

人工バリア材との反応による浸入地下水組成の変遷

—鉄成分溶解のpH, 陰イオン濃度に与える影響—

1995年7月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松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)
2001

人工バリア材との反応による浸入地下水組成の変遷

—鉄成分溶解のpH, 陰イオン濃度に与える影響—

牧野仁史, 宮原 要, 岩田 浩

要 旨

本研究の目的は、ガラス固化体からの核種の溶出や核種の移行形態への寄与を介して核種移行挙動に影響を与える可能性のある人工バリア内での溶液化学の変遷に関して検討することである。

鉄成分溶解の溶液化学（pH, 配位子濃度）に対する影響を、二次鉄物生成を考慮した地球化学解析（反応経路計算）結果に基づいて評価した。

磁鉄鉱および赤鉄鉱をそれぞれオーバーパックとガラス固化体の鉄成分の溶解形態と考え、初期溶液でのpH, 配位子の種類（硫黄イオン, 炭素イオン, 燐イオン）および配位子濃度を変えた解析を行った結果、特に硫黄イオン濃度が二次鉄物（黄鉄鉱や磁硫鉄鉱）の沈殿生成に伴い顕著に減少する可能性のあることが判った。また、鉄成分の溶解の進行に伴う溶液化学の変化および二次鉄物の生成を追跡した結果、pHと配位子濃度が変則的な変化をする条件があることが判った。

本解析から、オーバーパックあるいはガラス固化体からの鉄成分の溶解により、pHや配位子濃度が有為に変化する可能性のあることが判った。今後、より現実的な系を想定した解析を行うとともに、実験的な確認を行っていく予定である。

目 次

1. はじめに	1
2. 解析手順	2
3. 解析結果	4
4. 考察	7
5. まとめ	10
6. 参考文献	10

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分に關する地下水移行シナリオにおいて、人工バリアシステム内での溶液化学(pH, 酸化還元電位, イオン濃度)は、ベントナイト、炭素鋼オーバーパックおよびガラス固化体らの人工バリア材との化学的反應によって変遷していく(図1)。溶液化学の変遷は、オーバーパック破損後のガラス固化体からの放射性核種の溶出を支配するガラス固化体表面での元素の溶解度や核種の化学種形態の變化等を介して放射性核種の移行挙動に影響を与えると考えられる。溶液化学の変遷は、二次鉱物沈殿を伴う人工バリア材の溶解、イオン交換反應、酸化還元反應、還元環境下でのガスの発生を伴うオーバーパックの腐食並びにガラス固化体の變質等の複合反應の結果として生ずる。このような人工バリア中での種々の反應により、例え人工バリアに浸入してくる地下水の組成が變動したとしても、ガラス固化体表面に到達する溶液の化学的特性はある範囲に緩衝されることが期待されている(油井ほか, 1992)。日本における処分サイトの候補地は現在のところ選定されておらず、考慮すべき地下水組成を絞ることはできない。そのため、幅広い浸入地下水組成を対象とした人工バリア中での溶液化学の変遷に關する検討を行い、變遷後の溶液化学の幅を把握しておくことは、人工バリア性能の定量化という意味で重要である。また、溶解度評価あるいは核種移行評価で考慮すべき溶液化学の範囲を絞るという観点からも重要である。

これまでの研究から、人工バリア中に存在する鉄が人工バリア中の溶液の酸化還元電位を低く保ち、結果としてガラス固化体表面での放射性核種の溶解度を低く保つことが示されている(NAGRA, 1985; 動燃, 1992)。このような溶液化学の変遷過程を評価・把握することは、核種の移行に關する評価を行う上で重要である。特に、日本における人工バリアの設計では、スイスと同様に標準ケースのオーバーパック材料として鉄が選定されており(NAGRA, 1985; 動燃, 1992)、ガラス固化体やベントナイト中の鉄成分も無視できない量存在することから、溶液化学の変遷に対する鉄の影響を詳細に評価しておくことは重要である。

これまでの人工バリア中の溶液化学に關する研究では、反應経路を考慮したガラス侵入に關する研究(JSS, 1987, 1988; Grambow et al., 1991)以外は、人工バリア中の溶液と人工バリア材との化学平衡に基づく議論が中心であった。化学平衡に基づいた評価では、初期溶液と反應後(變遷後)の溶液の關係しか評価できず、固相の溶解あるいは二次鉱物の沈殿生成等の反應の進行に伴う溶液化学の変遷の過渡状態を評価することはできない。以前

実施した人工バリア中の溶液化学に関する解析評価(動燃, 1992)においては、オーバーパック腐食生成物の存在は考慮していたものの二次鉄物の沈殿や溶液化学変遷の過渡状態についての検討は行っておらず、オーバーパック腐食生成物との平衡溶液において幾つかの鉄鉄物が過飽和状態になる可能性があることを示すに留まっていた。

そこで本研究では、溶液化学に影響を与える反応に関する研究の第一歩として、溶解度や核種の化学種形態に影響を与える可能性のあるパラメータ (pHと配位子濃度) に注目した概略的な解析に基づいて、オーバーパックやガラス固化体からの鉄の供給とそれに伴う二次鉄物(鉄鉄物)の沈殿に起因する溶液化学の変遷を評価した。解析においては、溶液化学の変遷の過程とその変遷の原因となる反応の影響度を詳細に見るために、反応の平衡状態のみではなく過渡状態にも注目した解析を行える反応経路計算手法を用いた(図2)。また、解析結果に基づいて、オーバーパックやガラス固化体中の鉄成分の寄与による溶液化学の変遷の核種移行に対する直接的あるいは間接的な影響について検討した。また、本解析で考慮しなかった現象に関しても定性的にはあるが影響の検討を行った。

2. 解析手順

ベントナイト中の溶液とオーバーパック/ガラス固化体領域中での溶液間での溶質の移動(物理的な溶液化学変遷)は拡散支配と考えられるが、現段階で溶質の移行と地球化学反応を連成した詳細な解析を行うことは困難である。そのため、それら領域間での溶質の移動を定期的な溶液の置換で表現する簡単なモデルを採用した。このモデルに基づき、ある時点での置換と次の置換の間の期間を対象として反応経路計算を行うこととした。また、オーバーパックの支配的腐食生成物としては磁鉄鉄(Fe_3O_4 :還元状態で熱力学的に安定)(Lutze, 1992)を、ガラス固化体中の鉄成分の存在形態としては赤鉄鉄(Fe_2O_3 :酸化状態で熱力学的に安定)を仮定した。ここで注目している溶液化学の変遷の原動力となる鉄の溶解については、浸入してくる地下水と人工バリア材との反応の順番(緩衝材→オーバーパック→ガラス固化体)を考慮して、まずオーバーパック腐食生成物である磁鉄鉄がその溶解度まで徐々に溶解していくこと、そしてその後ガラス固化体中の鉄成分である赤鉄鉄がガラスマトリックスと調和溶解しつつ赤鉄鉄の溶解度あるいはガラスマトリックスの飽和に達するまで徐々に溶解していくことを二次鉄鉄物の生成の影響を含めて考えた。反応経路計算においては、それらの溶解反応がどの程度進んだかを表す指標として、磁鉄鉄やアモルファスシリカの溶解量(反応進行度)を用いた。

本解析では、関係するデータの不足および解析モデルの単純化のために、以下の仮定を用いた。

- 速度論データが十分ではないため、二次鉱物の溶解/沈殿反応は瞬時反応として扱う。
- 前述した溶液置換モデルに基づき、解析で対象とする系として溶質の出入りを考えない閉鎖系を考える。また、解析を単純化するためにオーバーパック/ガラス固化体領域の溶液と緩衝材との相互作用は考えないこととする。
- 酸化還元反応に関しては、その可逆性/不可逆性について議論があるが、現状ではその区分けを適切に行うためのデータが揃っていない。但し、海底堆積岩における黄鉄鉱(FeS_2)生成の調査例(Berner, 1984; Canfield and Berner, 1986)から、微生物の存在により硫黄(VI)→硫黄(-II)の還元反応が起こり得ることも示されている。ここでは、解析を単純化するために、鉄(II)/鉄(III)あるいは硫黄(VI)/硫黄(-II)に関する酸化還元反応は可逆反応かつ瞬時反応であると仮定する。

本解析に先立ち、簡単な計算を行って注目すべき配位子種の推定を行った。その結果から、鉄成分の供給とそれに伴う二次鉄鉱物等の沈殿により濃度が増加する可能性のある配位子として、硫黄イオン、炭素イオン及びリンイオンを選定した。硫黄イオンと炭素イオンは地下水中に一般的に存在する配位子であり、リンイオンはガラス固化体中に少量ながら存在するものであり、ガラス固化体の溶解に伴い溶液中の濃度が上昇してくることが考えられる。

本解析では、溶液化学変遷の始点となる初期溶液組成の違いに注目して3つの解析ケースを設定した(表1)。以下に各解析ケースの内容についてまとめる。

- ・ケース①(現実的な地下水(ケース③で考慮)に含まれる配位子の個々の影響を調べることを目的とした解析ケースであり、初期溶液で、硫黄イオン、炭素イオンあるいはリンイオンのいずれか一つを配位子として考慮する)

ケース①では、初期溶液中の配位子として硫黄イオンのみを考慮したケース(ケース①(a))、炭素イオンのみを考慮したケース(ケース①(b))およびリンイオンのみを考慮したケース(ケース①(c))を考えた。初期pHとしては、温泉を除く日本の地下水組成に関する研究(瀬尾ほか, 1992)の結果として得られている広範囲なpH分布をカバーするために、2~12の値を設定した(上記の研究から、降水起源の地下水のpH範囲は5~10である)。配位子濃度の初期値は1mol/lを上限として設定した。ガラス固化体成分としては、

- 赤鉄鉱とアモルファスシリカ($\text{SiO}_2(\text{am})$)を主成分として考慮した。ケース①(a)～(c)それぞれについてパラメータ(pH、各配位子濃度)を振った約50ケースの解析を行った。
- ・ケース②(ケース①をより現実に近づけた解析ケース。初期溶液が硫黄イオン及び炭素イオンを含んでおり、リンイオンもガラス固化体から供給されるとして考慮)

3つの配位子が同時に解析に含まれるが、リンイオンだけはガラス固化体成分として赤鉄鉱と同様にガラスマトリックスと調和溶解するとした。pHや配位子濃度の初期値はケース①と同様に設定した。このケースについてはパラメータ(pH、硫黄イオン濃度、炭素イオン濃度)を振った約100ケースの解析を行った。
 - ・ケース③(現実的な解析ケース：初期溶液として地下水組成を考慮)

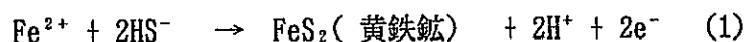
3つの配位子および複数の溶存イオンが同時に解析に含まれる。瀬尾ら(1992)の研究を参考に、希薄地下水(降水起源)と濃厚地下水(海水起源)を代表すると考えられる地下水組成3種類を設定し(表2)、それらを初期溶液として解析を行った。ガラス固化体の成分としてはケース②と同様なものを考えた。解析は、地下水毎に1ケースずつ行った。

以上の解析では、解析コードとして地球化学コードEQ3/6(Wolery and Daveler, 1989)を、熱力学データとしてはEQ3/6 data0 3245R54 やHARWELL R12324等のデータベースを基に動燃事業団が編集したデータベース(油井ら, 1992)を用い、温度298.15K、圧力0.1MPaの条件で解析を行った。

3. 解析結果

以下に解析結果を示す。図3は解析結果の一例として、ケース①(a)の場合のpHと $[\text{S}]_T$ (総硫黄イオン濃度)の初期状態(○)と平衡状態(●：オーバーパックとの反応+ガラス固化体との反応)を、図4はその場合のpHと $[\text{S}]_T$ の過渡状態での変化の道筋(反応経路)を示したものである。図4で、pHと $[\text{S}]_T$ は初期状態から反応経路に沿った変化をしながら平衡状態に近づいていく。図4は、初期状態が異なることによりpHと $[\text{S}]_T$ の反応経路の傾向が異なることを示しており、例えば、初期pHが8で初期 $[\text{S}]_T$ が $1\text{E}-2$ mol/lの場合(図4で○¹⁾から始まる反応経路)、まず $[\text{S}]_T$ の顕著な減少を伴わずにpHが12付近まで増加しその後pH12付近でのpH増加に伴い $[\text{S}]_T$ が減少し、最後にpHが10.4まで減少するのに伴い $[\text{S}]_T$ が $1\text{E}-5$ mol/lまで減少するという反応経路を示す。このケースにおけるpHと $[\text{S}]_T$ の変化のメ

カニズムを検討するために、pH, $[S]_T$, $[Fe]_T$ の変化および二次鉱物の沈殿量の変化を、オーバーパック腐食生成物（磁鉄鉱）とガラス固化体（赤鉄鉱、アモルファスシリカ）の溶解量を示す反応進行度に対してプロットしたものをそれぞれ図5(a)(b) に示す。図5(a)(b) は、反応進行度の増加に伴い黄鉄鉱(FeS_2)と磁硫鉄鉱(FeS) が沈殿し、それに伴い $[S]_T$ が減少していることを示している。黄鉄鉱や磁硫鉄鉱の沈殿に伴う $[S]_T$ の減少は、以下の反応式から説明できる。



また、図5ではオーバーパックとの反応によって磁鉄鉱の溶解量が増加するに従いpHが増加すること(図5(a))、およびそのpHのもとでガラス固化体が溶解しアモルファスシリカの溶解量の増加に伴いpHが減少すること(図5(b))を示している。これらの傾向は、それぞれ以下の反応式から説明できる(pHの変化については反応式(1)(2)の寄与も考えられる)。

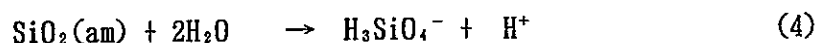
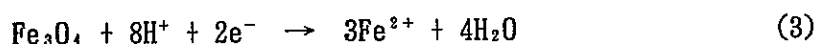
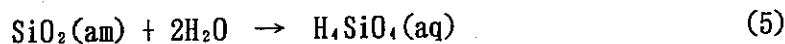


図5(a)で、 $[S]_T$ の顕著な減少を伴わずにpHが12付近まで増加したのは、 $[S]_T$ の初期濃度が高いためにそれを有為に変化させるために必要な鉄溶解量が高くなるためであると考えられる。

一方、図4で初期pHが4で初期 $[S]_T$ が $1E-2$ mol/lの場合(図4で○²⁾から始まる反応経路)は、平衡状態(pH=6及び $[S]_T=1E-8$ mol/l)まで磁鉄鉱の溶解に伴いpHと $[S]_T$ が連動して変化するような反応経路を示す。この場合は、pHがあまり高くならず、反応式(4)よりも反応式(5)が支配的になるためアモルファスシリカの溶解においてpHが減少しなかったと考えられる。



ケース①(a)の場合、pHの範囲は初期状態と平衡状態の比較で2~12→5~10に減少している。

これらの結果は、pHや $[S]_T$ を変化させる支配的な反応の種類およびそれらの反応の影響度合いが、溶液の初期状態や磁鉄鉱あるいはアモルファスシリカの溶解量に依存して変化することを示しており、その結果として図3のような様々な反応経路が生ずると考えられる。

解析ケース①～③の結果を以下にまとめる。

- ・ケース①(初期溶液が、硫黄イオン、炭素イオンあるいは磷イオンのいずれか一つを配位子として含む場合)

図 6(a)(b)は、それぞれケース①(b)(c)の場合のpHと配位子濃度の変化の反応経路の例を示している。ケース①(a)の場合の二次鉄鉱物としての硫化鉄の沈殿の代わりに、ケース①(b)では菱鉄鉱(FeCO_3)の沈殿(例えば反応式(6))が $[\text{C}]_T$ の減少に、ケース①(c)では藍鉄鉱($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の沈殿(例えば反応式(7))が $[\text{P}]_T$ の減少に寄与している。

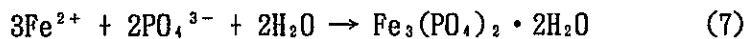


図4, 6 から、平衡状態でのpH=6付近での $[\text{S}]_T$ 、 $[\text{C}]_T$ および $[\text{P}]_T$ はそれぞれ $1\text{E}-8$ 、 $1\text{E}-2$ 、 $1\text{E}-5 \text{ mol/l}$ が最大値となっていることがわかる。図6 では、pH の値は磁鉄鉱の溶解の進行に伴い増加するが、pH があまり高くないためアモルファスシリカの溶解はpHを減少させることはない(反応式(5)が支配的となる)。そのため、反応経路上でのpHの値は初期状態のpHと平衡状態(オーバーパックとの反応+ ガラス固化体との反応)のpHの範囲を越えることはなく、平衡状態での値がケース①(b)(c)における各反応経路上でのpHの最大値となる。

- ・ケース②(初期溶液が硫黄イオン及び炭素イオンを含んでおり、磷イオンがガラス固化体から供給される場合)

図7 は、ケース②の場合のpHと $[\text{S}]_T$ の反応経路の例を示している。ケース①と同様にケース②の場合も二次鉄鉱物の沈殿が配位子濃度を減少させ、ケース①と②で初期状態が同等であれば平衡状態でのpHと配位子濃度も近い値となる。しかしながら、ケース②の場合のpHと $[\text{S}]_T$ の反応経路がケース①のそれとは異なっている場合もある。例えば、図7 は、初期状態での総炭素イオン濃度が $1\text{E}-1 \text{ mol/l}$ の場合であり、この時pHの増加に伴い重炭酸イオンから炭酸イオンへの水素イオンの放出を伴う支配化学種の変化が起こり(反応式(8))、磁鉄鉱の溶解によるpH上昇が10.3程度で頭打ちになる。これは硫黄イオンのみを考えたケース①(a)では見られなかったケース②特有の傾向である。



- ・ケース③(現実的なケース: 参考として設定した地下水組成を初期溶液とする場合)

図 8は、ケース③の場合のpHと $[\text{S}]_T$ の反応経路を示している。このケースにおいても、

ケース①②と同様に硫化鉄の沈殿により $[S]_T$ が減少する。ただし、初期溶液中の炭素イオン濃度が低く、またガラス固化体からの溶解で決まるリンイオン濃度も低いため、それらの配位子濃度の顕著な変化は見られなかった。濃厚地下水を初期溶液とした場合、pHの値はまず磁鉄鉱の溶解に伴い増加し(反応式(3))、その後アモルファスシリカの溶解の影響により減少する(反応式(4))。これは、ケース①(a)の初期pHが8、初期 $[S]_T$ が $1E-2$ mol/lの場合のpHの変化と類似しているが、初期地下水中に含まれている溶存成分が寄与する二次鉱物(talc等)の沈殿の影響により、平衡状態でのpHはケース①(a)の場合より低くなっている。

以上のことから、ケース③の傾向はケース①②の傾向と類似しており、ケース③におけるpHと配位子濃度の反応経路は、ケース①②での反応経路を説明するために検討した鉄鉱物の溶解/沈殿の組み合わせにより概略説明できることがわかった。以下に本解析から得られた結果をまとめて示す。

- オーバーパック腐食生成物やガラス固化体の溶解(鉄成分の供給)とそれに伴う二次鉄鉱物の沈殿は、配位子濃度の減少(特に硫黄イオン)やpHの変化を生ずる可能性がある。ただし反応経路は初期溶液中のpHや配位子濃度に依存して変化する。
- 初期溶液中でのpHや配位子濃度および起こりえる反応の組み合わせによっては、反応経路上でのpHと配位子濃度の組み合わせが初期状態と平衡状態のみの比較からでは予測できない値となる場合があり得る。これは、平衡論的解析では予測できない結果であり、詳細な反応経路計算を行うことにより明らかとなったことである。

4. 考察

反応経路に沿ったpHや配位子濃度の変化は、ガラス固化体表面における放射性元素の溶解度を変化させる可能性がある。例えば、 PuO_2 の溶解度に関しては、ケース②で初期pH4が平衡状態でpH6になることにより溶解度が4オーダー程度減少する可能性がある。一方、ケース①(a)で初期pH8の場合には、pHが上昇するに伴い溶解度が減少し、その後pHの減少に伴い溶解度が増加するため、溶解度変化の反応経路は下に凸の形になると考えられる。鉄成分の影響で濃度が最も変化する可能性のある硫黄イオンについては、それを配位子とする錯体に関する熱力学データ、特に還元状態で支配的な硫化物イオン(-II)の錯体に関するデータが不足しているため、現段階では反応経路に沿った総硫黄イオン濃度の減少の

溶解度への影響を直接評価することはできなかった。しかしながら、放射性元素が硫化物イオン(-II)と強い錯体を形成するとしても、二次鉄鉱物の沈殿による総硫黄イオン濃度の減少がその錯体の溶解度への影響を大きく減少させることが容易に予測される。

本解析では、現象理解の不足あるいはデータの不足から以下のようなモデルの単純化や仮定の設定を行った。

- 溶解/沈殿速度は考慮せず(瞬時反応)
- 酸化還元反応の不可逆性は考慮せず
- 閉鎖系を想定(溶質の移動は考慮せず)
- オーバーパック/ガラス固化体領域の溶液と緩衝材との反応は考慮せず

上記のモデルの単純化や仮定の設定が、本解析結果に与える影響について定性的にはあるが検討した結果を以下にまとめる。

・溶解/沈殿速度

溶解/沈殿速度のデータが反応経路計算で利用可能になれば、時間を指標とした溶液化学の変遷を検討することができる(本解析では、固相の溶解量を指標とした)。溶解/沈殿速度を考慮した場合のpHや配位子濃度変化の反応経路は、瞬時溶解/沈殿を仮定した本解析結果とは異なる場合がありえる。例えば、二次鉄鉱物の沈殿がオーバーパック腐食生成物等の溶解速度に比べて遅い場合には、まずpHのみが変化しその後配位子濃度が減少するという反応経路が予測される。しかしながら、本解析では極端な初期溶液組成も含めた解析を行っているため、pHと配位子濃度の取りえる範囲(全反応経路を内包するpHと配位子濃度の領域)はかなり広がっている。そのため、沈殿/溶解速度を考慮した場合の反応経路も極端な初期溶液組成を考えない限りこの範囲内に納まることが予想される。

・酸化還元反応の不可逆性

硫酸イオン(VI)から硫化物イオン(-II)への還元反応が完全に不可逆であり、人工バリアに浸入する地下水中の硫黄イオンが全て硫酸イオンであるならば黄鉄鉱等の硫化鉄の沈殿による硫黄イオン濃度の減少は生じないかもしれない。しかし、地下深部の地下水中には硫化物イオンが存在しているし、更に地下環境での存在が考えられている硫酸還元菌の触媒作用で還元反応が進む可能性もあるため、可逆反応を仮定した場合と同様な総硫黄イオン濃度の減少が起こる場合もありえると考えられる。

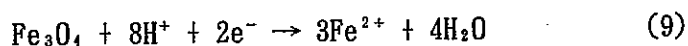
- ・閉鎖系の想定

開放系を考えた場合、オーバーパック/ ガラス固化体領域での溶液と緩衝材中の溶液間で溶質の移動を考える必要があり、その場合前者の溶液中のpHと配位子濃度は、緩衝材中での溶液組成と閉鎖系を想定した場合のオーバーパック/ ガラス固化体領域での溶液組成の間のある値を示すと考えられる。このとき、溶質の移動が化学反応に比べて早い場合には本解析結果ほど溶液化学の変遷が生じない可能性もあるが、別の観点からみると二次鉄鉱物の沈殿が継続することにより、緩衝材との境界付近で二次鉄鉱物の蓄積による空隙率の減少や吸着媒体の増加が生じ、結果として核種の移動性の低下を導くことも考えられる。

- ・オーバーパック/ ガラス固化体領域の溶液と緩衝材との反応

本解析では、オーバーパック/ ガラス固化体領域の溶液と緩衝材内側部分との反応（イオン交換反応や随伴鉱物の溶解）は考慮されていないが、緩衝材との反応速度が遅い場合は本解析結果と同様な変化が起こると考えられるし、それが早く溶液化学の変遷が生じない場合でも核種移行に対して前述の閉鎖系を想定した場合のような影響が起こり得ると考えられる。

上記のモデルの単純化や仮定の設定以外に、本解析で使用した熱力学データの信頼性も解析結果に対する重要な影響因子となる。例えば、磁鉄鉱の解離反応定数が30.65(Bergman et al., 1994:本解析で使用)の場合と36.324(EQ3/6 DATA0 3245R54から引用)の場合では、平衡状態での $[S]_T$ がそれぞれ $4E-8$ mol/lと $2E-9$ mol/lという異なった結果となる。これらの相違は、反応式(9)の解離反応定数の算出において、 Fe^{2+} のギブス自由エネルギーとして異なる値(それぞれ -79 KJ/molと -92 KJ/mol)を使用することに起因すると考えられる。



今後解析結果の信頼性を向上させるためには、各熱力学データの品質を十分に検討するとともに熱力学データベース内のデータ間の整合性を確認していくことが重要である。

上記の項目は本解析で得られた結果を変動させる可能性があり、また必ずしも単独に生ずるものではなく相互に関係を持つことが考えられるため、それらの項目に関する今後の研究成果を適時取り入れつつ、本解析結果の見直しと詳細化を行っていくべきであると考えられる。

5. まとめ

反応経路計算手法に基づいて、オーバーパックやガラス固化体からの鉄の供給が進むことによる溶液化学の変遷を概略的に評価した。その結果、配位子濃度、特に総硫黄イオン濃度が二次鉄鉱物の沈殿生成により顕著に減少する可能性のあること、および磁鉄鉱の溶解等によりpHが変動することがわかった。また、反応経路の途中で、平衡論的アプローチ（初期状態と平衡状態の比較）からでは予測できないようなpHや配位子濃度の組を取り得る場合のあることがわかった。

本解析により、溶液化学の変遷を介した鉄成分溶解の人工バリア中核種移行への影響の可能性を示すことができた。

6. 参考文献

- Bergman, G. A., Vasil'ev, V. P., Gurvich, L. V., Medvedev, V. A. and Yungman, V. S. (1984); Tentative set of key values for thermodynamics: Iron, cobalt, nickel and their compounds. Soviet Nat'l Comm of CODATA--ICSU Task Group on Key Values for Thermodynamics.
- Berner, A. R. (1984); Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica. et Cosmochimica Acta*, Vol. 48 (pp605-615).
- Canfield, E. D. and Berner, A. R. (1987); Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. *Geochimica. et Cosmochimica Acta*, Vol. 51 (pp645-659).
- Grambow, B. and Muller, R. (1990); Chemistry of glass corrosion in high saline brines. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 176 (pp229-240).
- JSS (1987); JSS-Project Phase IV Final Report. JSS-Report 87-01.
- JSS (1988); JSS-Project Phase V Final Report. JSS-Report 88-02.
- Lutze, W. and Grambow, B. (1992); The effect of glass corrosion on near field chemistry. *Radiochimica Acta* 58/59 (p3-7).
- NAGRA (1985); Project Gewähr 1985 - Nuclear waste management in Switzerland: Feasibility studies and safety analysis. NAGRA NGB 85-09.
- Ochiai, Y., Yamakawa, M., Takeda, S. and Harashima, M. (1988); Natural analogue study on Tono uranium deposit in Japan. Report of the 3rd Meeting

of CEC Natural Analogue Working Group, Chapman eds. (pp126-138).

動燃 (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-

PNC TN1410 92-081.

瀬尾ら(1992); 我が国における地下水の水質に関するデータの収集・解析. PNC TN7410
92-017.

油井ら(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化学的緩衝作用と
モデル化. PNC TN8410 92-162.

Wolery, J.T. and Daveler, A.S. (1989); EQ6: A Computer Program for Reaction
Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: User's Guide and
Documentation. (DRAFT).

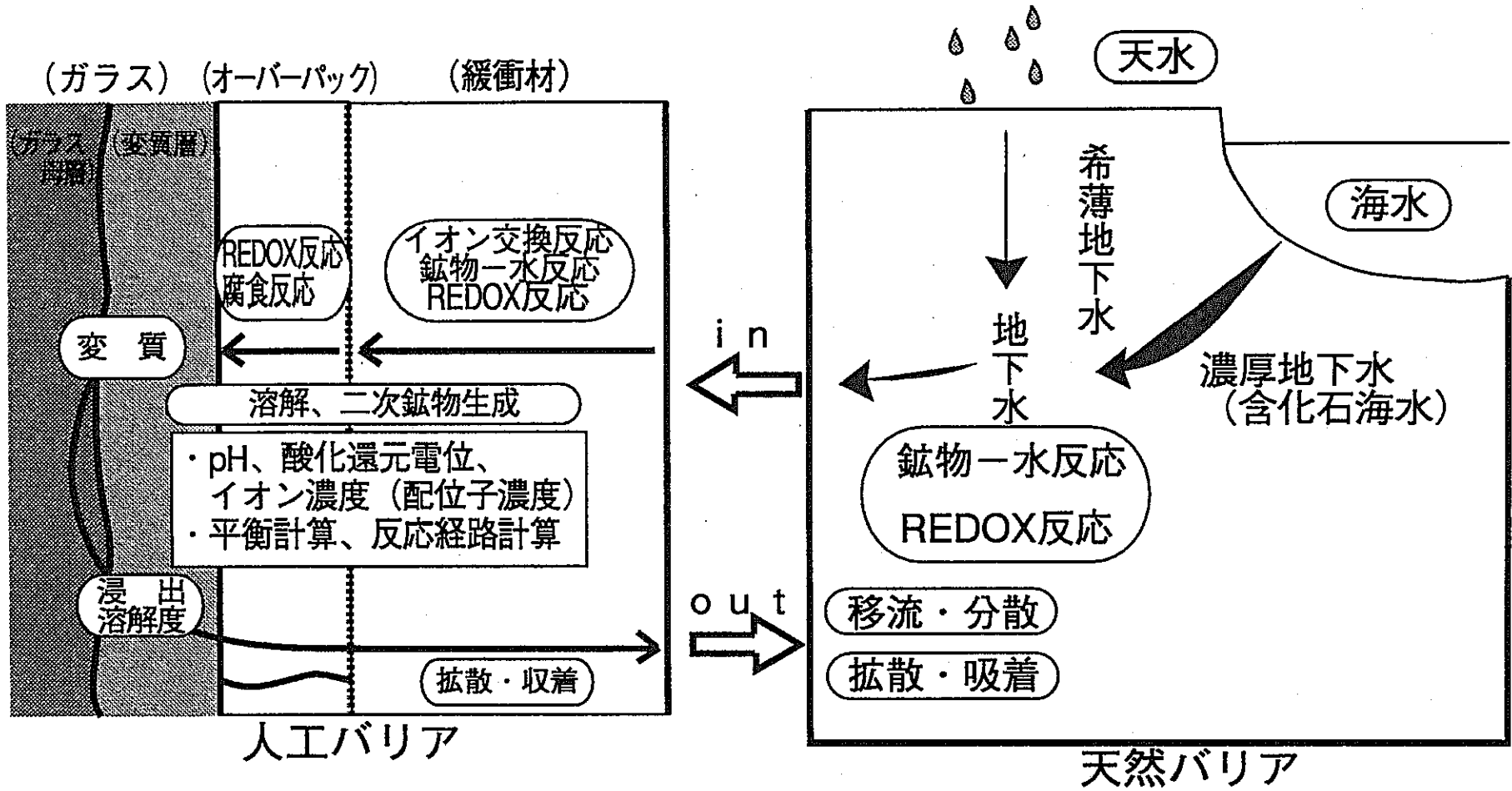


図1 地下水移行シナリオで考慮する諸現象 (溶液化学に影響を与える化学的
反応を含む)

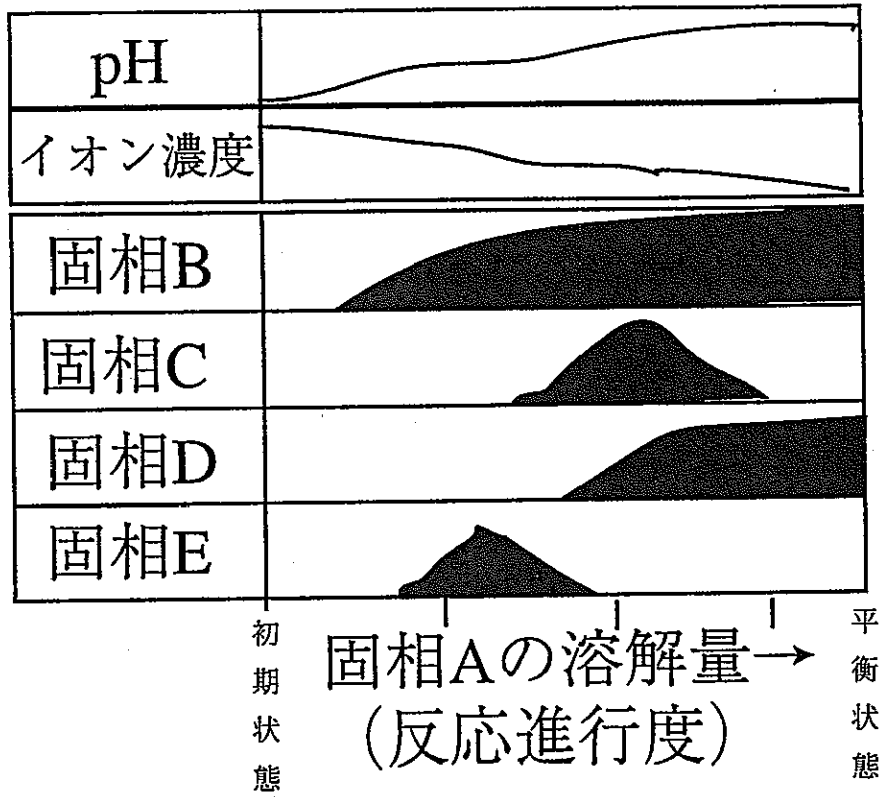


図2 反応経路計算の概念図
 (反応進行度と溶液化学の変化および二次鉱物生成の関係)

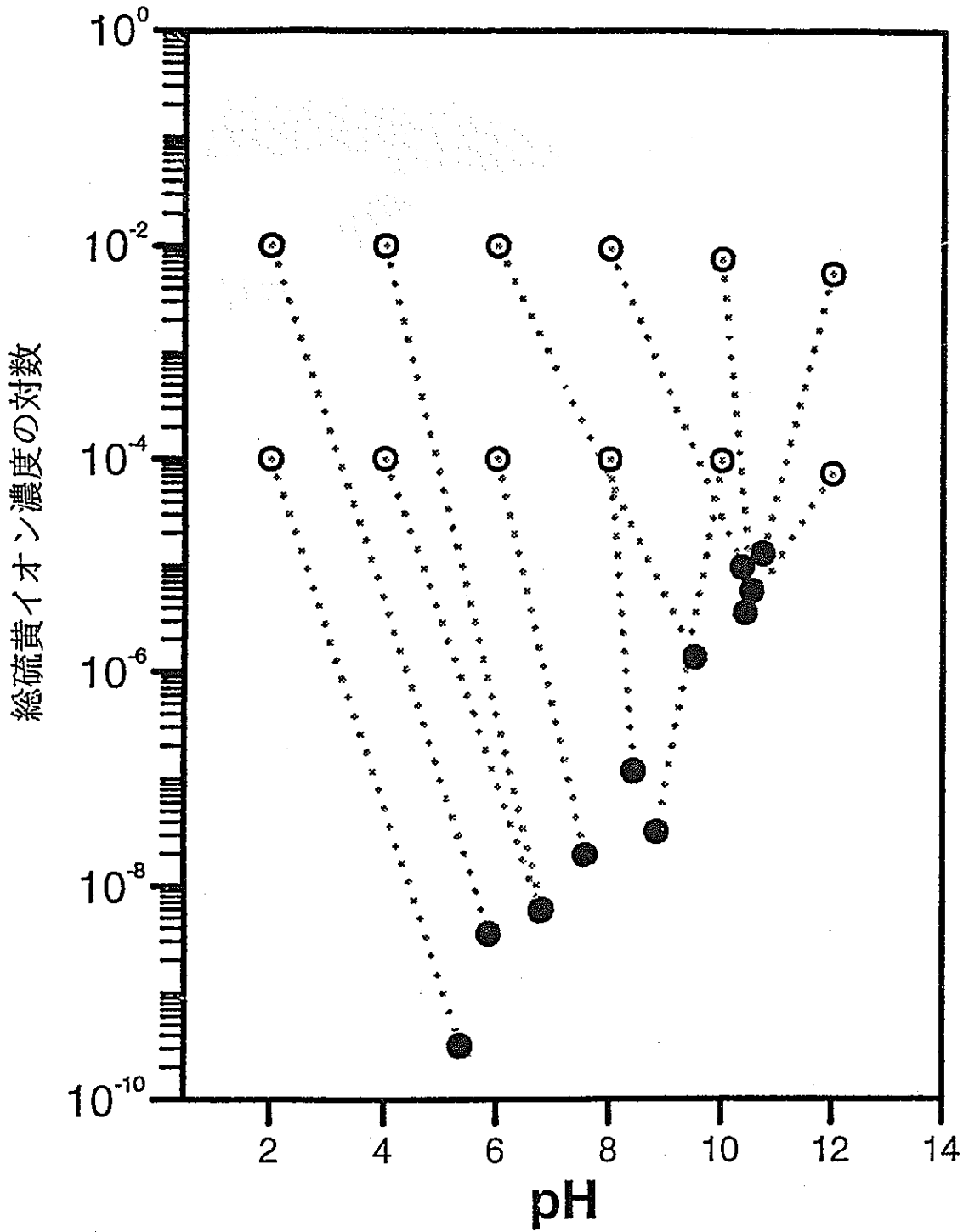


図3 ケース①(a) の場合の pH と総硫黄イオン濃度の初期状態 (○) と平衡状態 (●: オーバーパックとの反応+ガラス固化体との反応) の関係

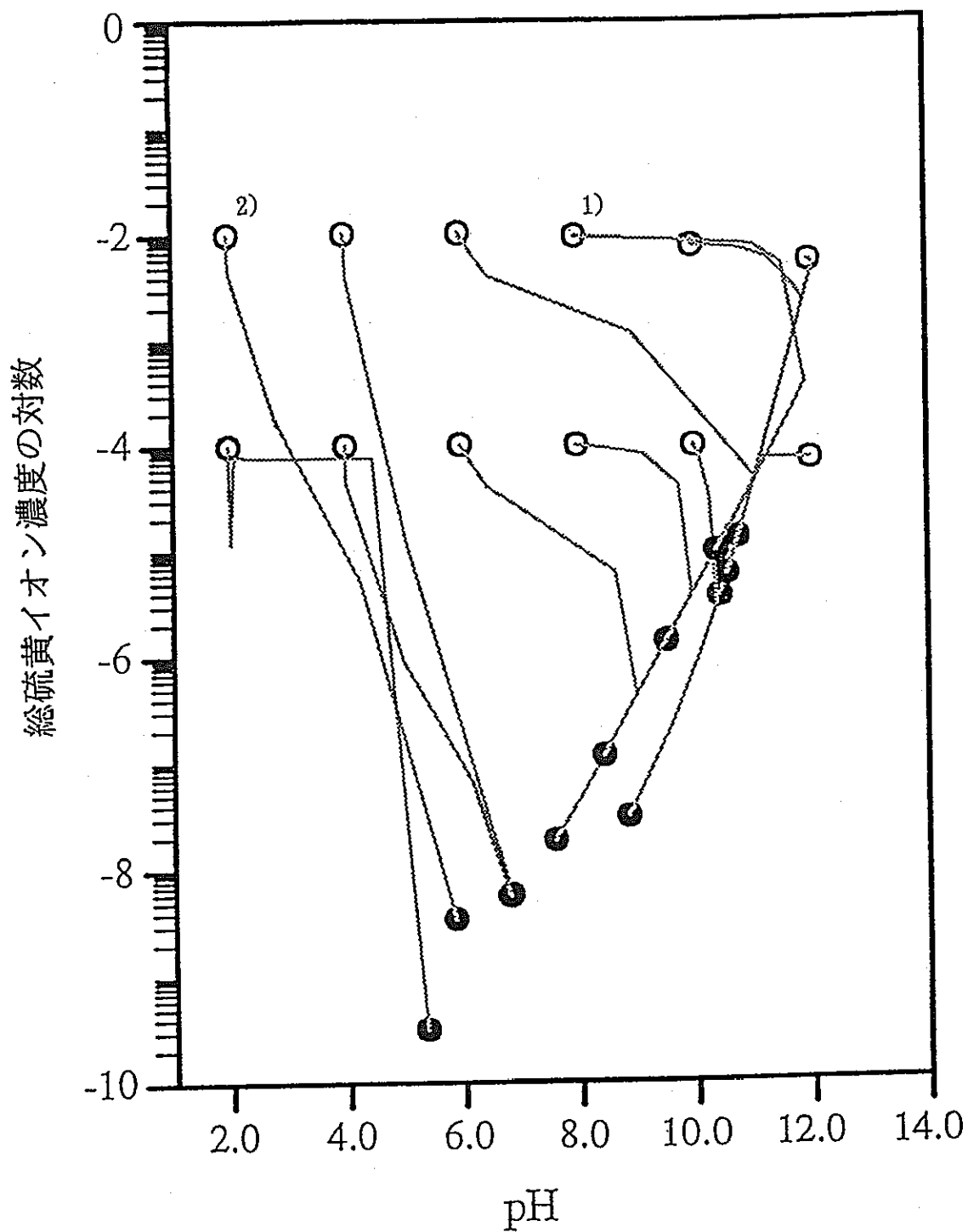
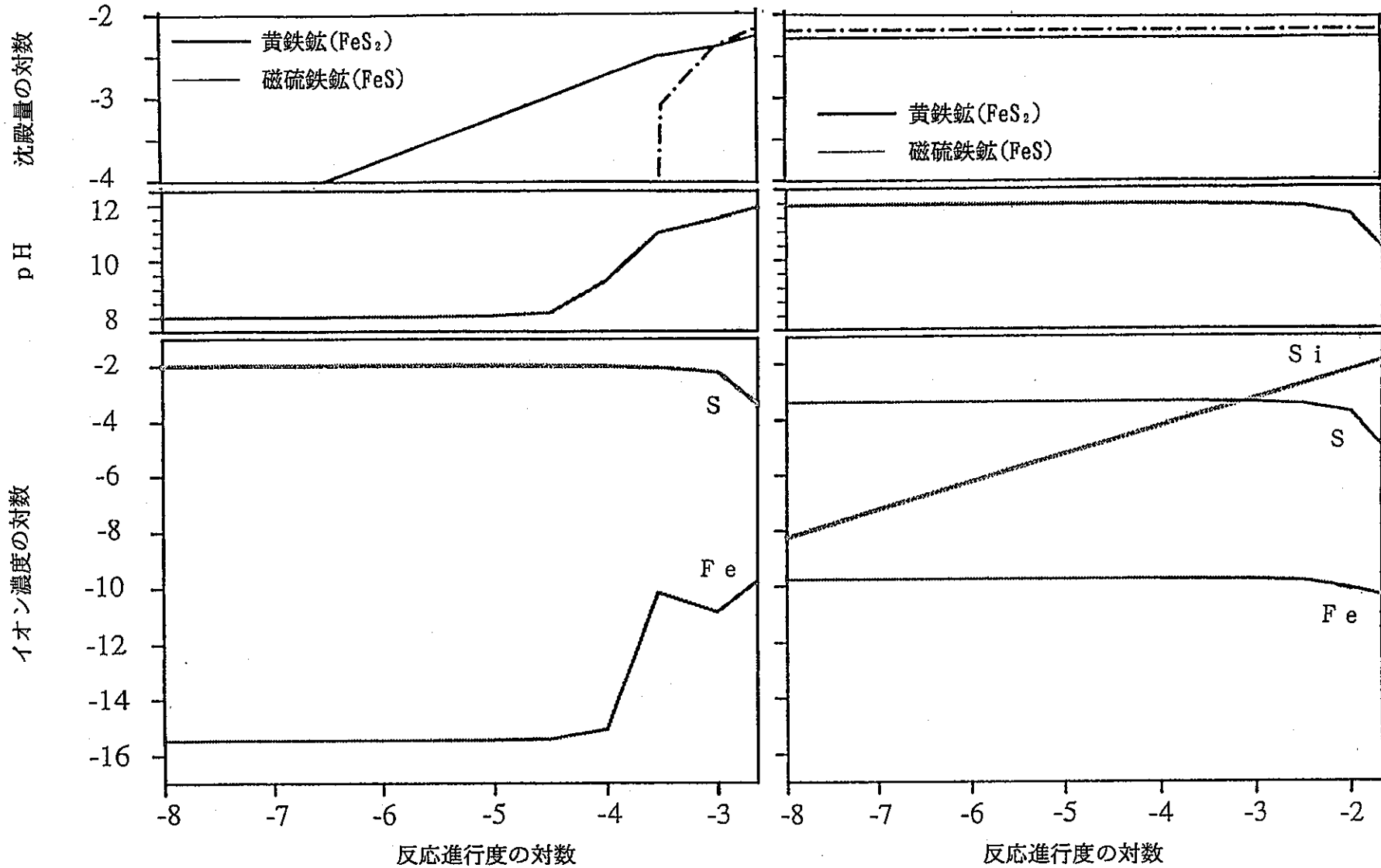


図4 ケース①(a) の場合の pH と総硫黄イオン濃度の
変化の反応経路 (初期状態: ○, 平衡状態: ●)



(a) オーバーパックとの反応

(b) ガラス固化体との反応

図5 反応進行度に伴う pH, 総硫黄イオン濃度, 総鉄イオン濃度および二次鉄鉱物の沈殿量の変化 (ケース①(a):初期pH8, [S]_T = 1E-2M)

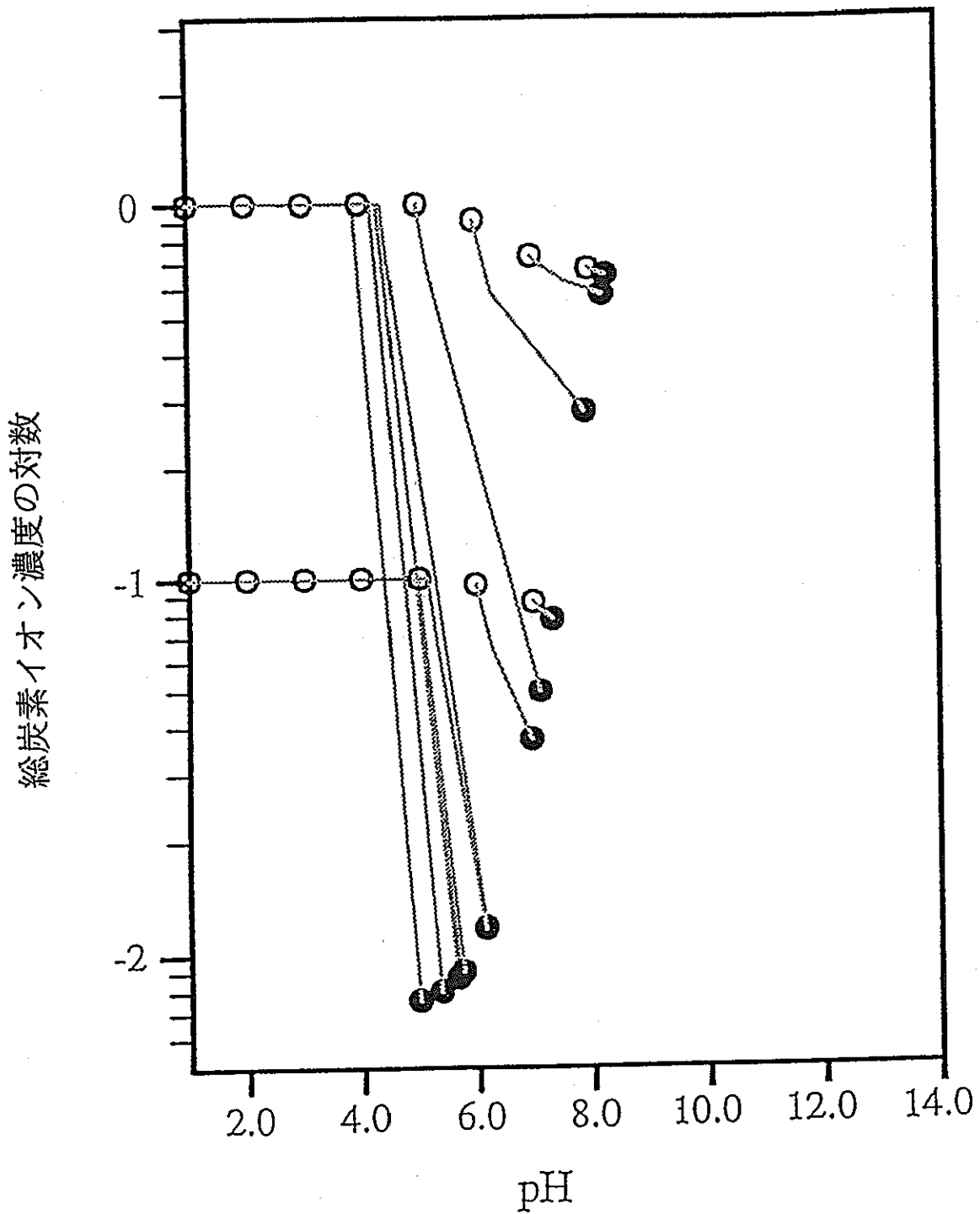


図6 (a) ケース①(b) の場合のpHと総炭素イオン濃度の変化の反応経路 (初期状態:○, 平衡状態:●)

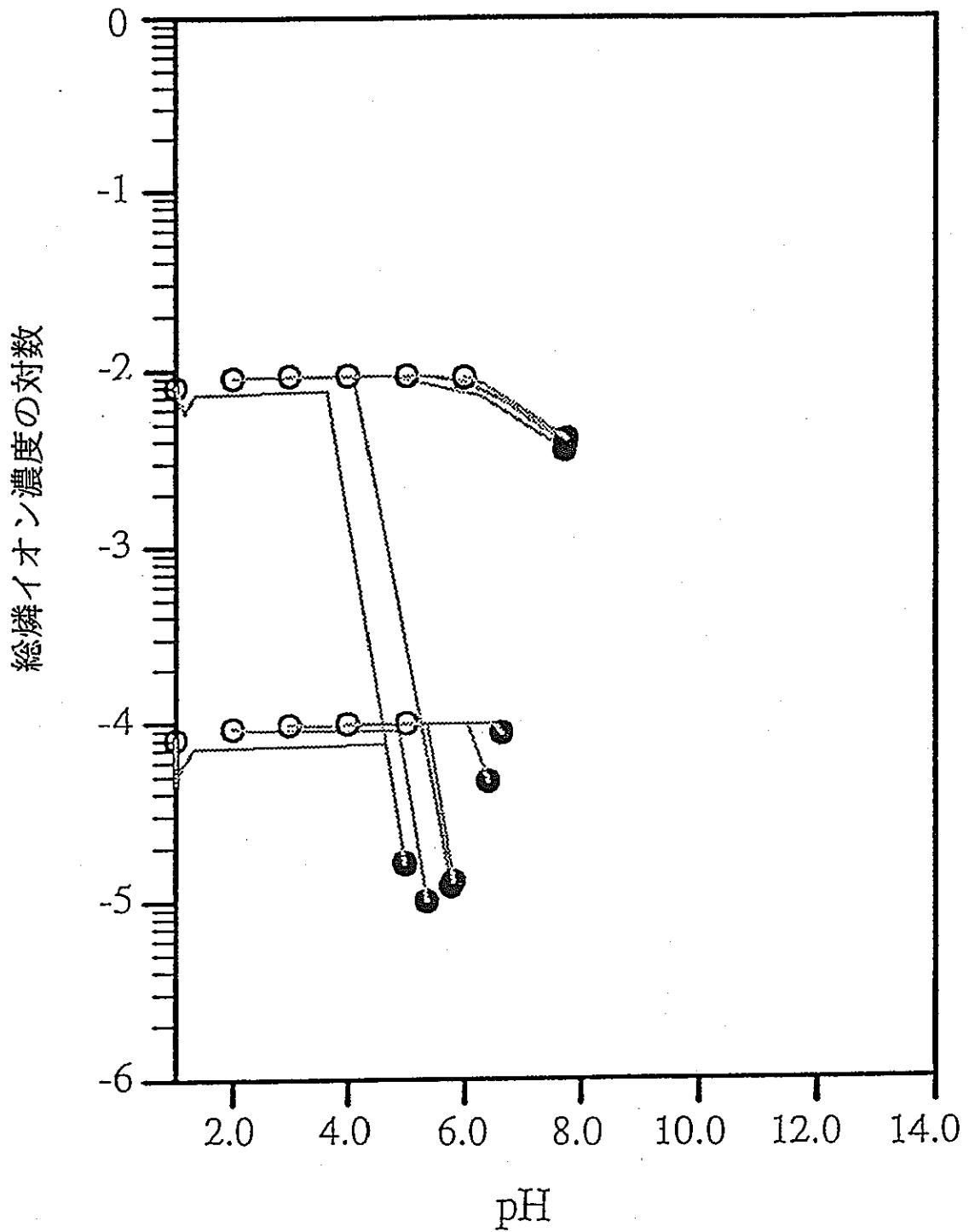


図6 (b) ケース①(c) の場合の pH と総リンイオン濃度の
変化の反応経路 (初期状態 : ○, 平衡状態 : ●)

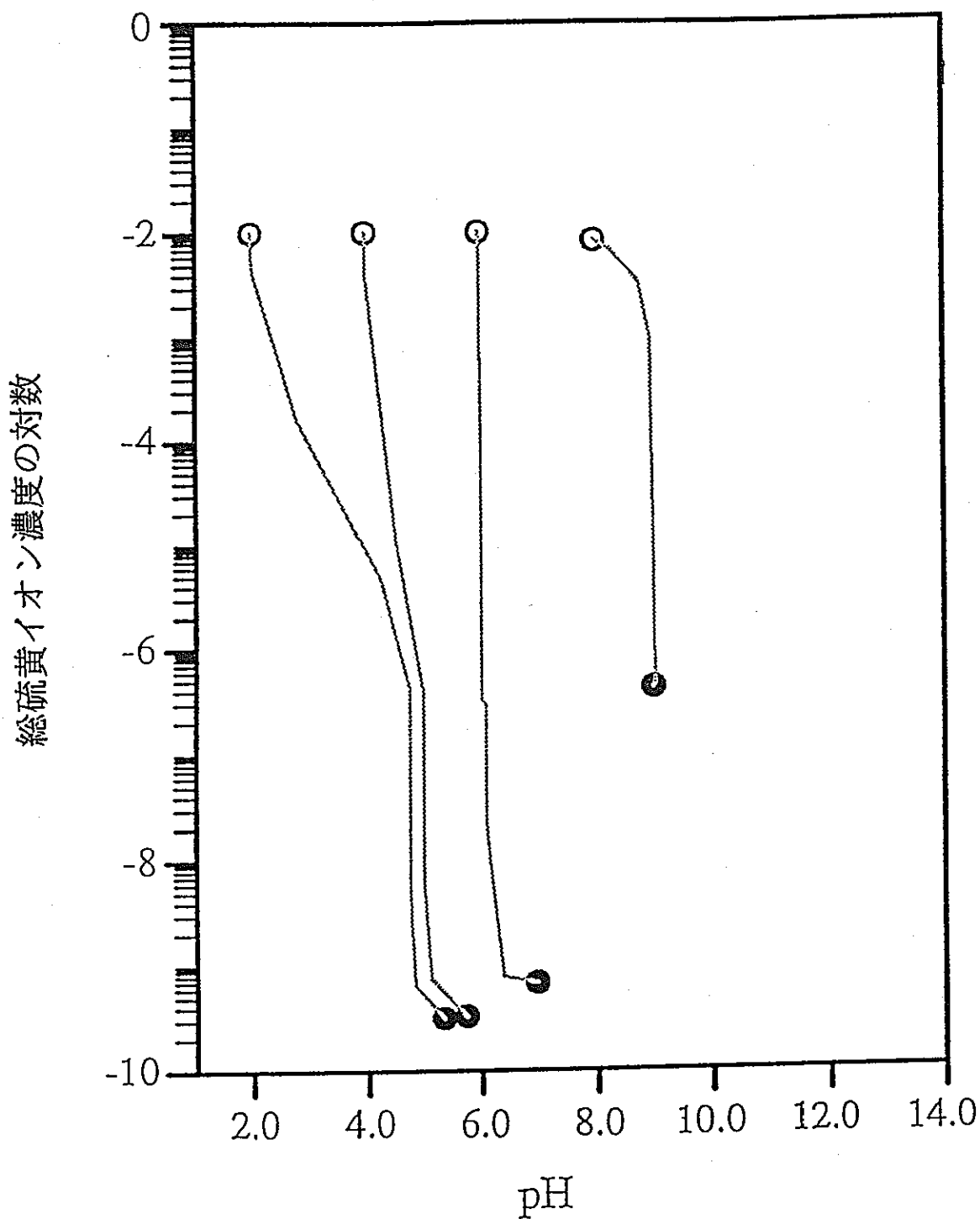


図7 ケース②の場合の pH と総硫黄イオン濃度の変化の反応経路
 (初期状態: ○, 平衡状態: ●, 初期 [C]_T = 1E-1M)

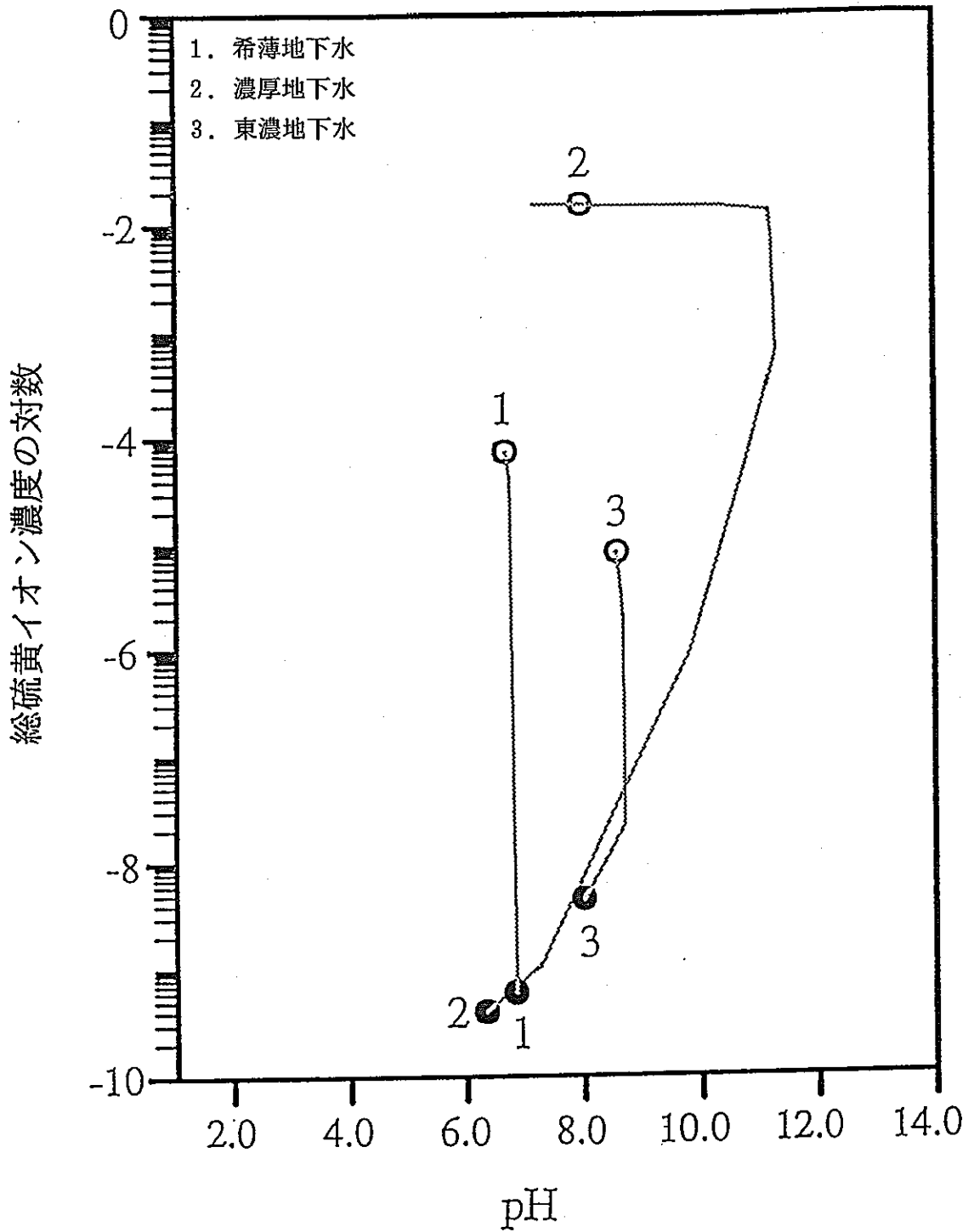


図8 ケース③の場合のpHと総硫黄イオン濃度の変化の反応経路（初期状態：○，平衡状態：●）

表1 各解析ケース、モデルおよびパラメータ値等の設定

解析ケース	考慮したモデル	考慮したパラメータ値および反応物		
		初期溶液組成	腐食生成物	ガラス固化体
①	個々の配位子の影響を調べるために、初期溶液で一つの配位子（硫酸イオン、炭素イオン、リンイオンのいずれか）のみを考慮。	配位子濃度 : ~ 1mol/l pH: 2 ~ 12 pe: 磁鉄鉱と赤鉄鉱の平衡状態	磁鉄鉱	SiO ₂ (am) 赤鉄鉱*
②	複合的な影響を調べるために、初期溶液で硫酸イオン、炭素イオンを考慮し、リンイオンはガラス固化体から溶出するとして考慮。	配位子濃度 : ~ 1mol/l pH: 2 ~ 12 pe: 磁鉄鉱と赤鉄鉱の平衡状態	磁鉄鉱	SiO ₂ (am) 赤鉄鉱* リンイオン*
③	より複合的な影響を調べるために、代表的な地下水組成を初期溶液として考慮。リンイオンはガラス固化体から溶出するとして考慮。	配位子濃度, pH, pe : 3種類の代表的な地下水の組成	磁鉄鉱	SiO ₂ (am) 赤鉄鉱* リンイオン*

* : SiO₂(am) 中の存在割合に従って、SiO₂(am)と調和的に溶解

表2 解析で使した地下水組成 (mol/l)

	濃厚地下水*	濃厚地下水*	東濃地下水**
pH	6.7	8.0	8.6
Eh(V)t	0.4	4.0	-5.1
Na ⁺	9.6E-4	4.8E-1	1.5E-3
K ⁺	1.8E-4	1.0E-2	7.7E-6
Ca ²⁺	6.2E-4	1.0E-2	1.3E-4
Mg ²⁺	2.4E-4	5.4E-2	4.2E-6
Fe(total)	2.0E-6	5.6E-8	1.8E-6
HCO ₃ ⁻	2.7E-3	1.7E-3	1.5E-3
Cl ⁻	1.6E-4	5.5E-1	2.9E-5
SO ₄ ²⁻	9.4E-5	2.9E-2	1.0E-5
SiO ₂ (aq)	1.1E-3	6.9E-5	—***

* :参考地下水として瀬尾ら(1992)より選定

** :Ochiai et al.(1988)

*** :測定値なし