放射性ヨウ素の銅マトリックス固化体からの放出挙動評価

（研究報告）

2005年3月

核燃料サイクル開発機構
東　海　事　業　所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184　茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122(代表)
ファックス　：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

©核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2005

JNC TN8400 2004-029
2005年3月

放射性ヨウ素の銅マトリックス固化体からの放出挙動評価
(研究報告)

本田　明*, 佐々木良一*, 須黒　寿康**

要旨

原子燃料の核分裂により生成する放射性ヨウ素は、使用済み燃料の再処理プロセスにおいてヨウ素吸着材に捕集される。この放射性ヨウ素には極めて長半減期（1.57×10^{7}年）の放射性同位体(I-129)が含まれている。このI-129は半減期が長いため、処分時に閉じ込めによる減衰が期待できない。また処分環境においてヨウ素はI⁻の形態をとり、可溶性で、かつ人工バリア材や天然バリア材への収着性も乏しいため、処分におけるバリアシステム中を移行しやすいという特徴も有している。このためTRU廃棄物処分の性能評価において最大線量ピークの形成に寄与が大きく、重要な核種のひとつになっている。

この放射性ヨウ素による最大線量低減の対策としては、単純な長期間の閉じ込めではなく、低いフラックスで長期にわたり制御放出することにより、最大線量を低減させることが有効である。この手段の一つとしてサイクル機構が開発した銅マトリックス固化法により作製された銅マトリックス固化体について、放射性ヨウ素の放出速度の評価を行った。

酸化性条件での腐食速度及び還元性条件での腐食速度を合算し、全腐食速度とした。このように算定された銅マトリックス部の腐食速度に基づき、調和的にI-129が放出されるとして、その放出速度及び放出期間を評価した。その結果、FRHP地下水条件では、全銅マトリックス固化体からI-129が、処分後10^{3}y時点から3.11×10^{6}Bq y^{-1}なる速度で放出され1.64×10^{7}y時点で放出が終了すると評価された。一方、SRHP地下水条件では、処分後10^{3}y時点から9.03×10^{8} Bq y^{-1}なる速度で放出され5.76×10^{4}y時点で放出が終了すると評価された。

＊東海事業所　環境保全・研究開発センター　処分研究部　処分材料研究グループ
＊＊東海事業所　環境保全・研究開発センター　処分研究部　放射化学研究グループ

JNC TN8400 2004-029
March, 2005

An estimation of the release of radioactive iodine from the waste package solidified by the copper matrix
(Research Document)

Akira Honda*, Ryouichi Sasaki* , Toshiyasu Suguro**

Abstract

Radioactive Iodine in the spent nuclear fuel is trapped by Iodine-adsorber in the off-gas process of reprocessing plant. The radioactive iodine includes very long half-lived nuclide (I-129;Half life=1.57×10^7y).The I-129 cannot be expected to decay due to containment by the barrier system because of its long half life. The Iodine have soluble and poorly sorbing nature in the geological disposal condition, because the element can take the chemical form of I^- in the reducing condition such as the condition of deep underground. Therefore Iodine can migrate in barrier system easily and strongly contribute to the peak of dose in the performance assessment of TRU waste disposal.

An effective measure for reducing the dose peak is the controlled release of Iodine from the waste package in the low flux. The solidification by the copper matrix was proposed as one of the previous controlled release technology by JNC. The release rate of I-129 from the waste package solidified by the copper matrix was estimated.

The corrosion rate of copper matrix was estimated as the sum of those both in the oxdizing and reducing conditions. The rates and periods of I-129 release were estimated under the assumption of congruent release of I-129 with corrosion of the copper matrix. The total release rate and period in the FRHP groundwater case were 3.11×10^6 Bq y^{-1} and 1.64×10^7y(Initiated at 10^3y and finalized at 1.64×10^7y) respectively. The total release rate and period in the SRHP groundwater case were 9.03×10^8 Bq y^{-1} and 5.66×10^4y(Initiated at 10^3y and finalized at 5.76×10^4y).

* Materials Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

** Radiochemistry Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

目次

1．はじめに……1
2．銅マトリックス固化法の概要……1
3．地層処分環境における銅マトリックス固化体の腐食挙動……2
3.1　銅の腐食から見た地層処分の環境……2
3.2　地層処分環境における銅マトリックス固化体の腐食挙動……2
4．銅マトリックス固化体からの放射性ヨウ素の放出挙動評価……3
4.1　銅マトリックス固化体の腐食評価の特徴と評価方法の概要……3
4.2　評価にあたり導入した仮定……4
4.3　酸素による銅マトリックス固化体の腐食……5
1）緩衝材間隙中にトラップされた大気中の酸素及び緩衝材に吸着した酸素の影響……5
2）地下水中の溶存酸素の影響……6
4.4　還元条件における銅マトリックス固化体の腐食……8
1）地球化学コードによる化学平衡計算……8
2）還元条件における銅マトリックス固化体の腐食速度評価……10
4.5　銅マトリックス固化体の Ag^+ による腐食の寄与……11
5．銅マトリックス部（金属部分）の腐食速度……12
6．銅マトリックス固化体からヨウ素の放出速度……13
7．おわりに……14

参考文献……15

付録-1　地球化学計算コード PHREEQC による還元性条件での銅の腐食挙動解析 …付－1(1)

図目次

図1 ラボスケールの銅マトリックス固化体写真……17
図2 溶存酸素フラックスの評価体系……17
図3 銅マトリックス部の平均腐食速度と緩衝材外側の溶存酸素濃度との関係……18
図4 溶存酸素による銅マトリックス部の平均腐食速度の経時変化……19
図5 溶存酸素による銅マトリックス部の平均腐食深さ……19
図6 緩衝材が腐食生成物により圧密された場合の溶質の定常拡散フラックス($mol/s^{-2}s^{-1}$)と緩衝材内側の半径(m)の関係(緩衝材外側境界溶質濃度：$1mol/m^2$,緩衝材内側境界溶質濃度：$0mol/m^2$)……20
図7 銅マトリックス固化体の平均腐食深さの時間変化……21
図8 銅マトリックス固化体マトリックス部の腐食量の経時変化……22
図9 銅マトリックス固化体マトリックス部の腐食量の経時変化……23

1．はじめに

原子燃料の核分裂により生成する放射性ヨウ素は、使用済み燃料の再処理プロセスにおいてヨウ素吸着材に捕集される。この放射性ヨウ素には極めて長半減期（1.57×10^{7}年）の放射性同位体(I-129)が含まれている。このI-129は半減期が長いため、処分時に閉じ込めによる減衰が期待できない。また処分環境においてヨウ素はI⁻の形態をとり、可溶性で、かつ人工バリア材や天然バリア材への収着性も乏しいため、処分におけるバリアシステム中を移行しやすいという特徴も有している。このためTRU廃棄物処分の性能評価において最大線量ピークの形成に寄与が大きく、重要な核種のひとつになっている。

この放射性ヨウ素による最大線量低減の対策としては、単純な長期間の閉じ込めではなく、低いフラックスで長期にわたり制御放出することにより、最大線量を低減させることが有効である。しかしながら数万年以上にわたり複雑な機構に依存して制御放出することは、放出機構自体の長期保証が困難である。このため、例えば低溶解速度のマトリックス中に保持させ、マトリックスと調和的に放出されるというような、単純で自律的な制御法による必要がある。

この放射性ヨウ素の制御放出のために種々の固化法及び固化体が提案[1]され、それぞれの方法について固化方法や固化体の浸出挙動に関する研究が行われている。本書は、上記固化法の一つとしてサイクル機構が開発した銅マトリックス固化法[2]により作製された銅マトリックス固化体について、放射性ヨウ素の放出速度の評価を行い、その結果を報告するものである。

2．銅マトリックス固化法の概要

使用済み燃料中の放射性ヨウ素は、再処理プロセスにおいてオフガス系に移行し、そこに設置されたヨウ素フィルタの吸着剤（例えば銀シリカゲル）にトラップ除去される。銅マトリックス固化法は、このヨウ素フィルタの吸着材を直接銅マトリックス中に固化する方法である。このため、ヨウ素吸着剤からの放射性ヨウ素の脱離・再捕集プロセスが不要という利点を有する。

銅マトリックス固化法は、このヨウ素フィルタ中のヨウ素吸着材を金属銅の粉体と混合し、熱間加圧処理（例えば800℃, 25MPa, 3h保持[3]）することにより、吸着剤を金属銅マトリックス中に分散させた固化体を作る方法である。図1にラボスケールの銅マトリックス固化体の外観及び断面(拡大)を示す。断面に粒状に見える部分がヨウ素吸着剤である。

この固化法の狙いは、金属銅が地層処分の還元性条件では極めて低い腐食速度を示すことを利用して、金属銅マトリックス中にヨウ素フィルタのヨウ素吸着材を分散させ、金属銅マトリックスの腐食とともに放射性ヨウ素を低い速度で長期にわたり放出させることである。

3．地層処分環境における銅マトリックス固化体の腐食挙動

3.1　銅の腐食から見た地層処分の環境

本検討では、わが国の多くの地形パターンや岩種にあてはまり、地球化学的根拠も多く、実測地下水の多変量解析結果からもその妥当性が支持される降水系還元性高 pH 地下水(以下 FRHP)及び海水系還元性高 pH 地下水(以下 SRHP)を検討の対象とする[4]。これらの地下水は還元性であり、pH は 8 程度である。また地層処分施設の置かれる地下深度を 300m-1000m とすると、地下深部の温度は 24℃—45℃と推定された（地表温度：15℃、地温勾配：3℃/100m を仮定)。

3.2　地層処分環境における銅マトリックス固化体の腐食挙動

銅（純銅）は、比重 8.96 融点 1083℃の金属である。銅の耐食性上の特徴は、その貴金属的性質にある。Cu/Cu_2O の酸化還元電位は、$H_2/H_2O(H_2=1atm)$の酸化還元電位より貴であるから[5]、実質的に水や水素イオンを酸化剤として腐食することはない。すなわち、酸素等の酸化剤の存在しない水中では熱力学的に安定であると言える。地下深部が還元性であることから、もし銅が地下深部に置かれた場合には、初期には処分施設内の間隙等に存在する酸素により腐食されるが、地下本来の還元性環境が達成されれば、金属銅と接触する地下水は、金属銅の溶解度に達し、この溶解度に応じた金属銅表面の溶解反応生成物の濃度が物質輸送過程等により減じるのを補う分だけ(1)及び(2)の反応により腐食反応が進行することになる。

ただし、硫化水素及び硫化物イオン等が存在する環境では、水や水素イオンを酸化剤として腐食し、Cu_2S 等の形態をとる(反応式(3)参照)。これは溶存硫化物化学種の存在により、金属銅より溶解度の低い硫化銅鉱物が形成され、溶存銅化学種の濃度が金属銅との平衡溶存銅化学種濃度より低く維持されるため、結果として(1)あるいは(2)の反応が進行することによる。

$$2Cu + 2H_2O \rightarrow 2Cu^+ + 2OH^- + H_2 \qquad (1)$$

$$2Cu + 2H^+ \rightarrow 2Cu^+ + H_2 \qquad (2)$$

$$2Cu + HS^- + H^+ \rightarrow Cu_2S + H_2 \qquad (3)$$

すなわち溶存硫化物の存在によって銅の貴金属的性質は失われ、水あるいは水素イオンを酸化剤として銅は腐食し硫化物を形成することを意味する。しかし、同時に溶存硫化物と化学量論的に化合する銅の量以上には、水あるいは水素イオンを酸化剤として銅は腐食しないことも意味している。

酸素は銅に対して熱力学的に酸化剤として働く。これは Cu/Cu_2O の安定境界より $O_2/H_2O(O_2=1atm)$の酸化還元平衡電位（電位窓の上限）がはるかに貴な電位にあることからも分かる[5]。ヨウ素吸着材は、基材としての多孔質材料（シリカゲル、アルミナ、ゼオライト等）

に硝酸銀を添着させ、ヨウ素をヨウ化銀として固定するという原理に基づいている。硝酸分は固化プロセスのはじめの段階で加熱により分解処理されるので酸化剤にはならないが、銀がAg^+の形態で溶出すれば、(4)式のように金属銅に対して酸化剤として働く可能性がある。この反応のギブスの標準自由エネルギー変化ΔGr° は-27.1kJ mol^{-1}([6]のΔG_f° より算定)であり、$[Ag^+_{aq}]/[Cu^+_{aq}] = 1.8\times10^{-5}$程度になるまで反応(4)は右辺に向かって進行する。したがって熱力学的にはAg^+は金属銅に対して酸化剤として働く。

$$Cu + Ag^+_{aq} \rightarrow Cu^+_{aq} + Ag \qquad (4)$$

金属材料を容器等の構造部材として使用する場合には、局部腐食による腐食の不均一化は、構造部材の壁面貫通期間を最も深い腐食フロントの進展速度が決定することから重要である。しかしヨウ素の放出速度制御媒体としては、固化体の平均腐食速度に影響がなければ腐食の不均一性はあまり問題とはならない。

4．銅マトリックス固化体からの放射性ヨウ素の放出挙動評価

4.1 銅マトリックス固化体の腐食評価の特徴と評価方法の概要

銅の貴金属的性質はヨウ素の銅マトリックス固化体の腐食評価においても、非常に大きな利点をもたらす。すなわち、貴金属的性質を持たない金属は、熱力学的には周囲の水を酸化剤として腐食し得るため、常に金属の腐食反応速度に係る評価が必要とされる。この速度は電気化学反応の速度や金属皮膜中の物質移動（あるいは電荷移動）等に支配されており、その機構は複雑で評価は必ずしも容易ではない。また腐食反応速度の評価は、反応性の固体表面という時間的な変化が大きい場所における経時変化の評価であるため、長期的な場の変化に伴う不確実性を伴う。むろん保守的に水の還元反応による腐食反応速度を無限大と仮定して、腐食反応に与る物質（水）の輸送を評価することで腐食速度の上限を決定することはできる。しかし、このような仮定を導入すると、結局反応物質である水の金属表面への供給を評価することになり、地層処分の環境のように水自体が豊富に存在し、高濃度で容易に金属表面に到達するような場合には、保守的な評価はできるが評価された腐食速度が工学的に受け入れられないほど大きくなってしまう。一方、酸素等の酸化剤を含まない還元性の水の中では熱力学に安定な銅については、瞬時化学平衡（反応速度無限大）を仮定したとしても、銅の腐食反応は容易に平衡に近づき、反応生成物が銅表面から物質輸送により持ち去られ平衡濃度から低下する分を補償する量だけ銅は腐食反応に与ることになる。また熱力学的に安定ということは平衡生成物濃度（溶存銅化学種や溶存水素ガス濃度）が低いことを意味しており、物質輸送が制限され拡散のみにより起こるような場では濃度勾配も小さく、銅表面からの生成物のフラックスは小さくなる。この点について腐食反応生成物にはH_2が含まれるため、H_2がガス状態で速やかに移行し、腐食反応を駆動する可能性が指摘される。しかしながら、例えば処分施設の深度が300mとすると約3MPaの水圧がかかることになり、溶存ガスがH_2のみであると仮定するとH_2のガス分

圧が水圧の3MPa(処分深度1000mなら約10MPa)を超えない限り、H_2のガス化は起こらない。ヘンリーの法則に従うと仮定して水素分圧 3MPa と平衡する溶存水素ガス濃度は 2.4×10^{-1} mol dm^{-3}([7]に基づき算定)である。したがって H_2のガス状態での移行は、溶存水素ガス濃度が 2.4×10^{-1} mol dm^{-3}を上回るほど高くなった場合に限られる。このような非常に高い溶存水素濃度に達した場合には、水素がガス状態で移行すると仮定して、銅マトリックス固化体表面の水素ガス分圧をガス化臨界圧力に固定して評価する等の措置が必要である。

したがって銅のような水中で熱力学的に安定な金属については瞬時化学平衡を仮定して評価を行っても工学的に受け入れ難いほどの大きな腐食速度とはなり難い。このため水を酸化剤とする銅の腐食反応速度については、物質輸送と化学平衡計算を組み合わせることにより評価することができる。これにより銅の表面状態の時間的変化によらず保守的でかつリーズナブルな腐食速度の上限を決定することができる。これは評価の確からしさの点で、表面が時間的に変化する中で長期的な固液界面での反応速度を評価することよりはるかに優れていると言える。

4.2 評価にあたり導入した仮定

銅マトリックスの腐食に伴うヨウ素の放出挙動を評価するにあたって以下の仮定を導入する。

・仮定１：放射性ヨウ素は銅マトリックス部の腐食量と調和的に放出される。

・仮定２：廃銀吸着剤の総量は 1.45×10^{5}kg とする。I-129 の総インベントリーは 5.11×10^{13}Bq とする。したがって、3.52×10^{8} Bq kg^{-1}となる。

・仮定３：マトリックス固化体の 3wt%(30vol%)がヨウ素吸着材とする。ヨウ素吸着材は、かさ密度:1.07Mg m^{-3}, 銀含有割合:12wt%とする。

・仮定４：銅マトリックス固化体は容器には入れないが、固化の過程で銅製シェルに入れ熱間圧縮処理されるため、固化体の外表面部 1cm 分は銅シェルに対応し、ここにはヨウ素吸着剤は含まれないものとする。

・仮定５：固化体は高レベル放射性廃棄物のオーバーパックと同様のサイズ(直径：0.82m, 高さ：1.73m)[4]とする。したがって固化体１体に含有される廃銀吸着剤の量は、銅シェル分を除いた固化体の 30vol%に対応し、0.258m^3(276kg)となる。銀の含有量は廃棄体１本あたり 33.1kg(307mol)である。銅シェル部を除いた銅マトリックス部の銅の量は、廃棄体１本あたり 0.602m^3(5.39×10^{3}kg)となる。この銅の量は 8.48×10^{4}mol に対応する。よって I-129 の銅マトリックス固化体１体あたりのインベントリーは、9.72×10^{10}Bq/本となる。総廃棄物量と銅マトリックス固化体１体あたりの廃銀吸着剤の含有量から、銅マトリックス固化体の総数は 525 体である。以上よりシェル部を除く銅マトリックス部が 1kg(1mol)腐食することにより、1.80×10^{7}Bq(1.15×10^{6}Bq)の I-129 が放出される。銅マトリックス部が 1mol 腐食することで、環境に暴露する銀の量は 3.62×10^{-3}mol である。

・仮定６：ケイ砂 30wt%＋ベントナイト(クニゲル V1)70wt%で乾燥密度 1.6Mg m^{-3}の緩衝材

を 0.7m の厚さで銅マトリックス固化体周囲に配置する。

・仮定７：銅マトリックス固化体の腐食反応に与る酸素量を保守的に見積もるため、処分施設は軟岩縦置き形式の高レベル放射性廃棄物の処分施設と同様であるとする。

・仮定８：緩衝材空隙には 0℃, 1atm での大気組成の気体が充填され、ベントナイトの 0.02wt%の吸着酸素[4]が存在する。

・仮定９：ベントナイトは 0.6wt%の黄鉄鉱(FeS_2)を含む[4]。

・仮定１０：ベントナイトは可溶性塩として硫酸イオンを 0.07wt%含む[4]。

4.3 酸素による銅マトリックス固化体の腐食

4.3.1 緩衝材間隙中にトラップされた大気中の酸素及び緩衝材に吸着した酸素の影響

ベントナイト空隙に存在する酸素による銅マトリックス固化体の腐食速度を評価する。処分初期にはベントナイト空隙は酸素が充填されとおり、かつ地下水で緩衝材間隙が満たされていないため、気体として容易に移動できると考えられる。他方、たとえ金属が酸素を豊富に含む大気と接しているとしても、金属表面に電解質として働く水膜が形成されるまでは、乾き大気腐食に対応する腐食が起こると考えられる。この場合、薄い空気酸化皮膜が形成されたのちは、実質的に腐食しないと見なしてよい。金属表面に接する気体の相対湿度が 50%程度に達すると、金属の表面に 10 分子層程度の水の吸着膜が形成され電解質溶液の特性が現れる。これは湿り大気腐食に相当し、金属表面の水膜が電解質溶液として機能し始めるため、急激に腐食速度が上昇する。しかし肉眼で見えるほど金属表面の水膜が厚くなると水膜中の溶存酸素の供給が遅れ、腐食速度は低下し、やがては溶液浸漬と同様の条件まで腐食速度は低下していく。このような条件はぬれ大気腐食に対応する。

上記のようなプロセスが、緩衝材が飽和にいたるまでの過渡状態において生起すると考えられ、この経時的変化の大きい状況での腐食速度を評価するのは困難である。このため酸素の輸送はガス状で移行するため容易であるとして、ここでは処分施設内に存在する酸素がすべて銅マトリックス固化体の腐食反応に与るとして物質収支に基づき銅マトリックス固化体の腐食量を算定した。酸素量を保守的に見積もるため、処分施設内の酸素量がもっとも多い軟岩縦置き形式の高レベル放射性廃棄物の処分施設と同様であるとした[4]。銅マトリクス固化体１体あたりの酸素量は緩衝材への吸着酸素も含め 700mol と評価された[4]。銅は１価及び２価の酸化状態があり、酸素は銅を２価まで酸化し得る酸化力を持つが、ここでは保守的に一定の酸素量に対してより大きな腐食量を与える１価の酸化状態を仮定した(化学反応式(4)及び(5)参照)。

$$4Cu \rightarrow 4Cu^{+} + 4e^{-} \qquad (4)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \qquad (5)$$

したがって酸素 700mol により腐食される銅の量は 2800mol であり、これを銅マトリックス

固化体（直径：0.82m, 高さ：1.73m）の表面に均一に割り付けると銅マトリックス固化体の腐食量は3.6mm(508 mol m^{-2})と評価された。この腐食量は銅マトリックス固化体の銅シェル（ヨウ素吸着材を含まない銅容器部分）より小さく、腐食の不均一性(孔食係数3[8])を仮定してもシェル部分は貫通しない。したがってこの飽和にいたるまでの期間に、I-129 の放出はなく、たとえこの期間に腐食速度の変化があっても、I-129 の放出速度は影響を受けない。このため、ここでは緩衝材が地下水で飽和されるまでの期間の腐食量が保守的な値となる一定の腐食速度を与えた。具体的には、施設内に存在する酸素の腐食への寄与は、緩衝材が地下水で飽和されるまでの50年間に起こるとして、0.072mm/y(=3.6mm/50y)と設定した。ここで不飽和期間を50年と設定したのは、地下水の圧力水頭がない場合（岩盤の固有透過度 $10^{-15}m^2$）の緩衝材が飽和に至るまでの期間が50年[4]と評価されているからである。大気暴露条件で、かつ銅の腐食に厳しいと考えられる熱帯海水中でも、１６年間の銅の平均腐食速度は0.0095mm/y[9]であるから、この設定は非常に保守的な腐食速度を設定していると言える。実際の処分施設では、不飽和の期間は約0.01mm/y以下の環境条件に応じた速度で腐食が進行し、腐食反応に与らない酸素は、緩衝材中の硫化鉄鉱物の酸化過程により消費されるか、あるいは処分施設から放出されると考えられる。

また銅マトリックス固化体の発熱量は極めて小さいため、例えば横置き方式で固化体間の距離を短くして配置すれば、腐食反応に与る評価上の酸素量を、はるかに小さくすることができる。

4.3.2 地下水中の溶存酸素の影響

緩衝材が地下水で飽和された後は、緩衝材中の物質移動は主に拡散により起こる。そこでここでは溶存酸素が緩衝材空隙中を拡散し、銅マトリックス固化体に供給されるとして評価を行った。拡散による溶存酸素の緩衝材中における輸送を評価するためには溶存酸素の緩衝材中における実効拡散係数の値が必要である。精製ベントナイト（クニピア F, スメクタイト含有割合99wt%）中における溶存酸素の実効拡散係数が実験的に評価されており、298Kにおける値が、乾燥密度の関数として(6)式で与えられている[10]。

$$De = 3.3 \times 10^{-9} \exp(-3.7\rho) \qquad (6)$$

ここでρは精製ベントナイトの乾燥密度(Mg m^{-3})である。本検討において仮定されている緩衝材は、ベントナイト自体のスメクタイト含有量も小さく、ケイ砂を混合している。また想定された温度も25℃とは異なる。このため、これらの影響を考慮して、(6)式を基に溶存酸素の緩衝材中における実効拡散係数を設定した。随伴鉱物及びケイ砂の実効拡散係数に対する影響についてはスメクタイト部分密度(一定体積緩衝材中のスメクタイト重量:Mg/(一定体積緩衝材中のスメクタイト及び間隙の体積:m^3)）により整理される。クニピア F の 99wt%はスメクタイトであるため、クニピア F の乾燥密度は、スメクタイト部分密度と見なすことができる。また溶存酸素の実効拡散係数の温度依存性は、自由水中の溶存酸素の拡散係数と同様にアレニウ

ス型の温度依存性を示し、同じ活性化エネルギーを持つと仮定した。自由水中の溶存酸素の拡散係数の活性化エネルギーは 15.7kJ mol^{-1} (3.74kcal/mol)と算定されている[11]。

以上を前提条件として緩衝材中の溶存酸素の実効拡散係数を導出する。ベントナイトをクニゲル V1(スメクタイト含有割合 50wt%)、乾燥密度 1.6Mg m^{-3} でケイ砂を 30wt%含むとする。ケイ砂及びベントナイトの真密度はともに 2.7Mg m^{-3} と仮定すると、この緩衝材のスメクタイト部分密度は 0.58 Mg m^{-3} である。したがって 25℃における当該緩衝材中における溶存酸素の実効拡散係数は式(6)の ρ に 0.58 Mg m^{-3} を代入し、$3.9\times10^{-10}m^2\ s^{-1}$ と評価された。銅マトリックス固化体は非発熱性であるため、銅マトリックス固化体の地層処分施設における最高温度は、深度 1000m の地温である 45℃(318K)となる。この温度における溶存酸素の実効拡散係数は、活性化エネルギーに基づき算定すると、25℃におけるそれの 1.49 倍と評価され、$5.8\times10^{-10}m^2\ s^{-1}$ となった。

本検討では、酸素による銅マトリックスの腐食反応の速度は無限大と仮定した。したがって銅マトリックス固化体/緩衝材境界の酸素濃度 C_0 は常に 0 mol m^{-3} である。一方、緩衝材/母岩境界での溶存酸素濃度 C_1 は、常に地下水中の溶存酸素濃度で一定と仮定した。銅マトリックス固化体/緩衝材境界及び緩衝材/母岩境界における溶存酸素濃度が一定である場合に、無限のパイプ状の拡散場(緩衝材領域)を仮定すると、単位長さあたりの溶存酸素の定常状態のフラックス J_{DO} は以下の式により表される[12]。

$$J_{DO} = 2\pi De(C_1-C_0)/\ln(r_1/r_0) \qquad (7)$$

ここで $De(m^2\ s^{-1})$：緩衝材中における溶存酸素の実効拡散係数、$r_0(m)$：銅マトリックス固化体の中心軸から銅マトリックス固化体/緩衝材境界までの距離、$r_1(m)$：銅マトリックス固化体の中心軸から緩衝材/母岩境界までの距離である。なお、緩衝材内部での 2 価鉄鉱物等による溶存酸素の消費は保守的に無視する。境界条件および評価体系は以下のようである。この解析の評価体系の模式図を図 2 に示す。

$$C_0 = 0\ mol\ dm^{-3},\ r = 0.41m,\ t\geq0 \qquad (8)$$

$$C_1 = 0\ \sim\ 2.9\times10^{-1}\ mol\ dm^{-3},\ r = 1.11m,\ t\geq0 \qquad (9)$$

本解析により得られた緩衝材外側境界の溶存酸素濃度と腐食速度の関係を図 3 に示す。

以下では、緩衝材外側地下水の溶存酸素濃度として、深部地下水の溶存酸素濃度(Case A)、保守的に設定した深部地下水の溶存酸素濃度(Case B)及び極端なケースとして大気平衡条件の溶存酸素濃度(Case C)の 3 ケースについて検討を行う。

それぞれのケース設定を行うために、深部地下水の溶存酸素濃度に関する報告を調査すると以下のようである。

・地層処分相当の深部における地下水の酸素分圧は、10^{-59} ― 10^{-50} atm [13][14]とされており、

これと Henry の法則にしたがい平衡する溶存酸素濃度は約 1×10^{-59} － 1×10^{-50} mol m^{-3} である。このときの腐食速度は図 3 より約 1×10^{-59} － 1×10^{-50} μm y^{-1} である。これは実質的に緩衝材外側の地下水から供給される溶存酸素によって腐食されないことを意味する。

・カナダ AECL ホワイトシェル研究所地域の深度 500m の地下水中からは溶存酸素は、検出されなかったとされた（検出限界 10ng g^{-1}）[15]

以上のことから Case A は処分初期の不飽和の期間（50 年間）に処分施設空隙に存在する大気中の酸素が腐食に寄与するだけで、その後は緩衝材外側からの溶存酸素の供給はないとする。したがってこのケースでは酸素による腐食は、処分開始から 50 年間のみ 72 μm y^{-1} なる速度で腐食するだけである。Case B では上記の溶存酸素濃度の検出限界値(10ng g^{-1}≒2.9×10^{-4} mol m^{-3})を緩衝材/母岩境界の溶存酸素の濃度とする。Case C では、大気平衡条件の溶存酸素濃度として 2.9×10^{-1} mol m^{-3} を与えた。

Case A は前述の通りであり図示するまでもないので、Case B 及び Case C の溶存酸素による銅マトリックス固化体の銅マトリックス部（廃銀吸着剤を除いた金属銅部分）の腐食速度及び腐食深さを、それぞれ図 4 及び図 5 に示す。

図 4 に示すように処分後 50 年間は緩衝材中の酸素が全量、銅の腐食反応に与るとして、その酸素の寄与分を５０年間に平均化して与えるという仮定に基づき、比較的大きな一定の酸素フラックス（銅マトリックス部の平均腐食速度 72 μm y^{-1} に相当）を与えている。その後、緩衝材/母岩界面の溶存酸素濃度に比例した定常腐食速度を示す。これは式(7)に示すように銅マトリックス固化体/緩衝材界面の溶存酸素フラックスが、緩衝材/母岩界面の溶存酸素に比例し、銅マトリックス部の溶存酸素による腐食速度が銅マトリックス固化体/緩衝材界面の溶存酸素フラックスに比例するからである。

図 5 に示す平均腐食深さの経時変化では、例えば 0.1m の銅が酸素により腐食するのに Case B では 2.6×10^{8} 年であるのに対して Case C では 2.6×10^{5} 年である。

4.4 還元条件における銅マトリックス固化体の腐食

4.4.1 地球化学コードによる化学平衡計算

① 地球化学コードによる化学平衡解析の方法

ここでは、還元条件下での銅の腐食速度を評価するのに先立ち、銅の腐食に関わる種々の化学種とその輸送の影響を評価することを目的として、地球化学計算コード PHREEQC (Ver.2.8)[16]を用いて解析を実施した。解析に当たっては図 A1(図 A は付録-1 に掲載)の体系で還元性条件における一次元物質輸送―化学平衡計算を実施した。溶存酸素濃度 DO は全期間、全領域 DO≒０である。また化学平衡を仮定することにより、銅の金属表面における溶解速度変化を保守的に無視した（反応速度無限大を仮定することと等価である）。ここで地下水水質は高レベル放射性廃棄物の地層処分研究において設定された FRHP 及び SRHP の２ケースについて検討した。

還元状態においては、3.2 章に示したようにイオウの水溶性化学種のうち硫化物分が銅と低

溶解度の硫化物固相を形成し、液相中の銅イオン濃度を低下させることで、水を酸化剤として銅を腐食させる可能性について評価することが重要であり、これは(3)式の反応の生起を計算において許容することにより解析に反映される。

硫酸イオンの還元反応については、通常の無機的反応では熱力学的に還元可能な条件であっても、容易に硫化物に還元されない[17]と言われている。しかし、微生物の中には、触媒的作用により硫酸イオンを硫化物に還元する硫酸塩還元菌(以下 SRB という)が存在する。SRB の活動には、硫酸イオンのほかに有機物や無機塩類が必要であり、それらの濃度により活動の程度が制限される可能性がある。また温度条件及び栄養分などについて SRB に望ましい条件を与えたとしても、圧縮ベントナイト中では活性は低いことも実験的に確認されている[18]。したがって微生物により硫酸イオンが硫化物に還元され、銅マトリックス固化体の腐食に寄与する可能性は低い。ただし、SRB にも多くの種類が存在し、以上のことが SRB について普遍的に言えるか否かは不明である。このため、本解析では熱力学的に硫酸イオンが硫化物に瞬時に還元されることを許容した。また緩衝材に含まれる硫酸塩も石膏($CaSO_4$)としてベントナイトの随伴鉱物に含めることで本解析に反映させた。また可能性として、緩衝材中の硫化鉱物(e.g. 黄鉄鉱)が溶存酸素により硫酸イオンに酸化され、銅マトリックス固化体表面で SRB により硫化物へと還元されることにより銅マトリックス固化体の腐食に寄与することも考えられるが、これは酸素の寄与を二重に考慮することになるため検討には含めない。

したがって評価においては、微生物の触媒作用も加味し、酸化還元反応は全て熱力学的平衡状態が瞬時に達成されると仮定して解析を行った。本解析の詳細は付録－１に示す。本解析に使用した緩衝材中の物質輸送パラメータ、熱力学データベース、緩衝材の鉱物組成及び地下水組成も合わせて付録－１に記載した。特に、4.3 章の 1)及び付録－１では、銅マトリックス固化体の腐食速度の定量的評価が目的ではないので、任意に全ての化学種について $5.0\times10^{-11}m^2 s^{-1}$ なる実効拡散係数を仮定したことを断っておく。

② 地球化学コードによる化学平衡解析の結果

FRHP ケースにおける銅マトリクス領域における溶存 Cu,S 濃度，単位面積当たりの Cu 溶解量及び２次鉱物生成量の時間変化を図 A4 に示す。

図 A4a からこのケースでは、時間的に一定の銅マトリックス部の腐食速度を示していることがわかる。この腐食速度の値は、およそ 8.7×10^{-6} mol m^{-2} y^{-1}(≒ 6.2×10^{-11} m y^{-1})である。また銅マトリックス固化体表面での chalcocite(輝銅鉱,Cu_2S)の生成量は銅の溶解量の約半分であるから、銅に関する chalcocite の化学量論数は２であることから、腐食反応により溶解した銅は、ほとんど chalcocite として銅マトリックス固化体表面で沈殿していることが分かる。わずかに Delafossite ($CuFeO_2$)も生成した。FRHP ケースの１０万年後における液相中の硫化物 S(-2)及び硫酸イオン S(6)の濃度の空間分布を、それぞれ図 A2a 及び図 A2b に示す。

硫化物 S(-2)は、銅マトリックス固化体領域で濃度が極端に低下し、銅の沈殿により消費されていることを示した。また S(6)については緩衝材/銅マトリックス固化体境界で濃度勾配が大きくなった。硫酸イオンが緩衝材外側から銅マトリックス固化体に向けて単純に低下する勾

配を示したのに対して、液相中の硫化物濃度は地下水中より緩衝材内部でいったん上昇した後、銅マトリックス固化体領域で急激に低下している。硫化物 S(-2)の濃度が緩衝材領域で一定の値を示すのは、硫酸イオンの緩衝材中での濃度変化の割合が小さく、かつ pyrite の溶解平衡及び硫化物イオン/硫酸イオンの酸化還元平衡により硫化物 S(-2)の濃度が支配されているためと考えられる。したがって FRHP ケースでは，0.8m(銅マトリクス)のメッシュにおいて，chalcocite(Cu_2S)が沈殿することで、硫化物濃度の減少が起こり、この硫化物濃度の減少分を補うため銅マトリックス固化体への溶存硫化物の拡散が起こるとともに SO_4^{2-}→HS^-の還元反応が生じ，この硫化物が反応に寄与していることが示唆された。FRHP ケースに関しては，SO_4^{2-}→HS^-なる還元反応を考慮して，0.7m と 0.8m の 2 メッシュ間(dx=0.1m)の総 S 濃度差($dC=2.77\times10^{-7}$mol/l)として，S が 1mol に対して Cu が 2mol 反応することを考慮して Cu 溶解量に等しい 10 万年後の累積フラックスを計算すると，ほぼ銅マトリックス固化体の腐食速度(8.8×10^{-6} mol m^{-2} y^{-1})に対応する。したがって、銅マトリックス固化体表面での局所的な全イオウの濃度勾配が銅マトリックス部の腐食速度を支配していると言える。また FRHP 地下水の場合、溶存イオウ化学種の支配化学種は硫酸イオンであるため、銅マトリックス部で chalcocite 生成による硫化物の激しい消費が起こるが、それを補うために硫酸イオンが還元される割合は非常に小さい（その場での平衡硫化物イオン濃度と比較して硫酸イオン濃度が高い)。したがって銅マトリックス固化体表面で全溶存イオウ濃度を０、緩衝材外側の全イオウ濃度を FRHP の濃度で固定したときの溶存イオウの定常拡散フラックスから算定される銅マトリックス部の腐食速度（2.5×10^{-4} mol m^{-2} y^{-1}）より、本化学平衡計算により算定される腐食速度は桁違いに小さい。したがってここでは FRHP について保守的に溶存イオウ化学種の緩衝材内の拡散により、腐食速度が決定される。

SRHP 地下水の場合は、図 A5 に示されるように、溶解した銅の大半が chalcocite として沈殿するのは FRHP 地下水の場合と同様であるが、腐食速度の支配要因は上記の FRHP 地下水の場合と状況は異なる。そもそも SRHP 地下水における溶存イオウ化学種の支配化学種は硫化物イオンであり、かつ地下水中の溶存イオウ濃度も高いため、硫化物/硫酸イオンの酸化還元平衡や pyrite の溶解平衡の影響はほとんどなく、銅マトリックス固化体表面で全溶存イオウ濃度を０、緩衝材外側の全イオウ濃度を SRHP の濃度で固定したときの溶存イオウの定常拡散フラックスから算定される銅マトリックス部の腐食速度（1.1 mol m^{-2} y^{-1}）と本平衡計算の結果は良い一致を示した。これは結局 SRHP 地下水中のイオウ(大半が硫化物)の銅マトリックス固化体への拡散による輸送過程が腐食速度を決定していることを意味している。腐食量は時間に対して直線を示しており、初期に gypsum として硫酸イオンを与えたことは、銅マトリックス固化体の腐食速度には影響を及ぼさない。

4.4.2 還元条件における銅マトリックス固化体の腐食速度評価

上記の化学平衡計算から FRHP ケース、SRHP ケースとも緩衝材中における溶存イオウ化学種の輸送を評価することにより保守的な評価結果が得られることがわかる。すなわち、緩衝材外側の全イオウ濃度を地下水の濃度で固定し、銅マトリックス固化体表面ですべて

chalcocite として沈殿し、全イオウ濃度を0としたときの溶存イオウの定常拡散フラックスを算定することにより、保守的に還元条件での腐食速度を決定できる。そこで酸素の評価と同様の円筒座標系の体系（図2参照）で、(7)式により評価できる。緩衝材外側の溶存イオウ濃度は、FRHP ケース及び SRHP ケースで、それぞれ、1.11 $\times 10^{-4}$ mol dm^{-3} 及び 3.01×10^{-2} mol dm^{-3} とする。

FRHP 中の溶存イオウの支配化学種は SO_4^{2-} であり、SRHP 中での溶存イオウの支配化学種は HS^- である。したがって FRHP,SRHP いずれの場合も溶存イオウは陰イオンとして緩衝材中を拡散すると考えられる。緩衝材中での陰イオンの拡散は、陰イオン排斥による拡散有効空隙の低下により、陽イオンや中性化学種と比較して実効拡散係数が低い傾向にあるが、緩衝材空隙水の当量イオン濃度が高まるとスメクタイト表面の負電荷の影響領域が小さくなり、陰イオン排斥による実効拡散係数の低下の効果が小さくなる。そこで SRHP に当量イオン濃度が近いと考えられる 0.5 mol dm^{-3} の硝酸ナトリウム水溶液を含浸させた乾燥密度 1.6Mg m^{-3}, ケイ砂 30wt%クニゲル V1® 70wt%の緩衝材中における I^- の実効拡散係数（4.0 × $10^{-11}m^2 s^{-1}$(室温)[19]）を溶存イオウ化学種の実効拡散係数として評価を行う。イオンの 実効拡散係数の温度依存性は Arrehnius の式にしたがうため、自由水中のイオンの拡散係数の活性化エネルギーを用いて補正でき、H^+ 及び OH^- 以外のイオンについては 15.1kJmol^{-1} なる活性化エネルギーを適用することができるとされた[20]。そこで溶存イオウ化学種の実効拡散係数についても、前述の I^- の実効拡散係数が測定された温度(室温と報告された)を 25℃と仮定して、この活性化エネルギーを用いて深度 1000m における地温 45℃での実効拡散係数を評価し、$5.62\times 10^{-11}m^2 s^{-1}$ なる値を得た。この拡散係数を用いて FRHP ケース及び SRHP ケースの銅マトリックス部の還元条件下での腐食速度を評価し、それぞれ $7.13\times 10^{-3}\mu m\ y^{-1}$($2.72\times 10^{-1}$mol $m^{-2}\ y^{-1}$)及び 1.93 $\mu m\ y^{-1}$(1.00×10^{-3}mol $m^{-2}\ y^{-1}$)なる値を得た。

4.5 銅マトリックス固化体の Ag^+ による腐食の寄与

本来、AgI として固定化されたヨウ素が放出される理由は(11)式の反応により還元性の条件で銀が金属にまで還元されることによると推定される。

$$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^- \qquad (11)$$

したがって、銀が金属まで還元されなければヨウ素は放出されない。一方、銀が金属まで還元されれば銅に対する酸化力を失う。したがって AgI から有意な量のヨウ素が放出されるほど還元性の条件で銀イオンが銅の腐食に酸化剤として寄与する可能性は小さい。しかしここでは保守的に銅マトリックス固化体のマトリックス部が腐食して、I^- が放出されるとともに、Ag^+ の放出も起こると仮定した。この Ag^+ は(12)式にしたがい銅の腐食反応に寄与すると仮定した。ここではヨウ素吸着剤中の銀もマトリックス部と調和的に Ag^+ として溶出すると仮定した。溶出した Ag^+ は、保守的に全て以下の反応にしたがい銅を腐食させるとする。

$$Cu + Ag^{+} \rightarrow Ag + Cu^{+} \qquad (12)$$

銅マトリックス固化体のヨウ素吸着剤含有量及びヨウ素吸着剤の銀含有量より、固化体の銅マトリックス部が 1mol 腐食することにより、Ag^{+}が 3.62×10^{-3}mol 放出され、これにより 3.62×10^{-3}mol の銅がさらに腐食することになる。本来これによりさらに銀が放出され、銅が$(3.62\times10^{-3})^{2}$mol 腐食することになり、結局、固化マトリックスである銅 1 モルが腐食することで、銀によりさらに腐食される銅の量は、以下の無限級数となる。

$$Q = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} x^{n} \qquad (12)$$

ここで、級数の和の公式より

$$1 + \sum_{n=1}^{m} x^{n} = (1-x^{m+1})/(1-x) \qquad (13)$$

であるから、$|x|<1$ なる条件では $m\rightarrow\infty$ で $x^{m+1}\rightarrow0$ より、(12)は(14)で近似できる。

$$Q = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} x^{n} = 1/(1-x) \qquad (14)$$

したがって、近似的には銅マトリックス部の腐食の総量は、酸素の寄与分及び還元性条件での腐食分に 1.0036[$\fallingdotseq 1/(1-3.62\times10^{-3})$]を乗ずることにより算定することができる。ここでは銀の酸化剤としての影響は、最大でも全体の腐食量を 0.36%増やすに過ぎない。

5．銅マトリックス部（金属部分）の腐食速度

ある時刻までの、酸素による腐食量及び還元条件での腐食量を合算することにより保守的に銅マトリックス部の腐食速度を算定することができる。銀イオンによる腐食量は全体の腐食量に対して最大でも 0.36%程度の寄与しかしないことが上記の解析からわかっているので、無視した。上記の評価では酸素による腐食、還元条件での腐食いずれも、不飽和期間における酸素による腐食を除けば、それぞれ溶存酸素及び溶存イオウ分の定常拡散問題に帰着した。

これらの問題は、拡散距離、実効拡散係数及び境界での拡散物質濃度により定義される。ここで実際に処分施設での実現象を考えると処分初期には緩衝材/銅マトリックス固化体界面で腐食反応が進行するが、時間が経過すれば銅マトリックス表面の状況は緩衝材/腐食生成物/銅マトリックス固化体という構成となり、腐食反応は腐食生成物/銅マトリックス固化体界面で起こると考えられる。これにより緩衝材外側境界と腐食反応界面の距離が時間とともに大きくな

るが、これは濃度勾配を緩和し、腐食物質のフラックスを低下させるため保守的に無視してよい。腐食生成物内部の溶質の実効拡散係数は評価されていないため、腐食生成物の拡散障壁としての機能は見込めないのでこれも保守的に無視する。

一般に銅腐食生成物は金属銅より密度が低いため、銅マトリックス固化体は膨張して周囲の緩衝材を圧密すると考えられる。これにより緩衝材の厚さは減少する。拡散媒体としての腐食生成物層を無視しているため、緩衝材の厚さの減少は拡散距離を短くすることで濃度勾配を大きくし拡散による物質のフラックスを増大させる方向に働く。一方、緩衝材が圧密されることで緩衝材自体の拡散係数は低下し、逆に拡散によるフラックスを低下させる方向に働く。そこで式(7)を用いて、銅マトリックス固化体の軸方向及び緩衝材外側境界の変位が拘束された条件で銅マトリックス固化体が腐食膨張して緩衝材が圧密された場合の緩衝材を介しての溶質の拡散フラックスと緩衝材が圧密された後の緩衝材内側半径の関係を図6に示す。この図6に示されるように、緩衝材が圧密されることにより拡散フラックスは減少する方向に変化するため、腐食生成物による緩衝材の圧密現象は保守的に無視することができる。したがって腐食生成物の堆積現象は本評価では無視する。

したがって溶存酸素の腐食深さと溶存イオウ化学種による腐食深さの評価では、これらの化学種の固化体初期表面位置でのフラックスの和の時間変化を算定し、化学量論数に応じて腐食させることとした。このように算定した全体の平均腐食深さの時間変化を図7に示す。

6．銅マトリックス固化体からヨウ素の放出速度

銅マトリックス固化体のヨウ素吸着剤含有量及びヨウ素吸着剤のI-129のインベントリーに基づき、ヨウ素の銅マトリックス固化体からの放出速度を示す。まず廃銀吸着剤を含まない銅シェル部分(厚さ 1×10^{-2}m)が貫通するのに、腐食速度がより大きいSRHPケースでも数千年かかることが図7からわかる。ここでは腐食の不均一性も考慮し、SRHP、FRHPいずれの場合も1000y後に銅シェル部が貫通してヨウ素I-129の放出が始まると仮定する。図8及び図9に、それぞれモル数で表示した固化体銅マトリックス部の腐食量及び腐食速度の経時変化(mol表示)を示す。図9に示すように1000y以降は、SRHPケース、FRHPケースいずれの場合も腐食速度は一定である。このときのFRHPケース及びSRHPケースの腐食速度は、それぞれ 1.00×10^{-3}mol m^{-2} y^{-1} 及び 2.72×10^{-1}mol m^{-2} y^{-1} である。したがってI-129の放出速度は、1molの銅マトリックス部に含まれるI-129の放射能量(1.15×10^{6} Bq mol^{-1})と銅マトリックス部の腐食速度より、FRHPケースで 1.15×10^{3} Bq m^{-2} y^{-1}、SRHPケースでは 3.13×10^{5} Bq m^{-2} y^{-1} となった。

FRHPケースでは銅マトリックス固化体1体あたりの放出速度は、固化体の初期表面積は5.51m^{2}であるから、5.92×10^{3} Bq y^{-1}/1体である。固化体の総数は525本であるから、1年間に全銅マトリックス固化体から放出されるI-129の放射能量は 3.11×10^{6}Bq y^{-1}である。銅マトリックス固化体の総インベントリーが 5.11×10^{13}Bqであるから、放出期間は 1.64×10^{7}yとなる。

SRHPケースでは上記FRHPケースと同様に、廃棄体1体あたりの放出速度は1.72×10^{6} Bq y^{-1}/1体である。1年間に全銅マトリックス固化体から放出されるI-129の放射能量及び放出期間は、それぞれ9.03×10^{8} Bq y^{-1}及び5.66×10^{4}yである。

7．おわりに

銅マトリックス固化体からのヨウ素の放出挙動を評価した。酸化性条件での腐食については、初期の施設内の酸素は全て、不飽和の期間に銅マトリックス固化体の腐食に与ると仮定して物質収支から銅マトリックス固化体の腐食量及び腐食速度を算定し、飽和した後の溶存酸素による銅マトリックス固化体の腐食については、保守的に設定した地下水中の溶存酸素濃度を用いて、緩衝材中における溶存酸素の定常拡散フラックスを算定し、腐食量及び腐食速度を評価した。還元条件での腐食については、SRBの活動も仮定して硫酸イオンの硫化物への還元を許容した化学平衡-物質輸送計算を行い、結局、地下水中の溶存イオウ化学種の緩衝材中における輸送を評価することにより、保守的に還元条件での腐食量及び腐食速度を評価できることを示した後、緩衝材中の溶存イオウ化学種の定常拡散フラックスを算定して還元条件での腐食量及び腐食速度を評価した。上記の酸化性条件での腐食速度及び還元性条件での腐食速度を合算し、全腐食速度とした。

このように算定された銅マトリックス部の腐食速度に基づき、銅マトリックス部の腐食量と調和的にI-129が放出されるとして、その放出速度及び放出期間を評価した。その結果、FRHP条件では、全固化体から、処分後10^{3}y時点から3.11×10^{6}Bq y^{-1}なる速度で放出され1.64×10^{7}y時点で放出が終了すると評価された。一方、SRHP 地下水条件では、全固化体から、処分後10^{3}y時点から9.03×10^{8} Bq y^{-1}なる速度で放出され5.76×10^{4}y時点で放出が終了すると評価された。

以上の評価は、保守性の維持を前提として実施したものであり、保守性の担保のために様々なプロセスの単純化を行っている。したがって実際に比べて放出期間は短く、放出速度は大きく評価されていると考えられる。また、この評価は緩衝材の物質輸送バリアとしての機能に強く依存しており、ここでは緩衝材の変質等を前提とするTRU廃棄物処分施設の構成ではなく、高レベル放射性廃棄物の処分施設概念に類似する施設構成に基づき評価した。この廃棄物の物量が多くはないことを考慮すれば、このような処分概念も成立し得ると考えている。

参考文献

[1] 核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会　共同作業チーム："TRU 廃棄物処分概念検討書 ", JNC TY1400 2000-001, p.5-7(2000).

[2] 福本雅弘, 神埼学：放射性ヨウ素含有廃棄物の固化方法, 特願平 8-218379, 特開平 10-62598.

[3] 福本雅弘, 須黒寿康：廃ヨウ素吸着剤の銅マトリックス固化体の腐食速度測定試験 (II), 日本原子力学会. 2001 年春の年会 (2001)

[4] 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, 分冊Ⅲ, JNC TN1400 99-023 Ⅳ- 16(1999).

[5] M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International and Cebelcor, p386(1974).

[6] W. Stumm, J. Morgan : Aquatic chemistry, 3rd. ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, pp.990-995(1996).

[7] 東京天文台編：理科年表, 丸善,p521(2002).

[8] 本田明, 谷口直樹：銅オーバーパックの寿命評価, JNC TN8400 99-028, p.11(1999).

[9] C.R. Southwell, J.D. Bultman and A.L. Alexander : Corrosion of Metals in Tropical Environments, Final Report of 16-Year Exposures, Material Performance,pp.9-26(1976).

[10] M. Manaka, M. Kawasaki and A. Honda : "Measurement of the effective diffusion coefficient of dissolved oxygen and oxidation of pyrite by dissolved oxygen in compacted bentonite", Nuclear Technology, Vol.130, No.2, 206(2000).

[11] B. Case : Electrochimica Acta, 18, p.293(1973).

[12] J. Crank : The Mathematics of diffusion, 2nd ed., Oxford University Press, p.69(1975).

[13] Nagra Technischer Bericht 86-25(1986).

[14] SKN:"Stability of Metallic Copper in the Near Surface Environment", SKN Report 57, National Board for Spent Nuclear Fuel, Stockholm, Sweden(1992).

[15] D.W. Shoesmith, F.King and B.M. Ikeda : "An Assessment of the Feasibility of Indefinite Containment of Canadian Nuclear Fuel Wastes", AECL-10972, COG-94-534, p.4(1995).

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

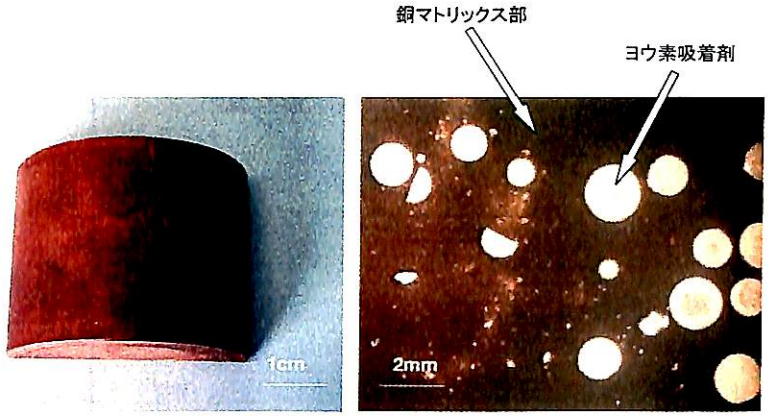
[17] Einar Mattsson : "The corrosion resistance of a copper canister for spent nuclear fuel – follow up", appendix2, The Swedish Corrosion Institute reference group, Stockholm,

Sweden, (1983).

[18] 西村務, 和田隆太郎, 西本英俊, 谷口直樹, 本田明：ベントナイト中における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす微生物の影響, JNC TN8400 99-077(1999).

[19] 石寺孝光, 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).

[20] 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, JNC TN1400 99-023　分冊Ⅲ p.V-49(1999).



(a) 銅マトリックス固化体外観　　(b)銅マトリックス固化体断面拡大写真

図1　ラボスケールの銅マトリックス固化体写真

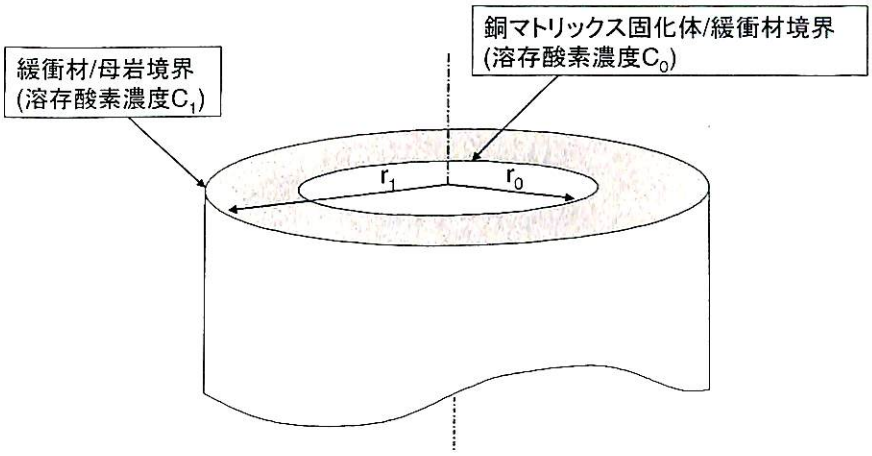


図2　溶存酸素フラックスの評価体系

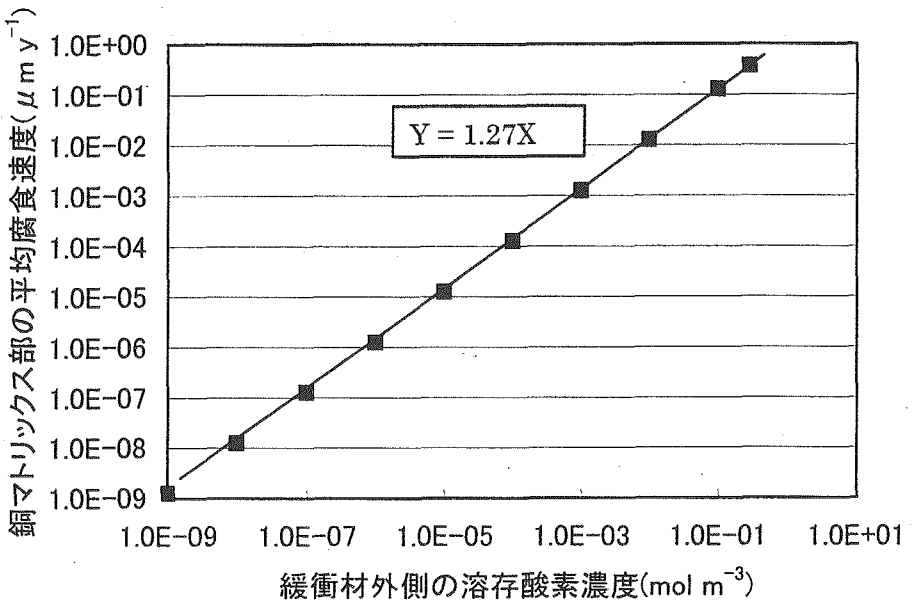


図3 銅マトリックス部の平均腐食速度と緩衝材外側の溶存酸素濃度との関係

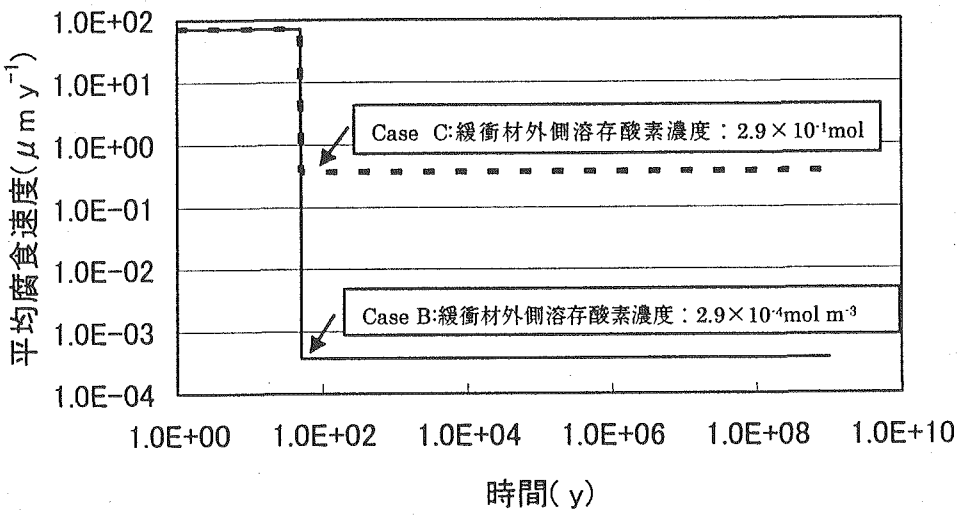


図4 溶存酸素による銅マトリックス部の
平均腐食速度の経時変化

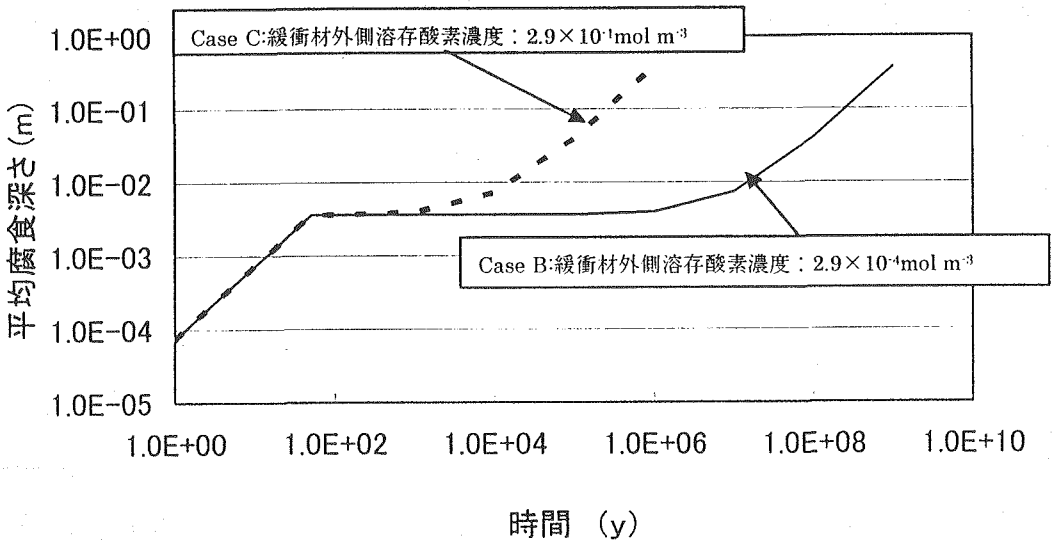


図5 溶存酸素による銅マトリックス部の平均腐食深さ

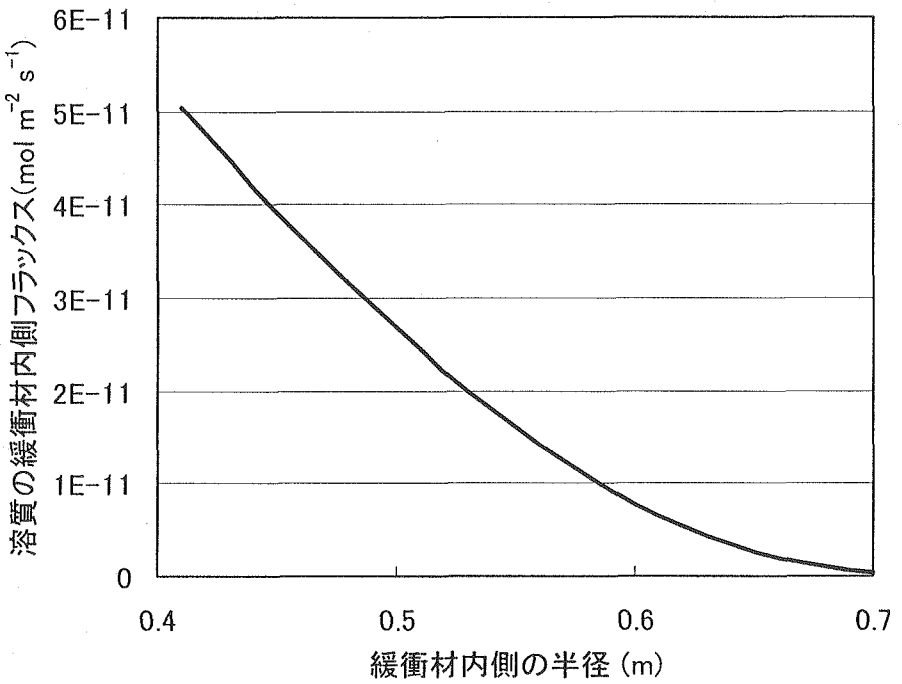


図6 緩衝材が腐食生成物により厚密された場合の緩衝材内側境界における溶質の定常拡散フラックスと緩衝材内側の半径の関係
(緩衝材外側境界溶質濃度:1mol m^{-3}, 緩衝材内側溶質境界濃度:0 mol m^{-3})

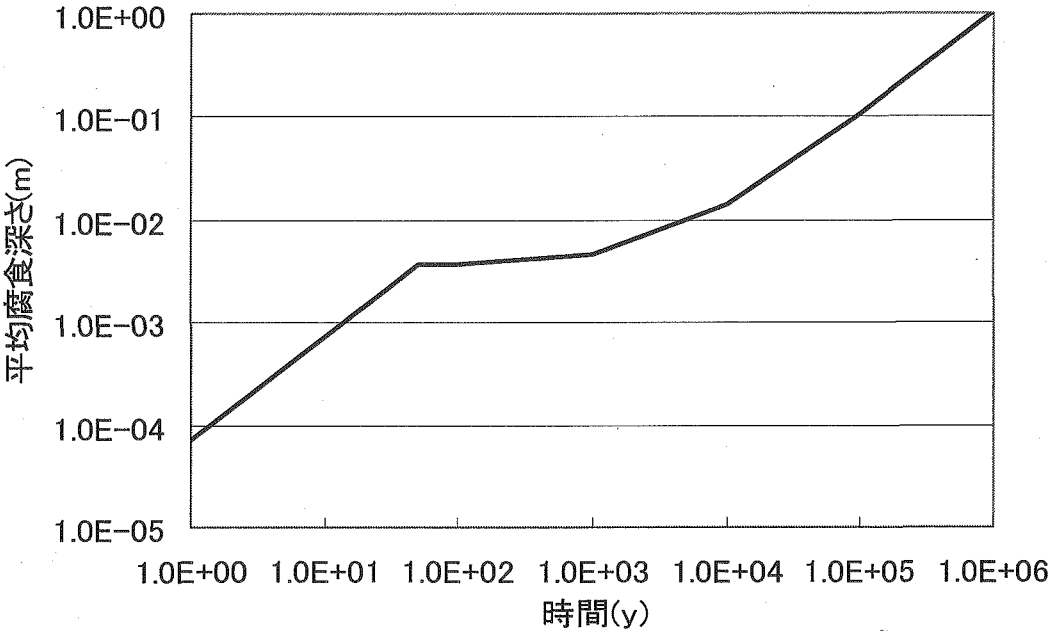


図 7 銅マトリックス固化体の平均腐食深さの時間変化
(SRHPケース)

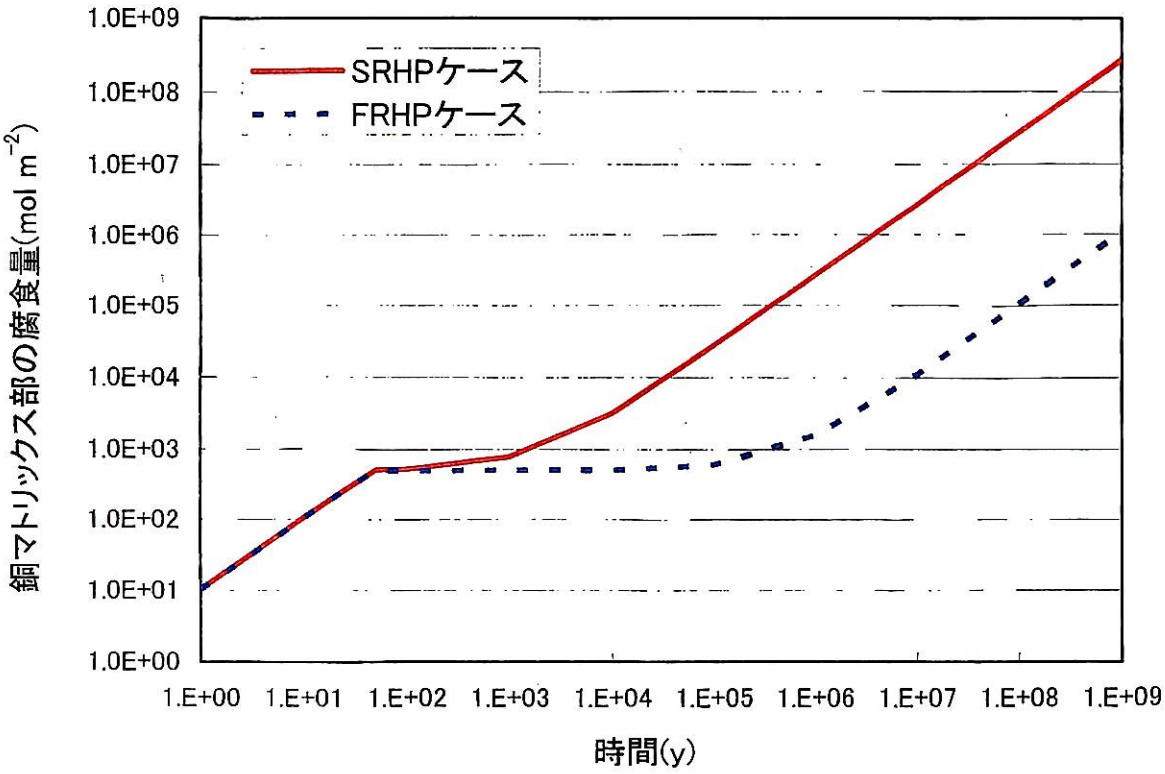


図8 銅マトリックス固化体マトリックス部の腐食量の経時変化

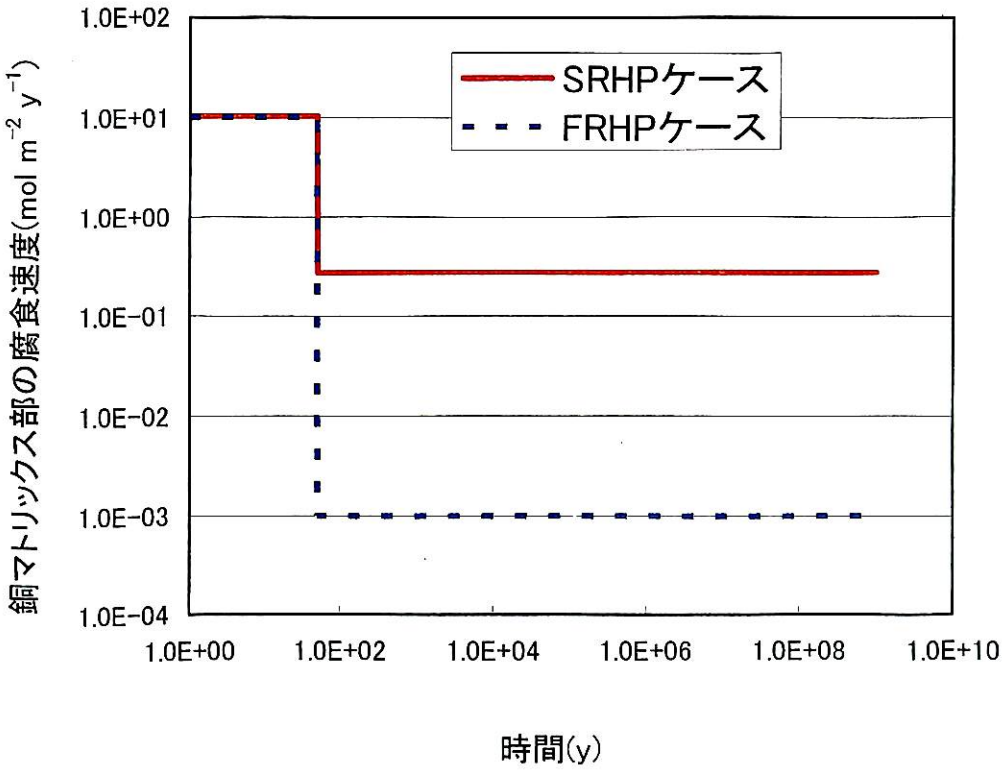


図9 銅マトリックス固化体マトリックス部の腐食速度の経時変化

付録－１　地球化学計算コードPHREEQCによる還元性条件での銅の腐食挙動解析

1. はじめに

ここでは，ベントナイト系材料の緩衝材 0.7m の内側に銅マトリクス固化体が存在する人工バリア構成を考慮して，天然バリアからの深部地下水(FRHP 型と SRHP 型)の浸入に伴う銅マトリクスの還元性条件での長期的な腐食挙動を，1 次元物質移行－化学平衡計算によって検討した。

計算は，PHREEQC(Ver.2.8)(Parkhurst and Appelo, 1999)により実施し,データベースは 040706_tdb_a.dat に，CTDP（Common Thermodynamic Database Project）で整理されている Cu に関する化学種及び鉱物に関する logK を追加して用いた。

2. 計算モデル

計算モデルは，PHREEQC の TRANSPORT 機能を用いて，1 次元モデルを構築した。ベントナイト材料の厚さは 0.7m とし，上流側は地下水濃度一定境界，下流側は反射境界とした。物質移行は拡散のみを考慮した。

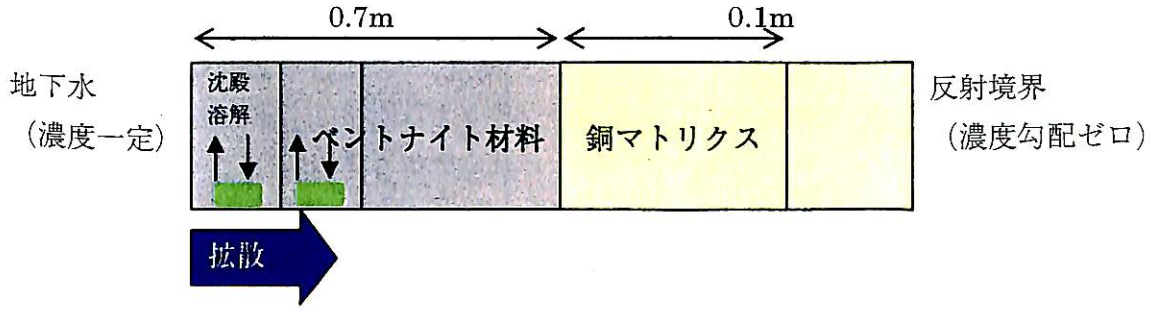


図 A- 1　解析モデルの概念図

3. 地下水組成

今回検討の対象とした降水系地下水(FRHP)及び海水系地下水(SRHP)の組成を表A1に示す。海水系地下水は，降水系地下水と比べると，Sの溶存量が300倍程度大きくなっている。

表 A1 地下水組成(mol/l)

	降水系地下水 (FRHP)	海水系地下水 (SRHP)
pH	8.46	7.95
pe	-4.76	-5.14
Na	3.55E-03	6.15E-01
Ca	1.09E-04	3.34E-04
K	6.15E-05	1.06E-02
Mg	5.00E-05	2.49E-04
Fe	9.73E-10	3.89E-08
Al	3.43E-07	3.21E-09
C	3.54E-03	3.46E-02
S*1	1.11E-04 SO_4^{2-}：1.08E-4 $NaSO_4^-$：2.27e-5 HS^-：3.79E-9	3.01E-02 HS^-：2.84E-2 SO_4^{2-}：4.15E-5 $NaSO_4^-$：2.27E-5
B	2.93E-04	1.71E-03
P	2.86E-06	2.63E-07
F	5.40E-05	1.02E-04
N	2.30E-05	5.15E-03
Cl	1.46E-05	5.90E-01
Si	3.39E-04	2.95E-04
Br	-	5.26E-04
I	-	1.98E-04

4. 銅の化学種及び鉱物の熱力学データの設定

最新のJNCTDBである040706_tdb_a.datには，銅に関する熱力学データは入力されていない。そこで，本検討に用いるため，フランスのパリ鉱山学校の計算地質科学センター(Centre of Computational Geosciences of the Paris School of Mines)が整理し，web上で公開しているデータベースを参照し，Cuに関する熱力学データをJNCTDBに追加した。これらの化学種の反応式，鉱物の解離式とそれぞれのlogKの値は，添付資料-1に示す。なお，追加したデータとJNCTDBの整合性は未確認であり，この点には留意が必要である。

銅マトリクス領域で考慮した鉱物
atacamite ($Cu_4Cl_2(OH)_6$)
azurite ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$)
brochantite ($Cu_4(SO_4)(OH)_6$)
chalcanthite ($CuSO_4 \cdot 5(H2O)$)
chalcocite (Cu_2S)
chalcocyanite ($CuSO_4$)
covellite (CuS)
Cu(metal)
$CuCl_2$
CuF
CuF_2
$CuF_2 \cdot 2H2O$
Cuprite (Cu_2O)
malachite ($Cu_2(CO_3)(OH)_2$)
nantokite (CuCl)
tenorite (CuO)
bornite (Cu_5FeS_4)
chalcopyrite ($CuFeS_2$)
delafossite ($CuFeO_2$)
ferrite-Cu ($CuFe_2O_4$)

5. ベントナイト系緩衝材

ベントナイト系緩衝材は，クニゲル V1(スメクタイト含有量 48%)に 30%のケイ砂を混合したものを想定した。その鉱物組成を表 A2 に示す。S の供給源となりうる pyrite を考慮したほか，クニゲル V1 の化学分析結果を参考に，SO_4^{2-}を gypsum として割り当てた。また，これらの鉱物の生成には，Fe(Ⅱ)→Fe(Ⅲ)の反応を含む鉱物の寄与を考慮することが重要となるため，2 次鉱物として goetyite，magnetite，siderite を考慮することとした。

表 A2 ベントナイト混合土で考慮した鉱物組成 [mol/l-water]

鉱物名	鉱物量
Na- montmorillonite	3.1045
C a- montmorillonite	0.4470
K- montmorillonite	0.0362
Mg- montmorillonite	0.0423
Calcite ($CaCO_3$)	0.67
Chalcedony (SiO_2)	37.36
Pyrite (FeS_2)	0.1388
Brucite ($Mg(OH)_2$)	0.0
Gehlenite ($Ca_2Al(AlSi)O_7$)	0.0
Gypsum ($CaSO_4$)	0.0202
Goethite ($FeO(OH)$)	0.0
Magnetite (Fe_3O_4)	0.0
Siderite ($FeCO_3$)	0.0

Na,Ca,K,Mg の各型のモンモリロナイトの配分は，添付資料-2 の方法により設定

各鉱物の logK は，040706_tdb_a.dat で設定された値を用いた。

ベントナイト表面へ Cu が吸着すると，Cu マトリクス領域における溶存 Cu 濃度が低下し，

その結果 Cu マトリクスの溶解を促進する可能性がある。しかし，今回検討対象とする地下水中における Cu の支配的化学種は Cu^+と考えられることから，Cu のベントナイトへの収着は無視できるものと仮定した。

緩衝材中の物質移動に関連する設定値を表 A3 に示す。ここでは化学種の実効拡散係数は，$5\times10^{-11}m^2/s$ とした。透水係数については，処分場環境における動水勾配，解析領域（約 1m）を考慮して，ここでは移流の項は無視することとした。

表 A3　緩衝材領域における物質移行に関連する特性の設定値のまとめ

特性	設定値
実効拡散係数	$5\times10^{-11}m^2/s$
Cu の分配係数	ゼロ(無視できると仮定)
透水係数	ゼロ(無視できると仮定)

6. 結果と考察

2.に示した計算モデルに 3.～5.に示した地下水組成，熱力学データ，化学種及び鉱物種の組み合わせを設定して，1 次元物質移行-化学反応計算を実施した。

銅マトリクス領域における溶存 Cu,S 濃度，単位面積当たりの Cu 溶解量及び 2 次鉱物生成量を図 A-4 に示す。また，図 A-6 に，FRHP 型地下水ケースにおける時間経過に応じた化学種及び鉱物量の空間分布を示す。図 A-4 に示したとおり，銅マトリクス領域における Cu(metal)の溶解量は，10^5 年で 0.867 mol/m^2，10^6 年経過後で 8.527mol/m^2 と小さい値となった。Cu の溶存化学種については Cu^+が支配的であり，その濃度は 10^{-10}mol/m^3 オーダーと小さかった。Cu(metal)の溶解に伴う 2 次鉱物としては，若干の Delafossite ($CuFeO_2$)が生成したが，Cu(metal)の溶解分はほぼ chalcocite(輝銅鉱,Cu_2S)として沈殿していた。FRHP 型地下水の場合，S の支配溶存化学種は SO_4^{2-}であり，HS^-濃度は 3.79×10^{-9}mol/l (銅マトリクス領域ではほぼゼロ)であったため，Cu(metal)からの chalcocite 生成量も小さかったものと考えられる。

これに対して，地下水組成として SRHP 型を設定して計算を行った結果を，同様に図 A-5，図 A-7 に示す。図 A-5 に示したとおり，銅マトリクス領域における Cu(metal)は，約 90000 年で 10,000mol 溶解し，溶解挙動は時間に比例する結果となった。Cu の溶存化学種（Cu^+が支配的であり 10^{-10}mol/m^3 オーダーの濃度）であり， Cu(metal)の溶解分はほぼ chalcocite として沈殿していたことは，FRHP と同様であった。

FRHP 型地下水の結果と比較して，SRHP 型地下水の結果では Cu マトリクスの溶解が速やかに進展した。これは，SRHP 型地下水の場合，S の支配溶存化学種が HS^-であり，その濃度が地下水中で 28.3mol/m^3(FRHP 型の約 10^7 倍)，銅マトリクス領域では 10^{-10}mol/l となり，FRHP 型地下水と比較すると chalcosite(Cu_2S)の生成反応に必要な S が豊富に存在することに

よる。このように，深部地下環境下における Cu-地下水反応では，地下水中の HS^-濃度が Cu の溶解量を支配する要因となりうる。

また，以下の反応に伴って H^+イオンが消費され，銅マトリクス近傍の pH が 11.8 まで上昇していた。

$$2Cu(metal) + HS^- + H^+ - H_2O + 0.5O_2 = Cu_2S$$

上記の結果から，銅マトリクスの溶解量は，ベントナイト領域の拡散により供給される HS^-濃度に依存していることが示された。ここで，本解析の FRHP ケース，SRHP ケースのそれぞれについて，10 万年経過後の HS^-濃度，SO_4^{2-}濃度の空間分布は以下のようになっている。

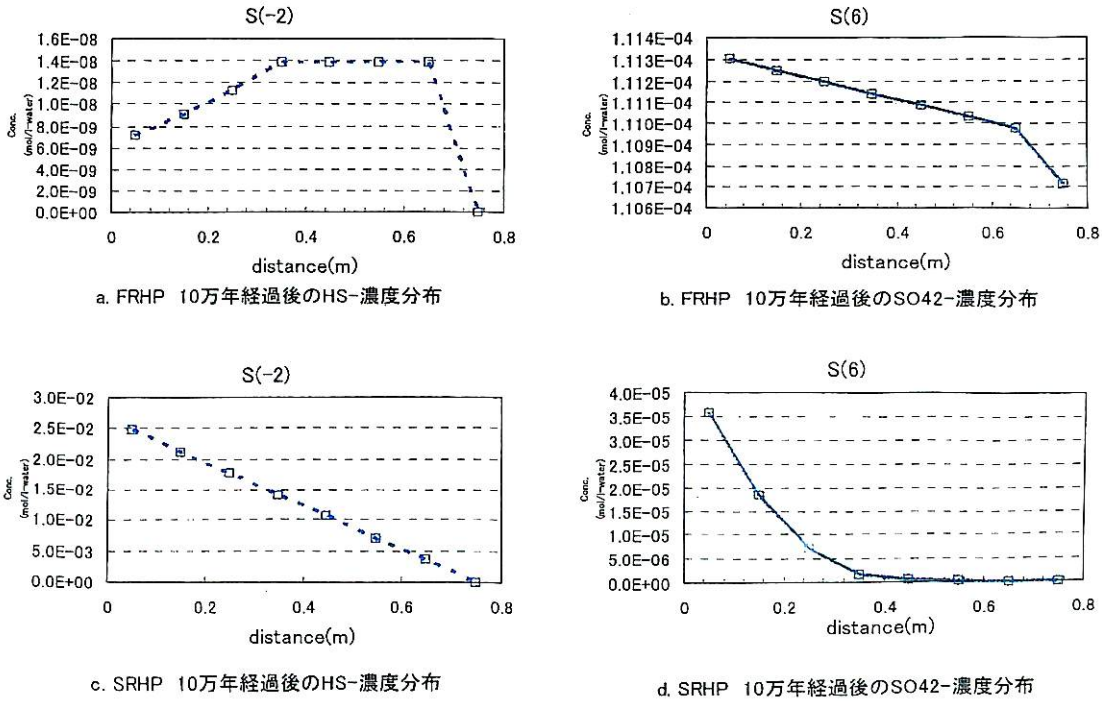


図 A-2　10 万年経過後における S 濃度の内訳と空間分布

図 A-2 から，SRHP ケースでは濃度勾配は線形であり，Fick の法則

$$J = De \cdot dC/dx \qquad (A1)$$

で表すことができる。一方，FRHP ケースでは，0.8m(銅マトリクス)のメッシュにおいて，$SO_4^{2-} \rightarrow HS^-$の還元反応が生じ，この S が反応に寄与していることが示唆された。そこで，FRHP ケースに関しては，$SO_4^{2-} \rightarrow HS^-$を考慮して，0.7m と 0.8m の 2 メッシュ間(dx=0.1m)の総 S 濃度差(dC=2.77E-7mol/l)として，SRHP ケースでは，0m と 0.8m 間(0.8m)の HS^-濃度差(d

C=2.83E-2mol/l)として式(1)に代入し，S が 1mol に対して Cu が 2mol 反応することを考慮して Cu 溶解量に等しい 10 万年後の累積フラックスを計算すると，以下のようになる。

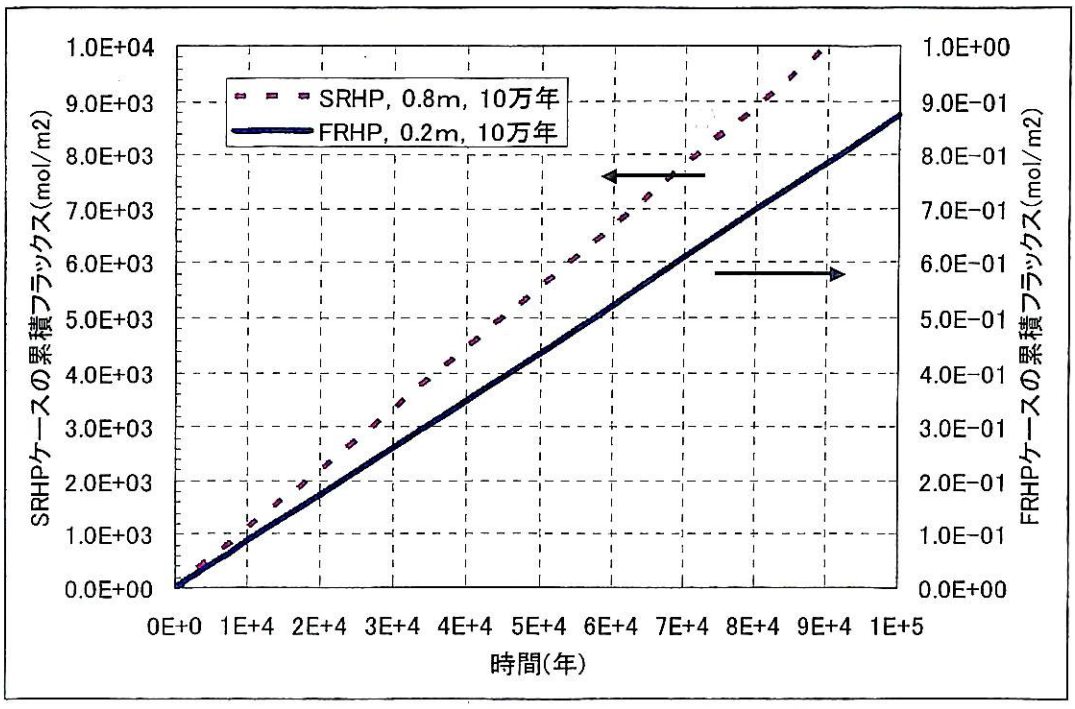


図 A- 3　S の濃度勾配を考慮した fick の法則による積算フラックスの計算値 (S の濃度差に基づくフラックス×2)

図 A- 3 より，10 万年経過後における FRHP ケースの Cu 溶解量は，0.87mol/m^2 となり，PHREEQC での 1 次元モデルによる解析結果とほぼ一致しており，局所的な総 S 濃度勾配に支配されていることを確認した。

SRHP ケースでは，約 90,000 年経過後に 10^4mol/m^2 の Cu マトリクスが溶解する結果となり，これも PHREEQC の結果とほぼ一致していた。

以上のことから，SRHP ケースでは上流側境界条件における HS^- 濃度と緩衝材厚さから解析解によって Cu 溶解度を計算することが可能であるが，FRHP ケースでは S の還元反応を考慮した地球化学計算を実施すべきであると考えられる。

Cu の腐食に伴う H_2 ガスの発生可能性について，上記と同じデータ及び計算モデルに対して，100atm の圧力一定条件を仮定して，以下の反応に対する H_2 ガスの生成量を PHREEQC で計算したところ，

$H_2(G) = 2\ H^+ + 2\ e^-$　log_k = 0.0

H_2(g)の発生量の計算値は，緩衝材及び銅マトリクスの全領域で，10 万年間にわたって 10^{-30}mol/l 以下となり，H_2(g)の発生は無視できると考えられる。

6. おわりに

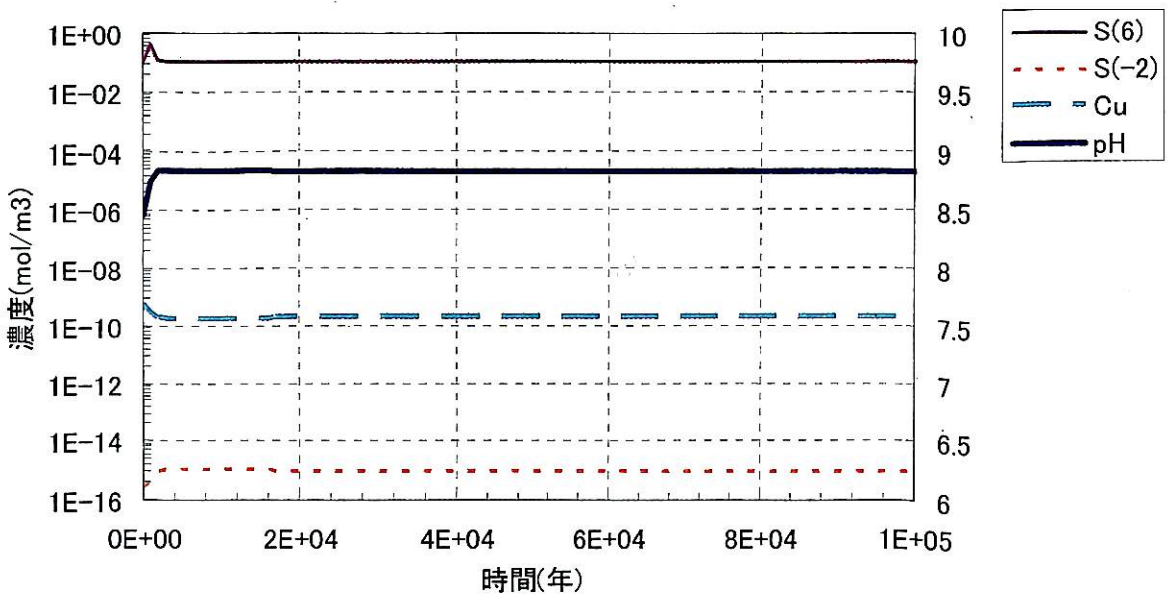
ベントナイト緩衝材と銅マトリクスを組み合わせた人工バリアにおいて，地下深部の還元環境下で地下水と長期間反応することを想定して，1次元モデルによる物質移行-化学反応連成解析を実施した。

Cu の化学種及び鉱物に関する熱力学データは，パリ鉱山学校が整備して公開しているデータベース(ctdb.dat)を参照して設定し，地下水組成は FRHP 及び SRHP 型を考慮して計算を実施した。

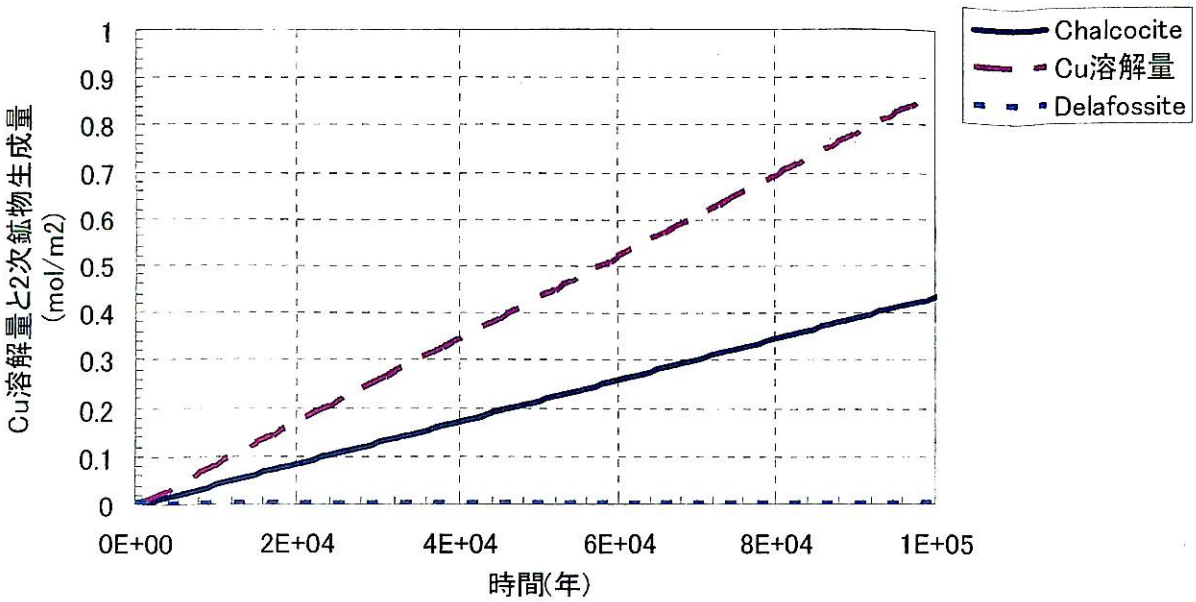
その結果，FRHP 型地下水ケースでは，100 万年経過後であっても，Cu の溶解量は 8.527mol/m^2 と小さく，溶解した Cu はほぼ chalcocite(Cu_2S)として沈殿する結果となった。この際，Cu 付近では地下水中の SO_4^{2-} が還元されて Cu の溶解反応に寄与していることがわかった。総 S 濃度の局所的な空間分布が明らかになれば，fick の法則に従って S の供給律則となることを示した。

これに対して，地下水中の S 濃度が 3.01×10^{-2}mol/l と FRHP 型の 300 倍であり，かつ化学種は HS^- が支配的となる SRHP 型地下水ケースでは，約 9 万年間で 10^4mol/m^3 の Cu が溶解し，溶解速度は時間に比例していた。このケースでは，上流側の HS^- 濃度と緩衝材厚さを考慮した fick の法則によって Cu の溶解量を計算可能である。SRHP ケースでは，銅マトリクス付近において chalcocite の生成に伴い H^+ が消費され，緩衝材中の pH が 11.8 程度まで上昇する可能性が示唆された。

また，Cu の腐食に伴う H_2 ガスの生成は無視できることを示した。

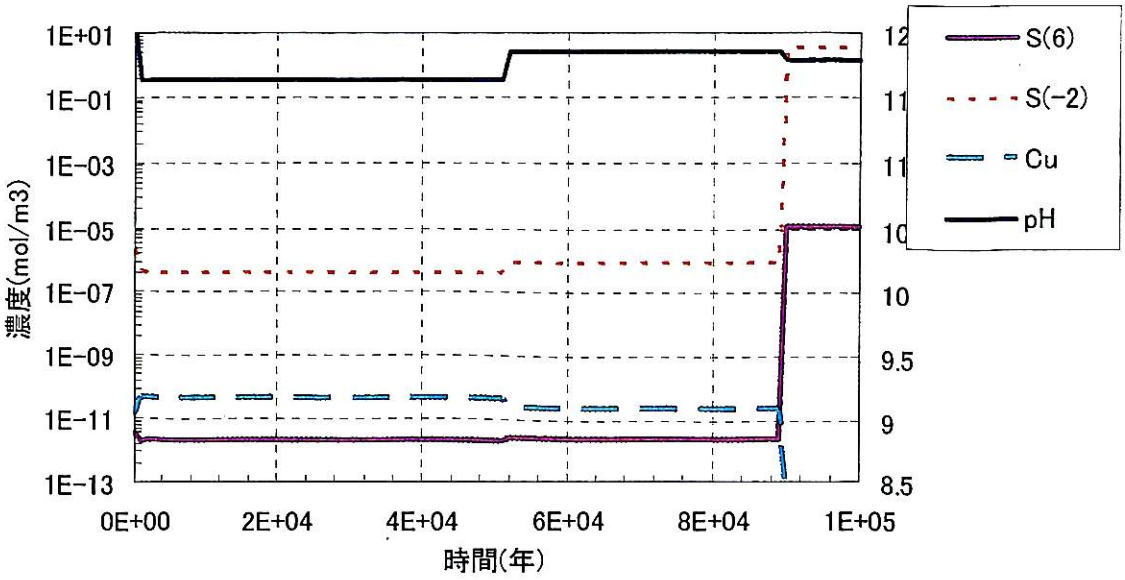


a. 銅マトリックス近傍のCu,S濃度の時間変化(FRHP地下水)

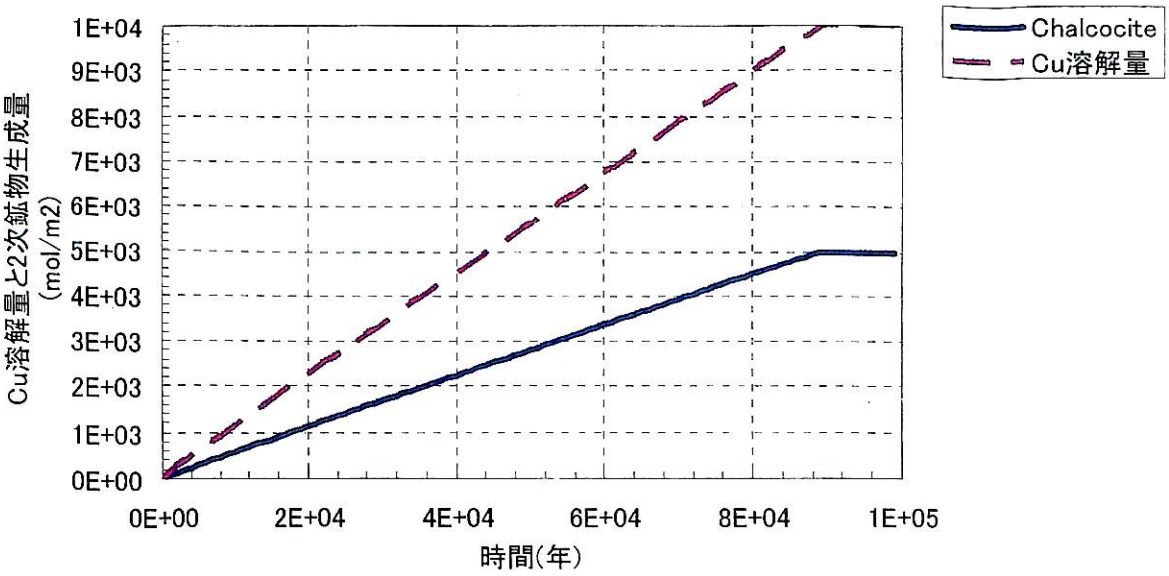


b. 固化体単位面積あたりの銅マトリックス溶解量とchalcocite生成量の時間変化(FRHP地下水)

図 A- 4 銅マトリクス領域における主な溶液中元素濃度及び単位面積当たりの固相量の時間変化 (FRHP 型地下水)



a. 銅マトリックス近傍のCu,S濃度の時間変化(SRHP地下水)



b. 固化体単位面積あたりの銅マトリックス累積溶解量
とchalcocite累積生成量(SRHP地下水)

図 A- 5 銅マトリクス領域における主な溶液中元素濃度及び単位面積当たりの固相量の時間変化(SRHP 型地下水)

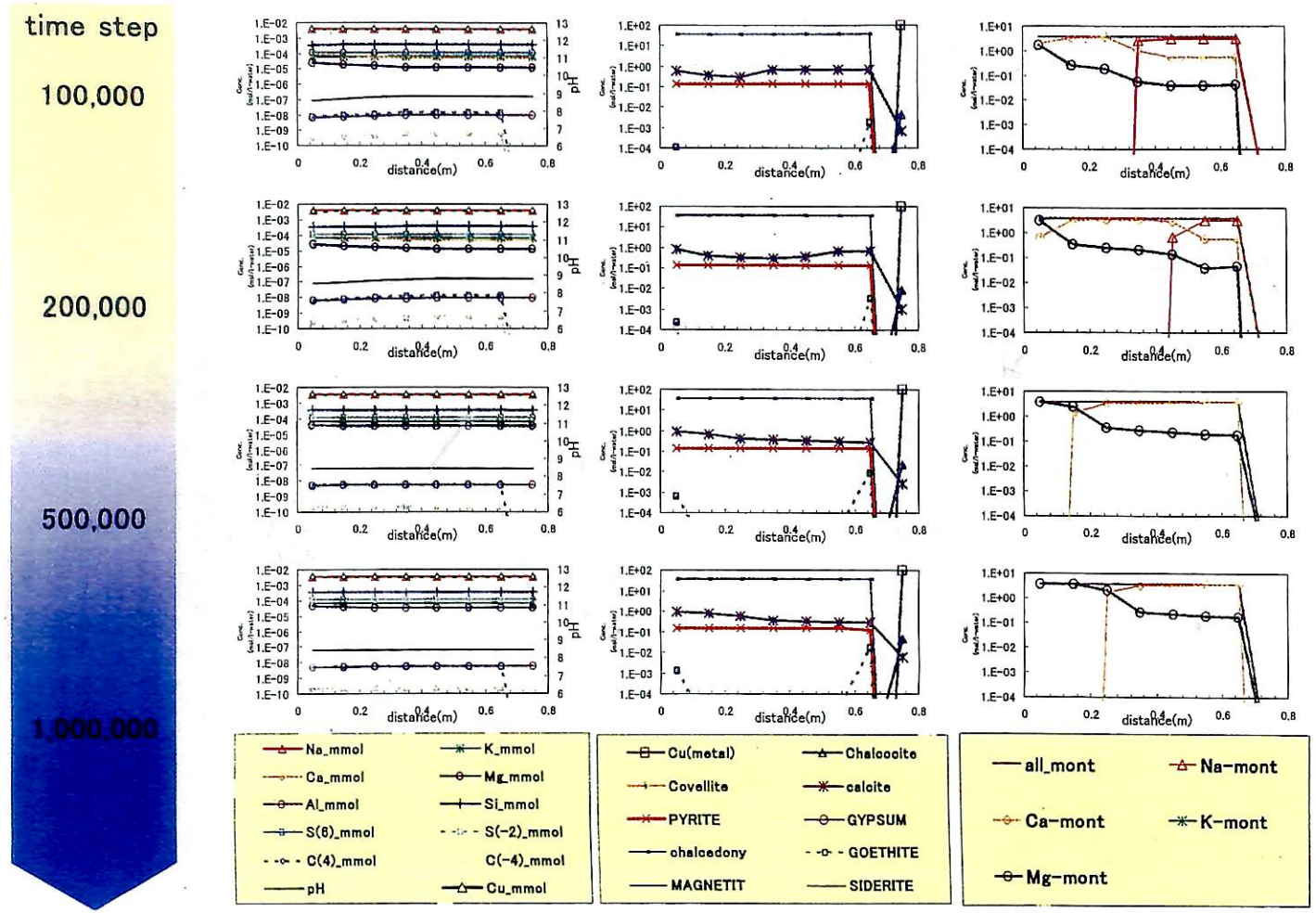


図 A-6　10 万年～100 万年における溶液中元素濃度，固相濃度及びモンモリロナイト濃度の空間分布(FRHP 型地下水)

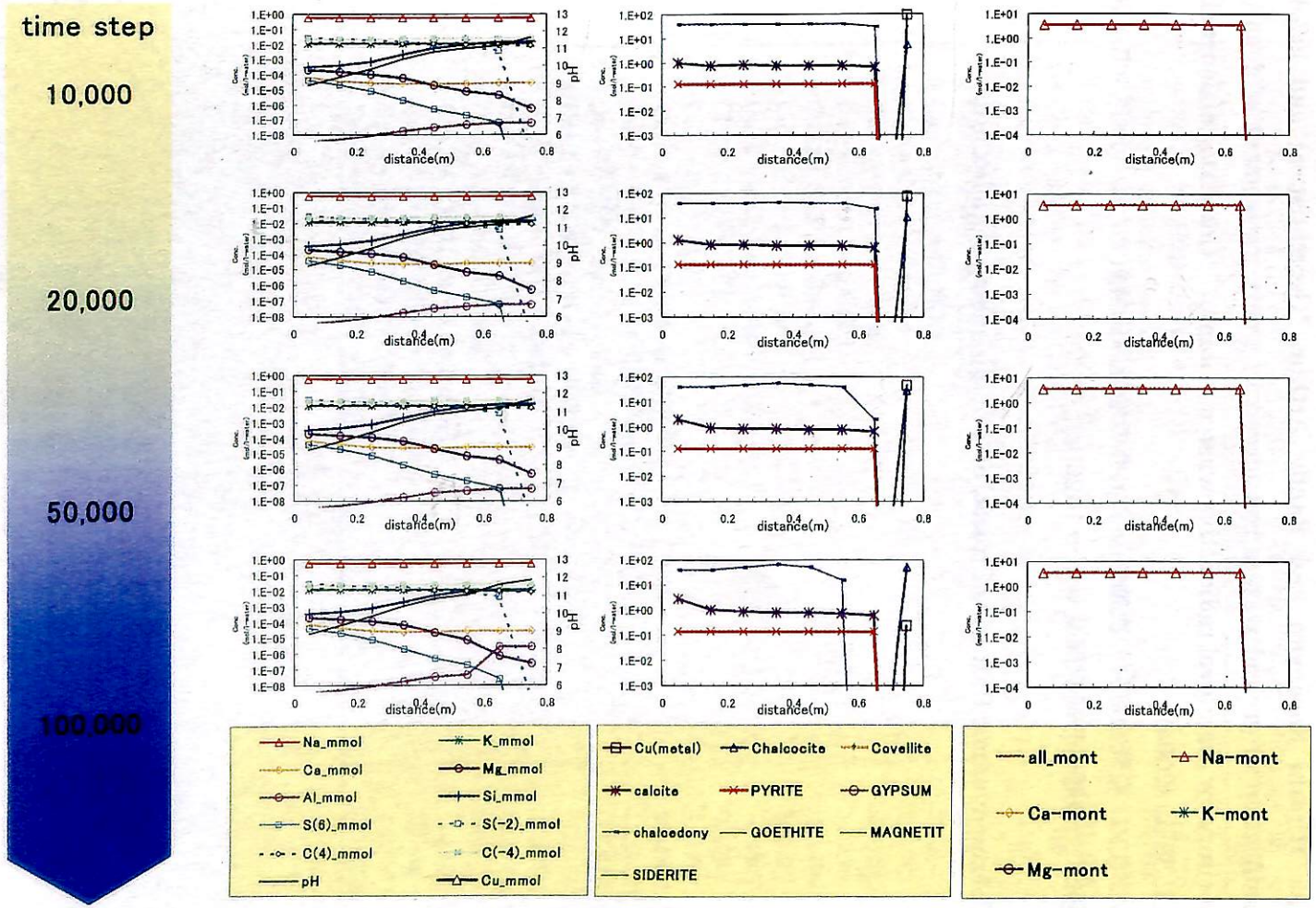


図 A-7　10 万年～100 万年における溶液中元素濃度，固相濃度及びモンモリロナイト濃度の空間分布(SRHP 型地下水)

参考文献

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

Mikazu Yui, Hiroshi Sasamoto and Randy Arthur, "Geostatistical and geochemical classification of ground waters considered in safety assessment of deep geologic repository for high-level radioactive wastes in Japan ", Geochemical Journal, Vol.38, No.1, 33-42 (2004).

三原　守弘, "TRU 廃棄物処分の次期取りまとめの性能評価解析のためのモデルセメント材料の選定", 地層処分研究開発レポート(2004).

Common Thermodynamic Database Project, http://ctdp.ensmp.fr./index.html.

TDB に追加した Cu 化学種及び鉱物の反応式と logK

(出典：Common Thermodynamic Database Project, http://ctdp.ensmp.fr./index.html)

表 添-2-1　TDB に追加した化学種の反応式及び logK の値

化学種(SOLUTION_SPECIES)の生成反応式	logK
+1.0 Cu+2 = Cu+2	0.0
+ Cu+2 + 0.5 H2O - H+1 - 0.25 O2 = Cu+	-18.7704
+ Cu+2 + CO3-2 = CuCO3	6.9553
+ Cu+2 + CO3-2 + 2 H2O -2 H+1 = CuCO3(OH)2-2	-13.1152
+ Cu+2 + 2 CO3-2 = Cu(CO3)2-2	-0.1469
+ Cu+2 + NH4+ - H+1 = CuNH3+2	4.04
+ Cu+2 + 2 NH4+ - 2 H+1 = Cu(NH3)2+2	-11.0308
+ Cu+2 + 3 NH4+ - 3 H+1 = Cu(NH3)3+2	-17.4511
+ Cu+2 + 2 NO2- = Cu(NO2)2	3.03
+ Cu+ + NO2- = CuNO2	2.02
+ Cl-1 + Cu+2 = CuCl+1	2.3302
+ Cu+2 + 2 Cl-1 = CuCl2	-0.6898
+ Cu+ + 2 Cl-1 = CuCl2-1	5.2996
+ Cu+2 + 3 Cl-1 = CuCl3-1	-2.2899
+ Cu+ + 3 Cl-1 = CuCl3-2	5.6999
+ Cu+2 + 4 Cl-1 = CuCl4-2	-4.5901
+ Cl-1 + Cu+ = CuCl	0.4002
+ Cu+ + F-1 = CuF	1.5203
+ Cu+ + 2 H+1 + PO4-3 = CuH2PO4	21.2872
+ Cu+2 + H+1 + PO4-3 = CuHPO4	16.3818
+ Cu+2 + H2O - 2 H+1 = CuO	-14.8161
+ Cu+2 + 2 H2O - 4 H+1 = CuO2-2	-41.4152
+ Cu+2 + H2O - H+1 = CuOH+	-7.9258
+ Cu+2 + PO4-3 = CuPO4-	-2.4718
+ Cu+2 + SO4-2 = CuSO4	2.36
+ Cu+2 + 2 H2O - 2 H+1 = Cu(OH)2	-16.20
+ Cu+2 + 3 H2O - 3 H+1 = Cu(OH)3-	-26.30
+ Cu+2 + H+1 + CO3-2 = CuHCO3+	4.2912
+ Cu+2 + 2 H2O - 3 H+1 = HCuO2-	-27.5614

表 添-2-2　TDB に追加した鉱物の解離式及び logK の値

鉱物名	解離式	logK
Atacamite	Cu 4.0 H 6.0 O 6.0 Cl 2.0 = + 2 Cl-1 + 4 Cu+2 + 6 H2O - 6 H+1	14.2836
Azurite	Cu 3.0 C 2.0 H 2.0 O 6.0 = + 2 H2O + 2 HCO3- + 3 Cu+2 -4 H+1	9.1607
Brochantite	Cu 4.0 S 1.0 H 6.0 O 10.0 = + SO4-2 + 4 Cu+2 + 6 H2O - 6 H+1	15.4363
Chalcanthite	Cu 2.0 S 1.0 H 10.0 O 9.0 = + Cu+2 + SO4-2 + 5 H2O	-2.6215
Chalcocite	Cu 2.0 S 1.0 = + HS- + 2 Cu+ -H+1	-34.7342
Chalcocyanite	Cu 1.0 S 1.0 O 4.0 = + Cu+2 + SO4-2	2.9239
Covellite	Cu 1.0 S 1.0 = + Cu+2 + HS- - H+1	-22.831
Cu(metal)	Cu 1.0 = + Cu+2 + H2O - 2 H+1 - 0.5 O2	31.5118
CuCl2	Cu 1.0 Cl 2.0 = + Cu+2 + 2 Cl-1	3.7308
CuF	Cu 1.0 F 1.0 = + Cu+ + F-1	7.08
CuF2	Cu 1.0 F 2.0 = + Cu+2 + 2 F-1	-0.62
CuF2:2H2O	Cu 1.0 F 2.0 H 4.0 O 2.0 = + Cu+2 + 2 F-1 + 2 H2O	-4.55
Cuprite	Cu 2.0 O 1.0 = + H2O + 2 Cu+ - 2.0 H+1	-1.9031
Malachite	Cu 2.0 C 1.0 H 2.0 O 5.0 = + HCO3- + 2 Cu+2 + 2 H2O - 3 H+1	5.9399
Nantokite	Cu 1.0 Cl 1.0 = + Cl-1 + Cu+	-6.7623
Tenorite	Cu 1.0 O 1.0 = + Cu+2 + H2O - 2 H+1	7.656
Bornite	Cu 5.0 Fe 1.0 S 4.0 = + Cu+2 + Fe+2 + 4 Cu+ + 4 HS- -4 H+1	-102.437
Chalcopyrite	Cu 1.0 Fe 1.0 S 2.0 = + Cu+2 + Fe+2 + 2 HS- - 2 H+	-32.5638
Delafossite	Cu 1.0 Fe 1.0 O 2.0 = + Cu+ + Fe+3 + 2 H2O - 4 H+1	-6.4172
Ferrite-Cu	Cu 1.0 Fe 2.0 O 4.0 = + Cu+2 + 2 Fe+3 + 4 H2O - 8 H+1	10.316

http://www.cpustudy.net/minerals/huga.files/cpu.html

鉱物名	組成	結晶系	色	条痕色	光沢	硬度	比重	へき開	産状ほか
輝銅鉱 (Chalcocite)	Cu_2S	斜方	灰～暗灰	黒、輝いた暗灰	金属	2.5～3	5.5～5.8	{010} 明瞭	六角板状、塊状で黄銅鉱や斑銅鉱を伴うことが多い

http://www.web-sanin.co.jp/p/kiseki/shinguu/book/ch01s03.html

初期モンモリロナイト組成の設定について

モンモリロナイト組成の設定は，以下の手順で行った。

① ベントナイト混合土の乾燥密度(1.6Mg/m³)，ケイ砂混合率(30wt%)，ベントナイト及びケイ砂の真密度から間隙率（1-1.6/(2.7*0.7+0.3*2.64)=0.403）を算出する。

表 添-1-1 ベントナイト混合土中の鉱物の真密度(Mg/m³)

ケイ砂	2.640
ベントナイト	2.700

② 間隙水１L あたりのベントナイト混合土量(1600*0.7/0.403=2776.192)，ベントナイト(クニゲル V1)中のスメクタイト含有量(48wt%)，クニゲル V1 のイオン交換容量(表)，Na,Ca,K,Mg 型モンモリロナイトの式量から，モンモリロナイトの全モル量を算出し，各型のモンモリロナイトに割り当てる。

表 添-1-2 イオン交換容量，モンモリロナイト式量及び割り当てたモル数

	meq/100g	割合 (%)	式量	mol/l
ZNa	51.4	85.52%	367.017	3.1045
Z_2Ca	7.4	12.31%	366.044	0.4470
ZK	0.6	1.00%	372.333	0.0362
Z_2Mg	0.7	1.16%	363.441	0.0423
合計	60.1	100.00%		3.63

全モル数= 2776.192 * 0.48 / (0.8552 * 367.017 + 0.1231 * 366.044 + 0.0100 * 372.336 + 0.0116*363.441) = 3.63~~19~~ mol

以上