

平成 26 年度

地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備

(安全審査に向けた評価手法の整備)

報 告 書

平成 27 年 3 月

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

目 次

	頁
1. 序論	1-1
1.1 まえがき	1-1
1.2 実施内容	1-1
1.3 成果概要	1-4
1.3.1 時間スケールや処分環境を考慮した廃棄体・人工バリアの挙動モデルの整備 並びにその適用条件・適用範囲及び不確実性の把握	1-4
1.3.2 リスク論的考え方にに基づく安全評価シナリオ設定手法の整備	1-17
1.3.3 総合的な核種移行評価手法の整備	1-22
1.3.4 安全設計の基本要件及び安全評価の基本的考え方の整理	1-30
1.3.5 受託事業の総括 (平成 22 年度から平成 26 年度までの 5 年間の事業の取りまとめ)	1-52
第 1 章の参考文献	1-54
2. 時間スケールや処分環境を考慮した廃棄体・人工バリアの挙動モデルの整備並びに その適用条件・適用範囲及び不確実性の把握	2-1
2.1 全体概要	2-1
2.2 ガラス固化体の溶解速度モデルの作成	2-2
2.2.1 背景と目的	2-2
2.2.2 Mg イオン共存下における各浸出試験条件と試験方法	2-6
2.2.3 ガラス固化体の浸出挙動を支配する主要元素の濃度の特徴と ガラス固化体の溶解特性およびその評価方法	2-9
2.2.4 Mg イオン共存下におけるガラス固化体の溶解挙動	2-12
2.2.5 ガラス固化体の溶解速度モデルの検証	2-36
2.2.6 まとめ	2-38
2.3 放射化金属の腐食モデルの作成	2-39
2.3.1 背景と目的	2-39
2.3.2 水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法を適用する 金属の選定	2-40
2.3.3 試験方法	2-42
2.3.4 結果と考察	2-44
2.3.5 長期の腐食モデル	2-50
2.3.6 まとめ	2-52
2.4 緩衝材の劣化モデルの作成・検証	2-54
2.4.1 背景と目的	2-54
2.4.2 新拡散評価手法の整備に係る検討	2-55
2.4.3 ナチュラルアナログデータを用いた検証	2-73
2.4.4 MC-BUFFER の機能拡張	2-84
2.4.5 結論および今後の課題	2-96
2.5 まとめ	2-98
第 2 章の参考文献	2-99

3. リスク論的考え方に基づく安全評価シナリオ設定手法の整備	3-1
3.1 はじめに	3-1
3.2 発生確率は低いが隔離機能への影響が大きい事象の整理	3-2
3.2.1 隔離機能への影響が大きい事象の調査方法	3-2
3.2.2 回避しきれない起因事象の整理	3-3
3.2.3 回避しきれない起因事象の具体化	3-5
3.2.4 起因事象発生に伴う派生事象の種類と処分施設への影響	3-23
3.3 処分システムへの影響シナリオの記述	3-36
3.3.1 分岐断層の処分施設への影響	3-36
3.3.2 新規火山噴火の処分施設への影響	3-37
3.3.3 マグマ貫入の処分施設への影響	3-40
3.3.4 泥火山の処分施設への影響	3-41
3.3.5 隆起・侵食、海面変動及びマスムーブメントの処分施設への影響	3-42
3.4 断層活動の影響シナリオの設定及び地下水流動解析	3-44
3.4.1 断層活動の影響シナリオの設定	3-44
3.4.2 地下水流動解析	3-50
3.5 まとめ	3-66
3.5.1 発生確率は低いが隔離機能への影響が大きい事象の整理	3-66
3.5.2 処分システムへの影響シナリオの記述	3-66
3.5.3 断層活動の影響シナリオの設定及び地下水流動解析	3-67
第3章の参考文献	3-68
4. 総合的な核種移行評価手法の整備	4-1
4.1 はじめに	4-1
4.2 結晶質岩サイトの核種移行評価手法の整備	4-2
4.2.1 亀裂性媒体中での地下水流動解析に係るコード拡張	4-2
4.2.2 仮想的な結晶質岩サイトを対象とした地下水流動解析	4-5
4.2.3 亀裂性媒体中での地下水流動評価における影響解析	4-12
4.3 火山活動による影響を対象とした GSRW-PSA 評価機能の拡張	4-17
4.3.1 処分坑道へのマグマ火道の交差と噴火による影響評価機能	4-17
4.3.2 処分坑道へのマグマの貫入による影響評価機能	4-34
4.4 まとめ	4-36
第4章の参考文献	4-36
5. 安全設計の基本要件及び安全評価の基本的考え方の整理	5-1
5.1 はじめに	5-1
5.2 安全評価手法の全体像	5-2
5.3 人工バリアの変遷のシナリオを対象とした安全評価	5-6
5.3.1 緩衝材変質・間隙水組成の変遷評価	5-6
5.3.2 炭素鋼オーバーパックの腐食寿命解析	5-43
5.3.3 ガラス溶解速度評価	5-43
5.3.4 核種移行パラメータ	5-43
5.3.5 ニアフィールド地下水流動	5-53

5.3.6	核種移行解析	5-53
5.4	断層活動の処分システムへの影響を想定した安全評価	5-58
5.4.1	断層活動が地下環境に与える影響に関する解析的検討	5-58
5.4.2	緩衝材変質・間隙水組成の変遷評価	5-62
5.4.3	炭素鋼オーバーパックの腐食寿命解析	5-94
5.4.4	ガラス溶解速度評価	5-94
5.4.5	核種移行パラメータ	5-96
5.4.6	ニアフィールド地下水流動	5-106
5.4.7	核種移行解析	5-107
5.4.8	断層活動の処分システムへの影響を想定した安全評価のまとめ	5-147
5.5	火山活動の処分システムへの影響を想定した安全評価	5-155
5.5.1	火山活動が処分システムに与える影響に関する解析的検討	5-155
5.5.2	火山噴火に伴う火山灰の飛散・堆積による周辺居住者への影響評価	5-155
5.5.3	小規模火砕流等により火口付近に露出する廃棄体に接近する者への影響評価	5-157
5.6	まとめと今後の課題	5-159
5.6.1	重要な人工バリアの設計要件の検討	5-159
5.6.2	天然バリアの調査要件	5-166
	第5章の参考文献	5-174
6.	受託事業の総括（平成22年度から平成26年度までの5年間の事業の取りまとめ）	6-1
6.1	全体概要	6-1
6.2	廃棄体・人工バリア材の性能評価モデルの整備	6-2
6.2.1	ガラス固化体溶解速度モデルの作成	6-2
6.2.2	放射化金属の腐食モデルの作成	6-5
6.2.3	炭素鋼オーバーパック腐食モデルの作成	6-8
6.2.4	緩衝材の劣化に係るモデルおよび評価コードの整備	6-10
6.3	安全評価シナリオ設定手法の整備	6-17
6.3.1	建設・操業・閉鎖段階の事故・人的要因等に係るシナリオ設定手法	6-17
6.3.2	人工バリア変遷に係るシナリオ設定手法	6-22
6.3.3	地質・気候関連事象に係るシナリオ設定手法	6-34
6.4	総合的安全評価手法の整備	6-38
6.4.1	安全評価手法の体系化	6-38
6.4.2	安全設計及び安全評価の基本的考え方の整理	6-40
6.4.3	今後の課題	6-51
6.5	成果の概要と今後の課題	6-52
6.5.1	廃棄体・人工バリア材の性能評価モデルの整備	6-52
6.5.2	安全評価シナリオ設定手法の整備	6-52
6.5.3	総合的安全評価手法の整備	6-53
	第6章の参考文献	6-54

図目次

	頁
図 1.3-1 左：浸出液 pH と浸出液中 Si 濃度の時間変化、ならびに SiO ₂ (am)の溶解度 右：B の NL (g/m ²) と Mg イオン濃度の時間変化	1-5
図 1.3-2 Mg 82 mmol/l 120 day クーポン状ガラスと未変質ガラス (BL) の XRD スペクトル比較	1-6
図 1.3-3 k と [Si 濃度] ^{1-α} [Mg 濃度] ^{α} との相関係数 R ($-1 \leq \alpha \leq 1$) ($\alpha=0.01$ で極大値をとる。)	1-7
図 1.3-4 酸素イオン伝播の腐食メカニズムと水拡散の腐食メカニズムで想定された 水素同位体比と試験で測定されたジルカロイ金属中の水素同位体比	1-8
図 1.3-5 炭素鋼の腐食メカニズム模式図	1-9
図 1.3-6 ジルコニウムの腐食メカニズム模式図	1-9
図 1.3-7 ジルカロイ-4 とジルコニウムと炭素鋼の気相中水素同位体比	1-10
図 1.3-8 ジルカロイ-4 とジルコニウムの金属中水素同位体比	1-11
図 1.3-9 ジルカロイ-4 の気相中と金属中の水素同位体比	1-12
図 1.3-10 ジルカロイ-4 の腐食メカニズム模式図 (平成 26 年度案)	1-12
図 1.3-11 緩衝材の止水性の変遷評価を行うための解析コードと評価モデルの体系	1-13
図 1.3-12 本年度実施した透過拡散試験における、高濃度および低濃度側タンク内の 各イオン種濃度の経時変化 (実験値と計算値)	1-14
図 1.3-13 Hay らの分析データ	1-16
図 1.3-14 Savage らの解析結果	1-16
図 1.3-15 本解析における解析結果	1-16
図 1.3-16 回避しきれない事象が発生した場合の評価シナリオの設定方法	1-17
図 1.3-17 派生断層の成長に伴う天然バリアへの影響	1-19
図 1.3-18 派生断層成長後の地質分布および処分坑道の想定位置	1-20
図 1.3-19 分岐断層成長前後における処分坑道からの流れ (青：断層に対し下流、緑：中央、赤：上流からの流跡線)	1-20
図 1.3-20 分岐断層と交差する処分坑道からの平均流速 (処分坑道の各領域 (断層に対し下流・中央・上流) ごとに 200 点始点をとった結果)	1-20
図 1.3-21 バックスラストと交差する処分坑道からの流れの変化	1-21
図 1.3-22 バックスラストに沿った下向き方向の流速 (バックスラストにおける深度 100, 200, 300m に対する結果)	1-21
図 1.3-23 結晶質岩サイトの核種移行評価手法における解析手順	1-22
図 1.3-24 3D-SEEP による広域地下水流動解析結果	1-23
図 1.3-25 FRAC3D で作成した亀裂ネットワーク例 (青、緑：観測された主要亀裂、赤：確率論的に発生した亀裂)	1-24
図 1.3-26 FRAC3D での地下水流動解析結果 (リアライゼーションの一例)	1-24
図 1.3-27 仮想処分場の設定 (内部 3D モデル)	1-25
図 1.3-28 内部 3D モデル内での全水頭圧の解析結果 (両端の動水勾配：約 0.1)	1-26
図 1.3-29 亀裂性媒体中での粒子移行解析の移行経路例	1-27
図 1.3-30 亀裂長さや亀裂幅に関する感度解析結果	1-28
図 1.3-31 人工バリア領域の状態変遷を解析するための核種移行に繋がる評価体系	1-30

図 1.3-32	派生断層の成長による天然バリア内の特性変化を想定した核種移行評価 イメージ	1-31
図 1.3-33	堆積岩サイトの派生断層の成長を想定した場合のリンケージ評価体系	1-32
図 1.3-34	解析体系概念図 (解析①)	1-34
図 1.3-35	解析体系概念図 (解析②)	1-34
図 1.3-36	有効モンモリロナイト密度の経時変化の比較 (支保工厚さを変化させたケース)	1-37
図 1.3-37	有効モンモリロナイト密度の経時変化の比較 (緩衝材厚さを変化させたケース)	1-38
図 1.3-38	有効モンモリロナイト密度と間隙率の経時変化 (高アルカリ地下水ケース)	1-39
図 1.3-39	派生断層の成長による天然バリア内の特性変化を想定した核種移行評価 イメージ	1-42
図 1.3-40	分岐断層が1万年で処分施設に交差する場合の評価結果	1-43
図 1.3-41	分岐断層が1万年で処分施設に交差し有馬型熱水が流入する場合の 評価結果	1-44
図 1.3-42	火山噴火に伴う火山灰の拡散・堆積時の周辺居住者の年間被ばく線量 評価結果	1-49
図 1.3-43	露出する廃棄体に接近する者の1回あたりの被ばく線量評価結果	1-49
図 2.2-1	有限量の水溶液中でのガラス固化体の溶解量と時間の関係	2-3
図 2.2-2	Mg ケイ酸塩の生成に伴うガラス固化体の溶解促進プロセス	2-4
図 2.2-3	低 S/V 条件における浸出試験の概略図と試験条件	2-8
図 2.2-4	高 S/V 条件における浸出試験の概略図と試験条件	2-8
図 2.2-5	浸出試験操作フロー	2-9
図 2.2-6	90°Cにおける SiO ₂ (am)溶解度	2-10
図 2.2-7	ガラス固化体の溶解特性における変質層の概念	2-11
図 2.2-8	左：ケース1とケース4の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B の NL (g/m ²) の時間変化の関係	2-12
図 2.2-9	左：ケース2とケース5の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B の NL (g/m ²) と Mg イオン濃度の時間変化の関係	2-13
図 2.2-10	左：ケース3とケース6の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B の NL (g/m ²) と Mg イオン濃度の時間変化の関係	2-15
図 2.2-11	BL とケース6 Mg 82 mmol/l 120 day クーポン状ガラス固相の XRD スペクトル比較	2-16
図 2.2-12	左：ケース7の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B の NL (g/m ²) の時間変化の関係	2-16
図 2.2-13	上：ケース8、9、10、11の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 下：B と Mg イオン濃度の時間変化の関係	2-18
図 2.2-14	粉碎前と粉碎後の粉末ガラスおよび XRD 測定試料	2-20
図 2.2-15	BL とケース8 Mg 41 mmol/l 32 day 粉末ガラス固相の XRD スペクトル比較	2-20
図 2.2-16	ケース11 150 day Mg-Si 変質物質やそれを覆う薄膜状の変質物質	2-22
図 2.2-17	ケース11 270 day Mg-Si 変質物質が成長した Mg-Si-Al 層	2-22

図 2.2-18	ケース 11 450 day ガラス構成元素である Mo-Ca 鉱物	2-23
図 2.2-19	ケース 11 Mg 210 mmol/l 32 day から 450 day 粉末ガラス固相の XRD スペクトル比較	2-23
図 2.2-20	90°Cの初期 Mg 濃度 210 mmol/l の MgCl ₂ 溶液系でガラス固化体を浸出させ 473 日目に浸出液中 Mg イオン濃度が 330 mmol/l となるように MgCl ₂ を添加した条件での溶液中の B および Mg イオン濃度と時間変化の関係	2-24
図 2.2-21	ケース 11 Mg 210→330 mmol/l 630 day 粉末ガラス固相の XRD スペクトル	2-24
図 2.2-22	90°Cの初期 Mg 濃度 0.041 mol/l の MgCl ₂ 溶液系でガラス固化体を浸出させ 64 日目に浸出液中 Mg イオン濃度が 0.041 mol/l となるように MgCl ₂ を添加した条件での溶液中の B および Mg イオン濃度と時間の関係	2-25
図 2.2-23	左：ケース 12 の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B と Si の NL (g/m ²) の時間変化の関係	2-27
図 2.2-24	左：ケース 13 の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B と Si の NL (g/m ²) および Mg イオン濃度の時間変化の関係	2-27
図 2.2-25	ケース 12 64 day SEM 観察画像と EDS スペクトル	2-29
図 2.2-26	ケース 13 64 day SEM 観察画像と EDS スペクトル	2-29
図 2.2-27	左：ケース 14 の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B と Si の NL (g/m ²) の時間変化の関係	2-30
図 2.2-28	左：ケース 15 の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B と Si の NL (g/m ²) および Mg イオン濃度の時間変化の関係	2-31
図 2.2-29	ケース 14 pH 緩衝剤 120 day、ケース 15 pH 緩衝剤+Mg 41 mmol/l 120 day カーボン状ガラス固相の XRD スペクトル比較	2-32
図 2.2-30	左：ケース 16 の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B 濃度と Si の NL (g/m ²) の時間変化の関係	2-33
図 2.2-31	左：ケース 17 の pH、SiO ₂ (am)の溶解度および Si 濃度、 右：B と Mg イオン濃度および Si の NL (g/m ²) の時間変化の関係	2-33
図 2.2-32	ケース 16 pH 緩衝剤 92 day、ケース 17 pH 緩衝剤+Mg 41 mmol/l 92 day 粉末ガラス固相の XRD スペクトル比較	2-35
図 2.2-33	B の NL (g/m ²) と時間変化の関係を示した模式図	2-36
図 2.2-34	Mg イオン共存系におけるガラス固化体の溶解速度の評価	2-36
図 2.2-35	k と [Si 濃度] ^{1-α} [Mg 濃度] ^{α} との相関係数 R ($-1 \leq \alpha \leq 1$) ($\alpha=0.01$ で極大値をとる)	2-37
図 2.3-1	酸素イオン伝播の腐食メカニズムと水拡散の腐食メカニズムで想定された 水素同位体比と試験で測定されたジルカロイ-4 金属中の水素同位体比	2-40
図 2.3-2	ジルカロイ-4 の腐食メカニズム模式図 (平成 25 年度案)	2-40
図 2.3-3	炭素鋼の腐食メカニズム模式図	2-41
図 2.3-4	ジルコニウムの腐食メカニズム模式図	2-42
図 2.3-5	低酸素条件下におけるガラスアンブル試験体の調製フロー図	2-43
図 2.3-6	腐食試験方法	2-44
図 2.3-7	TEM による観察と EDX 分析及び電子線回折の結果	2-46
図 2.3-8	ジルカロイ-4 とジルコニウムと炭素鋼の気相中水素同位体比	2-48
図 2.3-9	ジルカロイ-4 とジルコニウムの金属中水素同位体比	2-48
図 2.3-10	ジルカロイ-4 の気相中と金属中の水素同位体比	2-49

図 2.3-11	ジルカロイの腐食メカニズム（酸素イオン伝播）模式図	2-49
図 2.3-12	表面瞬時腐食のメカニズムを考慮した時間と腐食量の関係	2-51
図 2.3-13	全腐食量（酸素イオン伝播+表面瞬時腐食）と三乗則及び二乗則の比較	2-51
図 2.3-14	全腐食量（酸素イオン伝播と表面瞬時腐食を合わせた腐食量）の長期への外挿	2-52
図 2.4-1	緩衝材の劣化に係る評価モデルと解析コードの体系	2-55
図 2.4-2	有効拡散係数（De）とイオン強度依存性の関係 （有効モンモリロナイト密度 ρ_m : 1000 kg/m ³ 程度※、温度 : 25°C 程度） ※Sr ²⁺ の De は乾燥密度 1750 kg/m ³ のデータ	2-57
図 2.4-3	見かけの拡散係数（Da）のイオン強度依存性の関係 （有効モンモリロナイト密度 ρ_m : 1000 kg/m ³ 程度、温度 : 25°C 程度）	2-57
図 2.4-4	拡散試験イメージ（ケース 1 とケース 2）	2-60
図 2.4-5	アクリル製拡散セル	2-62
図 2.4-6	高濃度および低濃度側タンク内の Ca ²⁺ イオン濃度の経時変化 （実験値と計算値）	2-68
図 2.4-7	高濃度側タンク内の Ca ²⁺ イオン濃度およびの Na ⁺ イオン濃度経時変化 （ケース 1、ケース 2）	2-68
図 2.4-8	高濃度および低濃度側タンク内の Na ⁺ イオン濃度の経時変化 （実験値と計算値）	2-71
図 2.4-9	高濃度および低濃度側タンク内の Cl ⁻ イオン濃度の経時変化 （実験値と計算値）	2-72
図 2.4-10	KM-3 コアにおける Hay らの分析データ	2-75
図 2.4-11	サールズレイク解析体系図	2-76
図 2.4-12	サールズレイクにおける解析手法	2-79
図 2.4-13	Hay らの分析データ	2-80
図 2.4-14	Savage らの解析結果	2-80
図 2.4-15	320 万年後におけるサールズレイク解析結果	2-82
図 2.4-16	稲垣らの初期溶解速度	2-86
図 2.4-17	ガラス溶解速度定数式による初期溶解速度	2-86
図 2.4-18	ガラス固化体溶解モデルの地球化学反応解析部フロー概略図	2-88
図 2.4-19	ガラス固化体を考慮した計算モデル概念図	2-89
図 2.4-20	全領域における固相空間分布（ケース 1）	2-91
図 2.4-21	全領域における液相空間分布（ケース 1）	2-91
図 2.4-22	全領域における Kw・De・ ρ_m ・Eps 空間分布（ケース 1）	2-92
図 2.4-23	平成 25 年度人工バリア解析空間分布（ガラス考慮無）	2-92
図 2.4-24	全領域における固相空間分布（ケース 2）	2-94
図 2.4-25	全領域における液相空間分布（ケース 2）	2-94
図 2.4-26	全領域における Kw・De・ ρ_m ・Eps 空間分布（ケース 2）	2-95
図 3.2-1	回避しきれない事象が発生した場合の評価シナリオの設定方法	3-2
図 3.2-2	横手盆地東縁断層帯の平面分布と分岐断層の活動履歴	3-6
図 3.2-3	分岐断層 I の成長とバックスラスト発生との関係	3-6
図 3.2-4	(a) 断層の成長過程と (b) 分岐断層先端の時間変化	3-8

図 3.2-5	東北・北海道地域におけるマグマ発生領域の時空変遷	3-10
図 3.2-6	中国・四国地域におけるマグマ発生領域の時空変遷	3-11
図 3.2-7	マグマ水蒸気爆発と水蒸気爆発との違い	3-14
図 3.2-8	火道形成後の周辺母岩の温度分布	3-15
図 3.2-9	2000 年三宅島噴火における岩脈形成プロセス	3-15
図 3.2-10	泥火山と歪集中帯の分布 (左図)、泥火山の形成プロセス (右図)	3-17
図 3.2-11	大規模マスムーブメントの分布と赤崩れの地質断面図	3-18
図 3.2-12	全国のダム堆砂量に基づく侵食速度マップ	3-20
図 3.2-13	大森の式に基づく経過時刻 t における侵食速度と平均標高の関係	3-20
図 3.2-14	隆起、海面変化を考慮した地表面標高の時間変化	3-21
図 3.2-15	海面変化を考慮した侵食量の時間変化	3-21
図 3.2-16	(a) 将来の侵食量の時間変化と (b) 処分深度と露呈時期との関係	3-22
図 3.2-17	(a) マスムーブメントの標高とすべり面深度との関係、および (b) 処分深度とマスムーブメント発生との関係	3-23
図 3.2-18	断層直撃により発生する派生事象の種類と影響	3-25
図 3.2-19	(a) 地震前後の水圧変化と (b) 異常間隙水圧と深度との関係	3-26
図 3.2-20	(a) 全国の地下水の Cl-pH 図、(b) 全国の地下水の Cl-HCO ₃ 図、 (c) 一般水質と水素・酸素同位体比による主成分分析結果、 (d) 一般水質による主成分分析結果	3-28
図 3.2-21	分岐断層、バックスラスト形成による深部熱水、酸化性地下水の流入時期	3-30
図 3.2-22	火山活動の推移に伴う火山性流体および地下水流動	3-31
図 3.2-23	(a) マグマから放出される火山性熱水の分化に関するモデル、 (b) 火山体からの距離と地下水の pH、Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻	3-32
図 3.2-24	新規火山が発生し、火道が処分施設を交差した場合の地下水環境の変化	3-33
図 3.2-25	泥火山と処分施設との位置関係による影響の違い	3-34
図 3.2-26	処分施設の位置の違いによるマスムーブメントからの影響	3-35
図 3.3-1	分岐断層発生による処分システムへの影響検討	3-37
図 3.4-1	幌延地域の地質構造モデルを用いた仮想的な断層成長プロセスと 境界条件の設定	3-45
図 3.4-2	断層の形成と断層の透水性の時間変化の例 (分岐断層のケース)	3-46
図 3.4-3	分岐断層の成長と深部熱水の処分施設への流入の時期の関係 (処分施設が現在“地下水 1”中にある場合)	3-48
図 3.4-4	分岐断層の成長と深部熱水の処分施設への流入の時期の関係 (処分施設が現在“地下水 2”中にある場合)	3-48
図 3.4-5	バックスラストの成長と酸化性地下水の流入時期の関係	3-49
図 3.4-6	初期状態として想定した解析領域の地質分布	3-50
図 3.4-7	派生断層の成長に対する設定 (1/2) (case1 : 断層の成長速度=鉛直方向に 500m/1 回の地震活動)	3-51
図 3.4-8	派生断層の成長に対する設定 (2/2)	3-52
図 3.4-9	解析領域における透水係数 (m/s)	3-54
図 3.4-10	解析に使用したメッシュ	3-54
図 3.4-11	境界条件	3-55
図 3.4-12	初期条件 (塩分濃度分布)	3-55

図 3.4-13	断層成長前後における流速分布	3-56
図 3.4-14	解析における処分坑道の仮想位置	3-57
図 3.4-15	派生断層と交差する処分坑道からの流路解析の始点	3-57
図 3.4-16	分岐断層と交差する処分坑道からの流れの変化	3-58
図 3.4-17	バックスラストと交差する処分坑道からの流れの変化	3-59
図 3.4-18	分岐断層と交差する処分坑道からの流路解析の始点	3-60
図 3.4-19	分岐断層と交差する処分坑道からの移行距離	3-60
図 3.4-20	分岐断層と交差する処分坑道からの平均流速	3-60
図 3.4-21	処分坑道の断層中央部に対する領域区分	3-61
図 3.4-22	case1 に対する断層中央からの平均流速の経時変化 (領域を区分した場合)	3-61
図 3.4-23	分岐断層と交差する処分坑道からの流路解析の始点	3-62
図 3.4-24	分岐断層と交差する処分坑道からの移行距離	3-62
図 3.4-25	分岐断層と交差する処分坑道からの平均流速	3-62
図 3.4-26	バックスラスト内における流速の解析位置	3-63
図 3.4-27	バックスラストに沿った下向き方向の流速	3-63
図 3.4-28	深部流体が断層沿いに地表面に到達する可能性の検討	3-64
図 3.4-29	分岐断層内における流速の向き	3-64
図 3.4-30	断層沿いの流速が 4 倍になった場合の分岐断層中心からのずれ	3-65
図 4.2-1	結晶質岩サイトの核種移行評価手法における解析手順	4-2
図 4.2-2	外側 3D モデルと亀裂ネットワークモデルと内部 3D モデルの連結例	4-5
図 4.2-3	解析対象範囲	4-5
図 4.2-4	3D-SEEP による広域地下水流動解析結果	4-6
図 4.2-5	FRAC3D で作成した亀裂ネットワーク例	4-7
図 4.2-6	FRAC3D での地下水流動解析結果	4-8
図 4.2-7	仮想処分場の設定 (内部 3D モデル)	4-9
図 4.2-8	仮想処分場の構成	4-9
図 4.2-9	処分坑道、連絡坑道等の仮想寸法	4-10
図 4.2-10	内部 3D モデル内での全水頭圧の解析結果	4-11
図 4.2-11	亀裂の走向傾斜の観測値とシミュレーション結果	4-12
図 4.2-12	亀裂性媒体中での粒子移行解析の移行経路例	4-13
図 4.2-13	亀裂長さや亀裂幅に関する感度解析結果	4-14
図 4.2-14	亀裂モデル図	4-15
図 4.2-15	全水頭計算結果	4-15
図 4.2-16	X 方向流速時刻歴変化	4-16
図 4.3-1	終端速度 V_0	4-20
図 4.3-2	火山灰の噴煙柱からの離脱確率密度分布 $P(d,z)$	4-21
図 4.3-3	火山灰の降下時間、拡散時間	4-21
図 4.3-4	Suzuki Fig.6(a)より、噴煙柱の高度に対する噴出量の分布	4-22
図 4.3-5	噴煙柱の高度に対する噴出量の分布	4-22
図 4.3-6	Suzuki Fig.6(b)より、堆積密度の等質量線	4-23
図 4.3-7	堆積密度の等質量線の計算結果	4-23
図 4.3-8	Suzuki Fig.6(c)より、火口からの距離に対する堆積質量 (g/cm^2) の分布	4-23

図 4.3-9	火山からの距離に対する堆積密度の計算結果	4-23
図 4.3-10	Jarzemba の AppendixA の計算結果 ($\beta=0.02$)	4-24
図 4.3-11	火山灰大気拡散シナリオの評価点	4-25
図 4.3-12	火山灰堆積物を線源とする外部被ばく線量評価幾何体系	4-29
図 4.3-13	オーバーパック厚さ 19cm で縦置きの場合の幾何体系	4-32
図 4.3-14	火山活動ーマグマ貫入シナリオの概念図：鳥瞰図	4-35
図 4.3-15	貫入が 2 回発生する場合で人工バリア損傷シナリオ評価モデルに切り替わる時刻が移行経路の切り替わり時刻ではないケース	4-35
図 5.2-1	人工バリア領域の状態変遷を解析するための核種移行に繋がる評価体系	5-3
図 5.2-2	派生断層の成長による天然バリア内の特性変化を想定した核種移行評価イメージ	5-4
図 5.2-3	堆積岩サイトの派生断層の成長を想定した場合のリンクージ評価体系	5-5
図 5.3-1	解析体系概念図 (解析①)	5-7
図 5.3-2	解析体系概念図 (解析②)	5-8
図 5.3-3	オーバーパック境界温度データ	5-9
図 5.3-4	緩衝材領域における経時変化分布 (case1)	5-17
図 5.3-5	全領域における固相空間分布 (case1)	5-18
図 5.3-6	全領域における液相空間分布 (case1)	5-19
図 5.3-7	全領域における Kw・De・ ρ_m ・Eps 空間分布 (case1)	5-20
図 5.3-8	緩衝材領域の有効モンモリロナイト密度の経時変化分布 (緩衝材厚さ)	5-22
図 5.3-9	緩衝材領域の透水係数の経時変化分布 (緩衝材厚さ)	5-22
図 5.3-10	緩衝材領域の間隙率の経時変化分布 (緩衝材厚さ)	5-23
図 5.3-11	緩衝材領域の pH の経時変化分布 (緩衝材厚さ)	5-23
図 5.3-12	OP 近傍における緩衝材領域の Eh の経時変化分布 (緩衝材厚さ)	5-24
図 5.3-13	緩衝材領域の有効モンモリロナイト密度の経時変化分布 (乾燥密度)	5-26
図 5.3-14	緩衝材領域の透水係数の経時変化分布 (乾燥密度)	5-26
図 5.3-15	緩衝材領域の間隙率の経時変化分布 (乾燥密度)	5-27
図 5.3-16	緩衝材領域の pH の経時変化分布 (乾燥密度)	5-27
図 5.3-17	OP 近傍における緩衝材領域の Eh の経時変化分布 (緩衝材厚さ)	5-28
図 5.3-18	緩衝材領域の有効モンモリロナイト密度の経時変化分布 (混合比)	5-30
図 5.3-19	緩衝材領域の透水係数の経時変化分布 (混合比)	5-30
図 5.3-20	緩衝材領域の間隙率の経時変化分布 (混合比)	5-31
図 5.3-21	緩衝材領域の pH の経時変化分布 (混合比)	5-31
図 5.3-22	OP 近傍における緩衝材領域の Eh の経時変化分布 (混合比)	5-32
図 5.3-23	緩衝材領域の有効モンモリロナイト密度の経時変化分布 (支保工厚さ)	5-34
図 5.3-24	緩衝材領域の透水係数の経時変化分布 (支保工厚さ)	5-34
図 5.3-25	緩衝材領域の間隙率の経時変化分布 (支保工厚さ)	5-35
図 5.3-26	緩衝材領域の pH の経時変化分布 (支保工厚さ)	5-35
図 5.3-27	OP 近傍における緩衝材領域の Eh の経時変化分布 (支保工厚さ)	5-36
図 5.3-28	緩衝材領域の有効モンモリロナイト密度の経時変化分布 (高アルカリ地下水)	5-38
図 5.3-29	緩衝材領域の透水係数の経時変化分布 (高アルカリ地下水)	5-38
図 5.3-30	緩衝材領域の間隙率の経時変化分布 (高アルカリ地下水)	5-39

図 5.3-31	緩衝材領域の pH の経時変化分布 (高アルカリ地下水)	5-39
図 5.3-32	OP 近傍における緩衝材領域の Eh の経時変化分布 (高アルカリ地下水)	5-40
図 5.3-33	各解析ケースにおける拡散係数の経時変化	5-48
図 5.3-34	各解析ケースにおける Se および Cs の収着分配係数の経時変化	5-52
図 5.3-35	ガラス固化体 1 本当りの地下水移行による人工バリア出口フラックス	5-56
図 5.3-36	ガラス固化体 1 本当りの地下水移行による亀裂帯出口フラックス	5-57
図 5.4-1	緩衝材領域における経時変化 (ケース A)	5-66
図 5.4-2	全領域における固相空間分布 (ケース A)	5-67
図 5.4-3	全領域における液相空間分布 (ケース A)	5-68
図 5.4-4	全領域における $K_w \cdot De \cdot \rho_m \cdot Eps$ 空間分布 (ケース A)	5-69
図 5.4-5	緩衝材領域における経時変化 (ケース B)	5-71
図 5.4-6	全領域における固相空間分布 (ケース B)	5-72
図 5.4-7	全領域における液相空間分布 (ケース B)	5-73
図 5.4-8	全領域における $K_w \cdot De \cdot \rho_m \cdot Eps$ 空間分布 (ケース B)	5-74
図 5.4-9	緩衝材領域における経時変化 (ケース D)	5-76
図 5.4-10	全領域における固相空間分布 (ケース D)	5-76
図 5.4-11	全領域における液相空間分布 (ケース D)	5-77
図 5.4-12	全領域における $K_w \cdot De \cdot \rho_m \cdot Eps$ 空間分布 (ケース D)	5-77
図 5.4-13	緩衝材領域における経時変化 (ケース G)	5-79
図 5.4-14	全領域における固相空間分布 (ケース G)	5-80
図 5.4-15	全領域における液相空間分布 (ケース G)	5-80
図 5.4-16	全領域における $K_w \cdot De \cdot \rho_m \cdot Eps$ 空間分布 (ケース G)	5-80
図 5.4-17	緩衝材領域における経時変化 (ケース N)	5-83
図 5.4-18	全領域における固相空間分布 (ケース N)	5-83
図 5.4-19	全領域における液相空間分布 (ケース N)	5-84
図 5.4-20	全領域における $K_w \cdot De \cdot \rho_m \cdot Eps$ 空間分布 (ケース N)	5-84
図 5.4-21	緩衝材領域における経時変化 (ケース O)	5-86
図 5.4-22	全領域における固相空間分布 (ケース O)	5-86
図 5.4-23	全領域における液相空間分布 (ケース O)	5-87
図 5.4-24	全領域における $K_w \cdot De \cdot \rho_m \cdot Eps$ 空間分布 (ケース O)	5-87
図 5.4-25	緩衝材領域における経時変化 (ケース R)	5-89
図 5.4-26	全領域における固相空間分布 (ケース R)	5-89
図 5.4-27	全領域における液相空間分布 (ケース R)	5-90
図 5.4-28	全領域における $K_w \cdot De \cdot \rho_m \cdot Eps$ 空間分布 (ケース R)	5-90
図 5.4-29	緩衝材領域における経時変化 (ケース S)	5-92
図 5.4-30	全領域における固相空間分布 (ケース S)	5-92
図 5.4-31	全領域における液相空間分布 (ケース S)	5-93
図 5.4-32	全領域における $K_w \cdot De \cdot \rho_m \cdot Eps$ 空間分布 (ケース S)	5-93
図 5.4-33	pH の関数とした 25°C におけるガラス初期溶解速度 (Inagaki et al. 2012) (2) ..	5-95
図 5.4-34	pH と温度の関数としたガラス初期溶解速度 (Inagaki et al. 2012) (2) ..	5-95
図 5.4-35	断層が交差しない各解析ケースにおける溶解度の経時変化	5-97
図 5.4-36	各解析ケースにおける拡散係数の経時変化	5-99
図 5.4-37	各解析ケースにおける Se および Cs の収着分配係数の経時変化	5-100

図 5.4-38	天然バリア中の流速と移行経路：ケース I	5-109
図 5.4-39	天然バリア中の流速と移行経路：ケース II	5-109
図 5.4-40	天然バリア中の流速と移行経路：ケース III	5-110
図 5.4-41	天然バリア中の流速と移行経路：ケース IV	5-111
図 5.4-42	天然バリア中の流速と移行経路：ケース V	5-112
図 5.4-43	天然バリア中の流速と移行経路：ケース VI	5-112
図 5.4-44	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による人工バリア出口フラックス ： Se-79	5-119
図 5.4-45	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case01)	5-119
図 5.4-46	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case02)	5-120
図 5.4-47	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case03)	5-120
図 5.4-48	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case04)	5-121
図 5.4-49	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case05)	5-121
図 5.4-50	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case06)	5-122
図 5.4-51	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case07)	5-122
図 5.4-52	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case08)	5-123
図 5.4-53	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case09)	5-123
図 5.4-54	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case10)	5-124
図 5.4-55	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case11)	5-124
図 5.4-56	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case16)	5-125
図 5.4-57	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case17)	5-125
図 5.4-58	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case18)	5-126
図 5.4-59	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Se-79 (case19)	5-126
図 5.4-60	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による人工バリア出口フラックス ： Cs135	5-129
図 5.4-61	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス ： Cs-135 (case01)	5-129
図 5.4-62	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス	

	: Cs-135 (case02)	5-130
図 5.4-63	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case03)	5-130
図 5.4-64	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case04)	5-131
図 5.4-65	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case05)	5-131
図 5.4-66	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case06)	5-132
図 5.4-67	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case07)	5-132
図 5.4-68	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case08)	5-133
図 5.4-69	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case09)	5-133
図 5.4-70	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case10)	5-134
図 5.4-71	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case11)	5-134
図 5.4-72	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case16)	5-135
図 5.4-73	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case17)	5-135
図 5.4-74	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case18)	5-136
図 5.4-75	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : Cs-135 (case19)	5-136
図 5.4-76	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による人工バリア出口フラックス : 4n+1	5-139
図 5.4-77	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case01)	5-139
図 5.4-78	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case02)	5-140
図 5.4-79	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case03)	5-140
図 5.4-80	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case04)	5-141
図 5.4-81	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case05)	5-141
図 5.4-82	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case06)	5-142
図 5.4-83	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case07)	5-142

図 5.4-84	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case08)	5-143
図 5.4-85	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case09)	5-143
図 5.4-86	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case10)	5-144
図 5.4-87	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case11)	5-144
図 5.4-88	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case16)	5-145
図 5.4-89	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case17)	5-145
図 5.4-90	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case18)	5-146
図 5.4-91	ガラス固化体 1 本当たりの地下水移行による天然バリア出口フラックス : 4n+1 (case19)	5-146
図 5.4-92	断層成長がない場合とある場合の比較 (Case 1 と 4 の比較)	5-147
図 5.4-93	断層成長速度 (500m/回と 100m/回) による比較 (Case 4 と 5 の比較)	5-148
図 5.4-94	処分施設深度 (300m と 500m) による比較 (Case 4 と 6 の比較)	5-149
図 5.4-95	分岐断層のみと深部流体 1 (有馬型熱水) 流入時の比較 (Case 4 と 8 の比較)	5-150
図 5.4-96	深部流体 1 (有馬型熱水) と深部流体 2 (40°C地下水 2) の比較 (Case 8 と 10 の比較)	5-150
図 5.4-97	深部流体 1 (有馬型熱水) 流入時の断層成長速度の違いの比較 (Case 8 と 9 の比較)	5-150
図 5.4-98	バックスラスト側断層成長の有無と酸化性地下水流入時の比較 (Case 3, 16, 18 の比較)	5-151
図 5.4-99	河川水利用経路の被ばく線量 (Case 1~Case 19)	5-154
図 5.4-100	ケース別被ばく線量 (河川水利用経路) の比較	5-154
図 5.5-1	火山噴火時の火山灰拡散・堆積時の被ばく線量評価結果	5-157
図 5.5-2	火口付近に露出する廃棄体に接近する場合の外部被ばく線量評価結果	5-158
図 5.6-1	有効モンモリロナイト密度の経時変化の比較 (支保工厚さを変化させたケース)	5-161
図 5.6-2	有効モンモリロナイト密度の経時変化の比較 (緩衝材厚さを変化させたケース)	5-162
図 5.6-3	有効モンモリロナイト密度と間隙率の経時変化 (高アルカリ地下水ケース) ..	5-163
図 5.6-4	派生断層の成長による天然バリア内の特性変化を想定した 核種移行評価イメージ	5-166
図 6.1-1	本受託事業における研究の全体概要	6-1
図 6.2-1	粉末状ガラスを浸漬した 90°C の初期 Mg 濃度 0.041 mol/l の MgCl ₂ 溶液中 における NLB と NLSi および Mg イオン濃度、ならびに Grambow モデルで 計算した NLB と時間の関係	6-3

図 6.2-2	80℃～120℃及び高温域における腐食速度定数の温度依存性	6-6
図 6.2-3	水素発生量測定と腐食増量測定の腐食深さの比較	6-6
図 6.2-4	低温域(100℃)におけるジルカロイ-4 金属中の水素同位体比	6-7
図 6.2-5	炭素鋼オーバーパック腐食寿命評価のフロー	6-8
図 6.2-6	緩衝材の劣化に係る評価モデルと解析コードの体系	6-11
図 6.2-7	ベントナイト透水係数評価モデルの改良案に係る概念図 (40℃)	6-14
図 6.3-1	事故・人的要因に起因した影響の連鎖	6-18
図 6.3-2	FEP データベースの構成	6-22
図 6.3-3	安全機能に着目したシナリオ設定手法	6-27
図 6.3-4	ガラス固化体の放射性核種の浸出抑制「(低い) 溶解性」の低下に至るまでの フロー図	6-31
図 6.3-5	リンケージ解析に対するシナリオ設定の展開	6-32
図 6.3-6	地質・気候関連事象による THMC 特性変化の計算構造例 (力学-水理計算構造の例)	6-35
図 6.3-7	回避しきれない事象が発生した場合の評価シナリオの設定方法	6-36
図 6.4-1	人工バリア間のリンケージ構成	6-39
図 6.4-2	隆起・侵食を対象とした安全評価の体系化	6-40
図 6.4-3	時間スケールに応じた安全設計要件の一案	6-42

表目次

	頁
表 1.3-1 Mg イオン共存下における浸出試験条件	1-5
表 1.3-2 派生断層の成長に対する条件設定の例	1-19
表 1.3-3 解析ケース一覧 (①降水系地下水ケース)	1-35
表 1.3-4 解析ケース一覧 (②高アルカリ地下水ケース)	1-35
表 1.3-5 人工バリアの変遷のシナリオを対象とした安全評価ケース (H25 年度)	1-36
表 1.3-6 支保工厚さを変化させたケースにおける緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布の傾向	1-40
表 1.3-7 緩衝材厚さを変化させたケースにおける緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布の傾向	1-40
表 1.3-8 高アルカリ地下水ケースにおける緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布の傾向	1-41
表 1.3-9 断層活動に関する起因事象に伴う影響の具体化、状態設定に伴う不確実性 (1/2) (3.2~3.4 の調査結果に基づく)	1-46
表 1.3-10 断層活動に関する起因事象に伴う影響の具体化、状態設定に伴う不確実性 (2/2) (3.2~3.4 の調査結果に基づく)	1-47
表 1.3-11 火山活動に関する起因事象発生に伴う影響の具体化、状態設定に伴う不確実性 (3.2~3.4 の調査結果に基づく)	1-50
表 2.2-1 Mg イオン共存下における浸出試験条件	2-6
表 2.2-2 P0797、P0798 タイプ模擬ガラス固化体の化学組成	2-7
表 2.2-3 ケース 1 とケース 4 試験結果	2-13
表 2.2-4 ケース 2 とケース 5 試験結果	2-14
表 2.2-5 ケース 3 とケース 6 試験結果	2-15
表 2.2-6 ケース 7 試験結果	2-17
表 2.2-7 ケース 8、9、10、11 試験結果	2-19
表 2.2-8 ケース 11 ガラス固相の SEM 観察結果	2-21
表 2.2-9 SEM による半定量分析結果	2-22
表 2.2-10 SEM による半定量分析結果	2-22
表 2.2-11 SEM による半定量分析結果	2-23
表 2.2-12 pH 緩衝剤試験液調製割合	2-26
表 2.2-13 pH 緩衝剤試験液分析結果	2-26
表 2.2-14 ケース 12 とケース 13 試験結果	2-28
表 2.2-15 ケース 16 とケース 17 試験結果	2-34
表 2.2-16 粉末ガラスの粒径	2-35
表 2.3-1 比較金属試料の形状と 1 アンプル分の枚数	2-43
表 2.3-2 腐食速度と水素吸収率	2-45
表 2.3-3 HR-RBS 分析による表面皮膜の密度算出結果	2-47
表 2.4-1 透過拡散試験ケース	2-60
表 2.4-2 バッチ試験ケース	2-61
表 2.4-3 バッチ試験結果および導出した収着分配係数 K_d 値	2-67
表 2.4-4 透過拡散試を模擬した計算に使用したパラメータ	2-69

表 2.4-5	サールスレイクの湖水組成	2-76
表 2.4-6	堆積層鉱物組成を含む鉱物モデル	2-77
表 2.4-7	解析ケース一覧	2-89
表 3.2-1	処分施設（サイト）への直接的な影響を及ぼす起因事象	3-3
表 3.2-2	過去数 10 万年以内に発生した分岐断層	3-7
表 3.2-3	過去数 10 万年以内に発生したバックスラスト	3-7
表 3.2-4	東北・北海道地域において過去数 10 万年以内に発生した火山	3-11
表 3.2-5	中国地方において第四紀以降に発生した単成火山群の活動と特徴	3-12
表 3.2-6	火山の噴火のタイプと特徴	3-13
表 3.2-7	過去数 10 万年以内に噴火した火山の噴火様式および規模	3-14
表 3.2-8	火山活動に伴う岩脈の分布・特徴、活動時期	3-16
表 3.2-9	泥火山の活動時期と噴火の特徴	3-17
表 3.2-10	非火山地域の大規模マスマーブメントの地形的特徴と地質	3-18
表 3.2-11	回避しきれない事象発生による派生事象の種類と影響	3-24
表 3.2-12	地震時に活断層沿いに熱水が上昇あるいは地表に湧出した例	3-26
表 3.2-13	公開文献をもとに主成分分析により推定した起源水の水質	3-29
表 3.2-14	活断層沿いに酸化性地下水が地下に流入したとされている事例	3-30
表 3.2-15	過去数 10 万年以内に活動した火山から湧出している熱水の化学組成	3-32
表 3.3-1	分岐断層の想定規模	3-36
表 3.3-2	火山爆発指数（VEI）とその規模	3-38
表 3.3-3	新規火山噴火の想定規模（火山灰大気拡散）	3-38
表 3.3-4	新規マグマ貫入の想定規模	3-40
表 3.3-5	新規泥火山の想定規模	3-41
表 3.3-6	大規模マスマーブメントの想定規模	3-42
表 3.4-1	地下水 1、地下水 2 の化学組成、温度	3-45
表 3.4-2	現在の断層および地層の水理定数	3-46
表 3.4-3	将来の断層および地層の水理定数	3-47
表 3.4-4	国内の分岐断層とバックスラストとの関係	3-47
表 3.4-5	解析ケース	3-50
表 3.4-6	各解析ケースにおける派生断層の地表面到達時刻	3-53
表 3.4-7	解析領域における水理物性	3-53
表 4.2-1	広域地下水流動モデルにおける各水理地質単元の水理パラメータ	4-7
表 4.2-2	MC-BUFFER の計算結果から得られた処分開始時及び 10 万年経過時点での 透水係数と間隙率	4-11
表 4.2-3	MC-BUFFER での計算に用いられた諸条件	4-11
表 4.3-1	評価対象核種	4-28
表 4.3-2	火山灰及び空気物質組成	4-29
表 4.3-3(1)	火山灰堆積物上の外部被ばく線量換算係数（系列核種）	4-30
表 4.3-3(2)	火山灰堆積物上の外部被ばく線量換算係数（非系列核種）	4-31
表 4.3-4	ガラス固化体、キャニスタ、オーバーパック及び空気物質組成	4-32
表 4.3-5(1)	露呈した廃棄体接近時の外部被ばく線量換算係数（系列核種）	4-33

表 4.3-5(2)	露呈した廃棄体接近時の外部被ばく線量換算係数（非系列核種）	4-34
表 5.3-1	人工バリアを構成する熱物性データ	5-9
表 5.3-2	代表地下水組成	5-10
表 5.3-3	高アルカリ地下水の組成（セメント溶出水1）	5-10
表 5.3-4	高アルカリ地下水の組成（セメント溶出水2）	5-11
表 5.3-5	鉱物モデル	5-12
表 5.3-6	解析ケース一覧（①降水系地下水ケース）	5-16
表 5.3-7	解析ケース一覧（②高アルカリ地下水ケース）	5-16
表 5.3-8	人工バリア変遷シナリオ対象ケース（①降水系地下水ケース）	5-41
表 5.3-9	人工バリア変遷シナリオ対象ケース（②高アルカリ地下水ケース）	5-41
表 5.3-10	天然バリアにおける収着分配係数	5-52
表 5.3-11	埋設直後及び1000年後のガラス固化体1本の放射能インベントリ	5-54
表 5.4-1	派生断層発生による移行経路の変化に対する解析ケース（Case 1～19）	5-60
表 5.4-2	緩衝材変質・間隙水組成の変遷評価における解析ケース（Case A～S）	5-61
表 5.4-3	各水質の組成及び特性	5-61
表 5.4-4	各地質の鉱物組成（単位%）	5-62
表 5.4-5	各断層の鉱物組成（単位%）	5-62
表 5.4-6	幌延地下水組成	5-63
表 5.4-7	深部流体組成	5-64
表 5.4-8	人工バリア解析ケース一覧	5-64
表 5.4-9	断層交差後の溶解度(mol/l)	5-96
表 5.4-10	人工バリアにおける4n+1系列核種の収着分配係数	5-101
表 5.4-11	天然バリアにおける収着分配係数（単位: m ³ /kg）	5-102
表 5.4-12	処分施設各領域の廃棄体本数	5-107
表 5.4-13	影響を受ける人工バリア各部位の安全機能及び状態の変化	5-108
表 5.4-14	地下水流動解析と核種移行解析ケースの対応	5-108
表 5.5-1	マグマ火道が交差した人工バリア各部位の状態設定（火山灰飛散）	5-155
表 5.5-2	マグマ火道が交差した人工バリア各部位の状態設定（小規模火砕流）	5-155
表 5.5-3	新規単成火山及び新規カルデラ火山噴火の火山噴火評価パラメータ	5-156
表 5.5-4	火山噴火時の周辺居住者の被ばく線量評価対象核種	5-156
表 5.5-5	外部被ばく線量評価条件（火口付近露出廃棄体への接近）	5-157
表 5.5-6	廃棄体接近者の外部被ばく線量評価対象核種	5-158
表 5.6-1	人工バリアの変遷のシナリオを対象とした安全評価ケース（H25年度）	5-159
表 5.6-2	人工バリアの変遷のシナリオを対象とした安全評価ケース（H26年度）①	5-160
表 5.6-3	人工バリアの変遷のシナリオを対象とした安全評価ケース（H26年度）②	5-160
表 5.6-4	支保工厚さを変化させたケースにおける 緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布の傾向	5-164
表 5.6-5	緩衝材厚さを変化させたケースにおける 緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布の傾向	5-164
表 5.6-6	高アルカリ地下水ケースにおける 緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布の傾向	5-165
表 5.6-7	起因事象に伴う影響の具体化、状態設定に伴う不確実性（断層活動(1/2)）	5-169

表 5.6-8	起因事象に伴う影響の具体化、状態設定に伴う不確実性（断層活動(2/2)）	5-169
表 5.6-9	火山活動に関する起因事象発生に伴う 影響の具体化、状態設定に伴う不確実性	5-172
表 6.3-1	着目すべき逸脱事象（ガラス固化体）	6-18
表 6.3-2	着目すべき逸脱事象（オーバーパック）	6-19
表 6.3-3	着目すべき逸脱事象（緩衝材）	6-19
表 6.3-4	着目すべき逸脱事象（粘土プラグ）	6-20
表 6.3-5	着目すべき逸脱事象（埋め戻し材）	6-20
表 6.3-6	着目すべき逸脱事象（母岩掘削影響領域）	6-21
表 6.3-7	着目すべき逸脱事象から除外した事象	6-21
表 6.3-8	スウェーデンおよびフィンランドの安全機能を踏まえたシナリオ設定手法 の比較	6-26
表 6.3-9	新たに提示する安全機能、バリア性能、重要パラメータ、影響因子の関係	6-28
表 6.4-1	自然過程による被ばくシナリオとその対応	6-41
表 6.4-2	ガラス固化体の溶出抑制機能に係る安全評価の判断指標	6-44
表 6.4-3	オーバーパックの閉じ込め機能に係る安全評価の判断指標	6-45
表 6.4-4	緩衝材等の核種浸出抑制・核種移行抑制機能に係る安全評価の判断指標 (初期条件の設定)	6-47

1. 序論

1. 序論

1.1 まえがき

使用済燃料の再処理に伴い発生する高レベル放射性廃棄物等については、地下 300m 以深の安定した地層へ埋設し、埋設地周辺の地質環境による障壁（以下「天然バリア」という。）及び人工構造物による障壁（以下「人工バリア」という。）等によって隔離する処分（以下「地層処分」という。）が想定されている。

この地層処分の事業許可申請に際しては、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律（以下「原子炉等規制法」という。）に基づき、原子力規制委員会が安全審査を行う際には、事業者が行う安全評価の妥当性について判断しなければならない。

地層処分の安全評価では、廃棄物埋設施設の人工バリアや周辺の地質環境の天然バリアの廃棄物埋設施設全体について、放射性物質の閉じ込め機能及び移行抑制機能等を適切に評価することが必須であるとともに、閉鎖後の長期安全性についての安全評価の対象期間が数千年から数十万年程度と非常に長いことに起因する不確実性が避けられないことから不確実性を考慮することが重要となる。

以上のことを踏まえ、本事業では、福島第一原子力発電所事故によって発生した燃料デブリ等の処分に向けた検討においても活用されることを念頭に、特に人工バリアに焦点を当て、地層処分に係る事業許可申請に対する安全審査において、地質環境、人工バリア及び廃棄体を組み合わせた処分システムの安全評価を行うことを踏まえた「安全評価の基本的考え方の整備」や「地層処分の安全評価手法の整備」を実施する。

1.2 実施内容

本事業では、地層処分に係る事業許可申請に対する安全審査において、地質環境、人工バリア、廃棄体を組み合わせた処分システムの安全評価を行うことを踏まえ、以下に示す（１）

（２）（３）の項目の調査により、日本全国を対象にサイトを特定しないものの、我が国において想定される代表的な地質、水理、熱及び化学的環境を踏まえた、放射性核種の移行や人への被ばくに与える影響を評価することのできる体系的な安全評価手法（シナリオ、モデル、解析コード及びパラメータ評価手法）を整備した。また、地層処分に係る事業許可申請に対する安全審査において、地質環境、人工バリア及び廃棄体を組み合わせた処分システムの安全評価を行うことを踏まえ、以下の項目（４）において地層処分の安全規制に活用するために、安全性を確保するための考え方を整理した。なお、以下に我が国において想定される代表的な処分環境を示す。

- ・地質環境としては、結晶質岩若しくは堆積岩又はその両方。
- ・水理環境としては、結晶質岩においては亀裂を流動経路とした速い地下水流動、堆積岩では岩盤の粒子間の空隙を通じた遅い地下水流動。
- ・熱環境としては、近傍にマグマ等の熱源が存在しない一般的な地温勾配（ $0.02\sim 0.05^{\circ}\text{C}/\text{m}$ ）下における深度 300m \sim 1,000m 程度の温度。
- ・地化学環境としては、それぞれ還元環境下の天水起源淡水系地下水及び海水起源塩水系地下水

（１）時間スケールや処分環境を考慮した廃棄体・人工バリアの挙動モデルの整備とその適用

条件・適用範囲と不確実性の把握

地層処分システムの性能評価に適用可能な廃棄体・人工バリア材の評価モデルや評価パラメータにかかるデータセットなどの品質評価を行った上で、データセットとして整備した。

なお、本項目については、安全設計の基本的要件や安全評価の基本的考え方等の、安全審査に向けた基本的考え方を取りまとめることを見据え、サイト特性に依存しない廃棄体・人工バリア材の性能評価モデルを整備するものである。

平成 25 年度までに、我が国で想定される処分環境を模擬した室内実験や分析によって、ガラス固化体の溶解モデル、放射化金属の腐食モデル、オーバーパックの腐食モデル、緩衝材の劣化モデル等を構築し、これらのモデルについて、室内実験等による検証を行い、各モデルを長期評価に適用することの妥当性を確認するとともに、実際の処分場施設で想定される温度、地下水化学環境（水素イオン濃度、酸化還元電位、塩分濃度）等への適用性を取りまとめ、現実的な評価に必要なモデル改良上の課題を抽出した。

平成 26 年度は、廃棄体・人工バリアについて整備した性能評価モデルを長期評価に適用するに当たって知見が不十分であると判断されたモデルの素現象（ジルカロイ腐食メカニズム、緩衝材中のイオン拡散メカニズム等）に関して、処分環境を想定した金属腐食試験、核種移行試験等により実験的、理論的に科学的根拠を蓄積するとともに、ナチュラル・アナログ等の知見も含めた最新研究動向を反映させることによりモデルの改良を図った。

ガラス固化体の溶解モデルについては、溶解挙動に対する Mg の影響についてより長期のデータを取得して溶解メカニズム解明に向けた知見を蓄積し、ガラス固化体溶解速度モデルの検証を行った。

放射化金属の腐食モデルについては、腐食に伴って発生する水素ガスの同位体分析データを蓄積し、長期的な腐食量評価のモデルを作成した。

緩衝材の劣化モデルについては、緩衝材中の化学環境解析のための新拡散評価手法の整備に係る検討を行うとともに、粘土-アルカリ反応のナチュラルアナログデータを用いた MC-BUFFER の検証、および MC-BUFFER のガラス固化体溶解モデルの改良を実施した。

(2) リスク論的考え方に基づく安全評価シナリオ設定手法の整備

OECD/NEA による国際 FEP（特徴：Feature・出来事：Event・プロセス：Process、以下 FEP）を踏まえ、これまで整備してきた FEP や安全評価上重要なシナリオについての検討、また、国内外のリスク論的扱いの方法論に関する情報などを踏まえ、リスク論的に評価すべき地質・気候関連事象とそれらが生じた場合の処分システム領域への影響に係る安全評価シナリオについて、事象生成確率などの観点で検討・整理を行った。また、高レベル放射性廃棄物（HLW）及び長半減期低発熱放射性廃棄物（TRU）の地層処分を対象に、(1)において想定される人工バリア材長期変遷事象（発生確率を考慮したオーバーパック早期破損や緩衝材の変質）などを考慮したシナリオ設定を行い、安全評価に係る事象発生シナリオの重要性について整理を行った。

平成 25 年度までに、地質・気候関連事象による処分システム領域の熱、水理、力学及び化学的環境（THMC）の変化と安全機能の関連性を整理し、シナリオの設定を行った。また、地層処分事業期間中に発生する地震によるバリア材の THMC への影響及び安全機能との関連性について整理した。また、発生確率は低い及安全機能への影響が大きい事象を評価するため、処分工学技術の初期欠陥、人工バリア材の変遷及び地質・気候関連事象の発生に係るシナリオ設定手法を取りまとめた。さらに、サイトを特定しない条件における安全評価の対象となる包括的シナリオの全体像を提示するとともに、シナリオ設定上の課題を整理した。

平成 26 年度は、発生確率は小さいが隔離機能への影響が大きい事象である断層活動や火山活動等の処分システムへの直接的な影響を対象に、事象発生確率に関する知見を整理するとともに定量的評価方法を検討し、その方法による地下水流動場等への影響解析を行い、方法論の検討結果及び解析結果を踏まえた地質・気候関連事象に対するシナリオ設定手法を整備した。さらに、断層活動や火山活動等による隔離機能が損なわれた状態を想定したシナリオ及び解析ケースを設定し、核種移行や線量への感度解析を行うことで、回避すべき事象とその期間に対する情報の整理を行った。

(3) 総合的な核種移行評価手法の整備

地層処分の安全評価においては地質・気候関連事象を考慮した地下水流動条件を設定した上で、廃棄体から人工バリア、天然バリアを経由して放出される放射性核種のフラックス及び生物圏における被ばく量を一連で評価する必要がある（核種移行評価）。ここでは、(1) および (2) の結果を考慮し、①人工バリアの各評価モデルの適切なリンケージの方法、②リスク論的考え方に基づく安全評価シナリオとそれらの長期評価における不確実性への対応などを検討し、我が国で想定される地層処分地下環境へ適用可能な総合的な安全評価手法としての方法論の全体とりまとめを行う。

平成 25 年度までに、確率論的安全評価コード（GSRW-PSA 等）をはじめとした総合的安全評価手法を体系的に整備し、廃棄体から人工バリア、天然バリアを経由して放出される放射性核種のフラックス及び生物圏における被ばく量を一連で評価するために、個々の要素モデル及びコード間のリンケージを図るとともに、コードの検証、評価手法についての課題の整理を行った。

平成 26 年度は、仮想的な結晶質岩サイトを対象とした総合的な解析に向け、平成 25 年度までに整備した確率論的安全評価コードについて、廃棄体・人工バリアから亀裂媒体への核種移行を一連で評価するためのリンケージ機能を追加した。また、改良したコードを用いた感度解析等を通して、結晶質岩サイトを対象とした核種移行評価手法について安全審査に向けて残された課題の整理を行った。特に、廃棄体・人工バリアから亀裂媒体への核種移行を一連で評価するため、人工バリア材の透水性の時間的変化を評価できる解析コード MC-BUFFER と亀裂性媒体中での地下水流動・核種移行解析コード FRAC3D のリンケージについて検討した。

(4) 安全設計の基本要件及び安全評価の基本的考え方の整理

事業の実施に当たっては、地層処分事業における安全審査段階で必要となる、地層処分施設の閉鎖後を対象とした「安全設計の基本要件及び安全評価の基本的考え方」を整理した。そのためには、我が国の処分環境や処分システム構成を考慮した上で事業者が実施する安全評価に対する安全規制上の要求事項や安全評価のレビューにおける重要項目等の考え方を示すことが重要である。ここでは閉鎖後の安全評価を対象に、我が国における地層処分システムの基本構成（天然バリアと人工バリアの組み合わせ）と多重安全機能としてのバリアシステムのあり方（安全を担保するための特性や構造）についての検討を行った。

平成 25 年度までに、我が国の地層処分の安全評価において想定される評価シナリオを設定した上で、評価パラメータの変動を考慮した総合的な感度解析を実施した。解析結果から、放射性核種のフラックスを指標とした各評価パラメータの重要度を分析し、安全評価上の重要項目を整理した。また、仮想的な堆積岩サイトを想定して、地質環境、地化学環境、人工バリア等に関する条件を設定した上で、総合的な感度解析を行い、天然バリアの状態設定に対する重要な調査項目や人工バリアに関する重要な設計要件を抽出した。さらに、閉鎖後の長期的な安

全確保の観点から我が国における地層処分システムの基本構成と多重バリアシステムのあり方についてまとめ、安全評価の基本的考え方の整備に向けて残された課題を抽出した。

平成 26 年度は、仮想的な結晶質岩サイトを対象として、地質環境、人工バリアを設定した上で、環境条件及び人工バリア機能について（1）から（3）の成果を踏まえた総合的な解析を行った。また、解析結果に基づき、天然バリアの状態設定に対する重要な調査項目や人工バリアに関する重要な設計要件を抽出し、結晶質岩サイトを対象とした安全評価を実施する場合に解決すべき課題を整理した。さらに、堆積岩地域及び結晶質岩地域を対象として、火山活動や断層活動等の処分施設への直撃あるいは隆起速度の急激な変化等の地質・気候関連事象に対する影響度解析を行い、これらの事象を回避すべき期間の検討に資するための知見を整理した。また、本年度の整理結果、平成 25 年度に整理した仮想的な堆積岩サイトでの整理結果及びこれまでに整理した安全評価上の重要項目を基に、サイトの地質特性ごとの考慮事項を含む安全評価上の重要項目を取りまとめた。

1.3 成果概要

1.3.1 時間スケールや処分環境を考慮した廃棄体・人工バリアの挙動モデルの整備並びにその適用条件・適用範囲及び不確実性の把握

（1）ガラス固化体の溶解モデルの作成

平成 25 年度から継続実施した実験的検討で得られた Mg イオン共存系での浸出試験データや固相の観察結果を基に、ガラス固化体の溶解速度モデルの検証を行った。具体的には、シリカの一次溶解反応速度式を基にした（1.3-1）式で表される速度式⁽¹⁾⁽²⁾（以下「Grambow モデル」）が、Mg イオン共存系においても適用可能か確認した。ここで、 k^+ はガラス固化体の組成や溶液の pH、温度に依存する速度定数であり、 K と Q はそれぞれ固体の溶解度積（平衡定数）とその積を溶液中のイオンの活量を掛け合わせて算出した値、 $[H_4SiO_4]$ と $[H_4SiO_4]_{sat}$ はそれぞれ溶液中および飽和におけるケイ酸の活量である。

$$k = k^+ \cdot \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \cong k^+ \cdot \left(1 - \frac{[H_4SiO_4]}{[H_4SiO_4]_{sat}}\right) \quad (1.3-1)$$

Mg イオン共存下における浸出試験の概要と得られた結果

Mg イオン共存下における浸出試験ケースを表 1.3-1 に示す。浸出試験には、模擬ガラス固化体を 10 mm×10 mm×1 mm のクーポン状に成型して表面を研磨した試料（以下「クーポン状ガラス」）、または、模擬ガラス固化体を粒径 75–150 μm の粉末状に整粒した試料（以下「粉末状ガラス」）を用いた。クーポン状ガラスもしくは粉末状ガラスを、Mg 濃度や pH を調整した試験液とともにテフロン製の試験容器に入れ密封したものを複数個用意し、90℃の恒温槽内で所定の期間静置した。所定の期間経過後、試験容器を恒温槽から取り出し、室温になるまで放冷した後、浸出液の pH 測定および浸出液中の元素濃度の定量を行った。また、浸出試験終了後のクーポン状ガラスや粉末状ガラスについて、固相の観察・分析を実施した。

表 1.3-1 に示した、ケース 3 とケース 6 の試験においては、初期 Mg イオン濃度を 82 mmol/l に調製した試験液を用い、クーポン状ガラスの表面積と試験液との体積比（S/V 比）をそれぞれ、10、50 m⁻¹、制御温度を 90℃、大気雰囲気で行った浸出試験結果を図 1.3-1 に示す。

表 1.3-1 Mg イオン共存下における浸出試験条件

ケース	試験項目	試験液	S/V (m ⁻¹)	試験液量 (ml)	模擬ガラス固化体	備考
1	低 S/V 加速試験	DIW	10	24	クーボン状 ガラス 1 枚	P0797 タイプ、長期浸出
2		Mg:41mmol/l				P0797 タイプ、長期浸出
3		Mg:82mmol/l				P0797 タイプ
4		DIW	50	9.8	クーボン状 ガラス 2 枚	P0797 タイプ
5		Mg:41mmol/l				P0797 タイプ
6		Mg:82mmol/l				P0797 タイプ
7	高 S/V 超加速 試験	DIW	5400	10	粉末ガラス 1g	P0797 タイプ
8		Mg:41mmol/l				P0797 タイプ
9		Mg:82mmol/l				P0797 タイプ、長期浸出
10		Mg:165mmol/l				P0798 タイプ
11		Mg:210mmol/l				P0797 タイプ、長期浸出
12	pH 緩衝剤 試験	pH Buffer	10	24	クーボン状 ガラス 1 枚	P0797 タイプ、 pH 緩衝剤、 低 S/V 加速試験
13		pH Buffer +Mg:41mmol/l				
14		pH Buffer				
15		pH Buffer +Mg:41mmol/l	50	9.8	クーボン状 ガラス 2 枚	
16		pH Buffer				
17		pH Buffer +Mg:41mmol/l				5400

共通条件：n=1、試験期間：4、16、32、64、92、120、150、180、270、360 日(長期浸出：450、540、630 日)、制御温度：90℃、雰囲気：大気

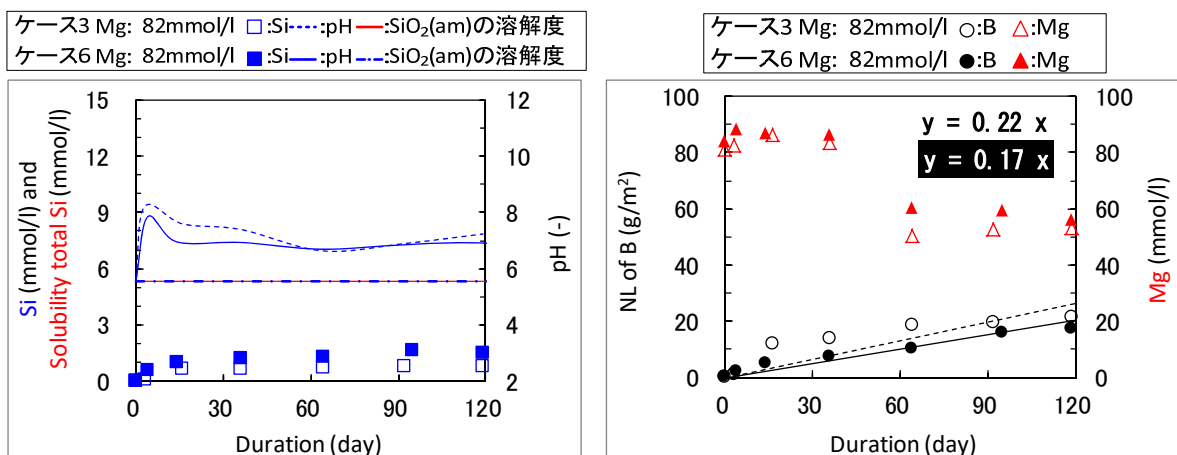


図 1.3-1 左：浸出液 pH と浸出液中 Si 濃度の時間変化、ならびに SiO₂(am)の溶解度

図 1.3-1 右：B の NL (g/m²) と Mg イオン濃度の時間変化

図 1.3-1 左に、浸出液の pH と Si 濃度、ならびに $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度を示し、図 1.3-1 右に、ホウ素 (B) の規格化質量損失 (NL) (g/m^2) と浸出液中 Mg イオン濃度の時間変化を示す。

図 1.3-1 右より、いずれの S/V 比条件においても B の NL が時間とともに増大していることから、ガラス固化体の溶解が進行していることが分かる。また、浸出液中 Mg イオン濃度の減少が認められることから、ガラス固化体の溶解に伴い放出された Si が Mg と化合し、析出している可能性が示唆される。

S/V 比 50 m^{-1} の条件で浸出 120 日目のクーポン状ガラスの XRD 分析を行ったところ、図 1.3-2 に示すように、Mg ケイ酸塩鉱物の一種である Talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) のピークが確認された。

これらの結果から、本試験条件では、クーポン状ガラスの溶解に伴い放出された Si が浸出液中 Mg イオンと化合し、ガラス表面に Mg ケイ酸塩を生成していることが分かった。

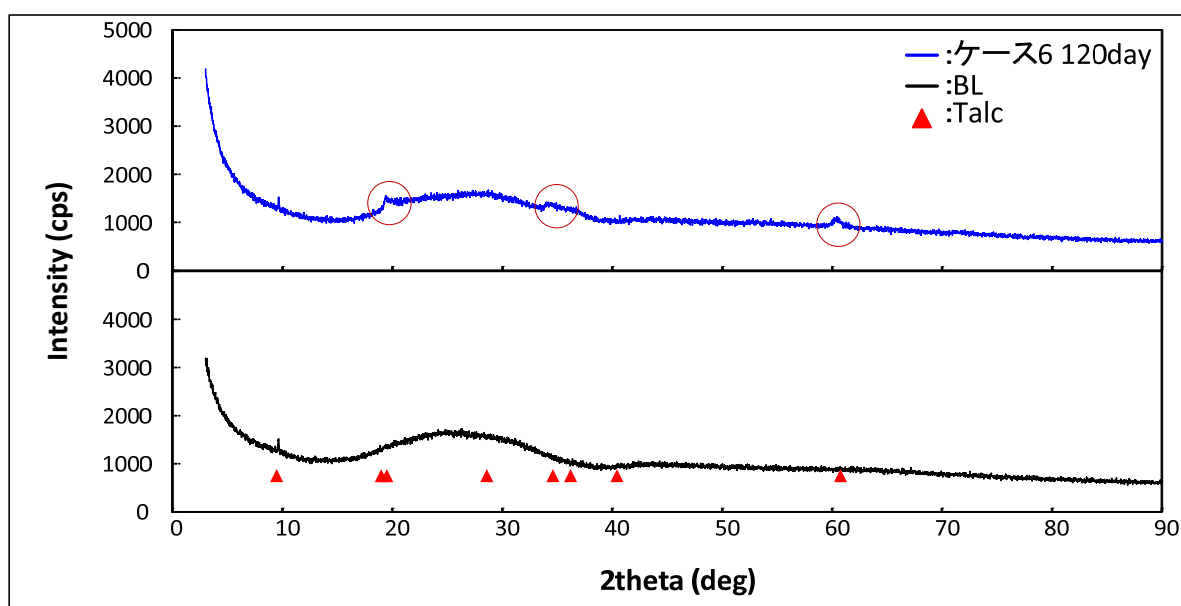


図 1.3-2 Mg 82 mmol/l 120 day
クーポン状ガラスと未変質ガラス (BL) の XRD スペクトル比較

ガラス固化体の溶解速度モデルの検証

上述した Mg イオン共存下における浸出試験で得られた知見を基に、シリカの一次溶解反応速度式に基づくガラス固化体の溶解速度モデルの検証を行った。まず、Mg イオン共存下におけるガラス固化体の溶解速度を、Mg イオン濃度に対してプロットしてみたが、明確な依存性は見られなかった。

一方、 $(1-[Si]/[Si]_{sat})$ に対してプロットしてみたところ、正の依存性が見られた。しかし、(1.3-1)式が示す正比例関係は確認できなかった。もともとガラスと $SiO_2(am)$ とは違うものであるのに、 $SiO_2(am)$ の相平衡を考えてその溶解速度を説明する Grambow モデルについては疑問の余地がある。そこで、Mg 共存系で行った本研究のデータを、 $Mg_{\alpha}Si_{1-\alpha}O_{2-\alpha}$ という組成の仮想的な固相との相平衡で考えてみた。すなわち、Mg 共存系の実験で得られた、溶解変質速度 k を Si 濃度ではなく、 $[Si \text{ 濃度}]^{1-\alpha} \times [Mg \text{ 濃度}]^{\alpha}$ に対してプロットし、相関を調べた。図 1.3-3 は、 $\alpha=-1$ ~ 1 に対して、 k と $[Si \text{ 濃度}]^{1-\alpha} \times [Mg \text{ 濃度}]^{\alpha}$ との相関係数 R を示したものである。最も相関係数が高くなったのは $\alpha=0.01$ の場合であった。この結果は、ガラスは $SiO_2(am)$ とは違うものとしても、 $Si_{0.99}Mg_{0.01}O_{1.99}$ (書き直せば $Si_{0.995}Mg_{0.01}O_2$) として振る舞っていることを示している。このように振る舞う理由は不明であるが、Mg 共存系におけるガラスの溶解速度を、何らかの既知の固相の溶解平衡を考慮して説明する場合には、Mg を有意に含む Mg ケイ酸塩固相ではなく、 $SiO_2(am)$ を考えておくのが適切と考えられる。

以上により、Mg イオン共存下における Mg への依存度は低く $SiO_2(am)$ に大きく依存することが分かった。これにより、本研究では、Mg イオン共存系において、Grambow モデルを用いガラスを $SiO_2(am)$ とみなすモデルでガラス固化体の溶解速度を評価するのが適切との結論に至った。

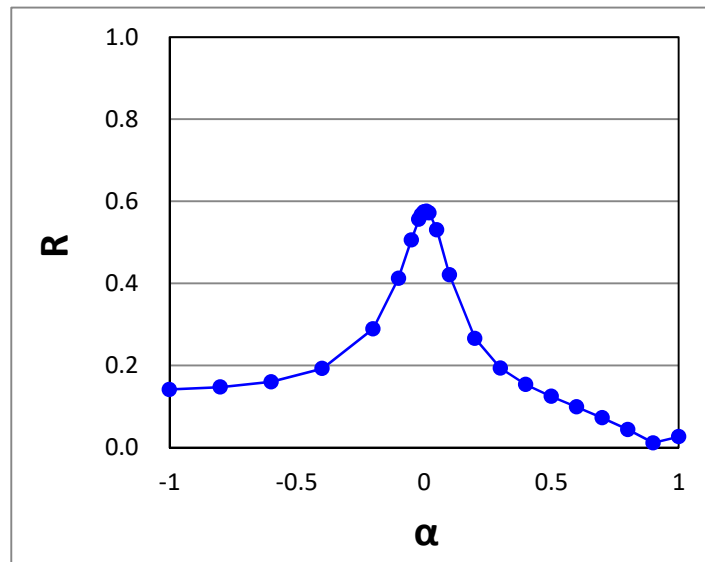


図 1.3-3 k と $[Si \text{ 濃度}]^{1-\alpha} \times [Mg \text{ 濃度}]^{\alpha}$ との相関係数 R ($-1 \leq \alpha \leq 1$) ($\alpha=0.01$ で極大値をとる。)

(2) 放射化金属の腐食モデルの作成

使用済燃料の燃料被覆管の切断片であるハルは、地下 300m 以深の地層に処分（地層処分）することが計画されている。ハルの内部には原子炉内での放射化によって生成した放射性核種が含まれており、地層処分後に溶出して人の生活圏に達し放射線影響を与える恐れがある。そのため、地層処分の安全性を判断するためには、ハルの溶出量（溶出速度）を考慮した人への長期的な影響を評価（安全評価）する必要がある。これに対し、第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ（以下「第 2 次 TRU レポート」）⁽³⁾では、ハルからの放射性核種の溶出がジルカロイの腐食にともない調和的に進展すると仮定し、長期的に一定速度で進行するとした安全評価が行われた。

しかしながら、数千年あるいは数万年といった長期的な腐食量（腐食速度）の評価をするためには、数年程度の試験で得られた腐食速度データを単に長期へ外挿するだけでは不十分であり機構論的な裏付けが必要である。すなわち、腐食のメカニズムを解明することが必要である。

平成 25 年度の試験では、PWR の燃料被覆管の母材であるジルカロイ-4 を用いて、酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説および酸化皮膜中の水拡散支配の説を作業仮説とし、二つの作業仮説における水素発生過程の同位体効果が異なることを利用して、100℃以下の低温域の温度条件で腐食メカニズムの解明を行った。その結果、酸素イオン伝播メカニズムで想定した水素同位体比（D/H 比）を示したが、中間的な値を示したデータもあるため（図 1.3-4）、二つの腐食メカニズムが共存していることも考えられたが、腐食メカニズムの解明には至らなかった。

ジルカロイ-4 の腐食メカニズム解明手法は、新しい実験手法でまだ実績がないことから、平成 26 年度は、腐食メカニズムが知られているジルカロイ-4 以外の金属で同様の試験を行い、メカニズム解明手法の信頼性を向上させ、その上で昨年度に得られた結果から再度ジルカロイ-4 の腐食メカニズムについて考察を行い、長期の腐食モデルを作成した。

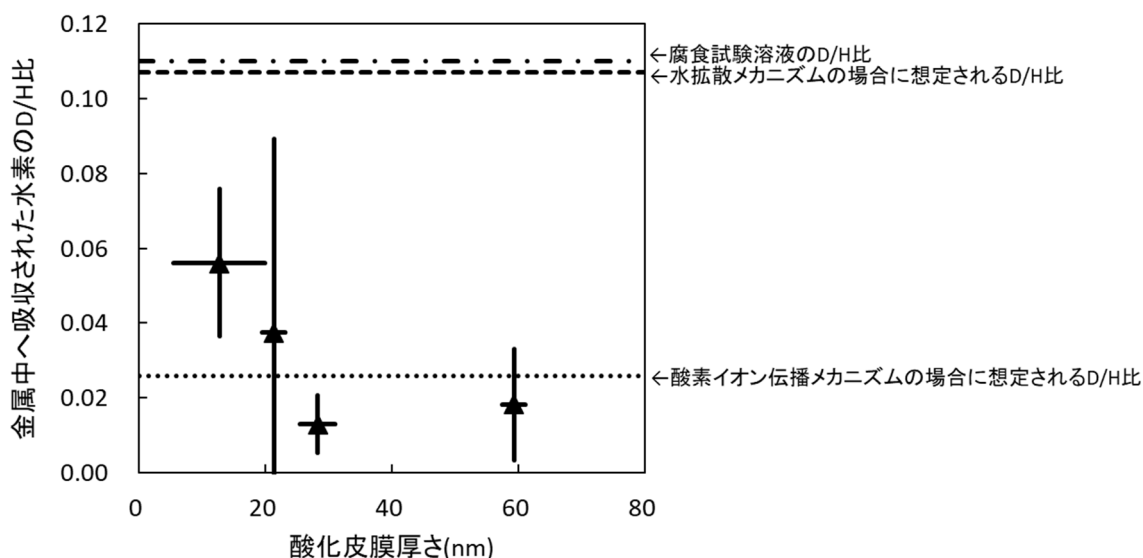


図 1.3-4 酸素イオン伝播の腐食メカニズムと水拡散の腐食メカニズムで想定された水素同位体比と試験で測定されたジルカロイ金属中の水素同位体比

水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法の信頼性を確認するため、腐食メカニズムが知られている金属を選定し試験をすることとした。炭素鋼は腐食メカニズムが知

られている金属であり、酸化皮膜中を H_2O 等の化学種が拡散して腐食が進展することなどが知られている⁽⁴⁾。その腐食メカニズムは、酸化皮膜の隙間を拡散してきた豊富な水と鉄との腐食反応のメカニズムおよび鉄イオン (Fe^{2+}) が酸化皮膜を拡散して液相/酸化皮膜界面で液相にある豊富な水と反応をするメカニズムの共存である⁽⁵⁾ (図 1.3-5)。腐食メカニズムでは豊富な水との反応 (水分解反応) で水素を発生させる (水素発生過程) が、その水分解反応は、水と水素ガスの気液平衡における水素の同位体交換反応で表すことができ、その平衡定数として下記の平衡定数が知られている。これが、水素発生過程における水素同位体分離係数 (3.0) となるため、発生した水素の同位体比は、強い同位体効果を受けた値を示すはずである。

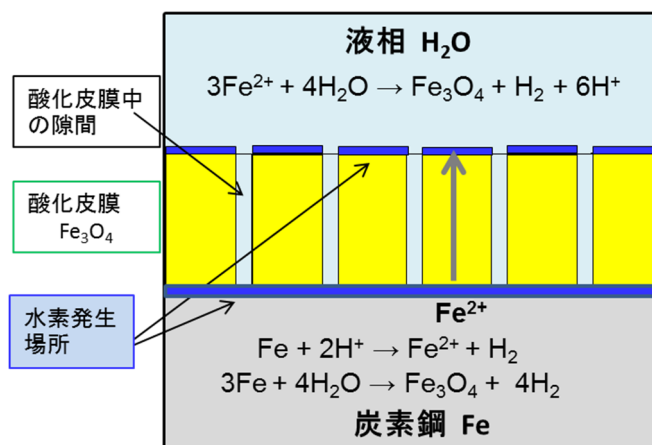
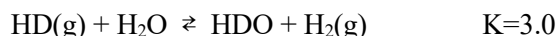


図 1.3-5 炭素鋼の腐食メカニズム模式図

ジルコニウムは腐食メカニズムが知られている金属であり、ポーラスな塊状酸化物を部分的に形成する金属として知られている⁽⁶⁾。その腐食メカニズムは、酸化皮膜の大部分を占める緻密な酸化皮膜を拡散して供給される水とジルコニウムの腐食反応のメカニズム (水拡散の腐食メカニズム) と酸化皮膜の一部を占める塊状酸化物を通して豊富に供給される水とジルコニウムの腐食反応のメカニズムとの二つのメカニズムの共存である (図 1.3-6)。水拡散の腐食メカニズムは、酸化皮膜を拡散してきた水が金属/酸化皮膜界面で分解されジルコニウムの酸化と水素の発生がおこる。塊状酸化物での腐食メカニズムは、豊富に供給された水が金属/塊状酸化物界面で分解されジルコニウムの酸化と水素の発生がおこる。

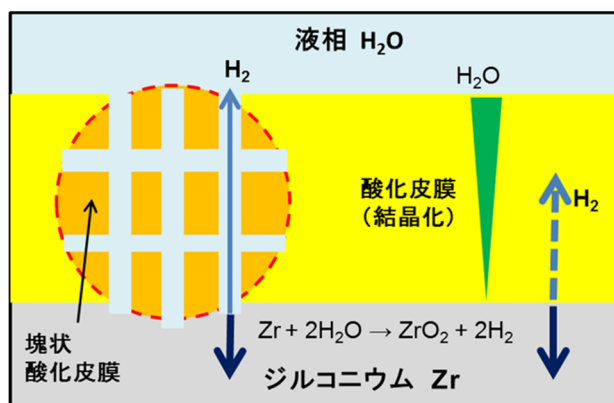


図 1.3-6 ジルコニウムの腐食メカニズム模式図

気相中の水素同位体比

図 1.3-7 に炭素鋼とジルコニウムとジルカロイ-4（ジルカロイ-4は平成 25 年度データ）の気相中の水素同位体比（D/H 比）を酸化皮膜厚さに対してプロットした。炭素鋼の腐食に伴って放出された水素の D/H 比は腐食試験に用いた溶液の D/H に比べて低く、明らかな同位体効果を示している。この D/H 比は平成 25 年度に得られたジルカロイ-4 の腐食に伴って放出された水素の D/H 比と同レベルである。炭素鋼の腐食における水の分解反応は豊富に水のある条件で起こるものであり、ジルカロイ-4 の腐食に伴って放出される水素の D/H 比が炭素鋼のそれと同等であるということは、ジルカロイ-4 の腐食における水の分解反応も豊富に水のある条件で起こる、即ち、酸素イオン伝播メカニズムが支配的であることを示すものである。

ジルコニウムの腐食に伴って放出された水素の D/H 比も、ジルカロイ-4 や炭素鋼のそれと同レベルの値を示している。ジルコニウムの腐食はもともと、水拡散メカニズムが支配的と考え、腐食試験に用いた溶液の D/H 比と同程度の D/H 比の水素が放出されると予想していた。その予想は正しくなかった。ジルコニウムの酸化皮膜が保護性の低い塊状酸化物となった場合には、豊富に水のある条件下で水分解が起こることになるので、炭素鋼と同様の D/H 比になるわけだが、TEM 観察結果、HR-RBS の結果、腐食速度の結果のいずれにも、塊状酸化物生成の兆候は見られない。ジルコニウムの腐食のメカニズムも、ジルカロイ-4 と同じ、即ち酸素イオン伝播メカニズムと考えるべきなのかもしれない。

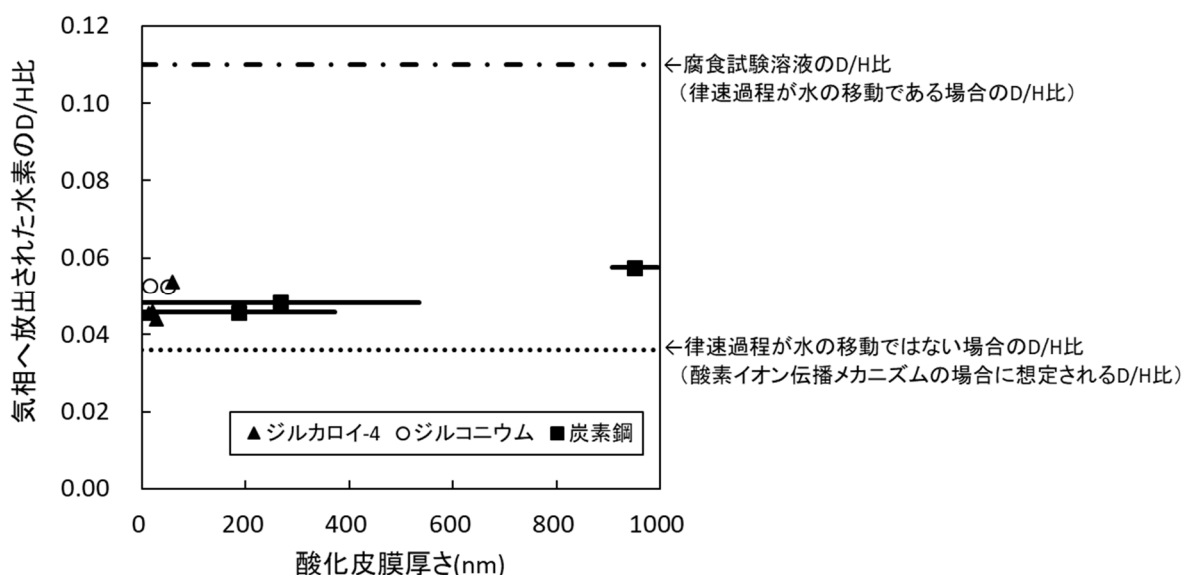


図 1.3-7 ジルカロイ-4 とジルコニウムと炭素鋼の気相中水素同位体比

金属中の水素同位体比

図 1.3-8 にジルコニウムとジルカロイ（ジルカロイは平成 25 年度データ）の金属中の水素同位体比を酸化皮膜厚さに対してプロットした。ジルコニウムの金属中 D/H 比は、酸化皮膜が薄い場合には誤差が大きく、酸化皮膜が厚い条件では酸素イオン伝播メカニズムの場合に想定される D/H 比に近い値を示している。この傾向はジルカロイ-4 について見られた傾向と同じである。この結果からも、ジルコニウムとジルカロイ-4 の腐食メカニズムが同じであると考えるようになるが、十分な根拠があるわけではない。

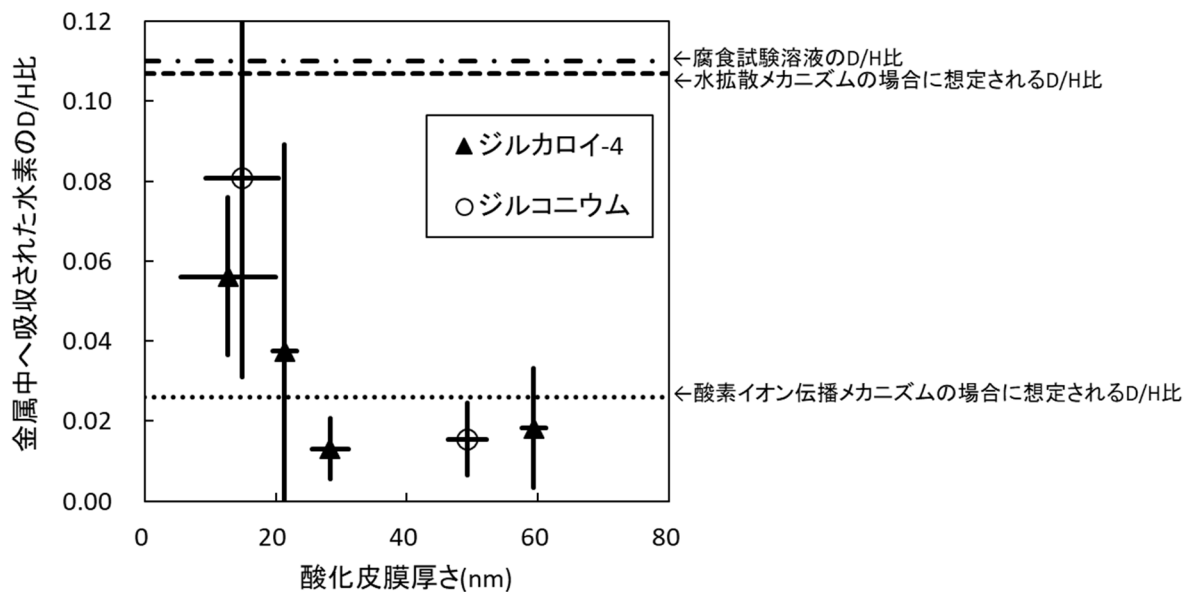


図 1.3-8 ジルカロイ-4 とジルコニウムの金属中水素同位体比

ジルカロイ-4 の腐食メカニズムの再考

図 1.3-9 にジルカロイ-4 の気相中と金属中の水素同位体比 (D/H 比) を酸化皮膜厚さに対してプロットした。気相中の D/H 比よりも金属中の D/H 比が高くなる傾向は見られない。もし、ジルカロイ-4 の腐食に酸素イオン伝播メカニズムだけでなく、水分解メカニズムも寄与しているのであれば、水分解メカニズムによって金属-酸化物界面で発生する水素は気相へ放出されるよりも、専ら金属中へ吸収されると考えられる。結果として、金属中に吸収された水素の D/H 比は水拡散メカニズムの影響を強く受けて、気相中へ放出された水素の D/H 比に比べて同位体効果が弱くなるはずである。そのような傾向が見られないことから、ジルカロイ-4 の腐食メカニズムに水拡散メカニズムも寄与すると考えるのは適切でなく、酸素イオン伝播メカニズム単独と考えるのが適切である。

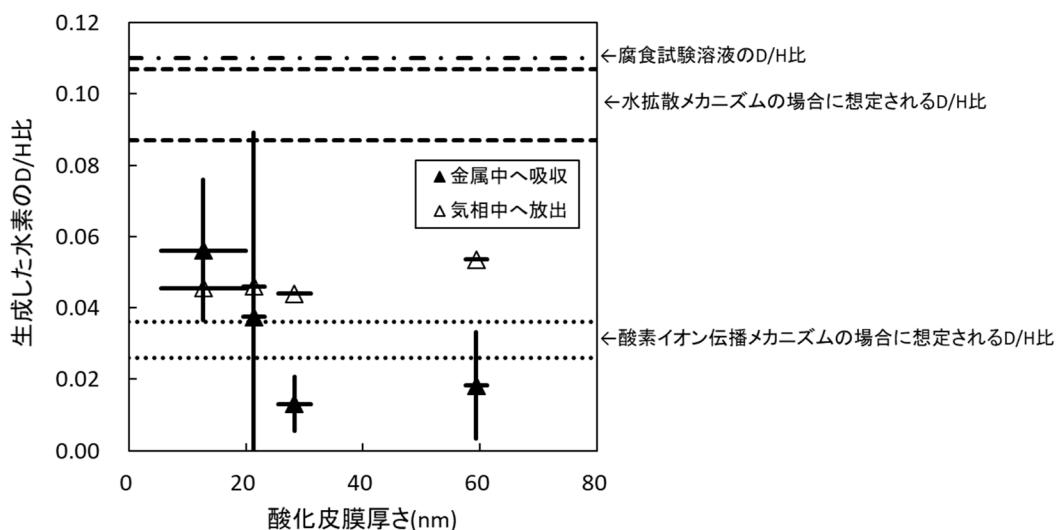


図 1.3-9 ジルカロイ-4 の気相中と金属中の水素同位体比

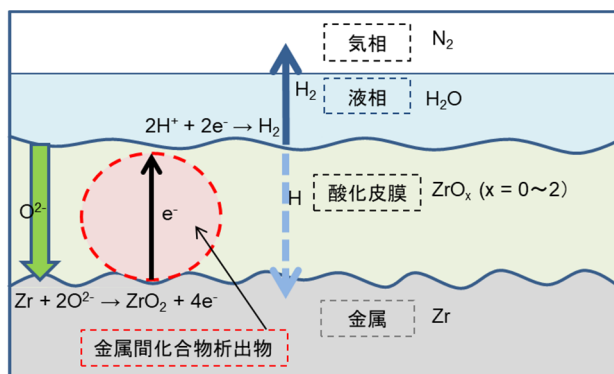


図 1.3-10 ジルカロイ-4 の腐食メカニズム模式図（平成 26 年度案）

ジルカロイの腐食メカニズムには酸素イオン伝播と水拡散の二つのメカニズムが共存することが確認された。これら二つのメカニズムに加えて、水との接触時腐食のメカニズムを仮定することで、試験結果が三乗則で整理される理由を説明するとともに、長期における腐食モデルを二乗則で表すことが妥当であることを示した。

(3) 緩衝材の劣化モデルの作成

処分場の支保工等に使用されるセメント系材料を起因とする高アルカリ性地下水により、ベントナイト系緩衝材が変質・劣化し、その止水性が低下することが懸念されている。

緩衝材の長期的な止水性の変化を評価するため、これまでに、処分場での使用が想定されるベントナイト-砂混合土圧縮成型体を用いて、ベントナイトの変質に係る諸現象や変質にともなう止水性（透水係数が指標）の変化を実験的に定量化、評価モデル（評価式も含む）を整備するとともに、これらの評価モデルから構成される物質移行-変質連成解析コード“MC-BENT”を整備した。また、アルカリの放出源であるセメント系材料の変質にともなう固相および液相成分の変化等を評価するためのモデルとこれらモデルから構成されるコード“MC-CEMENT”も整備した。さらに、ベントナイト/セメントからなる複合的な人工バリアの変

質にともなう止水性の変化を評価するため、MC-BENTとMC-CEMENTを統合、および炭素鋼腐食影響評価モデルやガラス固化体溶解モデルの導入、熱解析機能やリスタート計算機能の追加等を行い、MC-BUFFERとして整備した（図 1.3-11 参照）。

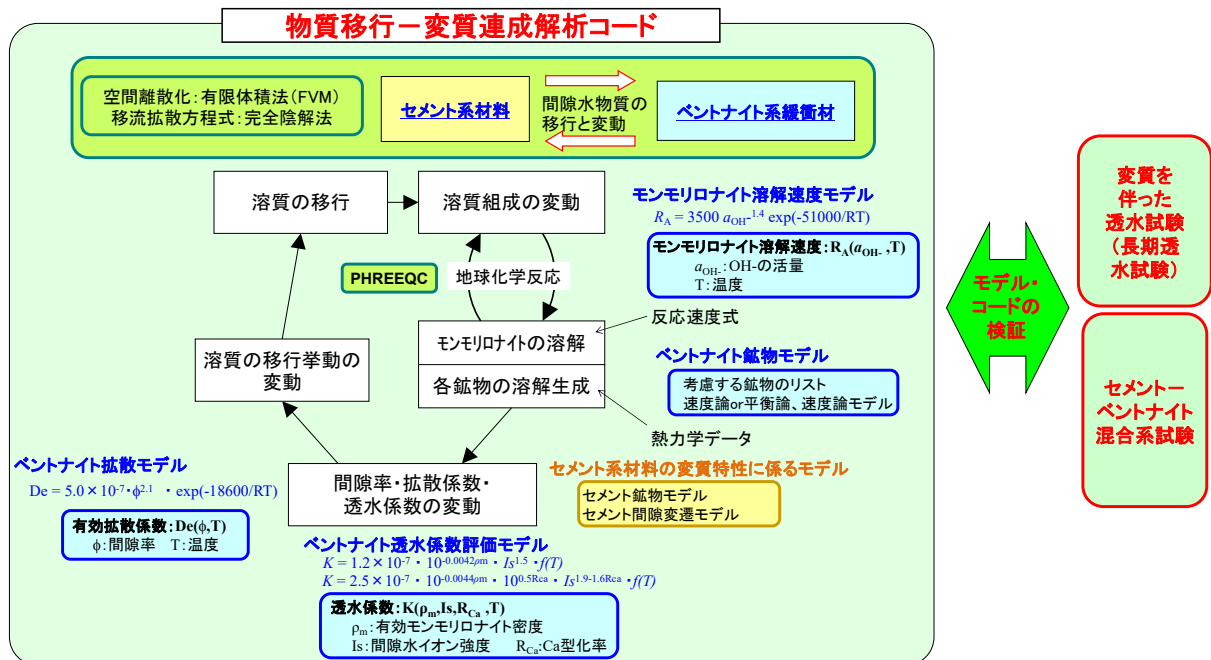


図 1.3-11 緩衝材の止水性の変遷評価を行うための解析コードと評価モデルの体系

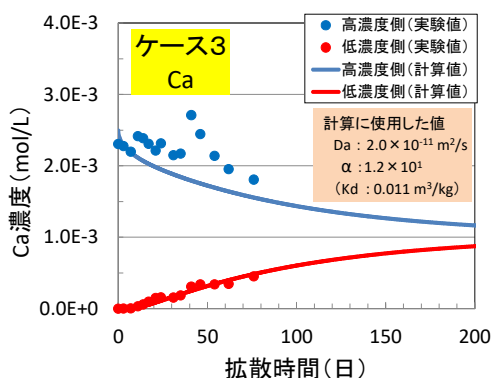
平成 26 年度は、緩衝材中の化学環境解析における拡散評価のため、機構論に基づいた拡散評価手法の整備に係る検討を新たに行うとともに、粘土-アルカリ反応のナチュラルアナログデータを用いた MC-BUFFER の検証、および MC-BUFFER のガラス固化体溶解モデルの改良を実施することとした。

新拡散評価手法の整備に係る検討

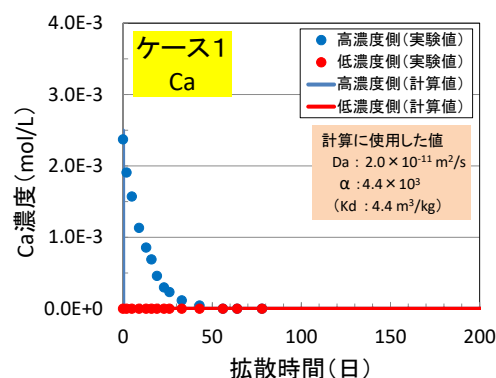
緩衝材中の化学環境状態の設定を行うために重要であると考えられるイオン種の分布を MC-BUFFER で評価するためには、OH⁻の透過拡散実験結果から構築した拡散評価式を用いて導出した De を全てのイオン種に対して一様に設定し、間隙水中のイオン種のみを評価するという現行の手法は不適切であると考えられる。そのため、電気的中性条件を保ちつつ、全てのイオン種の拡散現象を評価可能なモデルを構築し、MC-BUFFER へ組込むことが重要である。そこで、既往の研究結果を参考とし、本質的な拡散係数であると考えられる見かけの拡散係数 Da をベースとしたシンプルで科学的に合理的なベントナイト内拡散モデルを作成し、MC-BUFFER に導入することとした。

本年度は当該モデルの原案を提示するとともに、その検証に資するため、非放射性の Ca²⁺イオン、Na⁺イオン、Cl⁻イオンを用いた Na 型モンモリロナイト中の透過拡散試験を実施した。その結果、収着分配係数 Kd が小さい場合における Ca²⁺イオンの拡散挙動に関しては、他の試験（In-diffusion 試験、バッチ試験）で得られた Da および Kd の値を使用し、当該モデル原案で計算した結果が試験結果を良く再現しており、評価手法として成立する可能性が示唆された（図 1.3-12(a)参照）。しかしながら、収着分配係数 Kd が大きい場合における Ca²⁺イオン、および Cl⁻

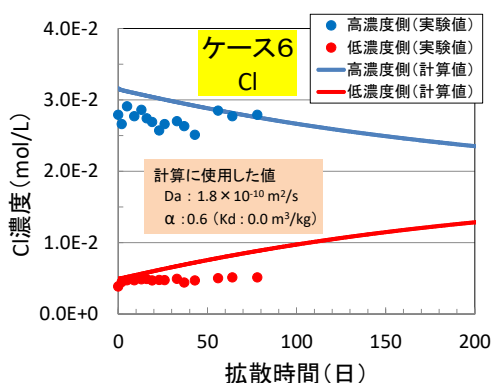
イオンの拡散挙動に関しては、当該モデル原案を用いた計算結果と試験結果に整合性が見られなかった(図 1.3-12 (b),(c)参照)。前者については、試料接液部に収着した Ca^{2+} イオンが液相中の Ca^{2+} イオンとも交換反応を起こすため、高濃度側タンク内の Ca^{2+} イオン濃度の低下が抑制されたことが、後者については、当該モデルでは陰イオン排除効果を考慮していないことが原因として考えられた。また、 Na^+ イオンの拡散挙動に関しては、試験期間が短く、当該モデル原案の是非の判断までは至らなかった(図 1.3-12 (d)参照)。



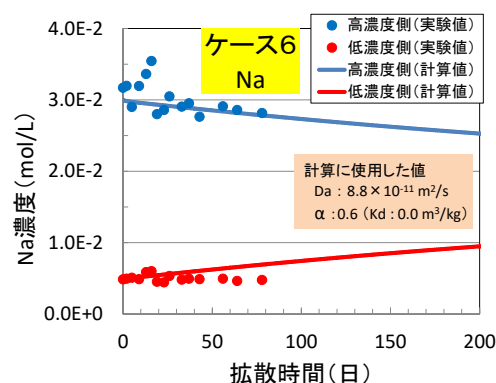
(a) Ca^{2+} イオンの拡散挙動 (K_d が小さい場合)



(b) Ca^{2+} イオンの拡散挙動 (K_d が大きい場合)



(c) Cl^- イオンの拡散挙動



(d) Na^+ イオンの拡散挙動

図 1.3-12 本年度実施した透過拡散試験における、高濃度および低濃度側タンク内の各イオン種濃度の経時変化(実験値と計算値)

今後は、より長期な試験を実施するとともに、モンモリロナイト試料中のイオン種の濃度分布の把握を行い、それらデータを用いた検証、およびモデルの改良を行う必要がある。さらに、緩衝材の化学環境解析で対象になる全てのイオン種に対するパラメータ設定、および当該モデルに対応するための MC-BUFFER の改良も行う必要がある。

ナチュラルアナログデータを用いた検証

米国カリフォルニアのサールズレイクにおける 320 万年に及ぶアルカリ条件下の粘土変質について Hay ら⁽⁷⁾の報告している分析データと既往の解析結果を用いて MC-BUFFER の検証を行った。サールズレイクはモンモリロナイトを含む粘土が堆積物となり約 700m 以深の地層を

形成しており、高塩濃度の湖水は年代によりアルカリ条件が変化しており、この影響により下層部では未変質であるが、上層部では粘土の殆どが変質していることから、年代のアルカリ条件によって変質度合が変化しており、この粘土溶解による二次鉱物として **K-feldspar** や **Analcime** などのアルミノケイ酸塩鉱物が生成していると報告されている。また、**Savage** ら⁽⁸⁾はモンモリロナイト溶解速度モデルと二次鉱物モデルの組み合わせによってサールズレイクの再現計算を行っており、下層部および上層部におけるモンモリロナイト溶解についてはよく再現されたが、**K-feldspar** の生成量は過大評価となり、**Analcime** は生成しなかったと報告されている。

図 1.3-13 に分析データを、図 1.3-14 に **Savage** らの解析結果を、図 1.3-15 に本解析結果を示す。分析データと比較すると、サールズレイクの下層部におけるモンモリロナイトや **Illite** の未変質については再現することができ、中層部および上層部におけるモンモリロナイト溶解は再現性が低かったものの、**Illite** を含めた粘土変質の傾向については概ね再現することができた。既往の解析結果との比較においては、下層部および中層部でのモンモリロナイト溶解は、**Savage** らとほぼ一致した結果となった。上層部でのモンモリロナイト溶解は、**Savage** らの結果は分析データと類似しているが、**Illite** は殆ど溶解しておらず、粘土残存量としてみると約 50% に対し本解析では約 60% であり、粘土の溶解挙動については **Savage** らと概ね一致する結果となった。二次鉱物については、中層部から上層部にかけての **K-feldspar** の生成を **Savage** より高く再現することができた。また、**Savage** らが再現できなかった **Analcime** については、**Hay** らでは少量ではあるが、中層部および上層部にて確認がされていると報告されており、本解析では上層部にて生成を再現することができた。

以上より、湖水組成の異なる各層において、サールズレイクの粘土溶解および二次鉱物への変遷挙動を概ね再現できていることから長期における実環境においても緩衝材劣化モデルが適用できる可能性が示唆された。

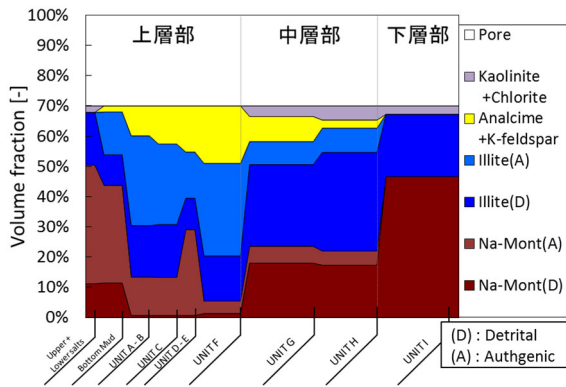


図 1.3-13 Hay ら⁽⁷⁾の分析データ

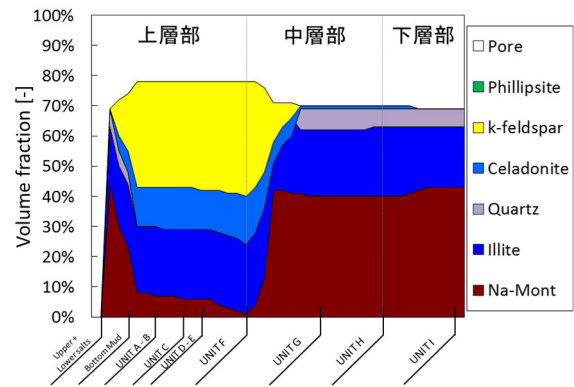


図 1.3-14 Savage ら⁽⁸⁾の解析結果

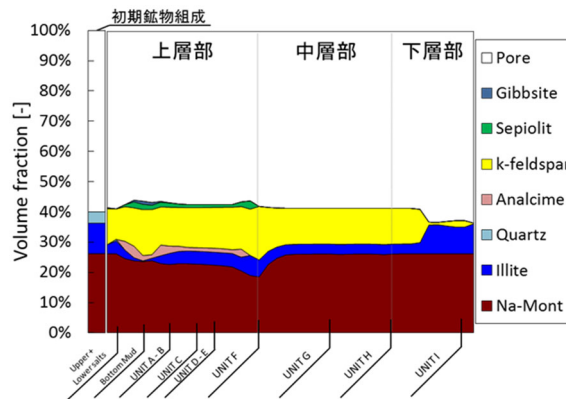


図 1.3-15 本解析における解析結果

MC-BUFFER の機能拡張

昨年度整備したガラス固化体溶解速度モデルについて、今年度は Grambow モデルのガラス溶解速度定数 k^+ について温度と pH の関係をまとめた経験式として定式化し、昨年度定数として固定パラメータを与えていたものを変動パラメータとして与えられるよう改良した。また、Grambow モデルの $[H_4SiO_4]$ について、昨年度は Si 濃度を用いていたために、 $[H_4SiO_4]_{sat}$ に設定しているアモルファスシリカの飽和度より Si 濃度が高くなる $Q > K$ の状態となり、下限値として設定している残存溶解速度に近い速度で進む結果となった。このことから、 $[H_4SiO_4]$ について Si 濃度から H_4SiO_4 濃度を参照するよう変更を行った。さらに、ガラス成分溶出モデルではガラス成分として Si や Na など元素としてガラス領域に溶出させるモデルであったため、金属元素として溶出し pH 上昇と Eh 低下を引き起こしていた。今年度はガラス固化体溶解速度から計算される Na^+ 、 $Si(OH)_4$ 、 $B(OH)_4$ の溶解量について pH でチャージバランスを取る平衡計算を行い、然るべき液相として溶出するよう改良を行った。ガラスを考慮しなかった場合と比較して、OP 領域では Magnetite ではなく Greenalite が生成し、緩衝材領域では Calcite が溶解し CSH を生成、またガラス領域では Analcime が生成する等の点でガラス溶解を考慮した効果が現れていることを確認し、モデルの検証や計算手法の最適化などモデル適用について検討を深める必要があるとした。

1.3.2 リスク論的考え方に基づく安全評価シナリオ設定手法の整備

HLW、および TRU 廃棄物の地層処分では、地震、火山、隆起・侵食、気候変動等の地質・気候関連事象による処分施設の破壊や著しい特性の変化の影響はサイト選定により回避され、あるいは、処分施設レイアウトの検討や適切な施設設計により、このような地質・気候関連事象による処分施設内の特性変化の影響を極力抑えなければならない。そのため、地層処分の安全評価では、地質・気候関連事象の発生が処分領域の地質環境に与える影響を定量的に評価（母岩の影響評価）することは必要不可欠である。さらに、地質・気候関連事象については不確実性が避けられないために、不確実性に配慮して母岩の熱、水理、力学、化学（以下、THMC）に関する影響評価を行う必要がある。原子力機構では、平成 25 年度までに地質・気候関連事象の発生と影響の伝搬プロセスを具体化した事象リスト、それに基づく FEP 相関関係図、処分施設への影響の有無とその判断根拠を成文化した「安全性への影響の可能性と相関の判定」からなる FEP データベースを構築し、知見やデータの更新を行ってきた。その結果、地震や火山、気候・海水準変動など処分施設の THMC に関する影響事象の組み合わせが 177 存在することを示した。このうち、処分施設へ直接的な影響を及ぼす事象（直撃により廃棄体が直接破損に至る事象）に該当するものは、地震活動や火山活動、泥火山やマスムーブメントなど隔離機能への影響が懸念されるものとして存在する。直接的な影響事象については、文献調査・概要調査によって事前に回避されることとされているが、事象によっては、将来、活動規模や活動範囲が変化するため、事前の回避には不確実性が残されている。このため、回避しきれない可能性のある事象による地質環境への影響の程度は、相対的に大きいことが予想され、規制の観点からこうした事象による THMC に関する定量的な影響評価はより重要になると考えた。そこで、平成 26 年度は、事前回避に不確実性が残る起因事象を対象に評価シナリオを図 1.3-16 の手順に従って設定し、総合的な核種移行・被ばく線量評価（リンケージ）を行った。ただし、事象の発生確率を含めた評価は困難であることから、ここでは発生確率 1 として検討することとした。調査の結果、回避しきれない可能性のある起因事象として①派生断層の成長、②火山の新規噴火、③火山の新規貫入、④大規模マスムーブメントの新規発生、⑤隆起・侵食によるサイトの露呈、⑥泥火山の新規出現の 6 事象があることが整理された。

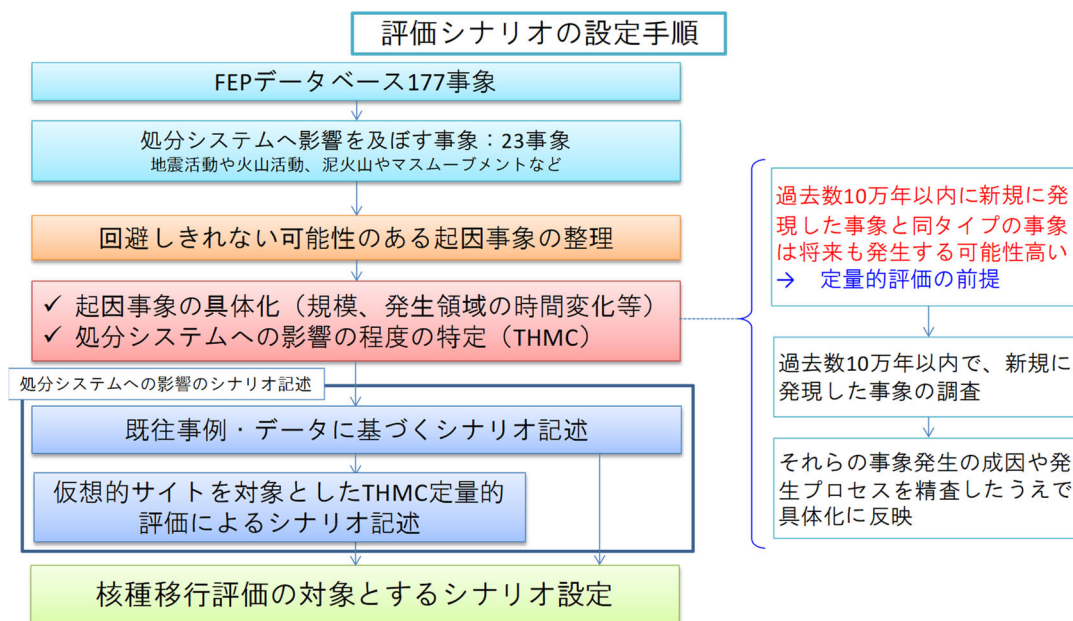


図 1.3-16 回避しきれない事象が発生した場合の評価シナリオの設定方法

これらの回避しきれない可能性のある起因事象について、既往の研究事例をもとに起因事象発生規模・発生領域の時間変化等の具体化を行った。この際、処分施設への影響を定量的に評価することが可能な事象については、仮想的なサイトを想定して、地下水流動解析を実施し、THMCに関して定量的評価によるシナリオ設定を行うこととしたが、状態設定が困難な事象については、事例データに基づきシナリオの記述を行い、核種移行評価の対象とするシナリオ設定を行うこととした。以下に仮想的なサイトを想定したシナリオ設定を行った地震・断層活動の検討結果例と火山活動、その他の事象に関するデータに基づくシナリオ設定の成果例を示す。

派生断層成長の影響

断層交差により母岩が力学的影響を受け破碎され、人工バリアの一つである緩衝材が剥離され、その影響でオーバーパックが崩壊して、放射性物質を内包するガラスが断層沿いの地下水と接触すること、また、断層沿いに新たな核種移行経路が生成されるとともに、断層活動によって母岩が細粒化して二次鉱物が形成されることにより分配係数が変化するシナリオを記述した。さらにこの副次的事象として、断層に沿った深部流体の流入、及び、酸化性地下水の流入の可能性から、浸入する流体の化学組成により人工バリア変遷や移行経路上の分配係数の変化に関するシナリオを記述した。

新規火山噴火の影響

放射性物質を含む火山灰の大気拡散では、新規火山噴火の例が多い単成火山噴火と肘折火山の例から火山爆発指数2及び4を対象とすること、また、その規模に応じたその火道径、マグマ噴出物量、噴煙柱高さなどの情報から、人工バリアが剥離し、ガラスがマグマと均一に混合し、火口から火山灰として放出されるシナリオを記述した。また、小規模火砕流では、廃棄体がマグマとともに上昇し溶岩ドームを形成し、その崩落とともに廃棄体が火口付近に露出するシナリオを記述した。

その他事象の影響

マグマ貫入では、マグマの貫入と同時にガラス固化体が帯水層直下に移動し、冷却される過程で、熱水、火山ガスの化学的影響及び地下水流動変化の影響を受けるシナリオを記述した。泥火山では、緩衝材は泥水に溶け、緩衝材中に収着されていた核種は泥水とともに地表へ噴出するが、オーバーパックを含む廃棄体は泥水との密度の違いから地表に到達する（運ばれる）可能性は小さいと考えられる。泥火山に関しては、現状、廃棄体の処分深度は保たれるが泥水の移動（噴出）により核種が移行するシナリオを記述した。隆起・侵食では処分施設が地表に露出する際には、母岩が風化され、酸化性地表水が浸透し、人工バリアのベントナイト系材料も劣化が進み、オーバーパックもすべて腐食して、この時点で人工バリア及び母岩内に残存した放射性物質が風化帯土壌中に含有しているシナリオを記述した。マスマーブメントでは処分施設内の母岩に多数の亀裂が生じるものの、大きな変位はなく人工バリアは維持されるが、周辺天然バリアの透水性が高くなることにより地下水流動の変化それによる地表水の浸透の促進で酸化性地表水の流入による人工バリアの安全機能の低下・喪失が発生するシナリオを記述した。

地震・断層活動に対するシナリオの検討結果

地震・断層活動に対し、処分施設に直接的影響を与える可能性がある回避しきれない事象は、「主断層からの派生断層（分岐断層およびバックスラスト）の成長」である。派生断層の成長に対して最も懸念されるのは、調査で見落とされた処分施設直下に伏在する派生断層が、地震活動に伴い成長し、処分施設を直撃するケースである。これにより起こりうる天然バリアへの影響として、①核種移行経路の変化、②深部流体の流入、③酸化性地下水の流入が想定される（図 1.3-17）。

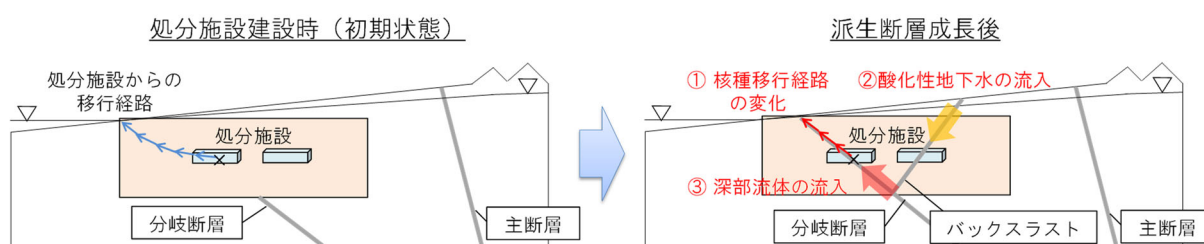


図 1.3-17 派生断層の成長に伴う天然バリアへの影響

これらの天然バリアへの影響に対するシナリオは、派生断層に対する代表的な条件を設定しその条件に基づき地下水流動解析を行い定量的に評価することで、以下のように検討した。

➤ 派生断層に対する条件設定

派生断層に対する条件は、国内において過去数十万年以内に発生した派生断層の事例に基づき、代表的な値を設定した（表 1.3-2）。また解析は、派生断層の成長速度による違いを見るために、Case1（断層の成長速度：100m/1回の地震活動）およびCase2（500m/1回の地震活動）の2ケースに対して行った。

表 1.3-2 派生断層の成長に対する条件設定の例

項目	設定値	根拠
断層成長速度	Case1：100m/1回の地震活動	国内の派生断層の変形帯厚さ： 1回あたり10数m～500mより設定
	Case2：500m/1回の地震活動	
地震の活動間隔	5,000年	国内B級活断層に対する代表的な値
断層成長角度	分岐断層：水平方向に対し30°	国内の派生断層の事例・派生断層発生に対する室内試験の結果より設定
	バックスラスト：水平方向に対し60°	

➤ 仮想的なサイトを対象とした地下水流動解析

派生断層の成長に対する地下水流動解析は、幌延地域の地質データを参考に派生断層の発生を仮定した仮想的なサイトを対象として行い、派生断層と交差する処分坑道を始点としたときの流れが、断層成長に伴いどのように変化するかについて評価した。解析に用いたモデルの地質分布図を、図 1.3-18 に示す。ここで主断層：幅100mに対し、分岐断層：幅50m、バックスラスト：幅25mと設定している。また、派生断層の透水係数は主断層と同じ設定とした（上限：1E-5m/s）。

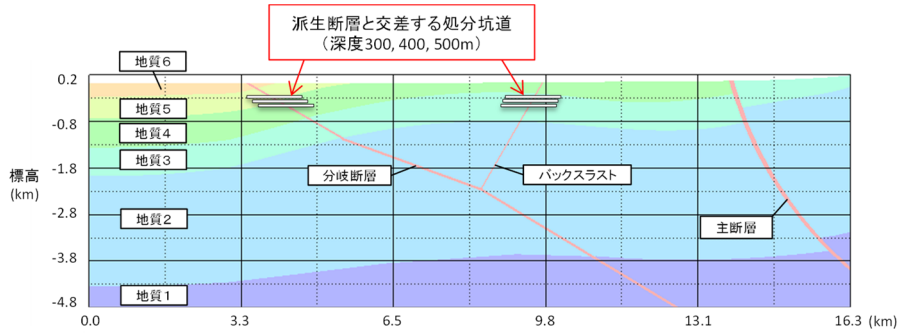


図 1.3-18 派生断層成長後の地質分布および処分坑道の想定位置

以上に基づき派生断層成長に伴う天然バリアへの影響についてシナリオを検討した結果を、解析結果の例と共に以下に示す。

シナリオ 1：核種移行経路の変化

分岐断層の成長に伴い、断層よりも上流側から放出された粒子の移行経路は、断層に沿って上昇する経路に変化する（図 1.3-19）。また、透水性の高い断層部を通ることで、処分施設から地表面に到達するまでの平均流速が増加する。解析の結果、平均流速は断層成長前に比べ、断層中央部で最大 2 桁、断層上流部で 1 桁程度まで増加した（図 1.3-20）。

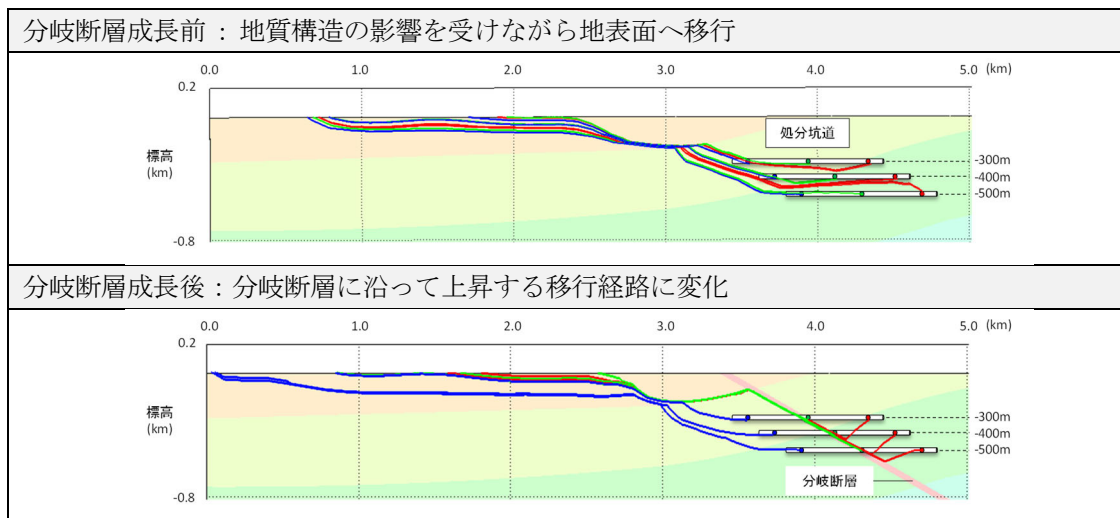


図 1.3-19 分岐断層成長前後における処分坑道からの流れ
（青：断層に対し下流、緑：中央、赤：上流からの流跡線）

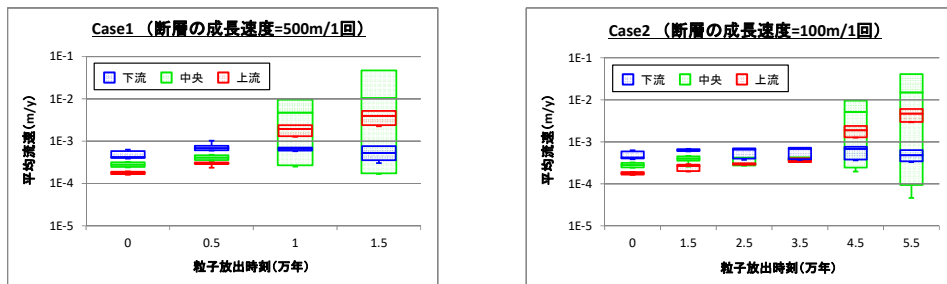


図 1.3-20 分岐断層と交差する処分坑道からの平均流速
（処分坑道の各領域（断層に対し下流・中央・上流）ごとに 200 点始点をとった結果）

シナリオ 2：酸化性地下水の流入

バックスラストの成長に伴い、断層内ではバックスラストに沿った下向きの流れが形成され、移行経路は深部へ潜り込む経路に変化する（図 1.3-21）。解析の結果、バックスラストに沿った下向きの流速は断層成長前に比べて、1桁程度増加した（図 1.3-22）。このような流れが卓越することで、バックスラストが地表面に到達した後に、地表面付近にある酸化性地下水が流入し、処分施設内の水質が変化する。

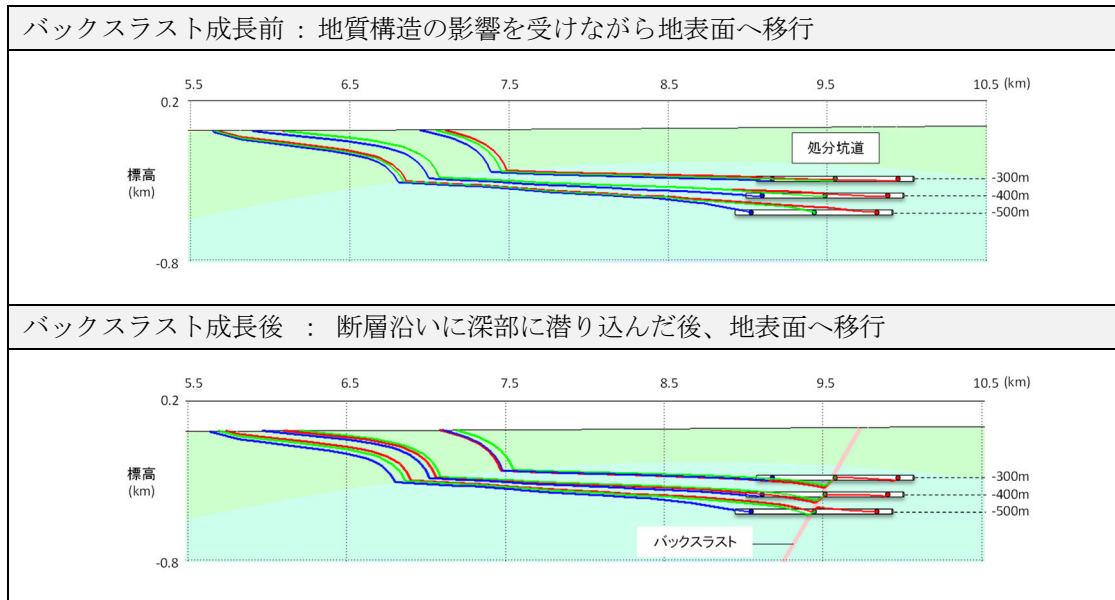


図 1.3-21 バックスラストと交差する処分坑道からの流れの変化

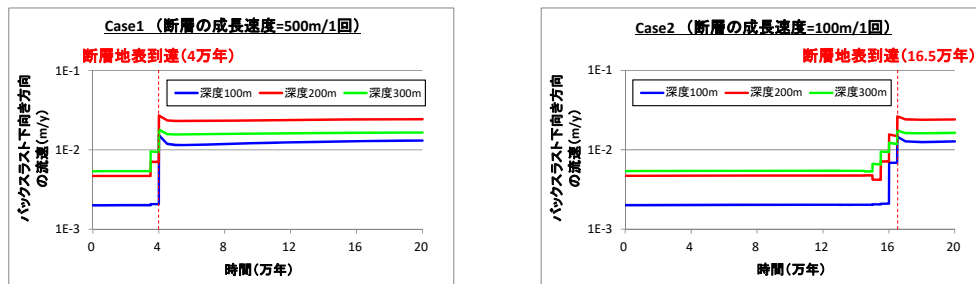


図 1.3-22 バックスラストに沿った下向き方向の流速
(バックスラストにおける深度 100, 200, 300m に対する結果)

シナリオ 3：深部流体の流入

分岐断層の成長に伴い深部帯水層の被圧が解消されることで、断層に沿った上向きの流速が4~10倍増加し、深部から熱水が流入することで、処分施設の水質および温度が変化する可能性がある。本解析の結果、断層成長後の移行経路は断層に沿って上昇した後に下流側へ押し出される経路となったが（図 1.3-19）、被圧解消による流速の増加を考慮すると、断層に沿ったまま地表面に到達する経路に変化する。

これらのシナリオに対し、5章において核種移行解析を行った。また核種移行解析をする上で必要な地下水流動に関するパラメータ（核種の移行経路や塩淡境界に関する情報など）は、本解析の結果に基づき設定しており、これについては5章に記載した。

1.3.3 総合的な核種移行評価手法の整備

(1) 結晶質岩サイトの核種移行評価手法の整備

地層処分施設の安全評価シナリオのうち地下水シナリオにおいては、施設から漏洩する核種を含んだ地下水が、結晶質岩等の亀裂性媒体あるいは堆積岩等の多孔質媒体中を流動し、生態圏に到達することを想定している。このシナリオの中で最も重要なパラメータとして地下水流速があげられる。地下水流速は地質媒体の流動特性に強く依存し、周辺環境条件の変化によっても変動する。特に、地質媒体として亀裂を多く含む岩盤（花崗岩等の亀裂性岩盤）の場合、地下水は選択的に亀裂の間隙中を流動する。このような亀裂性媒体中での地下水流動を解析するため、FRAC3D コードを開発した。

FRAC3D では亀裂を円形平板状と仮定し、観測された走向・傾斜・亀裂密度等の統計的情報を元に亀裂ネットワークを作成する FRAC3D_G、亀裂ネットワーク内での地下水流動解析を行う FRAC3D_F、さらに亀裂ネットワーク内での核種移行解析を行う FRAC3D_C、計算結果の可視化を行う FRAC3D_P の4つのサブコードで構成されている。亀裂内での地下水流動・核種移行解析は、亀裂間の連結を1次元パイプモデルで仮定した解析と2次元平行円盤状の亀裂が立体的に交差している状況を考慮した2次元平板モデルを用いることができる。

本年度は仮想的な結晶質岩サイトを対象とした総合的な解析手法の整備に向け、廃棄体・人工バリアから亀裂媒体への核種移行を一連で評価するためのリンケージ機能の追加を行った。特に、廃棄体・人工バリアから亀裂媒体への核種移行を一連の流れで評価するため、人工バリア材の透水性の時間的変化を評価できる解析コード MC-BUFFER と亀裂性媒体中での地下水流動・核種移行解析コード FRAC3D のリンケージ機能を検討した。その後、3次元の広域スケール、サイトスケールでの亀裂性媒体（亀裂ネットワーク）、さらにその内部に存在する各人工バリア要素からなる処分坑道（内部3Dモデル）の3つの評価体系を考慮可能とした地下水流動を解析するコードシステムの整備を実施した。具体的には3次元地下水流動解析コード：3D-SEEP と亀裂性媒体での地下水流動解析コード：FRAC3D の解析機能を連携して解析できる評価手法を整備するとともに、MC-BUFFER により出力された透水性の時間的変化の情報を、内部3Dモデルにおいて考慮可能となるよう改良を行った。整備した手法による解析の流れを図 1.3-23 に示す。

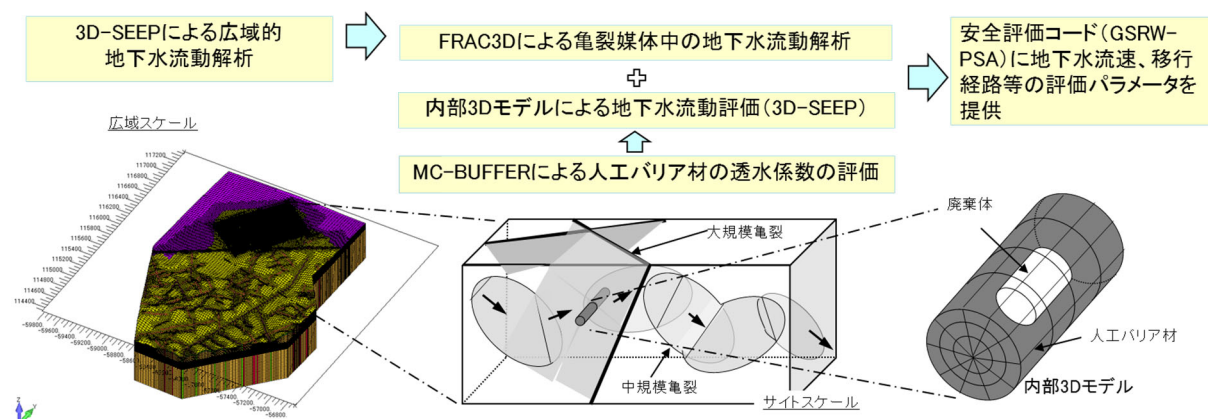


図 1.3-23 結晶質岩サイトの核種移行評価手法における解析手順

また、菊間石油地下備蓄基地の亀裂データ（走向、傾斜、亀裂密度等の観測結果）を用いて、仮想的処分場を含む亀裂ネットワークモデルを作成し、上記手法を用いた地下水流動の感度解析から結晶質岩に対する重要な調査項目を検討した。

石油備蓄基地周辺における地表踏査および坑道掘進時に現れた亀裂等の観察結果を基に広域的な水理地質構造モデルを構築した。解析領域は東西方向 2 km×南北 3 km、深度-500m であり、要素数は約 280 万となった。このモデルに対し、3D-SEEP による広域地下水流動解析を行った結果を図 1.3-24 に示す。解析時の境界条件は海岸域で水位拘束、地表面で涵養量 73mm/y の条件とし、側面及び底面については不透水条件とした。解析の結果から、大局的な流れとして標高の高い南部の領域から、海岸方向への流動が示された。また、仮想処分場を想定している領域（FRAC3D モデル領域）内での平均的地下水流速は、0.2~2.8m/y を示した。この解析結果を FRAC3D モデル境界位置での水頭値を境界条件として FRAC3D にデータを受け渡し、引き続き亀裂性岩盤中での地下水流動解析を実施した。

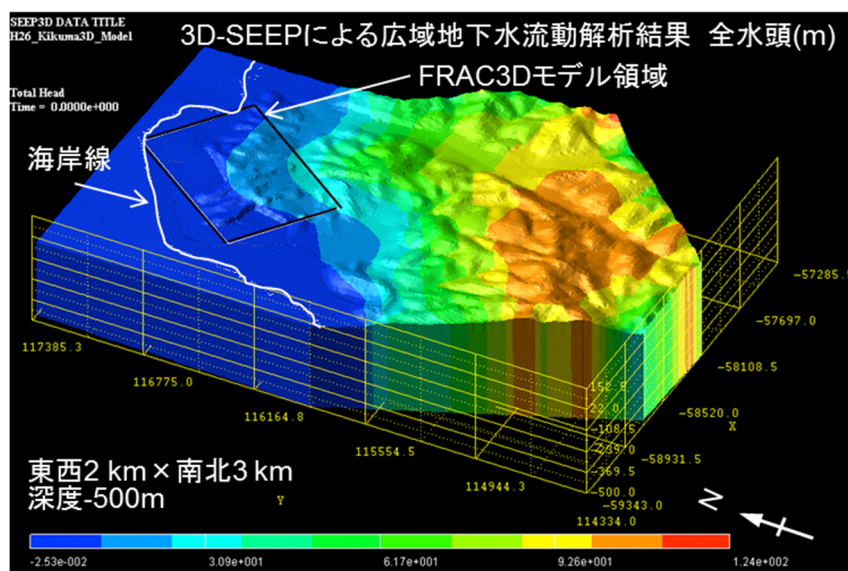


図 1.3-24 3D-SEEP による広域地下水流動解析結果

亀裂ネットワーク中での地下水流動解析においては、観測された亀裂を決定論に基づきモデル化することは可能であるが、未観測領域における亀裂をモデル化することができない。そのため、観測された亀裂の統計的データを基にして、未観測領域での亀裂ネットワークについて乱数を用いて確率的に亀裂を発生させ、その後、亀裂ネットワークを構築する（これをリアライゼーションと呼ぶ）。FRAC3D で作成した亀裂ネットワーク例を図 1.3-25 に示す。

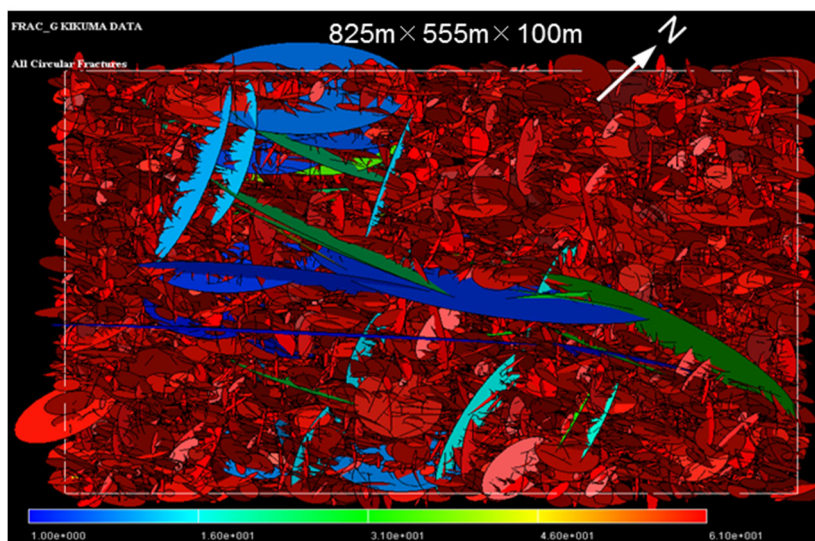


図 1.3-25 FRAC3D で作成した亀裂ネットワーク例
(青、緑：観測された主要亀裂、赤：確率論的に発生した亀裂)

また、広域地下水流動解析の結果を受けて、亀裂ネットワーク中での地下水流動解析の結果を図 1.3-26 に示す。図では全水頭圧の変化を 1 次元パイプ状の地下水流動経路上にカラーコンターで示している。3D-SEEP の解析結果で示された山地部領域の全水頭圧の大きな影響は、FRAC3D による亀裂性媒体内での地下水流動にも影響を及ぼし、山地部付近から海側方向への流動が確認できる。

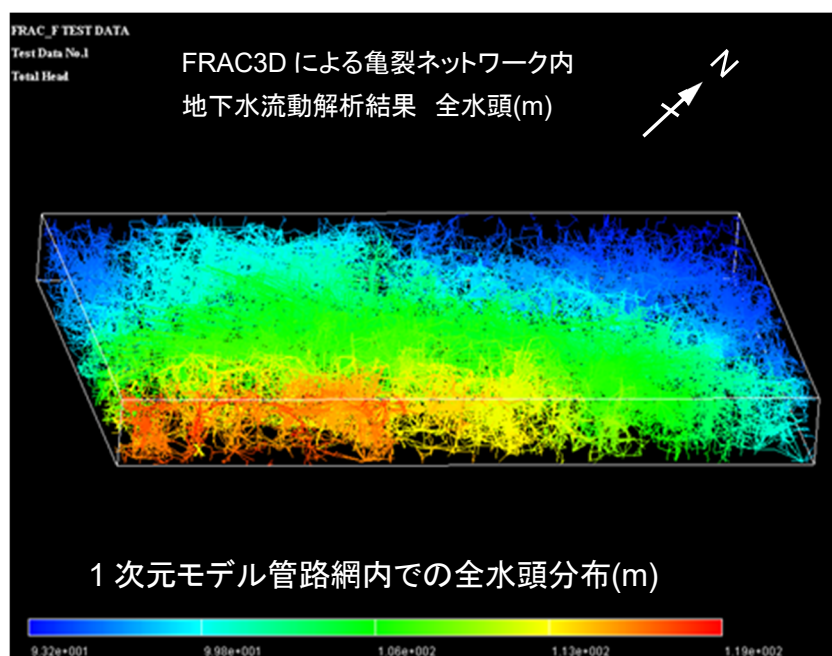


図 1.3-26 FRAC3D での地下水流動解析結果（リアライゼーションの一例）

FRAC3D 領域の内部に存在する仮想処分場として、人工バリアの各要素からなる処分坑道（内部 3D モデル）を図 1.3-27 のように作成した。作成にあたっては、NUMO-TR-05-02 等の既存情報を基に深度 300m 位置に処分坑道、連絡坑道のレイアウトを参考に廃棄体周辺構造を含めて内部 3D モデルとして構築した。

内部 3D モデルを多孔質媒体と仮定した場合、上記の FRAC3D による亀裂面と内部 3D モデルとの境界位置に対し、FRAC3D による全水頭解析結果を境界条件として与えることで、内部 3D モデル内での地下水流動解析を有限要素法によって解析が可能となる。また、この内部 3D モデルには MC-BUFFER による緩衝材の透水性の時間変化と連携する機能を持たせることによって、処分後の経過時間とともに緩衝材の透水性が変化した場合の地下水流動の解析を可能としている。

図 1.3-28 に内部 3D モデル内での全水頭圧の解析結果を示す。図は亀裂が処分坑道内の廃棄体外側の緩み域と側面で接触している部分を示している。この場合では、亀裂間（図で右方向亀裂接触面と左方向亀裂接触面）で緩衝材等の内部 3D モデルを経て地下水流動が生じることになる。図は、動水勾配がおよそ 0.1 程度の大きいケースを例とした。図は処分後の経過時間 10 万年の場合であり、MC-BUFFER の計算結果による緩衝材の透水性の劣化が著しい最も外側の部分（廃棄体から 0.7m の位置）では、その透水係数は $6.4 \times 10^{-13} \text{ m/sec}$ から 5 桁程度劣化し $2.2 \times 10^{-7} \text{ m/sec}$ に変化している。緩衝材の透水性の変化は緩衝材の内側部分（廃棄体から 0.6m の位置以内）ではおよそ 1 桁程度の透水性の劣化を示し、支保工との接触部分以外は 10 万年程度の健全性を示している。

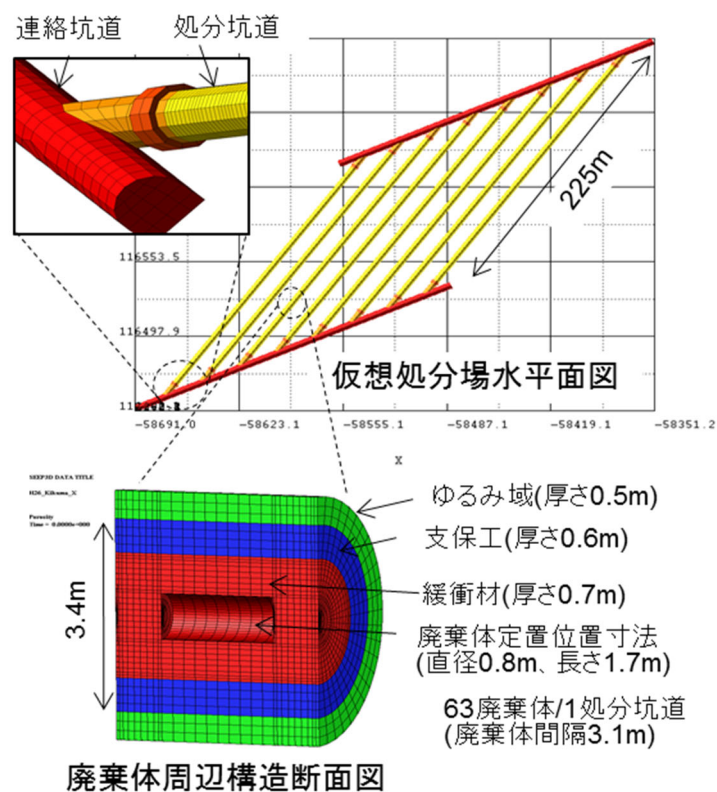


図 1.3-27 仮想処分場の設定（内部 3D モデル）

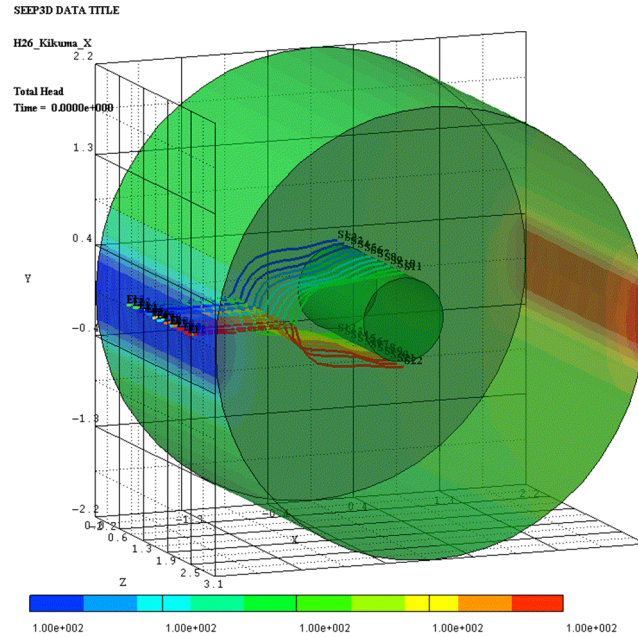


図 1.3-28 内部 3D モデル内での全水頭圧の解析結果（両端の動水勾配：約 0.1）

また、図 1.3-28 には廃棄体直上からの核種の漏洩を想定した粒子移行解析の結果を示した（図中に移行経路を表示）。その結果、処分後 10 万年経過時点での、廃棄体直上位置から内部 3D モデルの最外側の要素である緩み域の領域外に粒子が移行するまでの平均時間は、約 3.0×10^5 年（幾何平均値）であった。また平均移行速度は、 2.7×10^{-13} m/sec と非常に小さな値となり、緩衝材内での核種の移行はほぼ拡散支配と考えることができる結果となった。

次に、亀裂性媒体中での地下水流動評価において重要な調査項目を検討するため、亀裂ネットワークの設定と亀裂の透水性評価に関する感度解析を実施した。

FRAC3D での亀裂ネットワークの構築においては、観測されたデータを基に構築するが、円形亀裂の直径（亀裂長さ）と亀裂幅（透水性）に関してはその評価手法が確定しているとは言い難い。そのため、①亀裂長さ、②亀裂幅に関する感度解析を実施した。

FRAC3D で亀裂ネットワークを構築するために発生させる亀裂は以下に分類される。

- 1) 坑壁観察結果から推定した連続する亀裂：20 系（大規模亀裂）を設定
- 2) その他に既往地質図に記載されている亀裂：57 系（中規模亀裂）を設定
- 3) 坑壁で観察した亀裂のデータ：1,843 点（小規模亀裂）

このうち、1)、2)は観測された亀裂長さを直径と仮定し、決定論的に円盤状亀裂を作成する。3)については統計データを基に確率論的に生成する（1,000 リアライゼーション）。このシミュレーション結果が、観測された亀裂の亀裂密度 0.367 [本/m]となるよう亀裂発生数を調整することで亀裂ネットワークを構築している。この亀裂ネットワークに対する地下水流動解析・粒子移行解析を実施し、亀裂媒体中での開始位置（仮想処分場内の廃棄体直上位置）から亀裂媒体領域外に移行するまでの移行経路、移行時間、平均移行流速を評価した。

図 1.3-29 に粒子移行解析の移行経路に関する一例を示す。図には仮想処分場と共に上記 1)、2)で示した決定論的亀裂のみを同時に表示している。

FRAC INPUT DATA FOR FRAC2D (FORWARD)
Tracking, Cycle No.1, Time = 1.0347e+006
Geometry, Position No.

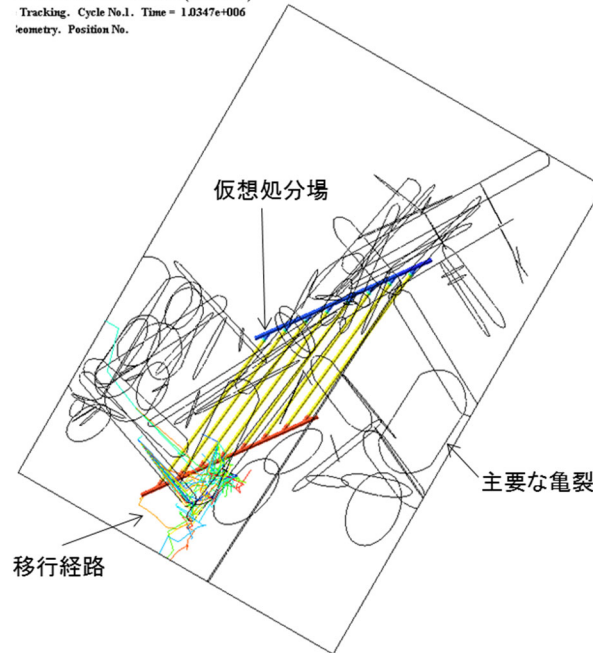
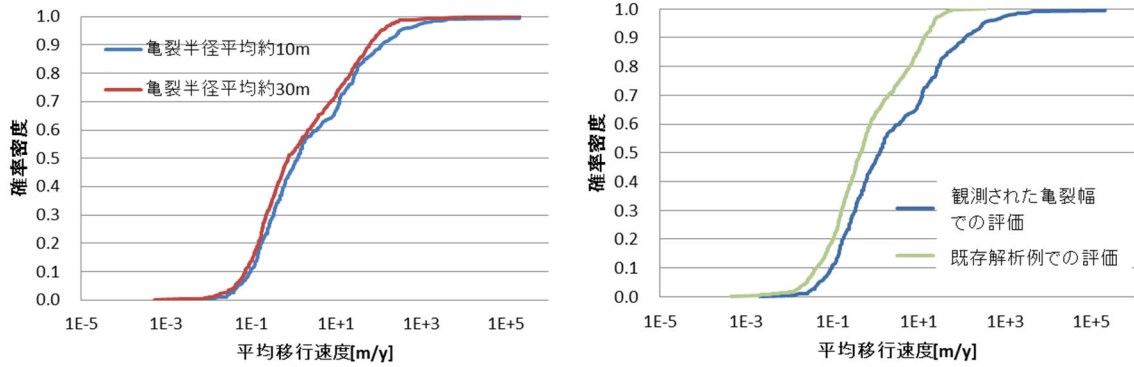


図 1.3-29 亀裂性媒体中での粒子移行解析の移行経路例

亀裂長さや亀裂幅に関する感度解析結果を図 1.3-30 に示す。図 1.3-30(a)は FRAC3D で発生させる円盤亀裂の亀裂長さ（亀裂直径）を変化させたケースである。亀裂長さが大きく、発生亀裂数が変化しない場合、亀裂密度が相対的に大きくなるため、亀裂密度は観測値 0.367 [本/m] と同一となるよう設定している。この場合、粒子の平均移行速度に大きな変化はみられなかった。このことは今回の解析では岩盤亀裂に関する調査データが多数蓄積しており、亀裂密度が十分に得られているため、亀裂密度が一定であれば、亀裂の長さなどの亀裂の形状に関する仮定はあまり影響がないことが推察される。同時に亀裂密度がある程度評価できる環境が地下水流動評価の不確かさを低減できることを示唆している。

一方、図 1.3-30(b)は FRAC3D で発生させる円盤亀裂の亀裂幅を変化させたケースである。FRAC3D での亀裂幅の変化は、その亀裂の透水特性に影響を与えるパラメータである。石油備蓄基地の調査では、主要な亀裂に対する透水性試験が実施されており、同時に壁面観察等から主要な亀裂幅の測定も行われている。また、石油備蓄基地に対する既存の地下水流動解析事例⁹⁾では、主要な亀裂に対して、高透水性亀裂（透水係数： 2.0×10^{-7} m/sec）と低透水性亀裂（透水係数： 1.0×10^{-8} m/sec）に分類し、工学的判断を交えてそれぞれの亀裂に透水係数を付与した解析を実施している。そこで、亀裂幅の設定方法を変えた解析を比較した。1つは FRAC3D において観測された亀裂幅を基にした解析であり、一方は、亀裂幅を高透水性亀裂と低透水性亀裂に相当させて解析した既存解析例に倣った解析である。その結果、平均移行速度が 10 m/y 以上の比較的速度の大きい解析結果に差異が生じている。亀裂性岩盤の透水特性を評価する手法はいまだ開発途上の技術であるが、これら亀裂の透水性の評価の差異が地下水流速評価に大きく影響することが定量的に示唆された。

このため、亀裂性媒体中での地下水流動評価においては、今回対象とした石油備蓄基地のように亀裂の分布・方向、亀裂密度等の特性に関するデータを十分に取得できるような調査が実施されることが望ましいと言える。重要な調査項目としては、亀裂の走向・傾斜の統計的分布から亀裂密度のデータ、亀裂の透水特性と亀裂幅の関連性に関する調査が重要であることが示唆された。



(a)亀裂長さ (b)亀裂幅

図 1.3-30 亀裂長さ と 亀裂幅 に関する 感度解析 結果

今後の課題

亀裂性媒体中での地下水流動評価においては、現地試験や室内試験等を踏まえて、亀裂に関する透水特性を与える必要がある。また、本年度の作業において、広域からサイトスケール、サイトスケールから廃棄体スケールまでの一連の解析の連携を整備することができた。しかしながら、広域スケールとサイトスケールのモデル境界の考え方はその適用に明確な基準はないため、今回の石油備蓄基地を例とするような実環境を模した仮想的処分場を例とした解析事例を蓄積する必要がある。

(2) GSRW-PSA への火山活動による影響評価機能の追加

3章で検討した地質・気候関連事象の中で、発生の可能性は小さいが発生した場合に影響の大きい事象として選定し、従来の機能では評価できない火山活動による影響について GSRW-PSA にマグマ噴火による影響評価機能及びマグマ貫入による影響評価機能の2つについて評価機能を追加し、コードを拡張した。

マグマ噴火による評価では火山灰の大気拡散及び堆積について次式に示す suzuki ら⁽¹⁰⁾の評価モデルを導入した。火口を原点として、位置(x,y) (m) における火山噴出物の堆積量 χ (g/cm²)は

$$\chi(x, y) = \int_{\rho=\rho_{\min}}^{\rho=\rho_{\max}} \int_{z=0}^{z=H} \frac{5QP(\rho, z)f(\rho)}{8\pi C(t_f + t_s)^{5/2}} \exp\left[-\frac{5\{(x - ut_f)^2 + y^2\} \times 10^4}{8C(t_f + t_s)^{5/2}}\right] d\rho dz \quad (4.3.1)$$

で与えられる。ここで、

- ρ : 火山灰粒子直径 d(cm)の常用対数
- z : 地表からの鉛直方向距離 (km)
- H : 火口からの噴煙柱の高さ(km)
- Q : 火山噴出物の総量 (g/cm²)
- $P(\rho, z)$: 噴煙柱から離脱する火山灰粒子の分布
- $f(\rho)$: 火山灰粒子サイズの分布
- C : 渦拡散度と粒子降下時間に関連する定数 (cm²/s^{5/2})
- $t_f(\rho, z)$: 粒子降下時間 (s)
- $t_s(z)$: 噴煙柱内の粒子拡散時間 (s)
- u : 風速 (m/s)

本評価モデルの導入により、火口中心からの距離に応じた堆積厚さを評価できるようになり、処分施設に火道が交差して噴火し、放射性物質を含む火山灰が大気中を飛散し地表に堆積した場合の周辺居住者の被ばく線量（堆積した火山灰からの外部被ばく及び空気中に浮遊する火山灰の吸入摂取による内部被ばく）評価が可能となった。

また、メラピ式の小規模火砕流やマグマ水蒸気爆発により、廃棄体が火口付近に露出する場合に、放射性廃棄物の存在を知らずに火口付近に立ち入った者の外部被ばく線量評価機能を追加した。

上記の外部被ばく線量の評価にあたり、火山灰の堆積厚さに応じて外部被ばく線量を適切に評価できるように、QAD-CGGP2R を用いて高さ 1m における外部被ばく線量換算係数ライブラリを整備した。また、火口付近に露出した廃棄体へ接近する場合の外部被ばく線量については、廃棄体の地表配置（縦置き、横置き）やオーバーパックの状態（ガラス固化体むき出し、11cm 厚さ残存、19cm 厚さ残存）の組合せに対し、廃棄体表面からの距離（50cm～100m）に応じた外部被ばく線量換算係数ライブラリを整備した。

さらに、マグマが処分施設内に貫入した場合の核種移行評価を地下水移行シナリオの中で評価できるように機能を追加した。

これら一連の機能を追加することにより、火山活動による影響評価を GSRW-PSA で実施できるようになった。5 章ではこれらの機能を利用して、火山活動による処分システムへの影響について総合的安全評価を実施した。なお、もう一つの評価対象である「断層活動による影響評価」については、昨年度までに整備した機能を活用して核種移行評価及び被ばく線量評価を実施した。

1.3.4 安全設計の基本要件及び安全評価の基本的考え方の整理

地層処分の安全審査では、事業許可申請の妥当性を判断することが重要になる。このため、判断の拠り所として「安全評価の基本的考え方」および「地層処分の安全評価手法」の整備が必要になるため、これらを取りまとめることが求められている。安全評価の基本的考え方としては、人工・天然バリアの安全機能（隔離、閉じ込め）を適切に評価することが必要であり、地層処分の安全評価手法としては、我が国において想定される代表的な地質、水理、熱及び化学的環境を踏まえた、核種移行や被ばくに与える影響を評価できる体系的な手法（シナリオ設定、モデル、解析コード、パラメータ評価）の整備が必要となっている。

また、体系的な手法にとっては、評価全体の一貫性が重要になってくることから、全体として「地質・気候関連事象を考慮した地下水流動条件を設定した上で、廃棄体から人工バリア、天然バリアを経由して放出される放射性核種のフラックス及び生物圏における被ばく量を“ひとつながり”で評価すること」が必要であり、これを実現するため、個々の要素モデルやコード間の適切なリンケージを図った、総合的な安全評価体系の整備が求められる。

(1) 安全評価手法の全体像

我が国において想定される代表的な地下水の化学的環境を踏まえた、放射性核種の移行や周辺公衆への被ばくに与える影響を評価することのできる体系的な安全評価手法（シナリオ、モデル、コード）の整備を進めるため、人工バリア領域の状態変遷を解析するための核種移行に繋がる評価体系を平成 25 年度までに整備した（図 1.3-31 参照）。

本年度は、ガラス固化体溶解速度設定手法の見直しを引き続き進めたが、5 章で記述する人工バリアの変遷のシナリオを対象とした安全評価においては、平成 25 年度における人工バリア長期変遷解析との比較のため、平成 25 年度に整備した評価手法を引き続き適用した。

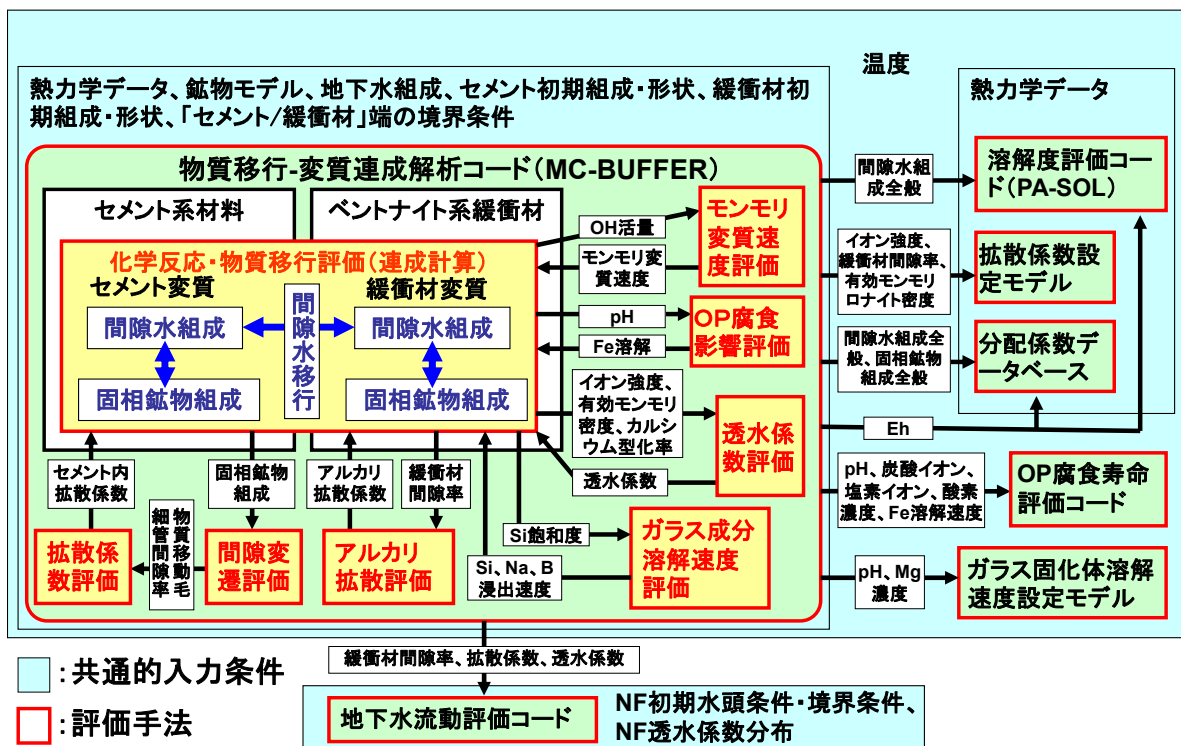


図 1.3-31 人工バリア領域の状態変遷を解析するための核種移行に繋がる評価体系

HLW等を対象とした地層処分では、地震、火山、隆起・侵食、気候変動等の地質・気候関連事象が発生することが想定される場合に、処分サイト内の地質環境及び処分施設における熱、水理、力学、化学的な特性（以下、THMC）の変化の程度を評価し、さらに、その特性変化が処分施設からの核種移行に与える影響を評価する必要がある。地質・気候関連事象による処分施設の破壊や著しい特性の変化の影響はサイト選定により回避され、あるいは、処分場レイアウトの検討や適切な施設設計により、人工バリア及び天然バリア内の特性変化の影響を極力抑えられると考えられるが、将来の安全審査に向けて、地質・気候関連事象の発生による核種移行への影響の評価手法を整備しておく必要がある。本年度は、発生可能性は低い影響の大きい事象を評価するための事例調査と事例データに基づくシナリオの設定を行い、設定した評価シナリオに基づき核種移行・被ばく線量を評価する。前者については、第3章において報告している。後者については、第3章において検討された派生断層成長による地下水流動解析結果を基に、現在我が国で想定しうる処分施設に直接影響を与える地質・気候関連事象（177事象のうち23事象、第3章にて詳細は記述）のうち、核種移行への影響評価の必要性が高いと考えられる「分岐断層による影響」及び「火山噴火による影響」を対象に、核種移行に繋がる評価体系の構築を進めた。

断層活動による処分システム内の特性変化を想定した核種移行評価のイメージを図1.3-32に示す。図に示すように、仮想的な堆積岩地層処分サイトにおいて、事前調査で見落とした伏在断層が成長し、断層と処分施設が交差することによる核種移行への影響を以下のように想定した。

- ✓ 処分施設内の母岩が力学的破壊を受け、人工バリアの安全機能が低下・喪失する
- ✓ 処分施設からの核種移行経路において、処分場と交差した断層沿いに新たな移行経路が形成され、地下水流速、生物圏までの移行距離、水質が変化し、さらに水質の変化は移行経路上の地質媒体の種類に応じて核種の収着特性に影響を与える

これらの特性変化の影響を念頭に、整備した断層活動により影響を受けた処分システムにおける核種移行リンケージ評価体系の概念図を図1.3-33に示す。

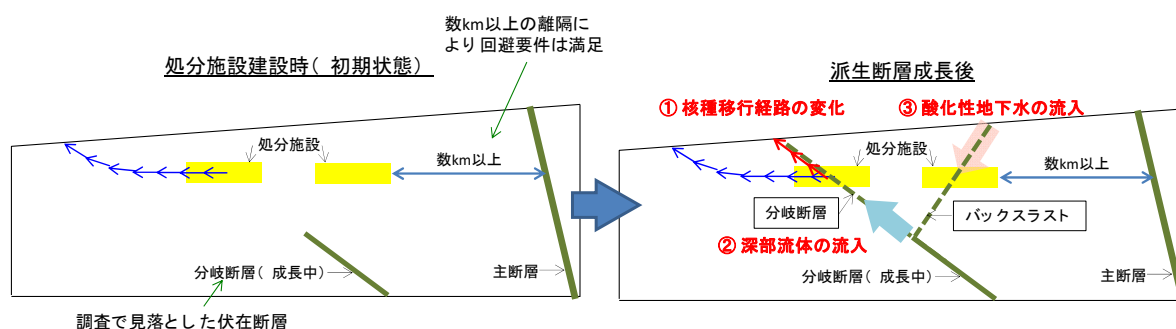


図 1.3-32 派生断層の成長による天然バリア内の特性変化を想定した核種移行評価イメージ

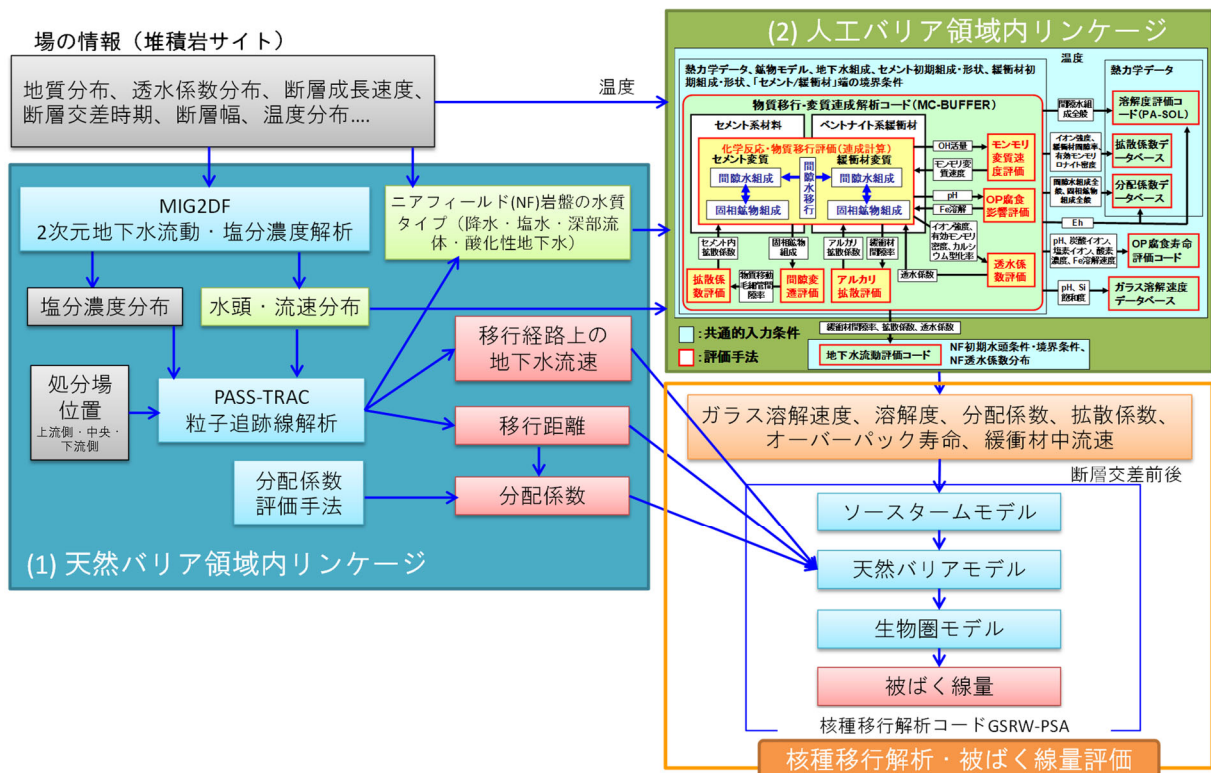


図 1.3-33 堆積岩サイトの派生断層の成長を想定した場合のリンケージ評価体系

天然バリア領域内では、まず、ガラーキン法を用いた有限要素法による2次元地下水流動解析コードMIG2DFにより、派生断層の成長に応じて透水性を変化させるなどして、水頭・流速分布及び塩分濃度分布の時間変化を計算する。連動した粒子追跡法による移行時間・移行経路の解析コード(PASS-TRAC)により、確率論的安全評価コードGSRW-PSAを用いて安全評価を行う際の天然バリアにおける核種移行の評価に必要なパラメータ(地下水流速、移行経路、水質条件等)を算出する(3.4参照)。また、算出された岩種や水質の情報を基に、核種移行データベースの整備の一環で進めている核種の分配係数評価手法により、移行経路上の分配係数を設定する。一方、ニアフィールド岩盤における水質の解析結果は、前述した一連の人工バリアにおけるリンケージ解析の入力となり、ガラス溶解速度や緩衝材中の分配係数、拡散係数などの核種移行パラメータを算出する。また、断層交差により影響を受けた人工バリアの核種移行パラメータについては、その影響度から保守的な値を個別に設定した。以上のパラメータ条件を基に、GSRW-PSAにより人工バリア内から天然バリア、生物圏に至るまでの核種移行の解析を可能とした。

一方、火山噴火による影響の評価では、4.3で述べるように、火山噴火に至るまでの人工バリアからの核種の漏出などについてリンケージ評価を行えるようになっているが、人工バリアの閉じ込め機能が長期にわたって性能が保持される場合非保守的な評価となることが考えられるため、火山噴火による影響評価においてはリンケージせず、放射性崩壊のみを考慮した評価とした。

(2) 人工バリアの変遷のシナリオを対象とした安全評価

平成 26 年度は結晶質岩サイトを想定した総合的な感度解析を行い、その結果より人工バリアに関する重要な設計要件を抽出するため、次の 2 つについての解析を実施した。

- ① 結晶質岩サイトで降水系地下水を設定した解析
- ② セメントの高アルカリ影響を、地下水組成を経時的に変化させることで模擬した解析

①については、結晶質岩サイトにおける環境条件のうち、地下水組成として降水系地下水を設定した。また、緩衝材を対象とした人工バリアの設計要件として、

- ・緩衝材の初期厚さ
- ・初期乾燥密度
- ・ベントナイト・ケイ砂混合率
- ・支保工の厚さ

についてパラメータを変化させた条件に対して検討を行った。

②については、結晶質岩サイトは堆積岩サイトに比べ岩盤強度が高いことから、緩衝材－EDZ 間に支保工が設置されない可能性と、その場合に、グラウト、止水材、処分場構造体として使用されるセメント材料により地下水が高アルカリ化する可能性を想定し、高アルカリ化した地下水としてセメント溶出水を設定した。

①の解析体系は、我が国の処分環境を考慮して HLW2 次取りまとめ⁽¹⁾および第二次 TRU レポート⁽²⁾を参考に、平成 24 及び 25 年度にも設定した HLW を模擬した 1 次元解析体系とした (図 1.3-34)。

②の解析においては、支保工厚さは 0cm を設定した (図 1.3-35)。HLW2 次取りまとめでは、人工バリアの外側には掘削影響領域 (以下、「EDZ」という。) があり、境界条件として支保工外側に濃度固定条件を与えることにより、常にフレッシュな地下水が接する条件とし、OP 内側の境界には濃度勾配 0 の条件を与えた。

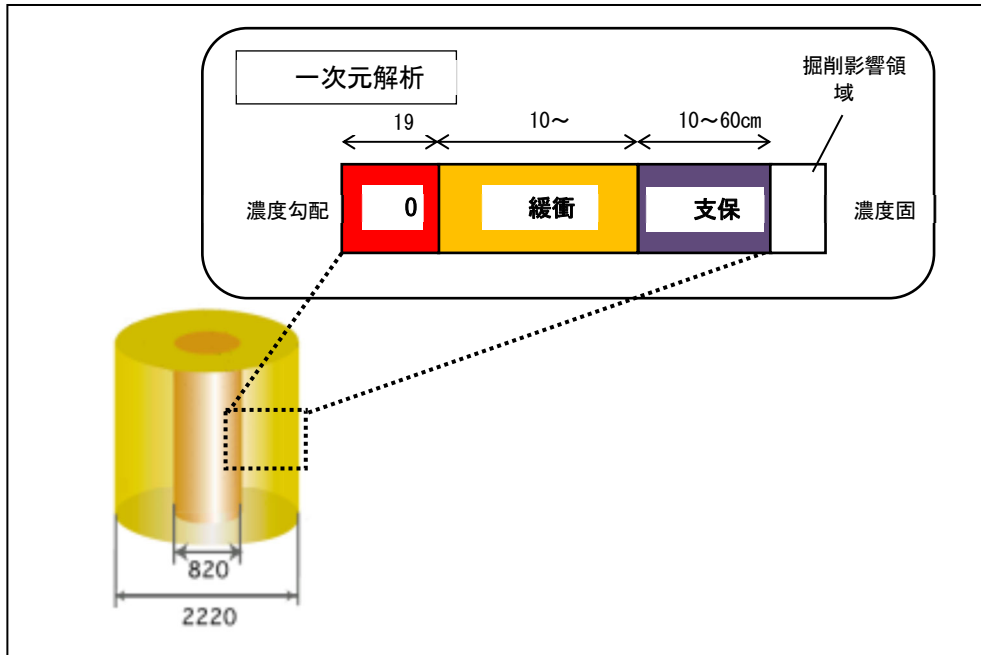


図 1.3-34 解析体系概念図（解析①）

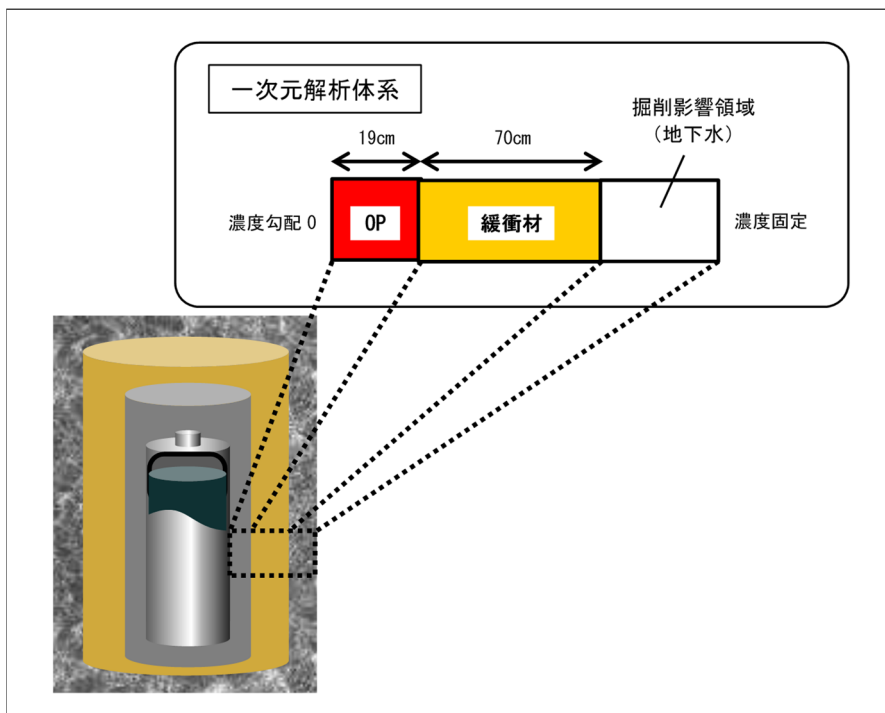


図 1.3-35 解析体系概念図（解析②）

①の解析ケースは、平成 25 年度と同じ基本ケースとして、降水系地下水 (case1) を設定した。影響解析のケースは、緩衝材の初期欠陥や流出などを想定した影響因子として、緩衝材厚さ (case7P~case12P) および乾燥密度 (case13P~case17P)、ベントナイトとケイ砂混合率を

変化させた (case18P~case21P) ケースを、さらに人工バリアシステムにおいてベントナイト系緩衝材の溶解挙動に影響を及ぼすアルカリ成分を溶出するコンクリートについて支保工厚さ (case22P~case26P) を設定した。表 1.3-3 に解析ケース一覧を示す。

②の高アルカリ地下水を設定した解析ケースは、地下水質特性としてセメント溶出水 1 を設定し pH が 10 まで低下するまでの期間を 500 年~80,000 年と変化させた (case27C~case33C) ケース、地下水質特性としてセメント溶出水 1 よりも初期の pH が高いセメント溶出水 2 を設定し、pH が 10 まで低下するまでの期間を 10,000 年とした (case30C#) ケースを設定した。表 1.3-4 に解析ケース一覧を示す。

表 1.3-3 解析ケース一覧 (①降水系地下水ケース)

ケース	温度 [°C]	地下水質特性	緩衝材厚さ [cm]	乾燥密度 [g/cm ³]	混合率 [Bnt.: Qtz.]	支保工厚さ [cm]
1	100~47	降水系	70	1.6	7:3	60
7P	100~47	降水系	60	1.6	7:3	60
8P			50			
9P			40			
10P			30			
11P			20			
12P			10			
13P	100~47	降水系	70	1.8	7:3	60
14P				1.4		
15P				1.3		
16P				1.2		
17P				1.1		
18P	100~47	降水系	70	1.6	10:0	60
19P					5:5	
20P					3:7	
21P					1:9	
22P	100~47	降水系	70	1.6	7:3	50
23P						40
24P						30
25P						20
26P						10

表 1.3-4 解析ケース一覧 (②高アルカリ地下水ケース)

ケース	温度 [°C]	地下水質特性	緩衝材厚さ [cm]	乾燥密度 [g/cm ³]	混合率 [Bnt.: Qtz.]	支保工厚さ [cm]	pHが10まで低下するまでの期間 [年]
27C	100~47	セメント溶出水1	70	1.6	7:3	0	500
28C							2,500
29C							5,000
30C							10,000
31C							20,000
32C							40,000
33C	80,000						
30C#	100~47	セメント溶出水2	70	1.6	7:3	0	10,000

これらの解析の詳細な結果については5.3.1(4)に示す。解析結果を基に、人工バリアに関する重要な設計要件を抽出するため、平成25年度と同様に、「有効モンモリロナイト密度 (ρ_{mont})」と「間隙率」を緩衝材のバリア性能の劣化を示す指標として選択し、緩衝材の設計条件を変化させた評価ケースに対するこれらの指標の経時変化への影響や傾向について検討を行った。

表 1.3-5 人工バリアの変遷のシナリオを対象とした安全評価ケース (H25 年度)

ケース	温度 [°C]	地下水質特性	緩衝材厚さ [cm]	乾燥密度 [g/cm ³]	混合率 [Bnt.:Qtz.]	支保工厚さ [cm]
1	100~47	降水系	70	1.6	7:3	60
2		海水系				
3	100~47	降水3:海水7	70	1.6	7:3	60
4		降水5:海水5				
5		降水7:海水3				
6		降水99:海水1				
7	100~47	海水系	60	1.6	7:3	60
8			50			
9			40			
10			30			
11			20			
12			10			
13	100~47	海水系	70	1.8	7:3	60
14				1.4		
15				1.3		
16				1.2		
17				1.1		
18	100~47	海水系	70	1.6	10:0	60
19					5:5	
20					3:7	
21					1:9	
22	100~47	海水系	70	1.6	7:3	50
23						40
24						30
25						20
26						10

表 1.3-5 に示した平成 25 年度実施の case7~26 と、表 1.3-3 に示した平成 26 年度実施の case7P~26P とでは、地下水質特性を海水系または降水系に設定した点だけが異なり、その他の計算体系、計算条件等は、地下水水質特性の違いによる影響を明確にするため、全く同等の設定で解析を実施している。これらのケースを比較、検討し、地下水質特性の違いによる緩衝材の性能劣化に与える特徴的な相違がみられるものを抽出した。また表 1.3-4 に示した case27C~case30C#についても、これらのケースを比較、検討し、高アルカリ地下水が緩衝材の性能劣化に与える影響について特徴的な点を抽出した。

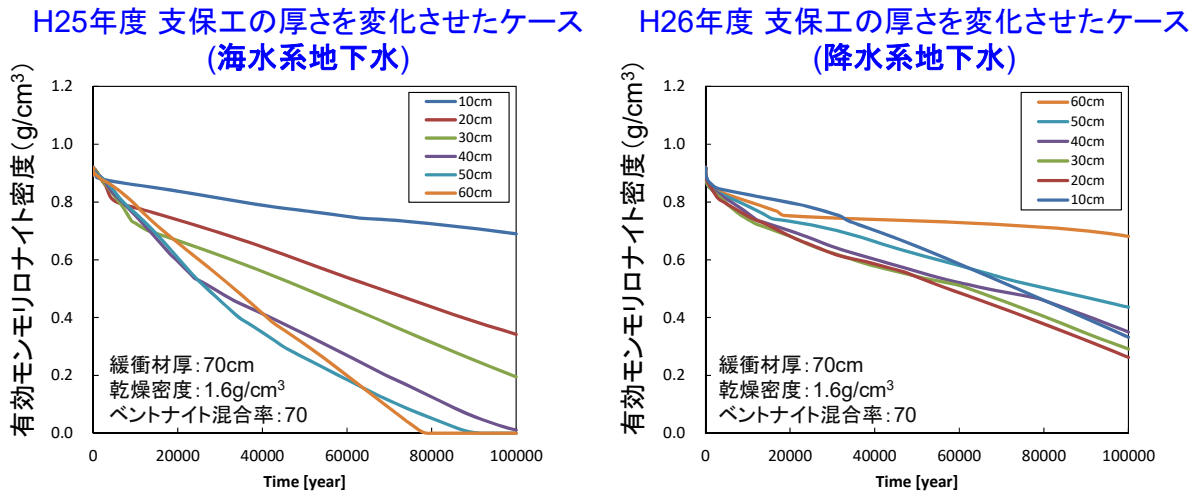


図 1.3-36 有効モンモリロナイト密度の経時変化の比較（支保工厚さを変化させたケース）

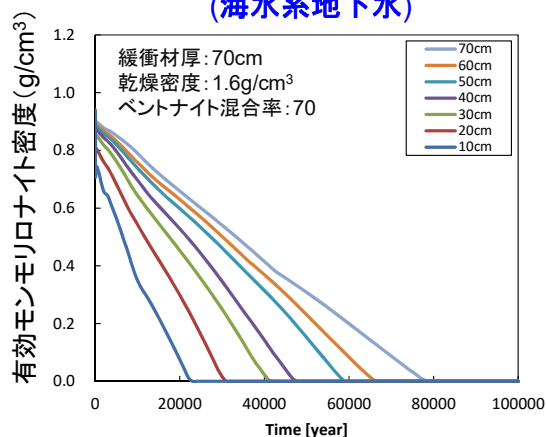
図 1.3-36 中左側の海水系地下水を設定したケースでは、支保工が厚いほどモンモリロナイトの溶解が促進されるという直感的に理解しやすい傾向がみられ、支保工厚さ 60cm のケースが最も早い約 76,000 年でモンモリロナイトが消失する結果となっている。

それに対し図 1.3-36 中右側の降水系地下水を設定したケースでは、100,000 年後のモンモリロナイト量が支保工厚さ 60cm のケースにおいて最も多く残存している、上記の直感的な理解とは矛盾するような結果となった。その他の 20cm～50cm のケースの残存量の減少傾向は相対的に近似しており、60cm のケースのみが際立つ結果となっている。

これは支保工厚さ 60cm のケースの場合のみ、支保工近傍の緩衝材領域において解析計算上の間隙閉塞（間隙率が 0.005 まで低下）が発生し、支保工側からのアルカリ成分の流入が抑制されたことにより、他のケースよりモンモリロナイトが残存する結果となったものと考えられる。支保工厚さ 20cm～50cm のケースにおいても、厚いケースほど間隙率が低下し、間隙率が低下した状態の解消により時間を要しており、支保工厚さに対するモンモリロナイトの 100,000 年後の残存量は、結果的に、海水系地下水と降水系地下水とのケース間で、支保工厚さの順に対する性能の劣化がほぼ逆順となる結果となった。なお、図中右側の支保工厚さ 10cm のケースは 3,000 年でアルカリ成分が枯渇しており、その後間隙率はほぼ平坦に推移したため、他と異なる挙動となっているものと推察される。

緩衝材厚さを変化させたケースの有効モンモリロナイトの経時変化についての比較を次に示す。

H25年度 緩衝材の厚さを変化させたケース
(海水系地下水)



H26年度 緩衝材の厚さを変化させたケース
(降水系地下水)

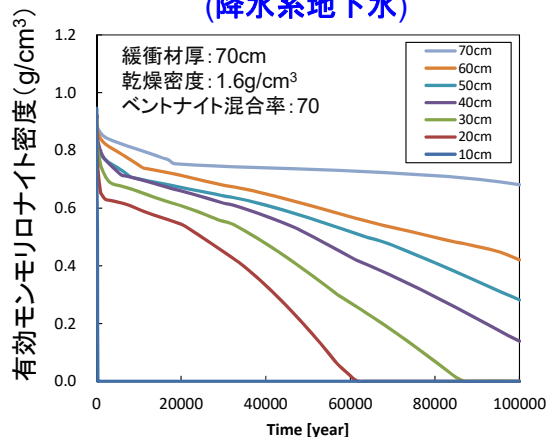


図 1.3-37 有効モンモリロナイト密度の経時変化の比較 (緩衝材厚さを変化させたケース)

図 1.3-37 中左側の海水系地下水を設定したケースでは、緩衝材の厚さに応じた系統的な減少傾向がみられ、モンモリロナイトが消失するまで期間は緩衝材厚さが 10cm のケースが最も短く約 22,000 年、70cm のケースが最も長く約 76,000 年となっている。

一方、図 1.3-37 中右側の降水系地下水を設定したケースでは、緩衝材厚さ 10cm はわずか 300 年でモンモリロナイトが消失したのに対し、5.3.1 項に述べるように、緩衝材厚さ 70cm では支保工近傍の緩衝材領域において間隙閉塞が発生し、100,000 年後においてもモンモリロナイトが約 0.68 g/cm³ 残存するなど、緩衝材厚さによって多様な減少傾向がみられる結果となった。

以上のように、地下水質特性を海水系または降水系に設定したことによる有効モンモリロナイト密度の経時変化への影響の違いと支保工近傍の間隙率変遷の解析結果との比較により、地下水質の違いにより、間隙閉塞の発生の有無、発生する間隙率低下の度合いが大きく変化し、モンモリロナイトの溶解挙動に大きく影響を及ぼす結果が示された。

続いて、本年度に新たに実施した高アルカリ地下水ケースの有効モンモリロナイト密度と間隙率の経時変化を示す。

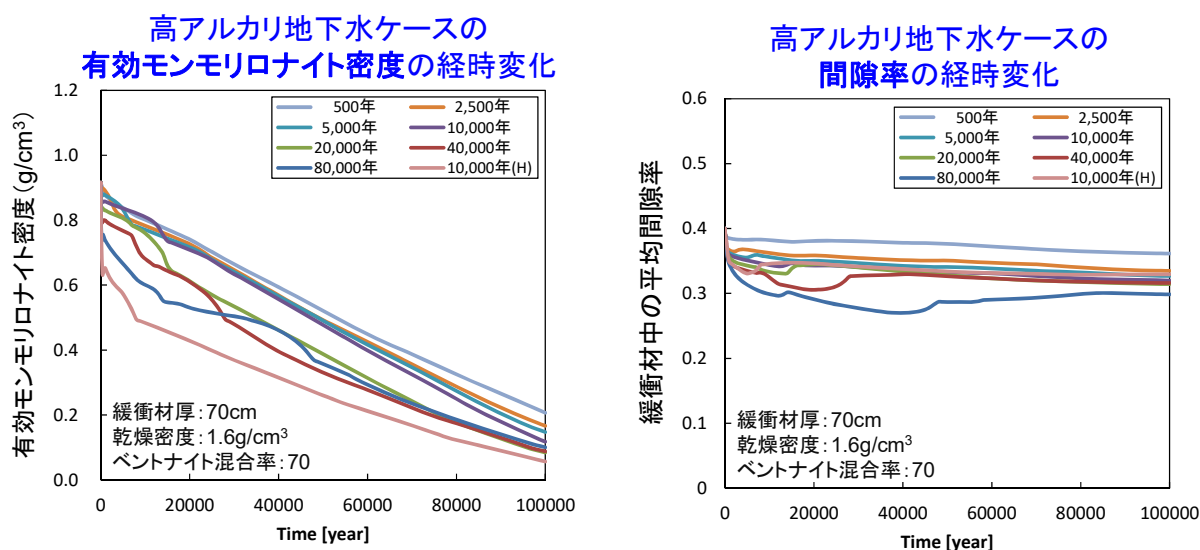


図 1.3-38 有効モンモリロナイト密度と間隙率の経時変化（高アルカリ地下水ケース）

図 1.3-38 中左上の有効モンモリロナイト密度の経時変化から、濃いアルカリ成分がより長く継続するケースほどモンモリロナイトの溶解が促進される傾向がみられた。特に地下水が高アルカリである期間が 20,000 年～80,000 年のケースでは、濃いアルカリ成分の継続時間が長いため、モンモリロナイトの溶解がより顕著に進み、それに伴う間隙率の変化も連動して大きく表れている。

地下水が高アルカリである期間が 10,000 年のケースと、同じ 10,000 年ではあるが初期により高 pH の地下水を与えたケースとの比較（図 1.3-38 中の 10,000 年と 10,000 年(H)）から、初期段階に、比較的短期間であっても非常に高いアルカリ成分が流入するかどうかにより、後の緩衝材性能の劣化に大きく影響を及ぼすことが示されている。例えば、仮に 0.4 g/cm^3 を緩衝材がある一定以上の性能を保つ有効モンモリロナイト密度の基準値とした場合、図 1.3-38 中の 10,000 年のケースでは、有効モンモリロナイト密度が基準値以下になるのに約 60,000 年かかるのに対し、図 1.3-38 中の 10,000 年(H)のケースでは、半分以下の約 25,000 年で基準値以下になることに表れる。このように有効モンモリロナイト密度にある基準値を設定する必要が求められるような場合には、これら 2 ケースの性能差は非常に大きいものとなり得る可能性がある。

以上の検討内容から、地下水の水質（海水系地下水と降水系地下水）、支保工厚さ、緩衝材厚さ、高アルカリ地下水（緩衝材中のモンモリロナイト量に対するアルカリ、カルシウム成分などの割合）などの条件の組み合わせにより、緩衝材の性能劣化に対して多様な影響が存在することが示唆された。これらのケース設定について、5.3.1 で述べる緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布を踏まえ、特に支保工付近における緩衝材の間隙率の時間変化について、支保工厚さを変化させたケース、緩衝材厚さを変化させたケース、高アルカリ地下水ケースについてまとめたものを表 1.3-6～表 1.3-8 にそれぞれ示す。

表 1.3-6 支保工厚さを変化させたケースにおける緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布

の傾向

	ケース	地下水質特性	緩衝材厚さ [cm]	支保工厚さ [cm]	緩衝材内部の間隙率の空間的・時間的変化の傾向
H 25 年度	2	海水系	70	60	<p>支保工近辺の緩衝材領域において、局所的な間隙閉塞が起きる。 (600年後～1,000年後程度で局所的に間隙は低下するが、6,000年後には間隙率0.1まで解消)</p> <p>緩衝材領域内で間隙低下はみられなかった。</p>
	22			50	
	23			40	
	24			30	
	25			20	
	26			10	
H 26 年度	1	降水系	70	60	<p>支保工近辺の緩衝材領域で局所的に起きる間隙閉塞が100,000年後まで続く。 (間隙率は300年後には0.03まで低下。そのまま低下し続け10,000年後には、同領域においてCSHおよびLmtにより間隙閉塞(解析上の閉塞:間隙率=0.005)。60,000年後より間隙率上昇がみられるが、100,000年後においても解消されなかった)</p> <p>一時的に支保工近辺の緩衝材領域で間隙低下がみられるが、その後解消される。 (支保工厚さ20～50cmのいずれにおいても一時的に間隙率が低下するものの、その後は初期間隙率(≒0.4)を上回るまで上昇。緩衝材領域で間隙率低下が生じたことにより、支保工からのアルカリ成分が抑制され、モンモリロナイトの溶解が促進されず、100,000年間残存)</p> <p>緩衝材領域内で間隙低下はみられなかった。</p>
	22P			50	
	23P			40	
	24P			30	
	25P			20	
	26P			10	

表 1.3-7 緩衝材厚さを変化させたケースにおける緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布の傾向

	ケース	地下水質特性	緩衝材厚さ [cm]	支保工厚さ [cm]	緩衝材内部の間隙率の空間的・時間的変化の傾向
H 25 年度	2	海水系	70	60	<p>支保工近辺の緩衝材領域において、局所的な間隙低下が起きる。 (200年後～1,000年後程度で局所的に間隙は低下するが、6,000年後には間隙率0.1まで解消)</p> <p>緩衝材領域内で間隙低下はみられなかった。</p>
	7		60		
	8		50		
	9		40		
	10		30		
	11		20		
	12		10		
H 26 年度	1	降水系	70	60	<p>支保工近辺の緩衝材領域で局所的に起きる間隙閉塞が100,000年後まで続く。 (間隙率は300年後には0.03まで低下。そのまま低下し続け10,000年後には、同領域においてCSHおよびLmtにより間隙閉塞(解析上の閉塞:間隙率=0.005)。60,000年後より間隙率上昇がみられるが、100,000年後においても解消されなかった)</p> <p>開始直後に支保工近辺の緩衝材領域で間隙低下がみられるが、その後ゆっくりと解消に向かう。 (間隙率低下後にゆっくりと解消に向かうが、初期間隙率(≒0.4)までは上昇せず。緩衝材領域で間隙率低下が生じたことにより、支保工からのアルカリ成分が抑制、モンモリロナイト溶解も抑制)</p>
	7P		60		
	8P		50		
	9P		40		
	10P		30		
	11P		20		
12P	10	<p>支保工近辺の緩衝材領域で局所的に起きる間隙閉塞が100,000年後まで続く。 (8,000年後～70,000年間の間に間隙閉塞(解析上の閉塞:間隙率=0.005)。その後間隙率上昇がみられるが、100,000年後においても解消されなかった。ただしこのケースにおいては300年後にモンモリロナイトが消失し、安全機能は喪失している状態)</p>			

表 1.3-8 高アルカリ地下水ケースにおける緩衝材内部の間隙率の時間的・空間的分布の傾向

ケース	地下水質特性	緩衝材厚さ [cm]	支保工厚さ [cm]	pHが10まで低下するまでの期間 [年]	緩衝材内部の間隙率の空間的・時間的変化の傾向	
H 26 年度	27C	セメント 溶出水1	70	0	500	緩衝材領域内で間隙低下はみられなかった。
	28C				2,500	一時的にEDZ近辺の緩衝材領域で間隙低下がみられるが、その後解消される。 (pHが10まで低下する期間が2500年、5000年のどちらにおいても一時的に間隙率が低下するものの、その後は初期間隙率(≒0.4)を上回るまで上昇)
	29C				5,000	一時的にEDZ近辺の緩衝材領域において、局所的な間隙閉塞が起きる。 (間隙率は2,000年～10,000年の期間内で一時的に間隙閉塞(解析上の閉塞:間隙率=0.005)に至るがのちに解消され、その後は初期間隙率(≒0.4)を上回るまで上昇。)
	30C				10,000	
	31C				20,000	
	32C				40,000	
	33C	80,000				
30C#	セメント 溶出水2	70	0	10,000	一時的にEDZ近辺の緩衝材領域で間隙低下がみられるが、その後解消される。	

それぞれの表中に赤字で示した部分のうち、降水系地下水を設定したケースにおいては、支保工付近の緩衝材領域で、局所的に間隙閉塞（解析上の下限設定値である間隙率=0.005 まで低下すること）が生じ、それがその後も解消されることなく 100,000 年の計算期間全域で継続していることが分かった。一方で、海水系地下水を設定したケースにおいても局所的な間隙閉塞が起きるケースがみられたが、海水系地下水のケースでは、100,000 年の計算期間全域で継続することはなく、ある期間で間隙閉塞は解消していた。また、高アルカリ地下水としてセメント溶出水を設定したケースでは、濃いアルカリ成分の継続時間が長い 10,000 年～80,000 年のケースにおいて、一時的に局所的な間隙閉塞が発生したが、その後解消していた。

このように地下水質特性の違いによって緩衝材領域における間隙率の低下(間隙閉塞の有無)が発生し、解析結果に顕著な傾向の違いがみられたことを踏まえると、緩衝材内の有効モンモリロナイト密度や間隙率などのパラメータを設定する際の妥当性を判断するための観点として、以下が抽出されるものと考えられる。

- ✓ 我が国に存在する種々の地下水、また、処分場の構造体等の影響を受けたそれらの地下水など、様々な地下水環境下におけるバリア材性能への影響の程度、仕方を考慮した因子の絞り込みの検討が重要。
- ✓ 結晶質岩サイトで想定される、緩衝材が直接 EDZ 地下水の影響を受ける処分体系においては、閉鎖初期段階の高アルカリ地下水が有効モンモリロナイト密度を大きく低下させる可能性があるため、高アルカリ成分の抑制等の設計の考慮が重要。

一方、5.3.6 の核種移行解析では、26 ケースから選択した 14 ケースに対する核種移行解析を行った。本解析では、ガラス固化体の溶解速度が全ケースで Stage II となったこと、全ケースで緩衝材中の核種移行は拡散支配であった。Se-79 に対してはガラス固化体の溶解速度のように感度の大きいパラメータは抽出されなかったが、人工バリアからの核種移行フラックスの挙動に分配係数がわずかに影響していることが確認された。また、Cs-135 については昨年度と同様に分配係数が挙げられる。

なお、ガラス固化体の溶解速度、核種溶解度、核種分配係数、核種拡散係数の相対的な重要度は、核種の化学形により変動するとともに、今後の解析ケースの設定、特に我が国で想定される多様な地下水組成の設定により、入れ替わる場合があることを指摘しておく。

これらのパラメータ（核種分配係数、拡散係数）は、重要な人工バリアの設計要因の検討において、緩衝材のバリア性能の指標として選択した有効モンモリロナイト密度と間隙率との相関が非常に高いパラメータであり、重要パラメータをブレイクダウンした観点で人工バリアシステムの性能評価の妥当性を判断する際に重要な影響因子となること示している。

(3) 天然バリア領域を対象とした安全評価

天然バリア領域を対象とした安全評価手法の整備では、地質・気候関連事象を起因事象として、天然バリア領域を含む処分システムにおける地質環境の THMC 特性変化を受けた場合の核種移行の評価手法の整備を進めてきた。本年度は、現在我が国で想定しうる地質・気候関連事象（177 事象）のうち、処分システムへ直接的な影響を及ぼす事象（23 事象）のうち、影響が大きく、また、核種移行への影響評価の必要性が高い「断層活動」及び「火山活動」を対象に、核種移行に繋がる評価体系の構築を進めた。

(a) 断層活動に対する評価結果と調査要件

「断層活動」では、図 1.3-39 に示すように、伏在する分岐断層が成長して、処分施設と交差することを想定し、さらに深部流体の流入、あるいは、酸化性地下水の流入が生じた場合に対しても評価を行えるよう、平成 25 年度までに隆起・侵食を対象に整備してきた天然バリア領域、人工バリア領域のリンケージ解析を温度などについて拡張し、分岐断層の成長を想定したリンケージ体系を整備した。また、断層が処分施設に交差した後の人工バリア及び天然バリアにおける核種移行パラメータを第 3 章で検討した事例データ等に基づき設定し、リンケージ解析結果を反映して GSRW-PSA コードによって核種移行・被ばく線量評価を実施した。

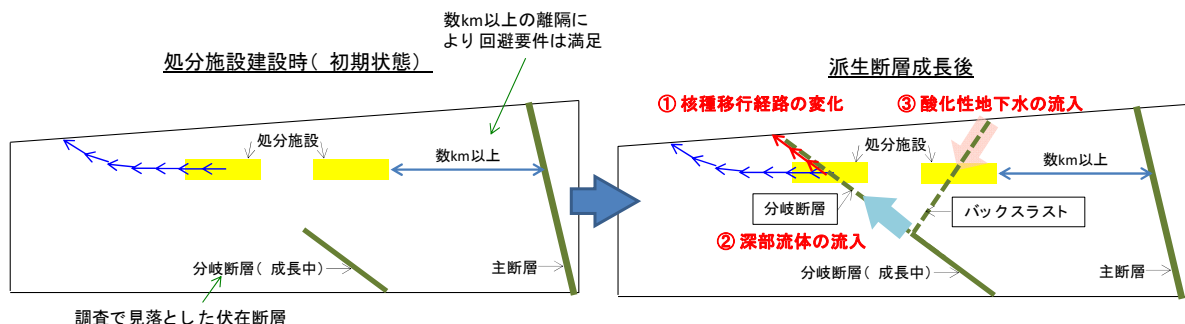


図 1.3-39 派生断層の成長による天然バリア内の特性変化を想定した核種移行評価イメージ

分岐断層が成長し、閉鎖後 1 万年で処分施設に交差する場合（断層成長速度 500m/回のケース）、分岐断層が成長しない場合と比較して、天然バリア出口における移行フラックスは Se-79, Cs-135 で 30 桁以上、4n+1 系列核種である Np-237 で 15 桁程度増加し、生物圏に対して大きな影響を与える結果となった。ガラス固化体 1 本あたりの河川水利用経路での年間被ばく線量は $3.4 \times 10^{-3} \mu\text{Sv/y}$ となり、断層と交差し影響を受ける廃棄体本数を 4,000 本とすると $14 \mu\text{Sv/y}$ (4n+1 系列核種の寄与率 90%以上) となった。これは断層交差により人工バリアの安全機能が喪失し、ガラス表面積及びガラス溶解速度が増加して、人工バリア出口の移行フラックスが上昇することに加えて、核種移行経路が断層沿いとなり、断層沿いの地下水流速が上昇し、帯水層下限となる地表から 40m 深さに早く到達するためである。

断層成長速度を 500m/回、100m/回の 2 つのケースを比較すると、人工バリアを交差するタイミングが異なり（1 万年と 4 万年）、上記の理由から Cs-135 については 500m/回の場合 1 万

年時点では人工バリア内には十分なインベントリが残存し、断層交差時にそれ以前より4桁高い 10^9 Bq/y程度のフラックスを放出しているのに対し、100m/回の場合断層の交差する4万年の時点では人工バリア出口からの放出はすでに終了してインベントリがなく、断層交差による放出フラックスの増加は生じない。したがって、100m/回の場合、交差後の移行経路である断層沿いを移行するCs-135はなく、天然バリア出口のフラックスは分岐断層が交差しない場合の堆積層中の移行と同様の挙動となる。また、Se-79では500m/回の場合Cs-135と同様に1万年時点で十分にインベントリが残存し、断層交差によりそれ以前より4桁程度高い 10^9 Bq/y程度のフラックスを放出しているのに対し、100m/回の場合において4万年で人工バリアに交差する時点ではすでに人工バリア出口フラックスのピークは過ぎており残存するSe-79インベントリは少なく、断層交差による放出フラックスは1 Bq/y程度と500m/回と比較して8桁程度低下した。さらに天然バリア中の流速増加の時間変化の違いから、天然バリア出口移行フラックスに8桁程度の違いが現れている。一方、4n+1系列核種であるNp-237では、人工バリア内の移行が溶解度に支配されていることから、4万年の交差時点でも核種が十分に人工バリア内に残存しており断層交差時の放出フラックスも500m/回、100m/回ともに断層交差以前よりも4桁程度増加して 10^4 Bq/yとなり、天然バリア出口におけるフラックスピーク値もほとんど変わらず、Cs-135、Se-79よりも断層成長速度の違いを受けにくい結果となった(図1.3-40(a)参照)。

処分施設深度が300mと500mの2つのケースについて比較した結果を図1.3-40(b)に示す。500mの方が300mと比較して、天然バリア出口移行フラックスはSe-79で約1/100、Cs-135で約1/30となり、深度による移行距離及び時間の差が現れた。また、深度500mでNp-237のフラックスの立ち上がりがSe-79よりも早くなったのは、深度500mの移行経路の一つを構成する地質4断層(塩水系、移行距離約300m)のNpの分配係数がSeよりも小さいことに起因する。

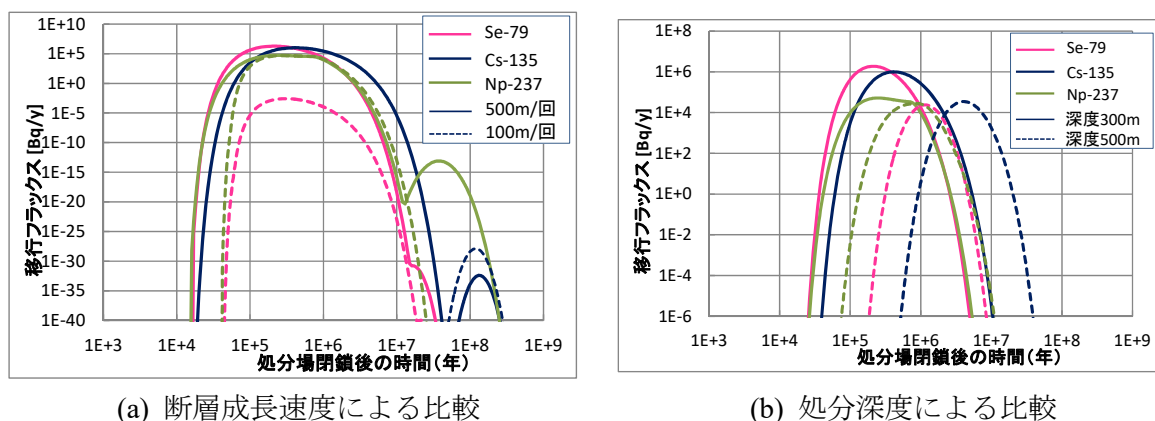
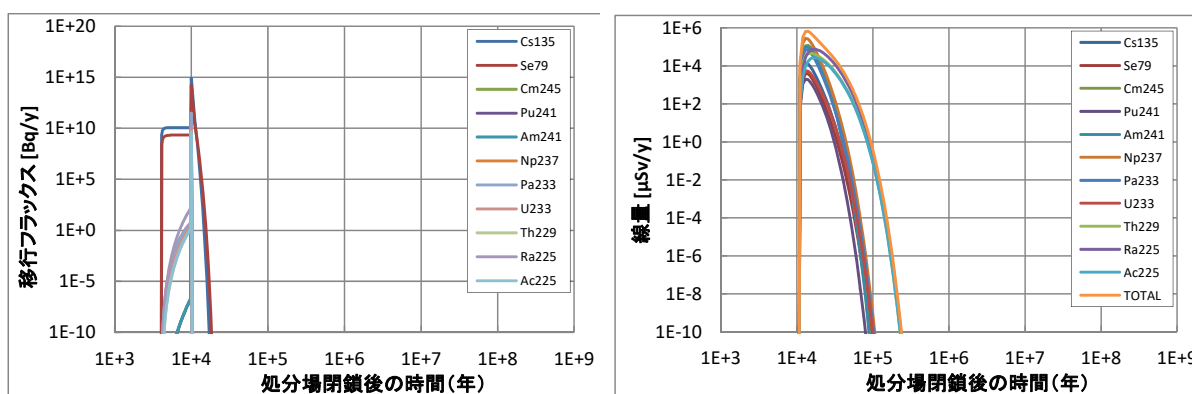


図 1.3-40 分岐断層が1万年で処分施設に交差する場合の天然バリア出口フラックス

図1.3-41に示すように、有馬型熱水(深部流体1)が1万年に分岐断層の交差と同時に流入する場合、人工バリアからは瞬時に核種移行フラックスが全量放出され、1.4万年程度で天然バリア出口におけるピークフラックスを示す。影響を受ける廃棄体本数を4,000本とすると河川水利用経路における年間被ばく線量は単に分岐断層が交差するケースと比較して4桁以上増加し、著しい影響を与える可能性があることが示された。これは現状、信頼性のある有馬型熱水の条件における核種移行パラメータを設定できないため、複数の極めて保守的なパラメータ設

定を行っていること（人工バリアにおいて 90℃の熱水のため瞬時放出、断層沿いの地下水流速を地下水流動解析結果の 10 倍を与えたこと、及び 90℃熱水が断層沿いを上昇すると断層における分配係数をすべての元素について 0 と設定した相乗効果）によるものである。一方、40℃の地下水 2（塩水系）が 1 万年に分岐断層と同時に流入する場合、人工バリアからの核種移行フラックスは瞬時全量放出とはならず、また、断層における分配係数も通常地質と大きな差はないため、有馬型熱水のように著しい影響は生じない。年間被ばく線量についても、分岐断層が交差する場合と大きな違いは見られなかった。

バックラストが処分施設と交差し、バックラストが地表に到達した後に酸化性地下水が流入する場合を、酸化性地下水が流入しない場合と比較すると、ピークフラックスの値はほぼ同じであり、明確な差異が生じなかった。これは酸化性地下水の流入により、化学的影響で人工バリアから核種移行フラックスが瞬時に全量放出となるが、バックラスト側は涵養域であり、断層沿いに地下水が下降するため、移行経路・時間の短縮とはならず、バックラストが交差する以前の通常地質の移行経路・時間とほぼ変わらないことが要因と考えられる。



(a) 人工バリア出口核種移行フラックス

(b) 河川水利用経路の被ばく線量

図 1.3-41 分岐断層が 1 万年で処分施設に交差し有馬型熱水が流入する場合の評価結果

以上のように、多くの保守的な設定の下で定量的解析を行った有馬型熱水が分岐断層の交差と同時に流入する場合で、著しい影響が現れる可能性が示唆された。

評価シナリオ及びパラメータ設定における不確実性の検討

処分施設に直接的な影響を与え、回避しきれない起因事象は前述のとおり 6 事象である。事象によっては火山のように地域性があるものと露呈やマスムーブメントのように地域性というよりは時間とともにリスクが大きくなる事象とがある。しかし、一旦これらの事象が発生した場合、処分施設に多大な影響を及ぼす可能性がある。6 事象のうち、隆起・侵食による対地深度の変化や火山噴火のように廃棄体自体が相対的に移動するもの以外は、すべて起因事象発生による力学的影響によってさまざまな派生事象を引き起こす。その影響の程度を特定するため、3.2~3.4 において対象とした起因事象である 6 事象とそれに伴う派生事象の具体化のための調査、整理を行ってきた。影響の程度を特定に際しては、既往文献に記載のあるものについてはそれを引用し、影響の程度が具体化できない事象については、仮想的なサイトに対し現実的な境界条件を設定し、既往の文献のパラメータを用いて事象発生に伴う時間的・空間的な THMC の変化を定量的に類推している。このため、採用した既往文献のデータ自体の持つ不

確実性や影響量の類推法に関する不確実性が残る。ここでは特に仮想的サイトを対象としてシナリオ記述を行った地震活動、火山活動に対する不確実性について整理した。なお今回、過去数10万年以降に新たに発生した事象と同タイプの事象が、将来、数10万年間に回避しきれなかった地域で発生する可能性が高いとしており、このこと自体に不確実性があるが、これを定量的に評価することは不可能であるため、対象外とした。

表 1.3-9～表 1.3-10 に起回事象の具体化、状態設定に伴う不確実性について整理した結果を示す。表中、起回事象と派生事象の影響評価にかかわる不確実性とに区別した。地震活動のうち分岐断層、バックスラストの形成および断層成長に関しては、断層伝搬褶曲の発達プロセス、断層の活動開始年代、断層の活動間隔など既存の地質学的知見をもとに独自に状態設定したものである。一方、設定に用いたパラメータについても地域的なバラツキ、観測誤差があり、推定法とパラメータとを区別して不確実性の整理を行った。

地震活動の派生事象のうち、熱水の上昇あるいは酸化性の地下水の流入時期については、時間予測の観点からコサイスマックか否かの判断があり、これに関しては推定法に関わる不確実性の範疇とした。また、有馬型の熱水の場合、被圧帯水層の位置や分布形状に関する情報は全くなく、ジオプレッシャー型と同じ深度に帯水層が存在すると仮定している。このため、地震前後の有馬型熱水の供給源となっている深部の被圧帯水層の位置および被圧状態の推定法に不確実性がある。また、有馬型の熱水の湧出が現在観測されているのは、西南日本の主断層沿いと中央構造線のような横ずれを伴うような大規模な活断層周辺であり、既存の分岐断層やバックスラスト周辺では観測されていない。これらの断層はいずれも横ずれ成分を持つのに対して、分岐断層、バックスラストのような水平短縮によって形成された逆断層の場合も断層の透水性が変化し、深部の被圧帯水層から熱水が上昇するか否かは不明であり、不確実な設定となっている。

表 1.3-9 断層活動に関する起因事象に伴う影響の具体化、状態設定に伴う不確実性 (1/2)
(3.2～3.4 の調査結果に基づく)

事象	項目	推定法 (モデルの妥当性、推定法に伴う不確実性)	パラメータ (採用したパラメータの代表性、観測誤差)
地震活動(起 因事 象)	分岐断層の活動時期	調査で見落とされた伏在分岐断層の最初の成長が5,000年後に活動 →これは調査で主断層の活動間隔から、次期活動がせまっているものはすでに回避という前提。しかし、必ずしも断層の活動間隔は一定しておらず、分岐断層の次期の活動の設定に不確実性が残る。	
	分岐断層の活動間隔		分岐断層の活動間隔は、事例から3,500～5,000年 →ここでは全国の活断層の活動間隔の平均がおおむね5,000年であること、大曲断層も約5,000年間隔であることからこの値を採用しており、年代のバラツキに不確実性あり。
	分岐断層の傾斜		分岐断層の傾斜は、国内の堆積岩地域に見られる逆断層の傾斜から30～45°と推定。 →これは地下深部1km程度まで調査され、ボーリング等で断層形状が確認されているものであり、信頼のおけるデータは数例しかない。これを代表値とするところに不確実性が残る。
	分岐断層、バックスラストの成長速度(1回の断層の成長量)	・断層上盤側の褶曲の活動開始時期および上盤側の変形帯の厚さから断層成長速度(1回の断層の成長量)を推定 →成長速度を平均化し、断層変位が起こった時期のみ断層が一定量成長としたという推定(判断)に不確実性あり。 ・バックスラストについては秋田県の千屋断層の活動開始年代と反射法地震探査によって確認されている断層長から推定される変形帯の厚さのデータしかなく、これをもとに推定しており、算定結果がバックスラストの成長速度を代表しているか否かについては不確実性が残る。	・分岐断層、バックスラストの成長速度(1回の断層の成長量)の算定に用いた断層の活動開始年代および変形帯の厚さについては、過去数10万年以内に発生したものとしては全国で数例しかなく、代表性に不確実性が残る。 ・活動開始年代の指標となるイベント堆積物の年代の同定、変形帯の厚さの見積もり誤差に不確実性あり。
	バックスラストの傾斜、長さ		バックスラストの傾斜は、国内の堆積岩地域に見られる逆断層の傾斜から40～65°と推定。 →これは地下深部1km程度まで調査され、ボーリング等の調査で断層形状が確認されているものを参照しており、信頼のおけるデータは数例しかない。これを代表値とするところに不確実性が残る
	バックスラストの発生時期	バックスラストは、分岐断層が地表に到達して以降に発生。 →地質学的見地から、分岐断層よりもバックスラストのほうが活動開始時期が遅い点、断層模型実験においてバックスラストは分岐断層の形成後にしか発生しないことから推定した。 ただし、実際、バックスラストの地下300m以上の構造や形成年代は不明であり、実規模のバックスラストが数100m以上の深さから地表に向かって成長するかは不確実性が残る。	

表 1.3-10 断層活動に関する起因事象発生に伴う影響の具体化、状態設定に伴う不確実性
(2/2) (3.2~3.4 の調査結果に基づく)

事象	項目	推定法 (推定法の妥当性、算定に伴う不確実性)	パラメータ (採用したパラメータの代表性、観測誤差)
地震活動 (派生事象)	地震に伴う分岐断層・バックスラストの透水性変化	/	<p>・分岐断層やバックスラストの地震に伴う透水性変化に関するデータはない。このため、国内の主断層が活動時の透水性変化量を代用。地震後1桁~2桁増加。また、地震後、地震前の透水係数に低下・回復するか否かも主断層の事例を参照している。地震後、時間の経過とともに地震前の透水性に回復する傾向あり。国内の活断層の透水係数はおおむね1桁~2桁周囲の母岩に比べて高く、この幅に収まることから、地震のたびに断層の透水性が増加しつづけるのではなく、透水性が上昇・低下を繰り返すと考えられるが、その変動幅は1桁~2桁と推定。</p> <p>→地震時の主断層の透水係数の変化は、地震後0.5~1か月以降の透水係数の経時変化あるいは水位変化から推定したものであり、地震直前直後の活断層の透水係数を比較したものではない。このため、地震に伴う断層の透水係数の変化データに不確実性が残る。</p> <p>また、ここで想定している分岐断層、バックスラストはすべて圧縮応力場で形成された逆断層であり、横ずれ成分を持つ主断層とは断層の物理特性に違いがある可能性があり、同じ扱いをして良いか不確実性が残る。</p>
	地震に伴って分岐断層沿いを深部熱水が流入		<p>・分岐断層・バックスラスト形成に伴って深部から熱水流体が上昇する。設定ではキャップロックの深度を約1,100mとし、キャップロックよりも以深を被圧状態にあるとし、地震時に分岐断層がキャップロックと交差した際、被圧帯水層の圧力が消散するとしている。</p> <p>→有馬型の熱水の場合、被圧帯水層の深度や被圧の大きさに関する情報はなく、キャップロックは深度1,100mよりも深い位置にある可能性がある。このため、被圧帯水層の位置、被圧の大きさの設定に不確実性がある。</p> <p>・深部から熱水の処分施設への到達時期は、実際は断層に沿った上向きの流速の増加した時点から被圧帯水層から塩水の移動が進むため、時間の遅れが生じる。また、熱水が移動途中で浅部の地下水と混合するため、実際の起源地よりも希釈される可能性がある。ただし、希釈の程度、時間の遅れについては予測が困難であるため、設定上は、コサイスマックに100%起源地が処分施設に到達するとしている。ここに不確実性がある。</p>
	地震に伴いバックスラスト沿いに酸化性地下水が流入	<p>・バックスラストの形成に伴って酸化性地下水が流入したという観測事実はないが、主断層深部に酸化性地下水の流入の痕跡があることから、地震時に母岩に比べて透水性の高いバックスラストが形成し、地表から酸化性地下水が流入すると設定</p> <p>→バックスラストにおいても主断層同様酸化性地下水が流入するか否かは不確実。また、堆積岩の場合、酸化性地下水が地下に流入しても化学的緩衝作用によりすぐ還元雰囲気になる。例え、バックスラストの形成により下向きの流れが発生したとしても、溶存酸素の消費が進む前に地下深部の</p>	/

	処分施設に酸性地下水が到達するかどうかについても不確実。	
--	------------------------------	--

評価結果とその不確実性の検討から得られる断層活動に対する調査要件

断層活動による影響評価では、断層成長の有無、断層成長速度の違い、処分施設深度の違いから分岐断層が交差した影響について天然バリア、人工バリアのリンケージによる核種移行解析を行った結果、伏在する分岐断層が成長して処分施設と交差することにより、断層が成長しない場合と比較して生物圏への核種移行フラックスは大きく増加する。さらに、断層成長速度の違いによる断層交差時期が4万年に遅れると、Cs-135はすでに人工バリアからの放出が終了しており、断層交差によって断層沿いを移行することはなく堆積層中を移行するため、Cs-135の半減期230万年の約80倍である約2億年の天然バリア出口でのピーク出現となり、移行フラックスは30桁程度減少した。Se-79についても4万年では人工バリアからの核種の放出はほぼ終了しており、天然バリア出口では10桁程度減少した。一方、4n+1系列核種については、溶解度制限によって人工バリアからのフラックスは断層が交差した後、高い値を維持して50万年程度まで放出を継続するため、断層交差時期が1万年と4万年でも天然バリア出口フラックスのピーク値には大きな影響を及ぼさない結果となった。また、処分深度の違いは、深度500mでは300mに対してSe-79、Cs-135では1～2桁程度の天然バリア出口でのフラックスが減少するが、4n+1系列核種のフラックスはほぼ変わらない結果となった。

上述した断層活動に伴う分岐断層による影響評価の結果と既往文献による不確実性の検討結果を踏まえ、規制の観点から重要な調査要件を検討した。分岐断層が処分施設を交差するシナリオが生じた場合、核種移行フラックスのピーク出現が通常の核種移行に比べて早く、数オーダー以上の増加の可能性があるため、最新の調査技術と知見をもって分岐断層が存在しないサイト選定をすることが望ましい。また、解析より分岐断層の処分施設の交差時期が約5万年以降であれば断層交差が生じたとしても、核種移行フラックスの増加を生じさせない可能性が示唆されたことから、特に深さ方向への分岐断層の存在の可能性に配慮した調査に基づき処分施設のレイアウトが行われる必要がある。しかしながら、既往文献による不確実性の検討で述べたように、分岐断層の推定や影響評価に必要なパラメータには不確実性があり、分岐断層に対するレイアウトの妥当性判断やその存在の可能性が否定できない場合の影響解析のために、我が国における断層成長速度及び断層活動間隔等に関する知見及びデータの蓄積は重要と考えられる。

一方、有馬型熱水（深部流体1）が1万年に分岐断層の交差と同時に流入する場合、人工バリアからは瞬時に核種移行フラックスが全量放出され、時間遅れも少なく1.4万年程度で天然バリア出口におけるピーク値を示す。影響を受ける廃棄体本数を4,000本とすると河川水利用経路における年間被ばく線量は単に分岐断層が交差する場合と比較して4桁以上増加し、著しい影響が現れる可能性が示唆された。これは90℃という条件で信頼性のあるデータが取得されておらず、人工バリアにおいて瞬時放出としていること、天然バリアにおいても断層沿いの地下水流速を地下水流動解析結果の10倍を与えたこと、また、90℃熱水が断層沿いを上昇するとして、断層における分配係数をすべての元素について0と設定した相乗効果によるものであり、上述したように多くの不確実性が残されている。

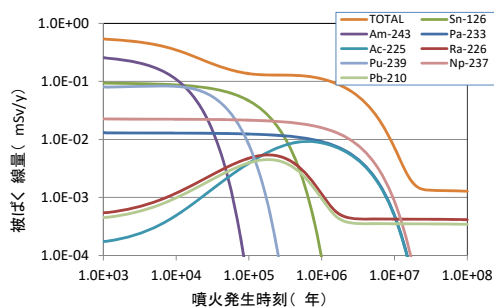
以上より、分岐断層に加えて深部流体が流入する場合には、その生物圏への影響は有馬型熱水が流入する場合に特に影響が著しい結果となり、サイト選定においてマントル起源水である有馬型熱水が存在しうる場所を排除するための調査が必要である。また、例えば、西南日本のように、地表に有馬型熱水の兆候が無い場所においても地下深部に有馬型熱水を発生させる能

力を持つ帯水層が広がっている可能性があり、必ずしも有馬型熱水の存在を否定できないサイト条件においては、そのようなサイト条件におけるより現実的な核種移行への影響評価のために、有馬型熱水の深部からの上昇プロセスや水質変化、地下深部の帯水層等に関する知見及び核種移行パラメータを含めたデータの蓄積は重要と考えられる。

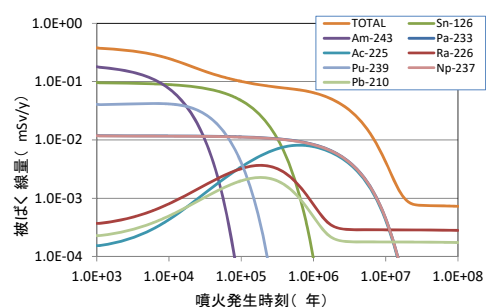
(b) 火山活動に対する評価結果と調査要件

「火山活動」においては、第3章で検討した新規火山噴火の噴火規模から、火山爆発指数 VEI 2 と 4 について火山灰の大気中拡散・堆積評価手法を GSRW-PSA に導入し (4.3 章参照)、周辺居住者の被ばく線量を評価した。また、火山噴火規模によらず、小規模火砕流やマグマ水蒸気爆発によって、火口付近に露出する廃棄体に接近する場合の被ばく (地表横置きガラス固化体表面から 50cm、高さ 1m の評価点で 10 時間被ばく) についても評価を行った。

図 1.3-42 に、火山噴火に伴う火山灰の拡散・堆積時の年間被ばく線量評価結果を示す。噴火規模の小さい VEI 2 の方が被ばく線量はやや高く、0.52mSv/y となり、1mSv/y を下回る結果となった。小規模噴火の方が火山灰の広がり小さいが、マグマ噴出量が小さく放射性核種の希釈効果が小さいため、被ばく線量が大きくなる傾向がある。一方、大規模噴火はマグマ噴出量が多く希釈効果が大きいいため、一人あたりの被ばく線量は小さくなるが、火道径が大きく交差する廃棄体本数も多く、また、火山灰の広がり範囲も広いいため、多数の周辺居住者へ影響を与えることから、集団被ばく線量としては大きくなることに留意が必要である。



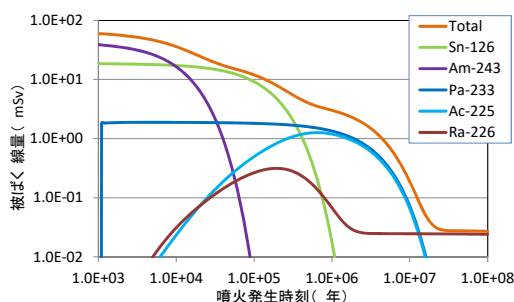
(a) 火山爆発指数 VEI 2 を想定した評価



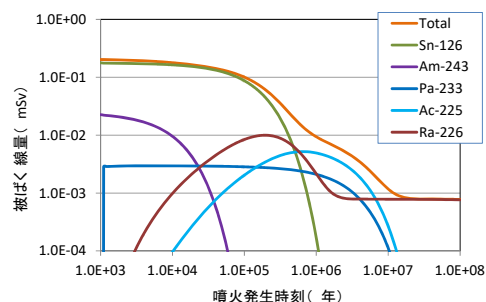
(b) 火山爆発指数 VEI 4 を想定した評価

図 1.3-42 火山噴火に伴う火山灰の拡散・堆積時の周辺居住者の年間被ばく線量評価結果

図 1.3-43 に、処分施設に火道が交差し、小規模火砕流が発生し、露出する廃棄体に接近する者の 1 回あたりの被ばく線量評価結果を示す。小規模火砕流が発生し、露出する廃棄体に接近する者の被ばく線量は、ガラス固化体がむき出しの状態を想定した場合、処分施設の閉鎖後 1,000 年で 59mSv と影響が大きいことが確認された。また、1 万年においても 36mSv、10 万年においては 12mSv と Sn-126 の減衰に支配される結果となった。



(a) ガラス固化体むき出しの場合



(b) オーバーパック厚さ 11cm 残存の場合

図 1.3-43 露出する廃棄体に接近する者の1回あたりの被ばく線量評価結果

評価シナリオ及びパラメータ設定における不確実性の検討

表 1.3-11 に火山活動に関する起因事象の具体化、状態設定に伴う不確実性について整理した結果を示す。火山活動（噴火、貫入）については、すべてパラメータに関する不確実性に該当し、特に複成火山に関しては過去数10万年以内に発生し、かつ火道、噴出物に関する詳細な情報があるのは肘折火山の例しかなく、噴火規模の観点から参照した事例の代表性に課題が残り、不確実性の一つと考えられる。

表 1.3-11 火山活動に関する起因事象発生に伴う影響の具体化、状態設定に伴う不確実性
(3.2～3.4 の調査結果に基づく)

事象	項目	推定法 (推定法の妥当性、算定に伴う不確実性)	パラメータ (採用したパラメータの代表性、観測誤差)
火山活動(新規噴火)	活動時期(活動間隔)		単成火山の場合、第四紀に入って数万年～10数万年間隔で活動、肘折火山は1.2万年間に4回噴火していることから将来もこの活動が続くとした。 →特に噴火の規模が大きい肘折火山のような複成火山が過去数10万年以内に活動を開始した例は少なく、代表性の観点で不確実性がある。
	噴火規模(火道の大きさ)		単成火山、肘折火山の場合、火道の大きさは数100m、将来も同規模のものが活動。 →この値は地表付近の火道の大きさであり、深部では火道の幅はさらに小さく、不確実性あり。
	噴火の位置(火道位置)		火道不安定型である単成火山の場合、活動範囲は10数km、肘折火山のような複成火山は数km →特に噴火の規模が大きい肘折火山のような複成火山が過去数10万年以内に活動を開始した例は少なく、代表性の観点で不確実性がある。
	噴出物の分布、噴出物の種類		単成火山の場合はストロンボリ式が主であり、噴火規模も複成火山に比べると小さく、噴出物の分布範囲も数km程度。一方、複成火山は肘折火山のようなブルニー式の場合、東西40-60kmの範囲まで噴出物が広がっている。異質岩片の含有率が50-70%であることから、火道周辺の岩盤を取り込みながら噴出しており、その爆発力の高さが推定される。 →複成火山の場合、過去数10万年以内に活動を開始した例は少なく、代表性の観点で不確実性がある。
	火道周辺の温度		火道周辺の温度については現在活動中の火山あるいは過去数10万年以内に活動した火山に関しては情報はない。このため、ここでは過去に地下深部において形成された火道が、その後の隆起・侵食によって地表に露頭として存在しているものを参考事例とした。これから仮に同規模の火道が形成された場合の周辺母岩の熱的影響を推定。 →事例では火道を通じたマグマは花崗岩質であり、肘折火山や単成火山と同じような冷却史をたどる保障はなく、不確実性が残る。
火山活動(新規貫入)	貫入の範囲、深度、幅		既存の三宅島や伊豆大島火山の噴火に伴って地下に貫入した事例であり、幅数mの岩脈が延長20km以上の長さを持っている。このことから将来、既存火山が回避されても15kmの範囲を超えて岩脈の影響があると推定 →平行岩脈の間隔は1～数km間隔であり、その間隔に関する情報は伊豆大島しかなく、また、

			岩脈の上端の深度も 0.5~1.5km とバラツキが大きい点で不確実性が残る。
--	--	--	---

評価結果とその不確実性の検討から得られる火山活動に対する調査要件

火山活動による影響評価では、新規火山噴火の噴火様式であるストロンボリ式噴火（単成火山・中国地方の例）及びプリニー式噴火（新規カルデラ・肘折火山の例）の2つの噴火による火山灰拡散・堆積評価に基づく被ばく線量と、小規模火砕流やマグマ水蒸気爆発などで火口付近に廃棄体が露出し、火山調査者などが廃棄体に接近した場合の被ばく線量の2つについて、評価を実施した。その結果、噴火による火山灰拡散・堆積による年間被ばく線量 0.54mSv/y

（1,000年で単成火山の噴火で火口中心から2km地点）よりも、火口付近に露出する廃棄体に接近する場合の被ばく線量が1回あたり59mSv（廃棄体表面から50cmで10時間被ばく）と影響が大きくなることが確認された。また、1万年まではAm-243が、10万年まではSn-126が支配核種となり、10mSvを下回るのに10年以上要することが確認された。

したがって、最新の調査技術及び知見をもって、火山活動が処分施設に影響を及ぼすことのない、新規に火山噴火を生じる可能性のないエリアを選定することが望ましい。また、新規火山噴火の可能性を否定できないエリアに対しては、当該エリアで新規に発生しうる火山噴火の様式について理解を深め、万一発生した場合の評価を行うために、パラメータの取得を含めて、活動可能性のあるエリアの研究を進める必要がある。本検討では、十分な情報がなく、火道中をマグマとともに廃棄体が上昇する保守的なシナリオ記述としたが、ストロンボリ式噴火のように粘性の小さいマグマ中で廃棄体が上昇するのか、メラピ式小規模火砕流において廃棄体が溶岩ドームの一部を構成した後崩壊時に火口付近に露出するのか、などの点について、確認を進めることも不確かさの低減につながる。

なお、プリニー式を上回るような大規模噴火は、新規火山噴火の様式としては発生の可能性は小さいと考えられるが、万一発生した場合は、周辺居住者に対して、放射性物質及び放射線による影響よりも、噴石、大規模火砕流などの物理的影響や気候変化などの間接的影響が多だと考えられ、そういったリスクの中で考慮されるものと考えられる。

今後の課題

今年度は、仮想的な堆積岩サイトについて、一つの地形・地質モデルを対象として評価を行った。地形・地質モデルが変わった場合に今年度得られた結果にどの程度の影響を与えるかについては、今後確認する必要がある。また、花崗岩サイトについても評価し、堆積岩サイトとの相違を明らかにする必要がある。

また、火山活動の繰り返し（活動間隔）やマグマ貫入、さらに、第3章で検討した隆起・侵食による廃棄体の地表への露呈、マスムーブメントによる影響評価などについても、定量的な評価手法の整備を進める必要がある。

1.3.5 受託事業の総括（平成 22 年度から平成 26 年度までの 5 年間の事業の取りまとめ）

平成 22 年度から平成 26 年度までの本受託事業では、地層処分のサイトを特定しないものの我が国において想定される代表的な地質、水理、熱及び化学的環境を踏まえた、放射性核種の移行や人への被ばくに与える影響を評価することのできる体系的な安全評価手法（シナリオ、モデル、解析コード及びパラメータ評価手法）を整備した。受託研究の内容を以下の項目に大別し、平成 22 年度から平成 26 年度までの主要な研究成果と今後の課題を取りまとめた。

- ・ 廃棄体・人工バリアの性能評価モデルの整備
- ・ 安全評価シナリオ設定手法の整備
- ・ 総合的安全評価手法の整備

（1）廃棄体・人工バリア材の性能評価モデルの整備

成果の概要

人工バリアの長期的な変遷を評価するために、これまで開発・整備してきたモンモリロナイト溶解速度モデル、透水係数評価モデル、OP 腐食影響評価モデル、アルカリ拡散モデル、鉍物モデル、OPC 内拡散モデル、OPC 間隙変遷モデルに対して、地下環境を考慮した適用性確認、および改良を実施するとともに、これらを物質移行－変質連成解析コード（MC-BUFFER）に組み込み、10 万年間の人工バリアの変遷を解析することを可能とした。このコードについて、実験室での変質試験、15 年程度の人工類似物の変質、320 万年にわたる天然類似物の変質を再現してその妥当性を示す根拠を蓄積した。ガラス固化体の溶解モデルも MC-BUFFER に組み込んだが、その妥当性の検証は未了である。ジルカロイの腐食モデルを作成し、ハル・エンドピースからの長期的な放射性核種の溶出速度の評価が可能となった。

今後の課題

人工バリアの長期的な変遷を評価するためのモデルのうちいくつかは実験式であり、機構論に基づいたモデルを開発して置き換える（例：新拡散評価手法）。ガラス固化体の溶解モデルも含めて妥当性検証事例を蓄積し、信頼性を確保する。個別課題として、生成する二次鉍物の種類に応じたガラス溶解評価、高温水中におけるジルカロイの腐食モデルの低温域への適用可否の整理、Ca 型化を伴う緩衝材劣化のモデル化、地球化学解析における適切なタイムステップの選択などがある。

（2）安全評価シナリオ設定手法の整備

（a）建設・操業・閉鎖段階の事故・人的要因等に係るシナリオ設定手法

成果の概要

建設・操業・閉鎖段階における事故・人的要因または地震の発生を起因事象とした処分場閉鎖後の長期安全性に与える影響の連鎖を体系的に作成した。さらに、工学的対策技術の有無、技術の適用実績、地層処分に特有な工学技術の開発状況の情報を整理し、規制側が現状において着目すべきシナリオを提示した。

今後の課題

今後の課題として、建設・操業・閉鎖段階における様々な工学技術の新規知見や新技術の情報、NUMO の進める品質管理に関する情報等を適宜収集・分析し、最新かつ精度を高めた建設・操業・閉鎖段階の事故・人的要因等に係るシナリオ設定手法として整備を進める必要がある。さらに、規制の観点から工学技術の具体的な適用の際に懸念される影響の連鎖（シナリオ）を対象とした影響評価手法の整備が課題として考えられる。

(b) 人工バリア変遷に係るシナリオ設定手法

成果の概要

「FEP データベースの整備」、「着目すべき安全機能とその機能への影響の連鎖の具体化」、「人工バリア内の各性能評価モデル・コードによるリンケージ解析手法の整備」を進め、それらを体系的に関連づけた人工バリア変遷に係るシナリオ設定手法を整備した。

今後の課題

力学的要因等に関する性能評価方法の検討及び外的事象に対応した人工バリア内のシナリオ設定手法の整備が必要である。

(c) 地質・気候関連事象に係るシナリオ設定手法

成果の概要

サイトを特定しないジェネリックな条件のもと、我が国で想定される地質・気候関連事象の発生から地質環境（母岩）への THMC に関する影響の連鎖を体系的に作成した。そのうち、回避しきれない可能性のある事象（隆起・侵食、分岐断層の発生など）について、地質環境内の THMC の特性の影響評価手法を整備した。

今後の課題

今後の課題として、地質・気候関連事象に係るシナリオ設定手法を構成する FEP データベースにおいては、地質・気候関連事象に関する最新の知見や事例データを拡充するとともに、地域性などを踏まえた地質・気候関連事象の発生とそれに起因した THMC 特性への影響の連鎖に関する精査が必要である。また、平成 26 年度までに隆起・侵食や地震活動の発生による地質環境内の地下水流動や水質等の変化を対象とした影響評価手法を整備したものの、それらの各種モデル・コードの精緻化や多様な地質・気候関連事象や地質環境の条件下での感度解析は今後も必要である。さらに、未対応である地質・気候関連事象の発生による THMC 特性の影響評価手法の整備も今後の課題である。

(3) 総合的安全評価手法の整備

成果の概要

各人工バリア（ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材）の長期的な特性変化や安全機能の低下・喪失を評価するための各性能評価モデル/パラメータに対し、適切なリンケージ方法の整備を進めた。さらに地質・気候関連事象による地質環境中の水理、化学等の特性変化の評価手法と、核種移行パラメータの設定手法とのリンケージ方法についても検討を進め、以上のモデル/パラメータと核種移行・線量評価コード GSRW-PSA を統合させた総合的安全評価手法を整備した。

総合的安全評価手法を用いて、仮想的な処分サイト（堆積岩系、結晶質岩系）に対し、人工バリアの変遷やいくつかの地質関連事象（隆起・侵食、派生断層の成長、火山噴火など）を想定した処分システムへの影響解析を行い、重要な人工バリアに関する設計要件や天然バリアの調査要件を提示した。また、地質・気候関連事象が発生した場合について被ばく線量を評価し、天然事象を回避すべき期間を検討するために必要な知見として提示した。

今後の課題

平成 26 年度までに、我が国において想定される代表的な地質、水理、熱及び化学的環境を踏まえた人工バリア及び地質媒体における長期的な核種移行や被ばくに与える影響を評価できる体系的な安全評価手法の整備を行った。しかしながら、多様な人工バリア変遷に係る内的要因のシナリオに対応した安全評価手法ではなく、また、地質・気候関連事象についても、隆

起・侵食や地震活動の一部のシナリオに対応した安全評価手法の整備に限定されている。そのため、今後の課題として、多様な内的及び外的要因のシナリオに対応したモデル/パラメータの整備とそれらの適切なリンケージ方法の構築（総合的な安全評価手法の高度化）が挙げられる。さらに、整備した安全評価手法による各シナリオの安全解析を行い、その結果に基づいた重要な規制要件の抽出を行う必要がある。

第1章の参考文献

- (1) 稲垣八穂広・三ツ井誠一郎・牧野仁史・石黒勝彦・亀井玄人・河村和廣・前田敏克・上野健一・馬場恒孝・油井三和, 高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究－現状と信頼性向上にむけて－, 原子力バックエンド研究, vol.10, pp.69-83, 2004.
- (2) B. Grambow, A general rate equation for nuclear waste glass corrosion, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., vol.44, pp.15-27, 1985.
- (3) 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, 2005.
- (4) 柴田俊夫, 渡邊正敏, 谷口直樹, 清水亮彦, 酸素欠乏地下環境における炭素鋼腐食モデリング, 材料と環境, vol.62, pp.70-77, 2013.
- (5) 春名匠, 山本達也, 宮入洋志, 柴田俊夫, 谷口直樹, 坂巻景子, 立川博一, 大気中で鉄を高温酸化させた皮膜中への重水の拡散浸透挙動, 第61回材料と環境討論会, 2014.
- (6) 伊藤邦雄, BWR 燃料と水化学の係わり (燃料部材の腐食挙動等に関するトピックス), 日本原子力学会水化学部会 第11回定例研究会, 2010.
- (7) Hay, R.L., Guldman, S.G., Matthews, J.C., Lander, R.H., Duffin, M.E., Kyser, T.K., Clay mineral diagenesis in core KM-3 of Searles Lake, California. Clays and Clay Minerals 39, pp.84-96, 1991.
- (8) Savage, D., Benbow, S., Watson, C., Takase, H., Ono, K., Oda, C., and Honda, A., Natural systems evidence for the alteration of clay under alkaline conditions: An example from Searles Lake, California. Applied Clay Science 47, pp.72-81, 2010.
- (9) 日本原子力研究開発機構, 平成20年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査 報告書 (1/2) [確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査], 2009.
- (10) Suzuki, T., “A Theoretical Model for Dispersion of Tephra.” Arc Volcanism: Physics and Tectonics, Proceedings of a 1981 IAVCEI Symposium, August-September, 1981, Tokyo and Hakone, 95-113. Tokyo, Japan: Terra Scientific Publishing Company, 1983.
- (11) 核燃料サイクル開発機構, わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性－地層処分研究開発第2次取りまとめ－ 分冊3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023, 1999.

2. 時間スケールや処分環境を考慮した廃棄体・
人工バリアの挙動モデルの整備並びにその
適用条件・適用範囲及び不確実性の把握

2. 時間スケールや処分環境を考慮した廃棄体・人工バリアの挙動モデルの整備並びにその適用条件・適用範囲及び不確実性の把握

2.1 全体概要

本事業では平成 25 年度まで^{(1)~(4)}に、個々のバリア材に対して整備してきた性能評価モデル（ガラス固化体の溶解、放射化金属の腐食、緩衝材の劣化の評価に係るモデル）や物質移行－変質連成解析コード（MC-BUFFER）に関して、長期評価で使用する事の妥当性、および想定される地下環境条件下での適用性を取りまとめるとともに、現実的な評価に必要なモデル改良上の課題を抽出してきた。平成 26 年度は、知見が不十分である素現象について、実験的、理論的に科学的根拠を蓄積するとともに、ナチュラル・アナログ等の知見も含めた最新研究動向を反映させたモデルの改良を行った。

「ガラス固化体の溶解モデルの作成」については、平成 25 年度までの実験的検討により、海水系地下水に含有されるマグネシウム（Mg）について、高い液中 Mg イオン濃度が維持される条件下等で模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、ガラス固化体の溶解促進の持続性とケイ酸塩を含む変質層の性状およびガラス固化体の溶解挙動と Mg イオン濃度との関係を調べた。平成 26 年度は、平成 25 年度同様に Mg イオンについて実験室規模における、より長期の浸出試験によりガラス固化体の溶解挙動、析出鉱物の特性や Mg イオン濃度との関係を調べ、ガラス固化体溶解速度モデルの検証を行った。

「放射化金属の腐食モデルの作成」については、ジルカロイ以外の金属を試料とし水素発生過程の同位体効果の原理を用いた実験手法の腐食試験を実施し、昨年度ジルカロイの腐食メカニズムの解明に用いた実験手法の信頼性を確認するとともに、新たに得られた知見から再度ジルカロイの腐食メカニズムについて考察を試み、数 100 日程度の短期にみられる三乗則についての説明と数万年程度の長期におけるジルカロイの腐食モデルについて検討を行った。

緩衝材の劣化モデルの作成および検証については、緩衝材中の化学環境解析のための新拡散評価手法の整備に係る検討を行うとともに、アルカリ条件下の粘土変質に係わるナチュラルアナログデータを用いた MC-BUFFER の検証および MC-BUFFER のガラス固化体溶解モデルの改良を実施した。

2.2 ガラス固化体の溶解速度モデルの作成

2.2.1 背景と目的

地層処分場の閉鎖後において、ガラス固化体は放射性核種の溶出を抑制する人工バリアとしての機能が期待されている。ガラス固化体は、放射性核種を化学的に安定な酸化物であるホウケイ酸ガラスのマトリクス中に固溶し固定化した廃棄体である。従って、ガラス固化体が機械的な外力によって損壊した場合でも、放射性核種はガラスマトリクス中に保持され、このガラスマトリクスが溶解/変質することによって消失しない限り、核種が外部に放出されることはない。これは、地層処分において安全機能が期待される他のバリア、例えばオーバーパック、緩衝材もしくは天然バリアなどとガラス固化体が性質を異にする特徴である。

ガラス固化体に地下水が接触すると溶解/変質が生じ、それに伴い放射性核種が溶出することが想定されるため、ガラス固化体の溶出抑制機能の性能を評価するためには、処分環境をふまえたガラス固化体の長期的な溶解/変質速度の評価が必要となる。

ガラス固化体は、シリカ (SiO_2) やホウ酸 (B_2O_3) を主成分とした網目と呼ばれる非晶質の構造を有するホウケイ酸ガラスを母材とし、網目の中にナトリウム (Na) などの修飾元素や廃棄物元素などが取り込まれている。ガラスの溶解挙動は従来から多くの研究報告のある非晶質シリカ ($\text{SiO}_2(\text{am})$) などのケイ酸塩鉱物の溶解挙動と類似している⁽¹⁾⁽²⁾。すなわち、ガラスからみて溶液中の溶存 Si が十分未飽和で化学親和力が大きい条件では、網目構造を形成する Si-O 結合の加水分解反応による切断や、ケイ酸 (H_4SiO_4) の脱離などによるガラスマトリクスの溶解 (以下「マトリクス溶解」) が支配的となり、このような溶解が進行する状態は Stage I と呼ばれている。また、溶存ケイ酸濃度が増加して飽和に近づき、ガラス/溶液間の化学親和力が減少するとマトリクス溶解は抑制される⁽¹⁾。

このような溶解特性をふまえて、ガラス固化体の溶解速度式としては、シリカの一次溶解反応速度式を基にした(2.2-1)式で表される速度式が提唱されている⁽¹⁾⁽²⁾。ここで、 k^+ はガラス固化体の組成や溶液の pH、温度に依存する速度定数であり、K と Q はそれぞれ固体の溶解度積 (平衡定数) とその積を溶液中のイオンの活量を掛け合わせて算出した値、 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ と $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_{\text{sat}}$ はそれぞれ溶液中および飽和におけるケイ酸の活量である。

飽和から遠く化学親和力が大きい条件、すなわち(2.2-1)式の $(1-Q/K)$ が 1 に近い条件における右辺第 1 項の pH 依存性、温度依存性については、比較的コンセンサスが得られている。

シリカの場合は、溶液中のケイ酸活量が飽和における活量に等しくなると溶解速度はゼロになる。

一方、ガラス固化体の場合も、溶液中のケイ酸の活量が高くなると溶解速度は低下し、ガラス固化体からのケイ素 (Si) の溶出も止まるが、その後もガラス固化体はホウ素 (B) や Na などの可溶性元素を放出しながらゆっくりと溶解/変質する (図 2.2-1 参照)。これは、ガラス固化体がシリカのように水溶液中で熱力学的平衡にはならず、(2.2-1)式においてガラス固化体の Q が K に達することがないためと考えられている。このゆっくりとしたガラス固化体の溶解/変質速度は“残存溶解速度” (residual rate) とも呼ばれ、時間とともに低下することが知られている。このような溶解/変質が進行する状態は Stage II と呼ばれており、一般的に、Stage II における溶解/変質速度は Stage I のマトリクス溶解速度に比べて非常に小さい⁽¹⁾。

$$k = k^+ \cdot \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \cong k^+ \cdot \left(1 - \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]_{\text{sat}}}\right) \quad (2.2-1)$$

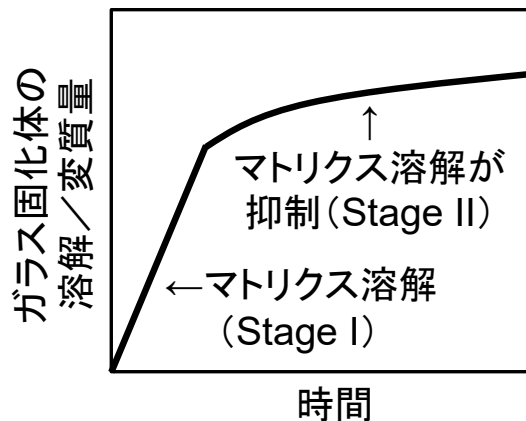


図 2.2-1 有限量の水溶液中でのガラス固化体の溶解量と時間の関係

地層処分想定されるような地下水の流れが遅い条件では、短期的にはガラス固化体は主構成元素である Si の溶出に伴いマトリクス溶解するものの、長期的にはガラス固化体周辺の液中 Si が高い濃度で維持されることによって Stage II の状態が成立し、マトリクス溶解が抑制され、いわゆる“残存溶解速度”で溶解/変質が進行すると考えられている⁽³⁾。

一方、安全規制の視点としては、ガラス固化体の溶解/変質速度の設定が確からしいか、あるいは少なくとも保守的な設定であるのかについての妥当性を判断するために、科学的裏付けのある溶解/変質速度モデル（以下「溶解速度モデル」）を整備しその適用条件・範囲を把握しておく必要がある。また、人工バリアあるいは多重バリアを介した核種移行評価結果の妥当性判断に必要な確率論的安全評価手法を整備するためには、ソースタームとしてのガラス固化体について、溶解速度モデルをふまえた溶解/変質速度設定が必要である。このようなアプローチは、福島第一原子力発電所事故によって発生した燃料デブリを処分する場合など、酸化物を主要構成物とする廃棄体の長期的なソースターム挙動をモデル化する際にも参考となる知見を与えるものである。

平成 21 年度までの検討では、いくつかの仮説への絞り込みとその実験的検証を行うことにより、Stage II における溶解/変質速度が時間とともに減少するという溶解速度モデルについては一定の成立性があると判断された⁽⁴⁾。これにより、Stage II が成り立つ環境であれば、例えばガラス固化体の長期の溶解/変質速度として一定速度を設定することは保守性の観点から妥当であるとした。

平成 22 年度は、ガラス固化体の溶解/変質に関して、pH および温度以外の影響因子の有無や影響程度についての知見が乏しかったことから、我が国の地層処分想定される地下水を始めとする処分環境に着目し、淡水、海水および酸化/還元雰囲気の影響について実験的検討を行った。その結果、海水中では、ガラス固化体のマトリクス溶解が抑制されることなく溶解/変質が進展したことから、このような溶液環境では、平成 21 年度までに整備した Stage II における溶解速度モデルを適用できない可能性があることが分かった⁽⁵⁾。

これは、ガラス固化体表面近傍において、ガラス固化体から溶出した Si が海水中に含まれる Mg イオンと化合してケイ酸塩を生成し、Si が速やかに消費されることによって、ガラス固化体の溶液に対する化学親和力の大きい状態が維持され、ガラス固化体のマトリクス溶解が抑制されない現象が生じたものと考えられる（図 2.2-2 参照）⁽⁶⁾。

このような現象は、Na 濃度の高い高温のアルカリ条件において、ゼオライト系鉱物の一種の方沸石 (analcime) の生成条件が満たされた際にも生じ、有限の溶液中においてガラス固化体の溶解速度がいったん減少した後、再び増加する現象 (resumption) として知られている。Resumption が生じると、地層処分で想定されるような地下水の流れが遅い条件においてもガラス固化体のマトリクス溶解が長期的に抑制されない可能性があるため、ガラス固化体の溶出抑制機能に及ぼすインパクトはきわめて大きい。従って、ガラス固化体の性能評価の妥当性を判断するには、処分環境を考慮して、resumption が長期にわたって生じる可能性の有無を判定することがきわめて重要であり、そのためには、ガラス固化体の溶解/変質に伴い生成するケイ酸塩の特性を把握することが必要となる。

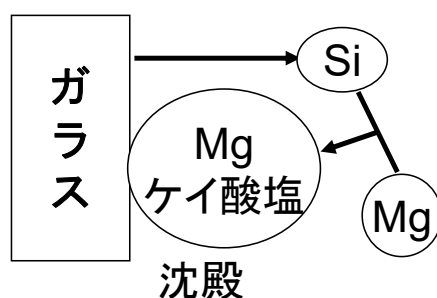


図 2.2-2 Mg ケイ酸塩の生成に伴うガラス固化体の溶解促進プロセス

平成 23 年度および平成 24 年度は、処分環境で長期にわたりガラス固化体に接触する可能性のある高濃度のイオン種として、処分場の支保工などに使用されるセメント系材料を起源とするカルシウム (Ca) イオンと、ガラス固化体を封入するオーバーパック (OP) の候補材である炭素鋼を起源とする Fe イオンに着目し、ガラス固化体の溶解/変質挙動に及ぼす影響について検討した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

このうち Ca イオンについては、 $\text{pH} < 11.5$ の溶液中では、Mg イオンとは逆に、ガラス固化体の溶解/変質を抑制する働きがあることが分かった。この原因としては、ガラス固化体表面に形成される変質層中に Ca が取り込まれることによって変質層の保護的な働きが増している可能性が示唆された。また、 $\text{pH} 12$ 程度の Ca 溶液中では、ガラス固化体の溶解/変質に伴い生成した Ca と Si に富む析出層がガラス固化体表面を覆うことによって、その後の溶解/変質を抑制する可能性があることも推察された⁽⁸⁾。

Fe イオンについては、ガラス固化体やベントナイト、地下水に含まれる成分が共存する系における鉄ケイ酸塩の生成条件について、 $25^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度条件での熱力学的検討を行った結果、地層処分環境においてガラス固化体に接触する地下水特性 (pH および Eh) を考慮すると、ガラス固化体と OP の境界付近において、鉄ケイ酸塩の生成反応が長期的に生じる可能性が示された⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

以上に述べた平成 24 年度までの実験的・熱力学的検討により、海水系地下水に含有される Mg イオンや OP の腐食に伴って放出される Fe イオンが共存する条件下では、ガラス固化体の溶解/変質に伴い Mg ケイ酸塩や鉄ケイ酸塩が生成し、ガラス固化体表面近傍の溶液中 (以下「間隙水中」) の Si が消費することによってガラス固化体のマトリクス溶解が抑制されない (以下「溶解を促進する」) 可能性が示唆された。ただし、これらケイ酸塩の生成に伴う Si の消費プロセスが長期にわたってガラス固化体の溶解を促進しうるか否かについては明らかにされていない。

平成 25 年度は、高い液中 Mg イオン濃度が維持される条件下等で模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、ガラス固化体の溶解促進の持続性とケイ酸塩を含む変質層の性状を調べるとともに、クーポン状の模擬ガラス固化体を用いて、ガラス固化体の溶解挙動と Mg イオン濃度との関係を調べた。また、平成 24 年度までに示した、Fe イオン共存下における鉄ケイ酸塩の生成およびガラス固化体の溶解促進の可能性について検証するため、金属鉄が共存する条件におけるガラス固化体の浸出試験を行うとともに、ナチュラル・アナログ（考古学的アナログ）として、10～13 世紀の製鉄遺跡から出土した鉄滓（てつさい）を調査した。

これらをふまえて、Mg イオンや Fe イオンによる Si の消費プロセスの影響の持続性等の観点から、ガラス固化体の溶解速度モデルに係る保守性、現段階での適用限界をふまえてガラス固化体の溶解速度モデルへの反映を図るとともに、今後の整備の方向性に係る課題を抽出した。

平成 26 年度は、平成 25 年度に実施した Mg イオン共存試験において S/V:10m⁻¹ 条件では、浸出期間を長くしてもガラスの溶解抑制が起こらない可能性があるため、低 S/V:10m⁻¹ の加速試験として S/V:50m⁻¹ を設定した試験（以下「低 S/V 加速試験」）を実施した。

また、低 S/V 加速試験よりもさらに反応度を向上させるため、高 S/V 条件を設定し、高い液中 Mg イオン濃度が維持される条件下等での模擬ガラス固化体の浸出試験（以下「高 S/V 超加速試験」）を継続することで、実験室規模における、より長期の試験を行いガラス固化体の浸出挙動と Mg イオン濃度との関係におけるデータの蓄積を図った。

この他に、Fleury ら⁽⁹⁾が Mg ケイ酸塩の析出には pH が 8 以上必要であると報告しているが、Strachan⁽¹⁰⁾や Zimmer ら⁽¹¹⁾など、pH8 未満の条件におけるセピオライト等の Mg ケイ酸塩析出を報告している事例がある。これまでの試験における pH の推移は 7-10 程度の範囲であることから、Strachan や Zimmer らの報告をふまえ、これよりも低い pH5-6 を設定した浸出試験（以下「pH 緩衝剤試験」）を行いガラス固化体の浸出挙動と Mg イオン濃度との関係に関するデータを蓄積した。

以上に述べた、Mg イオン共存下におけるガラス固化体の浸出挙動データを用いて、ガラス固化体溶解速度モデル（2.2-1）式の検証を行った。

2.2.2 Mg イオン共存下における各浸出試験条件と試験方法

各 Mg イオン共存下における浸出試験ケースを表 2.2-1 に示す。

表 2.2-1 Mg イオン共存下における浸出試験条件

ケース	試験項目	試験液	S/V (m ⁻¹)	試験 液量 (ml)	模擬 ガラス固化体	備考
1	低 S/V 加速試験	DIW	10	24	クーポン状 ガラス 1 枚	P0797 タイプ、長期浸 出
2		Mg:41mmol/l				P0797 タイプ、長期浸 出
3		Mg:82mmol/l				P0797 タイプ
4		DIW	50	9.8	クーポン状 ガラス 2 枚	P0797 タイプ
5		Mg:41mmol/l				P0797 タイプ
6		Mg:82mmol/l				P0797 タイプ
7	高 S/V 超加速 試験	DIW	5400	10	粉末ガラス 1g	P0797 タイプ
8		Mg:41mmol/l				P0797 タイプ
9		Mg:82mmol/l				P0797 タイプ、長期浸 出
10		Mg:165mmol/l				P0798 タイプ
11		Mg:210mmol/l				P0797 タイプ、長期浸 出
12	pH 緩衝剤 試験	pH Buffer	10	24	クーポン状 ガラス 1 枚	P0797 タイプ、 pH 緩衝剤、 低 S/V 加速試験
13		pH Buffer +Mg:41mmol/l				
14		pH Buffer				
15		pH Buffer +Mg:41mmol/l	50	9.8	クーポン状 ガラス 2 枚	
16		pH Buffer				
17		pH Buffer +Mg:41mmol/l				

共通条件：n=1、試験期間：4、16、32、64、92、120、150、180、270、360 日(長期浸出：450、540、630 日)、制御温度：90℃、雰囲気：大気

わが国の P0797⁽¹²⁾、P0798 タイプ模擬ガラス固化体（化学組成を表 2.2-2 に示す。以下、「ガラス固化体」）を用いた、低 S/V 浸出試験の概略図と試験条件を図 2.2-3 に、高 S/V 浸出試験の概略図と試験条件を図 2.2-4 および浸出試験操作フローを図 2.2-5 に示す。具体的な試験の内容は、ガラス固化体を 10 mm×10 mm×1 mm に成型して表面を研磨したクーポン状模擬ガラス固化体（以下「クーポン状ガラス」）、または、粒径 75–150 μm の粉末状に整粒した粉末状のガラス固化体（以下「粉末ガラス」）と試験液をテフロン製の試験容器に入れ密封したものを複数個用意し、重量を測定した後に 90℃に調整した恒温槽内で所定の期間静置した。所定の期間経過後、試験容器を恒温槽から取り出し、室温になるまで放冷した。放冷後、試験容器の重量を測定して、浸出液の漏れや蒸発による有意な重量減が無いことを確認した後に、試験容器の蓋

を開け、マイクロピペットにより 0.2 ml の浸出液を採取し、pH を pH メータ（堀場製 コンパクト pH メータ B-712）によって測定した。その後、浸出液を孔径 0.45 μm のフィルターでろ過し、ろ液浸出液を 0.5 mol/l 硝酸溶液に調製して元素濃度測定用試料とした。pH 測定の際の校正には、6.86 および 4.01（ともに 20°C での値）の pH 標準液を用いた。元素濃度の定量には、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES（SII 製 SPS7800））を使用した。試験後のクーポン状ガラスや粉末ガラスについては、適宜前処理を施した後、走査型電子顕微鏡（SEM-EDX（JEOL 製 JSM-6010LA））による表面の変質状態の観察、半定量分析および X 線回折装置（XRD（Rigaku 製 SmartLab(9kw)））により生成した Mg ケイ酸塩系鉱物等の定性を行った。

表 2.2-2 P0797⁽¹²⁾、P0798 タイプ模擬ガラス固化体の化学組成

Oxide	P0797 タイプ	P0798 タイプ
	wt%	wt%
Al ₂ O ₃	5.0	5.0
B ₂ O ₃	14.2	14.2
CaO	3.0	3.0
CeO ₂	-----	3.3
Fe ₂ O ₃	-----	2.0
Li ₂ O	3.0	3.0
MoO ₃	-----	1.5
Na ₂ O	10.0	10.0
Nd ₂ O ₃	-----	1.4
SiO ₂	46.6	46.6
ZnO	3.0	3.0
ZrO ₂	-----	1.5
Other	15.2	5.5
Total	100	100

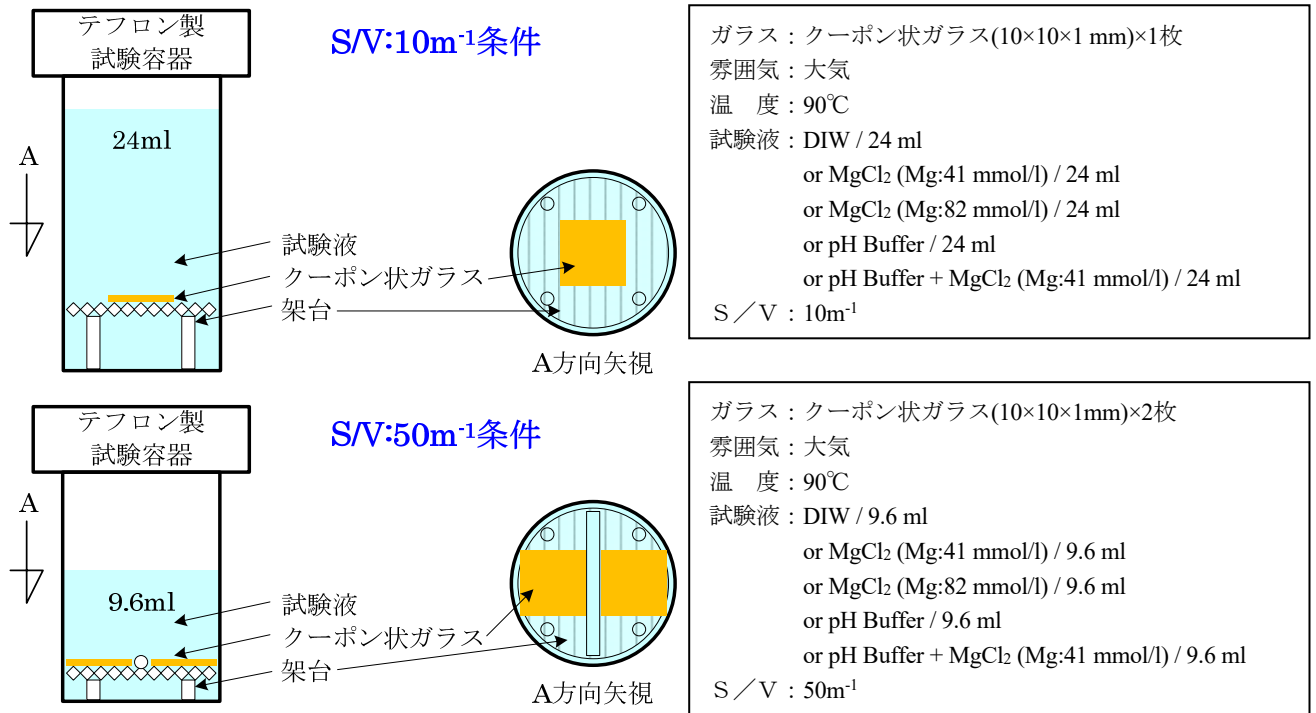


図 2.2-3 低 S/V 条件における浸出試験の概略図と試験条件

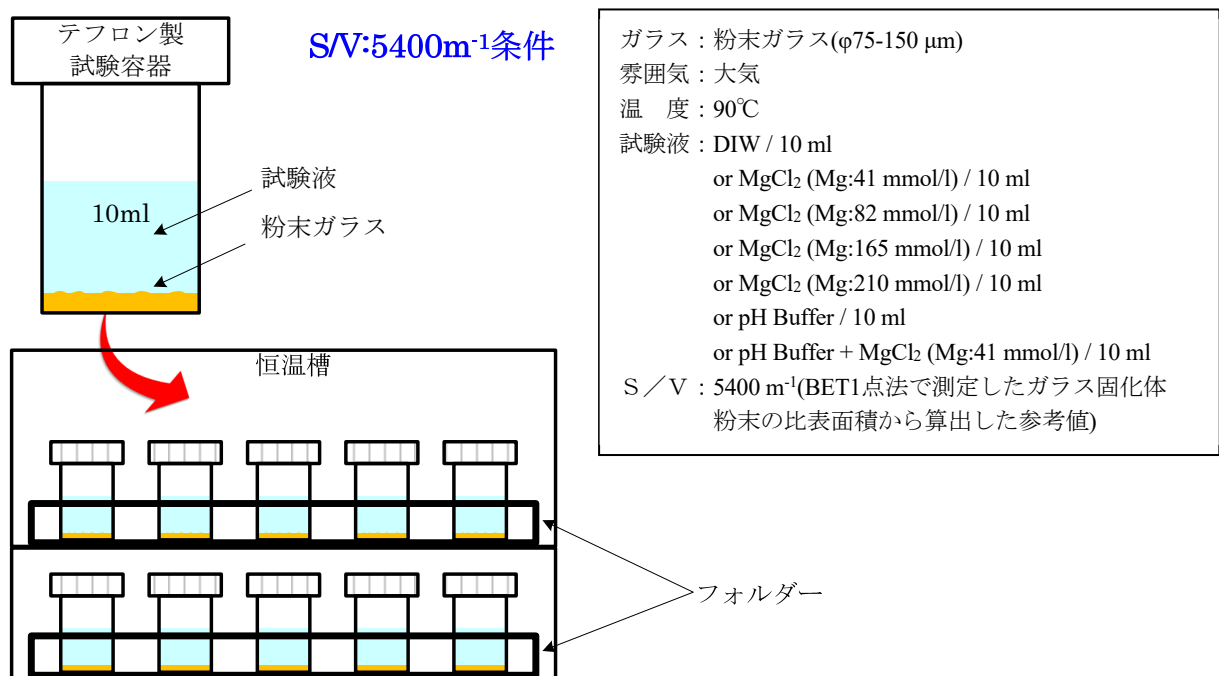


図2.2-4 高S/V条件における浸出試験の概略図と試験条件⁽⁶⁾⁽⁸⁾

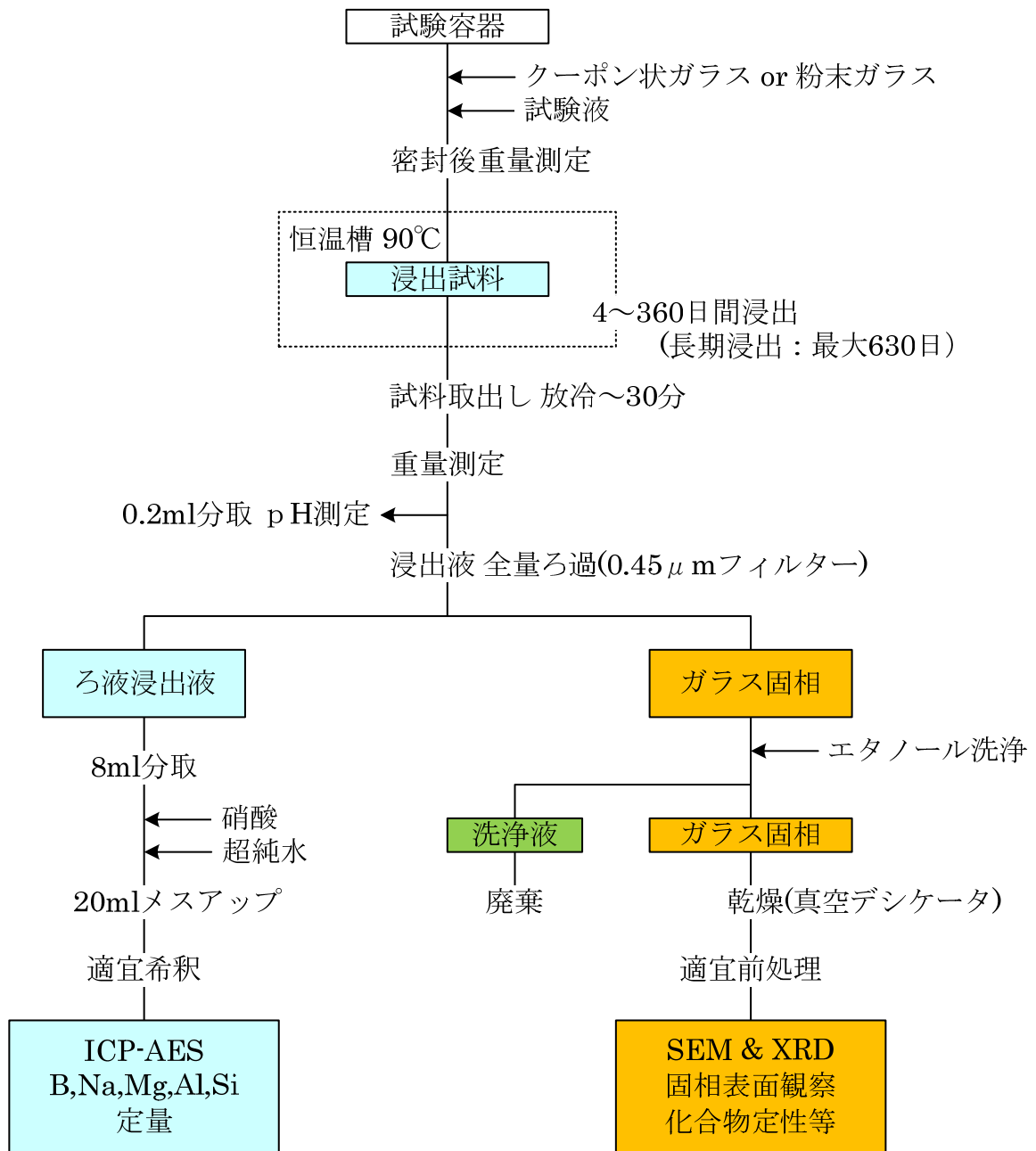


図2.2-5 浸出試験操作フロー

2.2.3 ガラス固化体の浸出挙動を支配する主要元素の濃度の特徴とガラス固化体の溶解特性およびその評価方法

(1) Si 濃度

熱力学データ⁽¹³⁾から求めた 90°Cにおける SiO₂(am)溶解度を図 2.2-6 に示す。これは Si 化学種の濃度を積算し total Si 濃度として示したものである。試験温度 90°Cにおける SiO₂(am)の溶解度は pH4-7 において、5.3 mmol/l である。ただし、実験で分析される Si 濃度は、限外濾過は行っておらず、孔径 0.45 μm のフィルターのろ液を分析しており、ポリマーも含むため、溶解度の評価結果との定量的な比較に厳密な意味はない。また、析出や容器壁面への吸

着もあるのでガラス固化体からの Si の溶出量が Si 濃度分析結果から分るわけではない。Si 濃度からは、浸出液中で Si 濃度が上昇している（ガラスの一次溶解）かまたは、Si の濃度変化がなくなっているかを判断した。変化がなくなっている場合、ガラスの溶解が遅くなっているのか、ケイ酸塩鉱物が生成してガラスの溶解は遅くなっていないのかについて B 等の濃度変化をもとに検討を行った。

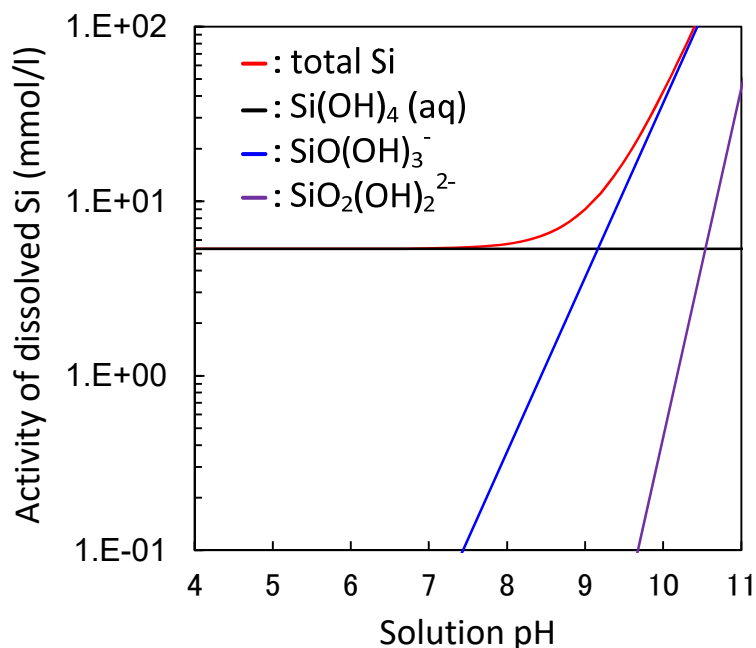


図 2.2-6 90°Cにおける SiO₂(am)溶解度⁽¹³⁾

(2) Mg 濃度

Mg イオンは、浸出液中で溶存ケイ酸との化合により、Mg ケイ酸塩を生成するため、Mg イオンを消費して、枯渇を伴う。この時は、一般的に化学親和力が增大することで、ガラス固化体の溶解を促進させる特徴を有する。その他、溶液中の反応では、例えば、析出層に吸着されることにより、次の反応式によって H⁺を放出する。



ここで放出された H⁺は、浸出液 pH の低下を招く要因となる。なお、熱力学データ⁽¹⁴⁾を用いた簡易な溶解度評価によれば、実験で用いた最大 Mg イオン濃度 (210 mmol/l) で Mg(OH)₂ が沈殿するのは pH>8.7 の場合であり、本実験においては Mg(OH)₂ の沈殿は生じなかったと考えられる。

(3) B 濃度

B は、可溶性元素であり、ガラスからの溶出後再析出は生じ難く、浸出液中では均一に存在する。このため、速い溶解または遅い溶解を見極める指標となる。ここで、速い溶解は、溶存ケイ酸濃度が未飽和であり、化学親和力が大きく、共存する Mg イオン等との化合を生じやすい状態と考えられる。遅い溶解は、溶存ケイ酸濃度が飽和あるいは飽和域に近づき、ガラス/溶液間の化学親和力が減少することで、ガラスの溶解が抑制された状態と考えられる。

(4) ガラス固化体の溶解特性

ガラス固化体の溶解特性における変質層の概念を図 2.2-7 に示す。これは、ガラス固化体が水溶液に浸されるとガラス表面に変質層を形成することを表したもので、各層では次の現象が生じるとされている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

「拡散層」は、反応層、水和層とも呼ばれ、ガラスマトリクスの水分子の拡散に伴って、水素イオン（あるいはヒドロニウムイオン (H_3O^+)）とガラス中に存在するナトリウムイオン等のアルカリ金属元素とのイオン交換反応（水和反応、(2.2-3)式）が起こる領域である。この拡散層において、加水分解反応による Si-O-Si 結合の破壊とシラノール基の縮合反応（(2.2-4)式）およびケイ酸の脱離（(2.2-5)式）から成るガラスマトリクスの溶解反応が進行して、多孔質構造を持つ「ゲル層」が形成される。ゲル層は、シラノール基の縮合による緩やかなネットワークを形成したコロイド状物質であるとされている。またガラスマトリクスの溶解は、ケイ酸の脱離（(2.2-5)式）によって律速されると考えられている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

「析出層」は、溶液からガラス表面に二次鉱物などが析出して生成するものであり、析出層を構成する固相は溶液組成に依存する。

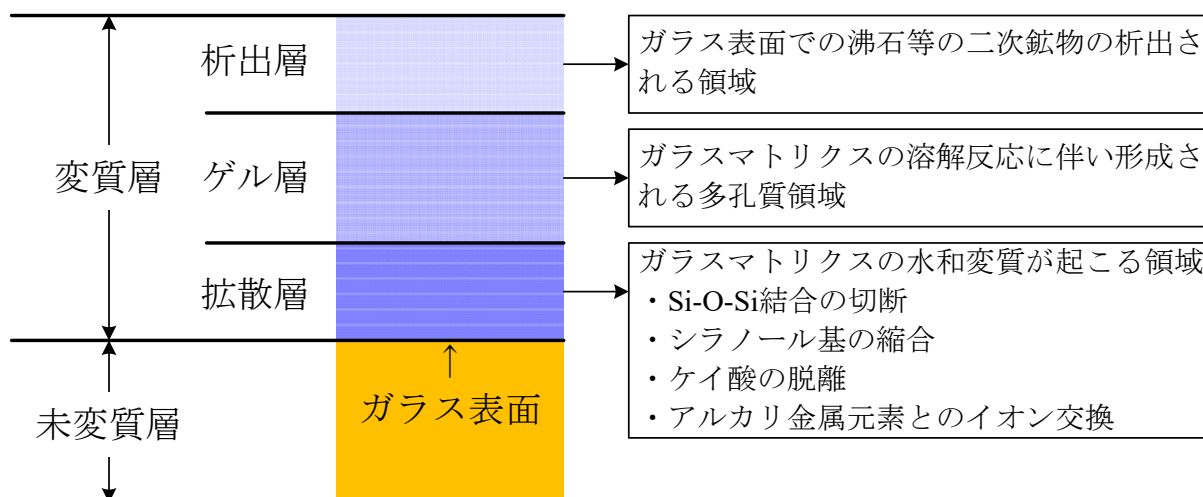
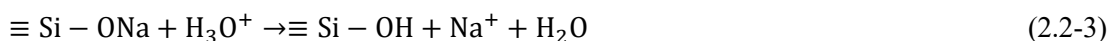


図 2.2-7 ガラス固化体の溶解特性における変質層の概念⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾

(5) 試験評価方法

低 S/V 条件においては、浸出元素の濃度変化が少ない Si 、 B については $\text{NL}(\text{g}/\text{m}^2)$ を用いた。 NL は、(2.2-6)式で定義される規格化質量損失（Normalized Elemental Mass Loss、以下「NL」）によって整理したものである。これは、各元素の浸出量をガラス固化体中の元素含有率と表面積で除した値であり、ガラス固化体が均一に溶解し、溶液中で再析出等を生じなければ、全ての元素についてこの NL が同じ値となる。

$$\text{NL}_i = \frac{m_i}{f_i \cdot SA} \quad (2.2-6)$$

ここで、 NL_i : 元素 i の規格化質量損失 (g/m^2)
 m_i : 浸出した元素 i の質量 (g)

f_i : ガラス固化体試料中の元素 i の質量分率

SA : ガラス固化体試料の表面積 (m^2)

得られた NL_B を試験期間 (day) に対してプロットし、直線区間毎にその傾きを計算し、ガラス固化体の溶解変質速度 k ($g/m^2/d$) を評価した。

2.2.4 Mg イオン共存下におけるガラス固化体の溶解挙動

(1) 低 S/V 加速試験

ケース 1 とケース 4 試験の概要

ケース 1 とケース 4 では、表 2.2-1 に示す通り、試験液を DIW、S/V 比をそれぞれ、10、 $50 m^{-1}$ 、試験液量をそれぞれ、24、9.6 ml、クーポン状ガラスを 1 枚、または、2 枚とし、制御温度を $90^\circ C$ 、大気雰囲気で行った試験である。本ケースは、低 S/V 条件における S/V:10 m^{-1} の反応度を向上させた試験である。

図 2.2-8 左は、ケース 1 とケース 4 の pH、 $SiO_2(am)$ の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-8 右は、B の NL (g/m^2) の時間変化の関係を示したものである。

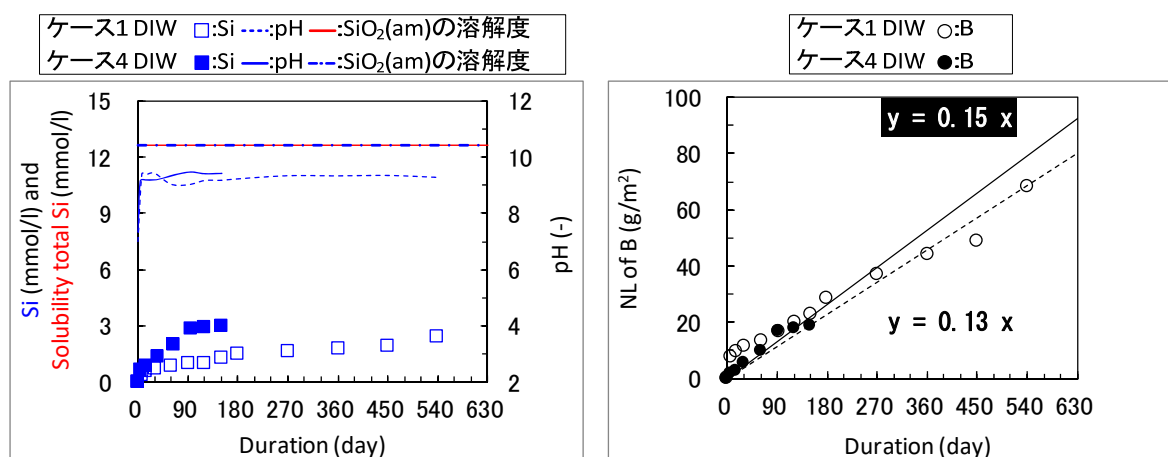


図 2.2-8 左 : ケース 1 とケース 4 の pH、 $SiO_2(am)$ の溶解度および Si 濃度、

図 2.2-8 右 : B の NL (g/m^2) の時間変化の関係

ケース 1 とケース 4 の試験結果と考察

ケース 1 とケース 4 試験結果を表 2.2-3 に示す。

表 2.2-3 ケース 1 とケース 4 試験結果

評価項目	ケース 1 DIW S/V:10 m ⁻¹	ケース 4 DIW S/V:50 m ⁻¹
pH	7 日目までに、 7.0-9.4 まで上昇→9.3 程度で安定	4 日目までに、 7.3-9.1 まで上昇→9.3 程度で安定
SiO ₂ (am) の溶解度 (mmol/l)	90℃ pH9.3 においては、SiO ₂ (am)の溶解度は 12.6 mmol/l	ケース 1 と同じで、SiO ₂ (am)の溶解度は 12.6 mmol/l
Si 濃度 (mmol/l)	Si 濃度は、未飽和で化学親和力の大きいことによる速い溶解が進行中である	Si 濃度は、ケース 1 に比べ傾きは大きくなり、ケース 1 同様に速い溶解が進行中である
B の NL (g/m ²)	B の NL は、ほぼ直線状の傾きを示し速い溶解が進行中である	B の NL は、ケース 1 に比べ傾きは大きくなり、ケース 1 同様に速い溶解が進行中である

試験結果の考察として、ケース 1 とケース 4 は、試験液が DIW 系であり、pH が高めであるため、Si 溶解度が高くなり Si 濃度が高くなっている。また、化学親和力の大きな速い溶解が進行中である。

ケース 2 とケース 5 試験の概要

ケース 2 とケース 5 では、表 2.2-1 に示す通り、試験液を Mg 41 mmol/l、S/V 比をそれぞれ、10、50 m⁻¹、試験液量をそれぞれ、24、9.6 ml、クーポン状ガラスを 1 枚、または、2 枚とし、制御温度を 90℃、大気雰囲気で行ったケースである。本ケースは、低 S/V 条件における S/V:10 m⁻¹ の反応度を向上させた試験である。

図 2.2-9 左は、ケース 2 とケース 5 の pH、SiO₂(am)の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-9 右は、B の NL (g/m²) と Mg イオン濃度の時間変化の関係を示したものである。

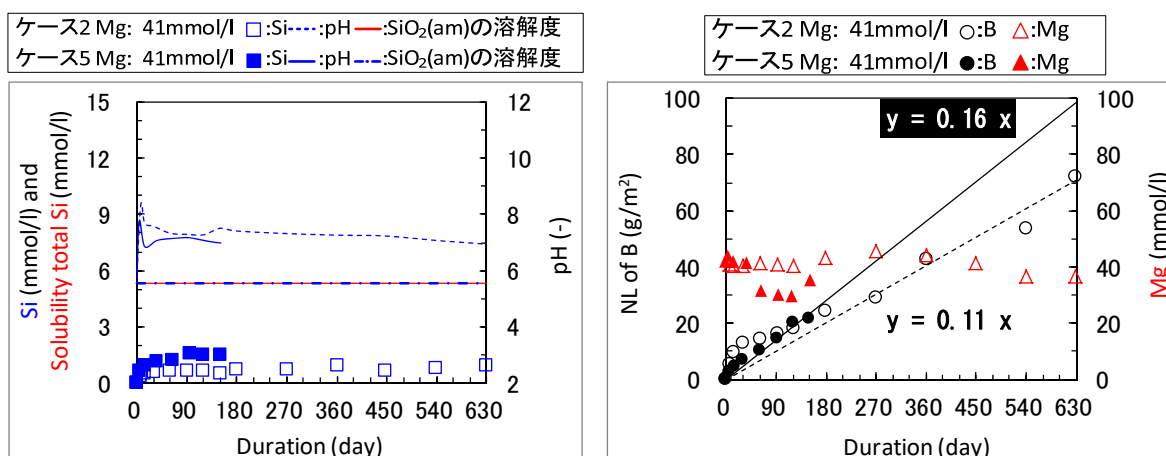


図 2.2-9 左：ケース 2 とケース 5 の pH、SiO₂(am)の溶解度および Si 濃度、
図 2.2-9 右：B の NL (g/m²) と Mg イオン濃度の時間変化の関係

ケース 2 とケース 5 の試験結果と考察

ケース 2 とケース 5 試験結果を表 2.2-4 に示す。

表 2.2-4 ケース 2 とケース 5 試験結果

評価項目	ケース 2 Mg 41 mmol/l S/V:10 m ⁻¹	ケース 5 Mg 41 mmol/l S/V:50 m ⁻¹
pH	7 日目までに、 6.0-8.4 まで上昇→7.4 程度で安定	4 日目までに、 5.7-7.8 まで上昇→7.1 程度で安定
SiO ₂ (am) の溶解度 (mmol/l)	90°C pH7.4 においては、SiO ₂ (am)の溶解度は 5.3 mmol/l	ケース 2 と同じで、SiO ₂ (am)の溶解度は 5.3 mmol/l
Si 濃度 (mmol/l)	Si 濃度は、14 日目以降から飽和域達したような状態で、遅い溶解に転じてと推測できる	Si 濃度は、ケース 2 に比べ傾きはやや大きくなり、上昇傾向であることから速い溶解が進行中である
B の NL (g/m ²)	B の NL は、ほぼ直線状の傾きを示し、Si 濃度に相反するような速い溶解が進行中である	B の NL は、ケース 2 に比べ傾きは大きくなり、ケース 2 同様に速い溶解が進行中である
Mg 濃度 (mmol/l)	Mg イオン濃度は、浸出開始から 450 日まで、ほぼ一定で濃度変化が見られない	Mg イオン濃度は、36 日目まで初期濃度を維持していたが、それ以降減少傾向に転じた

試験結果の考察として、ケース 2 では、Si の溶出量が一定、Mg イオン濃度も一定、しかし、B の NL だけを見ると速い溶解が進んでいるように見え挙動が不自然であり、別挙動に突入している模様である。

ケース 5 では、Si の溶解、Mg との化合、これにより化学親和力が増大し、B の速い溶解が進んでいるように見えるが、図 2.2-8 右に示した、ケース 4 DIW 系の B の NL と大きな違いは見られない。

ケース 3 とケース 6 試験の概要

ケース 3 とケース 6 では、表 2.2-1 に示す通り、試験液を Mg 82 mmol/l、S/V 比をそれぞれ、10、50 m⁻¹、試験液量をそれぞれ、24、9.6 ml、クーポン状ガラスを 1 枚、または、2 枚とし、制御温度を 90°C、大気雰囲気で行ったケースである。本ケースは、低 S/V 条件における S/V:10 m⁻¹ の反応度を向上させた試験である。

図 2.2-10 左は、ケース 3 とケース 6 の pH、SiO₂(am)の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-10 右は、B の NL (g/m²) と Mg イオン濃度の時間変化の関係を示したものである。

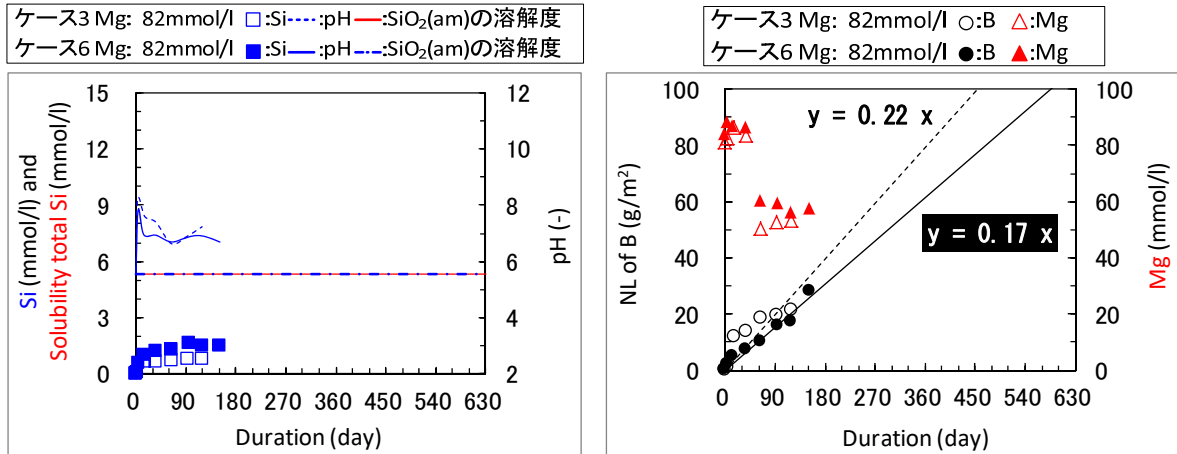


図 2.2-10 左 : ケース 3 とケース 6 の pH、SiO₂(am)の溶解度および Si 濃度、
 図 2.2-10 右 : B の NL (g/m²) と Mg イオン濃度の時間変化の関係

ケース 3 とケース 6 の試験結果と考察

ケース 3 とケース 6 試験結果を表 2.2-5 に示す。

表 2.2-5 ケース 3 とケース 6 試験結果

評価項目	ケース 3 Mg 82 mmol/l S/V:10 m ⁻¹	ケース 6 Mg 82 mmol/l S/V:50 m ⁻¹
pH	3 日目までに、 5.7-8.2 まで上昇→7.1 程度で安定	4 日目までに、 5.6-7.8 まで上昇→6.9 程度で安定
SiO ₂ (am)の溶解度 (mmol/l)	90℃ pH7.1 においては、SiO ₂ (am)の溶解度は 5.3 mmol/l	ケース 3 と同じで、SiO ₂ (am)の溶解度は 5.3 mmol/l
Si 濃度 (mmol/l)	Si 濃度は、傾きは小さいが上昇傾向であることから速い溶解が進行中である	Si 濃度は、ケース 3 に比べ傾きはやや大きくなり、上昇傾向であることから速い溶解が進行中である
B の NL (g/m ²)	B の NL は、ほぼ直線状の傾きを示し、速い溶解が進行中である	B の NL は、ケース 5 とほぼ同じ傾きで、ケース 3 同様に速い溶解が進行中である
Mg 濃度 (mmol/l)	Mg イオン濃度は、36 日目まで初期濃度を維持していたが、それ以降減少傾向に転じた	Mg イオン濃度は、ケース 3 同様である

試験結果の考察として、ケース 3 とケース 6 では、Si の溶解、Mg との化合、これにより化学親和力が増大し、B の速い溶解が進んでいると推測できる。このため、浸出 120 日目のクーポン状ガラスをエタノールで洗浄して取り出し、真空デシケータ内で乾燥させた。その後、クーポン状ガラスの形状のまま、凹み 1 mm のスライドガラス板上にクーポン状ガラスを敷設した。これを XRD 測定試料とした。この測定で得られた XRD スペクトルを図 2.2-11 に示す。図 2.2-11 より、未変質ガラス (以下「BL」) のクーポン状ガラスに対してケース 6 では、Mg ケイ酸塩鉱物である Talc (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) と見られるコブ状のピークが、19.5°、34.6°、60.8°近辺に生成していることが観察された。これは、ケース 3、ケース 6 および前述

したケース5において、減少を示している Mg イオンはクーポン状ガラス固相表面で、Mg ケイ酸塩を生成していると推測できる。以上により、Mg イオンの影響でガラス固化体の溶解は促進されているが、ケース1とケース4に示した DIW 系と大きな違いは観察できない。また、ケース2に関しては、Mg イオン濃度の減少が見られないことから、DIW 系の挙動と同じ傾向にあると推測する。

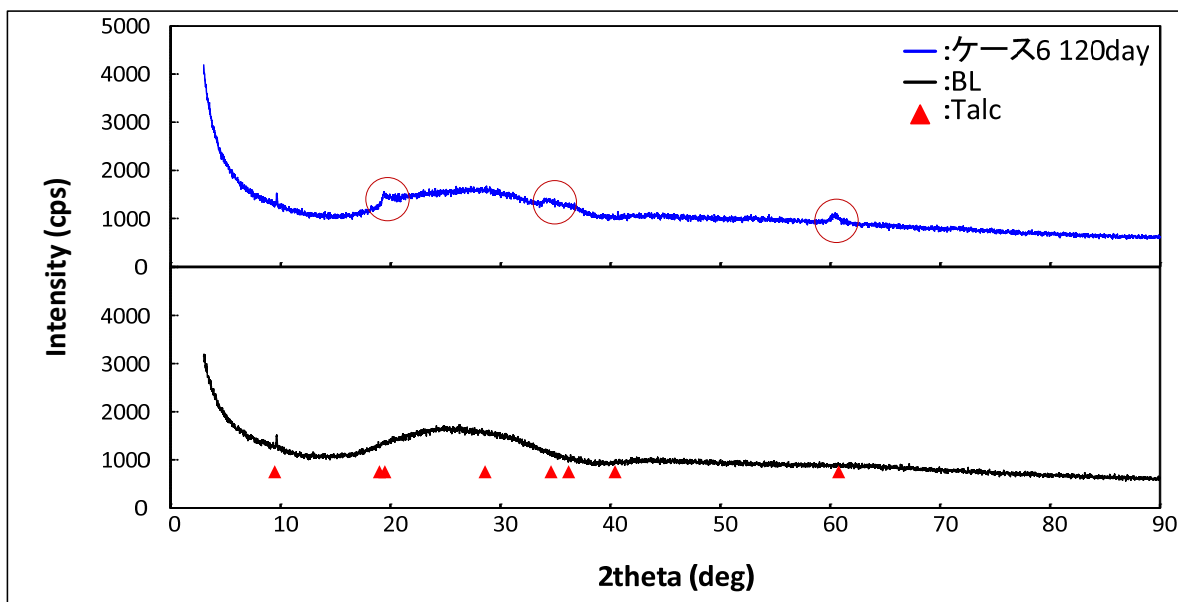


図 2.2-11 BL とケース 6 Mg 82 mmol/l 120 day クーポン状ガラス固相の XRD スペクトル比較

(2) 高 S/V 超加速試験

ケース7試験の概要

ケース7では、表 2.2-1 に示す通り、試験液を DIW、S/V 比 5400 m^{-1} 、試験液量を 10 ml、粉末ガラス 1 g とし、制御温度を 90°C 、大気雰囲気を実施したケースである。本ケースは、低 S/V 加速試験よりもさらに反応度を向上させた試験である。

図 2.2-12 左は、ケース7の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-12 右は、B の NL (g/m^2) の時間変化の関係を示したものである。

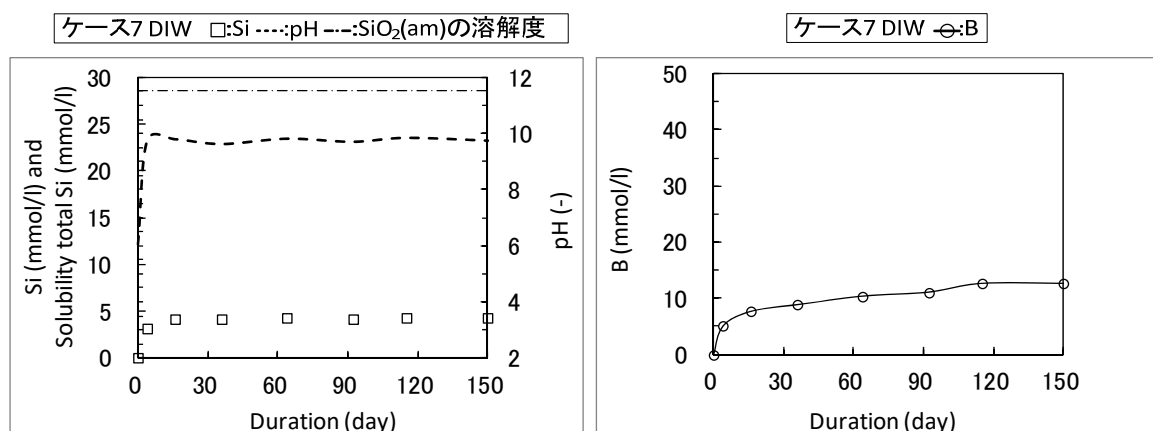


図 2.2-12 左：ケース7の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度、
図 2.2-12 右：B の NL (g/m^2) の時間変化の関係

ケース7の試験結果と考察

ケース7試験結果を表2.2-6に示す。

表 2.2-6 ケース7試験結果

評価項目	ケース7 DIW S/V:5400 m ⁻¹
pH	4日目までに、6.1-9.8まで上昇→9.8程度で安定
SiO ₂ (am) の溶解度 (mmol/l)	90℃ pH9.8においては、SiO ₂ (am)の溶解度は29 mmol/l
Si 濃度 (mmol/l)	Si 濃度は、16日までに4.1 mmol/lを示し、ここまでが速い溶解あり、その後、ゆっくりとした遅い溶解に転じた
B 濃度 (mmol/l)	B 濃度は、4日まで5.0 mmol/l、16日目で7.7 mmol/lを示し、その後、ほとんど変化がないことから16日目までが、速い溶解で、それ以降、遅い溶解に転じた

試験結果の考察として、ケース7では、DIW系でありpHが高めであるため、Si溶解度が高くなりSi濃度が高くなっている。また、B、Siともに浸出直後の水和変質を伴った速い溶解後の16日以降、遅い溶解に転じている。

ケース 8、9、10、11 試験の概要

ケース 8、9、10、11 では、表 2.2-1 に示す通り、試験液をそれぞれ Mg 41、82、165、210 mmol/l、S/V 比 5400 m⁻¹、試験液量を 10 ml、粉末ガラス 1g とし、制御温度を 90℃、大気雰囲気で行った試験である。本ケースは、低 S/V 加速試験よりもさらに反応度を向上させた試験である。

図 2.2-13 上は、ケース 8、9、10、11 の pH、SiO₂(am) の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-13 下は、B と Mg イオン濃度の時間変化の関係を示したものである。

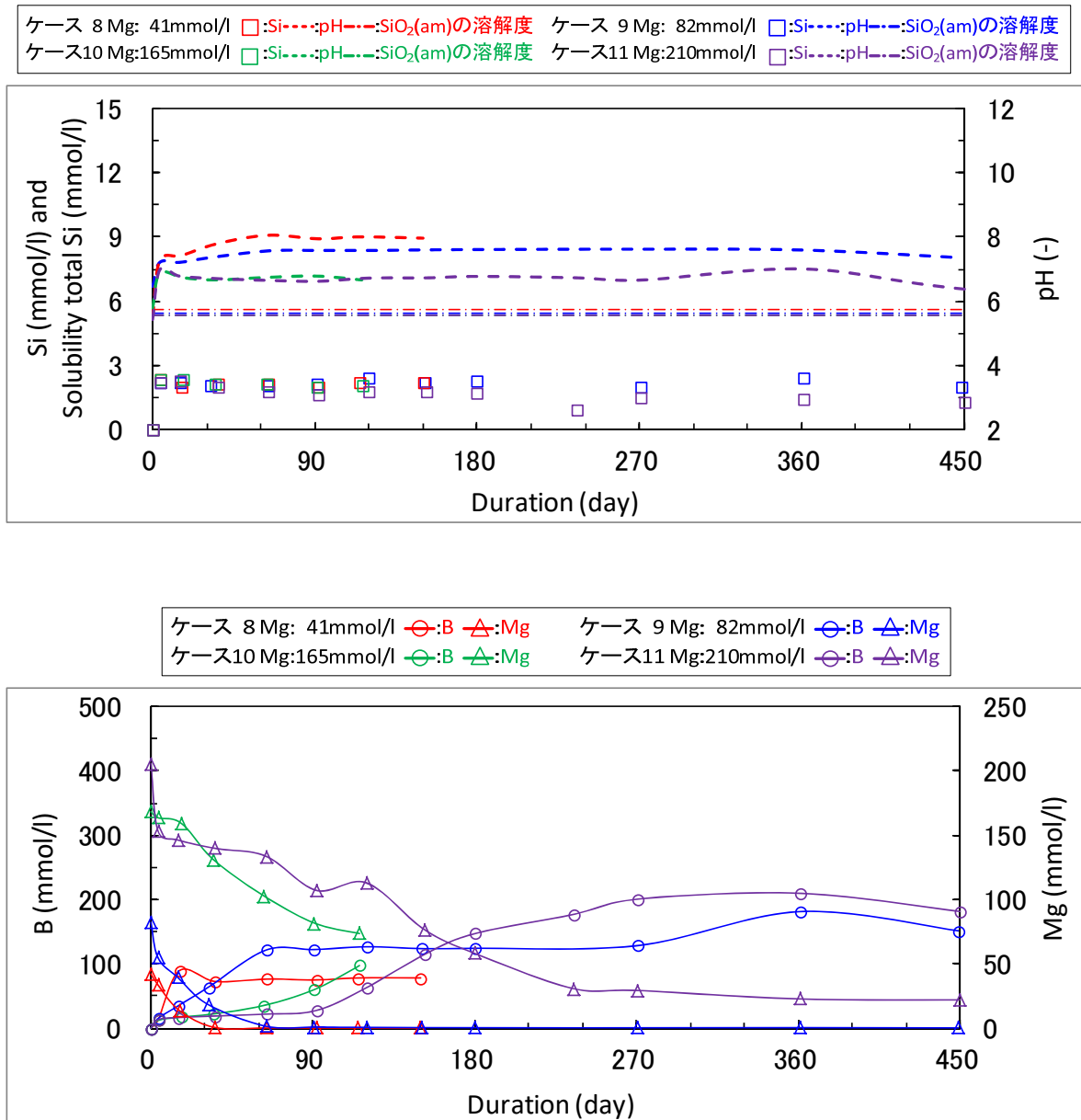


図 2.2-13 上 : ケース 8、9、10、11 の pH、SiO₂(am) の溶解度および Si 濃度、
図 2.2-13 下 : B と Mg イオン濃度の時間変化の関係

ケース 8、9、10、11 の試験結果と考察

ケース 8、9、10、11 試験結果を表 2.2-7 に示す。

表 2.2-7 ケース 8、9、10、11 試験結果

評価項目	ケース 8 Mg 41 mmol/l S/V:5400 m ⁻¹	ケース 9 Mg 82 mmol/l S/V:5400 m ⁻¹	ケース 10 Mg 165 mmol/l S/V:5400 m ⁻¹	ケース 11 Mg 210 mmol/l S/V:5400 m ⁻¹
pH	4 日目までに、 5.5-7.3 まで上昇 →7.9 程度で安定	4 日目までに、 6.4-7.2 まで上昇 →7.5 程度で安定	4 日目までに、 5.8-6.8 まで上昇 →6.8 程度で安定	4 日目までに、 5.4-7.0 まで上昇 →6.7 程度で安定
SiO ₂ (am) の溶解度 (mmol/l)	90℃ pH7.9 にお いては、SiO ₂ (am) の溶解度は 5.6 mmol/l	90℃ pH7.5 にお いては、SiO ₂ (am) の溶解度は 5.4 mmol/l	90℃ pH6.8 にお いては、SiO ₂ (am) の溶解度は 5.3 mmol/l	90℃ pH6.7 にお いては、SiO ₂ (am) の溶解度は 5.3 mmol/l
Si 濃度 (mmol/l)	いずれの条件においても Si 濃度は、4 日目にはほぼ最大値を示し、多少のバラツキはあるものの溶出量の増加が見られず、飽和濃度に達したか、飽和領域に近い状態であり、Mg ケイ酸塩生成に伴った Si の消費バランスが取れた状態であるため、一定濃度を示していると推測できる			
B 濃度 (mmol/l)	初期溶解(速い溶解)期間 0→16 日まで、それ以降、遅い溶解に転じた	初期溶解(速い溶解)期間 0→64 日まで、それ以降、遅い溶解に転じた	初期溶解(速い溶解)期間 0→120 日の現在も進行中	初期溶解(速い溶解)期間 0→270 日まで、それ以降、遅い溶解に転じた
Mg 濃度 (mmol/l)	初期溶解に伴った Mg と溶存ケイ酸との化合による Mg イオンの枯渇は、0→16 日まで	初期溶解に伴った Mg と溶存ケイ酸との化合による Mg イオンの枯渇は、0→64 日まで	初期溶解に伴った Mg と溶存ケイ酸との化合による Mg イオンの減少は、0→120 日の現在も進行中	初期溶解に伴った Mg と溶存ケイ酸との化合による Mg イオンの減少は、0→450 日の現在も進行中。Mg 初期濃度のおよそ 1/10 の 22 mmol/l まで減少

試験結果の考察として、ケース 8、9、10、11 の傾向は、Mg イオン初期濃度に従って、初期溶解(速い溶解)に時間差があり、Mg イオンの枯渇に伴い B の溶出量も抑制されている。Si 濃度がほぼ一定であることから、Mg ケイ酸塩生成に伴った Si の消費バランスが保たれていると推測できる。

また、ケース 8 では、Mg イオンが浸出開始直後から 16 日までに枯渇したことをふまえ、Mg イオンの存在を確認するため 32 日目の粉末ガラスの固相分析を、XRD を用いて行った。固相分析の前処理方法は、所定の浸出期間経過後、粉末ガラスをエタノールで洗浄して取り出し、真空デシケータ内で乾燥させた。その後、メノウ乳鉢で <75 μm に粉砕して、凹み 0.2 mm のスライドガラス板上に粉砕した微粉末ガラスを均一に敷設した。これを XRD 測定試料とした。粉砕前と粉砕後の粉末ガラスおよび XRD 測定試料を図 2.2-14 に示す。この測定

で得られた XRD スペクトルを図 2.2-15 に示す。この結果から、Mg ケイ酸塩鉱物である Talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) と見られるコブ状のピークが、 19.5° 、 60.8° 近辺に生成したことが観察でき、 31.3° 近辺には僅かではあるがシャープなピークも観察された。このことから、浸出液中で枯渇した Mg イオンは粉末ガラス固相に Mg ケイ酸塩鉱物を生成していることが確認できる。なお、 28.1° 、 35.2° 、 40.1° 、 54.4° 近辺に見られるシャープなピークは、ガラス固化体 P0798 タイプに含有する白金族元素である RuO_2 由来のピークである。

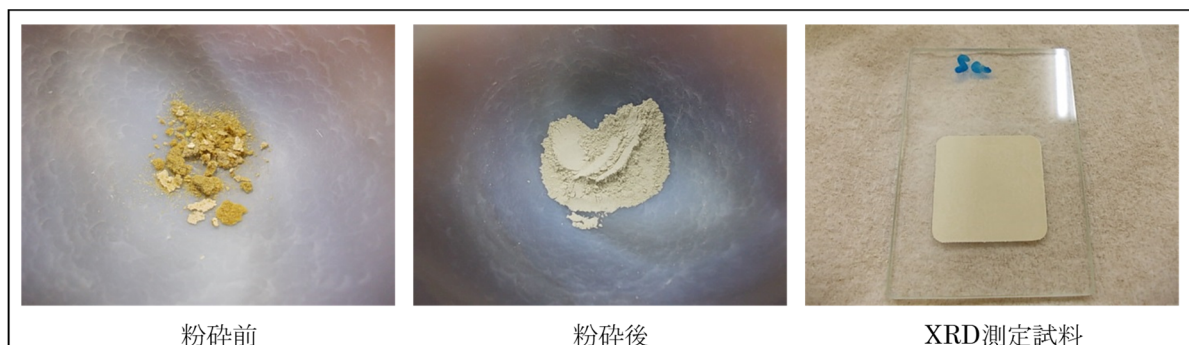


図 2.2-14 粉碎前と粉碎後の粉末ガラスおよび XRD 測定試料

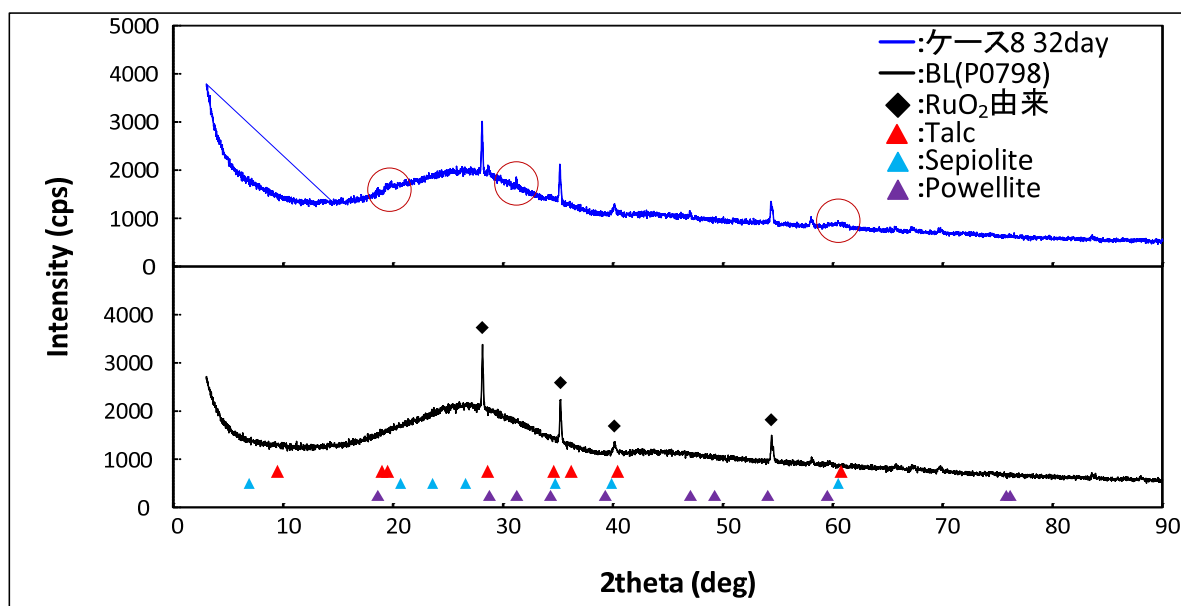


図 2.2-15 BL とケース 8 Mg 41 mmol/l 32 day 粉末ガラス固相の XRD スペクトル比較

一方、ケース 8 の Mg 濃度 41 mmol/l に対して、Mg 濃度を 5 倍としたケース 11 条件での B 濃度を見ると、浸出開始直後の 4 日目から 92 日まで遅い溶解を示していたが、その後急激な溶解が 270 日まで及んだ。それ以降は、Mg イオン濃度の減少もあり、溶解の抑制が見られるようになった。

表 2.2-8 に示した SEM 観察結果から、36 日から 450 日において、ガラス表面を覆う Mg-Si 変質物質やそれを覆う薄膜状の変質物質 (図 2.2-16、表 2.2-9 参照)、Mg-Si 変質物質が成長した Mg-Si-Al 層 (図 2.2-17、表 2.2-10 参照) およびガラス固化体構成元素である Mo と Ca で形成されたと見られる Mo-Ca 鉱物が観察された (図 2.2-18、表 2.2-11 参照)。なお、SEM による観察および半定量分析を実施するにあたっての前処理方法は、所定の浸出期間経過後、

粉末ガラスをエタノールで洗浄して取り出し、真空デシケータ内で乾燥させた。その後、粉末や塊状のものを SEM 試料台に貼付したカーボンテープ上に付着させ、真空中で飛散させないようにエアを吹付け、カーボン蒸着装置 (SANYU ELECTRON 製 SC-701CT) を用いて蒸着処理を施した。これを SEM 観察試料とした。

また、ケース 11 の 32 日目から 450 日までの浸出後の粉末ガラスについて、ケース 8 で実施した固相の前処理と同様な処理を行い XRD による粉末ガラスの固相分析を実施した。

測定で得られた XRD スペクトルを図 2.2-19 に示す。この結果から 150 日以降 Mg ケイ酸塩鉱物である Talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) と見られるコブ状のピークが、 19.5° 、 34.6° 、 60.8° 近辺に生成したことが観察される。その他、235 日以降、ガラス固化体構成元素である Mo と Ca から形成したと考えられる、Mo-Ca 鉱物である Powellite ($Ca(MoO_4)$) と見られるシャープなピークが、 18.6° 、 28.9° 、 31.3° 、 47.1° 、 49.3° 、 54.1° 、 59.5° 近辺に生成していることが観察された。これは、粉末ガラス固相に Talc と Powellite タイプの鉱物が共存していることを示している。これにより、92 日以降 270 日まで急激な溶解が促進され、この間、化学親和力が増大している状況下となり、Mg-Si 鉱物と Mo-Ca 鉱物を生成し、Mg イオン濃度の減少に伴い溶解反応が終息したことで、遅い溶解に転じたと推測する。この溶解反応が終息したことをふまえて、ケース 11 の 473 日目に、浸出液量を可能な限り変化させないように極少量の高濃度 $MgCl_2$ を添加し浸出液中の Mg イオン濃度を 330 mmol/l に調整して、157 日間試験を継続した。これは、初期の浸出開始から 630 日の期間に相当する。この 630 日目の浸出液および粉末ガラスの固相分析を実施した。図 2.2-20 にケース 11 の B と Mg イオン濃度の時間変化の関係を、図 2.2-21 に 630 日目のガラス固相の XRD スペクトルを示す。

表 2.2-8 ケース 11 ガラス固相の SEM 観察結果

変質物質*	浸出期間 (day)									
	36	64	92	120	150	180	270	360	450	
A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
C					○	○	○	○	○	
D							○	○	○	
E							○	○	○	

*A: ガラス表面を覆う Mg-Si 変質物質

*B: ガラス表面を覆う Mg-Si 変質物質が成長した塊

*C: ガラス表面を覆う Mg-Si 変質物質上に形成された薄膜状の変質物質

*D: Mg-Si 変質物質が成長した塊を覆う Mg-Si-Al 層

*E: 黄色結晶 (Mo-Ca 鉱物 Powellite)

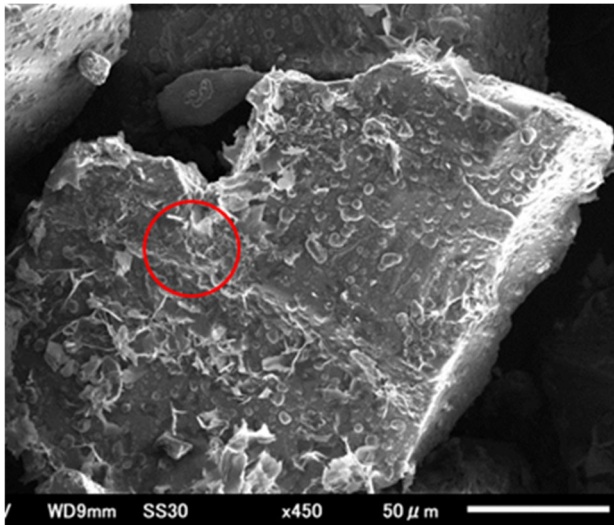


図 2.2-16 ケース 11 150 day
Mg-Si 変質物質やそれを覆う薄膜状の変質物質

表 2.2-9 SEM による半定量分析結果

化合物	新変質鉱物 (mol.%)	変質層 (mol.%)
Na ₂ O	0.4	0.3
MgO	25.2	28.5
Al ₂ O ₃	4.5	3.9
SiO ₂	42.4	53.7
CaO	0.6	0.6
FeO	1.6	2.4
ZnO	6.6	7.6
MoO ₃	12.5	1.3
CeO ₂	6.4	1.7
合計	100	100
Mg/Si	0.59	0.53

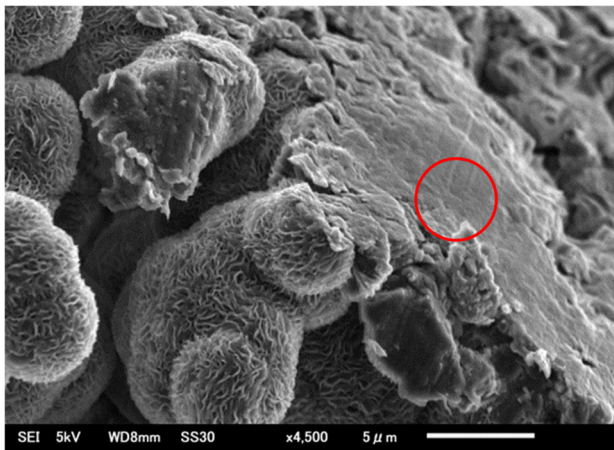
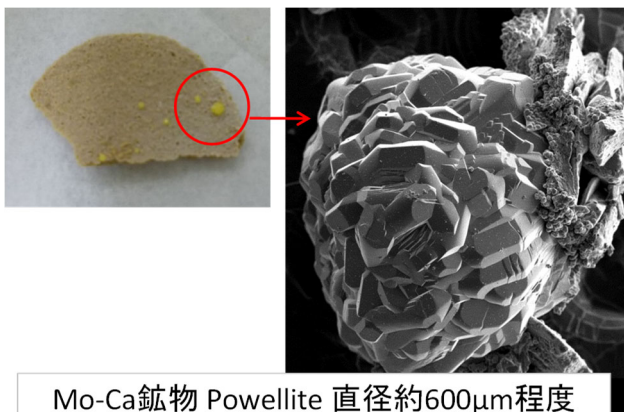


図 2.2-17 ケース 11 270 day
Mg-Si 変質物質が成長した Mg-Si-Al 層

表 2.2-10 SEM による半定量分析結果

化合物	別形状の変質鉱物 (mol.%)
Na ₂ O	0.7
MgO	25.6
Al ₂ O ₃	16.7
SiO ₂	52.3
CaO	0.4
FeO	0.8
ZnO	1.6
MoO ₃	0.6
CeO ₂	1.2
合計	100
Mg/Si	0.49



Mo-Ca 鉬物 Powellite 直径約600 μ m程度

図 2.2-18 ケース 11 450 day
ガラス構成元素である Mo-Ca 鉬物

表 2.2-11 SEM による半定量分析結果

化合物	別形状の変質鉬物 (mol.%)
Al ₂ O ₃	1.8
CaO	41.6
SrO	1.6
MoO ₃	55.0
合計	100

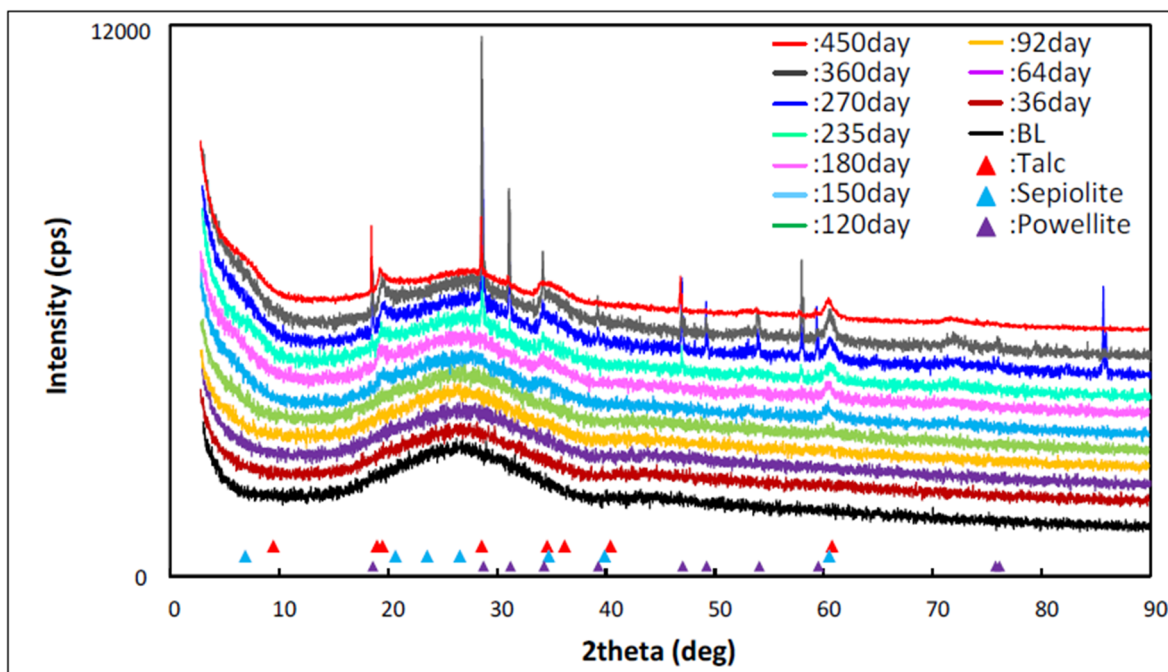


図 2.2-19 ケース 11 Mg 210 mmol/l 32 day から 450 day
粉末ガラス固相の XRD スペクトル比較

ケース 11 Mg:210mmol/l ○:B △:Mg

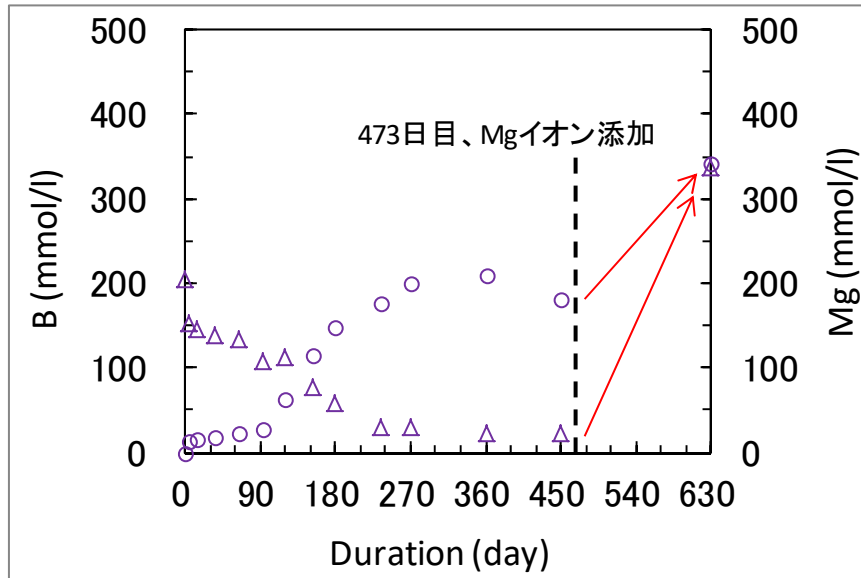


図 2.2-20 90°Cの初期 Mg 濃度 210 mmol/l の MgCl₂ 溶液系でガラス固化体を浸出させ 473 日目に浸出液中 Mg イオン濃度が 330 mmol/l となるように MgCl₂ を添加した条件での溶液中の B および Mg イオン濃度と時間変化の関係

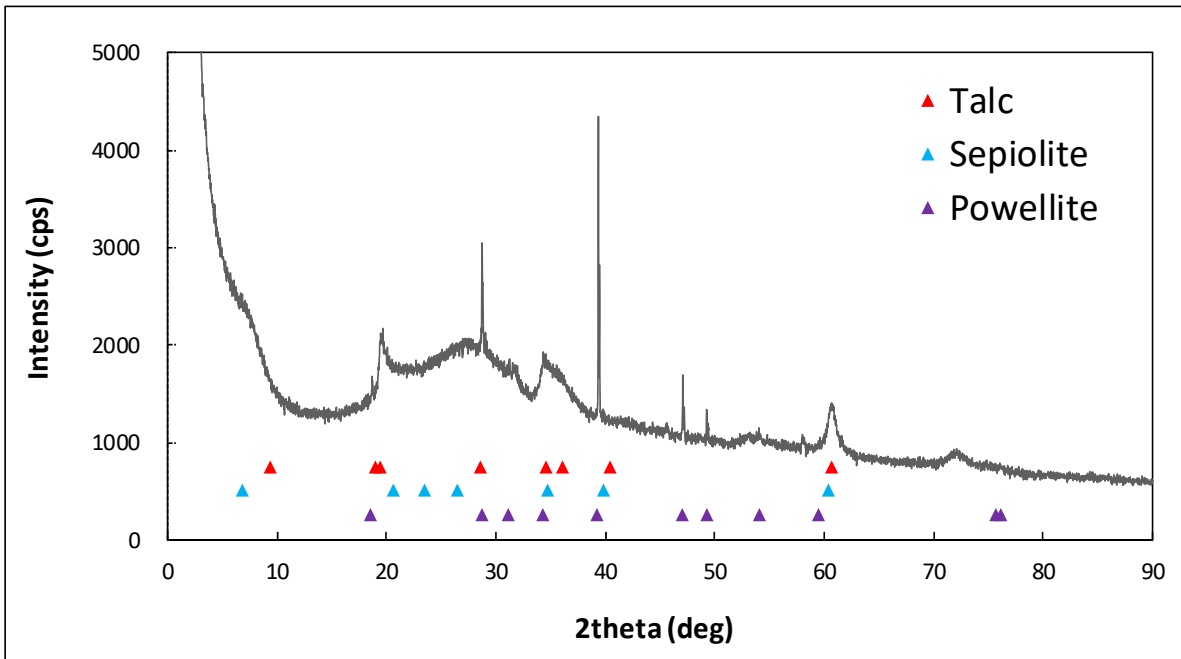


図 2.2-21 ケース 11 Mg 210→330 mmol/l 630 day 粉末ガラス固相の XRD スペクトル

図 2.2-20 に示す通り、473 日目に高濃度 MgCl₂ を添加し、そこから 157 日間経過した（浸出開始から 630 日）浸出液の分析の結果、Mg イオン濃度は 330 mmol/l 程度を維持しているのに対して、B 濃度は上昇を示し、ガラス固化体の急激な溶解促進が生じているのが分かる。また、図 2.2-21 に示した XRD スペクトルからは、これまでの Mg ケイ酸塩鉱物である Talc と Mo-Ca 鉱物である Powellite 以外に、Mg ケイ酸塩鉱物である Sepiolite (Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂・

6H₂O) もしくは Powellite と見られるシャープなピークが 39.3° 近辺に出現した。

図 2.2-22 は、平成 25 年度に報告を行ったものであり、ケース 8 と同じ条件下で Mg イオンが 64 日目に枯渇したことをふまえ、その直後に Mg イオン濃度を再び 41 mmol/l に調整した結果、ガラス固化体の再溶解が生じたことを示したものである。この結果では、Mg イオンを添加した直後から Mg イオン濃度は減少傾向を見せ、B 濃度は上昇を示した。

以上により、図 2.2-22 に示した平成 25 年度の試験と図 2.2-20 に示したケース 11 を比較すると、ケース 11 では Mg イオン濃度の減少が見られないが、Mg イオンを添加することで B 濃度が上昇する傾向は同じである。すなわち、Mg イオンが枯渇した後に、Mg イオンが供給されるとガラス固化体は、再び速い溶解に進展することを示している。

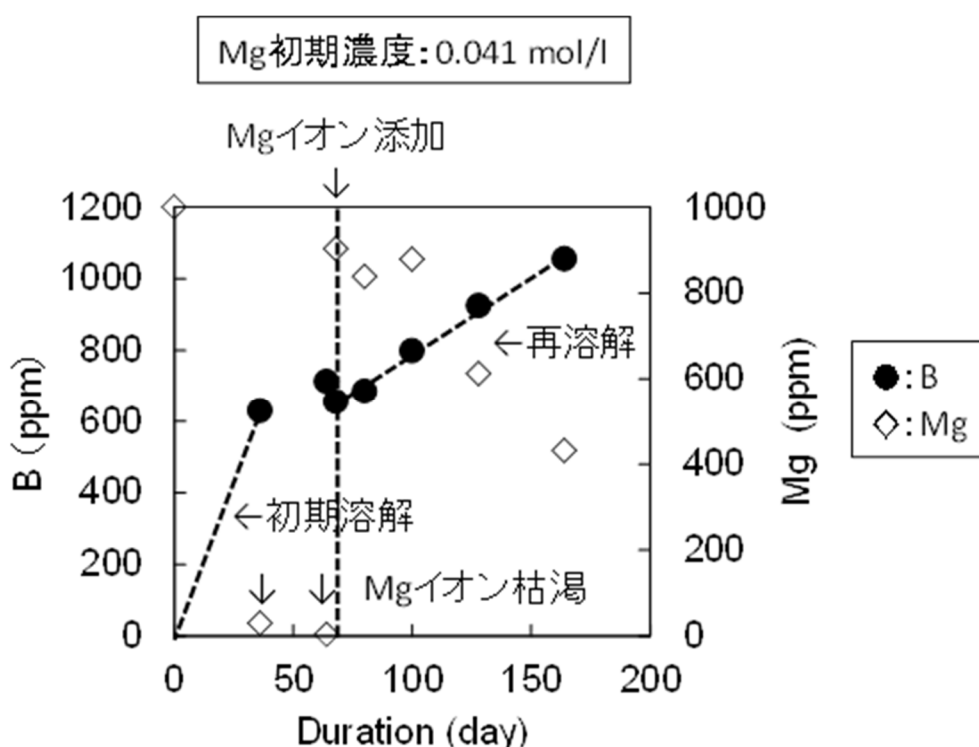


図 2.2-22 90°Cの初期 Mg 濃度 0.041 mol/l の MgCl₂ 溶液系でガラス固化体を浸出させ 64 日目に浸出液中 Mg イオン濃度が 0.041 mol/l となるように MgCl₂ を添加した条件での溶液中の B および Mg イオン濃度と時間の関係⁽⁶⁾

(3) pH 緩衝剤試験

pH 緩衝剤試験は、試験液 pH を浸出期間中も pH5-6 に維持するため、市販される pH 緩衝剤に MgCl₂ を加え Mg 41 mmol/l に調製したものを試験液とした。また、Mg イオンの影響の他、pH 緩衝剤がガラスに及ぼす影響を確認するため、pH 緩衝剤に Mg イオンを加えないものを試験液とした。

pH 緩衝剤試験液調製割合を表 2.2-12 に示す。pH 緩衝剤試験液調製では、関東化学製 pH 4.01 標準液 (フタル酸水素カリウム) と pH 6.86 標準液 (リン酸二水素カリウムとリン酸水素二ナトリウムの混合液) および和光純薬工業製 塩化マグネシウム六水和物 (99.9%) を用いた。

pH 緩衝剤試験液分析結果を表 2.2-13 に示す。pH 緩衝剤試験液の分析においては、試験液

を超純水または 0.5 mol/l 硝酸を用い、200-300 倍希釈を行い測定液とした。測定では、陰イオンについてはダイオネクス製 ICS-2100 イオンクロマトグラフィー (IC) を用い、陽イオンについては堀場製 ULTIMA2 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) を使用した。測定方法は、陰イオンは検量線法、陽イオンでは標準添加法による測定である。pH 測定では、電極の校正に 6.86 および 4.01 (ともに 20°Cでの値) の pH 標準液を用い、堀場製 コンパクト pH メータ B-712 を使用した。

表 2.2-12 pH 緩衝剤試験液調製割合

試験液	試験条件	pH 緩衝剤(ml)		MgCl ₂ · 6H ₂ O
		pH4.01 標準液	pH6.86 標準液	(g)
A	低 S/V Mg 含有	487	693	4.6104 *
B	低 S/V Mg 含有無			0
C	高 S/V Mg 含有	250	0	2.0939
D	高 S/V Mg 含有無	250	0	0

*左記の溶液を混合後、二分割にした混合液に添加。

表 2.2-13 pH 緩衝剤試験液分析結果

試験液	陰イオン			陽イオン			pH
	Cl (mmol/l)	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (mmol/l)	PO ₄ (mmol/l)	Na (mmol/l)	Mg (mmol/l)	K (mmol/l)	(-)
A	72.3	34.1	30.1	30.0	38.0	35.2	4.97
B	0.29	34.6	30.9	30.8	0.09	37.2	5.33
C	79.1	79.9	ND	0.53	40.7	53.1	3.71
D	0.29	80.8	ND	0.43	0.03	52.3	4.01

ケース 12 と 13 試験の概要

ケース 12 とケース 13 では、表 2.2-12 に示した試験液 B、A を用い、S/V 比を 10 m⁻¹、試験液量を 24 ml、クーポン状ガラスを 1 枚とし、制御温度を 90°C、大気雰囲気を実施したケースである。本ケースは、低い pH 環境で、低 S/V 条件における試験である。

図 2.2-23 左は、ケース 12 の pH、SiO₂(am)の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-23 右は、B と Si の NL (g/m²) の時間変化の関係を示したものであり、図 2.2-24 左は、ケース 13 の pH、SiO₂(am)の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-24 右は、B と Si の NL (g/m²) および Mg イオン濃度の時間変化の関係を示したものである。ここで、pH 許容範囲とは、pH5.5-6.4 の範囲内であり、単純に四捨五入した場合に pH5-6 と言える範囲に定めた値である。

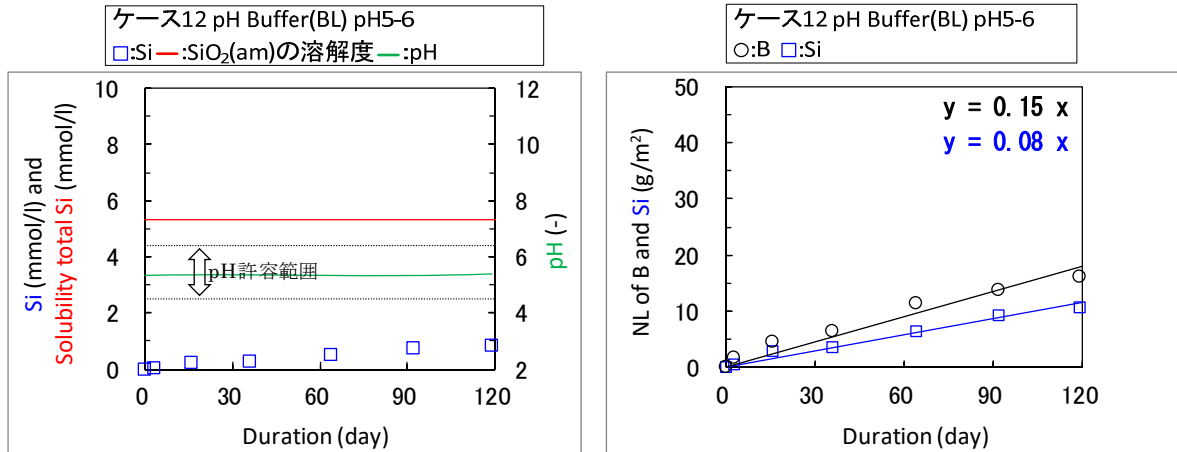


図 2.2-23 左 : ケース 12 の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度、
 図 2.2-23 右 : B と Si の NL (g/m^2) の時間変化の関係

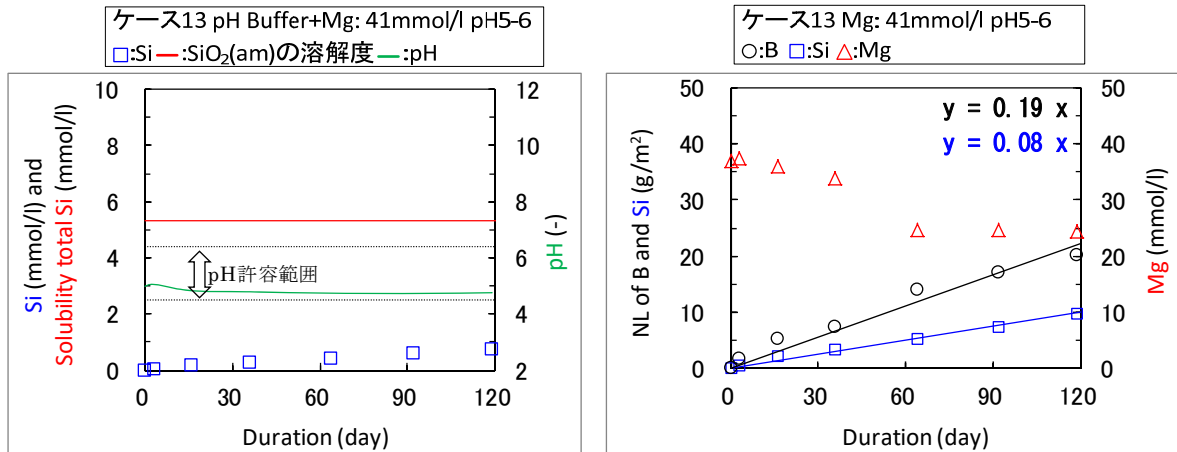


図 2.2-24 左 : ケース 13 の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度、
 図 2.2-24 右 : B と Si の NL (g/m^2) および Mg イオン濃度の時間変化の関係

ケース 12 とケース 13 の試験結果と考察

ケース 12 とケース 13 試験結果を表 2.2-14 に示す。

表 2.2-14 ケース 12 とケース 13 試験結果

評価項目	ケース 12 pH 緩衝剤 S/V:10 m ⁻¹	ケース 13 pH 緩衝剤+Mg 41 mmol/l S/V:10 m ⁻¹
pH	浸出期間を通して変化なし→5.3 程度で安定	3 日目までに、 5.0-5.1 まで上昇、その後下降した後 →4.8 程度で安定
SiO ₂ (am) の溶解度 (mmol/l)	90℃ pH5.3 においては、SiO ₂ (am)の溶解度は 5.3 mmol/l	ケース 12 と同じで、SiO ₂ (am)の溶解度は 5.3 mmol/l
Si の NL (g/m ²)	Si の NL は、ほぼ直線状の傾きを示し、Si 濃度から見て未飽和で化学親和力の大きいことによる速い溶解が進行中である	Si の NL は、ケース 12 とほぼ同じである
B の NL (g/m ²)	B の NL は、ほぼ直線状の傾きを示し速い溶解が進行中である	B の NL は、ケース 12 に比べ傾きはやや大きくなり、ケース 12 同様に速い溶解が進行中である
Mg 濃度 (mmol/l)		Mg イオン濃度は、3 日目まで初期濃度を維持していたが、それ以降減少傾向に転じた

ケース 12 とケース 13 の SiO₂(am)溶解度、Si の NL および B の NL はほぼ同じであるが、Mg イオンを含有させたケース 13 においては、Mg イオン濃度の減少が見られる。このため、浸出 64 日目のクーポン状ガラスをエタノールで洗浄して取り出し、真空デシケーター内で乾燥させた。その後、クーポン状ガラスの形状のまま、SEM 試料台に貼付したカーボンテープ上に付着させ、真空中で飛散させないようにエアを吹付け、カーボン蒸着装置を用いて蒸着処理を施した。これを SEM 観察試料とした。図 2.2-25 にケース 12 の SEM 観察画像と EDS スペクトルを、図 2.2-26 にケース 13 の SEM 観察画像と EDS スペクトルを示す。

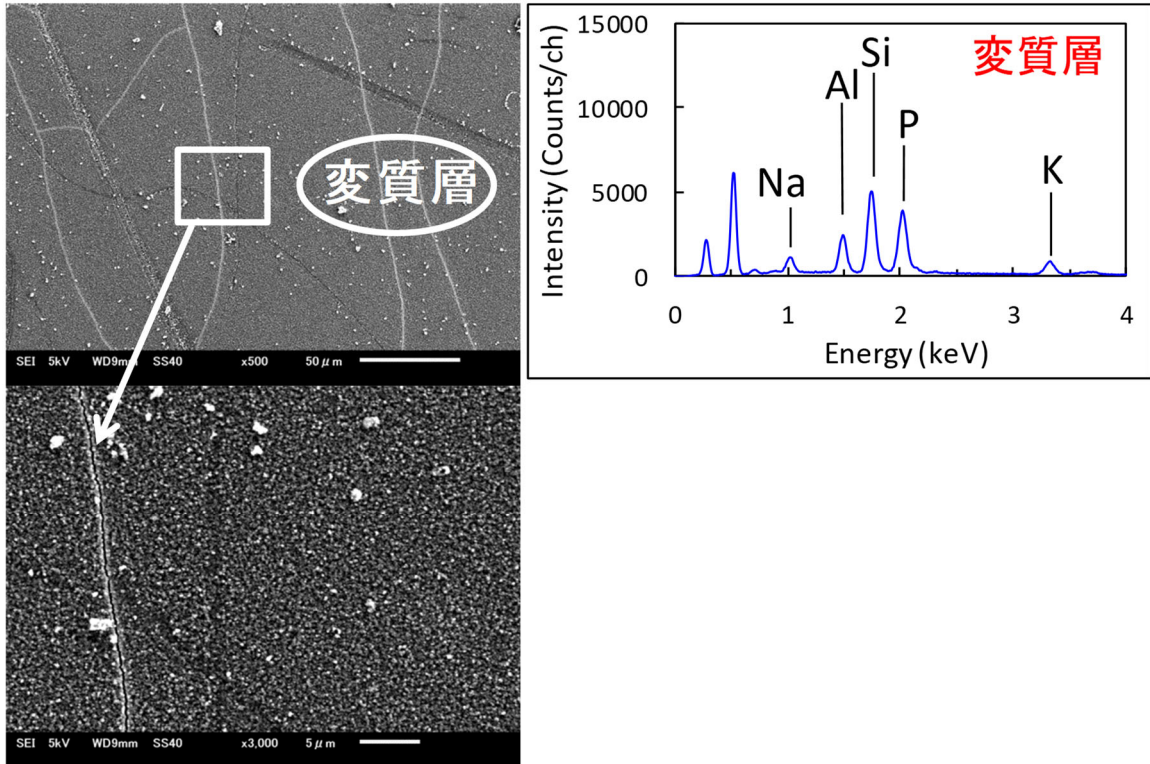


図 2.2-25 ケース 12 64 day SEM 観察画像と EDS スペクトル

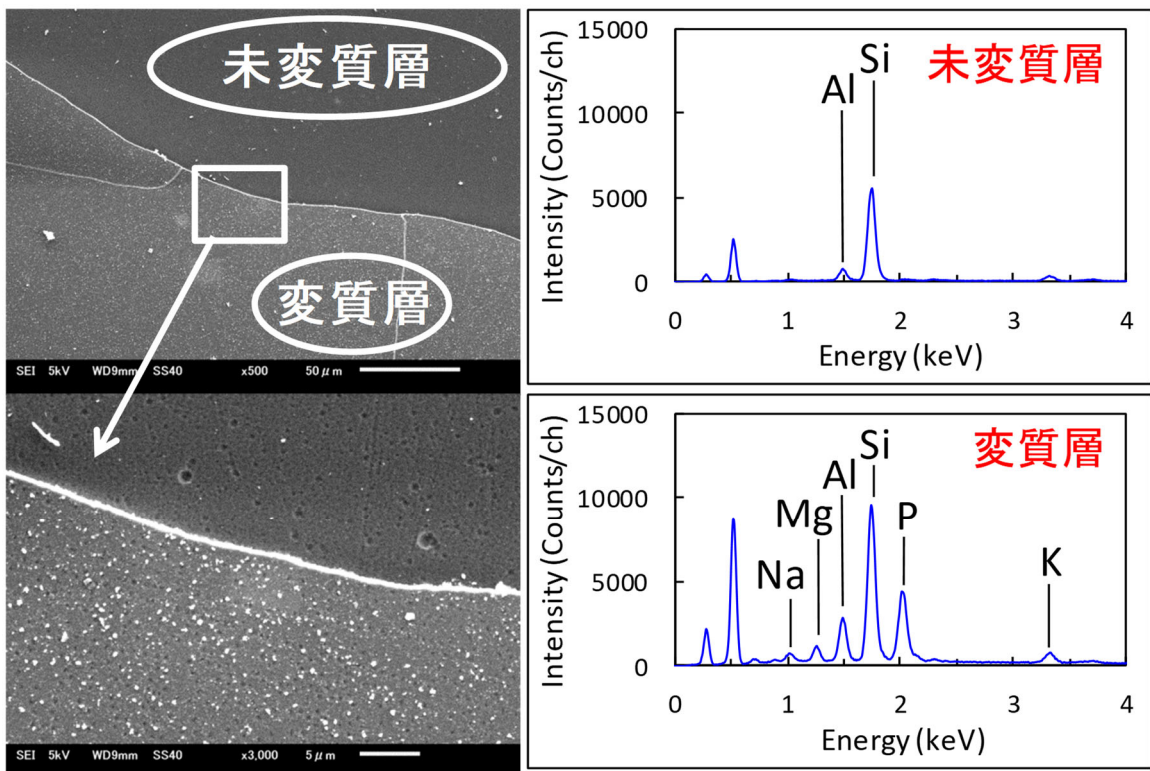


図 2.2-26 ケース 13 64 day SEM 観察画像と EDS スペクトル

図 2.2-25 と図 2.2-26 より、

- ① ケース 12 とケース 13 とともに変質層が確認された。また、不均一であり、ケース 13 には、未変質層も存在する。
- ② ケース 12 変質層領域には、ガラス固化体構成元素である Al、Si の他、pH 緩衝剤成分である Na、P、K が存在する。
- ③ ケース 13 未変質層領域には、ガラス固化体構成元素である Al、Si が存在する。
- ④ ケース 13 変質層領域には、ガラス固化体構成元素と pH 緩衝剤成分以外に、Mg が存在する。

以上のことから、ケース 12 とケース 13 とともに浸出直後から、各イオン種がガラス固相表面に、吸着か、もしくは析出していることが確認できた。しかし、減少している Mg イオンについても吸着か、析出なのか、それとも、Mg ケイ酸塩化合物を生成しているかは不明である。このため、Mg イオンの影響について、現状では有意な影響は観察できていない。

ケース 14 と 15 試験の概要

ケース 14 とケース 15 では、表 2.2-12 に示した試験液 B、A を用い、S/V 比を 50 m^{-1} 、試験液量を 9.6 ml 、クーポン状ガラスを 2 枚とし、制御温度を 90°C 、大気雰囲気で行ったケースである。本ケースは、低い pH 環境で、低 S/V 条件における $S/V:10 \text{ m}^{-1}$ の反応度を向上させた試験である。

図 2.2-27 左は、ケース 14 の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-27 右は、B と Si の NL (g/m^2) の時間変化の関係を示したものであり、図 2.2-28 左は、ケース 15 の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-28 右は、B と Si の NL (g/m^2) および Mg イオン濃度の時間変化の関係を示したものである。

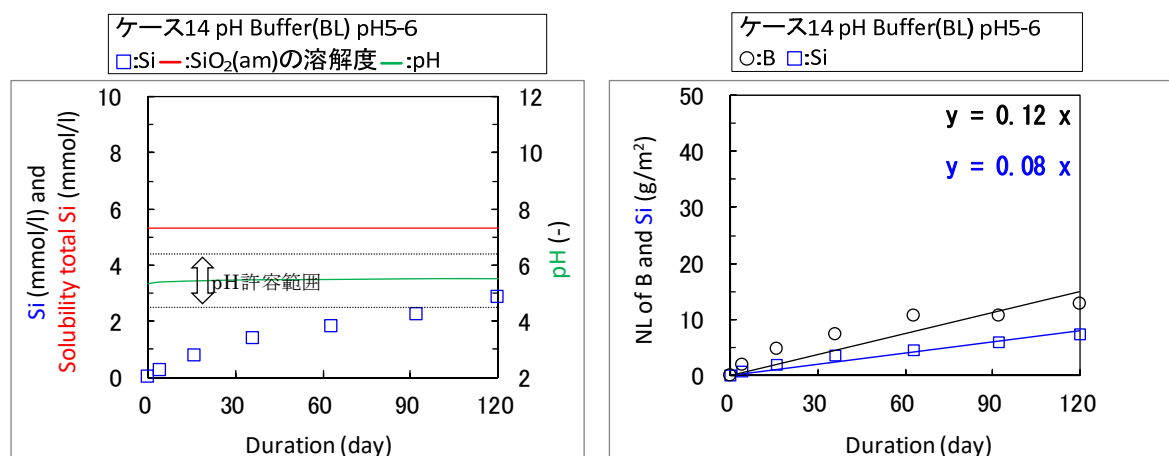


図 2.2-27 左：ケース 14 の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度、
図 2.2-27 右：B と Si の NL (g/m^2) の時間変化の関係

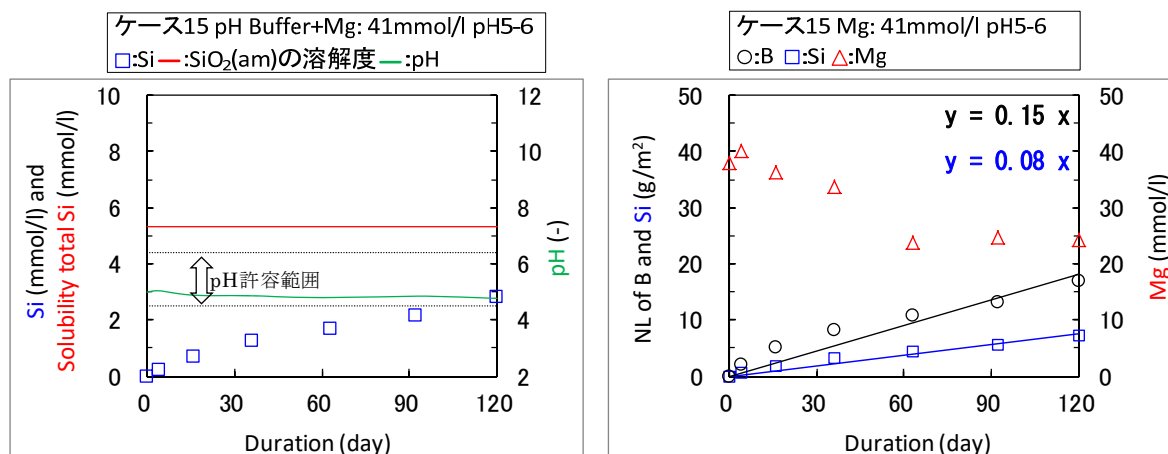


図 2.2-28 左：ケース 15 の pH、SiO₂(am)の溶解度および Si 濃度、
 図 2.2-28 右：B と Si の NL (g/m²) および Mg イオン濃度の時間変化の関係

ケース 14 とケース 15 の試験結果と考察

ケース 14 とケース 15 試験結果を表 2.2-15 に示す。

表 2.2-15 ケース 14 とケース 15 試験結果

評価項目	ケース 14 pH 緩衝剤 S/V:50 m ⁻¹	ケース 15 pH 緩衝剤+Mg 41 mmol/l S/V:50 m ⁻¹
pH	浸出期間を通して変化なし→5.4 程度で安定	3 日目までに、5.0-5.1 まで上昇、その後下降した後→4.8 程度で安定
SiO ₂ (am)の溶解度 (mmol/l)	90℃ pH5.4 においては、SiO ₂ (am)の溶解度は 5.3 mmol/l	ケース 14 と同じで、SiO ₂ (am)の溶解度は 5.3 mmol/l
Si の NL (g/m ²)	Si の NL は、ほぼ直線状の傾きを示し、Si 濃度から見て未飽和で化学親和力の大きいことによる速い溶解が進行中である	Si の NL は、ケース 14 とほぼ同じである
B の NL (g/m ²)	B の NL は、ほぼ直線状の傾きを示し速い溶解が進行中である	B の NL は、ケース 14 に比べ傾きはやや大きくなり、ケース 14 同様に速い溶解が進行中である
Mg 濃度 (mmol/l)		Mg イオン濃度は、3 日目まで初期濃度を維持していたが、それ以降減少傾向に転じた

ケース 14 とケース 15 は、前述したケース 12 とケース 13 とほぼ同じ傾向であり、SiO₂(am)溶解度、Si の NL および B の NL もケース 14 とケース 15 双方ともに、ほぼ同じ値を示している。また、Mg イオンを含有させたケース 15 においては、Mg イオン濃度の減少が見られる。このため、ケース 6 と同様な前処理を施した上で、120 日目のクーポン状ガラスの XRD スペクトルを取得した。XRD スペクトルを図 2.2-29 に示す。

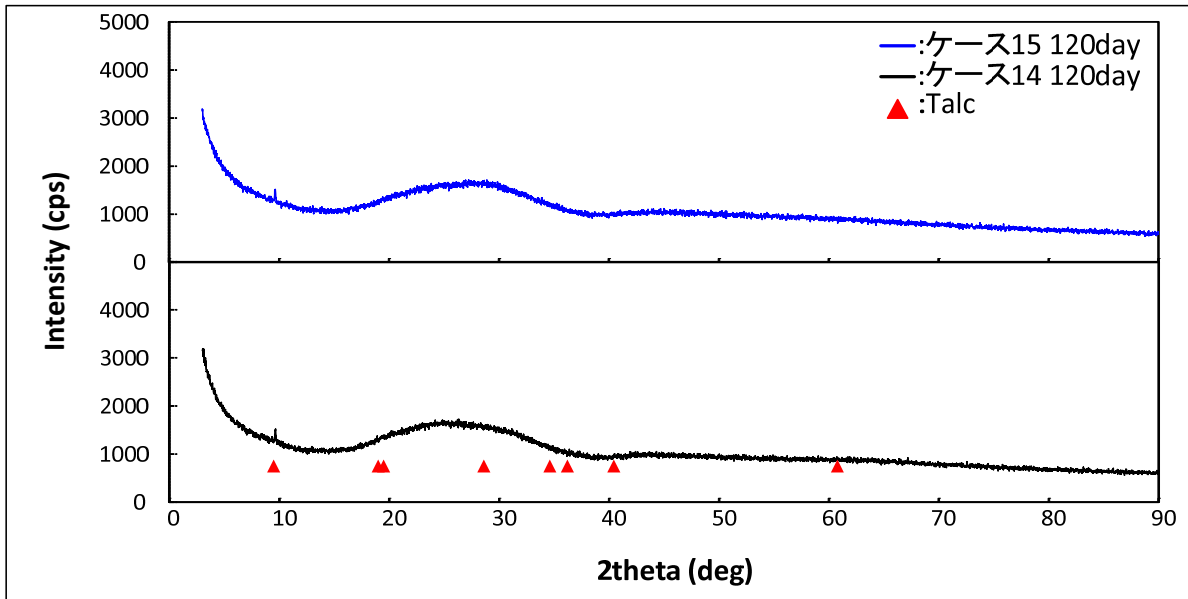


図 2.2-29 ケース 14 pH 緩衝剤 120 day、
ケース 15 pH 緩衝剤+Mg 41 mmol/l 120 day クーポン状ガラス固相の XRD スペクトル比較

図 2.2-29 より、双方のスペクトルに相違は認められず、Mg ケイ酸塩等の生成は確認できない。これは、図 2.2-26 に示したケース 13 の EDS スペクトルで検出されたクーポン状ガラス表面に存在する Mg は、析出や二次鉱物の生成に伴ったものではなく、単に吸着していることを示している。以上により、ケース 13 とケース 15 における Mg イオンの減少は、クーポン状ガラス表面に吸着しており、化学親和力の増大はなく、Mg イオンによるガラス固化体へ及ぼす影響は認められない。

ケース 16 とケース 17 試験の概要

ケース 16 とケース 17 では、表 2.2-12 に示した試験液 D、C を用い、S/V 比を 5400 m^{-1} 、試験液量を 10 ml、粉末ガラス 1 g とし、制御温度を 90°C 、大気雰囲気で行った試験である。本ケースは、低い pH 環境で、低 S/V 加速試験よりもさらに反応度を向上させた試験である。

図 2.2-30 左は、ケース 16 の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-30 右は、B 濃度と Si の NL (g/m^2) の時間変化の関係を示したものであり、図 2.2-31 左は、ケース 17 の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度を、図 2.2-31 右は、B と Mg イオン濃度および Si の NL (g/m^2) の時間変化の関係を示したものである。

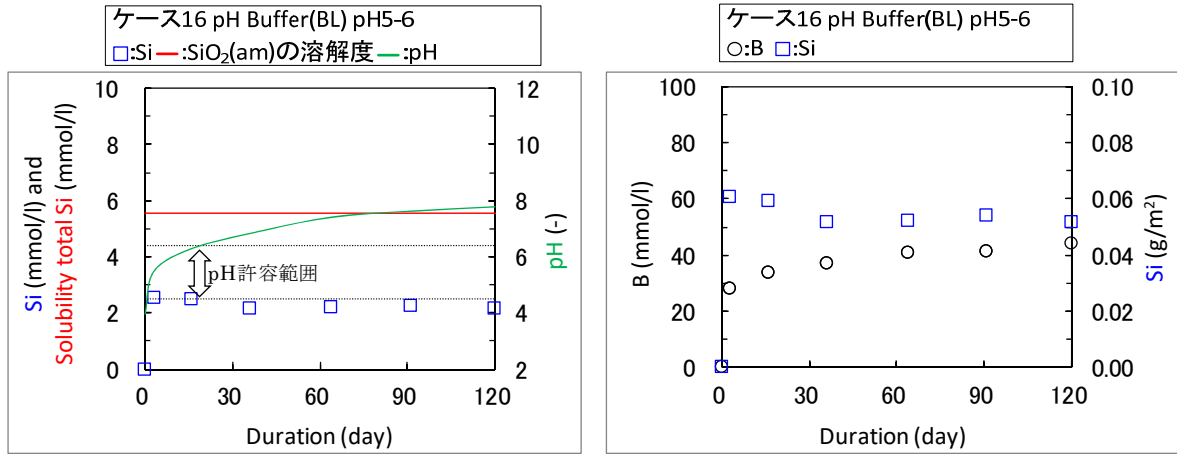


図 2.2-30 左 : ケース 16 の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度、
 図 2.2-30 右 : B 濃度と Si の NL (g/m²) の時間変化の関係

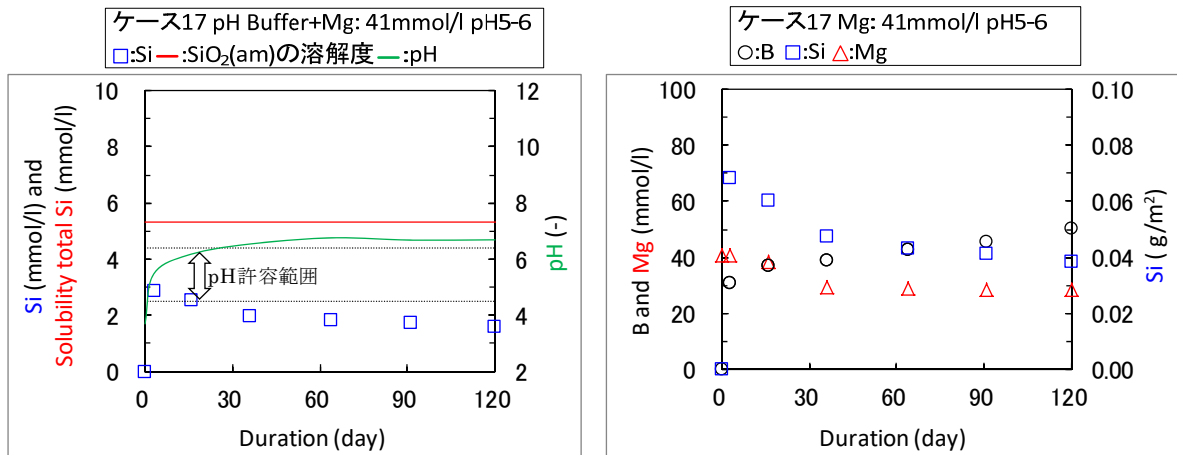


図 2.2-31 左 : ケース 17 の pH、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解度および Si 濃度、
 図 2.2-31 右 : B と Mg イオン濃度および Si の NL (g/m²) の時間変化の関係

ケース 16 とケース 17 の試験結果と考察

ケース 16 とケース 17 試験結果を表 2.2-15 に示す。

表 2.2-15 ケース 16 とケース 17 試験結果

評価項目	ケース 16 pH 緩衝剤 S/V:5400 m ⁻¹	ケース 17 pH 緩衝剤+Mg 41 mmol/l S/V:5400 m ⁻¹
pH	浸出直後 (pH4.0) から上昇傾向、120 日目で pH7.8 まで上昇、今後も緩やかな上昇が予想される	36 日目までに、3.7-6.5 まで上昇、その後→6.7 程度で安定
SiO ₂ (am) の溶解度 (mmol/l)	90°C pH7.8 においては、SiO ₂ (am) の溶解度は 5.6 mmol/l	90°C pH6.7 においては、SiO ₂ (am) の溶解度は 5.3 mmol/l
Si 濃度 (mmol/l)	Si 濃度は、3 日目までに 2.6 mmol/l を示し、その後は一定濃度を維持している	Si 濃度は、3 日までに最大値 2.8 mmol/l を示し、その後、減少傾向に転じた
B 濃度 (mmol/l)	B 濃度は、3 日まで 28 mmol/l、62、91 日目で 41 mmol/l を示していることから、この 62 日目までが、速い溶解で、それ以降、遅い溶解に転じた	B 濃度は、3 日までに 31 mmol/l を示し、それ以降も緩やかに上昇傾向を示し 120 日目で 50 mmol/l に達している
Mg 濃度 (mmol/l)		Mg イオン濃度は、3 日目まで初期濃度を維持していたが、それ以降ゆっくりとした減少傾向に転じた

図 2.2-30、図 2.2-31 より、ケース 16 とケース 17 の考察として、双方ともに pH の許容範囲を超えている。この要因として、表 2.2-16 に示した、粉末ガラスの粒径の相違によるもので、本試験開始前に実施した予備的試験と本試験において用いた粉末ガラスの粒径の違いにより生じた。これは、P0798 粉末に対して P0797 粉末は、1.14 倍平均粒径が大きく、これにより平均粒径が小さい P0798 粉末の方が、粉末ガラス 1 g 当たりの比表面積が大きくなることから、反応度が過大になったことで pH の許容範囲を超えた。また、P0797 タイプと P0798 タイプのガラス固化体の違いとしては、P0798 には、白金族元素 (Ru、Rh、Pd) が含有することである。

Mg イオンを含んでいないケース 16 では、Si 濃度はほぼ一定であり、B 濃度も 120 日において遅い溶解に転じている。一方の Mg イオンを含有させたケース 17 では、Si 濃度は 3 日目以降減少しており、Mg イオン濃度も減少傾向を示し、B 濃度も僅かに上昇していることから Mg ケイ酸塩鉱物を生成していることが示唆される。しかし、図 2.2-32 に示した、ケース 16 とケース 17 の 92 日目の粉末ガラス固相の XRD スペクトルでの相違は見られない。これは、ケース 15 と同様に、減少している Mg イオンは、単純に粉末ガラス固相に吸着しているものと推測できる。以上により、pH が 7 より低い試験液中では、Mg イオンの有意な影響は観察できていない。

表 2.2-16 粉末ガラスの粒径

P0797 タイプ		P0798 タイプ	
P0797-1	146	P0798-1	138
P0797-2	153	P0798-2	151
P0797-3	159	P0798-3	129
P0797-4	183	P0798-4	143
平均	160	平均	140

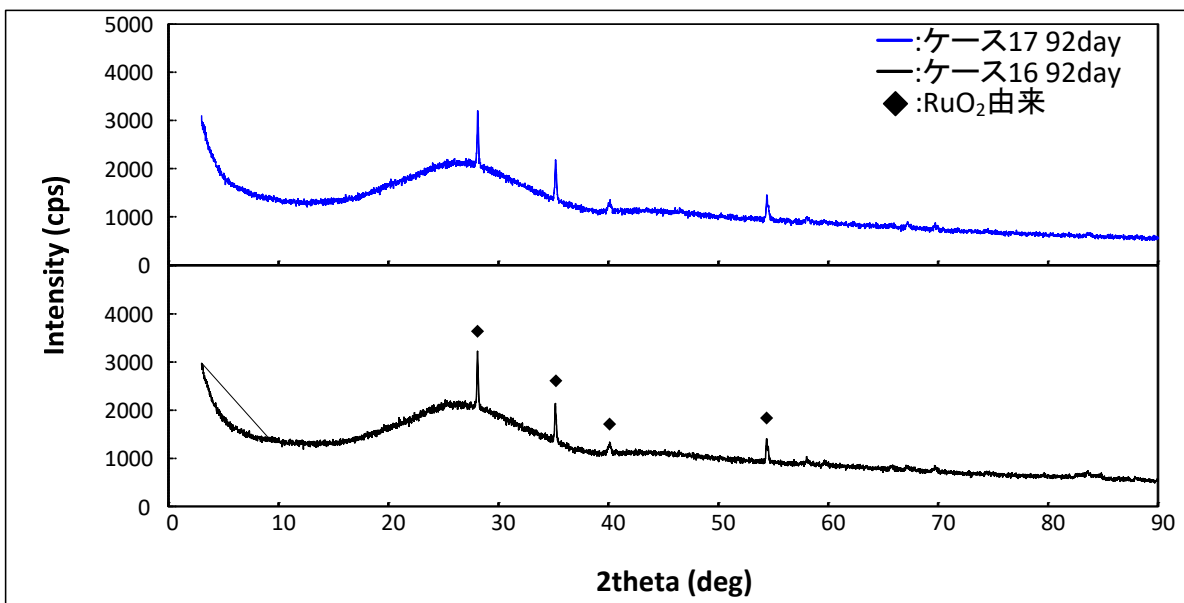


図 2.2-32 ケース 16 pH 緩衝剤 92 day、
ケース 17 pH 緩衝剤+Mg 41 mmol/l 92 day 粉末ガラス固相の XRD スペクトル比較

2.2.5 ガラス固化体の溶解速度モデルの検証

(1) 背景

平成 24 年度の報告において、ガラス固化体の溶解速度モデルは、シリカの一次溶解反応速度式を基にした(2.2-1)式で表される速度式が提唱されており、ガラス固化体の溶解速度モデル（以下「Grambow モデル」）を推奨した。

一方、平成 25 年度の報告では、「Grambow モデルの飽和におけるケイ酸の活量 $[H_4SiO_4]_{sat}$ として、脱イオン水中にガラス固化体を浸漬した際の見かけの飽和状態における Si 濃度の値を用いたが、ガラス固化体と Mg ケイ酸塩や Ca ケイ酸塩が共存する条件では、Si を始めとする元素が溶液中で飽和に到達する濃度（以下「飽和ポイント」）が脱イオン水中とは異なっている可能性がある。今後、各条件における飽和ポイントを把握した上で、Grambow モデルの適用性を確認することが必要である。」と言った課題を抽出した。これをふまえ、平成 25 年度および平成 26 年度に実験的検討で得られた Mg イオン共存系におけるデータを用い、ガラス固化体の溶解速度の評価を実施して、ガラス固化体の溶解速度モデルの検証を行った。

(2) ガラス固化体の溶解速度の評価

B の NL (g/m^2) と時間変化の関係を示した模式図を図 2.2-33 に、Mg イオン共存系におけるガラス固化体の溶解速度の評価を図 2.2-34 に示す。

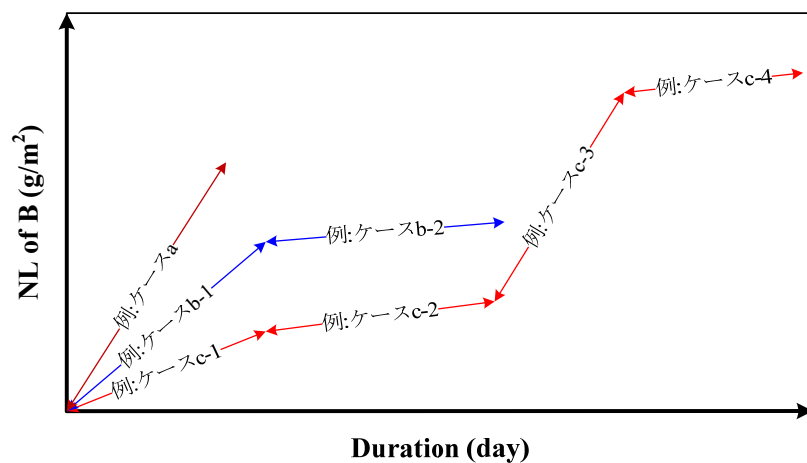


図 2.2-33 B の NL (g/m^2) と時間変化の関係を示した模式図

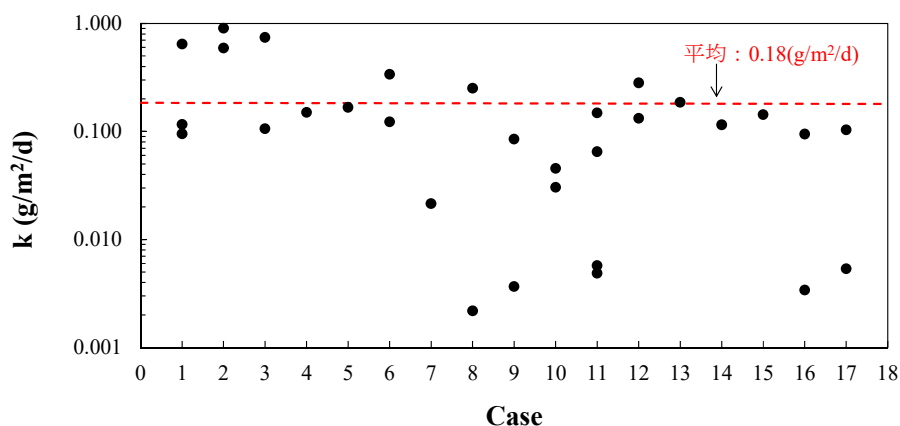


図 2.2-34 Mg イオン共存系におけるガラス固化体の溶解速度の評価

図 2.2-33 に示した各ケースの例に従って、ケース 1 からケース 17 までの B の NL の平均値を求めた。図 2.2-34 は、図 2.2-33 で求めた、B の NL の平均値を浸出時間 (day) で除して溶解変質速度 k を求め、それぞれのケースごとにプロットしたものである。 k ($\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) の最大値は 0.906、最小値は 0.002、平均値は 0.180 である。

(3) シリカの一次溶解反応速度式に基づくガラス固化体の溶解速度モデルの検証

Mg イオン共存系の試験で得られたガラス固化体の溶解速度を、Mg イオン濃度に対してプロットしてみたが、明確な依存性は見られなかった。

一方、 $(1 - [\text{Si}]/[\text{Si}]_{\text{sat}})$ に対してプロットしてみたところ、正の依存性が見られた。しかし、(2.2-1)式が示す正比例関係は確認できなかった。もともとガラスと $\text{SiO}_2(\text{am})$ とは違うものであるのに、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ の相平衡を考えてその溶解速度を説明することについては疑問の余地がある。そこで、Mg 共存系で行った本研究のデータを、 $\text{Mg}_\alpha\text{Si}_{1-\alpha}\text{O}_{2-\alpha}$ という組成の仮想的な固相との相平衡で考えてみた。すなわち、図 2.2-34 に示した k を Si 濃度ではなく、 $[\text{Si 濃度}]^{1-\alpha} \times [\text{Mg 濃度}]^\alpha$ に対してプロットし、相関を調べた。セピオライト ($\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) は $\alpha=0.4$ 、タルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) は $\alpha=0.43$ 、サーペンタイン ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) は $\alpha=0.6$ に相当する。図 2.2-35 は、 $\alpha=-1 \sim 1$ に対して、 k と $[\text{Si 濃度}]^{1-\alpha} \times [\text{Mg 濃度}]^\alpha$ との相関係数 R を示したものである。最も相関係数が高くなったのは $\alpha=0.01$ の場合であった。この結果は、ガラスは $\text{SiO}_2(\text{am})$ とは違うものだとしても、 $\text{Si}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.99}$ (書き直せば $\text{Si}_{0.995}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$) として振る舞っていることを示している。このように振る舞う理由は不明であるが、Mg 共存系におけるガラスの溶解速度を、何らかの既知の固相の溶解平衡を考慮して説明する場合には、Mg を有意に含む Mg ケイ酸塩固相ではなく、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ を考えておくのが適切と考えられる。

以上により、Mg イオン共存下における Mg への依存度は低く $\text{SiO}_2(\text{am})$ に大きく依存することが分かった。これにより、本研究では、Mg イオン共存系において、Grambow モデルを用いガラスを $\text{SiO}_2(\text{am})$ とみなすモデルでガラス固化体の溶解速度を評価するのが適切との結論に至った。

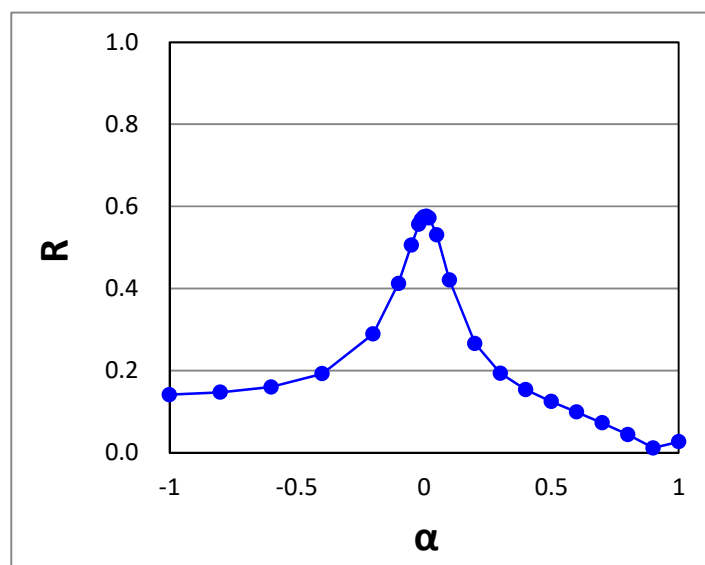


図 2.2-35 k と $[\text{Si 濃度}]^{1-\alpha} \times [\text{Mg 濃度}]^\alpha$ との相関係数 R ($-1 \leq \alpha \leq 1$) ($\alpha=0.01$ で極大値をとる)

2.2.6 まとめ

ガラス固化体の溶解モデルの整備については、平成 25 年度に引き続き、高い液中 Mg イオン濃度が維持される条件下等で模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、ガラス固化体の溶解促進の持続性とケイ酸塩を含む変質層の性状を調べた。

具体的には、低 S/V 条件下でクーポン状ガラスを用いて、ガラスの溶解挙動と Mg イオン濃度との関係を調べ、浸出 120 日程度で Mg ケイ酸塩鉱物である Talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) と見られる鉱物が、クーポン状ガラス表面に生成していることが観察された。しかし、DIW 系のガラスの溶解挙動と大きな違いはないことから、Mg イオンの影響でガラスの溶解が促進されているか否かは観察できなかった。一方の高 S/V、pH8 以下の条件下で粉末ガラスを用いた試験では、Mg イオンが共存しているとガラス固化体は速い溶解を示し、Mg イオンの枯渇に伴い溶解は抑制されることが確認できた。また、Mg イオン濃度に依存して、初期の速い溶解に時間差があることが分かった。この高 S/V 条件下での粉末ガラス固相には、Mg ケイ酸塩鉱物である Talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) の他に、Mo-Ca 鉱物である Powellite ($\text{Ca}(\text{MoO}_4)$) と見られる鉱物の生成が顕著であった。その他、pH を低く 7 以下に維持した試験においては、Mg イオンの減少は認められたもののガラス固相への吸着に止まっており、Mg イオンによる影響は観察できなかった。

以上の実験的検討によって取得したデータを基に、ガラス固化体の溶解速度モデルである Grambow モデルの妥当性の検証を行った。この結果、Mg イオン共存下における Mg への依存度は低く $\text{SiO}_2(\text{am})$ に大きく依存することが分かった。これにより、本研究では、Mg イオン共存系において、Grambow モデルを用いガラスを $\text{SiO}_2(\text{am})$ とみなすモデルでガラス固化体の溶解速度を評価するのが適切との結論に至った。

2.3 放射化金属の腐食モデルの作成

2.3.1 背景と目的

使用済燃料の燃料被覆管の切断片であるハルは、地下 300m 以深の地層に処分（地層処分）することが計画されている。ハルの内部には原子炉内での放射化によって生成した放射性核種が含まれており、地層処分後に溶出して人の生活圏に達し放射線影響を与える恐れがある。そのため、地層処分の安全性を判断するためには、ハルの溶出量（溶出速度）を考慮した人への長期的な影響を評価（安全評価）する必要がある。これに対し、第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ（以下「第 2 次 TRU レポート」）⁽¹⁾では、ハルからの放射性核種の溶出がジルカロイの腐食にともない調和的に進展すると仮定し、長期的に一定速度で進行するとした安全評価が行われた。

しかしながら、数千年あるいは数万年といった長期的な腐食量（腐食速度）の評価をするためには、数年程度の試験で得られた腐食速度データを単に長期へ外挿するだけでは不十分であり機構論的な裏付けが必要である。すなわち、腐食のメカニズムを解明することが必要である。

100°C 付近(30°C~120°C)の低温域の試験では、腐食速度が腐食時間の経過とともに低下すること⁽²⁾⁽³⁾、腐食により発生した水素が金属中に吸収されるものと金属外に放出されるものに分かれること⁽²⁾⁽³⁾、発生した水素全量中の金属中に吸収された水素量の割合（水素吸収率）が低温になるほど高くなること⁽²⁾⁽³⁾などが分かっている。一方 300°C 程度の高温域では、酸素イオンが酸化皮膜中のアニオン空孔を伝播して金属界面に達して腐食が進行すると考えられる酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説（仮説①）⁽⁴⁾と、水が酸化皮膜中の細孔を拡散して金属界面に達して腐食が進行すると考えられる酸化皮膜中の水拡散の説（仮説②）⁽⁵⁾が、腐食メカニズムとして提唱されている。

平成 25 年度の試験では、PWR の燃料被覆管の母材であるジルカロイ-4 を用いて、酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説および酸化皮膜中の水拡散支配の説を作業仮説とし、二つの作業仮説における水素発生過程の同位体効果が異なることを利用して、100°C 以下の低温域の温度条件で腐食メカニズムの解明を行った。その結果は酸素イオン伝播メカニズム支配の可能性を示していたが（図 2.3-1）、酸素イオン伝播メカニズムに加えて水拡散メカニズムも共存している可能性も残された（図 2.3-2）。

ジルカロイ-4 の腐食メカニズム解明手法は、新しい実験手法でまだ実績がないことから、平成 26 年度は、腐食メカニズムが明らかになっているジルカロイ以外の金属で同様の試験を行い、メカニズム解明手法の信頼性向上を図った。その上で昨年度に得られた結果から再度ジルカロイ-4 の腐食メカニズムについて考察を行い、長期の腐食モデルを作成した。

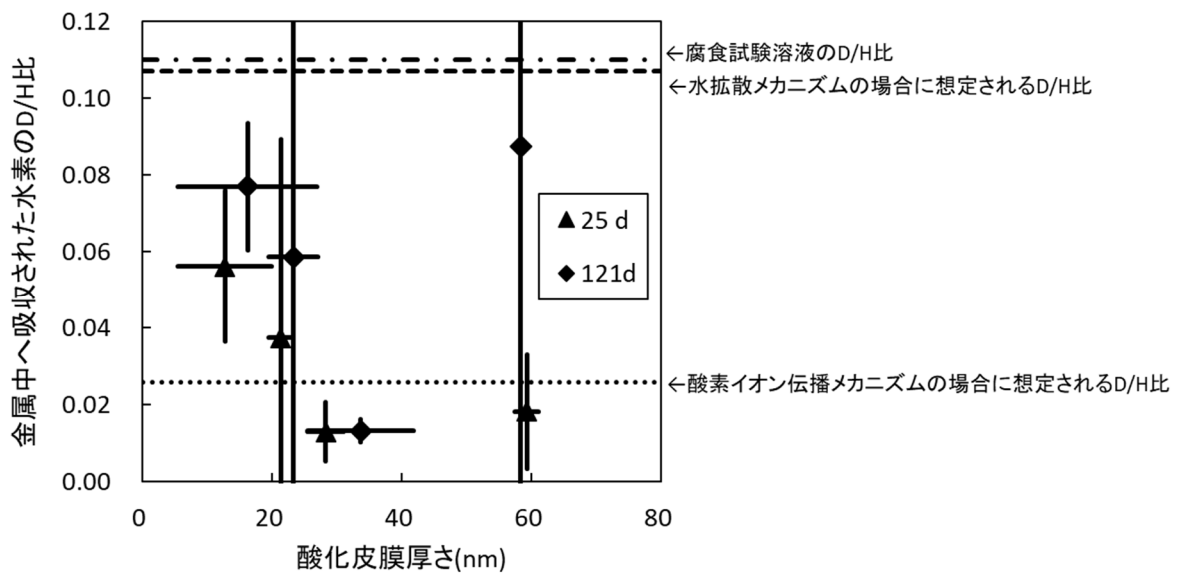


図 2.3-1 酸素イオン伝播の腐食メカニズムと水拡散の腐食メカニズムで想定された水素同位体比と試験で測定されたジルカロイ-4 金属中の水素同位体比

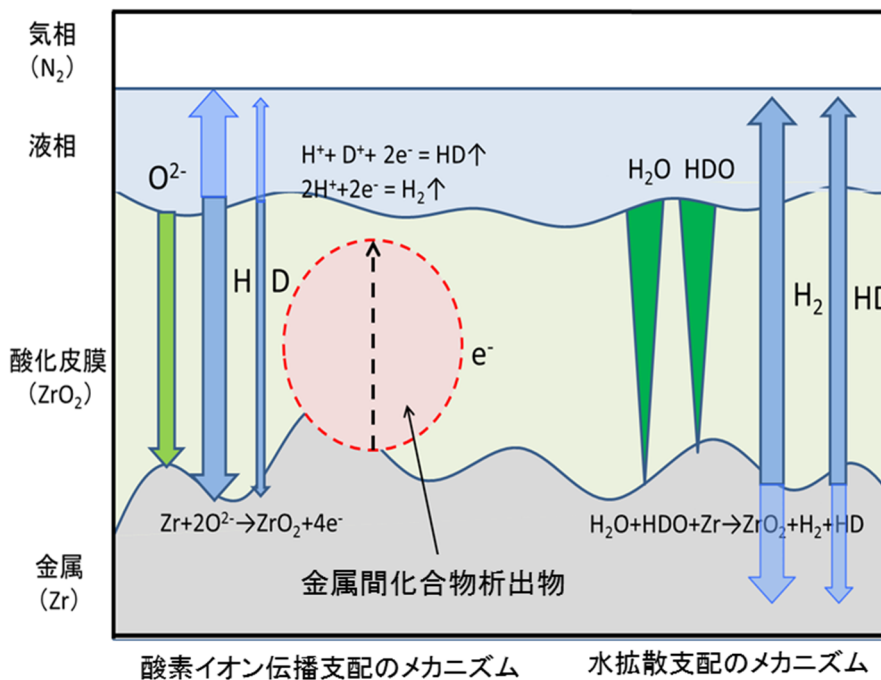


図 2.3-2 ジルカロイ-4 の腐食メカニズム模式図 (平成 25 年度案)

2.3.2 水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法を適用する金属の選定

(1) 炭素鋼を選定した理由

水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法の信頼性向上を図るため、腐食メカニズムが知られている金属を選定し試験をすることとした。炭素鋼は腐食メカニズムが知られている金属であり、酸化皮膜中を H_2O 等の化学種が拡散して腐食が進展することなどが知

られている⁽⁶⁾。その腐食メカニズムは、酸化皮膜の隙間を拡散してきた豊富な水と鉄との腐食反応のメカニズムおよび鉄イオン (Fe^{2+}) が酸化皮膜を拡散して液相/酸化皮膜界面で液相にある豊富な水と反応をするメカニズムの共存である⁽⁷⁾ (図 2.3-3)。腐食メカニズムでは豊富な水との反応 (水分解反応) で水素を発生させる (水素発生過程) が、その水分解反応は、水と水素ガスの気液平衡における水素の同位体交換反応で表すことができ、その平衡定数として下記の平衡定数が知られている。これが、水素発生過程における水素同位体分離係数 (3.0) となるため、発生した水素の同位体比は、強い同位体効果を受けた値を示すはずである。

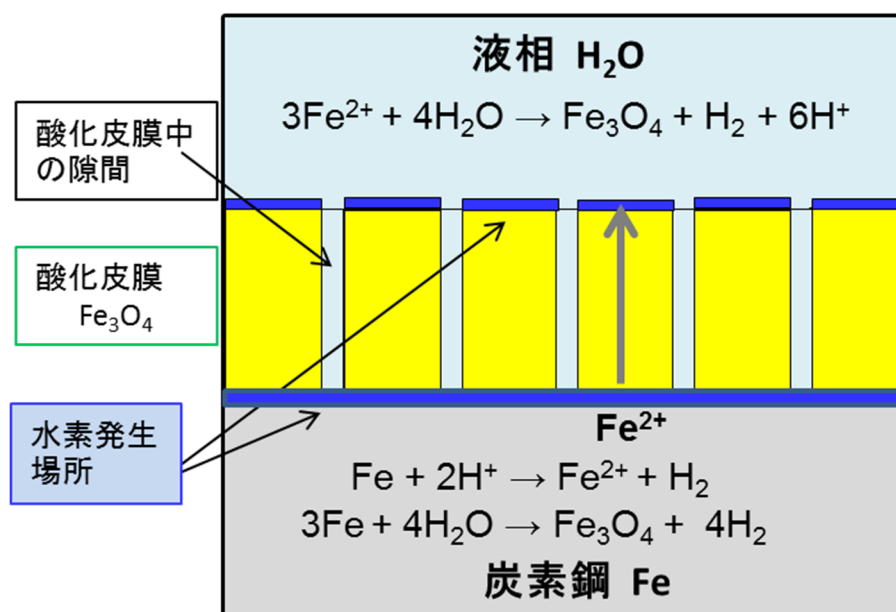
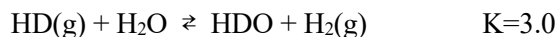


図 2.3-3 炭素鋼の腐食メカニズム模式図

(2) ジルコニウムを選定した理由

ジルコニウムは腐食メカニズムが知られている金属であり、ポーラスな塊状酸化物を部分的に形成する金属として知られている⁽⁸⁾。その腐食メカニズムは、酸化皮膜の大部分を占める緻密な酸化皮膜を拡散して供給される水とジルコニウムの腐食反応のメカニズム (水拡散の腐食メカニズム) と酸化皮膜の一部を占める塊状酸化物を通して豊富に供給される水とジルコニウムの腐食反応のメカニズムとの二つのメカニズムの共存である (図 2.3-4)。水拡散の腐食メカニズムは、酸化皮膜を拡散してきた水が金属/酸化皮膜界面で分解されジルコニウムの酸化と水素の発生がおこる。塊状酸化物での腐食メカニズムは、豊富に供給された水が金属/塊状酸化物界面で分解されジルコニウムの酸化と水素の発生がおこる。

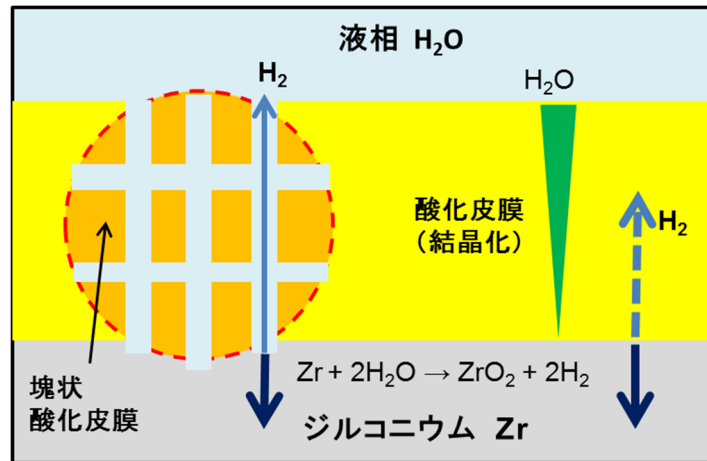


図 2.3-4 ジルコニウムの腐食メカニズム模式図

2.3.3 試験方法

(1) ガラスアンプル試験体（ガス蓄積型浸漬腐食試験体）の調製

①炭素鋼

SM400 相当材の炭素鋼板を 2mm×3mm×30mm の形状に作成し試験体あたり 2 個を放出水素ガス量測定用試料とした（表 2.3-1）。試料はエメリー紙 #1500 を用いて表面を研磨した後、事前に初期酸化皮膜を付けるために 20%酸素雰囲気のアートクレーブ中で 100℃ 25 日間の水浸漬処理を施し約 1000nm 程度の酸化皮膜を形成させた。ガラスアンプルに初期酸化皮膜の付いた試料を入れコックを取り付けた後、不活性ガス (N₂) 雰囲気グローブボックス内（酸素濃度 0.1ppm 以下）にて脱気した水で調整した 10%重水溶液を入れ、減圧してコックを閉じた後、グローブボックス外に搬出し溶封して密閉容器とした。これをガラスアンプル試験体として腐食試験に用いた（図 2.3-6）。また、同様に初期酸化皮膜形成処理を行わない（処理を行わなくても空気中で自然に形成される 11nm 程度厚の酸化皮膜付き）試料を用いたガラスアンプル試験体も調整し腐食試験に用いた。

②ジルコニウム

ニコラ製ジルコニウム板 (0.1mm¹、純度 99.2%) を所定サイズに加工して試料を作成した。放出水素ガス量測定用試料としては、3mm×90mm×0.1mm¹ の形状で試験体あたり 100 枚とし、吸収水素量測定用試料としては、3mm×50mm×0.05mm¹ の形状で試験体あたり 2 枚とし、表面分析用試料としては、3mm×30mm×0.1mm¹ の形状で試験体あたり 1 枚とした（表 2.3-1）。試料は表面凸凹による初期腐食速度（腐食量）のばらつきを抑えるためエメリー紙 #1500 を用いて表面を研磨し、表面分析用試料はさらに表面が鏡面状態になるまで研磨して TEM 観察による酸化皮膜の分析が精度良くできるようにした。その後、事前に初期酸化皮膜を付けるために 20%酸素雰囲気のアートクレーブ中で 120℃ 30 日間の水浸漬腐食処理を施し約 30nm 程度の酸化皮膜を形成させた。後は炭素鋼の場合と同様に、ガラスアンプルに初期酸化皮膜の付いた試料を入れコックを取り付けた後、不活性ガス (N₂) 雰囲気グローブボックス内（酸素濃度 0.1ppm 以下）にて脱気した水で調整した 10%重水溶液を入れ、減圧してコックを閉じた後、グローブボックス外に搬出し溶封して密閉容器とした。これをガラスアンプル試験体として腐食試験に用いた（図 2.3-6）。また、同様に初期酸化皮膜形成処理を行わない（処理を行わなくても空気中で自然に形成される 5nm 程度厚の酸化皮膜付き）試料を用いたガラスアンプル試験体も調整し腐食試験に用いた。

表 2.3-1 比較金属試料の形状と 1 アンプル分の枚数

	放出水素ガス量測定用試料		吸収水素量測定用試料		表面分析用試料	
	形状	数量	形状	数量	形状	数量
ジルコニウム	3mm×90mm×0.1mm [†]	102 枚	3mm×50mm×0.05mm [†]	6 枚	3mm×30mm×0.1mm [†]	1 枚
炭素鋼	2mm×3mm×30mm	1 個			2mm×3mm×30mm	1 個

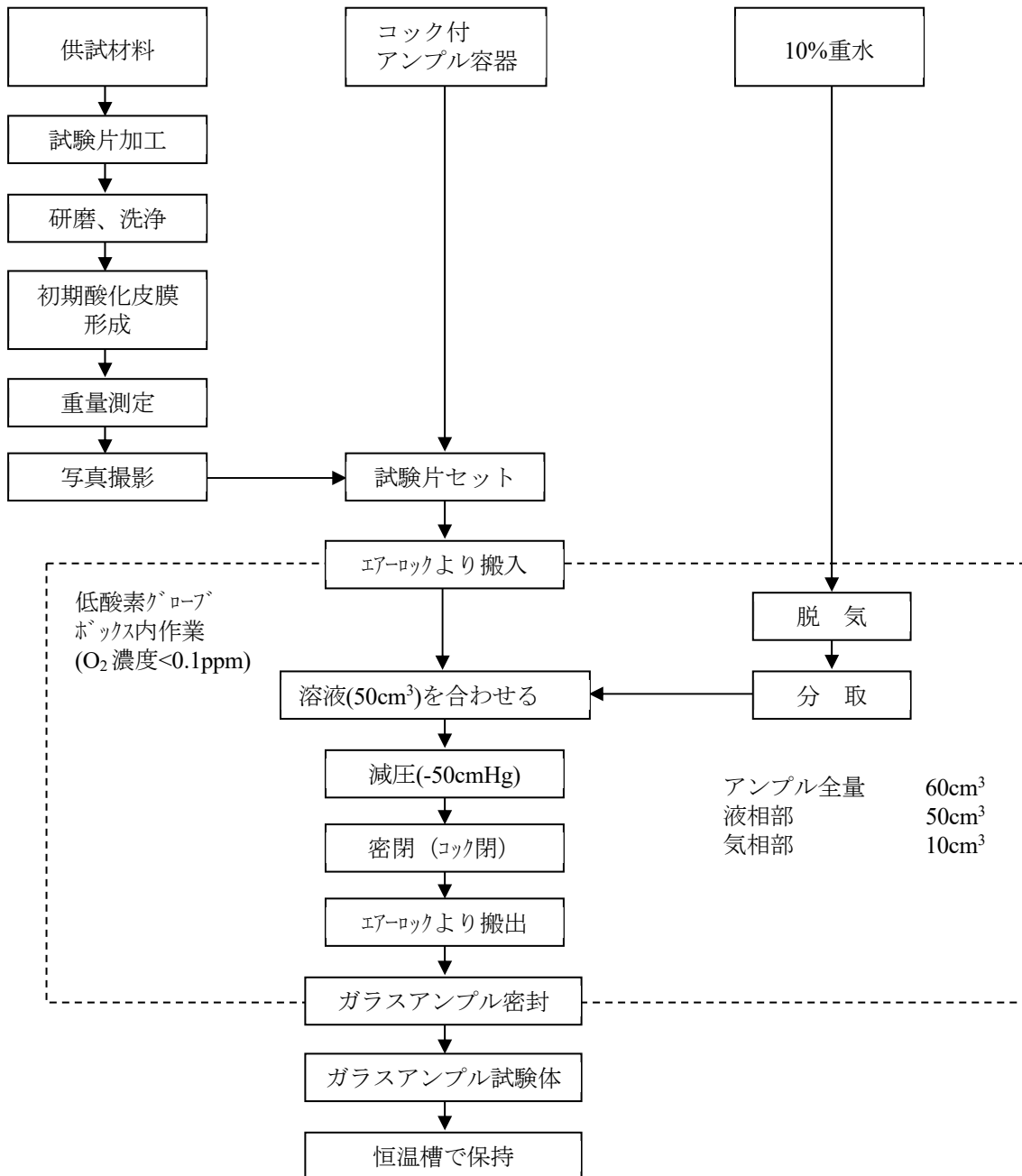


図 2.3-5 低酸素条件下におけるガラスアンプル試験体の調製フロー図

(2) 腐食試験の手順及び分析方法

調製したガラスアンプル試験体を 100°C に設定した恒温槽内に静置し、25 日間保存した。所定期間経過後、アンプル開封器内でアンプルを開封してガラスアンプル気相部に放出された水素ガスをガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-2014）により測定後、同様に水素ガスを適量サンプリングし API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した。次にガラスアンプルよりジルカロイ試料を取り出し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ（Leco 社製 RH-404）によって吸収された水素測定し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフで抽出された水素を API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した（図 2.3-6）。

さらに、腐食試験終了後のジルコニウム試料表面について透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた分析を行い、酸化皮膜厚さ、皮膜組成及び結晶構造を調べた。具体的には、収束イオンビーム加工装置（FIB）を用いてジルカロイ試料表面部分断面の薄膜試料を作製し、酸化皮膜の厚さを観察するとともに、EDX を用いて皮膜組成の分析を行った。また、電子線回折によって酸化皮膜中の酸化物の結晶化状態（ $t\text{-ZrO}_2$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ 、アモルファスなど）を分析した。また、高分解能ラザフォード後方散乱分光装置（HR-RBS）による酸化皮膜部分の密度の測定も行った。

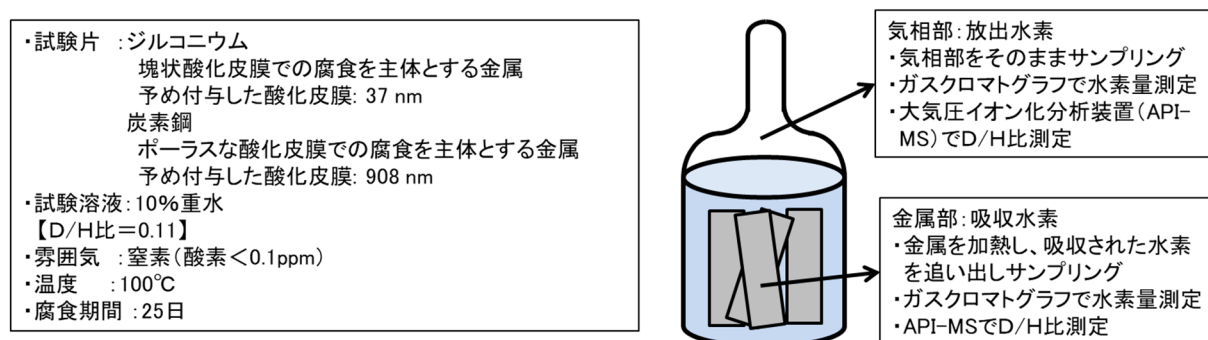


図 2.3-6 腐食試験方法

2.3.4 結果と考察

(1) 腐食速度

表 2.3-2 に試料ごとの腐食速度と水素吸収率を示す。ジルコニウムにおいて、発生水素等価腐食速度（腐食により発生した水素量を腐食量と等価として算出した腐食速度）は、酸化皮膜厚さ 10 nm 程度ではジルカロイ-4 よりも低い値を示し、酸化皮膜厚さ 50 nm 程度ではジルカロイ-4 よりも高い値を示した。この腐食試験条件下においてはジルコニウムとジルカロイ-4 の腐食速度に大差はなく、どちらの酸化皮膜も同等の保護性を有していると考えられた。

これらに対し、炭素鋼の腐食速度は高く、腐食試験前に 908 nm の酸化被膜を付与したケースでも腐食速度は 1/4 程度に低下したのみである。ジルコニウムやジルカロイ-4 に比べて保護性が低い炭素鋼の酸化皮膜の特徴を表していると考えられた。

表 2.3-2 腐食速度と水素吸収率

金属試料	ジルコニウム		ジルカロイ-4		炭素鋼	
	酸化皮膜厚さ(nm)	9.3～	46.3～	5.5～	57.5～	0～
腐食試験開始時～終了時	20.4	52.1	19.9	61.2	372	994
放出水素等価腐食速度($\mu\text{m}/\text{y}$)	0.068	0.0010	0.074	0.0013	3.6	0.83
吸収水素等価腐食速度($\mu\text{m}/\text{y}$)	0.067	0.072	0.11	0.044	水素吸収 しない	
発生水素*等価腐食速度($\mu\text{m}/\text{y}$)	0.135	0.073	0.18	0.046		
水素吸収率(%)	49.4	98.6	58.8	97.2		

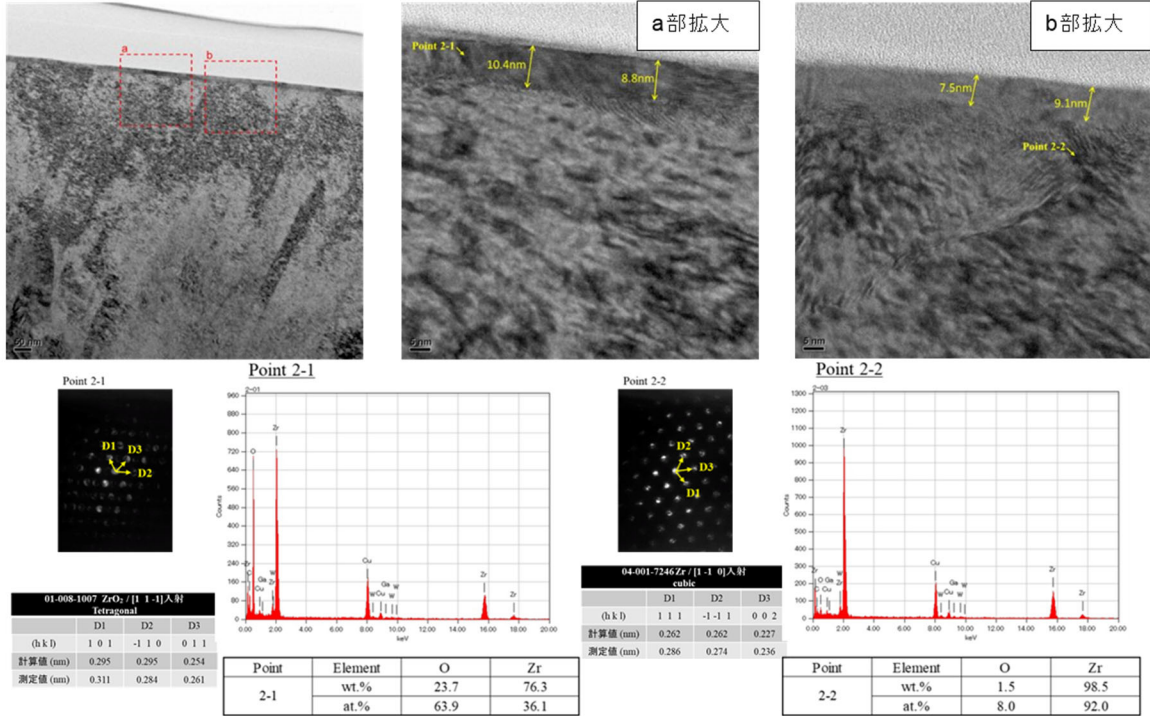
*発生水素＝放出水素＋吸収水素

(2) 表面分析

図 2.3-7 に TEM による観察と EDX 分析及び電子線回折の結果を示す。これから、ジルコニウムとジルカロイで同様に結晶化された酸化皮膜 (ZrO_2) が形成されていることが確認され、結晶構造で大きな差異はみられなかった。

表 2.3-3 に HR-RBS 分析による密度の結果を示す。ジルカロイ-4 の酸化皮膜は密度 (5.4 ± 1.9) g/cm^3 であり、誤差が大きいものの、知られている ZrO_2 の密度 ($5.6 \text{ g}/\text{cm}^3$) に近い値を示した。ジルコニウムの酸化皮膜の密度についてはデータが一つしかないため誤差の評価が困難であり、精緻な議論はできないものの、知られている ZrO_2 の密度 ($5.6 \text{ g}/\text{cm}^3$) に比べて著しく低いとは考えられない。

ジルコニウム



ジルカロイ-4

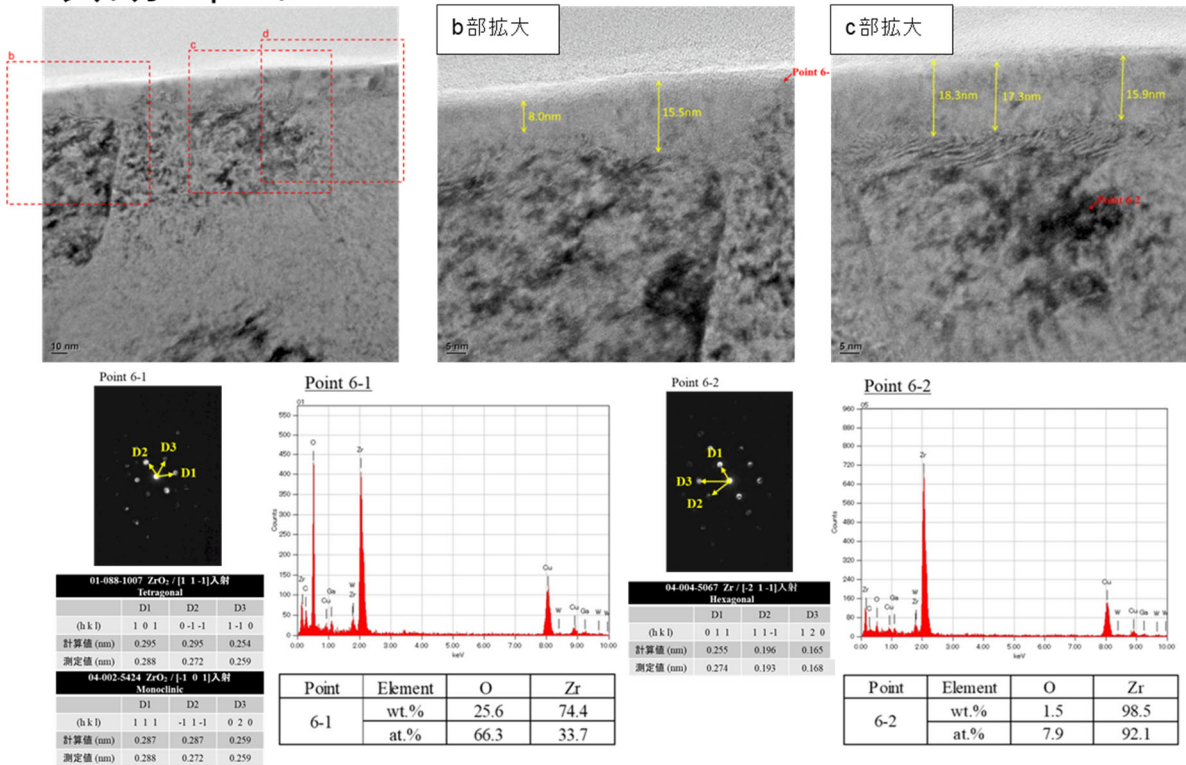


図 2.3-7 TEM による観察と EDX 分析及び電子線回折の結果

表 2.3-3 HR-RBS 分析による表面皮膜の密度算出結果

腐食試験条件					TEM 皮膜 厚さ (nm)	面密度 ($\times 10^{15}$ atoms/cm ²)	体積密度 (g/cm ³)
供試材		温度 (°C)	期間 (日)	酸化皮膜 付与			
材質	酸化皮膜 付与				皮膜 (nm)		
Zry-4	無	5.5 ^{*1}	100	25	6.3	60.0	7.3
Zry-4	無	5.5 ^{*1}	100	121	13.5	70.7	4.0
Zry-4	有	57.5 ^{*2}	100	25	19.7	109.5	4.2
Zry-4	有	57.5 ^{*2}	100	121	13.6	104.3	6.0
Zr	有	46.3 ^{*3}	100	25	9.0	91.7	7.7

*1: 酸化皮膜付与を行わない試料に生成していた酸化皮膜(TEM 観察による評価値)

*2: *1(5.5 nm) + 付与した酸化皮膜(52 nm, 重量法による評価値)

*3: *1(9.3 nm) + 付与した酸化皮膜(37 nm, 重量法による評価値)

(3) 水素同位体比

① 気相中の水素同位体比

図 2.3-8 に炭素鋼とジルコニウムとジルカロイ (ジルカロイは平成 25 年度データ) の気相中の水素同位体比 (D/H 比) を酸化皮膜厚さに対してプロットした。炭素鋼の腐食に伴って放出された水素の D/H 比は腐食試験に用いた溶液の D/H に比べて低く、明らかな同位体効果を示している。この D/H 比は平成 25 年度に得られたジルカロイ-4 の腐食に伴って放出された水素の D/H 比と同レベルである。炭素鋼の腐食における水の分解反応は豊富に水のある条件で起こるものであり、ジルカロイ-4 の腐食に伴って放出される水素の D/H 比が炭素鋼のそれと同等であるということは、ジルカロイ-4 の腐食における水の分解反応も豊富に水のある条件で起こる、即ち、酸素イオン伝播メカニズムが支配的であることを示すものである。

ジルコニウムの腐食に伴って放出された水素の D/H 比も、ジルカロイ-4 や炭素鋼のそれと同レベルの値を示している。ジルコニウムの腐食はもともと、水拡散メカニズムが支配的と考え、腐食試験に用いた溶液の D/H 比と同程度の D/H 比の水素が放出されると予想していた。その予想は正しくなかった。ジルコニウムの酸化皮膜が保護性の低い塊状酸化物となった場合には、豊富に水のある条件下で水分解が起こることになるので、炭素鋼と同様の D/H 比になるわけだが、TEM 観察結果、HR-RBS の結果、腐食速度の結果のいずれにも、塊状酸化物生成の兆候は見られない。ジルコニウムの腐食のメカニズムも、ジルカロイ-4 と同じ、即ち酸素イオン伝播メカニズムと考えるべきなのかもしれない。

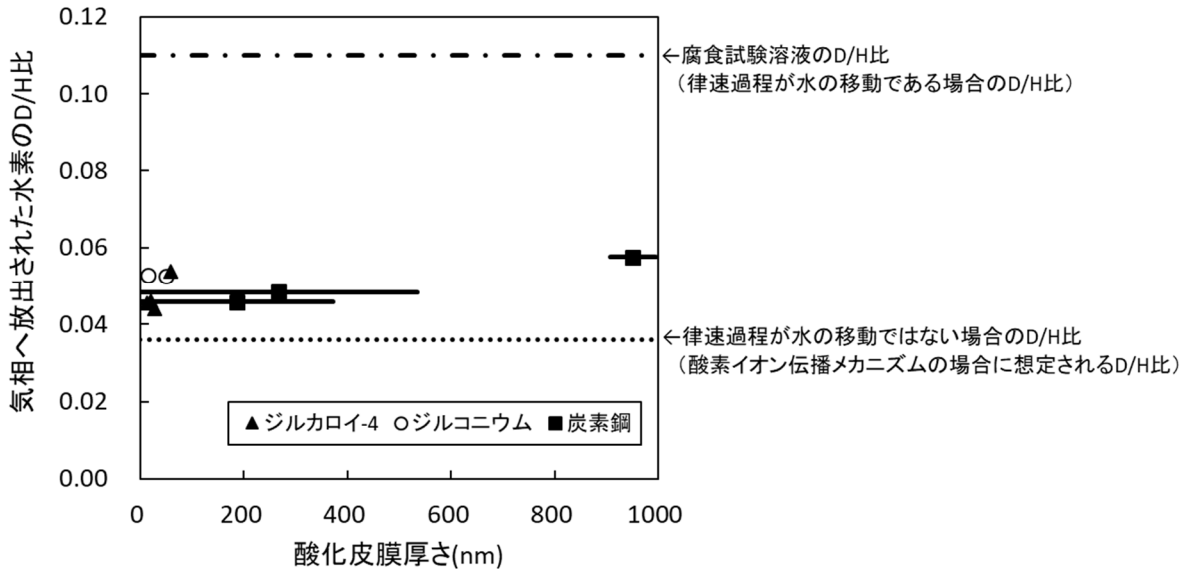


図 2.3-8 ジルカロイ-4 とジルコニウムと炭素鋼の気相中水素同位体比

② 金属中の水素同位体比

図 2.3-9 にジルコニウムとジルカロイ（ジルカロイは平成 25 年度データ）の金属中の水素同位体比を酸化皮膜厚さに対してプロットした。ジルコニウムの金属中 D/H 比は、酸化皮膜が薄い場合には誤差が大きく、酸化皮膜が厚い条件では酸素イオン伝播メカニズムの場合に想定される D/H 比に近い値を示している。この傾向はジルカロイ-4 について見られた傾向と同じである。この結果からも、ジルコニウムとジルカロイ-4 の腐食メカニズムが同じであると考えることができるが、十分な根拠があるわけではない。

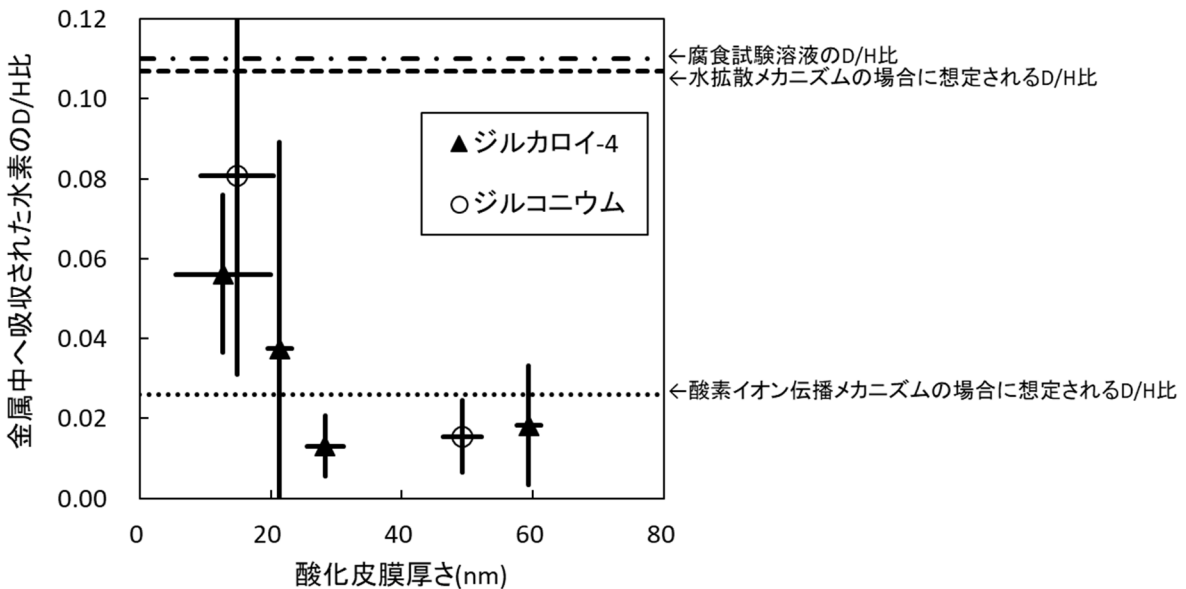


図 2.3-9 ジルカロイ-4 とジルコニウムの金属中水素同位体比

(4) ジルカロイ-4の腐食メカニズムの再考

図 2.3-10 にジルカロイ-4 の気相中と金属中の水素同位体比 (D/H 比) を酸化皮膜厚さに対してプロットした。気相中の D/H 比よりも金属中の D/H 比が高くなる傾向は見られない。もし、ジルカロイ-4 の腐食に酸素イオン伝播メカニズムだけでなく、水分解メカニズムも寄与しているのであれば、水分解メカニズムによって金属-酸化物界面で発生する水素は気相へ放出されるよりも、専ら金属中へ吸収されると考えられる。結果として、金属中に吸収された水素の D/H 比は水拡散メカニズムの影響を強く受けて、気相中へ放出された水素の D/H 比に比べて同位体効果が弱くなるはずである。そのような傾向が見られないことから、ジルカロイ-4 の腐食メカニズムに水拡散メカニズムも寄与すると考えるのは適切でなく、酸素イオン伝播メカニズム単独と考えるのが適切である。

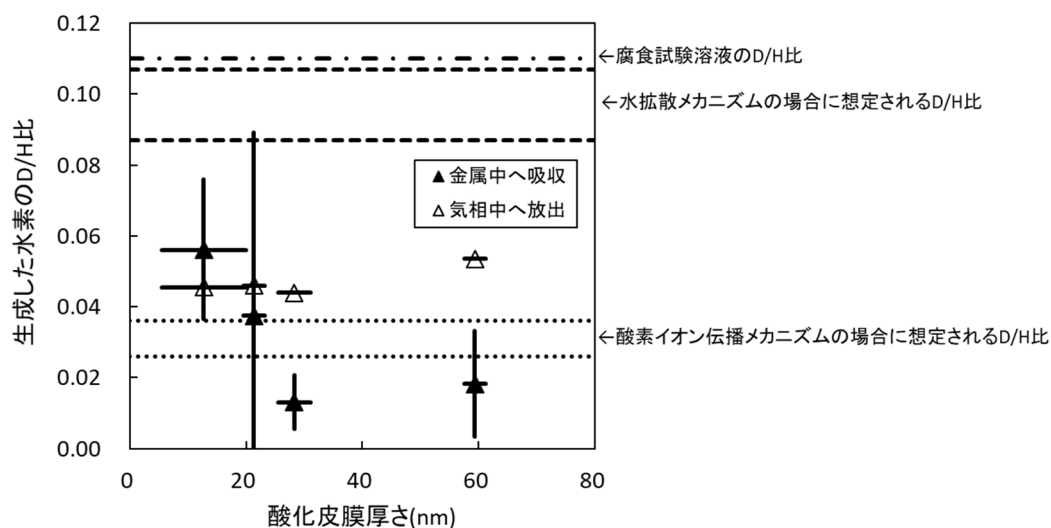


図 2.3-10 ジルカロイ-4 の気相中と金属中の水素同位体比

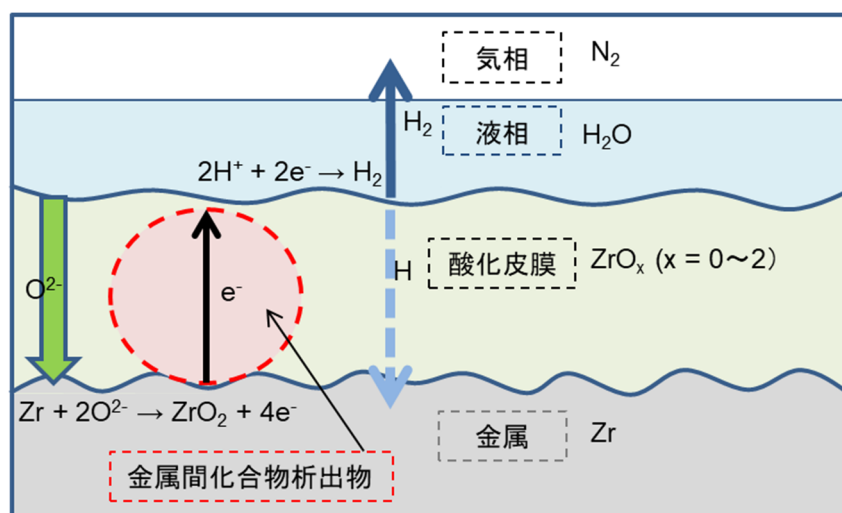


図 2.3-11 ジルカロイ-4 の腐食メカニズム (酸素イオン伝播) 模式図

2.3.5 長期の腐食モデル

(1) 三乗則の検討

酸素イオン伝搬メカニズムは拡散律速であるため二乗則のモデルであるが、経験則として提案されている三乗則のモデルとの関係を検討する必要がある。試験期間の三乗則を説明するのに、ジルカロイ-4の腐食メカニズムとして二乗則で表せる酸素イオン伝播メカニズムの他に、試験片を研磨した直後に起こる表面の腐食（表面瞬時腐食）があると考えた。この「表面瞬時腐食」は、例えば、試験片を水に入れることで酸化皮膜中にクラックが発生して水が金属表面に供給され、その部分が瞬間的に腐食するようなメカニズムを想定している。金属面に酸化皮膜が瞬時にできて「表面瞬時腐食」は終わるので継続的な腐食メカニズムではない。また、十分な水との反応であるため強い同位体効果を示す腐食メカニズムと考えられる。実際の処分環境においては、緩衝材を浸透した水が徐々にジルカロイに接触するため、この「表面瞬時腐食」は実験のみで表される現象であり、一種のArtifact（アーティファクト）といえる。

図 2.3-12 に表面瞬時腐食のメカニズムを考慮した時間と腐食量の関係を示す。水拡散の腐食メカニズムの二乗則①と酸素イオン伝播の腐食メカニズムの二乗則②及び水との接触時腐食のメカニズムがあり、それぞれの腐食量を加えたものが全腐食量（黒点線）である。

このようにして作成した全腐食量を三乗則及び二乗則と重ねて図 2.3-13 にプロットした。試験期間で酸素イオン伝播と水との接触時腐食を足した腐食を時間でプロットした全腐食量（黒点線）と三乗則及び二乗則を比較すると、その腐食の進行は三乗則に近いことが分かる。腐食メカニズムからはジルカロイ-4の腐食の進行は二乗則に従うはずであるが、試験期間の腐食の進行が三乗則に見えることがあり得ると考えられる。

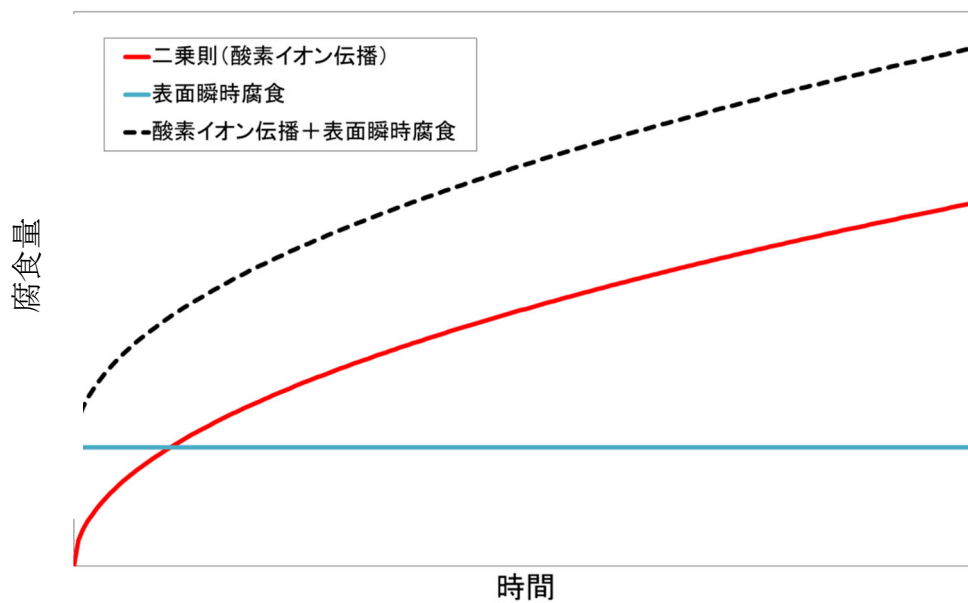


図 2.3-12 表面瞬時腐食のメカニズムを考慮した時間と腐食量の関係

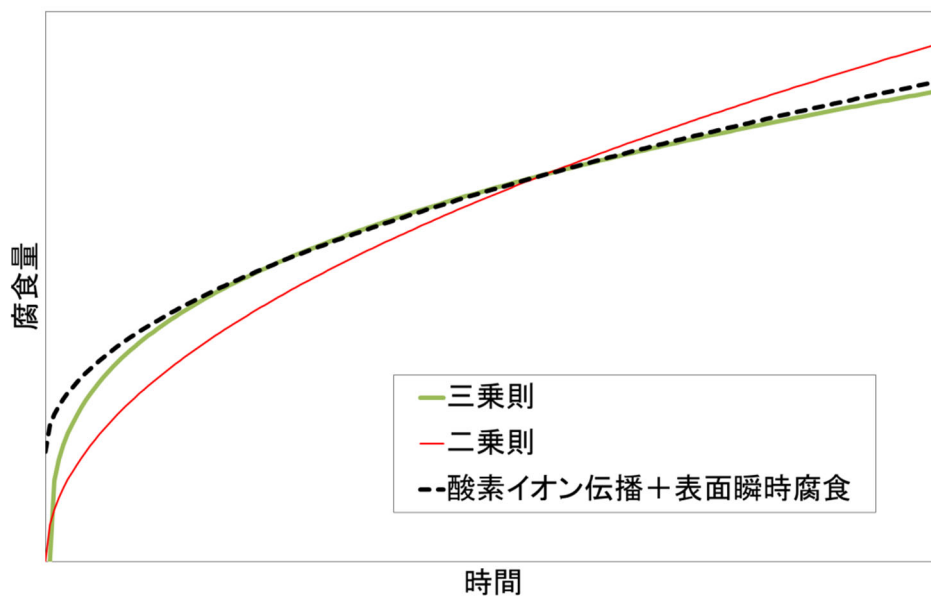


図 2.3-13 全腐食量（酸素イオン伝播+表面瞬時腐食）と三乗則及び二乗則の比較

(2) 腐食モデルの作成

図 2.3-14 に試験期間の全腐食量（酸素イオン伝播+表面瞬時腐食）を長期に外挿した図を示す。全腐食量に関しては図 2.3-13 で用いた黒点線（時間に対して腐食量をプロット）を長期に外挿し、二乗則と三乗則の腐食量の推移とともに示した。ジルカロイ-4 の全腐食量は、短期的には三乗則でよく再現できたとしても、長期的には酸素イオン伝播メカニズムによって二乗則に従うと考えられるので、三乗則で長期評価を行うと腐食量を過小評価することに注意が必要である。長期の腐食モデルとしては二乗則を用いるのが適切である。

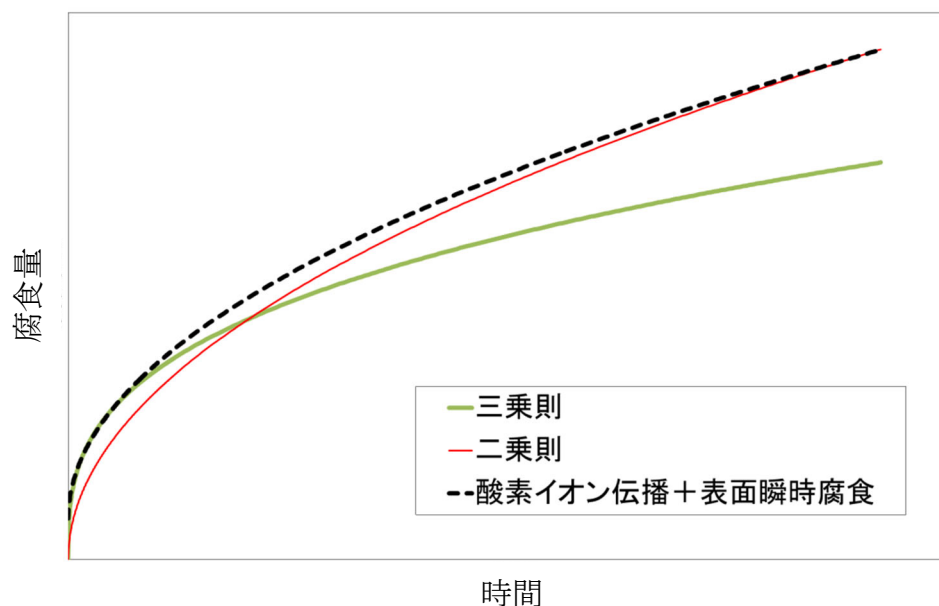


図 2.3-14 全腐食量（酸素イオン伝播と表面瞬時腐食を合わせた腐食量）の長期への外挿

2.3.6 まとめ

昨年度は水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明を行い、ジルカロイ-4 の腐食メカニズムの解明を進めた。高温域での酸素イオン伝播支配の説と水拡散支配の説の二つを作業仮説とし、腐食メカニズムの同定を試み酸素イオン伝播支配の腐食メカニズム単独もしくは両方の腐食メカニズムが共存していることを明らかにした。しかし、メカニズムの解明に新しい実験手法を用いたため実績がなく、信頼性向上のためにデータの蓄積が必要であった。

今年度は、腐食メカニズムが知られているジルカロイ-4 以外の金属を用いてメカニズム解明手法を用いた腐食試験を行い、その結果をジルカロイ-4 と比較することにより本手法についての理解を深め、再度ジルカロイ-4 の腐食モデルについて考察した。

炭素鋼とジルカロイ-4 が同じく強い同位体効果を示すことがわかったことから、ジルカロイ-4 の腐食において水の分解は水が豊富に存在する条件下で起こっている、即ち、拡散による水の供給は律速過程になっていないことが明白となった。また、気相中へ放出された水素に比べて、金属中へ吸収された水素について同位体効果が弱くなる傾向も見られなかったことから、水拡散メカニズムの共存も考える必要はなく、ジルカロイ-4 の腐食メカニズムは酸素イオン伝

播単独と考えられた。また、ジルカロイ-4 試料は研磨直後に表面が酸化を受け、6 nm 程度の皮膜を形成する。このことを考え合わせるにより、腐食試験結果が三乗則で整理される理由を説明するとともに、長期における腐食モデルを二乗則で表すことが妥当であることを示した。

2.4 緩衝材の劣化モデルの作成・検証

2.4.1 背景と目的

福島第一原子力発電所事故によって発生した燃料デブリ等を処分する際の人工バリアとして適用される可能性も含め、地層処分システムにおいて緩衝材の有力な候補材であるベントナイトは、止水機能、核種収着機能など、地層処分の安全性を確保する上で重要なバリア機能を期待されているが、同システムで多量に使用するとされるセメント系材料を起源とする高アルカリ性地下水によって変質し、期待されるバリア機能が長期的に損なわれることが懸念されている⁽¹⁾。そのため、安全審査の際に事業者が評価する緩衝材の各バリア機能およびその挙動の妥当性を適切に評価するためには、時間スケールや処分環境を考慮した「セメント起源のアルカリ成分がベントナイト系緩衝材へ影響を及ぼす期間および影響の程度を明らかにする手法」を整備する必要がある⁽²⁾。

過去の原子力安全・保安院の委託事業である「放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査」では、処分場での使用が想定されるベントナイト-砂混合土圧縮成型体を用いてベントナイトの変質に係る諸現象を実験的に定量化するとともに、ベントナイト系緩衝材に期待されている止水機能（透水係数）の長期的な変動を評価するための手法（評価モデル、評価式、評価データ、物質移行-変質連成解析コード（MC-BENT））の開発・整備を行ってきた。また、セメント系材料の変質にともなう固相および液相成分の変化を評価するための信頼性あるセメント鉱物モデル、およびセメント間隙変遷モデル^{*1}の構築、さらに、これらのモデルを導入した解析コード（MC-CEMENT）の整備・検証を行ってきた（図 2.4-1）。

平成 22 年度からは、我が国の地下環境（淡水、海水、酸化性条件、還元性条件など）を考慮した緩衝材劣化に係る試験を実施するとともに、その試験結果とこれまでに整備してきた緩衝材劣化に係る評価モデルが導入された解析コード等による計算結果との比較を行い、当該モデルの地下環境への適用性に係る検討を実施した。また、複合的な人工バリア内で起こる現象を評価するため MC-BENT と MC-CEMENT の統合、および炭素鋼腐食影響評価モデルやガラス固化体溶解モデルの導入、熱解析機能やリスタート計算機能の追加等を行い、MC-BUFFER として再整備した。

平成 25 年度の検討では、試験結果や既往の研究成果等を踏まえ、ベントナイト透水係数評価モデルの改良案を提示するとともに、これまで整備してきた一連の緩衝材劣化に係る評価モデル、評価コードについては、まだ解明されていない課題が残されているが、検証計算では概ね実現象が再現できていることが確認できた。そのため、まだ若干課題があることを認識しつつ、現段階では「総合的な核種移行評価」において使用することとした。また、緩衝材中の環境状態設定するために重要であると考えられるイオン種の分布を評価するためには、現行の「全てのイオン種に対して（OH⁻の拡散実験結果から構築した）拡散モデルを用いる評価」は不適切であると考えられることから、今後は、「電気的中性条件を保ちつつ、全てのイオン種の拡散現象を評価可能なモデル」を構築し、MC-BUFFER へ組込むことが重要であるとした。さらに、ナチュラルアナログデータを用いた、より長期的な現象についての検証を行い、当該評価手法の妥当性を確認することも重要であるとした。

*1 「セメント間隙変遷モデル」は、①セメント硬化体中の間隙を成因や物質移行特性、化学反応場としての機能に基づいて分類するモデル（間隙モデル）と②セメントの変質によるこれらの間隙の量の変化を記述するモデル（変遷モデル）から成り、物質移動に寄与する間隙の間隙率（物質移動毛細管間隙率）と有効拡散係数は正比例するというモデルである。

平成 26 年度は、平成 25 年度の検討結果を踏まえ、緩衝材中の化学環境解析における拡散評価のため、機構論に基づいた拡散評価手法の整備に係る検討を新たに行うとともに、アルカリ条件下の粘土変質に係わるナチュラルアナログデータを用いた MC-BUFFER の検証および MC-BUFFER のガラス固化体溶解モデルの改良を実施することとした。

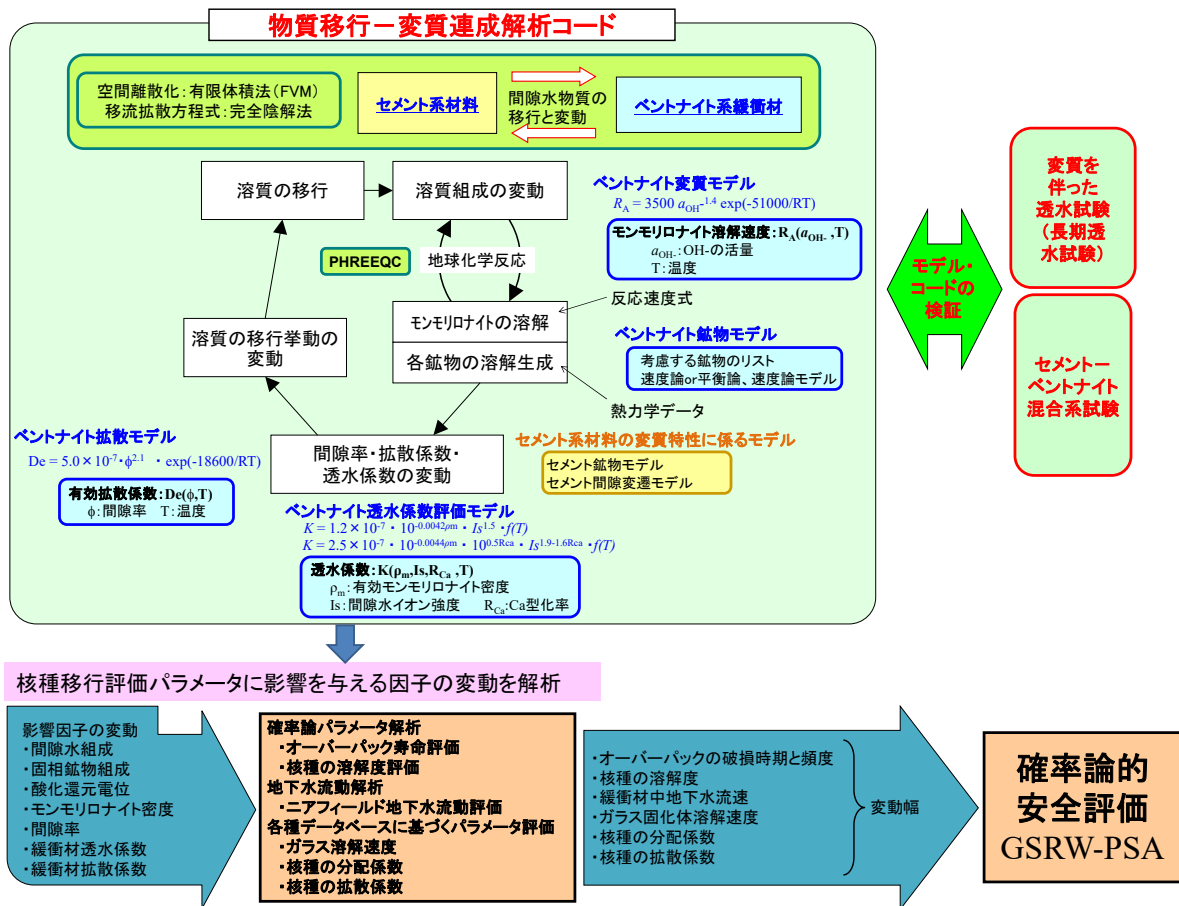


図 2.4-1 緩衝材の劣化に係る評価モデルと解析コードの体系

2.4.2 新拡散評価手法の整備に係る検討

(1) 新拡散評価手法の導入

(a) ベントナイト内におけるイオン種の拡散に係る評価方針

放射性廃棄物処分の分野では一般的に、ベントナイト系緩衝材中における放射性核種の移行は、収着を伴いながら、間隙を満たす水の中を拡散するという細孔拡散モデル⁽³⁾で評価されている。当該モデルにおいて、核種に依存する見かけの拡散係数 (Da [m^2/s])、有効拡散係数 (De [m^2/s]) および収着分配係数 (Kd [m^3/kg]) は、核種の移行を決定するパラメータであり、その関係は式(2.4-1)のように表される。

$$Da = \frac{De}{\varepsilon + \rho Kd} = \frac{D_v G_f \varepsilon}{\varepsilon + \rho Kd} \quad (2.4-1)$$

ここで、

ε : 拡散媒体の間隙率 [-]
 ρ : 拡散媒体の乾燥密度 [kg/m³]
 D_v : 自由水中の拡散係数 [m²/s]
 G_f : 形状因子 [-]

である。また、フィックの第1法則形で Da と De の定義を示せば、それぞれ式(2.4-2)、式(2.4-3)である。

$$J = -Da \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.4-2)$$

$$J = -De \frac{\partial cp}{\partial x} \quad (2.4-3)$$

ここで、

J : 拡散フラックス [mol/m²/s]
 C : 拡散媒体単位体積あたりで示した拡散種の濃度 [mol/m³]
 cp : 拡散媒体の間隙水中における拡散種の濃度 [mol/m³]
 x : 拡散距離 [m]

である。細孔拡散モデルを用いた核種移行評価においては、イオン種毎に De と Kd が設定されるが、 De を定義する際に使用される cp は便宜的に設定された仮想的な濃度であり、また、一部の陽イオンや陰イオンの拡散は細孔拡散モデルでは説明できないことがしばしば確認されている^{(4),(5)}。具体的には、実験で得られた De が、 D_v を用いて当該モデルにより想定される De よりも、前者では大きくなり、後者では小さくなるというものである。この原因としては、表面拡散や陰イオン排除が起こっていると解釈されており、評価の上では、 De にこれらの効果を考慮した改変を行い、実現象に合うようにしている研究事例もある^{(6),(7)}。しかしながら、これらの現象が実際にベントナイト中で起こっているかどうかについては現在のところ不明である。

Sawaguchi et al. は、種々の溶液を用いて、ベントナイト中における Cs の透過拡散試験を実施し、その拡散は De ではなく Da で拡散していること、すなわち、収着状態での拡散が支配的なメカニズムであることを示している⁽⁸⁾。主要な核種に係る既往の De ^{(5),(8)~(14)} と Da ^{(8),(9),(12),(15)~(17)} の比較においても、(特に陽イオン種および陰イオン種の) De はイオン強度に依存し、変動幅が大きいのに対して、 Da はイオン強度に依存せず、ほぼ一定の値を示した(図 2.4-2、図 2.4-3)。この結果は、Sawaguchi et al. の考えを支持するものであり、本質的な評価を行うためには、 Da で拡散現象を評価するのが合理的であると考えられる。また、式(2.4-2)に示した通り、 Da は単位体積あたりの濃度勾配による拡散であり、実測可能な濃度データを使用して導出できるという点でも、現実的なパラメータであると考えられる。

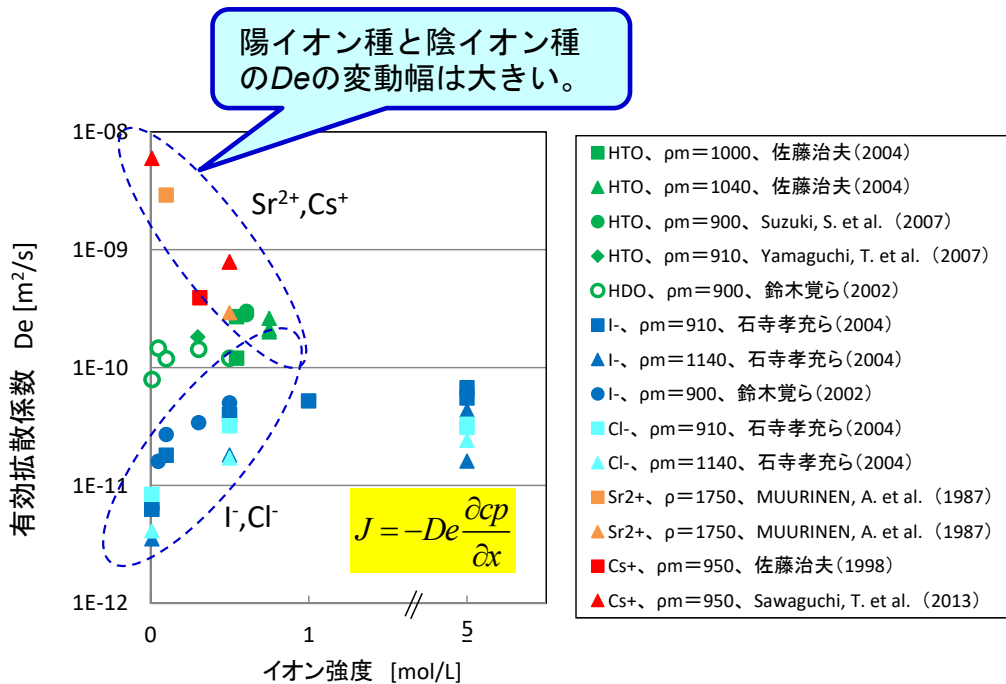


図 2.4-2 有効拡散係数 (De) とイオン強度依存性の関係^{(5),(8)~(14)}
 (有効モンモリロナイト密度 ρ_m : 1000 kg/m³程度※、温度 : 25°C程度)
 ※Sr²⁺の De は乾燥密度 1750 kg/m³ のデータ

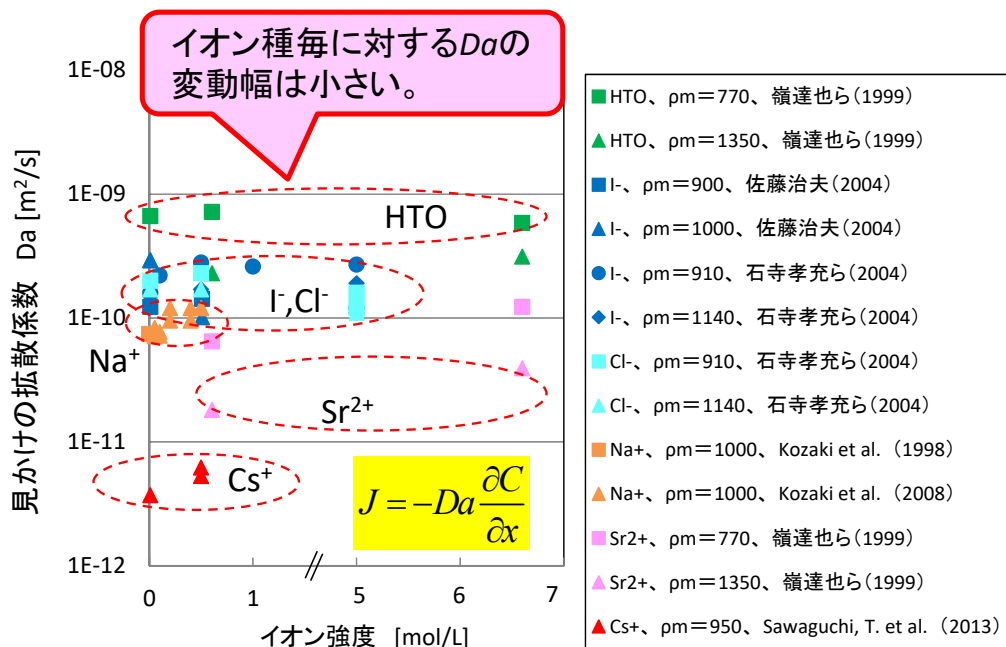


図 2.4-3 見かけの拡散係数 (Da) のイオン強度依存性の関係^{(8),(9),(12),(15)~(17)}
 (有効モンモリロナイト密度 ρ_m : 1000 kg/m³程度、温度 : 25°C程度)

一方、ベントナイト系緩衝材中の化学環境解析においても、ベントナイト中のイオン種の拡散現象は、鉱物の変質やそれに伴う物理的特性、間隙水組成等の変遷を決定する重要な評価項目である。ただし、核種移行評価とは異なり、化学環境解析における拡散評価では、緩衝材中の電荷バランスを取る必要があること、保守的に大きな拡散係数を用いることが出来ないこと、通常の化学環境解析コード（例えば、PHREEQC-TRANS⁽¹⁸⁾やRAIDEN 3⁽¹⁹⁾等）では、（イオン交換^{*2}、表面錯体を考慮した吸着相の設定はあるが） K_d の設定がないこと等、両者には違いがある。また、上述したようにMC-BUFFERを用いた緩衝材の化学環境解析における拡散評価では、OH⁻の透過拡散試験結果から構築した拡散評価式を用いて導出した De を全てのイオン種に対して一様に設定し、間隙水中の濃度勾配を駆動力として、間隙水中に溶けているイオン種のみ移行を評価している。

以上を踏まえ、現行のMC-BUFFERを用いた化学環境解析における圧縮ベントナイト中のイオン種の拡散評価の問題点を整理すると、

- ①全てのイオン種に対して同じ有効拡散係数が設定されていること
- ②評価に使用する間隙水中の濃度の定義が明瞭ではないこと
- ③収着状態の陽イオンの拡散^{*3}が評価されていないこと。

が挙げられる。そこで、本研究では、より現実的、適切なベントナイト内の拡散評価を実施するため、Sawaguchi et al.の研究結果⁽⁸⁾を参考とし、これら問題（特に②、③）に影響されず、かつ、フィックの第一法則に則った本質的な拡散係数である Da をベースとしたシンプルで科学的に合理的なベントナイト内拡散モデル（以下、「新拡散モデル」）を作成し、MC-BUFFERに導入することとした。

(b) 新拡散モデルのMC-BUFFERへの導入方針

単位体積あたりのベントナイト中イオン種濃度を C_{bi} [mol/m³]とすると、 x 方向の拡散フラックス J_{xi} [mol/m²/s]、 y 方向の拡散フラックス J_{yi} [mol/m²/s]は、それぞれ式(2.4-4)、式(2.4-5)となる。

$$J_{xi} = -D_{ai} \frac{\partial C_{bi}}{\partial x} \quad (2.4-4)$$

$$J_{yi} = -D_{ai} \frac{\partial C_{bi}}{\partial y} \quad (2.4-5)$$

ここで、 D_{ai} はベントナイト中におけるイオン種の見かけの拡散係数 [m²/s]である。また、 D_{ai} は

*2 ベントナイト層間にある交換性陽イオンの置換は、圧縮ベントナイトの膨潤性、ひいては物質移行特性に影響を及ぼす重要な変質現象と考えられる。一般的に化学環境解析では、イオン交換選択係数を用いたモデルでこの現象が評価されているが、当該係数は紛体試料を用いた試験から得られた値であることから、圧縮状態のベントナイトに対しても適用できるかは不明である。

*3 現行のMC-BUFFERを用いた化学環境解析では間隙水中に溶けたイオン種の移行しか評価しておらず、交換性陽イオンは移行しないとしている。しかしながら、圧縮モンモリロナイト中におけるCaの拡散は層間拡散が支配的であるという報告⁽²⁰⁾もあることから、この「収着状態の陽イオンの拡散」には、ベントナイト表面に収着した陽イオンのみではなく、交換性陽イオンの拡散も含まれると考えられる。

拡散源からの距離に依存せず一定であると仮定した場合、式(2.4-6)に示すフィックの第2法則を式(2.4-4)、式(2.4-5)を用いて展開すると式(2.4-7)となり、この式が MC-BUFFER に取り込む新拡散モデルの基本方程式となる。

$$\frac{\partial C_{bi}}{\partial t} = -\frac{\partial J_{xi}}{\partial x} - \frac{\partial J_{yi}}{\partial y} \quad (2.4-6)$$

$$= D_{ai} \left(\frac{\partial^2 C_{bi}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{bi}}{\partial y^2} \right) \quad (2.4-7)$$

境界条件となるベントナイト-液相境界における C_{bi} は、液相中のイオン種濃度 C_{li} [mol/m³] と保持因子 α_i [-] を用いて式(2.4-8)の形で表すことができる。また、本年度は α_i を式(2.4-9)に示す形で表せられると仮定し、以降の検討に使用することとした。

$$C_{bi} = \alpha_i C_{li} \quad (2.4-8)$$

$$= (\varepsilon + \rho_b K_{di}) C_{li} \quad (2.4-9)$$

ここで、

ρ_b : ベントナイトの乾燥密度 [kg/m³]

K_{di} : イオン種のベントナイトに対する分配係数 [m³/kg]

である。以上より、イオン種固有の（イオン種に依存する）因子は、 D_{ai} および α_i （または K_{di} ）であり、新拡散モデルを用いた評価を MC-BUFFER で行うためには、これら因子の設定について検討する必要がある。さらに、上述したように、化学環境解析では解析体系中の電荷バランスを取る必要があることから、各イオン種が各々の D_{ai} で拡散する場合、同時に拡散する陽イオンと陰イオンの相互影響、および MC-BUFFER 内において電荷バランスを取る方法（例えば、ベントナイト中に多量にある Na⁺イオンで調整する等）についても考慮することが重要である。

(2) 予備的試験

(a) 目的、試験概要、および試験ケース

上記で提案した新拡散モデルの検証用データを取得するとともに、電気的な影響が拡散挙動に与える影響を把握し、当該モデルに反映させるため、非放射性的の Ca²⁺イオン、Na⁺イオン、Cl⁻イオンを Na 型モンモリロナイト圧縮体に透過させる拡散試験を実施した。本年度実施した試験ケースを表 2.4-1、各ケースを設定したねらいを以下に示す。なお、当該圧縮体の初期状態が拡散試験結果に与える影響を小さくするため、Na 型モンモリロナイト圧縮体を膨潤させるために用いた溶液は、低濃度側タンクの初期組成と同じ濃度の NaCl 溶液を用いることとした。

ケース 1~2: 同時に移行するイオン種が異なる条件下における Ca²⁺イオンの拡散挙動を把握するため、ケース 1 では Na⁺イオンの濃度勾配がなく、Ca²⁺イオンと Cl⁻イオンのみが高濃度側タンクから低濃度側タンクに移行する設定とした。一方、ケース 2 では、Cl⁻イオンに濃度勾配がなく、Ca²⁺イオンが高濃度側タンクから低濃

度側タンクに、 Na^+ イオンが低濃度側タンクから高濃度側タンクに移行する、いわゆる相互拡散が起こるような設定とした。なお、ケース 1 の Na^+ イオン、およびケース 2 の Cl^- イオンは濃度勾配を駆動力とする拡散はしないが、自己拡散はすると考えられる。(図 2.4-4 参照)

ケース 3 : イオン強度が異なる条件下における Ca^{2+} イオンの拡散挙動を把握するため、ケース 1 より大幅に NaCl 濃度を増加させた設定とした。

ケース 4~6 : Na^+ イオンの拡散挙動を把握するため、 Na^+ イオンと Cl^- イオンのみが高濃度側タンクから低濃度側タンクに移行する設定とした。なお、ケース 2 や 4 で設定した低濃度側タンクの NaCl 濃度が低すぎないか (拡散源として高濃度側タンクから低濃度側タンクに移行する Na^+ イオンよりも、 H^+ イオンとのイオン交換でモンモリロナイトから出てきてしまう Na^+ イオンの方が多くないか) を確認するため、濃度勾配を大きくしたケース 5、6 の試験も実施し、濃度勾配のみによって低濃度側タンクの Na^+ イオン濃度が増加するのかが確認することとした。また、ケース 1 とケース 4 の Cl^- イオンの拡散挙動を比較することにより、同時に移行する陽イオンの影響も確認することとした。

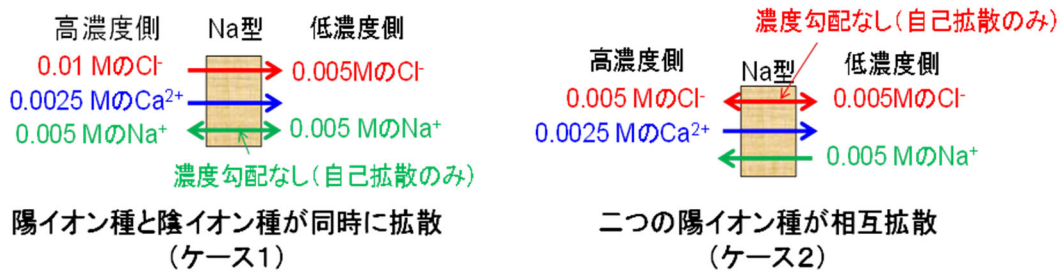


図 2.4-4 拡散試験イメージ (ケース 1 とケース 2)

表 2.4-1 透過拡散試験ケース

ケース	膨潤溶液	高濃度側タンク内の初期溶液	低濃度側タンク内の初期溶液	備考
1	0.005 M NaCl 溶液	0.0025 M CaCl_2 溶液 +0.005 M NaCl 溶液	0.005 M NaCl 溶液	Ca^{2+} 、 Cl^- の拡散挙動を確認
2	0.005 M NaCl 溶液	0.0025 M CaCl_2 溶液	0.005 M NaCl 溶液	Ca^{2+} 、 Na^+ の拡散挙動を確認
3	0.5 M NaCl 溶液	0.0025 M CaCl_2 溶液 +0.5 M NaCl 溶液	0.5 M NaCl 溶液	Ca^{2+} の拡散挙動を確認
4	0.005 M NaCl 溶液	0.01 M NaCl 溶液	0.005 M NaCl 溶液	Na^+ 、 Cl^- の拡散挙動を確認

5	0.005 M NaCl溶液	0.02 M NaCl溶液	0.005 M NaCl溶液	Na ⁺ 、Cl ⁻ の拡散挙動を確認
6	0.005 M NaCl溶液	0.03 M NaCl溶液	0.005 M NaCl溶液	Na ⁺ 、Cl ⁻ の拡散挙動を確認

さらに、上述の透過拡散試験の検証で用いる保持因子の設定に係る検討に資するため、バッチ試験を実施し、Na型モンモリロナイトに対するCa²⁺イオンの*Kd*を導出することとした。本年度実施したバッチ試験ケースを表2.4-2に示す。各ケースで用いた浸漬溶液は透過拡散試験ケース1~3の高濃度側タンク内の初期溶液と同じとした。なお、Na⁺イオンについては、Na型モンモリロナイトに対しては見かけ上収着が起こらないと考えられるため、また、陰イオン種であるCl⁻イオンについては、負に帯電しているモンモリロナイトに収着しないため、両者を対象としたバッチ試験は実施せず、後述する保持因子を導出するための計算で使用する*Kd*値は0 m³/kgとすることとした。

各試験の詳細については、後述する(b)、(c)に記載する。

表 2.4-2 バッチ試験ケース

ケース	浸漬溶液	備考
1	0.0025 M CaCl ₂ 溶液 + 0.005 M NaCl溶液	透過拡散試験のケース1、高濃度側タンク溶液(初期)と同じ
2	0.0025 M CaCl ₂ 溶液	透過拡散試験のケース2、高濃度側タンク溶液(初期)と同じ
3	0.0025 M CaCl ₂ 溶液 + 0.5 M NaCl溶液	透過拡散試験のケース3、高濃度側タンク溶液(初期)と同じ

(b) 透過拡散試験

試験に用いたモンモリロナイト試料はクニミネ工業製クニピアFである。精製前のモンモリロナイトの交換性陽イオンの大半はNaだが、10%程度のCaも含んでいる⁽²¹⁾。Na型への置換は次の手順で行った。まず、モンモリロナイト粉末20gを1MのNaCl水溶液2 dm³に加え、24時間以上攪拌させた後、24時間静置して沈殿させた。上澄み液を取り除き、新たに同濃度の新しいNaCl水溶液2 dm³を加え、同様の操作を計3回繰り返した。次に、完全にNa型に置換したモンモリロナイトを透析用セルロースチューブ(VISKASE SALES CORP製、UC36-32-100)の中に入れ、イオン交換水と接触させることにより、試料中の過剰塩を除去した。イオン交換水は、0.5Mの硝酸銀溶液による白濁反応が確認されなくなるまで定期的に交換した。その後、モンモリロナイト試料をセルロースチューブより出し、凍結乾燥(-110℃、24時間以上)させた。乾燥後、試料を乳鉢によって粉碎し、ふるいを用いて粒径が100-200メッシュ(75-150 μm)の試料(以下、「Na型モンモリロナイト試料」)を得た。

Na型モンモリロナイト試料を90℃の恒温槽内で乾燥させた後、直径20mm、厚さ10mmの円柱状に乾燥密度1,000 kg/m³となるように圧縮成型し、その両端にステンレス鋼製焼結フィルター(孔サイズ1 μm)を付け、図2.4-5の亚克力製拡散セルを組み立てた。さらに、両タ

ンク内に 0.005 M または 0.5 M の NaCl 溶液をそれぞれ 0.11 dm³ 入れ、当該圧縮体と接触させた。なお、この際、試料中の空気を取り除き、NaCl 溶液の浸透を促進させるため、拡散セルごとデシケーター中で一度減圧させる操作を行った。この後、当該圧縮体を常温、常圧下で 28 日以上静置することにより膨潤させた。膨潤終了後、各タンク（高濃度側タンクおよび低濃度側タンク）内の膨潤溶液を、表 2.4-1 に示した所定の試験用溶液を入れ換えることで拡散試験を開始した。なお、試験開始時の溶液交換の際にも拡散セル内の空気を取り除くため、減圧させる必要があるが、高濃度側タンク内の初期溶液を入れた状態で減圧すると、測定対象のイオン種が拡散以外の駆動力で試料内に浸入してしまうおそれがある。そのため、溶液の入れ換え操作では、ケース 2 の高濃度側タンクには脱イオン水を、ケース 3 の両タンクには 0.5 M の NaCl 溶液を、その他のタンクには 0.005 M の NaCl 溶液を先にタンクに入れ、数分間脱気した後に測定対象のイオン種を含む溶液を添加することで、初期溶液となるように調整した。拡散試験開始時における両タンク内の溶液量はそれぞれ 0.11 dm³ とし、液面の高さを同じとした。また、当該拡散セルは、試験期間を通じて冷却機能付き恒温槽内で静置させ、298 K に維持した。各ケースで実施する試験数は 1 Run ずつとした。

試験開始後、高濃度側タンクから 0.005 dm³、低濃度タンク側から 0.01 dm³ の溶液を定期的に採取し、0.45 μm のシリンジフィルターで濾過後、高周波プラズマ発光分析装置（ICP-AES、SPS7800：エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製）で Na⁺イオン濃度および Ca²⁺イオン濃度を、塩素複合電極（9617BNWP：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製）で Cl⁻イオン濃度を経時的に測定した。なお、採取後は、低濃度側タンクに初期溶液をそれぞれ 0.0095 dm³ 添加し、両タンクの液面の高さが等しく、かつ、常にモンモリロナイト試料より高くなるように溶液の量を調整した。

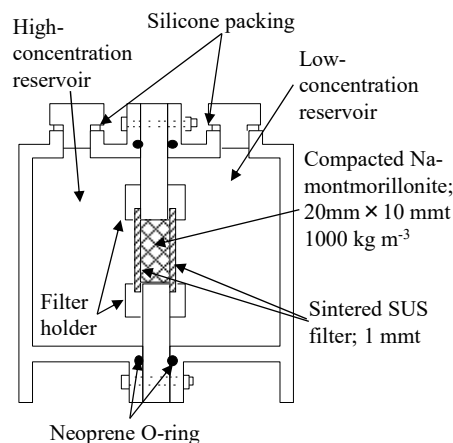


図 2.4-5 アクリル製拡散セル

(b) バッチ試験

バッチ試験は、日本原子力学会標準「深地層処分のバリア材を対象とした K_d の測定方法の基本手順」⁽²²⁾ に準拠した方法で実施した。上述の Na 型モンモリロナイト試料（粉末）0.1 g を遠心チューブに入れ、表 2.4-2 に示した所定の溶液を 0.01 dm³ 加えた。なお、本手順書においては、試験の固液比は 1:10 が推奨されているが、本試験で設定したケース 1、2 で用いる低イオン強度溶液中では、モンモリロナイトの膨潤性が大きくなり、固相と液相が十分に混ざらないことを事前に確認していたため、固液比を 1:100 とした。その後、当該チューブに蓋をし、ハンドシェイクにて攪拌し、298 K の冷却機能付き恒温槽内で静置させた。静置期間中は 1 日

1 回、ハンドシェイクにより試料を攪拌させ、固相と液相が十分に混ざり合っていることを確認した。この操作を 1 週間繰り返した後、当該チューブ内の固相と液相を遠心分離させ、その上澄みを $0.45 \mu\text{m}$ のシリンジフィルターで濾過し、高周波プラズマ発光分析装置 (ICP-AES、SPS7800 : エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製) で Na^+ イオン濃度および Ca^{2+} イオン濃度を測定した。各ケースで実施する試験数は 3 Run ずつとした。

(c) 解析

新拡散モデルを検証するため、上述した透過拡散試験結果と当該モデルを用いて計算した結果を比較することとした。以下に当該検証で用いた計算結果の導出方法を記す。

上述した透過拡散試験の試験方法、体系を考慮すると、式(2.4-7)は一次元体系として解くこと可能であり、式(2.4-7)は式(2.4-10)となる。

$$\frac{\partial C_{bi}(x,t)}{\partial t} = D_{ai} \left(\frac{\partial^2 C_{bi}(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (2.4-10)$$

高濃度側タンクから低濃度側タンクへ、モンモリロナイト試料を通じてイオン種が拡散する際の位置 x におけるベントナイト中のイオン種濃度 $C_{bi}(x,t)$ は、式(2.4-10)を以下の初期条件および境界条件で解くことによって得られる。

$$\text{初期条件} : C_{bi}(x,0) = 0 \quad (0 \leq x \leq L)$$

$$\text{境界条件} : t > 0 \quad , \quad C_{bi}(0,t) = C_{biH}(t) \quad , \quad C_{bi}(L,t) = C_{biL}(t)$$

ここで、

$C_{biH}(t)$: 高濃度側タンク溶液と試料の界面におけるモンモリロナイト中のイオン種濃度 [mol/m³]

$C_{biL}(t)$: 低濃度側タンク溶液と試料の界面におけるモンモリロナイト中のイオン種濃度 [mol/m³]

である。しかし、高濃度側タンクおよび低濃度側タンクのイオン種濃度は時間の関数となるため解析解を得ることが難しい。そこで、以下に記す方法により両タンク中におけるイオン種濃度の経時変化の導出を図る。

まず、透過したイオン種による低濃度側タンク濃度の増加が無視できる微小時間 Δt [s] を考える。このとき $C_{biH}(t)$ 、 $C_{biL}(t)$ は定数となるので、位置 x におけるイオン種濃度 $C_{bi}(x,t)$ は、

$$C_{bi}(x,t) = C_{biH}(t) + \{C_{biL}(t) - C_{biH}(t)\} \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_n \frac{C_{biL}(t) \cos n\pi - C_{biH}(t)}{n} \sin \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{D_{ai} n^2 \pi^2}{L^2} t\right) \quad (2.4-11)$$

となる⁽²³⁾。また、その際の拡散フラックス J_i [mol/m²/s] は Fick の第 1 法則を用いて式(2.4-12)で表される。

$$\begin{aligned}
J_i &= -D_{ai} \left(\frac{\partial C_{bi}(x,t)}{\partial x} \right) \\
&= D_{ai} \{C_{biH}(t) - C_{biL}(t)\} \frac{1}{L} \\
&\quad - \frac{2D_{ai}}{L} \sum_n^{\infty} \{C_{biL}(t) \cos n\pi - C_{biH}(t)\} \cos \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{D_{ai}n^2\pi^2}{L^2}t\right)
\end{aligned} \tag{2.4-12}$$

従って、時間 t から微小時間 Δt 経過する間に、モンモリロナイト試料中の位置 x を通過するイオン種の量 $\Delta Q(x,t)$ [mol] は、式(2.4-12)を時間積分することで以下の式(2.4-13)のようになる。

$$\begin{aligned}
\Delta Q(x,t) &= A \int_t^{t+\Delta t} J_i dt \\
&= A \left[D_{ai} \{C_{biH}(t) - C_{biL}(t)\} \frac{\Delta t}{L} \right. \\
&\quad \left. - \frac{2L}{\pi^2} \sum_n^{\infty} \frac{C_{biL}(t) \cos n\pi - C_{biH}(t)}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{L} \left\{ \exp\left(-\frac{D_{ai}n^2\pi^2}{L^2}t\right) - \exp\left(-\frac{D_{ai}n^2\pi^2}{L^2}(t+\Delta t)\right) \right\} \right]
\end{aligned} \tag{2.4-13}$$

ここで、 A は試料の断面積 [m²] である。

同様にモンモリロナイト試料中に浸入するイオン種量 $\Delta Q(0,t)$ および 試料を透過して低濃度側タンクに漏出するイオン種量 $\Delta Q(L,t)$ は式(2.4-13)において、 $x=0$ および $x=L$ のときの値なので、式(2.4-8)の関係式と合わせて、それぞれ以下のように表される。

$$\begin{aligned}
\Delta Q(0,t) &= A \left[D_{ai} \{ \alpha_H C_{liH}(t) - \alpha_L C_{liL}(t) \} \frac{\Delta t}{L} \right. \\
&\quad \left. + \frac{2L}{\pi^2} \sum_n^{\infty} \frac{\alpha_H C_{liH}(t) - \alpha_L C_{liL}(t) \cdot (-1)^n}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_{ai}n^2\pi^2}{L^2}t\right) - \exp\left(-\frac{D_{ai}n^2\pi^2}{L^2}(t+\Delta t)\right) \right\} \right]
\end{aligned} \tag{2.4-14}$$

$$\begin{aligned}
\Delta Q(L,t) &= A \left[D_{ai} \{ \alpha_H C_{liH}(t) - \alpha_L C_{liL}(t) \} \frac{\Delta t}{L} \right. \\
&\quad \left. + \frac{2L}{\pi^2} \sum_n^{\infty} \frac{\alpha_H C_{liH}(t) (-1)^n - \alpha_L C_{liL}(t)}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_{ai}n^2\pi^2}{L^2}t\right) - \exp\left(-\frac{D_{ai}n^2\pi^2}{L^2}(t+\Delta t)\right) \right\} \right]
\end{aligned} \tag{2.4-15}$$

ここで、

$C_{liH}(t)$: 高濃度側タンクのイオン種濃度 [mol/m³]

$C_{liL}(t)$: 低濃度側タンクのイオン種濃度 [mol/m³]

α_H : 高濃度側タンク内溶液と接するモンモリロナイト試料の保持因子 [-]

α_L : 低濃度側タンク内溶液と接するモンモリロナイト試料の保持因子 [-]

である。

一方、さらに Δt 時間が経過した、 $t+\Delta t$ から $(t+\Delta t) + \Delta t$ の間のイオン種の移動量は、高濃度側タンクからイオン種が $\Delta Q(0,t)$ 分減少、低濃度側タンク内へはイオン種が $\Delta Q(L,t)$ 分増加す

るため、その増減した濃度をそれぞれ新たに $C_{iH}(t+\Delta t)$ 、 $C_{iL}(t+\Delta t)$ とすると、浸入量と透過量はそれぞれ式(2.4-16)、式(2.4-17)で示される。

$$\begin{aligned} \Delta Q(0, t+\Delta t) = & A \left[D_{ai} \{ \alpha_H C_{iH}(t+\Delta t) - \alpha_L C_{iL}(t+\Delta t) \} \frac{\Delta t}{L} \right. \\ & \left. + \frac{2L}{\pi^2} \sum_n \frac{\alpha_H C_{iH}(t+\Delta t) - \alpha_L C_{iL}(t+\Delta t) \cdot (-1)^n}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_{ai} n^2 \pi^2}{L^2}(t+\Delta t)\right) - \exp\left(-\frac{D_{ai} n^2 \pi^2}{L^2}(t+2\Delta t)\right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.4-16)$$

$$\begin{aligned} \Delta Q(L, t+\Delta t) = & A \left[D_{ai} \{ \alpha_H C_{iH}(t+\Delta t) - \alpha_L C_{iL}(t+\Delta t) \} \frac{\Delta t}{L} \right. \\ & \left. + \frac{2L}{\pi^2} \sum_n \frac{\alpha_H C_{iH}(t+\Delta t) (-1)^n - \alpha_L C_{iL}(t+\Delta t)}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_{ai} n^2 \pi^2}{L^2}(t+\Delta t)\right) - \exp\left(-\frac{D_{ai} n^2 \pi^2}{L^2}(t+2\Delta t)\right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.4-17)$$

$$C_{iH}(t+\Delta t) = C_{iH}(t) - \frac{\Delta Q(0, t)}{V_{iH}} \quad (2.4-18)$$

$$C_{iL}(t+\Delta t) = C_{iL}(t) + \frac{\Delta Q(L, t)}{V_{iL}} \quad (2.4-19)$$

ここで、

V_{iH} : 高濃度側タンクの体積 [m³]

V_{iL} : 低濃度側タンクの体積 [m³]

である。同様に、 $m\Delta t$ から $m\Delta t + \Delta t$ の間の浸入量および透過量は式(2.4-20)、式(2.4-21)で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta Q(0, m\Delta t) = & A \left[D_{ai} \{ \alpha_H C_{iH}(m\Delta t) - \alpha_L C_{iL}(m\Delta t) \} \frac{\Delta t}{L} \right. \\ & \left. + \frac{2L}{\pi^2} \sum_n \frac{\alpha_H C_{iH}(m\Delta t) - \alpha_L C_{iL}(m\Delta t) \cdot (-1)^n}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_{ai} n^2 \pi^2}{L^2} m\Delta t\right) - \exp\left(-\frac{D_{ai} n^2 \pi^2}{L^2} (m+1)\Delta t\right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.4-20)$$

$$\begin{aligned} \Delta Q(L, m\Delta t) = & A \left[D_{ai} \{ \alpha_H C_{iH}(m\Delta t) - \alpha_L C_{iL}(m\Delta t) \} \frac{\Delta t}{L} \right. \\ & \left. + \frac{2L}{\pi^2} \sum_n \frac{\alpha_H C_{iH}(m\Delta t) (-1)^n - \alpha_L C_{iL}(m\Delta t)}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_{ai} n^2 \pi^2}{L^2} (m\Delta t)\right) - \exp\left(-\frac{D_{ai} n^2 \pi^2}{L^2} (m+1)\Delta t\right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.4-21)$$

$$C_{iH}(m\Delta t) = C_{iH}(m\Delta t - \Delta t) - \frac{\Delta Q(0, m\Delta t - \Delta t)}{V_{iH}} \quad (2.4-22)$$

$$C_{iL}(m\Delta t) = C_{iL}(m\Delta t - \Delta t) + \frac{\Delta Q(L, m\Delta t - \Delta t)}{V_{iL}} \quad (2.4-23)$$

当該検証では、既往の In-diffusion 試験結果から得られた Da 、および後述するバッチ試験結果より導出される Kd を用いて、時間 $t=0$ より所定の時間 $t=k\Delta t$ まで、 k 回のステップの計算を行い、 Δt 間の $\Delta Q(0,t)$ および $\Delta Q(L,t)$ を計算することにより、 $C_{iH}(t)$ 、 $C_{iL}(t)$ の経時変化（計算値）を導出し、透過拡散試験結果（実験値）と比較することとした。

なお、当該透過拡散試験では、評価対象イオン種はモンモリロナイト圧縮体以外に焼結フィルターを拡散する。このため、上述した解析によって使用する Da は両フィルター中の拡散の影響を含んだ値としなければいけない。そこで、式(2.4-24)⁽²⁴⁾を用いて導出した Da の値を解析では用いることとした。なお、フィルター中のイオン種の見かけの拡散係数 D_{a,i_filt} [m^2/s]については、フィルターにイオン種は収着しない ($Kd=0$) と仮定し、フィルター中のイオン種の有効拡散係数 ($4 \times 10^{-10} m^2/s$)⁽⁵⁾とフィルターの間隙率 (0.4) を用いて、式(2.4-1)より導出した値 ($1.0 \times 10^{-9} m^2/s$) とした。

$$Da = \frac{L_{mont} + 2L_{filt}}{\frac{L_{mont}}{D_{a,i_mont}} + \frac{2L_{filt}}{D_{a,i_filt}}} \quad (2.4-24)$$

ここで、

L_{mont} : モンモリロナイト試料の厚さ [m] (=0.01 m)

L_{filt} : フィルターの厚さ [m] (=0.001 m)

D_{a,i_mont} : モンモリロナイト圧縮体中のイオン種 i の見かけの拡散係数 [m^2/s]

D_{a,i_filt} : フィルター中のイオン種 i の見かけの拡散係数 [m^2/s] (= $1.0 \times 10^{-9} m^2/s$)

である。

また、Na型モンモリロナイトに対する Ca の Kd_{Ca} [m^3/kg] の導出については、以下の式⁽²⁵⁾を用いることで、バッチ試験結果からその値を得た。

$$Kd_{Ca} = \frac{V}{M} \cdot \frac{C_{0Ca} - C_{Ca}}{C_{Ca}} \times 10^{-3} \quad (2.4-25)$$

ここで、

V : バッチ試験に用いた溶液の体積 [ml] (=10ml (=0.01 dm^3))

M : バッチ試験に用いた試料の質量 [g] (=0.1 g)

C_{0Ca} : バッチ試験に用いた溶液の初期 Ca 濃度 [mol/m^3]

C_{Ca} : バッチ試験終了後（平衡後）溶液の Ca 濃度 [mol/m^3]

である。

(d) 結果と考察

式(2.4-25)を用いて導出した Kd 値をバッチ試験結果と併せて表 2.4-3 に示す。また、透過拡散試験により得られた高濃度側および低濃度タンク内の Ca^{2+} イオン濃度 (以下、「Ca 濃度」) の経時変化 (ケース 1~3)、 Na^+ イオン濃度 (以下、「Na 濃度」) の経時変化 (ケース 4~6)、 Cl^- イオン濃度 (以下、「Cl 濃度」) の経時変化 (ケース 1、4~6) をそれぞれ図 2.4-6、2.4-8、2.4-9 に示す。さらに、これら経時変化の図には 2.4.2 (2) (c) で示した解析方法により導出した計算値も併せて示すとともに、計算に使用した保持因子 α と見かけの拡散係数 Da に係るパラメータを表 2.4-4 に示す。なお、透過拡散試験結果は、78 日目 (ケース 2 のみ 45 日目) までの濃度変化データであり、本報告では当該時点までのデータを基に考察を行った。

Ca^{2+} イオン

表 2.4-3 に示す通り、バッチ試験結果より導出された Na 型モンモリロナイトに対する Ca の Kd 値は、浸漬溶液の Na 濃度に依存し、当該 Na 濃度が高いケースほど Kd 値は小さくなる傾向が見られた。

表 2.4-3 バッチ試験結果および導出した収着分配係数 Kd 値

ケース※1 (浸漬溶液)	浸漬溶液中の Ca 濃度 [mol/m ³]		収着分配係数 Kd [m ³ /kg]	
	初期 C_{0ca}	試験終了 (平衡後) C_{ca}	式(2.4-25)から 導出した値※2	平均
1 (0.0025 M CaCl_2 溶液 + 0.005 M NaCl 溶液)	①	2.8×10^0	6.1×10^{-2}	4.5
	②		6.2×10^{-2}	4.4
	③		6.3×10^{-2}	4.3
2 (0.0025 M CaCl_2 溶 液)	①	2.8×10^0	1.6×10^{-2}	18
	②		1.8×10^{-2}	16
	③		1.9×10^{-2}	15
3 (0.0025 M CaCl_2 溶液 + 0.5 M NaCl 溶液)	①	3.3×10^0	1.9×10^0	0.0089
	②		1.9×10^0	0.012
	③		1.8×10^0	0.012

※1 各ケース 3 Run (①~③) ずつ実施した。

※2 $V/M=100$ [ml/g]を用いた。

図 2.4-6 に示した透過拡散試験結果 (実験値) では、高濃度側および低濃度側タンク内の Na 濃度が低いケース (ケース 1、ケース 2) においては、高濃度側タンク内の Ca 濃度は徐々に低下し、約 40 日後にはほぼ 0 M となったが、低濃度側タンク内の Ca 濃度は試験期間を通じて変化はなく、0 M のままであった。また、両ケースの高濃度側タンク内の Ca 濃度変化からは、 Cl^- イオン、および Na^+ イオンの移行の有無による違いは見られなかった。一方、両タンク内の Na 濃度が高いケース 3 においては、高濃度側タンク内の Ca 濃度に僅かな減少傾向が見られるとともに、低濃度側タンク内の Ca 濃度の上昇が確認された。さらに、ケース 1、ケース 2 の計算値は、試験開始直後に高濃度側タンク内の Ca 濃度が 0 M となり、実験値とは異なる結果となったが、ケース 3 の計算値は、高濃度側タンク内の Ca 濃度の低下、および低濃度側タンク内

の Ca 濃度の上昇を良く再現する結果となった。

透過拡散試験のケース 1~3 で見られた高濃度側タンク内のCa濃度の低下は、Na型モンモリロナイト試料（接液部）中のNa⁺イオンとのイオン交換が原因であると考えられる。ケース 1、ケース 2 の高濃度側タンク内のNa濃度とCa濃度の経時変化を図 2.4-7 に示す。図 2.4-7 より、Ca濃度の低下に伴い、Na濃度が上昇しているのがわかる。また、その上昇量はmol数でCa濃度の低下量の約 2 倍となっており（電荷的に整合しており）、上記仮説を支持する結果となった^{※4}。

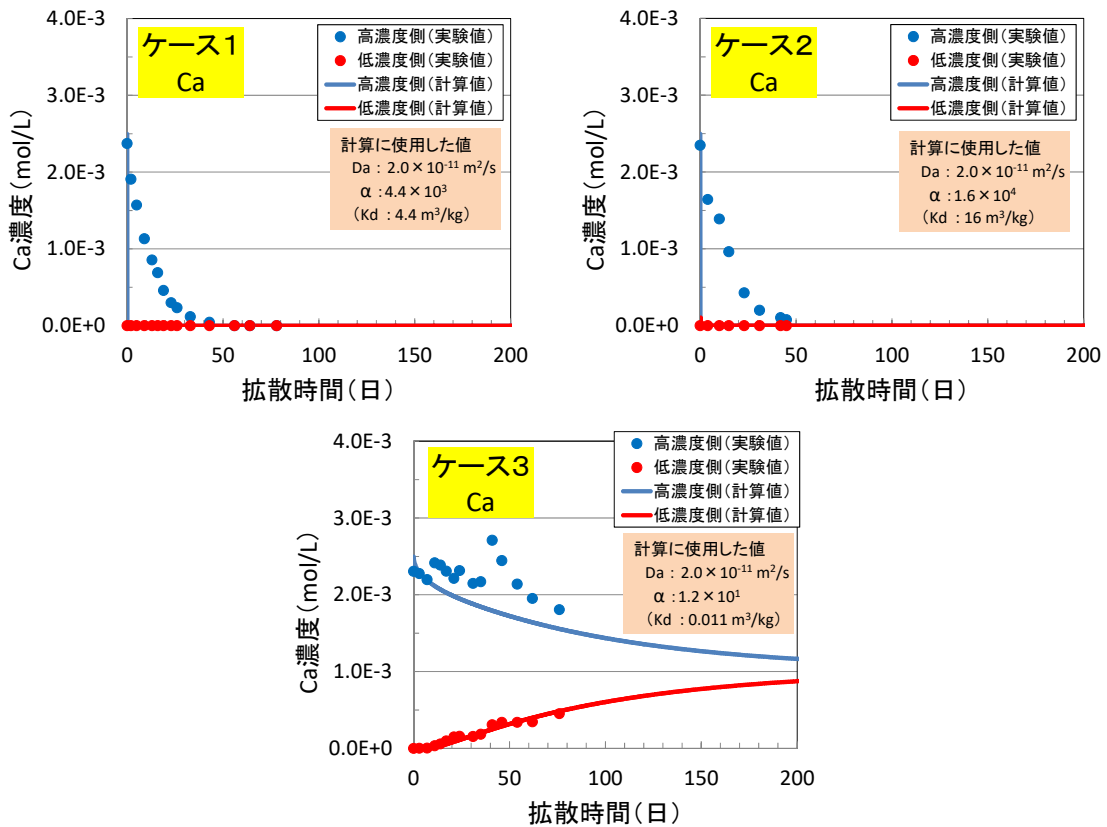


図 2.4-6 高濃度および低濃度側タンク内の Ca²⁺イオン濃度の経時変化（実験値と計算値）

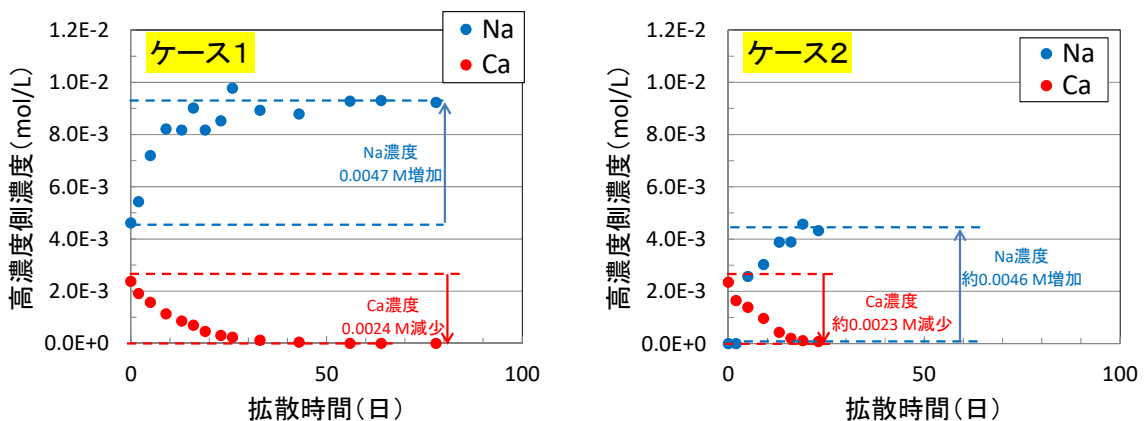


図 2.4-7 高濃度側タンク内の Ca²⁺イオン濃度およびの Na⁺イオン濃度経時変化

※4 ケース 3 では高濃度側タンク内の初期 Na 濃度が高く、Ca²⁺イオンとのイオン交換に起因すると考えられる Na 濃度変化は、測定誤差に隠れてしまったため観測できなかった。

(ケース 1、ケース 2)

表 2.4-4 透過拡散試を模擬した計算に使用したパラメータ

イオン種	ケース	保持因子に係るパラメータ		見かけの拡散係数に係るパラメータ	
		収着分配係数 Kd [m^3/kg] ^{※1}	計算に使用した $\alpha[-]$ ^{※2}	モンモリロナイト圧縮体中の見かけの拡散係数 $D_{a,i,mon}$ [m^2/s] ^{※3}	計算に使用した Da [m^2/s] ^{※4}
Ca^{2+}	1	4.4	4365	1.7×10^{-11} (26)	2.0×10^{-11}
	2	16	16336		
	3	0.011	12		
Na^+	4	0	0.6	7.4×10^{-11} (16)	8.8×10^{-11}
	5				
	6				
Cl^-	1	0	0.6	1.5×10^{-10} (27)	1.8×10^{-10}
	2				
	3				
	4				

※1 Ca^{2+} イオンの Kd 値は、バッチ試験から得られた値とした (表 2.4-3 参照)。また、Na 型モンモリロナイトに対しては見かけ上 Na^+ イオンは収着しないため、陰イオンは負に帯電しているモンモリロナイトに収着しないため、 Na^+ イオンおよび Cl^- イオンの Kd 値は $0 m^3/kg$ とした。

※2 式(2.4-9)から導出した値。また、本計算では、高濃度側および低濃度側タンク内溶液と接するベントナイトの保持因子は同一の値を使用した。

※3 本試験と同じ試料、温度条件 (乾燥密度 $1.0 Mg/m^3$ の Na 型モンモリロナイト圧縮体、 $25^\circ C$) で、In-diffusion 試験 (脱イオン水系) により取得された Da 値。

※4 式(2.4-24)から導出した値。

また、ケース 1、ケース 2 において、高濃度側タンク内の実験値と計算値に差異が生じたのは、当該ケースでは Kd 値が大きかったことが原因の一つと考えられる。これは、計算では高濃度側タンク内の Ca^{2+} イオン全てが瞬時に (1 ステップで) モンモリロナイト試料に浸入してしまったのに対して、実際の試験では、 Ca^{2+} イオンは試料接液部に多量に収着し^{※5}、試料内部に向かって拡散するが、同時に接液部に収着した Ca^{2+} イオンは液相中の Ca^{2+} イオンとも交換反応を起こすため、高濃度側タンク内の Ca 濃度の低下が抑制された可能性があるというものである。一方、ケース 3 では Kd 値が小さく、計算では Ca^{2+} イオンが瞬時にモンモリロナイト試料に浸入することはなく、実際の試験においてもモンモリロナイト試料接液部に収着する Ca^{2+} イオンは少量のため、上記イオン交換の影響は小さく、計算値と実験値が整合したものと考えられる。

※5 高濃度側タンク内に初期に存在する Ca 量は $2.75 \times 10^{-4} mol (=0.0025 mol/L \times 0.11 L)$ 、当該試験で用いたモンモリロナイト試料 (3.14 g) の陽イオン交換容量 (CEC) は $1.086 \times 10^{-3} eq/g$ (21)であることから、高濃度側タンク内の Ca^{2+} イオンが全てモンモリロナイト試料に収着すると、試料全体 (平均) の Ca^{2+} イオン当量分率は $0.16 (= (2.75 \times 10^{-4} mol \times 2 eq/mol) / (1.086 \times 10^{-3} eq/g \times 3.14 g))$ となる。従って、本透過拡散試験のケース 1、ケース 2 においては、高濃度側タンク内の Ca 濃度が $0 M$ になる期間 (試験開始後約 40 日) までは、試料接液部のモンモリロナイトの Ca^{2+} イオン当量分率は 1 に近い値を取っていた (ほぼ Ca 型化していた) と考えられる。

以上より、 Kd 値が小さいケースにおいては、別の試験で得られた Da 値と Kd 値を用いて、透過拡散試験結果（高濃度側および低濃度側タンク内の Ca 濃度変化）を再現できる可能性が示された。また、 Kd 値が大きいケースでは、実験的には試料接液部に多量に存在する Ca^{2+} イオンとの交換反応により、液相中の Ca 濃度の低下が抑制される仮説を提示したが、今後は、モンモリロナイト試料を分割し、試料内部の Ca 濃度の分布を調べる等、より詳細な検討を行うことが重要であると考えられる。ただし、 Kd 値が大きいケースでは、低濃度側タンクに Ca^{2+} イオンが透過することなく、試料内に Ca^{2+} イオンが留まってしまう可能性が大きく、長時間が経過してしまうと試料中の Ca 濃度が均一化してしまう可能性がある。そのため、試料を分割するタイミングは、留意する必要がある。

さらに、図 2.4-7 に示した通り、ケース 1、ケース 2 では高濃度側タンク内の Ca 濃度の低下に伴い、 Na 濃度の上昇が確認された。そのため、当初想定していた各イオン種の濃度勾配状態が時間の経過とともに変化し、拡散挙動にも影響を与えたと考えられる。すなわち、ケース 1 では、試験初期には Cl イオンと Ca^{2+} イオンが高濃度側タンクから拡散する状態であったが、当該タンク内の Ca 濃度の低下に伴い、 Cl イオンと Na^+ イオンが拡散するという状態になったと考えられる。また、ケース 2 では、試験初期には低濃度側から Na^+ イオンが拡散する状態であったが、両タンク内の Na^+ イオンの濃度勾配がなくなり、 Na^+ イオンの拡散が起らない状態になったと考えられる。そのため、当該ケースにおける Ca^{2+} イオンの拡散挙動の検討には、これらの影響についても考慮する必要がある。しかしながら、これらの現象を同時に取扱い、モデル化に繋げることは困難であると考えられる。そのため、これら影響が無視でき、ケース 3 のように本報告で提示したモデルが適用できる条件（例えば Kd の閾値等）を、まずは実験的に探し出すことを優先させるのも一つの進め方かもしれない。

Na^+ イオン

図 2.4-8 に示した透過拡散試験結果（実験値）では、いずれのケース（ケース 4～6）においても 80 日程度の拡散試験期間では、高濃度側および低濃度側タンク内の Na 濃度に大きな変化は見られなかった。また、計算結果においても、濃度勾配の差異により、両タンクの Na 濃度変化に有意な差が見られるのは 100 日以降であった。今後はより長期の試験を実施し、データの取得および当該モデルの検討を行うことが重要であると考えられる。

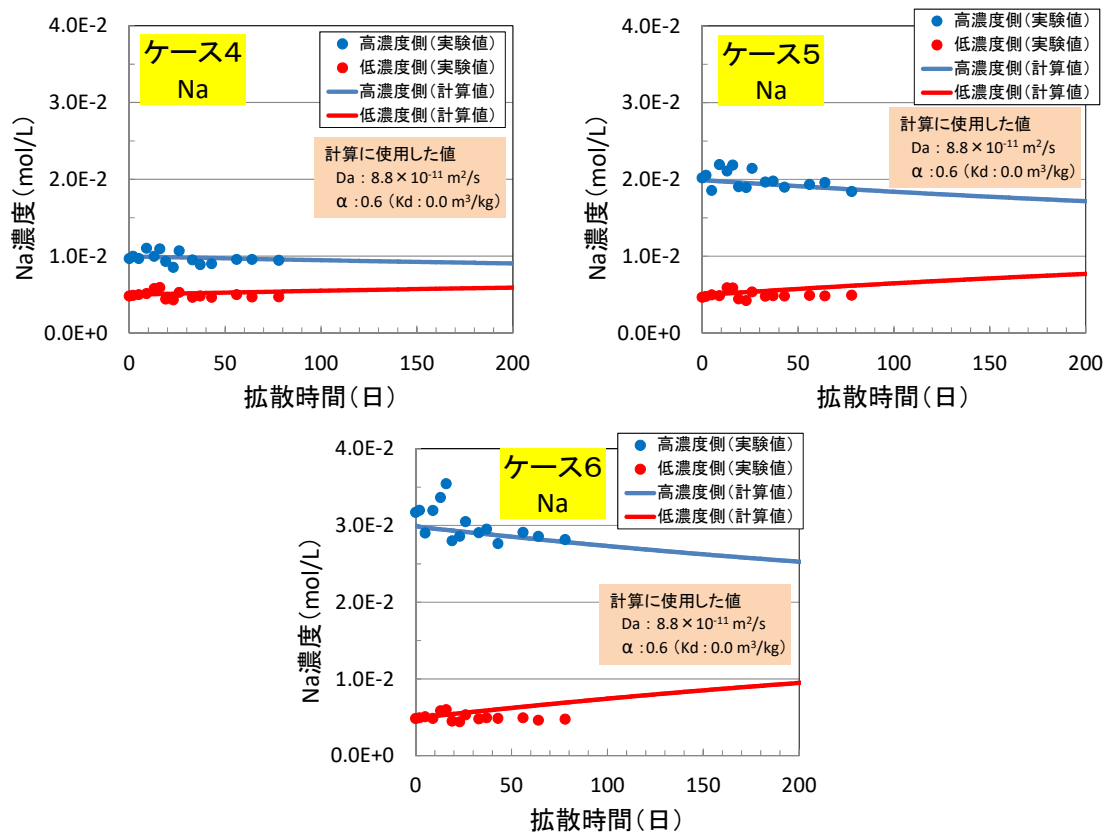


図 2.4-8 高濃度および低濃度側タンク内の Na⁺イオン濃度の経時変化（実験値と計算値）

Cl⁻イオン

図 2.4-9 に示した透過拡散試験結果（実験値）では、いずれのケース（ケース 1、4～6）においても 80 日程度の拡散試験期間では、上述した Na 濃度の変化と同様、高濃度側および低濃度側タンク内の Cl 濃度は初期値から大きな変化は見られなかった。また、ケース 1 とケース 4 の比較では、同時に移行する陽イオン種が異なることによる違いは見られなかった。一方、計算においては、Na の場合とは異なり、濃度勾配が大きいケースほど、低濃度側タンクへの移行量が多くなる傾向が 100 日以内に表れ、ケース 6 では明らかに実験値を上回る結果となった。

ケース 1 とケース 4 の結果に差が表れなかった原因としては、上述したとおり、ケース 1 では、試験初期には Cl⁻イオンは Ca²⁺イオンとともに拡散する状態であったが、Ca²⁺イオンがモンモリロナイト中の Na⁺イオンとイオン交換することによって、高濃度側タンク内の Na 濃度が上昇し、数十日以内にケース 4 と同様の（Cl⁻イオンと Na⁺イオンがともに拡散する）状態になったためだと考えられる。

また、（特に濃度勾配の大きなケース 6 において）低濃度側タンク内の Cl 濃度の実験値と計算値に乖離が見られたのは、保持因子 α の設定方法に原因があったと考えられる。一般に、モンモリロナイトは負に帯電しており、当該圧縮体中を拡散する陰イオン種は、この負電荷の反発によりモンモリロナイト表面から排除されると考えられている。これは「陰イオン排除効果」と呼ばれ、この効果によってベントナイト中においては、陰イオン種が拡散可能な間隙は限定的になると考えられている。また、陰イオン種が拡散可能な間隙の割合（有効間隙率）は、通常ベントナイト圧縮体の間隙率 ε よりも小さくなるが、間隙水のイオン強度が高くなると、陽

イオン種の濃度の増大により陰イオン排除効果が低下するため、有効間隙率は増大し、間隙率 ε に近づくと考えられている⁽¹²⁾。表 2.4-4 に示した通り、本報告の計算で使用した Cl⁻イオンに対する α 値は、 $Kd=0$ とし、式(2.4-9)から導出している（この場合、保持因子 α はモンモリロナイト圧縮体の間隙率 ε と同値となる）。そのため、計算では高濃度側タンク内溶液と接するモンモリロナイト試料接液部の Cl 濃度が過大評価され、実験値の乖離を引き起こしたと考えられる。仮に α の設定に陰イオン排除効果を考慮した場合、計算に用いる α の値は本年度の値より小さくなり、濃度勾配も小さくなるため、計算値は実験値と整合する可能性がある。以上より、陰イオン種の拡散に関しては、今後、陰イオン排除効果を考慮した（有効間隙率を用いた）保持因子 α の設定について検討し、モデルに反映することが重要であると考えられる。

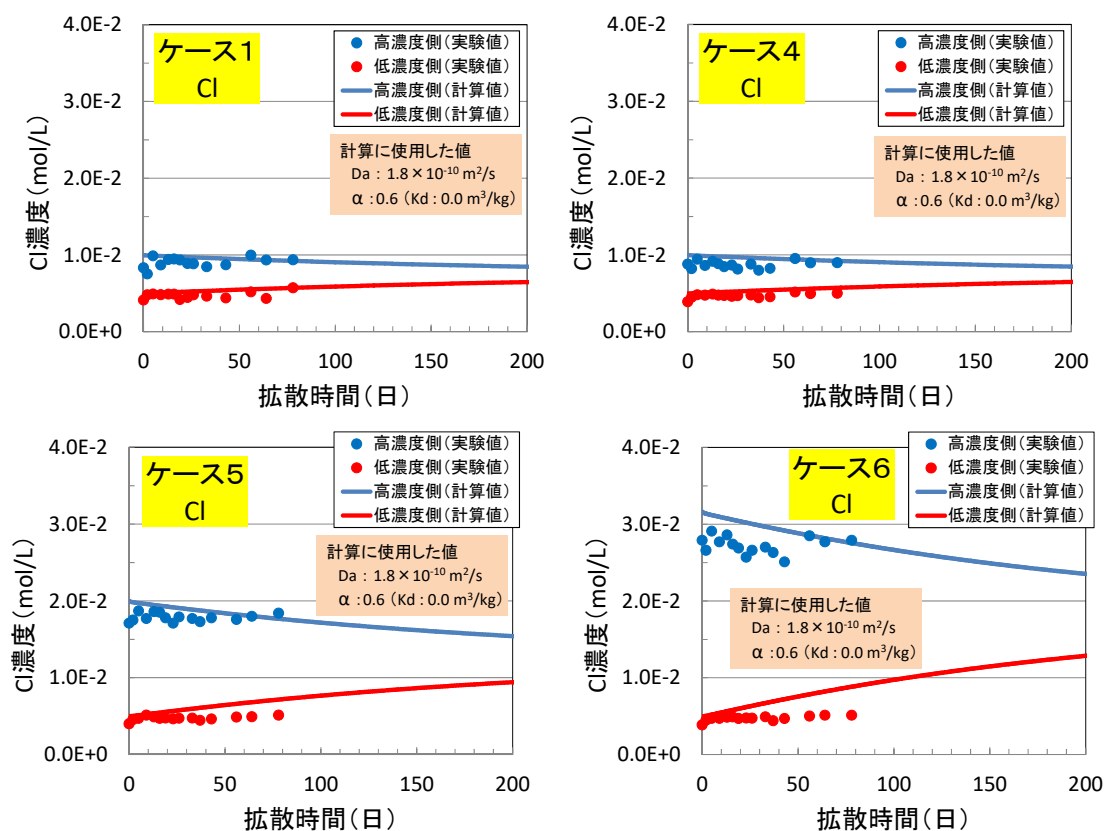


図 2.4-9 高濃度および低濃度側タンク内の Cl⁻イオン濃度の経時変化（実験値と計算値）

上述したように、本年度は 3 イオン種（Ca²⁺イオン、Na⁺イオン、Cl⁻イオン）のモンモリロナイト圧縮体中の拡散データを用いて新拡散モデルの検証を行った。本年度は試験期間が 80 日程度と短く、Na⁺イオンや Cl⁻イオンについては低濃度側タンクへの透過が確認されなかった。今後は、長期の透過拡散試験を実施してデータを取得するとともに、それらデータを用いた当該拡散モデルの検証を引き続き行うことが重要である。また、当該検証に資するため、試験終了後に試料を分割し、モンモリロナイト試料の中のイオン種の濃度分布を把握する必要もある。さらに、本年度の計算で使用した Na⁺イオンの Da は自己拡散係数であるが、濃度勾配により拡散した結果を示す当該実験値に対して、その Da 値が使えるのかについても、今後判断する必要がある。

(3) 今後の予定

本年度は、 Da をベースとした本質的かつシンプルな評価手法を提案するとともに、当該評価手法の検討に資するための透過拡散試験を実施した。上述したように、本年度実施した透過拡散試験は短期間であったため、今後はより長期のデータ取得が望まれる。

また、当該評価手法においては、緩衝材の化学環境解析で対象になる全てのイオン種に対して Da や α (または Kd) を設定しなければならない。そのため、対象になると考えられるイオン種 (以下、16種) について、これらパラメータに係る現状の知見を一度整理する必要があるが、知見がない主要なイオン種については、In-diffusion 試験やバッチ試験を実施して Da や Kd を取得する等の必要性が出てくるかもしれない。しかしながら、全てのイオン種についてこれらパラメータを設定するのは困難であることから、類似性が認められれば、中性種は HTO、一価の陰イオン種は Cl⁻イオン等、代表的なイオン種の同値とするという方法も合理的であると考えられる。

陽イオン種	: Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , FeOH ⁺
陰イオン種	: Cl ⁻ , OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Si(OH) ₅ ⁻ , Al(OH) ₄ ⁻ , Fe(OH) ₃ ⁻
中性種	: H ₂ O (HTO), Fe(OH) ₂

さらに、 Da は温度、有効モンモリロナイト密度、 Kd はイオン強度、温度、モンモリロナイト割合等に依存すると考えられることから、将来的にはそれらの関係性を定式化することも重要である。

新拡散モデルの MC-BUFFER への導入に関しては、イオン種毎に Da 、 Kd 等を与えて地球化学計算および移行計算を行う方法や解析体系の電荷バランスのとり方について検討し、当該コードの改良を行う必要がある。

(4) まとめ

緩衝材中の化学環境状態の設定を行うために重要であると考えられるイオン種の分布を MC-BUFFER で評価するためには、全てのイオン種に対して (OH⁻の拡散実験結果から構築した) 拡散モデルを用いるという現行の MC-BUFFER による評価は不適切であると考えられる。そのため、電気的中性条件を保ちつつ、全てのイオン種の拡散現象を評価可能なモデルを構築し、MC-BUFFER へ組込むことが重要である。そこで、既往の研究結果を参考とし、本質的な拡散係数であると考えられる見かけの拡散係数 Da をベースとしたシンプルで科学的に合理的なベントナイト内拡散モデルを作成し、MC-BUFFER に導入することとした。本年度は当該モデルの原案を提示するとともに、その検証に資するため、非放射性の Ca²⁺イオン、Na⁺イオン、Cl⁻イオンを用いた Na 型モンモリロナイト中の透過拡散試験を実施した。その結果、収着分配係数 Kd が小さい場合における Ca²⁺イオンの拡散挙動に関しては、他の試験 (In-diffusion 試験、バッチ試験) で得られた Da および Kd の値を使用し、当該モデル原案で計算した結果が試験結果を良く再現しており、評価手法として成立する可能性が示唆された。しかしながら、収着分配係数 Kd が大きい場合における Ca²⁺イオン、および Cl⁻イオンの拡散挙動に関しては、当該モデル原案を用いた計算結果と試験結果に整合性が見られなかった。前者については、試料接液部に収着した Ca²⁺イオンが液相中の Ca²⁺イオンとも交換反応を起こすため、高濃度側タンク内の Ca²⁺イオン濃度の低下が抑制されたことが、後者については、当該モデルでは陰イオン排除

効果を考慮していないことが原因として考えられた。また、Na⁺イオンの拡散挙動に関しては、試験期間が短く、当該モデル原案の是非の判断までは至らなかった。今後は、より長期な試験を実施するとともに、モンモリロナイト試料中のイオン種の濃度分布の把握を行い、それらデータを用いた検証、およびモデルの改良を行う必要がある。さらに、緩衝材の化学環境解析で対象になる全てのイオン種に対するパラメータ設定、および当該モデルに対応するための MC-BUFFER の改良も行う必要がある。

2.4.3 ナチュラルアナログデータを用いた検証

(1) 背景および目的

高レベル放射性廃棄物は、半減期が数万年に及ぶ放射性核種を含み、長期間安全に隔離するために、地下 300m 以深へと地層処分することが検討されている。地層処分システムは、人工バリアとしてベントナイト系緩衝材を使用することが検討されており、処分場閉鎖後における地下水の廃棄体への接触を抑制する止水性や放射性核種の移行抑制などの安全機能が期待されている。しかし、処分場構造材にて大量に使用するとされるセメント系材料が地下水と反応することで高アルカリ性地下水となる恐れがあり、これがベントナイト系緩衝材の主構成鉱物であるモンモリロナイトの変質に大きく影響を与えることが危惧されている。このことから、これまでにベントナイト系緩衝材の変質等の長期的変遷挙動を評価するための手法を整備してきた。これらの評価手法を用いて、ベントナイト系緩衝材やセメント系材料変質によるセメント成分の長期的な変質挙動を解析する物質移行-変質連成解析コードを整備している。この複合的な長期変質挙動による評価の妥当性を確認する上では、処分場と類似の環境での相互作用を再現することが重要となる。

これまでに処分場と類似の環境による検証は、平成 24 年度⁽²⁸⁾にフランスの IRSN で採取された Tournemire 粘土層とセメント系材料における 15 年後の観察データの再現計算を実施しており、相互作用を概ね再現する結果であり、複合材料系における十数年規模の変質評価には本コードは妥当であることを確認した。しかし、地層処分の人工バリアにおける長期変遷挙動を評価するためには、より長期の変質評価の妥当性を検証することが重要となる。

このことから、本検証では米国のサールズレイクにおけるアルカリ条件下の粘土変質に係わるデータを類似データとして用い、開発してきた解析コードを用いて再現計算を実施し、より長期的な変質評価の妥当性を確認した。

(2) ナチュラルアナログデータの概要

米国カリフォルニアのサールズレイク (Searles Lake) のボーリングコア KM-3 は約 320 万年に及ぶ沈降により約 700m から成る堆積物であり、3つの続成的な層で形成されている。この堆積物の主要な鉱物はモンモリロナイトと Illite の粘土鉱物であるとされており、湖水は年代によって塩水およびアルカリ条件が変化しているといわれている。サールズレイクの湖水は若年代の上層部 (Upper Zone) では Smith⁽²⁹⁾によって pH が 9.1~9.9 と測定されていることが報告されており、Hay ら⁽³⁰⁾は、上層部では可変的な高塩水のアルカリ水溶液 (pH9~10)、中層部 (Middle Zone) では pH>9 の高塩水が緩和された湖水、下層部 (Lower Zone) では pH7.5~8 の塩水が緩和された湖水として報告している。この年代による湖水のアルカリ条件の変化は、粘土を伴う堆積層を変質させているといわれており、Hay ら⁽³⁰⁾は図 2.4-10 に示すとおり、アルカリ条件の低い下層部では未変質であるが、アルカリ条件の高い上層部では粘土の殆どが変質してしまっていると報告されている。また粘土の溶解に伴い、二次鉱物として K-feldspar や Analcime など

のアルミノケイ酸塩鉱物が生成しているとも報告されている。Savage ら⁽³¹⁾は物質移行-反応コード QPAC⁽³²⁾を用いてモンモリロナイト溶解速度モデルと二次鉱物モデルの組み合わせによってサールズレイクの再現計算を行っており、下層部および上層部におけるモンモリロナイト溶解についてはよく再現されたが、K-feldspar の生成量は過大評価となり、Analcime は生成しなかったと報告されている。

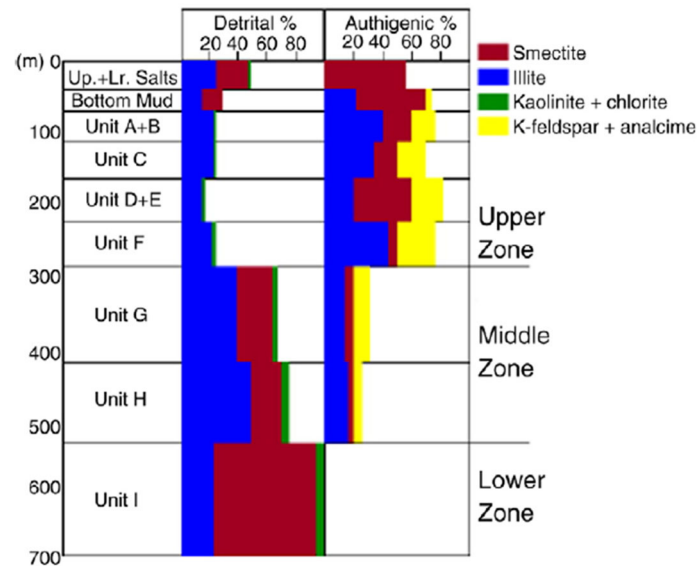


図 2.4-10 KM-3 コアにおける Hay ら⁽³⁰⁾の分析データ

(3) 解析条件

(a) 解析体系

解析体系は、鉛直方向一次元の体系とし、Hay ら⁽³⁰⁾が報告している各層における深度を参考に上層部を 0m~290m、中層部を 290m~540m、下層部を 540m~700m と設定した。メッシュ幅については、各層をさらに詳細化した UNIT⁽²⁹⁾⁽³³⁾と一致させることを考慮し、Savage ら⁽³¹⁾が基本分解能を 50m、層接触面付近を 10m と設定していることを参考にし、下層部については 10m、20m、50m、中層部および上層部については 10m ないし 20m のメッシュ幅とした。サールズレイク解析体系図を図 2.4-11 に示す。

各層のタイムスケールは、Smith ら⁽³³⁾の平均堆積速度 0.22 m/ka (=2.2E-4 m/year) を考慮し、下層部を 69 万年、中層部を 69 万年~180 万年、上層部を 180 万年~320 万年と設定し、タイムステップは 1 年 (3.15576E+07 sec) とした。物質移行については拡散のみを考慮した。境界条件は下層底部 (700m) を濃度勾配 0 の境界条件とし、堆積層上部を固定境界条件として設定した。Savage ら⁽³¹⁾では堆積物が時間経過によって堆積し、堆積物表面が上昇するモデルを考慮しているが、本解析では MC-BUFFER のリスタート機能を使用して、堆積層を 1 層増加し計算する手法を用いたことから、堆積層上部に設定した固定境界条件はリスタートごとに変更となる。以上の本解析に用いた解析手法については後述する。

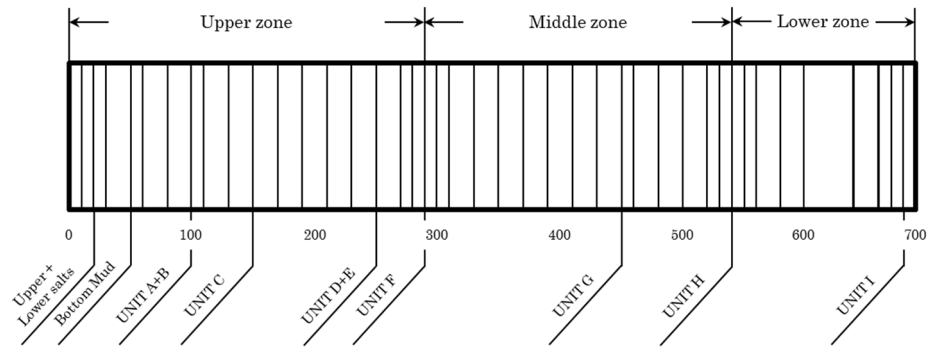


図 2.4-11 サールズレイク解析体系図

(b) 湖水組成

湖水組成については、Savage ら⁽³¹⁾の用いた間隙水組成を用いた。Savage らはセル中の堆積した鉱物の間隙水およびマトリックスを埋める溶液として設定しているが、本解析では湖水の組成として設定している。この湖水組成については、Savage らは Hay ら⁽³⁰⁾によって示されているエビデンスと一致するように、各層部における間隙水組成モデルを設定しており、サールズレイクの典型的な塩水は、pH10 を高塩水、pH9 を塩水と仮定し、それぞれ上層部と中層部に設定している。また、下層部については、塩水を 1/10 に希釈し、EQ3/6⁽³⁴⁾にて 60°C で平衡させた溶液組成を採用している。温度については Savage ら⁽³¹⁾が設定している 60°C 一定とした。なお、計算する際のチャージバランスは Cl で調整した。表 2.4-5 に本解析で使用したサールズレイクの湖水組成を示す。

表 2.4-5 サールズレイクの湖水組成

	上層部堆積期間	中層部堆積期間	下層部堆積期間
Temperature [°C]	60		
pH	10.0	9.0	7.5
Na [mol/L]	3.91E+00	3.46E+00	4.35E-01
K [mol/L]	4.60E-01	5.12E-01	5.12E-02
Cl [mol/L]	3.09E+00	2.68E+00	3.71E-01
S [mol/L]	3.75E-01	4.16E-01	4.17E-02
C [mol/L]	2.95E-01	3.61E-01	3.28E-02

(c) 堆積層鉱物組成および鉱物モデル

堆積層鉱物組成については、Savage ら⁽³¹⁾が用いた Na-montmorillonite : 65wt%、Illite : 25wt%、Quartz : 10wt% を設定した。鉱物モデルについては、過去の原子力安全・保安院の委託事業である「放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査」における評価手法による鉱物モデル⁽³⁵⁾に Illite および K-feldspar を追加したモデルを設定した。表 2.4-6 に堆積層鉱物組成を含む鉱物モデルを示す。Na-montmorillonite および Quartz については速度論として扱い、それ以外の鉱物については平衡論である。また、堆積時の初期間隙率については、Savage ら⁽³¹⁾は Tucker⁽³⁶⁾が報告している mud rock の間隙率 0.7~0.9 より少し低い 0.6 として設定しており、これを採用した。

表 2.4-6 堆積層鉱物組成を含む鉱物モデル

Mineral	堆積時組成[wt%]
Na-montmorillonite	65.0
Illite	25.0
Quartz	10.0
Kaolinite	-
Analcime	-
K-feldspar	-
Calcite	-
Ca(OH) ₂	-
C-S-H (0.4~1.8)	-
Monosulfate (AFm)	-
Hydrogarnet	-
Brucite	-
Ettringite (AFt)	-
Gypsum	-
Laumontite	-
Katoite	-
AS ₄ H	-
Friedel's salt	-
Gibbsite	-
Sepiolite	-
Hydrotalcite	-
Pyrite	-
Siderite	-
Fe(OH) ₂ (s)	-
Magnetite	-
Chukanovite	-
Goethite	-
Melanterite	-
Berthierine	-
Greenalite	-

(d) 評価モデル

評価モデルは、「放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査」においてベントナイト変質における評価手法として整備したモンモリロナイト溶解速度モデル、アルカリ拡散モデル、Quartz溶解速度モデル、表 2.4-6 で示した鉱物モデルを使用した。式(2.4-26)~式(2.4-28)に各評価モデル式を示す。なお、Savage ら⁽³¹⁾ではモンモリロナイト溶解モデルについては Sato モデル、Cama TST モデル、Cama Si モデルを、Quartz 溶解については Sato モデルを採用している。また、

Savage ら⁽³¹⁾では初期鉱物の Illite について Sato モデルを用いて速度論として扱っているが、本解析では平衡論として扱った。

- ・モンモリロナイトの溶解速度式

$$R_A = 3500 (a_{\text{OH}^-})^{1.4} e^{-51000/RT} \quad (2.4-26)$$

R_A : 溶解速度($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
 a_{OH^-} : OH⁻活量(mol dm^{-3})
 T : 温度(K)
 R : 気体定数($8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

- ・緩衝材中におけるアルカリ拡散係数式

$$De = 5.0 \times 10^{-7} \phi^{2.1} e^{(-18600/RT)} \quad (2.4-27)$$

De : 有効拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 ϕ : 間隙率(-)
 T : 間隙水の絶対温度(K)
 R : ガス定数($8.31 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

- ・Quartz の溶解速度式

$$R = k A (a_{\text{H}^+})^n (1 - Q/K) \quad (2.4-28)$$

$\log k$: Quartz の速度定数 (= -13.8 (70°C)) ($\text{mol/m}^2/\text{s}$)
 A : Quartz の表面積 (= 9.53×10^3) (m^2/m^3)
 a_{H^+} : H⁺の活量
 n : 定数 (= -0.55 (70°C)) (-)
 Q/K : Quartz の飽和指数 (Q : イオン活量積、K : 平衡定数)

(e) 熱力学データ

熱力学データベースは、「放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査」におけるベントナイトおよびセメント変質評価解析で評価している多項式または van't Hoff 式を使って平衡定数の温度依存性を考慮した Spron-JNC⁽³⁷⁾をベースに、CSHゲル(CSH(0.833)~CSH(1.8))に A. Atkinson⁽³⁸⁾によるデータを、また鉄鉱物については、平成 25 年度⁽³⁵⁾に報告されている熱力学データを使用した。

(f) 解析手法

今回用いたサールズレイクにおける解析手法について、図 2.4-12 に示す。まず最初 (Calc No.

= 1) に解析体系に 10m の堆積層を設置し、下層底部 (700m) に濃度勾配 0 の境界条件を固定する。また堆積層上部に濃度固定境界条件を設定し、湖水および間隙水を下層部期間の湖水組成を設定する。そして、平均堆積速度 0.22 m/ka としたとき、堆積速度が 22 cm/1000year であることから、10m の堆積層を 45,000 年間で計算を行う。次に n 回目の計算 (Calc No. = n) の場合、解析体系に堆積層を 1 層追加し、その上部に濃度固定境界条件を変更する。このとき追加した堆積層はまだ下層部であることから湖水および間隙水は下層部期間の湖水組成を設定する。追加した堆積層が 10m の場合は 45,000 年間、20m の場合は 90,000 年間、50m の場合は 225,000 年間として計算を行う。そして n+1 回目の計算 (Calc No. = n+1) の場合、解析体系に 1 層追加したとき、その堆積層は中層部に到達していることから、湖水および間隙水は中層部期間の湖水組成を設定する。このように追加した堆積層ごとに層を積み重ね、図 2.4-11 における上層最上部の 0m に達するまでリスタートを繰り返して解析を行った。

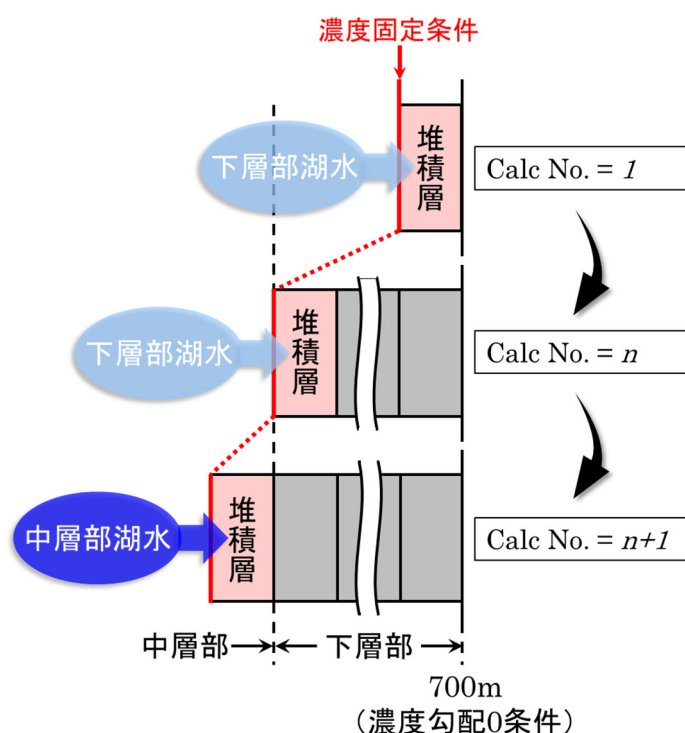


図 2.4-12 サールズレイクにおける解析手法

(4) 考察および検証結果

(a) Hay らの分析データおよび既往の解析結果

分析データについては Hay ら⁽³⁰⁾の報告しているデータを図 2.4-13 に、既往の解析結果について Savage ら⁽³¹⁾が報告している解析結果を図 2.4-14 に示す。図 2.4-13 における Pore (間隙) は、Hay と Goldman ら⁽³⁹⁾がサールズレイクの堆積物の間隙率を 0.3 と仮定していることから、これを与えた。Hay らの分析データでは、モンモリロナイトは下層部では溶解しておらず、二次鉱物の生成が確認されていない。中層部では約半分のモンモリロナイトが溶解し、二次鉱物として、Analcime または K-feldspar の生成が確認されている。上層部ではモンモリロナイトが溶解によりほぼ消滅しており、Analcime または K-feldspar が生成していることが示されている。Savage らの解析結果は、報告の中で分析データとよく一致しているモンモリロナイト溶解モデ

ルに Cama TST モデル⁽⁴⁰⁾を用いたケースとした。この解析結果は、分析データと比較して下層部および上層部におけるモンモリロナイト溶解についてはよく再現されたが、中層部におけるモンモリロナイト溶解については再現性が低い。また、K-feldspar の生成量は過大評価となり、Analcime は生成しなかったと報告されている。

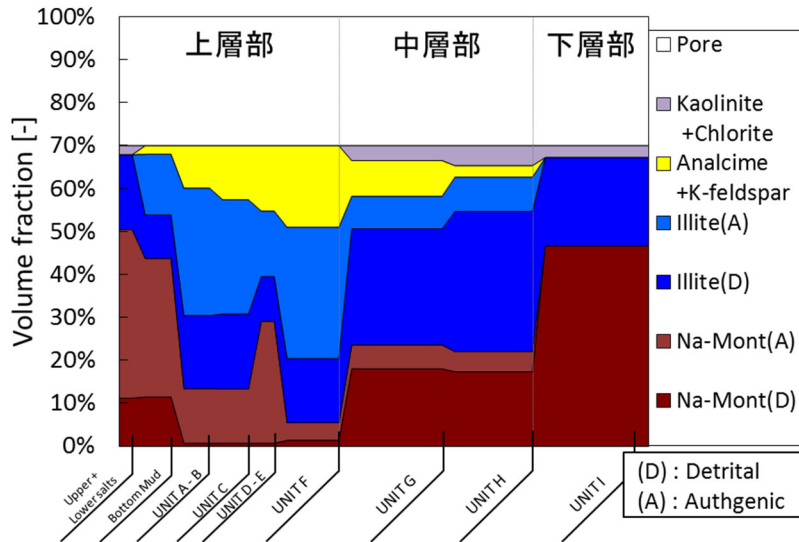


図 2.4-13 Hay ら⁽³⁰⁾の分析データ

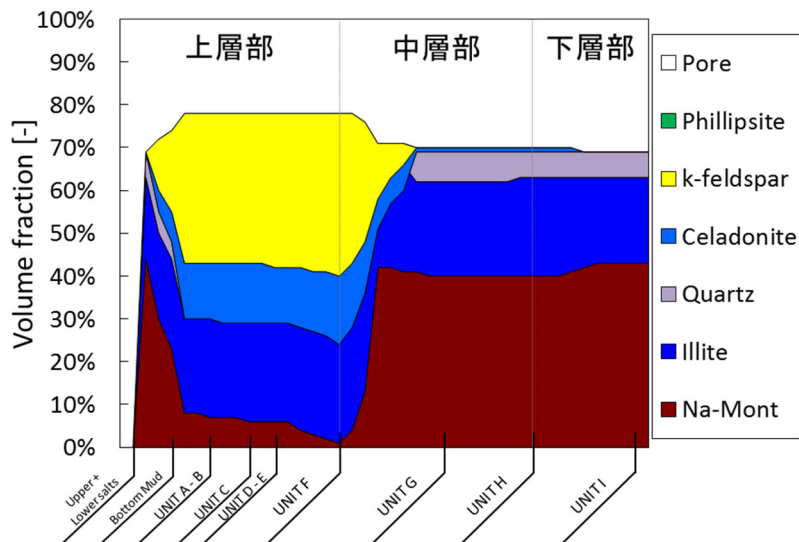


図 2.4-14 Savage ら⁽³¹⁾の解析結果

(b) 分析データと本解析の考察

図 2.4-15 に 320 万年後の解析結果を示す。高年代の下層部では、モンモリロナイトがほぼ変質していないことから、分析データを再現する結果となった。ただし、Illite については下層部

—中層部境界付近から深部へと溶解が進み減少している結果となった。これは、下層部の計算終了時には殆どの Illite が残存していたことから、中層部からの湖水が拡散により下層部へと侵入し、Illite を溶解したものと考えられる。なお下層部の分析データは、未変質の状態を保っている。堆積層鉱物として設定している Quartz については消滅し、K-feldspar へと変遷したものと考えられる。分析データでは前述のとおり未変質の結果であるため、K-feldspar などの Al ケイ酸塩鉱物の生成は確認されていない。

中層部では、モンモリロナイト溶解も殆ど促進されず、ほぼ残存していることから、分析データと比較すると差異のある結果となった。モンモリロナイト溶解の抑制は、Quartz および Illite 溶解による K-feldspar 生成の変遷過程によって pH が低下してしまっているものと考えられる。また、Quartz および Illite 消滅後に pH が上昇するが、その時期には次ステップへと計算が移行してしまうために殆ど溶解していないものと推測される。しかし、堆積時の粘土に対する残存粘土量は、分析データと本解析ともに約 70%程度であり、粘土変質の傾向を概ね再現する結果となった。上層部—中層部境界付近でのモンモリロナイトは約 30%の減少がみられるが、これは上層部の湖水の侵入により溶解が促進しており、中層部計算終了時では他領域と同程度であった。Illite については、堆積時から約 70%減少していることがわかる。ただし、計算過程では、湖水に接する領域の Illite は当初消滅するが、次ステップで二次鉱物として再生成している。このことから、分析データで観察されている Illite の二次鉱物生成が再現できているものと考えられる。また、他の二次鉱物として生成している K-feldspar は、分析データと比較すると、全体の約 10%を占めており、定量的な差異はあるが、二次鉱物としての生成は再現することができた。

上層部ではモンモリロナイト溶解において、上述のとおり上層部—中層部境界付近での溶解が確認できる。分析データでも中層部から上層部にかけてモンモリロナイト溶解の変化がみられることから、モンモリロナイト溶解が進行している傾向を再現している。このモンモリロナイト溶解の変化は、中層部でもみられた Quartz 溶解が、上層部の水質へと変化することにより促進されており、湖水境界より内部まで比較的 pH の高い間隙水として侵入していることで、モンモリロナイト溶解が進行しているものと考えられる。すなわち、上層部深部の領域は pH の高い間隙水に接触する期間が上流側に比べ、より長期となるために溶解が進む結果となった。分析データでも Detrital のモンモリロナイトは上流では残存していることが確認できており、同様の現象が起きている可能性がある。モンモリロナイトの上層部における全体的な溶解は、分析データでは殆どのモンモリロナイトの溶解していることが示されているが、本解析では平均で約 12%程度しか溶解しておらず、差異のある結果となった。これは中層部での溶解挙動と同様に Illite および Quartz が溶解するまでに pH が低下していることから、モンモリロナイト溶解が抑制されているものと考えられる。また、本解析では、沈降による湖水の流速を考慮しておらず、拡散場として扱っているため、高 pH の湖水によるモンモリロナイト溶解が促進されていないことも一因と考えられる。さらに、本解析で使用しているモンモリロナイト溶解速度モデルは、地層処分的人工バリアに使用される圧縮ベントナイトを対象としたモデルであることから、mud rock に近い圧縮されていないベントナイトを評価していることで再現性が低くなった可能性も考えられる。

Illite は、分析データでは約 20~30%を占めているが、本解析では上層部—中層部境界付近においても約 6%程度と大きな差異となった。これは、分析データではモンモリロナイトの溶解により Illite が生成し、増加しているものと推測されるが、本解析では上述のとおり高 pH の湖水によるモンモリロナイト溶解が促進されていないこと、二次鉱物としては K-feldspar が支配的となり生成していることが原因と考えられる。ただし Illite の生成傾向については、本解析で

は一度消滅した後に再生した二次鉱物として、Bottom Mud ユニットから深部へと増加しており、分析データの Authigenic Illite でも同様の増加が見られることから、傾向的には再現しているものと考えられる。さらに、分析データでは Upper + Lower Salts ユニットにおいて、Detrital Illite のみが確認でき、二次鉱物として生成していない。本解析でも Upper + Lower Salts ユニットの Illite は、堆積時から残存しているものであり傾向的には再現している。K-feldspar は、上述のとおり支配的な二次鉱物となっており、上層部深部の F ユニットで約 13~17%を占めている。また、Analcime も Bottom Mud ユニットから F ユニットにかけて確認でき、約 1~2%であることから、K-feldspar と Analcime の合計は、約 15~18%を占める結果となった。分析データの Analcime / K-feldspar は上層部深部の F ユニットで約 14%であることから、本解析と概ね一致している。さらに他の二次鉱物としては、Sepiolite と Gibbsite の生成が確認できる。Sepiolite は Bottom Mud ユニットから F ユニットと上層部の広範囲に渡っており、Analcime 生成後の Mg と Si の供給により生成しているものと考えられる。分析データでは Kaolinite/Chlorite が Upper + Lower Salts ユニットで観察されているが、Sepiolite と同じ Mg ケイ酸塩鉱物である Chlorite は、Detrital Clay であり、二次鉱物として Mg ケイ酸塩は観察されていない。Gibbsite は Bottom Mud ユニットから A+B ユニットまでと比較的弱年代の層に生成する結果となっており、Illite が消滅もしくは生成途中のため、Al 濃度が若干高い領域で生成しているものと考えられる。

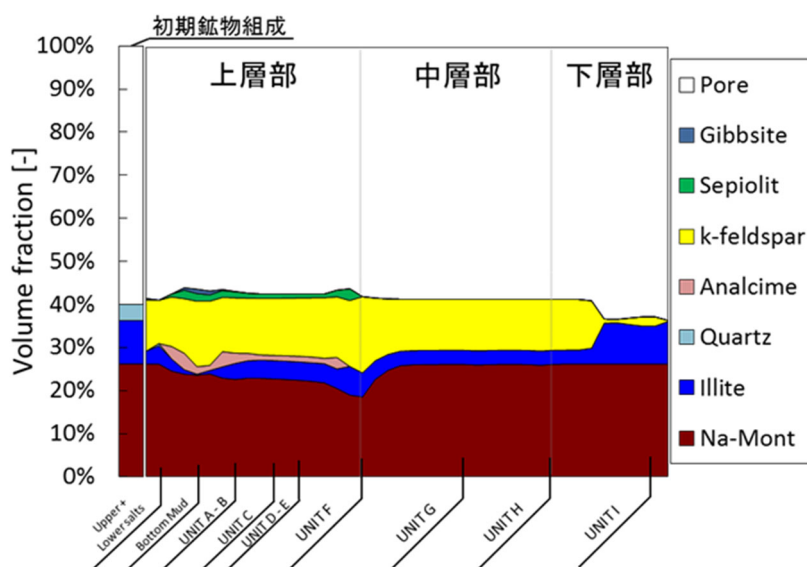


図 2.4-15 320 万年後におけるサーズレイク解析結果

(c) 既往の解析結果との比較

図 2.4-14 と図 2.4-15 の比較において、本解析では間隙率が約 0.6 であるが、Savage らの解析結果は約 0.3 の差異がある。これは、Savage らは堆積物を沈降により圧縮するモデル⁽³¹⁾を取り入れており、最大に圧縮された状態を 0.3 として与えているためである。

下層部および中層部でのモンモリロナイト溶解は、Savage らと本解析ともに殆ど溶解は確認できず、同様の結果となった。上層部については (b) 項で述べた本解析の結果と違い、Savage らの結果は分析データをよく再現しているが、Illite は殆ど溶解せず分析データをあまり再現できていない。粘土残存量としてみると、Savage らでは約 50%であるのに対し、本解析では約 60%

であり、粘土の溶解挙動については Savage らと概ね一致する結果となった。なお、Savage らでは上述の沈降により堆積物が圧縮するモデルとともに、下方の移流として、初期（堆積物の初期間隙率が 0.6 の状態）では動水勾配 10 が与えている。さらに、本解析では圧縮体のモンモリロナイト溶解速度を採用しているが、Savage らは粉体のモンモリロナイト溶解速度として CamaTST モデルを採用していることからモンモリロナイト溶解が促進されている可能性がある。

中層部における K-feldspar の生成は、Savage らでは中層部—上層部境界付近で確認できる。これは上述した移流場の影響により、上層部の間隙水が中層部に流入することで生成しているのではないかと推測される。本解析では中層部全体に生成しており、分析データを高く再現している結果となった。上層部における K-feldspar の生成については、Savage らは分析データと比較して過大評価となっているが、本解析ではよく一致する結果となった。

Analcime については、Savage らでは生成が確認できなかったが、本解析では上層部において確認することができた。Analcime は分析データにおいて、生成確認が難しいとされているが、Hay ら⁽³⁰⁾では少量ではあるが、中層部および上層部にて確認がされていると報告されている。また、同じく Hay ら⁽³⁰⁾の報告で Upper Salt ユニットで Phillipsite の生成が確認されている。Phillipsite の沈殿について Hay⁽⁴¹⁾は塩アルカリ湖で共通で起こると報告しており、Sheppard⁽⁴²⁾はその Phillipsite は Analcime と共存するとの報告もある。このことから分析データにおける Analcime の生成はしているものと考えられる。さらに計算における Analcime の生成について、タイムステップが粗い場合におこりやすいとの説があるため、タイムステップについて追加的に検討を行った。本解析におけるタイムステップは 1 年としており、ノイマン数は 7.57E-3 とかなり小さくなっている。上層部の A+B ユニット近辺でタイムステップを 1 ヶ月（ノイマン数 = 6.31E-4）および 1 週間（ノイマン数 = 1.51E-4）とさらにノイマン数を小さく設定し計算を行ったところ、両タイムステップにおいて Analcime の生成が確認することができた。Analcime は同領域における Illite が消滅することによって生成されており、かつ高 pH 条件で生成されていることから、Analcime 生成は妥当であると考えられる。よって、本解析における Analcime 生成は分析データを再現できているものと考えられる。

(d) 検証結果

緩衝材劣化モデルのより長期的な変遷挙動の妥当性を確認するため、物質移行—変質連成解析コードを用いてサールズレイクにおけるアルカリ条件下の粘土変質に係わるナチュラルアナログデータを用いて検証計算を実施した。サールズレイクの下層部においては、Savage らの既往の解析結果と同様にモンモリロナイトや Illite が未変質状態であることを再現することができた。中層部においては、Savage らと同様にモンモリロナイト溶解の再現性は低かったものの、Illite を含めた粘土変質の傾向については概ね再現することができた。さらに二次鉱物として支配的な K-feldspar については、Savage らでは中層部—上層部境界付近にのみ生成が確認されたが、本解析では一様に生成が確認でき、Savage らより高く再現することができた。上層部では Savage らはモンモリロナイト溶解を高く再現しているが、本解析では低い再現性となった。これは、堆積時の Illite および Quartz 溶解により K-feldspar 生成の変遷過程によって pH 低下を招いたことからモンモリロナイト溶解が抑制されており、その Illite および Quartz が消滅するまで持続することが関係しているようである。しかしながら、Savage らは Illite が殆ど溶解していないことから、粘土残存量としてみると本解析と殆ど差異はなく、粘土溶解挙動については Savage らと概ね一致する結果である。さらに中層部から上層部の湖水の変化に対応してモンモリロナイト溶解も変化しており、本解析は傾向的には分析データを再現している。K-feldspar は

Savage らと同様に様に生成しているが、Savage らではかなりの過大評価となっており、本解析の方が高い再現性を得ることができた。Analcime については Savage らでは生成が確認できなかったが、本解析では上層部にて生成が確認でき再現することができた。

これらより、堆積時の湖水組成の異なる三層から成る 320 万年間に及ぶサールスレイクの粘土溶解および二次鉱物への変遷挙動を概ね再現できていることから、長期における実環境においても緩衝材劣化モデルが適用できる可能性が示唆された。

2.4.4 MC-BUFFER の機能拡張

(1) 背景および目的

過去の原子力安全・保安院の委託事業である「放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査」では、処分場構造材等で大量に使用される可能性のあるセメント系材料が地下水と反応して発生する高アルカリ性地下水環境について調査を実施し、ベントナイト系緩衝材の変質等によるバリア性能の長期的な変遷を評価するための手法を整備した。また、平成 23 年度⁽⁴³⁾には、これらの評価手法を導入した高アルカリ性地下水環境によるベントナイト系緩衝材の長期的な変質現象を予測する解析コード MC-BENT および地下水によるセメント系材料の変質に伴うセメント成分の長期的な溶出挙動を評価する解析コード MC-CEMENT ver.2 を統合した MC-BUFFER の開発を行い、ベントナイト系緩衝材のセメント系材料などの影響による長期的な変質挙動を解析することが可能となった。さらに、平成 24 年度⁽²⁸⁾には人工バリアを評価する際に重要なパラメータの 1 つとなる温度について、温度境界条件における経時変化を考慮し、さらに熱フラックス、熱源についての経時変化にも対応した熱解析機能を、また評価時間の延長や解析途中での条件設定変更を可能とするリスタート計算機能を整備した。

これらの評価モデルおよび機能により、ベントナイト系緩衝材のセメント系材料などの影響による長期的な変質挙動やオーバーパックを考慮した複合的な人工バリア体系について評価することが可能となった。しかし、オーバーパックの安全機能損失後においてベントナイト系緩衝材間隙水の影響により、ガラス固化体が放出する放射性元素の核種移行性を評価するには、ガラス固化体の溶出元素によるベントナイト系緩衝材への影響を把握しておくことが重要となる。このことから、平成 25 年度⁽³⁵⁾にはガラス固化体を含む複合体系を考慮できるよう、ガラス溶解速度を伴うガラス固化体溶解モデルの導入を行った。しかし、導入したガラス固化体溶解速度モデルでは、温度および pH 依存性をもつ初期溶解速度 k^+ について固定パラメータとしてしか与えられない。また、溶存ケイ酸濃度 $[H_4SiO_4]$ については元素 Si 濃度での対応となっており、溶出成分はイオンとして扱っていなかった。このことから、 k^+ について温度および pH 依存性をもたせるため、変動パラメータとして与えられるよう改良を行った。また、 $[H_4SiO_4]$ について、化学種 H_4SiO_4 濃度の取扱いができるよう変更した。さらにガラス成分溶解モデルのガラス溶出成分について、チャージバランスのとれた溶出成分への変更を行った。

(2) ガラス固化体溶解モデルの整備

地層処分場の閉鎖後において、ガラス固化体は放射性核種の溶出を抑制する人工バリアとしての機能が期待されている。ガラス固化体はシリカ (SiO_2) やホウ酸 (B_2O_3) を主成分とした網目と呼ばれる非晶質の構造を有するホウケイ酸ガラスを母材とし、網目の中にナトリウム (Na) などの修飾元素や廃棄物元素などが取り込まれている。ガラス溶解速度はガラスからみて、溶液中の溶存ケイ素 (Si) が十分未飽和で化学親和力が大きい条件では、網目構造を形成する Si-O 結合の加水分解反応による切断や、ケイ酸 (H_4SiO_4) の脱離などによるガラスのマト

リクス溶解が支配的となり、このような条件下での溶解／変質速度は初期溶解速度（initial dissolution rate）と呼ばれている。また、ガラス溶解速度は溶存ケイ酸濃度が増加して飽和に近づき、ガラス／溶液間の化学親和力が減少するとマトリクス溶解が抑制されるといわれている。ガラス固化体溶解速度は、アモルファスシリカの一次溶解反応式を元にした式(2.4-29)で表される Grambow モデル⁽⁴⁴⁾が提唱されており、ガラス固化体溶解速度モデルはこのモデルを採用している。

・ Grambow の溶解速度式

$$k = k^+ \cdot \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \cong k^+ \cdot \left(1 - \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]_{\text{sat}}}\right) \quad (2.4-29)$$

式(2.4-29)の k はガラス固化体の溶解速度を示しており、 k^+ はガラス固化体の組成や溶液の pH および温度に依存する速度定数（初期溶解速度）、 K は固体の溶解度積の値（平衡定数）、 Q は溶解度積に相当するそれぞれ溶液中のイオン活量積である。ここで $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解反応を $\text{SiO}_2(\text{am}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$ とすると、 K は $\text{SiO}_2(\text{am})$ の溶解平衡時の H_4SiO_4 濃度 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_{\text{sat}}$ 、 Q は溶液中の H_4SiO_4 濃度 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ で代用される。昨年度までのガラス溶解速度モデルでは、 k^+ についてはガラス固化体溶解速度定数の固定パラメータ、 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ については Si 濃度の変動パラメータ、 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_{\text{sat}}$ については Si 飽和濃度（例えばアモルファスシリカの溶解度 $3.0\text{E-}3 \text{ mol/L}$ など）とした溶解速度パラメータを与えている。さらに、ガラス溶解速度 k の単位は $\text{g/m}^2/\text{day}$ で表わされており、MC-BUFFER に考慮するには $\text{mol/L}/\text{sec}$ に換算する必要がある。よって、溶解速度パラメータとして換算パラメータを設定している。

(a) ガラス固化体溶解速度定数 k^+ の変更

ガラス固化体溶解速度モデルの速度定数 k^+ については固定パラメータより変動パラメータへと変更を行った。また、 k^+ は温度依存性および pH 依存性を考慮するため、図 2.4-16 に示す稲垣ら⁽⁴⁵⁾の測定した初期溶解速度 (r_0) のうち、 50°C 、 70°C 、 90°C のデータを使用し、経験式として定式化を行った。経験式は、 k^+ に対する温度および pH の関係を重回帰より定式化し、式(2.4-30)で表した。さらに pH7~8 以下の pH 依存性のなくなる範囲については、温度依存性を考慮した式(2.4-31)とし、この式の k^+ に達したとき、 k^+ は一定となる適用条件式とした。また、低 pH の範囲については、人工バリア環境条件を考慮して適用範囲外とし、 k^+ 値を一定とすることとした。図 2.4-17 にガラス溶解速度定数式による初期溶解速度を示す。ガラス溶解速度の設定方法等については、Appendix- I -A に示す。

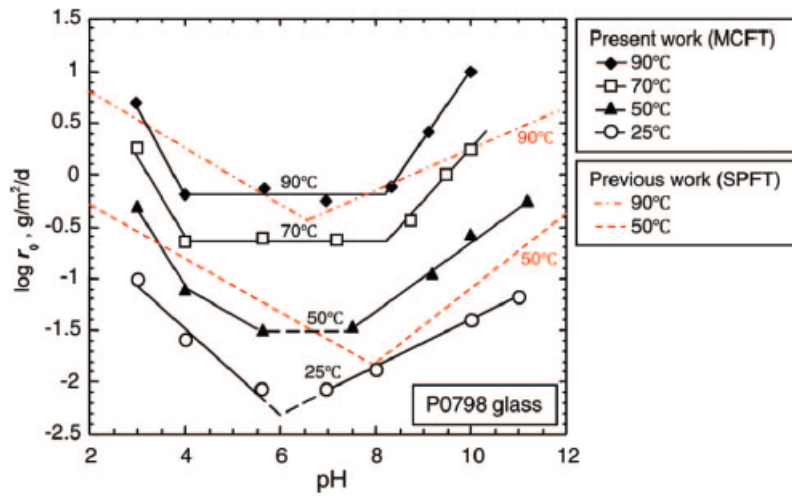


図 2.4-16 稲垣らの初期溶解速度

・ガラス溶解速度定数式

$$k^+ = \exp(-30.09 + 6687 / T + 6.24 \text{ pH} - 1758 \text{ pH} / T) \quad (2.4-30)$$

○ $k^+ < 0.0159 T - 5.1$ のときの適用条件式

$$k^+ = 0.0159 T - 5.1 \quad (2.4-31)$$

k^+ : ガラス溶解速度定数($\text{g m}^{-1} \text{ day}^{-1}$)

T : 温度(K)

pH : 水素イオン指数(-)

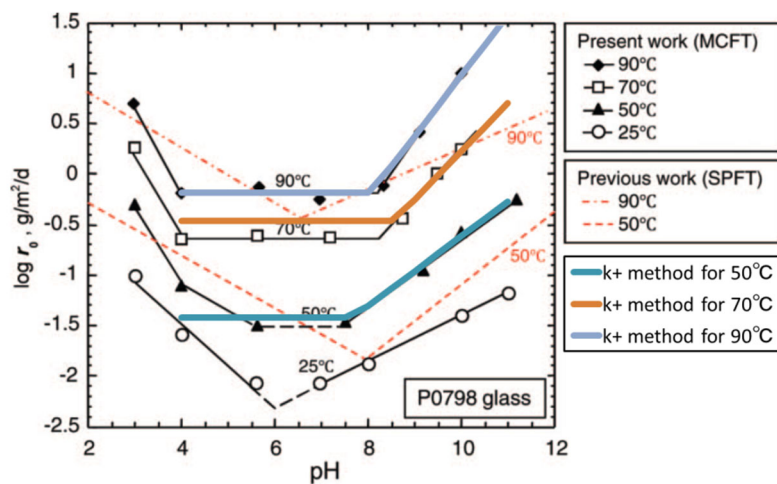


図 2.4-17 ガラス溶解速度定数式による初期溶解速度

(b) 溶存ケイ酸濃度 $[H_4SiO_4]$ の変更

昨年度までに整備したガラス固化体溶解速度モデルでは、上述のとおり $[H_4SiO_4]$ を Si 濃度として用いていた。この場合、式(2.4-29)の $[H_4SiO_4]_{sat}$ にアモルファスシリカの溶解度を設定していることから、全ての Si 化学種がのった全 Si 濃度である $[H_4SiO_4]$ は $Q>K$ となり、アモルファスシリカの飽和における平衡定数を超える状態となっている可能性が考えられる。このため、 $[H_4SiO_4]$ について Si 濃度から H_4SiO_4 濃度を参照するよう変更を行った。 H_4SiO_4 濃度は MC-BUFFER の地球化学反応解析結果を内部的に参照し、ガラス固化体溶解速度モデルへ値を受け渡せるよう改良を行った。

(c) ガラス溶出成分の変更

ガラス固化体溶解モデルは、疑似固相 (SiO_2) またはガラスが一様に溶解、即ち、各元素が組成比に従って溶出する調和溶解モデルである。二次鉱物の生成はガラス固化体溶解モデルでは扱っていないが、MC-BUFFER が鉱物モデルに従って計算するため、全体として、ガラスの溶解、可溶性成分の溶出、二次鉱物の生成を含む非調和溶解挙動が再現できるコードとなっている。昨年度までにガラスの代替として SiO_2 を任意の領域に設定し、ガラス溶解速度により溶解させる、すなわちガラス組成の元素のうち Si だけを溶出させる SiO_2 溶解モデルと、ガラス組成元素をガラス固化体溶解速度によって溶出元素として溶出させるガラス成分溶解モデルを整備した。ただし、両モデルとも Grambow の溶解速度式を用いていることには変わりはない。すなわち、 SiO_2 溶解モデルでは SiO_2 の溶解を Grambow の溶解速度式で評価しており、ガラス成分溶解モデルにおいてはガラス固化体溶解速度として Grambow の溶解速度式を用いている。このうち、ガラス成分溶解モデルではガラス固化体溶解速度から評価されるガラスの溶解量とガラスの組成比を掛け合わせるによりガラス組成元素である Si、Na、B の溶出量を評価するモデルである。ガラス溶出成分は前述のとおり元素で与えていたため、pH および Eh の上昇を引き起こしていた。このため、溶出するガラス成分が元素ではなく Na^+ や H_4SiO_4 等の化学種として溶出できるよう、チャージバランスが取れるモデルへと変更する。電荷バランスを取るため、ガラス固化体溶解速度から計算される Na^+ 、 $Si(OH)_4$ 、 $B(OH)_4^-$ の溶解量について pH でチャージバランスを取る平衡計算を行い、然るべき液相として溶出するよう改良を行った。図 2.4-

18 にガラス固化体溶解モデルの地球化学反応解析部フロー概略図を示す。

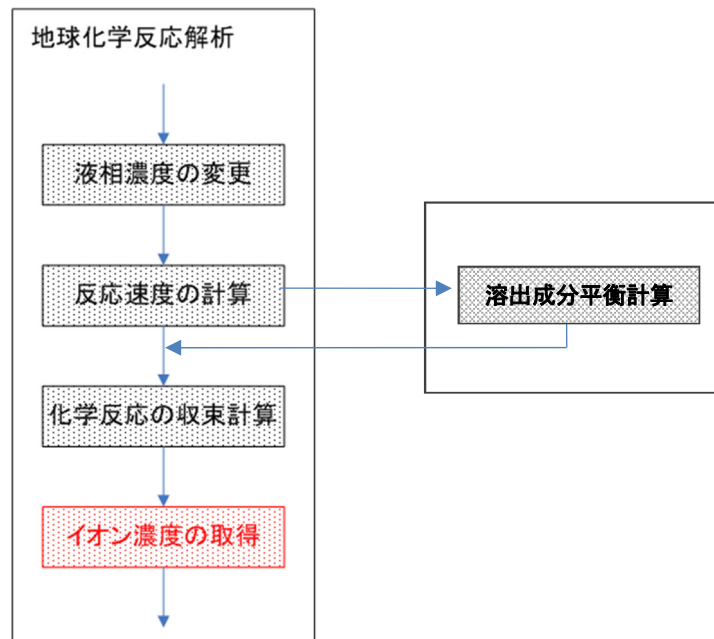


図 2.4-18 ガラス固化体溶解モデルの地球化学反応解析部フロー概略図

(3) ガラス固化体溶解モデルを使用した人工バリア解析

(a) 解析条件

整備したガラス固化体溶解モデルを用いてガラス固化体を考慮した人工バリア解析を実施した。計算体系および計算条件は、平成 25 年度⁽³⁵⁾に実施した「人工バリアの変遷のシナリオを対象とする安全評価」で実施した人工バリア解析ケースのうち、海水系地下水のケース（計算体系および計算条件については、5.3.1 項を参照）のオーバーパック破損時期までの 4,000 年間で OP-緩衝材-支保工体系で解析した結果を用い、その後 1 万年（6,000 年間）までガラス固化体領域を付加したガラス固化体-OP-緩衝材-支保工体系として解析を行った。図 2.4-19 にガラス固化体を考慮した計算モデル概念図を示す。解析ケースは、ガラスに含まれる Si、Na、B を溶出させたケース 1 と Si のみを溶出させたケース 2 の 2 ケースを設定した。 $[H_4SiO_4]_{sat}$ は、アモルファスシリカの飽和度を PhreeqC で計算した 50°C 条件の $3.0E-3$ mol/L を設定した。また、ガラス固化体領域における鉱物モデルについては、 SiO_2 と $SiO_2(a)$ を共存させたとしても平衡定数の関係から SiO_2 のみが生成してしまうため、 SiO_2 を除外して $SiO_2(a)$ を追加した。表 2.4-7 に解析ケース一覧を示す。

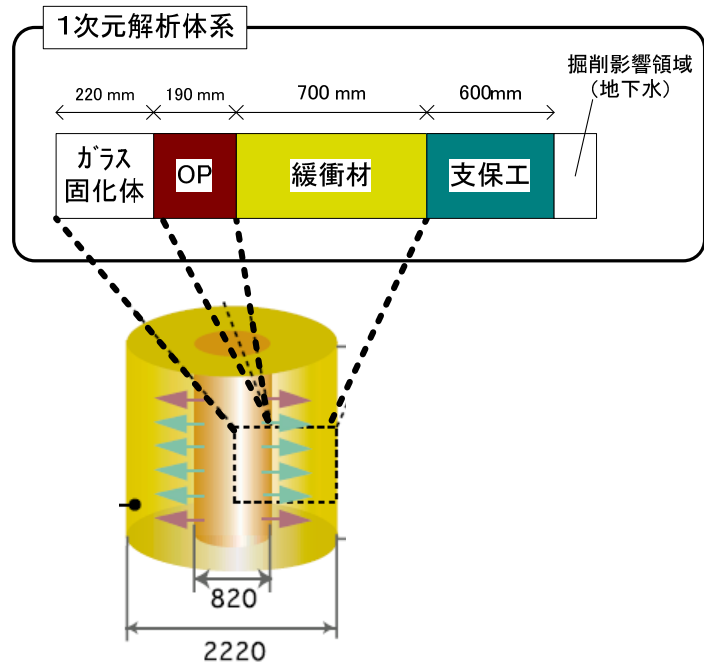


図 2.4-19 ガラス固化体を考慮した計算モデル概念図

表 2.4-7 解析ケース一覧

Case No.	緩衝材厚さ [cm]	乾燥密度 [g/cm ³]	混合率 [Bnt : Qtz]	支保工厚 さ [cm]	地下水質特性	ガラス溶出成分
1	70	1.6	7:3	60	海水系	Si、Na、B
2	70	1.6	7:3	60	海水系	Si

(b) 解析結果

(i) ガラスに含まれる Si、Na、B を溶出させたケース

ガラスに含まれる Si、Na、B を溶出させたケースの解析結果を図 2.4-20～図 2.4-22 に示す。本解析ではガラス成分溶解モデルを使用した。図 2.4-20 の 10,000 年後の固相空間分布からわかるようにガラス固化体は消滅していることがわかる。このガラス固化体は、ちょうど 10,000 年後で消滅していることから約 6,000 年間で溶解したこととなり、 $1.0\text{E-}2 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度のガラス固化体溶解速度で進行したものと思われる。平成 25 年度⁽³⁵⁾に実施したガラス成分溶解モデルでの解析結果は、地下水組成が降水系であったが 33,000 年間で消滅しており、残存溶解速度に近い $2.0\text{E-}3 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度と約 0.2 倍の溶解速度であった。これは式(2.4-32)における $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ を Si 濃度で扱ったため、Si 濃度が約 $1.0\text{E-}2 \text{ mol/L}$ に達してしまいアモルファスシリカの溶解度 ($3.0\text{E-}3 \text{ mol/L}$) として設定した $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_{\text{sat}}$ を超えてしまったためである。今年度は改良により、本ケースでは H_4SiO_4 濃度がおおよそ $2.3\text{E-}3 \text{ mol/L}$ で推移していることから、平成 25 年度より 1 オーダー高い溶解速度となった。

ガラス成分を溶出させた効果を把握するべく、ガラスを考慮しない平成 25 年度⁽³⁵⁾の「人工バリアの変遷のシナリオを対象とする安全評価」における海水系地下水の人工バリア解析の結果を図 2.4-23 に再掲する。図 2.4-20 の固相空間分布について、ガラス成分の溶出が始まる 4,000 年後では緩衝材領域で一様に Calcite が生成していることが確認できるが、5,000 年後には Calcite から CSH へと変遷する結果となっている。図 2.4-23 の 5,000 年後におけるガラスを考慮しない平成 25 年度の解析結果をみると、Calcite が生成していることから、ガラスから溶出する Si の影響によって Calcite が溶解し、CSH が生成したものと推測される。また OP 領域では 5,000 年後において Greenalite が生成しているが、平成 25 年度の解析結果では Magnetite が生成していることがわかる。Greenalite は Fe ケイ酸塩であることから、上述の CSH と同様にガラスからの Si の影響を受けているものと推測される。さらにガラス固化体領域でも $\text{SiO}_2(\text{a})$ 、Analcime が生成していることからガラスによる Na と Si 溶出の影響が考えられる。このことは、液相空間分布の Na 濃度を比較しても、ガラスに含まれる Na の溶出により平成 25 年度の結果より高いことがわかる。しかし、Analcime の形成する Na は緩衝材領域中に豊富にあることから、拡散によって流入した影響も考えられる。この Analcime は、ガラスマトリクス溶解を引き起こすと言われており、pH11.5 程度以上のアルカリ条件の場合で生成する可能性が示唆されている⁽⁴⁶⁾が、本ケースではガラス領域において pH が 8.6 程度であり、さらに H_4SiO_4 も上述のとおり $2.3\text{E-}3 \text{ mol/L}$ で推移していることから、ガラス溶解速度が促進される結果とはならなかった。緩衝材—支保工境界付近での局所的な間隙低下の傾向については、平成 25 年度の解析結果では緩衝材側で起きているのに対し、本ケースでは 4,000 年後の緩衝材側でみられている間隙低下が、支保工側に遷移しつつあることがわかる。この影響を受け、支保工領域に近いモンモリロナイトは消滅している結果となったものと考えられる。以上より、ガラスを考慮しない平成 25 年度の解析結果と比較して、ガラス成分の溶出による固相や液相の変化が明確に現れていることから、ガラス溶解を考慮した効果が解析結果に影響を与えていることを確認した。

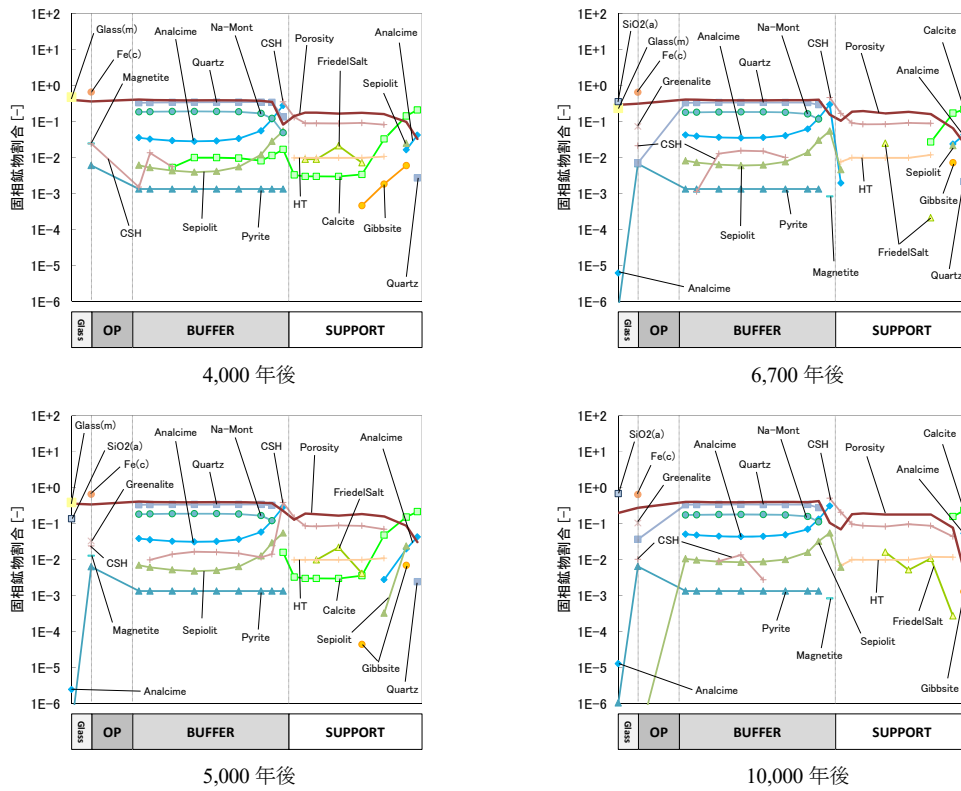


図 2.4-20 全領域における固相空間分布 (ケース 1)

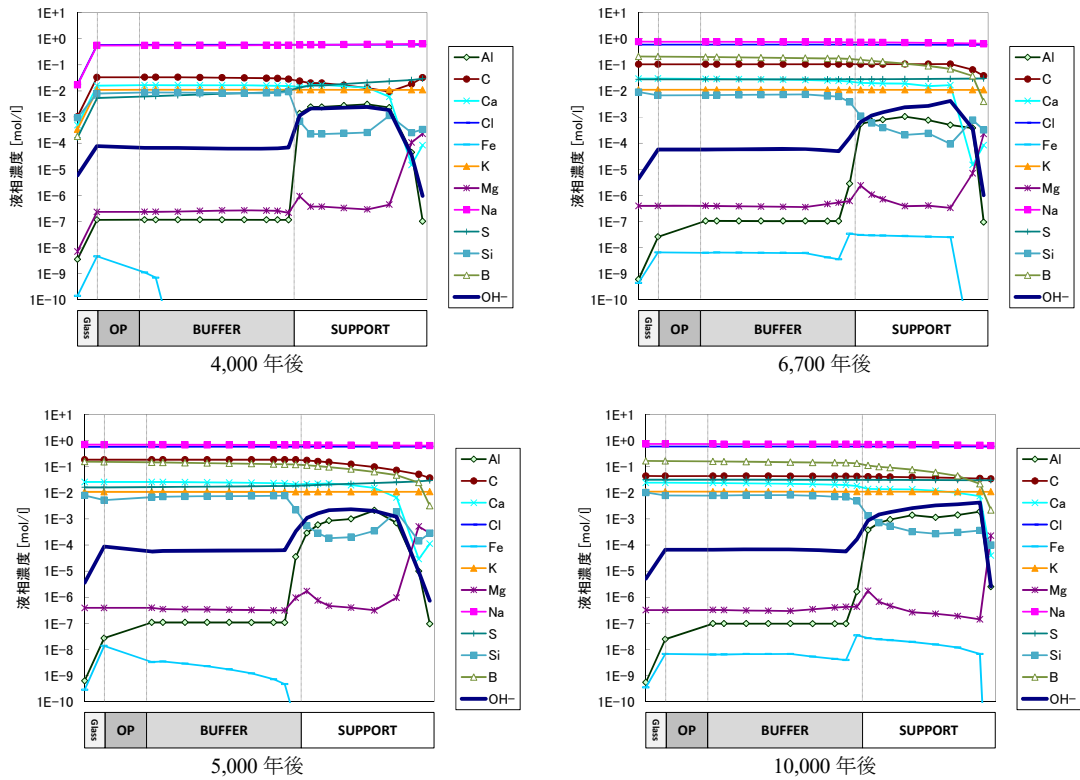


図 2.4-21 全領域における液相空間分布 (ケース 1)

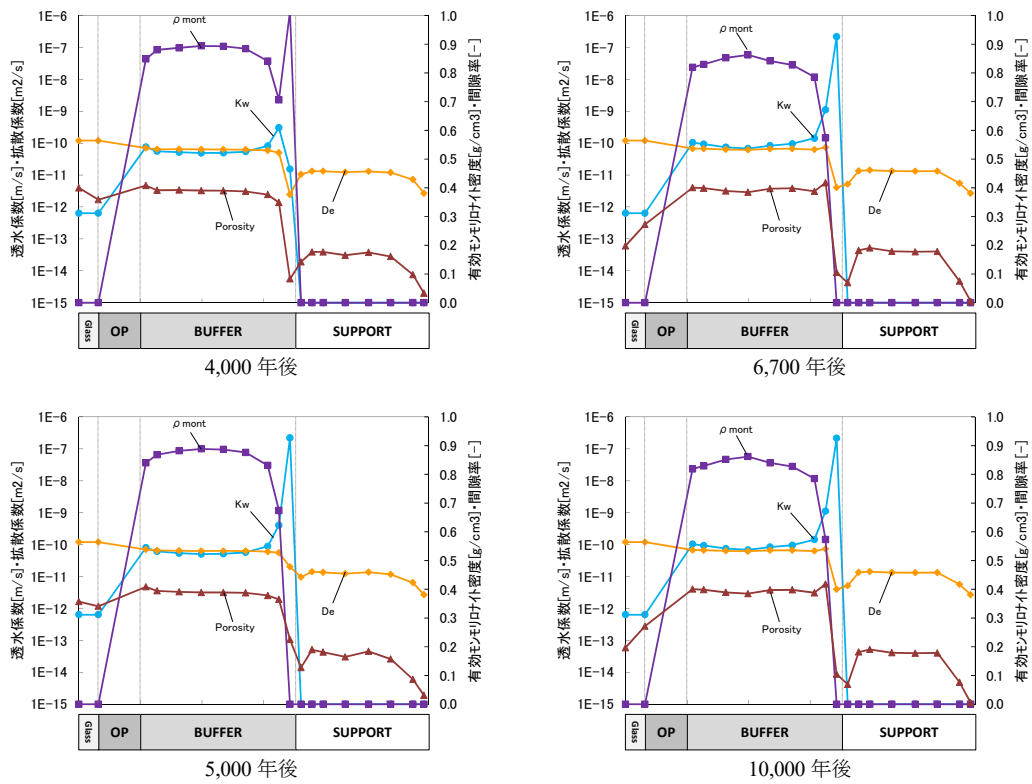


図 2.4-22 全領域における Kw・De・ ρm ・Eps 空間分布 (ケース 1)

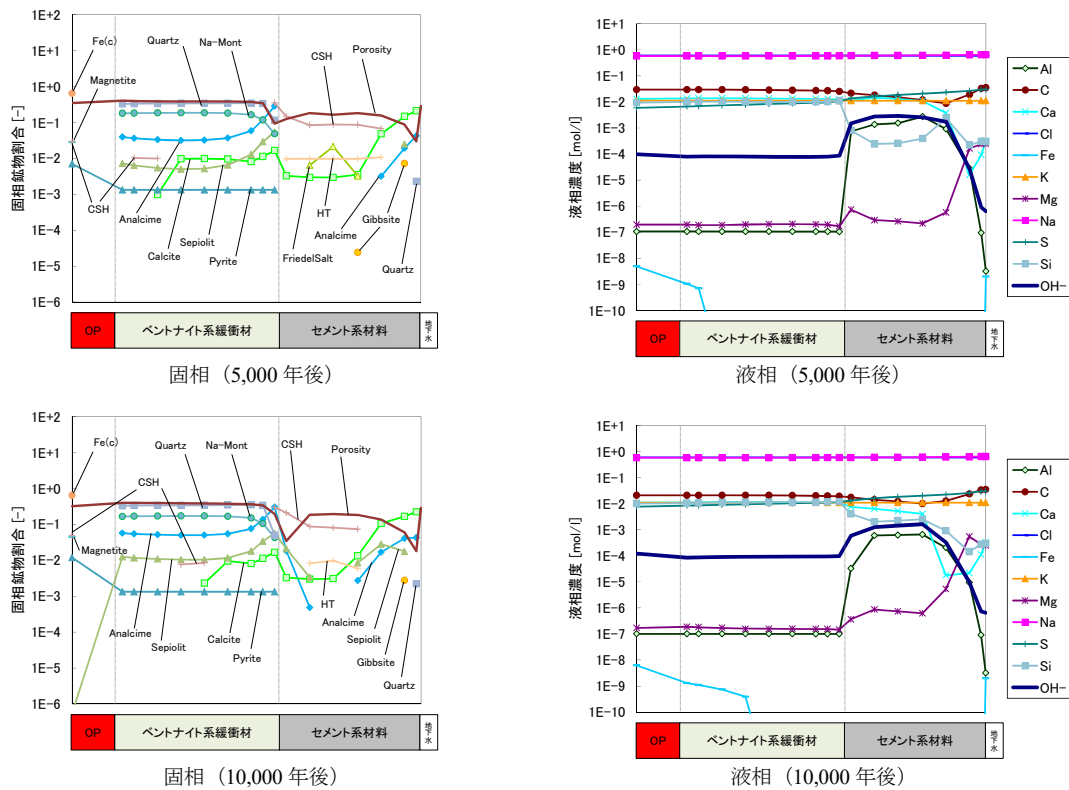


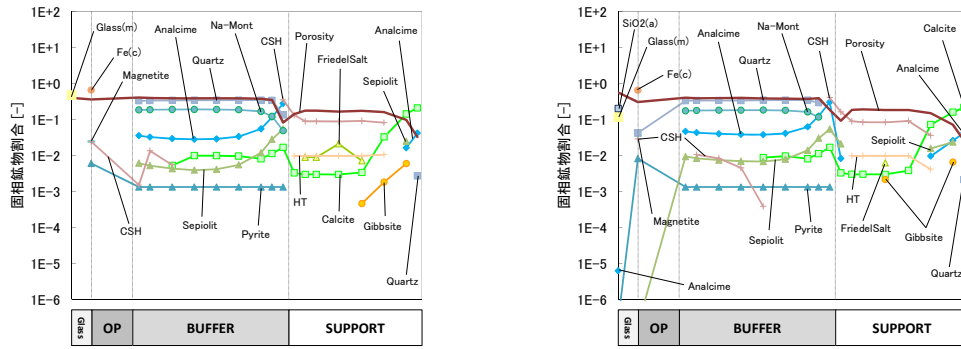
図 2.4-23 平成 25 年度人工バリア解析空間分布 (ガラス考慮無)

(i i) ガラスに含まれる Si のみを溶出させたケース

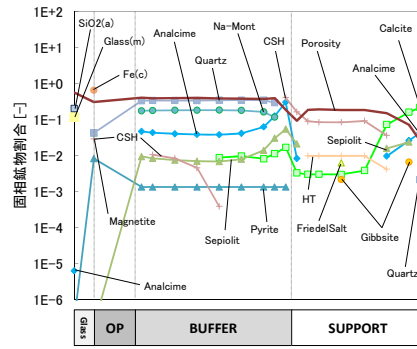
ガラスに含まれる Si のみを H_4SiO_4 として溶出させたケースの解析結果を図 2.4-24～図 2.4-26 に示す。本ケースでは SiO_2 溶解モデルを使用した。なお短期間であるが、本ケースと同条件となるガラス成分溶出モデルを用いて Si のみを溶出させる計算を行い、ガラス領域における pH および Eh が本ケース (SiO_2 溶解モデル) と一致する結果となっていることを確認している。ガラス固化体の溶解は図 2.4-24 の 6,700 年後の直後には消滅したと推測され、 $2.0\text{E}-2 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度のガラス固化体溶解速度であったと推測される。これはケース 1 の約 2 倍の速度で進行しており、約半分の 3,000 年間ほどで消失したこととなった。平成 25 年度の疑似固相溶解モデル (本報告の SiO_2 溶解モデルにあたる) では、1,000～2,000 年間でガラス固化体は消失したと報告したが、このとき式(2.4-33)の $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ にあたる Si 濃度は 5,000 年後で $2.22\text{E}-3 \text{ mol/L}$ であり、 k^+ を 0.25 と設定していたことから $6.5\text{E}-2 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度のガラス固化体溶解速度であったと推測される。これは、ガラス領域の鉱物モデルに平成 25 年度では溶解度が 1 オーダー低い Quartz を設定していたために Si 濃度が低くなっている可能性があり、これによりガラス固化体溶解速度が速くなった可能性が考えられる。

図 2.4-24 の 5,000 年後の固相空間分布について、図 2.4-20 のケース 1 の結果と比較すると、モンモリロナイト溶解についてはほぼ同様の結果となった。また、間隙率についてもほぼ同様の分布を示している。OP 領域においては、ガラス溶出成分モデルの結果では Greenalite が生成していたが、本ケースでは Magnetite の生成が確認された。6,700 年後においても 5,000 年後とほぼ変わらない分布となっている。ただし、ガラス固化体がかなり溶解しており、ガラス領域にて $\text{SiO}_2(\text{a})$ が成長していることが確認できる。10,000 年後ではガラス固化体が消失しており、 $\text{SiO}_2(\text{a})$ は溶解傾向であることが確認できた。また、ガラス領域では Analcime の生成が確認できる。本ケースはガラスから溶出する成分としては Si のみであることから、Na は緩衝材領域から拡散によって流入によって Analcime が生成しているものと推測される。なお、本ケースにおいても Analcime によるガラス溶解速度の促進は確認されなかった。支保工領域においても CSH が溶解傾向であることがわかる。これは、図 2.4-25 の液相空間分布において、支保工領域で Si 濃度が低下していることから推測できる。この CSH 溶解により、ケース 1 の結果からみられなかった支保工領域での Analcime が生成されたものと推測される。5,000 年後の液相分布において、緩衝材領域での OH 濃度はケース 1 より若干高い結果となっており、B の有無による影響があることが推測される。

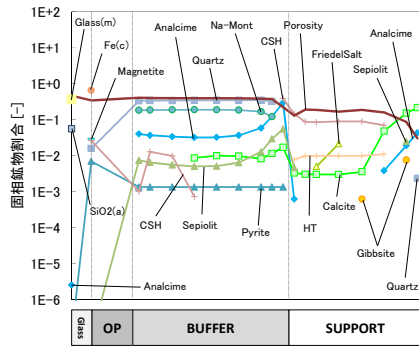
図 2.4-23 のガラスを考慮しない平成 25 年度の結果と比較すると、5,000 年後の固相空間分布では緩衝材領域において CSH が支保工側へと成長していることが確認できる。これは、前述のケース 1 でも確認でき、ガラスから溶出する Si の影響と推測される。この CSH は 6,700 年後以降、ガラスが消滅することで成長が止まり、その後 10,000 年後の固相分布のとおり溶解傾向へと変化する。10,000 年後の固相分布では、支保工領域で Analcime の成長が若干進行している以外は、ガラスを考慮しない平成 25 年度の解析結果とほぼ同等の分布となっている。このことから、Si のみの溶出を考慮した本ケースでは、ガラスが消滅した 10,000 年後ではあまり影響がみられないものの、ガラスが溶解している期間においてはガラス領域に Analcime が生成し、緩衝材領域にて CSH が成長するなどガラス溶解による効果が解析結果に影響を与えることを確認した。



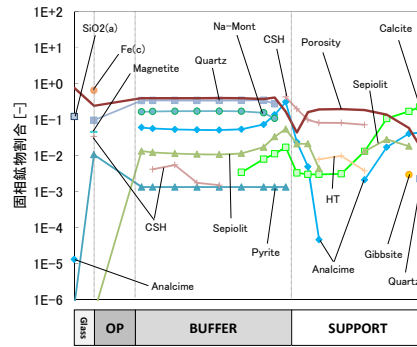
4,000 年後



6,700 年後

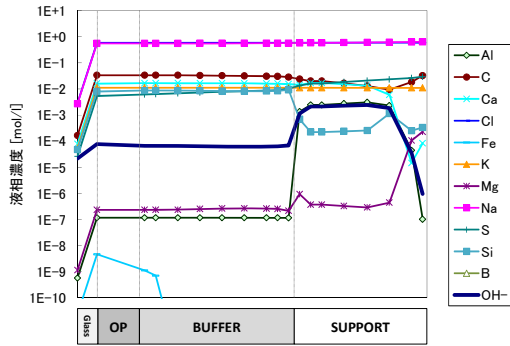


5,000 年後

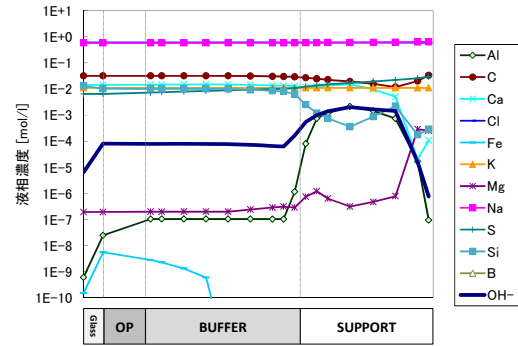


10,000 年後

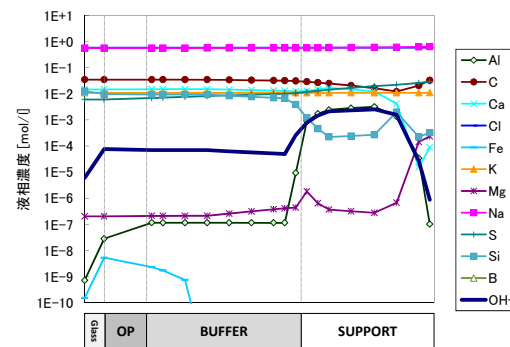
図 2.4-24 全領域における固相空間分布 (ケース 2)



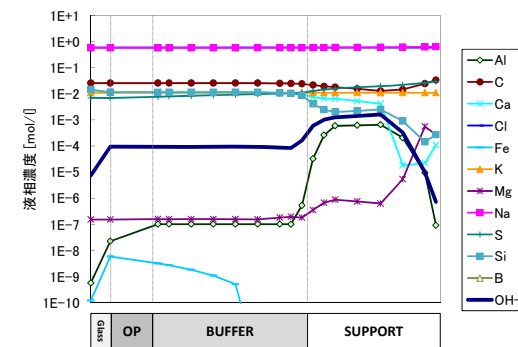
4,000 年後



6,700 年後



5,000 年後



10,000 年後

図 2.4-25 全領域における液相空間分布 (ケース 2)

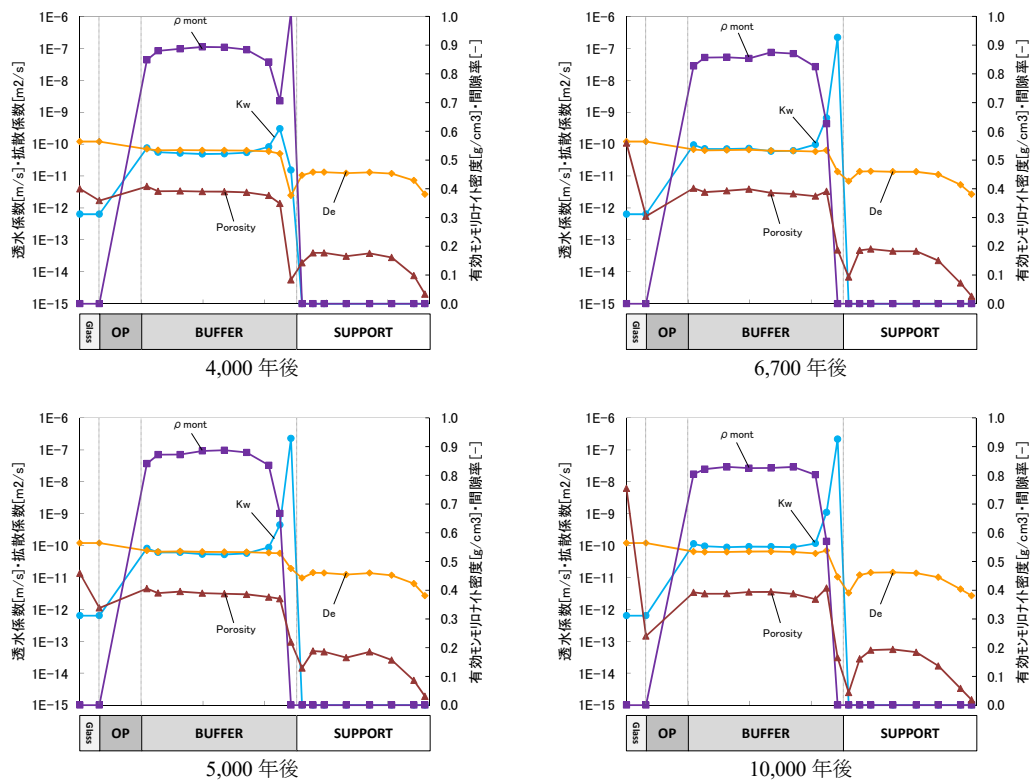


図 2.4-26 全領域における Kw・De・ ρm ・Eps 空間分布 (ケース 2)

(c) まとめ

今年度整備したガラス固化体溶解モデルは、式(2.4-29)の Grambow モデルのガラス溶解速度定数 k^+ について温度と pH の関係をまとめた経験式として定式化し、昨年度定数として固定パラメータを与えていたものを変動パラメータとして与えられるよう改良した。これにより、固定値として与えていた k^+ について、ガラス領域の間隙水組成条件を考慮した稲垣ら⁽⁴⁵⁾の測定した初期溶解速度に近い値を設定できるようになった。また、式(2.4-29)における $[H_4SiO_4]$ について、昨年度は Si 濃度を用いていたために、 $[H_4SiO_4]_{sat}$ に設定しているアモルファスシリカの飽和度より Si 濃度が高くなる $Q > K$ の状態となり、下限値として設定している残存溶解速度に近い速度で進む結果となった。このことから、 $[H_4SiO_4]$ について Si 濃度から H_4SiO_4 濃度を参照するよう変更を行った。これにより、 $[H_4SiO_4]_{sat}$ に設定するアモルファスシリカの飽和度を超えることはなくなり、Grambow モデルに即したモデルとなった。ただし、本解析では $50^\circ C$ 以下の条件であることから $3.0E-3 \text{ mol/L}$ のアモルファスシリカ飽和度を設定しているが、温度によって飽和度は異なるため、解析条件の温度によっては設定する値に注意が必要である。昨年度までのガラス成分溶出モデルではガラス成分として Si や Na など元素としてガラス領域に溶出させるモデルであったため、金属元素として溶出し、 $M (\text{金属元素}) + nH_2O = M^{n+} + nOH^- + n/2H_2$ の反応により pH 上昇と Eh 低下を引き起こしていた。今年度はチャージバランスを取るため、ガラス固化体溶解速度から得られた Na (Na^+)、Si ($Si(OH)_4$)、B ($B(OH)_4^-$) 濃度について pH で

チャージバランスを取る平衡計算を行い、然るべき液相として溶出するよう改良を行った。鉱物モデルにおいて、昨年度はガラス領域において、緩衝材領域などと同じ鉱物モデルを採用した。このことによりガラス領域内に飽和度が 10^{-4} mol/L オーダーの SiO_2 が生成することから、本年度整備したガラス固化体溶解速度モデルを使用した場合、 H_4SiO_4 濃度が低下し、溶解速度が加速する可能性がある。この場合 $\text{SiO}_2(\text{a})$ を鉱物モデルに追加し、ガラス領域に適用したとしても、飽和度が 10^{-3} mol/L オーダーに対し SiO_2 は 10^{-4} mol/L オーダーであることから、 SiO_2 が生成してしまう。このため、ガラス領域については、 SiO_2 を除外し、 $\text{SiO}_2(\text{a})$ を追加した鉱物モデルを採用した。

ガラス固化体の成分である Si、Na、B を溶出させたケースとガラスを考慮しない平成 25 年度の解析結果を比較したところ、OP 領域では Magnetite ではなく Fe ケイ酸塩鉱物である Greenalite が生成し、ガラス溶出成分である Si の影響を確認した。また、緩衝材領域では Calcite が溶解し、CSH が生成することを確認した。さらにガラス領域では Analcime の生成が確認できた。Si のみを溶出させたケースでも緩衝材領域での CSH の生成、ガラス領域での Analcime の生成等、ガラスを考慮しないケースとの差異を確認した。以上より、ガラス固化体溶解を考慮した効果が解析結果として現れていることを確認した。

ガラス固化体溶解速度モデルの適用は、ガラス固化体溶解速度が促進される場合において、ガラス溶解量（溶出量）が多くなるため平衡計算が不安定になる可能性がある。本解析でも通常人工バリア解析で採用している 1 ヶ月のタイムステップでは計算が続かず、1/10 週間 ($6.31152\text{E}+04$ sec) 程度までタイムステップを短縮する必要があるケースもあった。このように解析条件や環境条件などを考慮してガラス固化体溶解モデルが適用可能であるか、また計算手法の最適化などの検討を重ねる必要がある。さらには、本解析ではガラス領域において $\text{SiO}_2(\text{a})$ が支配的であったが、pH や Mg 濃度の高い間隙水、さらには OP 早期破損による高温条件など環境条件の変化によって Sepiolite や Greenalite などが生成することで、これらのケイ酸塩鉱物が H_4SiO_4 濃度を支配する可能性もある。即ち、ガラス固化体溶解速度を支配する現象についても検討を重ねる必要がある。

以上より、今回整備したガラス固化体溶解速度モデルは、ガラス固化体溶解を考慮した効果が解析結果として反映されていることを確認した。また、2.2 節においても溶解速度として、ガラスを $\text{SiO}_2(\text{a})$ とみなす Grambow モデルが適切であると判断していることから、MC-BUFFER において Grambow モデルを採用したモデルが正しい方向性である可能性が示唆された。しかし、上述のとおり計算手法の最適化やモデルの検証など、ガラス固化体溶解速度モデルの適用に係る検討を今後積み重ねていくことが重要である。

2.4.5 結論および今後の課題

平成 26 年度は、緩衝材中の化学環境解析のための新拡散評価手法の整備に係る検討を行うとともに、粘土-アルカリ反応のナチュラルアナログデータを用いた MC-BUFFER の検証、および MC-BUFFER のガラス固化体溶解モデルの改良を実施した。

新拡散評価手法の整備に係る検討に関しては、見かけの拡散係数 Da をベースとしたシンプルで科学的に合理的なベントナイト内拡散モデルを作成し、MC-BUFFER に取り込むこととした。また、当該モデルの原案を提示するとともに、その検証に資するため、非放射性的のイオン種を用いた Na 型モンモリロナイト中の透過拡散試験を実施した。その結果、収着分配係数 Kd が小さい場合における Ca^{2+} イオンの拡散挙動に関しては、当該モデル原案を用いた計算結果で試験結果を良く再現することができ、評価手法として成立しそうであることが示唆された。し

かしながら、収着分配係数 K_d が大きい場合の Ca^{2+} イオン、および Cl^- イオンの拡散挙動に関しては、計算結果と試験結果に整合性が見られず、モデルの改良が必要であるとした。今後は、より長期な試験データおよびモンモリロナイト試料中のイオン種の濃度分布データを用いた検証、緩衝材の化学環境解析で対象になる全てのイオン種に対するパラメータ設定、および当該モデルに対応するための MC-BUFFER の改良も行う必要があるとした。

ナチュラルアナログデータを用いた MC-BUFFER の検証に関しては、米国カリフォルニアのサールズレイクにおける 320 万年に及ぶアルカリ条件下の粘土変質について、既往の分析データおよび解析結果を用いて MC-BUFFER の検証を行った。その結果、湖水の異なる各層において、サールズレイクの粘土溶解および二次鉱物への変遷挙動を概ね再現できていることから、長期における実環境においても緩衝材劣化モデルが適用できる可能性が示唆された。

MC-BUFFER のガラス固化体溶解モデルの改良に関しては、 k^+ に対する温度依存性および pH 依存性の考慮や、Grambow モデルにおける $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ に対する Si 濃度から H_4SiO_4 濃度への変更、ガラス成分溶出モデルにおける溶出成分変更などの改良を行い、ガラス固化体溶解を考慮した効果が解析結果として反映されていることを確認したが、モデルの検証や計算手法の最適化など、モデル適用について検討を深める必要があるとした。

2.5 まとめ

本章では、これまで整備してきた個々のバリア材に対する性能評価手法（ガラス固化体の溶解、放射化金属の腐食、緩衝材の劣化の評価に係るモデルや物質移行-変質連成解析コード）を長期評価、および想定される地下環境条件下で適用するに当たって、知見が不十分であると平成 25 年度までに判断された素現象について、実験的、理論的に科学的根拠を蓄積するとともに、最新研究動向を反映させたモデルの改良を行った。

ガラス固化体の溶解モデルの作成については、平成 25 年度に引き続き、高い液中 Mg イオン濃度が維持される条件下等で模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、ガラス固化体の溶解促進の持続性とケイ酸塩を含む変質層の性状を調べた。クーポン状ガラスを用いた低 S/V 条件下では、Talc と見られる鉱物の生成が観察された。また、粉末ガラスを用いた高 S/V、pH8 以下の条件下では、Mg イオンが共存しているとガラス固化体は速い溶解を示し、Mg イオンの枯渇に伴い溶解が抑制されることが確認され、析出鉱物は Talc の他に Powellite と見られる鉱物の生成が顕著に観察された。これらの試験によって取得されたデータを基に、Grambow モデルの妥当性について検証を行ったところ、Mg イオン共存下において、Mg への依存度は低く SiO₂(am)に大きく依存することが分かった。これにより、本研究では、Mg イオン共存系において、Grambow モデルを用いたガラスを SiO₂(am)とみなすモデルでガラス固化体の溶解速度を評価するのが適切との結論に至った。

放射化金属の腐食モデルの作成については、腐食メカニズムが知られている金属を用いて昨年同様の腐食メカニズム解明手法を用いた腐食試験を行い、その結果をジルカロイ-4 と比較することにより本手法についての理解を深め、再度ジルカロイ-4 の腐食モデルについて考察した。炭素鋼とジルカロイ-4 が同じく強い同位体効果を示すことがわかったことから、ジルカロイ-4 の腐食において水の分解は水が豊富に存在する条件下で起こっている、即ち、拡散による水の供給は律速過程になっていないことが明白となった。また、気相中へ放出された水素に比べて、金属中へ吸収された水素について同位体効果が弱くなる傾向も見られなかったことから、水拡散メカニズムの共存も考える必要はなく、ジルカロイ-4 の腐食メカニズムは酸素イオン伝播単独と考えられた。また、ジルカロイ-4 試料は研磨直後に表面が酸化を受け、6 nm 程度の皮膜を形成する。このことを考え合わせるにより、腐食試験結果が三乗則で整理される理由を説明するとともに、長期における腐食モデルを二乗則で表すことが妥当であることを示した。

緩衝材の劣化モデルの作成・検証については、緩衝材中の化学環境解析のための新拡散評価手法の整備に係る検討として、見かけの拡散係数 D_a をベースとしたベントナイト内拡散モデルを提示するとともに、透過拡散試験を実施し、当該データを用いたモデルの検証を行った。その結果、収着分配係数 K_d が小さい場合における Ca²⁺イオンの拡散挙動に関しては、当該モデルを用いた計算結果は試験結果を良く再現することができたが、 K_d が大きい場合の Ca²⁺イオン、および Cl⁻イオンの拡散挙動に関しては、再現できなかった。今後は、より長期な試験データを用いた検証等、新拡散評価手法の整備に向けてさらなる検討が必要であるとした。また、ナチュラルアナログデータを用いた MC-BUFFER の検証として、サールズレイクにおけるアルカリ条件下の粘土変質について MC-BUFFER の検証を行い、緩衝材劣化モデルの長期における実環境において適用できる可能性を示唆した。さらに MC-BUFFER の機能拡張として、ガラス固化体溶解速度モデルの改良を行い、ガラス固化体溶解を考慮した効果が解析結果として反映されていることを確認し、今後はモデル適用や計算手法の最適化などの検討を深める必要があるとした。

第2章の参考文献

2.1 の参考文献

- (1) 日本原子力研究開発機構, 平成 22 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 23 年 3 月, 2011.
- (2) 日本原子力研究開発機構, 平成 23 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 24 年 3 月, 2012.
- (3) 日本原子力研究開発機構, 平成 24 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 25 年 3 月, 2013.
- (4) 日本原子力研究開発機構, 平成 25 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 26 年 3 月, 2014.

2.2 の参考文献

- (1) 稲垣八穂広・三ツ井誠一郎・牧野仁史・石黒勝彦・亀井玄人・河村和廣・前田敏克・上野健一・馬場恒孝・油井三和, 高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究—現状と信頼性向上にむけて—, 原子力バックエンド研究, Vol.10, pp.69-83, 2004.
- (2) B.Grambow, A general rate equation for nuclear waste glass corrosion, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.44, pp.15-27, 1985.
- (3) 核燃料サイクル開発機構, わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—, JNC-TN1400, 1999.
- (4) 日本原子力研究開発機構, 平成 21 年度地層処分の長期的評価手法の調査 報告書, 平成 22 年 3 月, 2010.
- (5) 日本原子力研究開発機構, 平成 22 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 23 年 3 月, 2011.
- (6) T. Maeda, H. Ohmori, S. Mitsui and T. Banba, Corrosion behavior of simulated HLW glass in the presence of magnesium ion, *International Journal of Corrosion*, 2011, 796457, 2011.
- (7) 日本原子力研究開発機構, 平成 23 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 24 年 3 月, 2012.
- (8) 日本原子力研究開発機構, 平成 24 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 25 年 3 月, 2013.
- (9) B.Fleury, N.Godon, A.Ayral and S.Gin, SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation, *Journal of Nuclear Materials*, 442, pp.17–28, 2013.
- (10) D. M. Strachan, Results from long-term use of the MCC-1 static leach test method, *Nuclear and Chemical Waste Management*, Volume 4, Issue 2, pp. 177–188, 1983
- (11) P. Zimmer,*, E. Bohnert, D. Bosbach, J. I. Kim and E. Althaus, Formation of secondary phases after long-term corrosion of simulated HLW glass in brine solutions at 190°C, *Radiochim. Acta* 90, pp. 529–535, 2002.
- (12) 河村和廣・小出学・松下和正, 日本の高レベルガラス固化体に対する粘度の温度依存性と結晶化時間の評価, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.13, No.1(2014)
- (13) W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 3rd edition, 1996.
- (14) Appendix : Thermodynamic Properties
- (15) Bunker, B. C., Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses, *Journal of Non-*

Crystalline Solids, 179, pp.300-308, 1994

(16) Feng, X. et al., Ceramic Transaction, 39, pp.341-352, 1994

(17) Y.Inagaki, H.Makigaki, K.Idemitsu, T.Arima, S.Mitsui, K.Noshita, Initial dissolution rate of a Japanese simulated high-level waste glass P0798 as a function of pH and temperature measured using micro-channel flow-through test method, Journal of Nuclear Science and Technology, 49, pp.438-449, 2012.

2.3 の参考文献

- (1) 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構, 第2次 TRU 廃棄物処分研究開発とりまとめ (2005)
- (2) T.Sakuragi et al., "Corrosion Rates of Zircaloy-4 by Hydrogen Measurement under High pH, Low Oxygen and Low Temperature Conditions" Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1475, Materials Research Society DOI:10.1557/opl.2012.592(2012)
- (3) T.Sakuragi et al., "Long-term Corrosion of Zircaloy-4 and Zircaloy-2 by Continuous Hydrogen Measurement under Repository Condition" Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1518, Materials Research Society DOI:10.1557/opl.2013.66(2013)
- (4) Cox, B., Kritsky, V.G., et al., "Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants" IAEA-TECDOC-966, p.251(1998).
- (5) 日本機械学会, "ジルコニウム合金ハンドブック" 日刊工業新聞社 p,238(1997).
- (6) 柴田俊夫, 渡邊正敏, 谷口直樹, 清水亮彦, 酸素欠乏地下環境における炭素鋼腐食モデリング, 材料と環境, 62,70-77(2013)
- (7) 春名匠, 山本達也, 宮入洋志, 柴田俊夫, 谷口直樹, 坂巻景子, 立川博一, 大気中で Fe を高温酸化させた皮膜中への D₂O の拡散浸透挙動
- (8) 伊藤邦雄, BWR 燃料と水化学の係わり (燃料部材の腐食挙動等に関するトピックス), 日本原子力学会水化学部会 第 11 回定例研究会

2.4 の参考文献

- (1) 原子力発電環境整備機構, 地層処分事業の安全確保 (2010 年度版) - 確かな技術による安全な地層処分の実現のために -, 技術報告書 NUMO-TR-11-01 (2011).
- (2) 独立行政法人原子力安全基盤機構, 放射性廃棄物処理・処分に係る規制支援研究計画 (平成 22 年度~平成 26 年度), 平成 21 年 10 月 19 日 (2009).
- (3) Neretnieks, I., Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide retardation?, Journal of Geophysical Research, 85, 4379-4397 (1980).
- (4) Eriksen, T. E. and Jansson, M., Diffusion of I⁻, Cs⁺ and Sr²⁺ in compacted bentonite - Anion exclusion and surface diffusion. SKB Technical Report 96-16, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (1996).
- (5) Yamaguchi, T., Nakayama, S., Nagao, S., Kizaki, M., Diffusive Transport of Neptunium and Plutonium through Compacted Sand-Bentonite Mixtures under Anaerobic Conditions. Radiochim. Acta, 95, 115-125 (2007).
- (6) Yu J-W. and Neretnieks I., Diffusion and sorption properties of radionuclides in compacted bentonite. SKB Technical Report 97-12, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (1997).
- (7) Van Loon, L. R., Glaus, M. A. and Müller, W., Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. Applied Geochemistry, 22, 2536-2552 (2007).
- (8) Sawaguchi, T., Yamaguchi, T., Iida, Y., Tanaka, T., Kitagawa, I., Diffusion of Cs, Np, Am and Co through compacted sand-bentonite mixtures - evidence of surface diffusion of cesium cations. Clay Minerals, 48, 411-422 (2013).
- (9) 佐藤治夫, 放射性廃棄物処分における緩衝材及び岩石マトリクス中の核種拡散移行過程での固液界面現象と移行モデルの高度化に関する研究, JNC-TN1400 2004-003 (2004).

- (10) Suzuki, S., Haginuma, M., Suzuki, K., Study of sorption and diffusion of ^{137}Cs in compacted bentonite saturated with saline water at 60°C . *Journal of Nuclear Science and Technology*, 44, 81-89 (2007).
- (11) 鈴木 覚, 佐藤 治夫, 圧縮ベントナイト中のストロンチウムイオン、ヨウ化物イオン、重水の実効拡散係数の塩濃度依存性, *JNC TN8400 2002-002* (2002).
- (12) 石寺 孝充, 宮本 真哉, 佐藤 治夫, 圧縮ベントナイト中の C, Cl, I の拡散挙動に及ぼすケイ砂混合率及び NaNO_3 の影響, *JNC TN8400 2004-001* (2004).
- (13) Muurinen, A., Penttila-Hiltunen, P., Rantanen, J., Diffusion Mechanisms of Strontium and Cesium in Compacted Sodium Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X*, Vol. 84, 803-811 (1987).
- (14) 佐藤 治夫, 放射性廃棄物地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究, *PNC TN8410 97-202* (1998).
- (15) 嶺達也, 三原 守弘, 加藤 大生, セメント系材料の影響を受けた環境条件での圧縮成型ベントナイトに対する核種の分配係数, *JNC TN8430 99-012* (1999).
- (16) Kozaki, T., Fujishima, A., Sato, S., Ohashi, H., Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite. *Nuclear Technology* 121 (1), 63-69 (1998).
- (17) Kozaki, T., Liu, J. and Sato, S., Diffusion mechanism of sodium ions in compacted montmorillonite under different NaCl concentration. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, 957-961 (2008).
- (18) 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- 根拠資料集 分冊2 地層処分の安全性の検討, *JNCTY1450 2005-001(2)*, FEPC,TRU-TR2-2005-04 (2005).
- (19) Watson, C., Benbow, S., RAIDEN 3 v0.9.5 User Guide, Quintessa Report QRS-9018-1 (2004).
- (20) Kozaki, T., Sawaguchi, T., Fujishima, A., Sato, S., Effect of exchangeable cations on apparent diffusion of Ca^{2+} ions in Na- and Ca-montmorillonite mixtures. *Physics and Chemistry of the Earth*, 35, 254-258 (2010).
- (21) 鈴木 啓三, 天然および合成スメクタイト, 会報 *Filler*. Vol.4 No.6 December, pp.144-157 (1999).
- (22) 日本原子力学会, 収着分配係数の測定方法—深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順 : 2006, *AESJ-SC-F008:2006* (2006).
- (23) J. Crank, *The Mathematic of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1975).
- (24) Kato, H., Nakazawa, T., Ueta, S. and Yato, T., Measurements of Effective Diffusivities of Tritiated Water in Sand-Mixed Bentonite. *Proceedings of the 7th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation-ASEM 1999*, Nagoya, Japan, September 26-30, 1999 (1999).
- (25) 日本原子力学会, 収着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順 : 2002, *AESJ-SC-F003:2002* (2002).
- (26) Kozaki, T., Adachi, Y., Inada, K., Sato, S., Ohashi, H., Diffusion Behavior of Ca^{2+} Ions in Compacted Na-Montmorillonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, 663, 629-635 (2001).
- (27) Kozaki, T., Saito, N., Fujishima, A., Sato, S., Ohashi, H., Activation Energy for Diffusion of Chloride Ions in Compacted Sodium Montmorillonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35, 67-75 (1998).
- (28) 日本原子力研究開発機構, 平成 24 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 25 年 3 月, 2013.
- (29) Smith, G. I. Subsurface stratigraphy and geochemistry of Searles Lake late Quaternary evaporites, Searles Lake, California: *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 1043, 130 pp. .1979
- (30) Hay, R.L., Guldman, S.G., Matthews, J.C., Lander, R.H., Duffin, M.E., Kyser, T.K., Clay mineral diagenesis in core KM-3 of Searles Lake, California. *Clays and Clay Minerals* 39, 84-96. 1991.
- (31) Savage, D., Benbow, S., Watson, C., Takase, H., Ono, K., Oda, C., and Honda, A., Natural systems evidence for the alteration of clay under alkaline conditions: An example from Searles Lake, California. *Applied Clay Science* 47, 72-81. 2010.
- (32) Quintessa, QPAC: Quintessa's General-Purpose Modelling Code, QRS-3000B-8, Version 1.0. 2008.
- (33) Smith, G.I., Barczak, V.J., Moulton, G.F., Liddicoat, J.C., Core KM-3, a surface-to-bedrock record of late Cenozoic sedimentation in Searles Valley, California: *U.S. Geological Survey Professional*

- Paper, vol. 1256, pp. 1–24. 1983.
- (34) Wolery, T.J., EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciationsolubility calculations: theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-MA-11062 PTIII, Livermore, California, USA, p. 246. 1992.
 - (35) 日本原子力研究開発機構, 平成 25 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 26 年 3 月, 2014.
 - (36) Tucker, M.E., Sedimentary Petrology. An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks, 2nd Ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK. 1991.
 - (37) Arthur,R.C., Sasamoto,H., Shibata,M., Yui,M. And Neyama,A., Development of Thermodynamic Databases for Geochemical Calculations, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-079, 1999.
 - (38) A. Atkinson et al., : Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels at 80 °C, DoE, DoE-HMIP-RR-91-045, 1991.
 - (39) Hay, R.L., Guldman, S.G., Diagenetic alteration of silicic ash in Searles Lake, California. Clays and Clay Minerals 35, 449–457. 1987.
 - (40) Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., Lasaga, A.C., Smectite dissolution kinetics at 80 °C and pH 8.8. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 2701–2716. 2000.
 - (41) Hay, R.L. Phillipsite of saline lakes and soils: Amer. Mineral. 49, 1366-1387. 1964.
 - (42) Sheppard, R. A. and Fitzpatrick, J.J. (1989) Phillipsite from silicic tufts in saline, alkaline-lake deposits: Clays & Clay Minerals 37, 243-247. 1989.
 - (43) 日本原子力研究開発機構, 平成 23 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 報告書, 平成 24 年 3 月, 2012.
 - (44) Grambow, B., A general rate equation for nuclear waste glass corrosion, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 44, pp.15-27, 1985.
 - (45) Y.Inagaki, H.Makigaki, K.Idemitsu, T.Arima, S.Mitsui, K.Noshita, Initial dissolution rate of a Japanese simulated high-level waste glass P0798 as a function of pH and temperature measured using micro-channel flow-through test method, Journal of Nuclear Science and Technology, 49, pp.438-449, 2012.
 - (46) Inagaki, Y., Shinkai, A., Idemistu, K., Arima, T., Yoshikawa, H. and Yui, M., Aqueous alteration of Japanese simulated waste glass P0798: Effects of alteration-phase formation on alteration rate and cesium retention, Journal of Nuclear Materials, 354 (1-3), pp.171-184, 2006.