

ニアフィールドにおける酸化還元状態変遷
の解析のためのモデル開発
(研究報告)

1999年2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下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Information Section,
Administration Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

ニアフィールドにおける酸化還元状態変遷の解析のためのモデル開発
(研究報告)

千葉 保¹⁾, 笹本 広²⁾, 三木 崇史¹⁾, 稲垣 学¹⁾, 油井三和²⁾

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分の対象となる地下深部において、地下水は、一般的に溶存酸素濃度が低く、還元性であると考えられる。しかしながら、処分場の建設・操業期間中、坑道周辺の領域（岩盤および地下水）は大気に開放されるため、大気中の酸素が岩盤中に拡散し、処分場閉鎖後においても残存する可能性があると考えられる。その場合、処分場の閉鎖後に生ずる可能性のある過渡的な酸化状態は、地層処分システムの安全性確保の観点では好ましくない。そのため、坑道周辺を含むニアフィールドにおける酸化還元状態の変遷挙動を把握しておくことは重要であると考えられる。

本資料では、坑道の掘削に伴い変化すると考えられるニアフィールド母岩や緩衝材中の酸化還元状態の変遷挙動を評価するため、汎用の解析ツールを使用し、基本的な化学場の変遷を解析するためのモデルを構築した。

今回、モデル化した対象領域は、ニアフィールド母岩および緩衝材である。ニアフィールド母岩では、①堆積岩を想定する場合、対象領域を多孔質媒体近似とし、②結晶質岩を想定する場合、対象領域中の亀裂の取り扱いによって、多孔質媒体近似または平行平板亀裂近似を併用したモデルを考慮した。緩衝材については、多孔質媒体近似のモデルを考慮した。

また、今回構築したモデルでは、これらの対象領域中での地下水中の溶存酸素および Fe^{2+} の変化を推測する。地下水中的溶存酸素と Fe^{2+} の挙動については、①多孔質媒体近似の場合、拡散による化学種の移動を考慮し、②亀裂性媒体近似の場合、母岩マトリクス部における化学種の拡散および亀裂内部での地下水の移流に伴う化学種の移動（今回構築したモデルでは、地下水中的溶存酸素のみ）を考慮した。なお、いずれのケースにおいても、地下水中的溶存酸素と Fe^{2+} の反応および母岩に含まれる含鉄鉱物からの Fe^{2+} の供給を速度論的に取り扱った。

1) 日揮株式会社

2) 核燃料サイクル開発機構 東海事業所

*Model Development to Evaluate Evolution of
Redox Conditions in the Near Field*

Tamotsu Chiba¹⁾, Hiroshi Sasamoto²⁾, Takahito Miki¹⁾
Manabu Inagaki¹⁾, Mikazu Yui²⁾

Abstract

Deep underground is thought to be a potential place for high level radioactive waste repository. It is believed that the chemical condition of deep groundwater is generally anoxic and reducing. However, during construction and operation phase of repository, oxygen will diffuse some distance into the surrounding rock mass, and diffused oxygen may remain in the surrounding rock mass even after repository closure. In such a case, the transitional redox condition around the drift is not preferable in view point of safety assessment for HLW disposal. Hence, it is very important to evaluate evolution of redox conditions in the near field.

This report describes the status of model development to evaluate evolution of redox conditions in the near field. We use the commercial solver to equate the mathematical equations which mean evolution of redox condition in the near field.

The target area modeled in this report are near field rock mass and engineered barrier (buffer). In case of near field rock mass, we consider the following two geological media : ① porous media for sedimentary rock, ② fractured media for crystalline rock. In case of the engineered barrier, we regard buffer as porous media.

We simulate the behavior of dissolved oxygen and Fe²⁺ in groundwater during evolution of redox condition in the near field rock mass and the buffer. In case of the porous media, we consider diffusion of chemical species as dominant transport mechanism. On the other hand, in case of the fractured media, we consider diffusion of chemical species in rock matrix and advection of that (only dissolved oxygen considered in this model) in fracture as transport mechanism. We also use the rate law of iron oxidation reaction and dissolution of Fe-bearing minerals in this model besides.

1) JGC Corporation

2) Japan Nuclear Cycle Development Institute Tokai Works

目 次

1.はじめに	1
2.酸化還元状態の変遷過程をモデル化する上での基本的考え方	2
2. 1 酸化還元状態変遷過程のシナリオ	3
2. 2 モデル化した対象領域・反応, 現象	4
2. 2. 1 ニアフィールド母岩	6
2. 2. 1. 1 亀裂性媒体で考慮する含鉄鉱物	6
2. 2. 1. 2 多孔質媒体で考慮する含鉄鉱物	8
2. 2. 1. 3 坑道周辺における水理	8
2. 2. 2 緩衝材	8
2. 2. 3 オーバーパック	9
2. 3 解析モデルの概念図・設定条件	10
3.ニアフィールド母岩における解析モデルの数式化	12
3. 1 亀裂性媒体	12
3. 2 多孔質媒体	18
4.緩衝材における解析モデルの数式化	22
5.酸化還元状態の指標としてのEhの算出	25
6.まとめ	27
7.謝辞	28
8.参考文献	28

図 表 類

表 1 : 花崗岩類の割れ目を充填している鉱物の例	7
表 2 : モデル化した対象領域において考慮した反応・現象に関する設定条件	10
図 1 : 解析モデルの概念図	11
図 2 : ニアフィールド母岩における解析体系（概要図）	14
図 3 : 黄鉄鉱の酸化溶解反応のモデル (Stumm and Morgan, 1981)	14

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、処分場の建設に必要とされる工期は、数十年のオーダーとして考えられている(例えば、NAGRA, 1985; 動力炉・核燃料開発事業団, 1998)。処分場建設から処分場の閉鎖に至るまでのプロセスとしては、例えば、立坑の掘削、横坑の掘削、廃棄体の定置、処分坑の埋め戻し、立坑の埋め戻し、処分場の閉鎖などの一連の工程が想定されている(動力炉・核燃料開発事業団, 1998)。

高レベル放射性廃棄物が処分される地下深部の地質環境下では、一般的に地下水は、溶存酸素濃度が低く、還元性であると考えられている(例えば、Grenthe et al., 1992; Pearson and Sholtis, 1993; Vieno et al., 1992; 動力炉・核燃料開発事業団, 1992)。このような還元的な地下環境は、事前調査のための試錐孔掘削や処分場建設のための坑道掘削などによる擾乱により還元環境が乱されなければ、放射性核種が地下水に溶解し難い環境であると考えられる。

しかしながら、処分場の建設・操業期間中に処分坑道周辺の領域(岩盤および地下水)は、大気と接するため、大気中の酸素や炭酸ガスが岩盤中に拡散し、処分場閉鎖後においても、坑道周辺の領域に残存し、酸化性の状態になる可能性もあると考えられる。また、岩盤中に拡散した酸素や炭酸ガスの影響により、例えば母岩が堆積岩の場合、母岩に含まれる含鉄鉱物の酸化(黄鉄鉱の酸化など)、方解石の溶解反応や石膏の沈殿反応などが促進され、坑道周辺岩盤の化学的性質が変わることも推測されている(McKinley, 1989)。この様な変化が生じた場合、地層処分システムの性能評価にあたっては、オーバーパックの腐食速度や酸化還元反応に鋭敏な放射性核種(U, Tcなど)の移行挙動などに影響を与える可能性があるため重要であると考えられている(Malmstrom et al., 1995)。さらに、処分場の建設・操業期間は、坑道周辺岩盤は不飽和状態であるが、処分場閉鎖後はもとの飽和状態に戻ると予想されるため、処分場の建設・操業期間中に生じた不飽和状態は過渡的なものであると考えられる。そのため、第2次とりまとめにおいては、過渡的状態における坑道周辺岩盤で生ずる地球化学反応の速度論的検討の必要性が重要な課題として挙げられている(原子力パックエンド対策専門部会, 1997)。

本資料では、坑道掘削に伴い変化するニアフィールド母岩や緩衝材中の地球化学的状態を評価するための基本的な化学場の変遷を解析するモデルを構築した。モデルの構築にあたっては、まず、処分の基本手順(すなわち、処分場の建設、廃棄体の埋設、処分場の埋め戻し)に従って、各々の過程において、坑道周辺の領域で生ずると考えられる地球化学的反応を整理し、酸化還元状態の変遷シナリオとしてまとめた。次に、坑道周辺領域での酸化還元状態の変遷過程を推測するために必要な概念モデル(坑道側からの酸素の拡散・消費、岩盤側からの Fe^{2+} の移流拡散・消費を考慮したモデル)をもとに、解析のための数学モデルを作成した。作成した数学モデルは、差分汎用ソルバーである SPADE (Williams and Woods, 1994) を用いて計算が行えるように定式化した。これにより、坑道掘削に伴い変化するニアフィールド母岩や緩衝材中の酸化還元状態を推測することを可能にした。

2. 酸化還元状態の変遷過程をモデル化する上での基本的考え方

ニアフィールドにおける酸化還元状態の時間的な変遷過程は、特に、オーバーパックの基本的機能である放射性核種の閉じこめ期間（1000年程度）に影響を与えると考えられるため重要な因子の一つである。処分場が想定される様な地下深部の地質環境では、地下水は、①表層土壌や岩盤中の微生物の活動を介した有機物の酸化に伴う酸素の消費、②岩盤に含まれる含鉄鉱物（例えば、黄鉄鉱、黒雲母、磁鉄鉱など）から溶出した Fe^{2+} との反応による酸素の消費などにより、地下水中の溶存酸素が消費され、地下深部に達するまでにほとんど溶存酸素が存在しない還元性の状態になると考えられる（例えば、Wikberg, 1988；Yui et al., 1999）。この様な地下深部の還元環境下で、処分場の建設・操業に伴い、地下深部の岩盤および地下水が大気と接し、処分坑道の壁面から酸素が拡散したり、坑道内で酸化された地下水が亀裂を通じて岩盤側に流入することで、坑道周辺の領域が酸化される可能性が示唆されている（SKB, 1998；笹本ほか, 1999）。しかしながら、例えば、スウェーデンの HRL (Hard Rock Laboratory) における Block-scale での REDOX 試験において、地表下約 70m にまで達する断層破碎帯を通じて表層の酸化性地下水が浸入しても、土壌中の有機物および断層破碎帯中に含まれる含鉄鉱物が有する還元能力により、もとの還元的な状態に回復することが報じられている（Banwart et al., 1994）。従って、この様な岩盤および地下水が有する酸化還元緩衝能力を考慮すれば、一時的に酸化された坑道周辺の領域も、処分場閉鎖後には、もとの還元性の状態に回復することが期待できると考えられる。

ニアフィールドにおける酸化還元状態の変遷過程をモデル化するにあたっては、まず、処分の基本手順（すなわち、処分場の建設、廃棄体の埋設、処分場の埋め戻し）に従って、各々の過程において、坑道周辺の領域で生ずると考えられる地球化学的反応を整理し、酸化還元状態変遷過程のシナリオとしてまとめた。次に、釜石原位置試験における REDOX 調査・研究（笹本ほか, 1999）で構築された坑道周辺で生ずる現象の概念モデルを参考に、坑道側からの酸素の拡散・消費、岩盤側からの Fe^{2+} の移流拡散・消費を考慮したモデルを数式化し、処分場建設・操業期間中のニアフィールド母岩領域の酸化還元状態の変遷過程を推測するための解析コードを開発した。解析にあたっては、東濃地域の堆積岩や釜石地域の結晶質岩を対象にして得られた各パラメータ（例えば、岩盤の空隙率、含鉄鉱物の含有量など）を参考データとして与え、坑道掘削後、大気と接した坑道壁面からの酸素の拡散挙動、地下水中の溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化を推測した（千葉ほか, 1999）。さらに、処分場閉鎖後、ニアフィールド母岩中に残存する溶存酸素が緩衝材中に逆拡散する過程をモデル化し、処分場閉鎖後のニアフィールド母岩および緩衝材中での酸化還元状態の変遷過程も推測した（千葉ほか, 1999）。

2. 1 酸化還元状態変遷過程のシナリオ

処分場の建設から処分場の閉鎖までの工程を考慮し、ニアフィールド母岩および緩衝材中の酸化還元状態の変遷過程を推測するため、本資料での解析モデルでは、以下の様なシナリオを検討した。

- ・ステップ1 ($t < 0$) : 処分坑道掘削前
- ・ステップ2 ($0 < t < T_{c1}$) : 処分場操業中
- ・ステップ3 ($T_{c1} < t < T_{c1} + T_{sat}$) : 処分場閉鎖から再冠水開始までの期間
- ・ステップ4 ($T_{c1} + T_{sat} < t < T_{c1} + T_{sat} + T_{red}$) : 再冠水から還元状態へ回復するまでの期間

なお、上述の各ステップにおいて考慮した時間区分 (T_{c1}, T_{sat}, T_{red}) については、各々、以下の様に定義した。

- ・ T_{c1} : 処分坑道を掘削開始してから、処分場を閉鎖するまでの期間（すなわち、処分坑道が大気と接している期間）
- ・ T_{sat} : 処分坑道の掘削に伴い発生する不飽和領域が飽和状態に回復するまでに要する期間
- ・ T_{red} : ニアフィールド母岩および緩衝材中の空隙水が還元状態に回復するまでに要する期間

上記の時間区分の中で考慮すべき期間のうち、①処分坑道の開放期間は、処分場の建設時における掘削工法や操業時の工程などにより左右され得る、②再冠水に要する期間は、同一処分場内においても、岩盤の透水性や透水性亀裂の頻度などにより左右され得ると考えられるため、具体的な処分レイアウト・工程や処分サイトが特定されていない現段階では、特定することが困難である。そこで、ここでは、処分坑道の開放期間としては、第2次取りまとめ第1ドラフト（動力炉・核燃料開発事業団、1998）を参考に、処分場閉鎖までの期間として50年間を仮定した。なお、この間に処分坑道周辺には不飽和領域が生ずると考えられるが、不飽和領域がどの程度の範囲に渡って広がっている可能性があるかに関しては、不明な点が多いため、ここでは、処分坑道周辺での不飽和状態は考慮せず、飽和状態での地球化学的変化を推測する。また、不飽和領域が飽和状態に回復するまでに要する期間（すなわち、再冠水に要する期間）については、例えば、第1次取りまとめ（動力炉・核燃料開発事業団、1992）では、処分坑道閉鎖後、100年間程度が見込まれている。しかしながら、再冠水に至るまでの不飽和状態における地球化学的状態を評価するためには、不飽和領域が飽和状態に回復するまでの水理学的な変化とその間に生ずる地球化学的変化をリンクさせて考える必要があり、現段階では評価が困難である。そこで、ここでは、処分坑道周辺の不飽和領域は処分場閉鎖後、速やかに飽和状態に回復するとし、飽和状態での地球化学的状態として解析を行う。但し、飽和状態に回復しても、処分坑道の開放期間中にニアフィールド母岩中に侵入し、母岩側からの Fe^{2+} との反応により消費され尽くされず残存した溶存酸素は、そのままニアフィールド母岩中に残存しているものとして解析する。

上述の仮定（設定）をもとに、ニアフィールドにおける酸化還元状態変遷過程のシナリオを以下の通りとした。

- ①還元状態であった地下深部に処分場建設のための坑道が掘削される。坑道内には、空気が侵入し、坑道壁面は大気と接した状態になる。
- ②坑道周辺岩盤中の空隙は、地下水に飽和されている。掘削直後の坑道周辺岩盤中の地下水は、坑道掘削前と同様の還元性である。
- ③坑道内に侵入した空気（酸素）は、坑道周辺岩盤に拡散して行く。ここで、空気中の酸素が地下水中に溶存する反応は、瞬時に生ずるものと仮定する。
- ④結晶質岩を対象とする場合、坑道内で空気と接し、大気平衡になった地下水が亀裂を通じて岩盤側に浸入すると共に、地下水中の溶存酸素を岩盤側に輸送する。また、亀裂表面から岩盤内部へ地下水中的溶存酸素が拡散する。
- ⑤岩盤空隙水中に溶存した酸素は、地下水中的 Fe^{2+} および岩盤中に含まれる含鉄鉱物から溶解した Fe^{2+} と反応し、消費される。
- ⑥③～⑤の過程は、坑道が開放されている期間（50年間），継続して生ずるものとする。
- ⑦オーバーパックに収容された廃棄体および緩衝材の設置が終了し、坑道掘削後、50年経過後に坑道が埋め戻される。
- ⑧緩衝材は、速やかに地下水により飽和される。その際、緩衝材中の空隙水は、保守的に大気平衡の地下水により飽和されると仮定する。緩衝材中では、緩衝材空隙水中の溶存酸素が、緩衝材中に不純物として存在する黄鉄鉱の酸化溶解に伴い生ずる Fe^{2+} と反応し、消費される。
- ⑨緩衝材内側（オーバーパック／緩衝材界面）での空隙水中の Fe^{2+} 濃度は、オーバーパックの腐食生成物との化学平衡により、その濃度が支配されると仮定する。
- ⑩⑦～⑨の過程を通じて、処分場埋め戻し後のニアフィールドにおける酸化還元状態が変化していく。なお、処分場埋め戻し後に、岩盤空隙水中に溶存酸素が残存する場合には、緩衝材側に逆拡散し、緩衝材中に含まれる黄鉄鉱の酸化溶解に伴い生ずる Fe^{2+} との反応により消費されるものとする。

2. 2 モデル化した対象領域・反応、現象

ニアフィールドにおける酸化還元状態の変遷過程を解析するためにモデル化した対象領域は、以下の通りである。

- ・人工バリア周辺の岩盤（ニアフィールド母岩）
- ・人工バリア周辺の岩盤中に存在する亀裂（母岩が結晶質岩の場合）
- ・埋め戻し後（処分場閉鎖後）の人工バリア（緩衝材）

また、ニアフィールドにおける酸化還元状態の変遷過程を解析する上で、上記の3つの対象領域中で考慮した主要な反応および現象は、以下の通りである。

A) 坑道開放期間中（坑道掘削後、50年間）：2. 1の「酸化還元状態変遷過程のシナリオ」のうち、①～⑤の過程に相当する。

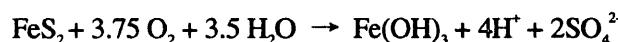
- ・坑道壁面から岩盤内部への空気中の酸素の拡散
- ・結晶質岩を対象とする場合、岩盤中に存在する亀裂を通じて、坑道内の空気と接し、大気平衡になった地下水が岩盤側に流入し、溶存酸素を輸送する（地下水の移流）。また、亀裂表面から岩盤内部への地下水中の溶存酸素の拡散。
- ・ニアフィールド母岩中での地下水中の Fe^{2+} と溶存酸素との化学反応
- ・ニアフィールド母岩中に含まれる含鉄鉱物からの Fe^{2+} の溶解反応

B) 坑道埋め戻し後（坑道掘削後、50年間以降）：2. 1の「酸化還元状態変遷過程のシナリオ」のうち、⑦～⑩の過程に相当する。

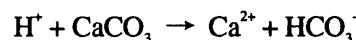
- ・緩衝材空隙水への酸素の溶解
- ・緩衝材中での緩衝材外側から内側への酸素の拡散
- ・緩衝材中に含まれる黄鉄鉱からの Fe^{2+} の溶解反応
- ・緩衝材内側（オーバーパック／緩衝材界面）から緩衝材外側への Fe^{2+} の拡散：緩衝材内側の空隙水の Fe^{2+} 濃度は、オーバーパックの腐食生成物と空隙水の化学平衡により支配されており、緩衝材内側から外側にかけて濃度勾配が生ずるため。
- ・坑道埋め戻し直後、ニアフィールド母岩の空隙水中に残存する溶存酸素の緩衝材側への逆拡散

ニアフィールドにおいては、酸化還元状態の変化だけでなく、地下水の pH も同時に変化すると考えられる。例えば McKinley (1988) は、母岩に堆積岩を想定した場合の掘削影響領域における地下水の pH の緩衝作用に関して、以下の様に考察している。

母岩が堆積岩の場合、典型的な含鉄鉱物として黄鉄鉱が考えられるが、黄鉄鉱の酸化溶解により Fe(OH)_3 が生ずる反応により、地下水の pH が低下することが予想される。



黄鉄鉱の酸化溶解により生じた酸は、堆積岩中に一般的に認められる方解石の溶解反応により消費され、地下水の pH が緩衝されると考えられる。



また、地下水中に Ca^{2+} が溶存していれば、黄鉄鉱の酸化溶解で生じた SO_4^{2-} と反応し、石膏として沈殿する可能性もある。さらに、黄鉄鉱の酸化溶解に伴い生ずる jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) が地下水の pH を緩衝する可能性も指摘されている。この他に、アルミニウム珪酸塩鉱物の溶解に伴う H^+ の消費も考慮すべき反応の一つとして考えられている。

現実的には、酸化還元状態の変化に係わる反応に加え、上記の様な掘削影響領域における地下水の pH の変化に係わる反応も考慮する必要があるが、様々な反応が相互に作用しながら、掘削影響領域における地球化学的状態が変化していくと予想され、非常に複雑であり、モデル化することは困難である。今回のモデル開発にあたっては、地下水の pH の変化に関しては、モデル化の中で考慮せず、地下水の pH は一定であると仮定した。但し、解析にあたっては、初期地下水の pH の値を変化させて (pH の値に幅をもたせて)、感度解析的に影響を見ることとした (千葉ほか, 1999)。

2. 2. 1 ニアフィールド母岩

今回のモデル開発において対象としたニアフィールド母岩は、以下の 2 通りの地質媒体である。この様な地質媒体の区分は、地質媒体中での物質の移行経路および水理学的特性に着目して行われた (動力炉・核燃料開発事業団, 1992)。今回のモデル開発で考慮する主な現象および反応は、拡散・移流および化学反応であり、これらに着目した解析を行う上では、以下の様な地質媒体区分が適当であると判断した。

- ・亀裂性媒体：花崗岩などに代表される結晶質岩を対象
- ・多孔質媒体：砂岩、凝灰岩などに代表される堆積岩を対象

なお、結晶質岩を対象とする場合、岩盤中に存在する亀裂を考慮する。結晶質岩を亀裂性媒体として近似し解析を行う場合、対象とする岩盤中に一定の開口幅を有する亀裂を設定し、亀裂を通じて、坑道内の空気と接し、大気平衡になった地下水が岩盤側に流入し、溶存酸素を輸送するケースと坑道壁面から坑道内の酸素が岩盤中に拡散していくケースを合わせた二次元の解析モデルを検討した。

2. 2. 1. 1 亀裂性媒体で考慮する含鉄鉱物

結晶質岩の代表例である花崗岩類を例に、亀裂性媒体で考慮する含鉄鉱物に関して検討した。花崗岩類は、深成岩の代表的なものであり、日本列島では、国土の約 10%程度を占めている (吉田, 1995)。これらは、本州から九州北部に断続的に広範囲に分布しており、日本列島主部の骨格をなしている。花崗岩類を構成する鉱物は、一般に無色鉱物が主で、有色鉱物は比較的少ない。含鉄鉱物としては、有色鉱物である黒雲母、角閃石が主であり、その他に副成分鉱物として、磁鐵鉱やチタン鉄鉱などが含まれる (黒田・諏訪, 1983)。ちなみに、結晶質岩の一例である、釜石地域の栗橋花崗閃綠岩では、含鉄鉱物の量としては、黒雲母が多い (石原・鈴木, 1974)。

結晶質岩中の地下水は、主に亀裂中を流れしており (例えば、渡辺・田中, 1995; Osawa et al., 1994)，地下水は主に亀裂中の充填鉱物と接していると考えられる。花崗岩類中の亀裂充填部に認められる鉱物としては、炭酸塩鉱物、粘土鉱物、沸石類などが代表的であるが、これら充填部に認められる鉱物の種類と量は、各サイトにおける岩体により異なる (例えば、油井ほか, 1992; 表 1 参照)。含鉄鉱物としては、緑泥石などに代表される粘土鉱物、黄鉄

表1：花崗岩類の割れ目を充填している鉱物の例（油井ほか, 1992）

土岐カコウ岩類	人形峠カコウ岩類	栗橋カコウ岩類	広島県、島根県下のカコウ岩類
<p>〔ケイ酸塩鉱物〕</p> <p>(粘土鉱物)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・スメクタイト ・雲母粘土鉱物 ・カオリン ・緑泥石 	<p>〔ケイ酸塩鉱物〕</p> <p>(粘土鉱物)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・スメクタイト ・雲母粘土鉱物 ・緑泥石 <p>(沸 石)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・濁沸石 ・束沸石 	<p>〔ケイ酸塩鉱物〕</p> <p>(粘土鉱物)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・(白色粘土) ・緑泥石 <p>(沸 石)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・濁沸石 ・束沸石 <p>(その他)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・石英 ・緑簾石 ・ブレーナイト 	<p>〔ケイ酸塩鉱物〕</p> <p>(粘土鉱物)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・雲母粘土鉱物 ・スメクタイト ・雲母／スクリバ混合層鉱物 ・カオリン ・カオリン／スクリバ混合層鉱物 <p>(沸 石)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・濁沸石 ・束沸石
<p>〔炭酸塩鉱物〕</p> <ul style="list-style-type: none"> ・方解石 	<p>〔炭酸塩鉱物〕</p> <ul style="list-style-type: none"> ・方解石 ・ドロマイド ・菱鐵鉱 ・霞石 <p>(その他)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・黄鐵鉱 ・針鐵鉱 ・輝水鉛鉱 	<p>〔炭酸塩鉱物〕</p> <ul style="list-style-type: none"> ・方解石 <p>(その他)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・(酸化鉄) 	

鉱、鉄の水酸化物、断層破碎帯においては、母岩起源の黒雲母や角閃石なども含まれている。

ここでは、上記の情報をもとに、花崗岩類に含まれる含鉄鉱物として、比較的多く含まれる黒雲母を選定した。ちなみに、スウェーデン SKB において、花崗岩質岩石の酸化還元能を調べるための調査が行われており、その中でも比較的多く含まれる含鉄鉱物として黒雲母に着目している (Banwart, 1995)。

2. 2. 1. 2 多孔質媒体で考慮する含鉄鉱物

堆積岩は地殻の約 10%程度を占めるにすぎないが、堆積岩が地表を覆っている面積比は大きく、海洋底を含めると地球表面の約 90%にも達する (水谷ほか, 1987)。堆積岩は成因によって、碎屑性堆積岩および化学・生物的堆積岩に大きく分類される (都城・久城, 1975)。前者は、既存の岩石に含まれていた鉱物などが風化・削剥・運搬され、別の場所で堆積してきた岩石である。後者は堆積物が堆積した場所で、化学的・生物学的に別の岩石として沈殿、堆積してきた岩石である (例えば、石灰岩など)。これらの堆積岩中に含まれる含鉄鉱物は様々であるが、ここでは、地層中での酸化還元状態への関与が大きく、主要な還元剤として考えられる黄鉄鉱を選定した。ちなみに、堆積岩の一例である、東濃地域の凝灰岩中の地下水の酸化還元状態も地層中に含まれる黄鉄鉱が影響していると推測されている (油井ほか, 1993; 動力炉・核燃料開発事業団, 1998)。

2. 2. 1. 3 坑道周辺における水理

坑道掘削後の坑道周辺岩盤の間隙水圧分布を考慮すると、地下水の流れる方向は、一般的に岩盤側から坑道内側であると考えられる。2. 1 で述べたシナリオに記述されている様に、坑道掘削に伴う不飽和領域を考慮していない点では、本資料での解析モデルは、保守性を加味しているとは言えない。そこで、保守性のある解析にするため、ここでは、地下水の流速は 0 とし、実際に生ずると考えられる様な岩盤側から坑道内側への地下水流れは考慮しない。また、2. 1 のシナリオに記述されている様に、結晶質岩を対象とする場合は、坑道内で空気と接し、大気平衡になった地下水が亀裂を通じて岩盤側に浸入すると共に、地下水中的溶存酸素を岩盤側に輸送することで、解析結果が保守的になるようなモデルとした。

2. 2. 2 緩衝材

緩衝材中の空隙水の酸化還元状態は、ニアフィールド母岩から浸入する地下水の地球化学的性質、緩衝材中の還元剤 (還元性物質) の存在、オーバーパック腐食生成物からの Fe^{2+} の供給などの要因により影響を受けると考えられている (例えば、油井ほか, 1992; Wersin et al., 1994)。第 1 次取りまとめにおいては、緩衝材中の酸化還元状態は、空隙水中の溶存酸素と Fe^{2+} との化学反応により支配されると考え、①緩衝材中の黄鉄鉱による溶存酸素の消費、②オーバーパックから拡散してくる Fe^{2+} による溶存酸素の消費を考慮した試算が行われた (油井ほか, 1992; 柴田ほか, 1993)。本資料においても同様に、緩衝材中の酸化還

元状態は、空隙水中の溶存酸素濃度と Fe^{2+} 濃度に支配されると仮定する。また、緩衝材中ににおける地下水や物質の移行は、拡散が支配的であると考えられるため、解析モデルとしては、第1次取りまとめと同様に多孔質媒体として近似する。

また、緩衝材中に含まれる還元性物質としては、例えば、クニゲル V1 の鉱物組成（鈴木ほか, 1992; Ishikawa et al., 1990）を参考にすれば、黄鉄鉱、雲母（黒雲母）および有機物が挙げられる。緩衝材中に含まれるこれらの還元性物質のうち、珪酸塩鉱物である黒雲母の酸化速度は、黄鉄鉱の酸化速度に比べてかなり遅く（White and Yee, 1985; Malmstrom et al., 1993），また、有機物に含まれる炭素の反応性も低く、微生物も存在しないため、下記に示す様な有機物の酸化過程は、かなり制限されると考えられている（Wersin et al., 1994）。



従って、埋め戻し後、緩衝材空隙水中の溶存酸素を主に消費すると考えられる還元性物質は、黄鉄鉱であると考えられる。しかしながら、黒雲母や有機物も潜在的な還元能力を有しているため、緩衝材中の酸素消費に係わる主要な還元性物質として黄鉄鉱のみを考慮し、酸素消費に要する期間を黄鉄鉱の酸化溶解速度で評価すれば、保守的な解析結果を導くモデルになると考えられる。そこで、本資料においても、第1次取りまとめと同様に、緩衝材中の主要な還元剤として黄鉄鉱を選定した。

2. 2. 3 オーバーパック

オーバーパックの候補材料としては、設計・製作および耐食性評価の観点で、炭素鋼オーバーパックが最も技術的見通しが得られている（動力炉・核燃料開発事業団, 1992）。そこで、本資料においても、オーバーパックの候補材料として炭素鋼を想定し、解析を行うモデルとした。

オーバーパックの腐食は、処分場閉鎖後、地下水が緩衝材中に浸入し、緩衝材が冠水し、緩衝材中の空隙水がオーバーパックと接触してから開始すると想定する。この時、緩衝材中の空隙水の地球化学的性質に影響をおよぼすと考えられる反応は、オーバーパック腐食生成物と緩衝材空隙水との反応である。楠戸ほか（1995）によると、鉄-蒸留水-ベントナイト系における室内試験において、炭素鋼の腐食生成物の一つとして、磁鉄鉱が確認されている。一方、鉄-蒸留水系、鉄-人工海水系での室内試験でも腐食生成物として、磁鉄鉱が確認されているが、これらの系の pH や Eh といった水溶液の化学条件を支配する固相としては、熱力学的計算結果をもとに水酸化第一鉄 $[\text{Fe(OH)}_2]$ が考えられている。これらの実験的知見や熱力学的な考察を踏まえ、オーバーパックの腐食生成物としては、水酸化第一鉄あるいは磁鉄鉱を選定した。

なお、解析モデルにおいては、2. 2 でも記述した様に、緩衝材内側の空隙水の Fe^{2+} 濃度をオーバーパックの腐食生成物と緩衝材空隙水との化学平衡により規定し、緩衝材内側から外側にかけての濃度勾配により、 Fe^{2+} が緩衝材外側に拡散していく状態を考慮している。

2. 3 解析モデルの概念図・設定条件

上述の内容をもとに、ニアフィールドにおける酸化還元状態の変遷過程を解析するためにモデル化した対象領域（ニアフィールド母岩、緩衝材）における解析モデルの概念図を図1に示す。また、モデル化した対象領域において考慮した反応・現象に関する設定条件を表2にまとめる。

表2 モデル化した対象領域において考慮した反応・現象に関する設定条件

時間経過	オーバーパック	緩衝材	周辺母岩
坑道掘削 坑道埋め戻し 前の期間として、50年間を想定。	処分場の建設・操業中、 坑道は大気と接した状態にある。		<ul style="list-style-type: none"> 坑道壁面から岩盤内部への酸素の拡散 亀裂部を通じて大気平衡地下水が岩盤内部に流入（結晶質岩） 亀裂表面から岩盤内部への溶存酸素の拡散 岩盤内部での地下水中の溶存酸素と Fe^{2+}との化学反応 岩盤中の含鉄鉱物からの Fe^{2+}の溶解
坑道埋め戻し後	<ul style="list-style-type: none"> 緩衝材内側での空隙水中の Fe^{2+}濃度は、オーバーパックの腐食生成物との化学平衡によりその濃度を規定。 緩衝材内側から外側にかけて生ずる Fe^{2+}の濃度勾配により、緩衝材外側への Fe^{2+}の拡散。 	<ul style="list-style-type: none"> 処分場閉鎖後直後に緩衝材内部は大気平衡にある空隙地下水によって満たされる。 緩衝材中に含まれる黄鉄鉱の酸化溶解に伴い、Fe^{2+}が空隙水中に溶解する。 空隙水中の溶存酸素と Fe^{2+}との化学反応。 	<ul style="list-style-type: none"> 岩盤内部での地下水中の溶存酸素と Fe^{2+}の化学反応は継続。 岩盤中に残存する溶存酸素の緩衝材部分への拡散。 岩盤中に残存する溶存酸素が亀裂表面から岩盤内部に拡散。

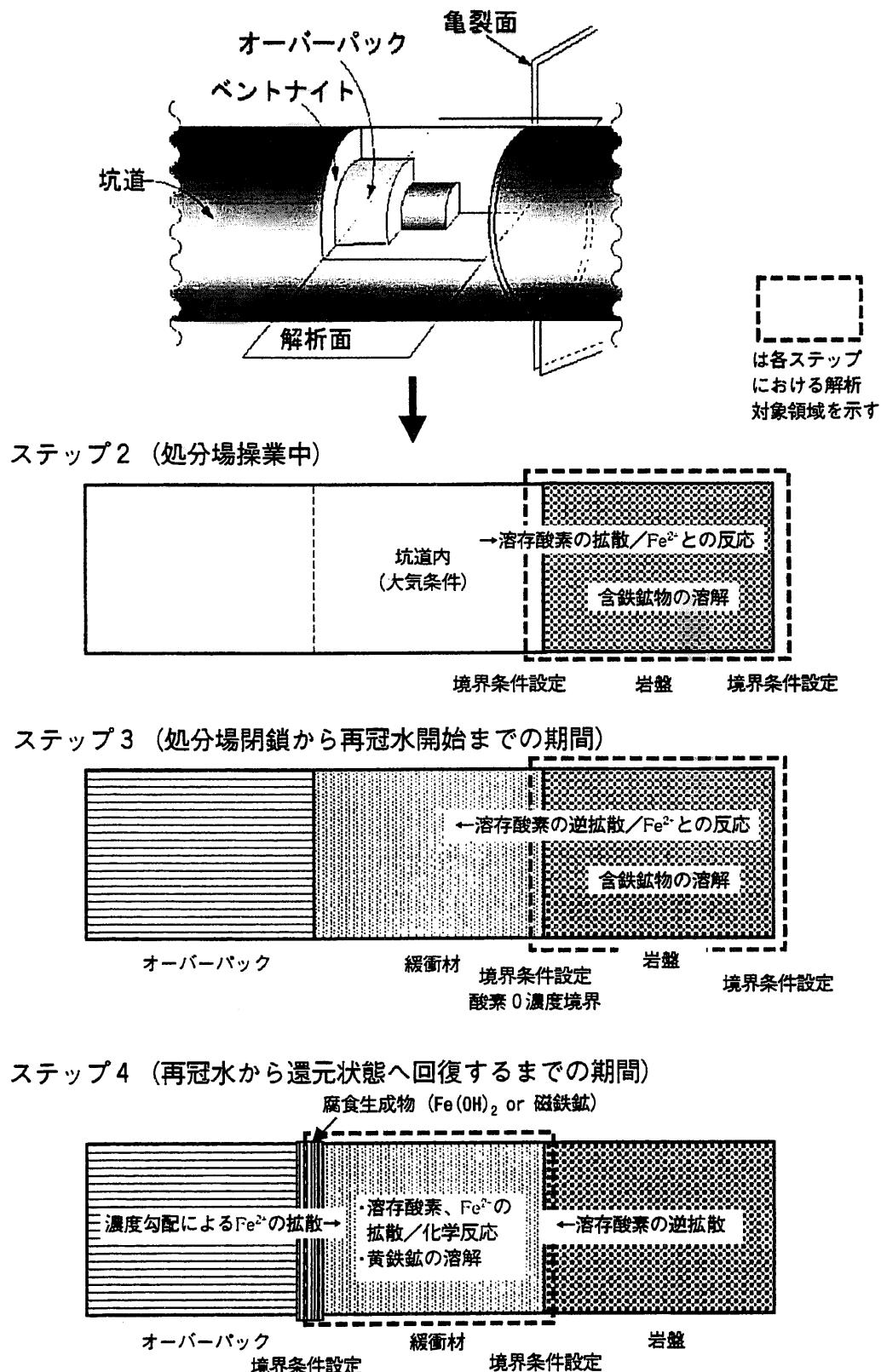


図 1 解析モデルの概念図

3. ニアフィールド母岩における解析モデルの数式化

図1に示した解析モデルの概念図をもとに、ニアフィールド母岩における解析モデルを数式化した。解析モデルを検討するにあたっては、2. 2. 1で記述した様に、ニアフィールド母岩を亀裂性媒体および多孔質媒体に区分した。以下に、各々の地質媒体区分において考慮する①溶存酸素の消費に係わる含鉄鉱物の酸化溶解反応、②含鉄鉱物の酸化溶解反応を律速すると仮定した反応の速度式・速度定数、③対象領域中での溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化に係わる支配方程式、④対象領域における解析の初期条件・境界条件について記す。

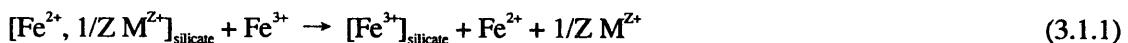
3. 1 亀裂性媒体

2. 2. 1. 1で記述した様に、亀裂性媒体における含鉄鉱物としては、花崗岩類に比較的多く含まれる黒雲母を考慮する。

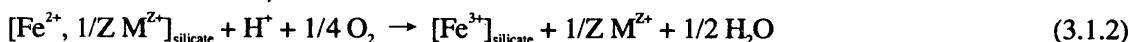
①溶存酸素の消費に係わる含鉄鉱物の酸化溶解反応

黒雲母の様な Fe^{2+} を含む層状珪酸塩鉱物は、比較的溶解速度が遅いため、これらの溶解に伴う溶液中の溶存酸素の消費速度も比較的遅いと予想される。黒雲母の酸化溶解に関する実験的な報告例はあまり多くないが、例えば、White and Yee (1985) により、黒雲母の様な Fe^{2+} を含む珪酸塩鉱物の酸化溶解に関して、以下の様なプロセスが考えられている。

- ・珪酸塩鉱物中の Fe^{2+} が部分的に Fe^{3+} に酸化される。それに伴い生じたe⁻が溶液中の Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元させる。また同時に、珪酸塩鉱物の溶解に伴い、陽イオンが放出される。



- ・ Fe^{2+} は、珪酸塩鉱物の加水分解反応により部分的に溶解すると同時に溶液中の H^+ が消費される。



- ・上記の反応は、溶液中に溶存する Fe^{2+} が溶存酸素により酸化され、アモルファスな Fe^{3+} の水酸化物を生成する反応により加速される。

黒雲母の酸化溶解反応が(3.1.2)式に従うものと仮定すると、鉄と酸素の消費量の割合は、鉄1 molに対して、溶存酸素1/4 molである。

②含鉄鉱物の酸化溶解反応を律速すると仮定した反応の速度式・速度定数

黒雲母の溶解反応に係わる反応経路については、今回のモデル開発にあたって調査した文献 (White and Yee, 1985 ; Malmstrom et al., 1993) では述べられておらず不明であった(三木ほか, 1999)。そこで、(3.1.2)式の反応速度は、溶液中に溶解した Fe^{2+} と溶存酸素の化学反応に律速されると仮定した。



この反応については、これまでに詳細に調べられており(例えば、Stumm and Morgan, 1981),

以下の速度式および速度定数が示されている。

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{k_h [O_2(aq)]}{[H^+]^2} \cdot [Fe^{2+}] \quad (3.1.4)$$

ここで、 k_h ：反応速度定数

$[Fe^{2+}]$ ：Fe²⁺濃度 (mol/L)

$[O_2(aq)]$ ：溶存酸素濃度 (mol/L)

$[H^+]$ ：水素イオン濃度 (mol/L)

である。反応速度定数の値としては、20°Cにおいて、 $k_h = 5 \times 10^{-14}$ (mol/L/s)である。

③対象領域中での溶存酸素および Fe²⁺濃度の変化に係わる支配方程式

亀裂性媒体では、岩盤中に存在する亀裂を考慮するため、対象領域中での溶存酸素および Fe²⁺濃度の変化に係わる解析の次元が二次元になる。そのため、直交座標系において、以下の点を定義する（図 2 参照）。

- ・亀裂は、坑道に垂直な方向に卓越する平行平板亀裂とする。
- ・直交座標系における x 方向は、亀裂の卓越方向とする。 x 方向は、坑道壁面を始点 ($x=0$) とする。
- ・直交座標系における y 方向は、亀裂表面から岩盤マトリクスへの方向とする。 y 方向は、亀裂表面を始点 ($y=0$) とする。
- ・亀裂内部は空洞であり、亀裂充填鉱物は存在しない。
- ・亀裂内部での化学種の移動は一次元で考える。

岩盤マトリクス中の溶存酸素は、濃度勾配に依存する拡散現象により移行する。また、岩盤マトリクス中の Fe²⁺は、溶存酸素との反応で消費されると共に岩盤中の黒雲母の溶解反応により岩盤空隙水中に供給される。この様な、岩盤マトリクス中の溶存酸素および Fe²⁺濃度の変化は、以下の様に定式化される。

$$\varepsilon_R \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = \varepsilon_R D_o \left(\frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{4} \varepsilon_R k_R \frac{[Fe^{2+}][O_2]}{[H^+]^2} \quad (3.1.5)$$

$$\varepsilon_R \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial t} = \varepsilon_R D_{Fe} \left(\frac{\partial^2 [Fe^{2+}]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [Fe^{2+}]}{\partial y^2} \right) - \varepsilon_R k_R \frac{[Fe^{2+}][O_2]}{[H^+]^2} + k_s Si \left(1 - \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]^*} \right) \quad (3.1.6)$$

(3.1.5)式は、岩盤マトリクス中の溶存酸素濃度の変化、(3.1.6)式は Fe²⁺濃度の変化を各々示している。なお、黒雲母からの Fe²⁺の供給を考慮した解析モデルとするため、(3.1.6)式において、黒雲母の反応比表面積および見かけ上の Fe²⁺溶解速度を便宜的に設定した。見かけ上の Fe²⁺溶解速度は、地下水中的 Fe²⁺濃度と Fe²⁺飽和濃度の差に依存すると仮定し、設定した。(3.1.5)式および(3.1.6)式中の定数および変数は、各々、以下の通りである。

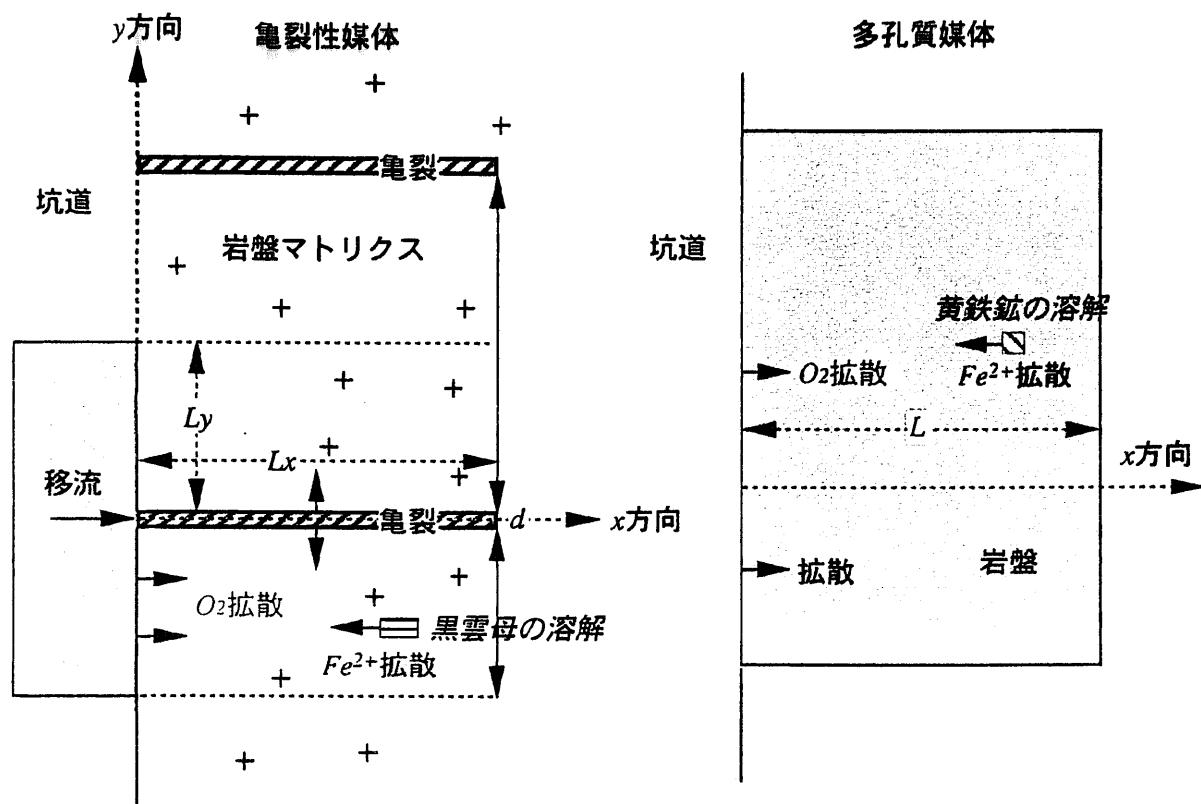


図2：ニアフィールド母岩における解析体系（概要図）

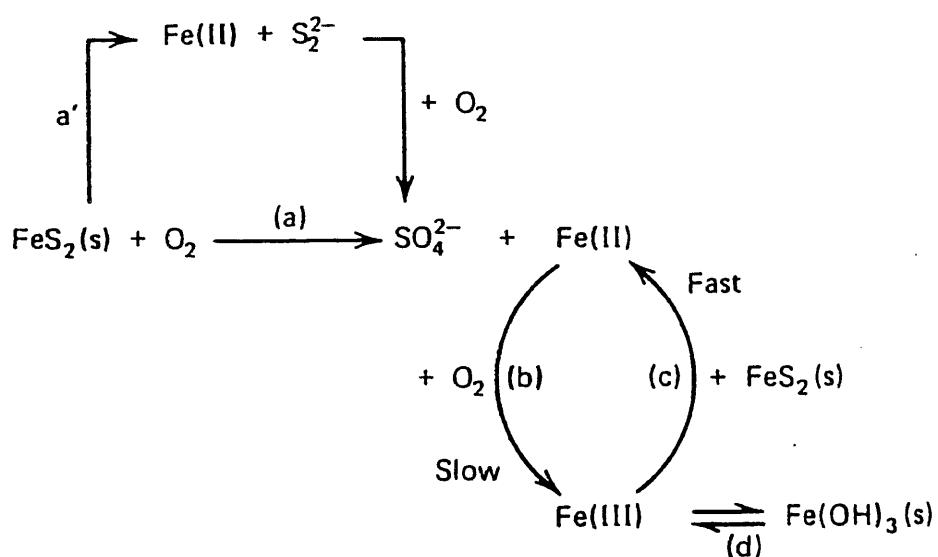


図3：黄鉄鉱の酸化溶解反応のモデル (Stumm and Morgan, 1981)

- ϵ_R : 岩盤の空隙率 (–)
 t : 坑道解放後経過時間 (年)
 x : 坑道壁面を始点 (0) とする亀裂の深さ方向への距離 (m)
 y : 亀裂表面を始点 (0) とする岩盤マトリクス方向への距離 (m)
 $[Fe^{2+}]$: 岩盤空隙水中の Fe^{2+} 濃度 (mol/m^3)
 $[Fe^{2+}]^*$: 岩盤空隙水中の Fe^{2+} 飽和濃度 (mol/m^3)
 $[O_2]$: 岩盤空隙水中の溶存酸素濃度 (mol/m^3)
 $[H^+]$: 岩盤空隙水中の水素イオン濃度 (mol/m^3)
 k_R : Fe^{2+} の酸化反応速度定数 (mol/m^3)
 k_s : 黒雲母の溶解速度定数 (mol/m^3)
 Si : 岩盤中に含まれる黒雲母の空隙水との反応比表面積 (m^2/m^3)
 D_o : 溶存酸素の拡散係数 (m^2/y)
 D_{Fe} : Fe^{2+} の拡散係数 (m^2/y)

一方、亀裂中では、大気平衡になった地下水が亀裂を通じて岩盤側に浸入すると共に、地下水中の溶存酸素が岩盤側に輸送される（移流・分散）。また、亀裂の表面から岩盤マトリクスに向けて溶存酸素が拡散し、岩盤マトリクス中の Fe^{2+} と反応し、消費される。しかしながら、今回の解析モデルでは、亀裂を通じて岩盤側に流入する地下水中の溶存酸素量に比べ、亀裂中の地下水に溶存する Fe^{2+} の量が遙かに少ないと考えられるため、亀裂中での溶存酸素と Fe^{2+} の反応や亀裂表面から拡散した溶存酸素と Fe^{2+} との反応は考慮せず、亀裂部では溶存酸素の移動（移流・分散・拡散）のみを考慮した。この様な亀裂中での溶存酸素の変化は、以下の様に定式化される。

$$\frac{d \partial [O_2]}{2 \partial t} = \frac{d}{2} D_F \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - \frac{d}{2} v \frac{\partial [O_2]}{\partial x} - \epsilon_R D_o \frac{\partial [O_2]}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad (3.1.7)$$

ここで、 d : 亀裂開口幅 (m)

D_F : 亀裂内部での溶存酸素の拡散係数（分散効果も含む） (m^2/y)

v : 亀裂内部での地下水流速 (m)

y : 亀裂表面から岩盤マトリクス方向への距離 (m)

(3.1.7)式における末尾の項は、亀裂表面から岩盤マトリクスへの溶存酸素の拡散を意味する。

④対象領域における解析の初期条件・境界条件

対象領域における地下水中の溶存酸素および Fe^{2+} 濃度に関する初期条件・境界条件について、以下にまとめると。

A : 初期条件

$$[Fe^{2+}](t=0) = [Fe^{2+}]^* \quad (3.1.8)$$

(3.1.8)式は、岩盤空隙水中の Fe^{2+} 濃度の初期条件を示す。

$$[O_2](t=0)=0 \quad (3.1.9)$$

(3.1.9)式は、岩盤空隙水中の溶存酸素濃度の初期条件を示す。

$$[O_2](t=0)=0 \quad (3.1.10)$$

(3.1.10)式は、亀裂中地下水の溶存酸素濃度の初期条件を示す。

B : 境界条件

二次元の解析になるため、境界条件は、 x 方向および y 方向の各々について設定する必要がある。

$$[O_2]|_{x=0} = \begin{cases} [O_2]^* & \text{at } t < T_{cl} \\ 0 & \text{at } t \geq T_{cl} \end{cases} \quad (3.1.11)$$

(3.1.11)式は、亀裂中 x 方向における地下水中の溶存酸素濃度の境界条件（坑道側）を示す。

$$\left. \frac{\partial [O_2]}{\partial x} \right|_{x=L_x} = 0 \quad (3.1.12)$$

(3.1.12)式は、亀裂中 x 方向における地下水中の溶存酸素濃度の境界条件（岩盤側）を示す。

$$\left. \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (0 < y < L_y) \quad (3.1.13)$$

(3.1.13)式は、岩盤マトリクス部 x 方向における空隙水中の Fe^{2+} 濃度の境界条件（坑道側）を示す。

$$\left. \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial x} \right|_{x=L_x} = 0 \quad (0 < y < L_y) \quad (3.1.14)$$

(3.1.14)式は、岩盤マトリクス部 x 方向における空隙水中の Fe^{2+} 濃度の境界条件（岩盤側）を示す。

$$[O_2] \Big|_{x=0} = \begin{cases} [O_2]^* & \text{at } t < TcI \\ 0 & \text{at } t \geq TcI \end{cases} \quad (0 < y < Ly) \quad (3.1.15)$$

(3.1.15)式は、岩盤マトリクス部 x 方向における空隙水中の溶存酸素濃度の境界条件（坑道側）を示す。

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial x} \Big|_{x=Lx} = 0 \quad (0 < y < Ly) \quad (3.1.16)$$

(3.1.16)式は、岩盤マトリクス部 x 方向における空隙水中の溶存酸素濃度の境界条件（岩盤側）を示す。

$$[Fe^{2+}] \Big|_{y=0} = 0 \quad (0 < x < Lx) \quad (3.1.17)$$

(3.1.17)式は、岩盤マトリクス部 y 方向における空隙水中の Fe^{2+} 濃度の境界条件（亀裂表面側）を示す。

$$\frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial y} \Big|_{y=Ly} = 0 \quad (0 < x < Lx) \quad (3.1.18)$$

(3.1.18)式は、岩盤マトリクス部 y 方向における空隙水中の Fe^{2+} 濃度の境界条件（岩盤マトリクス側）を示す。

$$[O_2]_{INFISSUE} = [O_2]_{INROCKMATRIX, at y=0} \quad (0 < x < Lx) \quad (3.1.19)$$

(3.1.19)式は、岩盤マトリクス部 y 方向における空隙水中の溶存酸素濃度の境界条件（亀裂表面側）を示す。この式は、亀裂と岩盤の境界部分で地下水（或いは空隙水）中の溶存酸素濃度にバランスをとらせていることを示している。なお、本解析モデルでは、亀裂内部での地下水中の溶存酸素濃度は、亀裂開口部中のどの部分においても均一であるとしている。

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial y} \Big|_{y=Ly} = 0 \quad (0 < x < Lx) \quad (3.1.20)$$

(3.1.20)式は、岩盤マトリクス部 y 方向における空隙水中の溶存酸素濃度の境界条件（岩盤マトリクス側）を示す。

なお、上記の式中の TcI , $[O_2]^*$, L , Lx および Ly については、以下の通りである。

TcI : 処分坑道掘削後～閉鎖までの期間 (y)

[O₂]^{}* : 大気平衡下での地下水中に溶存する酸素の量 (mol/m³)

L : 解析領域の最大深さ (広がり) (m)

Lx : 解析にあたって設定する *x* 方向での距離 (m)

Ly : 解析にあたって設定する *y* 方向での距離 (m)

亀裂の卓越方向である *x* 方向の境界条件は、厳密には、無限遠において 0 とするのが妥当であるが、解析を実施するためには、有限の値 (*Ly*) を与えてやる必要がある。亀裂性媒体の場合、亀裂中の地下水流れにより、地下水中の溶存酸素が輸送（移流・分散）されるため、拡散のみで移行する場合に比べて、より遠くまで溶存酸素が侵入すると考えられる。この場合、本解析モデルで用いる有限差分の計算では、解析に要する時間が長くなり、解析上の負荷が大きくなり効率的ではない。そこで、(3.1.16)式では、亀裂の下流側（岩盤側）の境界条件で、濃度 0 とするのではなく、濃度勾配が 0 となる様な設定を試みている。

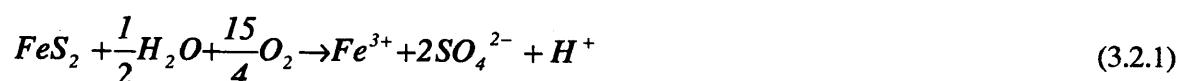
また、亀裂表面から岩盤マトリクスへの方向 (*y* 方向) での距離を示す *Ly* は、岩盤中の亀裂の頻度に依存する。例えば、亀裂の頻度を *n* 本/m とすると、隣り合う亀裂同士の間隔は、1/n 本となる。岩盤マトリクス部が均一であるとすると、亀裂表面から岩盤マトリクスへの溶存酸素の拡散は、亀裂間の中央を境に対象な結果になると予想される。そのため、(3.1.18) 式および(3.1.20)では、亀裂間中央の境界面において鏡面対象となる境界条件を設定している。なお、*Ly* は、岩盤中の亀裂頻度に応じて設定する。

3. 2 多孔質媒体

2. 2. 1. 2 で記述した様に、多孔質媒体における含鉄鉱物としては、黄鉄鉱を考慮する。

①溶存酸素の消費に係わる含鉄鉱物の酸化溶解反応

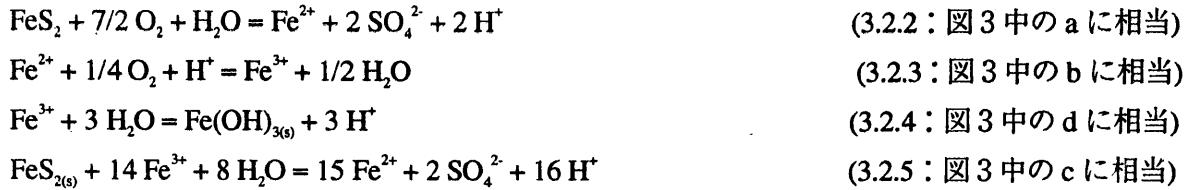
黄鉄鉱の酸化溶解反応は、以下の式に従うものと仮定する。



(3.2.1)式において、鉄と酸素の消費量の割合は、鉄 1 mol に対して、溶存酸素 15/4 mol である。

②含鉄鉱物の酸化溶解反応を律速すると仮定した反応の速度式・速度定数

黄鉄鉱の酸化溶解反応に係わる反応経路としては、図 3 に示すようなモデルが考えられている (Stumm and Morgan, 1981)。すなわち、黄鉄鉱の酸化溶解に係わる全体的な反応としては、以下の様な反応が考えられている。



黄鉄鉱は、酸素により酸化され、黄鉄鉱中の sulfide (S^{2-}) が sulfate (S^{4-}) に酸化され、その際に、溶液中に Fe^{2+} と酸 (H^+) を放出する (3.2.2 式)。その後、 Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化される (3.2.3 式)。そして、生じた Fe^{3+} は、難溶性の ferric hydroxide [$\text{Fe(OH)}_{3(s)}$] になる (3.2.4 式)。この間の Fe^{2+} が $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ に酸化される反応の速度は遅い。一方、 Fe^{3+} は、黄鉄鉱自身により還元される (3.2.5 式)。(3.2.5)式の反応の方が、 Fe^{2+} が $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ に酸化される反応よりも速い。(3.2.5 式)で生じた Fe^{2+} は、(3.2.3)式の反応に取り込まれ、結果として、図3に示される反応サイクルが動き出すことになる。ちなみに、(3.2.1)式の反応は、(3.2.2)式と(3.2.3)式から求めた。

本資料では、図3をもとに、(3.2.1)式に示される黄鉄鉱の酸化溶解反応の反応速度が(3.1.3)式に示される Fe^{2+} と溶存酸素の化学反応に律速されると仮定した。(3.1.3)式の反応の速度式・速度定数は、3. 1：亀裂性媒体における解析モデルの数式化の部分に記述してある通り。

③対象領域中での溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化に係わる支配方程式

多孔質媒体では、対象領域中での溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化に係わる解析の次元は一次元である(図2参照)。また、対象領域中での溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化は、基本的に亀裂性媒体での岩盤マトリクス中でのこれらの変化と同様である。すなわち、岩盤中での溶存酸素は、濃度勾配に依存する拡散現象により移行し、一方、岩盤側から拡散してきた Fe^{2+} は、溶存酸素との反応で消費されると共に黄鉄鉱の溶解反応により岩盤空隙水中に供給される。この様な岩盤中での溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化は、以下の様に定式化される。

$$\varepsilon_R \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = \varepsilon_R D_o \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - \frac{15}{4} \varepsilon_R k_R \frac{[Fe^{2+}][O_2]}{[H^+]^2} \quad (3.2.6)$$

$$\varepsilon_R \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial t} = \varepsilon_R D_{Fe} \frac{\partial^2 [Fe^{2+}]}{\partial x^2} - \varepsilon_R k_R \frac{[Fe^{2+}][O_2]}{[H^+]^2} + k_s Si \left(1 - \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]^*} \right) \quad (3.2.7)$$

(3.2.6)式は、岩盤中での溶存酸素濃度の変化、(3.2.7)式は Fe^{2+} 濃度の変化を各々示している。なお、黄鉄鉱からの Fe^{2+} の供給を考慮した解析モデルとするため、(3.2.7)式において、黄鉄鉱の反応比表面積および見かけ上の Fe^{2+} 溶解速度を便宜的に設定した。見かけ上の Fe^{2+} 溶解速度は、地下水中的 Fe^{2+} 濃度と Fe^{2+} 飽和濃度の差に依存すると仮定し、設定した。(3.2.6)式および(3.2.7)式中の定数および変数は、各々、以下の通りである。

ϵ_R : 岩盤の空隙率 (–)
 t : 坑道解放後経過時間 (年)
 x : 坑道壁面を始点 (0) とする岩盤深さ方向への距離 (m)
 $[Fe^{2+}]$: 岩盤空隙水中の Fe^{2+} 濃度 (mol/m^3)
 $[Fe^{2+}]^*$: 岩盤空隙水中の Fe^{2+} 飽和濃度 (mol/m^3)
 $[O_2]$: 岩盤空隙水中の溶存酸素濃度 (mol/m^3)
 $[H^+]$: 岩盤空隙水中の水素イオン濃度 (mol/m^3)
 k_R : Fe^{2+} の酸化反応速度定数 (mol/m^3)
 k_s : 黄鉄鉱の溶解速度定数 (mol/m^3)
 Si : 岩盤中に含まれる黄鉄鉱の空隙水との反応比表面積 (m^2/m^3)
 D_o : 溶存酸素の拡散係数 (m^2/y)
 D_{Fe} : Fe^{2+} の拡散係数 (m^2/y)

④対象領域における解析の初期条件・境界条件

対象領域における地下水中の溶存酸素および Fe^{2+} 濃度に関する初期条件・境界条件について、以下にまとめる。

A : 初期条件

$$[Fe^{2+}](t=0) = [Fe^{2+}]^* \quad (3.2.8)$$

(3.2.8)式は、岩盤空隙水中の Fe^{2+} 濃度の初期条件を示す。

$$[O_2](t=0) = 0 \quad (3.2.9)$$

(3.2.9)式は、岩盤空隙水中の溶存酸素濃度の初期条件を示す。

B : 境界条件

$$\left. \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (3.2.10)$$

(3.2.10)式は、岩盤空隙水中の Fe^{2+} 濃度の境界条件（坑道側）を示す。

$$[Fe^{2+}] \Big|_{x=L} = [Fe^{2+}]^* \quad (3.2.11)$$

(3.2.11)式は、岩盤空隙水中の Fe^{2+} 濃度の境界条件（岩盤側）を示す。

$$[O_2] \Big|_{x=0} = \begin{cases} [O_2]^* & \text{at } t < TcI \\ 0 & \text{at } t \geq TcI \end{cases} \quad (3.2.12)$$

(3.2.12)式は、岩盤空隙水中の溶存酸素濃度の境界条件（坑道側）を示す。

$$[O_2] \Big|_{x=L} = 0 \quad (3.2.13)$$

(3.2.13)式は、岩盤空隙水中の溶存酸素濃度の境界条件（岩盤側）を示す。

なお、上記の式中の TcI , $[O_2]^*$ および L については、以下の通りである。

TcI ：処分坑道掘削後～閉鎖までの期間 (y)

$[O_2]^*$ ：大気平衡下での地下水中に溶存する酸素の量 (mol/m³)

L ：解析領域の最大深さ（広がり） (m)

坑道側での岩盤空隙水中の Fe^{2+} 濃度の境界条件を示す (3.2.10)式では、 $x=0$ すなわち坑道壁面において、 Fe^{2+} 濃度が 0 であり、坑道壁面から坑道側に Fe^{2+} が流出していくことが無いことを示す。なお、解析領域の最大深さは、解析上、便宜的に設定する値である。

4. 緩衝材における解析モデルの数式化

図1に示した解析モデルの概念図をもとに、緩衝材における解析モデルを数式化した。緩衝材中での酸化還元状態の変遷過程を推測する解析モデルは、基本的にはニアフィールド母岩の多孔質媒体の場合と同様なモデルである。但し、緩衝材設置後は坑道が埋め戻されていること、緩衝材内側にはオーバーパックが設置されていること等により、解析の初期条件や境界条件がニアフィールド母岩における解析モデルとは異なる。

以下に、ニアフィールド母岩における解析モデルの数式化の場合と同様に、①溶存酸素の消費に係わる含鉄鉱物の酸化溶解反応、②含鉄鉱物の酸化溶解反応を律速すると仮定した反応の速度式・速度定数、③対象領域中での溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化に係わる支配方程式、④対象領域における解析の初期条件・境界条件について記す。

①溶存酸素の消費に係わる含鉄鉱物の酸化溶解反応

2. 2. 2で記述した様に、緩衝材中での含鉄鉱物としては、黄鉄鉱を考慮する。従って、ニアフィールド母岩における多孔質媒体の場合と同様に、黄鉄鉱の酸化溶解反応式として、(3.2.1)式を仮定する。

②含鉄鉱物の酸化溶解反応を律速すると仮定した反応の速度式・速度定数

ニアフィールド母岩における場合と同様に、(3.1.3)式に示される Fe^{2+} と溶存酸素の化学反応に律速されると仮定する。(3.1.3)式の反応の速度式・速度定数は、3. 1：亀裂性媒体における解析モデルの数式化の部分に記述してある通り。

③対象領域中での溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化に係わる支配方程式

緩衝材中での溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化に係わる解析の次元は、一次元である。また、緩衝材中での溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化に関する解析モデルは、基本的にニアフィールド母岩における多孔質媒体の場合と同様である。すなわち、緩衝材中の溶存酸素は、濃度勾配に依存する拡散現象により移行し、一方、緩衝材内側から拡散してきた Fe^{2+} （オーバーパック／緩衝材界面からの Fe^{2+} の濃度勾配による影響を含む）は、溶存酸素との反応により消費されると共に緩衝材中の黄鉄鉱の溶解反応により緩衝材空隙水中に供給される。この様な緩衝材中の溶存酸素および Fe^{2+} 濃度の変化は、以下の様に定式化される。

$$\varepsilon_B \frac{\partial [O_2]}{\partial \tau} = \varepsilon_B D_{o,B} \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial \xi^2} - \frac{15}{4} \varepsilon_B k_R \frac{[Fe^{2+}][O_2]}{[H^+]^2} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_B \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial \tau} = \varepsilon_B D_{Fe,B} \frac{\partial^2 [Fe^{2+}]}{\partial \xi^2} - \varepsilon_B k_R \frac{[Fe^{2+}][O_2]}{[H^+]^2} + k_s S t_B \left(1 - \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]^*} \right) \quad (4.2)$$

(4.1)式は、岩盤中での溶存酸素濃度の変化、(4.2)式は Fe^{2+} 濃度の変化を各々示している。なお、黄鉄鉱からの Fe^{2+} の供給を考慮した解析モデルとするため、(4.2)式において、黄鉄鉱の反応比表面積および見かけ上の Fe^{2+} 溶解速度を便宜的に設定した。見かけ上の Fe^{2+} 溶解速度は、地下水中の Fe^{2+} 濃度と Fe^{2+} 鮫和濃度の差に依存すると仮定し、設定した。(4.1)式および(4.2)式中の定数および変数は、各々、以下の通りである。

ϵ_B ：緩衝材の空隙率 (–)

τ ：坑道解放後経過時間 (年)

ξ ：オーバーパック表面を始点 (0) とする緩衝材内側方向への距離 (m)

$[\text{Fe}^{2+}]$ ：緩衝材空隙水中の Fe^{2+} 濃度 (mol/m^3)

$[\text{Fe}^{2+}]^*$ ：緩衝材空隙水中の Fe^{2+} 鮫和濃度 (mol/m^3)

$[\text{O}_2]$ ：緩衝材空隙水中の溶存酸素濃度 (mol/m^3)

$[\text{H}^+]$ ：緩衝材空隙水中の水素イオン濃度 (mol/m^3)

k_r ： Fe^{2+} の酸化反応速度定数 (mol/m^3)

k_s ：黄鉄鉱の溶解速度定数 (mol/m^3)

S_i ：緩衝材中に含まれる黄鉄鉱の空隙水との反応比表面積 (m^2/m^3)

$D_{0,B}$ ：緩衝材中での溶存酸素の拡散係数 (m^2/y)

$D_{\text{Fe},B}$ ：緩衝材中での Fe^{2+} の拡散係数 (m^2/y)

④対象領域における解析の初期条件・境界条件

緩衝材空隙水中の溶存酸素および Fe^{2+} 濃度に関する初期条件・境界条件について、以下にまとめると。

A : 初期条件

$$[\text{Fe}^{2+}](\tau=0)=0 \quad (4.3)$$

(4.3)式は、緩衝材空隙水中の Fe^{2+} 濃度の初期条件を示す。

$$[\text{O}_2](\tau=0)=[\text{O}_2]^* \quad (4.4)$$

(4.4)式は、緩衝材空隙水中の溶存酸素濃度の初期条件を示す。

B : 境界条件

$$[\text{Fe}^{2+}]|_{\xi=0}=[\text{Fe}^{2+}]^* \quad (4.5)$$

(4.5)式は、緩衝材空隙水中の Fe^{2+} 濃度の境界条件（緩衝材内側：オーバーパック／緩衝材境界）を示す。

$$\left. \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial \xi} \right|_{\xi=LB} = 0 \quad (4.6)$$

(4.6)式は、緩衝材空隙水中の Fe^{2+} 濃度の境界条件（岩盤側：岩盤／緩衝材境界）を示す。

$$\left. \frac{\partial [O_2]}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad (4.7)$$

(4.7)式は、緩衝材空隙水中の溶存酸素濃度の境界条件（緩衝材内側：オーバーパック／緩衝材境界）を示す。

$$\varepsilon_B D_{o,B} \left. \frac{\partial [O_2]}{\partial \xi} \right|_{\xi=LB} = FLUX(\tau) \quad (4.8)$$

(4.8)式は、緩衝材空隙水中の溶存酸素濃度の境界条件（岩盤側：岩盤／緩衝材境界）を示す。なお、上記の式中の τ , $[O_2]^*$ および LB については、以下の通りである。

τ ：処分坑道閉鎖後の経過時間： $\tau = t + TcI$ (y)

$[O_2]^*$ ：大気平衡下での緩衝材空隙水中に溶存する酸素の量 (mol/m³)

LB ：緩衝材の厚さ (m)

(4.8)式の $FLUX(\tau)$ は、ニアフィールド母岩に残存する岩盤空隙水中の溶存酸素が緩衝材側に逆拡散することを示す。厳密には、以下の式で定義される。

$$FLUX(t - TcI) = -\varepsilon_R D_o \left. \frac{\partial [O_2]}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (4.9)$$

(4.9)式で示される緩衝材側への溶存酸素のフラックスは、ニアフィールド母岩空隙水中での溶存酸素濃度の挙動（変化）に影響される。本解析モデルでは、ニアフィールド母岩部分と緩衝材部分を各々別々に解析し、ニアフィールド母岩での解析結果（残存する岩盤空隙水中の溶存酸素量）をインプットとし、緩衝材部分での解析を行う。ニアフィールド母岩での解析結果は、地下水の pH, 母岩中に含まれる含鉄鉱物と水との反応比表面積など幾つかの変量に左右されると考えられ、解析ケースが多くなると予想される。そこで、実際に解析を行う際には、ニアフィールド母岩での解析結果のうち、緩衝材側への影響が最も大きいと考えられるケース・最も小さいと考えられるケース（残存する岩盤空隙水中の溶存酸素量の最大／最小）の2つのケースを選び、緩衝材部分での解析を行う（千葉ほか, 1999）。

5. 酸化還元状態の指標としてのEhの算出

地下水および緩衝材空隙水中の酸化還元電位（Eh）を支配していると考えられる主要な反応を特定することは、非常に難しい。例えば、Lindberg and Runnells (1984) は、USGS が収集した約 150,000 件にのぼる膨大な地下水データから、酸化還元反応に係わる redox-pair の分析がなされている 611 件のデータを対象に WATEQFC という地球化学コードを用いて Eh を計算し、実測値の Eh と比較検討している。比較の結果からは、実測値と計算値の Eh が一致しないケースが多く、これらの地下水データの Eh を幾つかの考えられ得る redox-pair を基にした熱力学的計算で検討することはあまり意味が無いと報じている。また、Langmuir (1997) も熱力学的に意味のある Eh は、例えば acid mine waters、鉄を多量に溶存する地下水、硫化物に富む堆積層中の地下水など、溶存 Fe, Mn, S に富む地下水に限られると述べている。一方、海外および国内の原位置試験サイトで得られた深部地下水の Eh に関して、Fe や S が関係する redox-pair をもとに熱力学的に算出された値が実測値をよく近似している例も報告されている（例えば、Grenthe et al., 1992 : Pitkanen and Forswan, 1992 : 油井ほか, 1993 : Iwatsuki and Yoshida, 1998 : 笹本ほか, 1999）。

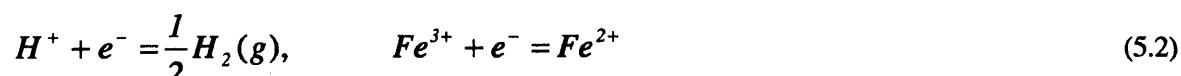
この様に地下水の Eh を推定する試み・推定方法の妥当性の有無に関しては、様々な報告例があり、一概に述べることはできない。これを解決するためには、個々のデータに対して、Eh の測定上に問題はないか（測定するまでに微量の酸素の混入などが生じていないか？）、熱力学的な解釈に意味があるか（地下水の滞留時間と考慮する反応の反応速度との関係は？）を検討し、判断することが重要である。

本解析では、空隙水に溶存する酸素と Fe^{2+} の反応を考えており、これらの反応に伴う酸化還元電位の変化を $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の redox-pair を用いて算出した Eh を一例に検討する。但し、上述した様に、この様にして算出された Eh は、今回の解析における反応の進行に伴う相対的な酸化還元状態の変遷過程を見るための指標の 1 つに過ぎず、Eh の値として絶対的な意味は無い。

ちなみに、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の redox-pair による Eh の算出は、以下の様にして行うことができる (Drever, 1988)。



(5.1)の反応は、



の半電池反応からなる。

(5.1)の反応のギブス自由エネルギー ΔG_{react} は,

$$\begin{aligned}\Delta G_{react} &= \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{H^+}}{a_{Fe^{3+}} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \right) \\ &= \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right) \quad (\because a_{H^+} = p_{H_2}^{1/2} = 1)\end{aligned}\tag{5.3}$$

一方, ΔG_{react} と Eh の間には, 以下の関係がある。

$$\Delta G = -nFEh\tag{5.4}$$

(5.3)を $-nF$ で除すと,

$$-\frac{\Delta G_{react}}{nF} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right)\tag{5.5}$$

(5.5)式を(5.4)式に代入すると,

$$\begin{aligned}Eh &= E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right) \\ &= E^{\circ} - \frac{2.303}{nF} RT \log \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right) \quad (\because \ln x = 2.303 \log x)\end{aligned}\tag{5.6}$$

なお, 上式中の E° , R , T , F , n については, 各々, 以下の通りである。

E° : 標準酸化電位 (V)

R : 気体定数 (8.314×10^3 kJ/deg mol)

T : 絶対温度 (K)

F : ファラデー定数 (96.42 kJ/V g eq)

n : 反応に伴う電子の数

6.まとめ

本資料では、処分坑道の掘削に伴い変化すると考えられるニアフィールド母岩および緩衝材中の酸化還元状態変遷挙動を評価するための概念モデル（解析モデル）・数学モデルを構築した。

以下に、本資料で構築した解析モデルにおいて考慮した①解析対象領域、②解析対象項目、③解析モデルで考慮した主要な反応・現象について、各々、まとめる。

①解析対象領域

- ・ニアフィールド母岩：結晶質岩、堆積岩

結晶質岩を想定する場合、対象領域中の亀裂の取り扱いにより、多孔質媒体近似または平行平板亀裂近似を併用した。堆積岩を想定する場合、多孔質媒体近似とした。

- ・人工バリア（緩衝材）

緩衝材中は多孔質媒体近似とした。

②解析対象項目

主な解析対象項目は、空隙水中の溶存酸素および Fe^{2+} 濃度である。また、反応の進行に伴う相対的な酸化還元状態の変遷過程を見るための指標の1つとして、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の redox pairに基づき算出された Eh を用いる。

③解析モデルで考慮した主要な反応・現象

A：坑道開放期間中

- ・坑道壁面から岩盤内部への空気中の酸素の拡散
- ・結晶質岩を対象とする場合、岩盤中に存在する亀裂を通じて、坑道内の空気と接し、大気平衡になった地下水が岩盤側に流入し、溶存酸素を輸送する（地下水の移流）。また、亀裂表面から岩盤内部への地下水中の溶存酸素の拡散。
- ・ニアフィールド母岩中での地下水中の Fe^{2+} と溶存酸素との化学反応
- ・ニアフィールド母岩中に含まれる含鉄鉱物からの Fe^{2+} の溶解反応

B：坑道埋め戻し後

- ・緩衝材空隙水への酸素の溶解
- ・緩衝材中での緩衝材外側から内側への酸素の拡散
- ・緩衝材中に含まれる黄鉄鉱からの Fe^{2+} の溶解反応
- ・緩衝材内側（オーバーパック／緩衝材界面）から緩衝材外側への Fe^{2+} の拡散：緩衝材内側の空隙水の Fe^{2+} 濃度は、オーバーパックの腐食生成物と空隙水の化学平衡により規定しており、緩衝材内側から外側にかけて濃度勾配が生ずるため。
- ・坑道埋め戻し直後、ニアフィールド母岩の空隙水中に残存する溶存酸素の緩衝材側への逆拡散

7. 謝辞

本報告書の作成にあたって、東海事業所・処分バリア性能研究グループの柴田雅博氏には、解析モデルの数式化にあたって、御助言を頂きました。深く感謝致します。

8. 参考文献

- Banwart S, Gustafsson E, Laaksoharju M, Nilsson A-C, Tullborg E-L and Willin B, 1994 : Large-scale intrusion of shallow water into a vertical fracture zone in crystalline bedrock : initial hydrochemical perturbation during tunnel construction at the Aspo Hard Rock Laboratory, southeastern Sweden, Water Resour Res., 30, pp.1747-1763
- Banwart S, 1995 : The fate of oxygen in the repository during closure - version 1.0 -, SKB ABSTSRAPPORT 95-46
- 千葉 保・笹本 広・三木崇史・稻垣 学・油井三和, 1999 :ニアフィールドにおける酸化還元状態の変遷に関する予察的解析, 核燃料サイクル開発機構 技術資料(準備中)
- 動力炉・核燃料開発事業団, 1992 :高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書－平成3年度－, 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN1410 92-081
- 動力炉・核燃料開発事業団, 1998 :地層処分研究開発第2次とりまとめ第1ドラフト, 平成10年9月2日, 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN1412 98-013
- Drever J I, 1988 : The geochemistry of natural waters (2nd edition), Prentice Hall, ISBN 0-13-351396-3
- 原子力バックエンド対策専門部会, 1997 :高レベル放射性廃棄物の地層処分研究開発等の今後の進め方について, 平成9年4月15日, 原子力委員会原子力バックエンド対策専門部会
- Grenthe I, Stumm W, Laaksoharju M, Nilsson A-C and Wikberg P, 1992 : Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems, Chem.Geol.98, 131-150
- 石原舜三・鈴木淑夫, 1974 :北上山地の白亜紀花崗岩類Ⅲ, 鉱物容量比, 地質調査所報告, 251, pp.23-29
- Ishikawa H, Amemiya K, Yusa Y and Sasaki N, 1990 : Comparison of fundamental properties of Japanese bentonites as buffer material for waste disposal, Science Geologiques, Proceedings of the 9th international clay conference, Strasbourg, vol.3, pp.107-115
- Iwatsuki T and Yoshida H, 1999 : Groundwater chemistry and fracture mineralogy in the basement granitic rock in the Tono uranium mine area, Gifu Prefecture, Japan - Groundwater composition, Eh evolution analysis by fracture filling minerals -, Geochemical Journal (in press)
- 黒田吉益・諫訪兼位, 1983 :偏光顕微鏡と岩石鉱物, 共立出版株式会社

- 楠戸伊緒里・本田 明・油井三和, 1995 : 鉄-水-ペントナイト混合系における化学的相互作用に関する研究, 第42回腐食防食討論会講演集, pp.109-112
- Langmuir D, 1997 : Aqueous environmental geochemistry, Prentice Hall, ISBN 0-02-3674121
- Lindberg R E and Runnels D D, 1984 : Ground water redox reactions : An analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling, Science, 225, pp.925-927
- Malmstrom M, Banwart S, Duro L, Wersin P and Bruno J, 1995 : Biotite and chlorite weathering at 25°C, SKB Technical Report 95-01, The Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm
- McKinley I G, 1988 : The near-field geochemistry of HLW disposal in an argillaceous host rock, Nagra Technical Report NTB 88-26
- 都城秋穂・久城育夫, 1975 : 岩石学Ⅱ, 岩石の性質と分類, 共立全書 205, 共立出版, pp.1-171
- 水谷伸治朗・斎藤靖二・勘米良亀齡, 1987 : 日本の堆積岩, 岩波書店, pp.1-226
- 三木崇史・笹本 広・三木崇史・稻垣 学・油井三和, 1999 : ニアフィールドにおける酸化還元反応に関する文献調査, 核燃料サイクル開発機構 技術資料(準備中)
- Nagra 1985 : Project Gewahr 1985 : Nuclear waste management in Switzerland : Feasibility studies and safety analysis ; Nagra Project Gewahr report series NGB 85-01-NGB 85-08, Nagra, Baden, Switzerland
- Osawa H, Sasamoto H, Nohara T, Ota K and Yoshida H, 1995 : Development of a conceptual flow-path model of nuclide migration in crystalline rock - A case study at the Kamaishi in-situ test site, Japan -, In : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, pp.1267-1273
- Pearson F J and Sholtis A, 1993 : Chemistry of reference waters of the crystalline basement of northern Switzerland for safety assessment studies, Nagra Technical Report NTB 93-07
- Pitkanen P and Forsman H-L, 1992 : Hydrogeochemical interpretation of the groundwater at Olkiluoto, Finland, Proceedings of the Water-Rock interaction, pp.831-834, ISBN 90 5410 0753
- 笹本 広・油井三和・浜 克宏, 1999 : 釜石鉱山における坑道周辺の酸化還元状態に関する調査・研究, 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 99-013
- 柴田雅博, 佐々木康雄・油井三和, 1993 : 人工バリア材料による pH, Eh 緩衝性維持時間に関する検討, 日本原子力学会 1993 年秋の大会
- SKB, 1998 : Aspo Hard Rock Laboratory - Status report, July to September, 1998 -, HRL-98-25
- Stumm W and Morgan J J, 1981 : Aquatic chemistry (2nd edition), Wiley Interscience, ISBN 0-471-09173-1
- 鈴木英明・柴田雅博・山形順二, 1992 : 緩衝材の特性試験 (I), 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN8410 92-057
- Vieno T, Hautojarvi A, Koskinen L, Nordman H : TVO-92 safety analysis of spent fuel disposal, YJT-02-33E

- 渡辺邦夫・田中達也, 1995 : 地層処分に関する岩盤割れ目と浸透流解析, 「放射性廃棄物と地質科学」第5章, 島崎英彦, 新藤静夫, 吉田鎮男編, 東京大学出版会
- Wersin P, Spahiu K and Bruno J, 1994 : Time evolution of dissolved oxygen and redox conditions in a HLW repository, SKB Technical Report 94-02, The Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm
- White A F and Yee A, 1995 : Aqueous oxidation-reduction kinetics associated with coupled electron transfer from iron-containing silicates at 25°C, Geochim Cosmochim Acta, 49, pp.1263-1275
- Wikberg P, 1988 : The natural chemical background condition in crystalline rocks, In : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, vol.112, pp.373-381
- Williams M J and Woods J A, 1994 : Technical description of SPADE solver for differential and algebraic equations, QuantiSci Report IM3246-5 Version 1, April 1994
- 吉田鎮男, 1995 : 日本列島の地質特性と地層処分, 「放射性廃棄物と地質科学」第1章, 島崎英彦, 新藤静夫, 吉田鎮男編, 東京大学出版会
- 油井三和・瀬尾俊弘・梅木博之・根山敦史, 1993 : 地下水の水質形成に関するモデリング, 日本地球化学会年会予稿集, p.157
- 油井三和・武田精悦・小室光世・牧野仁史・渋谷朝紀・梅木博之・石黒勝彦・高瀬博康・根山敦史, 1992 : 高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価における地下水の地球化学的特性に関するモデル化, 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN8410 92-081
- 油井三和・柴田雅博・牧野仁史・佐々木康雄・梅木博之・石黒勝彦・石川博久・根山敦史・千葉 保, 1992 : 高レベル廃棄物地層処分の人工バリアシステムによる地下水の化学的緩衝作用とモデル化, 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN8410 92-162
- Yui M, Sasamoto H and Arthur R C, 1999 : Groundwater evolution modeling for the second progress performance assessment (PA) report, Japan Nuclear Cycle Development Institute., Tokai-Mura, Ibaraki, Japan, Technical Report (in preparation)