの核種溶出率は第 2 次 TRU レポートの値に基づき設定されている。保守的であると思われる第 2 次 TRU レポートでの核種溶出率の設定に対し、より現実的な核種溶出モデルに資する実廃棄物データが不足していることから、エンドピースの核種分布、核種溶出挙動を評価した。

エンドピース（BWR 下部タイプレート）を対象に、高感度分析法（AMS）を適用させることで、これまで定量が困難であった核種を含め、インベントリ・溶出等の実データを取得した。また、実廃棄物のデータに基づくエンドピースの核種インベントリや分布評価の基礎情報（分析・解析）を整備するとともに、従来の溶出モデルの保守性の定量的な評価や溶出モデルの適用性、不確実性を提示した。

3) ISA 共存下の放射性核種の溶解度・収着

有機物の核種移行パラメータへの影響については、有機物（グループ 2 由来の ISA）による一部の核種の溶解度上昇の可能性があることから、溶解度の設定に ISA を考慮する必要がある。ISA の評価はアクチニド元素等で実施されているが、一部の元素（遷移金属等）では実測データがないため、ISA による錯生成の影響が不明である。そのため、優先度の高い放射性核種のアクチニド元素以外の金属元素を対象に ISA 等の有機配位子の共存条件での溶解度試験・収着試験を実施した。

Pd、Sn、Tc(IV)の溶解度に及ぼす ISA の影響については、Pd では見られるものの、Sn, Tc については ISA 影響が限定的であることを示した。また、Pd については、セメント存在下 Pd の収着低減に及ぼす ISA 影響が限定的であることを確認した。これらの試験結果から Pd、Sn、Tc と ISA の錯生成の熱力学データを整理し、Pd、Sn、Tc の溶解度への ISA 影響の評価が可能となった。

(5) 事業全体のとりまとめ

本事業の検討により、TRU 廃棄物の地層処分事業における、(1) 製作・施工技術の確立（設計への反映）、(2) 処分場閉鎖前の安全性、(3) 閉鎖後長期のバリア機能の信頼性の向上・不確実性

低減、(4) 安全評価の前提条件の提示における研究課題の検討から得られた成果により、事業を実施する上での課題の解消は進んだといえる。これは、全体計画で示された『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』の課題について、新規の課題については本事業で初めて有用となるデータ・実績が得られ、継続の課題については、より現実的、より精緻なモデル化やデータ取得により信頼性の向上を図ることができた。一方で、より現実的な条件での試験によりこれまで見えなかった課題も抽出されている。これらは、処分事業の安全性や連携と称した他の事象に係る影響から優先度を判断して、引き続き取り組むべきものと考える。

令和４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５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 4 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閉じ込め性能に係る試験と評価 I-2
2.1 廃棄体パッケージの製作技術の整備討 I-2
2.1.1 はじめに I-2
2.1.2 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討 I-2
2.1.3 実規模廃棄体パッケージの製作性確認試験 I-22
2.2 廃棄体パッケージの長期性能評価 I-80
2.2.1 はじめに I-80
2.2.2 内部充填材からの水素ガス発生量の評価方法 I-80
2.3 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-83
2.3.1 はじめに I-83
2.3.2 C-S-H の結晶化条件の検討 I-83
2.3.3 C-S-H の結晶化が物性に及ぼす影響 I-91
2.3.4 まとめ I-100

Appendix Ⅱ　地球化学モデリングのための熱力学データベース開発
1. 熱力学データベースの更新 II-1

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ー物質輸送解析のパラメータ設定
1. 鉱物設定 III-1
2. 二次鉱物の設定 III-7
3. 液相組成設定 III-7
4. 解析設定 III-8

Appendix Ⅳ　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ー物質輸送解析の結果
1. はじめに IV-1
2. 初期状態 IV-2
3. 各ケース結果 IV-2

Appendix Ⅴ　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
1. 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化 V-1
2. ガス発生量と影響評価に係る検討 V-7

AppendixVI　委員会議事録など

1. 令和 4 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 VI-1
1.1 日時 VI-1
1.2 場所 VI-1
1.3 議事 VI-1
1.4 配布資料 VI-1
1.5 出席者 VI-1
1.6 議事録 VI-2
2. 令和 4 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 VI-6
2.1 日時 VI-6
2.2 場所 VI-6
2.3 議事 VI-6
2.4 配布資料 VI-6
2.5 出席者 VI-6
2.6 議事録 VI-7
3. 令和 4 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 VI-11
3.1 日時 VI-11
3.2 場所 VI-11
3.3 議事 VI-11
3.4 配布資料 VI-11
3.5 出席者 VI-11
3.6 議事録 VI-12

図　目　次

【Appendix I】

図 2-1　OPC ペーストの全水分量と水素ガス発生量の関係 I-4
図 2-2　OPC ペーストの自由水量と水素ガス発生量との関係 I-4
図 2-3　OPC ペーストの自由水量と GH2(W)値の関係 I-5
図 2-4　OPC ペースト試料ごとの全水分量（自由水量，結合水量）と GH2(W)値 I-5
図 2-5　セメント種類の違いと水素ガス発生量の関係 I-6
図 2-6　セメントペースト、モルタル、コンクリートの構成比の例 I-7
図 2-7　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 I-8
図 2-8　製作条件を変えたケースの水素ガス発生量の比較 I-9
図 2-9　高強度高緻密コンクリートと OPC コンクリートの水素ガス発生量 I-10
図 2-10　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-10
図 2-11　大きさの異なる試料写真（OPC ペースト） I-11
図 2-12　大きさが異なる試料の水素ガス発生量 I-12
図 2-13　γ 線照射時の温度の違いによる水素ガス発生量 I-14
図 2-14　γ 線照射時の温度の違いによる試料の GH2(W) I-14
図 2-15　本試験で用いたステンレス製密閉容器 I-16
図 2-16　圧力測定試験の全体イメージ I-17
図 2-17　試料の収線線量と密閉容器内の圧力上昇値の関係 I-18
図 2-18　γ 線照射終了時点の試料の吸収線量とガス分圧の関係 I-19
図 2-19　吸収線量率と単位重量、1kGy あたりの水素発生量（μmol/g(試料)/kGy）の関係 ... I-20
図 2-20　内部充填材形状の前提とする廃棄体パッケージ（パッケージ容器）の構造図 I-22
図 2-21　内部充填材のパーツの図 I-23
図 2-22　3 点吊りチェーンブロックの寸法図と外観 I-24
図 2-23　実規模スケール内部充填材の寸法図 I-25
図 2-24　型枠の外観（左から、側面部上段、側面部下段、底板部） I-26
図 2-25　型枠検査の実施状況 I-26
図 2-26　フレッシュ性状（スランプ及び空気量）の測定状況 I-28
図 2-27　型枠への打設状況 I-28
図 2-28　蒸気養生の実施状況 I-29
図 2-29　製品検査の実施状況 I-29
図 2-30　脱型後の外観（2 体目） I-30
図 2-31　脱型後の外観（3 体目） I-31
図 2-32　脱型後の外観（4 体目） I-32
図 2-33　製作した模擬廃棄体の外観（打設面） I-40

図 2-34　模擬廃棄体吊上げ治具（クランプ式）.....I-41
図 2-35　模擬廃棄体吊上げ治具（チェーンフック式）.....I-41
図 2-36　設置状態及び干渉の有無の検討.....I-42
図 2-37　搭載状態での容器とのクリアランス.....I-43
図 2-38　クランプハンドル可動範囲.....I-43
図 2-39　チェーンフックを用いた模擬廃棄体吊り状態確認.....I-44
図 2-40　令和 3 年度に実施した伝熱解析結果.....I-45
図 2-41　実規模大廃棄体パッケージ容器概要図（断熱材設置位置）.....I-48
図 2-42　容器本体寸法と断熱材の設置上考慮すべき公差、溶接余盛など.....I-49
図 2-43　内部充填材の外形寸法と断熱材設置上考慮すべき寸法.....I-50
図 2-44　模擬廃棄体（ドラム缶）の外形寸法と断熱材設置上考慮すべき寸法.....I-51
図 2-45　断熱材の製作寸法.....I-52
図 2-46　断熱材・スペーサー配置の模式図.....I-52
図 2-47　断熱材の吊上げ模式図.....I-54
図 2-48　UT 記録（エリア 1）.....I-55
図 2-49　UT 記録（エリア 2）.....I-56
図 2-50　UT 記録（エリア 3）.....I-57
図 2-51　UT 記録（エリア 4）.....I-58
図 2-52　UT 記録（エリア 5）.....I-59
図 2-53　UT 記録（エリア 6）.....I-60
図 2-54　UT 記録（エリア 7）.....I-61
図 2-55　UT 記録（エリア 8）.....I-62
図 2-56　UT 記録（エリア 9）.....I-63
図 2-57　UT 記録（エリア 10）.....I-64
図 2-58　UT 記録（エリア 11）.....I-65
図 2-59　UT 記録（エリア 12）.....I-66
図 2-60　令和 3 年度に実施した UT 結果との比較.....I-67
図 2-61　解析モデル化範囲及び加熱領域（ケース 1）.....I-69
図 2-62　解析モデル化範囲及び加熱領域（ケース 2）.....I-69
図 2-63　解析モデル図.....I-69
図 2-64　ケース 1（1 回目 PWHT 施工）の伝熱解析結果.....I-74
図 2-65　ケース 1（2 回目 PWHT 施工）の伝熱解析結果.....I-74
図 2-66　溶接後の残留応力解析結果.....I-75
図 2-67　ケース 1 の残留応力解析結果.....I-75
図 2-68　解析モデルの代表的な部位.....I-76
図 2-69　ケース 2（溶接線全周を 1 回で加熱）の伝熱解析結.....I-76

図 2-70　ケース 2 の残留応力解析結果 I-77
図 2-71　溶接後の残留応力（解析結果と実測値の比較） I-78
図 2-72　PWHT 施工後の残留応力（解析結果と実測値の比較） I-79
図 2-73　内部充填材の吸収線量の算出に用いた 3D モデルのイメージ I-80
図 2-74　温度の違いによる C-S-H の結晶化の状態 I-85
図 2-75　C/S=0.83 の C-S-H のトバモライト割合の経時変化 I-86
図 2-76　配合の違いによる C-A-S-H の結晶化の状態 I-87
図 2-77　セメント粉体試料の結晶化の状態 I-88
図 2-78　シリカ微粉末および微粉砕した砂を混合した OPC 試料 I-89
図 2-79　モルタルの長さ変化 I-92
図 2-80　モルタル試験体の圧縮強さ I-92
図 2-81　モルタル試験体の空隙率分布 I-93
図 2-82　空隙率と圧縮強さの関係 I-93
図 2-83　モルタル試験体の XRD パターン(1) I-95
図 2-84　モルタル試験体の XRD パターン(2) I-96
図 2-85　OPC 試験体の COMPO 像 I-97
図 2-86　モルタル試料の C/S 分布 I-98
図 2-87　OPC 試験体の SEM 像 I-99

【Appendix Ⅳ】

図 1　鉱物組成図における凡例 IV-1
図 2　解析初期における鉱物組成分布 IV-2

【Appendix V】

図 1-1　解析結果（ケース 1-2） V-2
図 1-2　バリオグラムの集団 V-4
図 1-3　球形モデルによる理論的バリオグラム V-4
図 1-4　間隙率のばらつきを与える場合の標準偏差の概念図 V-5
図 1-5　解析結果（ケース 1-3） V-6
図 1-6　不均質モデルを適用した解析モデルの初期間隙率分布 V-7

表　目　次

【Appendix I】

表 1-1　Appendix　I と本編 2.1 の対応 I-1
表 2-1　試験の条件 I-3
表 2-2　照射試験の条件 I-7
表 2-3　製作条件を変えたケースの OPC コンクリート I-8
表 2-4　高強度高緻密コンクリートの情報 I-9
表 2-5　照射試験の条件 I-11
表 2-6　照射試験の条件 I-13
表 2-7　照射試験の条件 I-16
表 2-8　各水準の吸収線量率及び吸収線量（実測値） I-16
表 2-9　吸収線量率の影響を比した OPC ペースト試料の一覧 I-20
表 2-10　使用材料 I-24
表 2-11　配合 I-25
表 2-12　フレッシュ性状測定結果（実規模スケール内部充填材製作時） I-28
表 2-13　圧縮強度試験結果（実規模スケール内部充填材） I-32
表 2-14　乾燥時の内部充填材質量測定結果 I-33
表 2-15　2 体目側面部上段 I-34
表 2-16　2 体目側面部下段 I-34
表 2-17　2 体目底板部 I-35
表 2-18　3 体目側面部上段 I-35
表 2-19　3 体目側面部下段 I-36
表 2-20　3 体目底板部 I-36
表 2-21　4 体目側面部上段 I-37
表 2-22　4 体目側面部下段 I-37
表 2-23　4 体目底板部 I-38
表 2-24　コンクリート打設前後のドラム缶質量の測定結果 I-39
表 2-25　打設面からドラム缶の上端の距離 I-40
表 2-26　断熱材の仕様検討対応方針 I-46
表 2-27　断熱材（マイクロサーム）基本仕様 I-46
表 2-28　主な被覆材と本試験への適用性 I-53
表 2-29　PWHT 解析条件（加熱領域への入熱条件） I-68
表 2-30　解析ケース I-70
表 2-31　空気の熱伝導率 I-71
表 2-32　空気の密度 I-71

表 2-33　空気の比熱 I-72
表 2-34　断熱材（マイクロサーム）基本仕様（再掲） I-72
表 2-35　アスファルト固化体とセメント系材料（PCa）の熱物性値[8] I-73
表 2-36　令和 2 年度のモックアップ製作における配合 I-73
表 2-37　内部充填材のコンクリートの設定値（領域 200） I-81
表 2-38　廃棄体の固型化材のモルタルの設定値（領域 400） I-81
表 2-39　ドラム缶（領域 300）、金属容器（領域 150）の炭素鋼の設定値 I-81
表 2-40　内部充填材の吸収線量算出に用いた廃棄体のインベントリ I-82
表 2-41　モルタル硬化体の定温度試験条件および分析項目 I-91

【Appendix Ⅱ】

表 1-1　JAEA TDB (2020)における主な更新内容 II-1
表 1-2　Si の単量体溶存種の 25℃・1 気圧における熱力学特性と改良 Helgeson-Kirkham-Flowers 式のパラメータに関する更新内容 II-3
表 1-3　Sn(IV)の溶存種の 25℃・1 気圧における熱力学特性と改良 Helgeson-Kirkham-Flowers 式のパラメータに関する更新内容 II-4
表 1-4　Sn(IV)を含む固相種の 25℃・1 気圧における熱力学特性および Maier-Kelley 熱容量係数に関する更新内容 II-5
表 1-5　Fe(III)の溶存種の 25℃・1 気圧における熱力学特性と改良 Helgeson-Kirkham-Flowers 式のパラメータに関する更新内容 II-6
表 1-6　更新したその他の溶存種の、25℃・1 気圧における熱力学特性と改良 Helgeson-Kirkham-Flowers 式のパラメータ II-7
表 1-7　追加したグリーンラストの 25℃・1 気圧における熱力学特性および Maier-Kelly 熱容量係数 II-8
表 1-8　フリーデル氏塩およびクーゼル氏塩の 25℃・1 気圧における熱力学特性および Maier-Kelley 熱容量係数に関する更新内容 II-9
表 1-9　更新したその他の固相種の 25℃・1 気圧における熱力学特性および Maier-Kelley 熱容量係数に関する更新内容 II-10

【Appendix Ⅲ】

表 1　Kunigel V1 の初期鉱物組成（1/2） III-1
表 2　モンモリロナイトのイオン交換選択係数 III-2
表 3　未水和 HFSC の鉱物組成 III-3
表 4　OPC クリンカーの化学組成 III-4
表 5　未水和 OPC の鉱物組成 III-4
表 6　ケース 1 から 3（令和 4 年度モデル）における HFSC の初期水和物組成 III-5

表 7　ケース 7（平成 31 年度モデル）における HFSC の初期水和物組成 III-6
表 8　ケース 4 から 6 における OPC の初期水和物組成 III-7
表 9　二次鉱物の設定 III-7
表 10　初期液相として入力した値 III-8
表 11　一般的鉱物の反応速度式中の定数 III-10
表 12　モンモリロナイトの反応速度式中の定数 III-10
表 13　炭酸を含む鉱物の反応速度式中の定数 III-11
表 14　石英の反応速度式中の定数 III-11
表 15　C-S-H ゲルの反応速度定数 III-12
表 16　（11）式を用いる場合の反応速度定数 III-12
表 17　鉱物の初期比表面積 III-14

【Appendix Ⅳ】

表 1　ケース 1 の解析結果 IV-3
表 2　ケース 2 の解析結果 IV-4
表 3　ケース 3 の解析結果 IV-5
表 4　ケース 4 の解析結果 IV-6
表 5　ケース 5 の解析結果 IV-7
表 6　ケース 6 の解析結果 IV-8
表 7　ケース 7 の解析結果 IV-9

【Appendix Ⅴ】

表 1-1　小規模モックアップ試験の再現解析ケース V-1
表 1-2　ケース 1-2 で用いた二相流パラメーター V-2
表 1-3　ケース 1-2 で用いた力学パラメータ V-3
表 1-4　ケース 1-2 で同定した Fa モデルパラメータ V-3
表 1-5　ケース 1-3 で用いた二相流パラメータ V-6
表 1-6　ケース 1-3 で用いた力学パラメータ（再掲） V-6
表 1-7　ケース 1-3 で同定した Fa・不均質モデルパラメータ V-7
表 2-1　核種移行解析における評価上の核種インベントリ V-8
表 2-2　溶解度、実効拡散係数、収着分配係数 V-9
表 2-3　物質移動に関わる各移行媒体の条件設定 V-10
表 2-4　マルチチャンネルにおける透水量係数と確率 V-11
表 2-5　線量への換算係数 V-12

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。

表 1-1 Appendix Ⅰと本編 2.1 の対応

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 廃棄体パッケージの製作技術の整備	2.1.2 廃棄体パッケージの製作技術の整備
2.2 廃棄体パッケージの長期性能評価	2.1.3 廃棄体パッケージの長期性能評価
2.3 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. 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 廃棄体パッケージの製作技術の整備討

2.1.1 はじめに

本項では、2.1.2「廃棄体パッケージの製作技術の整備」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 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討

(1) 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

1) G値及び自由水の定義

① 本検討におけるセメント系材料中に含まれる水の定義

セメント系材料は多孔質体であり、マクロからミクロまで様々な大きさの孔が存在する。それらの孔は、空隙（気泡など含む）、毛細管空隙、ゲル空隙に区別され、各空隙に存在する水はそれぞれ空隙水、毛細管水、ゲル水と称される。空隙水は気泡に存在する水であり、毛細管水はセメントが硬化する際に水和物で満たされなかった空間に存在する水である。また、ゲル水は、セメント水和鉱物の大部分を占めるカルシウムシリケート水和物（以下、C-S-H）の層間に存在する水であり、セメントの水和には関与しない水であるとされている。さらに、セメント系材料中にはセメント水和鉱物中の結晶水が存在し、これは化学的に結合した水であり結合水と称している。空隙水と毛細管水は試料外部との出入りが自由であり、いわゆる自由水に当たる。また、ゲル水は空隙水及び毛細管水よりも試料外部との出入り制限された状態であるが、強い乾燥条件では蒸発する水である（田代, 1994）。これらのセメント系材料に存在する水については、正確かつ容易に測定する方法は存在せず、各研究者が定義した値を用いているのが現状である。

本報告書においては、水和したセメント材料を 105℃及び 600℃で乾燥しその質量減少量を測定した。105℃までの質量減少量を自由水として定義し、105 から 600℃までの質量減少量を結合水量として定義した。105℃の乾燥においては、上記の空隙水及び毛細管水に加えゲル水も蒸発し、自由水としてカウントされる。さらに、エトリンガイトやモノサルフェートなどのカルシウムアルミネート水和物は、結晶水（上記の結合水）が脱水することが知られている（Scrivener et al., 2016）。105℃乾燥条件で測定した自由水には水和物の結合水や C-S-H のゲル水に相当するものが含まれるが、本報告書では以下の式に基づいて、自由水、結合水、全水分量を定義した。

全水分量(mass%) = 600℃での質量減少量／試料質量(g)×100　　（式 2-1）
自由水量(mass%) = 105℃での質量減少量(g)／試料質量(g)×100　　（式 2-2）
結合水量(mass%) = 全水分量(%) － 自由水量(g)　　（式 2-3）

② 本検討における G 値の定義

G 値（放射線分解の収量）は、放射線エネルギー100eV の吸収当たりの生成化学種の個数を表す値であり、水の放射線分解による H_2 のプライマリー g 値は 0.45 とされている。

本報告書において取り扱う G 値（G_{H_2}(W)）を以下に定義し、水素ガスの G 値の計算式を以下に示す。G_{H_2}(W)は、試料中の全水分から発生した水素ガスの G 値をとして記し、式 2-4 より算出した。ここでの試料中の「水」は、自由水量と結合水量の和として求めた全水分量である。また G 値は吸収エネルギー100eV あたりに生成する分子数であるため 1eV = 1.6×10^{-19}J で換算し、求めることができる。

$$G_{H2}(W) = \frac{M \times N_A}{R \times 6.241506 \times 10^{16}\left(\frac{100eV}{J}\right)} \times \frac{1}{Wt_w} \qquad \text{（式 2-4）}$$

$G_{H2}(W)$：試料中の水から発生した水素ガスの G 値
M：水素ガス発生量（mol）
N_A：アボガドロ数（6.0221415×10^{23}(1/mol)）
Wt_w：試料中の全水分量（自由水量＋結合水量）(kg)
R：試料に対する吸収線量(Gy=J/kg)

ここでは、上記 GH2（w）値の他に、γ線照射した試料からの水素ガス発生量を試料 1g あたり、1kGy あたりの水素ガス量（単位：μmol/g(試料)/kGy）で算出した値を用いて評価した。

2) 内部充填材に用いるセメント系材料からの水素ガス発生量に関する検討

セメント系材料は水分を含むため、廃棄体の放射線により放射線分解が生じ、水素ガスが発生する。この水素ガスを低減するため、セメント系材料の水分量と水素ガス発生量の関係を検討し、水の存在形態が水素ガス発生に及ぼす影響について評価した。

① セメント系材料に含まれる水の存在形態と水素ガス発生量の関係

(a) 試験概要

セメント系材料中の水分量と水素ガス発生量の関係を検討するため、種々のセメント及び水セメント比（以下、W/C）を変えたセメントペースト硬化体を作製し、γ線照射試験を実施した。セメント系材料のγ線照射試験条件を表 2-1 に示す。セメント及びモルタル試料については約φ6.7×h13mm の円柱状の試料を作製し、照射試験を行った。照射した条件は吸収線量率 1kGy/h で 5 時間、5kGy とした。

表 2-1　試験の条件

項　目		条件
試料		セメントペースト
試料形状		約φ6.7mm×h13mm、円柱状
照射試験	照射施設	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構コバルト2棟 6Cell コバルト1棟 第2照射室
	線源	コバルト60（Co-60）
	吸収線量	5ｋGy（1ｋGy/h×5h）
	雰囲気ガス	高純度空気
	照射時温度	室温
ガス測定		水素（ガスクロマトグラフィー）

(b) 水の存在形態と水素ガス発生量

水の放射線分解により水素ガスが発生することから、含有する水分量を変えて作製した OPC セメントペーストの全水分量と水素ガス発生量の関係を図 2-1 に示す。

全水分量と水素ガス発生量の関係は、全水分量の増加に伴い水素ガス発生量も増加する直線関係であった。しかし、この直線関係において、水分が含まれているにもかかわらず、水素ガス発生が 0 となる点が見られた。これは、セメント試料中に水素ガスを発生しない水があることを意味する。図 2-1 より、水素ガスが発生しない全水分量は 10～12mass%程度であり、この値は、

OPC ペーストに含まれる結合水量に相当した。そこで、全水分量から結合水量を除いた自由水量と水素ガス発生量の関係を図 2-2 に示す。自由水量に対して水素ガス発生量をプロットすると、原点を通る直線関係にあることがわかった。以上より、OPC ペーストからの水素ガス発生量は自由水量に依存し、試料中の結合水からの水素ガス発生は低く、自由水が水素ガスへと分解しているものと判断される。なお、本報告書で定義されている自由水は、105℃以下で蒸発する水分量であり、ゲル水や結晶水の一部も含まれている。

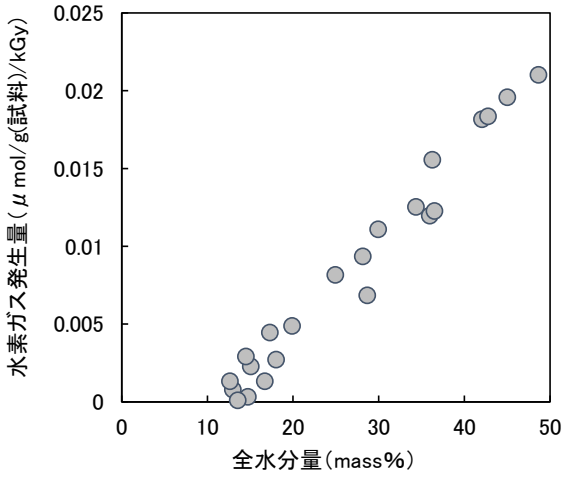


図 2-1　OPC ペーストの全水分量と水素ガス発生量の関係

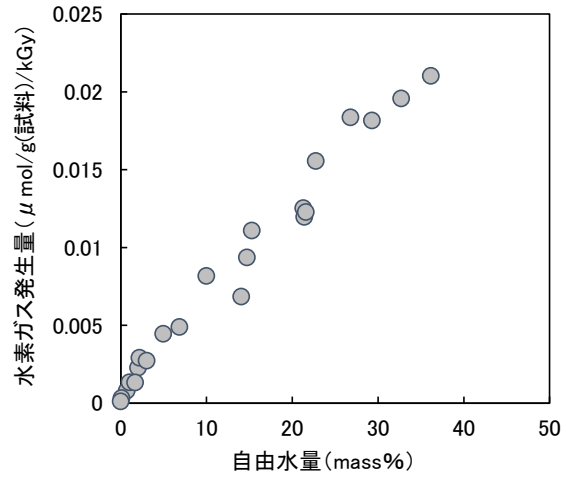


図 2-2　OPC ペーストの自由水量と水素ガス発生量との関係

図 2-1 及び図 2-2 では、取得した水素ガス発生量を単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量（単位：μmol/g(試料)/kGy）として算出したが、続いて G_{H2}(W)値として算出し、自由水量との関係を確認した。OPC ペーストの自由水量と G_{H2}(W)値の関係を図 2-3 に示す。図中には水のプライマリー g 値=0.45 を点線で示した。自由水量が少ない試料では、自由水量の増加に伴い G_{H2}(W)値も増加した。20mass%以上の自由水量が多い試料では、G_{H2}(W)値が一定値に近づいている。また、その一定値は、水のプライマリー g 値=0.45 に近い値となっていた。図 2-4 には、OPC ペースト試料ごとに整理した全水分量（自由水量，結合水量）と G_{H2}(W)値を示す。

左縦軸が全水分量、右縦軸が $G_{H2}(W)$値とし、左側から順に $G_{H2}(W)$値の小さい順に整理した。各試料が含有する結合水量に大きな差異はないが、自由水量が多くなると $G_{H2}(W)$値は 0.45 に値が近づく傾向が見られた。試料中に全水分のうち水素ガス発生に係わる水、つまり自由水の割合が多くなると、$G_{H2}(W)$値は 0.45 に近づくが、自由水量が少ない場合は、結合水量の割合が多くなると、$G_{H2}(W)$値は小さい値となる。セメントペーストに含有される自由水（本試験では 105℃で脱水する水分）から発生する水素ガスの $G_{H2}(W)$値は水のプライマリーg 値=0.45 に近い値であり、化学的に結合している水の G 値は小さいことが推定された。熊谷ら（熊谷、2019）は、固体水である氷の G 値は水の G 値よりも小さいことが報告されている。また、同報告から結晶水の結合状態により G 値が異なることも報告されている。セメント水和物中における化学的な水の状態が G 値の支配因子の一つであることが推定される。セメント系材料中では、様々な形態の水が存在するため、セメント系材料中から水素ガス発生のメカニズムを明確にすることは難しい。材料や製作要件が明確である内部充填材からの水素ガス発生量を評価する手段としては、実験データから評価式を作成し、水素ガス発生量を予測することは有効な方法の一つであると考えられる。

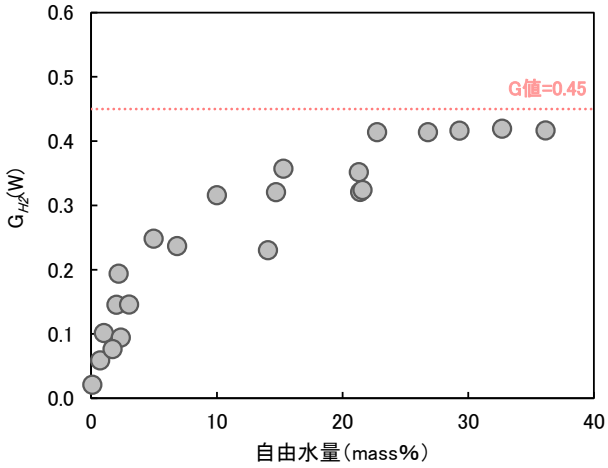


図 2-3　OPC ペーストの自由水量と GH2(W)値の関係

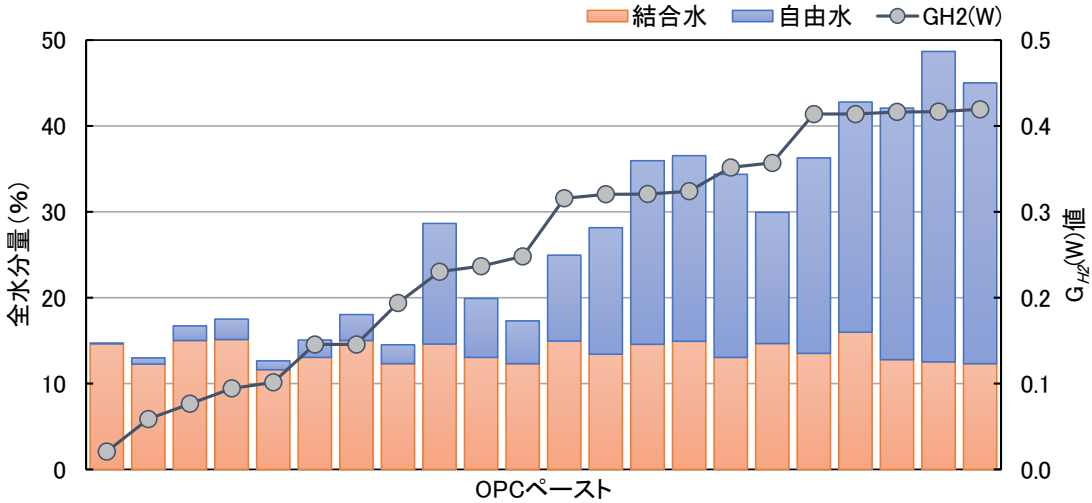


図 2-4　OPC ペースト試料ごとの全水分量（自由水量，結合水量）と GH2(W)値

次に、混合セメントについても OPC と同様に整理可能か確認するため、FAC ペースト及び BFSC ペーストの水素ガス発生量について比較した。図 2-3 に FAC ペースト及び BFSC ペーストの結果をプロットした結果を図 2-5 に示す。OPC ペーストと同様に概ね FAC ペースト及び BFSC ペーストともに自由水量の増加とともに水素ガス発生量が増加する傾向は見られた。しかし、OPC ペーストに比較し、FAC ペースト及び BFSC ペーストの場合は、OPC ペーストの直線関係から外れる点が多く、OPC と同様に評価するにはさらなる検討が必要であると考えられる。特に、高炉スラグを混合した BFSC ペーストはバラツキが多い結果となった。高炉スラグの場合、Fe や S のような還元性の成分が多く含まれる。鉄の硫酸塩水和物において鉄の価数が変わると G_{H2}値が変わることが既往の文献で報告されている（熊谷ほか, 2021）。BFSC ペーストは、自由水量だけでなく、化学成分の影響が大きいことが示唆されたことから、OPC 系とは同一に評価することは難しいものと考えられた。

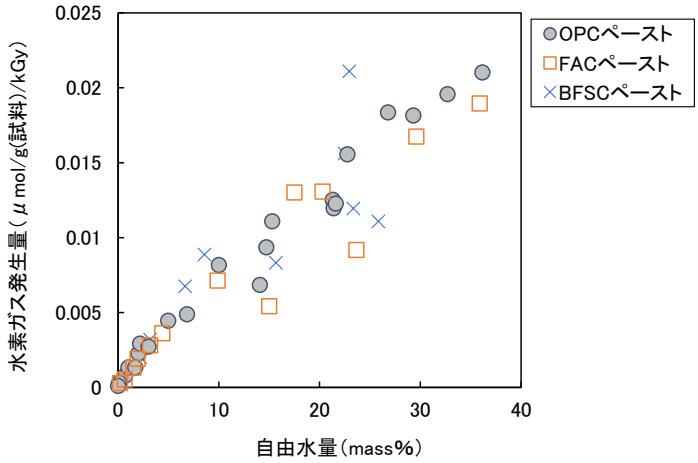


図 2-5　セメント種類の違いと水素ガス発生量の関係

②　内部充填材に適用するコンクリートからの水素ガス発生量の検討

(a)　試験概要

セメント系材料の内部充填材への適用を検討するため、OPC モルタル、OPC コンクリート、及び高強度高緻密コンクリートのγ線照射試験を実施した。γ線照射試験条件を表 2-2 に示す。モルタル試料については約φ6.7×h13mm、OPC コンクリートについては約φ60×h150mm、高強度高緻コンクリートについてはφ50×h100mm の試料を作製し、照射試験を行った。照射した条件は吸収線量率 1kGy/h で 5 時間、5kGy とした。

表 2-2　照射試験の条件

項　目		条件	
試料		モルタル	コンクリート
試料形状		約φ6.7mm×h13mm、円柱状	OPCコンクリート：φ60mm×h150mm 高強度高緻密ｺﾝｸﾘｰﾄ：φ50mm×h100mm
照射試験	照射施設	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構　コバルト1棟　第2照射室 食品等　第２章車室 ラ時絵工業株式会社１号機（RIC１）	
	線源	コバルト60（Co-60）	
	吸収線量	5ｋGy（1ｋGy/h×5h）	
	雰囲気ガス	高純度空気	
	照射時温度	室温	
ガス測定		水素（ガスクロマトグラフィー）	

(b)　OPC コンクリート

セメントペースト、モルタル、コンクリートのそれぞれの構成比の例を図 2-6 に示す。ここで示したセメント水和物固相分に対する結合水や自由水の割合は、セメントペースト、モルタル及びコンクリートで差異はなく、セメントペーストに骨材を加えることにより試料中の自由水量を減少させることが可能である。つまり、内部充填材にモルタルではなく、コンクリートを適用することで、水素ガス発生量を低減させる効果があることがわかる。水素ガス発生量を低減した内部充填材は、コンクリートとすることを基本とした。

モルタル及びコンクリートから発生する水素ガス量と自由水量との関係を明確にするために、OPC モルタル及び OPC コンクリートの自由水量と水素ガス発生量の関係を OPC ペーストの結果とともに図 2-7 に示す。モルタル及びコンクリートとした場合においても試料中の自由水量に対して水素ガス発生量は、OPC ペーストと同一の直線関係が確認され、自由水量の増加に伴い水素ガス発生量も増加した。骨材が入ったモルタルやコンクリートの場合も、水素ガス発生量の支配的な因子が自由水量であることが確認された。従って、自由水量を減らすために、コンクリートで製作した内部充填材をさら乾燥することは、水素ガス発生量の低減に有効であると判断される。

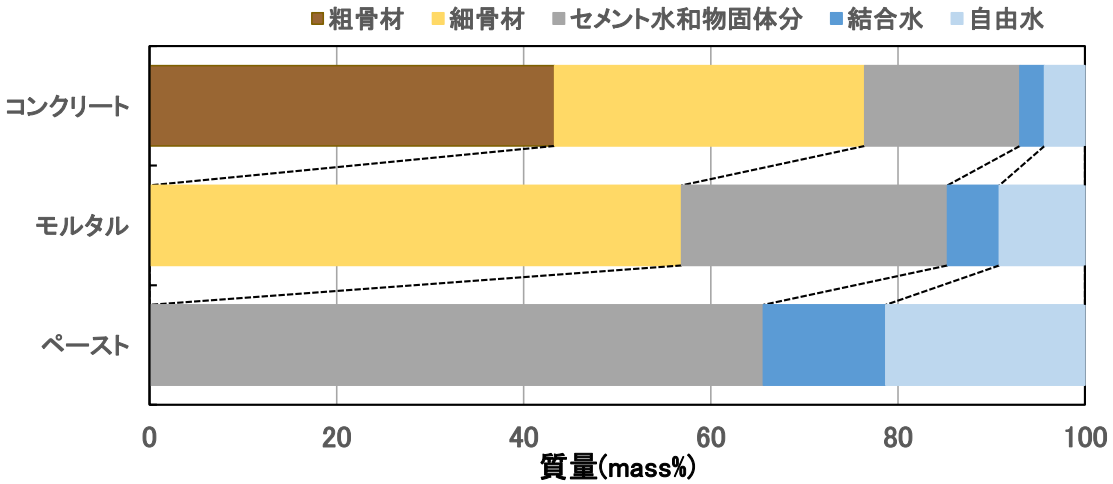


図 2-6　セメントペースト、モルタル、コンクリートの構成比の例

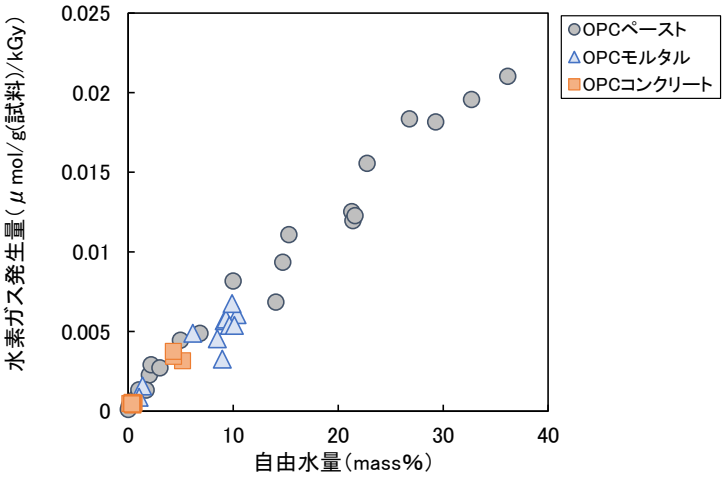


図 2-7　OPC ペースト、モルタル、コンクリートの自由水量と水素ガス発生量

OPC コンクリートについて、金属繊維を使用の有無や乾燥条件を変えるなど、製作条件の違いによる水素ガス発生量を比較した。OPC コンクリートの製作条件を表 2-3 に、製作条件を変えたケースの水素ガス発生量の比較を図 2-8 に示す。

乾燥しないケースに比較して、乾燥処理を行うと含有する自由水量は少なくなり、水素ガス発生量も大きく低減された。乾燥温度は、実際の製作工程を鑑み、80℃及び 100℃とした。期間としては長い 2 週間の方がわずかに自由水量は減少し、温度も 100℃乾燥と高い温度条件の方が自由水量は減少していた。しかし、水素ガス発生量は同定程度に低い値を示している。金属繊維の有無についてもその影響は見られず、乾燥した試料のケースでは水素ガス発生量はいずれも約 0.0005 μ mol/g/kGy であった。自由水量が 0.5mass%と少なく、試料間の自由水量の差異も小さいため、図 2.2 8 の水素ガス発生量は実験のバラツキの範囲内にあるものと考えられる。なお、照射試験においては、実験の工程上、試料を密閉容器へ封入するまでに 1 日程度、封緘状態で保管していた。その期間に、多少なりとも吸湿していることが考えられ、自由水量が少ない範囲では、乾燥後の保管期間における吸湿も水素ガス発生量に影響したことが推測される。

表 2-3　製作条件を変えたケースの OPC コンクリート

ケース	OPC コンクリート情報			自由水量	水素ガス発生量
	金属繊維の使用	W/C	乾燥条件	（mass%）	（μmol/g/kGy）
0	なし	0.45	乾燥なし	5.18	0.00316
1-1	なし	0.45	80℃,1w,乾燥	0.44	0.00044
1-2	なし	0.45	80℃,2w,乾燥	0.38	0.00055
2	なし	0.45	(蒸気養生後)80℃,2w,乾燥	0.34	0.00045
3	なし	0.45	100℃,2w,乾燥	0.16	0.00048
4	なし	0.35	80℃2w 乾燥	0.39	0.00045
5-1	あり	0.45	80℃,1w,乾燥	0.43	0.00047
5-2	あり	0.45	80℃,2w,乾燥	0.35	0.00050

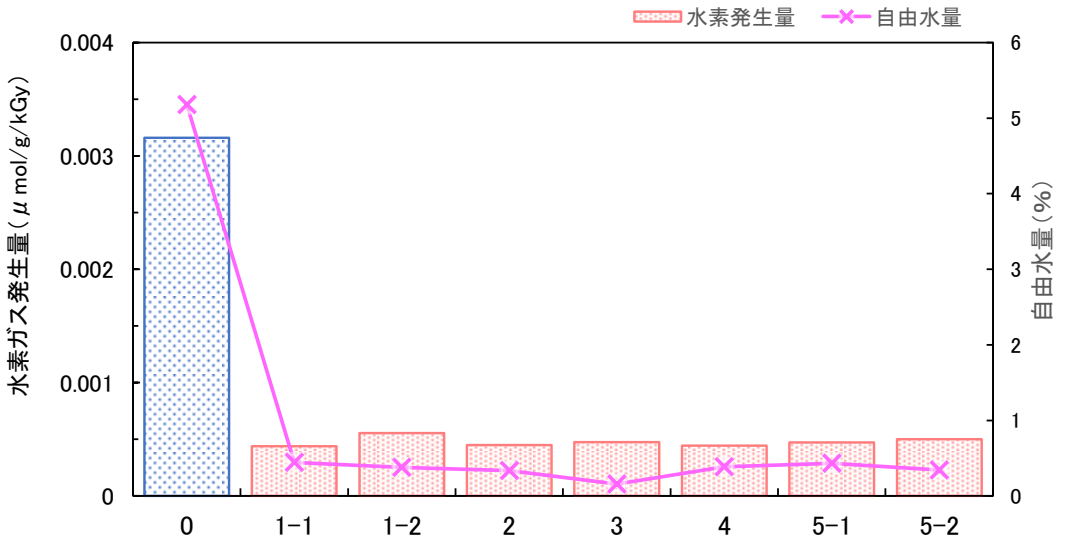


図 2-8　製作条件を変えたケースの水素ガス発生量の比較

(c)　高強度高緻密コンクリート

令和 3 年度には、コンクリートの乾燥処理による自由水量の低減以外の水素ガス発生量低減の方策として、高強度高緻密コンクリートの適用を検討した。高強度高緻密コンクリートは、「地層処分技術調査等　TRU 廃棄物関連処分技術調査　廃棄体開発」（例えば、原環センター, 2005）にて廃棄体パッケージのオプションの候補材料として適用性が検討され、高強度であり、水素ガス発生量が少ないコンクリートである。本検討では、高強度高緻密コンクリートの内部充填材への適用性を検討した。高強度高緻密コンクリートの情報を比較試料とする OPC コンクリートと合わせて表 2-4 に示す。高強度高緻密コンクリートからの水素ガス発生量を OPC コンクリートの結果と合わせて図 2-9 に示す。

高強度高緻密コンクリートは、乾燥なしの OPC コンクリートと同程度の自由水を含有しているが、水素ガス発生量はかなり少ない値となった。蒸気養生しているケースでは、乾燥後の OPC コンクリートと同程度まで水素ガス発生量が低減されていた。また、蒸気養生していない封緘養生 2 日ケースでは、乾燥後の OPC コンクリートよりも水素ガス発生量が多くなったが、封緘養生 8 日のケースになると乾燥後の OPC コンクリートと同程度の水素ガス発生量となった。封緘養生の場合、セメントの水和が進んだことで水素ガス　発生量が低減されたことが考えられる。高強度高緻密コンクリートはある程度水和が進んでいる状態ならば、乾燥処理を実施しなくても乾燥した OPC コンクリートと同程度まで水素ガス発生量を低減できることが示唆された。

表 2-4　高強度高緻密コンクリートの情報

コンクリート	試料名	コンクリートの製作条件		自由水量	水素ガス発生量
		養生条件	乾燥条件	mass%	μmol/g/kGy
OPC コンクリート	乾燥なし	封緘	なし	4.32	0.0034
	100℃-2w	封緘	100℃,2w	0.16	0.0005
	80℃-2w	封緘	80℃,2w	0.38	0.0006
高強度高緻密コンクリート	蒸気養生①	蒸気養生	なし	4.46	0.0001
	蒸気養生②	蒸気養生	なし	4.46	0.0004
	封緘 2 日	封緘養生 2 日	なし	3.58	0.0014
	封緘 8 日	封緘養生 8 日	なし	3.78	0.0004

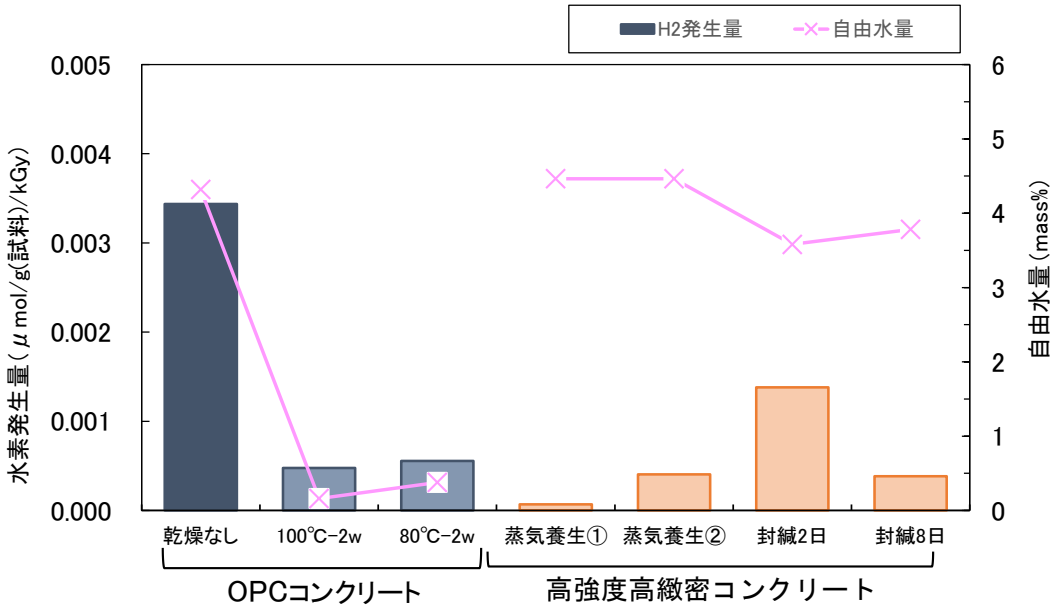
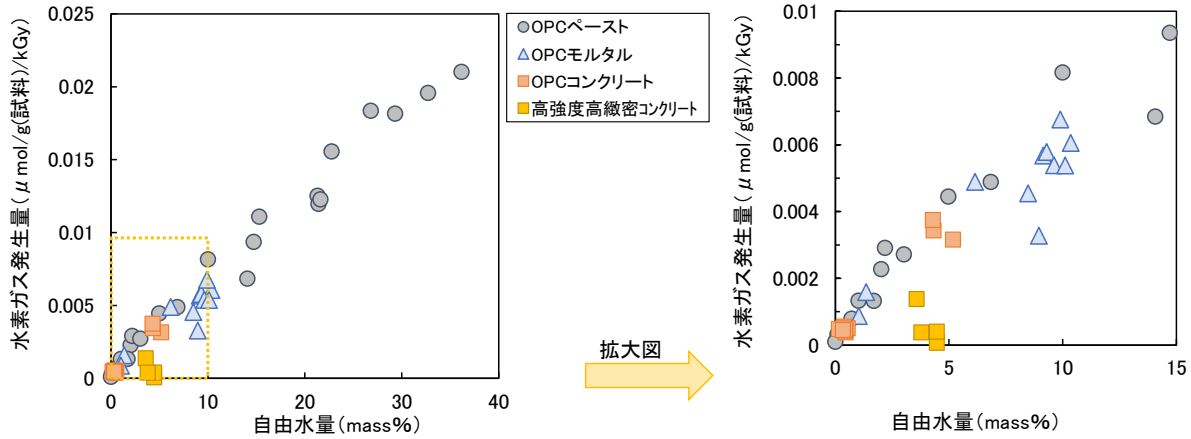


図 2-9　高強度高緻密コンクリートと OPC コンクリートの水素ガス発生量

図 2-10 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 2-7 にプロットしたものを示す。高強度高緻密コンクリートの場合、自由水をある程度含んでいるにも係わらず、水素ガス発生量が少なくなった。OPC を使用した試料における自由水量と水素ガス発生量の相関関係からは外れる結果であり、明確な相関関係も認められなかった。水素ガス発生量が少ないコンクリートであることから、内部充填材の候補として有力ではあるが、自由水を含んでいても水素ガスの発生が低く抑制されるメカニズムを明確にする必要がある。内部充填材に適用するためには、データの蓄積及び水素ガス発生に関する OPC コンクリートの違いなどについて検討していく必要があると考えられる。



（右図は左図を拡大した図）

図 2-10　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) 外的要因（形状、環境温度）が水素ガス発生に及ぼす影響の検討

1) 形状の違いが水素ガス発生量に及ぼす影響

ここでは､大きさの違いにより水素ガス発生量が異なるか検討した｡ペレット（φ6.5×h13mm）とバルク（φ6.5×h13mm）、及びバルク（φ6.5×h13mm）を分割した場合の水素ガス発生量を比較した。大きさの異なる試料の写真を図 2-11 に、照射条件を表 2-5 に示す。

(a) ペレット

(b) バルク（一体）

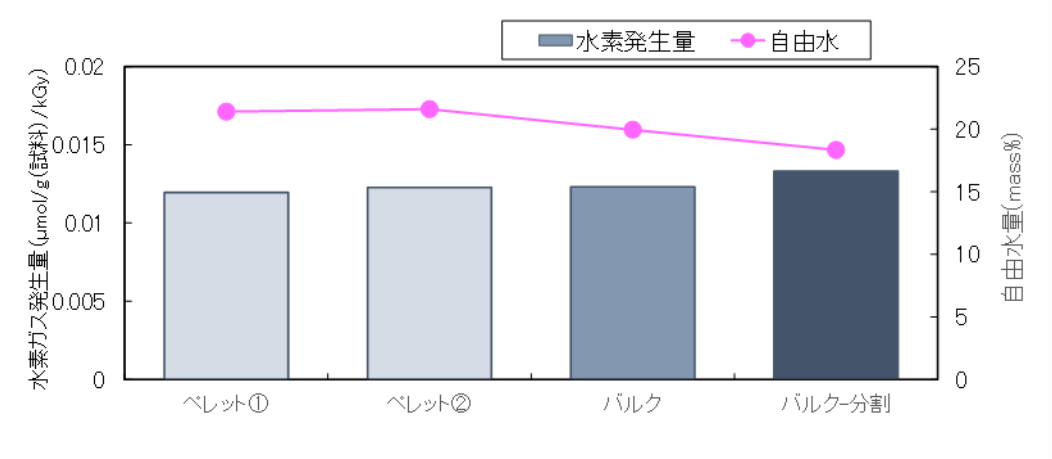
(c) バルク（分割）

図 2-11　大きさの異なる試料写真（OPC ペースト）

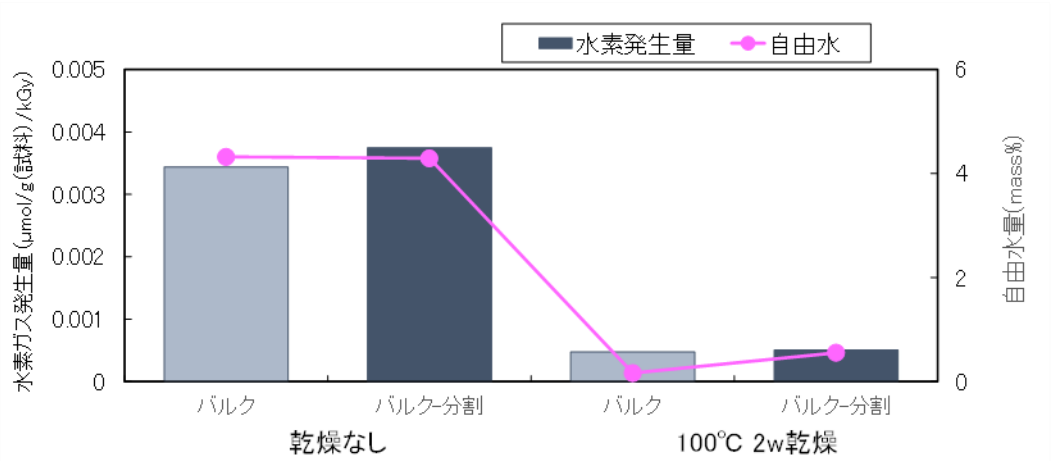
表 2-5　照射試験の条件

項　目		条件	
試料		OPCペースト	コンクリート
試料形状		ペレット：約φ6.7mm×h13mm バルク：約φ60mm×h150mm（一体） バルク：約φ60mm×h150mm（分割）	バルク：約φ60mm×h150mm（一体） バルク：約φ60mm×h150mm（分割）
照射試験	照射施設	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構　コバルト1棟　第2照射室 食品棟　第2照射室 ラジエ工業株式会社1号機（RIC1）	
	線源	コバルト60（Co-60）	
	吸収線量	5ｋGy（1ｋGy/h×5h）	
	雰囲気ガス	高純度空気	
	照射時温度	室温	
ガス測定		水素（ガスクロマトグラフィー）	

大きさが異なる試料の水素ガス発生量を図 2-12 を示す。セメントペースト及びコンクリートともに、本試験の範囲においては形状の違いによる水素ガス発生量の明らかな違いは認められなかった。この結果から、実規模大の内部充填材の水素ガス発生量の予測を、試験体によって得られた自由水量と水素ガス発生量の相関関係から推定することが可能であると考えられる。



(a) OPC ペースト



(b) OPC コンクリート

図 2-12　大きさが異なる試料の水素ガス発生量

2) 環境温度が水素ガス発生量に及ぼす影響

TRU 廃棄物の中には、廃棄体からの熱により内部充填材が高温環境となる可能性が想定される。そこで、環境温度の違いが水素ガス発生量に及ぼす影響を検討した。本試験では、γ線照射時の試料温度を室温（約 25℃）、60℃、80℃及び 100℃に制御した状態で照射試験を実施した。試料はモルタルとし、乾燥処理により、自由水量を約 10mass%、2mass%、0.3mass%に調製した試料とした。照射条件を表 2-6 に示す。

表 2-6　照射試験の条件

項　目		条件
試料		OPCモルタル
試料形状		約φ6.7mm×h13mm、円柱状
自由水量		10mass%、2mass%、0.3mass%
照射試験	照射施設	ラジエ工業株式会社1号機（RIC1）
	線源	コバルト60　（Co-60）
	照射線量	5ｋGy　（5ｋGy/h×1h）
	雰囲気ガス	高純度空気
	照射時温度	室温、50℃、80℃、100℃
ガス測定		水素（ガスクロマトグラフィー）

γ線照射時の温度の違いによる水素ガス発生量を図 2-13 に、水素ガス発生量を GH2(W)値とした図を図 2-14 に示す。

水素ガス発生量においては、最も自由水量の少ない 0.3mass%の試料では、室温から 80℃までは変化が見られず、100℃のケースのみわずかに水素ガス発生量が多くなった。10mass%及び 2mass%の試料では、環境温度が高くなるほど水素ガス発生量が多くなる傾向が見られた。水素ガス発生量を GH2(W)値とした場合には、図 2-14 より、いずれの自由水量のケースでも温度が高くなるほど GH2(W)値が大きくなる傾向が見られた。また、0.3mass%の試料は他のケースよりも GH2(W)値は低くなっているが、10mass%、2mass%では温度ごとに同程度の GH2(W)値であった。温度の違いによる GH2(W)値においては、100℃での上昇が大きかった。温度が高い場合には、水蒸気からの水素ガス発生が考えられるが、液体水からの H2 の G 値は 0.45、水蒸気から H2 の G 値は 0.51（Farhataziz and Michael A. J. Rodgers,1987）と大きな差異はなく、水蒸気の影響ではない考えられる。温度が高くなることによりセメント水和物中の水の化学的な状態が変化し、G 値が大きくなっていることが推測されるが、本試験の結果のみその要因は不明である。廃棄体パッケージ内の温度は、廃棄体の熱などにより高くなることが想定されることから、高温環境条件での水素ガス発生量は、さらに詳細に検討し、水素ガス発生量の予測に反映させる必要があると考えられる。

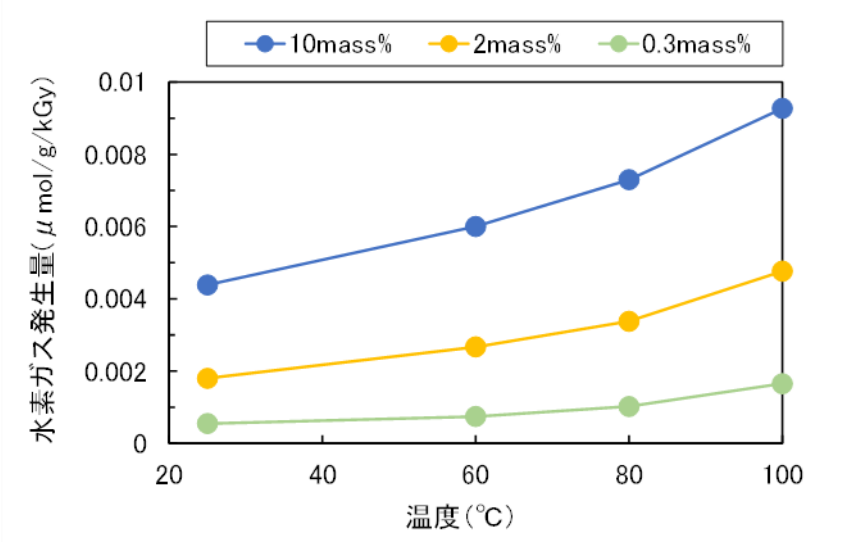


図 2-13　γ線照射時の温度の違いによる水素ガス発生量

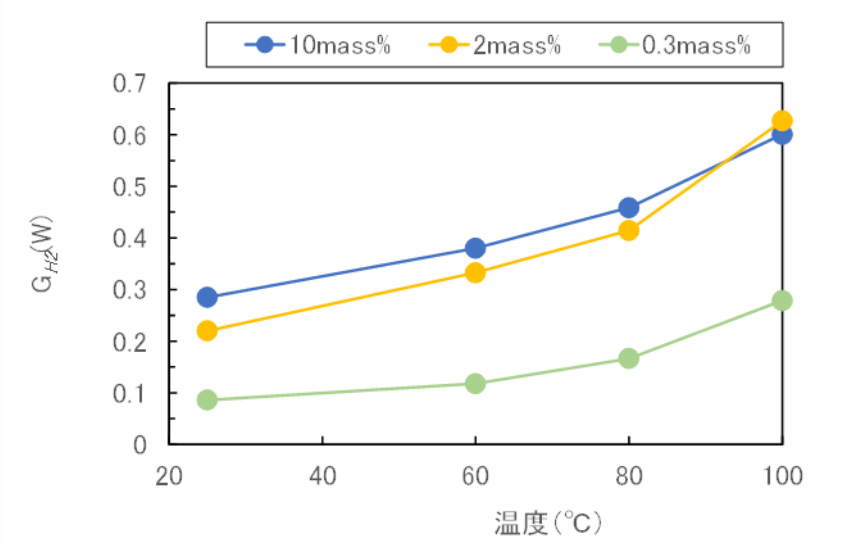


図 2-14　γ線照射時の温度の違いによる試料の GH2(W)

(3) まとめ

内部充填材からの水素ガス発生量を評価するため、セメント系材料に含まれる水と水素ガス発生量について検討した。以下に得られた知見を、廃棄体パッケージ内充填材の水素ガス発生量についての基盤情報として示す。

- セメント系材料中の自由水量（本試験では105℃で脱水する水分量）と水素ガス発生量は、直線関係にあることがわかった。セメント系材料からの水素ガス発生量は、自由水量に主に依存していると判断された。
- 試料中に自由水の割合が多くなるとGH2(W)値は0.45に近づくことから、自由水から発生する水素ガスのGH2(W)値は、水のプライマリーg値=0.45に近い値であることが推測された。
- OPC以外のセメント（FACおよびBFC）では、自由水量以外の要因が水素ガス発生量に及ぼす影響が示唆されることから、現状ではOPC系とは同一に評価することは難しいものと判断

された。

- OPCを使用したモルタル及びコンクリートについても、自由水量に対する水素ガス発生量はOPCペーストと同一の直線関係にあることが確認された。
- 発生する水素ガス量を低減するためには自由水量を減らすことが有効であり、コンクリートによる内部充填材の製作工程において、乾燥処理工程を設けることで、水素ガス発生量を抑制した内部充填材を製作できるものと判断される。
- 本検討で行ったOPCペーストおよびOPCコンクリートでは形状（大きさ）の違いによる水素ガス発生量に違いが認められなかった。
- 100℃までの環境温度の違いを検討した結果、100℃と温度が高くなると自由水量に係わらず、GH2(W)値が大きくなり、環境温度が水素ガス発生量に影響することがわかった。

1) 水素ガス発生が廃棄体パッケージ内の内圧上昇に及ぼす影響

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（原環センター, 原子力機構, 2019）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という報告がされている（Wada et al., 2018）。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密封性を検討する上で圧力上昇挙動及び発生するガス成分を把握することは重要であると考えられる。

そこで、廃棄体パッケージ内における圧力上昇挙動及び発生するガス成分を確認することを目的に、セメントペーストを密閉容器内に封入した条件でのγ線照射試験を実施した。令和 4 年度は過年度に得られた結果（原環センター, 原子力機構, 2021; 2022）を整理し、密閉容器内でのガス発生挙動が廃棄体パッケージの内圧上昇へ及ぼす影響について、データ及び知見を整理した。

① 圧力上昇試験の結果の整理

(a) 試験概要

本試験では、材齢 4 週まで封緘養生したφ60mm×150mm の OPC ペーストを、図 2-15 に示すステンレス製密閉容器に封入してγ線を照射した。密閉容器内のガス雰囲気は、水素のほか、窒素、酸素、二酸化炭素の発生量を測定するためアルゴンとした。照射に際しては、試料の吸収線量を複数水準設定し、所定の吸収線量となるよう照射時間と吸収線量率を調整した。照射試験の条件を表 2-7、各水準の吸収線量率及び吸収線量を表 2-8 に記す。

図 2-15　本試験で用いたステンレス製密閉容器

表 2-7　照射試験の条件

項　目		条件
試料		OPCペースト
試料形状		約φ60×h150mm
自由水量		約20mass%
照射試験	照射施設	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構　食品棟　第2照射室
		ラジエ工業株式会社1号機（RIC1）
	線源	コバルト60　（Co-60）
	吸収線量	表 2-8に記載
	照射時の温度	室温
	雰囲気ガス	アルゴン
	照射時温度	室温
ガス測定		水素、酸素、窒素、二酸化炭素（ガスクロマトグラフィー） （表 2-8に示した常時測定のうちNo.2-2、3-1は水素のみ測定）

表 2-8　各水準の吸収線量率及び吸収線量（実測値）

試験No.	試料	γ線照射条件（吸収線量率、吸収線量は実測値）			
		吸収線量率（kGy/h）	吸収線量（kGy）	測定温度	備考※
圧）-②	OPCペースト	10.3	1331	室温	常時測定
2-2		3.6	333		
3-1		3.4	242		
圧）-①		9.9	1278		随時測定
圧）-③		8.4	1087		
圧）-④		7.1	919		
圧）-⑤		5.1	659		
2-1		.4.3	398		
1-2		3.4	315		
3-2		3.4	242		
4-1		2.3	161		
4-2		1.1	81		

※ 測定と随時測定については後述

γ線照射試験の様子を図 2-16 に示す。本実験ではγ線照射の期間中に、ガスハンドリングシステム Visual Conc（SyncMOF 株式会社製）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連続的にモニタリングした（以下、「常時測定」という）。これにより、試料の吸収線量の増加に対する密閉容器内の圧力の経時変化のトレンドを確認した。この常時測定を実施できる試料が限られていたため、γ線照射前後の密閉容器の圧力を測定することで、密閉容器内における圧力上昇値を求めることとした（以下、「随時測定」という）。随時測定では吸収線量の増加に伴う圧力変化のトレンドは確認できないが、γ線の吸収線量の水準を複数設けることで、吸収線量に対して最終的に到達する圧力、及び、圧力と発生したガス成分濃度との関係について検討した。

常時測定と随時測定では、γ 線照射時に存在する空間には差異が生じるが、ガスハンドリングシステムの死容積とあらかじめ測定した密閉容器内の死容積からボイルの法則（PV = 一定）により、いずれの試料も密閉容器内の圧力に換算した。なお、本試験では、圧力上昇挙動を確認するにあたり、γ線照射による試料温度上昇に伴い発生する水蒸気が影響することが懸念されたため、随時測定におけるγ線照射前後の圧力測定は 6℃程度に冷却した状態で実施した。

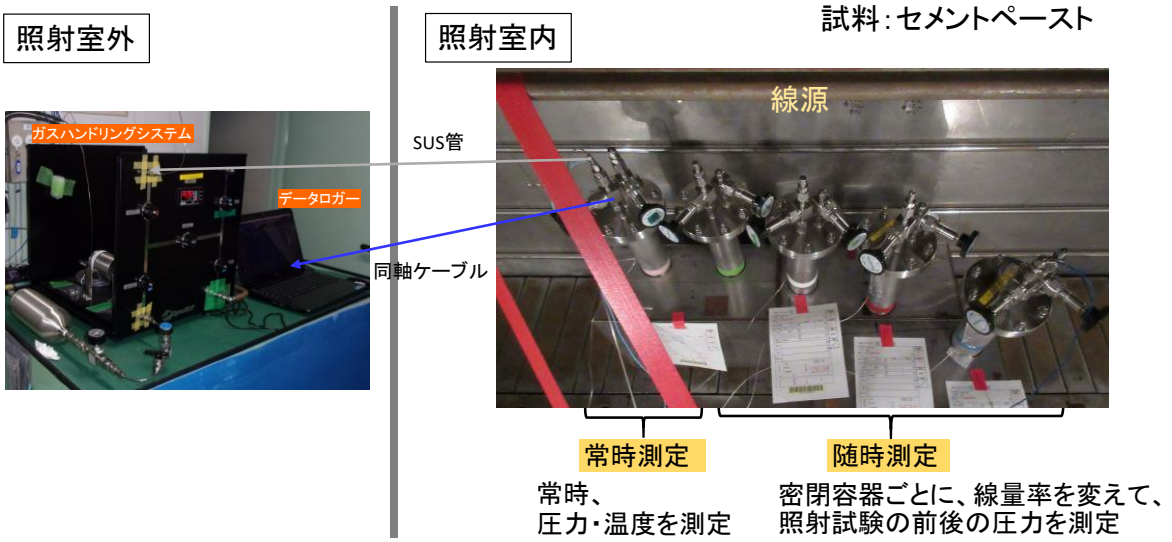


図 2-16　圧力測定試験の全体イメージ

(b)　圧力上昇挙動

試料の吸収線量と密閉容器内の圧力上昇値の関係を図 2-17 に示す。本試験の範囲では、常時測定の圧力変化のトレンドは、試料の吸収線量の増加に伴いほぼ直線的に増加していた。常時測定データ間の比較では、吸収線量率が高い水準（10.3kGy/h）の傾きが他の 2 水準と比較して小さかった。随時測定の到達圧力のプロットは、吸収線量 400kGy 以下では、吸収線量率 3.6 及び 3.4kGy/h で実施した常時測定のトレンド上に概ね並んでいた。随時測定のうち総吸収線量を 660kGy とした水準は、吸収線量率 10.3kGy/h で実施した常時測定のトレンド上にプロットが存在し、更に高吸収線量の領域でも、随時測定のプロットが吸収線量の増加に対し概ね直線的増加する形で並んでいた。しかし、随時測定において吸収線量 400kGy 以下までと比較すると吸収線量が大きい場合には傾きが小さい直線上であることに加え、常時測定と比較しても圧力上昇値が小さくなっていた。水素ガス発生量に対して吸収線量の違いが影響していることが考えられる。

以上、本試験の範囲では、既往の報告に見られたような圧力平衡により圧力値が一定に収束す

る兆候は認められず、吸収線量の増加にともない圧力も高くなった。吸収線量に対する圧力上昇値は、一定の値での上昇傾向は見られず、高吸収線量では圧力上昇が頭落ちになる傾向が確認され、吸収線量により、水素ガス発生量に違いがあることが考えられる。

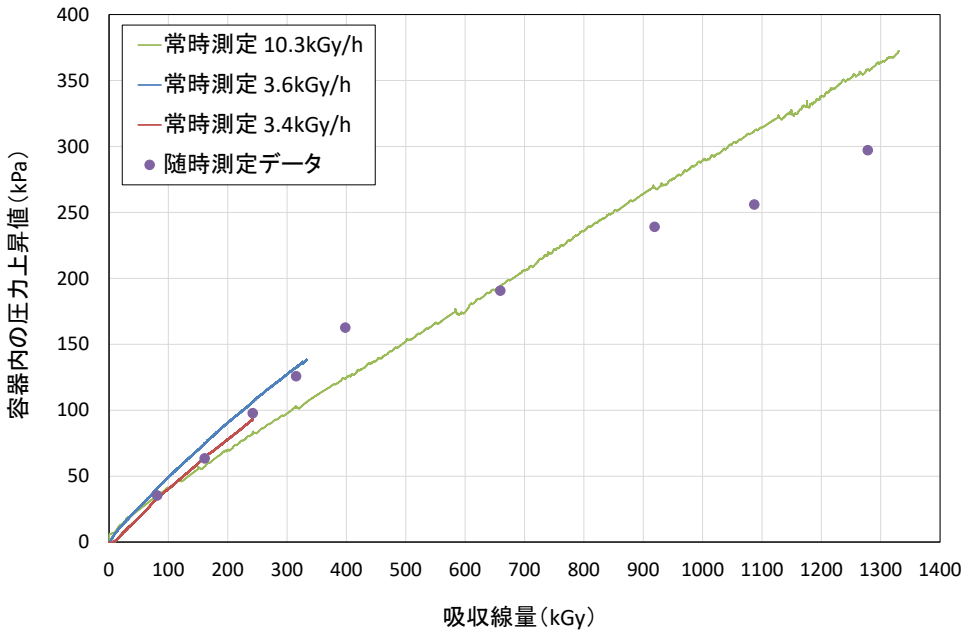


図 2-17　試料の収線線量と密閉容器内の圧力上昇値の関係

②　γ線照射によりセメント系材料から発生するガス成分

(a)　発生するガス成分

本試験では水素ガス以外のガスを測定するために、γ線照射前に密閉容器内のアルゴンガスで置換し、水素、窒素、酸素及び二酸化炭素のガス濃度をγ線照射後に測定した。ガス成分の測定結果に基づき、図 2-18 にγ線照射終了時点の試料の吸収線量とガス分圧の関係を示す。ガス分圧は、容器内圧の上昇値に、ガス成分の濃度の合計に対する各ガス成分濃度の割合を乗じた値として求めた。

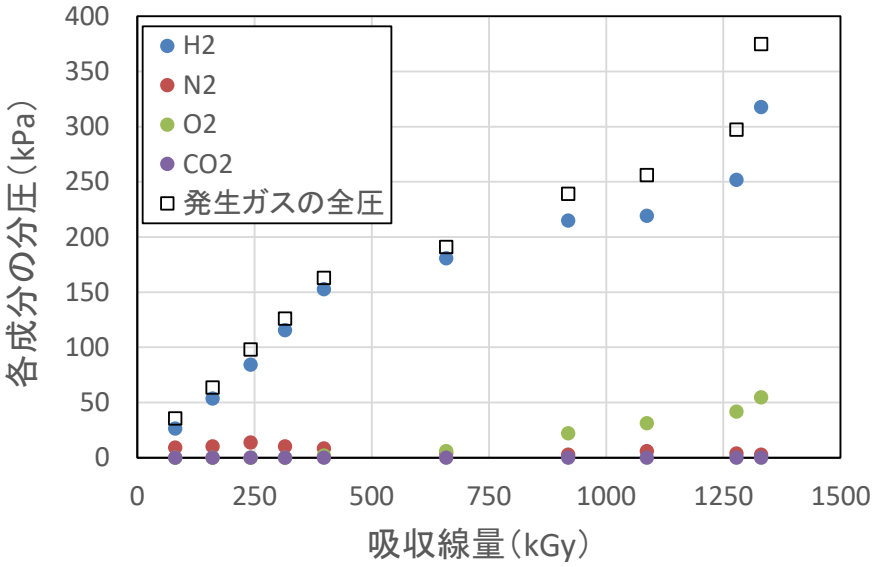


図 2-18　γ線照射終了時点の試料の吸収線量とガス分圧の関係

図 2-18 に示すように、発生ガス中の成分のほとんどを水素が占めていた。吸収線量が小さい実験開始時は水素の比率が増加するにつれ窒素の比率が低下した。窒素については吸収線量の増加に伴い増加する傾向が認められず、試料表面又は内部に置換されずに残存していた窒素が検出された可能性が高い。試料の吸収線量が 660kGy では発生ガス全体の 95%程度を水素が占めているが、酸素の発生が認められた。さらに吸収線量が高くなると、酸素の比率が増加し水素の比率は低下した。

ここでの、放射線分解の過程を式 2.3-1 に示す。

$$H_2O \xrightarrow{\text{-放射線}} (e^-)_{aq} + (H^+)_{aq} + \cdot H + \cdot OH + H_2O_2 + H_2 \quad \text{（式 2-5）}$$

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、$(e^-)_{aq}$、・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_2O_2 及び H_2 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。図 2-18 より、水素発生量の増加に伴い過酸化水素が増加し、この過酸化水素の分解によって酸素量も増加したと考えられる。以上のように、吸収線量が高くなると、水素ガス以外に酸素ガスが発生する事が確認された。

(b) 吸収線量率の影響について

本試験では、前述のように試料の吸収線量を変えるために試料の吸収線量率を変えて試験を実施した。そこで、試料の吸収線量率が水素ガス発生量に及ぼす影響について検討した。

吸収線量率と水素ガス発生量の関係を比較した OPC ペースト試料の一覧を表 2-9 に示す。バルク試料は自由水が 20masss%程度（自由水多）、ペレット試料は自由水量が 35mass%程度（自由水少）である。吸収線量率と単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量の関係を図 2-19 に示す。

自由水量が同程度の試料で吸収線量率と単位質量、1kGy あたりの水素ガス発生量を比較すると、吸収線量率が高くなると、単位重量、1kGy あたりの水素ガス発生量が小さくなる傾向が認

められた。前項の図 2-17 において常時測定のトレンドを比較した際、吸収線量率 10.3kGy/h の水準の傾きが他の 2 水準と比較して小さかったのは、この影響であると考えられる。また、随時測定同士での比較において、低吸収線量率の領域と比較して高吸収線量率の領域のプロットの傾きが小さくなったのも、吸収線量率が影響していると考えられる。したがって、水素ガス発生量の増加により、密閉容器内が圧力平衡に達するような兆候は、本試験範囲では見られていないものと考えられる。

表 2-9　吸収線量率の影響を比した OPC ペースト試料の一覧

試料概要	自由水量 mass%	吸収線量 kGy	吸収線量率 kGy/h	照射試験時の試料質量 g	水素発生量 μmol/g	水素発生量 μmol/g/kGy
OPCペースト バルク W/C=0.45 乾燥無し 材齢4w	19.9	5.5	1.1	804.1	0.068	0.012
	20.0	1278	9.9	795.1	6.6	0.005
	20.0	1331	10.3	798.9	7.8	0.006
	20.0	1087	8.4	806.7	6.9	0.006
	20.0	919	7.1	799.1	7.0	0.008
	20.0	659	5.1	806.3	4.7	0.007
	20.0	398	4.3	815.0	4.2	0.010
	20.0	333	3.6	801.6	3.1	0.009
	19.9	315	3.4	815.5	2.2	0.007
	20.2	242	3.4	818.1	2.3	0.010
	20.2	242	3.4	806.2	2.4	0.010
	19.9	161	2.3	818.9	1.4	0.009
	19.9	81	1.1	823.0	0.98	0.012
OPCペースト ペレット W/C=0.8 乾燥無し 材齢1ヵ月	35.5	1.0	1.0	10.1	0.023	0.023
	35.5	3.0	1.0	10.1	0.057	0.019
	32.7	5.1	1.0	10.0	0.10	0.020
	35.2	32.4	10.8	10.1	0.49	0.015
	35.2	64.8	10.8	10.1	0.85	0.013

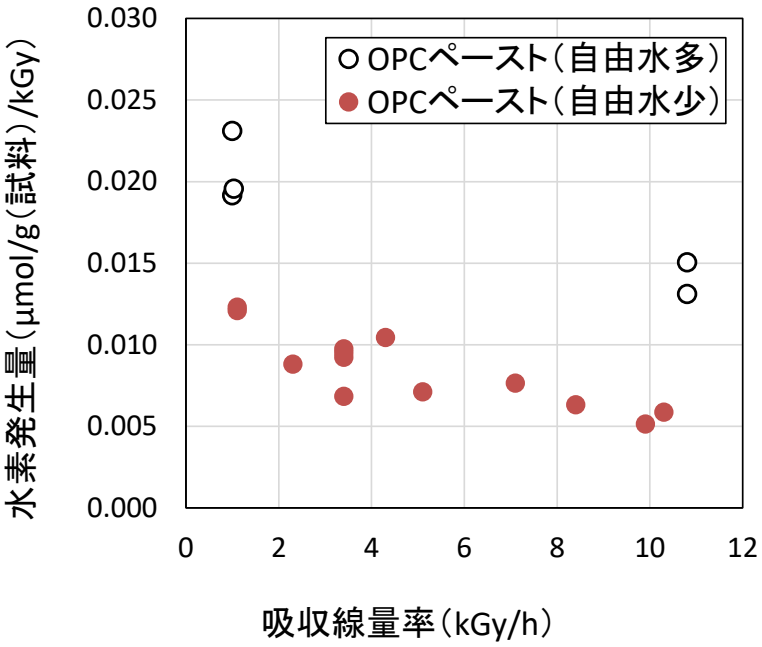


図 2-19　吸収線量率と単位重量、1kGy あたりの水素発生量（μmol/g(試料)/kGy）の関係

③ まとめ

本報告書では、水素ガスの発生による廃棄体パッケージ容器の内圧上昇への影響を検討するため、セメント系材料からの水素ガス発生による密閉容器内の圧力変化について検討した。

- 今フェーズに実施した圧力測定試験の範囲では、圧力は吸収線量に対して直線的に増加する傾向にあり、圧力平衡により圧力値が一定に収束する兆候は認められないと判断した。
- ガス成分の測定結果からは、内圧の上昇に対しては放射線分解により発生する水素ガスの寄与がほとんどを占めること、また、高吸収線量領域では過酸化水素の分解による酸素発生が起きていたことを確認した。

2.1.3 実規模廃棄体パッケージの製作性確認試験

(1) 内部充填材の製作

1) 前年度に設定した条件

本項では、令和 3 年度までの検討を踏まえ設定した条件（形状、成形方法、ハンドリング方法）について述べる。

① 形状

内部充填材の形状は、令和 3 年度に設計/製作されたパッケージ容器の構造（図 2-20）に収納できるよう、以下を考慮した。

a. パッケージ容器の内寸法及び隅角部
b. パッケージ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及び底板角部の溶接ビード
e. 廃棄体（ドラム缶）の把持

a.から c.については、内部充填材及びパッケージ容器の製作時に生じる寸法誤差を考慮して、寸法を設定する必要がある。そこで内部充填材の製作では、±3mm の寸法誤差が生じると仮定し、各辺、容器に対して 5mm のクリアランスを見込んだ。また a.のうち隅角部について、公差が R250±10mm であることから、干渉しないように内部充填材は R260 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 以上とした。

e.については、内部充填材の設置高さを廃棄体（ドラム缶）の上蓋より 150mm 下にすることで対応することとした。

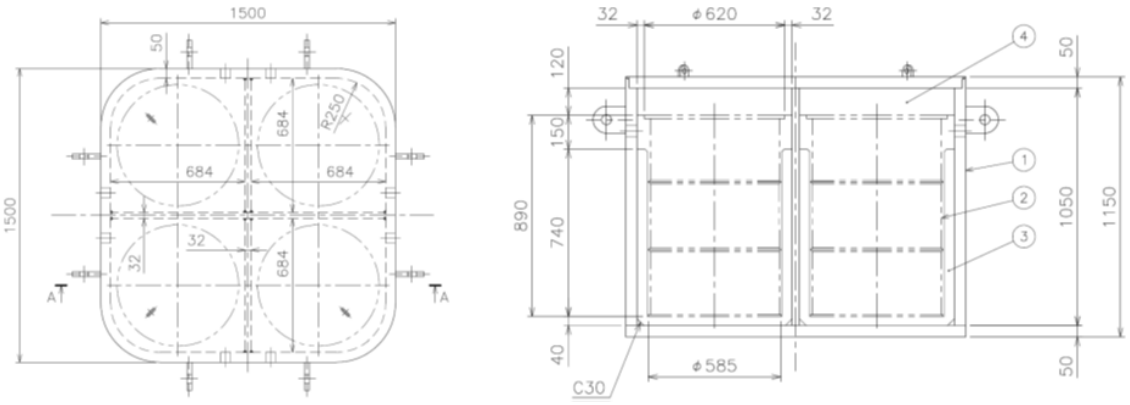


図 2-20　内部充填材形状の前提とする廃棄体パッケージ（パッケージ容器）の構造図

② 成型方法

成形方法については、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、底部をそれぞれ成形する方式（分割型）とした。

内部充填材のパーツ図を

図 2-21 に示す。パッケージ容器に収納する際は、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こととした。

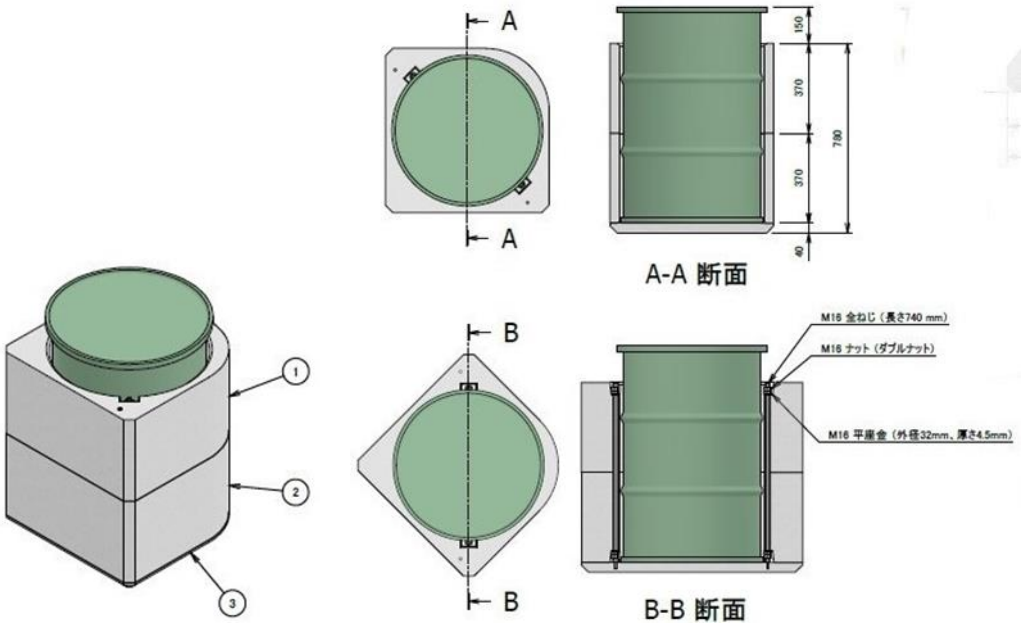


図 2-21　内部充填材のパーツの図

③ 成形後のハンドリング方法

成形した内部充填材の吊り上げ時に、ボルトが外れること落下が生じると重大事故に繋がる。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、天秤吊り具を使用することとした。

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、40mm 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、底板部にはパッケージ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 3 箇所には、吊上げ用のインサートを設置した。

2) 令和 3 年度に抽出された課題への対応

令和 3 年度の実規模スケール製作で抽出された課題のうち、製作工程に係る課題を以下に記す。

- 側面部上下段の連結用ボルトを収納する溝で、ボルトの収納に支障はなかったが、2mm 程度のズレが確認された。要因としては、溝部を設けるための治具（コッター）を着脱する際、内型枠に設けたネジ穴の遊びの分、取り付け位置にズレが生じたためと考えられた。
- 内部充填材の側面部上下段を連結させた状態で、吊り上げ作業を行った結果、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と考えられた。

上記の課題に対し、令和 4 年度の製作試験では、以下の改善を図った。

- コッター部のズレが生じた要因は、ネジ穴の遊びに起因する。このため、着脱に伴う位置ズレの抑制策として、コッター部あるいは内型枠側に別途ガイドを設けた。
- 製品組み立て後の吊り上げ作業で傾いた状態となったのは、ウエイトバランスが左右対称とならない軸方向で吊り上げる構造となっているためである。このことから、吊り上げ作

業の際のチェーンブロックを 3 点吊りに変更し、水平を維持するための方策を講じた。3 点吊りチェーンブロックの寸法図と外観を図 2-22 に示す

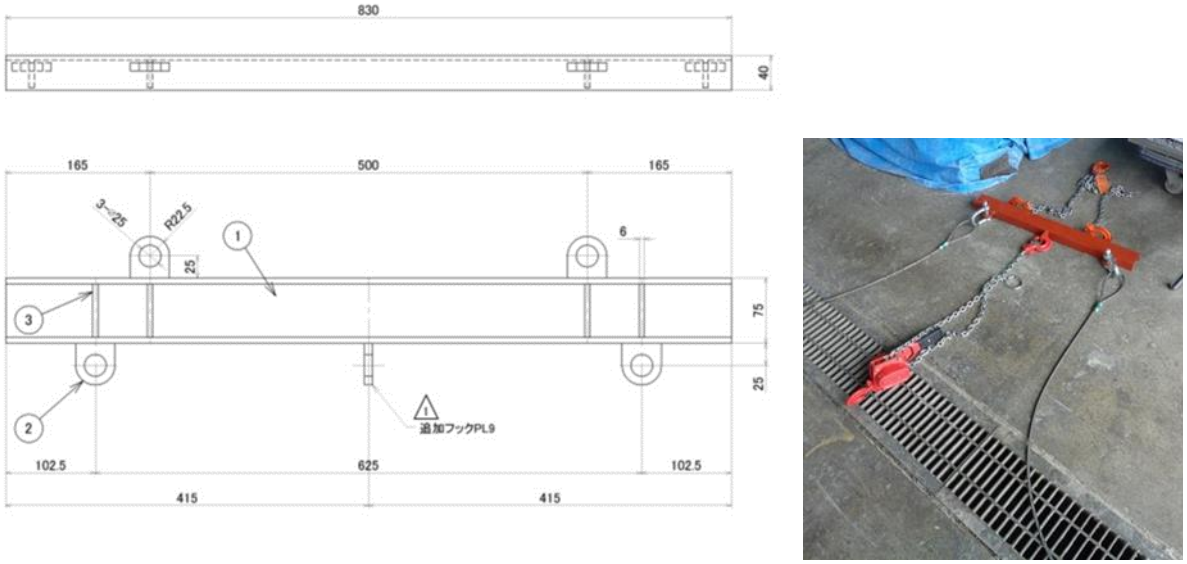


図 2-22　3 点吊りチェーンブロックの寸法図と外観

3)　製作方法

①　使用材料

内部充填材の使用材料を表 2-10 に示す。使用材料は令和 3 年度と同じ銘柄とした。

設定した狭隘部の最小幅（39.5mm）への充填を考慮し、粗骨材最大寸法は 13mm とした。また、補強材として鉄筋の適用が困難なことから、繊維補強材を添加した配合とし、繊維補強材にはφ0.3×15mm のステンレス短繊維を用いた。

表 2-10　使用材料

材料名	記号	仕様
練混ぜ水	W	上水道水
セメント	C	太平洋セメント(株)社製　普通ポルトランドセメント
細骨材	S	静岡県掛川産山砂
粗骨材	G	茨城県桜川産砕石（粗骨材最大寸法：13mm）
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 φ0.3×15mm

②　配合

内部充填材の配合は、令和 3 年度に実施した実規模スケール製作と同じく、表 2-11 に示す通りに設定した。目標スランプは 18±2.5cm とし、繊維補強材の添加率は 0.5vol%とした。なお、SP 及び AE の添加率について、表 2-11 に示す値は令和 3 年度の実績値であるが、混和剤の効果は温度や骨材の性状等によって変動するため、目標スランプの範囲内となるよう適宜調整した。

表 2-11　配合

種類	粗骨材最大寸法 (mm)	目標スランプ (cm)	目標空気量 (%)	W/C (mass%)	s/a (vol%)	単位量 (kg/m³)				添加率		
						W	C	S	G	SP	AE※	FM
繊維有り	13	18±2.5	4.5 ±1.5	45.0	43.8	170	378	755	987	C×0.75%	1.0A	0.5vol%

③ 混練方法

内部充填材の混練方法を以下に示す。混練には 55L 強制二軸ミキサを用いた。1 バッチの混練量は 40L とし、4 回混練した。

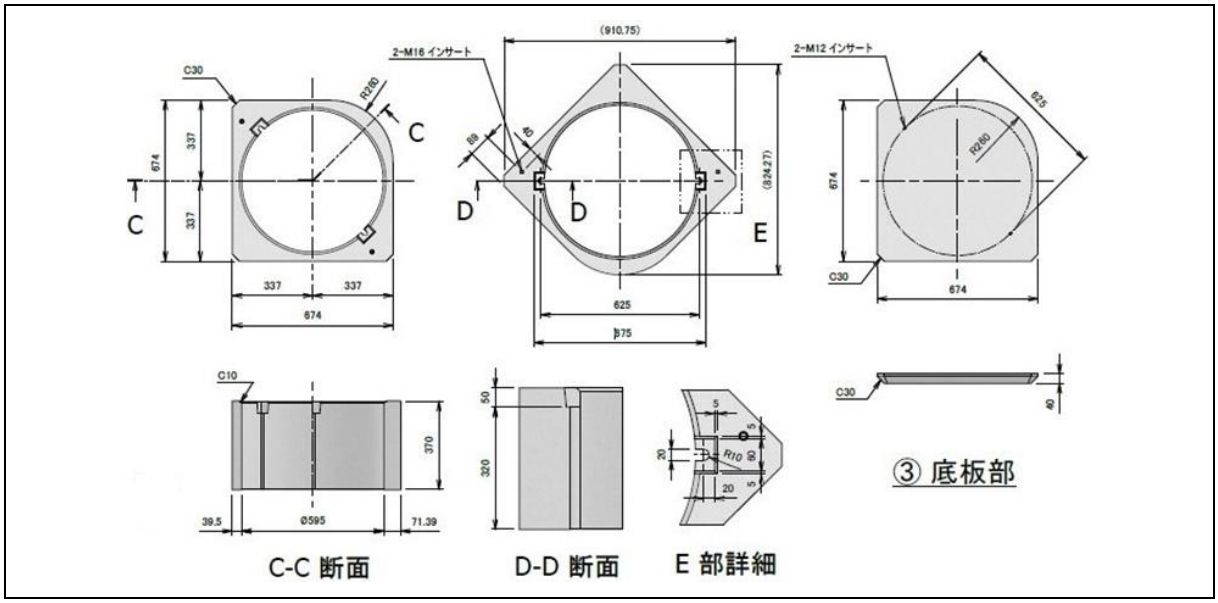
【繊維有り配合】

G+1/2S+C+1/2S → 空練り 30sec → W+SP+AE → 本練り 60sec → かき落とし
→ 本練り 30sec → 繊維投入後本練り 30sec → 排出

④ 寸法

製作する実規模スケール内部充填材の寸法図を図 2-23 に示す。本試験では、図 2-20 で示したパッケージ容器の 3 区画分を製作した。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 3 箇所には、吊上げ用のインサートを設置した。

使用した型枠の外観を図 2-24 に示す。使用する型枠については、組立後、事前に設計許容範囲内にあることを確認した。型枠検査の実施状況を図 2-25 に示す。



[単位:mm]

図 2-23　実規模スケール内部充填材の寸法図

図 2-24　型枠の外観（左から、側面部上段、側面部下段、底板部）

図 2-25　型枠検査の実施状況

⑤ 製作及び測定手順

製作及び測定手順を以下に記す。

a.表 2-11 に示す配合で練り混ぜ、練り上がり後の性状（フレッシュ性状）を確認した。なお、フレッシュ性状の確認は 1 バッチ目のみとした。

b. 練り上がり後、図 2-24 に示す型枠に順次打設した。打設の際には棒バイブレータ等の加振器を用いた。

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（測定結果は別途、検査記録表に示す）。

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）を行った後、乾燥を開始した。乾燥温度は令和 3 年度と同様、100℃とした。

f. 乾燥に伴う質量の経時変化を、工程上実施可能な期間（乾燥開始から 14 日間）で測定した。

g. 乾燥工程を経た製品について、湿度条件が異なる環境に保管し、吸湿に伴う質量変化を確認した。

h. g の後、再度製品の外観確認と質量及び寸法測定を実施し、製品を組み立てた。

⑥ 測定項目

内部充填材の実規模スケール製作における測定項目を以下に記す。

- 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：JIS A 1128
- 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：JIS A 1108
- 乾燥工程前後の質量及び寸法

⑦ 製作結果

(a) フレッシュ性状

練り上がり直後のスランプ及び空気量の測定状況を図 2-26 に、フレッシュ性状の測定結果を表 2-12 に示す。表 2-11 で設定した配合で、概ね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（図 2-27）。

(a) 2 体目分

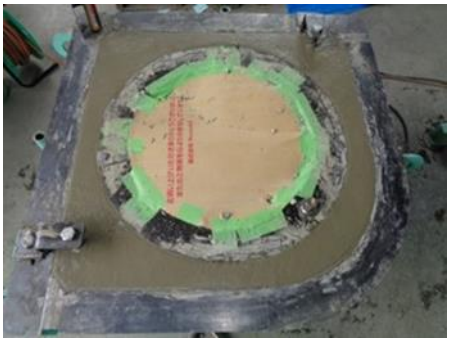
(b) 3 体目分

(c) 4 体目分

図 2-26　フレッシュ性状（スランプ及び空気量）の測定状況

表 2-12　フレッシュ性状測定結果（実規模スケール内部充填材製作時）

測定項目	目標値	測定結果		
		2 体目分	3 体目分	4 体目分
スランプ	18±2.5cm	17.5 cm	16.5 cm	17.0 cm
空気量	4.5±1.5%	5.8 %	5.4 %	4.9 %
単位容積質量	－	2.3 t/m^3	2.3 t/m^3	2.3 t/m^3
外気温	－	22.0 ℃	30.0 ℃	34.0 ℃
練上り温度	－	22.0 ℃	30.0 ℃	33.0 ℃



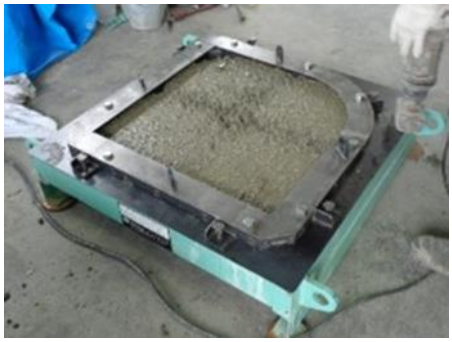
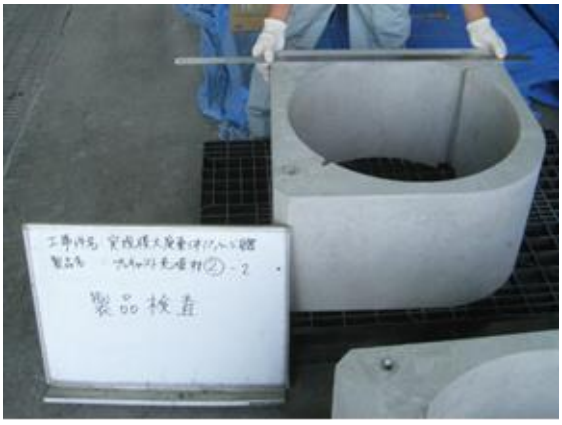


図 2-27　型枠への打設状況

(b) フレッシュ性状

蒸気養生を施した後（図 2-28）、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（図 2-29）。脱型後の外観を図 2-30 から図 2-32 に示す。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±3mm）で成形できていることを確認した。

図 2-28　蒸気養生の実施状況



(a) 側面部検査①

(b) 側面部検査②

(c) 底板部検査①

(d) 底板部検査②

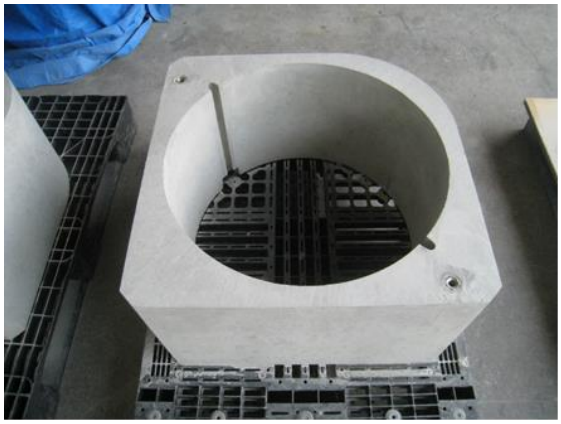
図 2-29　製品検査の実施状況

(a) 側面部上段

(b) 側面部下段

(c) 底板部

図 2-30　脱型後の外観（2 体目）

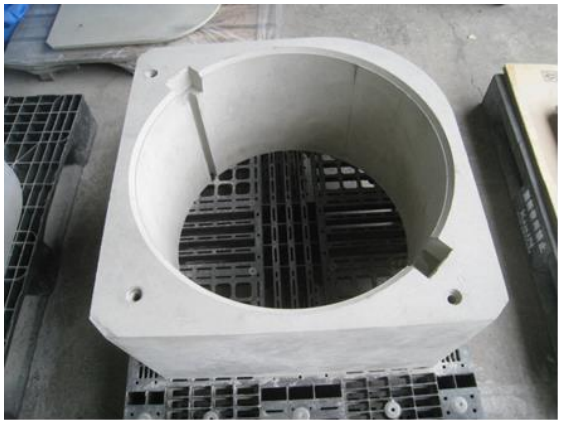


(a) 側面部上段

(b) 側面部下段

(c) 底板部

図 2-31　脱型後の外観（3 体目）



(a) 側面部上段

(b) 側面部下段

(c) 底板部

図 2-32　脱型後の外観（4 体目）

(c) 圧縮強度

製品の出荷前検査として、蒸気養生後、材齢 2 週で圧縮強度を測定した。圧縮強度の測定結果を表 2-13 に示す。測定の結果、設計強度（30MPa）を満足していることを確認した。

表 2-13　圧縮強度試験結果（実規模スケール内部充填材）

	供試体 No.	質量 (g)	平均直径 (mm)	平均高さ (mm)	単位容積質量 (t/m^3)	最大荷重 (kN)	圧縮強度 (N/mm^2)	平均値 (N/mm^2)
2 体目分	1	3609.0	100.4	199	2.29	346	43.7	42.7
	2	3617.2	100.3	199	2.30	330	41.8	
	3	3624.7	100.4	198	2.31	338	42.7	
3 体目分	1	3622.4	100.2	199	2.31	332	42.1	43.6
	2	3621.3	100.2	199	2.31	355	45.0	
	3	3633.3	100.3	199	2.31	346	43.8	
4 体目分	1	3619.6	100.0	199	2.32	340	43.3	42.7
	2	3634.4	100.3	200	2.30	328	41.5	
	3	3607.7	100.2	199	2.30	342	43.4	

(d) 乾燥工程時の質量及び寸法測定

乾燥工程時における内部充填材の質量測定結果を表 2-14 に示す。また、乾燥工程における寸法測定結果を表 2-15 から表 2-23 に示す。

寸法測定の結果、乾燥工程での収縮により、乾燥前より値が若干小さく箇所があったが、何れも設計した許容範囲内（寸法公差±3mm）であった。

表 2-14　乾燥時の内部充填材質量測定結果

	2 体目			3 体目			4 体目		
	側面上	側面下	底板	側面上	側面下	底板	側面上	側面下	底板
乾燥開始	138.4	139.0	37.7	139.1	139.6	38.4	138.4	139.2	37.2
乾燥 2 日	135.2	135.7	36.7	136.2	136.8	37.6	135.8	136.4	36.4
乾燥 1 週	134.1	134.7	36.6	135.1	135.3	37.4	134.6	135.2	36.4
乾燥 2 週	134.1	134.4	36.6	134.6	135.0	37.3	134.1	134.9	36.3

単位：kg

表 2-15　2 体目側面部上段

	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	
許 容 差	±3	±3	±3	±3	±3	±3	
乾燥開始時	594	594	673.5	674.0	371.0	370.0	
誤　　差	-1	-1	-0.5	0.0	1.0	0.0	
乾燥 1 週	593	594	673.5	673.5	370.0	371.0	
誤　　差	-2	-1	-0.5	-0.5	0.0	1.0	
乾燥 2 週	595	593	673.0	673.5	370.0	371.0	
誤　　差	0	-2	-1.0	-0.5	0.0	1.0	

注）測定器具：
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

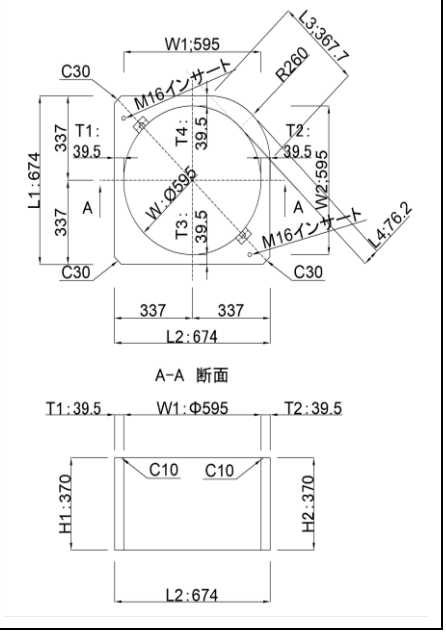


表 2-16　2 体目側面部下段

	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	
許 容 差	±3	±3	±3	±3	±3	±3	
乾燥開始時	594	594	674.0	673.5	371.0	371.0	
誤　　差	-1	-1	0.0	-0.5	1.0	1.0	
乾燥 1 週	593	594	673.0	673.5	370.0	370.0	
誤　　差	-2	-1	-1.0	-0.5	0.0	0.0	
乾燥 2 週	593	593	673.0	674.0	370.0	370.0	
誤　　差	-2	-2	-1.0	0.0	0.0	0.0	

注）測定器具：
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

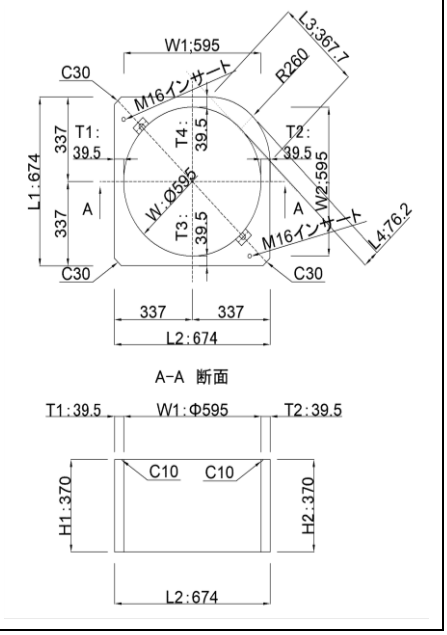


表 2-17　2 体目底板部

	測定結果						測定位置図
測定位置	L1	L2					
設計寸法	674	674					
許 容 差	±3	±3					
乾燥開始時	673.5	674.0					
誤　　差	-0.5	0.0					
乾燥 1 週	673.0	674.0					
誤　　差	-1.0	0.0					
乾燥 2 週	673.5	674.0					
誤　　差	-0.5	0.0					

注）測定器具：
鋼製直尺（最小読み値 0.5mm）　L1、L2

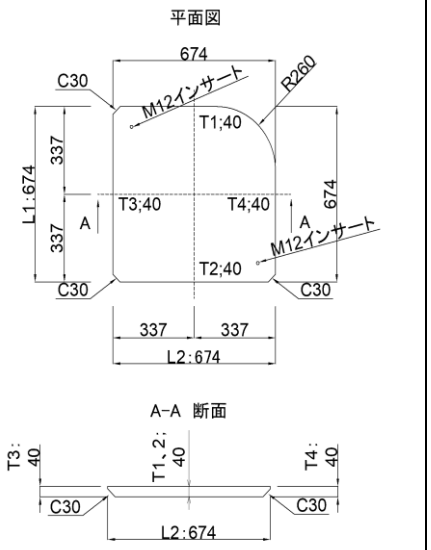


表 2-18　3 体目側面部上段

	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	
許 容 差	±3	±3	±3	±3	±3	±3	
乾燥開始時	594	593	675.0	673.5	369.5	369.0	
誤　　差	-1	-2	1.0	-0.5	-0.5	-1.0	
乾燥 1 週	593	593	673.0	673.5	369.0	371.0	
誤　　差	-2	-2	-1.0	-0.5	-1.0	1.0	
乾燥 2 週	593	592	673.0	673.0	369.0	370.0	
誤　　差	-2	-3	-1.0	-1.0	-1.0	0.0	

注）測定器具：
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

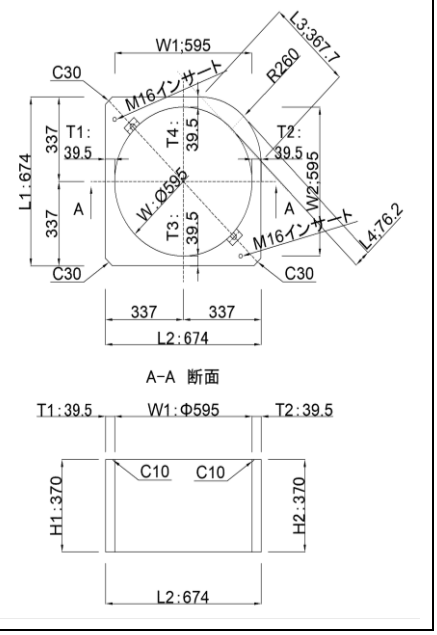


表 2-19　3 体目側面部下段

	測定結果					
測定位置	W1	W2	L1	L2	H1	H2
設計寸法	595	595	674	674	370	370
許 容 差	±3	±3	±3	±3	±3	±3
乾燥開始時	594	594	673.0	674.5	370.0	370.0
誤　　差	-1	-1	-1.0	0.5	0.0	0.0
乾燥 1 週	594	594	674.0	674.5	371.0	370.0
誤　　差	-1	-1	0.0	0.5	1.0	0.0
乾燥 2 週	593	593.5	673.0	674.0	370.0	370.0
誤　　差	-2	-1.5	-1.0	0.0	0.0	0.0

注）測定器具：
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

測定位置図

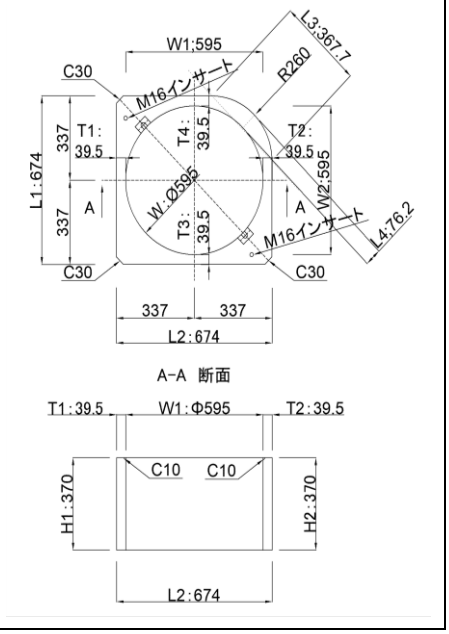


表 2-20　3 体目底板部

	測定結果					
測定位置	L1	L2				
設計寸法	674	674				
許 容 差	±3	±3				
乾燥開始時	674.0	674.5				
誤　　差	0.0	0.5				
乾燥 1 週	674.0	673.5				
誤　　差	0.0	-0.5				
乾燥 2 週	673.5	673.5				
誤　　差	-0.5	-0.5				

注）測定器具：
鋼製直尺（最小読み値 0.5mm）　L1、L2

測定位置図

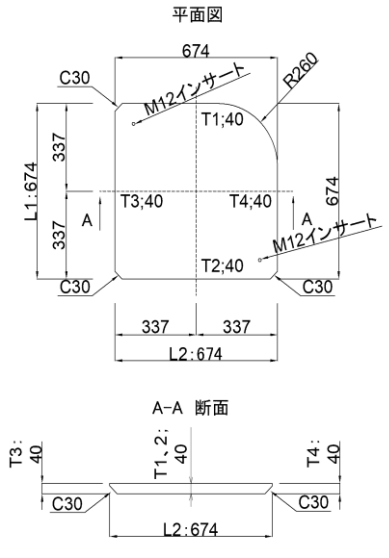


表 2-21　4 体目側面部上段

	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	
許 容 差	±3	±3	±3	±3	±3	±3	
乾燥開始時	593	592	673.5	673.5	369.5	369.0	
誤　　差	-2	-3	-0.5	-0.5	-0.5	-1.0	
乾燥 1 週	593	592	673.0	673.0	370.0	370.0	
誤　　差	-2	-3	-1.0	-1.0	0.0	0.0	
乾燥 2 週	594	592	673.0	673.0	369.0	370.0	
誤　　差	-1	-3	-1.0	-1.0	-1.0	0.0	

注）測定器具：
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

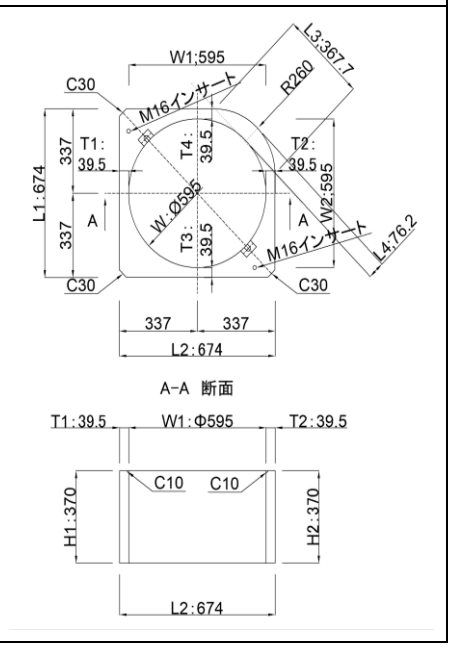


表 2-22　4 体目側面部下段

	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	
許 容 差	±3	±3	±3	±3	±3	±3	
乾燥開始時	593	594	673.5	674.0	370.0	370.0	
誤　　差	-2	-1	-0.5	0.0	0.0	0.0	
乾燥 1 週	593	594	673.0	673.5	370.0	370.5	
誤　　差	-2	-1	-1.0	-0.5	0.0	0.5	
乾燥 2 週	594	594	673.0	673.0	371.0	370.0	
誤　　差	-1	-1	-1.0	-1.0	1.0	0.0	

注）測定器具：
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

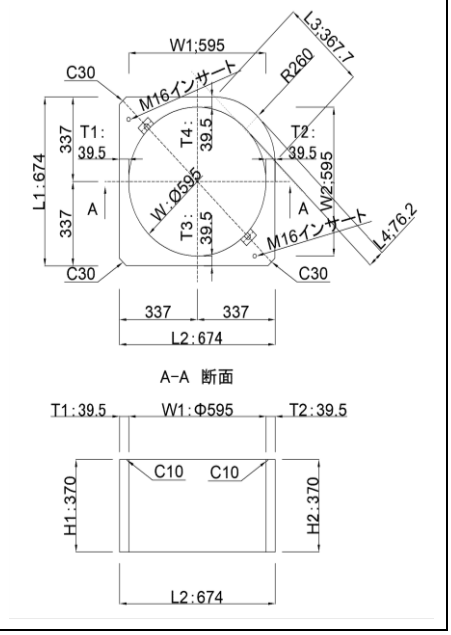
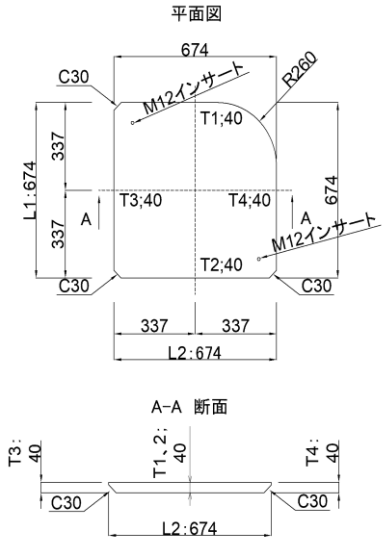


表 2-23　4 体目底板部

	測定結果						測定位置図
測定位置	L1	L2					
設計寸法	674	674					
許 容 差	±3	±3					
乾燥開始時	673.5	674.5					
誤　　差	-0.5	0.5					
乾燥 1 週	673.5	674.0					
誤　　差	-0.5	0.0					
乾燥 2 週	673.5	673.5					
誤　　差	-0.5	-0.5					
注）測定器具： 鋼製直尺（最小読み値 0.5mm）　L1、L2							



(2) 模擬廃棄体の製作

1) 製作方法

廃棄体の確認方法における均質・均一固化体の要件（原子力安全基盤機構, 2008）を考慮した模擬廃棄体を、令和 3 年度と同様の手順で 3 体（3/4 区画分）製作した。模擬廃棄体はアウトドラム方式を想定した均質固化体（セメント固化体）とし、JIS Z 1600 に規定される 200L オープンヘッドドラム缶に模擬廃棄物を固形化して作製した。廃棄体質量は 430kg 程度とし、質量を再現できるよう、内容物をドラム缶内に充填した。

模擬廃棄体の製作及び測定手順を以下に記す。

① レディーミクストコンクリート（30-12-20N※）を手配し、荷卸し検査（スランプ、空気量、単位容積質量）を実施した。

② 事前に 200L ドラム缶の空質量を測定し、ドラム缶に模擬廃棄体の質量が 430kg 程度となるようレディーミクストコンクリートを打設した。

③ 打設完了後、模擬廃棄体の質量を測定した。

④ 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した。

⑤ 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した。

⑥ 打設後、水分の蒸発による質量減少を避けるため、上蓋を取り付けて封緘状態で保管した（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した。

※レディーミクストコンクリートの仕様

呼び強度　　：30N/mm²
スランプ　　：12cm
粗骨材最大寸法：20mm
セメント種類　：N（普通セメント）
空気量　　：4.5±1.5%

2) 製作結果

製作結果として、コンクリート打設前後のドラム缶質量の測定結果を表 2-24 に、打設面からドラム缶の上端の距離を表 2-25 に示す。また、打設翌日の模擬廃棄体の外観（打設面）を図 2-33 に示す。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 430.0～430.5kg であり、均質固化体を模擬した摸擬廃棄体を設計通りに製作することができた。

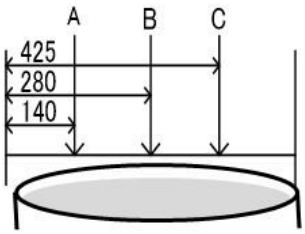
表 2-24　コンクリート打設前後のドラム缶質量の測定結果

	測定結果(kg) ※1			
	No.1※2	No.2	No.3	No.4
打設前	29.5	29.5	29.5	29.5
打設後	430.5	430.0	430.5	430.5

※1：測定値は、蓋及びバンドを含む、※2：令和 3 年度測定結果

表 2-25　打設面からドラム缶の上端の距離

	上端までの距離(mm)			
	A	B	C	平均
No.1 ※1	148	148	147	148
No.2	164	147	145	146
No.3	146	147	146	146
No.4	145	145	144	145



※1：令和 3 年度測定結果

No.2　　No.3　　No.4

図 2-33　製作した模擬廃棄体の外観（打設面）

3)　模擬廃棄体の把持方法の検討

模擬廃棄体のパッケージ本体の把持及び容器へのハンドリングは、ドラム缶全周をホールドし、吊り上げ、吊り下げ時の安定性が高いクランプ式（帯状の板をドラム缶の蓋部クロージングリング下に配置し吊上げる型式）と、着脱が容易なチェーンフック式（ドラム缶蓋部のクロージングリング部を挟むようなフックで把持して吊上げる型式）について検討した。

①　吊上げ治具の選定

模擬廃棄体（ドラム缶）の規格（JIS Z 1600）及び重量（430.5kg）より、クランプ式は、日本クランプ（株）製「JCX」（図 2-34）を、チェーンフック式は象印チェーンブロック（株）製「DL-1」（図 2-35）を、それぞれ選定した。

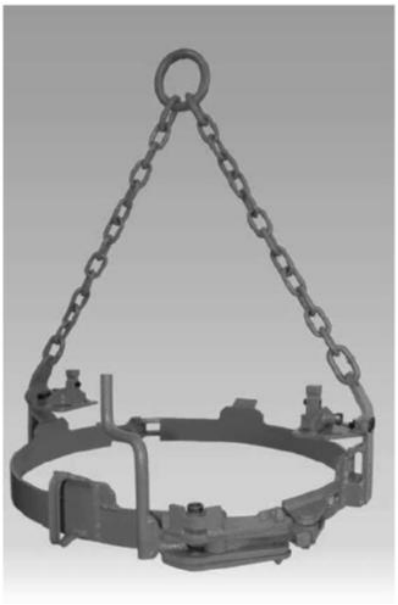


図 2-34　模擬廃棄体吊上げ治具（クランプ式）

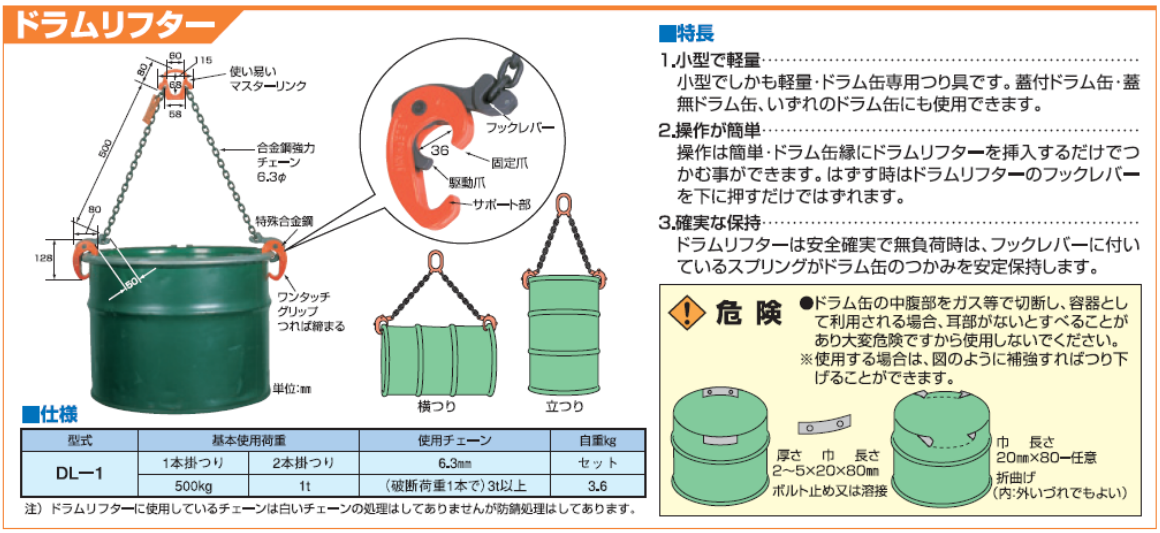
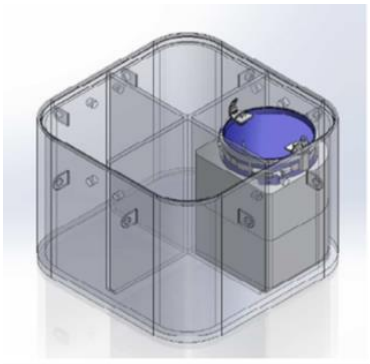


図 2-35　模擬廃棄体吊上げ治具（チェーンフック式）

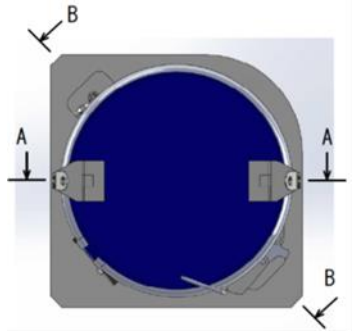
② CAD を用いた干渉確認

図 2-36 に示すように、クランプ式を対象に容器、充填材、模擬廃棄体の各部材の寸法情報を基に、設置状態、干渉の有無などを検討し、図に示すような方位で容器内に挿入することで、模擬廃棄体・クランプ・内部充填材の干渉は回避できることを確認した。

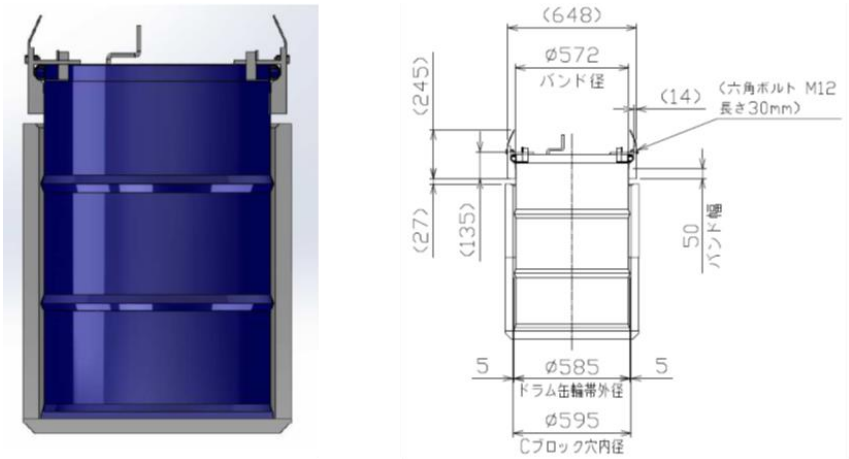
なお、チェーンフック式については、部材構成が簡易なことから、クランプ式における干渉確認結果を流用できるものとした。



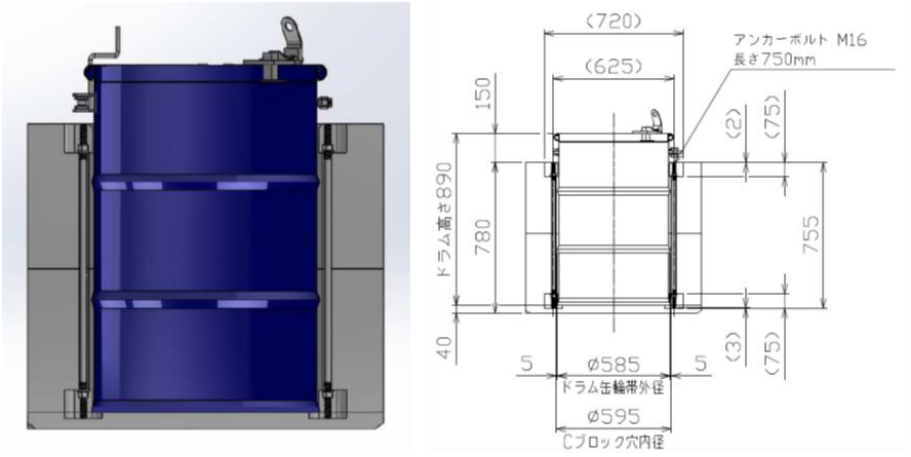
(a) パッケージ全体図及び平面図



(b) 廃棄体の搭載方位



(c) 全体平面図（A-A 断面）



(d) 全体平面図（B-B 断面）

図 2-36　設置状態及び干渉の有無の検討

設置後の状態における容器とのクリアランスは、以下の図 2-37 に示すとおりとなった。

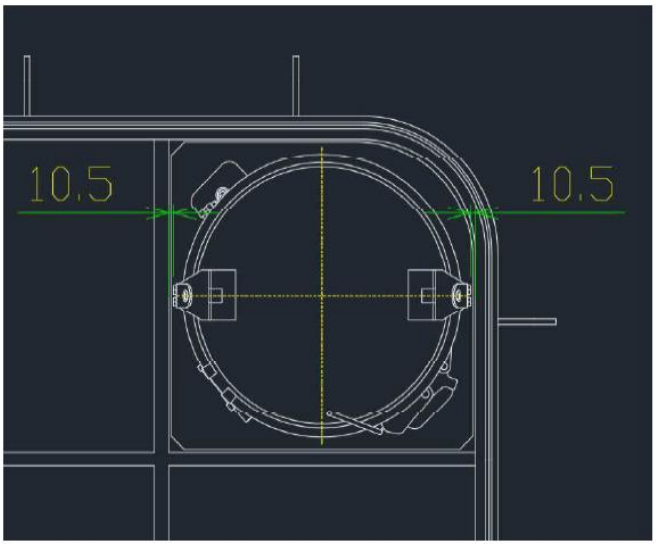


図 2-37　搭載状態での容器とのクリアランス

③ 吊上げ治具のハンドル可動範囲

設置後の状態でのクランプのハンドルの可動範囲は、図 2-38 に示す（赤丸部のピンを中心に稼働）ように、設置状態ではハンドルを 18° 程度しか回転できないことを確認した。

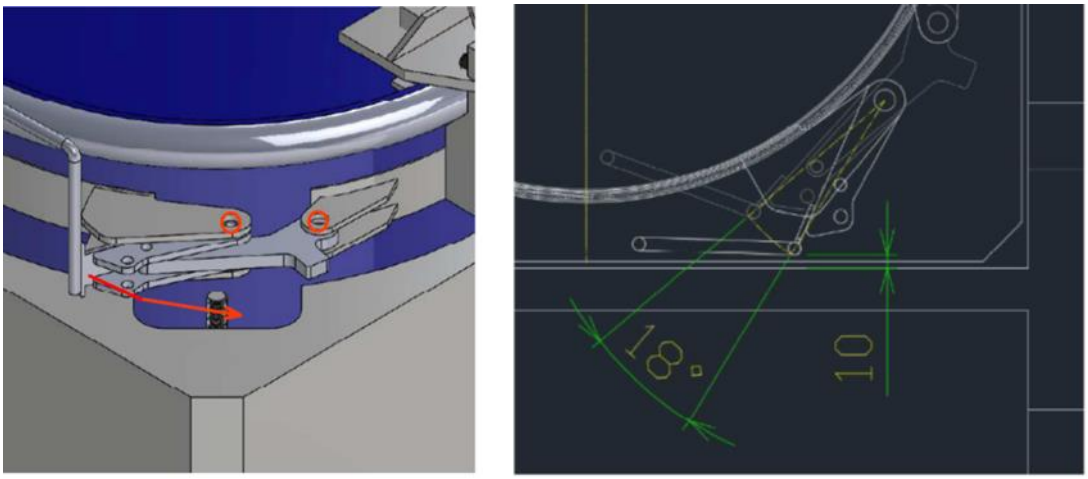


図 2-38　クランプハンドル可動範囲

④ 検討結果

クランプ式については、上述のように、模擬廃棄体を設置した後ではクランプの開放が難しく、反対側に位置する留め具のアジャスターボルトを取り外してクランプ全体を容器から取り出すことも検討したが、模擬廃棄体（ドラム缶）にクランプを取り付けた状態では、ドラム缶蓋部のクロージングリングと容器のクリアランスが狭いため、クランプ全体を取り外すことが困難であることが分かった。このことから、選定したクランプ式の治具は、製作性確認試験には適用しないこととした。

一方、チェーンフック式については、模擬廃棄体の挿入時に充填材と模擬廃棄体（ドラム缶）のクリアランスが小さく、模擬廃棄体底面が充填材に接触した場合、荷重が抜けることでフックが解放され脱落する可能性があるため、開放防止策を講じた上で適用することとした。

作業実施前に吊上げ確認を実施して、模擬廃棄体が障害物に片当たりして斜めになった場合でも、荷重が抜けなければフックが解放しないことを確認のうえ、製作性確認試験に適用した。（図 2-39 参照）

図 2-39　チェーンフックを用いた模擬廃棄体吊り状態確認

(3) 断熱材の選定及び製作

1) 断熱材の設置

蓋溶接部の残留応力を低減する目的で実施する溶接後熱処理（PWHT）において、施工時に内容物である廃棄体(アスファルト固化体:アスファルト固化体の熱反応暴走に係る上限温度 195℃（参考値))、及び内部充填材（プレキャストコンクリート：上限温度 80℃（参考値））への入熱を緩和するため、廃棄体上部の空間に断熱材を設置した。

2) 断熱材の選定及び設置位置（令和 3 年度検討経緯）

令和 3 年度の検討において、断熱材の断熱性能（熱伝導率など）や実際の設置性（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、遠隔操作性など）などの観点から、市販の断熱材を対象に、調査・比較検討を行った。その結果、断熱性能に大きく影響する熱伝導率が他製品と比べて優れ、総合的にも評価項目を満足するマイクロサーム（ブロック型マイクロサーム標準仕様（1000R））を選定した。

また、選定したマイクロサームの物性値を用いて、断熱材の設置位置、断熱材の厚さ、及び/充填材の厚さをパラメータとした PWHT 時の伝熱解析を実施した。その結果、アスファルト固化体の上限温度未満となる断熱材の設置位置及び厚さとして、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 120mm 厚さの断熱材を設置することとした。

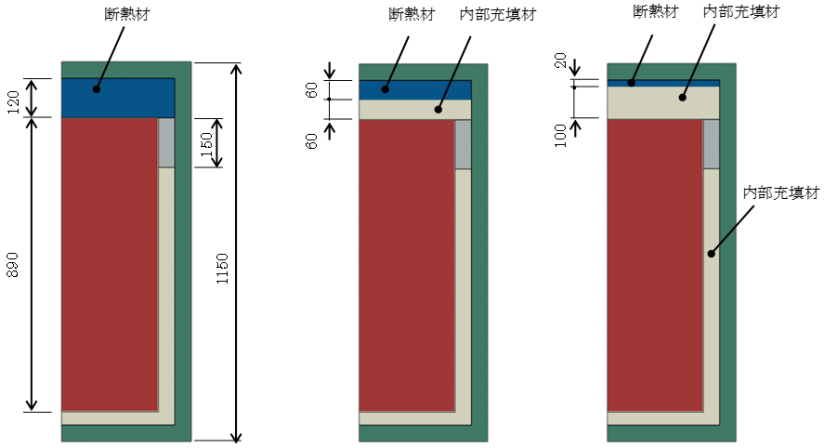
令和 4 年度は令和 3 年度までの検討を基に、パッケージ容器の製作寸法及び支内部充填材や模擬廃棄体（ドラム缶）の実寸法を考慮し、断熱材の製作寸法と公差を設定し製作した。

3) 実規模廃棄体パッケージ製作性確認試験での確認項目

製作性確認試験では、容器内に断熱材を人手で丁寧に設置することで、遠隔操作による留意点や課題を抽出した。

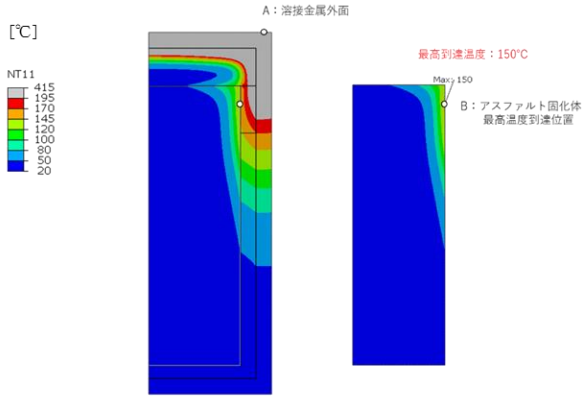
また、容器蓋部の溶接及び PWHT 施工時の模擬廃棄体（ドラム缶）、内部充填材（プレキャストコンクリート）への熱影響について、熱電対を用いて温度を計測し、断熱材による低減効果を確認した。

令和 3 年度に実施した伝熱解析の結果を図 2-40 に示す。

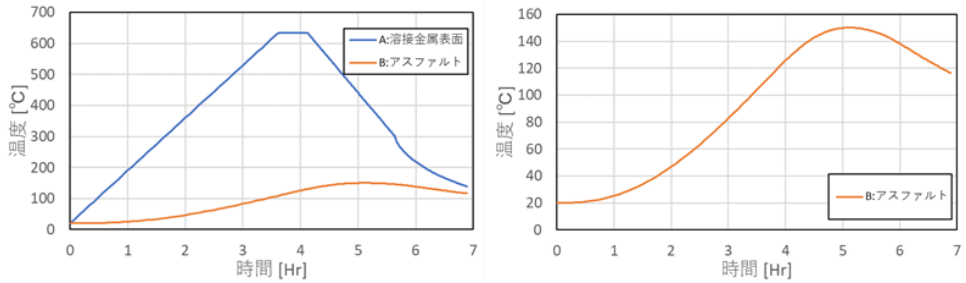


（a）断熱材と内部充填材の形状 3 パターンの比較

（左から Case1：断熱材厚さ 120mm、Case2：断熱材厚さ 60mm、Case3：断熱材厚さ 20mm）



（b）Case1 の温度分布図（左：モデル全体、右：アスファルト固化体のみ表示）



（c）Case1 のアスファルト固化体の温度履歴（温度履歴表示節点は（b）に図示）

図 2-40　令和 3 年度に実施した伝熱解析結果

4) 断熱材の仕様の検討

断熱性能、設置性の観点から、製作性確認試験に用いる断熱材の製作仕様を検討した。仕様項目を表 2-26 に示す。

表 2-26　断熱材の仕様検討対応方針

仕様項目	今年度試験での対応方針
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）
断熱材基本仕様	上記マイクロサームの仕様
断熱材寸法・ クリアランス	令和 3 年度伝熱解析結果及び令和 4 年度に製作する試験用容器・充填材・ドラム缶の製作精度、容器への断熱材設置性の観点から設定
被覆材	ばく露温度、施工性、ハンドリング性、衝撃に対する保護の観点から、被覆材の要否及び被覆材を選定
熱電対取り付け用加工	試験データ取得のため、加工仕様を検討し、必要に応じ加工
容器設置用把持部、ハンドリング方法	断熱材に把持部は設けず、容器へのハンドリング・設置は人手による

① 断熱材の選定と基本仕様

令和 3 年度に検討したとおり、断熱材はブロック型マイクロサーム（1000R）（プロマット・ジャパン（株）製）を選定する。選定したマイクロサームの基本仕様を表 2-27 に示す。

なお、表中の「かさ密度」は 350 [kg/m^3] が標準であるが、設置時の衝撃に対して破損・欠損の可能性を減らすため、断熱性能が同等な高密度タイプ 400 [kg/m^3] を採用した。

表 2-27　断熱材（マイクロサーム）基本仕様

項目	仕様・物性値	備考
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* （主成分 ヒュームドシリカ（SiO_2））	*ASTM C1676
形状	ブロック	
最高使用温度［℃］	1000	
加熱収縮率［%］	<3（@1000℃×24Hr）	
熱伝導度［W/（m・K）］	0.022　（@200℃） 0.024　（@400℃） 0.029　（@600℃） 0.034　（@800℃）	
かさ密度［kg/m^3］	350	高密度タイプ：400
比熱［kJ/（kg・K）］	0.92　（@200℃） 1.00　（@400℃） 1.04　（@600℃） 1.08　（@800℃）	
圧縮強度［MPa］	0.32	

② 断熱材の製作仕様の検討

(a) 寸法

図 2-41 の赤枠部に示すように、断熱材は廃棄体上部と蓋板内面の空間に設置した。寸法は以下を基準とし、製作性や断熱材設置性の観点から、容器の製作公差や内部充填材（底部)、ドラム缶製作公差を考慮して断熱材の製品寸法公差を設定した。

基本寸法：684 mm × 684 mm × 厚さ 120mm （1 つの角に R = 250 mm 加工付き）
製品寸法公差：±3 mm（メーカ標準）

断熱材の設置上考慮すべき容器の公差、溶接部の寸法などを図 2-42 に示す。

(i) 平面方向－直接部

容器内壁間の距離の寸法公差は、684mm +6 / -0 mm であり、製作実績は＋3mm 程度となっている。容器内への設置性、容器内面の継手の余盛などの逃げを考慮し、断熱材の平面方向直線部の寸法を 674mm（片側 5mm のクリアランスを確保）し、公差は±3mm とした。また、十字鋼板の溶接部を考慮し、該当する角部の面取りは C30 とした。

(ii) 平面方向－R 部

容器内側面 R 部の寸法公差は R250mm±10mm であり、製作実績は R240 と R260 ゲージ内であることを確認しているため、容器内への設置性を考慮し、断熱材の平面方向 R 部は R250mm とした。

(iii) 高さ（厚さ）方向

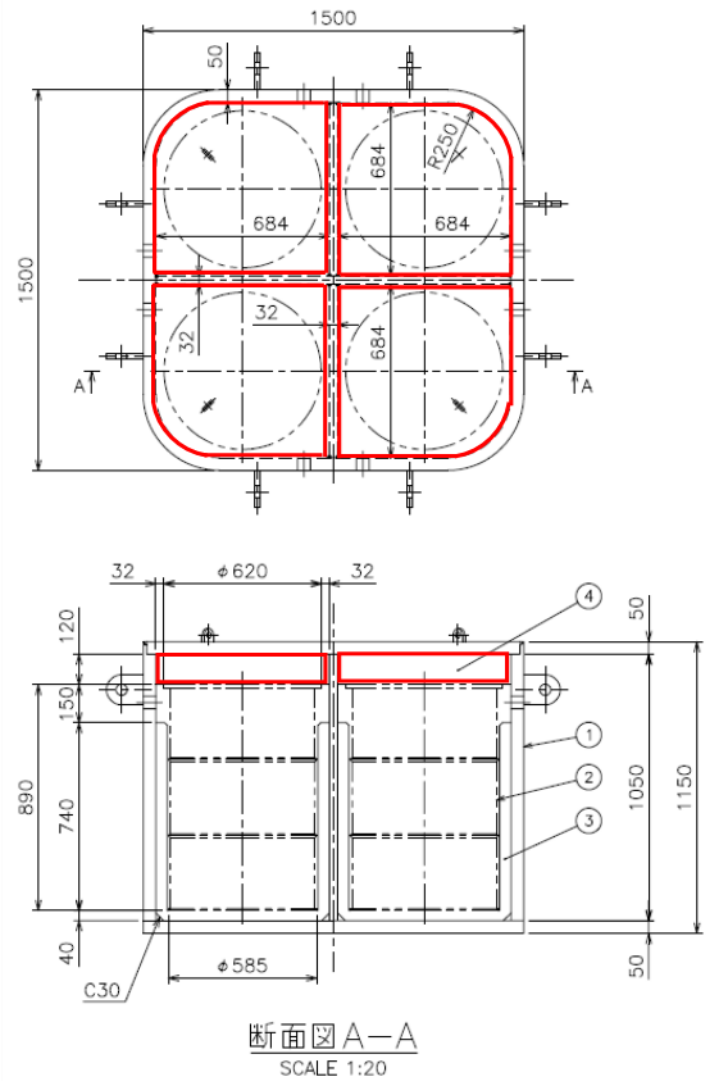
容器内高さ方向の寸法公差（容器内底面～蓋裏面までの高さ）は1050^{+3}_{-5} mm に対して、製作後の実寸は 1050mm であった。また、内部充填材底板部の厚さは、寸法公差 40±3mm に対して、製作実績は 40mm であった（図 2-43)。模擬廃棄体（ドラム缶）の全高の寸法公差は、ドラム缶のカタログ値より（図 2-44）890±5mm であり、製作後の実寸は 895mm（蓋を固定するクロージングリング上面　留め金具の 4mm の突起を含む）であった。

以上から、容器に蓋を装着した場合の蓋裏面までの搭載物の合計とクリアランスを考慮し、断熱材の厚さ寸法を 111mm +0 / -9mm と設定した。ただし、厚さ方向は断熱材の製作上の制限が最大 50mm であるため、37mm×3 段積みとし、クリアランスを確保するため片公差とした。

(iv) スペーサーの寸法

模擬廃棄体（ドラム缶）はオープンタイプであり、蓋を固定するクロージングリングの上縁から蓋上面までに段差が存在する。この段差の寸法は、実測の結果 32mm であった（留め金具の 4mm の突起を含む)。断熱材設置時の安定性を考慮し、この段差を埋めるよう蓋の上に 3 か所に断熱材のスペーサーを設置した。スペーサーの寸法は、横 75mm×縦 300mm×厚さ 32mm とし、厚さの公差は±1.5mm（メーカ標準）とした（スペーサーのかさ密度：350kg/cm^3)。

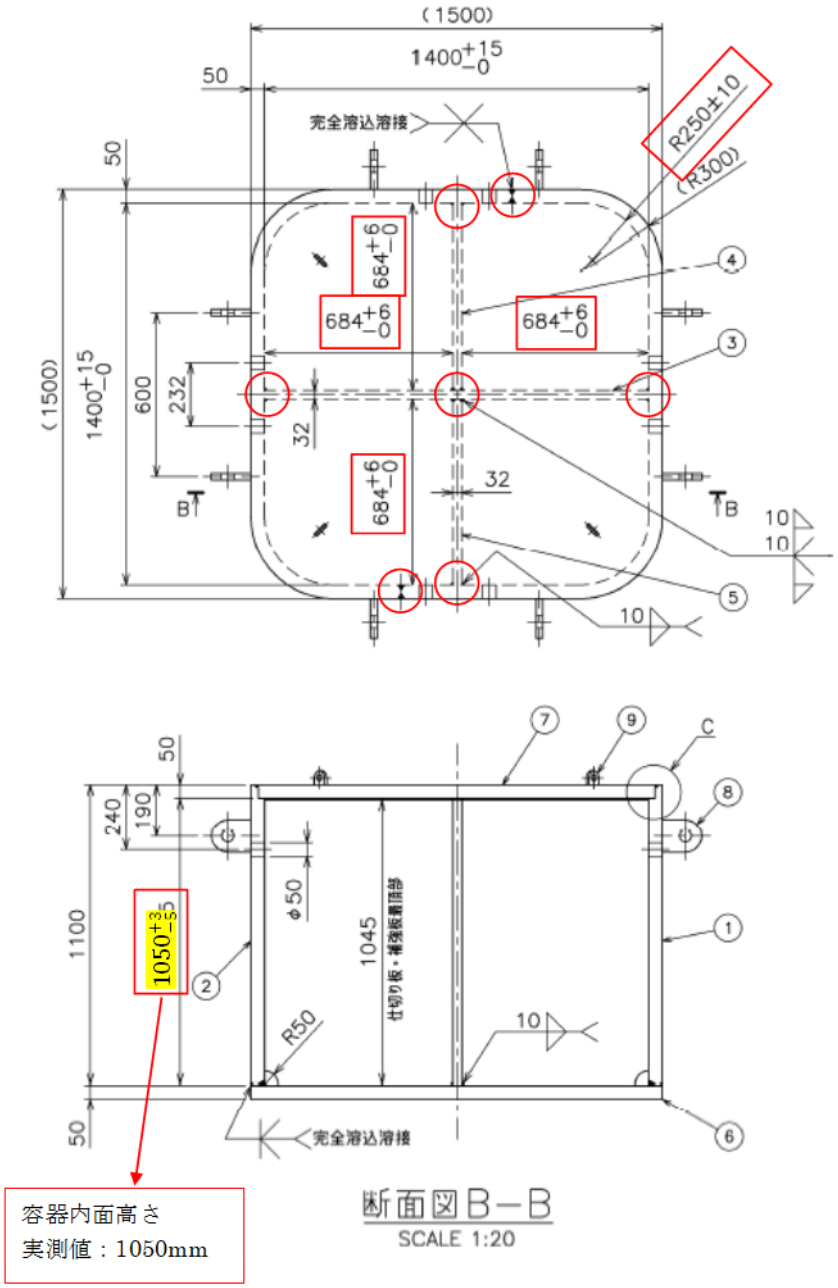
上記を考慮して設定した断熱材の寸法を図 2-45 に、スペーサーの配置状態を図 2-46 に示す。



□赤枠：断熱材設置位置　単位 [mm]

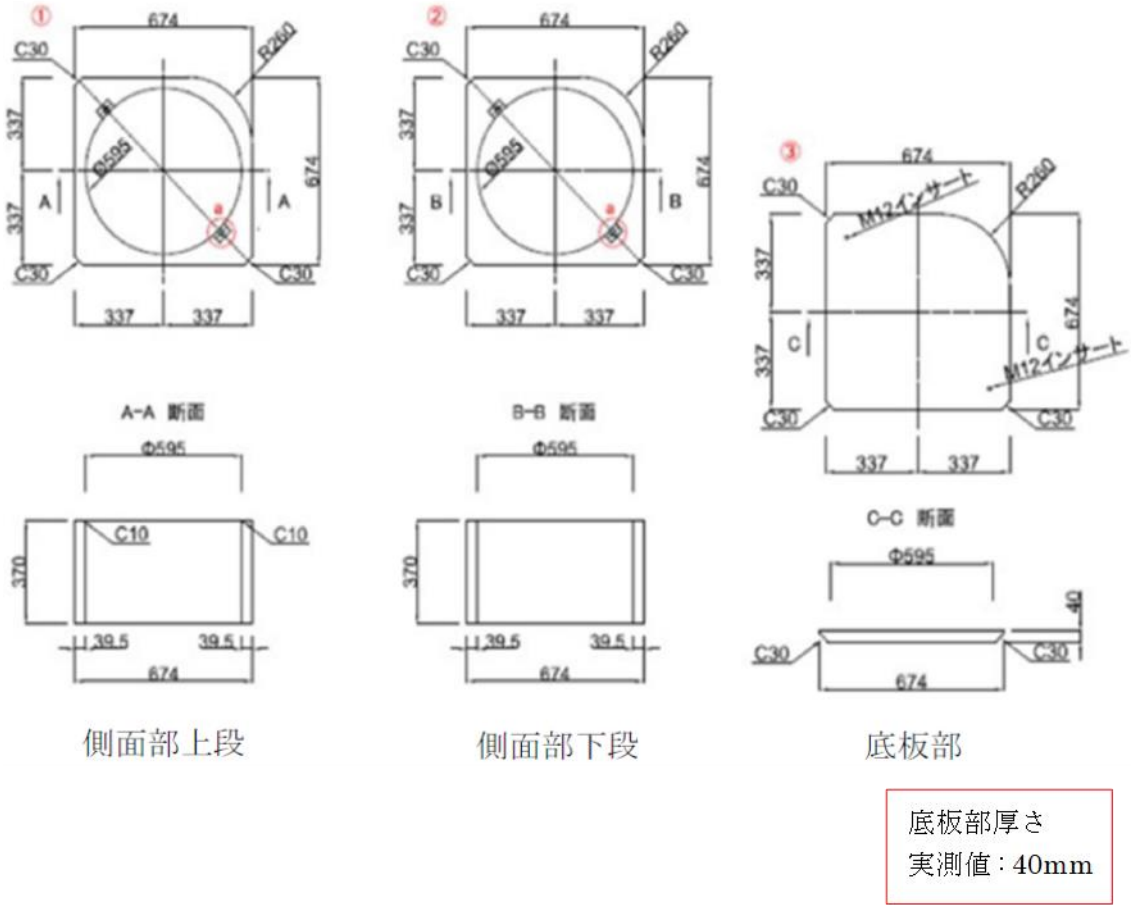
①廃棄体パッケージ容器（容器本体部、蓋部）、②模擬廃棄体（ドラム缶）、
③内部充填材（プレキャストコンクリート）、④断熱材

図 2-41　実規模大廃棄体パッケージ容器概要図（断熱材設置位置）



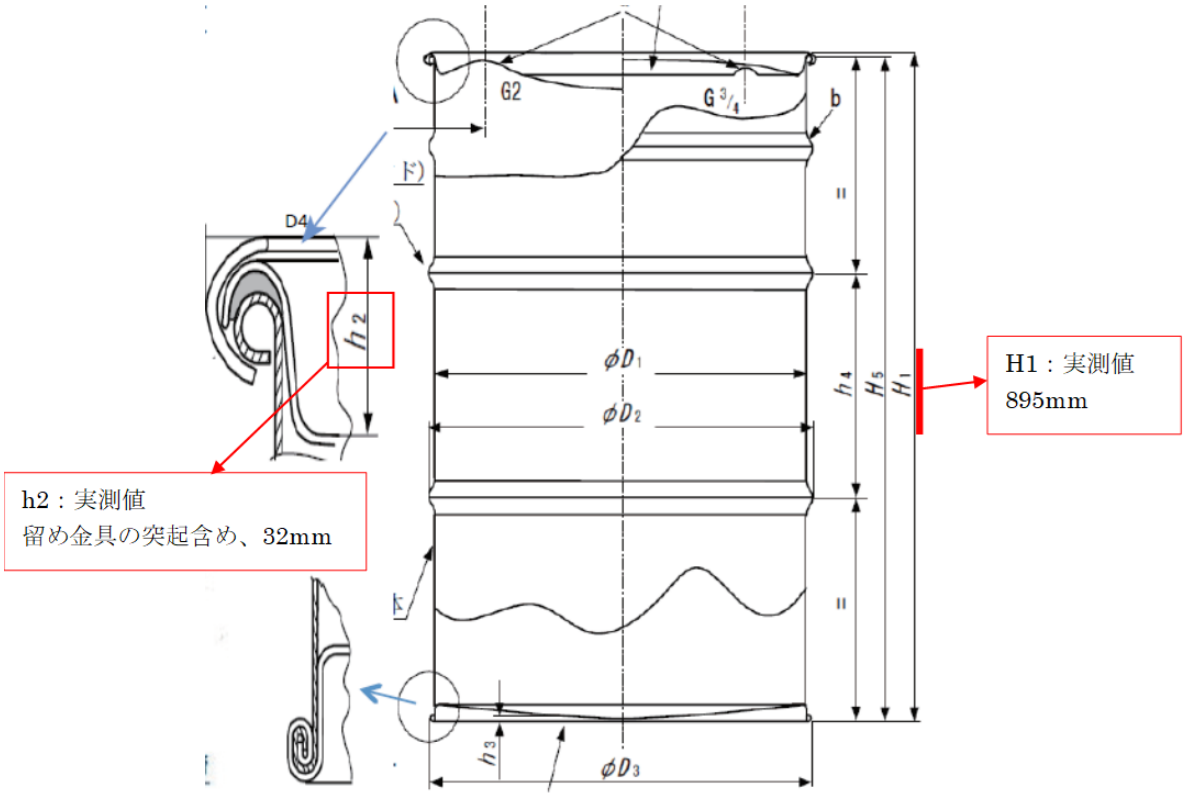
単位 [mm]

図 2-42　容器本体寸法と断熱材の設置上考慮すべき公差、溶接余盛など



単位 [mm]

図 2-43　内部充填材の外形寸法と断熱材設置上考慮すべき寸法



寸法概要（JIS Z 1600 より）

項目	内径 mm D1	輪帯の外径 mm D2	底部チャイムの外径 mm D3	クロージングリングの外径 mm D4	ドラムの高さ mm H1	天ぶたを外した状態での高さ mm H5	天板深さ h2	容量 L	質量kg 注(2) H級	M級	LM級
数値	566	585	585	620	890	880	注(1)	208	27	20.0	17.5
許容差	±2	最大	最大	最大	±5	±5		最小	最小	最小	最小

注 (1) 天板の深さは、口金、キャップシール又はオーバーシールがチャイムの上に突き出てはならない。
(2) 質量は天ぶた用ガスケット、クロージングリング（バンド）などの附属品を除いたものとする。
(3) フロアとのすき間 (h3) 及びビード間の距離 (h4) はクローズドタイプ缶と同じ。

図 2-44　模擬廃棄体（ドラム缶）の外形寸法と断熱材設置上考慮すべき寸法

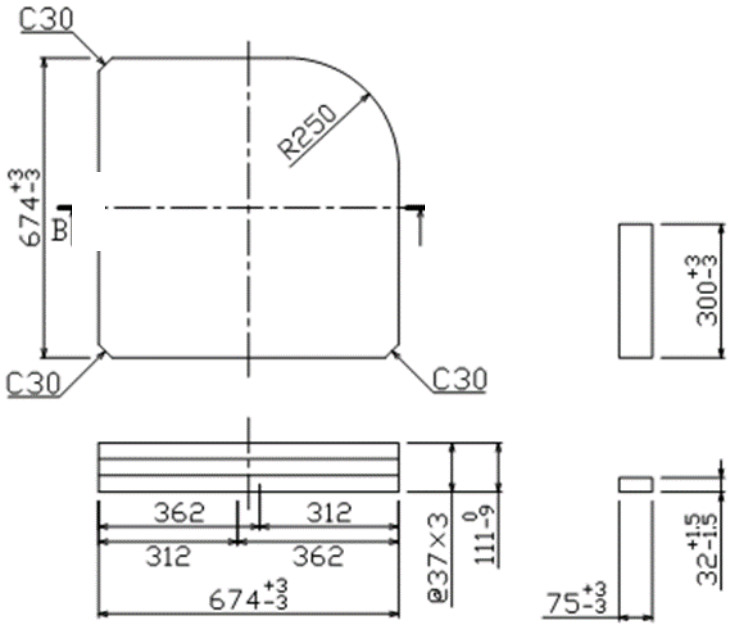


図 2-45　断熱材の製作寸法

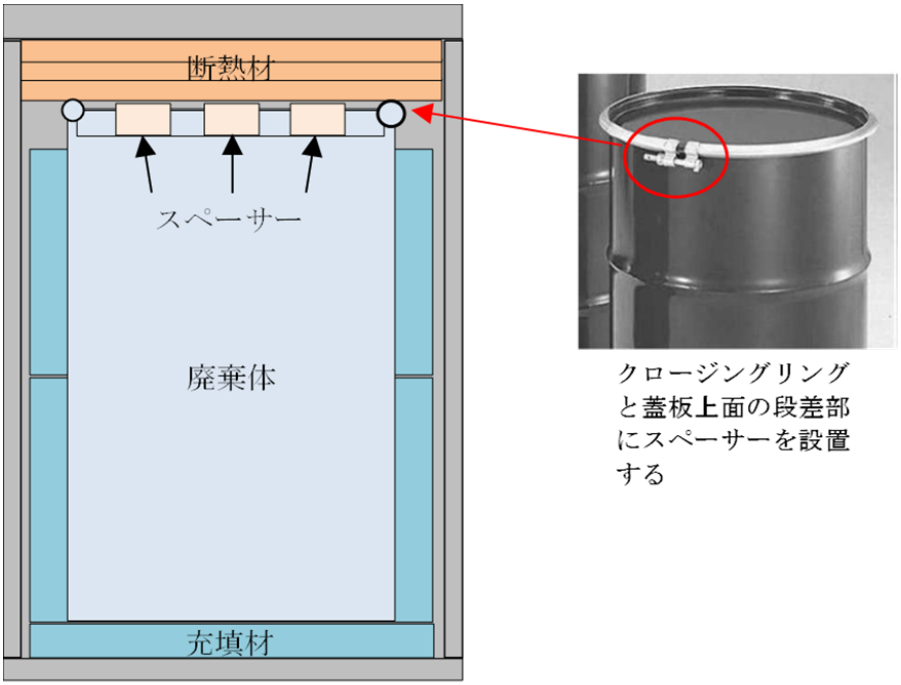


図 2-46　断熱材・スペーサー配置の模式図

(b)　被覆材

断熱材のばく露温度、設置性、ハンドリング性、衝撃に対する保護の観点から、被覆材について調査した。主な被覆材と、試験への適用性を表 2-28 に示す。

表 2-28　主な被覆材と本試験への適用性

主な被覆材	本試験への適用性	備考
被覆材なし	・被覆材の厚みや断熱性能への影響を考慮する必要がなく、寸法精度が得やすい。 ・製作上の制限*から、必要な厚さに応じて複数の断熱材の積層が必要となるため、断熱材の設置に手間を要する。 ・被覆材なしの断熱材を取り扱うこととなるため、設置時の衝撃などによる破損など、丁寧に取り扱う必要がある。 （側面、角部などのみ被覆する方法も考えられる）	* マイクロサームの製作可能な最大厚さ 50mm の為、複数枚の断熱材を重ねる必要がある。 （被覆材によるブロック化ができないことによる）
アルミニウム	・被覆材の厚みは比較的薄く、外形寸法への影響は小さい。ただし、放射率が高く本試験における断熱性能への影響を考慮する必要がある。 ・ブロック一体化が可能となり、断熱材の設置が容易。 ・設置時の衝撃に対する保護が期待できる。 【加熱による影響】 ・断熱材へ貼付けるための無機系接着剤が 500℃位から軟化、剥がれる可能性あり。	
ガラスクロス	・被覆材の厚みはアルミニウムよりも厚い。縫製部、クロス余白部の厚み分、容器とのクリアランスを考慮した寸法公差・仕様設定が必要。 ・ブロック一体化が可能となり、断熱材の設置が容易。 ・設置時の衝撃に対する保護が期待できる。 【加熱による影響】 ・クロス表面をフラットにするためのでんぷん質の糊付けコーティングが 200℃程度まで加熱されると分解され茶色く変色する。 ・断熱材への貼付けるための無機系接着剤が 500℃位から軟化、ガラスクロスの収縮を促し剥がれる可能性あり。	・熱で分解され発生するガスを加熱前処理により除いておくことも考えられるが､現時点で断熱材メーカでは実施不可

表中に記載したように、容器への断熱材の設置性を容易にするために断熱材へ被覆材を適用することも考えられるが、熱による変質や剥離、ガスの発生なども合わせて確認する必要がある。また、被覆材を施工することで断熱材としての耐熱温度が被覆材の耐熱温度により決まってしまうため、被覆材の適用については課題である。

以上より、令和 4 年度の製作性確認試験においては、設置に注意を要する「被覆材無し」の条件で断熱材を使用することとした。

5) 熱電対取り付け用の加工要否の検討

製作性確認試験では、容器内の所定の場所に熱電対を取り付け、熱電対のケーブルは容器側面の熱電対ケーブル逃がし穴から容器外に取り出した。

容器内面に設置する熱電対（蓋板裏面、容器内側面）については、断熱材と容器の間のクリアランスの部分にケーブルを配置した。模擬廃棄体の蓋板上面に設置する熱電対については、蓋板上にスペーサーを設置するため、スペーサー間の隙間にケーブルを配置した。

6) 断熱材のハンドリング・容器への設置方法の検討

断熱材は、ハンドリング用の把持部が設けられない（脆い材料であること、突起物を設ける空間が無いこと）ことから、今回の製作性確認試験では、人手で容器内に設置するものとした。設置に関しては、図 2-47 に示すように、幅広で薄く強度のある PE（ポリエチレン）テープを 2 本渡し、断熱材を吊り上げ、廃棄体上へ設置後、断熱材を破損しないようテープをゆっくりと引き抜く方法とした。

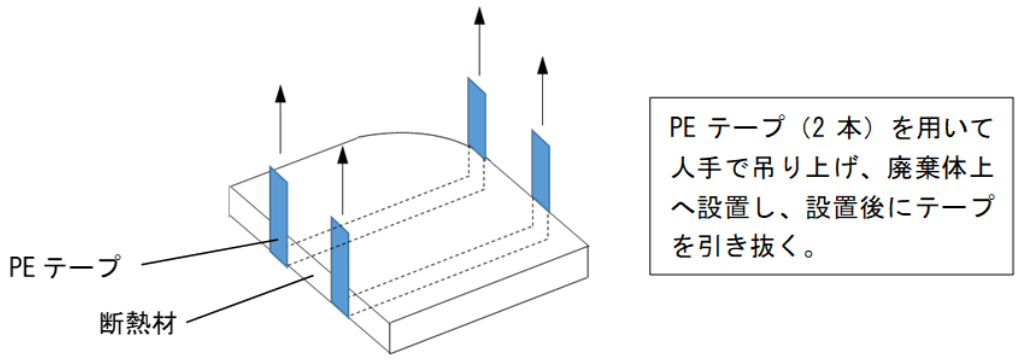


図 2-47　断熱材の吊上げ模式図

(4) 非破壊検査（UT 検査）による溶接部の検査

1) 非破壊検査の結果

容器本体と蓋溶接部の健全性を確認することを目的とし、PWHT の施工前に UT を実施したところ、有意な指示エコー（欠陥と思われるエコー）は確認されなかった。

図 2-48 から図 2-59 に UT 記録（探傷画像）を示す。

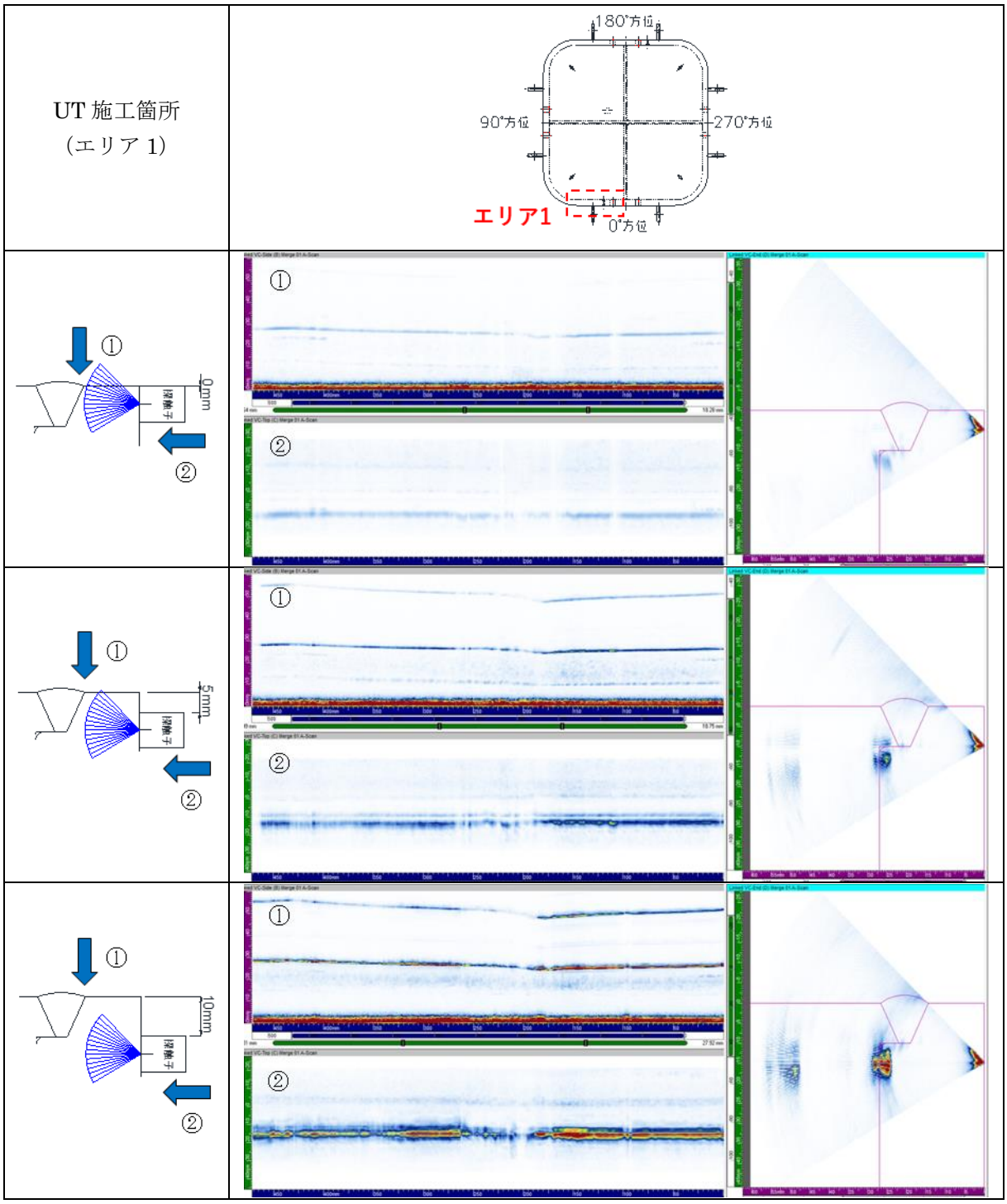


図 2-48　UT 記録（エリア 1）

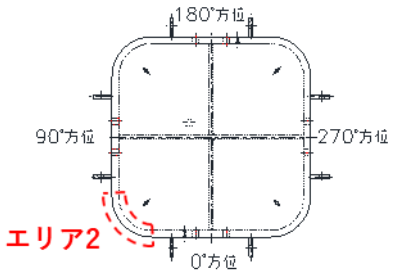
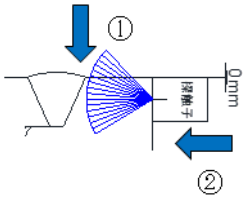
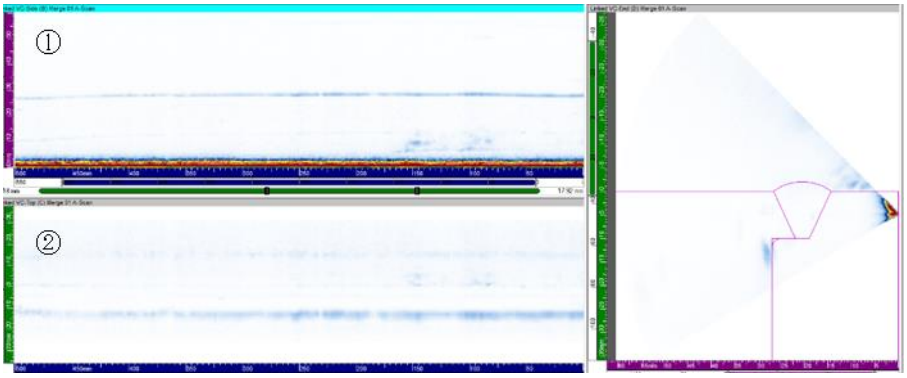
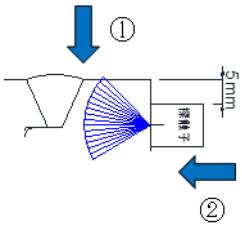
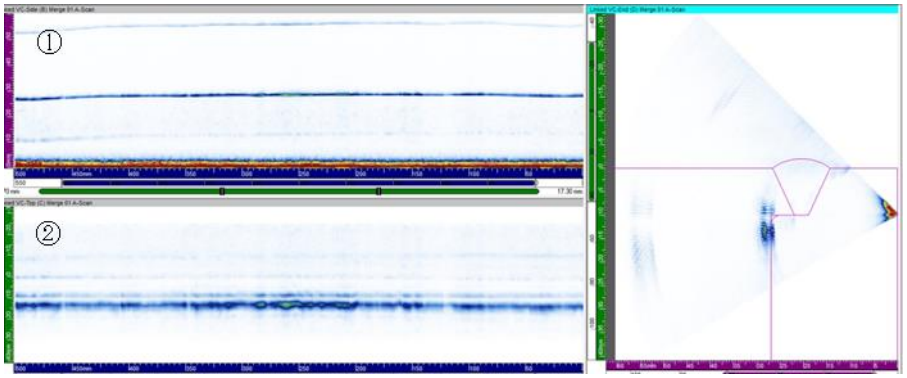
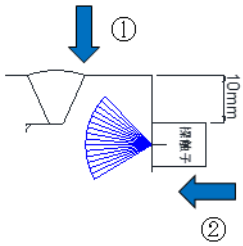
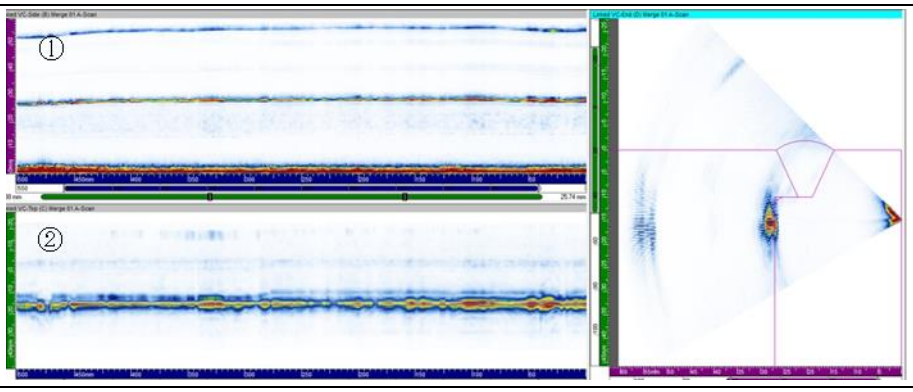
UT 施工箇所 （エリア 2）	
	
	
	

図 2-49　UT 記録（エリア 2）

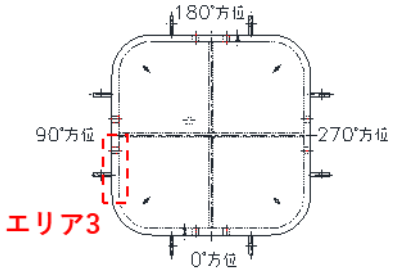
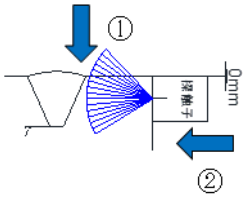
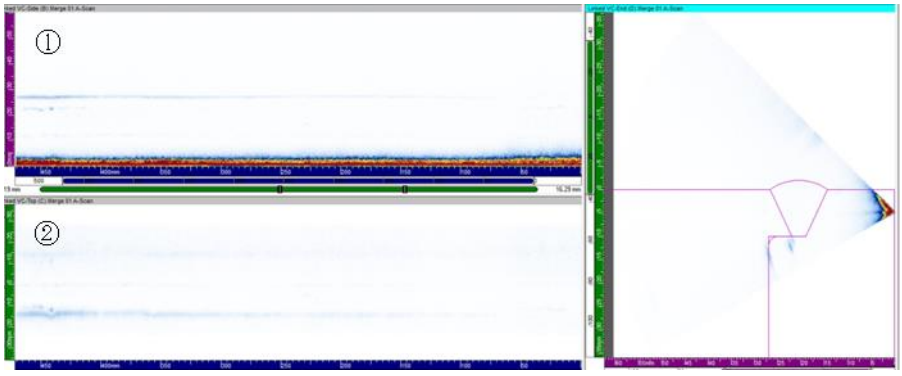
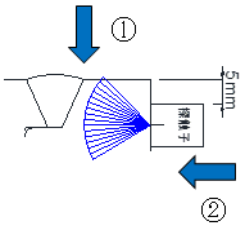
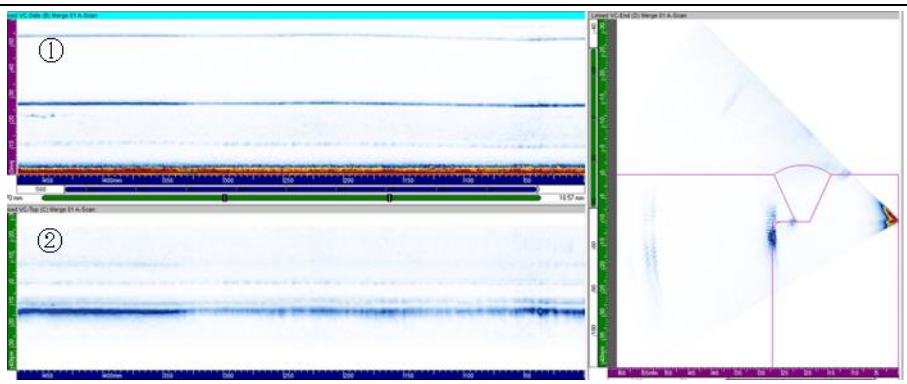
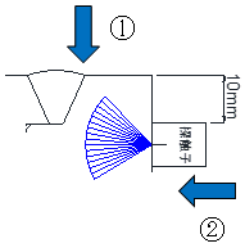
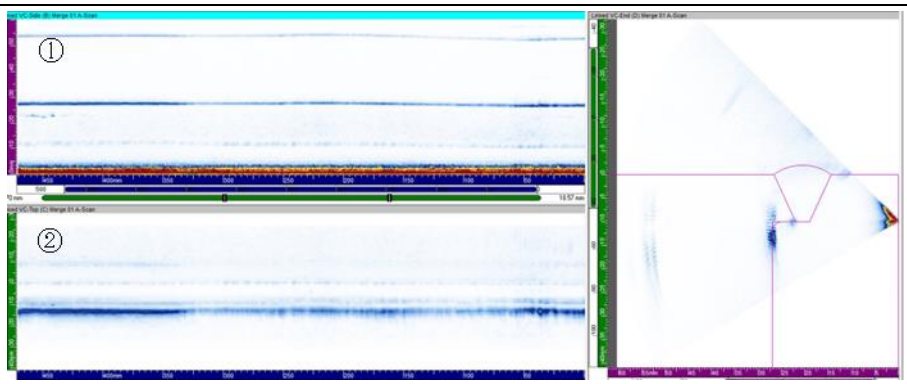
UT 施工箇所 （エリア 3）	
	
	
	

図 2-50　UT 記録（エリア 3）

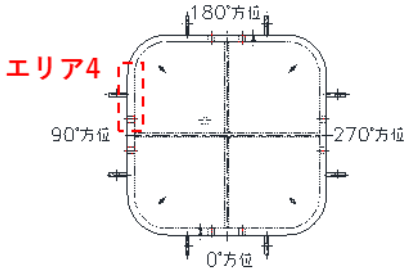
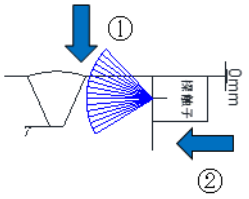
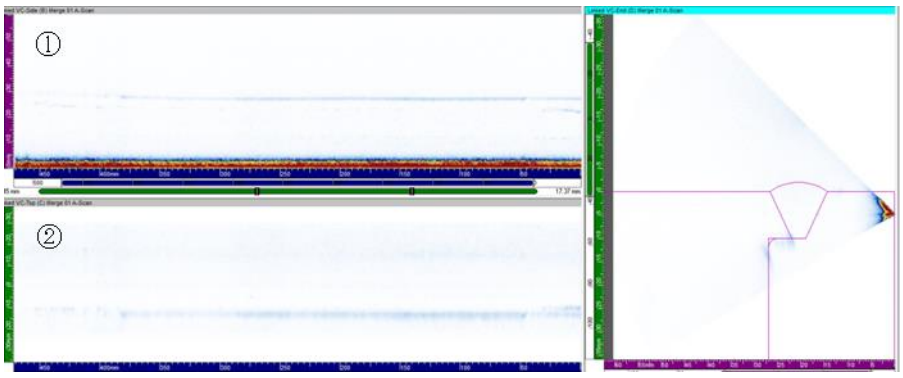
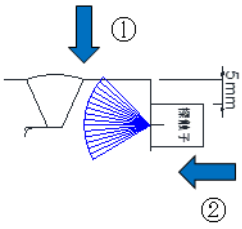
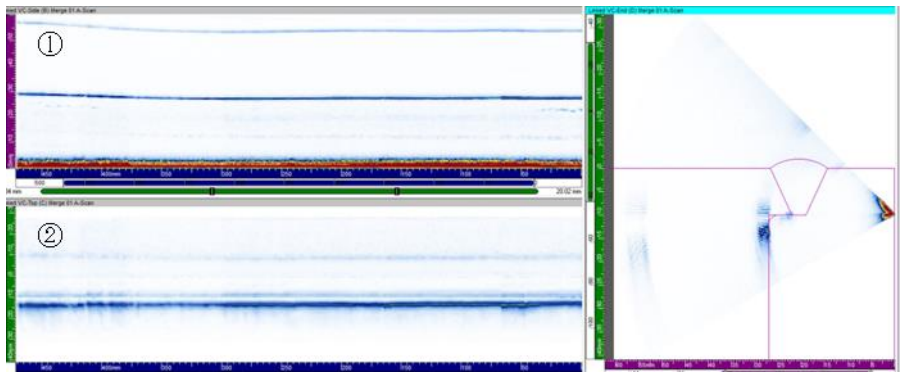
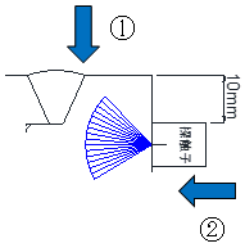
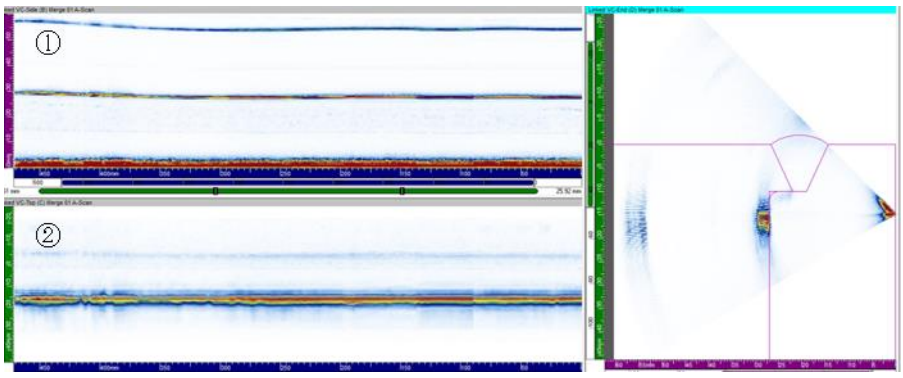
UT 施工箇所 （エリア 4）	
	
	
	

図 2-51　UT 記録（エリア 4）

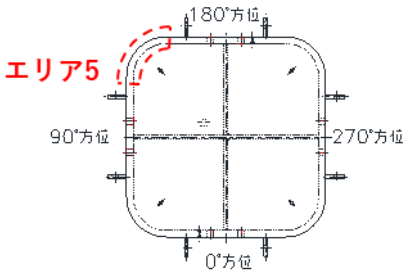
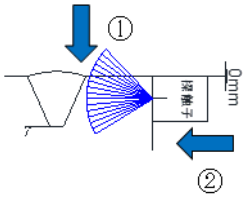
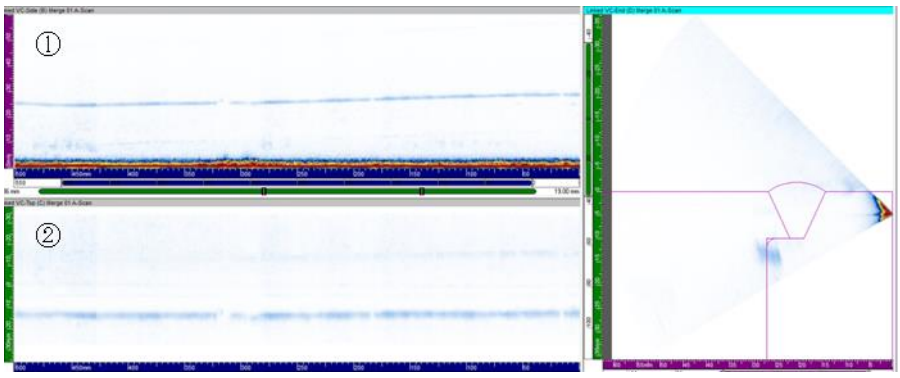
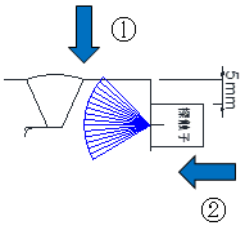
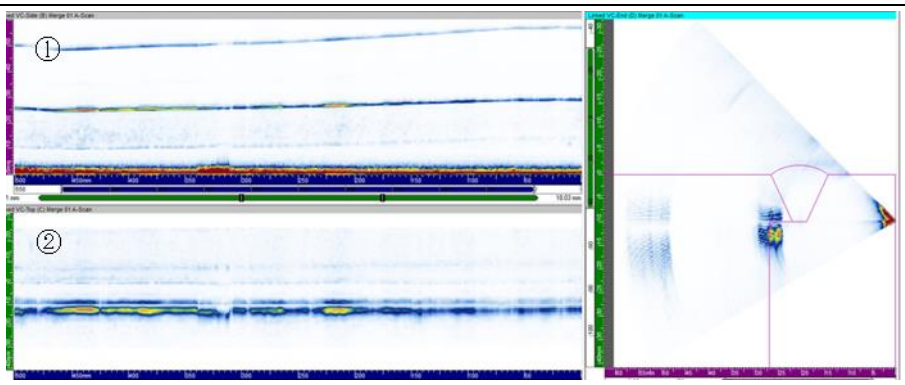
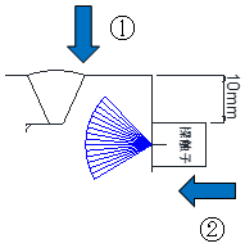
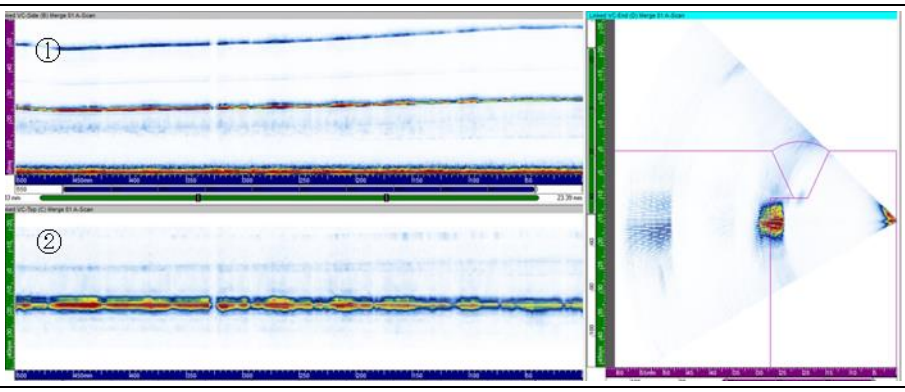
UT 施工箇所 （エリア 5）	
	
	
	

図 2-52　UT 記録（エリア 5）

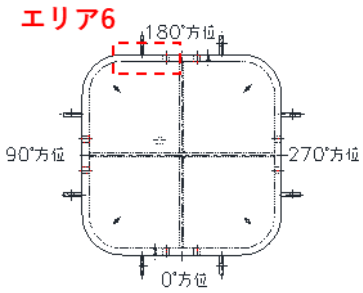
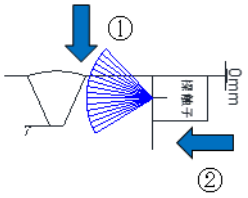
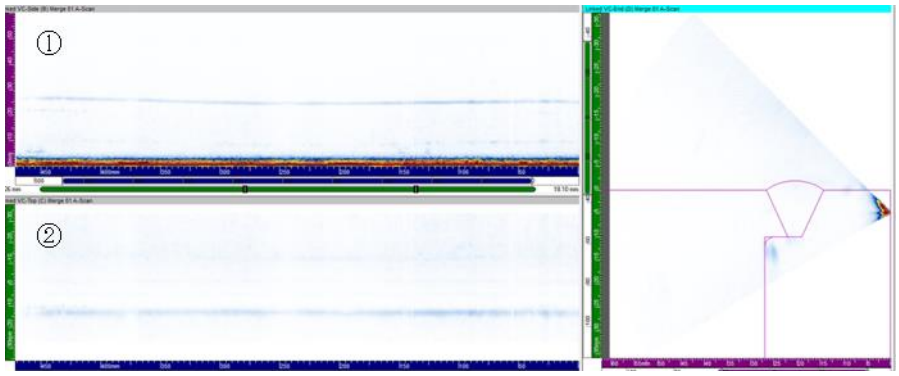
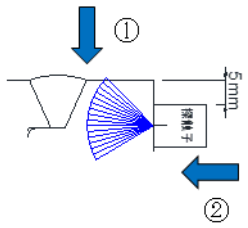
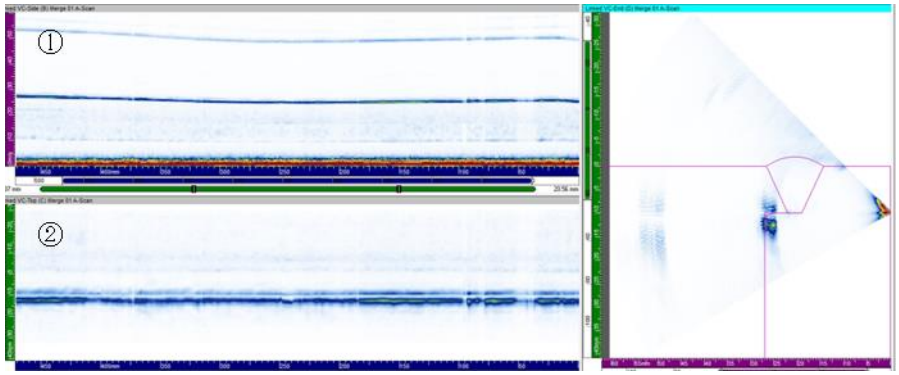
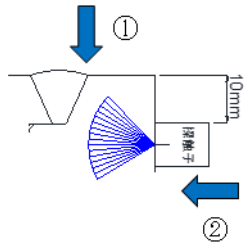
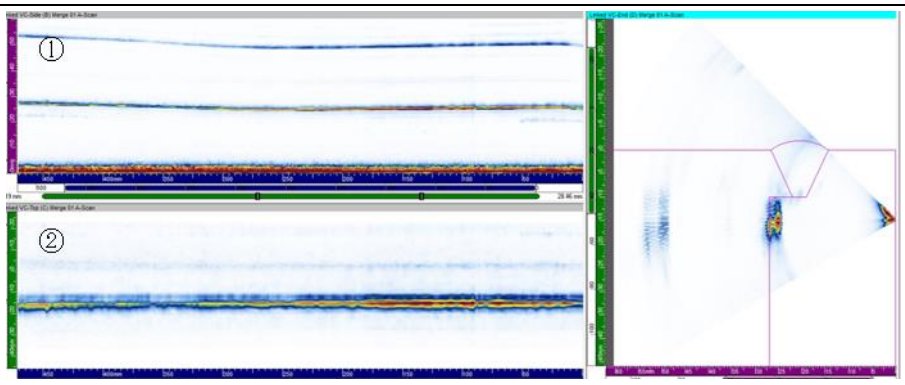
UT 施工箇所 （エリア 6）	
	
	
	

図 2-53　UT 記録（エリア 6）

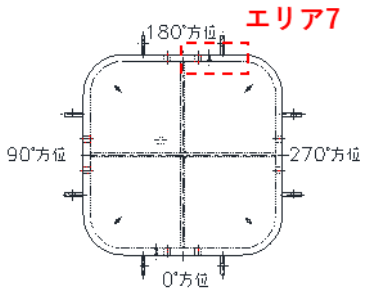
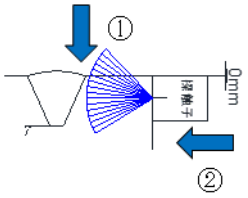
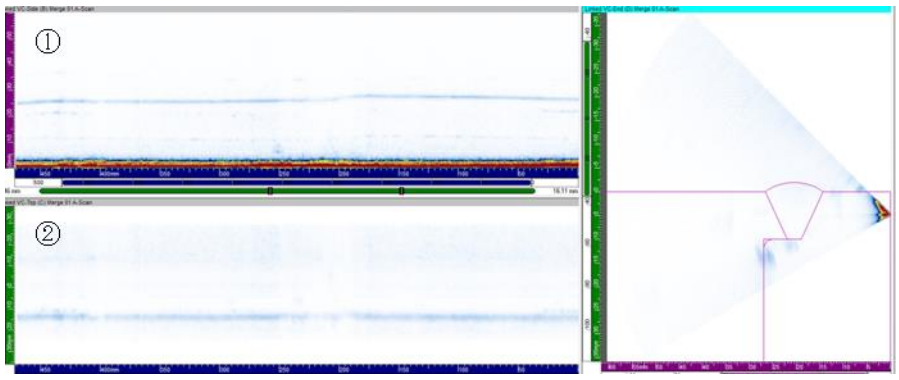
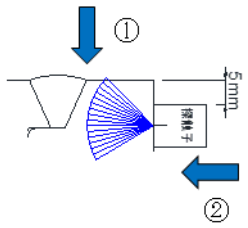
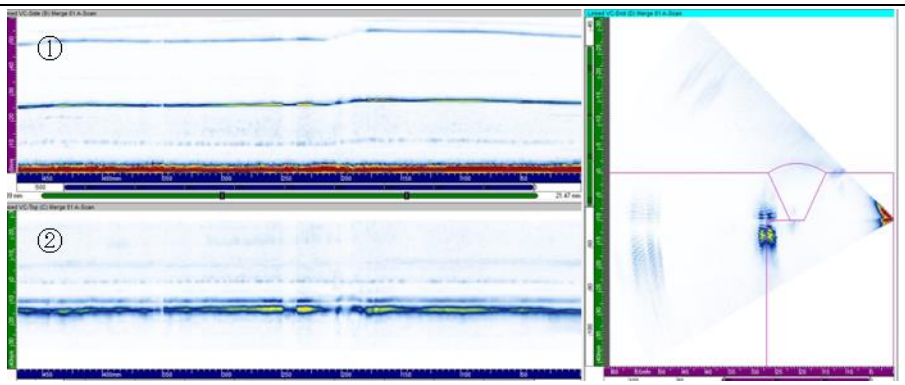
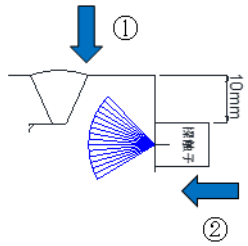
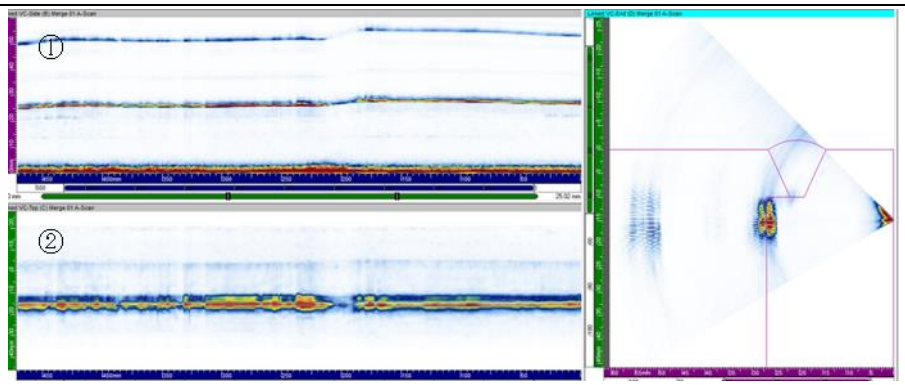
UT 施工箇所 （エリア 7）	
	
	
	

図 2-54　UT 記録（エリア 7）

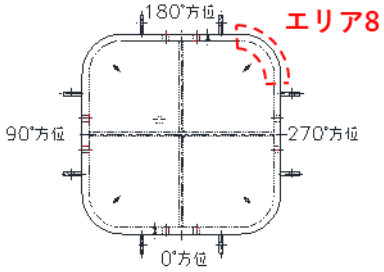
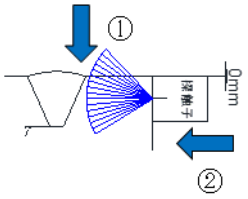
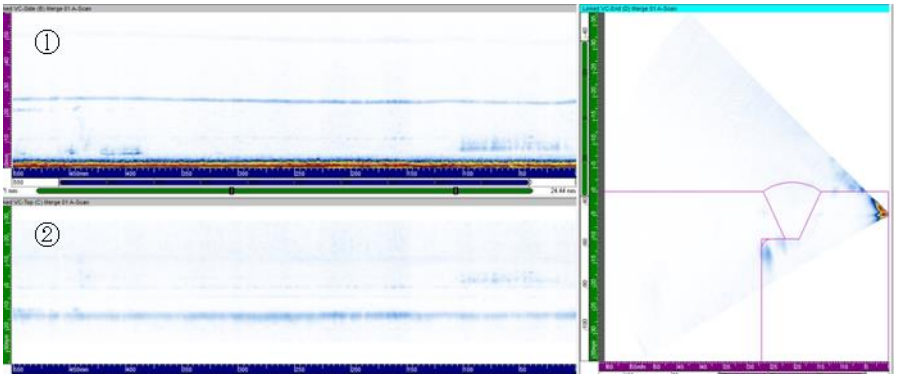
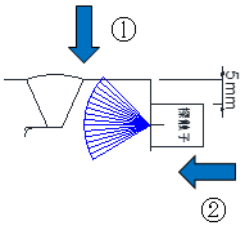
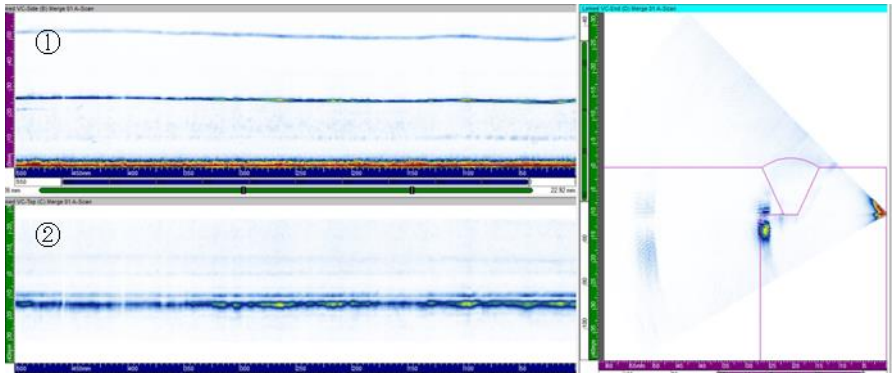
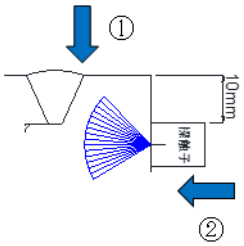
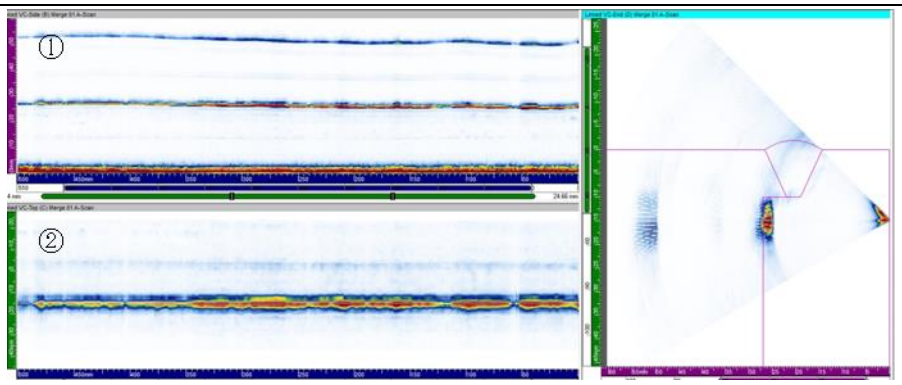
UT 施工箇所 （エリア 8）	
	
	
	

図 2-55　UT 記録（エリア 8）

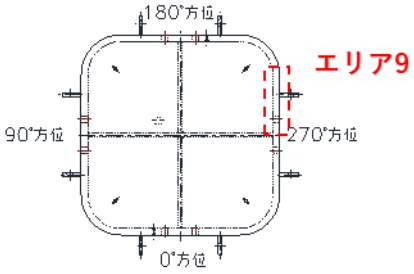
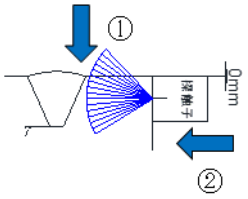
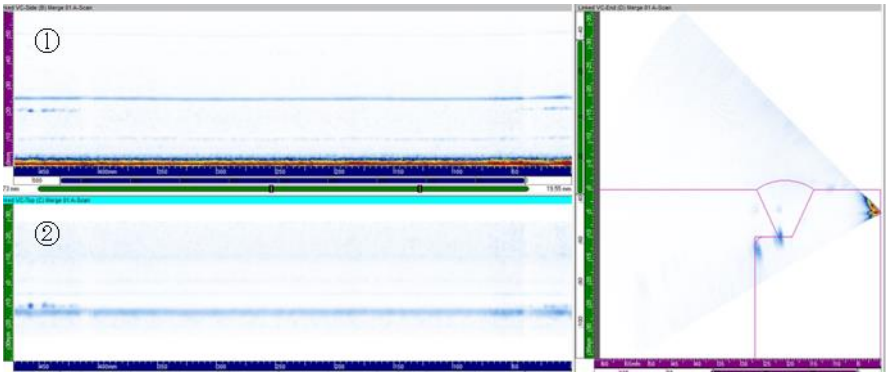
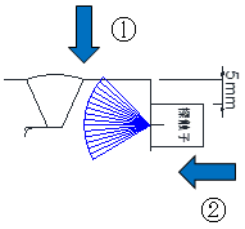
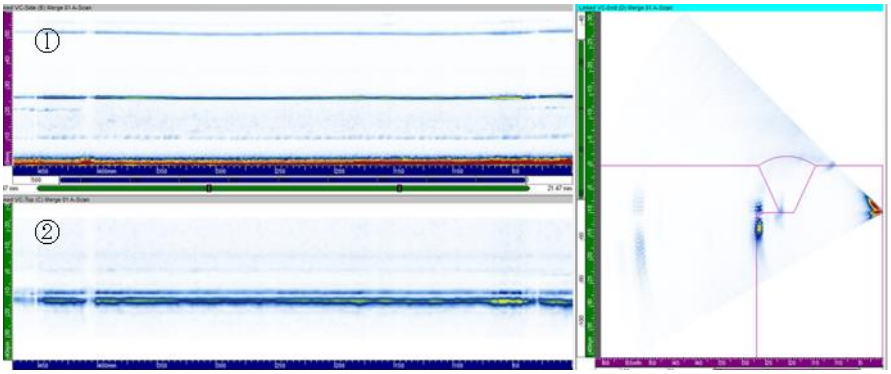
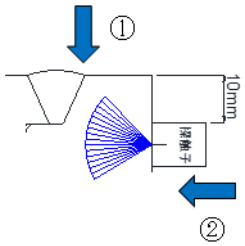
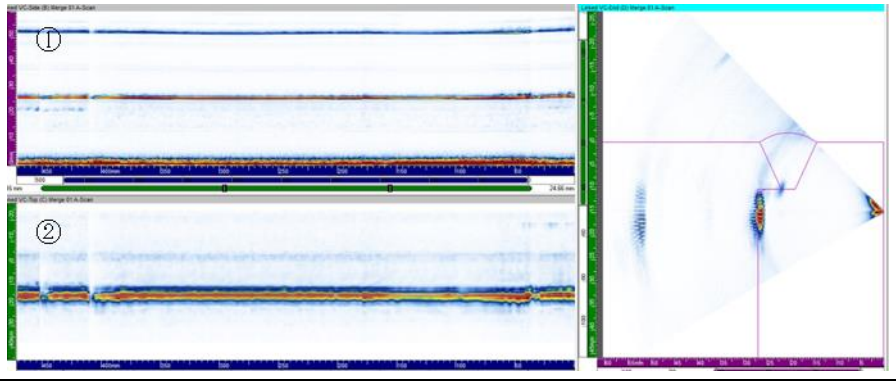
UT 施工箇所 （エリア 9）	
	
	
	

図 2-56　UT 記録（エリア 9）

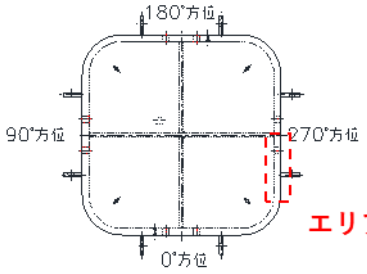
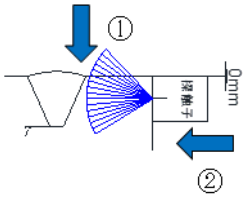
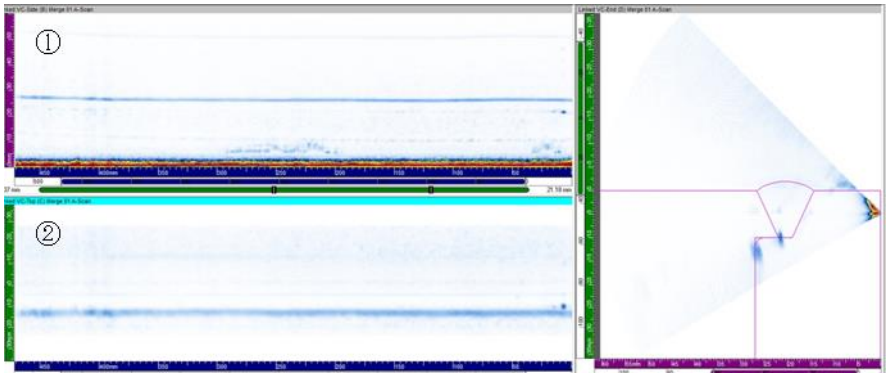
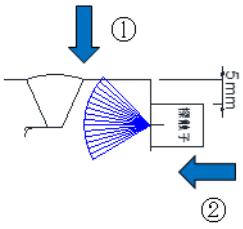
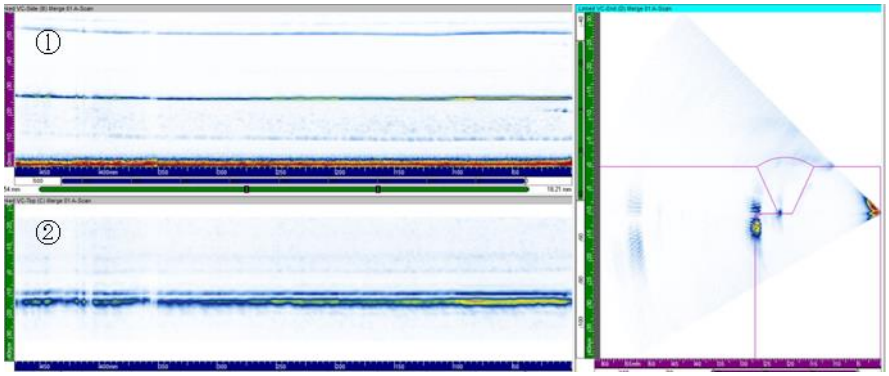
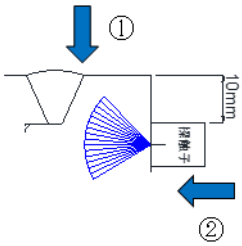
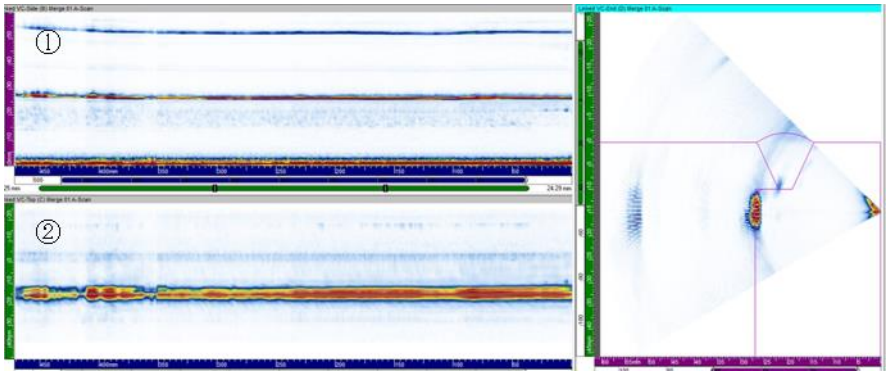
UT 施工箇所 （エリア 10）	
	
	
	

図 2-57　UT 記録（エリア 10）

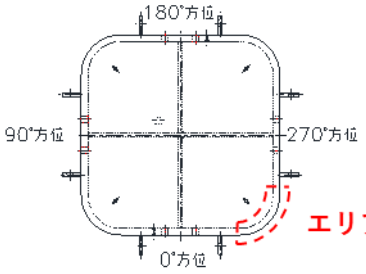
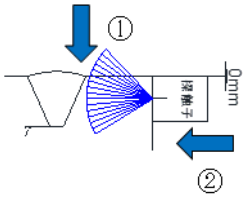
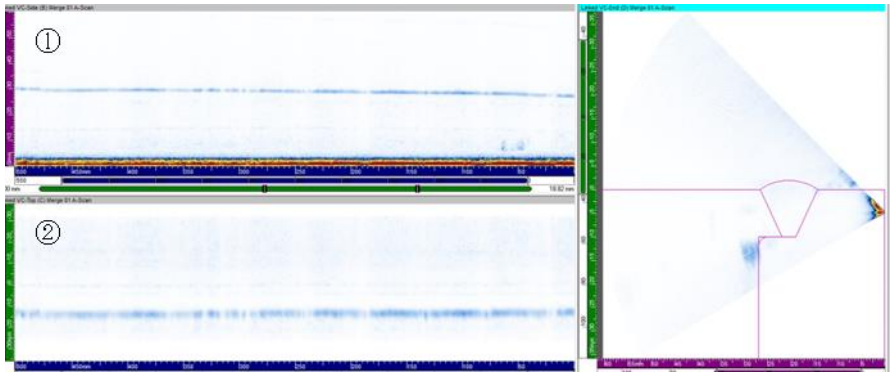
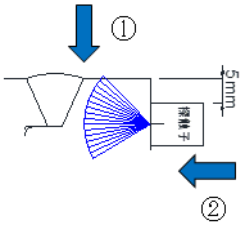
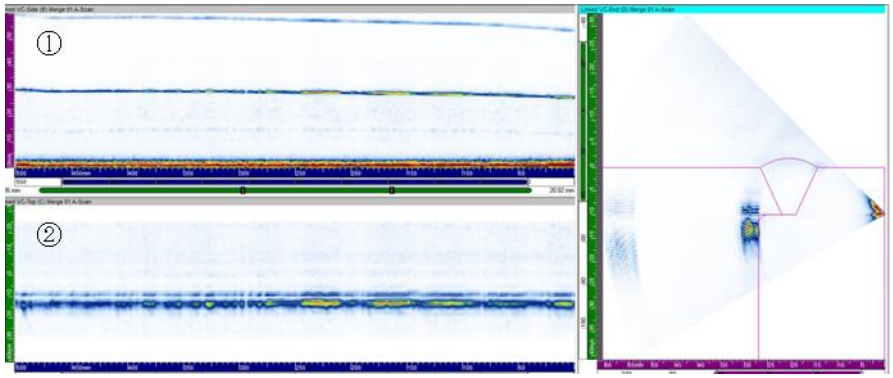
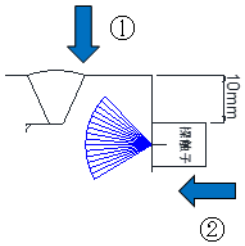
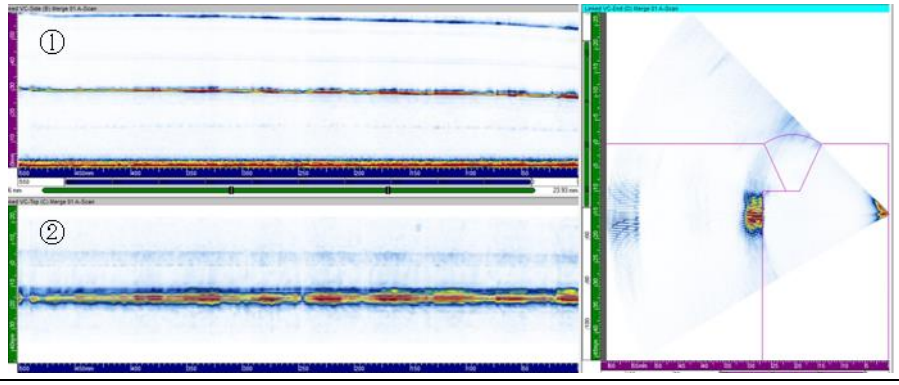
UT 施工箇所 （エリア 11）	
	
	
	

図 2-58　UT 記録（エリア 11）

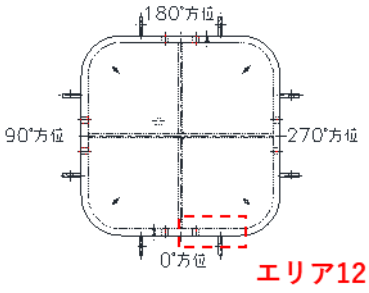
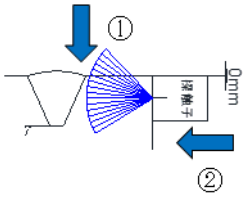
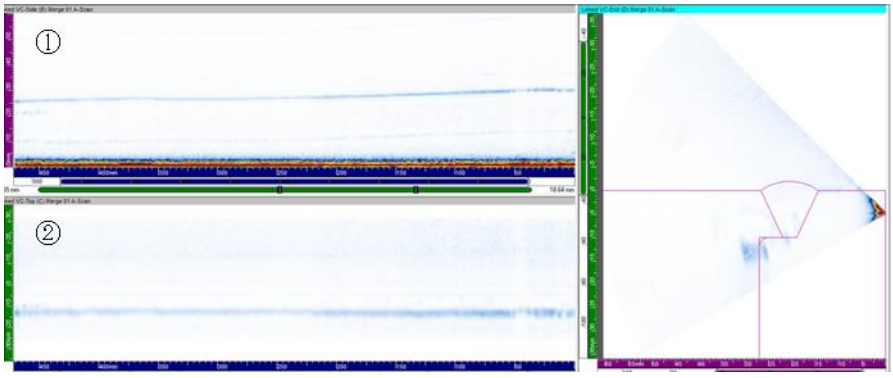
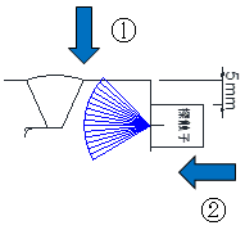
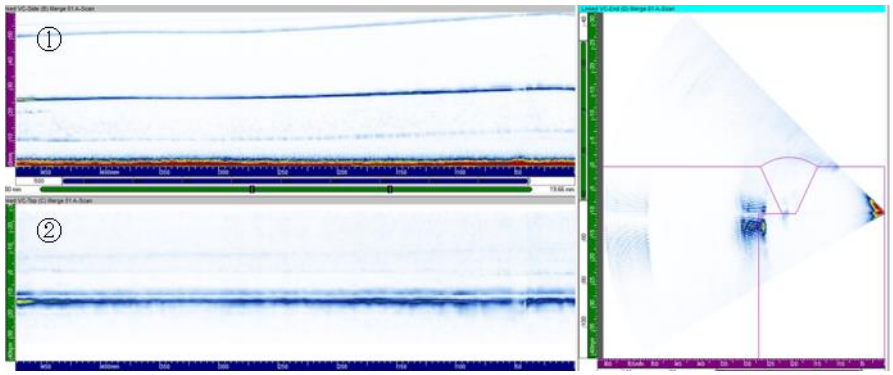
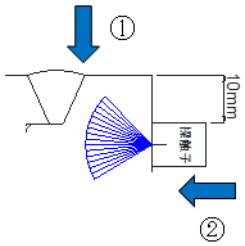
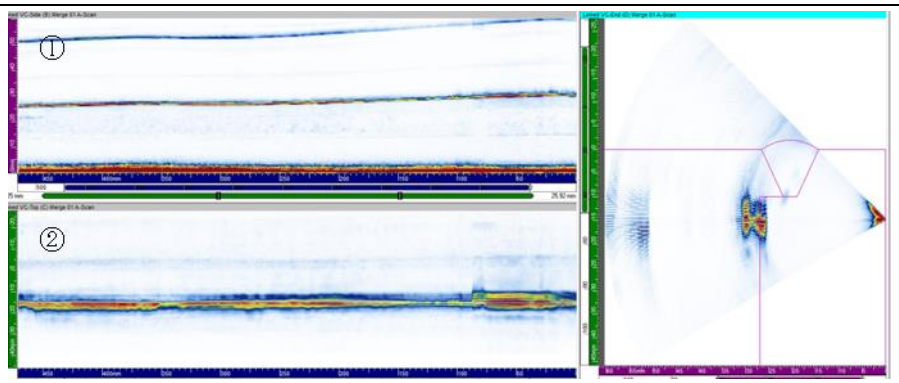
UT 施工箇所 （エリア 12）	
	
	
	

図 2-59　UT 記録（エリア 12）

2) 非破壊検査（UT 検査）による溶接部の検査のまとめ

① 実施内容

・容器の蓋溶接部に対し、PWHT施工前のタイミングで非破壊検査（UT）を実施した。

・UT手法には、令和3年度に検討した非破壊検査の方法から、きずの検出性及び定量性において良い結果が得られたフェーズドアレイ法（PAUT）を採用した。

② UT 結果

・PAUTの結果、容器の蓋溶接部に有意なエコーは確認されなかった。これにより、容器本体－蓋の溶接部の健全性が確認された。

・参考として、令和3年度の検討で人工欠陥（スリット状きず）を検出した際のUT画像と、令和4年度のUT画像の比較を図 2-60に示す。

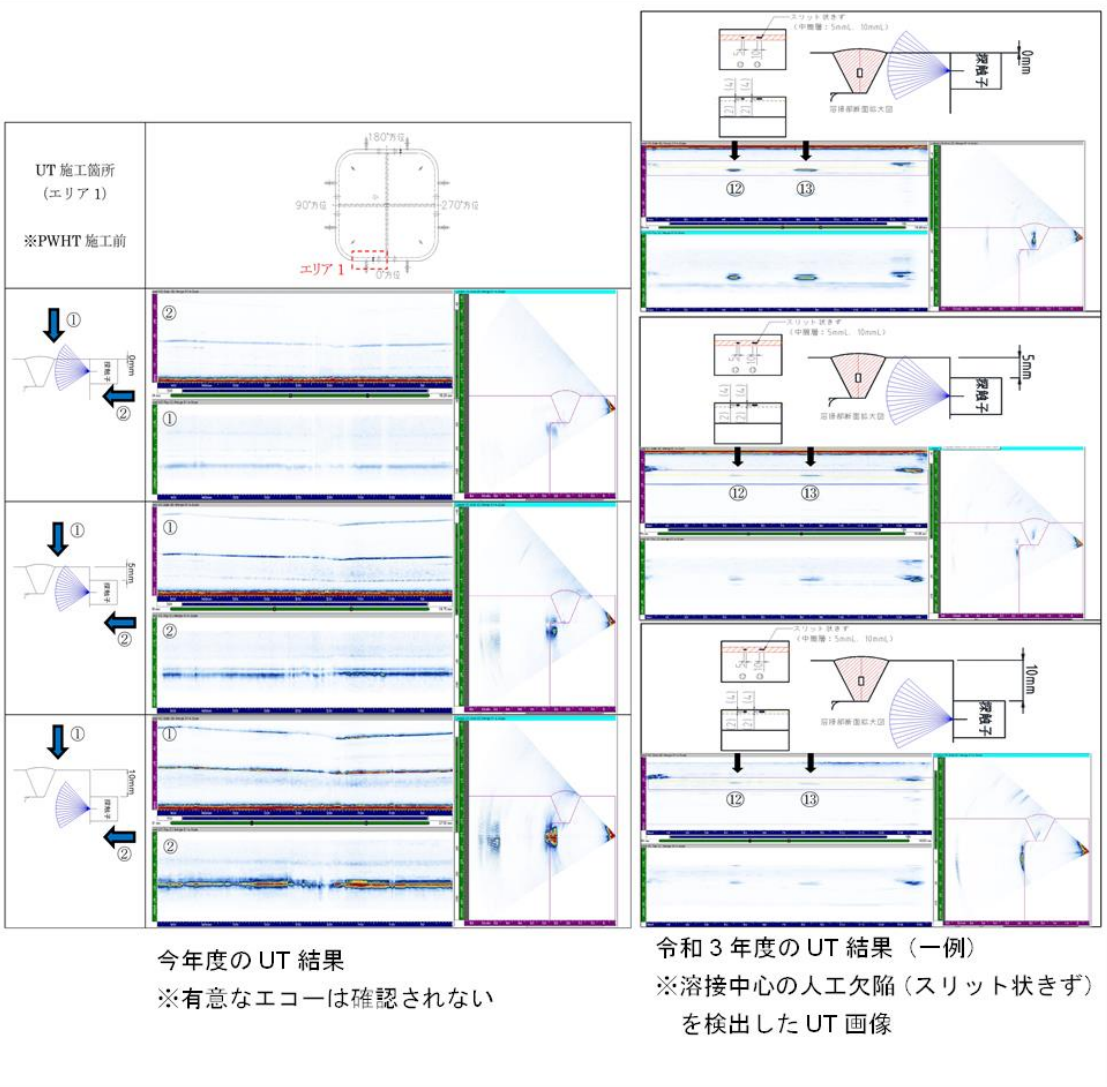


図 2-60　令和 3 年度に実施した UT 結果との比較

(5) 残留応力解析

1) 解析条件

溶接後の残留応力解析は、溶接の積層や溶接熱源の移動を考慮しない線熱源を用いた。溶接部への入熱量は、溶接金属部が 1600℃を超える温度となるよう調整した。PWHT 後の残留応力分布は、廃棄体パッケージの三次元モデルを用いてはじめに溶接残留応力解析を行った後、PWHT の温度履歴を考慮したクリープ解析を行うことで求めた。PWHT の温度履歴は加熱部の節点に強制温度を与えた非定常熱伝導解析により求めた。コイル端部側（1 回目施工時の 0 度、180 度側）での強制温度は、直線部の中心までは均熱範囲のため均一温度とし、直線部の中心からコイル端部（均熱範囲外）は線形に温度が下がるような分布とした。コイル変曲部側（1 回目施工時の 90 度、270 度側）はコイル端部まで均一な温度とした。

PWHT 開始時の温度は、解析モデル全体が 20℃の状態とした。PWHT 解析条件を表 2-29 に示す。

容器外面の熱伝達条件は自然対流とし、容器内部の空気層においては空気層における熱伝導のほか、放射による伝熱も考慮した。

表 2-29　PWHT 解析条件（加熱領域への入熱条件）

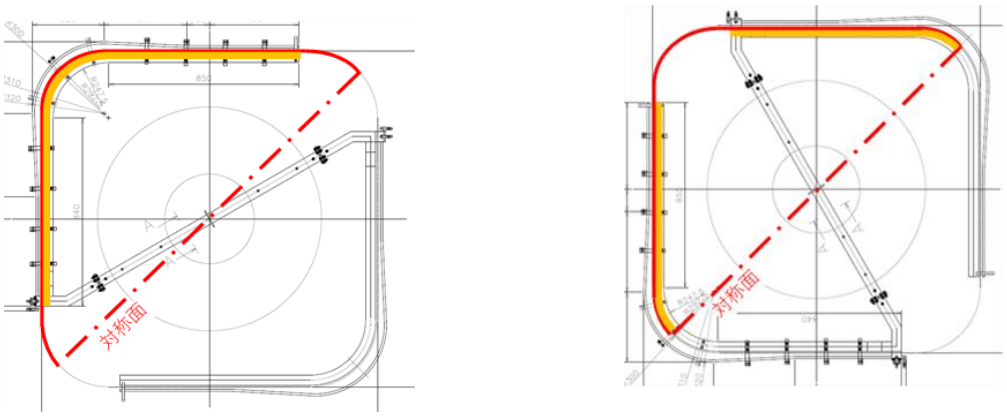
加熱速度	220℃/h
保持温度	635℃/h
保持時間	30 分
冷却速度	280℃/h

2) 解析モデル及び解析ケース

解析モデルは、容器形状の対称性及び入熱の対称性を考慮し 1/2 部分モデルを用い、対称面には周期対称条件を与えた。解析ケースは、実際の PWHT 施工と同様に蓋板と容器の溶接線全周を 2 回に分けて加熱するケース 1（図 2-61）と、参考用として 1 回で全周を加熱するケース 2（図 2-62）を実施した。

伝熱解析では、内部充填材が廃棄体パッケージの容器内面または廃棄体と接しているものとし、接触面における熱抵抗はゼロ（節点温度を結合）とした。同様に、容器、空気層、内部充填材、断熱材及び廃棄体（ドラム缶外面）の接触面においても熱抵抗はゼロとし、節点温度を結合した。

応力解析においては、容器内部の断熱材などは解析結果に影響がないと考えられるため、容器と仕切り板のみをモデル化した。図 2-63 に解析モデルを表 2-30 に解析ケースをそれぞれ示す。



（a）1 回目 PWHT　　（b）2 回目 PWHT

図 2-61　解析モデル化範囲及び加熱領域（ケース 1）
（モデル化範囲：赤枠内、加熱領域：橙色部）

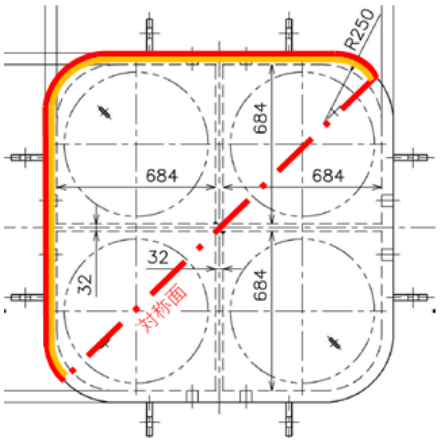
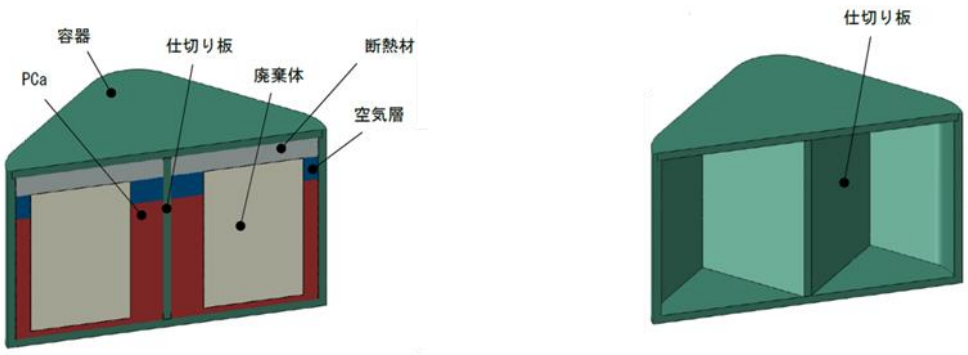


図 2-62　解析モデル化範囲及び加熱領域（ケース 2）
（モデル化範囲：赤枠内、加熱領域：橙色部）



(a) 伝熱解析モデル　　(b) 応力解析モデル

図 2-63　解析モデル図

表 2-30　解析ケース

Case No.	解析内容
1	廃棄体パッケージに高周波誘導加熱コイルを取り付け、溶接線全周を**2回**に分けて加熱する。
2	廃棄体パッケージに高周波誘導加熱コイルを取り付け、溶接線全周を**1回**で加熱する。

3)　物性値

①　鋼材

容器に使用されている鋼材 SM570 の常温（20℃）における降伏応力は文献を参考に 430MPa とし、高温域での物性値の低下率は以下の定義式により設定した。式中の E_0 は常温におけるヤング率、T^* [℃]は常温からの温度差（T-20 [℃]）、F_{y0} [MPa]は T^*における降伏応力、S^0_y [MPa]は常温における降伏応力である。その他の式中で用いられている係数（e_1～e_4、r_1～r_5）は文献値を用いた。降伏後の挙動は、完全弾塑性体としてモデル化し、また、SM570 の線膨張係数などは SM400 の材料物性値を用い、放射率は文献を参考に 0.9 とした。

ヤング率 E 及び降伏応力 F_{y0} の定義式

$$E(T^*) = E_0 exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{T^*}{e_3}\right)^{e_1} - \frac{1}{2}\left(\frac{T^*}{e_4}\right)^{e_2}\right\}$$

$$\frac{F_{y0}}{S^0{}_y} = r_5 + (1 - r_5) exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{T^*}{r_3}\right)^{r_1} - \frac{1}{2}\left(\frac{T^*}{r_4}\right)^{r_2}\right\}$$

②　空気

空気の熱物性値は伝熱工学資料を参照し、表 2-31 から表 2-33 に示すように温度依存性を考慮した値を用いた。容器内部の空気の体積は不変であることから、伝熱工学資料に記載の定圧比熱とマイヤーの関係式$C_p - C_v = R$（R は気体定数）から定積比熱を算出して解析に用いた。

表 2-31　空気の熱伝導率

表 4　空気の熱伝導率　λ (mW/(m·K))

圧力 p MPa	温度 T ℃													
	−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 p MPa	温度 T ℃													
	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

表 2-32　空気の密度

表 1　空気の密度　ρ (kg/m³)

圧力 p MPa	温度 T ℃													
	−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 p MPa	温度 T ℃													
	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 2-33　空気の比熱

表 2　空気の定圧比熱　c_p (kJ/(kg·K))

圧力 p MPa ＼ 温度 T ℃	−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 p MPa ＼ 温度 T ℃	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

③ 断熱材

断熱材（マイクロサーム）の物性値を表 2-34 に示す。高密度タイプを採用しているため、密度は 400kg/m³ を使用した。なお、標準タイプと高密度タイプで熱物性値はほぼ同等である。

表 2-34　断熱材（マイクロサーム）基本仕様（再掲）

項目	仕様・物性値	備考
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* （主成分 ヒュームドシリカ（SiO_2））	*ASTM C1676
形状	ブロック	
最高使用温度［℃］	1000	
加熱収縮率［%］	<3（@1000℃×24Hr）	
熱伝導度［W/（m・K）］	0.022　（@200℃） 0.024　（@400℃） 0.029　（@600℃） 0.034　（@800℃）	
かさ密度［kg/m³］	350	高密度タイプ：400
比熱［kJ/（kg・K）］	0.92　（@200℃） 1.00　（@400℃） 1.04　（@600℃） 1.08　（@800℃）	
圧縮強度［MPa］	0.32	

④ 内部充填材

令和 4 年度に使用する内部充填材（プレキャストコンクリート）の熱特性データが未取得であることから、表 2-35 を参考に令和 3 年度と同様の熱伝導率である 2.56 W/m･K を使用した。

表 2-35　アスファルト固化体とセメント系材料（PCa）の熱物性値[8]

構成要素	熱物性			出典
	密度 (kg/m³)	比熱容量 (J/kg/K)	熱伝導率 (W/m/K)	
アスファルト固化体 (200Lドラム缶)	1,300	732+2.37T　T(K)	0.35	三浦ほか (1999)
セメント系材料 (廃棄体パッケージ、廃棄体パッケージの充填材、処分坑道埋戻し材)	2,350	1,050	2.56	電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構(2005)
母岩（結晶質岩）	2,670	1,000	2.80	

内部充填材の配合は、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 2-36）を参考に設定することとした。配合表から 1 m³ あたりの質量は 2,284 kg となる。令和 2 年度の乾燥後の内部充填材の質量は、乾燥前に比べ約 4%減少したことから、令和 4 年度に使用する内部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/m³ となる。令和 4 年度に使用する内部充填材の乾燥後の密度がこの値から大きく変化することは考えにくいため、密度は 2,193 kg/m³ とした。

表 2-36　令和 2 年度のモックアップ製作における配合

種類	粗骨材最大寸法 (mm)	目標スランプ (cm)	目標空気量 (%)	W/C (mass%)	s/a (vol%)	単位量 (kg/m³)				添加率		
						W	C	S	G	SP	AE	FM
繊維無し	13	18±2.5	4.5 ±1.5	45.0	43.8	170	378	752	984	C×0.95%	適宜	－
繊維有り										C×1.1%		0.5vol%

熱伝導率と同様に、令和 4 年度に使用する内部充填材の熱特性データは未取得であることから、表 2-35 を参考に比熱容量 1,050 J/kg･K を使用した。また、充填材の放射率は文献を参考に 0.8 とした。

⑤ 模擬廃棄体

模擬廃棄体については、表 2-35 のアスファルト固化体の熱物性を使用した。また、ドラム缶の放射率は文献より 0.9 とした。

4) 解析結果

① ケース 1：溶接線全周を 2 回に分けて加熱

1 回目 PWHT 及び 2 回目 PWHT の伝熱解析結果を図 2-64 と図 2-65 に、溶接後と 2 回目 PWHT 施工後の残力解析結果を図 2-66 と図 2-67 にそれぞれ示す。

横軸は解析モデル端部からの距離で、各部位は図 2-68 に示す位置である。縦軸は溶接線方向残留応力 σx 及び溶接線直交方向残留応力 σy であり、プラスは引張応力、マイナスは圧縮応力を示す。

溶接後の σx は約 390MPa～430MPa となり、溶接線全体で引張応力となった。また、コーナー部では残留応力がやや小さい結果となった。

溶接後の溶接線直交方向残留応力 σy は約-40MPa～70MPa となり、引張応力となっている箇所と圧縮応力となっている箇所が存在し、コーナー部は圧縮応力、コーナーエンドから直線部への変曲点では引張応力、直線部の中心へ行くにつれ引張応力から圧縮応力へと変化していく傾向が見られた。

2 回目 PWHT 施工後の σx は約 265MPa ～ 450MPa となり、溶接後と同様に溶接線全体で引張応力となった。コーナー部は、中心ではほぼ変わらず、コーナーエンドとの間にピークが生じるように変化し、直線部では残留応力は大きく低下した。残留応力が上昇した箇所では最大約 40MPa の上昇となり、低下した箇所では最大約 150MPa 程度の低下となった。

σy は、コーナー部では圧縮から引張に変化し、σx と同様の傾向が見られた。直線部では直線部中心へ向かうにつれ圧縮応力が上昇し、約-200MPa となった。

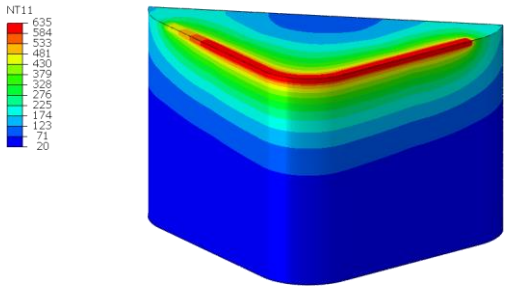


図 2-64　ケース 1（1 回目 PWHT 施工）の伝熱解析結果

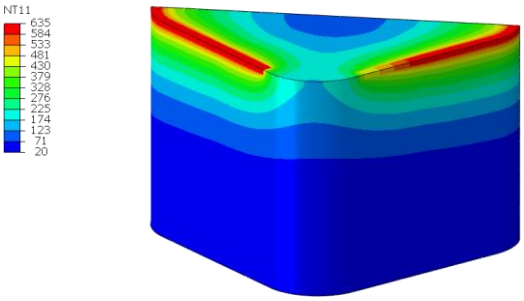


図 2-65　ケース 1（2 回目 PWHT 施工）の伝熱解析結果

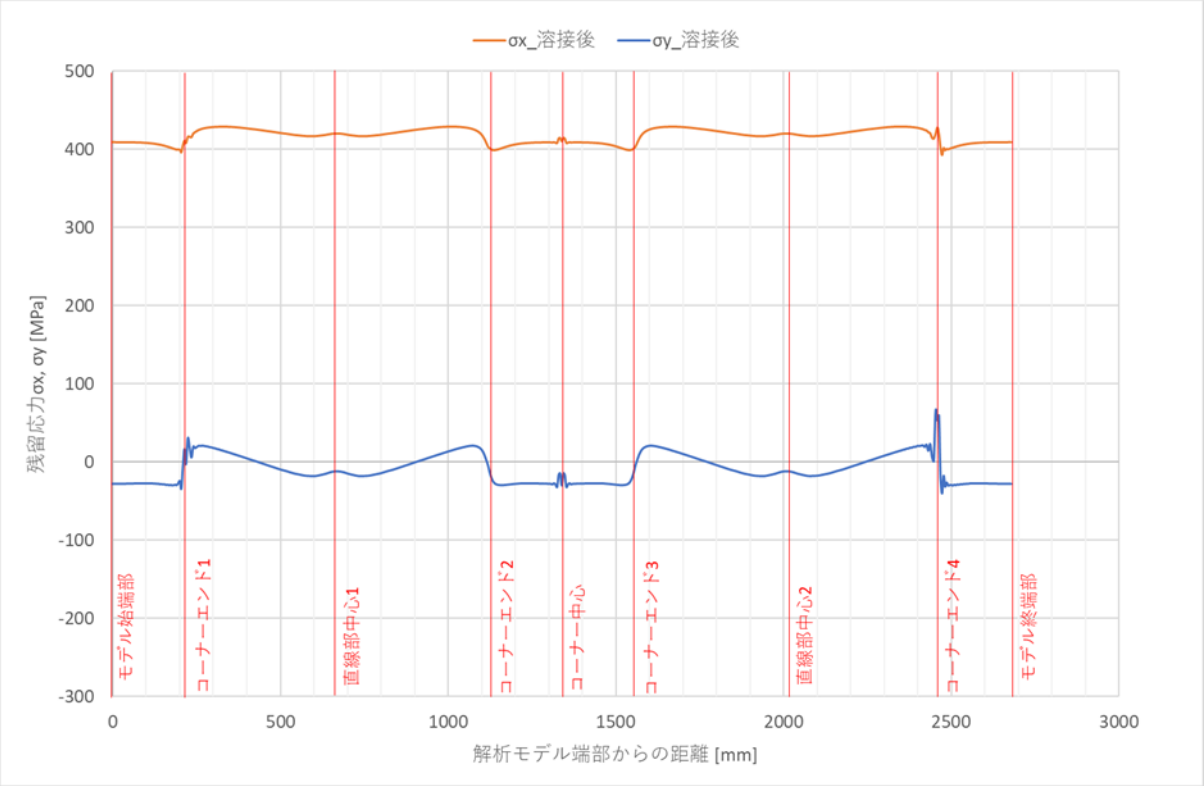


図 2-66　溶接後の残留応力解析結果

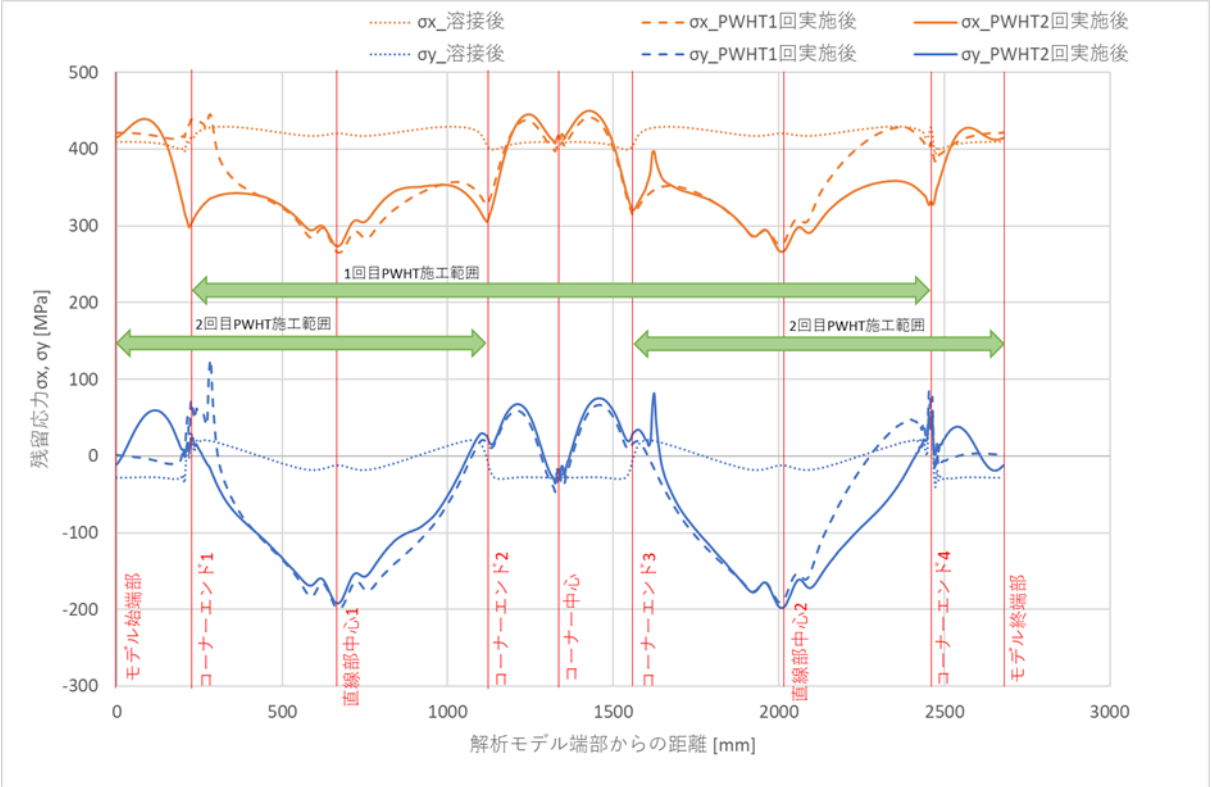


図 2-67　ケース 1 の残留応力解析結果

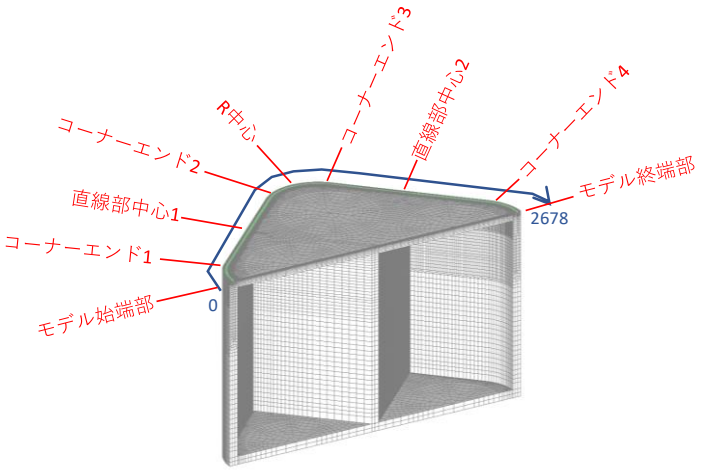


図 2-68　解析モデルの代表的な部位

② ケース 2：溶接線全周を 1 回で加熱

溶接線全周を 1 回の PWHT 施工で加熱した場合（以下、ケース 2）の伝熱解析結果と残留応力解析結果を図 2-69 と図 2-70 に示す。比較のため 2 回に分けて PWHT 施工した場合（以下、ケース 1）の結果も記載している。溶接後の残留応力分布や解析モデルについてはケース 1 と同様である。

PWHT 施工完了後の σx と σy はケース 1 と 2 でほぼ同様の傾向となった。ただし、ケース 1 のみ 1600mm 付近に σx・σy のどちらもスパイク状のピークが確認された。これはケース 1 の伝熱解析における強制温度の与え方に起因するものと思われる。ケース 1 の 2 回目 PWHT 施工時にはこのピークが生じた地点にコイル変曲点が位置している。強制温度の与え方として、コイル変曲点側は変曲点直下まで均一な温度を与えたため、1600mm 付近で急峻な温度勾配が生じ、周辺の相対的に温度が低い領域から圧縮力を受けたことが原因でこのようなピークが生じたものと考えられる。一方でコイル端部側は強制温度に勾配を付けたためかこのようなピークは生じていない。

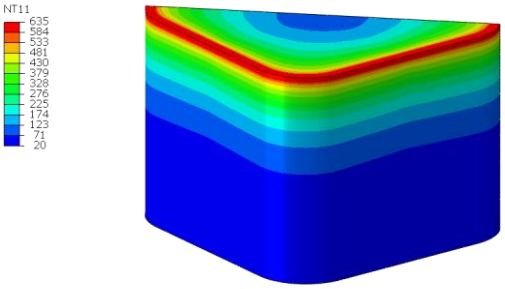


図 2-69　ケース 2（溶接線全周を 1 回で加熱）の伝熱解析結

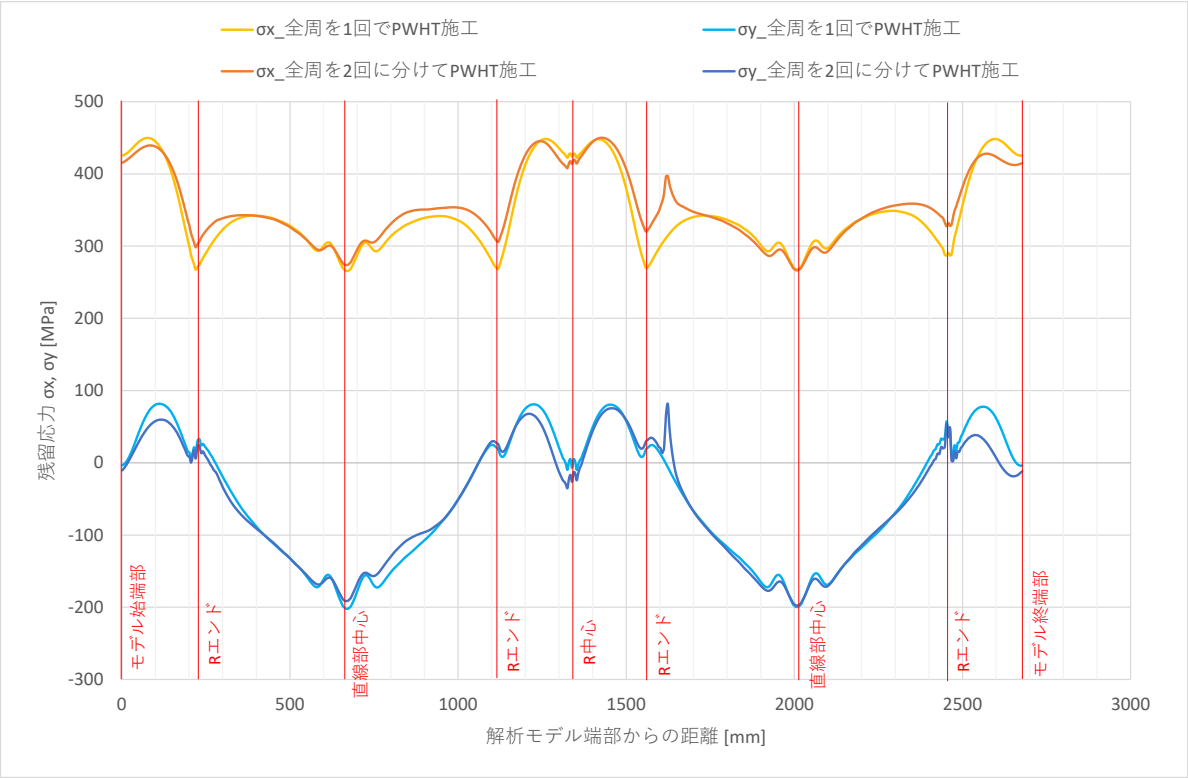


図 2-70　ケース 2 の残留応力解析結果

5)　残留応力計測と解析との比較検討

①　溶接後

溶接後の残留応力解析結果と実測値を図 2-71 に示す。

溶接線方向の残留応力 σ x は両者とも引張応力であり、その大きさは実測値の方が 150 から 200MPa 程度小さいという結果であった。

σ y は、解析において圧縮応力となっていた箇所は実測値も同様に圧縮応力となっており、その大きさは実測値の方が 170 から 220MPa 大きいという結果となった。

今回の解析では、溶接の積層や溶接熱源の移動を考慮しない（溶接線全体に同時に入熱）といった簡易化を行っており、それが解析結果に影響して実測値との間で差が生じている可能性がある。一方で大きさ以外の傾向は実測と解析で一致していることから簡易化した解析であってもある程度妥当な結果が得られると考えられる。

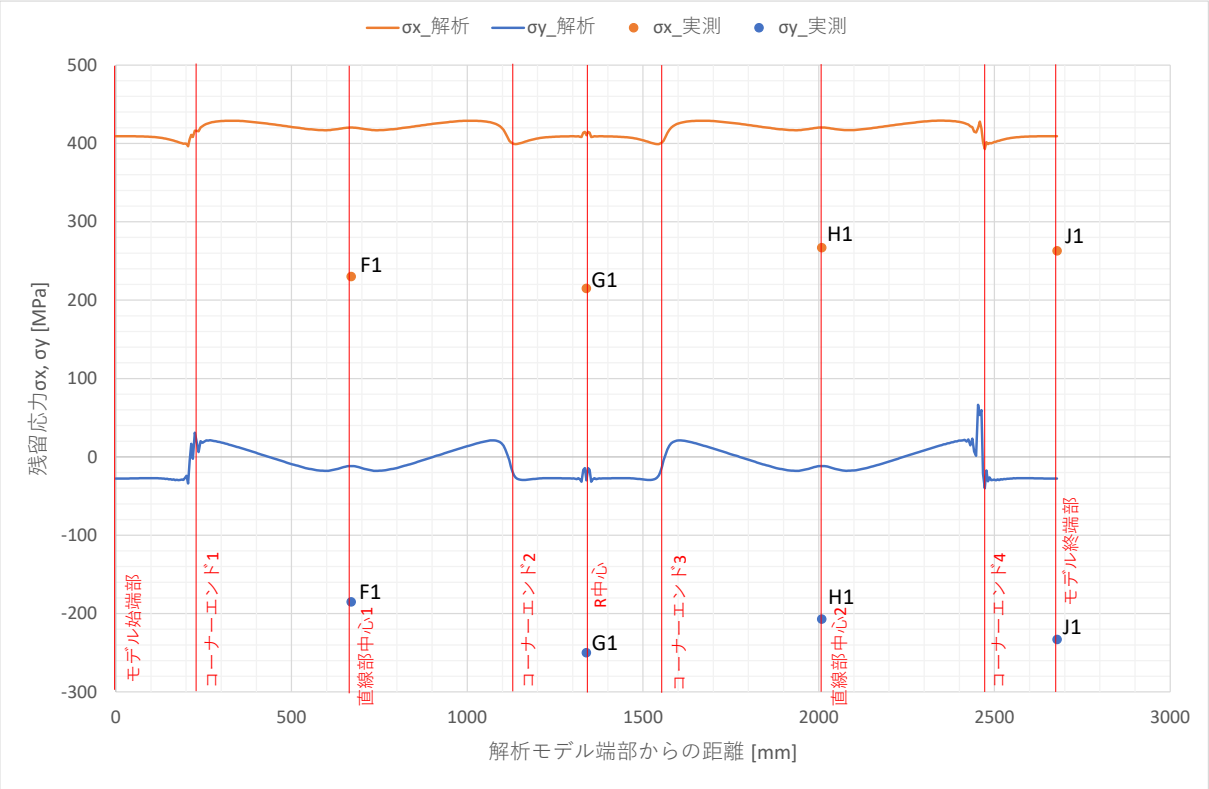


図 2-71　溶接後の残留応力（解析結果と実測値の比較）

② PWHT 施工後

PWHT 施工後の解析結果と実測値を図 2-72 に示す。解析結果は実際の施工と同じケース 1（溶接線全周を 2 回に分けて加熱）の結果を表示している。比較のため溶接後の解析結果と実測値も併せて表示した。

解析結果において、σ x は PWHT 施工後に直線部で残留応力が低下し、コーナー部ではわずかに上昇した。実測値からはそのような明確な傾向は見られず、測定箇所によって異なる変化を示した。

σ y は PWHT 施工により直線部で大きな圧縮応力となり、コーナー部では圧縮から引張へ変化した。溶接後から PWHT 後にかけての変化は、解析と実測で同様の傾向を示している。

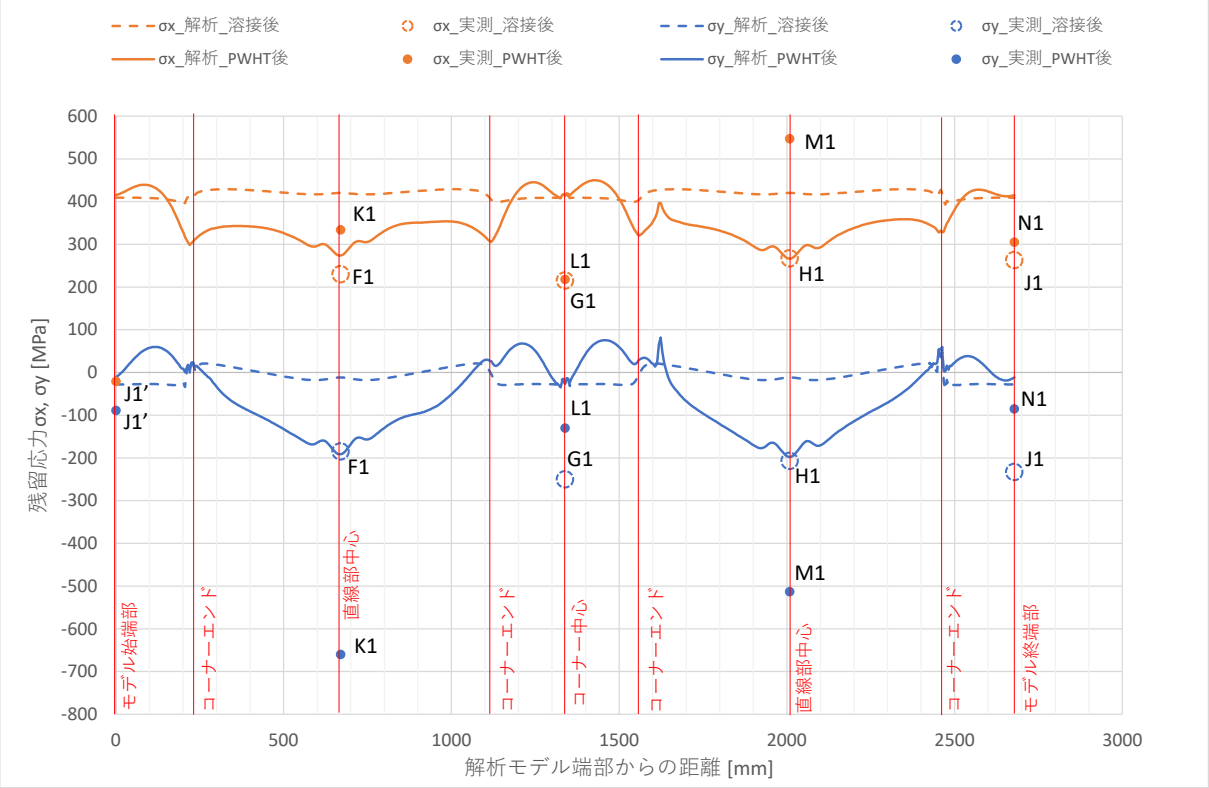


図 2-72　PWHT 施工後の残留応力（解析結果と実測値の比較）

6)　残留応力解析のまとめ

残留応力の計測と解析により得られた知見などを以下にまとめた。

①　残留応力計測

- 計測位置によって程度に違いはあるものの、いずれの位置でも PWHT 施工後に溶接線方向の残留応力 σ x が増加していることが確認された。また、溶接線直交方向の残留応力 σ y は計測位置により上昇・低下の両方が確認された。
- 一部の計測位置において、ASTM 規格に記載されている穿孔法の測定範囲を超えた残留応力が存在し、測定結果が過大評価となった可能性がある。そのため、残留応力が大きい場合は他の計測方法についても検討する必要がある。
- PWHT 施工時に過度に昇温した箇所では残留応力が低減していたが、温度が上がりすぎたことで鋼材の特性自体が変化した可能性がある。

②　残留応力解析

- 溶接線方向の残留応力 σ x は、溶接線全体で引張応力であり、PWHT 施工により直線部では低下するが、コーナー部では上昇する結果となった。溶接線直交方向の残留応力 σ y はコーナー部では引張応力へと変化したが、コーナー中心では圧縮応力のままであった。直線部ではより大きな圧縮応力へと変化した。
- 溶接線全周を 2 回に分けて加熱する場合（ケース 1）と溶接線全周を 1 回で加熱する場合（ケース 2）ではほぼ同様の結果となった。ケース 1 のような加熱方法とする場合は、コイル端部や変曲点のような加熱範囲端部の強制温度の与え方によって局所的に残留応力が高くなる傾向が見られた。

2.2 廃棄体パッケージの長期性能評価

2.2.1 はじめに

本項では、2.1.3「廃棄体パッケージの長期性能評価」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。

2.2.2 内部充填材からの水素ガス発生量の評価方法

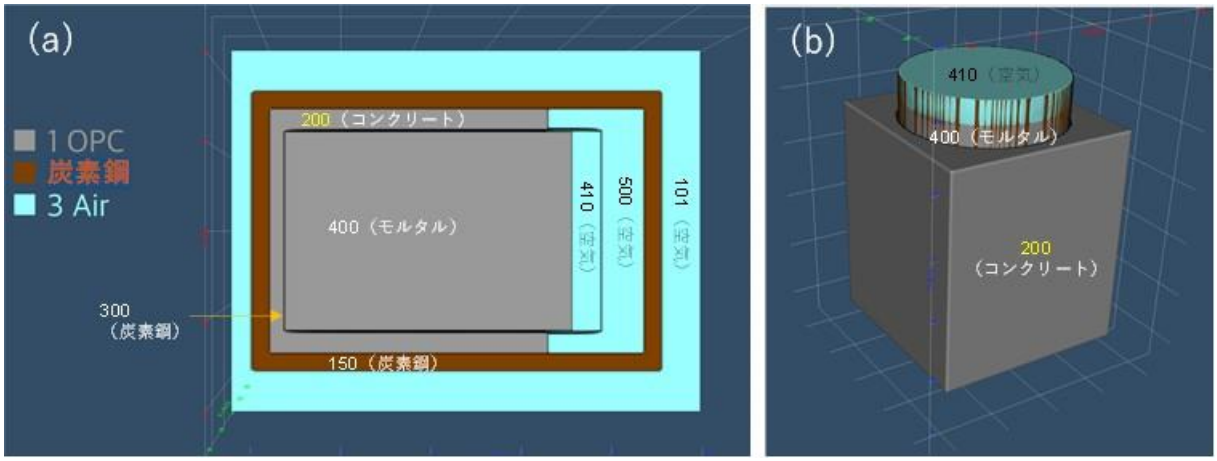
(1) 3D モデルを用いた吸収線量計算とその結果に基づくケーススタディ

製作した実規模廃棄体パッケージをモデル化し、公開されている廃棄体のインベントリ及び公開されている計算コードを用いて内部充填材の吸収線量を算出、それに基づく水素ガス発生量の推定も実施した。以下にその概略を記す。

1) 内部充填材の吸収線量の算出

内部充填材の吸収線量は、日本原子力研究開発機構が中心となって開発を進めている、あらゆる物質中での様々な放射線挙動を模擬するモンテカルロ計算コードである、放射線挙動計算コード　PHITS (Particle and Heavy Ion Transport code System) ver.3.2.9（Sato, et al.,2018）により計算した。

はじめに、図 2-73 に示すような 3D モデルを作成した。



(a) 断面図（図の右側が上）、(b) 立体図（内部充填材と廃棄体部分のみ表示）
400：廃棄体の固型化材部分、410：廃棄体の空隙部分、300：ドラム缶、200：内部充填材、
150：金属容器、500：金属容器内の空隙、101：廃棄体パッケージ外部の空気
便器的に内部充填材は矩形、断熱材部分は空気（領域 500）として設定

図 2-73　内部充填材の吸収線量の算出に用いた 3D モデルのイメージ

続いて、内部充填材、廃棄体の固型化材、ドラム缶及び金属容器の元素の重量分率及び密度を設定した。内部充填材（コンクリート）及び廃棄体の固型化材（モルタル）については、本事業で用いた試料の化学組成と配合に基づき設定した。ドラム缶及び金属容器については、200-DMAMC-128170 PNNL-15870, Rev.2（PNNL, 2021）に記載の Steel, Low Carbon (1008)の元素の重量分率を用いた。各材料の設定値を以下に記す。

表 2-37　内部充填材のコンクリートの設定値（領域 200）

	元素の重量分率（酸化物、mass%）[注1]														空隙率	密度（g/cm^3）
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	Na	K	Ti	P	Mn	C	H	O	（vol%）[注2]	（空隙込み[注3]）
2021年度 2)-②	30.5	5.4	1.8	9.1	0.6	0.2	1.5	1.8	0.2	0.1	0.03	0.2	0.3	48.4	4.6	2.18
2021年度 2)-①	29.0	5.1	1.7	8.7	0.5	0.2	1.4	1.7	0.2	0.1	0.03	0.1	0.8	50.3	4.5	2.29

注 1）実測値より導出。
注 2）コンクリート配合の目標空気量（4.5vol%）に、乾燥により減少した水の体積（密度 1g/cm^3 として計算）を加味した値。
注 3）コンクリート配合（単位容積質量 2291 kg/m^3）から、乾燥により減少した水分の重量を差し引いて算出した値。空隙込みの密度。

表 2-38　廃棄体の固型化材のモルタルの設定値（領域 400）

元素の重量分率（酸化物、mass%）[注4]													密度[注5]
Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	Na	K	Ti	P	Mn	H	O	（g/cm^3）
17.9	3.0	1.3	10.0	0.3	0.2	0.7	0.7	0.1	0.02	0.03	4.2	61.6	1.70

注 4）密度が 1.7 になるよう水を増やした配合を想定し、実験で用いた試料の分析値を換算して導出。
注 5）配合より算出。

表 2-39　ドラム缶（領域 300）、金属容器（領域 150）の炭素鋼の設定値

		元素の重量分率（mass%）						備考
		C	Si	Mn	P	S	Fe	
200-DMAMC-128170 PNNL-15870Rev.2 Steel, Low Carbon (1008)		0.1	-	0.5	0.04	0.05	99.31	重量分率はPNNL記載の数値を100倍
ドラム缶	SPC材	0.15以下	-	1.00以下	0.100以下	0.035以下	-	例としてSPCCのJIS規格を記載
	SS材	-	-	-	0.050以下	0.050以下	-	例としてSS400のJIS規格を記載
ﾊﾟｯｹｰｼﾞ金属容器	SM570	0.18以下	0.55以下	1.70以下	0.035以下	0.035以下	-	本研究で作成した廃棄体ﾊﾟｯｹｰｼﾞに使用したSM570のJIS規格

※ドラム缶、金属容器の元素含有量の規格は参考例として記載

上記の他、高強度高緻密コンクリートについても、元素の重量分率と密度を設定した。

本業務では、令和 3 年度に検討した中で最も線量が高かったハル缶水のケースについて、内部充填材の吸収線量を計算した。計算に使用したインベントリは、NUMO 包括的技術報告書改訂版付属書 2-3（原子力発電環境整備機構, 2021）に記載されている数値を用いた。計算に使用したインベントリを表 2-40 に示す。PHITS の計算に盛り込める核種が最大 13 核種であることから、放射能の大きさ、γ線エネルギーの強さ及び半減期を勘案して計算に用いる核種を決定した。

【PHITS による吸収線量計算に用いた核種】

Cs-137、Ni-63、Sr-90、Co-60、Pu-241、Eu-154、Pu-238、Am-241、Fe-55、Ni-59、Sb-125、Pu-239、Cs-134

これらの核種が重量を持たない点線源として領域 400 に均一に分布していると設定して、内部充填材（領域 200）の吸収線量を算出した。

表 2-40　内部充填材の吸収線量算出に用いた廃棄体のインベントリ

（NUMO 包括的技術報告書改訂版付属書 2-3　表 5 より）

廃棄物名称		グループ4(低発熱) 原燃再処理操業 ハル缶水	
廃棄体容器		ドラム缶	
設定本数［本］		3,612	
核種	半減期（年）	放射能（Bq/本）	質量（kg/本）
H-3	1.2E+01	0.0E+00	0.0E+00
C-14	5.7E+03	0.0E+00	0.0E+00
Cl-36	3.0E+05	3.3E+02	2.7E-10
Mn-54	8.5E-01	1.5E+02	5.1E-16
Fe-55	2.7E+00	1.4E+10	1.6E-07
Co-60	5.3E+00	7.0E+11	1.7E-05
Ni-59	1.0E+05	1.1E+10	5.0E-03
Ni-63	1.0E+02	1.4E+12	6.6E-04
Se-79	3.0E+05	1.5E+07	2.7E-05
Sr-90	2.9E+01	1.4E+12	2.7E-04
Zr-93	1.5E+06	1.4E+09	1.5E-02
Nb-93m	1.6E+01	8.8E+08	1.0E-07
Nb-94	2.0E+04	4.9E+03	7.1E-10
Mo-93	4.0E+03	1.0E+02	2.9E-12
Tc-99	2.1E+05	3.0E+08	4.8E-04
Ru-106	1.0E+00	5.0E+05	4.1E-12
Pd-107	6.5E+06	4.0E+06	2.1E-04
Ag-108m	4.2E+02	5.3E+03	1.8E-11
Sn-126	2.3E+05	2.8E+07	6.1E-05
Sb-125	2.8E+00	1.0E+10	2.7E-07
I-129	1.6E+07	0.0E+00	0.0E+00
Cs-134	2.1E+00	1.2E+09	2.5E-08
Cs-135	2.3E+06	4.8E+07	1.1E-03
Cs-137	3.0E+01	6.0E+12	1.9E-03
Ce-144	7.8E-01	2.4E+02	2.0E-15
Nd-144	2.3E+15	3.7E-04	9.1E-06
Sm-151	9.0E+01	9.5E+09	9.7E-06
Eu-154	8.6E+00	4.1E+10	4.1E-06
Pb-210	2.2E+01	2.6E+00	9.1E-16
Ra-226	1.6E+03	1.2E+01	3.3E-13
Ra-228	5.8E+00	2.3E-03	2.3E-19
Ac-227	2.2E+01	2.6E+01	9.8E-15
Th-228	1.9E+00	2.0E-03	6.5E-20
Th-229	7.3E+03	9.0E-01	1.1E-13
Th-230	7.5E+04	2.3E+03	3.0E-09
Th-232	1.4E+10	3.4E-03	8.4E-10
Pa-231	3.3E+04	8.5E+01	4.8E-11
U-233	1.6E+05	5.8E+02	1.6E-09
U-234	2.5E+05	1.1E+07	4.8E-05
U-235	7.0E+08	1.6E+05	2.0E-03
U-236	2.3E+07	2.8E+06	1.2E-03
U-238	4.5E+09	2.3E+06	1.8E-01
Np-237	2.1E+06	3.6E+06	1.4E-04
Pu-238	8.8E+01	2.6E+10	4.0E-05
Pu-239	2.4E+04	2.6E+09	1.1E-03
Pu-240	6.6E+03	4.2E+09	5.0E-04
Pu-241	1.4E+01	9.9E+10	2.6E-05
Pu-242	3.8E+05	1.8E+07	1.2E-04
Am-241	4.3E+02	1.5E+10	1.2E-04
Am-242m	1.4E+02	7.6E+09	2.0E-05
Am-243	7.4E+03	1.9E+08	2.6E-05
Cm-244	1.8E+01	8.7E+09	2.9E-06
Cm-245	8.5E+03	2.4E+06	3.8E-07

2.3 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

2.3.1 はじめに

TRU 廃棄物処分場において多用されることが想定されるセメント系材料は、廃棄物等からの熱影響により、長期的にはセメント系材料の主要な水和物であるカルシウムシリケート水和物（以下、C-S-H という）が結晶化することが推測される。人工バリア材の長期的挙動の評価においては、このセメント系材料の結晶化に関しては考慮されておらず、長期挙動に及ぼす影響については明確となっていない。熱影響を受けた経年コンクリートの調査では、100℃程度の温度環境下においても結晶性のカルシウムシリケート水和物であるトバモライトの含有が確認されたことから、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」（原環センター、2018）において、C-S-H のトバモライトへの変化についてその熱変質条件について検討した。その結果、50℃以上の環境条件で C-S-H が結晶化する可能性があること、結晶化は環境温度（高温ほど促進）及びセメント系材料を構成する材料特性（混和材、骨材等）に影響されることが確認された。また、廃棄体の発熱及び廃棄体パッケージ容器の後熱処理に伴う熱による影響が廃棄体パッケージ内充填材に及ぶ可能性も考えられる。

令和 4 年度は、令和 3 年度までに取得した C-S-H の結晶化過程にあるセメントペーストおよびモルタルの物理化学特性のデータを整理し、処分場で用いられるセメント系材料中の C-S-H の結晶化とそれに伴う物理・化学特性の変化についてまとめ、処分システムの長期評価に与える影響について検討した。

2.3.2 C-S-H の結晶化条件の検討

(1) 合成 C-S-H および C-A-S-H の定温度試験

本項では、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」において、C-S-H の結晶化条件を検討するために実施した C-S-H の定温度試験及びセメントを用いた試料の定温度試験結果より、C-S-H の結晶化条件について整理した。

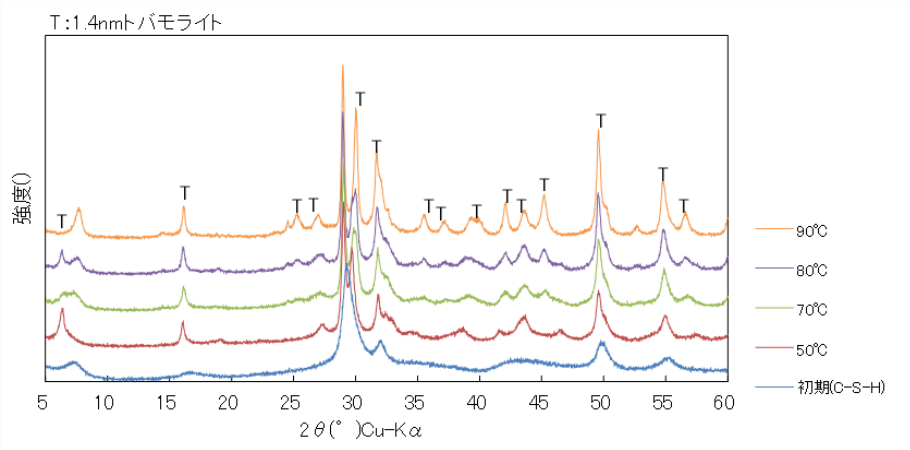
C-S-H の定温度試験では、合成した C-S-H をスラリーの状態で一定の温度で保管し、粉末 X 線分析（XRD）でトバモライトへの変化を評価した。また、セメントを硬化させて生成する C-S-H は、Al を含んだ C-A-S-H として存在するため、C-A-S-H についても C-S-H と同様の試験を実施した。

環境温度の違いによる C-S-H の結晶化の状態を図 2-74 に示す。図の XRD 結果は、Ca/Si モル比（以下、C/S）0.83、1.1、1.4 の C-S-H をスラリーの状態で 1 年間、20℃、50℃、80℃、90℃の温度環境条件に保管したものである。

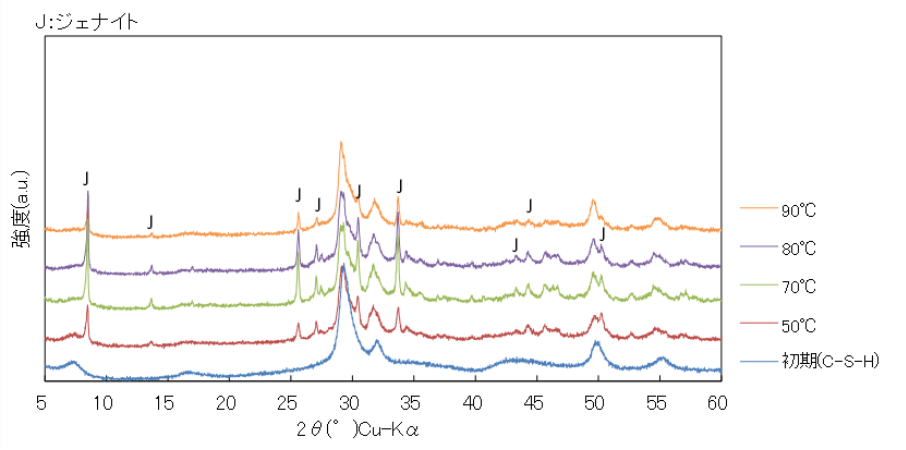
1 年間高温環境条件に置かれると、50℃以上であれば、C-S-H は結晶化することが確認されている。図 4.1 1 より、C/S=0.83 のケースでは、初期の C-S-H の XRD パターンにはトバモライトのピークは見られないが、高温環境下に 1 年間保持すると 1.4nm トバモライトのピークが同定され C-S-H が結晶化していることが確認された。温度は、50、70、80、90℃のいずれの条件においもトバモライトのピークが確認された。C/S=1.1 のケースでは、初期試料においては C-S-H のみの XRD パターンであるが、50、70、80、90℃のケースでジェナイトのピークが確認された。また、C/S=1.4 のケースでは、70、80、90℃でジェナイトのピークが確認された。セメント系材料の主要な水和物である C-S-H は、100℃以下の温度条件において、結晶化することが確認された。また、C/S=0.83 では、トバモライトが生成するが、C/S=1.1 および 1.4 と高い場合には結晶化して生成する鉱物はジェナイトであった。つまり、トバモライトへの変化が認められる場合には、C-S-H の C/S は、0.83 に近い値となっていると推測することができる。この結果から、経年

コンクリートの分析においてトバモライトが確認されているが、コンクリートの C-S-H は C/S が 0.83 に近い値になっているものと考えられた。

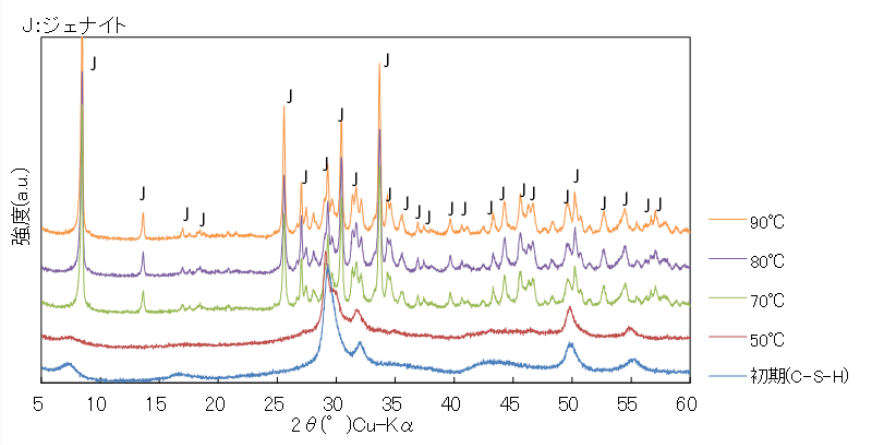
次に、C/S=0.83 の C-S-H のトバモライト割合の経時変化を図 2-75 に示す。トバモライトへの変化は、温度が高いほど促進される結果となっている。環境温度が結晶化に大きく影響することは明らかである。斎藤ら（斎藤、2021）は、20～80℃以下の低温度領域でのトバモライトの生成および結晶構造等を検討している。文献において、20℃養生の試料では、トバモライトの（222）面の出現が確認されないことから、非晶質 C-S-H のみが生成している報告している。一方、40℃養生では、材齢 28 日から（222）面の出現が確認でき、それに伴って層間隔も 1.4nm に広がっていることから、1.4nm トバモライトが生成していることを報告している。本検討では、50℃までの温度範囲であったが、40℃においてもトバモライトの生成が確認されている。斎藤らは、40℃でのトバモライトの生成は、出発の C/S が、C/S=0.9 と若干高めの設定であることが要因としている。平成 25 年度～29 年度の検討結果においても、出発となる C/S が低くなると結晶化しにくい傾向が見られていたことから、既往の知見と整合する結果となっていた。



(a) C/S=0.83 C-S-H（期間：1 年）



(b) C/S=1.1 C-S-H（期間：1 年）



(c) C/S=1.4 C-S-H（期間：1 年）

図 2-74　温度の違いによる C-S-H の結晶化の状態

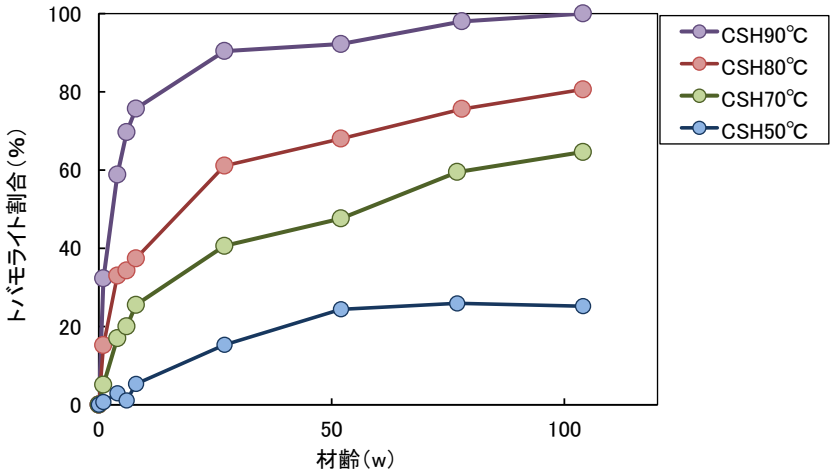
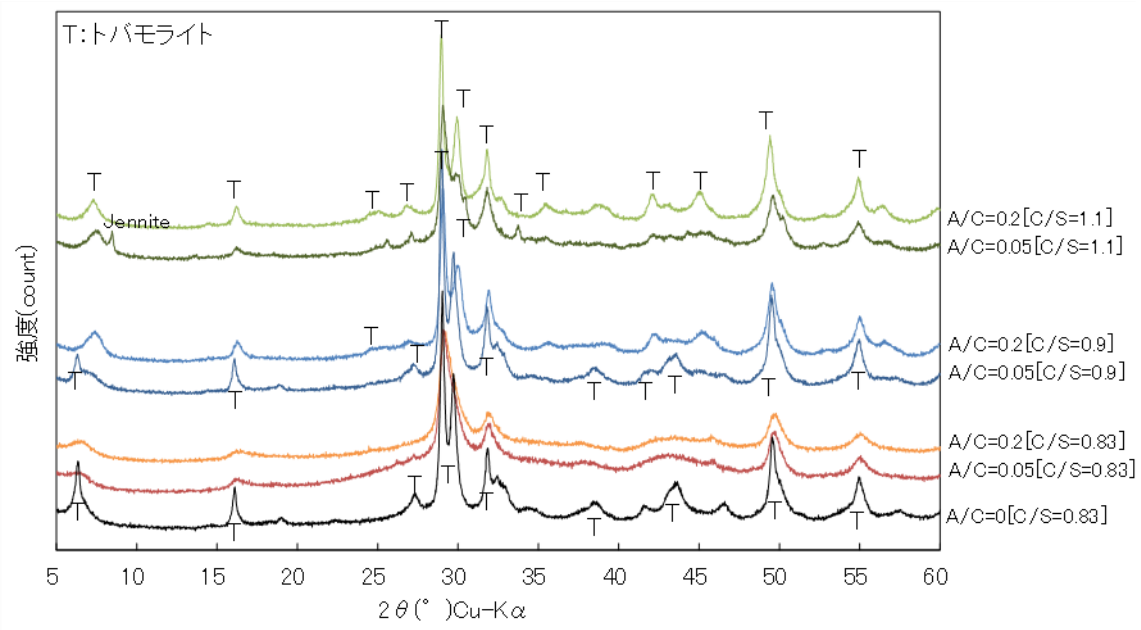


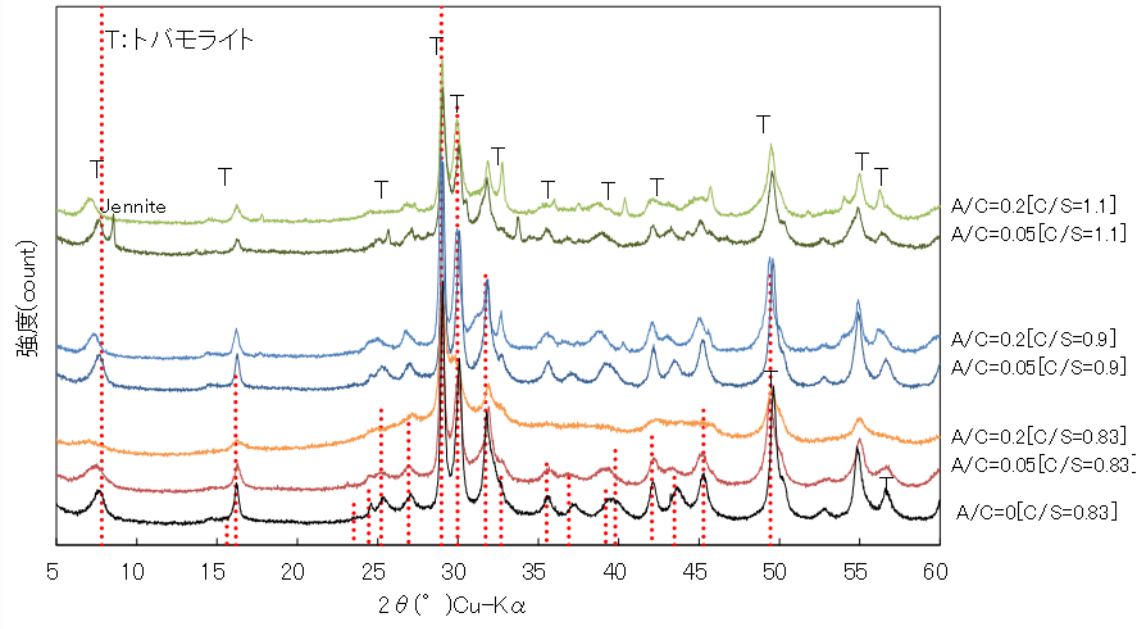
図 2-75　C/S=0.83 の C-S-H のトバモライト割合の経時変化

次に、Al の影響による C-S-H の結晶化について検討するために、C-A-S-H の定温度試験について整理する。C/S＝0.83、0.9、1.1、各 C/S に対する A/C は、0.05 および 0.2 の条件で C-A-S-H を作製した。合成した C-A-S-H を 50℃および 80℃の条件下で保管し、結晶化への変化を確認した。1 年間定温度試験を実施した C-A-S-H の結晶化の状態を図 2-76 に示す。

50℃の場合、Al を添加していない C/S=0.83 の C-S-H ではトバモライトのピークが確認されたが、Al を添加した C/S=0.83 の C-A-S-H では、トバモライトのピークが確認できず、結晶化が進んでいない状態にあった。C/S が高い条件である C/S=0.9 および 1.1 では、A/C=0.05、0.2 いずれの試料においてもトバモライトのピークが確認され、結晶化している結果となった。80℃の場合は、いずれの条件においてもトバモライトのピークが確認された。Al は、C-S-H の構造中の Si 鎖の Si と置換するため Al が添加されることにより、トバモライト組成の C/S=0.83 から組成が離れることが考えられる。つまり、C/(S+A)=0.83 に近い組成であることが結晶化しやすい条件となる。また、松井らは、トバモライトの Si 四面体中のブリッジングサイトの Si を Al に置換することにより生成エネルギーが低下することを量子化学計算より明らかにし、Al の含有はトバモライトの構造安定性に寄与し、トバモライトの生成を促進すると考察している。平成 25 年度～29 年度の定温度試験の結果においても C-S-H よりも C-A-S-H の方が結晶化しやすい傾向が確認されている。コンクリート中の C-S-H が C-A-S-H である考えると、Al を含めた組成で C/S が 0.83 に近い値になることが結晶化の条件の重要な因子となっている。



(a) 50℃ 定温度試験（期間：1 年）



(b) 80℃ 定温度試験（期間：1 年）

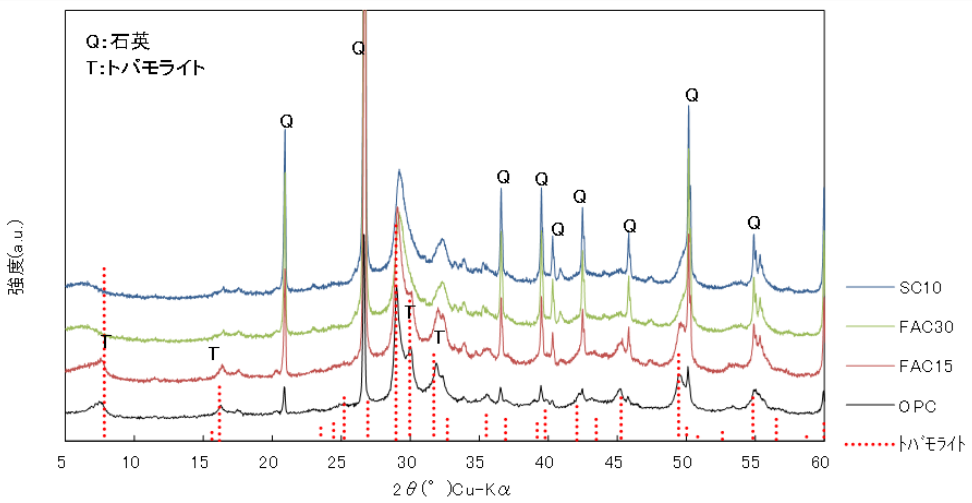
図 2-76　配合の違いによる C-A-S-H の結晶化の状態

(2) セメント粉体試料の定温度試験

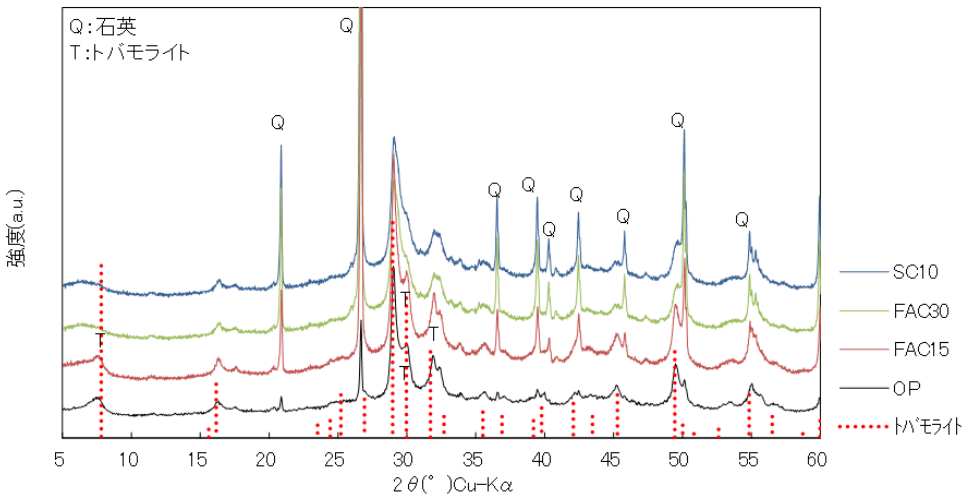
セメントを用いた定温度試験では、水和させたセメント水和物に石英微粉を混合した条件により実施した。水和物と骨材との反応が反応し、C-S-H の C/S が 0.83 へと低下することを模擬した試験系である。試験に用いたセメントは、OPC、FAC15（OPC にフライアッシュ 15%混合）、FAC30（OPC にフライアッシュ 30%混合）、SC10（OPC にシリカフューム 10%混合）とした。予め水和させたセメントペーストを微粉砕し、石英微粉とともにスラリー状にした。この石英微粉を混合したセメントペーストスラリーを 50℃および 80℃にて定温度試験を実施した。セメン

ト粉体試料の結晶化の状態を図 2-77 に示す。いずれのセメントの場合でもシリカ微粉末（石英）のピークは小さくなり、セメント水和物と反応していた。OPC および FAC15 ではトバモライトのピークが確認され、セメントを用いた試験においても結晶化が確認された。FAC30 は FAC15 よりも C-S-H の C/S が低いことが予想できるが、FAC15 の方が結晶化は進んでいる状態である。混合材の種類や割合によりトバモライトへの変化が見られない場合もあった。

図 2-78 は、OPC に石英微粉混合した試料、および OPC に砂を微粉砕して混合した試料をそれぞれ 90℃で 1 年間保管した状態の XRD の変化である。砂を混合した試料では、クオーツと長石のピークが初期試料から消失しており、アルカリ及び Al の共存がトバモライトへの変化を促進していることが考えられる。以上、合成した C-S-H だけではなく、セメント水和物においても 50℃程度の温度環境下で結晶化が生じることが確認された。

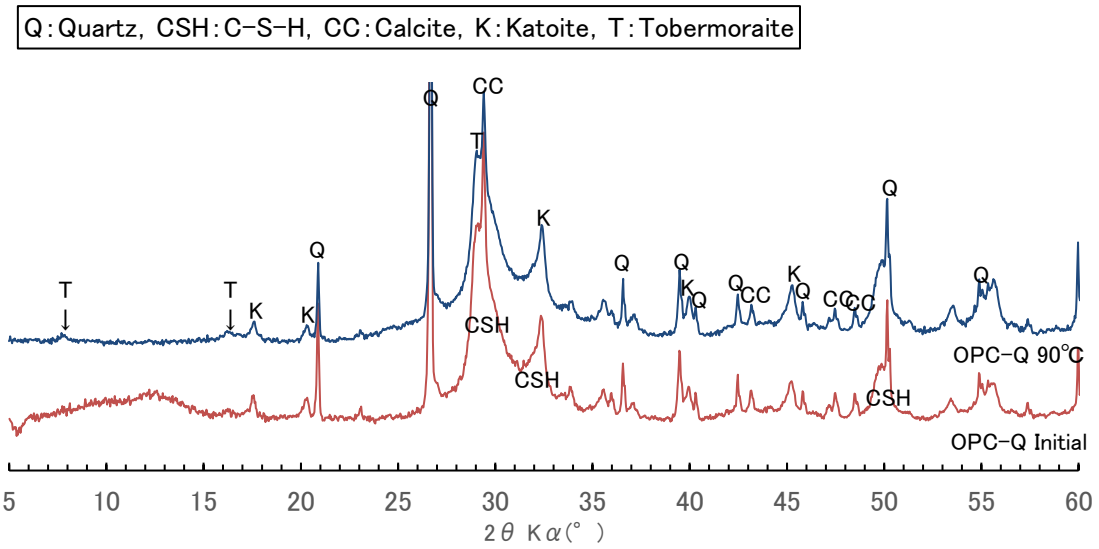


(a) 50℃ 定温度試験（期間：6 か月）

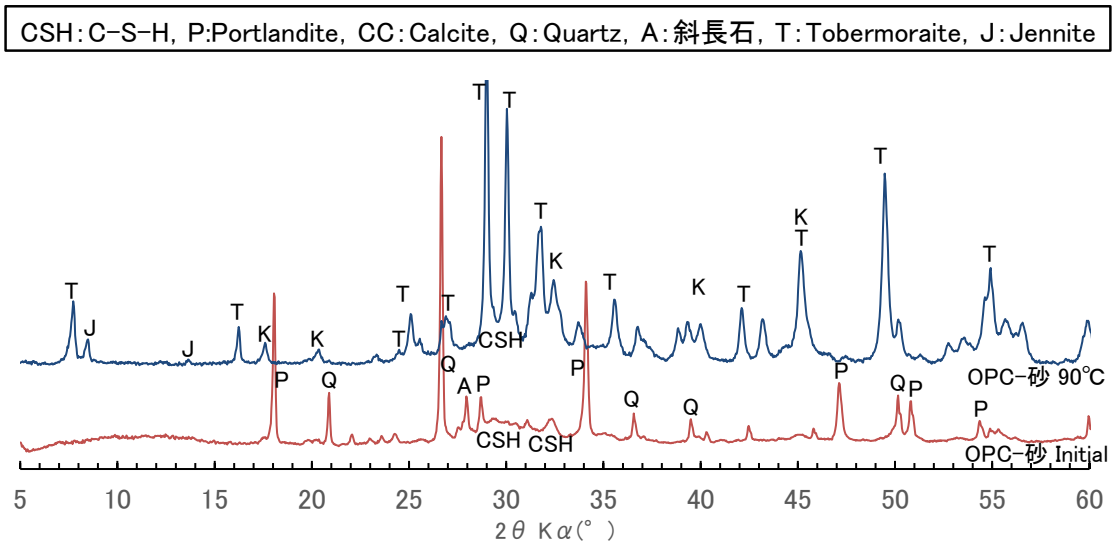


(b) 80℃ 定温度試験（期間：6 か月）

図 2-77　セメント粉体試料の結晶化の状態



(a)　シリカ微粉末を混合した OPC 試料（期間：1 年間）



(b) 微粉砕した砂を混合した OPC 試料（期間：1 年間）

図 2-78　シリカ微粉末および微粉砕した砂を混合した OPC 試料

(3) C-S-H および C-A-S-H の結晶化における最近の研究

Maruyama ら（Maruyama ら, 2021）は、廃止措置中の原子力発電所おいて、供用されいた様々な温度条件下のコンクリートを採取し調査している。その中で、水和物であるポルタランダイトと骨材が反応することを確認している。また 40℃から 55℃とそれほど高くない温度環境においても Al-Tobermorite の生成を確認している。温度条件や乾燥程度など、コンクリートが共用される条件に左右されるが、コンクリートに経年変化においては、ポルトランダイトは骨材（石英および長石）の Si 成分と反応し、C-A-S-H を生成する。その場合、40℃以上の温度条件下であれば C-A-S-H の安定相であるトバモライトへと変化していくことが実構造物でも生じるものと判断される。また、同様のコンクリート試料について強度特性も評価しており、C-A-S-H と Al-Tobermorite の増加により強度が増加していることを示している。この場合の強度増加は、結晶

化と強度特性が直接結びついているわけではないと考えられる。

斎藤ら（斎藤ら, 2021、三森ら, 2020）は、Al 源や養生温度の違いがトバモライトの結晶構造に及ぼす影響に関して検討するため、出発原料となる Ca および Si の他に、Al 源として γ-Al_2O_3 を添加し、20℃～80℃の低温環境下で 1.1nm トバモライトが生成する温度領域を調査している。XRD パターンから、Al 無添加の場合、20℃養生試料では、（222）面の出現が確認されないことから、非晶質 C-S-H のみが生成し、40℃養生では、材齢 28 日から（222）面の出現が確認できること、層間隔も 1.4nm に広がっていることから、1.4nm トバモライトが生成しているとした。Al 添加系においても 20℃養生では、C-A-S-H のみが生成しており、トバモライトへの結晶化は生じていない。40℃養生では、材齢 28 日から（222）面のピークがわずかに確認され、1.1nm トバモライトへの変化が生じていると考えられる。また、60℃養生では材齢 14 日から、80℃養生では材齢 7 日の時点で 1.1nm トバモライトの生成を確認することができ、養生温度が高まると C-A-S-H の結晶化が促進されることが判明した。この結果は、定温度試験においても確認されている。また、（002）面および（220）面のピーク強度比（（002）/（220））を評価し、結晶成長の違いから Al 添加の有無について検討している。（002）面ピークは、積層方向の形成に寄与するピークであり、（220）面はシート構造の形成に寄与するピークである。（002）/（220）が増加すると、積層方向へ結晶が積み重なることを意味している。Al 無添加試料では、どの養生温度の試料に関しても、後期材齢になるに従って（002）/（220）比の値が増加して「1.4nm トバモライトの理想結晶の（002）/（220）」である 1.54（1.1nm トバモライトの場合は 2.70）に近づいていくことから、長期養生を施すことにより、積層方向へ結晶が積み重なることで、トバモライトの理想結晶に向けて成長していることが確認できる。一方、Al 添加系では、（002）/（220）比は Al 無添加試料と比較して全体的にその値が小さく、60℃、80℃養生試料に関しては非常に小さい値となっている。これは一部 SiO_4 四面体への Al の置換により、構造的に自由度の高い SiO_4 四面体鎖の架橋部分が傾斜角を変化させ、c 軸を伸長させたことによる（002）面ピークのブロード化に起因しているものと考えられる。その他、NMR の結果からもトバモライト中の Al の存在形態について検討を行っている。C-A-S-H や 1.1nm トバモライト中の 4 配位 Al ピークの帰属に関しては、既往研究によりさまざまな報告がなされており、帰属が全く定まっていないのが現状であることから、^{27}Al-MAS NMR 測定に DD（Dipolar Decoupling）法と CP（Cross Polarization）法を組み合わせた ^{27}Al {^{1}H} DD/CP MAS NMR 測定により、今まで定かではなかった C-A-S-H や 1.1nm トバモライト中の 4 配位 Al ピークの帰属を決定している。^{27}Al DD-MAS NMR 測定（DD-MAS 法）に関しては、全ての Al をピークとして検出し、非晶質成分などの運動性の高い成分がピークとして反映される。一方、^{27}Al {^{1}H} CP-MAS NMR 測定（CP-MAS 法）は、水や OH 基に由来するプロトンを近傍に保持している Al のみが検出され、結晶性の高い成分がピークとして強く反映される。そのため、DD-MAS 法および CP-MAS 法のデータを比較することにより、水やプロトンを保持していない Al を判定することが可能となる。これら手法を用いることにより、NMR のピークを帰属し、Al が存在する位置を明確にしている。架橋が進み結晶化がある程度進んだ状態においても、積層方向への規則性が不十分な場合は、XRD による（222）面の確認が難しいことも明らかとなっている。

以上、骨材とポルトランダイトの反応により C-A-S-H を生成、さらに C/S が低下し、40℃程度以上の温度条件であれば、結晶化することは明確となってきている。処分環境においては、C-S-H（あるいは C-A-S-H）の結晶化については、現実的に生じる事象として評価する必要がある。一方で、C-S-H（C-A-S-H）の結晶化については、Si 鎖が長くなり、構造として秩序的になるという程度による変化であるため、結晶性の状態が明確に区別できるわけではないと考えられる。C-S-H（C-A-S-H）の結晶化が及ぼす特性変化を評価するには、C/S の変化や C-A-S-H として Al

がどのような状態にあるかを把握することが重要である。

2.3.3 C-S-H の結晶化が物性に及ぼす影響

C-S-H は主要なセメント水和鉱物であるため、熱影響による C-S-H の結晶化は、コンクリートの機械的強度特性の変化や微細空隙構造の変化による透水係数及び拡散係数等の水理特性の変化、核種の収着性の変化など、多岐にわたる影響が考えられる。合成水和物および粉体試料による定温度試験により、TRU 廃棄物の処分環境においても、C-S-H の結晶化が生じる可能性があることがわかった。C-S-H の結晶化が及ぼす物性への影響を検討するために、バルク硬化体を作製し、粉体試験と同様な定温度試験を実施した。

(1) 熱影響によるモルタル試験体の強度特性変化

20℃、50℃、80℃で保管したモルタル試験体について、長さ変化測定を 5 年間にわたり実施した。モルタル試験体の定温度試験条件を表 2-41 に示す。セメントは、OPC、FAC15（OPC にフライアッシュ 15%混合）、FAC30%（OPC にフライアッシュ 30%混合）、SC10（OPC にシリカフューム 10%混合）とした。これらのセメントにシリカ微粉末を混合しモルタルを作製し、定温度試験を実施した。

表 2-41　モルタル硬化体の定温度試験条件および分析項目

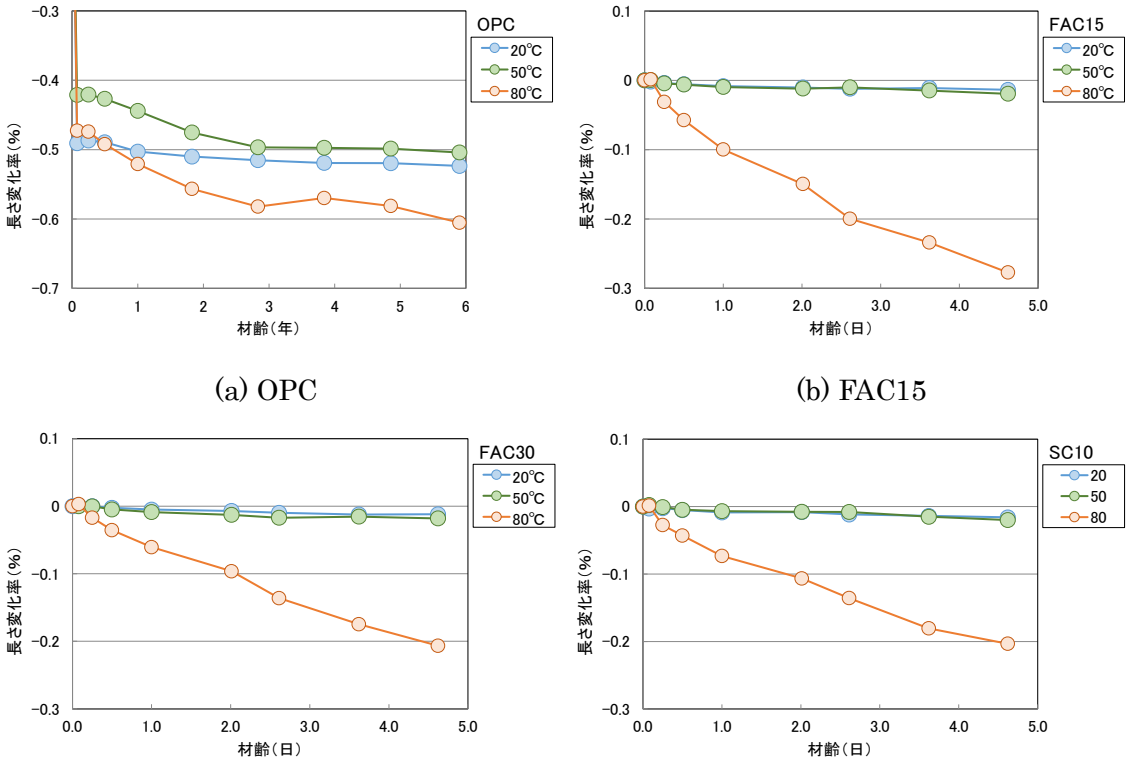
項　目	条件
セメントの種類	①普通ポルトランドセメント(OPC) ②FAC15[OPC にフライアッシュ 15%混合] ③FAC30[OPC にフライアッシュ 30%混合] ④SC10[OPC にシリカフューム 10%混合]
シリカ微粉末	シリカ微粉末(SiO_2)：粒径 4μm、高純度化学社製の試薬
砂	石灰石砂
モルタル配合	セメントにシリカ微粉を 40mass%混合、 水／紛体比＝50mass%，砂／ペースト=1.0（vol.）
前　養　生	OPC モルタル：20℃、水中養生 3 ヶ月 FAC15 モルタル、FAC30 モルタル、SC10 モルタル：20℃、水中養生 6 ヶ月
形　状	モルタル：4×4×16cm
温度の条件	20℃、50℃、80℃
定温度試験期間	OPC モルタル：5.8 年（6y）、FAC15 モルタル：4.5 年（5y）、 FAC30 モルタル：4.5 年（5y）、SC10 モルタル：4.5 年（5y）
分析項目	長さ変化、圧縮強さ、空隙率、鉱物の同定（XRD）、水和物観察（SEM）、 C-S-H の C/S 測定（EPMA）

モルタル試験体の長さ変化率の経時変化を図 2-79 に、圧縮強さを図 2-80 に示す。

結晶性に乏しい C-S-H は nm オーダーの微細な組織であり、トバモライトは板状結晶である。この形状の違いが微細構造を変化させ、結晶化していない試験体と比較して寸法に差異が生じることを想定し、長さ変化率の測定を実施した。20℃及び 50℃では、変化率に違いが見られなかったが、80℃の試験体ではどのセメントにおいても収縮する傾向が見られた。いずれのセメントにおいても同様な傾向が見られていることから、微細組織の変化を反映していると考えられる。強度との関係性については、温度の上昇に伴い強度も上昇する傾向が見られた。OPC のみが 80℃

より 50℃の試験体に方は圧縮強さが高い結果となっているが、80℃の結果はバラツキも大きいため同程度の強度発現と見て差し支えない。

空隙径分布の結果を図 2-81 に示す。FAC30 のみは温度の違いによる変化は小さかったが、その他のセメントについては温度が高いほど微細な空隙が多くなり、空隙率は小さくなった。圧縮強さと空隙率の関係については、図 2-82 に示すように、概ね空隙率の低下に伴い圧縮強さが高くなる相関が見られた。結晶化による影響よりも、シリカ微粉末と水酸化カルシウムの反応で C-S-H が生成したことによる空隙率の減少が、強度発現性に大きく寄与しているものと言える。



(a) OPC　　(b) FAC15

(c) FAC30　　(d) SC10

図 2-79　モルタルの長さ変化

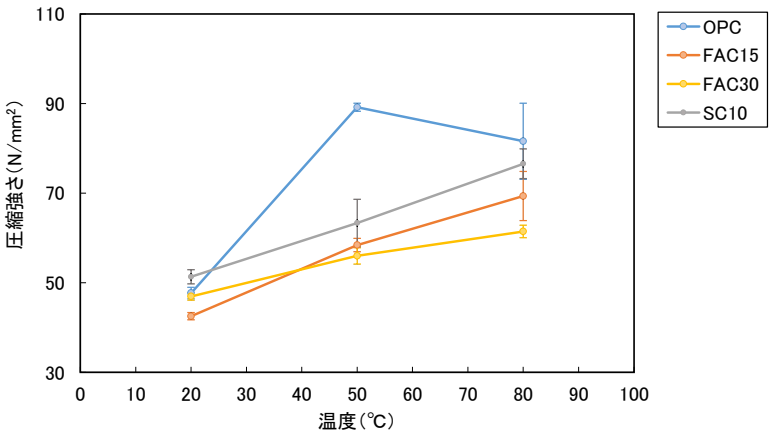
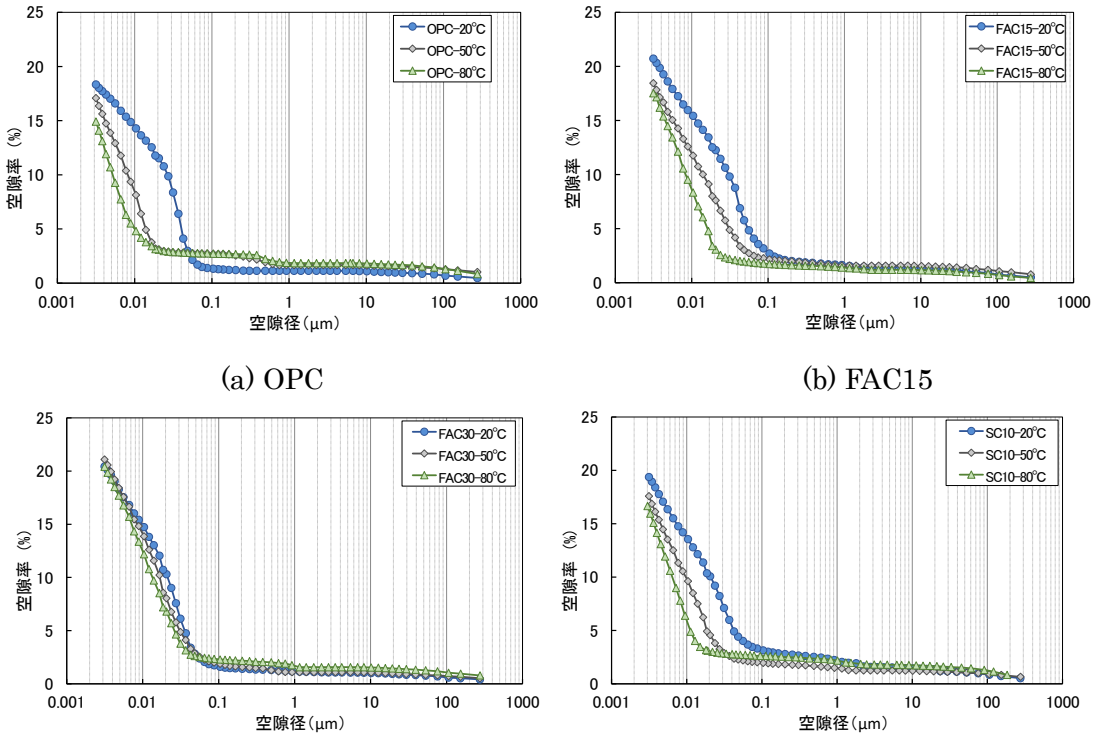


図 2-80　モルタル試験体の圧縮強さ



(a) OPC　　(b) FAC15

(c) FAC30　　(d) SC10

図 2-81　モルタル試験体の空隙率分布

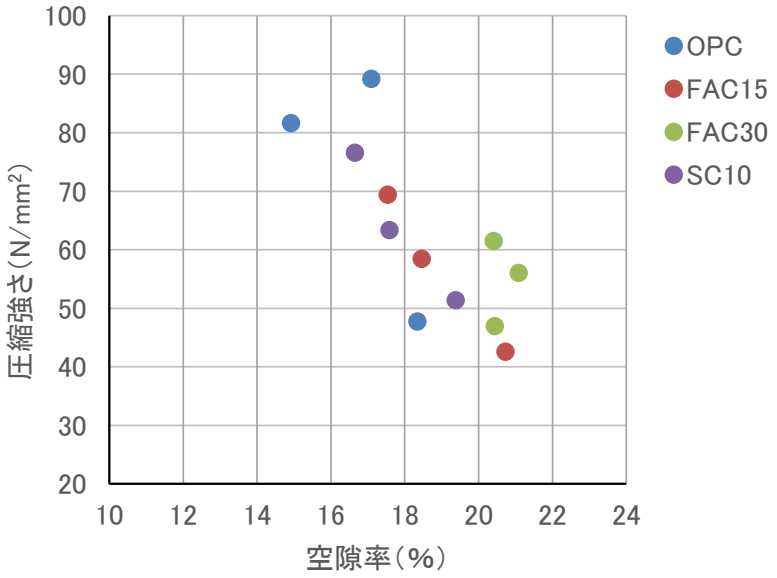


図 2-82　空隙率と圧縮強さの関係

(2) 熱影響による化学的特性変化

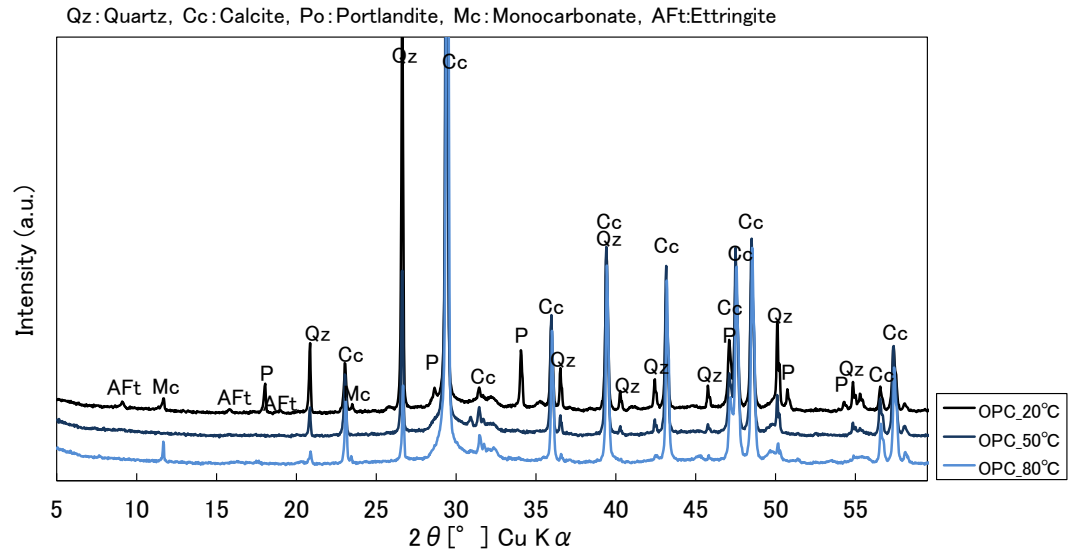
モルタル試験体の XRD 測定結果を図 2-83 及び図 2-84 に示す。

20℃で確認される水酸化カルシウム（Portlandite）のピークが 50℃および 80℃では消失している。また、クオーツ（Quartz）のピークは、50℃、80℃と温度が高くなると小さくなり、減少していることがわかる。FAC30 では、20℃においても水酸化カルシウムのピークは確認されないが、クオーツのピークは他のセメントと同じように温度が高くなると減少していた。50℃、80℃では、セメントの水和によって生成した水酸化カルシウムがシリカ微粉末と反応し、C-S-H を生成しているものと考えられる。

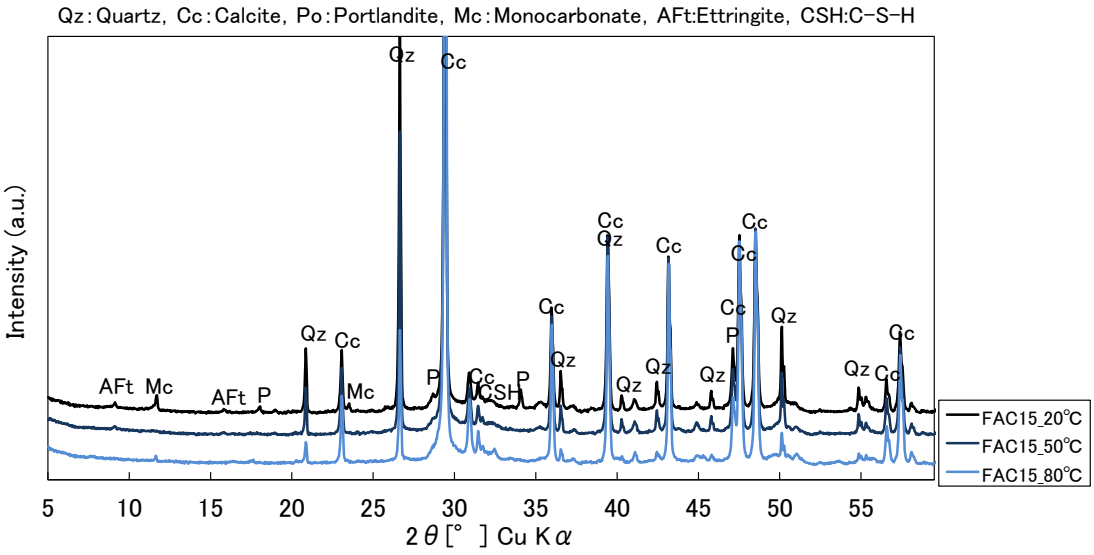
図 2-85 に 20℃、50℃、80℃における OPC 試験体の COMPO 像を示す。COMPO 像より、20℃では、シリカ微粉は未反応状態であるが、50℃では小さいシリカ粒子についてはかなり反応している。80℃では、20℃に比べると未反応粒子がかなり少なくなり、シリカ微粉末が反応し、C-S-H で空隙が埋めている状態となっていた。

図 2-86 に、EPMA による元素濃度分布から求めた C/S のヒストグラムを示す。いずれのセメントにおいても、80℃では C/S が 0.83 に近い値になっていることがわかった。80℃の条件においては、結晶化しやすい状況であると考えられた。OPC 試験体の SEM による水和物の形態観察結果を図 2-87 に示す。水和物の形態を見ると、80℃では板状の結晶が生成し、結晶に近い状態であると考えられる。

組織としては、トバモライトのピークは確認できないものの、熱影響により組織が変化していることが明らかとなった。その組織の変化は、直接的に圧縮強さに影響を及ぼしていることはなかった。

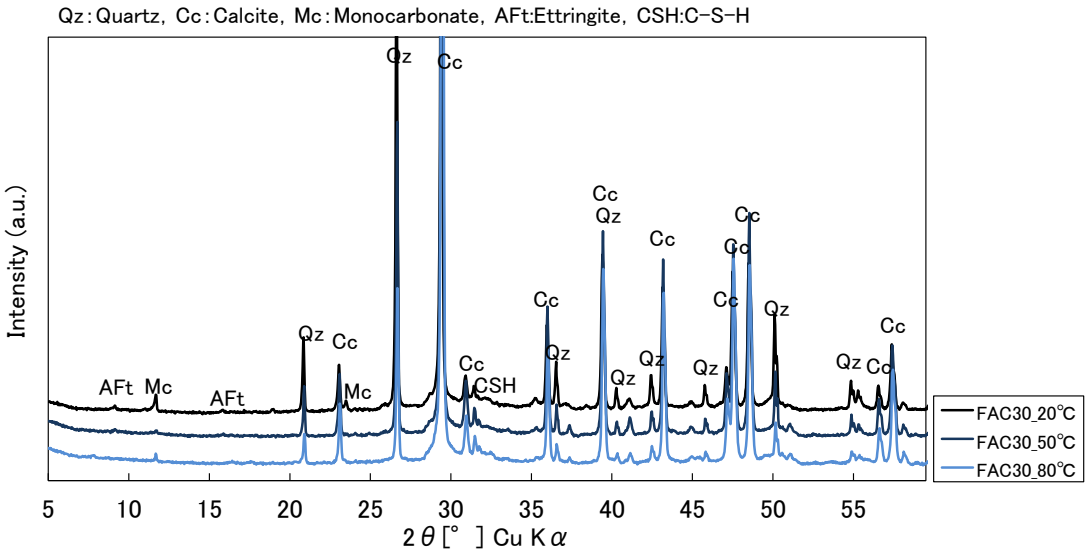


(a) OPC

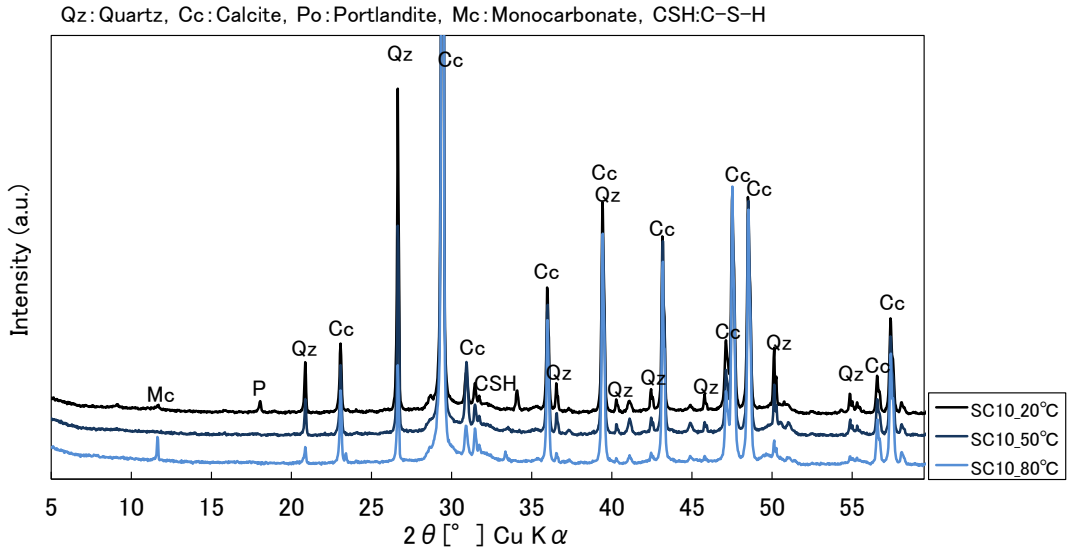


(b) FAC15

図 2-83　モルタル試験体の XRD パターン(1)



(c) FAC30



(d) SC10

図 2-84　モルタル試験体の XRD パターン(2)

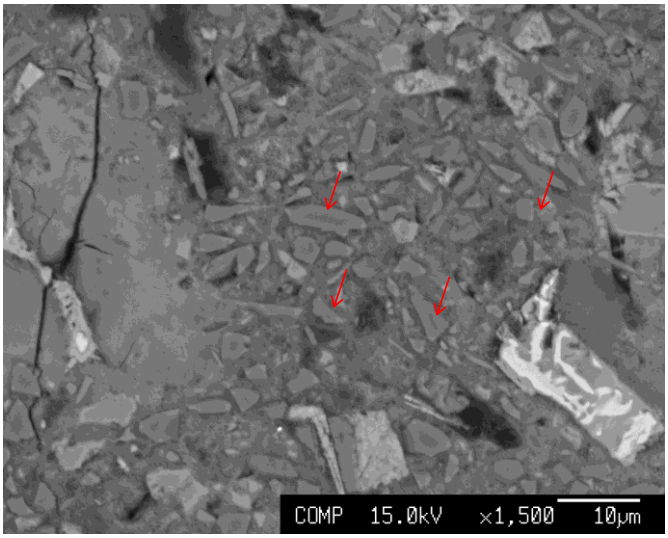
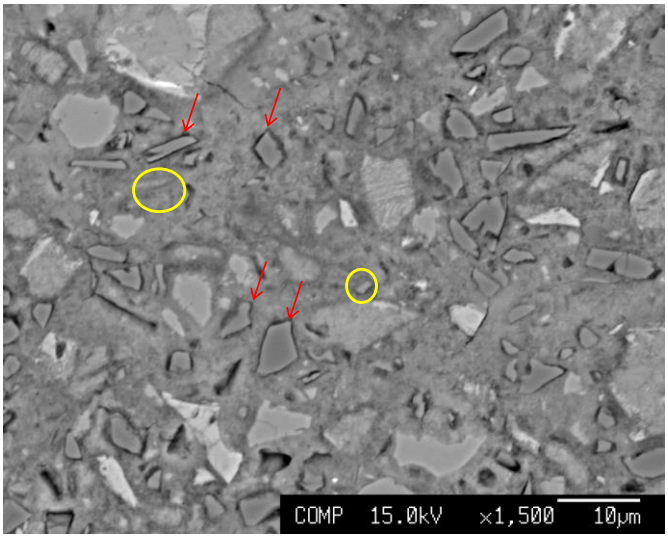
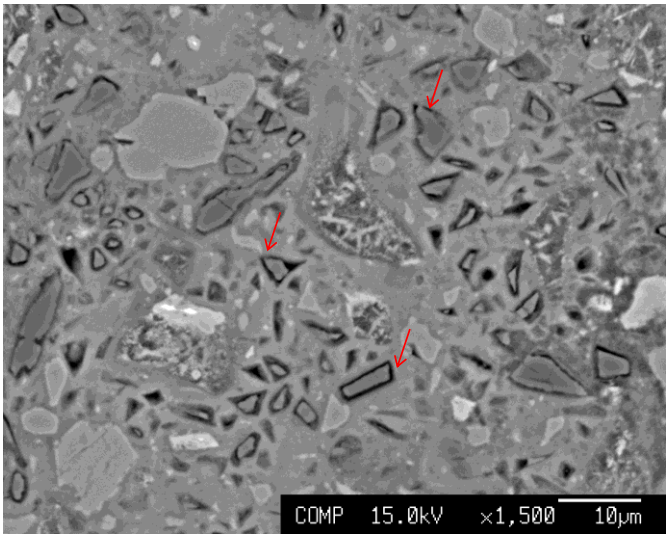
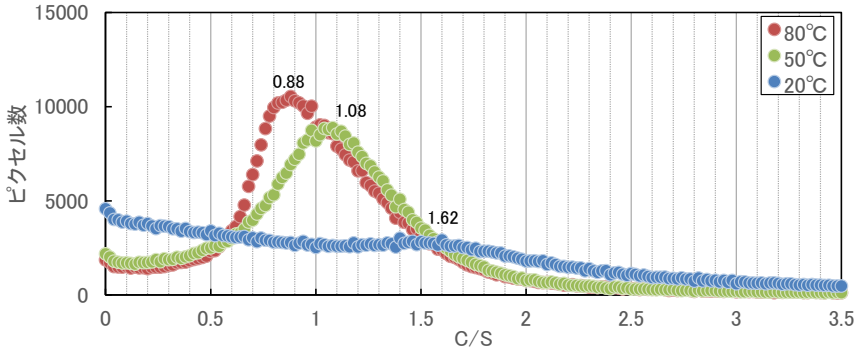
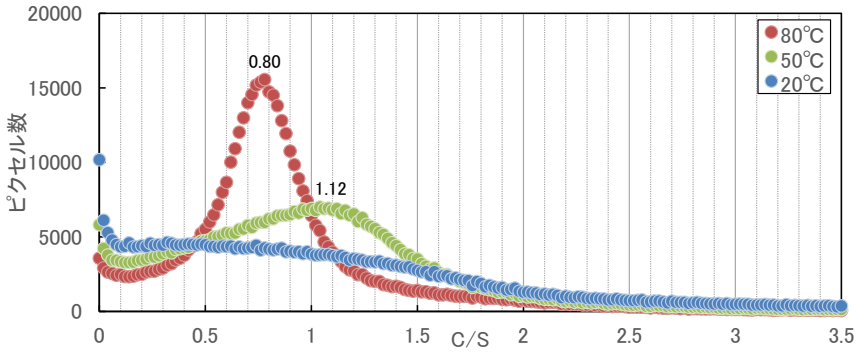
	(a) 20℃ 赤矢印が未反応シリカ微粉末 ほとんど反応していない
	(b) 50℃ 赤矢印が未反応シリカ微粉末 小さい粒子は反応している 黄色円内はかなり反応した粒子
	(c) 80℃ 赤矢印が未反応シリカ微粉末 50℃よりも反応し、大きな粒子が少なくなっている

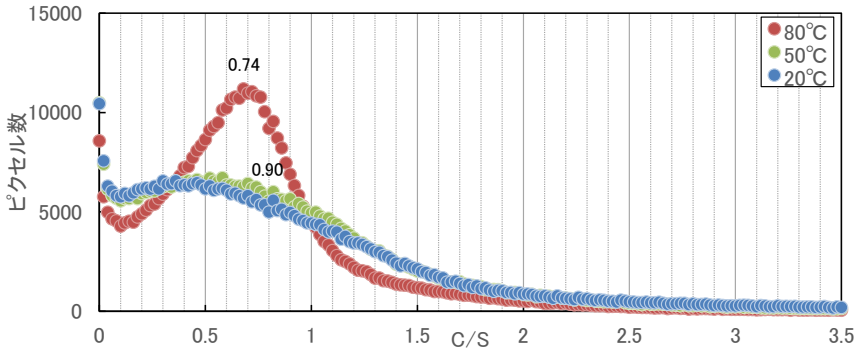
図 2-85　OPC 試験体の COMPO 像



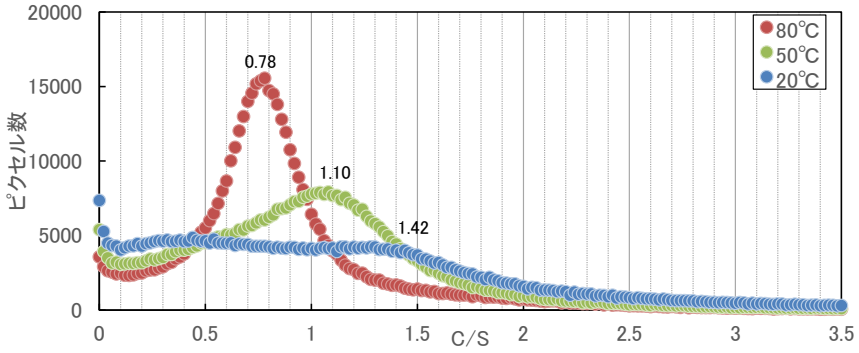
(a) OPC 試料



(b) FAC15

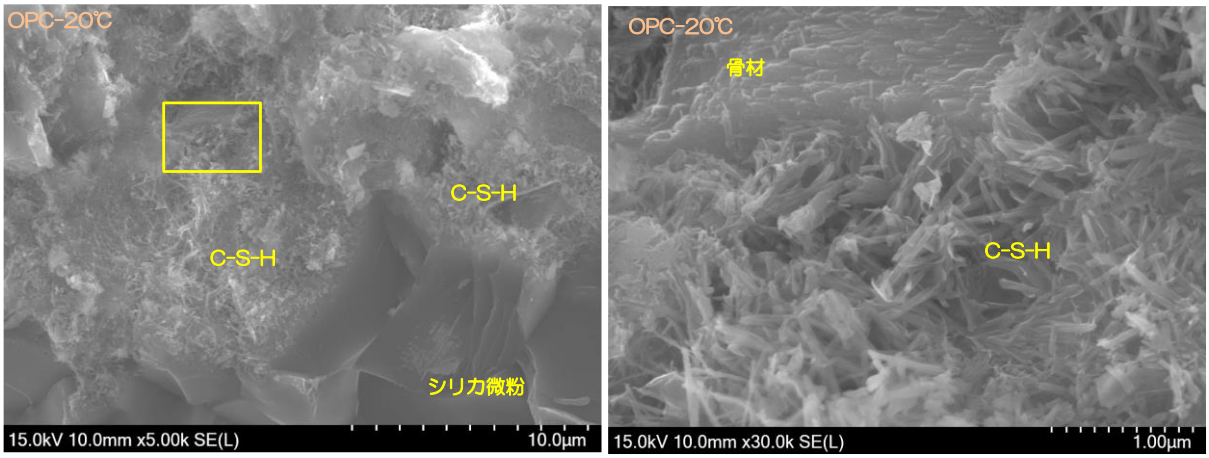


(c) FAC30

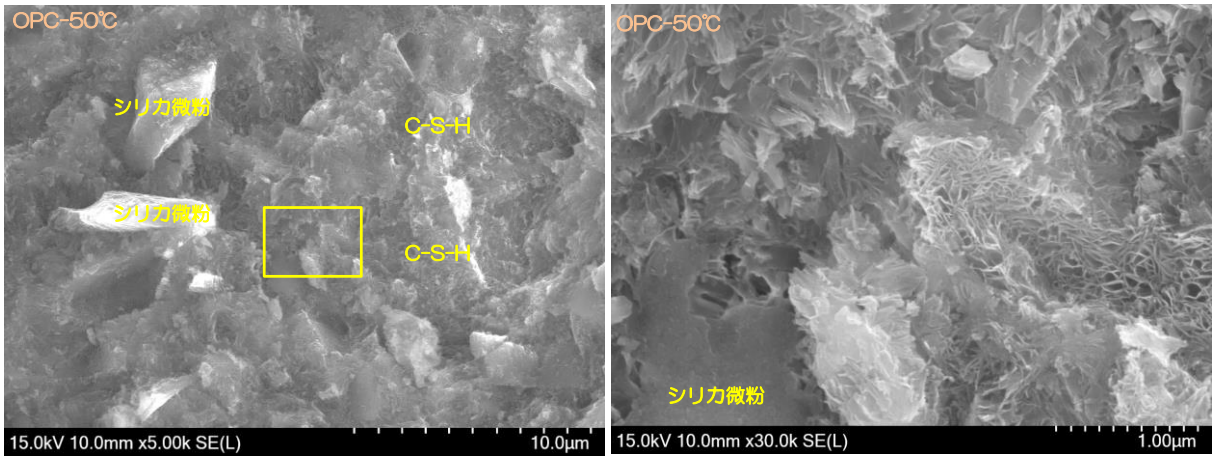


(c) SC10

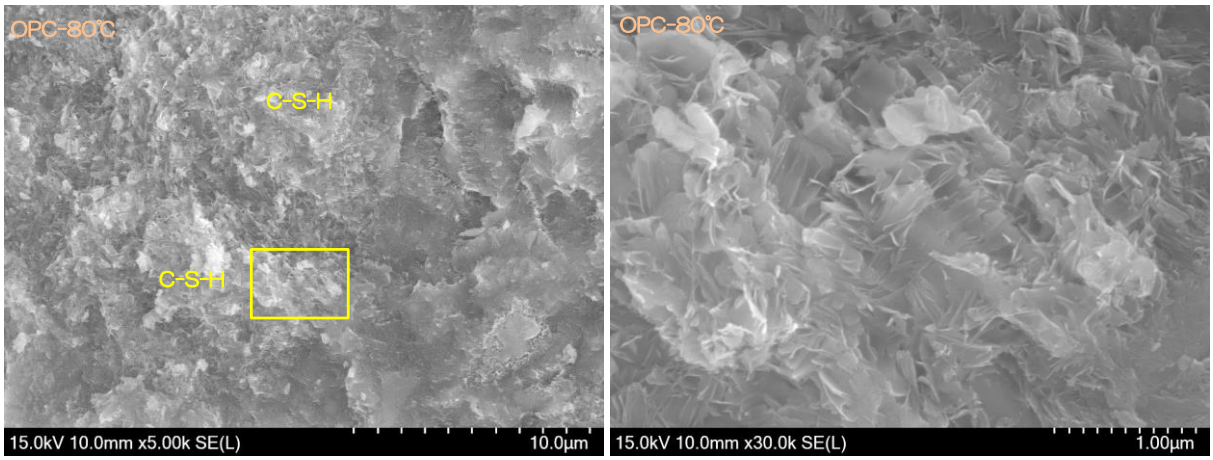
図 2-86　モルタル試料の C/S 分布



(a) 20℃（右図は左図の黄線枠内を拡大）



(b) 50℃（右図は左図の黄線枠内を拡大）



(c) 80℃（右図は左図の黄線枠内を拡大）

図 2-87　OPC 試験体の SEM 像

2.3.4 まとめ

TRU 廃棄物処分場において多用されることが想定されるセメント系材料は、廃棄物等からの熱影響により、長期的にはセメント系材料の主要な水和物である C-S-H が結晶化することが推測される。しかし、人工バリア材の長期的挙動の評価においては、このセメント系材料の結晶化に関しては考慮されていない。本検討では、セメント系材料中の C-S-H（あるいは C-A-S-H）の結晶化（トバモライト化）について検討してきた。令和 4 年度は、令和 3 年度までに取得したデータを整理し、処分場で用いられるセメント系材料中の C-S-H の結晶化とそれに伴う物理・化学特性の変化についてまとめ、処分システムの長期評価に与える影響について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

- C-S-H および C-A-S-H は、50℃程度のそれほど高くない温度（文献では 40℃以上でも）数十年程度の単位において結晶化するが確認することがわかった。また、Al や他の成分が共存することにより、Si との置換などで結晶相として安定化させることがわかった。
- C-S-H および C-A-S-H の結晶化はセメント系材料中でも生じる変化であり、C-S-H および C-A-S-H が前駆体となり結晶化へと変遷する。
- コンクリートにおいては、石英および長石などの骨材との反応によりトバモライト組成に近い C-S-H（あるいは C-A-S-H）生成し、トバモライトへと変化する。
- XRD 等で結晶相として検出されない場合にも、トバモライトへの変遷過程では、ある程度規則性の高い結晶構造を持つ C-S-H あるいは C-A-S-H となっているものと想定される。
- 処分環境においても、C-S-H（あるいは C-A-S-H）の結晶化については、現実的に生じる事象とする必要がある。
- トバモライト組成の C-S-H（C-A-S-H）とトバモライトは結晶構造の秩序性の違いであり、連続的に変化するものであり明確に線引きすることは難しい。
- 物理的には、結晶化することによる強度への影響は大きくないと考えられ、むしろ、水酸化カルシウムおよび高 C/S の C-S-H が骨材の Si 成分と反応し、C-A-S-H（またはトバモライト）が増加し、空隙率の減少による強度への影響の方が大きいと考えられる。

参考文献

秋田宏，藤原忠司，尾坂芳夫，モルタルの乾燥・吸湿・吸水過程における水分移動，土木学会論文報告集，Vol.420, pp.61-69，1990.

土木学会、コンクリート標準示方書・施工編、1986

土木学会コンクリート委員会コンクリート標準示方書改訂小委員会, 2017 年制定コンクリート標準示方書［施工編］, 2018 年 3 月

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.

Farhataziz, Rodgers, M. A. J., Radiation chemistry-principles and applications, VCH Publishers, pp.314, 1987.

原子力発電環境整備機構、 包括的技術報告：我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― レビュー版、 NUMO-TR-18-03

原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 16 年度地層処分技術調査等　TRU 廃棄物関連処分技術調査　廃棄体開発報告書, 2005.

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－適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築－（改訂版）, 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, 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.

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 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, 2022.

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 廃棄物処分・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－, 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・処分技術高度化開発 報告書（第 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－, 2018b.

I. Maruyama, J. Rymeš, A. Aili, S. Sawada, O. Kontani, S. Ueda, R. Shimamoto, Long-term use of modern Portland cement concrete: The impact of Al-tobermorite formation, Materials & Design, Vol.198, 2021, 109297

J.M. Burgh, S. J. Foster “Influence of temperature on water vapour sorption isotherms and kinetics of hardened cement paste and concrete” Cement and Concrete Research, Vol.92, pp.37-55, 2017.

（公財）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 廃棄物処分・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）

甲藤、伝熱概論、養賢堂、1989

国立研究開発法人　日本原子力開発機構、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

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)
熊谷 純, 堀之内 克好, 根岸 久美, 無機水和物・水酸化物の放射線分解による水素分子生成収率とその発生メカニズムの考察, 日本原子力学会 2019 春の年会予稿集, 1C06, 2019
熊谷 純, 堀之内 克好, 根岸 久美, 井田 雅也, 無機水和物・水酸化物の放射線分解水素分子生成収率　物理吸着水と遷移金属イオンの影響, 日本原子力学会 2021 春の年会予稿集, 1I05, 2021.
三森、斎藤、佐伯、鈴木：Al 源や養生温度の違いがトバモライトの結晶構造に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, vol.74, pp.2-8 (2020)
National Institute of Standards and Technology, Temperature Dependent Material Modeling for Structural Steels: Formulation and Application, NIST Technical Note 1907
日本機械学会、伝熱工学資料、改訂第 5 版、2009
PNNL, Data Mining Analysis and Modeling Cell　Compendium of Material Composition Data for Radiation Transport Modeling, 200-DMAMC-128170 PNNL-15870, Rev.2, 2021.
Sato, T., Iwamoto, Y., Hashimoto, S., Ogawa, T., Furuta, T., Abe, S., Kai, T., Pi-En Tsai, P., Matsuda, N., Iwase, H., Shigyo, N., Sihver, L. and Niita, K., Features of Particle and Heavy Ion Transport code System (PHITS) version 3.02, Journal of Nuclear Science and Technology, 55(5-6), pp684-690, 2018.
Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B. (ed.), A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, Boca Raton: Crc Press, 2016.
斎藤、三森、鈴木、松井：養生温度の違いが C-(A)-S-H や Al 置換型トバモライトの結晶構造に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, vol.75, pp.10-17 (2021)
齋藤 他、火災時におけるコンクリート内部温度の予測手法、清水建設研究報告、第 80 号、平成 16 年 10 月
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
佐々木謙二，岡野耕大，片山強，原田哲夫，蒸気養生を模擬した温度履歴を与えたコンクリートの水分逸散性状と緻密性評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1540-1545 ，2012.
田代　忠一, セメント硬化体中の水分, コンクリート工学, Vol.32, No.9, pp.12-15, 1994.
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.

Appendix Ⅱ

地球化学モデリングのための熱力学データベース開発

1. 熱力学データベースの更新

令和 4 年度版の JAEA-TDB では、31 元素、361 の溶存種(電子を含む)、583 の固相種、16 の気相種に関して、熱力学特性である生成自由エネルギー$\Delta_f G$ [cal/mol]、 生成エンタルピー$\Delta_f H$ [cal/mol]、 生成エントロピーS[cal/mol/K], モル体積 V[cm^3/mol]) 、改良 Helgeson–Kirkham–Flowers 式のパラメータ (a_1 [cal/mol/bar], a_2 [cal/mol], a_3 [calK/mol/bar], a_4 [calK/mol], c_1 [cal/mol/K], c_2 [calK/mol], and ω [cal/mol]) (Tanger IV and Helgeson, 1988) および Maier–Kelly の熱容量係数 (a [cal/mol/K], b [cal/mol/K^2] and c [calK/mol]) (Maier and Kelly, 1932)の更新を行った。主な更新内容に関して表 1.1 に、詳細は表 1.2 から表 1-9 に記載した。

表 1-1　JAEA TDB (2020)における主な更新内容

Item	Description
Silicon (Table X.2)	Monomeric silica species $Si(OH)_4(aq)$, $SiO(OH)_3^-$ and $SiO_2(OH)_2^{2-}$ have all been updated. Effects this has on all other Si bearing species/minerals has not yet been fully implemented, but log K values are only expected to be affected by < 0.01 units at t = 0.01-300°C.
Tin (Tables X.3-4)	Large uncertainties in the thermodynamic properties of Sn^{4+} were previously propagated through all other Sn(IV)-bearing aqueous species and minerals. Consequently, $Sn(OH)_4(aq)$ is now used as the redox species for Sn(IV). This change results in the large uncertainties being restricted to the formation of Sn^{4+}, affects the formation reactions of all Sn(IV)-bearing aqueous species (Sn^{4+}, $SnOH^{3+}$, $Sn(OH)_2^{2+}$, $Sn(OH)_3^+$, $Sn(OH)_5^-$, and $Sn(OH)_6^{2-}$) and the dissolution reactions of all Sn(IV)-bearing minerals (Berndtite, Cassiterite, and $SnO_2(am)$).
Iron (III) (Table X.5)	The thermodynamic properties of the redox species Fe^{3+} has been updated affecting the formation reactions of all Fe(III) bearing aqueous species/complexes ($CaFe(OH)_4^+$, $FeCl_2^+$, FeF_2^+, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3(aq)$, $Fe(OH)_4^-$, $KFe(OH)_4(aq)$, $MgFe(OH)_4^+$, and $NaFe(OH)_4(aq)$). Updates to Fe(III) bearing minerals has not yet been implemented, but log K values are expected to be affected by < 0.8 units at t = 0.01-300°C.
Miscellaneous additions/ revisions for aqueous species/complexes (Table X.6)	Additional miscellaneous additions/revisions for aqueous species/complexes not already described above include the thermodynamic properties and r-H-K-F EoS parameters of Mn^{3+}, MnO_4^-, $CaHCO_3^+$, and HF(aq).
Green rusts (Table X.7)	Green rust one chloride (GR1_Cl), green rust one carbonate (GR1_CO3) and green rust two sulfate (GR2_SO4) have been added to the TDB. Note that there are large uncertainties associated with these data (largely due to the thermodynamic properties of ferrihydrite) and the water contents are also generally uncertain.

表 1-1　JAEA TDB (2020)における主な更新内容（続き）

Item	Description
Friedel's salt and Kuzel's salt (Table X.8)	The thermodynamic properties of Friedel_Salt_(Al,Fe) and Kuzel_salt_(Al,Fe) have been updated to reflect errors found in the reported log *K* data of (Balonis et al., 2010; Dilnesa et al., 2011), and new data published in (Grishchenko et al., 2013; Zhou et al., 2017).
Miscellaneous additions/ revisions for minerals (Table X.9)	Miscellaneous updates/additions to the minerals include Andradite, Borax, C4AF, Chalcedony, MnO_2(s), SiO_2(am), Tincalconite, Ye'elimite (as Ye_elimite), and CAH10 being replaced by CAH8.
Molar volumes	Molar volume "-Vm" is now being added into the PHREEQC format database. For aqueous species this corresponds to the Helgeson-Kirkham-Flowers equations of state parameters a_1, a_2, a_3, a_4, and ω and for cations the Debye Huckel ion size parameter or for anions zero, which are all used to calculate molar volumes (cm^3/mol) of aqueous species at zero ionic strength.
Log K values in GWB	Log K values and their 2 sigma uncertainties at t = 25°C are now being added into the GWB format database as comments. This has not yet been completed.
Log K values in PHREEQC	The "analytical_expression" used in the PHREEQC format database to describe the temperature dependence of log K is now described by 6 terms, i.e. log K = $a + b \times T + c/T + d \times$ LOG10(T) + $e \times T^{-2} + f \times T^2$, where a-f are constants and T is temperature in Kelvin. The additional last term is used to provide a greater degree of accuracy.

表 1-2　Si の単量体溶存種の 25℃・1 気圧における熱力学特性と改良 Helgeson–Kirkham–Flowers 式のパラメータに関する更新内容

Property/parameter	Species		
	$Si(OH)_4(aq)$	$SiO(OH)_3^-$	$SiO_2(OH)_2^{2-}$
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-312899	-299528	-281280
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-349060	-342410	-337940
S (cal/K/mol)	43.741	21.213	-25.000
C_p (cal/K/mol)	36.611	-10.557	-7.4981
V (cm^3/mol)	42.481	44.676	42.430
$a_1 \times 10$ (cal/mol/bar)	16.4189	12.6677	10.9531
$a_2 \times 10^{-2}$ (cal/mol)	-5.2143	-3.2763	-8.6317
a_3 (calK/mol/bar)	-19.5253	11.5652	42.9644
$a_4 \times 10^{-4}$ (cal K/mol)	-2.5634	-2.6436	-2.4222
c_1 (cal/mol/bar)	56.4488	50.3572	84.5292
$c_2 \times 10^{-4}$ (cal/K/mol)	-9.2033	-22.8337	-27.6949
$\omega \times 10^{-5}$ (cal/mol)	0.1233	1.5754	3.8803
References	[1]	[2]	[3]

References:

[1] (Anderson and Burnham, 1965; Crerar and Anderson, 1971; Davis et al., 2011; Fournier, 1960; Hemley et al., 1980; Kennedy, 1950; Kitahara, 1960; Mackenzie and Gees, 1971; Manning, 1994; Morey et al., 1962; Morey and Hesselgesser, 1951; Newton and Manning, 2000; Rimstidt, 1997; Siever, 1962; Van Lier et al., 1960; Walther and Orville, 1983; Weill and Fyfe, 1964; Xie and Walther, 1993).

[2] (Aveston, 1965; Bilinkski and Ingri, 1967; Busey and Mesmer, 1977; Flint and Wells, 1934; Greenberg, 1958; Greenberg and Price, 1957; Ingri, 1959; Lagerström, 1959; Roller and Ervin, 1940; Santschi and Schindler, 1974; Schwarz and Müller, 1958; Sjöberg et al., 1983; Sjöberg et al., 1981).

[3] (Aveston, 1965; Busey and Mesmer, 1977; Ingri, 1959; Lagerström, 1959; Sjöberg et al., 1983; Sjöberg et al., 1981).

表 1-3　Sn(IV)の溶存種の 25℃・1 気圧における熱力学特性と改良 Helgeson–Kirkham–Flowers 式のパラメータに関する更新内容

Property/parameter	Species [a]						
	SnO_2(aq)	Sn^{4+}	$SnOH^{3+}$	SnO^{2+}	$HSnO_2^+$	$HSnO_3^-$	SnO_3^{2-}
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-112940	590	-58310	-58560	-113980	-158500	-144630
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-127300	-6800	-67407	-59756	-124493	-193088	-198926
S (cal/K/mol)	13.000	-75.000	-25.000	1.500	26.000	1.000	-65.100
C_p (cal/K/mol)	-37.000	-23.100	-8.700	-62.513	-83.280	-26.280	-68.935
V (cm^3/mol)	15.257	-60.531	0.900	5.140	18.200	19.650	-18.595
$a_1 \times 10$ (cal/mol/bar)	3.8399	-5.3987	2.5676	2.8285	4.3063	4.9968	0.6497
$a_2 \times 10^{-2}$ (cal/mol)	1.5944	-20.963	-1.5121	-0.8751	2.7331	4.419	-6.1949
a_3 (calK/mol/bar)	5.1234	13.9893	6.3444	6.0941	4.6758	4.0132	8.1848
$a_4 \times 10^{-4}$ (cal K/mol)	-2.8449	-1.9124	-2.7165	-2.7428	-2.892	-2.9617	-2.5229
c_1 (cal/mol/bar)	-15.8677	23.1424	19.5894	-20.6534	-41.2558	5.5626	4.7276
$c_2 \times 10^{-4}$ (cal/K/mol)	-10.5715	-7.7401	-4.8068	-15.7685	-19.9987	-8.3878	-17.0767
$\omega \times 10^{-5}$ (cal/mol)	-0.038	3.3121	2.0104	1.0655	0.1503	1.6062	4.229
References	[1,2]	[1,2]	[1,3]	[1,2]	[1,2,4]	[1,5]	[1,2]

[a] Written in dehydrated form.

References:

[1] Shock et al.(1997)の手法を用いて算出.

[2] (Brown and Wanner, 1987; Fedorov et al., 1975; Feitknecht and Schindler, 1963; Gamsjager et al., 2012; House and Kelsall, 1984; Jackson and Helgeson, 1985a; Klintsova et al., 1973; Maria Cigala et al., 2012; Müller and Seward, 2001; Oda and Amaya, 1998; Pettine et al., 1981; Phillips et al., 1988; Prytz, 1928; Rai et al., 2011; Riccoboni et al., 1949; Sorokin and Dadze, 1995; Uchida et al., 2002; Vanderzee and Rhodes, 1952; Vasil'ev et al., 1979; Wilson and Eugster, 1990).

[3] Sverjensky et al.(1997)の手法を用いて算出

[4] (Wagman et al., 1982).

[5] (Oda and Amaya, 1998).

表 1-4　Sn(IV)を含む固相種の 25℃・1 気圧における熱力学特性および Maier-Kelley 熱容量係数に関する更新内容

Property/parameter	Mineral/solid phase		
	Berndtite	Cassiterite	SnO_2(am)
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-34700	-124271	-122820
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-36700	-138810	-137150
S (cal/K/mol)	20.900	12.500	13.200
C_p (cal/K/mol)	16.760	13.043	10.700
V (cm^3/mol)	40.96	21.534	27.846
a (cal/K/mol)	15.498	17.656	31.449
$b \times 10^3$ (cal/K^2/mol)	4.233	2.122	4.658
$c \times 10^{-5}$ (calK/mol)	0	-4.663	-19.665
C_p T_{max} [a]	1000	1500	573
References	[1]	[2]	[3,4]

[a] Maier Kelley 熱容量係数(a-c)が有効な最大温度（K）

References:

[1] (Jackson and Helgeson, 1985b; King and Todd, 1953; Mills, 1974; Orr and Christensen, 1958).

[2] (Cox, 1978; Gurevich et al., 2004; Hüttig et al., 1929; Kapustinskii et al., 1936).

[3] Additive methods described in (Helgeson et al., 1978) were also used.

[4] (Oda and Amaya, 1998).

表 1-5　Fe(III)の溶存種の 25℃・1 気圧における熱力学特性と改良 Helgeson–Kirkham–Flowers 式のパラメータに関する更新内容

Property/parameter	Species [a]					
	Fe^{3+}	$FeCl^{2+}$	FeF^{2+}	$FeOH^{2+}$	FeO^{+}	$HFeO_2(aq)$
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-4110	-37570	-79774	-57815	-52970	-97980
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-12600	-46860	-89660	-72000	-61906	-113660
S (cal/K/mol)	-68.700	-29.200	-33.650	-32.200	-14.554	18.576
C_p (cal/K/mol)	-29.000	-18.000	-15.795	0.000	-44.208	-66.353
V (cm^3/mol)	-37.000	-22.300	-36.963	-24.900	-18.549	5.231
$a_1 \times 10$ (cal/mol/bar)	-2.3948	-0.7693	-2.7530	-1.1097	-0.5149	2.4680
$a_2 \times 10^{-2}$ (cal/mol)	-13.6285	-9.6597	-14.5033	-10.4909	-9.0385	-1.7554
a_3 (calK/mol/bar)	11.1066	9.5467	11.4504	9.8734	9.3026	6.4400
$a_4 \times 10^{-4}$ (cal K/mol)	-2.2156	-2.3797	-2.1794	-2.3453	-2.4053	-2.7064
c_1 (cal/mol/bar)	13.7940	9.7168	11.6291	20.6842	-12.6990	-33.0705
$c_2 \times 10^{-4}$ (cal/K/mol)	-8.9419	-6.7012	-6.2520	-3.0346	-12.0399	-16.5508
$\omega \times 10^{-5}$ (cal/mol)	2.6727	1.5304	1.5977	1.5758	0.7645	-0.0380
References	[1,2]	[1,3]	[4]	[5,6]	[5,7,8]	[5,7]

Property/parameter	Species [a]				
	FeO_2^{-}	$CaFeO_2^{+}$	$KFeO_2(aq)$	$MgFeO_2^{+}$	$NaFeO_2(aq)$
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-88420	-222060	-154770	-199790	-150640
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-111800	-240980	-169630	-223710	-168510
S (cal/K/mol)	-7.200	-13.590	21.170	-32.490	7.860
C_p (cal/K/mol)	7.000	83.390	62.440	88.600	77.110
V (cm^3/mol)	-8.707	-19.000	9.032	-22.043	-2.476
$a_1 \times 10$ (cal/mol/bar)	1.1586	-0.5816	2.9881	-0.9012	1.4133
$a_2 \times 10^{-2}$ (cal/mol)	-4.9524	-9.2012	-0.4854	-9.9817	-4.3304
a_3 (calK/mol/bar)	7.6966	9.3665	5.9409	9.6733	7.4521
$a_4 \times 10^{-4}$ (cal K/mol)	-2.5743	-2.3986	-2.7589	-2.3664	-2.6000
c_1 (cal/mol/bar)	26.2164	61.9459	42.4101	67.6369	51.0076
$c_2 \times 10^{-4}$ (cal/K/mol)	-1.6087	13.9519	9.6844	15.0132	12.6727
$\omega \times 10^{-5}$ (cal/mol)	1.7310	0.7498	-0.0380	1.0361	-0.0380
References	[9]	[3,10]	[3,10]	[3,10]	[3,10]

[a] Written in dehydrated form.

References:

[1] (Tagirov et al., 2000).

[2] (Shock and Helgeson, 1989; Shock et al., 1997; Whittemore and Langmuir, 1972).

[3] Correlation methods described in (Sverjensky et al., 1997) were also used.

[4] (Connick et al., 1956; Dodgen and Rollefson, 1949; Hammer, 1979; Hudis and Wahl, 1953; Johansson, 1975; Kury et al., 1956; Sverjensky et al., 1997; Turner et al., 1981; Yates, 1955).

[5] Shock et al.(1997)の手法を用いて算出.

[6] (Milburn, 1957; Sapieszko et al., 1977; Zotov and Kotova, 1979).

[7] (Liu and Millero, 1999; Stefansson, 2007).

[8] (Perera and Hefter, 2003).

[9] (Diakonov et al., 1999; Dillenseger, 1995; Kamnev et al., 1986; Sergeeva et al., 1999; Yishin et al., 1986; Ziemniak et al., 1995).

[10] (Walker et al., 2019).

表 1-6　更新したその他の溶存種の、25℃・1 気圧における熱力学特性と改良 Helgeson–Kirkham–Flowers 式のパラメータ

Property/parameter	Species			
	Mn^{3+}	MnO_4^-	$CaHCO_3^+$	HF(aq)
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-4110	-37570	-79774	-57815
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-12600	-46860	-89660	-72000
S (cal/K/mol)	-68.700	-29.200	-33.650	-32.200
C_p (cal/K/mol)	-29.000	-18.000	-15.795	0.000
V (cm^3/mol)	-37.000	-22.300	-36.963	-24.900
$a_1 \times 10$ (cal/mol/bar)	-2.3948	-0.7693	-2.7530	-1.1097
$a_2 \times 10^{-2}$ (cal/mol)	-13.6285	-9.6597	-14.5033	-10.4909
a_3 (calK/mol/bar)	11.1066	9.5467	11.4504	9.8734
$a_4 \times 10^{-4}$ (cal K/mol)	-2.2156	-2.3797	-2.1794	-2.3453
c_1 (cal/mol/bar)	13.7940	9.7168	11.6291	20.6842
$c_2 \times 10^{-4}$ (cal/K/mol)	-8.9419	-6.7012	-6.2520	-3.0346
$\omega \times 10^{-5}$ (cal/mol)	2.6727	1.5304	1.5977	1.5758
References	[1,2]	[1,3]	[4]	[5,6]

References:

[1] (Shock et al., 1997).

[2] (Sassani and Shock, 1992; Walther and Helgeson, 1977).

[3] (Wagman et al., 1982).

[4] (Dorange et al., 1990; Garrels and Thompson, 1962; Greenwald, 1941; Jacobson and Langmuir, 1974; Larson et al., 1976; Nakayama, 1968; Plummer and Busenberg, 1982; Reardon, 1974).

[5] Shock et al.(1997)の手法を用いて算出

[6] (Ellis, 1963; Richardson and Holland, 1979; Ryzhenko, 1965).

表 1-7　追加したグリーンラストの 25℃・1 気圧における熱力学特性および Maier-Kelly 熱容量係数

Property/parameter	Mineral/solid phase		
	GR1_Cl	GR1_CO3	GR2_SO4
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-629200	-1030400	-1363200
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-738000	-1209553	-1612758
S (cal/K/mol)	121.000	161.703	235.110
C_p (cal/K/mol)	112.580	151.273	228.760
V (cm^3/mol)	168.768	238.950	354.079
a (cal/K/mol)	101.4773	113.313	193.1625
$b \times 10^3$ (cal/K^2/mol)	6.446	-24.390	36.366
$c \times 10^{-5}$ (calK/mol)	8.162	40.208	22.006
C_p T_{max} [a]	353	353	353
References	[1-3]	[1,2,4]	[1,2,5]

[a] Maier Kelley 熱容量係数(a-c)が有効な最大温度（K）

References:

[1] Helgeson et al.(1978)の推定法により算出

[2] (Wood, 1981).

[3] (Refait and Genin, 1993; Refait et al., 1998).

[4] (Drissi et al., 1995).

[5] (Ayala-Luis et al., 2008; Genin et al., 1996; Hansen et al., 1994; Refait et al., 1999; Simon et al., 2003).

表 1-8　フリーデル氏塩およびクーゼル氏塩の 25℃・1 気圧における熱力学特性および Maier-Kelley 熱容量係数に関する更新内容

Property/parameter	Mineral/solid phase			
	Friedel_salt_Al	Friedel_salt_Fe	Kuzel_salt_Al	Kuzel_salt_Fe
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-1630320	-1410370	-1746530	ND [a]
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-1822700	-1599800	-1965400	ND [a]
S (cal/K/mol)	166.000	175.200	159.000	160.000
C_p (cal/K/mol)	159.420	168.000	172.000	170.000
V (cm^3/mol)	272.453	278.499	288.64	283.4
a (cal/K/mol)	88.348	82.517	89.583	83.044
$b \times 10^3$ (cal/K^2/mol)	232.630	249.586	263.915	258.618
$c \times 10^{-5}$ (calK/mol)	1.523	9.980	3.486	9.980
C_p T_{max} [b]	363	328	363	363
References	[1]	[2,3]	[1,2]	[2]

[a] Kuzel's salt-Fe の$\Delta_f G$ および $\Delta_f H$ は未設定
[b] Maier Kelley 熱容量係数(a-c)が有効な最大温度（K）

References:
[1] (Balonis et al., 2010; Birnin-Yauri and Glasser, 1998; Bothe and Brown, 2004; Glasser et al., 1999; Grishchenko et al., 2013; Hobbs, 2001; Honda et al., 2009; Mesbah et al., 2011; Nacken and Mosebach, 1936; Rapin et al., 2002; Stronach, 1996; Terzis et al., 1987; Zhou et al., 2017).
[2] Additive methods described in (Helgeson et al., 1978) were also used.
[3] (Dilnesa, 2011).

表 1-9　更新したその他の固相種の 25℃・1 気圧における熱力学特性および Maier-Kelley 熱容量係数に関する更新内容

Property/parameter	Mineral/solid phase					
	Andradite	Borax	C_4AF	CAH_8	Chalcedony	Iron
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-1296050	-1318400	-1144608	-993190	-204340	0
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-1377460	-1503000	-1214200	-1133100	-217350	0
S (cal/K/mol)	77.400	140.100	78.000	98.200	9.880	6.473
C_p (cal/K/mol)	82.900	140.440	94.678	132.212	10.630	5.970
V (cm^3/mol)	131.850	222.965	87.948	193.300	22.688	7.092
a (cal/K/mol)	96.035	-8.993	89.490	123.601	11.220	3.040
$b \times 10^3$ (cal/K^2/mol)	31.474	501.215	17.400	24.012	8.200	7.580
$c \times 10^{-5}$ (calK/mol)	-20.015	0	0	1.291	-2.700	0.600
C_p T_{max} [a]	1100	313	NR	303	848	1033
References	[1,2]	[3,4]	[5]	[6,7]	[1,8]	[9]

Property/parameter	Mineral/solid phase				
	$MgCl_2$(s)	MnO_2(s)	SiO_2(am)	Tincalconite	Ye'elimite
$\Delta_f G$ (cal/mol)	-141510	-111280	-203167	-1015000	-1894620
$\Delta_f H$ (cal/mol)	-153350	-124400	-215850	-1126000	-2003120
S (cal/K/mol)	21.420	12.680	11.000	89.670	116.400
C_p (cal/K/mol)	17.060	12.960	11.600	87.150	114.290
V (cm^3/mol)	40.609	17.611	29.000	152.512	234.255
a (cal/K/mol)	18.025	25.498	17.699	-6.719	128.152
$b \times 10^3$ (cal/K^2/mol)	2.452	3.750	6.201	314.830	42.351
$c \times 10^{-5}$ (calK/mol)	-1.508	-5.768	-7.047	0	-23.546
C_p T_{max} [a]	987	573	573	313	746
References	[10]	[11]	[12]	[4]	[13]

[a] The maximum temperature (K) that the Maier Kelley coefficients (*a*-*c*) are valid.

References:

[1] (Helgeson et al., 1978).

[2] $\Delta_f G$ および $\Delta_f H$ は Shock and Helgeson(1988)の Ca^{2+} と CO_3^{2-}のデータおよび Plummer and Busenberg(1982)の calcite と aragonite のデータより補正

[3] (Wagman et al., 1982).

[4] (Levy and Lisensky, 1978; Luck and Wang, 2002; Ruhl, 2008).

[5] (Babushkin et al., 1985).

[6] Helgeson et al.(1978)の推定法により算出.

[7] (Buttler and Taylor, 1958; Carlson, 1958; Christensen et al., 2008; Faurie-Mounier, 1966; Lothenbach et al., 2012; Percival and Taylor, 1959).

[8] (Arnorsson et al., 1983; Fournier and Rowe, 1966).

[9] (Lemire et al., 2013; Robie et al., 1978).

[10] (Chase, 1998; Kelley and Moore, 1943; Moore, 1943b).

[11] (Kelley, 1960; Kelley and King, 1961; Mah, 1960; Moore, 1943a).

[12] (Alexander et al., 1954; Hitchen, 1935).

[13] (Lothenbach et al., 2022).

引用文献

Alexander, G.B., Heston, W.M., and Iler, R.K. (1954) The solubility of amorphous silica in water. Journal of Physical Chemistry, 58(6), 453-455.

Anderson, G.M., and Burnham, C.W. (1965) The solubility of quartz in supercritical steam. American Journal of Science, 263, 494-511.

Arnorsson, S., Gunnlaugsson, E., and Svavarsson, H. (1983) The chemistry of geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variable controlling water compositions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(3), 547-566.

Aveston, J. (1965) 821. Hydrolysis of sodium silicate: Ultracentrifugation in chloride solutions. Journal of the Chemical Society, 4444-4448.

Ayala-Luis, K.B., Koch, C.B., and Hansen, H.C.B. (2008) The standard Gibbs free energy of formation of Fe(II)Fe(III) hydroxide sulfate green rust. Clays and Clay Minerals, 56(6), 633-644.

Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., and Mchedlov-Petrossyan, O.P. (1985) Thermodynamics of silicates. Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Glasser, F.P. (2010) Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. Cement and Concrete Research, 40(7), 1009-1022.

Bilinkski, H., and Ingri, N. (1967) A determination of the formation constant of $SiO(OH)_3^-$*. Acta Chemica Scandinavica, 21, 2503-2510.

Birnin-Yauri, U.A., and Glasser, F.P. (1998) Friedel's Salt, $Ca_2Al(OH)_6(Cl,OH)O_6{:}5H_2O$: Its Solid Solutions and Their Role in Chloride Binding. Cement and Concrete Research, 28(12), 1713-1724.

Bothe, J.V., and Brown, P.W. (2004) PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at 23 +/- 1°C. Cement and Concrete Research, 34(6), 1057-1063.

Brown, P.L., and Wanner, H. (1987) Predicted formation constants using the unified theory of metal ion complexation, p. 102. OECD/NEA, Paris, France.

Busey, R.H., and Mesmer, R.E. (1977) Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C. Inorganic Chemistry, 16(10), 2444-2450.

Buttler, F.G., and Taylor, H.F.W. (1958) The system $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O$ at 5°C. Journal of the Chemical Society, 2103-2110.

Carlson, E.T. (1958) The system lime-alumina-water at 1°C. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 61, 1-11.

Chase, M.W.J. (1998) NIST-JANAF Thermochemical tables (4th ed.) Part 1, Al-Co. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 9, 1951p.

Christensen, A.N., Jensen, T.R., Lebeh, B., Hanson, J.C., Jakobsen, H.J., and Skibsted, J. (2008) Thermal decomposition of monocalcium aluminate decahydrate (CaAl2O4·10H2O) investigated by in-situ synchrotron X-ray powder diffraction, thermal analysis and 27Al, 2H MAS NMR spectroscropy. Dalton Transactions, 455-462.

Connick, R.E., Hepler, L.G., Hugus, Z.Z.J., Kury, J.W., Latimer, W.M., and Tsao, M.-S. (1956) The complexing of iron(III) by fluoride ions in aqueous solution: Free energies, heats and entropies. Journal of the American Chemical Society, 78, 1827-1829.

Cox, J.D. (1978) CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977 Report of the CODATA task group on key values for thermodynamics, 1977. Journal of Chemical Thermodynamics, 10, 903-906.

Crerar, D.A., and Anderson, G.M. (1971) Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions. Chemical Geology, 8(2), 107-122.

Davis, M.C., Wesolowski, D.J., Rosenqvist, J., Brantley, S.L., and Mueller, K.T. (2011) Solubility and near-equilibrium dissolution rates of quartz in dilute NaCl solutions at 398-473 K under alkaline conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, 401-415.

Diakonov, I.I., Schott, J., Martin, F., Harrichoury, J.-C., and Escalier, J. (1999) Iron(III) solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study of the modelling: Part 1. Hematite solubility from 60 to 300°C in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of $Fe(OH)_4^-$(aq). Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(15), 2247-2261.

Dillenseger, C. (1995) Modélisation de la dissolution des oxy-hydroxydes d'aluminium et de fer dans une solution 5 M NaOH à 200 et 250°C. Application au procédé Bayer de traitement de la bauxite., Ph.D. Université d'Orléans, Orléans, France.

Dilnesa, B.Z. (2011) Fe-containing hydrates and their fate during cement hydration: thermodynamic data and experimental study. Laboratoire des matériaux de construction, Ph.D., p. 208. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.

Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Le Saout, G., Renaudin, G., Mesbah, A., Filinchuk, Y., Wichser, A., and Wieland, E. (2011) Iron in carbonate containing AFm phases. Cement and Concrete Research, 41(3), 311-323.

Dodgen, H.W., and Rollefson, G.K. (1949) The complex ions formed by ion and thorium with fluoride in acid solution. Journal of the American Chemical Society, 71, 2600-2607.

Dorange, G., Marchand, A., and Le Guyader, M. (1990) Produit de solubilité de la calcite et constantes de dissociation de $CaHCO_3^+$ et $CaCO_3^0$ entre 5 et 75°C. Revue des Sciences de L'Eau, 3, 261-275.

Drissi, S.H., Refait, P., M., A., and R., G.J.-M. (1995) Preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate (green rust one); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media. Corrosion Science, 37, 2025-2041.

Ellis, A.J. (1963) The effect of temperature on the ionization of hydrofluoric acid. Journal of the Chemical Society, 4300-4304.

Faurie-Mounier, M.T. (1966) Contribution à l'étude du système $Ca\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O$. Revue des Matériaux de Construction, 635-636, 305-312.

Fedorov, V.A., Bol'shakova, I.M., and Moskalenko, T.G. (1975) Formation of mixed bromo/chloro-complexes of tin(II) in aqueous solutions Russian Journal of Inorganic Chemistry, 20, 859-861.

Feitknecht, W., and Schindler, P. (1963) Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution. Pure and Applied Chemistry, 6(2), 125-206.

Flint, E.P., and Wells, L.S. (1934) Study of the system $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ at 30°C and of the reaction of water on anhydrous calcium silicates. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 12, 751-783.

Fournier, R.O. (1960) Solubility of quartz in the temperature interval from 25oC to 300oC. Geological Society of America Bulletin, 71, 1867-1868.

Fournier, R.O., and Rowe, J.J. (1966) Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells. American Journal of Science, 264, 685-697.

Gamsjager, H., Gajda, T., Sangster, J., Saxena, S.K., and Voigt, W. (2012) Chemical thermodynamics of Tin. 609 p. OECD Publications, Paris, France.

Garrels, R.M., and Thompson, M.E. (1962) A chemical model for seawater at 25oC and one atmosphere total pressure American Journal of Science, 260(1), 402-418.

Genin, J.-M.R., Olowe, A.A., Refait, P., and Simon, L. (1996) On the stoichiometry and Pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate or sulphate-containing green rust 2: An electrochemical and Mossbauer spectroscopy study. Corrosion Science, 38(10), 1751-1762.

Glasser, F.P., Kindness, A., and Stronach, S.A. (1999) Stability and solubility relationships in AFm phases Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. Cement and Concrete Research, 29, 861-866.

Greenberg, S.A. (1958) The nature of the silicate species in sodium silicate solutions. Journal of the American Chemical Society, 80, 6508-6511.

Greenberg, S.A., and Price, E.W. (1957) The solubility of silica in solution of electrolytes. Journal of Physical Chemistry, 61, 1539-1541.

Greenwald, I. (1941) The dissociation of calcium and magnesium carbonates and bicarbonates. Journal of Biological Chemistry, 141, 789-796.

Grishchenko, R.O., Emelina, A.L., and Makarov, P.L. (2013) Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel's salt. Thermochimica Acta, 570, 74-79.

Gurevich, V.M., Gavrich, K.S., Gorbunov, V.E., Polyakov, B.B., Mineev, S.D., and Golushina, L.N. (2004) Thermodynamic properties of cassiterite SnO2(c) at 0-1500K. Geokhimiya, 42(10), 1096-1105 [in Russian].

Hammer, R.R. (1979) A determination of the stability constants of a number of metal fluoride complexes and their rates of formation. Exxon Nuclear Idaho Company Inc., Idaho Falls, ID, U.S.A.

Hansen, H.C.B., Borggaard, O.K., and Sorensen, J. (1994) Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrate. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(12), 2599-2608.

Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., and Bird, D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. American Journal of Science, 278a, 1-229.

Hemley, J.J., Montoya, J.W., Marinenko, J.W., and Luce, R.W. (1980) Equilibria in the system Al2O3-SiO2-H2O and some general implications for alteration/mineralization processes. Economic Geology, 75(2), 210-228.

Hitchen, S. (1935) A method for the experimental investigation of hydrothermal solutions, with notes on its application to the solubility of silica. Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, 44, 255-280.

Hobbs, M.Y. (2001) Solubilities and ion exchange properties of solid solutions between the OH, Cl and CO3 end members of the monocalcium aluminate hydrates. Earth Sciences, Ph.D., p. 206. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H., and Negishi, K. (2009) Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary Portland cement phases. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1124(Q10-12), 365-372.

House, C.I., and Kelsall, G.H. (1984) Potential-pH diagrams for the Sn/H_2O-Cl system. Electrochimica Acta, 29(10), 1459-1464.

Hudis, J., and Wahl, A.C. (1953) The kinetics of the exchange reactions between iron(III) and the fluoride complexes of iron(III). Journal of the American Chemical Society, 75, 4153-4158.

Hüttig, G.F., Magierkiewicz, S., and Fuichman, J.Z. (1929) Zur Kenntnis der spezifischen wärmen und dampfdrucke von systemen, die aus wasser und den oxyden des zirkoniums, thoriums und zinns bestehen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung A, 141, 1-34 [in German].

Ingri, N. (1959) Equilibrium studies of polyanions IV. Silicate ions in NaCl medium. Acta Chemica Scandinavica, 13, 758-775.

Jackson, K.J., and Helgeson, H.C. (1985a) Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: I. Calculation of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1-22.

Jackson, K.J., and Helgeson, H.C. (1985b) Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: II. Interpretation of phase relations in the southeast asian tin belt. Economic Geology, 80, 1365-1378.

Jacobson, R.L., and Langmuir, D. (1974) Dissocation constants of calcite and $CaHCO_3^+$ from 0 to 50°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, 301-318.

Johansson, L. (1975) Some aspects of the constant ionic medium principle. Studies on the iron(III) fluoride and tris(propylenediamine) cobalt(III) iodide systems. Acta Chemica Scandinavica A, 29, 365-373.

Kamnev, A.A., Ezhov, B.B., Malandin, O.G., and Vasey, A.V. (1986) Investigation of the solution process of goethite (alpha-FeOOH) in alkaline solutions. Zhurnal Prikladnoi Khimii (Russian Journal of Applied Chemistry), 59, 1560-1564.

Kapustinskii, A.F., Zil'berman, A., and Veselovskii, B.K. (1936) Chemical equilibrium in inorganic systems: IV. System: Tin-carbon-oxygen. Trudy Vsesoyuznogo Nauchno Issledovatel'skogo Instituta Mineral'nogo Syr'ya, 109, 68-94.

Kelley, K.K. (1960) Contributions to the data in theoretical metallurgy XIII: High temperature heat content, heat capacities and entropy data for the elements and inorganic compounds. United States Bureau of Mines Bulletin, 584, 1-232.

Kelley, K.K., and King, E.G. (1961) Contributions to the data on theoretical metlallurgy. XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds. United States Bureau of Mines Bulletin, 592, 149p.

Kelley, K.K., and Moore, G.E. (1943) The specific heats at low temperatures of anhydrous chlorides of calcium, iron, magnesium, and manganese. Journal of the American Chemical Society, 65(7), 1264-1267.

Kennedy, G.C. (1950) A portion of the system silica-water. Economic Geology, 45, 629-653.

King, E.G., and Todd, S.S. (1953) Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16°K of stannic and stannous sulfides. Journal of the American Chemical Society, 75, 3023-3024.

Kitahara, S. (1960) The solubility of quartz in water at high temperature and pressures. Review of Physical Chemistry of Japan, 30(2), 109-114.

Klintsova, A.P., Barukov, V.L., and Vernadsky, V.I. (1973) Solubility of cassiterite in water and in aqueous NaOH solutions at elevated temperatures. Geochemistry International, 10(5), 540-547.

Kury, J.W., Hugus, Z.Z.J., and Latimer, W.M. (1956) The complexing of cerium(III), lanthanum(III) and gadolinium(III) by fluoride ions in aqueous solution. University of California Radiation Laboratory, Berkley, CA, U.S.A.

Lagerström, G. (1959) Equilibrium studies of polyanions III. Silicate ions in NaClO4 medium. Acta Chemica Scandinavica, 13, 722-736.

Larson, T.E., Sollo, F.W.J., and McGurk, F.F. (1976) Complexes affecting the solubility of calcium carbonate in water - Phase II, Water Resources Center Report 108, p. 57. University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, USA.

Lemire, R.J., Berner, U., Musikas, C., Palmer, D.A., Taylor, P., and Tochiyama, O. (2013) Chemical thermodynamics of Iron. Part 1. OECD Nuclear Enegy Agency, Issy-les-Moulineaux, France.

Levy, H.A., and Lisensky, G.C. (1978) Crystal structures of sodium sulfate decahydrate (Glauber's salt) and sodium tetraborate decahydrate (borax). Redetermination by neutron diffraction. Acta Crystallographica B, 34, 3502-3510.

Liu, X., and Millero, F.J. (1999) The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3487-3497.

Lothenbach, B., Geiger, C.A., Dachs, E., Winnefeld, F., and Pisch, A. (2022) Thermodynamic properties and hydration behavior of ye'elimite. Cement and Concrete Research, 162, 106995.

Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., and Winnefeld, F. (2012) Stability in the system $CaO-Al_2O_3-H_2O$. Cement and Concrete Research, 42(12), 1621-1634.

Luck, R.L., and Wang, G. (2002) On the nature of tincalconite. American Mineralogist, 87(2-3), 350-354.

Mackenzie, F.T., and Gees, R. (1971) Quartz: Synthesis at earth surface conditions. Science, 173(3996), 533-535.

Mah, A.D. (1960) Thermodynamic properties of manganese and its compounds. United States Bureau of Mines Report of Investigations, 5600, 34.

Maier, C.G., and Kelly, K.K. (1932) An equation for the representation of high temperature heat content data. Journal of the American Chemical Society, 54(8), 3243-3246.

Manning, C.E. (1994) The solubility of quartz in H2O in the lower crust and upper-mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 4831-4839.

Maria Cigala, R., Crea, F., De Stefano, C., Lando, G., Milea, D., and Sammartano, S. (2012) The inorganic speciation of tin(II) in aqueous solution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 87, 1-20.

Mesbah, A., Francois, M., Cau-dit-Coumes, C., Frizon, F., Filinchuk, Y., Leroux, F., Ravaux, J., and Renaudin, G. (2011) Crystal structure of Kuzel's salt $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1/2CaSO_4{\cdot}1/2CaCl_2{\cdot}11H_2O$ determined by synchrotron powder diffraction. Cement and Concrete Research, 41, 504-509.

Milburn, R.M. (1957) A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron(III) ion. III. Heats and entropies of hydrolysis. Journal of the American Chemical Society, 79(3), 537-540.

Mills, K.C. (1974) Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. 845 p. Butterworths, London, UK.

Moore, G.E. (1943a) Heat content of manganese dioxide and carbonate at high temperatures. Journal of the American Chemical Society, 65(7), 1398-1399.

Moore, G.E. (1943b) Heat contents at high temperatures of the anhydrous chlorides of calcium, iron, magnesium and manganese. Journal of the American Chemical Society, 65(9), 1700-1703.

Morey, G.W., Fournier, R.O., and Rowe, J.J. (1962) The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25o to 300oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 26(10), 1029-1043.

Morey, G.W., and Hesselgesser, J.M. (1951) The solubility of quartz and some other substances in superheated steam at high pressures. American Society of Mechanical Engineers Transactions, 73, 868-875.

Müller, B., and Seward, T.M. (2001) Spectrophotometric determination of the stability of tin(II) chloride complexes in aqueous solution up to 300°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(22), 4187-4199.

Nacken, R., and Mosebach, R. (1936) Untersuchungen an den vierstoffsystemen CaO-Al_2O_3-$CaCl_2$-H_2O und CaO-SiO_2-$CaCl_2$-H_2O. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 228, 19-27.

Nakayama, F.S. (1968) Calcium activity, complex and ion-pair formation in saturated $CaCO_3$ solutions. Soil Science, 106(6), 429-434.

Newton, R.C., and Manning, C.E. (2000) Quartz solubility in H_2O-NaCl and H_2O-CO_2 solutions at deep crust-upper mantle pressures and temperatures: 2-15 kbar and 500-900°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(17), 2993-3005.

Oda, C., and Amaya, T. (1998) Effect of ligands on the solubility of tin, p. 14. Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai, Ibaraki, Japan.

Orr, R.L., and Christensen, A.U. (1958) High temperature heat contents of stannous and stannic sulfides. Journal of Physical Chemistry, 62(1), 124-125.

Percival, A., and Taylor, H.F.W. (1959) Monocalcium aluminate hydrate in the system CaO-Al_2O_3-H_2O at 21°. Journal of the Chemical Society, 526, 2629-2631.

Perera, W.N., and Hefter, G. (2003) Mononuclear cyano- and hydroxo- complexes of iron(III). Inorganic Chemistry, 42, 5917-5923.

Pettine, M., Millero, F.J., and Macchi, G. (1981) Hydrolysis of Sn(II) in aqueous solutions. Analytical Chemistry, 53(7), 1039-1043.

Phillips, S.L., Hale, F.V., Silvester, L., and Siegel, M.D. (1988) Thermodynamic tables for nuclear waste isolation. Vol 1. Aqueous solutions database, p. 181. Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA, USA.

Plummer, L.N., and Busenberg, E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(6), 1011-1040.

Prytz, M. (1928) Komplexbildung in stannochlorid- und stannobromidlösungen. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 172, 147-166.

Rai, D., Yui, M., Todd Scheaf, H., and Kitamura, A. (2011) Thermodynamic model for SnO_2(cr) and SnO_2(am) solubility in the aqueous Na^+-H^+-OH^--Cl^--H_2O system. Journal of Solution Chemistry, 40, 1155-1172.

Rapin, J.-P., Renaudin, G., Elkaim, E., and Francois, M. (2002) Structural transition of Friedel's salt $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCl_2{\cdot}10H_2O$. Cement and Concrete Research, 32, 513-519.

Reardon, E.J. (1974) Thermodynamic properties of some sulfate, carbonate and bicarbonate ion pairs. Department of Geosciences, Ph.D., p. 170. The Penn State University, PA, USA.

Refait, P., Bon, C., Simon, L., Bourrié, G., Trolard, F., Bessière, J., and Génin, J.-M.R. (1999) Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust and Fe(II) hydroxide. Clay Minerals, 34, 499-510.

Refait, P., and Genin, J.-M.R. (1993) The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and Poubaix diagram of green rust one. Corrosion Science, 34, 797-819.

Refait, P.H., Adbelmoula, M., and Genin, J.-M.R. (1998) Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. Corrosion Science, 40, 1547-1560.

Riccoboni, L., Popoff, P., and Arich, G. (1949) Comportamento polarografico delle soluzione di stagno stannoso. Gazzetta Chimica Italiana, 79, 547-587.

Richardson, C.K., and Holland, H.D. (1979) The solubility of fluoride in hydrothermal solutions, an experimental study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43(8), 1313-1325.

Rimstidt, J.D. (1997) Quartz solubility at low temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(13), 2553-2558.

Robie, R.A., Hemingway, B.S., and Fisher, J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin, 1452, 456.

Roller, P.S., and Ervin, G., Jr. (1940) The system calcium-silica-water at 30°. The association of silicate ion in dilute alkaline solution. Journal of the American Chemical Society, 62(3), 461-471.

Ruhl, L.S. (2008) Thermodynamics of 1:2 sodium borate minerals, M.Sc. University of Florida, Gainesville, FL, U.S.A.

Ryzhenko, B.N. (1965) Determination of the dissociation constant of hydrofluoric acid and the conditions for replacement of calcite by fluorite. Geochemistry International, 2, 196-199.

Santschi, P.H., and Schindler, P.W. (1974) Complex formation in the ternary systems CaII-H4SiO4-H2O and MgII-H4SiO4-H2O. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(2), 181-184.

Sapieszko, R.S., Patel, R.C., and Matilević, E. (1977) Ferric hydrous oxide sols. 2. Thermodynamics of aqueous hydroxo and sulfato ferric complexes. Journal of Physical Chemistry, 81(11), 1061-1068.

Sassani, D.C., and Shock, E.L. (1992) Estimation of standard partial molal entropies of aqueous ions at 25°C and 1 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, 3895-3908.

Schwarz, R., and Müller, W.D. (1958) Zur kenntnis der kieselsäuren. XIV. Die wasserlösliche monokieselsäure. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 296(1-6), 273-279.

Sergeeva, E.I., Suleimenov, O.M., and Evstigneev, A.V. (1999) Solubility of hematite, Fe_2O_3 (cr,α) at 200°C and the standard entropy of Fe^{3+} ion in aqueous solution. Geochemistry International, 37, 1097-1107.

Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5kb and 1000degC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 2009-2036.

Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1989) ERRATA. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, 215.

Shock, E.L., Helgeson, H.C., and Sverjensky, D.A. (1989) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, 2157-2183.

Shock, E.L., Sassani, D.C., Willis, M., and Sverjensky, D.A. (1997) Inorganic species in geological fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(5), 907-950.

Siever, R. (1962) Silica solubility, 0º-200ºC, and the diagenesis of siliceous sediments. Journal of Geology, 70(2), 127-150.

Simon, L., Francois, M., Refait, P., Renaudin, G., Lelaurain, M., and Genin, J.-M.R. (2003) Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis. Solid State Sciences, 5, 327-334.

Sjöberg, S., Hägglund, Y., Nordin, A., and Ingri, N. (1983) Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. V. Acidity constants of silicic acid and the ionic product of water in the medium range 0.05-2.0 M Na(Cl) at 25ºC. Marine Chemistry, 13, 35-44.

Sjöberg, S., Nordin, A., and Ingri, N. (1981) Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution II. Formation constants for the monosilicate ions $SiO(OH)_3^-$ and $SiO_2(OH)_2^{2-}$. A precision study at 25ºC in a simplified seawater medium. Marine Chemistry, 10, 521-532.

Sorokin, V.I., and Dadze, T.P. (1995) Solubility and complex formation in the systems Hg-H2O, S-H2O, SiO2-H2O and SnO2-H2O. In K.I. Shmulovich, B.W.D. Yardley, and G.C. Gonchar, Eds. Fluids in the Crust, p. 57-93. Chapman & Hall, London, UK.

Stefansson, A. (2007) Iron (III) hydrolysis and solubility at 25oC. Environmental Science and Technology, 41(17), 6117-6123.

Stronach, S.A. (1996) Thermodynamic modelling and phase relations of cementitious systems. Department of Chemistry, Ph.D., p. 224. University of Aberdeen, Aberdeen, Scotland.

Sverjensky, D.A., Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 C and 5 kb. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(7), 1359-1412.

Tagirov, B.R., Diakanov, I.I., Devina, O.A., and Zotov, A.V. (2000) Standard ferric-ferrous potential and stability of $FeCl^{2+}$ to 90ºC. Thermodynamic properties of $Fe^{3+(aq)}$ and ferric-chloride species. Chemical Geology, 162, 193-219.

Tanger IV, J.C., and Helgeson, H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. American Journal of Science, 288, 19-98.

Terzis, A., Filippakis, S., Kuzel, H.J., and Burzlaff, H. (1987) The crystal structure of Ca2Al(OH)6Cl·2H2O. Zeitschrift für Kristallographie, 181(1-4), 29-34.

Turner, D.R., Whitfield, M., and Dickson, A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25ºC and 1 atm pressure*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45(6), 855-881.

Uchida, E., Sakamori, T., and Matsunaga, J. (2002) Aqueous speciation of lead and tin chlorides in supercritical hydrothermal solutions. Geochemical Journal, 36, 61-72.

Van Lier, J.A., de Bruyn, P.L., and Overbeek, J.T.G. (1960) The solubility of quartz. Journal of Physical Chemistry, 64(11), 1675-1682.

Vanderzee, C.E., and Rhodes, D.E. (1952) Thermodynamic data on the stannous chloride complexes from electromotive force measurement. Journal of the American Chemical Society, 74, 3552-3555.

Vasil'ev, V.P., Glavina, S.R., and Shokhova, V.I. (1979) Potentiometric determination of normal Gibbs' free energy of formation of tin(IV) ion in an aqueous solution. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya, 22, 1082-1085 [in Russian].

Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., and Nuttall, R.L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in SI units. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 11(2), 1-392.

Walker, C.S., Anraku, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A. (2019) Formation of metal ion complexes in cementitious porewater and leachates. 15th International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Czech Republic.

Walther, J.V., and Helgeson, H.C. (1977) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. American Journal of Science, 277(Dec), 1315-1351.

Walther, J.V., and Orville, P.M. (1983) The extraction-quench technique for determination of the thermodynamic properties of solute complexes: application to quartz solubility in fluid mixtures. American Mineralogist, 68(7-8), 731-741.

Weill, D.F., and Fyfe, W.S. (1964) The solubility of quartz in H2O in the range 1000-4000 bars and 400-500oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 28(8), 1243-1255.

Whittemore, D.O., and Langmuir, D. (1972) Standard electrode potential of $Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$ from 5-35°C. Journal of Chemical and Engineering Data, 17(3), 288-290.

Wilson, G.A., and Eugster, H.P. (1990) Cassiterite solubility and tin speciation in supercritical chloride solutions. In R.J. Spencer, and I.-M. Chou, Eds. Fluid Mineral Interactions, p. 179-195. The Geochemical Society, Washington, DC, USA.

Wood, B.J. (1981) Crystal field electronic effects on the thermodynamic properties of Fe^{2+} minerals. In R.C. Newton, A. Navrotsky, and B.J. Wood, Eds. Thermodynamics of Minerals and Melts, 1, p. 63-84. Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Xie, Z., and Walther, J.V. (1993) Quartz solubilities in NaCl solutions with and without wollastonite at elevated temperatures and pressures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 1947-1955.

Yates, L.M. (1955) The thermodynamics of some complex fluorides. Department of Chemistry, p. 132. Washington State College, DC, U.S.A.

Yishin, Z., Ruiyang, A., and Chen, Y. (1986) Determination of the solubility of Fe_2O_3 in dilute aqueous solutions at 300°C and 10 MPa. Scientia Sinica Series B, 29, 1221-1232.

Zhou, X., Zhou, M., Wu, X., Wan, S., Gen, J., and Hou, H. (2017) Studies of phase relations and AFm solid solution formations in the system $CaO-Al_2O_3-CaCl_2-CaCrO_4-H_2O$. Applied Geochemistry, 80, 49-57.

Ziemniak, S.E., Jones, M.E., and Combs, K.E.S. (1995) Magnetite solubility and phase stability in alkaline media at elevated temperatures. Journal of Solution Chemistry, 24(9), 837-877.

Zotov, A.V., and Kotova, Z.Y. (1979) Spectrophotometric determination of the first hydrolysis constant of Fe^{3+} at 25-80°C. Geokhimiya, 5, 285-290.

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ー物質輸送解析のパラメータ設定

本文 4.2.3「先進的セメント－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. 鉱物設定

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 1 のように設定した。

表 1　Kunigel V1 の初期鉱物組成（1/2）

	A. 第 2 次取りまとめの重量比[Wt%]	C. モンモリロナイト量更新値 i)及び不純物量 ii)を踏まえた重量比 iii)[Wt%]	D. 圧縮後の体積当たり重量 (=C/100×1.37) [g cm^{-3}]	E. mol 質量 iv) [g mol^{-1}]	F. mol 体積 iv) [cm^3 mol^{-1}]
Montmoril-lonite	48	60 i)	8.220×10^{-1}	367.0170	135.843
Calcite	2.4	1.828	2.505×10^{-2}	100.0872	36.934
Chalcedony	38	28.95	3.966×10^{-1}	60.0843	22.688
Quartz	0.6	0.4571	6.262×10^{-3}	60.0843	22.688
Albite	2.35	1.790	2.453×10^{-2}	262.2230	100.250
Anorthite	2.35	1.790	2.453×10^{-2}	278.2072	100.790
Dolomite	2.4	1.828	2.505×10^{-2}	184.4014	64.365
Analcime	3.3	2.514	3.444×10^{-2}	220.1539	97.100
Pyrite ix)	*0.6*	*0.4571*	*6.262×10^{-3}*	*119.9790*	*23.940*
NaCl	-	0.0011 ii)	1.507×10^{-5}	58.4428	27.015
KCl	-	0.0044 ii)	6.028×10^{-5}	74.5510	37.524
$CaSO_4$	-	0.38 ii)	5.206×10^{-3}	136.1356	45.933
Porosity	-	-	-	-	-
Total	100	100	1.37	-	-

表 1　Kunigel V1 の初期鉱物組成（2/2）

	G. 各鉱物 Vol% (=D/E×F×100) [Vol%]	H. 単位体積当たり鉱物量(=D/E×10⁶) [mol m⁻³]	I. 間隙水と平衡後の単位体積当たり鉱物量 [vi] [mol m⁻³]	J. 平衡後の Vol% (=G×I/H×100)[vii] [Vol%]
Montmorillonite	30.42	2240	2240	30.42
Calcite	0.9243	250.3	246.5	0.9104
Chalcedony	14.98	6601	6601	14.98
Quartz	0.2365	104.2	104.2	0.2365
Albite	0.9377	93.53	93.53	0.9377
Anorthite	0.8886	88.16	88.16	0.8886
Dolomite	0.8743	135.8	135.8	0.8743
Analcime	1.519	156.4	156.4	1.519
Pyrite [viii]	0.1250	52.19	52.19	0.1250
NaCl	6.966×10^{-4}	0.2579	0	0
KCl	3.034×10^{-3}	0.8086	0	0
$CaSO_4$	0.1757	38.24	0	0
Porosity	48.91[v]	-	-	49.11[v]
Total	100.00	-	-	100.00

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、$CaSO_4$ 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。

PHREEQC による計算の際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 2 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。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 $m^2\ g^{-1}$、表面サイト密度 6.478×10^{-5} mol g^{-1}、解離定数 $K(-) = 10^{-7.92}$、解離定数 $K(+) = 10^{5.67}$ を与えた（小田・柴田, 1999）。

表 2　モンモリロナイトのイオン交換選択係数

	イオン交換反応選択係数 log K
2ZNa-Z_2Ca	0.69
ZNa-ZK	0.42
2ZNa-Z_2Mg	0.67

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 3）。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 4 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。

表 3　未水和 HFSC の鉱物組成

	mol kg^{-1}
Anhydrite	0.08263
C2S_beta	0.5198
C3A	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 4　OPC クリンカーの化学組成

	wt.%
SiO_2	21.22
Al_2O_3	5.34
Fe_2O_3	3.01
CaO	64.74
MgO	1.53
SO_3	2.14
Na_2O	0.25
K_2O	0.51
CO_2	0.36
Others	0.90
Total	100.00

表 4 の値から算出された未水和 OPC の鉱物組成を表 5 に示す。

表 5　未水和 OPC の鉱物組成

	mol kg^{-1}
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

*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、令和 3 年度と同様に、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（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 2022)。ケース 7（平成 31 年度モデル）では HFSC の初期組成を平成 29 年度版セメント水和反応モデルで計算した。求められた HFSC の初期水和物組成を表 6 と表 7 に、OPC の初期水和物組成を表 8 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 15 で後述するよう

に Ca/Si=1.65 の場合は CSH165 等と記載する。

表 6　ケース 1 から 3（令和 4 年度モデル）における HFSC の初期水和物組成

	A.水和後モル数 [mol]	B.モル体積 i) [cc mol^{-1}]	C.体積 (A×B)[cc]	D.体積当たりモル数 iii) (A/ΣC×10^6) [mol m^{-3}]	E.体積分率 (C/ΣC×100) [%]
間隙			305.1 ii)		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 iv)	0.9949	5.298	5.271	1199	0.6355
SiO2(am) iv)	0.5128	29.000	14.87	618.2	1.793
Quartz iv)	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 iv)	0.1697	134.550	22.83	204.6	2.753
Fe(OH)3(mic) iv)	0.1476	26.987	3.983	178.0	0.4802
Hematite iv)	0.02205	30.274	0.6675	26.58	0.08048
Corundum iv)	0.01354	25.575	0.3463	16.32	0.04175

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。

表 7　ケース 7（平成 31 年度モデル）における HFSC の初期水和物組成

	A. 水和後モル数 [mol]	B.モル体積 i) [cc mol^{-1}]	C.体積 (A×B)[cc]	D.体積当たりモル数 iii) (A/ΣC×10^{6}) [mol m^{-3}]	E.体積分率 (C/ΣC×100) [%]
間隙			348.7 ii)		41.74
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 iv)	0.9949	5.298	5.271	1189	0.6298
SiO2(am) iv)	0.5128	29.000	14.87	612.7	1.777
Quartz iv)	0.4962	22.688	11.26	592.9	1.345
FA_glass_H24	0.2546	478.500	121.8	304.2	14.55
Mullite iv)	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 iv)	0.02205	30.274	0.6675	26.35	0.07976
Corundum iv)	0.01354	25.575	0.3463	16.18	0.04138

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。

表 8　ケース 4 から 6 における OPC の初期水和物組成

	A.水和後モル数[mol]	B.モル体積[v] [cc mol^{-1}]	C.体積 (A×B)[cc]	D.体積当たりモル数[vii] (A/ΣC×10^6) [mol m^{-3}]	E 体積分率 (C / ΣC×100) [%]
間隙			190.3[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

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. 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 9 のように設定した。

表 9　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（ケース 7 のみ、Clinoptilolite(Na, K, Ca, alk, dia), Heulandite(dia), Laumontite(Ca, dia), Phillipsite(Na, K, alk, dia)を追加）

3. 液相組成設定

緩衝材とセメントの初期間隙水の化学組成は、前述の鉱物設定において PHREEQC による固相組成の計算をした際に、同時に出力される液相組成を用いた。それらの組成及び接触液の化学組成を表 10 に示す。

表 10　初期液相として入力した値

	Kunigel 間隙水 i)	HFSC 間隙水		HFSC 平衡水 iii)	OPC 間隙水	模擬 OPC 平衡水 iv)
		ケース 1–3	ケース 7			
pH	7.312	11.881	11.499	11.38	13.585	13.597
元素濃度[mol kg^{-1}]						
Al	3×10^{-8} ii)	2.204×10^{-6}	1.466×10^{-3}	1.0×10^{-5}	1.469×10^{-4}	1×10^{-20} ii)
C	7.867×10^{-3}	1.641×10^{-5}	3.113×10^{-7}	8.1×10^{-4}	3.866×10^{-5}	1×10^{-20} ii)
Ca	4.294×10^{-3}	2.627×10^{-3}	4.586×10^{-3}	4.47×10^{-3}	1.039×10^{-3}	1×10^{-20} ii)
Cl	2.184×10^{-3}	1×10^{-20} ii)	1×10^{-20} ii)	0.13×10^{-3}	2.631×10^{-15}	1×10^{-20} ii)
Fe	1×10^{-20} ii)	8.287×10^{-8}	3.654×10^{-8}	8.287×10^{-8}	5.806×10^{-8}	1×10^{-20} ii)
K	5.056×10^{-4}	1.219×10^{-2}	6.191×10^{-2}	5.28×10^{-3}	2.046×10^{-1}	0.2025
Mg	1.437×10^{-4}	2.436×10^{-6}	1.092×10^{-4}	2.436×10^{-4}	1.512×10^{-8}	1×10^{-20} ii)
Na	1.652×10^{-1}	1.909×10^{-2}	6.276×10^{-2}	1.09×10^{-2}	1.901×10^{-1}	0.2025
S	7.831×10^{-2}	1.487×10^{-2}	2.331×10^{-4}	1.015×10^{-2}	1.196×10^{-3}	1×10^{-20} ii)
Si	2.504×10^{-4}	2.400×10^{-4}	4.451×10^{-4}	9.06×10^{-4}	1.250×10^{-4}	1×10^{-20} ii)

i) クニゲル側保水槽及び定濃度境界は純水とした。

ii) 実際は 0 であるが計算を補助するために与えた値。

iii) HFSC 側保水槽及び定濃度境界の値。接触試験で使用された HFSC 平衡液（HFSC 硬化体を粉砕し、超純水に浸漬して作製）の実測値。ただし、Fe、Mg については検出限界以下であったため、H30 モデルの HFSC 間隙水と同じ値とした。

iv) OPC 側保水槽及び定濃度境界の値。20℃における 0.2M NaOH+0.2M KOH 水の組成を PHREEQC で計算したもの。

4. 解析設定

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 1. 鉱物設定で緩衝材と間隙水の平衡計算をした時と同様とした。

4.2 物質輸送特性

実効拡散係数 De [m^2 s^{-1}]は、式（1）で計算した。

$$De = Dw \times \varepsilon^a \qquad (1)$$

ここで、Dw は自由水中の拡散係数[m^2 s^{-1}]、ε は間隙率[無次元]、a は媒体の種類に応じた係数である。令和 3 年度と同様に、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^{-9} m^2 s^{-1}、50℃では 3.3×10^{-9} m^2 s^{-1}、80℃では 5.6×10^{-9} m^2 s^{-1} 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）。

$$a = 2.22 \times fs^{0.13} + 1 \qquad (2)$$

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。

4.3 定濃度境界

令和 3 年度までの解析は閉鎖系を想定していたが、実際の試験では定期的に接触液の採取が行われ、その際に新しい接触液(ベントナイト側ではイオン交換水、HFSC 側では HFSC 平衡液、OPC 側では模擬 OPC 平衡水)が補充されている。今回の解析では対象期間が長くなったことを踏まえ、この接触液の交換を考慮した。１次元体系では、長さ L [m]で分子の拡散係数が D [m^2 s^{-1}]の場合、体系内の分子の外部との交換率は $2D/L^2$ [s^{-1}]と計算することができる。今回模擬対象とした HFSC-3cm-2 と OPC-3cm-3 の試験はそれぞれ、接触液の交換率が 3.75×10^{-8} s^{-1}、3.21×10^{-8} s^{-1} であったため、これらの交換率を実現するため、保水槽領域(0.08 m)の実効拡散係数をそれぞれ 1.20×10^{-10} m^2 s^{-1}、1.03×10^{-10} m^2 s^{-1} として、領域端は初期接触液と同組成の定濃度境界とした。

4.4 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。

4.4.1 一般鉱物の反応速度

一般的な鉱物の反応速度式は（3）式で表した（日本原子力研究開発機構, 2015）。

$$r = A \cdot \left[k_{\mathrm{n}} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\mathrm{n}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} + k_{\mathrm{b}} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\mathrm{b}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \cdot {a_{\mathrm{H+}}}^{n} \right] \cdot \left[1 - \exp\left\{ m \cdot \left(\frac{\Delta G_{\mathrm{r}}}{RT} \right)^{p} \right\} \right] \qquad (3)$$

ここで、r は反応速度[mol m^{-3} s^{-1}]、k_{n} および k_{b} は中性領域およびアルカリ性領域での単位比表面積当たりの反応速度定数[mol m^{-2} s^{-1}]、A は単位体積当たりの反応表面積[m^2 m^{-3}]、e_{n} および e_{b} は中性領域およびアルカリ性領域でのみかけの活性化エネルギー[J mol^{-1}]、R は気体定数[J mol^{-1} K^{-1}]、T および T_0 は絶対温度および 25℃における絶対温度[K]、$a_{\mathrm{H+}}$ は H^+イオン活量[無単位]、ΔG_{r} は反応のギブス自由エネルギー[J mol^{-1}]、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ΔG_{r} は（4）式で表される。

$$\Delta G_{\mathrm{r}} = RT \cdot \ln\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) \qquad (4)$$

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]、K_{sp} 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（5）式で表される（小田ら, 2013）。

$$m = 10\text{^}\{4.75\times\log(T)-0.27\times\mathrm{pH}-13.39\} \qquad (5)$$

なお、m=p=1 の場合、（3）式は飽和指数 SI を用いて、（6）式とも表される

$$r = A \cdot \left[k_{\mathrm{n}} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\mathrm{n}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} + k_{\mathrm{b}} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{\mathrm{b}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \cdot {a_{\mathrm{H+}}}^{n} \right] \cdot [1 - 10^{SI}] \qquad (6)$$

表 11 に、各鉱物の、（3）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。

表 11　一般的鉱物の反応速度式中の定数

	Log k_n[i)]	Log k_b[i)]	e_n [kJ mol^{-1}]	e_b [kJ mol^{-1}]	n	m	p	Ref
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)

i)k の単位は[mol m^{-2} s^{-1}]; 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)e_b の値は Quartz の値（Knaus and Wolery, 1988）を暫定的に使用; viii)Palandri and Kharaka, 2004

4.4.2 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（7）式を用いる。

$$r = A \cdot \left[k_b \cdot {a_{H+}}^n \cdot \exp\left(\frac{-e_b}{RT}\right)\right] \cdot \left[1 - \exp\left\{m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^p\right\}\right] \quad (7)$$

表 12 にモンモリロナイトの反応速度式中の定数を示す。

表 12　モンモリロナイトの反応速度式中の定数

	Log ($k_b \times {a_{H+}}^n$)	e_b [kJ mol^{-1}]	m	p	Ref.
Montmorillonite	0.212×pH−6.40	38.7	(5) 式	3	i)

i)小田ら, 2013。k の単位は[mol m^{-2} s^{-1}]

4.4.3 炭酸を含む鉱物の反応速度式

炭酸を含む鉱物は CO_2 分圧 P_{CO_2} を用いて（8）式で表される（Palandri and Kharaka, 2004; 酸性項は省略）。

$$r = A \cdot \left[k_n \cdot \exp\left\{\frac{-e_n}{T}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} + k_b \cdot \exp\left\{\frac{-e_b}{T}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \cdot {P_{CO_2}}^n\right] \cdot \left[1 - \exp\left\{m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^p\right\}\right] \quad (8)$$

表 13 に各鉱物に対応するこれらの定数・パラメータの値を示す。

表 13　炭酸を含む鉱物の反応速度式中の定数

	Log k_n	Log k_b	e_n [kJ mol^{-1}]	e_b [kJ mol^{-1}]	n	m	p	Ref.
Calcite	−5.81	−3.48	23.5	35.4	1	1	1	i),ii)
Dolomite	−7.53	−5.11	52.2	34.8	0.5	1	1	i),ii)

i)日本原子力研究開発機構, 2014; ii) Palandri and Kharaka, 2004。
k の単位は[mol m^{-2} s^{-1}]

4.4.4 石英の反応速度式

石英の反応速度は $Al(OH)_4^-$の反応抑制を考慮して（9）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）。

$$r = A \cdot (1 - S) \cdot k_b \cdot \exp\left\{\frac{-e_b}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \cdot {a_{H+}}^n \cdot \left[1 - \exp\left\{m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^p\right\}\right] \quad (9)$$

ここで、S は $Al(OH)_4^-$の物質量[$Al(OH)_4^-$][mol kg^{-1}]を用いて（10）式で表される。

$$S = \frac{(-3000 \cdot p\mathrm{H} + 39700) \cdot [Al(OH)_4{}^-]}{1 + (-3000 \cdot pH + 39700) \cdot [Al(OH)_4{}^-]} \cdot (-0.196 \cdot pH + 2.94) \quad (10)$$

ここで、(−3000·pH+39700)は $Al(OH)_4^-$濃度当たりの石英表面の被覆割合[kg mol^{-1}]、(−0.196·pH+2.94)は被覆割合の最大値[無単位]である。$Al(OH)_4^-$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 14 のようにまとめられる。

表 14　石英の反応速度式中の定数

	Log k_b	e_b [kJ mol^{-1}]	n	m	p	Ref.
Quartz	−14.14	8.66× pH+16.17 （上限 100）	−0.3	1	1	i)

i)日本原子力研究開発機構, 2014。k の単位は[mol m^{-2} s^{-1}]

4.4.5 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、（6）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。

$$r = A \cdot k \cdot (1 - 10^{SI}) \quad (11)$$

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）。異なる Ca/Si 比における Log k は、Trapote-Barreira et al.（2014）が経験的に示した多項回帰式から計算した（表 15）。表 16 には、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。

表 15　C-S-H ゲルの反応速度定数

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 16　（11）式を用いる場合の反応速度定数

	Log k i)	根拠 i)
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^{-2} s^{-1}。根拠は日本原子力研究開発機構（2018）と同様。

4.4.6 反応速度増大ケースにおける反応速度定数の設定

C-S-H ゲルにおける Ca/Si 比と Log k の関係を示した多項回帰式については、Trapote-Barreira et al.（2014）に記載された実データから、回帰式の標準誤差を 0.56 と計算できる。その 2 倍の 1.1 を C-S-H ゲルの Log k の不確実性の範囲と考え、Case3, 6 においては各 Ca/Si 比の C-S-H ゲルの Log k を 1.1 大きくした。C-S-H ゲルの反応速度は 25℃から 45℃ではほとんど変化しないという報告があるため(Marty 2012)、高温での反応速度は変更しなかった。

エトリンガイトとモノサルフェートの反応速度定数は、Ghorab and Kishar (1985)によるエトリンガイトの高温における溶解試験結果に基づいて設定した。Ghorab and Kishar (1985)はエトリンガイトの溶解試験を 30℃、60℃、100℃で行っており、60℃では試験終了後までエトリンガ

イトが残存し、100℃では開始後 1 日でモノサルフェートに変化したうえで溶解が進行することを観察している。このため、60℃での試験結果からエトリンガイトの溶解速度定数を、100℃での試験結果からモノサルフェートの溶解速度定数を推定した(図 1)。推定された定数はエトリンガイトで $10^{-9.8}$ mol m^{-2} s^{-1}、モノサルフェートで $10^{-9.0}$ mol m^{-2} s^{-1} であった。これらの値を Case 3 と Case 6 で用いた（両ケースは温度が異なるが、感度解析であるためどちらでも同じ値を用いた)。

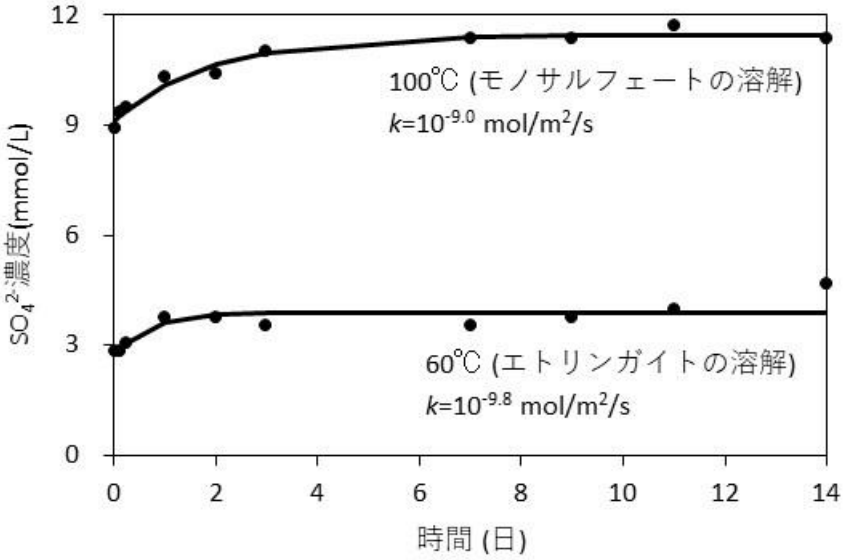


図 1　エトリンガイト溶解試験における SO_4^{2-}濃度の変化(Ghorab et al. 1985)
エトリンガイト 0.5g を水 100ml に浸漬させた試験の結果。点は実測値、実線は可逆反応を想定したモデル値を示す。60℃の場合は $d[SO_4^{2-}]/dt = k^*A^*[Et]^*3 - k_{-1}^*[SO_4^{2-}]$、100℃の場合は $d[SO_4^{2-}]/dt = k^*A^*[Ms] - k_{-1}^*[SO_4^{2-}]$という微分速度式を想定し、それらの積分式への最小二乗近似によって k 及び k_{-1} を推定した。ここで、$[SO_4^{2-}]$、SO_4^{2-}濃度[mol l^{-1}]；A、鉱物の比表面積(9.8 m^2 g^{-1} × モル重量)；[Et]、系内のエトリンガイト量 [mol l^{-1}]；[Ms]、系内のモノサルフェート量 [mol l^{-1}]；k、溶解速度 [mol m^{-2} s^{-1}]；k_{-1}、沈殿速度[s^{-1}]である。

4.4.7 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（12）に従って入力するものとする。

$$A = A_0 \left(\frac{n}{n_0}\right)^{2/3} \qquad (12)$$

ここでA_0は初期の比表面積（表 17)、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（12）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（13）を与えた（Oda et al., 2014)。

$$A = A_0 \left(\frac{M}{M_0}\right)^{-0.59} \qquad (13)$$

ここで、M は現在のモンモリロナイト濃度、M_0 は初期のモンモリロナイト濃度である。

表 17　鉱物の初期比表面積

鉱物名	比表面積 i) [$m^2\ g^{-1}$]	鉱物名	比表面積 [$m^2\ g^{-1}$]
Albite	10	C(0.95)A(0.10)SH	300ii)
Analcime	10	C(0.90)A(0.10)SH	300ii)
Anorthite	10	Dolomite	10
Brucite	10	Ettringite_Al	9.8
Calcite	10	Friedel_Salt_Al	9.8
Chalcedony	0.23	Gypsum	10
CSH085	327	Hemicarbonate_Al	9.8
CSH090	318	Hydrotalcite_M6Ac	11.94
CSH095	309	Katoite（全型）	10
CSH100	300	Monocarbonate_Al	9.8
CSH105	290	Monosulfate_Al	9.8
CSH115	272	Montmorillonite（全型）	2.45
CSH125	254	Portlandite	10.44
CSH135	235	Quartz	0.1
CSH145	217	Stratlingite_Al	10
CSH155	199		
CSH165	180		

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 $Al(OH)_4^-$ 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.

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 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, 2022.

Ghorab, H. Y., and Kishar, E. A., Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates. Part 1: Effect of temperature on the stability of ettringite in pure water. Cement and Concrete Research, 15, 93-99, 1985.

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 ^1H 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., Na-montmorillonite dissolution rate determined by varying the Gibbs free energy of reaction in a dispersed system and its application to a coagulated system in 0.3 M NaOH solution at 70 °C. Applied Clay Science, 93, 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ーベントナイト接触試験を対象とした化学反応ー物質輸送解析の結果

1. はじめに

本文 4.2.3「先進的セメント－緩衝材相互作用評価モデルの高度化」の(2)「化学反応－物質輸送連成モデルによる解析」に示したセメントーベントナイト接触試験解析について、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 1 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 1　鉱物組成図における凡例

2. 初期状態

解析初期における鉱物組成の分布を図 2 に示す。

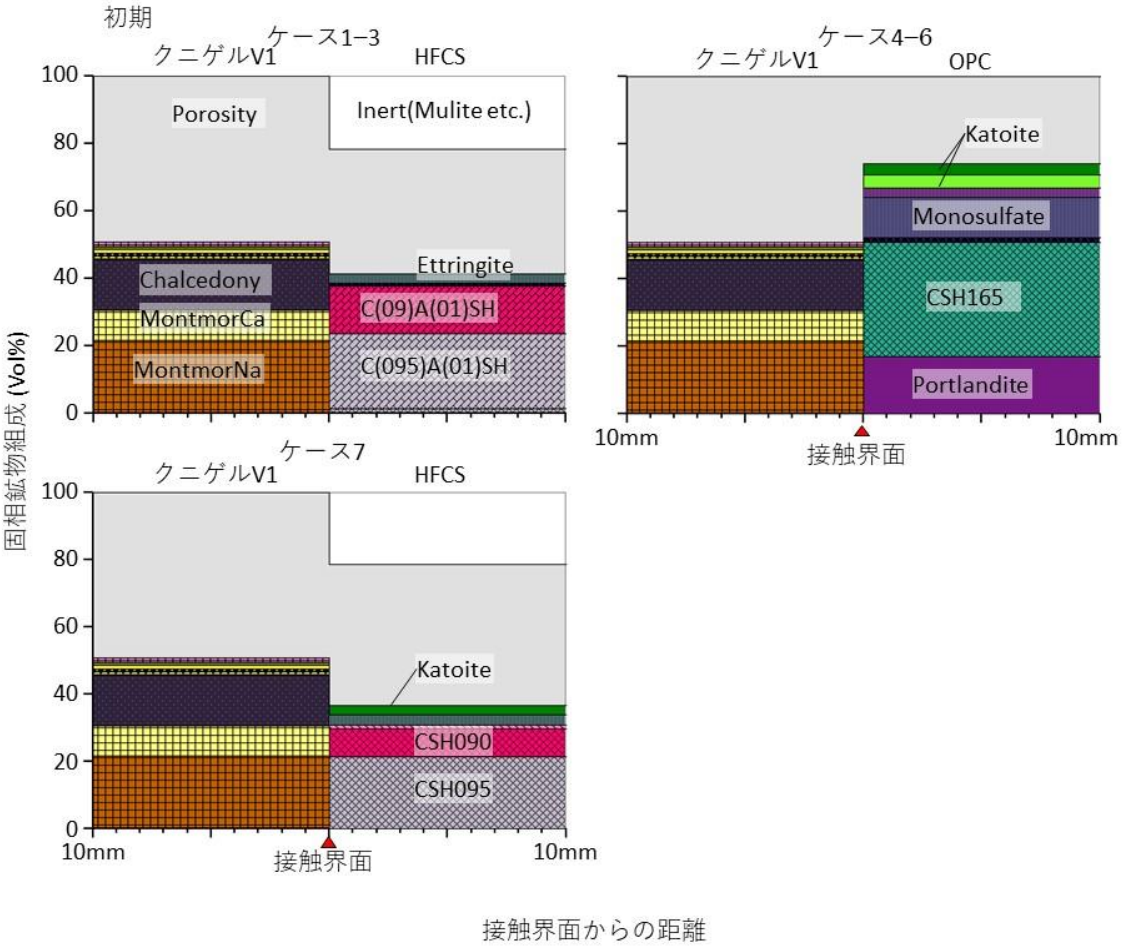


図 2　解析初期における鉱物組成分布

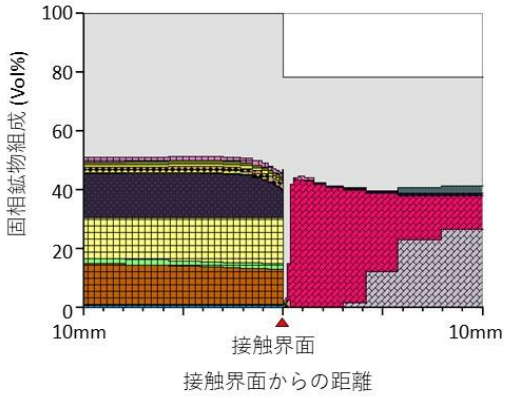
3. 各ケース結果

ケース 1 から 3、7 における昇温 3 年後の鉱物組成と固相元素組成、ケース 4 から 6 における昇温 1 年後の鉱物組成と固相元素組成を表 1 から表 3 に示す。

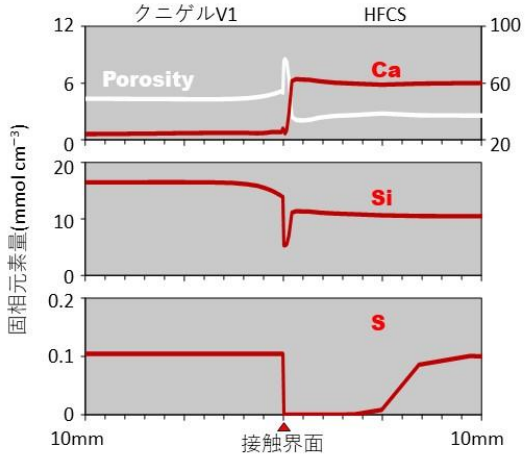
表 1 ケース 1 の解析結果

ケース 1（HFSC 条件、基準ケース）

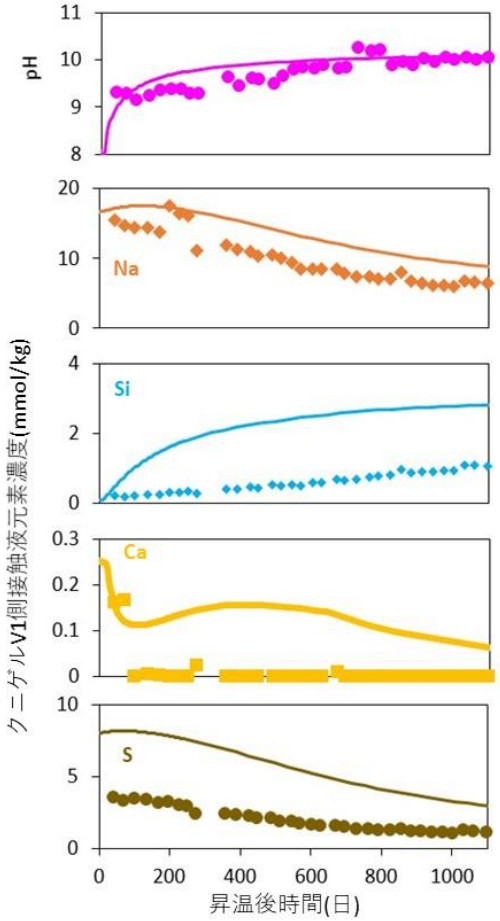
鉱物組成分布（昇温 3 年後）



固相 Ca、Si、S 量、間隙率分布（昇温 3 年後）



クニゲル V1 側接触液化学組成経時変化



主な結果

・クニゲル V1 側固相

カルセドニーが界面付近でわずかに減少し、それに伴いSi量も減少。モンモリロナイトの量は減少していないが、初期と比較するとCa型主体に変化。

・HFSC 側固相

初期と比較すると、C-A-S-HゲルのCa/(Si+Al)比が低下し、界面から5mmまではエトリンガイト消失。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。

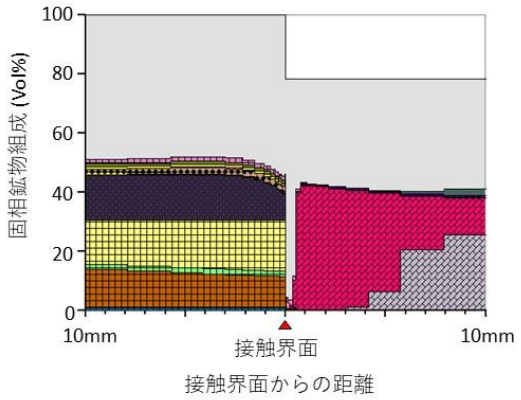
・クニゲルV1側接触液化学組成

pHとNaの経時変化の概ね一致。Si、Ca、S濃度については過大評価。

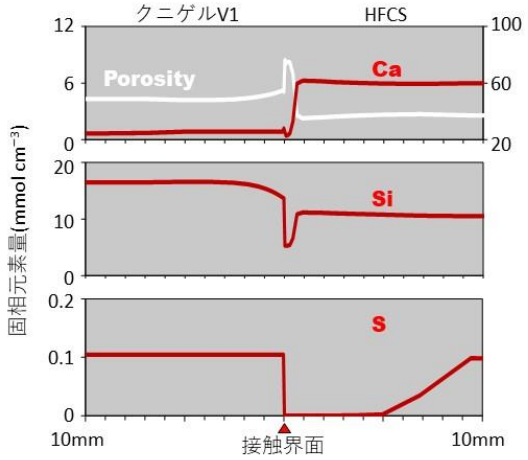
表 2 ケース 2 の解析結果

ケース 2（HFSC 条件、C-S-H、AFt、AFm の Log Ksp 大）

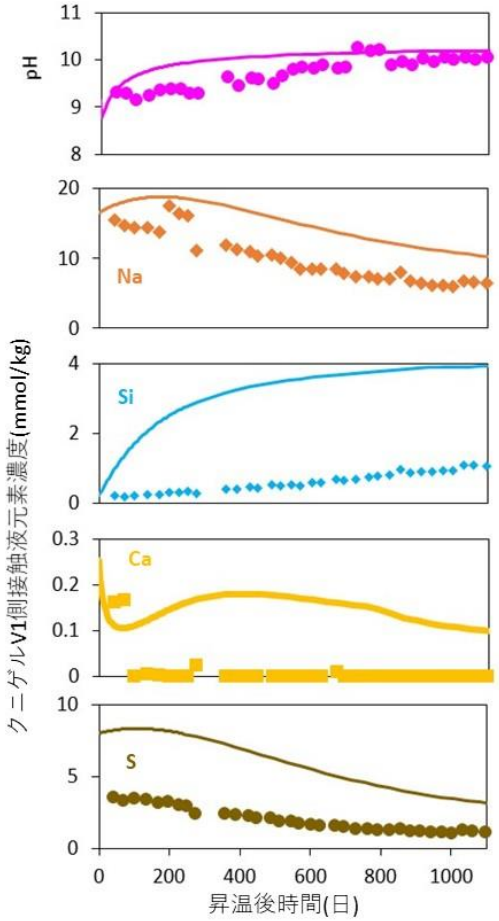
鉱物組成分布（昇温 3 年後）



固相 Ca、Si、S 量、間隙率分布（昇温 3 年後）



クニゲル V1 側接触液化学組成経時変化



主な結果

・クニゲル V1 側固相
　ケース 1 とほとんど変わらない。
・HFSC 側固相
　ケース 1 より間隙増加領域が広がっている。
・クニゲル V1 側接触液化学組成
　ケース 1 とほとんど変わらない。

表 3 ケース 3 の解析結果

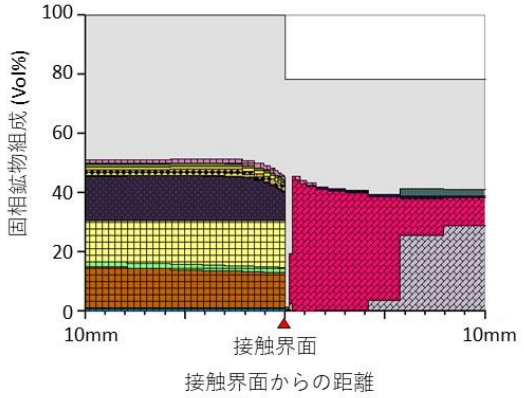
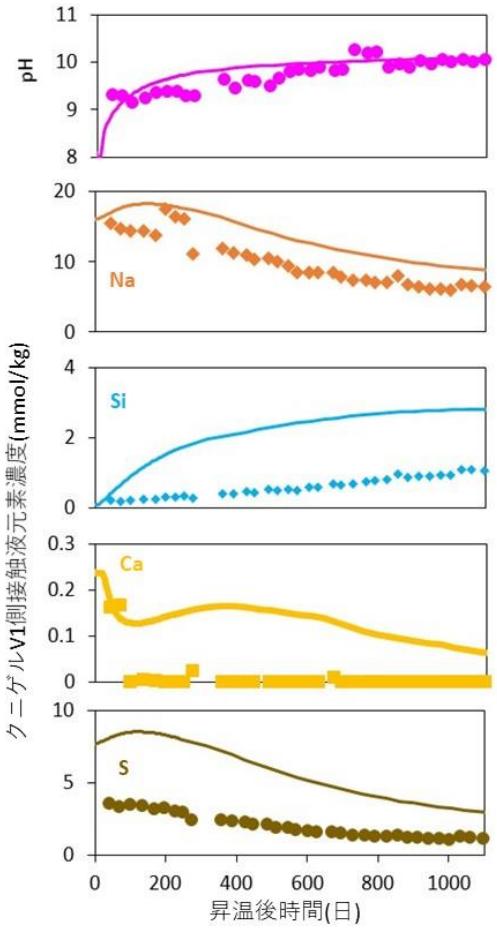
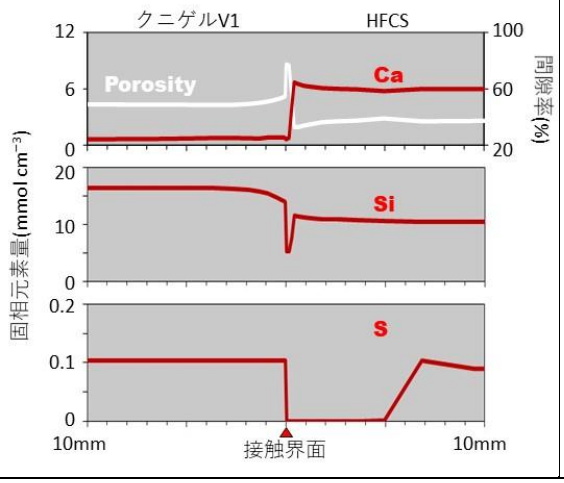
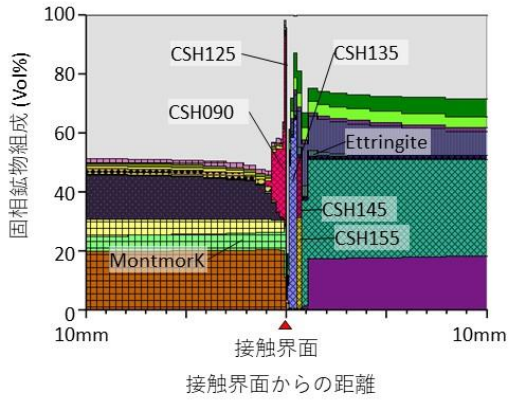
<table>
<tr><td colspan="2">ケース 3（HFSC 条件、C-S-H、AFt、AFm の化学反応速度定数大）</td></tr>
<tr><td>鉱物組成分布（昇温 3 年後）</td><td>クニゲル V1 側接触液化学組成経時変化</td></tr>
<tr><td> 
</td><td rowspan="2"> 
</td></tr>
<tr><td>固相 Ca、Si、S 量、間隙率分布（昇温 3 年後）</td></tr>
<tr><td> 
</td></tr>
<tr><td colspan="2">主な結果</td></tr>
<tr><td colspan="2">固相、液相ともにケース 1 とほとんど変わらない。</td></tr>
</table>

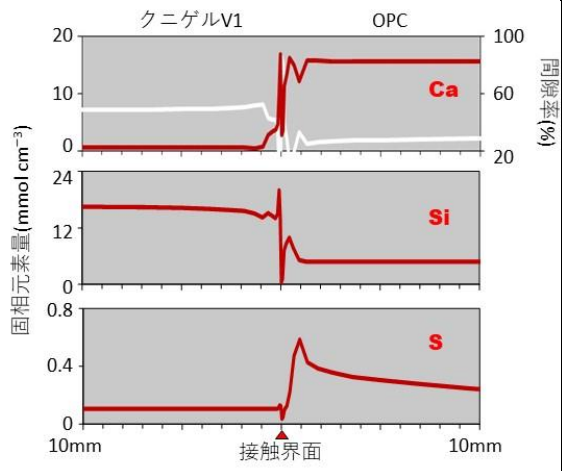
表 4 ケース 4 の解析結果

ケース 4（OPC 条件、基準ケース）

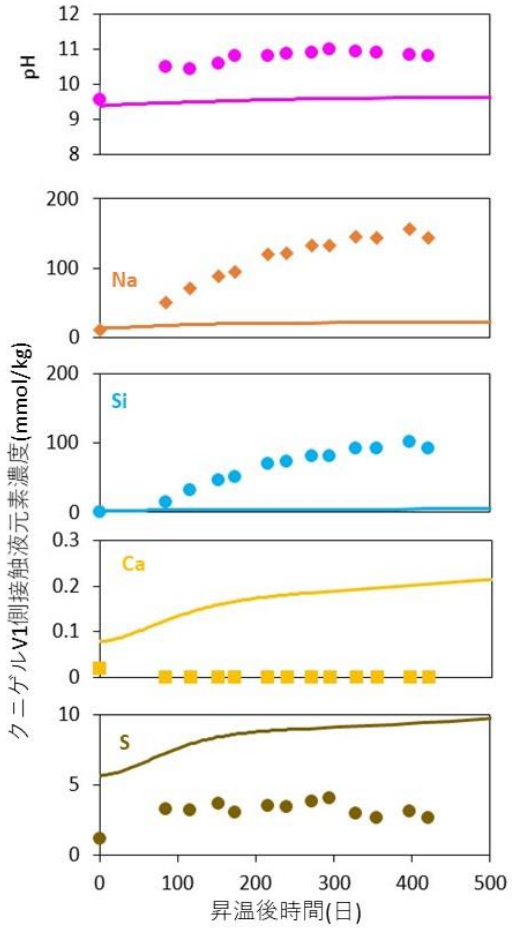
鉱物組成分布（昇温 1 年後）



固相 Ca、Si、S 量、間隙率分布（昇温 1 年後）



クニゲル V1 側接触液化学組成経時変化



主な結果

・クニゲル V1 側固相

Ca 型モンモリロナイトの一部が K 型化。界面付近でカルセドニーほぼ消失。界面から 1 mm の範囲で Ca/Si＝0.9、1.25 の C-S-H ゲルが沈殿し、100μm 付近では間隙率が 10%以下まで減少。

・OPC 側固相

界面から 1mm の範囲でポルトランダイトがほぼ消失し、同じ領域に Ca/Si = 1.35、1.45、1.55 の C-S-H ゲルが沈殿。界面付近で S 増加。

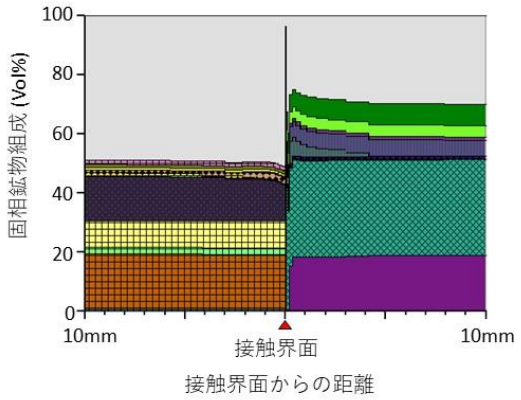
・クニゲル V1 側接触液化学組成

pH、Na、Si については過小評価、Ca、S については過大評価。

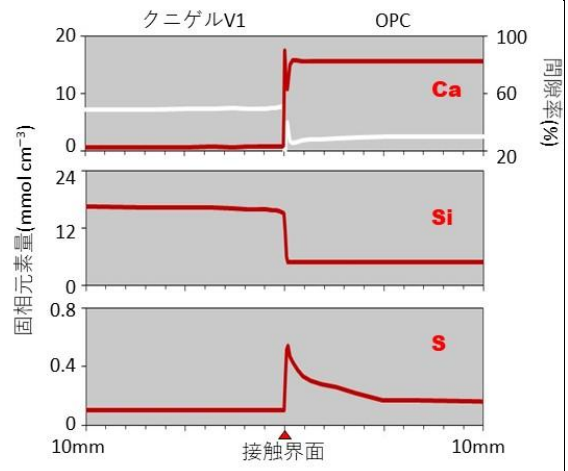
表 5 ケース 5 の解析結果

ケース 5（OPC 条件、C-S-H、AFt、AFm の Log Ksp 大）

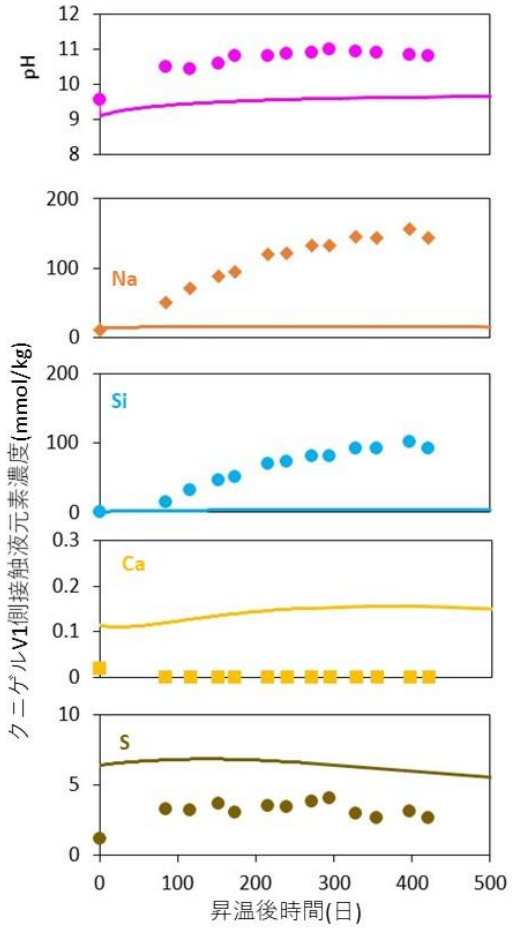
鉱物組成分布（昇温 1 年後）



固相 Ca、Si、S 量、間隙率分布（昇温 1 年後）



クニゲル V1 側接触液化学組成経時変化



主な結果

・クニゲル V1 側固相

ケース 4 と比較すると、カルセドニーの減少量が少ない、C-S-H ゲルの沈殿がない、K 型モンモリロナイトが少ない、という違いがある。

・OPC 側固相

ケース 4 と比較すると、ポルトランダイトの減少量が少ない、モノサルフェートの量が少ない、という違いがある。

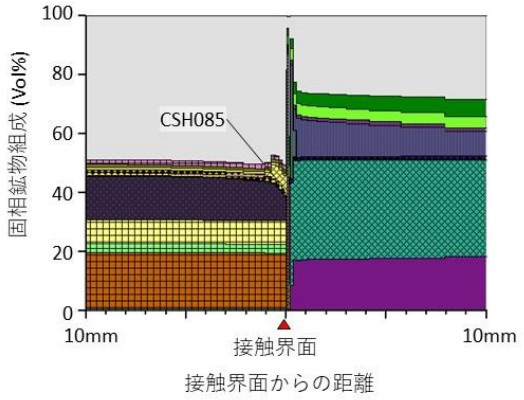
・クニゲル V1 側接触液化学組成

ケース 4 より S 濃度の再現性が改善したが、その他はあまり変わらない。

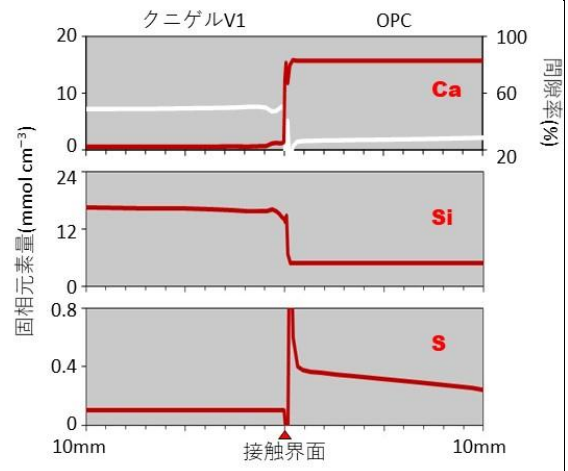
表 6 ケース 6 の解析結果

ケース 6（HFSC 条件、C-S-H、AFt、AFm の化学反応速度定数大）

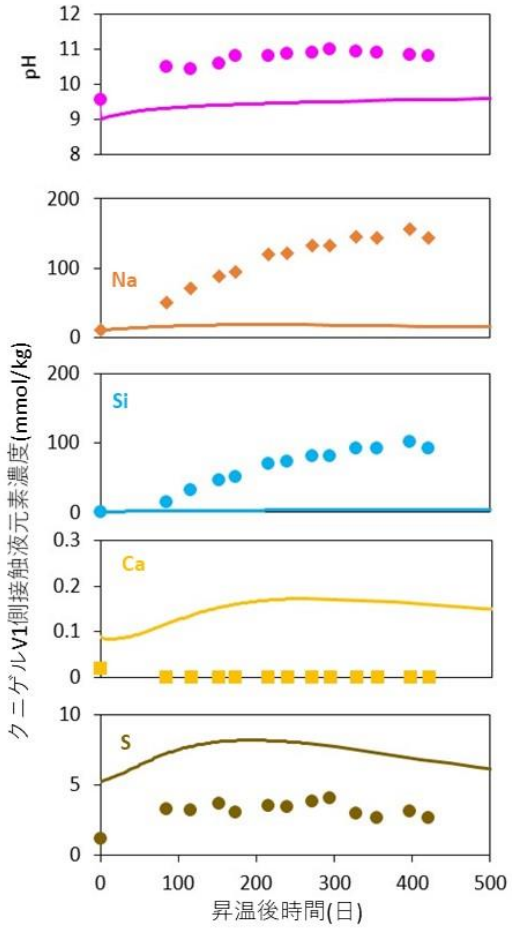
鉱物組成分布（昇温 3 年後）



固相 Ca、Si、S 量、間隙率分布（昇温 3 年後）



クニゲル V1 側接触液化学組成経時変化



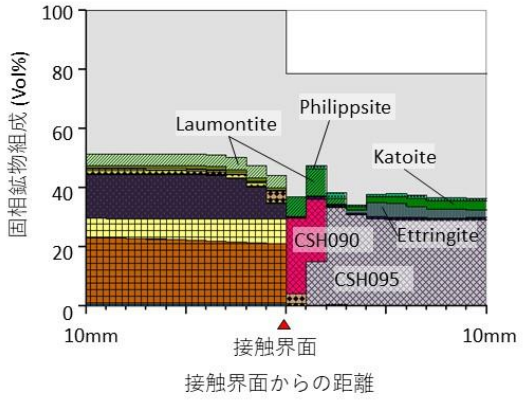
主な結果

・クニゲル V1 側固相
界面付近でのカルセドニーの減少、C-S-H ゲルの沈殿はケース 4 と共通。
・OPC 側固相
ポルトランダイトの減少幅がケース 4 よりも小さい。
・クニゲル V1 側接触液化学組成
pH、Na、Si については過小評価、Ca、S については過大評価であることはケース 4 と共通。

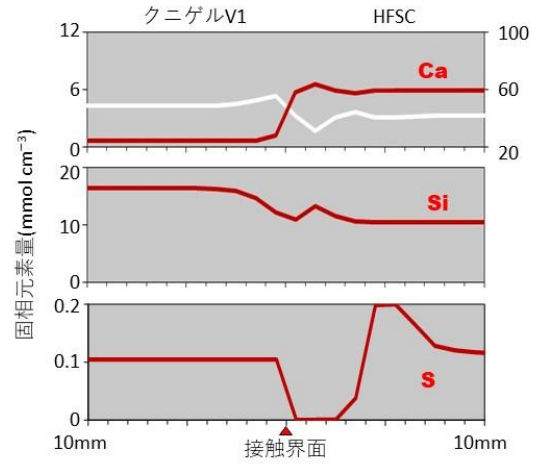
表 7 ケース 7 の解析結果

ケース 7（HFSC 条件、H31 年度モデル）

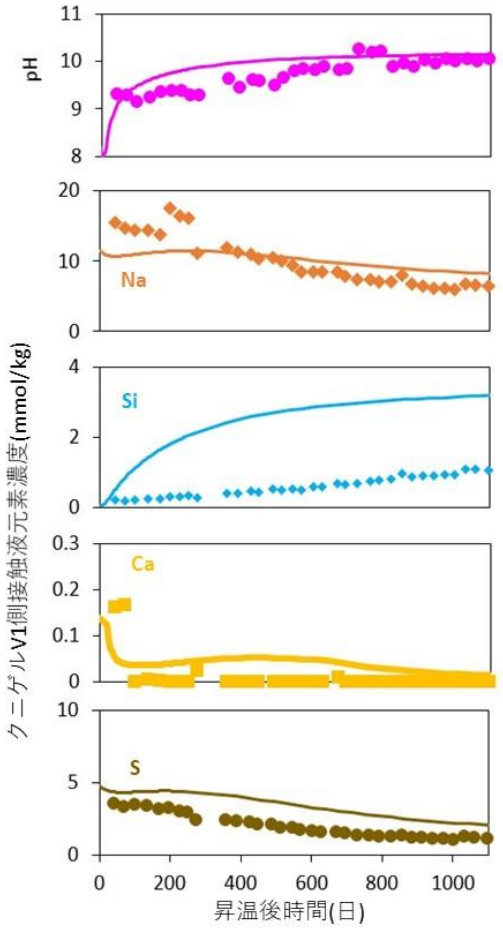
鉱物組成分布（昇温 3 年後）



固相 Ca、Si、S 量、間隙率分布（昇温 3 年後）



クニゲル V1 側接触液化学組成経時変化



主な結果

・クニゲル V1 側固相
ケース 1 と比較すると、ローモンタイトが沈殿する、モンモリロナイトは Ca 型化しない、という違いがみられる。

・HFSC 側固相
ケース 1 と比較すると、界面付近の間隙減少が見られない、ローモンタイト、フィリップサイトの沈殿が見られる、という違いがみられる。

・クニゲル V1 側接触液化学組成
ケース 1 より S 濃度の変化が実測値に近いが、その他の傾向は共通。

Appendix V

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

1. 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化

今年度は令和 3 年度までに得られた成果の拡充に資するため、ガス移行特性の不均質性及び応力によるミクロレベルでの亀裂の生成の影響（Fracture aperture model、以下「Fa モデル」）を考慮した小規模モックアップ試験の再現解析を実施し、小規模モックアップ試験体のスケールレベルにおいてガス移行媒体の不均質性を考慮する手法を整理した。本 Appendix では、ケース 1-2 とケース 1-3 の解析結果について示す。

1.1 解析ケースの設定

設定した解析ケースを表 1-1 に示す。小規模モックアップ試験の供試体が要素試験で取得した移行特性相当（均質）であることを仮定したレファレンスケース（ケース 1-1)、供試体の二相流特性が各部（前・後・上・下・左・右の各部）で異なる（不均質である）ことを仮定したケース（ケース 1-2)、供試体の不均質性を確率論的に付与したケース（ケース 1-3)、供試体の不均質性が小規模モックアップ試験結果から推定される部位に生じたと仮定したケース（ケース 1-4）の合計 4 ケースを設定した。ケース 1-2 とケース 1-3 の解析結果を以降に整理して示す。なお、解析結果には GETFLOWS によるシミュレーション結果（RWMC，2021）を比較評価のために併記している。

表 1-1　小規模モックアップ試験の再現解析ケース

ケース名称	説明	備考
ケース 1-1	1 次元のガス移行要素試験で得られたガス移行パラメータ（RWMC，2019）を用いた解析ケース（レファレンスケース）	ガス移行パラメータは、解析モデル全体で均質
ケース 1-2	再破過試験を対象とした GETFLOWS による再現解析より得られたガス移行パラメータを用いた解析ケース（RWMC，2021）	ガス移行パラメータは、解析モデルの各部位で不均質（方向で異なるパラメータを付与）
ケース 1-3	ガス移行特性の不均質性を考慮（解析モデルに対するガス移行特性の分布を確率論的に付与）した解析ケース	付与するガス移行特性パラメータの確率論的分布は、球形バリオグラムの理論に準拠
ケース 1-4	ガス移行特性の不均質性を考慮（解析モデルに対するガス移行特性の分布を、確率論的では無くガス移行試験結果（RWMC，2021）から推定した部位等、意図的に付与）した解析ケース	

1.2 ケース 1-2 解析結果の整理と評価

ケース 1-2 の解析結果を図 1-1 に、用いた解析パラメータを表 1-2～表 1-3 に示す。また、解析を通して同定した Fa モデルパラメータを表 1-4 に示す。図より、解析結果は試験結果や GETFLOWS によるシミュレーション結果とも乖離した。主な要因は、用いた二相流パラメータが易排水条件であり（ガスが浸入しやすい条件）排水過多となったことによると考える。また、

本ケースにおける Fa モデルの寄与（試験結果に対する再現度の向上）は殆ど認められなかった。

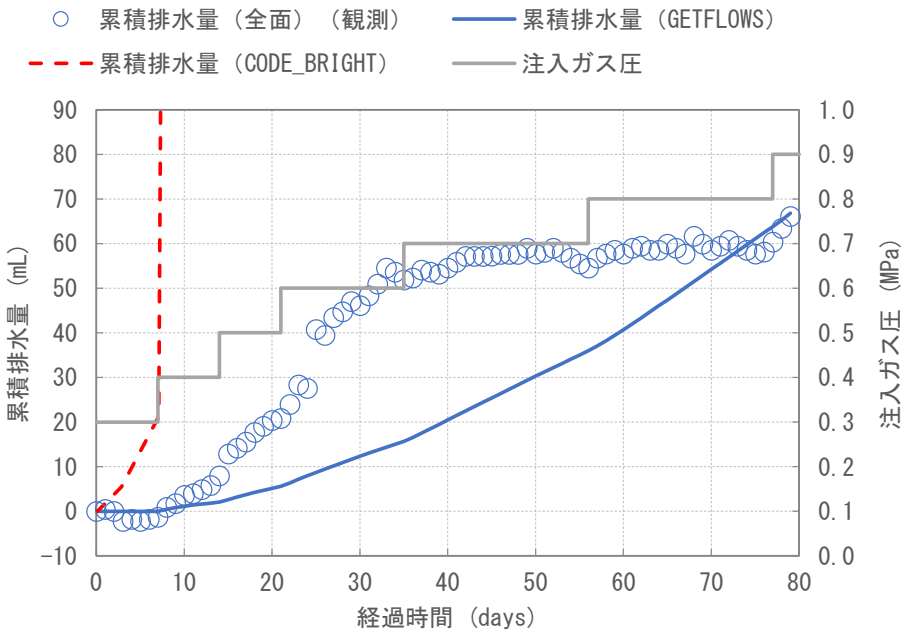


図 1-1　解析結果（ケース 1-2）

表 1-2　ケース 1-2 で用いた二相流パラメーター

モデル パラメータ	底部	頂部	前部	後部	左部	右部
$K_0\ (m^2)$	6.447 $\times 10^{-20}$	6.447 $\times 10^{-20}$	2.141 $\times 10^{-19}$	6.447 $\times 10^{-20}$	6.447 $\times 10^{-20}$	6.447 $\times 10^{-20}$
$S_{wr}\ (-)$	0.02589	0.02589	0.01837	0.02589	0.01216	0.02589
$S_{gr}\ (-)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$n_w\ (-)$	1.906	1.906	1.693	1.906	1.793	1.906
$n_g\ (-)$	7.438	7.438	6.318	7.438	5.438	7.438
$P_0\ (MPa)$	0.4186	0.4186	0.1533	0.4186	0.4186	0.4186
$n_c\ (-)$	1.504	1.504	1.501	1.504	1.504	1.504

表 1-3　ケース 1-2 で用いた力学パラメータ

項目	値	単位
真密度 ρ_s	2,700	kg/m^3
乾燥密度 ρ_d	1,600	kg/m^3
有効粘土密度 ρ_e	1,360	kg/m^3
間隙比 e （間隙率 n）	0.688 （0.407）	-
弾性係数 E	18.17	MPa
膨潤指数 κ	0.069	-
ポアソン比 ν	0.30	-
最大膨潤圧 σ_{sw}	0.619	MPa

表 1-4　ケース 1-2 で同定した Fa モデルパラメータ

項目	値	単位
初期の亀裂開口幅　b_0	5.0×10^{-5}	m
モデルパラメータ　a	2.0×10^{-9}	m

1.3 ケース 1-3 解析結果の整理と評価

ケース 1-3 の解析結果およびガス移行特性の不均質性を考慮するための手法を示す。ガス移行特性の不均質性の取り扱いについては、CODE_BRIGHT の有する、モデル領域内に不均質性を考慮できる機能（地球統計学における空間的自己相関を用いて空間的な不均質性）を用いることとした。

1.3.1 不均質性を考慮する手法

CODE_BRIGHT で不均質性が考慮される物理量としては、間隙率、絶対透過係数及び粘着力である。CODE_BRIGHT で用いられている空間的不均質性の考慮は、確率論的な方法が用いられており、地域変数の理論（高阪宏行,1999.）による。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 になるとする。

$$E[Z(x+h)-Z(x)]=0 \tag{1-1}$$

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。

$$E[\{Z(x+h)-Z(x)\}^2]=E[\{\varepsilon'(x+h)-\varepsilon(x)\}^2]=2\gamma(h) \tag{1-2}$$

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。

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} E[\{Z(x+h) - Z(x)\}^2] \tag{1-3}$$

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。

$$\gamma^*(h) = \frac{1}{2n} \sum \{z(x_i + \boldsymbol{h}) - z(x_i)\}^2 \tag{1-4}$$

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$\gamma^*(h)$を取ったグラフ上に、観測地から得られたこれらの値をプロットすると、図 1-2 に示すようなバリオグラムの集団が得られる。

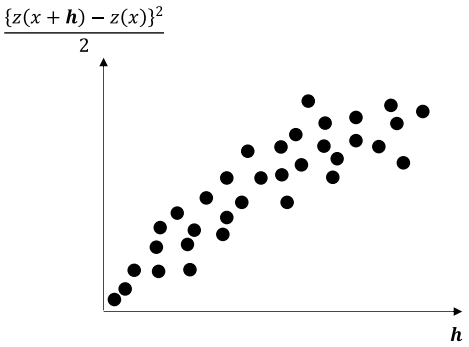
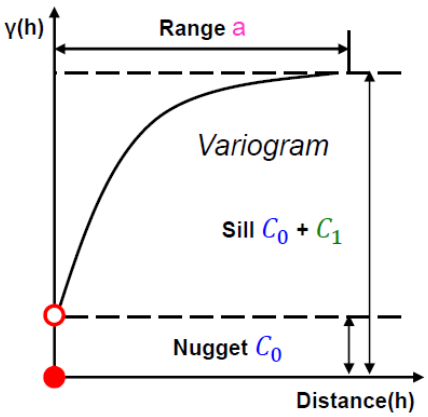


図 1-2　バリオグラムの集団

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 では球形モデルを用いており、図 1-3 に概要を示す。



$\gamma(0) = 0,\ h = 0$

$\gamma(h) = C_0 + C_1(1.5(h/a) - 0.5(h/a)^3),\ 0 < h \leqslant a$

$\gamma(h) = C_0 + C_1,\ h > a$

図 1-3　球形モデルによる理論的バリオグラム

間隙率の幅を設定してばらつきを与える場合は、以下に示す標準偏差を用いる。

$$\mu = \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \tag{1-5}$$

$$\sigma = \frac{\phi_1 + \phi_2}{6} \tag{1-6}$$

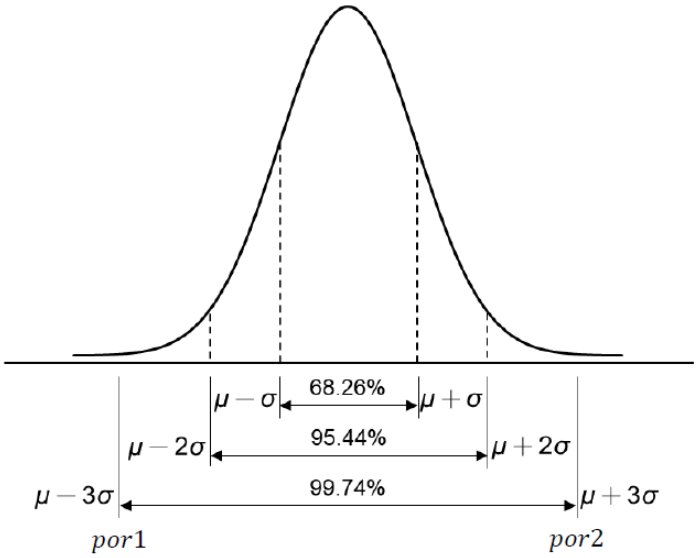


図 1-4　間隙率のばらつきを与える場合の標準偏差の概念図

ここで、μ は平均を σ は標準偏差を表し、分散σ^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。すなわち、以下の式による。

$$C_0 + C_1 = \sigma^2 \tag{1-7}$$

1.3.2 解析結果

ケース 1-3 の解析結果をに、用いた解析パラメータを～に示す。また、解析を通して同定した Fa モデルパラメータ及び不均質モデルパラメータをに示す。なお、二相流パラメータについて、ケース 1-2 で用いたパラメータのうち左部と同様なものを用いた。図より、不均質モデルを考慮することで解析結果はケース 1-2 と比較して試験結果（観測）に対する再現度が若干向上したが、完全な再現には至らなかった。

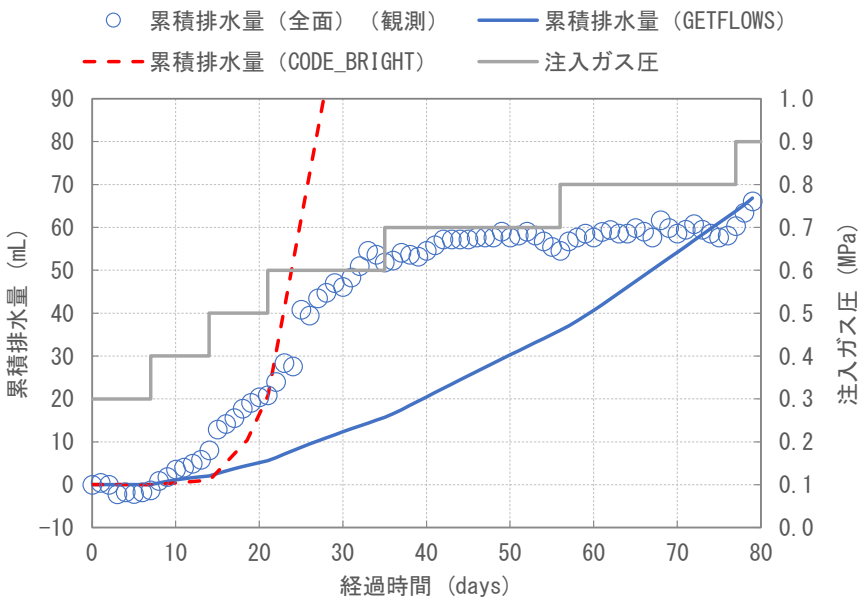


図 1-5　解析結果（ケース 1-3）

表 1-5　ケース 1-3 で用いた二相流パラメータ

$K(m^2)$	$S_{wr}(-)$	$S_{gr}(-)$	$n_w(-)$	$n_g(-)$	$P_0(MPa)$	$n_c(-)$
6.447×10^{-20}	0.01216	0.0	1.793	5.438	0.4186	1.504

表 1-6　ケース 1-3 で用いた力学パラメータ（再掲）

項目	値	単位
真密度 ρ_s	2,700	kg/m³
乾燥密度 ρ_d	1,600	kg/m³
有効粘土密度 ρ_e	1,360	kg/m³
間隙比 e （間隙率 n）	0.688 （0.407）	-
弾性係数 E	18.17	MPa
膨潤指数 κ	0.069	-
ポアソン比 ν	0.30	-
最大膨潤圧 σ_{sw}	0.619	MPa

表 1-7　ケース 1-3 で同定した Fa・不均質モデルパラメータ

モデル	項目	値	単位
Fa	初期の亀裂開口幅　b_0	5.0×10^{-5}	m
	モデルパラメータ　a	2.0×10^{-9}	m
不均質	Nugget　C_0	0.0	-
	Sill　C_0+C_1	0.0002	-
	Range　a	0.15	-

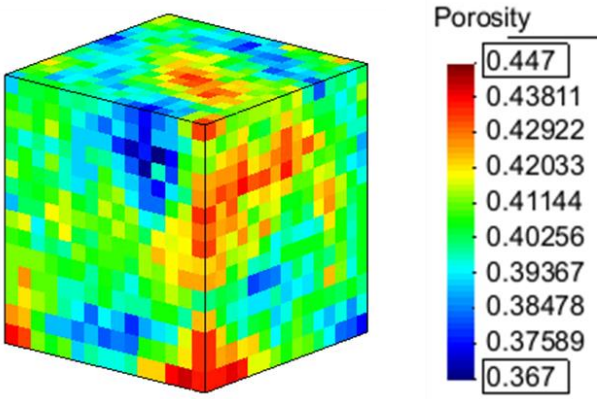


図 1-6　不均質モデルを適用した解析モデルの初期間隙率分布

2. ガス発生量と影響評価に係る検討

TRU 廃棄物処分場における、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による懸念事項の一つとして、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る。そこで放射性廃棄物由来の発生ガスによる核種移行挙動への影響を評価するため、ガス挙動（発生、移行）の影響を定量的に評価可能な核種移行評価モデルの再構築、及びそれを用いた核種移行解析を実施した。ここでは核種移行解析上の廃棄体や移行媒体に関する詳細な設定を示した。

2.1 核種移行解析上の詳細な条件

評価対象廃棄物は廃棄物グループ 2 とした。キャニスタを収納する廃棄体パッケージ外側は炭素鋼 50 ㎜ の肉厚の容器となっており、開口までには 300 年の寿命が担保されるとしている。ガス発生量評価におけるガスシナリオに合わせて廃棄物が発生する時点を核種移行解析における始点とし、核種漏洩開始は廃棄体パッケージ開口に伴う T=325y と設定した。

2.1.1 廃棄体等

評価上の核種インベントリはキャニスタあたりの核種インベントリ（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005）に総発生本数を乗じた積を核種移行解析における評価上の核種インベントリとした。

表 2-1　核種移行解析における評価上の核種インベントリ

核種	半減期 [y]	評価上のインベントリ [Bq]
C-14	5.7E+03	5.6E+14
Cl-36	3.0E+05	1.1E+13
Co-60	5.3E+00	5.6E+16
Ni-59	1.0E+05	8.8E+15
Ni-63	1.0E+02	1.1E+18
Se-79	3.0E+05	2.5E+12
Sr-90	2.9E+01	2.3E+17
Zr-93	1.5E+06	3.4E+14
Nb-93m	1.6E+01	2.6E+14
Nb-94	2.0E+04	3.1E+15
Mo-93	4.0E+03	6.6E+13
Tc-99	2.1E+05	7.8E+14
Pd-107	6.5E+06	6.6E+11
Sn-126	2.3E+05	4.4E+12
I-129	1.6E+07	1.8E+11
Cs-135	2.3E+06	2.6E+12
Cs-137	3.0E+01	3.1E+17
Pb-210	2.2E+01	1.1E+05
Ra-226	1.6E+03	6.0E+05
Ra-228	5.8E+00	1.0E+03
Ac-227	2.2E+01	1.1E+07
Th-228	1.9E+00	8.5E+02
Th-229	7.3E+03	1.5E+07
Th-230	7.5E+04	1.4E+08
Th-232	1.4E+10	1.4E+03
Pa-231	3.3E+04	3.4E+07
U-233	1.6E+05	6.3E+09
U-234	2.5E+05	4.7E+12
U-235	7.0E+08	6.9E+10
U-236	2.3E+07	1.2E+12
U-238	4.5E+09	9.7E+11
Np-237	2.1E+06	1.6E+12
Pu-239	2.4E+04	1.1E+15
Pu-240	6.6E+03	1.8E+15
Pu-241	1.4E+01	1.2E+17
Pu-242	3.8E+05	7.5E+12
Am-241	4.3E+02	1.2E+16
Am-243	7.4E+03	8.1E+13
Cm-244	1.8E+01	3.8E+15
Cm-245	8.5E+03	1.0E+12

2.1.2 移行媒体における化学パラメータ

溶解度、実効拡散係数、収着分配係数のように核種移行に関わる化学パラメータを整理する。各パラメータの設定を表 2-2 に示す。設定値はいずれも「深成岩類、高塩素濃度」の地下水性状（NUMO, 2021）に対応したものである。

表 2-2　溶解度、実効拡散係数、収着分配係数

放射性元素	溶解度 [mol/L]	実効拡散係数 [m^2/s]			収着分配係数 [m^3/kg]		
	充填材	充填材	緩衝材	母岩	充填材	緩衝材	母岩
C	可溶性	8E-10	3E-10	1E-12	未考慮 (Kd=0)	0E+0	0E+0
Cl	可溶性	8E-10	5E-11	1E-12		0E+0	0E+0
Co	4E-6	8E-10	1E-10	1E-12		3E+0	1E-1
Ni	6E-6	8E-10	1E-10	1E-12		3E+0	1E-1
Se	5E-6	8E-10	5E-11	1E-12		4E-4	1E-3
Sr	1E-4	8E-10	3E-9	1E-12		2E-3	8E-3
Zr	2E-7	8E-10	1E-10	1E-12		3E+0	8E-1
Nb	3E-2	8E-10	1E-10	1E-12		2E-1	4E-1
Mo	4E-4	8E-10	3E-11	1E-12		0E+0	0E+0
Tc	4E-7	8E-10	1E-10	1E-12		5E+0	8E+0
Pd	9E-7	8E-10	1E-10	1E-12		5E-2	6E-1
Sn	4E-2	8E-10	1E-10	1E-12		3E+0	1E+1
I	可溶性	8E-10	5E-11	1E-12		0E+0	0E+0
Cs	可溶性	8E-10	2E-9	1E-12		6E-2	4E-2
Pb	6E-2	8E-10	1E-9	1E-12		4E+1	1E+0
Ra	5E-4	8E-10	3E-9	1E-12		2E-3	1E-1
Ac	9E-10	8E-10	1E-9	1E-12		8E-1	1E+0
Th	2E-9	8E-10	1E-10	1E-12		8E-1	3E-1
Pa	1E-9	8E-10	3E-9	1E-12		2E+1	2E+0
U	5E-7	8E-10	1E-10	1E-12		2E-3	3E-1
Np	5E-9	8E-10	1E-10	1E-12		1E+0	3E-1
Pu	2E-9	8E-10	1E-9	1E-12		1E+1	3E-1
Am	5E-11	8E-10	1E-9	1E-12		8E-1	1E+0
Cm	5E-11	8E-10	1E-9	1E-12		8E-1	1E+0

2.1.3 移行媒体における水理パラメータおよび物性

EBS（Engineered Barrier System）／EDZ（Excavated Dameged Zone）／NBS（Natural Barrier System）における物性・水理パラメータ等、物質移動に関わる情報を整理する。各パラメータの設定を表 2-3 に示す。設定値はいずれも「深成岩類」（NUMO, 2021）に対応したものである。

表 2-3　物質移動に関わる各移行媒体の条件設定

領域	パラメータ		設定値
EBS	充填材の真密度	[m^3]	2.6E+03
	廃棄体領域の間隙率	[-]	0.2
	緩衝材厚さ	[m]	1
	緩衝材の間隙率	[-]	0.4
	緩衝材真密度	[kg/m^3]	2.7E+03
EDZ	EDZ 体積	[m^3]	0.001
	EDZ通過流量	[m^3/y]	8E+2
NBS	動水勾配	[-]	0.05
	チャンネル数	[本]	13
	割れ目の開口幅　b	[m]	$2b = 2\sqrt{\ }(T_i)$
	移行距離	[m]	100
	縦方向分散長	[m]	10
	自由水中の拡散係数	[m^2/s]	4E-9
	マトリクス拡散寄与面積率	[%]	50
	マトリクス拡散深さ	[m]	0.1
	母岩　有効間隙率	[%]	0.8
	母岩　真密度	[kg/m^3]	2.7E+03
	母岩　実効拡散係数	[m^2/s]	1E-12

母岩については、13 種の異なる特性を有する亀裂から構成される亀裂性媒体としてモデル化されている（マルチチャンネルモデル）。同モデルにおける、各チャンネルの透水量係数と確率の設定値を表 2-4 に示す。

表 2-4　マルチチャンネルにおける透水量係数と確率

No.	透水量係数		チャンネル確率 p [-]
	$log_{10}T$	T [m^2/s]	
1	-11.6	2.5E-12	9.8E-02
2	-11.3	5.0E-12	8.2E-02
3	-11	1.0E-11	1.2E-01
4	-10.7	2.0E-11	2.6E-01
5	-10.4	4.0E-11	2.7E-01
6	-10.1	7.9E-11	1.3E-01
7	-9.8	1.6E-10	3.1E-02
8	-9.5	3.2E-10	8.7E-03
9	-9.2	6.3E-10	1.6E-03
10	-8.9	1.3E-09	9.7E-04
11	-8.6	2.5E-09	1.3E-04
12	-8.3	5.0E-09	0.0E+00
13	-8	1.0E-08	4.5E-04

2.1.4 生物圏における線量への換算係数

核種移行解析から得られる直接の出力である核種移行率［Bq/y］より安全性の指標となる線量当量率［Sv/y］を得るために乗じる係数である線量への換算係数を表 2-5 に示す。生物圏モデルとしては河川水を GBI（Geosphere – Biosphere Interface）としたときの温暖帯における農作業従事者を対象に構築されたものである。

表 2-5　線量への換算係数

核種	半減期 [y]	線量への換算係数 [(Sv/y)/(Bq/y)]
C-14	5.7E+03	1.6E-18
Cl-36	3.0E+05	6.3E-18
Co-60	5.3E+00	3.9E-17
Ni-59	1.0E+05	3.6E-17
Ni-63	1.0E+02	1.5E-17
Se-79	3.0E+05	8.4E-16
Sr-90	2.9E+01	3.8E-16
Zr-93	1.5E+06	2.9E-18
Nb-93m	1.6E+01	1.4E-19
Nb-94	2.0E+04	1.8E-15
Mo-93	4.0E+03	1.9E-17
Tc-99	2.1E+05	4.6E-18
Pd-107	6.5E+06	1.0E-18
Sn-126	2.3E+05	2.9E-15
I-129	1.6E+07	2.6E-16
Cs-135	2.3E+06	7.2E-17
Cs-137	3.0E+01	1.1E-16
Pb-210	2.2E+01	2.6E-15
Ra-226	1.6E+03	1.6E-14
Ra-228	5.8E+00	8.7E-16
Ac-227	2.2E+01	1.6E-15
Th-228	1.9E+00	1.5E-16
Th-229	7.3E+03	3.3E-15
Th-230	7.5E+04	8.4E-15
Th-232	1.4E+10	2.4E-14
Pa-231	3.3E+04	1.7E-14
U-233	1.6E+05	2.9E-16
U-234	2.5E+05	2.3E-16
U-235	7.0E+08	4.0E-16
U-236	2.3E+07	1.8E-16
U-238	4.5E+09	1.9E-16
Np-237	2.1E+06	1.9E-15
Pu-239	2.4E+04	9.7E-16
Pu-240	6.6E+03	9.1E-16
Pu-241	1.4E+01	1.6E-17
Pu-242	3.8E+05	9.5E-16
Am-241	4.3E+02	5.6E-16
Am-243	7.4E+03	1.5E-15
Cm-244	1.8E+01	1.4E-16
Cm-245	8.5E+03	2.0E-15

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 2005-013, 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 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.

高阪宏行 , クリンキングとその地理的応用 日本大学文理学部自然科学研究紀要 No.34 , 1999.

Appendix VI

委員会議事録など

委員会議事録など

1. 令和 4 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

2022 年 7 月 29 日(金)　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

（0）開会
（1）全体概要
（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
（5）事業全体のとりまとめ
（6）事務局からの連絡事項

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
資料１－１１　事業全体のとりまとめ

1.5 出席者

【委員】出光主査、桐島委員、佐々木委員、半井委員、福士委員、望月委員
【技術アドバイザー：NUMO】鈴木覚殿
【METI】青柳殿、北村殿、安楽殿

【オブザーバー】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）、兼平殿・奥村殿・平殿・木村殿（JNFL 再処理）、中林殿（電中研）、林殿（電事連）
【事務局：JAEA】牧野、舘、三原、澤田、笹本、三ツ井、川喜田、紀室、ウォーカー、柏葉、芝本、花町、種市、木内
【事務局：RWMC】田中俊、大和田、藤井、植田、林、櫻木、丸山、八木、神徳、坂本、関口、佐藤成

1.6 議事録

（0）開会

本事業の実施にあたり、RWMC 田中・JAEA 牧野・METI 青柳殿から挨拶の後、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。5 か年の事業の最終年度であり、どうとりまとめるかが重要であるとの指摘をいただいた。

（1）全体概要

・ TRU の課題をまとめた図での人工バリアの設計にこの事業の研究をどのように適用していくかは重要な視点だと思うが、まとまってないようにも見えるのでご検討いただきたい。
→ 複雑な図になってしまったが、最後の全体の取りまとめで説明する。

（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

・ 質問ではなくコメントだが、最終年度は順調に進んで取りまとめまで行けると思うが、とても重要なプロセスであるのでデータの取得はきっちりと進めて頂きたい。
→ 拝承。

② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

・ 処分場では、陰イオン吸着材はどこに置くと想定しているのか？
→ TRU 廃棄物の処分坑道の中、例えば、廃棄体容器内の充填材、あるいは、埋め戻し材や緩衝材に混ぜ込む。その環境で使えるのかを確認する必要がある。
・ 陰イオンが問題になって来るのが 1000 年後くらいからだとすると、1000 年間、吸着材が性能を維持することを担保しないといけない。また、1000 年間、地下の環境水、ベントナイト平衡水、セメント平衡水等にさらされて続けて、何らかの陰イオンが吸着サイトを埋めてしまって、放射性核種が出て来た頃には、もう機能しないということはないか、そういうことも評価しないといけない。
→ まず基本的な性能を押さえている段階。昨年度および今年度は吸着平衡試験であり、その結果から寿命を検討するのは難しい。適用性が見込めるとなれば、その環境での寿命を予測するような試験を行うのと、もうひとつは、実際の環境は流れて来る水なので、カラム試験を行わないといけない。これらは令和 5 年度以降の課題と考えている。
・ 9 枚目のスライド、HIP 固化の放出モデル式を提示しているが、カルシウム共存でデータが違うところに出て来るという話があった。実際には具体的にどの条件のところまでこのモデルが適用できる見込みか？
→ 赤四角はカルシウム共存で HS^- 共存という系の試験結果であり、空隙が大きくなる一方であれば、高アルカリ系と HS^- の高いところまではカバーできると考えられる。表面に析出物が出て空隙がふさがるような系まで再現可能であれば、ほぼすべての領域に適用できるよ

うになるが、どこまで可能かが今年の検討結果に掛かっている。

・ 陰イオン吸着材については、ある期間に一度に機能を失った場合には、逆にヨウ素のピークが出て来る。どのくらいの寿命を持たせるかというのと、その寿命を失うときの機能の失い方にも注意が必要。
→ 拝承。本年度の試験では明らかにならないが、そういったことも念頭に置きながら試験を実施して参りたい。

（3）閉鎖前安全性の評価技術整備

・ 放射線を照射した模擬アスファルト固化体の方が、少し低い温度で発熱し始めている。これは高分子側に変化が起きている可能性があり、あり得る話だと思われる。未照射の試料の結果と比較し、発熱が生じる温度がこのぐらいだから、少し裕度をとって使えば大丈夫という結論になっても構わないと思うのでデータをしっかり取って頂ければと思う。
→（拝承）

・ Q2000 の測定の試料量が物凄く少ないときは、n 数をある程度とってサンプリングする場所によってどのくらい値自体がバラつくかを抑えて上で酸素濃度の影響がどういうものだと議論した方が良いと思う。0.01℃/分の測定結果をみると窒素雰囲気と空気雰囲気でほとんど差がないのかもしれない。元々、硝酸塩と燃えるべきアスファルト有機物が混ざった状況で酸化剤、還元剤が十分にある環境ですので、さらに酸化剤としての酸素が加わらなくても発熱量が変化しないことはあり得る。ある程度 n 数とってデータのバラツキ見ながら、空気雰囲気と窒素雰囲気で影響の有り無しを整理できれば良いと思う。
→ご指摘頂いたバラツキの範囲をチェックしていきたいと思います。

（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

・ 溶出モデルについては、腐食の進展に関して、速度というパラメータだけではなく、表面がどのように変化していくのか､それらを現実的な検討の中でどう考えていくのかを整理して、その振れ幅の中でモデル化を検討していくのがよい。
→ 現状､表面からきれいに均一に腐食していくというモデルであり（いわゆる均一腐食)、腐食速度だけで評価している。このフェーズでは腐食の課題は直接扱って来なかったので、腐食の厳密なところがまだ反映できていない。次フェーズで腐食についてもう少し詳しく評価して、このモデルに反映できればと考えている。
→→ 同様の理解なので、今フェーズの課題として整理されれば良いと考える。

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、OPC 条件だとどうしてモンモリロナイトがカリウム型化するのか。
→模擬セメント平衡液として NaOH・KOH 溶液を使用しているためである。

・ HFSC について貴重なデータが確実に蓄積されている。

・ 以前も指摘したが、HFSC はフライアッシュを多く含むので、今回の検証や将来の使用にあたって、フライアッシュの組成や反応率をどう評価するのかが非常に重要なパラメータになる。最終取りまとめの際にその点を明示的にまとめていただきたい。
→（拝承）

・ パラワン島 NA でノントロナイトが生成しているのは、Fe とアルカリがあるサイトであるとのことだが、処分場で近い環境と考えられるのは金属容器とベントナイトの界面近くなの

か。→Fe の溶解度が低いことから想定されている場所はそのようなところと、ノントロナイトは海水の影響を受けて生成したと考えられるので、処分場で海水影響を受けたところでもできる可能性はある。

・ ノントロナイトは層間に Fe が入ってできるクロライトとは異なり、八面体に Fe が入っているのか。

→Fe^{3+}が八面体に入った２八面体型（のスメクタイト）である。（一次鉱物の）構造が壊れて沈殿から生成したと考えている。

→→この成果としては、高アルカリでスメクタイトがなくなってしまいそうだったが、別のものが作られてスメクタイトが残るということですね。

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

・ ガスが発生し緩衝材の系外へ汚染水が排出されていく場合、汚染水は全体から等方的に排出されていくのか、破過した箇所からの排出が卓越していくのか。今フェーズのモックアップ試験結果等も踏まえてどのような挙動を想定しているか。

→ モックアップ試験の結果では特定の面からの排水が卓越していたことから、実際の処分場でも同様に特定の面からの排水が卓越すると想定している。緩衝材からの排水挙動をどのように想定するのかは､汚染水押し出し量評価のケース設定における設定条件の一つとなる。前フェーズでのケース設定も参考にしながら、モックアップ試験より新たに得られた知見を反映し、現実的なケースを引き続き設定していく。

④ 有機物の影響評価モデルの高度化

・ Pd のセメント収着が ISA によって阻害される点について、Pd-ISA の錯生成や、ISA のセメントへの収着等が影響していると考えられるが､Pd-ISA-セメントの 3 つの関係について、錯生成定数などの情報を用いて、定量的に示すことができるような考察はする予定か。

→ あくまで今年度のデータを取りながらだが、溶解度試験から得られる Pd-ISA の錯生成定数を用いて、収着試験における溶存 Pd-ISA 錯体の生成と Pd-ISA 錯体のセメントへの収着を評価し、ISA が Pd の収着に及ぼす影響を切り分けて検討したいと考えている。

・ ISA 存在下でのセメントへの Pd の収着試験について、ISA 濃度が大きくなると Pd 濃度の傾向が見られるようなきれいなデータとなっているように見えるが、一方で ISA 濃度が低い場合は、ばらつきが大きくなり、コロイド影響が表れているように見える。また、入れる順番によって反応が落ち着く時間も変化することが考えられるが、反応させる時間を長くすることも試してみる価値があるのではないか。

→ グラフは 10kDa でろ過したデータであるが､コロイド影響がある可能性は否定できない。また、添加順番と時間依存性に関する試験は実施しておらず、今年度の試験は ISA 影響が顕著に出そうな条件に絞って実施予定であるが、結果の解釈の際には、文献調査等からそれらの影響の有無や原因等を整理して示したい。

⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

・ 引用されているモンテリーの原位置試験については、解析が行われているのか。

→モンテリーの原位置試験に関しては、解析を行っていない。昨年度のデータの中で今までと異なる傾向が出ている要因として、この論文で紹介されていることがあり得るのではないかと、考えの根拠として挙げている。

（5）事業全体のとりまとめ

・ 事業の目標に対して何が進んだかを示すことは事業の評価において非常に重要。わかりやすさという観点で、NUMO の包括的技術報告書には関連するところがあるので、これをベースに引用しながら比較を示してもらうとどこまで進んだかが見えやすくなると思う。
→ ご指摘の通りだと思うので、取りまとめにおいて包括的技術報告書とできるだけ比較して成果を示せるよう検討したい。
→→ NUMO としても、ご指摘の通りだと思うので協力させていただきたい。
→→→ NUMO からも、ここが役に立つという意見は言っていただきたい。

・ 全体概要で議論のあった設計については、スライド 1 において、本検討では廃棄体パッケージの製作のために取り組んだ成果だけでなく、長期評価の結果が処分場の設計にフィードバックして改善ができる可能性があり、現状はここまでの検討に至っていないが重要な点である旨とりまとめに記載することを説明。

（6）事務局からの連絡事項

・ 本年度は委員会を年 3 回予定しているが、次回第 2 回委員会は 11 月後半～12 月の開催を予定している。

※コメント中の（）は事務局の補足説明

2. 令和 4 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

2022 年 12 月 19 日(月)　9:00～12:30

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）とりまとめについて
（3）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
（4）閉鎖前安全性の評価技術整備
（5）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　有機物の影響評価モデルの高度化
③　硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討
④　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
⑤　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

2.4 配布資料

資料２－１　　令和 4 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　　とりまとめについて
資料２－３　　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２－４　　陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
資料２－５　　閉鎖前安全性の評価技術整備
資料２－６　　廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
資料２－７　　有機物の影響評価モデルの高度化
資料２－８　　硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討
資料２－９　　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２－１０　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

2.5 出席者

【委員】出光主査、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、安楽殿、雑賀殿
【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）、佐藤久殿（JNFL 埋設）、兼平殿・平殿（JNFL 再処理）、中林殿（電中研）
【事務局：JAEA】牧野、舘、三原、澤田、笹本、三ツ井、川喜田、ウォーカー、柏葉、芝本、花町、石寺、岩田、紀室、種市、江口、木内

【事務局：RWMC】田中俊、大和田、藤井、植田、林、櫻木、丸山、八木、神徳、坂本、関口、佐藤成

2.6 議事録

（1）開会

本事業の実施にあたり、RWMC 田中・JAEA 牧野・METI 北村殿から挨拶いただいた。

（2）とりまとめについて

- 輸送・操業時の公衆や作業者の一般安全、放射線安全が対象となる閉鎖前の安全評価と閉鎖後長期の安全評価をどう連携を図ろうとしているのか。P.5-7 のスライドに記載されているアスファルトの発熱特性やガス発生は、閉鎖前の安全評価というより閉鎖後長期の安全性を含みつつどう工学技術として取り扱うのかという問題に見える。
  →切り分けが難しいところがある。例えばアスファルトに発熱特性についてはもともとの目的が火災時の熱暴走を評価するためのものであり、さらに製作時の熱的制限やガスの G 値等直接つながりが見えてるものは整理したが、ご指摘の閉鎖前の安全性と閉鎖後の安全性をどう考えるか十分整理ができてないと思うので、検討してとりまとめ案を示したいと思う。

（3）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

- 黒皮の影響について、実際に溶接をするときに黒皮は除去しないと溶接はできなく、除去した部分が選択的に腐食しているという理解で宜しいか。
  →開先加工するときに黒皮は研削するので、地金が露出した状態で溶接を行う。そのため、黒皮部と黒皮除去部の電位差によるガルバニック腐食を懸念しており、今回の試験片でそれを模擬した。実際は PWHT を施工するので、黒皮を除去した部分にも酸化被膜が形成されるため、今回の試験結果より腐食が緩和されると見込んでいる。
  →→熱をかけたところに被膜ができて、黒皮部と条件的には変わらないにも関わらず、黒皮除去部が選択的に腐食しているところはどのように考えているのか。
  →→→地金が露出している部分には、(溶接の熱による) テンパーカラーが付いているので薄い酸化被膜はできているが、腐食の観点から見ると最弱部となり得るため、特に熱影響部に相当する部位でもあり、金属組織の粗大化による影響も考えられ黒皮除去部が選択的に腐食したと推測する。
  →→→→溶接金属が選択的に腐食しなかったことは理解できたが、溶接をする上で必要な処置や熱影響部によって溶接金属以外の部分に選択的な腐食が起こる可能性があることも重要な知見ではないか。
  →→→→→人工淡水の条件下では選択的な腐食は免れない現象であると認識している。しかし、180 日までに発生した腐食溝が、今後、深さが進展するのかどうかというところで、360 日の試験結果を見てさらに考察を加えたいと思っている。
- スライドの P13 の pH は、実際はパッケージ間に充填材が入るので海水であっても pH は高くなるという理解で宜しいか。
  →こちら（スライドの P13）はあくまで試験セル内での状態のため、実際の状況では、もう少し高くなると推測するが、隙間の水が死水のようになった場合には局部的に pH が低下することも考えられる。

→→淡水の方で不働態化が起きて局部腐食が考えられるとのことだが、実際の pH はもっと高くて淡水でも海水でも局部腐食の可能性があることを誤解なく記載してほしい。
→→→拝承。

- 腐食の関係についてはおおよそ従来の知見からするとこの通りということで、360 日の試験片についてもそう外れはしないだろうと思うが、気になるのは、スライドの P14 の展開で、残留応力や UT の結果もおそらく従来通りの知見の延長線上結果が無事に出てきて順調な結果が進んだということだと思うのだが、これに対してスライドの P14 の記載は、容易に予想が付いたところだという言い方もできるにも関わらず、今回、基本的な製作・施工の技術の確立のために、このような図面を作ったというところとの整合性はしっかりと考えてもらって、そのうえで、取りまとめの延長線上にはなると思うが、どのような形の設計的な指針として記載を残すか、しっかりと検討してもらって次に繋がるようにということをお願いしたい。
  →製作と腐食試験を並行して実施するスケジュールのため、今回挙げた留意点の反映は見送った。
  →→もちろん大義名分はそうなのだろうが、類似のものに対しての調査から予想されうる結果からするとどうなのか、というふうに言われたときにも、きっちりと説明できるような形を取って欲しいということ。
  →→→（拝承）

② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

- （質問・コメントなし）

（4）閉鎖前安全性の評価技術整備

- Q2000 での測定について、C80 の測定結果と比べ値が安定していない。Q2000 は 1mg で測定しており、C80 は 1,000mg で測定している。サンプル自体の不均一性に影響されるのではないか。最大の発熱量で評価するのであれば、C80 の結果で良いのではないか。Q2000 はこれからも使う予定なのか。
  →昇温速度の高いところは C80 使えませんので、やっぱりそういった所は Q2000 でやるしかないかなと思っています。ご指摘のとおり、サンプルの不均一性の影響が大きいと考えられるので、n 数を増やして測定するしかないと思います。
- 空気中の酸素の影響評価については、今のところだと空気中も窒素中のほとんど同じくらい発熱量を示している。これは解釈してはアスファルト固化体って硝酸塩がたくさん入っていて、酸化剤は十分あるから、それ以上、酸化剤である空気を加えても発熱量は変わってこないという理解でよいか。
  →ご指摘の理解で影響が出ないのだと考えています。

（5）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 10、写真では全面腐食ではないように見えている。放射線の影響が考えられ、あるいは、溶出試験の窒素雰囲気で酸素がある程度残っていたという可能性もあるが、そのあたりの確認はできそうか。
  →酸素が残っていたかどうかについては、開封後に確認することは難しい。
- スライド 13、Co-60 の実測値と計算値の比較で、計算がかなり有効に働いているが、まだ少

し隔たりがある。今後、どれくらいの解析精度を目指していくのか。
→国内外での従来データを見渡して、よく合っているのではないかと考える。MCNP-BURN については、BWR に関してはこれ以上の解析手法は難しいのかなと現時点では思っている。PWR に関する検討はしていないが、解析精度としてはこのあたりが結構限界かと考えている。
→→同様に思うが、あとガンマ線の測定のピークの扱い方とかでこの程度のファクターの違いは出て来る可能性もあり、報告書の中で検討いただきたい。

② 有機物の影響評価モデルの高度化

- Pd と ISA の錯生成や Pd のセメントへの吸着について、先行研究のレビューをして、LFER などから纏められると、他の元素への拡張性も出てくるので良いのではないか。
→溶解度試験から導出した錯生成定数については、論文のレビューから LFER で整理して示すことを検討する。セメントへの吸着についても試行する。
- 熱力学パラメータの温度依存性についてはどのように考えているか。
→本事業では、これまでデータのとられていない元素との錯生成について、最初の段階として室温でのデータ取得をしている。最終的には熱力学パラメータの温度依存性についても考慮が必要になるため、報告書中にはデータ取得の優先度や必要性といった観点の記載を行う。
- セメントの収着試験について、現在の試験系ではほとんどセメントから抽出した Pd を見てしまっているので、添加した Pd とセメントから抽出された Pd を区別できるような試験をしなければ厳しいのではないか。今フェーズで新たに試験を実施することは難しいと思われるので、今後に向けた課題出し、アイデア出しをすると良い。
→（拝承）
- ISA のセメント平衡水中のマトリクスイオンとの錯生成について、熱力学的に評価して頂きたい。マトリクスイオンに ISA が消費されていると、パラジウムの見かけの溶解度上昇に対して、保守的な評価にならない可能性がある。
→（拝承）収着試験における ISA の評価については、TOC 測定からセメントに収着した画分の評価に加え、平衡水中の金属イオンとの錯生成によって ISA がどの程度消費されるかについて、熱力学計算から検討する。

③ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

- 想定されている反応式に従うと、反応により pH が上昇するが、黄鉄鉱の溶解反応で pH が上がるという現象が生じているということか。また、pH の変化による影響は考えなくてもよいか。
→初期の pH を変えた条件でも実験を行っており、pH 調整のための緩衝液も使用しているが、結果として、実験後の溶液の pH は上昇している。
- 反応式（右側）は $3Fe^{2+}$で書いていて、反応式（左側）の H+が多いので、誤解を招くかもしれない。また、アンモニアは pH による影響が重要なので、そこも考慮するのが良いと思う。
→（拝承）

④ 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

- C-A-S-H ゲルの熱力学パラメータが合成・浸漬試験で正しく得られたとしても、実際には熱力学的に一番安定な組成の C-A-S-H ゲルが生成するとは限らないことについても検討すべき。
→（拝承）

・ C-S-H 鉱物の熱力学データの取得を、試料の合成法からやり直しているが、これまでに構築したモデルの土台が崩れるという印象を与えるので、説明の仕方を工夫するべき。
→（拝承）
・ 先進的セメント-緩衝材相互作用評価モデルについて、試験結果を再現できない部分は速度論データを見直すとしているが、室内実験では速度論データは取得していないようなので、全体の方向性が整合していることが分かる説明にすべき。
→（拝承）
・ 熱力学計算において、安定なものが最初にできるのではなくてまず不安定なものができてそれが安定なものに変わるというシークエンスになると思うが、その辺のことも（計算結果の）分析から予測（ある条件で両方過飽和だとしたら、その系の中で準安定な方はこっちで安定な方はこっちだという解析は）できると思う。そういうシークエンスでまとめるといい情報になると思う。
→（拝承）
・ スメクタイトの熱力学データに関して、最近だと Wilson の方法が鉄系のデータとしてはいいのではないかといわれているが、これらの TDB（ThermoddemV1.10_15Dec2020 や GWB）に Wilson の方法は入っているのか。
→確認して、後日回答いたします。

① 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
・ スライド４、今回の試験で緩衝材の自己修復性が機能したことを確認した、という記述があるが、本実験では破過した後に一旦ガスを止め緩衝材内を飽和させる工程を挟んでいる。本来自己修復性とは，透気後のガスの蓄積と緩衝材の膨潤圧のバランスで決まる話と考える。このような記述ができるということは，ガスの蓄積は緩衝材の飽和に影響しないという知見がすでに得られていると考えてよいか？
→そのバランスに関してはまだ言い切れるところがなく、そしてご指摘通り試験に関しても緩衝材に関して一番易しい条件と言う結果になっている。
→→もしそうであるならば、もう少し謙虚に書いたほうがいいと思う。ここの部分非常に大事なところ。
→→→（拝承）
・ スライド１７での線量評価に関して、ガスの透気による破過が生じたケースでは，緩衝材中に拡散と移流が発生している条件で評価しているのか。そしてそれが閉塞すると拡散支配に戻るというイメージか。
→閉塞したとするとどれぐらいで閉塞しているのか。結果を見ても、ガスの透気した瞬間に想定されるスパイク状の線量増加が見えないため、どのようなプロセスがモデルで考慮されているのか教えて頂きたい。
→→細かい設定については後に確認する。

（６）事務局からの連絡事項
・ 次回第３回委員会の日程調整をすぐに行う予定。

※コメント中の（）は事務局の補足説明

3. 令和 4 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

2023 年 3 月 9 日(木)　9:00～12:50

3.2 場所

ハイブリッド会議（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

（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

3.4 配布資料

資料３－１　　令和４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
資料３－１０　とりまとめについて

3.5 出席者

【委員】出光主査、桐島委員、佐々木委員、半井委員、福士委員、若杉委員、望月委員（原環センター会議室より参加）
【技術アドバイザー：NUMO】藤﨑殿、石田殿、鈴木覚殿、小川殿
【METI】北村殿
【オブザーバー】山田殿（原子力規制庁）、澤口殿・向井殿・阿部殿（JAEA 安全研究センター）、小澤殿（JNFL 埋設）、兼平殿・平殿・木村殿・奥村殿（JNFL 再処理）、中林殿（電中研）、林殿（電事連）
【事務局：JAEA】牧野、舘、三原、澤田、笹本、三ツ井、川喜田、ウォーカー、柏葉、芝本、花町、石寺、岩田、紀室、種市、江口、木内

【事務局：RWMC】田中俊、大和田、藤井、植田、林、櫻木、丸山、八木、神徳、坂本、関口、佐藤成

3.6 議事録

（１）開会

５ヵ年事業の最終となる委員会の開催にあたり、RWMC 田中・JAEA 牧野・METI 北村殿から挨拶いただいた。

（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

・ 黒皮の影響について、実際に溶接をするときに黒皮は除去しないと溶接はできなく、除去した部分が選択的に腐食しているという理解で宜しいか。

→　開先加工するときに黒皮は研削するので、地金が露出した状態で溶接を行う。そのため、黒皮部と黒皮除去部の電位差によるガルバニック腐食を懸念しており、今回の試験片でそれを模擬した。実際は PWHT を施工するので、黒皮を除去した部分にも酸化被膜が形成されるため、今回の試験結果より腐食が緩和されると見込んでいる。

→→　熱をかけたところに被膜ができて、黒皮部と条件的には変わらないにも関わらず、黒皮除去部が選択的に腐食しているところはどのように考えているのか。

→→→　地金が露出している部分には、(溶接の熱による) テンパーカラーが付いているので薄い酸化被膜はできているが、腐食の観点から見ると最弱部となり得るため、特に熱影響部に相当する部位でもあり、金属組織の粗大化による影響も考えられ黒皮除去部が選択的に腐食したと推測する。

→→→→　溶接金属が選択的に腐食しなかったことは理解できたが、溶接をする上で必要な処置や熱影響部によって溶接金属以外の部分に選択的な腐食が起こる可能性があることも重要な知見ではないか。

→→→→→　人工淡水の条件下では選択的な腐食は免れない現象であると認識している。しかし、180 日までに発生した腐食溝が、今後、深さが進展するのかどうかというところで、360 日の試験結果を見てさらに考察を加えたいと思っている。

・ スライドの P13 の pH は、実際はパッケージ間に充填材が入るので海水であっても pH は高くなるという理解で宜しいか。

→　こちら（スライドの P13）はあくまで試験セル内での状態のため、実際の状況では、もう少し高くなると推測するが、隙間の水が死水のようになった場合には局部的に pH が低下することも考えられる。

→→　淡水の方で不働態化が起きて局部腐食が考えられるとのことだが、実際の pH はもっと高くて淡水でも海水でも局部腐食の可能性があることを誤解なく記載してほしい。

→→→（拝承）

・ 腐食の関係についてはおおよそ従来の知見からするとこの通りということで、360 日の試験片についてもそう外れはしないだろうと思うが、気になるのは、スライドの P14 の展開で、残留応力や UT の結果もおそらく従来通りの知見の延長線上結果が無事に出てきて順調な結果が進んだということだと思うのだが、これに対してスライドの P14 の記載は、容易に予想が付いたところだという言い方もできるにも関わらず、今回、基本的な製作・施工の技術の確立のために、このような図面を作ったというところとの整合性はしっかりと考えてもらって、そのうえで、取りまとめの延長線上にはなると思うが、どのような形の設計的な指針と

して記載を残すか、しっかりと検討してもらって次に繋がるようにということをお願いしたい。

→　製作と腐食試験を並行して実施するスケジュールのため、今回挙げた留意点の反映は見送った。

→→　もちろん大義名分はそうなのだろうが、類似のものに対しての調査から予想されうる結果からするとどうなのか、というふうに言われたときにも、きっちりと説明できるような形を取って欲しいということ。

→→→（拝承）

② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

- 吸着材の性能について、高い Kd とだけ示すのではなく、メカニズムと合わせて示すべきではないか。
- → 使えそうなものがあるという前提であれば、メカニズムを調べていかないと長期的な性能等についての説明ができないことになる。今回材料をピックアップしたので、今後はメカニズムと合わせて調べていくことが必要と考えている。
- 相対化という観点から従来つかないと言われていた（Kd の）値も併せて示してあると、もう少し理解しやすい。

  →（拝承）
- 平衡水の組成を教えてほしい（報告書に記載してほしい）。

  → セメント平衡水は Region2 相当の液／固比でイオン交換水に粉砕したセメントを浸漬し、2 週間置いたものを濾過している。ベントナイト平衡水はセメント平衡水とベントナイトとをスラリーにし、遠心沈降させた上澄み水をろ過しているので、間隙水に近い組成と考えている。報告書では用いた液の組成をお示しする。
- 吸着剤のまとめのページの「誤解ではあるが」と書いた記述はなるべく書かないでほしい。

  →（拝承）
- BPI ガラスの溶解現象モデルは、液相成分と鉛との 2 次鉱物を生成しない場合という条件付きのように見えるが、その他に好ましくない条件があるかどうかは、今後の課題という理解か。

  → このケースは、液相が濃度の低い水の時であって、多くの組成の水ではヨウ素とホウ素の放出が調和的になるケースになる。その他に危ないケースがないかは今後も注意してみて行くが､ホウ素に対して調和的なケースを基本としてモデル化していくという考え方である。

（3）閉鎖前安全性の評価技術整備

- 9 枚目のスライドで Q2000 について、n 数を増やしているが、測定結果がばらついている。サンプル自体が不均一だからこのようなことになってると思われるので、そのようなメッセージを付けながら発信した方が良い。

  → ご指摘のとおり、試料の不均一性が影響している。データを示す際は、標準偏差をつけるなどの対応をしたいと思う。
- 空気、窒素で比較したが大きく変化しないというところで、硝酸塩の中に十分量の酸化剤があるから多少の酸素を入れようが入れまいが影響が見られない解釈であり、報告書にある程度解釈を書いた方が読みやすい。また、11 枚目のスライドも外部空気の影響が出るのはここまで入れないと出ないということであれば、これも報告書に書いた方が良い。

  →（拝承）

・ 13 枚目のスライドで、低温で熱分解は始まると、放射線効果はおいておくとしても、低分子化すると熱分解は、より低温で始まるようになると考えてよいか。
→ 分子量の小さい飽和分が高温側で発熱しているが、ご指摘のように考えている。
・ いろいろ詳細なデータを取得してきたが、火災時の安全評価ということなので、どういうふうにデータを使っていくか示すものがあれば良い。
→（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
・ データを実際の安全評価に使うにあたって、サンプルの代表性、妥当性等についてはどうか。また、海外も含めてサンプル収集がカギかなと思われるので、その点もご検討いただきたい。
→ このサンプルは BWR の STEP-3 燃料の材料で、燃焼度 45GWd/t 向け、電力の炉で照射したもの。燃焼条件を振らしたような感度解析とか、実際の廃棄物での情報も集めて、使用済燃料や照射条件の多様性に対して応えて参りたいと考えている。海外の知見も重要なので引き続き情報収集したい。
・ 得られたデータに基づいて実際に実施主体がこの技術を使ってどう評価すればいいのかというところまで踏み込んで議論していただきたい。例えば、再処理でこういう情報が得られるのであれば、それに基づいてここまで言える、あるいは、実際の安全評価で今使っているデータがどれくらい保守的なのかがどこまで言えるのかなど。
→ 保守性の一例を示したというのが現実的なところ。代表性とも絡むが、そのあたり、今後の課題ということで報告書にも記しておきたい。
・ ORIGEN と MCNP の大きな差の原因は中性子束の空間的な違いに依るのでは。
→ P.11 では TRU-2 の中性子束の振り分け方、相対値として 1/4、1/10 という仮定が妥当であることが示したかった。一方、中性子束の絶対値により ORIGEN と MCNP で差が出るということが示唆される結果が見受けられる。
・ 難しい解析をやってインベントリの現実的な値を求めるよりも、(腐食速度を見直した) この溶出モデルを使えば一発で解決するということになりはしないのか？インベントリの詳細評価をスタートポイントとしたというのは理解しているが、安全機能にどう影響しているのかという視点で見てみると、他にも大事なファクターがあると思うので、取りこぼしのないようにまとめていただきたい。
→ （拝承）。大きくは腐食速度が効くという結論ではあるが、様々な不確実性の比較としてパラメータ影響の大小という点が示せたと思っている。その影響度から、腐食速度に注力した研究が今後のひとつの方向性である、等と言えると考えている。

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
・ HFSC-ベントナイトの接触試験で、セメント側カルシウムの溶脱が見られるが、ベントナイト側ではカルシウムが増加しているように見えない。これはベントナイトがカルシウム型化したことで分子の移動が早まり、移動したカルシウムが均一に分布したためと説明できる。モデルではカルシウム型化による拡散係数の増大を考慮していないとのことなので、それが観察とモデル解析の差異の原因としてあり得る。
→（拝承）
・ この NA で同定できた FMSH の寿命、スメクタイトに至るまで何年かかるのかが制約できるといいと思うが、何かヒントみたいなものは得られているのか。

→　p54 に示すようにトレンチの体積年代“これはアルカリとの反応年代と考えられる”がわかっていて、今回紹介したトレンチ２の 2400 年の試料はまだ十分スメクタイト化が進んでいないのだが、トレンチ７の底部の 3400 年～4500 年たった試料はほぼスメクタイト化が進んでいるといえる。ただ、年代だけでなく粒子の大きさなども反応に影響に影響すると思われるが、おおよそ年代とスメクタイト化（の進展）はこの結果から説明できる。

→→　実験的にも温度依存性を考慮できる実験系において何度で何年もつというようなことがわかればよいなと思う。

・ Mg の XANES（X 線吸収端近傍構造スペクトル）を利用するとスメクタイトと準安定な M-S-H を区別できそうで（金沢大での実施例あり）、高エネ研（KEK）で微小領域での測定もできるのでそういう方法も検討されたら良い。

・ P.61 の Ca と Fe の逆相関について、Ca は八面体に入らず、Fe は八面体に入って将来的にはノントロナイトとかになっていくと思われるが、Ca と逆相関になっていて Ca-rich の部分と Fe-rich の部分がどういう風になると考えられるのか。

→C-S-H に取り込まれない FMSH の過剰な Ca はスメクタイト化に伴いその量は減っていくと考えられるが、このデータだけでは過剰な Ca がどこに行くかは理解が難しいが、沈殿した初期のもの（FMCASH）は Ca 過剰でスメクタイト側にも分布しているが成長すると C-S-H の方にとられるものと FMSH からスメクタイトに行くものに分かれることは言える。

→→　p.62 でも逆相関だが、Si, Al, Fe も同じような分布に見えるので、Ca が少なく Fe-rich なところはこれがスメクタイトになり、Ca-rich なところはこれが抜けてまたこれができていくという理解で良いか。

→→→　Ca が抜けていくものもあるかと思う。

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

・ スライド 16 と 17 で、ケース A とケース B についての結果について、ケース B は発生量を低減させたケースだが、どうしてケース B の方が間隙率が戻るために必要な時間がケース A より長くなっているのか。また、廃棄体周辺の間隙率の値の分布もケース B の方が大きいように見える、ここについても考察があれば教えていただきたい。

→　後日、確認後回答する。

・ 核種移行解析のスライド 19 で、ガスの透気の影響が半減期の短い各種で出てきている、冒頭ご説明での天然バリアを通過後にその影響が表れるというのはわかるが、ヨウ素はここの評価に乗って来なかったのか。　スライド 20 でニアフィールドスケールの結果が載っているが、ヨウ素を入れても、変わっていない。 もし考察があれば、後で結構なので教えていただきたい。

→　線量評価に関しては、速報という形になっている。どの核種について精査していくかの検討が進み次第回答する。

・ モックアップの試験の再現解析で、スライド 11、12 ページで、こちらで累積排水量との比較はしているが、解析は飽和の浸透解析だと思う。水飽和度の分布の変遷も出力してもらうとこのモデルの妥当性を評価する際に、必要な情報になってくるかと思うので、どういった振る舞いをしているか、そういった情報も合わせて、報告書に掲載していただきたい。

→（拝承）

④　有機物の影響評価モデルの高度化

・ 処分において、廃棄物から出てくる放射性の Pd と、ISA 共存下でセメントから溶出する安定

Pd が存在するとして、収着試験における全 Pd 濃度から収着低減効果を評価して良いのか。
→　まず、Pd 自体の溶解度について精査が必要だと考えている。今回の試験では全溶解を想定した Pd 濃度で、ISA が共存しているにも関わらず沈殿形成していると思われる。今回の結果だけをもって、ISA による収着低減の影響が限定的とするのはリスキーだと考えているが、今後どの程度のリソースを割くべきかについても一旦検討したい。

・ Pd 以外の 2 価の収着低減係数は SKB などでも整理されていないのか。また、セメント由来の Ca 濃度が非常に高いことによる影響を今後検討していかなければならないのではないか。
→　SKB で Pd と同じ 2 価の Ni については整理されていて、今回の試験結果と同様に 1 桁程度の収着低減が生じるという評価がされていると理解している。Ca の今後の検討については拝承。

・ セメントからPdが溶出してくるとのことだが､すべてのセメントにPdが含まれているのか、それとも今回使用したセメントにだけ Pd が含まれていたのか、また、セメントに Pd が含まれているのであれば、セメントは吸着材になり得るのかという検討はしているか。
→　本試験で使用したセメントの組成など見ても、Pd は明記されておらず、およそすべてのセメントになんらかの Pd は含まれていると考えている。セメントが Pd 吸着材になり得るのかという観点の検討は十分出来ているとは言えないものの、本試験結果からは ISA 濃度が低い条件下でセメントへの収着が起こっていると思われる。Ni の先行研究でも ISA によるセメントからの Ni の溶出は問題となっていたため、ISA 共存下でセメントへの収着試験を実施するにあたっては、セメント由来の元素と区別する工夫が必要になると考えている。

⑤硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

・ 対象としている緩衝材は高レベル放射性廃棄物処分場の緩衝材という意味ですか。TRU の中でも緩衝材を使っているグループがありますので明確にして頂きたい。
→高レベル放射性廃棄物処分場の緩衝材です。明確にしたい。

（5）とりまとめについて
（コメント等は特になし）

（6）事務局からの連絡事項

・ 本日レビュー用の年度報告書ドラフトを送付いたしましたので、内容ご確認いただき、修正コメント等ございましたら 3/17 までに事務局までご連絡いただきたい。

※コメント中の（）は事務局の補足説明