

PNC <sup>T</sup> SJ 121-85-04 (1)

配布限定

本資料は 01年 6月 20日付けで登録区分、  
変更する。

【技術情報室】

1209

分置

# TRU核種等の地球化学的挙動 に関する調査研究(II)

## 概 要

1985年6月

三菱金属株式会社

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番地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)

用、等には事業団の承認が必要です。



TRU核種等の地球化学的挙動に関する調査研究(II)\*

田坂広志\*\* 河田陽介\*\*

要 旨

高レベル廃棄物の地層処分において、母岩の地球化学と人工バリアシステムが損失した後形成される化学的雰囲気を持つTRU核種の溶解度や易動性を抑制する化学バリアとしての機能を地球化学モデル-MINTEQ-を用い検討した。

地層処分場条件について化学的な観点から検討し、凝灰岩(母岩)、ベントナイト(緩衝材)、鋳鉄(容器)、ホウケイ酸ガラス(固化体)からなる仮想的な地層処分施設を参照として想定した。この仮想施設について起こり得る化学反応について検討するとともに、参照処分場についてMINTEQの解析のために必要な入力データとして、温度、圧力、地下水化学および水理・熱・鉱物学的特徴をまとめた。

MINTEQによる解析においては、地下水の化学的状況がUとPuの化学種分化と溶解度に及ぼす影響を感度解析的に試算した。pHとアルカリ度の変化はUの化学種を分化させたが、Puでは殆ど変化が見られなかった。しかし、Puの熱力学データを再検討する必要がある、この結果の妥当性については判断が下せない。

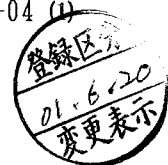
さらに、地下水とベントナイトの反応について解析した。ここで、ベントナイトは含鉄モンモリロナイトを仮定したが、この溶解とヘマタイトとカルサイトの沈殿により、地下水のEhが大きく減少し、pHが高くなった。

続いて、この地下水と鉄および銅製の容器との反応について解析した。

加えて、緩衝材と母岩中で生成された鉄酸化物に対するガラス固化体から溶解したUとPuの収着反応について解析した。この解析に使用したUとPuの分配係数の妥当性は今後検討する必要があるが、緩衝材中での収着に関する感度解析結果では、pHと収着剤の量がUとPuの収着量に大きな変化を与えることが明らかになった。

検討の結果、TRU核種の熱力学データ等を一層充実させる必要があるものの、地球化学モデルによる人工バリアの化学バリア性能の評価は有効であり、人工バリアを選択する際に、このような観点の評価も活用すべきであることが判明した。

\* 本報告書は、三菱金属株式会社が動力炉・核燃料開発事業団殿の委託により実施した研究の成果である。  
\*\*三菱金属株式会社 原子力事業部



Research on the Geochemical Behaviors of TRU Nuclides\*

Hiroshi Tasaka\*\* and Yousuke Kawata\*\*

Abstract

Geologic dispersal system is considered based on the geochemical studies. The necessary background and framework are developed for the use of a geochemical model to the impacts of host rock geochemistry and waste package components on the maximum dissolved concentrations and potential mobility of radionuclides released from a waste package to groundwater. In addition, a reference set of geochemical reactions, with associated assumptions, is developed for tuff (host rock), bentonite (backfill), cast iron (container) and borosilicate glass (solidified waste). The input parameter required for geochemical modeling include temperature, pressure and water chemistry, as well as selected hydrologic, thermal and mineralogical characterizations. The effects of variations of key chemical constituents of groundwater on the speciation and solubility of dissolved constituents are determined by sensitivity analyses using the geochemical model -MINTEQA-. Variations in both pH and alkalinity result in modest changes in U speciation but cause insignificant change in Pu. However, the thermodynamic data for Pu needs to be reviewed and selected experimental determinations must be made before definitive conclusions can be drawn.

The reaction of groundwater with a bentonitic backfill are examined. The calculated dissolution of a montmorillonite from the backfill and the precipitation of hematite and calcite result in a marked decrease in Eh and increase in pH. Unevaluated distribution coefficients are used to illustrate the importance of adsorption coefficients are used to concentrations of U and Pu. Variations in pH and the quantity of adsorbent material have a major impact on the quantities of these two actinides calculated to be adsorbed by the backfill from water containing actinides dissolved from the glassy waste.

Thus a geochemical model is proved its effectiveness for an assessment of artificial barrier system.

---

\* Work performed by Mitsubishi Metal Corporation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development corporation  
\*\* Mitsubishi Metal Corporation, Nuclear Energy Division

## 第1章 地層処分の安全・性能評価への地球化学モデルの適用

高レベル放射性廃液に含まれる放射性核種（F P核種とT R U核種）を長期的に人間環境から隔離する方法として、地層処分が提案されている。この地層処分のバリアとして、①固化体，②容器，③緩衝材，④地層が挙げられるが、機能的にみると、物理的な核種の閉じ込めを意図する物理バリアと処分環境の化学的な雰囲気制御を通じた化学バリアの2つに分けられる。

前者は、従来から考えられてきたバリア機能であり、比較的半減期の短いF P核種が減衰してしまうまで人工バリアの中に閉じ込めておくことが期待できる。一方、ウランやT R U核種の半減期は極めて長く、物理バリアの機能のみによる閉じ込めは期待し難い。後者は、T R U核種の持つ次のような化学的特徴に着目したバリアであり、物理バリア機能の損傷（即ち、腐食や溶解）を通じて形成される化学的雰囲気によりT R U核種の溶解度や易動性を抑制するものである。

- ①地下水中での酸化-還元反応によって原子価が変化し、地下水の化学的雰囲気に応じてⅢ～Ⅶ価の原子価で存在する。（酸化-還元反応）
- ②地下水中に共存する配位子と錯体を形成し、原子価と共存配位子に応じて種々の化学種を形成する。（錯体形成反応）
- ③形成する化学種と地下水の化学的雰囲気（特にE h, p H）によって溶解度が異なり、一般にT R U核種の溶解度は低いため、溶解-沈澱反応がT R U核種の挙動に無視できない影響をもつ。（溶解-沈澱反応）
- ④形成する化学種と地下水の化学的雰囲気（E h, p H, 共存イオン）によって地質媒体に対する収着-脱着反応が異なる。（収着-脱着反応）

このような化学バリア機能とは、以下のものが考えられる。

- ①廃棄物固化体の溶解を抑制する化学的雰囲気を形成する能力
- ②廃棄物固化体中T R U核種の溶解度が低くなる化学的雰囲気を形成する能力
- ③廃棄物容器の腐食を抑制する化学的雰囲気を形成する能力
- ④充填材の持つT R U核種収着能力が増大する化学的雰囲気を形成する能力

このためには、天然バリアや人工バリア内での酸化-還元反応，錯体形成反応，溶解-沈澱反，収着-脱着等の諸現象を考慮したT R U核種の地球化学的挙動を把握する必要がある。即ち、

- ①対象環境に存在する岩石の鉱物組成と化学組成，地層処分システムを構成する人工物の化学組成と状態，地下水の物理・化学的雰囲気（温度，圧力，p H, E h, 共

配位子)等を測定する。

- ②上記の環境条件下で、TRU核種がいかなる原子価で存在するかを予測する。
- ③TRU核種の原子価状態と共存配位子により、形成される化学種を予測する。
- ④予測された化学種が、その環境条件の下でいかなる溶解度を示すかを予測する。
- ⑤予測された化学種が、環境中の固相に対していかなる収着特性を持ち、易動性を持つかを実験的に検討する。

という作業が必要であり、このうち②～④の予測研究において地球化学的モデルは有力な予測手段となるとともに、①、⑤に対しても測定結果の妥当性の検討等に関して有効な手法である。

## 第2章 地球化学モデル—M I N T E Q—の概要

地球化学的モデルは、TRU核種の地球化学的挙動、即ち①酸化-還元、②錯体形成、③溶解-沈澱、④収着-脱着、等の諸反応を総合的に考慮し、その移動性を評価するものであり、地下水輸送モデルをサポートする計算コードとして位置づけられる。

このような地球化学的モデルは、①化学種/溶解度計算モデル、②反応経路計算モデルに大別できる。M I N T E Qは前者のモデルであり、生成化学種予測、溶解度計算、相転移予測、収着計算の諸機能を持った計算コードであり、特に収着-脱着挙動の予測が出来るという長所を持つ。

## 第3章 地層処分システムの地球化学

### 3.1 地層処分システムでの地球化学反応

地層処分システムにおいて最も発生の確立の高い放射性核種の漏洩経路は、①降雨が地層と反応して地下水となり、地層処分場に達し、②人工バリアシステムと反応し、③放射性核種を取り込んだ後、④再び人工バリアシステムと反応しながら地層中へと戻り、⑤さらに地層中を移動して接近可能な環境に至る、という地下水輸送シナリオであると考えられる。

この移行過程の中で、地下水と核種はそれぞれのバリアと地球化学的反応を行う。このような反応に必要な仮定とその反応式を以下に示す。

#### (1) 処分場母岩

##### 仮定

- ①母岩は、降水量と降雪量が多い、透水係数が小さい、処分場の深さがそれ程深くない

等の理由により水で飽和している。

②好気性微生物の活動により、溶存酸素が減少し還元状態のイオンが生成されるのに充分な有機炭素が涵養水中に有機物として含まれている。

③溶液中の S〔-II〕濃度は、グレイジャイトかパイライトの溶解度により律則される。

④溶液中の Fe〔II〕濃度は、それを含むケイ酸塩鉱物の溶解度により律則される。

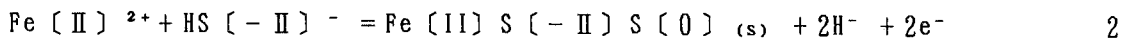
⑤溶液中のケイ素濃度は、SiO<sub>2</sub>(A,Gl) かアロフェンの平衡により律則される。

#### 反応

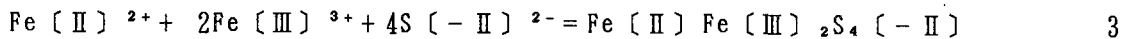
Volcanic Glass



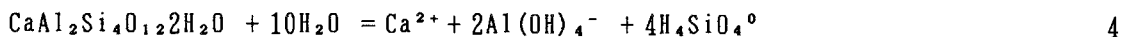
Pyrite



Greigite



Wairakite



#### (2) 粘土質緩衝材

#### 仮定

①放射線分解による効果は無視する。

②最高温度は 100℃ (MINTEQ には高温に関するデータがないため) とする。

③容器と最初に接触する地下水の組成は、緩衝材と平衡になっている。

④粘土質緩衝材中の鉄は、全て Fe〔III〕 とする。

⑤高温条件下では、ゼオライト、カルセドニー、クリストパライトが生成される。

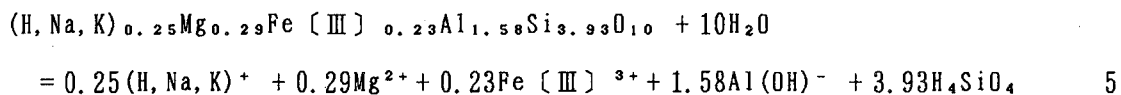
⑥溶存している Fe〔III〕濃度は、高温条件下では、ヘマタイトの溶解度で決まる。

⑦気体酸素は、Fe〔II〕, S〔-II〕の酸化反応により消費されている。

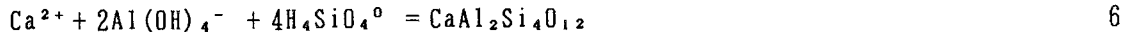
⑧容器と最初に接触する地下水の Eh は、緩衝材の Fe〔II〕濃度とヘマタイトの沈殿後に残存する Fe〔III〕濃度により決定される。

#### 反応

Montmorillonite (Belle Fourche)



Wairakite



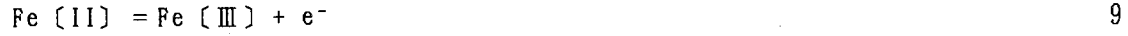
Chalcedony and Christobalite



Hematite



Redox Potentials



$$Eh^H = Eh^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\text{Fe}(\text{III})}{\text{Fe}(\text{II})}$$

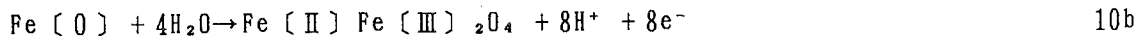
(3) 金属製容器

仮定

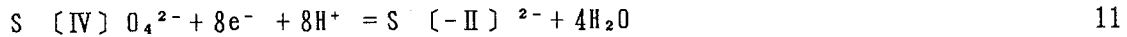
- ①腐食は残留酸素により開始されるが、すぐに消費されるため重要ではない。
- ②オゾンのようなα放射線分解の生成物により生じる腐食は発熱期間の後では減少し、生成される酸化剤は部分的にはFe(II)により消費されるので、殆ど重要でない。
- ③主に金属鉄と水の腐食反応が進行する。
- ④鉄製容器の腐食により、廃棄物パッケージから放出された核種の吸着物が生成される。
- ⑤生成したFe(III)の大部分は、アモルファスな水和物としてよりも、むしろヘマタイトあるいはマグネタイトとして沈殿する。

反応

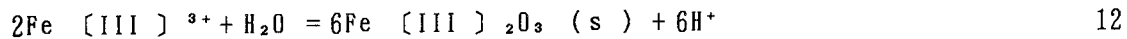
Metallic Iron Corrosion



Electron Consuming



Hematite





#### (4) ガラス固化体

##### 仮定

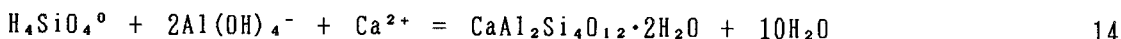
- ①溶解により放出されるケイ素は、微晶質シリカ、ゼオライト、ワイラカイトとして沈殿する。
- ②浸出したTRU元素は鉄製容器の腐食により生成されたFe〔Ⅱ〕と反応して還元される。
- ③浸出したTRU元素はベントナイト質緩衝材と母岩に吸着される。

##### 反応

###### Glassy Waste



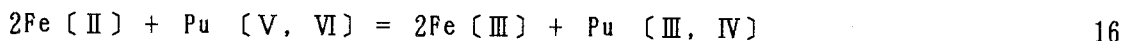
###### Wairakite



###### Microcrystalline Silica



###### Redox Reactions



###### Adsorption onto Hematite(SOH<sup>-</sup>)



#### (5) トータルシステム

固化体の発熱により地下水の蒸発が起こり、温度勾配があるため、外側の温度の低い領域に移動し凝縮する。したがって、発熱期間の適当な条件の下では、温度を誘因とする循環セルが形成される可能性がある。このような循環セルでは、溶出成分は水流に溶解され人工バリアシステムに向かって流れ、水の蒸発に伴う沈澱を繰り返すという現象が想定され、人工バリアシステム内への核種の閉じ込めを助長する可能性もある。しかしながら、循環セルのモデル化は困難と思われる。

一方、カナダやスウェーデン、さらには日本における処分計画で考えられているような、十分な冷却期間をおき容器の表面温度を100℃程度に押さえる場合には、上述の循環セルが生じないので、このようなモデルは不必要である。

### 3.2 必要とされる地球化学モデルとデータ

地球化学反応を解析するには、以下のような地球化学モデルとデータが必要である。

#### (1) 地球化学モデル

信頼性のある結果を得るためには、以下の基準を満たす地球化学モデルが必要である。

- ① 固化体の設置以前と以降の全ての温度領域で存在する可能性のある非晶質なものも含めた鉱物と固相に関する熱力学データベースを備えていること
- ② 上述の熱力学データベースは、放射性核種のインベントリによる発熱量に応じて固化体表面で予想される温度条件下において適用できること
- ③ ウランおよびTRU元素等に関する熱力学データベースが充実していること
- ④ 反応系内において考えられる吸着-脱着，溶解-沈殿，酸化-還元反応を定量的に算出し、かつ計算結果のフィードバックが可能であること
- ⑤ 錯体形成反応を考慮していること
- ⑥ 吸着等の反応計算においては、活量を考慮した実効的な取り扱いが可能なこと
- ⑦ pH，酸化還元状態，腐食に対する放射線分解の効果が組み入れられていること
- ⑧ 最終的計算結果として、核種移行モデルに必要な情報を出力できること

#### (2) 地球化学的データ

##### ・温度と圧力

地層処分場環境の基本的データとして、処分場母岩の温度，圧力データが必要である。

##### ・水文学的及び熱的性質

処分場環境での地下水の挙動を知るために、基本的な水文学的，物理的パラメタとして降雨量と降雪量，水頭，地下水流速と流向，飽和透水係数，熱伝導度，比熱，密度等を把握する必要がある。

##### ・地下水の化学組成

測定する必要がある地下水の化学組成とその検出限界をTable 1に示す。作業により変化するpHとEhは原位置で測定することが好ましく、気体やその他の不安定な成分の分析を正確に行なうために、試料水の採取には十分な注意を払う必要がある。

##### ・鉱物学的性質

地球化学的反応において空隙水のEhを支配するような成分を含む鉱物と非晶質固相を同定し、性状を把握し、定量化する必要がある。さらに、吸着剤として働く可能性のある鉱物相や緩衝剤や吸着剤として重要な炭酸塩鉱物も存在量を把握する必要がある。

### (3) 人工バリアシステム

時間に伴って変化する人工バリアシステムからの放射性核種の漏洩をモデル化するためには、①容器の破断時期と程度、②固化体の溶解速度の時間変化、③溶解した放射性核種と残存している容器との酸化還元反応、④容器の腐食生成物への核種の吸着、⑤容器の腐食生成物と核種の共沈、等の事象を明確にする必要がある。

このためには、①処分場閉鎖時の残留酸素量、②原位置における金属製容器の腐食速度の時間及び酸素依存性、③固化体の溶解速度の時間依存性を定量的に推定することが必要である。

## 第4章 仮想的な地層処分場の条件設定

### 4.1 地層処分場環境

地層処分場が地表下500mの凝灰岩中に開削されると仮想し、以下のデータを設定した。

- ・温度

地下水データを用いたN T Sについて報告されている地下水の平均水温を用いた。

- ・圧力

地下500mに相当する岩盤圧力が母岩にかかっているものとした。

- ・処分場母岩の鉱物組成

凝灰岩質母岩の主要鉱物の組成は今回は考慮せず、地球化学反応に關与する重要な鉱物については別途選定した。これをTable 2に示す。

- ・処分場母岩の間隙率

母岩の間隙率は地下水に対する母岩の緩衝効果が保てるほど小さく、岩石/地下水の体積比は大きいものとした。

- ・地下水組成

地下水の水温、pH、Eh、化学組成に関しては、凝灰岩についての研究である米国のN T Sに係る報告値の平均値を用いた。これをTable 3に示す。

- ・地下水流速

母岩と地下水が化学平衡に達し得るほど、流速は遅いものとした。

### 4.2 人工バリア

- ・ガラス固化体

Table 4に示す化学組成を持つものとする。

- ・セメント固化体

セメント一般を対象として検討する。

- ・金属製容器

純粋な金属鉄あるいは金属銅 100%からできているものとした。

- ・粘土質緩衝材

Belle Fourche 種のモンモリロナイトの化学組成を用いた。

### 4.3 TRU核種

- ・インベントリ

含まれるウランとプルトニウムをTable 4に示す。

- ・熱力学的データ

ウランとプルトニウムに関して、各々Krupka et. al. (1983) と Lemire and Tremaine (1980) の熱力学データを用いた。

- ・実効分配係数

ウランについては 12.09を用いた。プルトニウムに関してはM I N T E Qの活量サブモデルを用いて求めた。計算結果をTable 5に示す。

## 第5章 仮想的な地層処分場で予想される地球化学的反応の解析

第3章で想定した地下水輸送シナリオについて、M I N T E Qを用い、以下の反応を解析した。反応箇所を示す模式図をFig. 1に示す。

- ①-1 設定した地下水中に溶存するUとPuの化学種を計算する。
- 2 pH, Eh, アルカリ度を変化させ、化学種に関する感度解析を行う。
- 3 Ca, Si, Feを変化させ、化学種に関する感度解析を行う。
- ② 設定した地下水の平衡状態を確認し、地下水が母岩と平衡な化学組成を持つように修正する。
- ③ 緩衝材と地下水との反応を解析する。
- ④-1 鉄製容器と緩衝材と反応した後の地下水との反応を解析する。
- ④-2 銅製容器と緩衝材と反応した後の地下水との反応を解析する。
- ⑤-1 ガラス固化体と緩衝材と反応した後の地下水との反応を解析する。
- ⑤-2 セメント固化体と緩衝材と反応した後の地下水との反応を解析する。
- ⑥-1 凝灰岩質母岩へのUとPuの吸着を解析する。
- ⑥-2 緩衝材へのUとPuの吸着を解析する。

## 5.1 地下水中でのUとPuの化学形態

地下水 1 ℓ にウラン  $8.459 \times 10^{-5} \text{ mol}$  とプルトニウム  $9.399 \times 10^{-7} \text{ mol}$  が溶解した場合、両元素がどのような化学形態を取るかを化学種サブモデルを用い計算した。計算の結果、ウランについては  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  の負イオンが約 85 % を占め、全体として、水酸基錯体よりも炭酸基錯体の方が卓越している。一方、プルトニウムについては  $\text{Pu}(\text{OH})_5^-$  の負イオンが約 95% を占めた。

地下水組成の変動が化学種に及ぼす影響を調べるため、pH, Eh, アルカリ度の変動幅に対する感度解析を行った。この結果、ウランは pH が小さくなると  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  や  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  のような炭酸基がより多い錯体の割合が減少し、 $\text{UO}_2\text{CO}_3^0$  のような炭酸基が少ない錯体と水酸基錯体が増加した。また、Eh の変化に対しては余り変化がなかった。アルカリ度については、その指標である  $\text{HCO}_3^{2-}$  濃度が高い場合は炭酸基のより多い錯体の割合が増加し、少ない場合は減少した。

プルトニウムに関しては、pH が低い場合は水酸基のより少ない  $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$  の占める割合が多くなった。Eh とアルカリ度については、余り変化がなかった。

また、人工バリアからの溶出成分が化学種に及ぼす影響を調べるため、Ca (セメント固化体あるいはコンクリート構造物からの溶出成分), Si (ガラス固化体あるいは緩衝材からの溶出成分), Fe (鉄製容器あるいは鉄筋等からの溶出成分) の変動幅に対する感度解析を行った。この結果、ウランとプルトニウムの化学種の分布状況は、Ca, Si, Fe 濃度の変化によって、影響を受けなかった。実際、これらの成分の濃度がここで設定した条件より大きく変わったとしても、ウランとプルトニウムの化学種の分布状況に影響を及ぼすことはないと思われる。

以上の結果を Table 6 にまとめる。このような水溶液中の化学種の分布状況と組成等の変化に対する分布状況の変化感度は、計算する際に使われる熱力学データに依って変わり得る。プルトニウムに関する熱力学データは信頼性に乏しいため、ウランの化学種の分化に関する計算は実際に近いと考えられるが、プルトニウムについてはさらに実験データを集め、よく吟味して、熱力学データの精度を上げる必要がある。

## 5.2 地下水組成に関する検討

N T S の報告値を平均した組成を持つ地下水と母岩が、特に鉄を含む固相に対して過飽和状態になっていることが明らかになった。この過飽和は、個々の水の分析値を算術平均したために生じたと考えられ、以下の仮定に基づき、鉄を酸化物として沈殿除去させる修正を行った。

- ①凝灰岩質母岩の温度は一定に保たれている。
- ②凝灰岩質母岩の緩衝作用により、pHとEhは一定に保たれる。
- ③平均地下水のEhにしたがい全鉄をⅡ価とⅢ価の酸化状態に分配する。
- ④過剰の鉄は、最も過飽和になっている富鉄質クロライトとして沈殿する。

修正後の地下水では沈殿したクロライトの化学組成分だけ溶存している化学組成が減り、地下水は母岩と平衡に修正された。以上の飽和指標をTable 7に示す。

### 5.3 緩衝材と地下水の反応

地下水が緩衝材中に浸入すると、緩衝材の構成鉱物であるモンモリロナイトが平衡になるまで溶解し、過飽和になった成分が別の固相として沈殿する反応が起きる。ここで、緩衝材が放射性核種の発熱により一様に 100℃の温度条件下にあるならば、浸入した地下水は同じ温度にまで加熱される。このため、温度の関数であるpHとEhは変化する。以上の反応を、以下の仮定に基づき解析した。

- ①緩衝材中の温度は一様に 100℃である。
- ②モンモリロナイト中の鉄はすべてFe〔Ⅲ〕に酸化されている。
- ③緩衝材中の粘土鉱物は、Belle Fourche 種のモンモリロナイトである。
- ④緩衝材から溶解する鉱物はモンモリロナイトだけである。
- ⑤母岩と平衡であった地下水は、モンモリロナイトと平衡になる。
- ⑥モンモリロナイトと地下水が反応し、水のpHとEhは変化する。
- ⑦モンモリロナイトの溶解により、地下水中のFe〔Ⅲ〕は過飽和になる。
- ⑧ヘマタイトが沈殿し、平衡に達する。
- ⑨続いて、カルサイトが過飽和になり、沈殿する。
- ⑩沈殿する固相は、ヘマタイトとカルサイトのみである。
- ⑪モンモリロナイト表面の沈殿物の被膜は、平衡状態を妨げない。

この反応の結果、地下水のpHとEhは以下のように変化した。

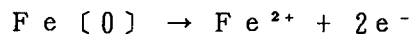
- ①pH : 7.34 unit → 8.23 unit
- ②Eh : 294 mV → -16 mV

### 5.4 金属製容器と地下水の反応

金属製容器と地下水の間には、腐食反応が予想されるが、緩衝材の表面積と間隙水の体積が反応に関与し得る容器の表面積より大きいため、地下水のpHは、緩衝材の緩衝効果により一定に保たれると考えられる。

金属鉄の溶解は下式のような不可逆反応であり、この逆反応は高温と強い還元雰囲気

下でないと起こり得ない。



腐食反応により電子が放出されることは、鉄製容器の腐食速度が水中の電子受容体の存在量に依存していることを意味する。このような反応を以下の仮定に基づいて解析した。

- ①温度は 100℃で一定である。
- ②緩衝材の緩衝作用により、pHは一定に保たれる。
- ③Fe [0] (aq)と富鉄質クロライトは平衡を保ち、金属鉄が不可逆溶解する。
- ④Ehは下記2条件に達するまで低下する。

条件1 水の安定領域の下限に達する。

条件2 溶液中のFe [II]が過飽和になり、富鉄質クロライトが沈澱する。

続いて、この沈澱反応が平衡に達する。

この結果、平衡に達したときのFe [II]濃度とEhは、以下のように変化した。

- ①Fe [II] :  $9.743 \times 10^{-19} \text{mol}$
- ②Eh : -16 mV → -113mV

金属銅の腐食も不可逆反応であり、地下水中のpHは変化しないと考えられる。この反応を以下の仮定に基づいて解析した。

- ①金属銅の溶解により、水のpHは変化しない。
- ②テノライトがCu [I]を含む固相である。
- ③キュプライトがCu [II]を含む固相である。

この結果、平衡状態での銅の濃度とEhの変化は、以下のものであった。なお、水に溶解しているCu [I] / Cu [II]比は 1.9 である。

- ①Cu [I] :  $3.120 \times 10^{-9} \text{mol}$
- ②Cu [II] :  $5.927 \times 10^{-9} \text{mol}$
- ③Eh : -16 mV → -29 mV

## 5.5 固化体と地下水の反応

人工バリアに浸入した地下水は、さらに固化体とも反応すると考えられる。ここでは、容器の腐食生成物が既に存在しないような状況を想定し、緩衝材と平衡になった後の地下水と固化体の間に起こる反応を解析した。

ガラス固化体はアモルファスシリカと平衡になるまで溶解し、その後、再結晶すると考えられる。高温下では、この結晶化が充分速く進み、ガラス固化体と反応する水がアモルファスシリカと飽和しないため、ガラスの溶解は不可逆反応となる。このような反応に関

して以下の仮定に基づいて解析した。

- ①緩衝材の緩衝効果により、水のpHは一定である。
- ②ガラス固化体組成に見合うウランとプルトニウムが、水中に放出される。
- ③ウランとプルトニウムの溶解度については、深度に対応した圧力補正を行う。
- ④ガラス固化体から放出されるウランとプルトニウム以外の成分は無視する。
- ⑤ガラス固化体は、地下水がアモルファスシリカと平衡になるまで溶解する。
- ⑥シェーパイト (schoepite ;  $UO_3 \cdot 2H_2O$ ) の沈殿が、地下水と平衡に達する。
- ⑦ウランの過飽和固相として、 $U_3O_8$ ,  $U_4O_9$ ,  $Na_2U_2O_7$  も考える。

解析の結果、以下の挙動が明らかになった。

地下水がアモルファスシリカと平衡になったとき、想定した $SiO_2(A, G1)$ であるカルセドニー、クリストバライト、ワイラカイトは、ほぼ平衡状態にあった。

平衡状態になるまでに溶解したガラス固化体の $SiO_2$ のモル数は、 $3.1333 \times 10^{-3} mol$ であった。したがって、コングルメントに放出されたウランとプルトニウムのモル数は、各々、 $8.459 \times 10^{-5} mol$ と $9.399 \times 10^{-7} mol$ である。このため、幾つかのウランの固相はTable 8に示すように過飽和状態となった。また、 $PuO_2$ に関しても過飽和となった。

TRU廃棄物のセメント固化体に関する解析のためには、固化体を形成するセメントについて反応に関する条件を設定する必要がある。

まず、セメント固化体中に含まれる消石灰の加水分解によりpHが高くなり、固化体中の凝集物から $SiO_2$ が溶解し針状ケイ酸塩鉱物として沈殿する反応とセメントの混合と硬化の際に生じるような再炭酸塩化作用によるカルサイトの沈殿反応が考えられる。もしも、カルサイトがマグネシウム等を含む固溶体を形成するならば、これは純粋なカルサイトよりずっと溶解し易く、正味のセメントの溶解が起こり得る。同様に、カルシウムをふくむ固相が沈殿する場合には、溶存しているカルシウム濃度が下がり、セメントからのカルサイトの正味の溶解も生じると考えられる。

しかしながら、地下水は既に緩衝材と反応してカルサイトと平衡になっているため、地球化学モデルによる解析では、セメントの正味の溶解を予測できなかった。

## 5.6 ウランとプルトニウムの吸着

固化体と反応し放射性核種が溶け込んだ後、再び充填材中と母岩中に浸出した地下水のウランとプルトニウムが、各々の媒体中に生成された鉄酸化物の吸着材に吸着されるような反応を、その化学種の分化とともに検討した。ただし、鉄とケイ素の酸化物に対する適当な吸着データと粘土質鉱物の吸着に関するデータがないので、これらに関する数少ない



熱力学データが流用できるものとして解析した。

#### (1) 緩衝材からの吸着

緩衝材と地下水の反応により生成したヘマタイトを吸着剤として、ガラス固化体から放出されたウランとプルトニウムの吸着反応を解析した。さらに、pH範囲8.23~5.00unit、吸着剤の量を $10^3$ のオーダーで変えた感度解析も行ない、地下水のpHと吸着剤の量に対する吸着量の変化を調べた。

この結果をTable 9に示す。本研究に用いられた条件下では、大部分のウランが吸着されており、pHが低下し、吸着剤の量が1,000倍になると、吸着量は100%まで増加した。また、プルトニウムはあまり強く吸着されないが、pHが下がり吸着剤の量が増加するにつれて吸着量が増加する。プルトニウムの大部分が吸着されるためには、pHは少なくとも6.00まで下がり、吸着剤の量は100倍となる必要があった。

#### (2) 地下水からの吸着

鉄に過飽和な地下水から沈殿した鉄酸化物を吸着剤として、ガラス固化体から放出されたウランとプルトニウムの吸着反応を解析した。したがって、緩衝材中での吸着反応によるウランとプルトニウムの減量を見逃している。さらに、pH, Eh, アルカリ度, Ca, Si, Feの最大・最小値に対する吸着量の変化をみる感度解析も実施した。

この結果、ウランの吸着量は、 $2.83 \times 10^{-3} \sim 1.8 \times 10^{-5} \%$ の範囲であった。また、pH, Eh, アルカリ度の変化に対して、ウランの吸着量は少しは変化するもののほとんど一定であった。プルトニウムの吸着量は、 $7.9 \times 10^{-18} \sim 1.3 \times 10^{-24} \%$ の範囲であり、pHとEhの変化に大きく影響を受けた。

この計算はあくまでも試算に過ぎないが、このようにウランとプルトニウムの吸着率が低いということは、濃度を低減するために多量の地下水による希釈が必要であることを意味し、処分場を開削する母岩の化学的な性質を研究することの重要性を示唆しているものと言える。

## 第6章 まとめ

### 6.1 本年度の実施内容

本年度は仮想的な地層処分場を想定し、MINTEQコードを用い、地下水組成の変化とウランとプルトニウムの地球化学的挙動を推測した。その結果、次のような解析結果が得られ、MINTEQモデルが人工バリアシステムの化学バリア機能を評価する手法として有効であることが判明した。したがって、今後人工バリアを検討していく際に、このよう

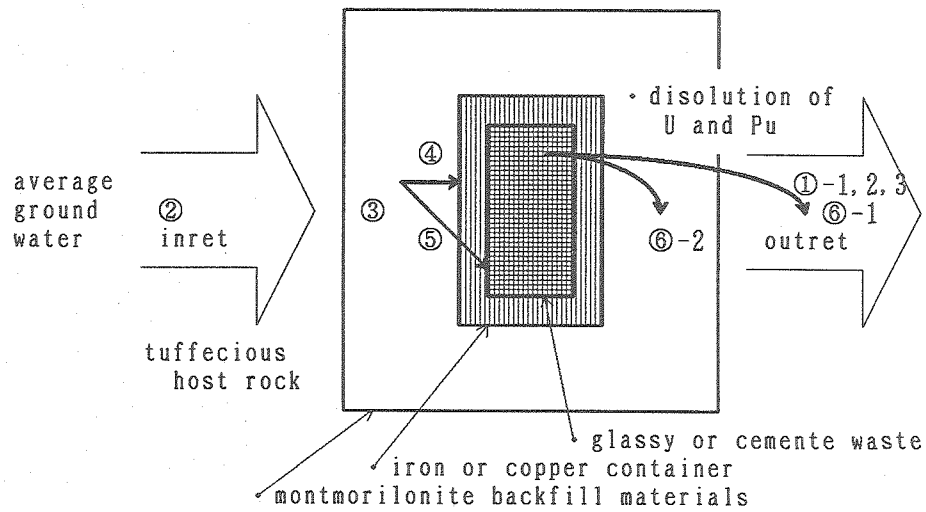
な化学バリア機能に関しても同時に評価していくことが必要であろう。

- ①地下水では、ウランは  $UO_2(CO_3)_2^{-2}$  が、プルトニウムは  $Pu(OH)_5^-$  が安定な化学種であった。
- ②凝灰岩質母岩中でのウランの吸着量は、pH, Eh, アリカリ度の変化にさほど影響を受けなかった。しかし、pHが6.9から8.3に変化すると、約1/500に吸着量が減った。
- ③母岩中でのプルトニウムの吸着量は、pH, Ehに影響を受け易かった。  
pHが6.9から8.3に変化すると、約1/500,000に吸着量が減った。
- ④緩衝材と地下水が反応することにより、地下水のEhはより還元的になった(294→-16mV)。  
また、pHも塩基性になった(7.34 → 8.23unit)。
- ⑤鉄製容器と地下水の反応により、Ehはさらに還元的になった(-16→-113mV)。  
なお、銅製容器との反応では、Ehはあまり変化しなかった(-16 → -29mV)。
- ⑥緩衝材中でのウランの吸着量は、pHが下がると共に増えた。  
pH = 7でも、吸着剤であるヘマタイトの量が0.039mol/lであれば、100%吸着された。
- ⑦緩衝材中でのプルトニウムの吸着量は、pHが下がると共に増えたが、ウラン程ではない。  
プルトニウムが100%吸着されるには、pH = 5で、吸着剤として仮定したヘマタイトの量が0.039mol/lという条件が必要であった。

地下水に関するpHとEhの変化をTable 10にまとめる。

## 6.2 次年度以降の課題

処分環境の地球化学の違いと種々の廃棄物パッケージの構成要素が、核種の分種化、吸着、溶解度、易動性に及ぼす影響を、現象に忠実にモデル化するためには、①処分場内の配置を含む標準的な廃棄物パッケージや、②固化体中に封入された廃棄物の負荷量、等を具体的に設定し、処分場環境の地下水と温度分布に関する全体的なモデル化を図り、地球化学モデルによる解析をさらに現実的なものにすることが必要である。これにあわせて、熱力学データ等に関する種々の文献データの調査と評価および実験も必要である。



- Reactions :
- ① U and Pu chemical species
  - ② chemical equilibrium of ground water
  - ③ reactions between water and buffer
  - ④ reactions between water and container
  - ⑤ reactions between water and solidified waste
  - ⑥ U and Pu adsorption

Fig. 1 Discussed Geochemistry

Table 1 Groundwater Constituents to be Measured

Element or Chemical Component	Detection Limit	Accuracy (% Rel. Std. Dev.) at 5× Given Det. Limit
NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	0.1 mg/l	5
SO <sub>4</sub> , Cl, HCO <sub>3</sub> +CO <sub>3</sub>	0.1 mg/l	5
F	0.05 mg/l	5
PO <sub>4</sub>	0.01 mg/l	5
S [ - II ]	0.005 mg/l	10
Na, K, Ca, Mg	0.1 mg/l	5
Fe [ II ] , Fe [ III ] , Mn, Sr, Li	0.01 mg/l	5
Si	0.1 mg/l	5
Al	0.005 mg/l	5
Transition Metals and Ag	0.005 mg/l	5
Specific Conductivity	± 15 μmhos	10
Eh	± 15 mv	10
pH	0.1 units	5

Table 2 Solid Phases (Minerals) Calculated Saturation Index

gibbsite	ギブサイト		$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub>
boemite	ベーマイト		$\gamma$ -AlO(OH)
diaspore	ダイアスポア		AlO(OH)
chalcedony	カルセドニー	玉髓 (ぎよくずい)	SiO <sub>2</sub>
crystalobalite	クリストバライト		SiO <sub>2</sub>
ferrhydrite	フェリハイドライト	水和第二鉄	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O
geothite	ゲータイト	針鉄鉱	$\alpha$ -FeO(OH)
hematite	ヘマタイト	赤鉄鉱	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Na-jarosite	Naジャロサイト		NaFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
K-jarosite	Kジャロサイト		KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
maghemite	マグヘマイト	磁赤鉄鉱	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
magnetite	マグネタイト	磁鉄鉱	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
quartz	クォーツ	石英	SiO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub> (A, G1)			SiO <sub>2</sub>
analcime (analcite)	アナルサイト	方沸石	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O
phillipsite		灰十字沸石	Al <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>16</sub> · 6H <sub>2</sub> O
illite	イライト		KAl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> (O, OH) <sub>10</sub>
halloysite	ハロイサイト	高陵石	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>4</sub>
kaolinite	カオリナイト		Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
leonorhardite	レオンナルダイト	低温型斜長石	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · 1-3H <sub>2</sub> O
low-albite	低温型アルバイト	葡萄石	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Ab) ~ CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (An)
prehnite	プレナイト	白榴石	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
leucite	リュースイト	異常曹長石	kAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
analbite	異常アルバイト	濁沸石	Ab <sub>100</sub> An <sub>0</sub> ~ Ab <sub>90</sub> An <sub>10</sub>
laumontite	ローモンタイト		CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · 4H <sub>2</sub> O
wairakite	ワイラカイト	鱗織石	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · 2H <sub>2</sub> O
lepidochrorite	レピドクロライト		$\gamma$ -FeO(OH)
Na-nontronite	Naノントロナイト		M <sup>1</sup> . <sub>67</sub> Fe <sub>4</sub> (Si <sub>7.33</sub> Al <sub>.67</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
K-nontronite	K "		M <sup>1</sup> is a exchanged cation
Ca-nontronite	Ca "		"
Mg-nontronite	Mg "		"
beidellite	バイデライト		M <sup>1</sup> . <sub>67/2</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>7.33/2</sub> Al <sub>.67/2</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Ca-montmorillonite	Caモンモリロナイト	緑泥石	M <sup>1</sup> . <sub>67/2</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>7.33/2</sub> Al <sub>.67/2</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
MgFe1-chlorite	クロライト		(Mg, Fe <sup>2+</sup> , Al) <sub>12</sub> (Si, Al) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>16</sub>
MgFe2-chlorite	"		"
FeMg1-chlorite	"		"
FeMg2-chlorite	"		"
allophane F	アロフェン F		1~2SiO <sub>2</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O
allophane A	アロフェン A		1~2SiO <sub>2</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O
BF-montmorillonite	BFモンモリロナイト		M <sup>1</sup> . <sub>67/2</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>7.33/2</sub> Al <sub>.67/2</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
AB-montmorillonite	ABモンモリロナイト		M <sup>1</sup> . <sub>67/2</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>7.33/2</sub> Al <sub>.67/2</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
magadiite			
strontianite	ストロンチアナイト		SrCO <sub>3</sub>

Table 3 Groundwater Analyses on NTS

	pH	Eh	Temp	E. C. *	Ca	Mg	Na	K	Li	Sr
Average	7.3	251	36.3	312	10.4	0.45	61	2.5	11.07	3.01
Maximum	8.3	402	37.8	379	19.7	1.76	93	5.3	82.	8.
Minimum	6.9	-40	35.2	278	1.6	.01	37	1.2	0.06	0.017
	(unit)	(mV)	(°C)	(μmho)						

	Fe	Mn	Al	Si	B	F	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>
Average	.05	.07	.04	24.5	0.04	2.2	7.1	22.2	143	6.7	4.9
Maximum	.08	.43	.07	31.8	—	4.7	10.0	44.0	182	18.7	6.4
Minimum	.01	.005	.02	19.6	—	0.6	5.5	15.7	108	0.6	1.8

(mg/ℓ)

\* E. C. = electric conductivity  
 under-lined term were executed sensitive analysis

Table 4 Composition of Glassy Waste [after Slate et. al. 1981]

Constituent * <sup>1</sup>	Gram Formura Weight	Weight %* <sup>1</sup>	Mole Ratio * <sup>2</sup>
SiO <sub>2</sub>	60.03	36.0	1.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141.94	2.0	.045
Na <sub>2</sub> O	61.98	10.27	.55
K <sub>2</sub> O	94.20	2.73	.046
CaO	56.08	.32	.009
MgO	40.31	.68	.028
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.69	1.0	.0006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.96	2.0	.065
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	842.08	4.55	.027
PuO <sub>2</sub>	274.0	.05	.0003

\*<sup>1</sup> Some constituents listed by Slate et al. (1981) have been omitted.

\*<sup>2</sup> Mole Ratio computed as follows :

$$\frac{(\text{Weight \%}) (\text{Density}) / (\text{Gram Formula Weight})}{\text{Moles cm}^{-3} \text{ SiO}_2}$$

where the density of glass is 3.1 gr/cm<sup>-3</sup>.

Table 5. Stepwise Calculation of Activity Kd Values for Plutonium

Valence	Kd* <sup>1</sup> mℓ/g <sup>-1</sup>	Solution/Solid Ratio mℓ/g <sup>-1</sup>	Fraction on Solid mol	Original Conc. mol	Solid mol	Solution mol (mg / ℓ)	equilibrium concentration mol (mg / ℓ)
Pu (III)	160,000	10	0.99994	10 <sup>-6</sup>	9.9994 × 10 <sup>-7</sup>	6.00 × 10 <sup>-11</sup>	(1.452 × 10 <sup>-5</sup> )
Pu (IV)	6,300	10	0.9984	10 <sup>-6</sup>	9.984 × 10 <sup>-7</sup>	1.6 × 10 <sup>-9</sup>	(3.872 × 10 <sup>-4</sup> )
Pu (VI)	160	10	0.9412	10 <sup>-6</sup>	9.412 × 10 <sup>-7</sup>	5.88 × 10 <sup>-8</sup>	(1.4234 × 10 <sup>-2</sup> )

Valence	Activity in Solution	Activity Kd	Log Activity Kd
Pu (III)	3.555 × 10 <sup>-11</sup>	2.81 × 10 <sup>4</sup>	4.45
Pu (IV)	1.401 × 10 <sup>-91</sup>	7.13 × 10 <sup>24</sup>	24.86
Pu (VI)	6.251 × 10 <sup>-12</sup>	1.51 × 10 <sup>5</sup>	5.18

\*<sup>1</sup> Valence estimated from Figure in Prout (1985).

Table 6 Distribution of Dominate Uranium and Plutonium Species in Unmodified Ground Water

	Average	pH		Eh		Alkalinity		Ca		Si		(percent of total) Fe	
		Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min
<u>Uranium</u>													
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	1.1	<1	1.9	1.1	<1	<1	5.9	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
$\text{UO}_2\text{CO}_3^0$	6.7	1.4	16.3	6.7	6.5	5.0	8.9	6.7	6.8	6.7	6.7	6.7	6.7
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{-2}$	85.9	86.8	80.5	89.5	90.1	91.2	83.5	89.5	89.6	89.5	89.5	89.5	89.5
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$	2.5	11.5	<1	2.5	2.6	3.5	1.7	2.6	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5
<u>Plutonium</u>													
$\text{Pu}(\text{OH})_4^0$	3.1	<1	8.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	3.0	3.1	3.1	3.1	3.1
$\text{Pu}(\text{OH})_5^-$	96.9	99.7	91.9	96.9	96.9	96.9	96.9	97.0	97.0	96.9	96.9	96.9	96.9

Table 7 Saturation Indices in Ground Water and Backfill Water

Solid	Ground Water		Backfill Water
	Unmodified	Modified	100°C
	..... SI*1 .....		
Gibbsite	0.44	#*2 0.07	# - 0.45
Boehmite	.78	.41	.53
Diaspore	2.31	2.02	1.72
Chalcedony	.36	.36	# .09
Cristobolite	.40	.40	.02
Ferrihydrite	1.76	- 7.99	- 9.17
Goethite	6.54	- 3.21	- 2.64
Hematite	18.14	- 1.36	# - 0.00
Na-Jarosite	# .05	-29.30	-31.20
K-Jarosite	1.80	-27.45	-29.95
Maghemite	6.92	-12.58	-14.94
Magnetite	18.92	-10.33	- 5.58
Quartz	.80	.80	.33
SiO <sub>2</sub> (A, Cl)	# - .14	# - .14	- .39
Analcime	1.16	.79	1.73
Phillipsite	1.47	1.10	- .43
Illite	2.70	1.84	2.47
Halloysite	3.20	2.46	1.27
Kaolinite	6.35	5.61	3.88
Leonardite	17.83	16.34	17.90
Low-Albite	2.10	1.73	2.30
Prehnite	# - .52	- 2.27	+ 3.54
Leucite	# - .18	- .56	.29
Analcite	1.26	.88	1.77
Laumontite	2.91	2.16	3.88
Wairakite	- 1.16	- 1.91	1.34
Lepidocrocite	5.28	- 4.47	- 5.65
Na-nontronite	21.07	1.44	# .67
K-nontronite	21.58	1.95	# .16
Ca-nontronite	27.69	8.06	5.83
Mg-nontronite	27.20	7.57	5.58
Beidellite	3.41	2.54	1.44
Ca-montmorillonite	3.43	2.56	1.94
MgFe1-chlorite	4.21	- 7.06	- 5.18
MgFe2-chlorite	# .87	- 7.65	- 5.42
FeMg1-chlorite	33.25	# 0.0	- 3.51
FeMg2-chlorite	26.97	# - .74	- 3.99
Allophane F	# - .05	- .33	- .31
Allophane A	- .93	- 1.20	- 4.16
BF-montmorillonite	6.16	3.32	# .00
AB-montmorillonite	5.38	1.51	- 1.14
Magadiite	- 2.23	- 2.23	# .64
Strontianite	- 1.18	- 1.18	# .25

\*1 SI indicates Saturation Index.

\*2 # indicates equilibrium state.



Table 8 Uranium and Plutonium Solids Oversaturated or  
in Equilibrium with Backfill Water

<u>Uranium</u>		<u>Plutonium</u>	
Solid	SI* <sup>1</sup>	Solid	SI* <sup>1</sup>
Uranite (UO <sub>2</sub> )	# 0.23	PuO <sub>2</sub> (crystalline)	3.67
U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	5.45	Pu(OH) <sub>4</sub> (amorphous)	-4.53
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	6.37		
USiO <sub>4</sub>	# .18		
B-UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	1.14		
Schoepite	1.03		
Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.94		

\*<sup>1</sup> SI= Saturation Index.

# sign indicates the solid is in equilibrium with the water,  
positive values indicate oversaturation  
and negative values indicate undersaturation.

Table 9 Adsorption of Uranium and Plutonium from Backfill Water as a Function of Adsorbent Mass \*1

Valence	pH	Hematite (mole L <sup>-1</sup> )		
		$3.863 \times 10^{-5} **2$	$\times 10$	$\times 100$ (percent)
Uranium	8.23	<1	<1	23.8
	7.00	<1	39.0	98.8
	6.00	12.6	100	100
	5.00	64.1	100	100
Plutonium	8.23	<1	<1	<1
	8.23	<1	<1	<1
	8.23	<1	<1	<1
	7.00	<1	<1	<1
	7.00	<1	<1	<1
	7.00	<1	<1	<1
	6.00	<1	<1	<1
	6.00	<1	<1	<1
	6.00	<1	<1	<1
III	5.00	<1	<1	29.9
IV	5.00	<1	65.0	100
VI	5.00	<1	15.0	94.6

\*1 Log activity Kd 4.45 for Pu (III), 24.86 for Pu (VI) and 5.18 for Pu (VI) and the Eh is -16.

\*\* Base case

\*\*3 Mass of Pu in III and VI valence states are less than 1% of total Pu.

Table 10 Adsorption of Uranium and Plutonium from Unmodified Groundwater over a Range of Constituent Values

Constituents	Minimum	Average	Maximum
Percent of Total Uranium			
pH	$2.8 \times 10^{-3}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-5}$
Eh	$3.5 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$
CO <sub>3</sub>	$7.7 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$
Ca	$4.4 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$
Si	$4.4 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$
Fe	$4.4 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$
Percent of Total Plutonium* <sup>1</sup>			
pH	$2.0 \times 10^{-18}$	$1.3 \times 10^{-20}$	$1.3 \times 10^{-24}$
Eh	$7.9 \times 10^{-18}$	$1.3 \times 10^{-20}$	$7.2 \times 10^{-19}$
CO <sub>3</sub>	$1.2 \times 10^{-20}$	$1.3 \times 10^{-20}$	$1.2 \times 10^{-20}$
Ca	$1.2 \times 10^{-20}$	$1.3 \times 10^{-20}$	$1.2 \times 10^{-20}$
Si	$1.2 \times 10^{-20}$	$1.3 \times 10^{-20}$	$1.2 \times 10^{-20}$
Fe	$1.2 \times 10^{-20}$	$1.3 \times 10^{-20}$	$1.2 \times 10^{-20}$

\*<sup>1</sup> The dominate sorbing valences state is Pu [III] at minimum Eh, Pu [IV] at average Eh and Pu [VI] at maximum Eh.

Table 11 pH, Eh, Temp. Values Used and/or Calculated for Various Waters

Water	Initial Value	Final Value
Ground Water		
pH	7.34	7.34
Eh (mV)	251	251
Temp. (°C)	36.3	36.3
Buffer Water		
pH	7.34	8.23
Eh (mV)	294	-16
Temp. (°C)	100	100
Iron Canister		
pH	8.23	8.23
Eh (mV)	-16	-113
Temp. (°C)	100	100
Copper Canister		
pH	8.23	8.23
Eh (mV)	-16	-29
Temp. (°C)	100	100
Glassy Waste		
pH	8.23	8.23
Eh (mV)	-16	-16
Temp. (°C)	100	100