

地層処分における地球化学的現象に関する 評価手法の信頼性確認 (研究概要)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000年2月

三菱重工業株式会社

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大字村松 4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

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)
2000

地層処分における地球化学的現象に関する評価手法の信頼性確認

柳澤一郎*¹、桂井清道*²、三枝守幸*³、横山二郎*³
北尾秀夫*³、都築康男*³

要旨

本研究は、第二次取りまとめにおける地球化学的現象に関する評価手法の信頼性を確認するためのレビュー、試験、解析を実施した。主な結論を以下に示す。

- ・ 第二次取りまとめにおける地球化学モデル・データのレビューを実施し、地下水変遷モデル、熱力学データの課題を示した。
- ・ 諸外国の深部地下水組成データに基づく多変量解析を行い、特異な地下水水質(SRLP, FRLP, MRNP)の妥当性について考察した。
- ・ 沿岸堆積層における酸化還元反応について公開文献による調査を行い、酸化還元反応のメカニズムについて示した。
- ・ Se の熱力学データに関する実験的研究を行い、実験環境が硫酸還元菌のない状態であることを確認し、Fe-Se 固相(FeSe)に変遷することを確認した。また、液相化学種の関係について明らかにした。
- ・ 人工バリア材の劣化に関する調査研究を行い、鉄および銅材料を対象としてナチュラルアナログデータの整備を行うとともに、緩衝材(クニピアF)の基本物性を実験により取得した。
- ・ サイト選定のための技術的指標の抽出を行うため、 UO_2 の溶解速度について検討した。その結果、 UO_2 の溶解速度は、従来一般的に用いられてきた数値よりも数桁低い可能性が明らかとなった。このことは、Eh の高い地下水環境も処分場の候補地となり得ることを示唆する。

本報告書は、三菱重工業株式会社が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部
処分バリア性能研究グループ

- * 1 三菱重工業株式会社 原子力プラント技術部 バックエンド技術課
- * 2 三菱重工業株式会社 新型炉燃料サイクル技術部 燃料サイクル技術課
- * 3 ニュークリア・デベロップメント(株) 大宮研究部 化学技術開発室

Reliability study on the assessment method for the geochemical phenomena of geological disposal.

Ichiro Yanagisawai^{*1}, Kiyomichi Katsurai^{*2}, Moriyuki Saigusa^{*2}
Jiro Yokoyama^{*3}, Hideo Kitao^{*3}, Yasuo Tuzuki^{*3}

ABSTRACT

In this study, technical review, laboratory experiment and modeling calculations were implemented in order to reliability of geochemical assessment technique for the second progress report. The summary of this study is as follows:

- We have implemented the technical review of the second progress backup report geochemical modeling and some data. We have extracted a subject about groundwater evolution modeling and thermodynamic data.
- We have implemented multivariable analysis based on database of deep groundwater sampled in geoscientific investigation in other countries. We have considered validity of peculiar model groundwater of SRLP, FRLP and MRNP.
- We have researched on redox reaction of a coastal sedimentary layer, and was cleared geochemical mechanism of dedox reaction.
- We have studied thermodynamic of Se in laboratory. We have confirmed condition, which SRB was not in experimental system, initial solid transformed to solid phase (FeSe). And we have clarified chemical species of Se in the liquid phase.
- We have researched on degradation of the engineered barrier material. We have prepared natural analogue data set that related to the iron and cooper. And we have acquired basic property of buffer material (Kunipia-F) in laboratory.
- We have studied on dissolution kinetic of UO_2 in order to extract geochemistry technical factor for site selection. The dissolution rates in oxidized groundwater may be much slower than previously believed by most scientists. Therefore, oxidized environments, as well as reduced environments, may be considered as possible sites for underground repository sites.

This work was performed by Mitsubishi Heavy Industries, LTD.(MHI) under contract with Japan Nuclear Cycle Development Agency.

JNC Liaison : Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste Isolation Research Division, Barrier Performance Group

*1 MHI, Back-end Engineering Section, Nuclear Plant Engineering Department

*2 MHI, Fuel Cycle Engineering Section, Advanced Reactor & Nuclear Fuel Cycle Engineering Department

*3 Nuclear Development Corporation, Nuclear Chemical Engineering, Omiya

目次

1. はじめに	1
2. 第二次取りまとめにおける地球化学モデルおよびデータの妥当性	1
3. 特異な地下水（SRLP, FRLP, MRNP）の妥当性に関する検討	3
4. 酸化還元反応に関する熱力学的・速度論的研究	4
5. Se の熱力学データに関する研究	5
5.1 Se 溶解度測定試験	5
5.2 結晶化加速試験	5
5.3 化学種確認試験	6
6. 人工バリア材の劣化に関する調査研究	22
6.1 金属材料の劣化に関する調査研究（鉄、銅を対象とした長期腐食のためのナチュ ルアナログデータに関する調査研究）	22
6.2 ベントナイトの劣化に関する調査研究（ベントナイトの安定性に関する鉄の効果）	22
7. 処分サイト選定プロセスにおける技術的指標の提示	22
7.1 サイト選定基準の観点からの技術的指標	22
7.2 ウラン鉱床の情報に基づく技術的指標	23
8. あとがき	23

図目次

図 5.1.1	Se 溶解度測定試験フロー	9
図 5.1.1-1	液相 Se 濃度の経時変化	10
図 5.1.2-2	液相 Se 濃度経時変化まとめ	10
図 5.1.2-3	溶解度測定試験試料の XRD スペクトル（その 2：2.5 ヶ月(1)）	11
図 5.1.2-4	溶解度測定試験試料の XRD スペクトル（その 2：6 ヶ月(1)）	12
図 5.1.2-5	溶解度測定試験での pH・Eh 線図	13
図 5.2.1	結晶化加速試験フロー	15
図 5.2.2-1	加速試験試料の XRD スペクトル（ケース 1-1：メンブランフィルター上の固相）	17
図 5.2.2-2	加速試験試料の XRD スペクトル（ケース 1-2：試験容器底面上の沈澱固相）	18
図 5.2.2-3	加速試験試料の XRD スペクトル（ケース 2-1）	19
図 5.2.2-4	加速試験試料の XRD スペクトル（ケース 2-2）	20

表目次

表 5.1.2	溶解度測定試験結果	14
表 5.2.2	加速試験結果	16
表 5.3.2	Se 化学種確認試験結果	21

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物地層処分システムの安全性は、処分環境下で生起すると想定される種々の現象に関する適切なモデルおよび信頼性のあるデータをもとに評価される。地層処分における地球化学的現象は、汎用性のある地球化学コードや信頼性のある熱力学データ等をもとに評価されるが、このような評価手法の信頼性を客観的に評価しておく必要がある。また、地層処分における地球化学的現象・条件は、処分場のサイト選定における技術的指標を提示する上でも重要である。

本研究では、第2次とりまとめにおける地球化学的現象に関する評価手法の信頼性を確認するため、地球化学の専門家によるレビューを受けるとともに性能評価の信頼性を高める上で必要な実験的研究や地球化学計算などを行う。また、海外における処分場サイト選定事例を調査し、処分場のサイト選定に係わる技術的要因に関して、地球化学の観点で検討し、サイト選定プロセスにおける技術的指標や関連情報をまとめる。

2. 第二次取りまとめにおける地球化学モデルおよびデータの妥当性

第2次取りまとめにおいては、地層処分システムの性能評価のため、鉱物・水反応の化学平衡に基づいた地球化学モデルにより、深部地下水組成、緩衝材空隙水組成などを設定した。また、サイクル機構が整備した熱力学データベースを用いて地球化学計算を行い地下水中での核種の溶解度を設定した。

そこで、地層処分における地球化学的現象の評価にあたり、上記の様な評価手法や熱力学データの妥当性について客観的に判断するため、地球化学分野の専門家によるレビューを実施する。熱力学データの妥当性は、ウラン、トリウム鉱床等を例に、天然の地下水中に溶存する核種の溶解度について、熱力学データベースを用いた地球化学計算を行い、その結果と実測値を比較することにより検討する。また、レビューの結果、モデル化の考え方・手法・データに不備のある場合、より適切な考え方・手法・データを検討する。これらは、ドキュメントとしてまとめる。なお、レビューの対象とする地球化学モデル・データは、以下の通りとする。また、西暦2000年以降においてアカデミカルコンセンサスを得るための方向性についても纏めた。

具体的には下記のドキュメントの原稿を対象とした。

- (1) Yui, M., Sasamoto, H. and Arthur, R. C. (1999): Groundwater Evolution Modeling for the Second Progress Performance Assessment (PA) Report, JNP Technical Report, JNC TN8400 99-030.
- (2) Yui, M., Azuma, J. and Shibata, M. (1999): JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-Level Radioactive Waste Disposal System, JNC

Technical Report, JNC TN8400 99-070.

- (3) 小田治恵, 柴田雅博, 油井三和 (1999): 地層処分研究開発第2次とりまとめにおける緩衝材間隙水化学の評価, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-078.

高レベル放射性廃棄物地層処分システムの長期的安全性の評価、特に、地下水との反応による廃棄物容器の腐食および地下水による放射性物質の移行の問題について定量的かつ信頼性の高い評価を行うためには、地下処分場で将来予測される地下水の化学組成について、明確な推定がなされることが重要である。地下水の組成および間隙水と廃棄物容器との反応の推定について、PNC(動力炉核燃料開発事業団)および JNC(核燃料サイクル開発機構)が、平成3年度第1次報告書および平成12年度第2次報告書を通して、一貫して採ってきた方法は、地下水と種々岩石鉱物との間の「完全化学平衡」を仮定し、熱力学データを用いて計算し、推定する方法である。本報告書の主な目的は、上記の推定方法を検証することにある。種々な面から「仮定」を検討した結果、次の事柄が明らかとなった。

JNC が計算に使用した熱力学データは、最新のものではないと推察される。その結果、化学モデルの土台となる鉱物種の組み合わせは、実際は平衡でない組み合わせであることが明らかとなった(例えば、chalcedony + albite + orthoclase + kaolinite や calcite + dolomite + kaolinite)。さらに、天然地下水の化学組成と「仮定に用いられた鉱物」の化学的安定領域を比較した結果も、モデルに用いられた「鉱物との平衡の仮定」の妥当性については、更に詳細な検討を実施する必要がある。したがって、計算から得られた reference waters の組成についても速度論、室内試験による確認を行う必要があるとの結論に達した。

廃棄物容器の溶解や放射性物質の移行に大きな影響を与える要素は、温度以外に地下水の pH, Eh, [Cl⁻], [HCO₃⁻]および[SO₄²⁻]の5つであることが認識される。天然地下水の組成と比較した結果、処分場の安定性評価に使用すべき地下水として、次の7種を選択した。

- 1) Low pH, high Eh, low Cl type: pH = 6.5, Eh = 0, [Cl⁻] = 0.01 m,
[ΣSO₄²⁻] = 0.001 m
- 2) High pH, high Eh, low Cl type: pH = 8.5, Eh = 0, [Cl⁻] = 0.01 m,
[ΣSO₄²⁻] = 0.001 m
- 3) High pH, high Eh, high Cl type: pH = 8.5, Eh = 0, [Cl⁻] = 1 m,
[ΣSO₄²⁻] = 0.01 m
- 4) Neutral pH, low Eh, low Cl type: pH = 7.5, Eh = -400 mV, [Cl⁻] = 0.01 m,
[ΣSO₄²⁻] = 0.001 m
- 5) Neutral pH, low Eh, high Cl type: pH = 7.5, Eh = -400 mV, [Cl⁻] = 1 m,
[ΣSO₄²⁻] = 0.01 m
- 6) High pH, low Eh, low Cl type: pH = 9.0, Eh = -400 mV, [Cl⁻] = 0.01 m,

$$[\Sigma \text{SO}_4^{2-}] = 0.001 \text{ m}$$

7) High ph, low Eh, high Cl type: ph = 9.0, Eh = -400 mV, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ m}$,

$$[\Sigma \text{SO}_4^{2-}] = 0.01 \text{ m}$$

これら地下水の $[\text{HCO}_3^-]$ の濃度は、(1)~(7)のタイプの全てにおいて 0.1 m と設定すれば、鉱物の溶解度等についての最大の影響度が推定できる。

JNC の第 2 次報告書に採用されているアクチノイド元素の化合物についての熱力学データの妥当性を、実際の地下水の条件での $\text{UO}_2(\text{am})$ および $\text{ThO}_2(\text{am})$ の溶解度および種々溶液種の濃度を計算し、その値を種々な地球化学的データと比較することにより検討した。その結果、報告書で選択された $\text{ThO}_2(\text{am})$ の溶解度は、約 2 桁高すぎ、逆に $\text{UO}_2(\text{am})$ の溶解度は 2~5 桁低すぎる可能性があるとの結論に達した。

3. 特異な地下水 (SRLP, FRLP, MRNP) の妥当性に関する検討

第 2 次とりまとめにおいては、我が国の実測地下水データを用いた 2 変量の散布図をもとに、5 種類のモデル地下水分類が検討されている。このうち、2 種類の地下水については、多変量の統計的解析や地球化学的知見からも、その妥当性が支持されている。残りの 3 種類のモデル地下水については、多変量の統計解析や地球化学的知見からも支持されず特異な地下水水質として考慮された。統計的解析により支持されなかった原因の一つとしては、解析に用いたデータの中には、例えば、地下水採水時の脱ガスによる影響を受けており、原位置における正確な値を反映した（信頼性の高い）データが少なかった事が考えられた。

そこで、海外の報告書等から、信頼性の高い原位置地下水データ（海外原位置試験データ）を収録すると共に、統計的解析、地球化学的解析を行い、特異な地下水水質として考慮された 3 種類のモデル地下水設定の妥当性を検討した。

本検討において取り扱う地下水データセットは、以下の中より選定する。また、採用するデータについては、信頼性を示した上で脱ガス効果などによる補正を加えたデータを用いて処理を行った。

- ①Sweden (Taavinunnan, Kamlunge, Gidea, Svartboberget, Finnsjon, Fjallveden, and Krakemala sites),
- ②Finland (Olkiluoto, Outokumpu, Kerimaki, Hastholmen, Kivetty, Syyry, Parainen, Romuvaara, Liminka and Veistsivaara sites),
- ③Switzerland (Bottstein, Weiach, Riniken, Shafisheim, Kaisten and Leuggern sites),
- ④The U.K (Sellafield, Dounreay, southwest Scotland, Harwell and Carnmenellis sites),

⑤U.S.A [tuff (saturated) and basalt sites].

その他、海外の地下研究施設で取得された地下水データについてもデータセットに加えることとした。対象とするデータセットは、以下の中より選定する。

⑥Sweden (Stripa, Aspo, Avro, Laxemar)

⑦Canada (Canadian shield)

⑧Switzerland (Grimsel, Mt. Terri)

⑨Belgium (Mol)

⑩France (Fannay Augeres, Tournemire and Revin)

⑪Spain (El Berrocal)],

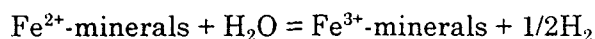
4. 酸化還元反応に関する熱力学的・速度論的研究

地下水・空隙水の Eh（酸化還元電位）は、核種の溶解度に影響を与えるため、性能評価上重要なパラメータの一つである。第2次とりまとめにおける地下水化学・空隙水化学モデルでは、熱力学的に S および C が関係する支配的酸化還元反応をあつかつている。一方、酸化還元反応の速度は、微生物などの寄与により促進されと考えられる。

本研究では、S および C が関係する処分環境下で想定される酸化還元反応とその速度論を整理すると共に、地下水化学・空隙水化学モデルにおける Eh の設定にあたり、より現実的なモデルについて検討した。

放射性物質の移行に大きな影響を与える地下水の Eh 値は、magnetite や pyrite との平衡、または、 $\text{CH}_4/\text{HCO}_3^-$ や $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ との平衡で規定される、との仮定が JNC の第2次報告書で採用されてきた。これらの酸化還元反応の速度は天然では非常に遅く、一般的には非平衡であることを陸上地下水および海底堆積物間隙水の化学組成の検討から証明した。

海底堆積物および岩石の間隙水の化学組成のデータの検討から、堆積物中の間隙水の Eh 値は海底下 300 m 以深においても +570~+400 mV と高いことが多いこと、一方、玄武岩中では、海底下約 600 m で約 -400 mV まで低くなっていることが明らかとなった。このことは、地下水および間隙水の Eh の値は、主な岩石種によって支配されることを示す。反応する Fe^{2+} を含む鉱物(silicates, pyrite, carbonates)が少ない環境では、Eh は高い状態を保ち、一方、 Fe^{2+} が多い岩石では Eh は低くなる。すなわち、天然地下水の Eh は、主として、



の反応によって規定されていると言える。

5. Se の熱力学データに関する研究

本年度の試験では、固相が Se 単体から熱力学的に安定な Fe-Se 固相に変遷することが確認されたことにより、以下のような試験を実施し Se の溶解度および溶解度制限固相について検討した。

(1)Se 溶解度測定試験：より長期間の浸漬期間で試験を実施した。

(2)結晶化加速試験：高温条件下で、Se 単体から Fe-Se 固相の生成を加速した。

さらに、溶存 Se 化学種、特に Se(IV)の存在について検討し、試験雰囲気のチェックを実施し pH-Eh 線図と比較検討した。

5.1 Se 溶解度測定試験

溶解度測定試験は、2通りの試験を行った。その1では、初期 Se,Fe 濃度を 10^{-5}mol/l に設定した。また、Eh 条件は、-250mV 以下の維持を目標に調製および適宜修正したものである。これも、溶解条件とし長期間の浸漬でも Se が検出されることを狙ったものである。一方、その2では、昨年度の試験で Se が検出限界値以下になった試験条件を適用した。本試験条件では、繰り返しの1回は、固相の化学種について検討した。

5.1.1 試験操作

溶解度測定試験の試験フローを図 5.1.1 に示す。今回の試験でも、硫酸還元菌の存在についても半定量的にデータを収集した。

5.1.2 試験結果

供試水（超純水）中の SRB 測定は、ほぼ存在しないことが示された。試験結果を表 5.1.2 に示す。試験条件では、その1で Eh を約-250mV に設定していたがコントロールできず、還元雰囲気が条件以上に進行した。また、採取時の pH についても変動した。図 5.1.2-1 に液相 Se 濃度の経時変化を示す。液相 Se 濃度経時変化は、その1で減少傾向を、その2で見かけ上増加傾向を示した。平成 10 年度の結果と本年度の結果をまとめて図 5.1.2-2 に示す。本年度の条件その1は、Case1 に相当し、その2は、Case2 に相当する。Case1（その1）では、6ヶ月の1試料で高濃度となったが、2.5ヶ月試料は、トレンドに従った。Case2（その2）では、検出限界値に至らなかったものの減少傾向であると推定される。

試験条件その2試料固相の XRD スペクトルを図 5.1.2-3～図 5.1.2-4 に示す。試験期間 2.5ヶ月の試料では、Se 固相および FeSe_2 が顕著となった。試験期間 6ヶ月の試料では、Magnetite と FeSe_2 が顕著となった。

図 5.1.2-5 に本試験条件を pH-Eh 線図にプロットした。何れのケースも FeSe_2

安定領域に位置した。

本試験で Se 固相から FeSe_2 への変遷は、平成 10 年度と同様であり再現性が確認されたと言える。しかしながら、試験温度 80°C では、期待される熱力学的に安定な FeSe_2 の溶解度に達するまで時間がかかると考えられる。

5.2 結晶化加速試験

昨年度の試験では、Se 単体が Fe-Se 固相へと変遷した。しかしながら、Se 単体は、依然として存在しているため、試験系は、平衡状態でないことが言える。そこで、Fe-Se 固相への結晶化を加速させるために高温条件での試験を実施した。還元材は、Fe ワイヤと Hematite と Magnetite の混合物とした。

5.2.1 試験操作

試験フローを図 5.2.1 に示す。試料の調製方法は、Se 溶解度測定試験に準じている。

5.2.2 試験結果

テフロン壁面は、赤色および黒色の固相が析出した。XRD の測定結果を図 5.2.2-1～5.2.2-4 に示す。固相は、主に Fe 化合物である Magnetite, Lepidocrocite が生じ、Fe-Se 固相については、 FeSe が生じた。Se 単体については、痕跡程度以下となった。液相データ等の試験結果を表 5.2.2 に示す。液相 Se 濃度は、 10^{-8}mol/l となり期待しているように検出限界値以下とならなかった。液相 Se 濃度は、過飽和になっている可能性があるかも知れない。還元性については、鉄ワイヤーで担保されたが、Hematite と Magnetite の混合物では、十分に還元性を維持するに至らなかったことが示された。

5.3 化学種確認試験

本試験は、溶解度測定条件および溶解度測定条件より E h の高い条件の 2 通りの雰囲気条件での液相 Se 化学種について検討したものである。今回の化学種確認試験では、酸化性化学形体として SeO_3^{2-} に着目した。即ち、Se 化学種の定量は、難しいため、明らかに分離定量できる SeO_3^{2-} と還元性化学種 Se および $\text{HSe}^-/\text{Se}^{2-}$ に分けることとした。後者は、液相総 Se 量から SeO_3^{2-} 量を差し引くことで求めた。これは、試験条件が還元性雰囲気であることから、高酸化数の SeO_4^{2-} は、無視しうると判断されるからである。

5.3.1 試験操作

溶解度測定試験条件では、試料調製を前述の試料調製方法に準じた。高 E h 条件では、鉄板および脱気条件のみなどで適当な E h を調整し試料をサンプリングし分析試料としている。

Se 化学種分析方法は、奥谷等の文献を参照し、ビスムチオールー I I (略 Bis-II : 3-phenyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thione potassium salt)を用いた比色分析をベースとした。ただ、還元雰囲気条件では、Se 酸化数は、低下するため総 Se 濃度に対する SeO_3^{2-} は、低くなるはずである。従って、化学種を求めるには、より高感度分析ができる中性子放射化分析法を Bis-II の比色分析と組み合わせた。

比色分析は、高 E h 条件の試験に適用した。

今回の分析では、Bis-II と SeO_3^{2-} の反応により生成した錯イオンを活性炭に吸着させるものであり濃縮操作を実施することとなる。本試験では、Se の定量核種として Se-77m (半減期 17.4 秒) を利用している。この Se-77m は、中性子照射により Se-76 (n, γ) Se-77m 反応により生成する核種である。

中性子放射化分析は、Se(IV)を前濃縮し、立教大学原子力研究所で実施した。

5.3.2 試験結果

試験結果を表 5.3.2 に示す。まず、溶解度測定条件試験では、 SeO_3^{2-} を濃縮操作し中性子放射化分析を適用した。活性炭試料を放射化分析したところ、Se-77m の 162keV の γ 線は、全ての試料から検出した。尚、ブランク試料からは、Se-77m が検出されなかった。従って、Se-77m の放射線は、試料中の Se に由来しているといえる。尚、放射化分析の定量性を確認するため、Bis-II による比色分析とクロスチェックを試みた。表に示すように、両者の値は、ほぼ一致した。従って、前濃縮中性子放射化分析法は、十分定量に耐えうることが示された。

表 5.3.2 に示すように高 E h 条件では、極端に酸化条件である E h (366,403mV) の条件以外は、 SeO_3^{2-} 濃度が 1%程度となった。操作上 E h をうまくコントロールし、試験系を所定のポイントで平衡 (準平衡) 状態に維持することが困難であった。

一方、溶解度測定試験条件では、バッチ番号 1-1 および 1-2 の試料は、液相 Se 濃度が検出限界値以下となった。バッチ番号 2-1 および 2-2 では、高 pH のため液相 Se 濃度が 10^{-7}mol/l となり十分検出されると共に、液相中の SeO_3^{2-} 濃度との比較から、 SeO_3^{2-} が約 50%程度となることが示された。採取時の E h は、十分低いことから液相の Se 化学種は、 Se^{2-} と推定される。液相中に SeO_3^{2-} が有意に検出されたことは、試料の限外濾過操作などで SeO_3^{2-} 濃縮前には、E h が上昇してしまったためと考えられる。

本試験では、定性的に液相 Se 化学種を示すことができた。溶解度測定試験条件では、液相 Se 濃度が極低濃度となるため、同上条件の液相 Se 化学種を正確に検証することは、困難と言える。しかしながら、処理時間あるいは前濃縮前の E h を数ポイントとり、試料採取時の時刻/E h に外層することで Se 化学種を絞り込めるか

も知れない。また、Se 固相から FeSe_2 固相への変遷が進んだ場合は、液相に酸化剤を添加し、液相 Se 化学種を SeO_3^{2-} にし前濃縮/中性子放射化分析で ICP-MS より検出感度を高くすることができよう。

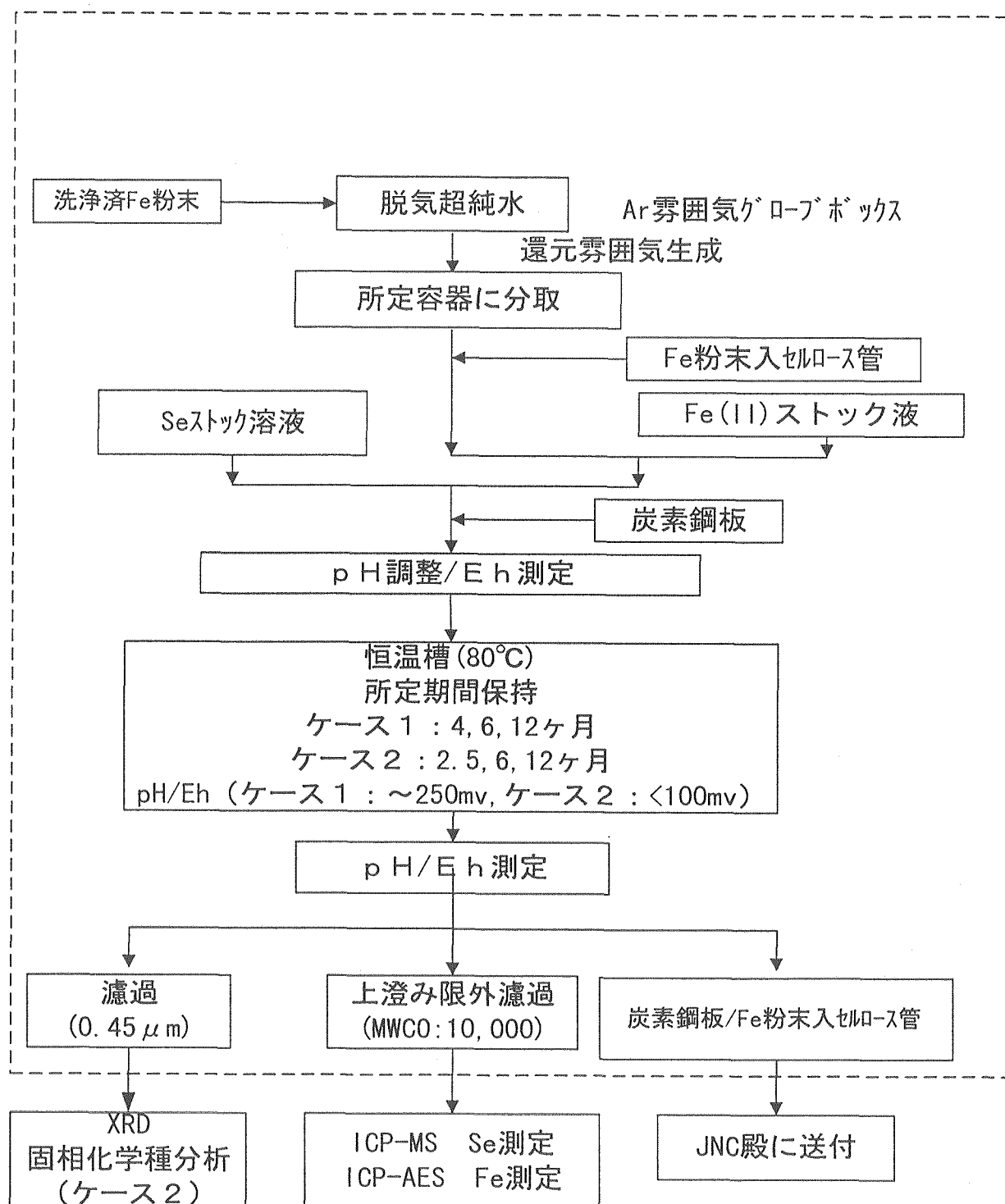


図 5.1.1 Se 溶解度測定試験フロー

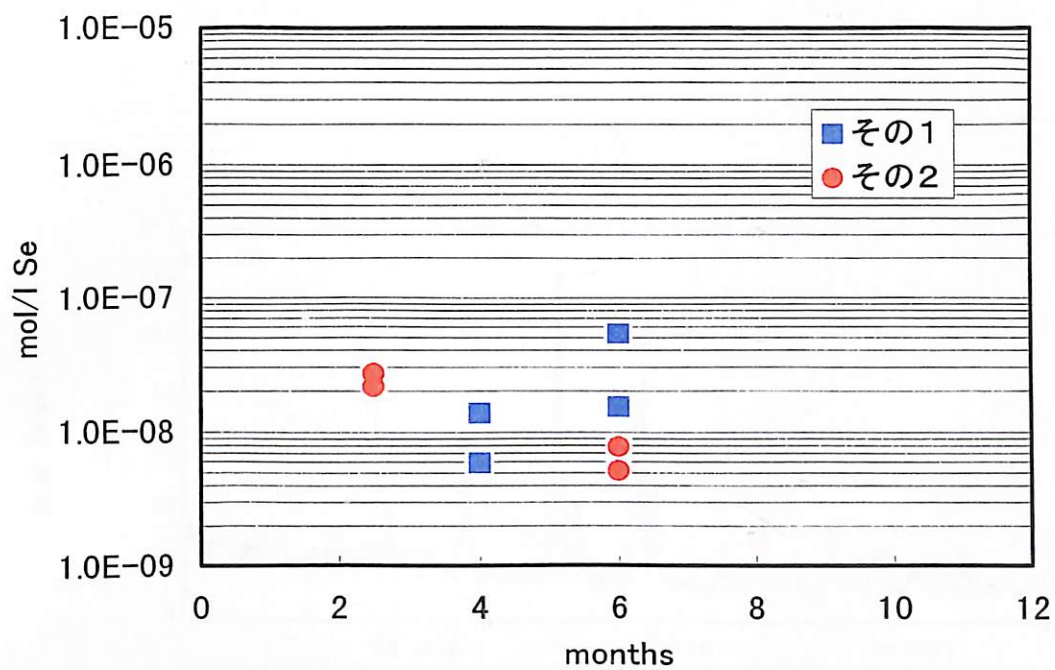


図6.1.2-1 液相Se濃度の経時変化

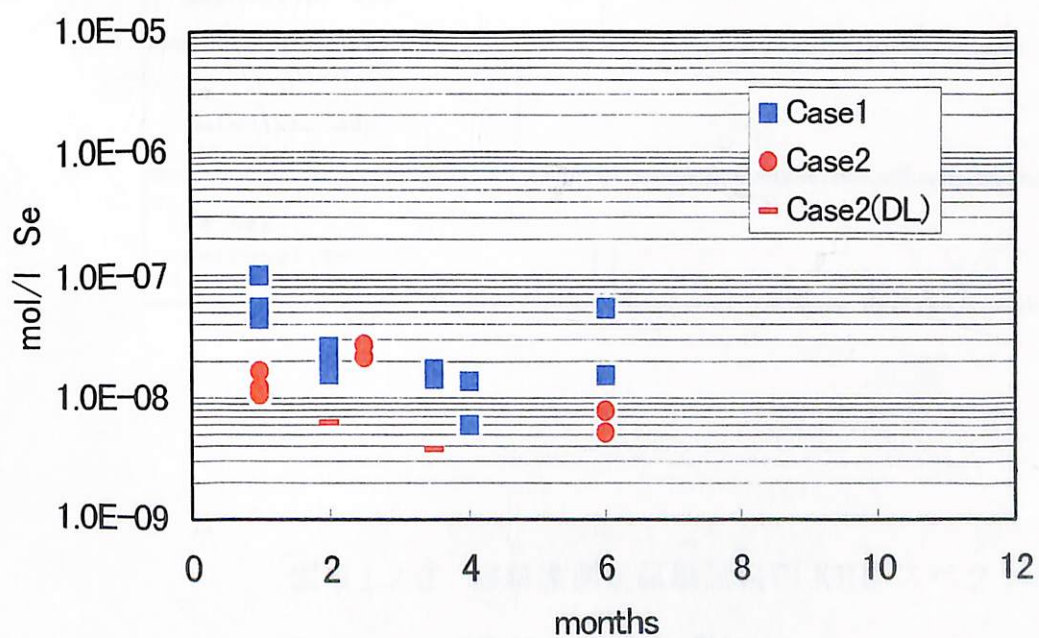


図 5.1.2-2 液相 Se 濃度経時変化まとめ

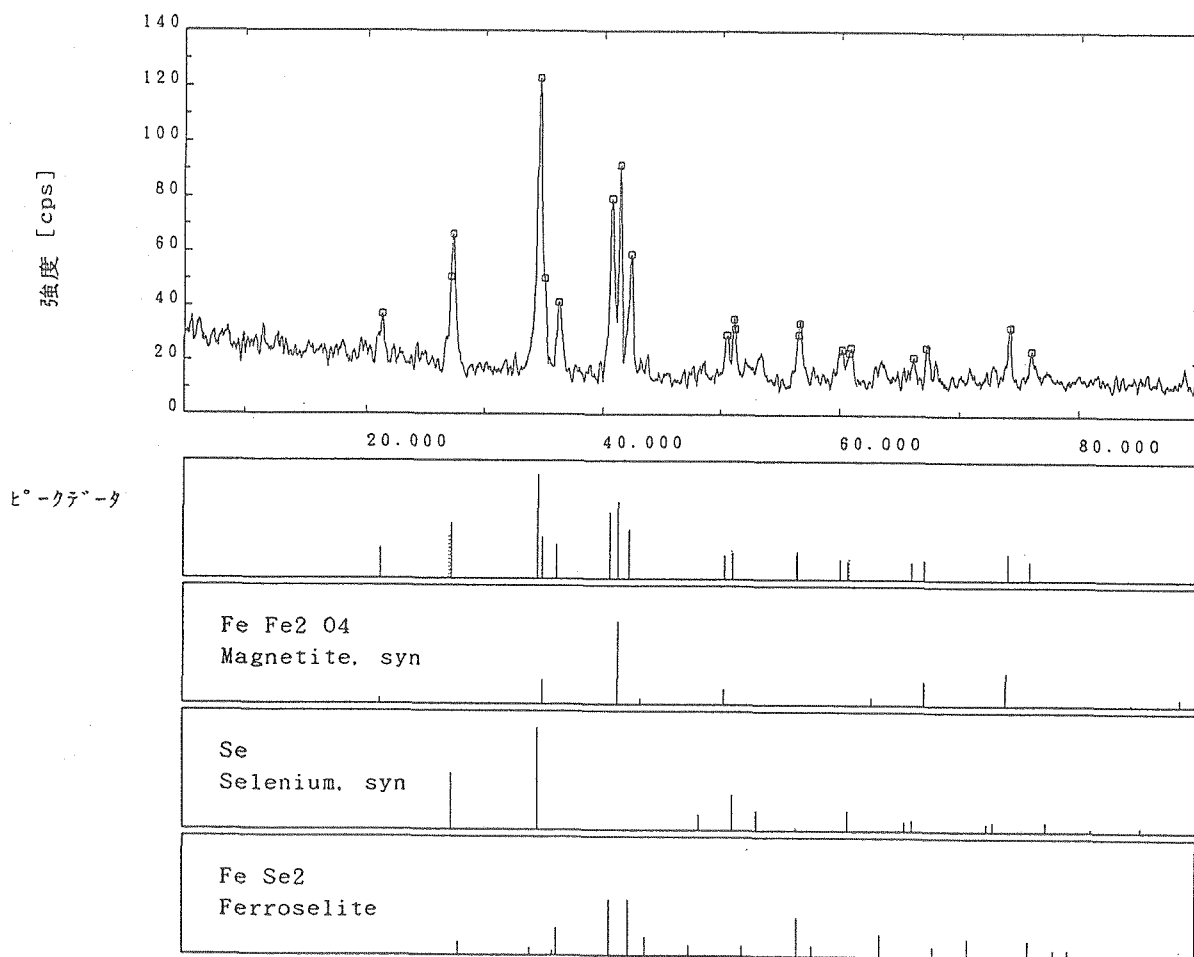


図 5.1.2-3 溶解度測定試験試料の XRD スペクトル
(その 2 : 2.5 ヶ月(1))

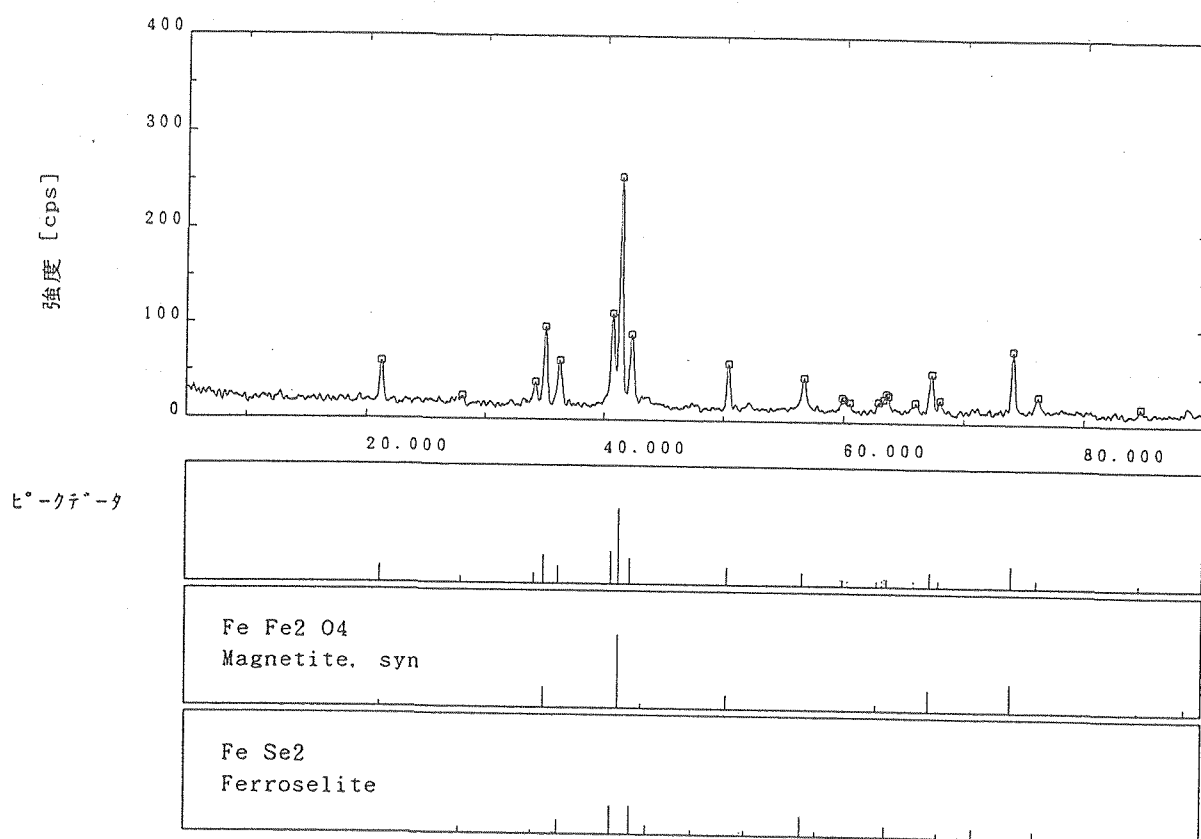


図 5.1.2-4 溶解度測定試験試料の XRD スペクトル

(その 2 : 6 ヶ月(1))

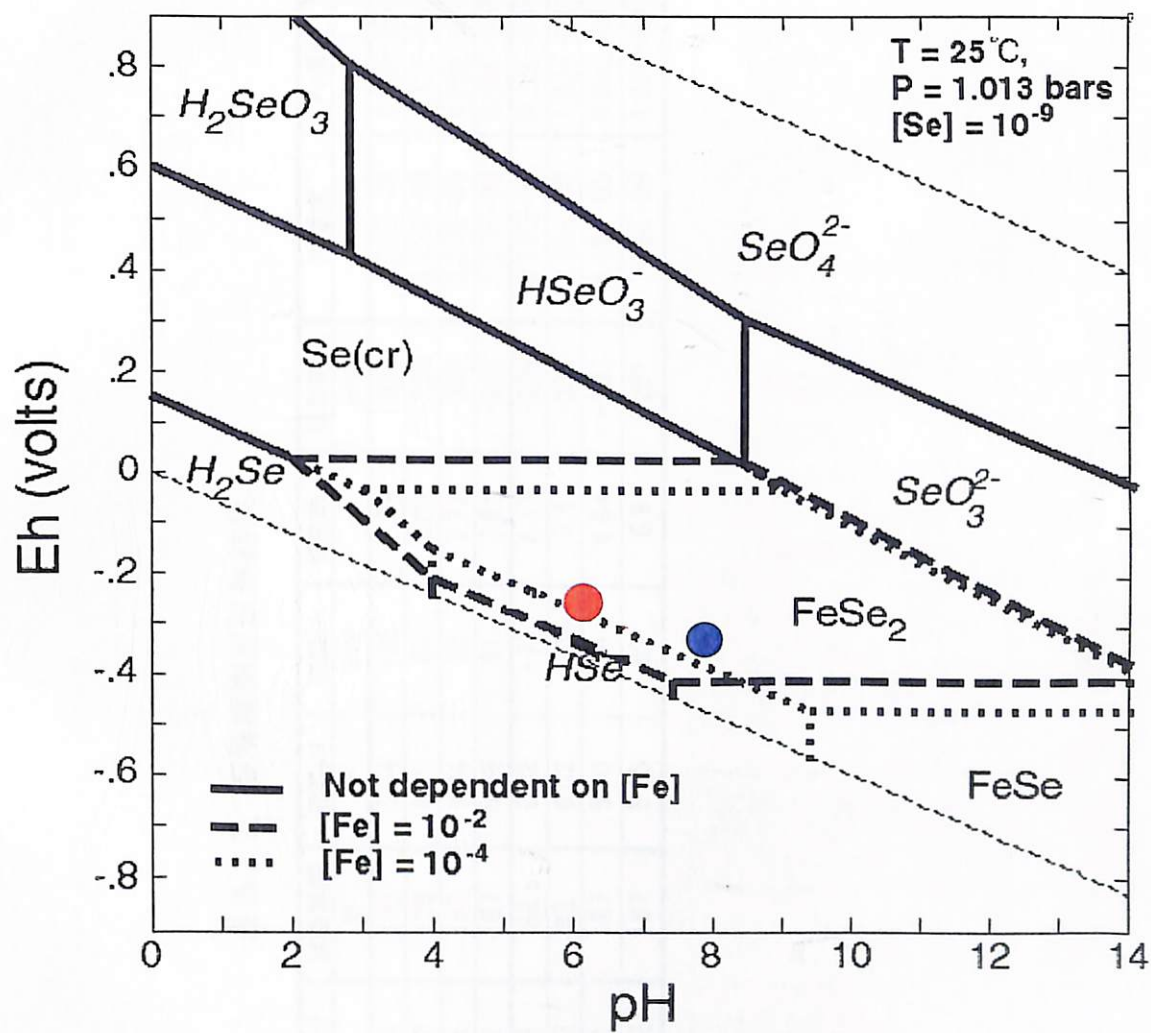


図 5.1.2-5 溶解度測定試験での pH-Eh 線図

● : その 1, ● : その 2

表 5.1.2 溶解度測定試験結果

試験項目	試験ケース	パッチ	試験期間	初期pH	初期Eh	採取時pH	採取時Eh	Se濃度	Fe濃度	固相
			日	—	mV	—	mV	mol/l	mol/l	
溶解度測定試験 その1	4ヶ月	1-1	120	5.94	126	7.99	-326	1.38E-08	6.63E-05	—
		1-2	120	6.10	80	8.03	-338	5.95E-09	1.32E-04	—
	6ヶ月	2-1	187	5.94	55	7.72	-301	5.37E-08	4.28E-05	—
		2-2	187	5.95	91	7.81	-321	1.53E-08	6.30E-05	—
溶解度測定試験 その2	2. 5ヶ月	1-1	82	6.02	-71	6.13	-299	2.71E-08	9.26E-03	Magnetite, FeSe ₂ , Se
		1-2	82	6.02	-108	7.6	-335	2.15E-08	1.03E-02	Fe, Magnetite
	6ヶ月	2-1	187	5.90	64	6.84	-267	5.19E-09	9.90E-03	Magnetite, FeSe ₂
		2-2	187	5.95	92	6.8	-281	7.85E-09	1.09E-02	Magnetite, FeSe ₂

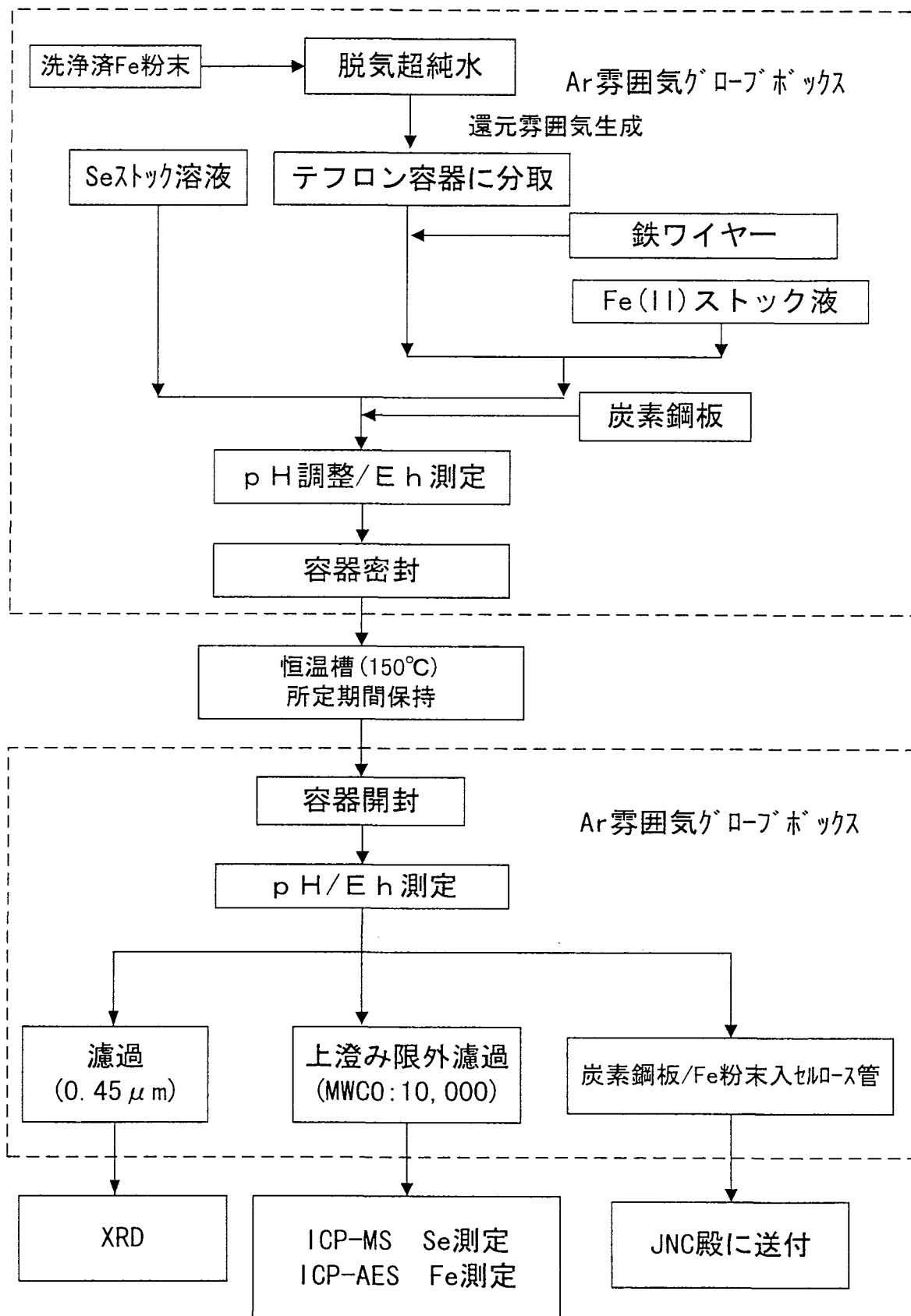


図 5.2.1 結晶化加速試験フロー

表 5.2.2 加速試験結果

試験ケース	バッチ	試験期間	初期pH	初期Eh	採取時pH	採取時Eh	Se濃度	Fe濃度	固相
		日	—	mV	—	mV	mol/l	mol/l	
ケース1	1	26	6.05	19	7.25	-181	1.94E-08	9.96E-03	Magnetite,FeSe,Lepidocrocite
	2	26	6.05	74	7.25	-180	1.75E-08	9.99E-03	Magnetite,FeSe,Lepidocrocite
ケース2	1	54	6.03	-119	6.12	121	2.67E-08	5.91E-03	Magnetite,FeSe
	2	55	6.03	-69	5.1	-27	2.01E-08	7.13E-03	Magnetite,Hematite,FeSe

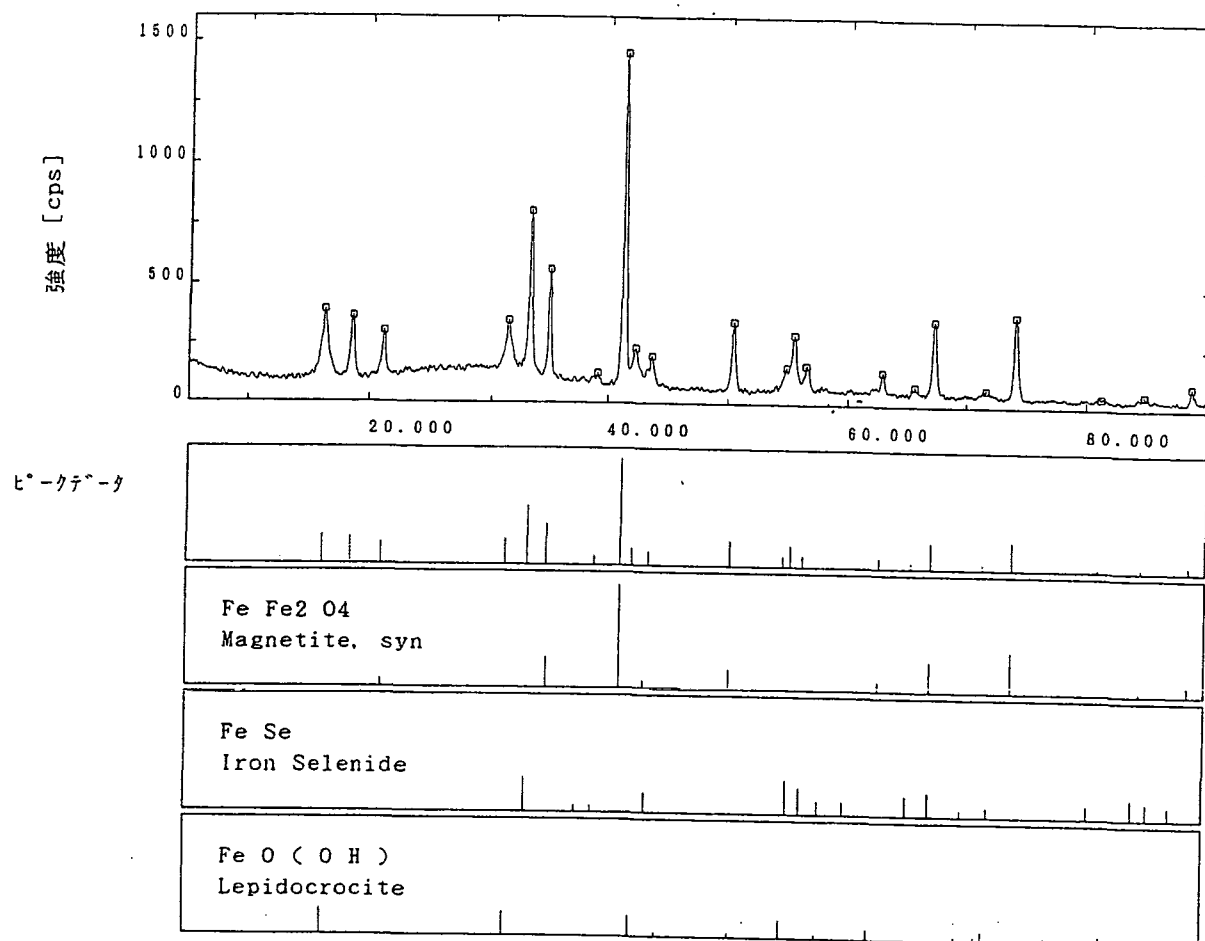


図 5.2.2-1 加速試験試料の XRD スペクトル

(ケース 1-1 : メンブランフィルター上の固相)

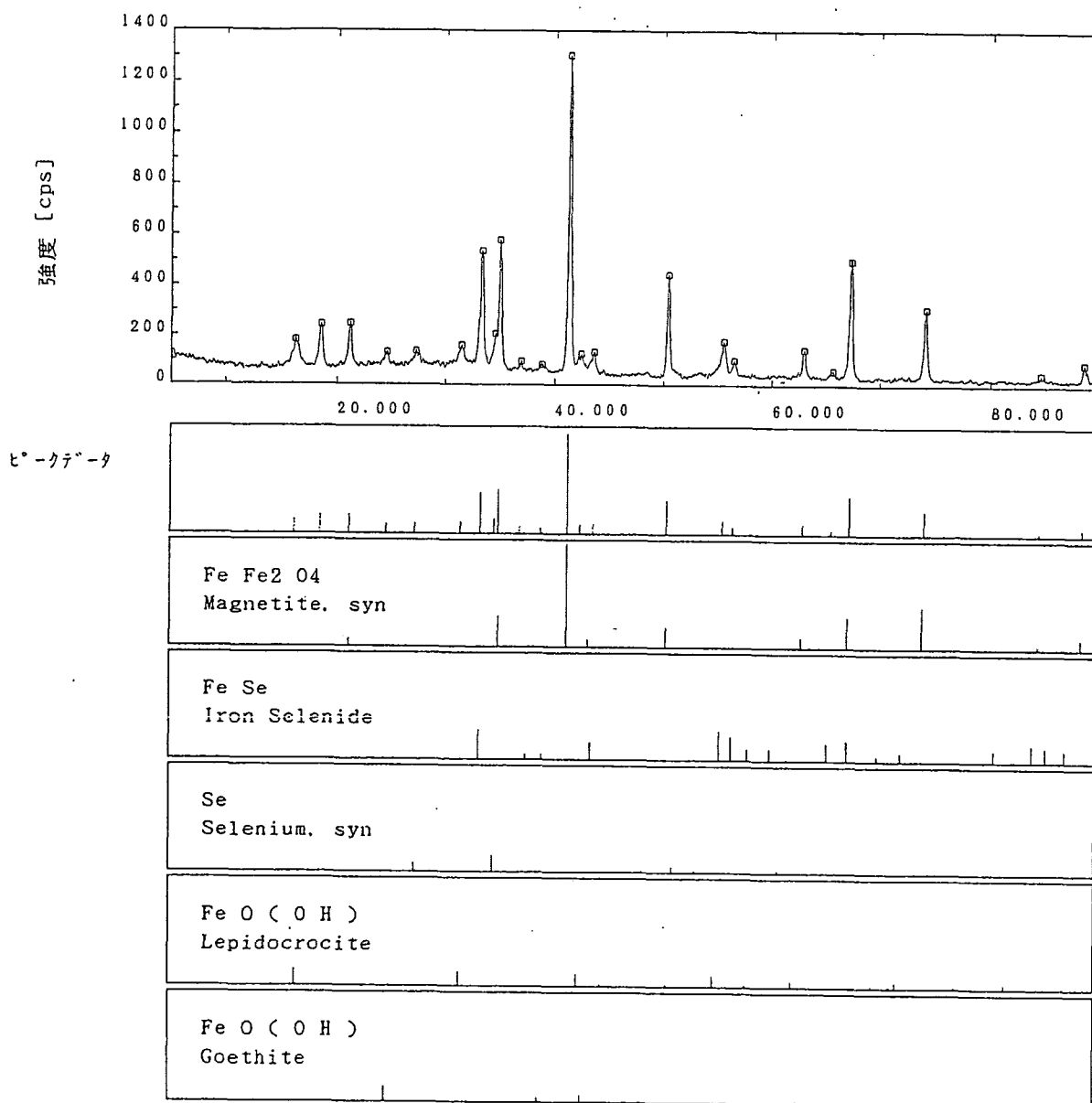


図 5.2.2-2 加速試験試料の XRD スペクトル

(ケース 1-2 : 試験容器底面上の沈澱固相)

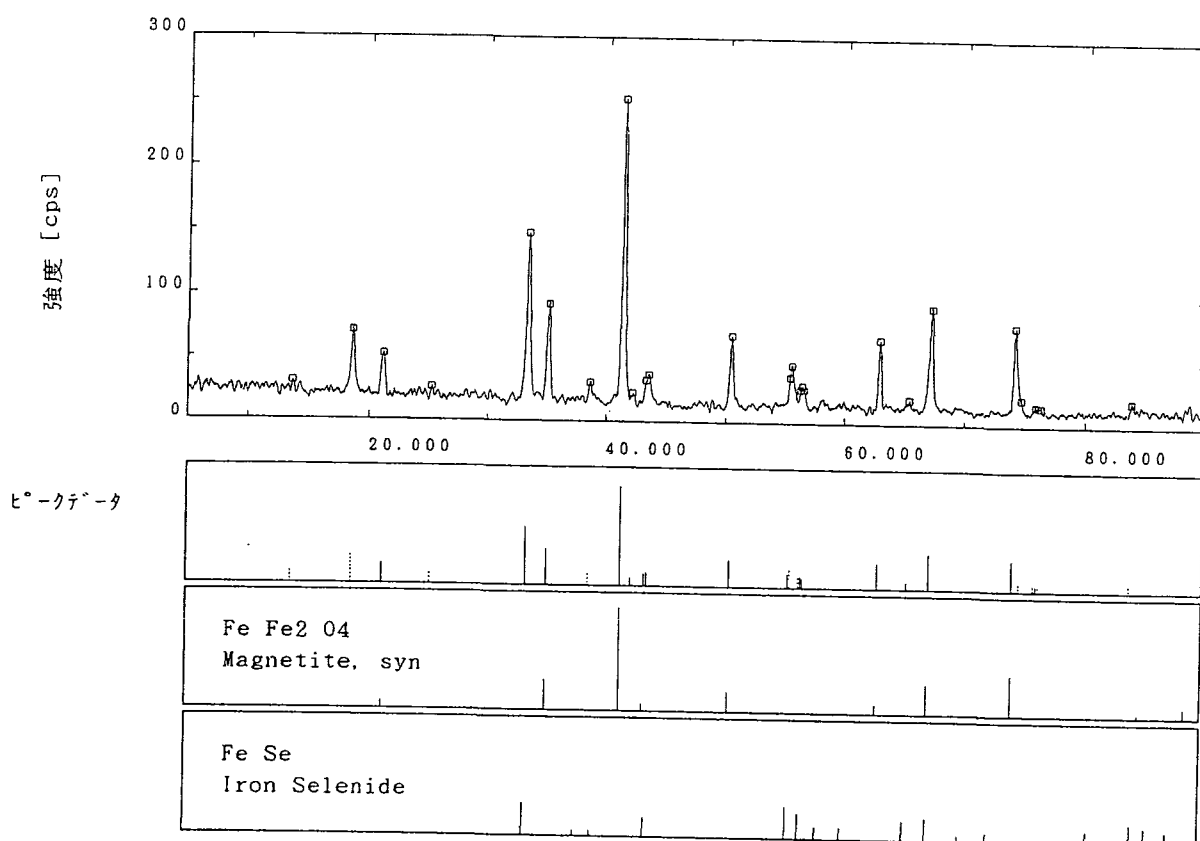


図 5.2.2-3 加速試験試料の XRD スペクトル (ケース 2-1)

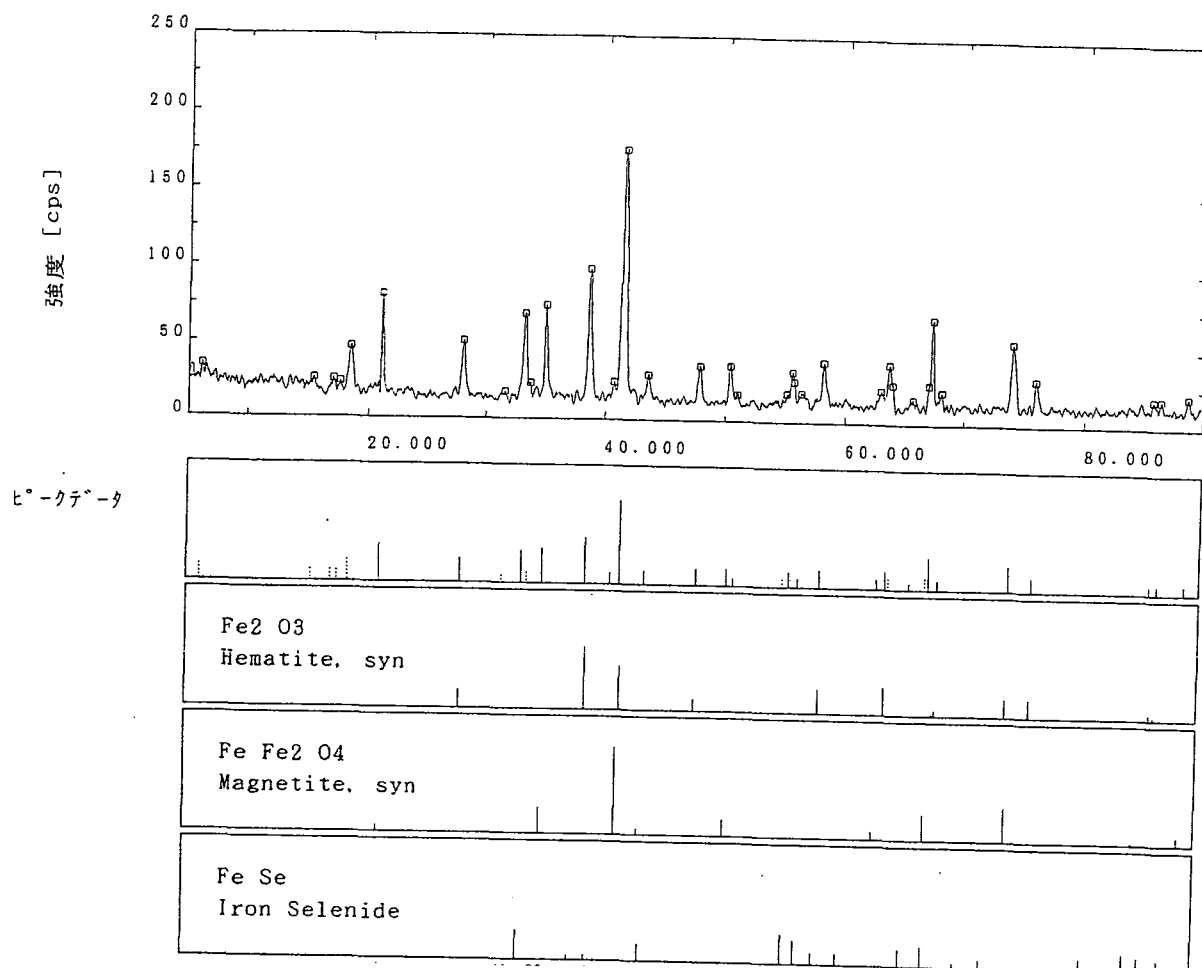


図 5.2.2-4 加速試験試料の XRD スペクトル (ケース 2-2)

表 5.3.2 Se 化学種確認試験結果

試験ケース	バッチ	試験期間	採取時pH	採取時Eh	濃縮前pH	濃縮前Eh	Se濃度	SeO ₃ ²⁻ 濃度	存在割合(%)	分析方法	Fe濃度
		日	—	mV	—	mV	mol/l	mol/l	—		mol/l
溶解度測定条件	1-1	43	6.0	-173	6.6	27	<3.80E-9	1.81E-09	4.76E+01	NAA	1.49E-04
	1-2	47	6.0	-217	6.4	48	<3.80E-9	2.00E-09	5.27E+01	NAA	1.34E-04
	2-1	48	9.9	-430	10.4	-121	1.85E-07	9.14E-08	4.94E+01	NAA	6.43E-06
	2-2	49	9.3	-375	9.7	-75	2.46E-07	1.47E-07	5.98E+01	NAA	7.00E-06
高Eh条件	Eh0-50-1(比色)	1	10.1	-36	10.1	-32	9.99E-03	9.87E-05	9.88E-01	比色	—
	Eh0-50-1(NAA)							9.30E-05	9.31E-01	NAA	
	Eh0-50-2(比色)	1	10.0	-35	10.0	-59	1.00E-02	8.70E-05	8.68E-03	比色	
	Eh0-50-2(NAA)							7.87E-05	7.86E-01	NAA	
	Eh-100-200-1	1	10.0	-121	10.1	-110	1.03E-02	6.79E-05	6.62E-01	比色	
	Eh-100-200-2	1	10.6	-139	10.0	-124	9.66E-03	6.95E-05	7.19E-01	比色	
	Eh-200-300-1	1	10.1	-166	10.0	-91	1.01E-02	7.80E-05	7.73E-01	比色	
	Eh-200-300-2	1	10.1	-157	10.1	-130	9.98E-03	1.11E-04	1.11E+00	比色	
	Eh 400-1	1	11.0	366	10.5	364	1.06E-02	9.18E-03	8.66E+01	比色	
	Eh 400-2	1	10.1	403	9.9	403	1.10E-02	9.18E-03	8.35E+01	比色	

条件	経過日数	0	5	16	43	116	118	160	添加塩量	ストック液由来	総塩量
その2 1-1 2.5ヶ月	Na ⁺	2.4E-03	2.0E-08	6.0E-09					2.4E-03	5.5E-03	7.9E-03
	Cl ⁻			2.0E-08	調整無し				2.0E-08	1.8E-02	1.8E-02
その2 1-2 2.5ヶ月	Na ⁺	3.6E-03	2.0E-08	1.0E-07					3.6E-03	1.1E-02	1.5E-02
	Cl ⁻				6.0E-05				6.0E-05	3.6E-02	3.6E-02
その1 1-1 4ヶ月	Na ⁺	4.0E-06							4.0E-06	3.7E-05	4.1E-05
	Cl ⁻	1.0E-05	4.0E-08	4.0E-08	2.0E-08		3.0E-06		1.3E-05	2.0E-06	1.5E-05
その1 1-2 4ヶ月	Na ⁺	2.0E-06							2.0E-06	3.7E-05	3.9E-05
	Cl ⁻	8.0E-06	4.0E-08	4.0E-08	2.0E-08		3.0E-06		1.1E-05	2.0E-06	1.3E-05
その1 1-1 6ヶ月	Na ⁺								0.0E+00	3.7E-05	3.7E-05
	Cl ⁻	9.0E-06				4.0E-06		3.0E-06	1.6E-05	2.0E-06	1.8E-05
その1 1-2 6ヶ月	Na ⁺								0.0E+00	3.7E-05	3.7E-05
	Cl ⁻	9.0E-06				3.0E-06		3.0E-06	1.5E-05	2.0E-06	1.7E-05
その2 1-1 6ヶ月	Na ⁺	1.8E-03							1.8E-03	5.5E-03	7.3E-03
	Cl ⁻	1.5E-05				調整無し		1.5E-06	1.7E-05	1.8E-02	1.8E-02
その2 1-2 6ヶ月	Na ⁺								0.0E+00	1.1E-02	1.1E-02
	Cl ⁻	9.0E-06				3.0E-06		1.5E-06	1.4E-05	3.6E-02	3.6E-02

6. 人工バリア材の劣化に関する調査研究

地層処分システムにおける人工バリア設計では、金属材料からなるオーバーパックとスメクタイトを主成分とするベントナイトからなる緩衝材が隣接して設置される。これらの長期間における化学的耐久性を評価するためには、金属材料・ベントナイトの劣化速度およびこれらの材料間の相互作用を把握する必要がある。

そこで、金属材料・ベントナイトの劣化及びこれらの材料間の相互作用に関して、以下の様な文献調査、室内試験を行い、データを収集した。

6.1 金属材料の劣化に関する調査研究（鉄、銅を対象とした長期腐食のためのナチュラルアナログデータに関する調査研究）

- ・海外の調査機関による考古学的金属材料の劣化に関する報告書を対象に、報告書に含まれる全データについて、金属材料の腐食深さ、埋没期間（記述がある場合には、金属材料が埋没していた環境条件）に関する情報をまとめた。
- ・収集した情報を汎用のコンピュータソフト（EXCEL）を用いて整理し、考古学的金属材料の劣化に関するデータセットを作成する。また、調査した報告書の複写物を一式提出した。

6.2 ベントナイトの劣化に関する調査研究（ベントナイトの安定性に関する鉄の効果）

- ・ベントナイトと塩化第一鉄溶液を混合し、鉄濃度、試験期間、温度などをパラメータとしたバッチ式試験を行う。試験後は、反応後の溶液組成、固相中の鉱物の同定等を行うことで、ベントナイトの劣化（変質速度、変質生成物の同定）に関する知見を得た。
- ・上記試験で得られた結果をもとに、ベントナイトー鉄共存下におけるベントナイトの安定性に関する熱力学的検討を行った。

7. 処分サイト選定プロセスにおける技術的指標の提示

処分場のサイト選定に関しては、社会的要因に加え、技術的要因（例えば、地層の安定性、地下水組成、核種の移行挙動等）が処分場選定の指標として重要である。

そこで、処分場のサイト選定に係わる技術的要因に関して、以下の様に地球化学の観点で検討し、サイト選定における技術的指標や関連する情報をまとめた。

7.1 サイト選定基準の観点からの技術的指標

米国では、処分場のサイト候補地がすでに選定されている。我が国とは、社会的背景が異なる点もあるが、米国での候補地選定プロセスは、我が国のサイト選定における技術的指標を確立する上で役立つと考えられる。そこで、米国でのサイト選定事例をもとに、サイト選定の考え方、サイトを選定する上での技術的基準（指針）、選定後のサイト特性調査に

伴う地球化学的条件への影響、処分場建設に伴う広域的／局所的な地球化学条件への影響、処分サイトの妥当性を評価するための方法論について整理した。

7.2 ウラン鉱床の情報に基づく技術的指標

UO₂の溶解速度の検討は、核廃棄物処理の長期的安全性評価のために重要である。

UO₂の酸化的溶解メカニズムは、(1) U(IV)の U(VI)への酸化と、(2) 生成された U(VI)の溶脱との2つのステージに分けることができる。(1) は溶存酸素によって、また、(2) は、pH < 6 では水素イオンにより、pH > 6 では炭酸イオンにより進行する。2つのステップは共に反応速度を規制し、UO₂の溶解速度は酸素濃度、pH、および炭酸濃度の複雑な関数になる。表面の酸化状態 (U(VI):U(IV) 比) も2つの溶解ステップの相対的速度により変化し、steady state に達するには40日前後かかる。80年代以前の実験の反応期間はこれより短く、反応速度を実際より速く見積もる原因となっている。

UO₂の溶解速度は次のようにまとめることができる。

- 1)酸性溶液中 (pH < 6.5) ; 約 $10^{-11.5}$ から $10^{-9.5}$ (mol・m⁻²・s⁻¹) ; 溶解速度は pH と溶存酸素量に依存
- 2)アルカリ性溶液 (pH > 7) ; 約 $10^{-11.5}$ から $10^{-9.5}$ (mol・m⁻²・s⁻¹) ; 溶解速度の pH、溶存酸素依存性は低い
- 3)炭酸イオン種を含むアルカリ性溶液 (pH > 6) ; 約 $10^{-11.5}$ から $10^{-9.5}$ (mol・m⁻²・s⁻¹)、溶解速度は溶存酸素量および炭酸イオン量に依存する。

よって、地質学的条件下における、UO₂の溶解速度は $10^{-10.5}$ (mol・m⁻²・s⁻¹) と見積もられる。この反応速度を用いると、地下核廃棄物処理場に保存された UO₂ 固化体表面の全てが地下水と反応した場合、処理場全体からは年間約 8 から 800 g の U が地下水中に溶脱すると計算される。

8. あとがき

第二次取りまとめにおける地球化学的現象に関する評価手法の信頼性を確認するため、地球化学の専門家によるレビューを受けるとともに性能評価の信頼性を高める上で必要な実験的研究や地球化学計算を行った。また、サイト選定プロセスにおける技術的指標について調査を実施した。これらを纏めた結果を以下に示す。

(1)第二次取りまとめにおける地球化学モデル・データのレビュー

JNC が計算に使用した熱力学データは、最新のものではないと推察される。その結果、化学モデルの土台となる鉱物種の組み合わせは、実際は平衡でない組み合わせであることが明らかとなった(例えば、chalcedony + albite + orthoclase + kaolinite や calcite + dolomite +

kaolinite)。さらに、天然地下水の化学組成と「仮定に用いられた鉱物」の化学的安定領域を比較した結果も、モデルに用いられた「鉱物との平衡の仮定」の妥当性については、更に詳細な検討を実施する必要がある。したがって、計算から得られた reference waters の組成についても速度論、室内試験による確認を行う必要があるとの結論に達した。

(2)特異な地下水水質の妥当性に関する検討

第二次とりまとめの地下水組成候補として上げられていた、SRLP（海水系-還元-低 pH）、FRLP（降水系-還元-低 pH）、MRNP（混合系-還元-中性）を対象として、海外における深部地下水との比較を行うため、HCA/PCA 解析を行い、3 種類のモデル地下水の妥当性に関する考察を行った。

(3)酸化還元反応に関する熱力学・速度論的検討

海底堆積物および岩石の間隙水の化学組成のデータの検討から、堆積物中の間隙水の Eh 値は海底下 300 m 以深においても+570~+400 mV と高いことが多いこと、一方、玄武岩中では、海底下約 600 m で約-400 mV まで低くなっていることが明らかとなった。

(4)Se の熱力学データに関する実験的研究

これまでの試験結果では、Se の溶解度が Se 単体の溶解度に支配されている結果となっていた。平成 10 年度の試験では、Se 単体固相以外に熱力学的に安定な Fe-Se 固相の生成の可能性が示唆された。これによって、長時間の経過により、熱力学的に最も安定な FeSe_2 の生成が期待され、HLW 地層処分にあたり有利な成果となった。

本研究では、既往の成果を踏まえて、Se の溶解度に関する実験的検討を実施する。特に、Se の溶解度および化学形態、固相、液性（pH, Eh）に関するデータの充実を図ることとした。

(5)人工バリア材の劣化に関する調査研究

クニピア F の組成を XRD 解析により実施し、di-octahedral smectait が卓越していることがわかった。また、クニピア F の陽イオン交換容量を by Bergaya and Vayer (1997) が提示した方法により実施した結果、122(meq/100g)となった。また、鉄および銅材料を対象として、考古学的金属材料の劣化に関するデータセットを、パーソナルコンピュータの汎用ソフト（EXCEL）格納し、迅速に利用できるようにした。

(6)処分サイト選定プロセスにおける技術的指標の提示

UO_2 の溶解度は、 U^{6+} を含む溶液種が安定な条件では高くなるため、Eh の高い条件では、地下処分場としては、不適確であるという考え方が多い。しかし、最近いろいろな研究者によって UO_2 の溶解反応の速度論的実験が行われてきた。それらのデータを検討し、信

頼性の高いと思われる数値を用いて、Eh の高い条件で UO_2 の溶解速度を検討した。その結果、 UO_2 の溶解速度は、従来一般的に用いられてきた数値より数桁低い可能性が高いことが明らかとなった。このことは、Eh の高い地下水環境も処分場の候補地となりえることを示唆する。

TABLE OF CONTENTS

1. Introduction	1
2. Technical review for geochemical model and data of the second progress report.	2
3. Validity of the SRLP, FRLP and MRNP Groundwater Categories Based on an Evaluation of Deep Groundwater Chemistry in Japan and Other Countries.....	4
4. Study on equilibrium and kinetic for redox reaction.	6
5. Study on thermodynamic of Se	6
5.1 Se solubility measuement	6
5.2 Acceleration test	7
5.3 Se chemical spices analysis	7
6. Study on degradation of engineered barrier material.	23
6.1 Review of natural analogue data for long-term corrosion behavior of iron and copper.	23
6.2 The effect of iron on bentonite stability.	26
7. Indication of technical factor for site selection.	27
7.1 Technical factor from the viewpoint of siting selection criteria.	27
7.2 Technical factor based on information of the Uranium deposits.	28
8. Summary	30

LIST OF FIGURES

Figure 5.1.1 Se solubility measurement flow sheet	10
Figure 5.1.2-1 Se concentration variation with time.....	11
Figure 5.1.2-2 Se concentration variation	11
Figure 5.1.2-3 XRD spectrum of solubility measurement test sample (No.2: 2.5 months (1)).....	12
Figure 5.1.2-4 XRD spectrum of solubility measurement test sample (No.2: 6 months (1)).....	13
Figure 5.1.2-5 pH-Eh diagram for Se-Fe system	14
Figure 5.2.1 Acceleration test flow sheet	16
Figure 5.2.2-1 XRD spectrum of acceleration test sample(Case1-1:solid phase on membrane filter)	17
Figure 5.2.2-2 XRD spectrum of acceleration test sample(Case2- 1:Precipitation)	18
Figure 5.2.2-3 XRD spectrum of acceleration test sample(Case2-1)	19
Figure 5.2.2-4 XRD spectrum of acceleration test sample(Case2-2)	20

LIST OF TABLES

Table 5.1.2 Aqueous phase and solid phase data in solubility measurement test	15
Table 5.2.2 Aqueous phase data solid phase in acceleration test	21
Table 5.3.2 Aqueous phase data and solid phase in Se chemical species analysis test.....	22

1. Introduction

The safety of the high level radioactive waste disposal system is evaluated based on the data with reliability and the appropriate model about the various phenomena it presumes to occur under the disposal environment. And the geochemical phenomenon of the geological disposal calculated evaluated based on the high reliability thermodynamic data of the general-purpose geochemical code. Therefore it is necessary to evaluate it about the reliability of such an assessment. And, it is important to research when a phenomenon and a condition of the geological disposal present a technical index in the site selection of the geological disposal area.

A review by the specialist of geochemistry is taken by this research to confirm the reliability of the evaluation technique about the geochemical phenomenon in the second progress report. Then, in this study we have done necessary experimental research and the geochemical calculation in order to enhance the reliability of the performance assessment. And, we have researched about geochemistry technical factor of criteria for disposal site selection in the foreign countries

2. Technical review for geochemical model and data of the second progress report.

In the assessments of long-term safety of underground storage systems for high-level radioactive wastes, important issues include the following problems: (1) corrosion of containers for the waste materials, and (2) leakage of radioactive materials by groundwater to the sphere of human activity. In order to quantitatively evaluate these problems, it is essential that accurate estimations are made for the chemical composition of groundwater that may be anticipated in the underground repository sites. These estimations should cover a 10,000 year period and include a variety of worst-case scenarios for changes in the hydrology around repository sites. Changes may be caused by a variety of climatic and geological processes (e.g., sea level change, earthquakes, and volcanic eruptions).

Because of the political sensitivity in Japan on the issues related to the selection of underground repository sites, JNC has adopted an approach to define the compositions of "generic groundwater" (or "reference groundwater") that are not site specific. In the Eh-12 Report by JNC, Yui et al. evaluated five types of reference waters and selected two of the five types, the FRHP (Fresh Water Reducing High pH) and SRHP (Saline Reducing High pH) types, as the "generic groundwater" for the future Japanese repository sites. In the Eh-12 Report, Oda et al. estimated the chemical compositions of pore fluids in the overpack of the waste containers, using the compositions of the reference groundwater estimated by Yui et al. In the selections of these reference groundwater and in estimating the pore fluid chemistry in the overpack materials, JNC has adopted a theoretical approach where the key assumptions include the attainment of complete chemical equilibrium between a variety of minerals and groundwater. The main purpose of this report is, therefore, to evaluate the validity of the theoretical approach (i.e., the model) adopted by JNC.

We have evaluated the JNC's approach by comparing: (a) the most recent thermodynamic data with those used by JNC; (b) the compositions of subaerial groundwater to the compositions of fluids expected from the model; (c) the compositions of submarine pore fluids with those expected from the model; (d) the compositions of fluids estimated from studies of ore deposits to those calculated from using the thermodynamic data used by JNC; and (e) the compositions of fluids in laboratory experimental systems with the assumptions adopted by JNC. The results of our investigations are summarized below:

- (1). The thermodynamic database used by JNC in their model, especially those on aluminosilicate minerals, are obsolete. The thermodynamic data-set adopted by JNC do not appear to include the recent thermodynamic data on important clay minerals. According to the recent thermodynamic data, the equilibrium between kaolinite + feldspar (albite, microcline), which is the key assumption in JNC's estimation of the ratios of major cations (Na, K, Ca, Mg, H), is found to be an invalid assumption. Similarly, the assumption of chemical equilibrium among calcite + dolomite + kaolinite is not a valid one under geologic conditions.
- (2). The major cation ratios of most natural groundwater fall outside the stability field of kaolinite, indicating that the JNC's assumption is invalid.
- (3). The Eh-pH values of most natural groundwater and also of submarine pore fluids fall outside the stability fields of pyrite and/or magnetite. This indicates that the assumption of redox equilibrium between groundwater and pyrite/magnetite, which was adopted by JNC, is not valid in most natural systems.
- (4). The sulfate/sulfide ratios and $\text{CH}_4/\text{HCO}_3^-$ ratios of natural groundwater and pore fluids do not agree with those estimated from the Eh-pH values. This indicates that an assumption of equilibrium among these species is not valid.
- (5). For the reasons presented above, the compositions of the "reference waters" estimated by JNC do not appear to be suitable for the use in performance evaluation of underground repository systems.
- (6). The most important parameters beside temperature that influence the dissolution kinetics of the waste containers and the migration of radioactive elements in groundwater are pH, Eh, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{HCO}_3^-]$, and $[\text{SO}_4^{2-}]$. Based on the data of natural groundwater, we have selected the following seven types of groundwater to be used in the performance assessments of repositories:
 - a). Low pH, high Eh, low Cl type: pH = 6.5, Eh = 0, $[\text{Cl}] = 0.01\text{m}$,
 $[\Sigma \text{SO}_4] = 0.001\text{m}$.
 - b). High pH, high Eh, low Cl type: pH = 8.5, Eh = 0, $[\text{Cl}] = 0.01\text{m}$,
 $[\Sigma \text{SO}_4] = 0.001\text{m}$.
 - c). High pH, high Eh, high Cl type: pH = 8.5, Eh = 0, $[\text{Cl}] = 1\text{m}$,
 $[\Sigma \text{SO}_4] = 0.01\text{m}$.
 - d). Neutral pH, low Eh, low Cl type: pH = 7.5, Eh = -400 mV, $[\text{Cl}] = 0.01\text{m}$,
 $[\Sigma \text{SO}_4] = 0.001\text{m}$.
 - e). Neutral pH, low Eh, high Cl type: pH = 7.5, Eh = -400 mV, $[\text{Cl}] = 1\text{m}$,
 $[\Sigma \text{SO}_4] = 0.01\text{m}$.
 - f). High pH, low Eh, low Cl type: pH = 9.0, Eh = -400 mV, $[\text{Cl}] = 0.01\text{m}$,

$[\Sigma \text{SO}_4] = 0.001\text{m}$.

g). High pH, low Eh, high Cl type: pH = 9.0, Eh = -400 mV, [Cl] = 1m,

$[\Sigma \text{SO}_4] = 0.01\text{m}$.

By adding 0.1 m of HCO_3^- to all the above water types, reasonable evaluations can be made on the maximum solubility of various minerals in repository sites.

(7). Evaluation of thermodynamic data on actinide compounds, as well as on other compounds used in the computations by JNC, should be carried out by using multi-dimensional approaches, such as using various phase diagrams, and by evaluating the consistency among the selected data sets.

(8). Kinetic approaches, rather than equilibrium approaches, will be more useful in the estimating of groundwater chemistry in underground repository sites, and in the repository performance assessments.

3. Validity of the SRLP, FRLP and MRNP Groundwater Categories Based on an Evaluation of Deep Groundwater Chemistry in Japan and Other Countries

The objective of this task is to develop a hydrochemically consistent database of groundwater sampled in geoscientific investigations in Japan and other countries (Finland, Switzerland, Sweden, Belgium and Canada) aimed at characterizing the chemistry of deep groundwater in a variety of host-rock types. The database will then be subjected to multivariate geostatistical analyses in an effort to define hydrochemical characteristics of groundwater in the various rock types, and to evaluate whether these characteristics are consistent with JNC's SRLP, FRLP and MRNP groundwater types.

The study includes the following tasks:

- updating JNC's groundwater database to incorporate additional groundwater chemistry data from other countries and different lithologies,
- critically evaluating the quality of the updated database and correcting the data for the effects of degassing, if necessary, and
- applying HCA/PCA analyses to the updated, quality-checked and corrected database to determine whether groundwater categories consistent with the SRLP, FRLP and MRNP groundwater are revealed.

The progress made to date on these tasks is summarized below.

Database:

The groundwater database presently includes analyses of samples collected by JNC

combined with analyses of groundwater samples collected by geoscientific investigations supporting HLW repository programs in several countries, including: Sweden (Taavinunnan, Kamlunge, Gidea, Svartboberget, Finnsjon, Fjallveden, and Krakemala sites), Finland (Olkiluoto, Outokumpu, Kerimaki, Hastholmen, Kivetty, Syyry, Parainen, Romuvaara, Liminka and Veistsivaara sites), Switzerland (Bottstein, Weiach, Riniken, Shafisheim, Kaisten and Leuggern sites), the U.K (Sellafield, Dounreay, southwest Scotland, Harwell and Carnmenellis sites), and U.S.A [tuff (saturated) and basalt sites]. In addition, the compositions of deep groundwaters determined in other geoscientific investigations, including URLs [e.g., Sweden (Stripa, Aspo, Avro, Laxemar), Canada (Canadian shield), Switzerland (Grimsel, Mt. Terri), Belgium (Mol), France (Fannay Augeres, Tournemire and Revin), Spain (El Berrocal)], natural analogues [e.g., Canada (Cigar Lake), Brazil (Pocos de Caldas)], and sedimentary basins (U.S. DOE Subsurface Science Program, North Sea, Pattani Basin, etc.) will also be included in the database if time permits.

Critical Evaluation:

This is being carried out in two stages. The first involves a routine check to ensure that the qualities of individual analyses are satisfactory. This evaluation considers charge-balance constraints, evidence that the samples are uncontaminated by drilling fluids, and evidence that temperatures at sampling depths correspond to those determined by the geothermal gradient. Samples failing these criteria are rejected from the database. The second stage of evaluation seeks to determine whether degassing during sampling could have affected the chemistry of these solutions. Degassing of $\text{CO}_2(g)$, for example, may be indicated if, for a given sample, the calculated saturation index for calcite and other carbonate minerals is significantly greater than zero, but field observations suggest these minerals should exist in host rocks near the sampling location. In such cases, the effects of $\text{CO}_2(g)$ degassing on the chemistry of the sample can be corrected using a "back-titration" model, such as that used by JNC in their recent study of groundwater chemistry at the Mobara site.

The progress on this task has not been impeded by the first stage of the evaluation noted above because the quality of work carried out by the various organizations involved in sampling and analyses of the groundwater is universally very high. Progress has been impeded, however, by the second stage of the evaluation. This is because the time required carrying out the aqueous-speciation calculations, to evaluate results, and to make corrections if necessary, is significant. Further delays in completing this stage of the evaluation are expected, and will become more significant if additional groundwater analyses from other sources noted above are to be incorporated

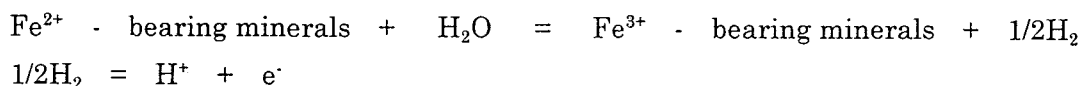
into the database.

Geostatistical Analyses:

The critically evaluated and corrected set of groundwater analyses discussed above will be evaluated using HCA/PCA. The objective of these analyses will be to determine whether distinct groundwater categories can be defined that are consistent with the chemistry of JNCs SRLP, FRLP and MRNP groundwaters. If so, the geologic environment(s) corresponding to these types of groundwaters will be identified, and a survey will be carried out to determine if similar environments exist in Japan. If this stage of the analysis is successful, then it will be determined whether any of the groundwaters in JNCs original groundwater dataset (i.e., 15,000 samples) are from these environments.

4. Study on equilibrium and kinetic for redox reaction.

The Eh-pH values of natural fluids are primarily controlled by the dominant lithology of the groundwater systems, especially by the abundance of iron bearing minerals. The principal reaction controlling the Eh value is:



5. Study on thermodynamic of Se

We performed following experiment to evaluate Se solubility and solubility limiting solid phase.

- (1) Se solubility measurement: Experiment for longer dipping time
- (2) Acceleration test: We aged samples for longer dipping time at high temperature.

In addition, we examined soluble Se chemical species, especially Se(IV) to check test environment and to evaluate with pH-Eh diagram.

5.1 Se solubility measurement

We performed 2 types of solubility measurement. The one was performed under initial Se and Fe concentration 10^{-5} mol/l and keeping approximately -250mV Eh. These conditions were chosen to detect Se in the dipping solution after long dipping time. The

other was performed under conditions that we had confirmed Se concentration reached to detection limit level last year. In the latter experiment, we examined chemical species in the solid phase.

5.1.1 Procedure

Flow chart is shown in Figure 5.1.1. In this test, we also checked sulfate reducing bacteria(SRB).

5.1.2 Results and Discussion

We confirmed test system is SRB free in the pure water. Results are shown in Table 5.1.2. We planned the condition of Eh in case1 around -250mV , however we couldn't control the Eh condition. In addition, the pH values at sampling varied. Se concentration versus aging period is shown in Figure 5.1.2-1. Case1 showed Se concentration decrease with aging period, however case2 apparently showed it's increase. We summarize the last experiment data and this experiment data in Figure 5.1.2-2. In both experiment, the test conditions were same in each case. We assumed the decrease trend in each case.

The two samples of XRD spectra were shown in Figures 5.1.2-3 and 5.1.2-4. In the 2.5 months aging sample, Se(cr) and FeSe_2 were remarkable. In the 6 months aging sample, magnetite and FeSe_2 were remarkable.

Our test conditions fell into the FeSe_2 field shown in Figure 5.1.2-5.

In this study, the reproductivity of transformation of Se(cr) to FeSe_2 was confirmed similarly to the last study. However, it would spend long time to reach the FeSe_2 solubility level under 80°C .

5.2 Acceleration test

The solid phase was transformed from Se(cr) to Fe-Se solid phase. However, we could not obtain equilibrium state because Se(Cr) still existed. Then, we performed high temperature test to acceleration of transformation Se(cr) to Fe-Se solid. Reducing agent was iron wire and the mixture of magnetite and hematite.

5.2.1 Procedure

Flow chart is shown in Figure 5.2.1. Sample preparation was same manner described 5.1.1.

5.2.2 Result and Discussion

The solids colored red and black were deposited on Teflon vessel. The XRD spectra are shown in Figure 5.2.2-1 and Figure 5.2.2-2. Solids are mainly magnetite and lepidocrocite. Fe-Se solid is only FeSe. Se(cr) became tracer level. Aqueous phase data is shown in Table 5.2.2. At first, we expected detection level Se in aqueous phase, however, Se concentration indicated 10^{-8} mol/l level. Se concentration may be influenced by over saturation condition. Reducing condition was kept enough in the iron wire case but not enough in the mixture of magnetite and hematite.

5.3 Se chemical species analysis

We examined Se chemical species in aqueous phase under solubility measurement condition and high Eh condition. However, all Se chemical species analysis is difficult. Therefore, we determined Sample preparation was same manner described 5.1.1. as oxidizing chemical species and Se and $\text{HSe}^-/\text{Se}^{2-}$ as reducing chemical species. The latter species could be calculated from total Se subtracted SeO_3^{2-} . We estimated SeO_4^{2-} which is highest valence species ignorable because of reducing condition.

5.3.1 Procedure

In solubility measurement condition case, sample preparation was same manner described 5.1.1. In high Eh case, we prepared proper Eh samples using iron plate or non-degassed water.

Analytical method of Se (IV) was colorimetry using bithmuthiol-II (Bis-II) referred from Okutani et. al.. However, Se (IV) concentration would be low in some sample because valence of Se should decrease under reducing condition. Therefore, we also applied neutron activation analysis which is high sensitive method, to Se (IV) determination. Colorimetry was applied to high Eh condition samples.

In solubility measurement condition case, we performed Se (IV) preconcentration using active carbon which concentrates Bis-II- SeO_3^{2-} complex. We measured Se-77m (half life:17.4sec) produced $\text{Se-76}(n, \gamma)\text{Se-77m}$ reaction gamma-ray. Neutron activation analysis was performed in Rikkyo Institute for Atomic Energy.

5.3.2 Result and discussion

Results are summarized in Table 5.3.2. In solubility measurement condition case, Se-77m gamma ray was measured from samples without blank sample after neutron irradiation. Then, Se-77m derived from Se in aqueous phase. We also performed

cross check between colorimetry and neutron activation analysis. Se (IV) values determined by both methods are excellent agreement.

The SeO_3^{2-} concentration became approximately 1% except for the high Eh (366,403mV) condition samples. To keep proper Eh values were difficult, therefore we couldn't conduct this experiment successfully.

Under solubility measurement condition, Se concentrations in the aqueous phase became below the detection limit in batch Nos.1-1 and 1-2 samples. On the other hand, those were determined in batch Nos.2-1 and 2-2 samples, because of high pH condition. The SeO_3^{2-} ratio became approximately 50%. At the sampling, the Eh values were low enough, therefore Se chemical species assumed to be Se^{2-} . Then, the detection of SeO_3^{2-} indicated the rise of Eh. This phenomenon was considered to occur during the ultra-filtration.

This experiment qualitatively suggested Se chemical species in the aqueous phase. To determine Se chemical species accurately is very difficult especially in the solubility measurement sample whose Se concentration become the detection limit level. However, we may be able to confirm that more accurately, when we extrapolate to ultra-filtration time as zero. Then, we should prepare several the same condition samples.

In addition, neutron activation analysis combined with the pre-concentration of Se would be a higher analytical method than ICP-MS, when the transformation of solid phase highly progress.

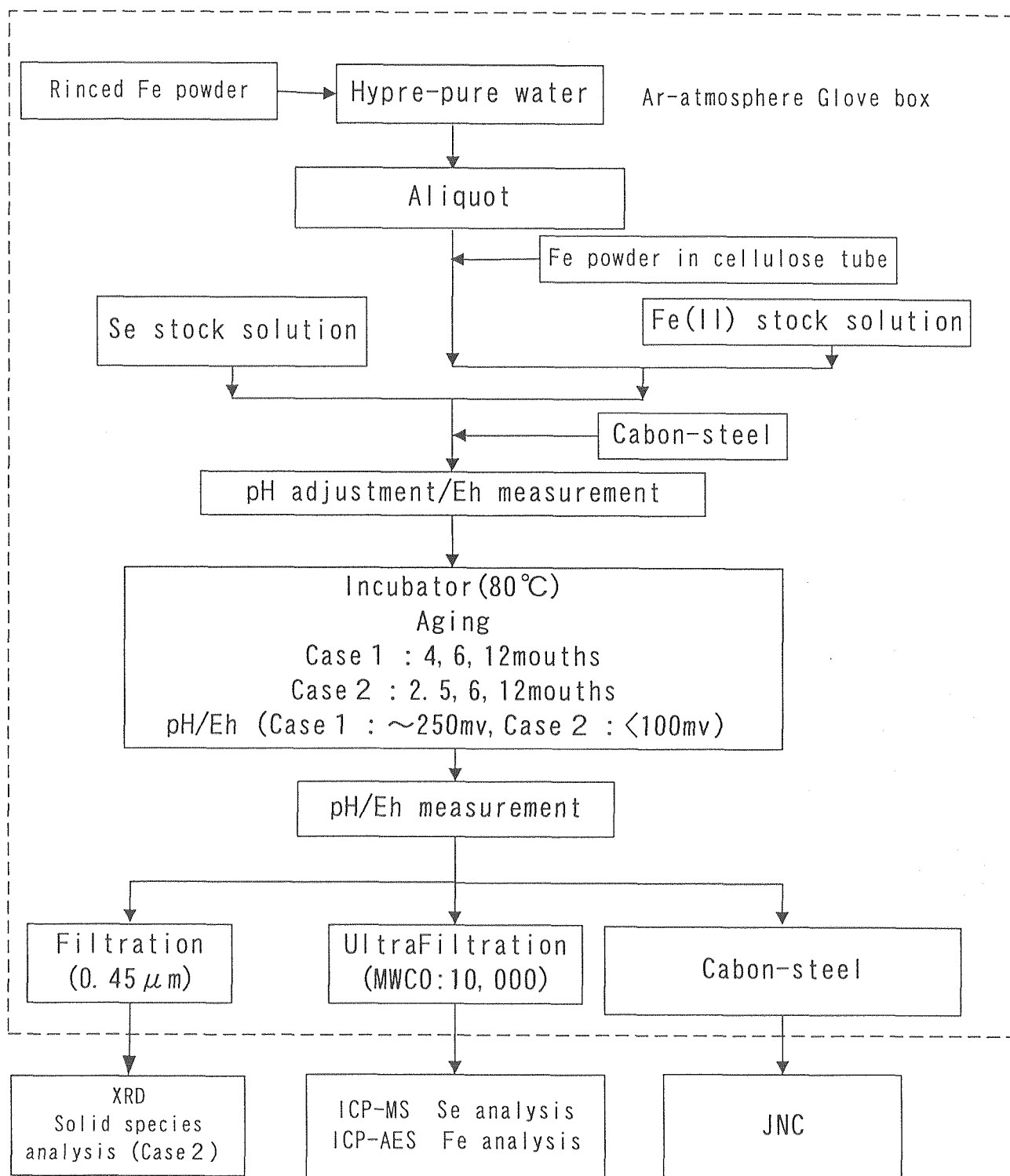


Figure 5.1.1 Se solubility measurement flow sheet

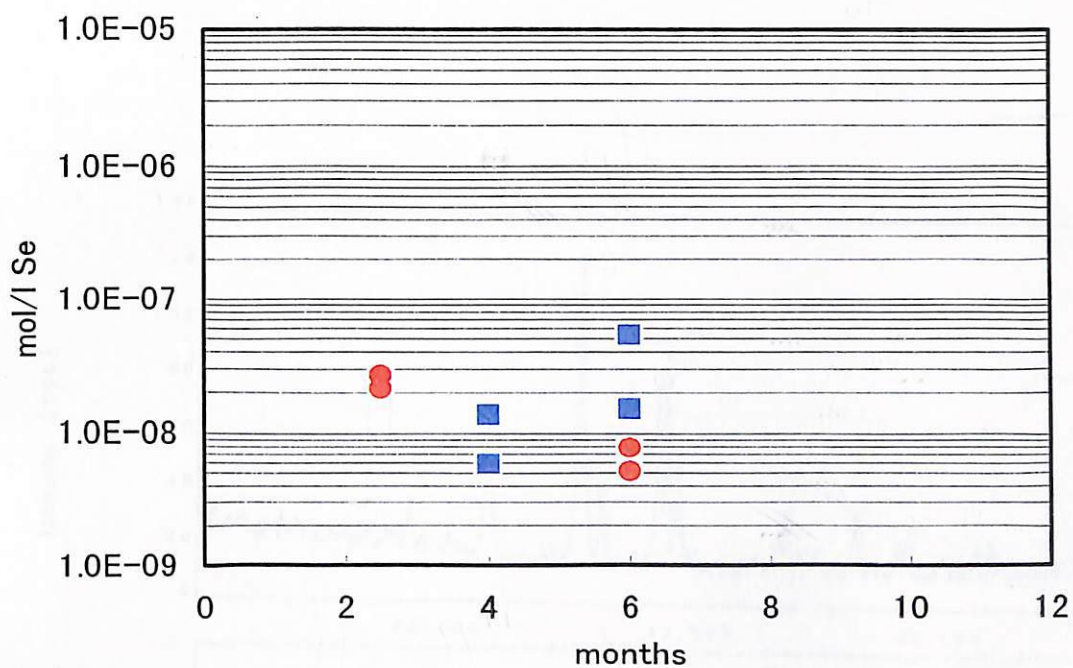


Figure 6.1.2-1 Se concentration variation with time

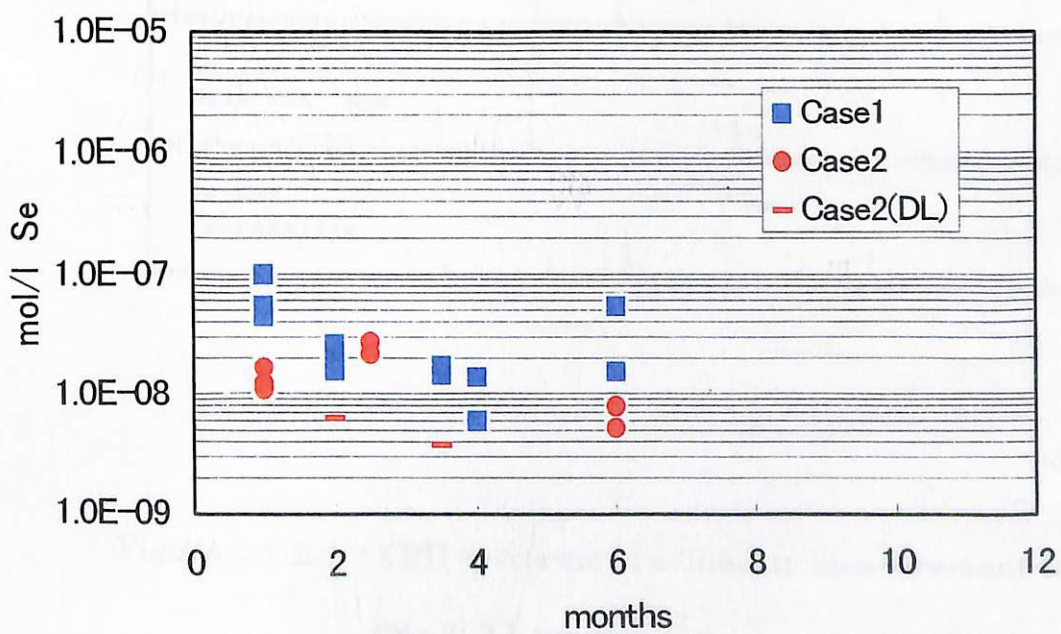


Figure 5.1.2-2 Se concentration variation

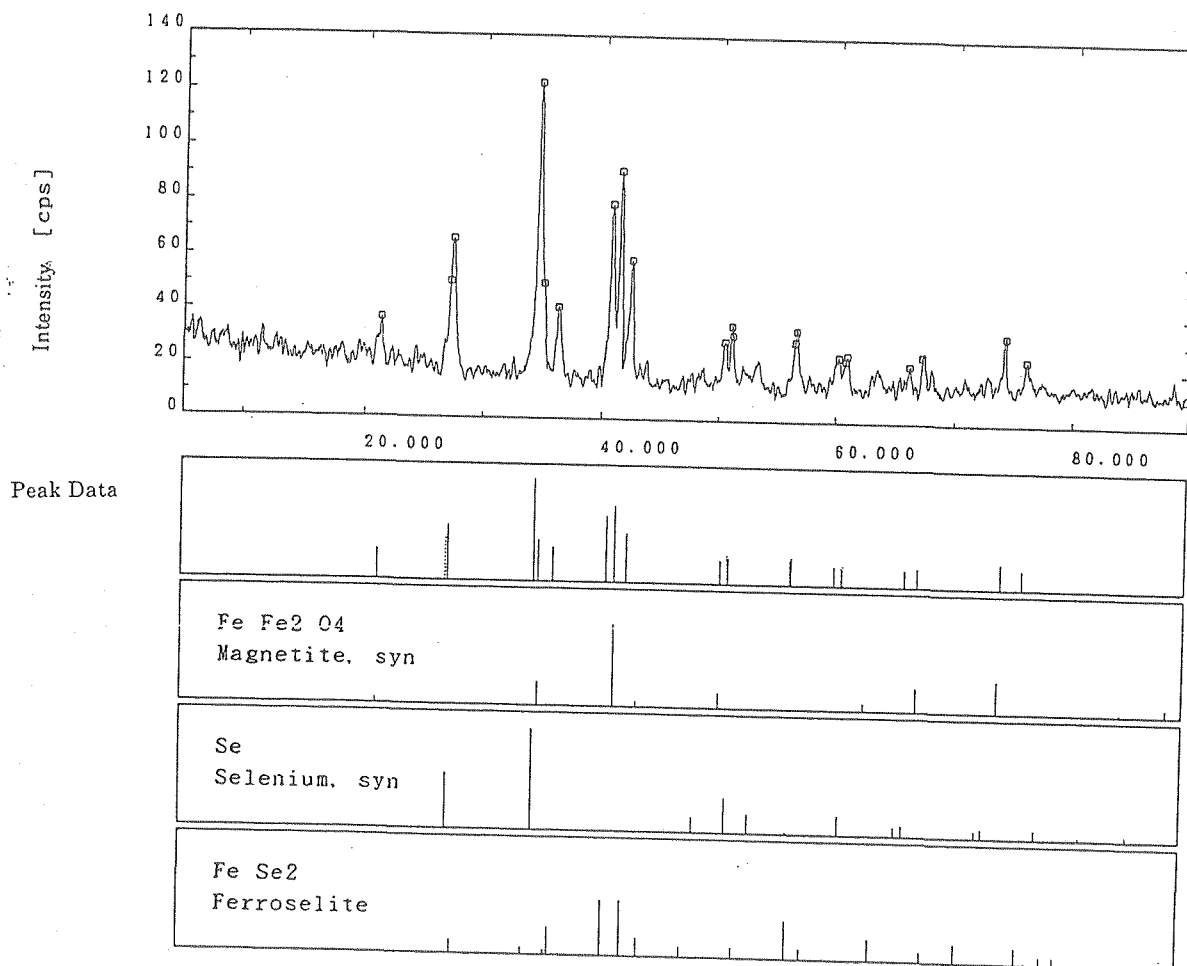


Figure 5.1.2-3 XRD spectrum of solubility measurement test sample
(No.2: 2.5 months (1))

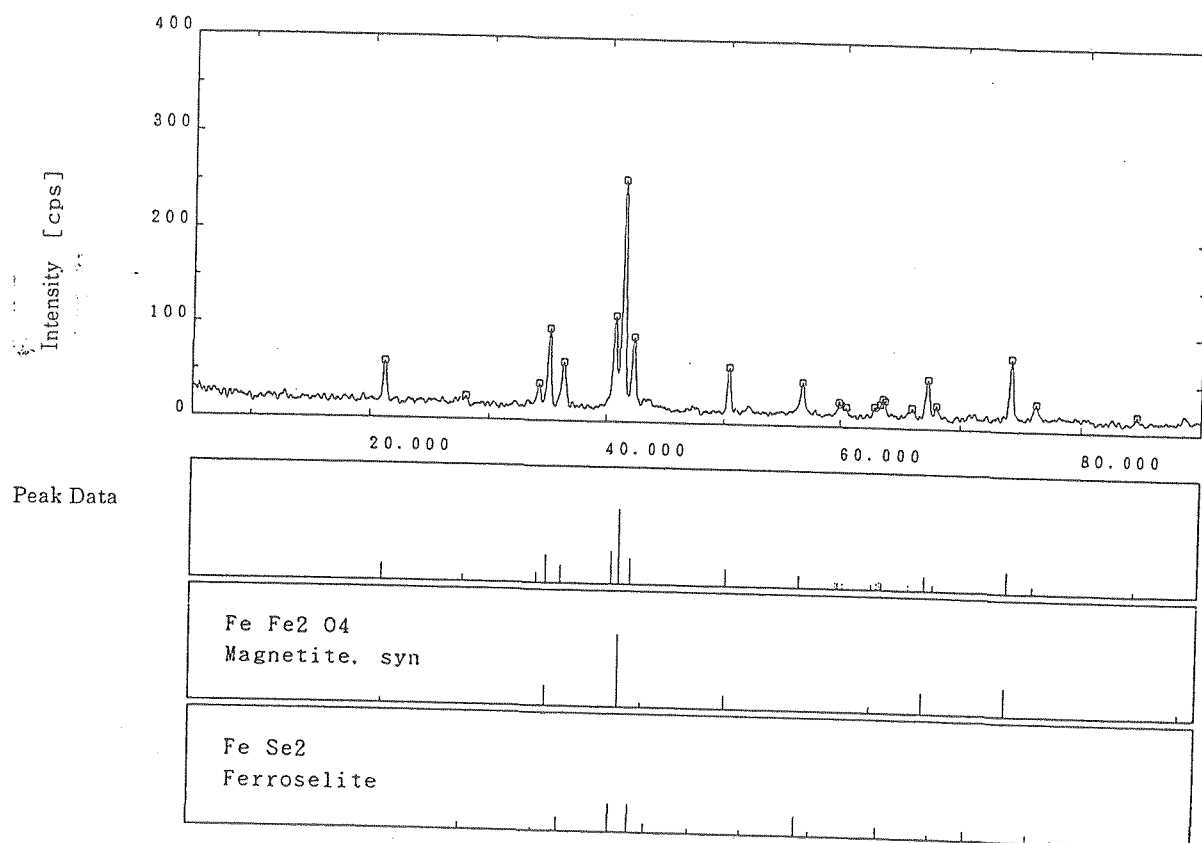


Figure 5.1.2-4 XRD spectrum of solubility measurement test sample
(No.2: 6 months (1))

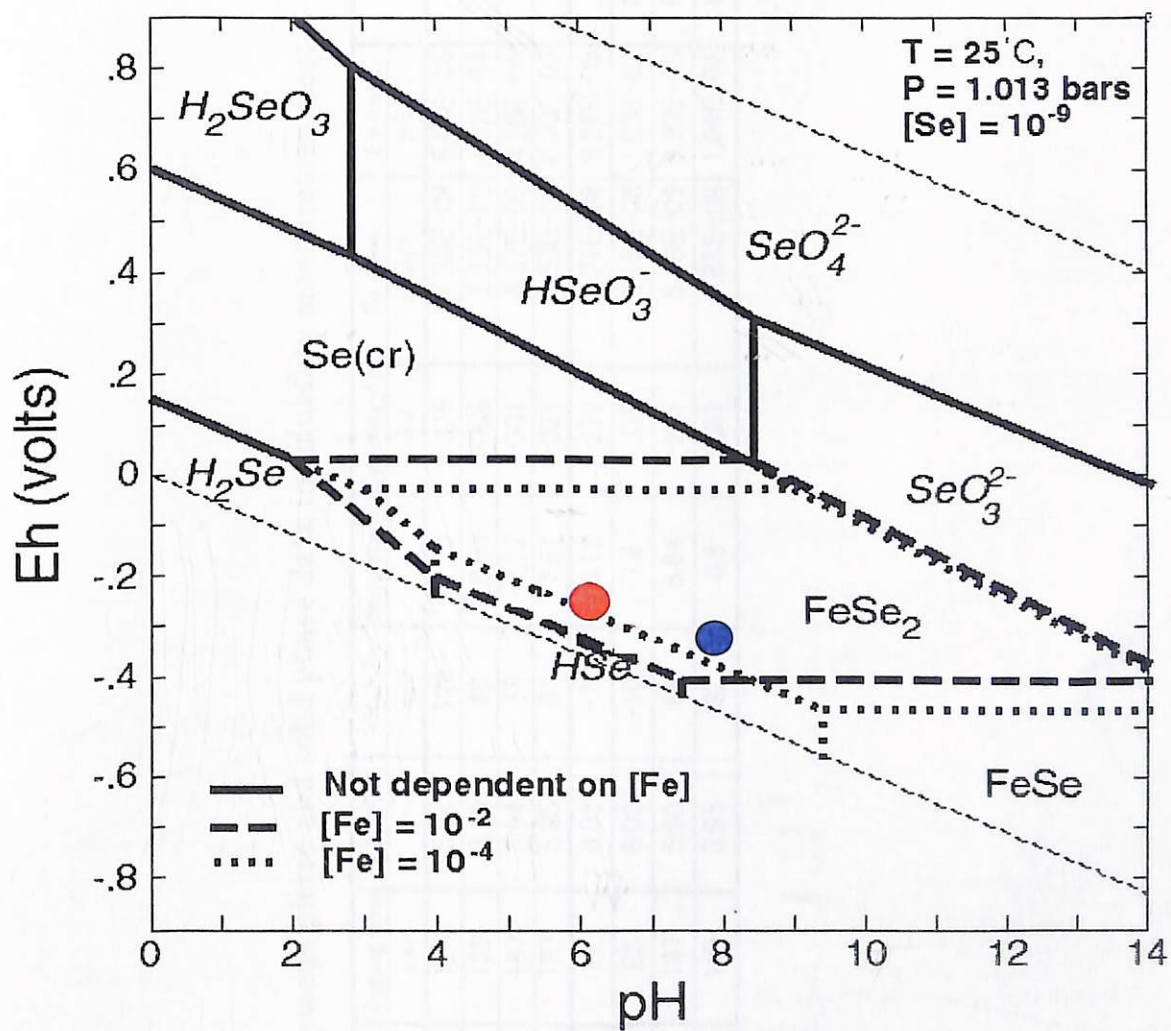


Figure 5.1.2-5 pH-Eh diagram for Se-Fe system

• : No. 1, • : No. 2

Table 5.1.2 Aqueous phase and solid phase data in solubility measurement test

Test	Case	Batch No.	Dipping time	Initial-pH	Initial-Eh	Sampling-pH	Sampling-Eh	Se conc.	Fe conc.	Solid phase
			day	—	mV	—	mV	mol/l	mol/l	
Solubility measurement test Case1	4 months	1-1	120	5.94	126	7.99	-326	1.38E-08	6.63E-05	—
		1-2	120	6.10	80	8.03	-338	5.95E-09	1.32E-04	—
	6 months	2-1	187	5.94	55	7.72	-301	5.37E-08	4.28E-05	—
		2-2	187	5.95	91	7.81	-321	1.53E-08	6.30E-05	—
Solubility measurement test Case2	2.5 months	1-1	82	6.02	-71	6.13	-299	2.71E-08	9.26E-03	Se,FeSe ₂
		1-2	82	6.02	-108	7.6	-335	2.15E-08	1.03E-02	Magnetite,FeSe ₂
	6 months	2-1	187	5.90	64	6.84	-267	5.19E-09	9.90E-03	Magnetite,FeSe ₂
		2-2	187	5.95	92	6.8	-281	7.85E-09	1.09E-02	Magnetite,FeSe ₂

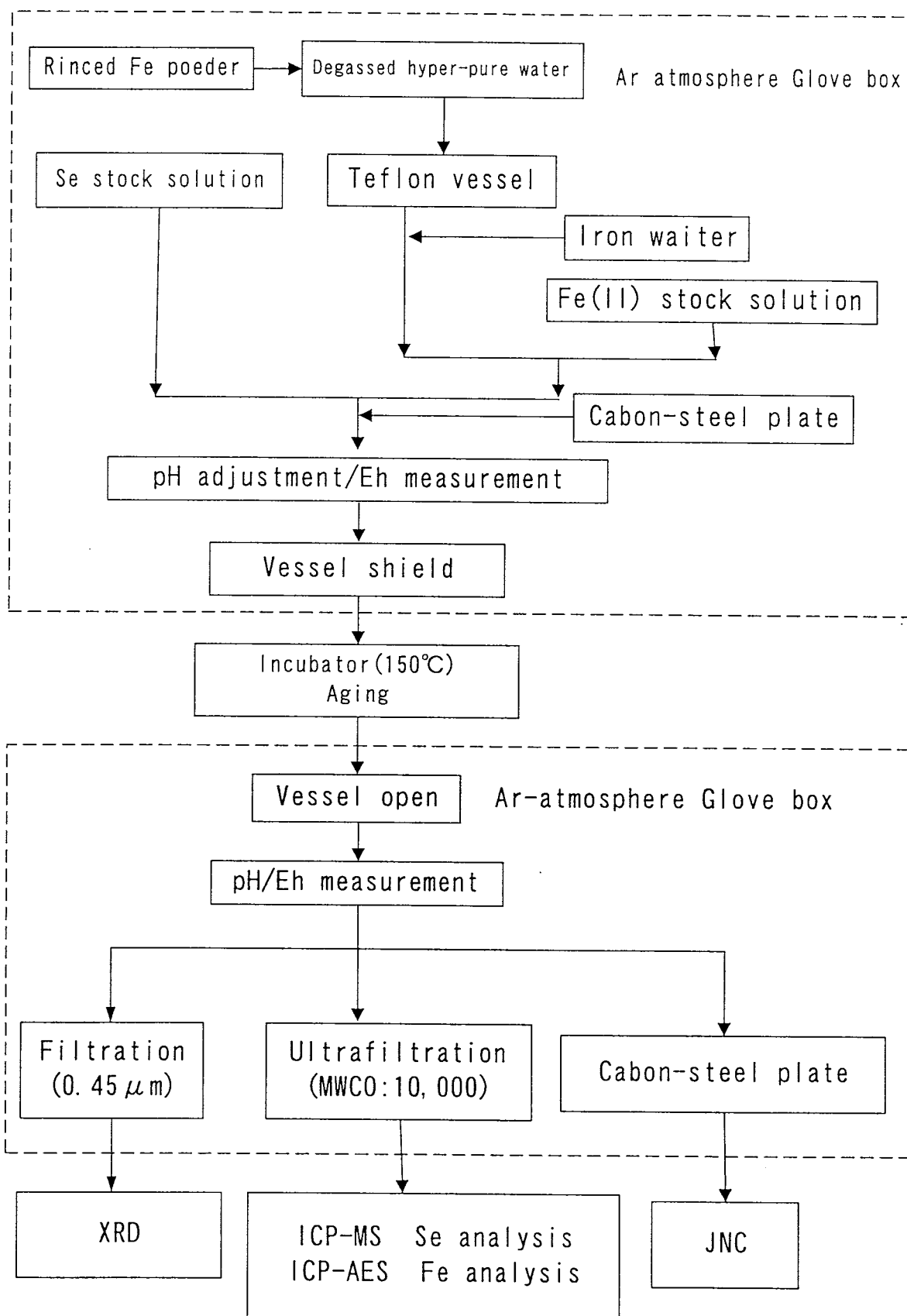


Figure 5.2.1 Acceleration test flow sheet

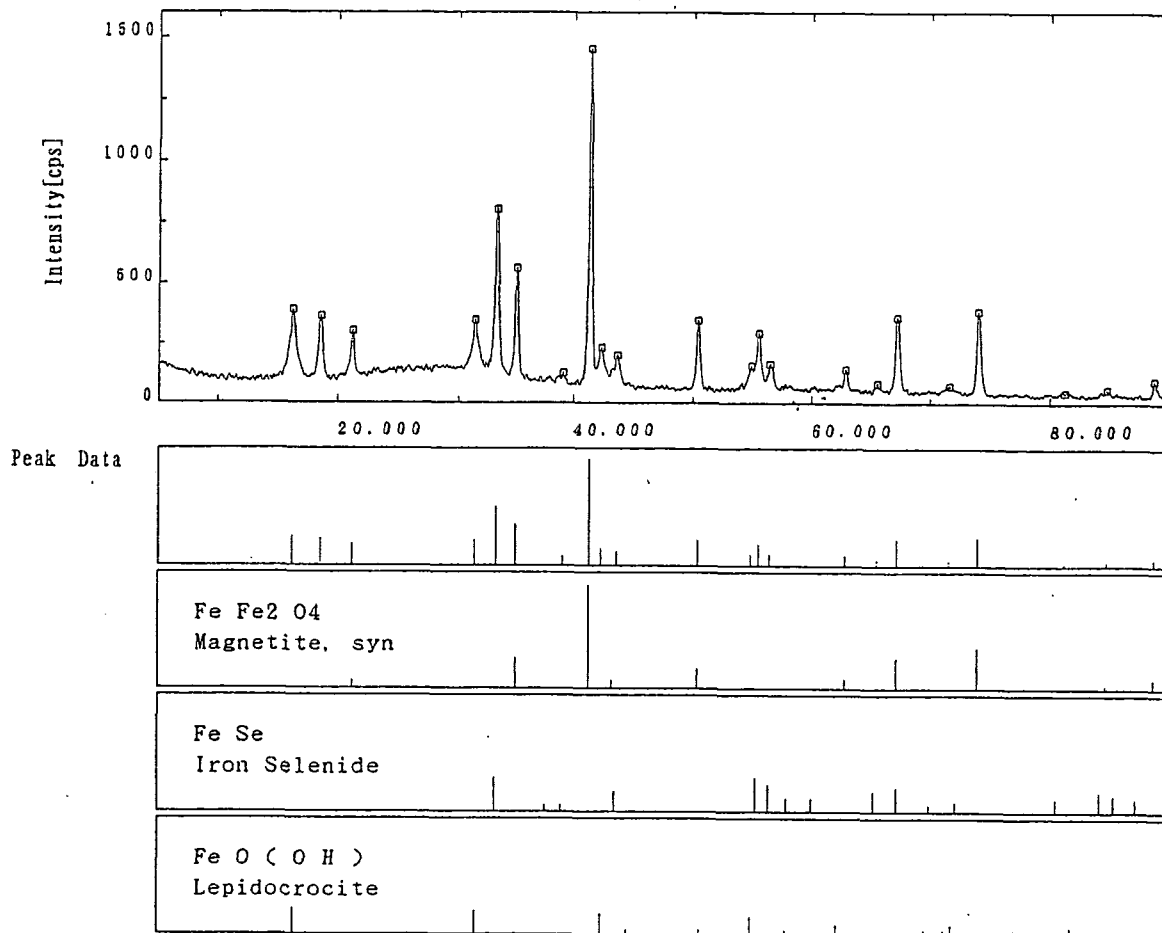


Figure 5.2.2-1 XRD spectrum of acceleration test sample
(Case1-1:solid phase on membrane filter)

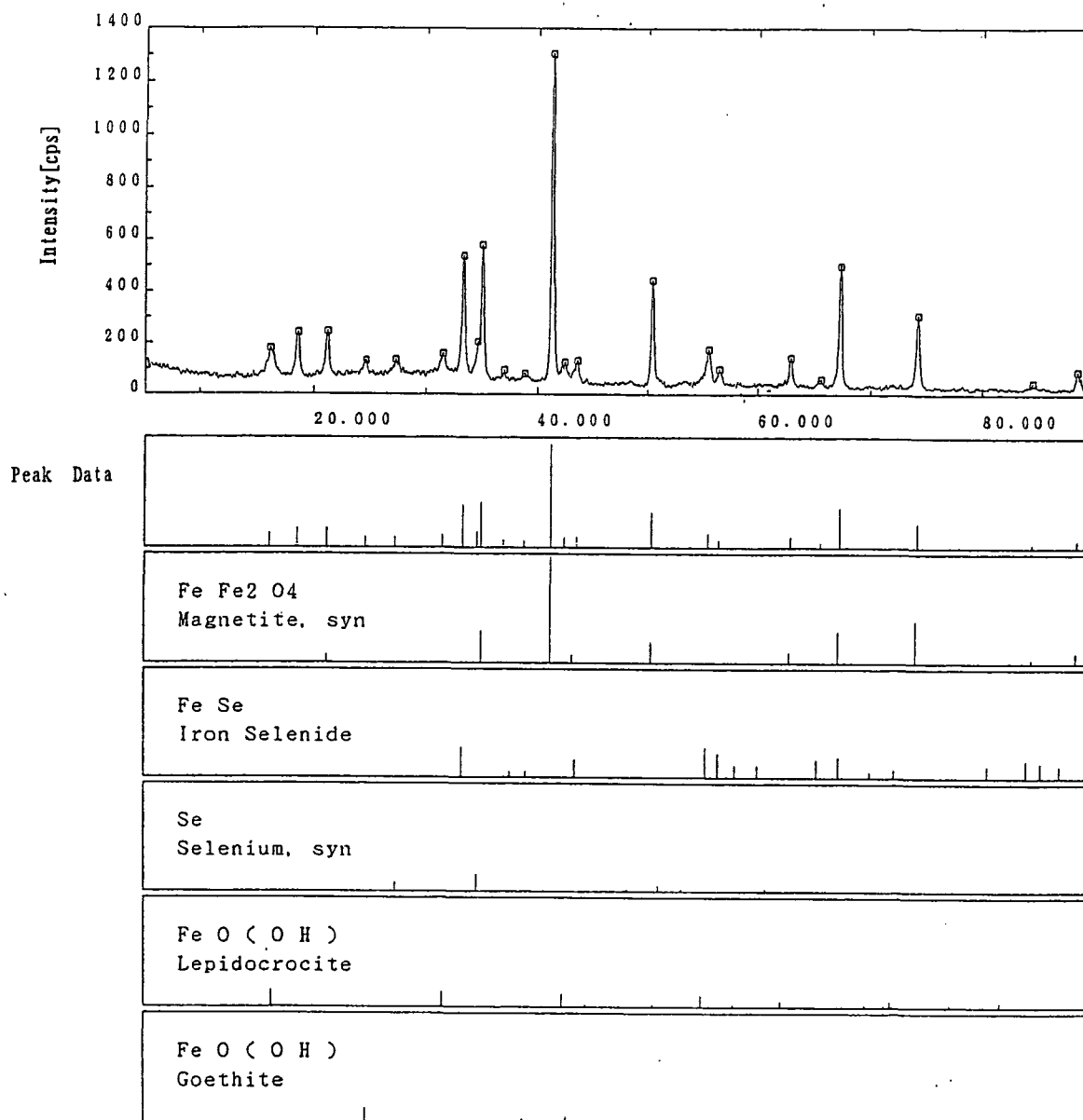


Figure 5.2.2-2 XRD spectrum of acceleration test sample
(Case2-1:Precipitation)

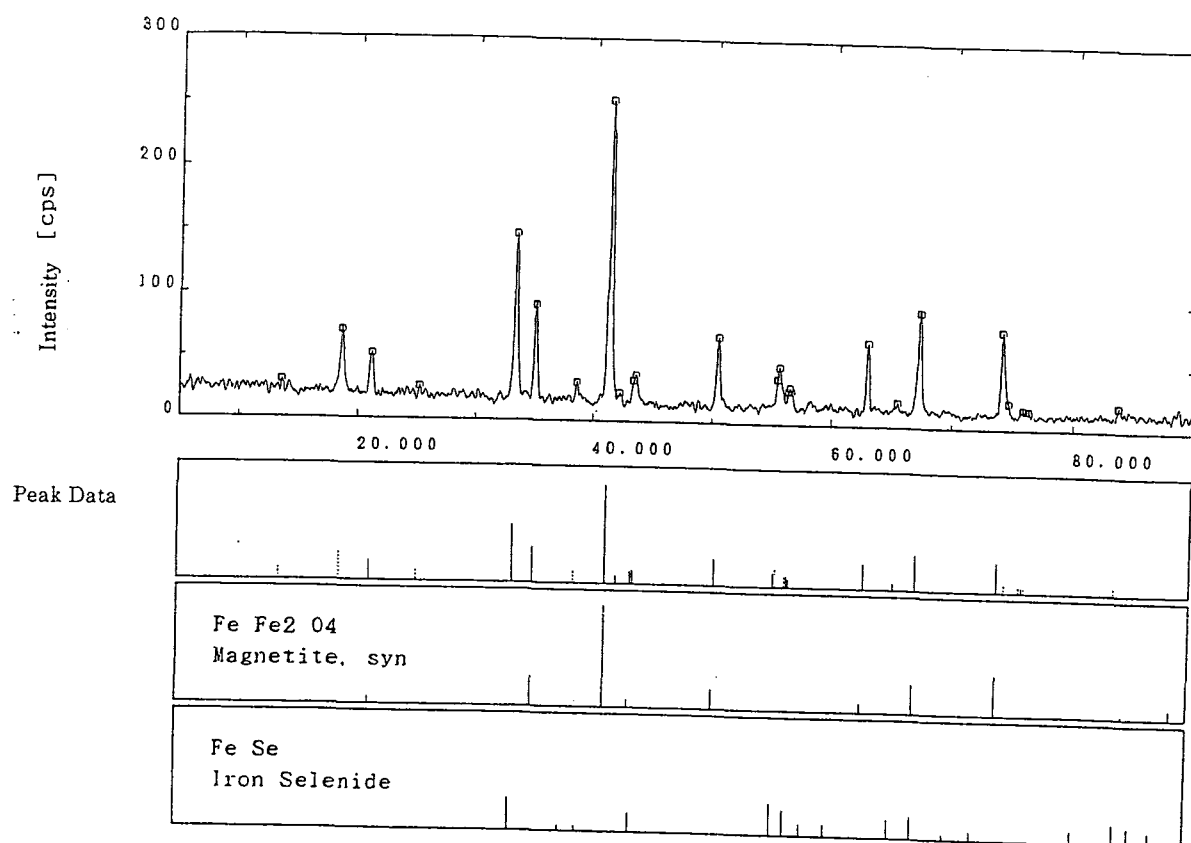


Figure 5.2.2-3 XRD spectrum of acceleration test sample(Case2-1)

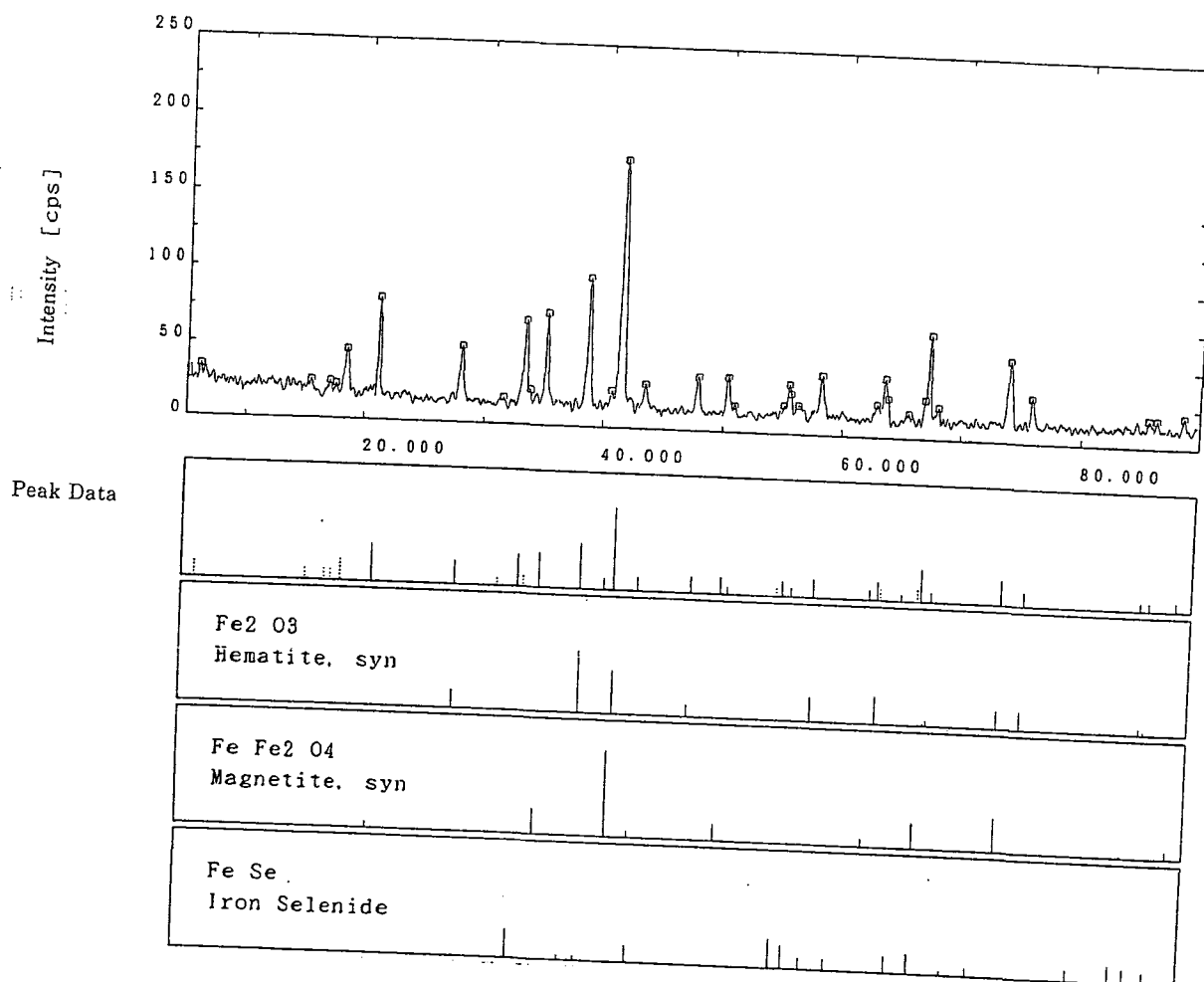


Figure 5.2.2-4 XRD spectrum of acceleration test sample(Case2-2)

Table 5.2.2 Aqueous phase data solid phase in acceleration test

Case	Batch	Dipping time	Initial-pH	initial-Eh	Sampling-pH	Sampling-Eh	Se conc.	Fe conc.	Solid phase
		day	—	mV	—	mV	mol/l	mol/l	
Case1	1	26	6.05	19	7.25	-181	1.94E-08	9.96E-03	Magnetite,FeSe,Lepidocrocite
	2	26	6.05	74	7.25	-180	1.75E-08	9.99E-03	Magnetite,FeSe,Lepidocrocite
Case2	1	54	6.03	-119	6.12	121	2.67E-08	5.91E-03	Magnetite,Se,FeSe ₂
	2	55	6.03	-69	5.1	-27	2.01E-08	7.13E-03	Magnetite,Hematite,Se,FeSe ₂

Table 5.3.2 Aqueous phase data and solid phase in Se chemical species analysis test

Case	Batch No.	Dipping time	Sampling-pH	Sampling-Eh	Preconc.-pH	Preconc.-Eh	Se conc.	SeO ₃ ²⁻ conc.	Se(IV)/Se	Method	Fe conc.
		days	—	mV	—	mV	mol/l	mol/l	%		mol/l
Solubility measurement condition	1—1	43	6.0	-173	6.6	27	<3.80E-9	1.807E-09	4.76E+01	NAA	1.49E-04
	1—2	47	6.0	-217	6.4	48	<3.80E-9	2.00E-09	5.27E+01	NAA	1.34E-04
	2—1	48	9.9	-430	10.4	-121	1.85E-07	9.144E-08	4.94E+01	NAA	6.43E-06
	2—2	49	9.3	-375	9.7	-75	2.46E-07	1.473E-07	5.98E+01	NAA	7.00E-06
High-Eh condition	Eh0-50-1(Colorimetry)	1	10.1	-36	10.1	-32	9.99E-03	9.87E-05	9.88E-01	Colorimetry	—
	Eh0-50-1(NAA)							9.30E-05	9.31E-01	NAA	
	Eh0-50-2(Colorimetry)	1	10.0	-35	10.0	-59	1.00E-02	8.70E-05	8.68E-01	Colorimetry	
	Eh0-50-2(NAA)							7.87E-05	7.86E-01	NAA	
	Eh-100-200-1	1	10.0	-121	10.1	-110	1.03E-02	6.79E-05	6.62E-01	Colorimetry	
	Eh-100-200-2	1	10.6	-139	10.0	-124	9.66E-03	6.95E-05	7.19E-01	Colorimetry	
	Eh-200-300-1	1	10.1	-166	10.0	-91	1.01E-02	7.80E-05	7.73E-01	Colorimetry	
	Eh-200-300-2	1	10.1	-157	10.1	-130	9.98E-03	1.11E-04	1.11E+00	Colorimetry	
	Eh 400-1	1	11.0	366	10.5	364	1.06E-02	9.18E-03	8.66E+01	Colorimetry	
	Eh 400-2	1	10.1	403	9.9	403	1.10E-02	9.18E-03	8.35E+01	Colorimetry	

6. Study on degradation of engineered barrier material.

6.1 Review of natural analogue data for long-term corrosion behavior of iron and copper.

The purpose of this report is three-fold:

- 1) To obtain the original, full and complete technical report by Johnson and Francis (1980; PNL-3198) that includes data on corrosion depth age and environmental conditions of archaeological artifacts.
- 2) To supplement the data of Johnson and Francis (1980) with newer data on natural and archaeological analogues of iron and copper as candidate overpack materials.
- 3) To compile data on iron and copper corrosion to identify interpretative models for the long-term corrosion of iron and copper overpacks.

Chapter 2 of this report begins by reviewing the aims, advantages and limitations of natural analogues. Of particular relevance to the issue of corrosion of ancient metals are the potential for biasing of samples (i.e., materials displaying high corrosion rate are preferentially lost and not accounted in modern-day studies) and the uncertainty, in many cases, of the values and constancy of these values for environmental parameters over time. Chapter 2 stresses, however, that perhaps the key aim of any analogue study is in the testing of conceptual models, and not necessarily in providing an exact match to a specific material under expected repository conditions. Summary reviews of natural analogues more recent than Johnson and Francis (1980) are referenced and copies of these unreviewed general references are provided in Appendix 2 (separate volume) of this report.

Chapter 3 addresses purpose #1 stated above. After extended investigation, a second printing of the Johnson and Francis (1980) paper was obtained from Dr. Johnson. This second version, which is not available through the conventional U.S. government information network, is dated September 1980. In this report, Chapter 3 on archaeological metals has been revised. A few missing references from the first version of PNL-3198 have been added to the second version. However, the main resolution to the apparent errors and discrepancies associated with missing references present in the first version are resolved by a renumbering of references, as explained in Chapter 3 of this report. The revised second version of PNL-3198 is attached to this report in Appendix I.

Chapter 4 addresses purposes #2 and #3 for iron-analogue systems. Updated information is provided on native iron deposits and archaeological iron artifacts not

contained or fully evaluated in the Johnson and Francis (1980). Copies of these key reports are attached as a separate volume to this report (Appendix 2). Several new corrosion depth vs. time data points for Iron have been tabulated. In turn these data have been added to data provided by

JNC to generate an interpretative model for long-term general corrosion rate (i.e., no consideration of pitting) using a new least-squares power law (log corrosion depth versus log time) fit to the expanded dataset. In general, the new data are consistent with the data presented in Johnson and Francis (1980), and provide remarkably consistent corrosion rate data for a wide range of environments.

Chapter 5 addresses purposes #2 and #3 for copper analogue systems. Newer data and analysis on native copper deposits and copper-based (including bronze, brass and other alloyed artifacts) are evaluated. Copies of these key reports are attached as a separate volume to this report (Appendix 2).

A key point is made regarding the interpretative model for copper; *the long-term corrosion rate of a copper overpack is controlled by the rate-limiting step of diffusion of reactants* (either bisulfide under reducing conditions or dissolved oxygen under oxidizing conditions) *through the low-permeability buffer*. In standard assessments that indicate copper overpacks lasting $> 10^6$ years, the actual "corrosion rate" (meaning the chemical rate of reaction of copper with the reactant) is assumed to be *instantaneous*. This is a different approach than for the iron system. It is justified because there is a large field of thermodynamic stability for copper within the thermodynamic stability field for water. In contrast, there are no repository conditions for which iron is stable within the stability field of water. Hence, water itself acts as a reactant, so there can be no mass-transfer limitation of dissolved species on the rate of iron corrosion.

The relevant interpretative model for copper corrosion from natural analogue data is not, therefore a corrosion rate derived from corrosion depth vs. time data. Instead, the relevant, " , , interpretative model is any mass-transfer model that calculates diffusive fluxes based on the concentration gradient of a mobile reactant across the buffer, the porosity of the buffer, the sorption of copper-species by the buffer, and the diffusion coefficient for dissolved species through the buffer. The existing MESHNOTE model utilized by JNC in their H 12 report, for example, provides all of these capabilities and could be used as an interpretative model for evaluating the long-term performance of copper overpacks surrounded by buffer.

Thus, the most relevant natural analogues for a copper overpack are those that combine both chemical corrosion with mass-transfer constraints, such as the famous "Kronan" cannon. Such analogues provide a means of testing coupled reactive-transport models.

These models are essentially identical to those used to evaluate the long-term release of radionuclides from an engineered barrier system of a geological repository.

Based on the data and analyses reported, the following recommendations are made regarding possible subsequent studies and analyses. Dr. Johnson, among other experts, has indicated an interest in collaborating with Monitor Scientific on these possible studies and analyses.

- (1) Copper-based artifacts buried in porous sediment ("system analogues") provide the most useful analogues for copper overpacks. If such sites can be identified characterization of the artifact should include not only examination of the copper-based artifact and corrosion products, but also measurement of the distribution of copper (and any alloying metals) released into the porous media surrounding the artifact.
- (2) Iron artifacts show great variation in apparent corrosion rate because of extreme differences in their environments, ranging from completely arid (e.g., desert or arctic locales) to burial in moist soil. It is urged that samples from "moist or wet" sites be given more weight in projecting long-term corrosion rates for iron overpacks.
- (3) A key issue with the corrosion of iron overpacks is the volumetric expansion of the oxide corrosion products. Analogues of buried iron could provide important evidence and insights as to this behavior. As with buried copper analogues noted above, careful excavation of the burial material around the sample is paramount. In this regard, native iron deposits (e.g., Bühl, Disko Island) should be considered because the origin of iron at such sites includes encasement in geological material that is subsequently eroded and exposed to permit corrosion.
- (4) Points I and 3 suggest that JNC might usefully investigate the use of *ground penetrating radar* as a non-destructive probe of buried artifacts. This technique has been successfully used by a Monitor Scientific industrial collaborator in finding and mapping buried metals and pipes to depths as great as 5 meters. In this way, buried copper or iron artifacts could be non-destructively found and mapped, allowing a careful excavation of both artifact and surrounding embedding material to provide a *state-of-the-art analogue study* of overpack materials.
- (5) The potential for localized attack (pitting) of either iron or copper overpacks is a major uncertainty in projecting long-term interpretative models. It is recommended that JNC consider investigating this issue by a more detailed examination of analogue data. The data available for Iron-Age and Roman

copper and iron artifacts in Britain, for example, show indications of pitting that might provide analogue data to bound this uncertainty.

(6) It also is suggested that a review of potential iron analogues under elevated pH conditions be investigated, first through a literature survey and interviews with leading corrosion experts which may possibly indicate a follow more quantitative evaluation of the long term corrosion of iron under such conditions.

(7) A short review could be conducted of the general natural analogue reports contained in Appendix 2 (JNC TJ 8400 2000-012) of this report for the purpose of refining interpretive models derived from natural analogues.

6.2 The effect of iron on bentonite stability.

The Japanese engineered barrier design for HLW disposal envisages the use of a massive steel overpack around the waste canister and a substantial amount of a sodium-bentonite clay between the canister/overpack and the disposal tunnel walls. Similarly, an EBS design for TRU disposal would also involve substantial amounts of both steel canister materials and bentonite. Although the potential conversion of smectite to non-swelling illite in the repository environment has received considerable attention in the radioactive waste literature, the conversion of smectite to non-swelling iron sheet silicates has received little or none.

Iron dissolved from steel canisters during corrosion processes may react with the montmorillonite component of the bentonite to form iron-rich clay such as nontronite, or de-stabilise the clay to form non-swelling sheet silicates such as chamosite. Iron and montmorillonite are present in a HLW EBS in roughly equimolar proportions, so that if any reaction takes place, there is scope for it to take place at a large scale. Natural system evidence shows that chloritisation reactions can take place at temperatures as low as 40°C. Quantitative models of bentonite alteration require relevant input data concerning the types, magnitudes, and rates of these reactions.

The objectives of this project (over 3 years) are to:

- Identify the types and amounts of solid products from experiments reacting montmorillonite clay with varying amounts of Fe^{2+} for different times and different temperatures.
- Evaluate the experimental data to derive rates and mechanisms of the alteration of montmorillonite to Fe sheet silicates.
- Investigate the thermodynamic stability of montmorillonite with regard to various

Fe sheet silicates.

- Conduct experiments with compacted bentonite and iron to investigate impacts upon swelling behaviour.
- Assess the impact of bentonite alteration by Fe-bearing solutions upon EBS design.

In this report, work carried out for the period April - December 1999 is described.

Conclusions of this task are as follows;

The bulk composition of Kunipia-F starting material was presented in the Second and Third Progress Reports of this project. XRD analyses indicate that Kunipia-F consists predominantly of di-octahedral smectite.

The end member composition of this smectite was determined in the Third Progress Report by considering the FT-IR spectra of the material and its mineral formula. These techniques indicate that Kunipia-F is composed predominantly of sodium-montmorillonite.

Cation exchange capacity and acid-base titrations have been carried out on Kunipia-F. The results of these characterisation techniques are summarised in this report. It has been found that the cation exchange capacity (CEC) of Kunipia-F is approximately 122 meq/100g, as determined the Cu(EDA)_2^{2+} method described by Bergaya and Vayer (1997).

7. Indication of technical factor for site selection

7.1 Technical factor from the viewpoint of siting selection criteria.

The objective of this task is to review the strengths and limitations of the site-selection methodology employed by the U.S. DOE prior to the passage of amendments to the Nuclear Waste Policy Act of 1982 (NWPA). This methodology is also evaluated for its applicability, possibly in modified form, to site-selection studies planned in Japan.

The review focuses on geochemical issues. The key questions relevant to these issues are:

- How were site-selection criteria in the U.S. stated or discussed in laws, regulations and DOE/NRC rulings?
- What kind of R&D items (geochemical issues) was identified during the process of defining site-selection criteria? And
- Was an R&D program designed to deal with site-selection issues, and, if so, how was it structured?

These questions are evaluated by consulting three documents prepared in accordance with the NWPA:

- 10CFR960 (technical guidelines for a repository - DOE),
- 10CFR60 (requirements and criteria for a repository - NRC), and
- 40CFR191 (general guidelines – EPA).

In addition, the review considers the Multiattribute-Utility Analysis (MUA) technique that has been advocated in the U.S. to assist evaluation of site-selection criteria.

The results of the review to date identify the legal framework for site selection adopted by the U. S.. General siting guidelines are specified in 10 CFR 960, which required the DOE to follow a seven part decision and evaluation process for selecting candidate sites following an initial screening process. Postclosure system guidelines, which define general requirements for the performance of the repository after system closure, are based on standards proposed by the U.S. Environmental Protection Agency and released as 40 CFR Part 191, and the criteria promulgated by the U.S. Nuclear Regulatory Commission in 10 CFR Part 60. Both the postclosure and preclosure technical guidelines also specify conditions that would qualify and disqualify sites, as well as conditions that would be considered favorable or potentially adverse. Geochemical issues are rather vaguely defined in all these documents, however, and are discounted in general compared with a site's geological and, above all, hydrogeological characteristics. A complex R&D program involving primarily management by private contracting companies in cooperation with national laboratories was set up for three sites identified by the DOE decision and evaluation process. Intense criticism of this process by the public, the National Academy of Sciences and others lead to an assessment of the MUA as an alternative approach. This assessment terminated with amendment of the NWPA in 1987.

Remaining work on this task includes a review of the MUA and detailed reporting of the results summarized above.

7.2 Technical factor based on information of the Uranium deposits.

The solubilities of $\text{ThO}_2(\text{am})$ and $\text{UO}_2(\text{am})$ calculated from the thermodynamic data in the Eh-12 Report appear more than two orders of magnitude higher for Th and more than 2 orders of magnitude lower for U compared to the values estimated from the behaviors of these elements in nature. The thermodynamic data on other actinoid elements must also be reevaluated.

An examination of recent experimental data on the dissolution kinetics of $\text{UO}_2(\text{am})$

suggests that the dissolution rates of radiogenic compounds in oxidized groundwaters may be much slower than previously believed by most scientists. Therefore, oxidized environments, as well as reduced environments, may be considered as possible sites for underground repository sites.

8. Summary

A review by the specialist of geochemistry is taken by this research to confirm the reliability of the evaluation technique about the geochemical phenomenon in the second progress report. Then, in this study we have done necessary experimental research and the geochemical calculation in order to enhance the reliability of the performance assessment. And, we have researched about geochemistry technical factor of criteria for disposal site selection in the foreign countries. Conclusion of this study are as follows;

(1) Technical review for geochemical model and data of the second progress report.

The thermodynamic database used by JNC in their model, especially those on alumino silicate minerals, are obsolete. The thermodynamic data-set adopted by JNC do not appear to include the recent thermodynamic data on important clay minerals. According to the recent thermodynamic data, the equilibrium between kaolinite + feldspar (albite, microcline), which is the key assumption in JNC's estimation of the ratios of major cations (Na, K, Ca, Mg, H), is found to be an invalid assumption.

(2) Validity of the SRLP, FRLP and MRNP Groundwater Categories Based on an Evaluation of Deep Groundwater Chemistry in Japan and Other Countries

The critically evaluated and corrected set of groundwater analyses discussed above was evaluated using HCA/PCA. We have discussed about determine whether distinct groundwater categories can be defined that are consistent with the chemistry of JNCs SRLP, FRLP and MRNP groundwaters.

(3) Study on equilibrium and kinetic for redox reaction.

Kinetic approaches, rather than equilibrium approaches, will be more useful in the estimating of groundwater chemistry in underground repository sites, and in the repository performance assessments.

(4) Study on thermodynamic of Se

We have investigated Se solubility and solubility limiting solid phase of Se. In previous study, Se solubility was limited by Se (cr). However, formation of thermodynamically stable Fe-Se solid phase was suggested in 1998. From this phenomenon, thermodynamically more stable FeSe_2 formation would be expected after long time and it is very useful for HLW disposal system.

This study, we performed more solubility measurements and discussed. Especially,

we examined on Se chemical species, Se solid species and aqueous characteristic (pH, Eh).

(5) Study on degradation of engineered barrier material.

The bulk composition of Kunipia-F starting material was presented in the Second and Third Progress Reports of this project. XRD analyses indicate that Kunipia-F consists predominantly of di-octahedral smectite.

Cation exchange capacity and acid-base titrations have been carried out on Kunipia-F. The results of these characterisation techniques are summarised in this report. It has been found that the cation exchange capacity (CEC) of Kunipia-F is approximately 122 meq/100g, as determined the Cu (EDA)₂²⁺ method described by Bergaya and Vayer (1997).

(6) Indication of technical factor for site selection

An examination of recent experimental data on the dissolution kinetics of UO₂(am) suggests that the dissolution rates of radiogenic compounds in oxidized groundwater may be much slower than previously believed by most scientists. Therefore, oxidized environments, as well as reduced environments, may be considered as possible sites for underground repository sites.