

炭素鋼オーバーパックの腐食による 酸化還元電位変遷評価モデルの実験的検証*

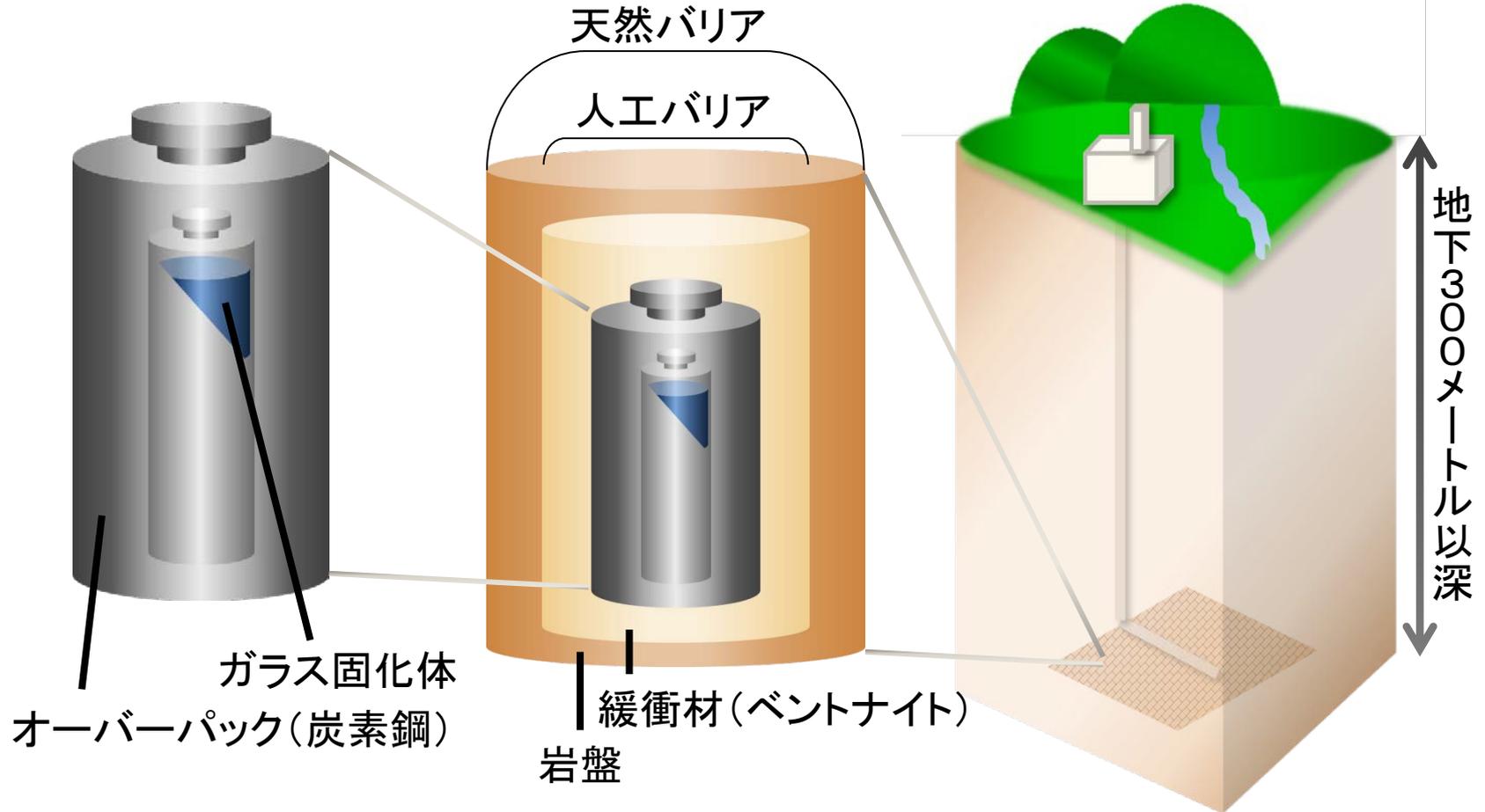
廃棄物安全研究グループ

坂巻景子

*本研究の一部は、原子力安全・保安院(現 原子力規制委員会原子力規制庁)「平成21年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査」として実施したものです。

地層処分

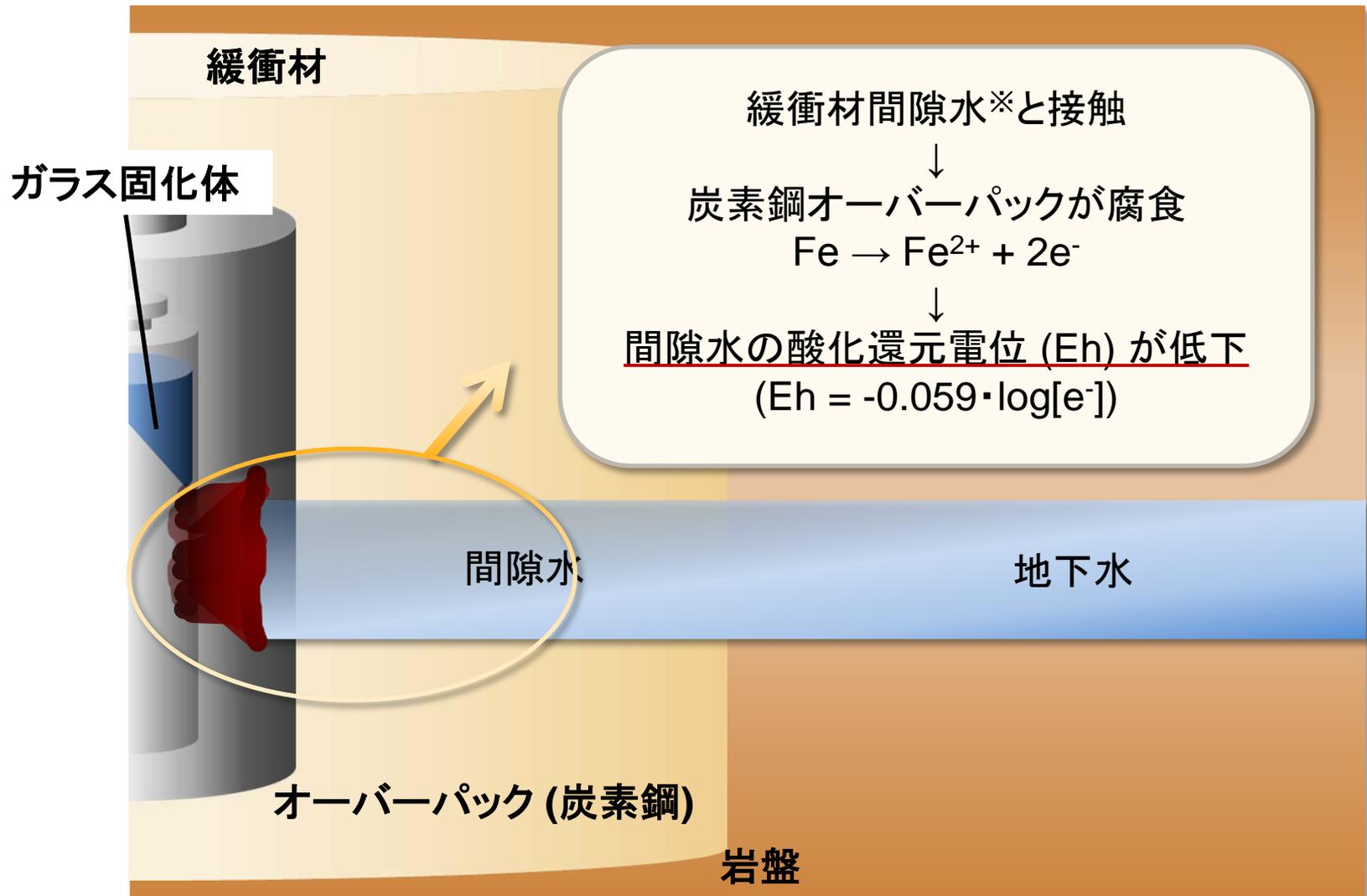
高レベル放射性廃棄物(使用済燃料の再処理後に残る放射能レベルの高い廃液をガラス固化したもの)を人間環境から長期間隔離*。



廃棄物に含まれる核種の半減期は数万年以上であり、超長期の安全性は直接的に確認することができない。

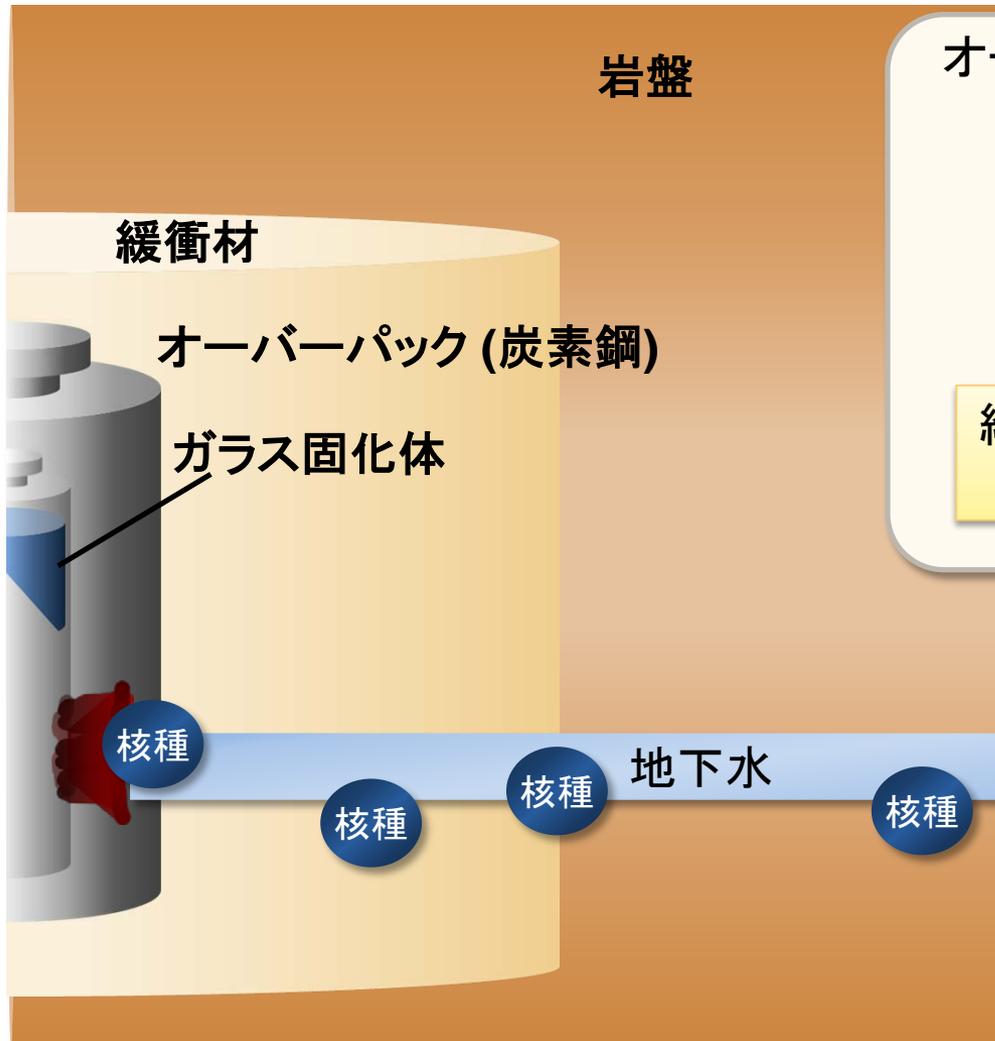
→地層処分システムの安全性は**安全評価計算(シミュレーション)**によって確認

地下環境中で想定される事象



※緩衝材中には間隙が存在するため、そこに地下水が浸透。
緩衝材中の水を間隙水と言う。

核種移行



オーバーパックの腐食した箇所から緩衝材
間隙水が侵入してガラスを溶解

ガラス固化体中の核種が溶出



緩衝材、岩盤中で溶解/沈殿/拡散/収着
しながら核種が移行

地層処分の安全評価ではこれらの
核種移行挙動に影響する現象
を考慮した移行計算を実施し、
生物圏における被ばく線量が基準
値以下であることを確認する。

地層処分 of 安全評価

炭素鋼腐食による酸化還元電位 (Eh) の変遷は核種移行に影響

核種の移行に影響するデータ

Eh値に依存

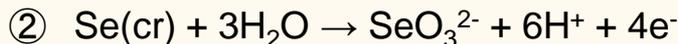
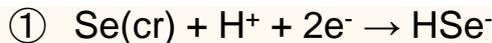
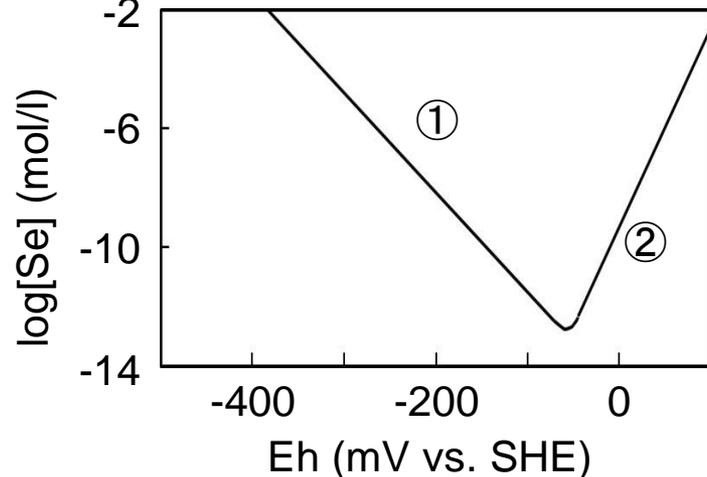
溶解度データ

拡散係数データ

収着分配係数
データ

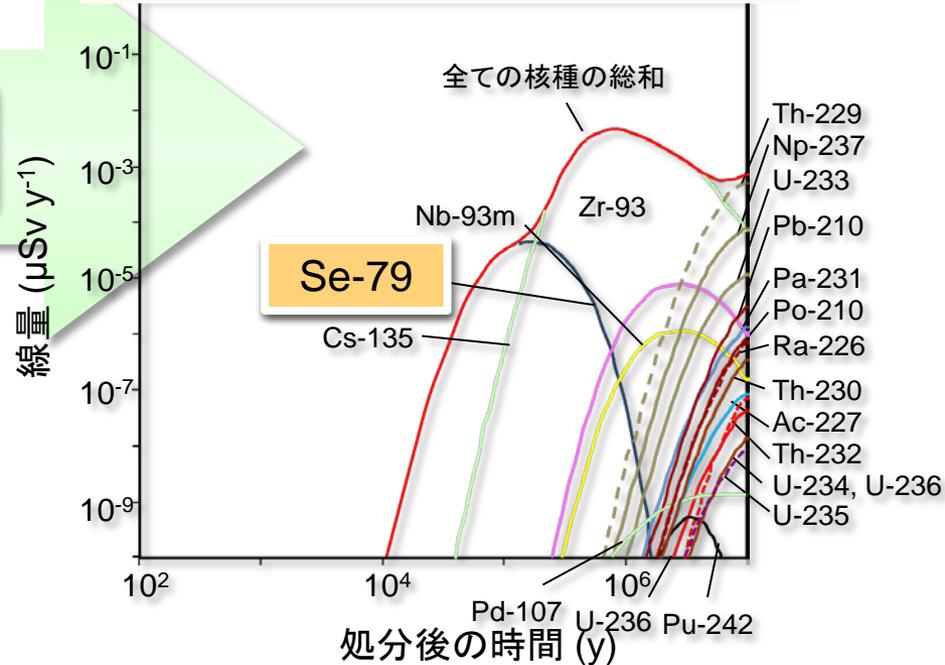
安全評価
計算コード

ガラス固化体中に含まれる
Se溶解度とEhの相関*2



第2次取りまとめレポートにおける評価例

廃棄体から断層を通して放出される
核種移行率の線量への換算結果*1



既往の安全評価では、初期の被ばく線量を支配する核種としてSe-79が示されている。Seは酸化還元電位 (Eh) 値の影響を受けやすい。

地層処分の安全評価をする上で
酸化還元電位 (Eh) は重要なパラメータ

*1 地層処分研究開発 第2次取りまとめ 分冊3, JNC, 1999.

*2 Otsuka et al., JAEA-Research 2008-043, JAEA, 2008.

先行研究

処分条件における緩衝材間隙水のEh値に関する先行研究

	地球化学コード	内容	不足点
第2次取りまとめ レポート*1	-----	マグネタイトとパイライトが 酸化還元対を形成 Eh -276 mV (pH 8.6)	腐食試験や地球化学計算で 評価されていない。
Montes et al., (2005)*2 & Marty et al., (2010)*3	KIRMAT	ベントナイト中の鉱物変遷, Eh値 (-350 mV, 1000年)	Eh値を支配する酸化還元対 が言及されていない。腐食 試験による検証が実施され ていない。
Samper et al., (2008)*4 & Lu et al., (2011)*5	CORE ^{2D} V4	腐食生成物とベントナイト の相互作用, 間隙水の 長期的変遷, Eh値 (-600 mV, 100,000年)	Eh値を支配する酸化還元対 が言及されていない。腐食 試験による検証が実施され ていない。

*1地層処分研究開発 第2次取りまとめ 分冊3, JNC, 1999., *2 Montes et al., *Appl. Clay Sci.*, 29, 155-171, 2005., *3 Marty et al., *Appl. Clay Sci.*, 47, 82-90, 2010.,

*4 Samper et al., *Phys. Chem. Earth*, 33, 306-316, 2008., *5 Lu et al., *Phys. Chem. Earth*, 36, 1661-1668, 2011.

本研究の目的

考案したEh変遷評価モデルを用いて得られるシミュレーション計算結果と腐食試験で得られた実データを比較してモデルの妥当性を検証

Eh変遷評価モデルを用いた 計算(腐食試験を再現)の実施

- ・反応溶液中のEh, pH
- ・各化学種の濃度変遷
- ・緩衝材中の鉱物変遷
- ・炭素鋼の腐食生成物



腐食試験の実施

- ・反応溶液中のEh, pH
- ・炭素鋼の腐食生成物
- ・反応溶液中の鉄濃度
- ・ベントナイト中铁価数



Eh変遷評価モデル

Eh変遷評価モデル

反応輸送モデル

化学反応計算と一次元の物質輸送計算ができる地球化学計算コードPHREEQCを使用。

速度論的溶解反応モデル

炭素鋼の腐食速度、モンモリロナイト及びクオーツの溶解速度*1を反映。

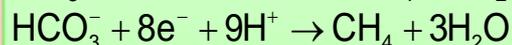
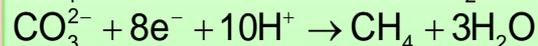
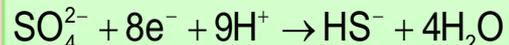
炭素鋼の腐食速度 R ($\mu\text{m}/\text{year}$)*2

$$R = \frac{1.5}{1 + 10^{(pH-9.6)}}$$

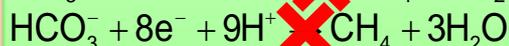
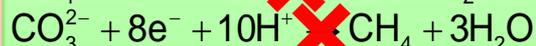
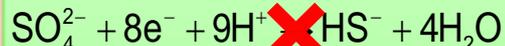
その他の反応は熱力学的平衡に扱っており、データベースはSPRON-JNC*3を使用している。

HSとCH₄生成禁止モデル

Case I モデル適用しない



Case II モデル適用



次ページで説明

鉱物モデル

Yamaguchi et al., 2008*4で使用されている鉱物モデルに鉄腐食生成物として生成可能性のある7種の鉄関連鉱物を選定、追加したものを使用。

•Fe_(cr)

•Fe(OH)_{2(s)}

•FeS₂ (pyrite)

•FeCO₃ (siderite)

•Fe₂CO₃(OH)₂

•Fe₃O₄

•Fe₂O₃

*1 Yamaguchi et al., *Phys. Chem. Earth*, 32, 298-310, 2007

*2 Otsuka et al., *JAEA-Research* 2008-043, JAEA, 2008

*3 Arthur et al., *JNC-TN8400* 99-079, JNC, 1999

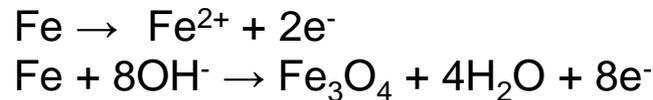
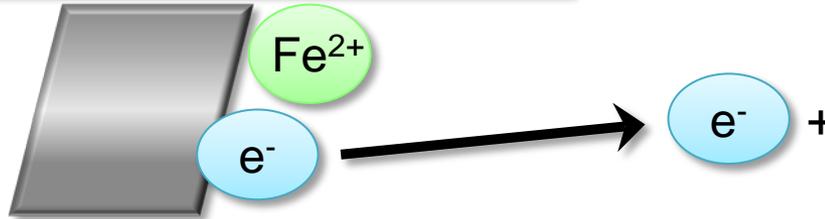
*4 Yamaguchi et al., *Phys. Chem. Earth*, 33, 285-294, 2008

ガス蓄積型腐食試験

以前実施したガス蓄積型腐食試験*1

還元反応を特定するために行った試験

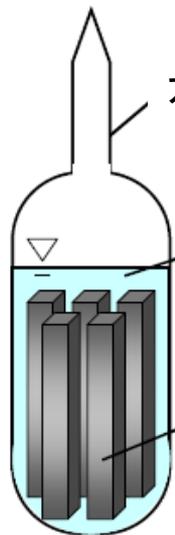
アノード反応(鉄の腐食反応)



カソード反応(還元反応)

候補として考えられる酸化還元対
(酸化還元平衡電位 (pH 9.3))

- HS^{-}/SO_4^{2-} (-370 mV)
 $NH_3, NH_4^{+}/N_2$ (-377 mV)
 $CH_{4(aq)}/CO_3^{2-}$ (-413 mV)
 $H_{2(aq)}/H_2O$ (-641 mV)



ガラス製アンプル

0.1 M $NaHCO_3$
or
0.1 M Na_2SO_4

炭素鋼試験片

アンプル型試験

温度 60 °C
160日間 ($NaHCO_3$)
75日間 (Na_2SO_4)

試験結果

H_2 濃度 6.7×10^{-4} mol/l ($NaHCO_3$)
 5.3×10^{-4} mol/l (Na_2SO_4)

CH_4 や H_2S は検出限界以下であった。

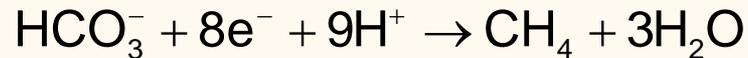
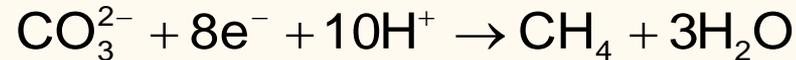
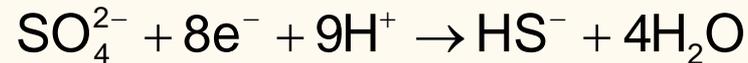
結論

炭素鋼腐食反応に付随する支配的なカソード反応は H_2 生成反応であり、 CH_4 と H_2S は生成しなかった。

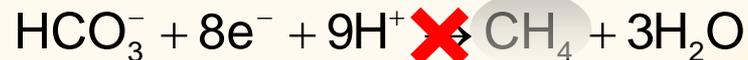
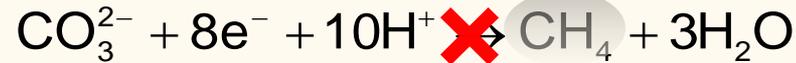
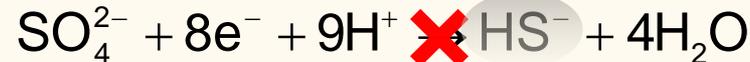
HS⁻とCH₄生成禁止モデル

ガス蓄積型腐食試験の結果を反映した計算ケース

Case I : HS⁻とCH₄生成禁止モデル適用しないケース (SO₄²⁻とCO₃²⁻, HCO₃⁻の酸化還元反応を平衡論で計算したケース)



Case II : HS⁻とCH₄生成禁止モデルを適用したケース



HS⁻, CH₄をデータベースから削除することで
反応の進行を禁止した

Eh変遷評価モデル

Eh変遷評価モデル

反応輸送モデル

化学反応計算と一次元の物質輸送計算ができる地球化学計算コードPHREEQCを使用。

速度論的溶解反応モデル

炭素鋼の腐食速度、モンモリロナイト及びクオーツの溶解速度*1を反映。

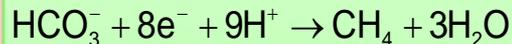
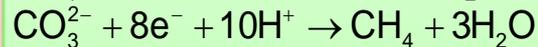
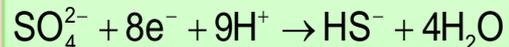
炭素鋼の腐食速度 R ($\mu\text{m}/\text{year}$)*2

$$R = \frac{1.5}{1 + 10^{(pH-9.6)}}$$

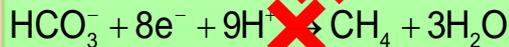
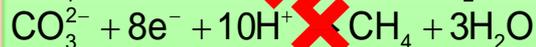
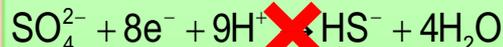
その他の反応は熱力学的平衡に扱っており、データベースはSPRON-JNC*3を使用している。

HSとCH₄生成禁止モデル

Case I モデル適用しない



Case II モデル適用



鉱物モデル

Yamaguchi et al., 2008*4で使用されている鉱物モデルに鉄腐食生成物として生成可能性のある7種の鉄関連鉱物を選定、追加したものを使用。

•Fe_(cr)

•Fe(OH)_{2(s)}

•FeS₂ (pyrite)

•FeCO₃ (siderite)

•Fe₂CO₃(OH)₂

•Fe₃O₄

•Fe₂O₃

*1 Yamaguchi et al., *Phys. Chem. Earth*, 32, 298-310, 2007

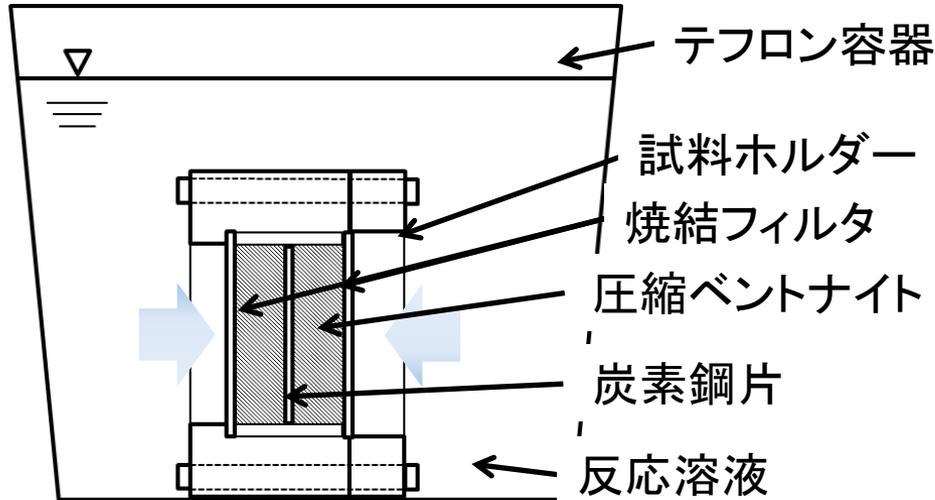
*2 Otsuka et al., *JAEA-Research* 2008-043, JAEA, 2008

*3 Arthur et al., *JNC-TN8400* 99-079, JNC, 1999

*4 Yamaguchi et al., *Phys. Chem. Earth*, 33, 285-294, 2008

腐食試験手法

腐食試験手法



・炭素鋼片(SM400B, Ø25 mm × 2 mm)をベントナイトとシリカ混合体中に設置し、圧縮 (Ø25 mm × 20 mm)。圧縮体を試料ホルダー内に設置。

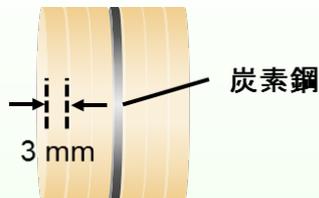
・試料ホルダーを人工地下水中に浸漬。

腐食試験条件

温度	60 °C
反応期間	最大590日間
雰囲気条件	Ar (O ₂ < 1 ppm)

分析手法

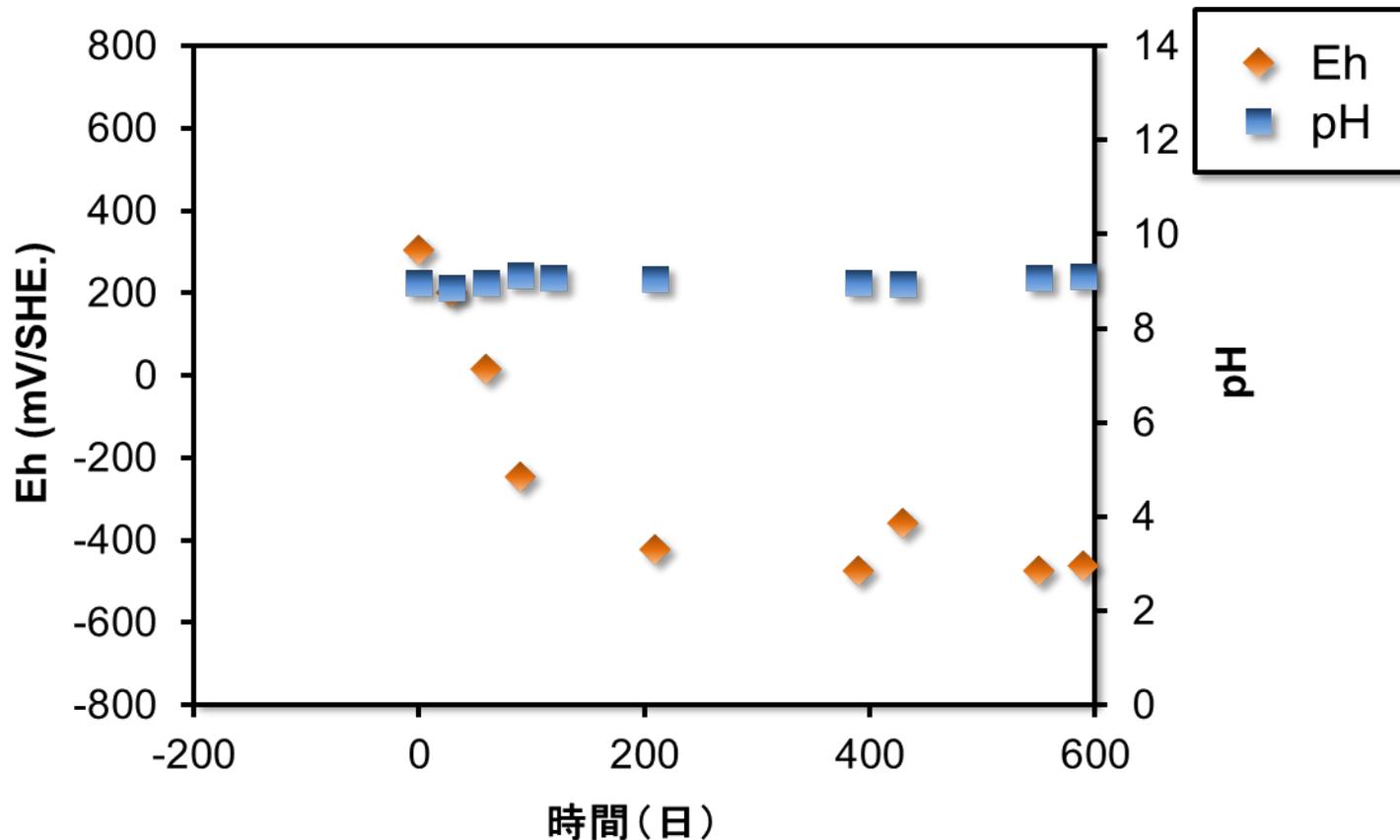
EhおよびpH	電極(Orion 9678BN, Orion 8172BN)
鉄濃度	ICP-MS (JMS-PLASMAX2)
炭素鋼の腐食生成物	XRD (RIGAKU Geiger Flex)
ベントナイト中の鉄価数	UV-vis (日本分光製 V-570)



炭素鋼片と水平に6等分した後、NH₄Cl溶液を加え、その抽出溶液をUV-visで測定。

腐食試験結果

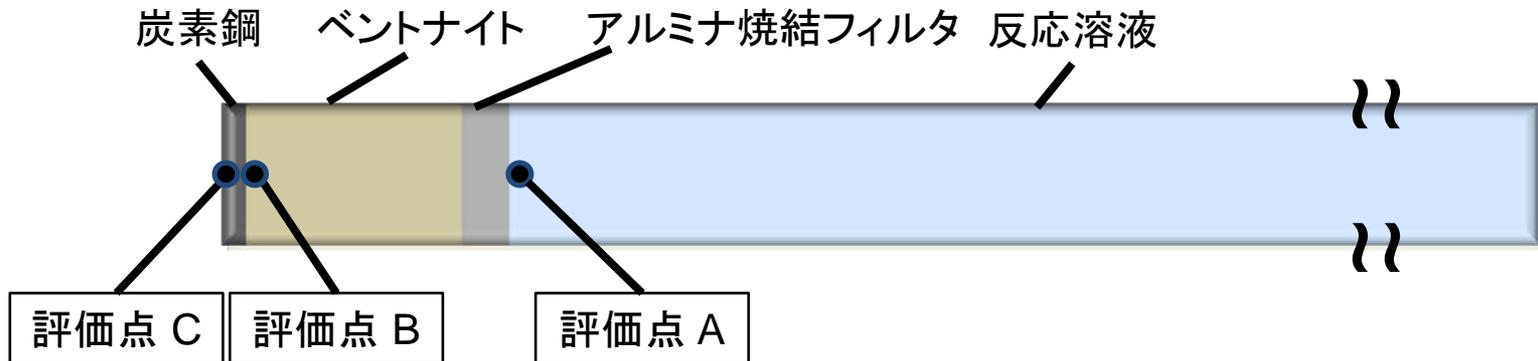
反応溶液のEhとpHの変遷結果



鉄濃度	$< 1.8 \times 10^{-7}$ mol/l (ICP-MSの検出限界値以下)
炭素鋼の腐食生成物	マグネタイト (Fe_3O_4)
ベントナイト中の鉄価数	2価 (界面から0.5 mmの範囲)

Eh変遷評価モデルを用いたシミュレーション計算手法

一次元計算体系



※腐食試験で用いたチタン製のボルト、ナット、補強材は不活性であるため計算では考慮していない。

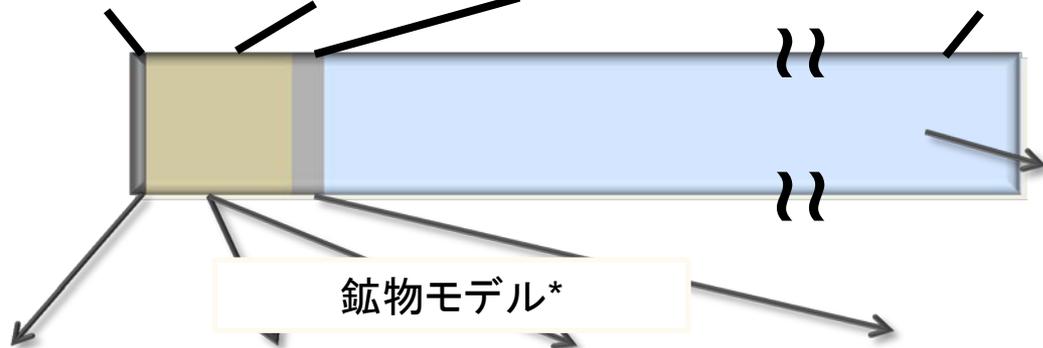
計算条件

地球化学計算コード	PHREEQC (version 2, 16.3)
セル幅	1 mm
境界条件	closed
温度	60 °C
拡散速度	$8 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

Eh変遷評価モデルを用いたシミュレーション計算手法

一次元計算体系

炭素鋼 ベントナイト アルミナ焼結フィルタ 反応溶液

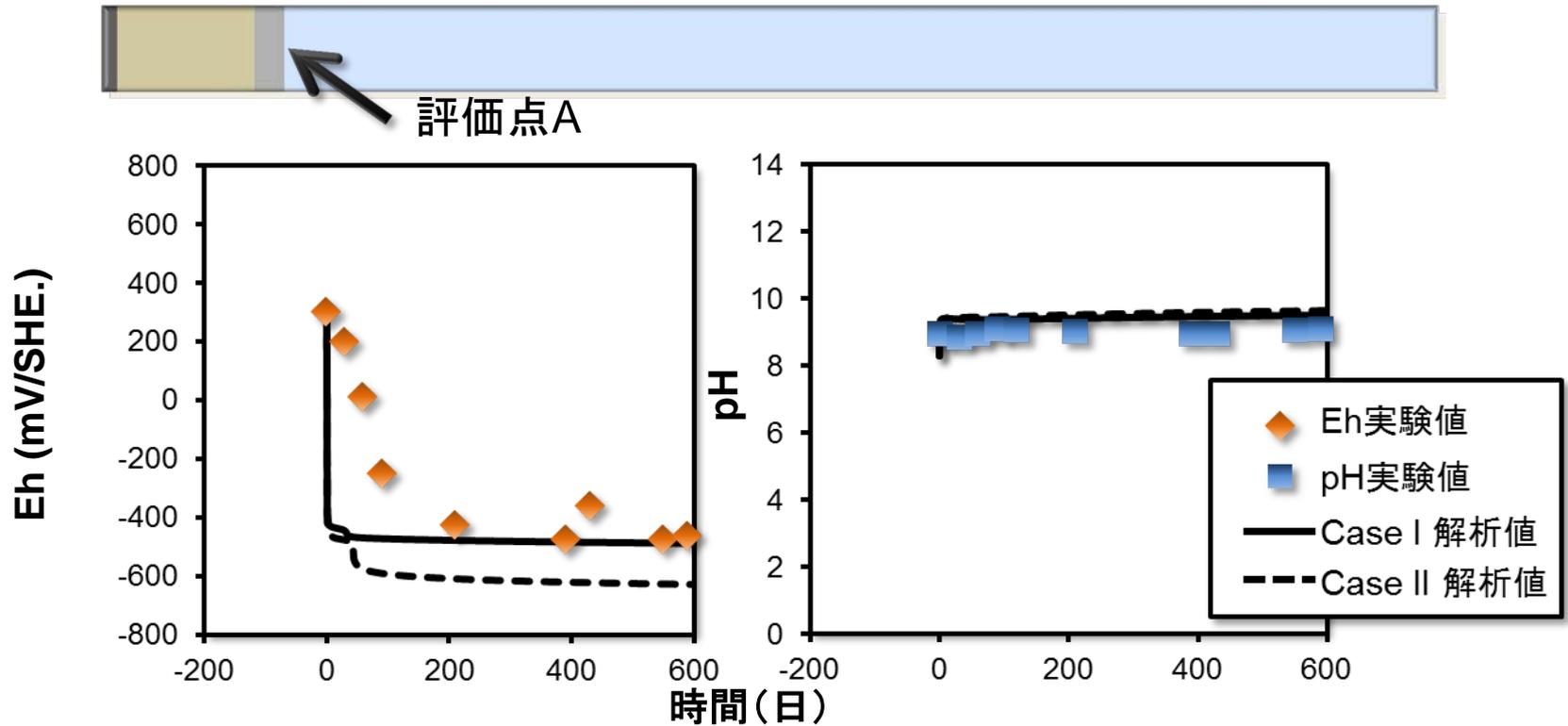


平衡計算前後の初期組成 (mol/l)

	平衡計算前の 初期組成	平衡計算後の 初期組成 (t = 0)
pH	8.95	8.30
Eh	317 mV	317 mV
Cl ⁻	1.69 × 10 ⁻⁵	1.69 × 10 ⁻⁵
NO ₃ ⁻	5.97 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻²²
N ₂	-	2.99 × 10 ⁻⁵
NH ₃	-	2.49 × 10 ⁻³⁶
NH ₄ ⁺	-	2.63 × 10 ⁻³⁶
SO ₄ ²⁻	1.46 × 10 ⁻⁴	1.42 × 10 ⁻⁴
HS ⁻	-	0
HCO ₃ ⁻	3.28 × 10 ⁻³	3.18 × 10 ⁻³
CO ₃ ²⁻	-	5.82 × 10 ⁻⁵
CH ₄	-	0
Total Fe	1.79 × 10 ⁻⁷	-
Total Fe ²⁺	-	1.06 × 10 ⁻¹³
Total Fe ³⁺	-	1.79 × 10 ⁻⁷
Total Al (Al ³⁺)	1.85 × 10 ⁻⁶	1.85 × 10 ⁻⁶
Na ⁺	3.35 × 10 ⁻³	3.35 × 10 ⁻³
K ⁺	4.09 × 10 ⁻⁵	4.09 × 10 ⁻⁵
Ca ²⁺	8.98 × 10 ⁻⁵	8.98 × 10 ⁻⁵
Mg ²⁺	4.52 × 10 ⁻⁵	4.52 × 10 ⁻⁵
Total Si (SiO ₂)	3.16 × 10 ⁻⁶	3.16 × 10 ⁻⁶
F ⁻	5.11 × 10 ⁻⁵	5.11 × 10 ⁻⁵

炭素鋼 (wt. %)		ベントナイト+ケイ砂 (wt. %)		二次鉱物 (wt. %)		焼結フィルタ (wt. %)	
Iron	100	Montmorillonite	34.3	Brucite	0	Alumina	100
		Chalcedony	26.6	C-S-H gel	0		
		Analcime	2.1	Laumontite	0		
		Calcite	1.75	Sepiolite	0		
		Pyrite	0.42	Magnetite	0		
		Quartz	30	Siderite	0		
				Ferrous hydroxide	0		
				Ferrous hydroxycarbonate	0		
				Hematite	0		

計算結果 -Eh, pH変遷-



鉄濃度(計算値) 5.4×10^{-9} mol/l (600日目)

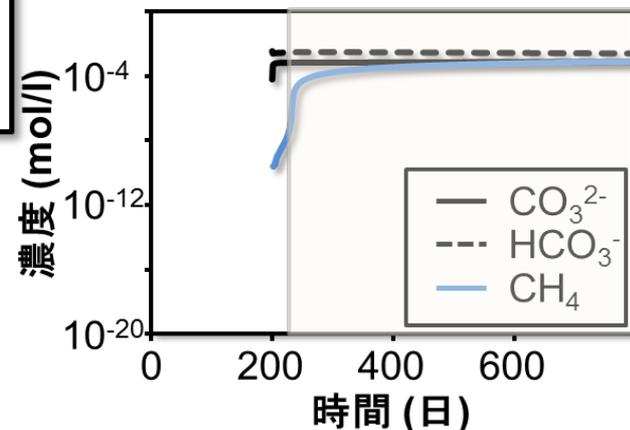
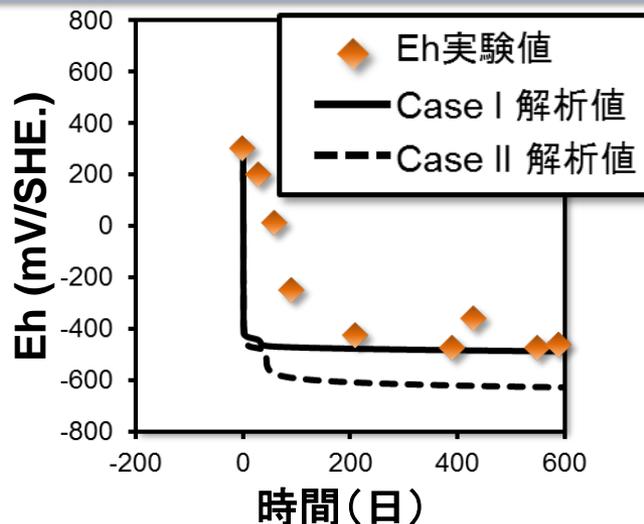
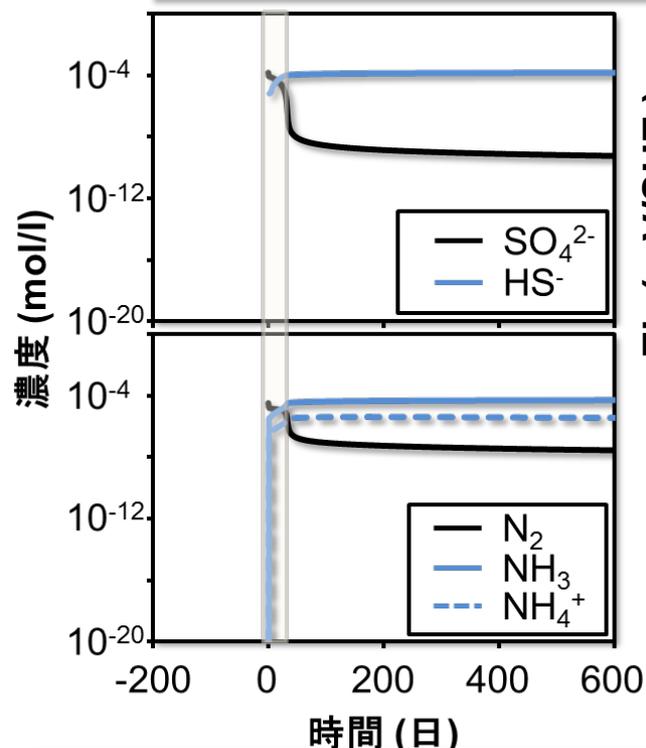
鉄濃度(実験値) $< 1.8 \times 10^{-7}$ mol/l (ICP-MSの検出限界値以下)

- pHの解析値は両ケースとも実験値を再現した。
- Ehの実験値は200日かけて一定値になっているが、case Iの解析値はすぐに一定値(-480 mV)に達する。実験値が計算値より高い理由はグローブボックス中の残存酸素の影響と考えられる。
- 200日以降ではcase Iの解析値が実験値を再現した。case IIは200 mV程度低い値を示した。
- 鉄濃度は実験値が検出限界値であるが再現されている。

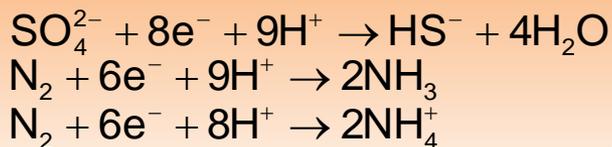
計算結果 - 各種イオン濃度変遷 (case I) -



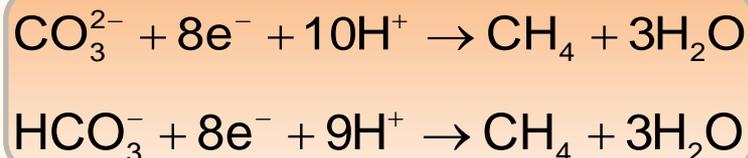
Case I: HS⁻とCH₄生成禁止モデル適用しないケース(SO₄²⁻とCO₃²⁻, HCO₃⁻の酸化還元反応を平衡論で計算)



0-40日にEh変遷に寄与する反応



40日以降のEh変遷に寄与する反応



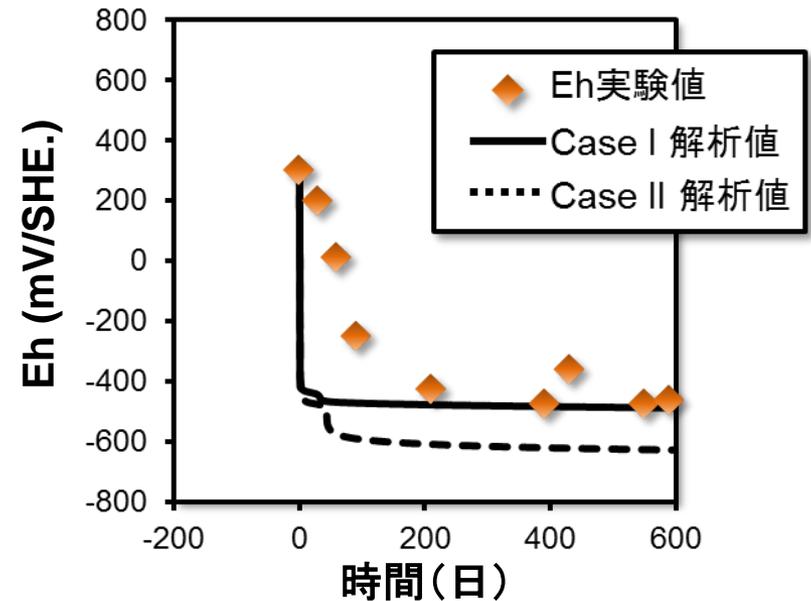
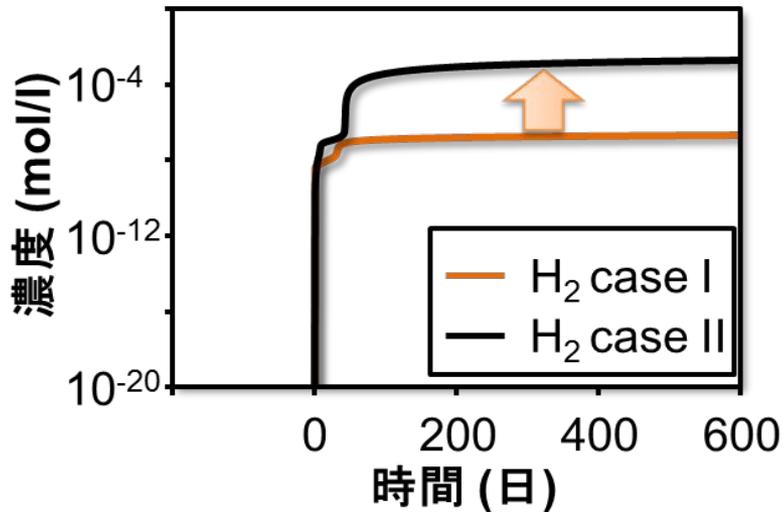
CO₃²⁻、HCO₃⁻の還元反応がEhを決定

計算結果 - 各種イオン濃度変遷 (case II) -



評価点A

Case II : HSとCH₄生成禁止モデルを適用したケース



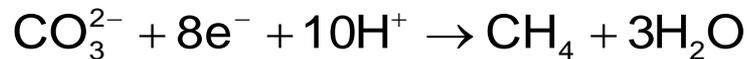
SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻の還元反応によってEhが緩衝されず、H₂生成反応が起きたため、case IIのH₂濃度はcase IのH₂濃度と比較して4桁程度増加した。



H₂生成反応がEhを決定

Case I

平衡論



実験Eh値を再現
Eh変遷評価モデルの
妥当性を支持。

Case II

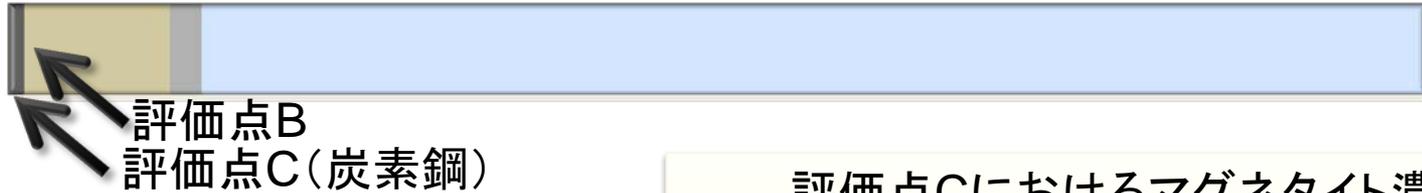
HS⁻とCH₄生成禁止モデル適用



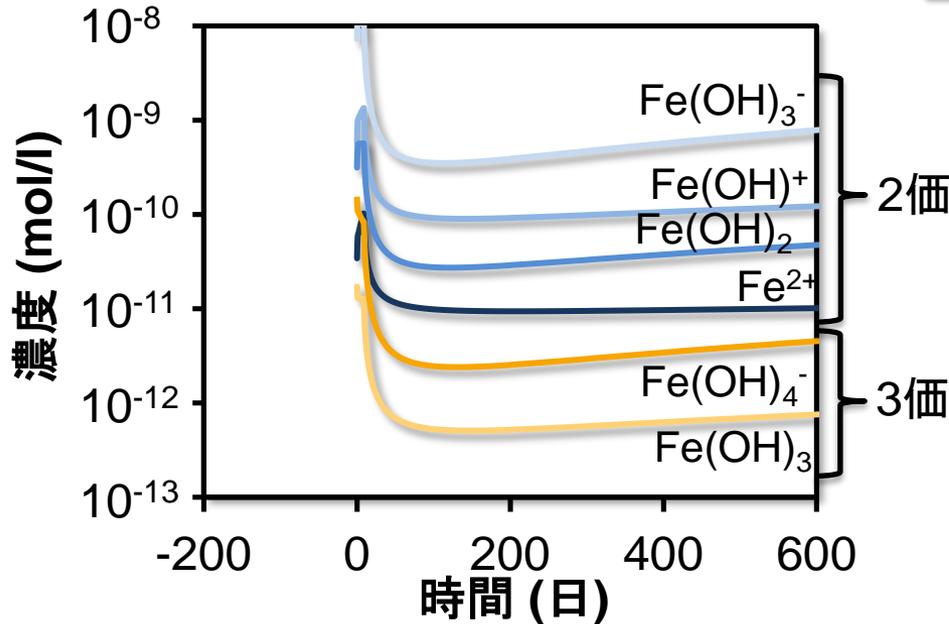
硫酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン還元反応を平衡論で扱ったcase I (HS⁻とCH₄生成禁止モデルを適用しないケース)の結果が実験値を再現し、HS⁻とCH₄生成禁止モデルを適用したcase IIの計算値は異なる値を示した。

ベントナイト-鉄腐食試験においてはアンプル型腐食試験とは異なり、平衡論的に反応が起きた可能性が示された。

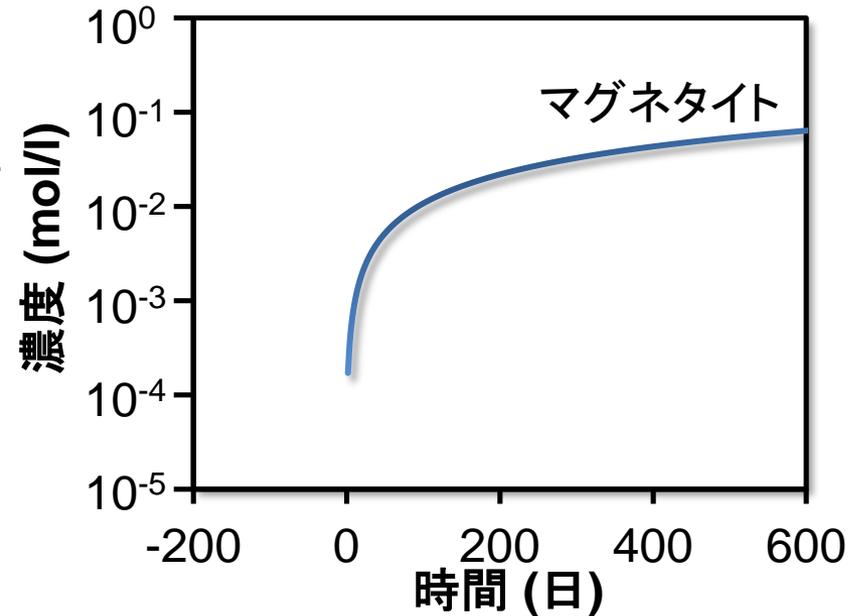
計算結果 - ベントナイト、炭素鋼中の計算結果 -



評価点Bにおける溶液中の鉄濃度



評価点Cにおけるマグネタイト濃度 (mol/l 水1 Lに対してのマグネタイト量)



腐食試験結果

ベントナイト中の鉄価数 : 2価 (界面から0.5 mmの範囲)
 炭素鋼の腐食生成物 : マグネタイト (Fe₃O₄)

評価モデルは腐食試験結果を再現。評価モデルの妥当性を支持。

まとめ

腐食試験

酸化還元電位(Eh)は初めの200日間で徐々に下がり、その後-450 mVで一定になった。腐食生成物としてマグネタイトが同定され、炭素鋼付近のベントナイト中には二価鉄が含有されていることがわかった。

シミュレーション計算

反応輸送モデルに速度論的溶解反応、鉱物選定を考慮したモデルを追加したEh変遷評価モデルを用いたシミュレーション計算を行った。硫酸イオン、炭酸イオンの還元を平衡論で扱ったcase Iでは200日以降の実験結果を再現した。今回の条件ではモデルの妥当性が確認できた。またHS⁻とCH₄生成禁止モデルを追加したcase IIの計算結果は実験値より200 mV程度低い値を示したため、ベントナイト-鉄腐食試験とガス蓄積型腐食試験では異なる反応メカニズムが起きていることが示唆された。

今後の展望

今回の腐食試験は炭酸イオンが多い条件(CO₃²⁻, HCO₃⁻合計 3.3×10^{-3} mol/l)であった。今後は硫酸や硝酸濃度が高い条件で妥当性を確認する必要があるため、検証試験を行う。硫酸や硝酸濃度が高い条件はTRU廃棄物が併置処分される場合を想定している。

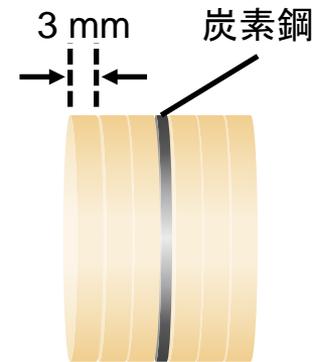
ご清聴ありがとうございました。

補足資料

追加鉄関連鉱物熱力学データ

Chemical species	$\Delta_f G_m^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^0/\text{J K}^{-1} \text{ mol}$	Chemical equation	$\log K^0$
Fe(cr)	0	0	27.09		
Fe ²⁺	-90.5±1.0	-90.5±0.5	-101.6±3.7	Fe = Fe ²⁺ + 2e ⁻	15.85±0.18
FeOH ⁺	-273.4±1.2	-285±24	-29±80	Fe ²⁺ + H ₂ O = FeOH ⁺ + H ⁺	-9.5±0.1
Fe(OH) ₂ (s)	-491.2±1.4	-573±24	88±80	Fe ²⁺ + 2H ₂ O = Fe(OH) ₂ (s) + 2H ⁺	-12.90±0.16
Fe(OH) ₂ (aq)	-447±6	-633±25	-280±80	Fe ²⁺ + 2H ₂ O = Fe(OH) ₂ (aq) + 2H ⁺	-20.6±1.0
Fe(OH) ₃ ⁻	-614±8	-893±25	-340±80	Fe(OH) ₂ (aq) + H ₂ O = Fe(OH) ₃ ⁻ + H ⁺	1.7±1.0
Fe(OH) ₄ ²⁻	-776.5±2.0	-1113±39	-300±130	Fe ²⁺ + 4H ₂ O = Fe(OH) ₄ ²⁻ + 4H ⁺	-46.0±0.3
FeS ₂ (pyrite)	-160.1±1.7	-171.5±1.7	52.9±0.1	Fe ²⁺ + 2HS ⁻ = FeS ₂ (pyrite) + 2e ⁻ + 2H ⁺	16.5±0.8
FeCO ₃ (siderite)	-678.9±1.2	-752.0±1.2	95.47±0.15	Fe ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = FeCO ₃ (siderite)	10.60±0.11
Fe ₂ CO ₃ (OH) ₂	-1186.6±2.1	-1314±46	275±154	2Fe ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻ = Fe ₂ CO ₃ (OH) ₂	-28.61±0.09
Fe ³⁺	-16.2±1.1	-49.0±1.5	-278±8	Fe ²⁺ = Fe ³⁺ + e ⁻	-13.012±0.035
Fe ₃ O ₄	-1012.7±2.1	-1115.7±2.1	146.1±0.4	Fe ²⁺ + 2Fe ³⁺ + 4H ₂ O = Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺	-10.3±0.6

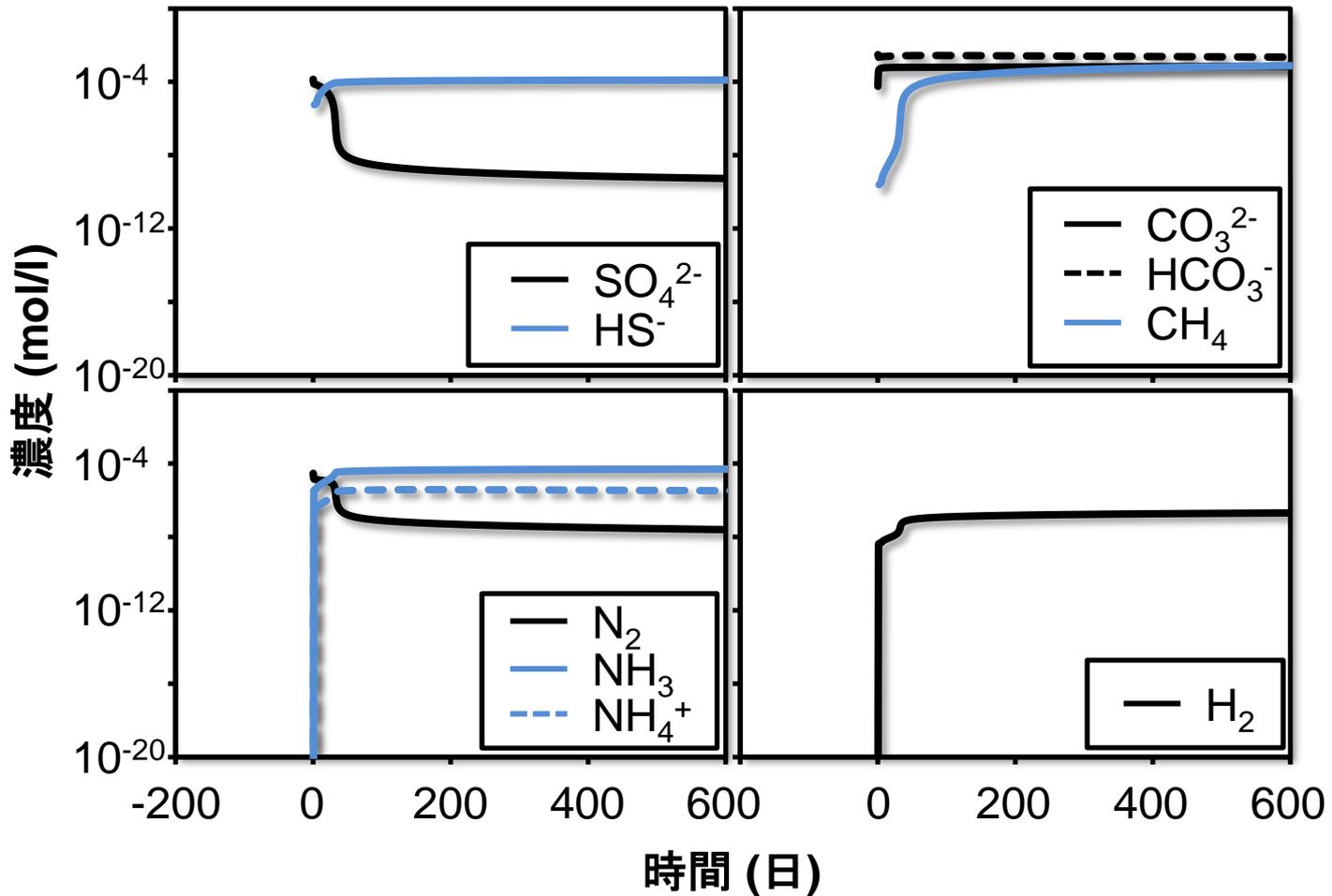
- 反応後の固体サンプルを水平方向に厚さ3 mmずつ切り分けた。
- 炭素鋼表面に付着していた粘土も切り離した。
- 切り分けたそれぞれのベントナイトをすりつぶし、XRD分析を行った。
- 測定後、サンプルに1 mol/l NH_4Cl 溶液10 mlを加えた。
- 24時間攪拌後、上澄み溶液をポアサイズ0.22 μm のセルロースフィルタでろ過した。ろ過は3回繰り返し行い、3回分の上澄み液を混合した。
- 上澄み混合液10 mlに0.1 % 1,10-フェナントロリン溶液0.5 mlを加え、UV-visで Fe^{2+} 濃度を測定した。
- 新たに採取した上澄み混合液10 mlに10 wt. %塩化ヒドロキシルアミン溶液0.1 mlを加えた。
- 1時間放置後、0.1 % 1,10-フェナントロリン溶液0.5 mlを加え、UV-visで全Fe濃度を測定した。



計算結果 - 各種イオン濃度変遷 (case I) -



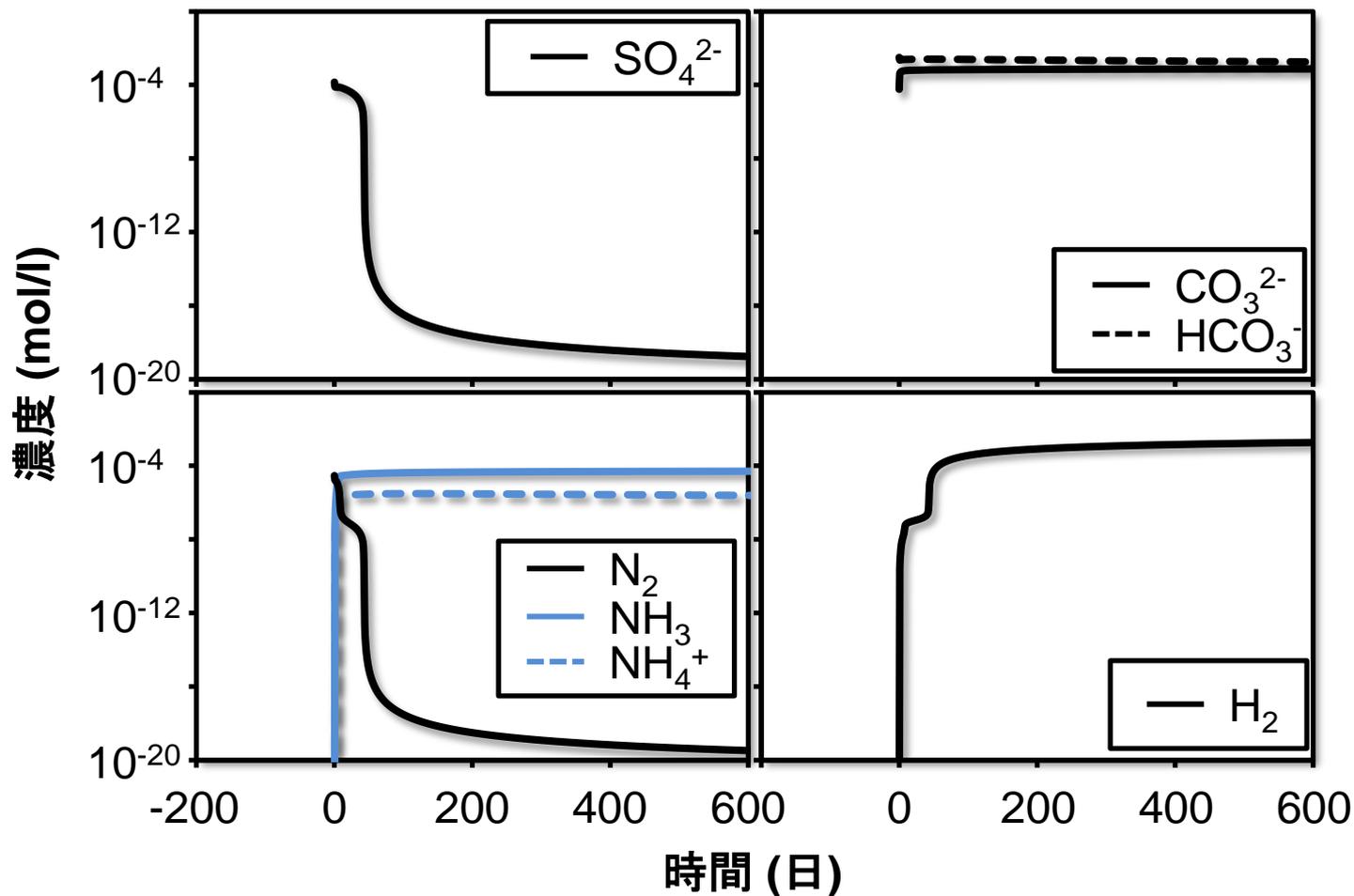
Case I : SO_4^{2-} と CO_3^{2-} , HCO_3^- の酸化還元反応を熱力学的に計算したケース



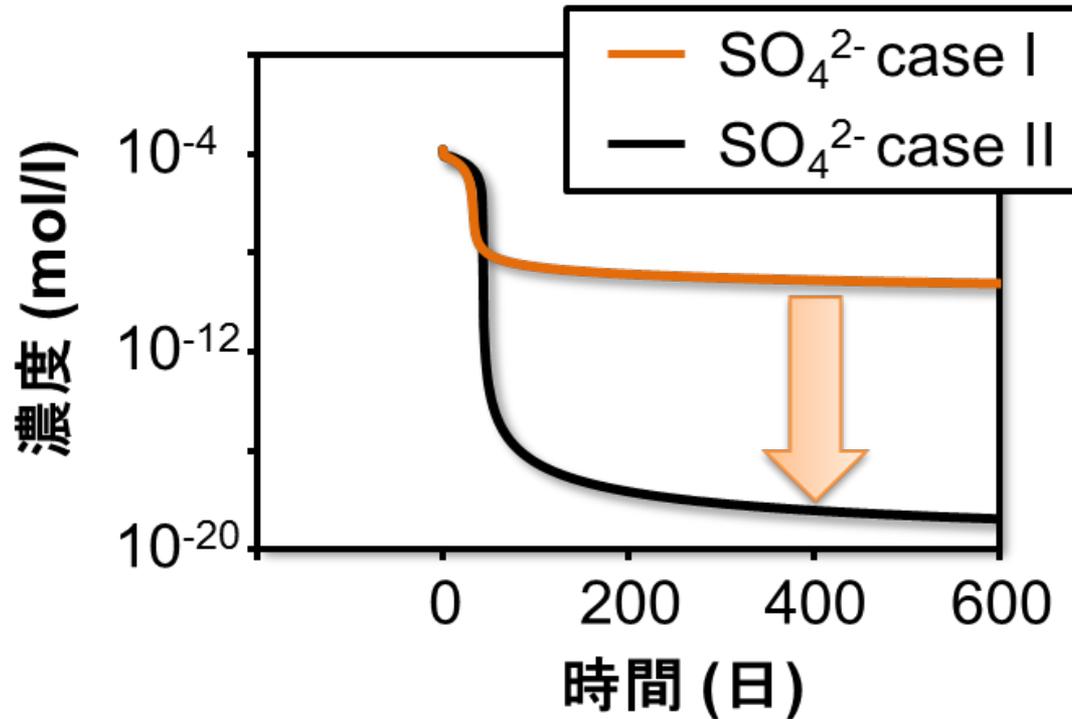
計算結果 —各種イオン濃度変遷(case II)—



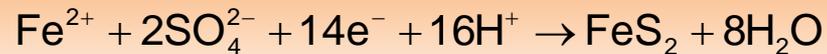
Case II : SO_4^{2-} と CO_3^{2-} , HCO_3^- の酸化還元反応を制限して計算したケース



計算結果 $-\text{SO}_4^{2-}$ の濃度変遷



Case IIでは溶液中 SO_4^{2-} 濃度がcase Iと比較して減少
pyrite(ベントナイト中鉱物)生成に寄与



Case IIIにおいて SO_4^{2-} 濃度は 1.7×10^{-19} mol/lに対して
 H_2 濃度は 1.9×10^{-3} mol/lであり、 H_2 濃度が圧倒的に高い。
そのためEhを決定しているのは H_2 の生成反応である。

ガラス固化体インベントリ

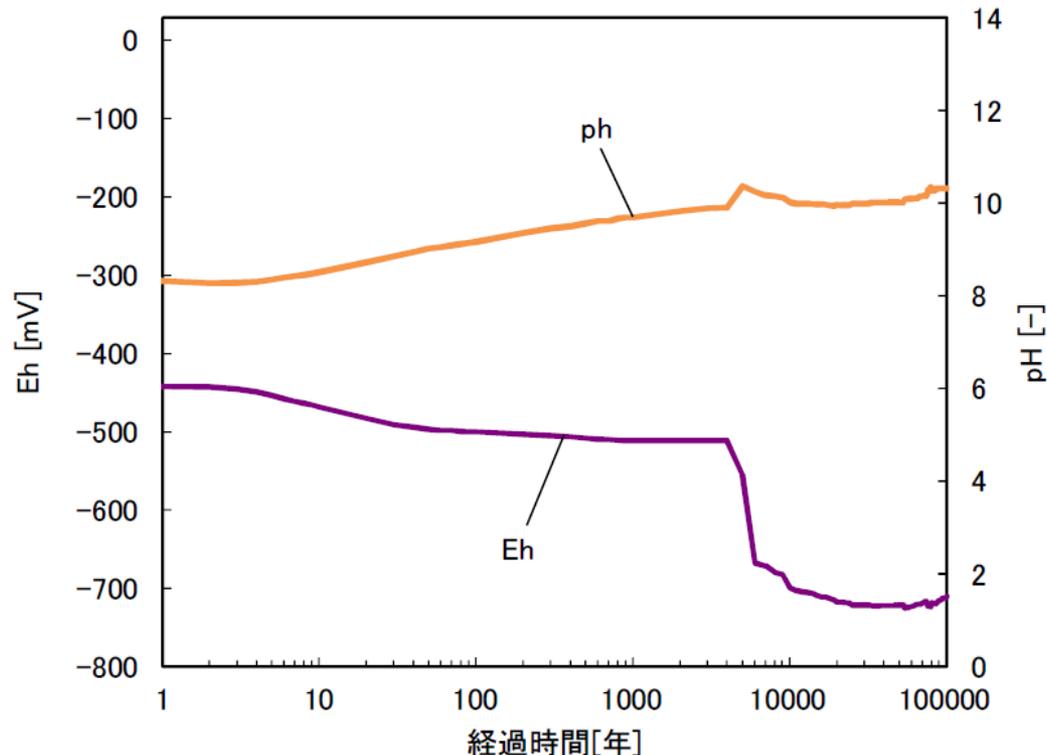
表 5.3.1-2 ガラス固化体1本あたりの放射性核種および安定同位体の
インベントリ（処分後1,000年時点）

元素	同位体	半減期 [*] [y]	モル数 [mol]	放射能量 [Bq]	元素	同位体	半減期 [*] [y]	モル数 [mol]	放射能量 [Bq]
Se	79	$6.50 \times 10^{+4}$	8.04×10^{-2}	$1.64 \times 10^{+10}$	Th	229	$7.34 \times 10^{+3}$	2.51×10^{-6}	$4.52 \times 10^{+6}$
	Stable	—	6.86×10^{-1}	—		230	$7.70 \times 10^{+4}$	5.37×10^{-5}	$9.23 \times 10^{+6}$
Zr	93	$1.53 \times 10^{+5}$	8.54	$7.39 \times 10^{+10}$		232	$1.41 \times 10^{+10}$	6.50×10^{-5}	6.13
	Stable	—	$4.74 \times 10^{+1}$	—	Pa	231	$3.28 \times 10^{+4}$	2.23×10^{-5}	$8.99 \times 10^{+5}$
Nb	93m	$1.36 \times 10^{+1}$	7.21×10^{-5}	$7.02 \times 10^{+10}$	U	233	$1.59 \times 10^{+5}$	1.17×10^{-3}	$9.75 \times 10^{+7}$
	94	$2.03 \times 10^{+4}$	2.80×10^{-5}	$1.83 \times 10^{+8}$		234	$2.45 \times 10^{+5}$	1.50×10^{-2}	$8.14 \times 10^{+8}$
	Stable	—	2.67×10^{-2}	—		235	$7.04 \times 10^{+8}$	1.46×10^{-1}	$2.74 \times 10^{+6}$
Tc	99	$2.13 \times 10^{+5}$	8.27	$5.14 \times 10^{+11}$		236	$2.34 \times 10^{+7}$	1.05×10^{-1}	$5.94 \times 10^{+7}$
	Pd	107	$6.50 \times 10^{+5}$	2.04		$4.16 \times 10^{+9}$	238	$4.47 \times 10^{+9}$	$1.31 \times 10^{+1}$
Stable		—	$1.18 \times 10^{+1}$	—	Np	237	$2.14 \times 10^{+6}$	3.74	$2.31 \times 10^{+10}$
Sn	126	$1.00 \times 10^{+5}$	2.25×10^{-1}	$2.97 \times 10^{+10}$	Pu	238	$8.77 \times 10^{+1}$	6.49×10^{-5}	$9.79 \times 10^{+9}$
	Stable	—	6.82×10^{-1}	—		239	$2.41 \times 10^{+4}$	1.60×10^{-1}	$8.79 \times 10^{+10}$
Cs	135	$2.30 \times 10^{+6}$	3.19	$1.83 \times 10^{+10}$		240	$6.54 \times 10^{+3}$	1.78×10^{-1}	$3.59 \times 10^{+11}$
	Stable	—	8.84	—		241	$1.44 \times 10^{+1}$	1.23×10^{-5}	$1.13 \times 10^{+10}$
Sm	151	$9.00 \times 10^{+1}$	3.20×10^{-5}	$4.71 \times 10^{+9}$		242	$3.87 \times 10^{+5}$	1.12×10^{-2}	$3.82 \times 10^{+8}$
	Stable	—	3.33	—	Am	241	$4.32 \times 10^{+2}$	1.88×10^{-1}	$5.75 \times 10^{+12}$
Pb	210	$2.23 \times 10^{+1}$	3.48×10^{-9}	$2.07 \times 10^{+6}$	242m	$1.52 \times 10^{+2}$	5.79×10^{-3}	$5.04 \times 10^{+9}$	
	Stable	—	3.81×10^{-3}	—	243	$7.38 \times 10^{+3}$	4.01×10^{-1}	$7.18 \times 10^{+11}$	
Ra	226	$1.60 \times 10^{+3}$	2.62×10^{-7}	$2.16 \times 10^{+6}$	Cm	245	$8.50 \times 10^{+3}$	7.26×10^{-3}	$1.13 \times 10^{+10}$
Ac	227	$2.18 \times 10^{+1}$	1.48×10^{-9}	$8.98 \times 10^{+5}$		246	$4.73 \times 10^{+3}$	8.29×10^{-4}	$2.32 \times 10^{+9}$

Stable：安定同位体

オーバーパックは少なくとも1000年間は破損しないように設計されているため、ガラス固化体が地下水に接触するのは1000年以降である。ここでは1000年後のガラス固化体インベントリを示す。

長期にわたるEh評価計算結果

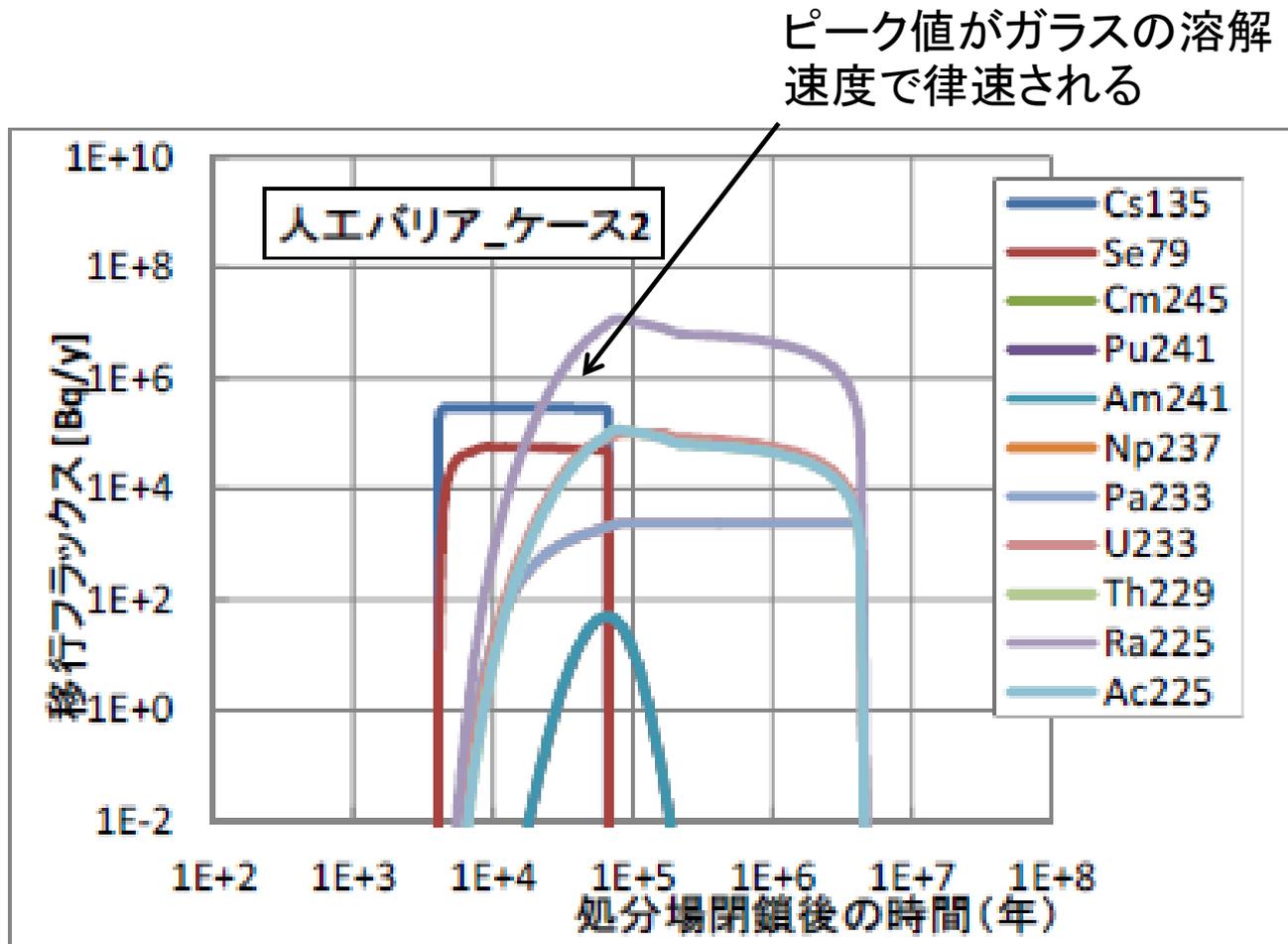


長期のEh, pH計算結果

長期のEh評価結果では5000年程度で-700 mV以下まで低下する結果が示されている。これはEhを決定していた CO_3^{2-} 、 HCO_3^- と CH_4 の酸化還元反応が CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 濃度の低下によりEhを緩衝できなくなった。その代わりに H_2 生成反応がEhを決定する反応に変わった。

今回提示したEh変遷評価モデルは600日までの検証であったが、実験値を再現できたのは、モデルが機構論的に正しいことを意味している。今回の条件では長期評価に適応できると考えるが、実際の処分環境条件で適応させるためには異なる条件についても検証を行い、モデルの適応範囲を把握する事が重要である。

高Se濃度時の線量評価



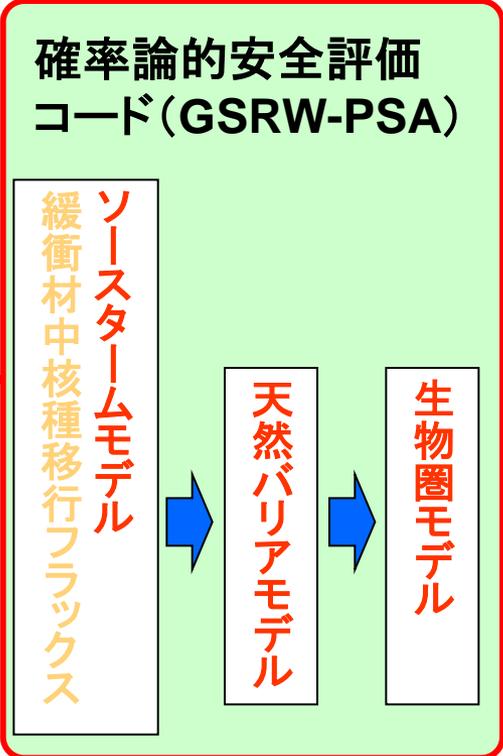
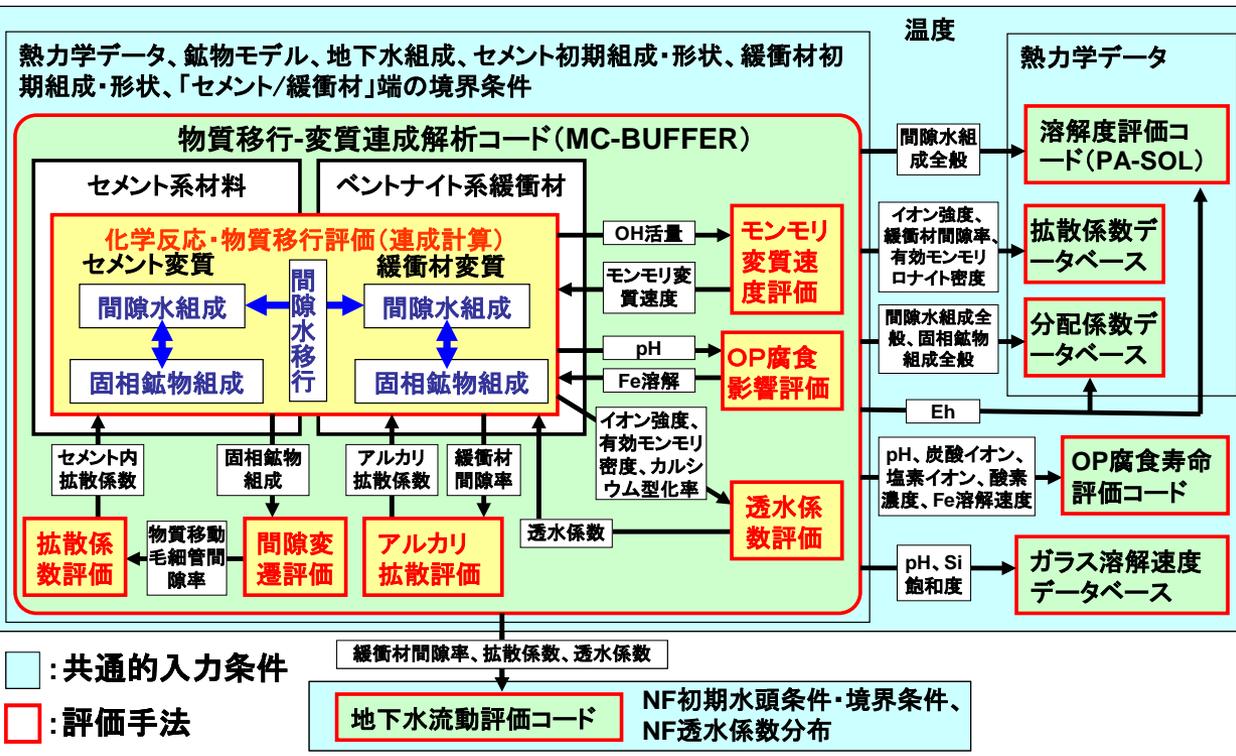
Se溶解度: $2.3 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$
オーバーパック破損が4000年後と設定

ガラス固化体に含有される核種がとる価数

核種	価数
Se	-2, 0, +4, +6
Zr	+4
Nb	+5
Pd	+2
Cs	+1
Pb	+2
Ra	+2
Ac	+3
Th	+4
Pa	+4, +5
U	+3, +4, +5, +6
Np	+3, +4, +5, +6
Pu	+3, +4, +5, +6

Se以外にもEh値依存する核種はPa, U, Np, Pu等がある。

人工・天然バリア中の核種移行評価手法の整備

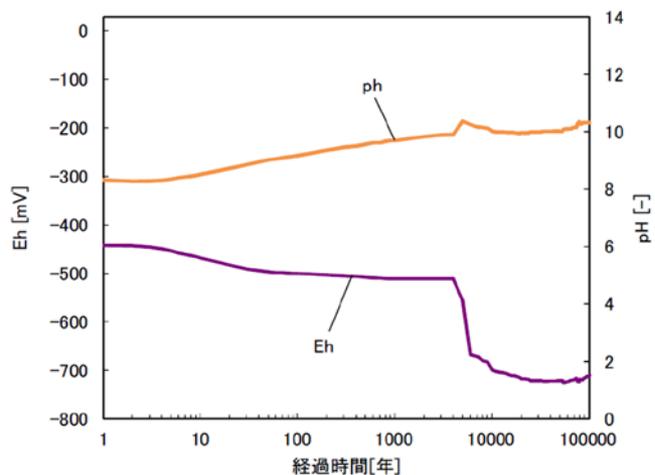


長期評価について

長期的な評価にEh変遷モデルを適応できるのか？
平衡論でいくとこのまま炭酸還元が持続するのか？

⇒熱力学データや速度論、平衡論を取り入れたモデルで600日の現象を再現できたという事は、機構論的に正しいと考えられ、長期的な評価にも適応できると考えている。ただし、条件の異なる場合は評価に使えないため、そのモデルの適応範囲を把握することと、実際の処分環境条件がどの程度の範囲になりうるのかという検討も必要になってくる。また、今回case Iで示した計算は炭酸の還元反応でEhが決定されていると考えているが、長期的には炭酸が消費され水素発生反応がEhを決定する反応であることが別手法での計算で示されている*。

*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(安全審査に向けた評価手法の整備)報告書

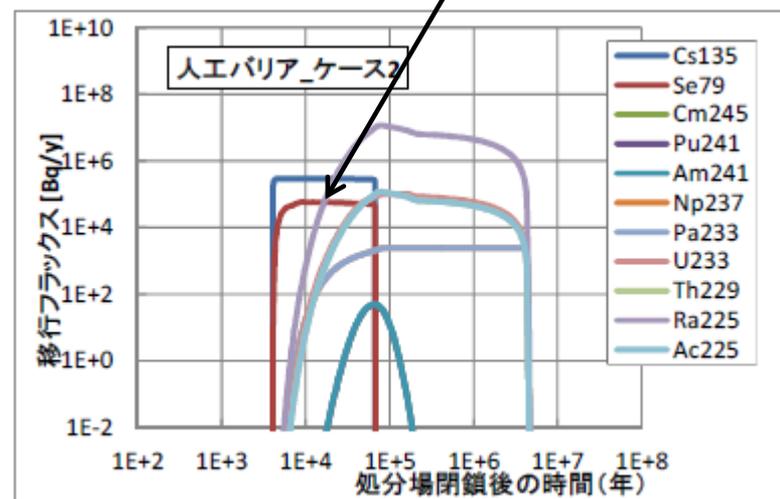


酸化還元電位

Ehが低下してSe溶解度が上昇するとそれに伴って線量評価はどう変化するのか？

⇒Seによる線量は上昇すると考えられるが、ガラス固化体の溶解速度に制限されるため大きく変化することはない。

ピーク値がガラスの溶解速度で律速される



Se溶解度: $2.3 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$
オーバーパック破損が4000年後と設定