JAEA-Research 2009-069



地層処分安全評価のための 現象論的収着・拡散モデル/データベースの開発 – ベントナイト系プロトタイプモデル/データベースの構築 –

Development of the Mechanistic Sorption and Diffusion Model / Database for Safety Assessment of Geological Disposal - Prototype Model / Database for Bentonite Systems -

舘 幸男 四辻 健治 陶山 忠宏 Michael OCHS 油井 三和

Yukio TACHI, Kenji YOTSUJI, Tadahiro SUYAMA, Michael OCHS and Mikazu YUI

地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット

Geological Isolation Research Unit Geological Isolation Research and Development Directorate

March 2010

日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department, Japan Atomic Energy Agency 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2010

地層処分安全評価のための現象論的収着・拡散モデル/データベースの開発 – ベントナイト系プロトタイプモデル/データベースの構築 –

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット

舘 幸男,四辻 健治^{**},陶山 忠宏^{**},Michael OCHS^{*},油井 三和

(2009年12月18日受理)

放射性廃棄物地層処分の安全評価において,放射性核種の緩衝材/ベントナイト及び岩石中での 収着・拡散現象は,その移行遅延を支配する重要な現象である。核種の収着・拡散現象は,固相 の表面/間隙特性,地下水や間隙水の水質,その中での核種の溶存状態等の様々な物理化学的条件 によって変化する。実際の処分環境で考慮すべき圧縮ベントナイトや圧密系岩石中での収着・拡 散複合現象の理解とそれを反映した現象論的モデル/評価手法の開発が,安全評価において,様々 な地球化学条件を考慮して信頼性の高い核種移行パラメータ設定を行ううえで重要となる。

本報告では、ベントナイトとその主成分であるモンモリロナイトを対象として、統合された収 着・拡散モデル及びデータベースのプロトタイプ (ISD2009)を提示する。熱力学的収着モデルは, 圧縮系まで一貫性/整合性のあるモデルを構築する観点から、1 サイト表面錯体(拡散層)モデル と1サイトイオン交換モデルを組合せた、比較的単純なモデルを適用した。表面化学及び核種収 着のモデル化にあたっては、pH,塩濃度、炭酸等の主要な環境条件の依存性を含む信頼性の高い データセットを既往研究から抽出し,一貫性のある方法でモデルパラメータを導出した。さらに, 均質な間隙構造と電気二重層に基づく拡散モデルを、収着モデルと整合的に統合することによっ て ISD2009 モデルを構築した。この拡散モデル及び統合化モデルについても、圧縮モンモリロナ イト中の塩濃度や炭酸影響を含む信頼性の高い収着・拡散データへ適用することで検証を行った。 収着/拡散/統合モデルのそれぞれにおいて,随伴鉱物の溶解反応等を含むベントナイト間隙水化学 モデルを考慮しつつ、純粋なモンモリロナイト系で構築したモデル/パラメータをベントナイト系 へ適用し、その妥当性を確認した。ここで検討対象とした比較的単純な陽イオン(Cs)と陰イオ ン (I),及び Np(V),Ni,Am 等の核種に対する一連のモデル/パラメータは,ISD2009 データベー ス/評価ツールとして構築するとともに、その活用と今後の発展について議論した。今回構築した 方法論は、今後の安全評価における核種移行パラメータの設定と不確実性評価を支援するアプロ ーチとして有効と考える。

本報告の一部は,経済産業省委託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」の成果である。 核燃料サイクル工学研究所(駐在):〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33 ※技術開発協力員

^{*} BMG ENGINEERING LTD, スイス連邦共和国

Development of the Mechanistic Sorption and Diffusion Model / Database for Safety Assessment of Geological Disposal - Prototype Model / Database for Bentonite Systems -

Yukio TACHI, Kenji YOTSUJI*, Tadahiro SUYAMA*, Michael OCHS* and Mikazu YUI

Geological Isolation Research Unit Geological Isolation Research and Development Directorate Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 18, 2009)

Sorption and diffusion of radionuclides in buffer materials (bentonite) and host rocks (rock matrix) are the key processes in the safe geological disposal of radioactive waste, because migration of radionuclides in these barrier materials is expected to be diffusion-controlled and retarded by sorption processes. It is therefore necessary to understand the detailed/coupled processes of diffusion and sorption in compacted bentonite/intact rock and develop mechanistic/predictive models, so that reliable parameters can be set under a variety of geochemical conditions relevant to performance assessment (PA).

This report presents the first prototype model/database for integrated sorption and diffusion (ISD2009) in bentonite/montmorillonite systems. The thermodynamic sorption model is based on a relatively simple model comprising 1-site surface complexation/diffuse layer model in combination with 1-site ion exchange model. The model parameters for surface chemistry and sorption are evaluated based on existing datasets for purified Na-montmorillonite, which covers key geochemical conditions such as pH, salinity and carbonate, etc., in consistent way, then are also validated by applying to related data obtained for complex bentonite systems. The diffusion model based on homogeneous pore structure and the electrical double layer theory was developed and coupled with batch-based sorption model. This integrated model was applied by using reliable sorption and diffusion parameters in compacted montmorillonite under different conditions such as salinity and carbonate, and was also tested by applying diffusion data in compacted bentonite. The ISD2009 model and related parameters developed for key radionuclides such as simple cations(Cs) and anions(I), and Np(V), Ni, Am are integrated to ISD2009 database, which could be useful in setting sorption and diffusion parameters and uncertainties in future PA exercise.

Keywords: Radionuclide Migration, Sorption, Diffusion, Mechanistic Model, Database, Compacted Bentonite, Geological Disposal

This study was partly funded by the Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan.

*Collaborating Engineer

* BMG ENGINEERING LTD, Switzerland

目 次

1.	はじめに	1
2.	 収着・拡散モデルの概念と開発アプローチ 2.1 粘土の表面化学/収着モデルの基本概念と国際動向 2.2 粘土の拡散モデルの基本概念と国際動向 2.3 統合収着・拡散モデルの基本概念と開発経緯 2.4 収着・拡散モデル/データベース開発の方針とアプローチ 	
3.	 熱力学的収着モデルの開発アプローチと表面化学モデル 3.1 モデル化とパラメータ導出の基本アプローチ 3.2 モンモリロナイトの表面化学モデルとパラメータ導出 3.3 モンモリロナイト表面化学モデルのベントナイト間隙水化学への適用 	11 11 12 15
4.	 核種収着モデルとデータセット構築	17 21 25 27 31 36
5.	 圧縮系での拡散・統合モデルの構築	
6.	 データベース構築とその活用法 6.1 現象論的収着・拡散データベースの基本コンセプト 6.2 ISD2009 データベース/評価ツールのプロトタイプの構成 6.3 データベースの品質保証と情報管理 6.4 安全評価への反映・活用方法と不確実性の評価 6.5 岩石系への適用/拡張のアプローチ 	
7.	まとめと今後の課題/展開	74
謝	辞	76
参	考文献	77

Contents

1.	Intro	duction	1		
2.	Model concept and approaches on model development				
	2.1	Basic concepts and the state-of-the-art of surface chemistry and sorption model for clays	3		
	2.2	Basic concepts and the state-of-the-art of diffusion model in compacted clays	6		
	2.3	Basic concepts of integrated sorption and diffusion model	8		
	2.4	Approaches on development of integrated sorption and diffusion model/database	9		
3.	Appr	oaches on development of thermodynamic sorption model and surface chemistry model	11		
	3.1	Basic approaches of modeling and parameterization	11		
	3.2	Surface chemistry model and parameters for montmorillonite	12		
	3.3	Application of surface chemistry model for montmorillonite to bentonite systems	15		
4.	Deve	lopment of radionuclides sorption models and parameters	17		
	4.1	Sorption model and parameters for Np(V) on montmorillonite	17		
	4.2	Uncertainties and errors in sorption modeling and parameterization	21		
	4.3	Application of sorption model of Np(V) to bentonite systems	25		
	4.4	Sorption model and parameters for Ni on montmorillonite/bentonite	27		
	4.5	Sorption model and parameters for Am on montmorillonite/bentonite	31		
	4.6	Summary of sorption model	36		
5.	Deve	lopment of integrated sorption and diffusion model in compacted systems	38		
	5.1	Concept and approaches of integrated sorption and diffusion model	38		
	5.2	Diffusion model development	43		
	5.3	Integrated sorption and diffusion model and its application to compacted montmorillonite	51		
	5.4	Model application to compacted bentonite systems	58		
	5.5	Summary of integrated sorption and diffusion model	62		
6.	Datal	base development and its applications	64		
	6.1	Basic concept of mechanistic sorption and diffusion database	64		
	6.2	Structures of prototype database and code	65		
	6.3	QA procedure for database development	67		
	6.4	Applications to PA-related parameters setting and uncertainties	69		
	6.5	Approaches to extend model/database development for rock systems	71		
7.	Conc	lusions and future challenges	74		
Ac	knowl	edgments	76		
Re	ference	2S	77		

1. はじめに

放射性廃棄物地層処分の安全評価において,放射性核種の緩衝材/ベントナイト(人工バリア) 及び岩石(天然バリア)中での収着・拡散現象は,その移行遅延を支配する重要な現象である。 核種の収着・拡散現象は,固相の鉱物組成や間隙構造,地下水や緩衝材間隙水の水質,その中で の核種の溶存状態(化学種)等の様々な物理化学的条件によって変化する。地層処分安全評価に おいては,対象となる地質環境や地球化学条件に対して,それらの条件の幅や変動要因なども考 慮しつつ,核種の収着・拡散に関するパラメータを設定する必要がある。

この設定のために従来から採用されてきたアプローチは,様々な核種/固相系で取得された収着 分配係数及び拡散係数の実測データに基づき、収着分配係数や拡散係数の範囲、これらの地球化 学的条件に対する傾向性等の情報を把握した上で、収着・拡散パラメータを設定する方法である。 地層処分研究開発第2次取りまとめにおいても、国内外の既往文献の調査並びにデータ取得を行 い,主に実測値をベースにパラメータを設定した(核燃料サイクル開発機構,1999)。この目的の ために、収着・拡散に関する実測データを収着分配係数データベース (SDB; Sorption Database), 拡散データベース(DDB; Diffusion Database)として整備してきた(澁谷ほか, 1999; Sato et al., 1999)。この設定に際し、実際の処分環境である圧縮系で生じる収着・拡散の複合現象の整合的な 取り扱いが重要と認識され、当時の知見に基づき、次のような取り扱いがなされた。例えば、緩 衝材中の収着分配係数の設定においては、特に圧縮ベントナイト中の狭隘間隙中の実際の移行現 象を捉えた拡散係数を主たるベースとし、一部バッチ収着試験で得られた分配係数の傾向性も参 照してパラメータ設定を行った(柴田ほか、1999)。一方で、岩石の分配係数設定においては、圧 密系のデータが少なく、粉砕岩石を用いたバッチ法による収着分配係数をベースに設定しつつ、 拡散試験等で得られた未粉砕岩石に対する分配係数との整合性についても検討した(澁谷ほか, 1999)。一方で、収着・拡散の現象理解に基づくモデル化研究についても、ベントナイト系を中心 に、これまで間隙水化学-収着-拡散挙動を、一貫性のある考え方のもとでモデル化するアプロ ーチを検討してきており、比較的単純な陽イオン(Cs, Ra等)についてモデルの適用性を示して きた(例えば,Ochs et al., 2001; Tachi et al., 2001)。このように,実際の処分環境で生じる圧縮系 での収着・拡散の複合現象に対する現象理解を深め、相互に関連付けて評価することは重要であ り、その実験/モデルによる評価手法を構築することは、核種移行パラメータ設定の信頼性を示す うえで重要である。

このような観点から,現在,日本原子力研究開発機構(以下,原子力機構)では,図1-1に示 すような体系で,核種移行パラメータ設定手法の体系化/高度化に向けた取り組みを進めている。 今後,実際の処分環境を対象とした性能評価において,収着・拡散等の核種移行パラメータを設 定する際,地質環境条件と処分場設計,並びに関連する不確実性要因も考慮して,また,処分計 画の各段階の情報量等も踏まえながら,図1-1に示す3つのアプローチを適切に選択・組合せて 検討することになる。この3つのアプローチ,すなわち,実験的にデータを取得する手法,既存 の実測データ(実測値データベース)をもとに設定する手法,現象論的モデルにより評価する手 法について,それぞれの信頼性を高めるための研究開発を進めるとともに,それらの適切かつ効 果的な組合せによって信頼性の高いパラメータ設定を行う方法論を提案することを目指している。

例えば、実験データ取得に関する方法論については、収着分配係数の測定方法に関する日本原子力学会標準(日本原子力学会,2006a;2006b)等の今後の改定への反映も念頭に、特に、実際の処分環境で考慮すべき圧縮系/圧密系での信頼性の高い収着・拡散パラメータ取得法の検討を進めている(例えば、原子力機構、2009; Tachi et al., 2009a; 2009c)。また、実測値データベースについても、第2次取りまとめを契機に最初のデータベースを公開して以降、対象データ範囲の拡張、

最新データの拡充,ホームページ利用環境の整備に加え,データベースに含まれるデータの信頼 度評価,実際の地質環境に対するパラメータ設定へのデータベースの活用など,今後の安全評価 におけるニーズへ対応するための開発を進めてきた(例えば,Ochs et al., 2007; 2008; Saito et al., 2008; 舘ほか,2009;栃木・舘,2009)。これら実測値をベースとしたアプローチに加え,収着・ 拡散メカニズム理解に基づく現象論的収着・拡散モデル並びに関連するデータベース開発が,幅 広い環境条件下でのパラメータ設定及び不確実性評価を支援するアプローチとして,近年 OECD/NEA の収着プロジェクト(OECD/NEA, 2005)をはじめ,国際的にも精力的に進められて おり,原子力機構においても,この現象論的モデル/データベースの開発に注力してきている。



図 1-1 核種移行パラメータ設定手法の体系化/高度化

本報告では、この現象論的モデル/データベースに関し、ベントナイト/粘土系を対象に開発し た統合収着・拡散モデル/データベースのプロトタイプ(ISD2009)を提示する。実際の処分環境 で考慮すべき圧縮系ベントナイトを主たるターゲットに、従来より開発を進めてきた圧縮ベント ナイト中の間隙水化学、核種の収着及び拡散現象を、一貫性のある考え方のもとにモデル化する アプローチを軸に展開する。この際、実験データ取得方法及び実測値データベースとの関連も含 め、収着・拡散に係るデータ/モデル化の最新知見を活用して、収着・拡散モデル及び基本定数デ ータベースの構築を図り、様々な核種や条件での収着・拡散パラメータの評価や検証を通じて、 安全評価における収着・拡散パラメータ及びその不確実性の定量的検討に資する方法論として提 示することを目指す。

次章以降,以下の構成で,収着・拡散モデル/データベースのプロトタイプについて提示する。 〇ベントナイト/粘土系収着・拡散モデルに関する最新研究動向と,開発方針とアプローチ(2章) 〇粘土表面化学/収着のモデル化のアプローチと,表面化学モデルの構築(3章) 〇主要核種のモンモリロナイト/ベントナイトへの収着モデルの構築と検証(4章) 〇圧縮ベントナイト中の拡散モデル及び統合収着・拡散モデルの構築と検証(5章) 〇データベース構築とその活用法(6章) 〇今後の課題と展開(7章)

2. 収着・拡散モデルの概念と開発アプローチ

収着・拡散モデル/データベース開発を進めるにあたって、粘土/ベントナイトを対象とした収 着モデルやデータベースの開発,及び圧縮系での拡散モデルの開発等に係る国際動向を整理する とともに、本プロジェクトにおける収着・拡散モデル/データベースの開発アプローチの基本的考 え方を整理する。

2.1 粘土の表面化学/収着モデルの基本概念と国際動向

1) 粘土の収着メカニズムとモデル化アプローチの概観

人工バリア材であるベントナイトはモンモリロナイト,石英,長石,方解石,黄鉄鉱などから 構成され,その収着現象は主要成分であるモンモリロナイトによって支配されることが知られて いる(例えば,OECD/NEA,2005)。モンモリロナイトの基本構造は、図2.1-1に示すように,SiO4 四面体シート2枚と,その間に八面体シートを挟んだ2:1型2八面体型層状ケイ酸塩である。こ の種の粘土鉱物は、基本的に異なるタイプの2種類の表面を持ち,この2種類の表面での収着反 応を考慮して評価がなされる(例えば,Sposite,1984;Stumm and Morgan,1996)。その1つは、シ ロキサン表面(層間および外部表面)でのイオン交換反応である。2:1構造の八面体のAlがMg や Fe等に同形置換することに起因した負電荷(永久電荷)を中和するように層間に陽イオンが存 在し、この陽イオンとのイオン交換によって収着反応が生じる。ここで対象とするベントナイト に含まれるモンモリロナイトは、その層間陽イオンとしてNaを多く含むNa型である。もう1つ の収着反応は、モンモリロナイト結晶端/エッジ表面で生じる。この表面は、結晶構造末端のOH 基を持ち、接触する溶液のpH、電解質の種類と濃度などの環境条件に影響されて変化する変異電 荷を有する。シロキサン表面での収着はイオン交換反応モデル、エッジ表面での収着は表面錯体 反応モデルでモデル化される。

黄鉄鉱	シロキサン表面(永久電荷サイト); イオン交換反応モデル プロトン, アルカリ, アルカリ土類, 遷移会属, アクチニド/ランタニド(低のH)			
可溶性不純物 (NaCl, CaSO4等)	$nZNa + M^{n+} = Z_nM + nNa^+$ $(Z, M)\{Na^+\}^n$			
石英/玉髓 方解石	$K_{GT} = \frac{(-\pi^{n+1})^n (M^{n+1})}{(ZNa)^n \{M^{n+1}\}}$ (Gaines&Thomas選択係数)			
モンモリロナイト	エッジ表面(可変電荷サイト); 表面錯体反応モデル			
Tetrahedral layer	フロトン, 遷移金属, アクチニド/ ランタニド, 陰イオン = $SOH + H^+ \Leftrightarrow = SOH^+$			
Octahedral layer	$K_{(+)} = \frac{[\equiv SOH_2^+]}{[\equiv SOH] \cdot \{H_b^+\}} \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right)$			
Tetrahedral layer	$\equiv SOH \iff \equiv SO^{-} + H^{+}$ $K_{(-)} = \frac{[\equiv SO^{-}] \cdot \{H_{b}^{+}\}}{[\equiv SOH]} \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right)$ roups			

図 2.1-1 モンモリロナイトの結晶構造と収着メカニズム(イオン交換/表面錯体)の概念

このような熱力学的収着モデルに係るモデル化アプローチ,モデルタイプ選定やモデルパラメ ータ導出に関する詳細な情報は,OECD/NEAの収着プロジェクト報告書(OECD/NEA, 2005)や, 例えば、Dzombak and Morel(1990)や Goldberg and Criscenti(2008)等にまとめられている。モデル化 する際に基本となるのは、図 2.1-2 に示すように、固相の酸塩基滴定データ、核種の pH,塩濃度 や核種初期濃度などをパラメータとした収着データ、EXAFS 等の分光分析等に基づく収着メカニ ズムに関する情報である。これらのデータ等をベースに、モデルタイプの決定、固相の表面化学 反応及び核種ごとの収着反応の基本定数の導出がなされる。



図 2.1-2 粘土の表面化学と収着のモデル化に関する基本的アプローチとパラメータ

2) 収着モデル概念のタイプと特徴

ベントナイト/モンモリロナイトと核種の収着反応のモデル化研究において,多くの場合,シロ キサン表面でのイオン交換反応,およびエッジ表面での表面錯体反応を同時に考慮した評価が行 われている(例えば,OECD/NEA,2005; Bradbury and Baeyens, 1997b; 2005; Kraepiel et al., 1999; Grambow et al., 2006)。イオン交換反応に関する研究は古く,研究者間でほぼ共通したメカニズム に対する認識が確立しているのに対し,エッジ表面における表面錯体反応の研究は比較的新しく, 収着モデルのさまざまなバリエーションは,表面錯体反応をいかに取り扱うかに起因していると いえる。

イオン交換モデルにおいて中心となるパラメータは、イオン交換選択係数であり、それは収着 サイトの活量の定義に依存する。一般によく用いられるのは、Gaines-Thomas(当量分率)式およ び Vanselow(モル分率)式である(Appello and Postma, 2005)。これらの式に対応するイオン交換 定数は、イオン交換サイトの種類には依存せず、任意の粘土鉱物に適用できる。

一方、表面錯体反応モデルのパラメータは、サイトの数と密度、比表面積、界面静電モデルの 各パラメータなど、多くのパラメータを必要とし、必要となるパラメータの数は、考慮するサイ ト数や界面静電モデルの複雑さに依存する。例えば、サイト数については、エッジ表面の官能基 を一種類のサイトとして表現したモデル(例えば、Wanner et al., 1994)、シラノール基とアルミノ ール基の2種類を考慮したモデル(例えば、Zachara and McKinley, 1993)、反応性の強弱で表した 2種類のサイトを考慮したモデル(Bradbury and Baeyens, 1997b)、さらに多種類のサイトを考慮し た MUSIC (Multi-Site Complexation)モデル(Hiemstra et al., 1989)などが検討されている。また、 界面静電モデルの取り扱いについては、一定静電容量モデル(Constant Capacitance Model: CCM)、 拡散二重層モデル(Diffuse Layer Model: DLM)、電気三重層モデル(Triple Layer Model: TLM)、 スターンモデル(<u>Basic Stern Model: BSM</u>),静電項を考慮しないモデル(<u>Non-Electrostatic Model:</u> NEM)などが検討されている(例えば, OECD/NEA, 2005; Davis and Kent, 1990; Koretsky, 2000)。

さらに、粘土鉱物も含めた種々の鉱物の複合した天然の岩石や土壌等への収着現象に対するモ デル化アプローチとして、CA(Component Additivity)モデルとGC(Generalized Composite) モデルが提案されている(Davis et al., 1998, OECD/NEA, 2005)。CAモデルは、構成鉱物のそれ ぞれの収着モデルの組み合わせによって媒体全体の収着特性を予測評価するものであり、鉱物毎 のモデルが確立されれば鉱物組成や表面積割合の情報から評価することができる。一方で、GC モデルは多様な鉱物から構成される媒体全体としての仮想的な表面サイトを仮定してモデル化す るものであり、対象とする固相条件においてのみ適用されるべきものである。CAはボトムアッ プ、GCはトップダウンアプローチとも呼ばれている。

熱力学的収着モデルは、このようないくつかの要素の組合せによって、多様なバリエーション を持つこととなるが、OECD/NEA(2005)では大きく3つのカテゴリーに分類しており、それぞれ の特徴と課題は以下のように整理することができる(表 2.1-1)。

モデルのタイプと目的	モデルの特徴/課題/事例
①化学的に最も確からしい詳細モデル	・分光学的に確認された表面化学種
(chemically most accurate & detailed model)	・結晶構造に基づく表面サイトと詳細な界面静電モデル
結晶構造や表面化学種の情報に基づくモデル	の考慮
	・上記の詳細情報が得られない系,複合鉱物等への適用
	は困難
	・例えば, CD-MUSIC モデル (Hiemstra et al., 1989;
	Hiemstra and Van Riemsdjk, 1996)
②伝統的/標準的モデル	 ①よりも簡略、③よりも化学的に確からしいモデル
(traditional & standard model)	・化学的正確性と実測へのフィッティングの折衷
単純鉱物の収着データへの経験的フィッティ	・例えば、1または2サイト、DLMやTLM等の静電モ
ング、固相表面や表面化学種の考慮に基づく	デルを組合せたモデル (例えば, Zachara and McKinley,
	1993)
<u>③トップダウン GC モデル</u>	・鉱物の複合ではなく、媒体全体としての仮想的な表面
(top-down generalized composite model)	サイトを仮定したモデル化
複合鉱物の収着データへの経験的フィッティ	・静電補正を考慮しないケースが一般的
ングに基づくモデル	・対象とする固相条件での限定的適用
	・例えば, Davis et al. (1998)

表 2.1-1 熱力学的収着モデルのタイプと特徴/課題

3) 収着モデルの基本定数データベース

熱力学的収着モデルとパラメータに関するデータベースについても、国際的にいくつかの取り 組みが進められている。その一つは様々な鉱物と元素間の表面錯体反応定数をコンパイルした RES³T データベース(<u>Rossendorf Expert System for Surface and Sorption Thermodynamics</u>: Brendler et al., 2003) である。このデータベースには、2,300 を超える公開文献から抽出された、約 120 種類 の鉱物、約 3,500 程度の表面錯体反応に関する平衡定数データが、鉱物の種類、比表面積やサイ ト密度等の鉱物特性、サイト数や電気二重層タイプなどの表面錯体モデル情報とともにコンパイ ルされている。このデータベースは、図 2.1-3 に示すように、開発したドイツ FZD 研究所ホーム ページ (http://www.fzd.de/db/res3t.login) で公開されており、検索やダウンロード機能なども充実 している。RES³T に含まれるデータの対象鉱物群は,鉄酸化物/水酸化物,粘土鉱物,アルミニ ウム酸化物/水酸化物の順に多く,対象元素については遷移金属,陰イオンやアクチニドなど幅 広い元素を含んでいる。このようなデータベースは,各々の固相-核種系での表面錯体モデル化 に有益な既往の文献情報を把握するうえで非常に有益である。なお,RES³T には,イオン交換反 応に関する情報は含まれていない。



図 2.1-3 RES³T データベースのホームページ(http://www.fzd.de/db/res3t.login)及び RES³T に含まれる表面錯体反応定数データの対象鉱物と元素の分布状況

一方で, RES³T のようなコンパイルされたデータベースに含まれる情報は, 固相の表面特性, モデルタイプなど,研究者が各々の考え方に基づいて導出したパラメータであり,単純に組み合 わせることは整合性の観点から適切ではない。このため, FZDの研究グループでは, Kulik(2002) で提案された鉱物の表面特性の差異を考慮して表面錯体反応定数を補正する手法等を適用して, RES³T から抽出されたデータから反応定数を設定し実験データを解釈することを試みている(例 えば, Richter et al., 2005)。しかしながら,その適用範囲には限界もあり,例えば,後述する間隙 水化学-収着-拡散を統合的に評価する ISD モデルで目指しているような,一貫性と整合性をも った評価を実現するためには,固相表面特性やモデルタイプを特定し,その考え方のもとにパラ メータを再導出することが必要となる。このような一貫した考え方のもとパラメータを再導出す るアプローチは,例えば,ゲーサイトを対象にデータベース化された例(Dzombak and Morel, 1990) がある他,最近では,粘土鉱物を対象に検討されている例も存在する(Bradbury and Baeyens, 2005; Zavarin and Bruton, 2004)。

2.2 粘土の拡散モデルの基本概念と国際動向

これまでに圧縮ベントナイト中の拡散挙動に関し、様々な条件下で多くの核種のデータが蓄積 されるなかで、一部のイオンについて、多孔質媒体中における間隙率や幾何学因子(屈曲度や収 れん度)を考慮した伝統的拡散モデルを用いて実験結果をうまく説明できないことが確認されて きた。これは陽イオンの拡散係数の増大と陰イオン排除の問題として共通的に認識されるに至り, これらの現象を説明するために,表面拡散モデル(例えば,Muurinen et al., 1985)や有効間隙率 モデル(例えば,Muurinen et al., 1989)といった様々なモデルが検討されてきた。しかしながら, 陽イオンの拡散係数の増大を説明する表面拡散モデルは,経験的パラメータである表面拡散係数 が環境条件に依存することや,収着成分のうち拡散層中の静電吸着分のみを表面拡散寄与分とみ なす必要があること,といった課題が指摘されてきた(例えば,Lehikoinen et al., 1996; Molera et al., 2002)。また,陰イオン排除を説明する有効間隙モデルについても,経験的パラメータである有効 間隙率を,陰イオンの電荷の違い,間隙水の塩濃度の変化に対応して,どのように考慮すべきか, という点が課題となってきた(例えば,Lehikoinen et al., 1996; Van Loon et al., 2007)。

このような背景のもと、固液界面の相互作用や間隙構造等をより現実的に考慮した現象論的モ デルの検討が進められてきた。そのアプローチは、収着モデルと同様に、拡散現象がベントナイ トの主成分であるモンモリロナイトによって支配されると仮定したうえで、均質な間隙構造を仮 定したモデルと不均質な間隙構造を仮定したモデルの大きく2つのアプローチに分類することが できる。図 2.2-1 に示すように、圧縮ベントナイト中では、モンモリロナイト粒子の膨潤によっ て粒子間間隙は制約を受けるものの、(b)のように複数の間隙タイプの存在を考慮するのが不均 質モデル、一方で、膨潤に伴う間隙構造の均質化も考慮しつつ、(c)のような均質な間隙構造を仮 定するのが均質モデルである。



図 2.2-1 圧縮ベントナイト中の微細間隙構造と拡散モデルの概要

均質モデルは、複数の間隙を平均的にとらえた均質間隙を想定し、その間隙中での電気二重層 モデルを適用することによって、負に帯電した鉱物表面から間隙中に広がった拡散層における過 剰な陽イオンの存在による陽イオンの拡散係数の増大,陰イオンでは逆に拡散係数の減少傾向を、 陽イオン及び陰イオンの双方で一貫性のある考え方で表現するモデルである(高橋,1989, Kato et al., 1995; Sato et al., 1995; Lehikoinen et al., 1999; Ochs et al., 2001, Ohe, 2006)。これらの均質間隙と 電気二重層に基づくモデルによって、比較的シンプルな陽イオン、中性化学種、陰イオンの拡散 挙動の密度依存性を概ね説明できることが示されている。また、5.1 に詳細を記載するが、最も シンプルな Gouy-Chapman の拡散電気二重層理論を出発点に、電気二重層の重なりの考慮、電粘 性効果の考慮、狭隘間隙中での間隙水特性(誘電率分布等)の考慮等の様々な高度化要素を考慮 したモデル化の検討がなされてきた。

一方で、不均質モデルについては、膨潤に伴う間隙構造のある程度の均質化は生じるものの、 複数の間隙のタイプ、間隙水の物理化学特性、拡散係数等を考慮して、モデル化しようとするも のである。間隙構造については、例えば、Pusch(1990)がゲル相とモンモリロナイト粒子からなる 間隙構造を提唱しているのをはじめ、Tomioka et al.(2008)では、X線 CT と XRD の適用により、 完全に均質な膨潤ではなく、水3分子層の層間を有するモンモリロナイト粒子部分と粒子間間隙 に分散したゲル相が共存するイメージを提示している。また、Melkior et al.(2009)も HRTEM の適 用により Na ベントナイトがゲル層とモンモリロナイト粒子が混在することを、両者の存在比も 含めて報告している。間隙水化学のモデル化に関しても、例えば、Bradbury and Baeyens(2003a) や Muurinen et al.(2004)において、複数の間隙のタイプと間隙水の物理化学特性を考慮したモデル が検討されている。さらに、拡散モデルについても、例えば、Bourg et al.(2006; 2007)では2つの 間隙、Kozaki et al.(2008)では3つの間隙の存在割合と、それぞれの間隙ごとの拡散係数を考慮し たモデル化が検討されている。

均質間隙モデルについては、様々なベントナイトの種類や密度条件等に対し、間隙構造が単純 に定義でき、そこに比較的シンプルな Gouy-Chapman の拡散電気二重層理論を適用することで、 陽イオンや陰イオンの拡散挙動を、一貫性をもって説明可能なものであり、単純さと一貫性が最 大のメリットである。そのような単純化されたモデルが、どの程度適用性があるか、様々な環境 条件と核種を対象に検討していく必要がある。一方で、不均質モデルについては、実際の不均質 な間隙構造とそれぞれの間隙水の特性を表現しようとするものであるが、密度や液性に伴う間隙 構造変化のモデル化、各間隙の特性の表現や、複数のタイプの間隙/間隙水の関係性と整合性など、 定量的なモデルとして考えるうえでまだ課題も大きいといえる。

2.3 統合収着・拡散モデルの基本概念と開発経緯

1.にも記載したように、核種移行パラメータの設定あるいはそのためのモデル開発を進めるう えで、実際の処分環境である圧縮系での収着・拡散の複合現象の理解と、整合的な取り扱いが重 要となる。このような観点から、原子力機構では、上記の均質拡散モデルの開発とあわせて、間 隙水化学モデルおよび収着モデルとの整合的統合を目指して、図 2.3-1 に示すような"統合収着・ 拡散モデル (ISD モデル; Integrated Sorption and Diffusion Model)"として検討を進めてきた(例 えば、Ochs et al., 2001)。



図 2.3-1 統合収着・拡散モデル(ISD モデル)の基本概念

この ISD モデルは、粘土の表面化学/収着モデル、拡散モデルの大きく2つのパートから構成さ れ、地下水条件や固相条件、さらには熱力学データを前提として、間隙水化学、収着、拡散を一 貫性と整合性をもって評価するものである。表面化学/収着モデルでは、イオン交換反応や表面錯 体反応などを考慮したモデル/反応定数に基づいて、様々な環境での間隙水化学と核種の収着分配 係数を評価する。一方、拡散モデルでは、間隙率や屈曲度といった間隙構造情報、圧縮ベントナ イトの狭隘間隙中での固相表面との相互作用等、さらに表面化学/収着モデルとの整合的取り合い も考慮し、実効拡散係数や見かけの拡散係数の評価を行うものである。

この ISD モデルのコンセプトは、第2次取りまとめの際の間隙水化学モデルの考え方との整合 も考慮しつつ、Cs のベントナイト/モンモリロナイト中の拡散データの密度依存性を主たる対象 に検討が進められ、Ochs et al.(2001)において最初の体系として構築された。粘土の表面化学/収着 モデルに関しては、第2次取りまとめの間隙水化学モデルと整合的に、1サイトのイオン交換モ デル、1サイトの表面錯体/拡散層モデルの組合せが採用された。また、拡散モデルについては、 単純な Gouy-Chapman の拡散電気二重層理論を適用(電気二重層の重なりや電粘性効果等は考慮 せず)することにより評価された。この際、Cs の収着と拡散の整合性を図るため、シロキサン表 面の永久電荷によって生じる収着成分を mobile part(拡散層)と immobile part(スターン層)に 分け、この割合を、Cs の拡散データを説明するためのフィッティングから得られた値に固定する 方法がとられた。このような考え方の ISD モデルは、Cs、さらには、Sr/Ra、Ni、Am 等への適用 が試みられたが (Ochs et al., 2001;2003)、Cs 以外については実測値との比較など十分な検討・検 証がなされていないのが現状である。

2.4 収着・拡散モデル/データベース開発の方針とアプローチ

2.1~2.3 に示した収着・拡散に関する国際的な研究動向と、これまでに原子力機構で構築して きた収着・拡散の統合化アプローチも踏まえて、ここで取り組む収着・拡散モデル/データベース 開発の基本方針とアプローチを定義する(図 2.4-1)。本プロジェクトの目的は、1.で述べた通り、 地層処分安全評価における核種移行パラメータ設定と不確実性評価に資することに主眼をおくも のである。このためには、安全評価で対象とする多様な核種と幅広い環境条件への適用性、ベン トナイトや岩石など複合鉱物系への適用性、圧縮系への適用性や間隙水化学ー収着-拡散の整合 性、といった視点を重視して、モデル/データベースの開発アプローチを検討する必要がある。

そのような前提に立った場合,ここでは,まず,実際の処分環境である圧縮系での収着・拡散 の複合現象の理解とその整合的取り扱いまでを含めて評価することの重要性に鑑み,2.3 に示し た ISD モデルの統合化のアプローチを一つの軸として,収着から拡散までを含むモデル化を一貫 性と整合性をもって開発を行うことを基本方針とする。そのうえで,2.1 と 2.2 にそれぞれ示した モデル開発の現状を踏まえれば,収着モデルと拡散モデルの双方で比較的単純なモデルを出発点 に検討を始めることが適切と考える。具体的には,収着モデルとしては,図 2.1-1 にその概念を 示した 1 サイトのイオン交換反応と 1 サイトのエッジでの表面錯体/拡散層モデルの組合せ,拡散 モデルについては均質間隙系での電気二重層によるモデルを適用することとする。例えば,収着 モデルについては,2.1 に鉱物表面の結晶構造やそこでの収着形態を詳細に考慮したモデルを紹 介したが,アクチニド等の多様な核種や複合鉱物系へ適用ができる段階には到達していない。ま た,拡散モデルについても,現実の間隙構造を考慮した不均質モデルは,環境条件に応じて定量 的評価を行ううえではまだ課題がある。ここで取り上げる比較的単純なモデルは,比較的少数の パラメータで一貫性と整合性の維持の観点で優位である点と,実際の評価ツールとして構築して いく上で,既存の地球化学計算コードでの取り扱いが可能である点も,このアプローチ/モデルを 選択するうえでの重要な要素である。



図 2.4-1 収着・拡散モデル/データベース開発の基本方針とアプローチ

このようなモデル選定を含めた基本方針を踏まえて,図 2.4-1 に示す流れで,表面化学モデル (3章),収着モデル(4章),拡散と統合モデル(5章)のそれぞれのモデル構築,パラメータ導 出,並びに検証を進める。この際,純粋なモンモリロナイト系でのデータに基づくモデル化から 複合鉱物であるベントナイト系での検証,バッチ/分散系から圧縮系への展開,さらに多様な核種 と環境条件への適用性等,できるだけ幅広い環境条件での検証を行うこととする。ここで,モデ ル化や検証には信頼性の高い実測データに基づく必要があり,収着・拡散データの実測値データ ベース (JAEA-SDB/DDB)を活用する。最終的に,一連のモデルと関連する基本定数をデータベ ース化し(6章),安全評価における収着・拡散パラメータ及びその不確実性の定量的検討を支援 ツールとして構築する。

3. 熱力学的収着モデルの開発アプローチと表面化学モデル

熱力学的収着モデルの開発,パラメータ導出とデータベース化を一貫性をもって進めるため, OECD/NEAの熱力学的収着プロジェクト等の先行事例をベースに,モデル開発の一連の方法論を 留意事項とあわせ整理するとともに,間隙水化学及び収着モデルの基本となる表面化学モデルを 構築する。

3.1 モデル化とパラメータ導出の基本アプローチ

2.1 項に示したように、熱力学的収着モデルの開発アプローチは、モデル概念の選定、関連する実験データの抽出、パラメータの導出・検証という、煩雑な作業や専門的な意思決定を含むプロセスである。また、OECD/NEA(2005)でも議論されているように、熱力学的収着モデルのモデルパラメータは、それが導出されたモデル概念(サイトタイプや静電補正)や表面特性(サイト密度)等に依存するものであって(Sverjensky, 2003)、一貫性のあるモデル化/データベース化を進めるにあたっては、モデル化の考え方/手法や基本定数等の一貫性と内部整合性を保持することが重要となる。このため、一連のモデル選定やパラメータ導出に関する手順、及び主要な留意事項を、NEAの収着プロジェクト報告書(OECD/NEA, 2005)等を参考に、図 3.1-1 のような形で整理し、これに沿って一貫性と内部整合性のあるモデル化作業を展開する。

最初に、手順①において、評価対象となる鉱物に対して、その代表性や純度等も検討しつつ、 モデル化で重要なパラメータとなる陽イオン交換容量(CEC)や比表面積等の基本特性を決定す る。次に、②~⑤の流れで、酸塩基滴定データなどから、表面化学モデル概念と基本パラメータ を決定することとなる。③のモデル概念の設定については、モデル活用の目的、モデル化の対象 (固相や元素)、一貫性や整合性に対する方針などを総合的に検討して決定されるものであるが、 ここでは、2.4 項に記載した考え方に基づき、1 サイト表面錯体/拡散層モデルと 1 サイトイオン 交換モデルの組合せを採用する。②で抽出された滴定データを対象に、パラメータ導出(④)を 行い、複数のデータセットでフィッティングした場合、平均化等を行ったうえで、対象データの



図 3.1-1 熱力学的収着モデルにおけるモデル選定と基本定数導出の手順

再計算によって、パラメータセットの妥当を判断する。各ステップでの結果を必要に応じて、前 ステップにフィードバックする形で、モデルの最適化を実施する。この表面化学モデルの概念選 定とパラメータの決定が、その後の核種収着反応のモデル化の前提ともなる、決定的に重要なモ デル化の中核作業となる。

次に、③と④で決定された表面化学モデルとパラメータをベースに、⑥~⑧の流れで、核種の 収着反応モデル/パラメータを導出する。基本的な流れは、表面化学モデルと同様であり、対象と する核種-固相系における、品質の高い収着データセットを複数抽出する。構築されるモデルは、 抽出されたデータセットに依存し、処分の安全評価への適用を念頭におけば、pH、塩濃度、炭酸 等の主要な環境条件依存性に関するデータが含まれることが望ましい。次に、それらのデータセ ットを対象に表面化学種と反応パラメータを導出する。この際、固相の表面特性の取り扱いに留 意する必要がある、同じ鉱物でも表面特性値が異なる場合など適切な補正等が重要となる。最終 的に、複数のデータセットからパラメータ導出と平均化を行い、それらのデータセット全体の再 現性を確認しつつ、さらに適宜フィードバックをかけながら最終的なパラメータを決定する。幅 広い環境条件での信頼性の高い複数のデータセットでパラメータ導出と平均化を行うとともに、 できるだけ多くのデータセットへの適用を通じた検証を行うことが、十分な信頼性と適用性を有 するモデル構築の観点から重要である。

3.2 モンモリロナイトの表面化学モデルとパラメータ導出

JAEA では第2次取りまとめにおける間隙水化学の評価のために、モンモリロナイトに対する 酸塩基滴定データの取得およびモデル化(澁谷ほか,1999)、それに基づく圧縮ベントナイトの間 隙水化学のモデル化(小田・柴田,1999;小田ほか,1999)を実施している。ここでのモデル化 は、これらのデータおよびモデルを出発点に検討を行う。

この滴定データは、国産ベントナイト(山形県月布産)のベントナイト(クニゲル V1 相当) から精製されたモンモリロナイト(クニピアF)を、図 3.2-1(a)に示す手法で更に精製した Na 型 モンモリロナイトを用い、3 種類の NaCl 濃度条件下でバッチ式の逆滴定手法によって取得された。 モンモリロナイトの精製と逆滴定手法は、Bradbury and Bayens(1997a)に準拠して行われたもので ある。逆滴定手法は、鉱物の溶解・沈殿反応の影響を除外することができ、従来より行われてい る連続滴定手法に比較して、その信頼性は高いとされる(Lützenkirchen, 2002)。また、図 3.2-1(b) に示すように、本滴定データは塩濃度依存性が明瞭であり、Bradbury and Baeyens(1997a)のデータ とも非常に整合的である。以上の点から、澁谷ほか(1999)のデータを用いて、モンモリロナイト



図 3.2-1 Na 型モンモリロナイトの(a)精製・分析フローと(b)酸塩基滴定データ

の表面化学モデルを検討することとする(ステップ②)。なお,低pH領域での鉱物の溶解成分が イオン交換反応により不可逆的に収着する場合,逆滴定手法を用いても何らかの補正が必要なこ とが指摘されており(Bradbury and Baeyens, 1997a; Tournassat et al., 2004),これらの文献では実際 に補正を試みている。澁谷ほか(1999)では特段の補正を考慮しておらず,この点は特にプロトン のイオン交換反応定数に影響を及ぼす不確実性要因として留意しておくべき課題である。

上記データに対して、第2次取りまとめの際には、図2.1-1に示したように、1種類のサイトと Gaines-Thomas の当量分率による選択係数に基づくイオン交換モデル、1種類のサイトと拡散層モ デルに基づく表面錯体モデルを適用してモデル化を行った(澁谷ほか、1999;小田・柴田、1999)。 2.4 などで既に述べた考え方に基づき、ここでも、1サイトのイオン交換反応モデルと、1サイト の拡散層モデルに基づく表面錯体モデルを組み合わせた、比較的単純なモデルを用いて検討を行 うこととする(ステップ③)。以下に、モデルの概要を記載する。

イオン交換反応については、モンモリロナイト固相中の交換性 Na⁺イオンと液相中の陽イオン Mⁿ⁺の交換反応は、

$$nZNa + M^{n^+} \Leftrightarrow Z_nM + nNa^+$$
 (3.1-1)

で示すことができ, Gaines and Thomas の当量分率による定義に従えば, この反応の選択係数は,

$$K_{GT} = \frac{(Z_n M) \times \{Na^+\}}{(ZNa)^2 \times \{M^{n+}\}}$$
(3.1-2)

と記述できる。(Z_nM), (ZNa)はそれぞれ固相中の M, Na の当量分率, { Na^+ }, { M^{n+} }はそれぞれ液相 中の Na⁺, Mⁿ⁺の活量である。

一方で、表面錯体反応については、モンモリロナイトのエッジ面の反応サイトとして、Generic な1種類のサイトを≡SOHと表記した場合、H⁺の吸着、解離によって、それぞれ正電荷、負電荷 をもつサイトを生じる反応は、

 $\equiv \text{SOH} + \text{H}_{\text{s}}^{+} \Leftrightarrow \equiv \text{SOH}_{2}^{+} \equiv \text{SOH} \Leftrightarrow \equiv \text{SO}^{-} + \text{H}_{\text{s}}^{+}$ (3.1-3)

と記述され、ここで、固液界面でのH⁺の活量 { H_s^+ } は、バルク液相中活量 { H_b^+ } と以下の関係 にある。なお、F はファラデー定数 (9.6485x10⁴ C/mol)、 Ψ_0 は表面電位 (V)、R は気体定数 (8.314 J/K/mol)、T は絶対温度 (K) である。

$$\left\{H_{s}^{+}\right\} = \left\{H_{b}^{+}\right\} \exp\left(-\frac{F\psi_{0}}{RT}\right)$$
(3.1-4)

よって, (3.1-3)式の平衡定数, K(+), K(-)はそれぞれ次式で表わされる。

$$K(+) = \frac{\left[\equiv SOH_2^+\right]}{\left[\equiv SOH\right] \times \left\{H_b^+\right\}} \exp\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \quad K(-) = \frac{\left[\equiv SO^-\right] \left\{H_b^+\right\}}{\left[\equiv SOH\right]} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right)$$
(3.1-5)

界面静電モデルとしては、すでに述べたとおり、比較的単純であり、フィッティングパラメータ も少ないことから、拡散層モデル (Diffuse Layer Model; DLM)を用いる。また、このモデルは、 電解質濃度による影響を考慮できるという点も、一貫性をもったモデル化/データベースを行うう えでメリットがある (例えば、Davis and Kent, 1990)。この拡散層モデルの場合、表面電荷密度 σ_0 (C/m²)と表面電位 Y_0 (V)の関係は、次式で表わされる。

$$\sigma_0 = \sqrt{8\varepsilon_b \varepsilon_0 RTC_b \times 10^3} \cdot \sinh\left(\frac{F\psi_0}{2RT}\right)$$
(3.1-6)

ここで, & はバルク水の比誘電率 (-), & は真空の誘電率 (C/V/m), Cb はバルク電解質モル 濃度 (mol/L) である。表面サイトの電荷バランス,マスバランスを考慮して,データフィッティ ングを行うことにより,平衡定数等を導出する。

滴定データから酸塩基解離定数等のパラメータ導出には、平衡定数導出のためのデータフィッ ティングコード FITEQL 4 (Herbelin and Westall, 1999)を用いた。4.収着モデル構築も含め、以降の フィッティングではすべて FITEQL 4 を用い、また、液相中での活量補正には Davis の式を適用し た。図 3.1-1 のフローに示したパラメータ導出に係る前提条件等については、イオン交換サイト 密度は CEC の実測値 108 meq/100g を、比表面積は BET 実測値に基づき 50 m²/g を与えた。フィ ッティングには、固相へのプロトンの収着量を用いて行った。導出するパラメータは、エッジの サイト密度、酸塩基解離定数、及びプロトンのイオン交換反応定数の4つである。FITEQL4 コー ドの収束性の観点から、最初に表面錯体反応が支配的な pH 6 以上の領域のデータを対象に、3 つ の NaCl 濃度(0.01, 0.1 および 0.5M)のそれぞれに対して、エッジサイト密度、酸塩基解離定数 の 3 つのパラメータを導出し、各塩濃度で得られた値を平均化することで表面錯体に関するパラ メータを決定した(ステップ③-A)。次に、ステップAのパラメータを用い、全 pH 領域のデータ を対象にフィッティングすることで、プロトンのイオン交換反応定数を導出し、平均化を行った (ステップ③-B)。この一連のプロセスと導出・平均化されたパラメータを図 3.2-2 に示す。



図 3.2-2 滴定データへのフィッティングによるモンモリロナイトの表面化学パラメータの決定

上記で導出した表面化学モデルパラメータセットを用いて、3 つの塩濃度での酸塩基滴定曲線 を再計算した結果を図 3.2-3 に示す(ステップ④)。全体的にみて、モデル化結果は、滴定曲線の pH 及び塩濃度に伴う変化、特に pH が中性からアルカリ性のエッジ表面での酸塩基解離反応を非 常に良く表現できている。低 pH 領域における実測値と計算値の定量性の面での比較的大きな差 異は、上記ステップ②で記述した低 pH 領域での滴定データの不確実性(溶解成分の不可逆のイ オン交換反応)に起因するものと推定される。このことはイオン交換反応の影響が大きい低塩濃 度で実測値と計算値のギャップが大きいこととも整合的である。



図 3.2-3 モンモリロナイトの表面化学モデルによる滴定データの再計算結果

3.3 モンモリロナイト表面化学モデルのベントナイト間隙水化学への適用

3.2 で得られた表面化学モデルおよびパラメータセットの妥当性について、小田・柴田(1999)、 小田ほか(1999)に示されたアプローチに準じ、すなわち、分散系/圧縮系で実測された pH データ および第 2 次取りまとめにおけるベントナイト間隙水モデルを組み合わせて検証計算を行った。 なお、分散系での pH データは通常のバッチ反応試験によるものであるが、固液比 1000g/L を超 える圧縮系の pH データは, pH 指示薬を含浸させた樹脂の埋め込み試験(図 3.3-1(b)参照)によ って直接観察されたものである。上記で得られたモンモリロナイトの表面化学モデルおよびパラ メータを用い、表 3.3-1 に示すクニゲル V1 の鉱物組成、可溶性塩含有量、交換性陽イオン組成等 を考慮して、地球化学計算コード PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999)を用いて計算した。図 3.3-1 に示すように、固液比の上昇に伴う pH の減少傾向がモデルによって概ね表現されていると 言える。しかしながら、固液比の増加とともに、実測値とモデル計算値との差異は増加し、最大で pH を 1 程度過小に評価する結果となっている。5.で述べるように、この間隙水モデルによって評価される間隙水 pH の不確実性は、圧縮系での収着・拡散挙動評価の不確実性の主要な要因となりうるものであり、今後も継続的に検討すべき課題である。

鉱物組成 [wt%] ^{*1}	Montmorillonite $46 \sim 49 [48]$			
	Quartz	29~38		
	Feldspar	2.7~5.5		
	Calcite	2.1~2.6		
	Dolomite	2.0~3.8		
	Zeolite	3.0~3.5		
	Pyrite	0.5~0.7		
可溶性塩含有量*2	CaSO ₄	1.79×10 ⁻⁵ [mol/g]		
	CaCl ₂	6.14×10 ⁻⁷ [mol/g]		
陽イオン交換容量*2	60.1 [meq/100g]			
初期の交換性陽イオン組成*2	ZNa	51.4		
[meq/100g]	Z ₂ Ca	7.41		
	ZK	0.574		
	Z ₂ Mg	0.664		
イオン交換反応選択係数*2	2ZNa-Z ₂ Ca	0.69		
(Gaines and Thomas)	ZNa-ZK	0.42		
log K	2ZNa-Z ₂ Mg	0.67		
	ZNa-ZH ^{*3}	1.44		
エッジ表面サイト酸・塩基解離定数*3	log K(+)	6.05		
	log K(-)	-7.79		
エッジ表面サイト密度*3	6.24×10 ⁻⁵ [mol/g]			
エッジ表面サイト比表面積*4	50 [m ² /g]			

表 3.3-1 ベントナイト間隙水評価に用いるベントナイト(クニゲル V1)の基本特性

.....

*1; 伊藤ほか(1993), *2; 小田・柴田(1999), *3; 本研究, *4; 澁谷ほか(1999)



図 3.3-1 圧縮ベントナイト間隙水の pH の実測値と間隙水モデル/パラメータによる評価結果(a) ((b)図に示す圧縮系 pH 測定法を含む実測データ,およびモデル化の詳細は,小田・柴田(1999), Oda et al.(2001)を参照)

4. 核種収着モデルとデータセット構築

3.2 で構築したモンモリロナイト表面化学モデル/パラメータをベースとして、核種の収着反応のモデル化を行う。最初にNp(V)の収着モデルを対象に、3.1 に示したモデル化アプローチを確認しつつモデル化/パラメータ導出を行い、あわせて、モデル化における不確実性/誤差の取り扱い、及びベントナイト系データを用いた検証計算を提示する。更に、Np(V)で構築した一連のアプローチ/流れに沿って、Ni、Amの収着モデルを構築する。

4.1 Np(V)のモンモリロナイトへの収着のモデル化/パラメータ導出

1) 収着データの抽出・選定

Np(V)のモンモリロナイトへの収着データとして、NEA 収着プロジェクト(OECD/NEA, 2005) でもモデル化対象として取り上げられた、Turner et al.(1998)および Gorgeon(1994)のデータを抽出した。これらのデータは図 4.1-1 に示すように、Turner et al.(1998)では塩濃度を固定して炭酸濃度をパラメータに、Gorgeon(1994)では塩濃度をパラメータとして、いずれも pH に対する K_d の依存性データが取得されており、処分環境として考慮すべき主要な環境条件影響を含んでおり、比較的理想的なデータセットと言える。また、低 pH 領域での塩濃度依存性が明瞭に確認できる点、2 つの文献における同じ塩濃度条件(0.1M) での K_d データは非常に整合的である点からも、信頼性の高いデータセットと判断することができる(ステップ⑤)。なお、図 4.1-1 に赤い点線で囲った部分は、図(a)における Np(V)の収着濃度(収着率)が高く、図(b)の分配係数 K_d でみるとそこの領域の分布が大きくばらついている。すなわち、このような領域では、液相中の核種濃度が低く、わずかな濃度変化が K_d に大きく影響を及ぼすこととなり、 K_d の含む誤差も大きくなると考えられ、特に、 K_d が大きい核種のモデル化結果を検証する際には、この点に留意しておく必要がある。



図 4.1-1 Np(V)のモンモリロナイトに対する収着データセット; Turner et al.(1998), Gorgeon(1994)

2) 固相表面特性の取り扱い

モデル化にあたって考慮すべき重要事項の一つとして,固相間の表面特性の違いの考慮,取り 扱いがある。一般的に粘土鉱物の基本的表面特性として扱われる陽イオン交換容量(CEC)を考 慮して,収着サイト密度,すなわち,イオン交換サイト密度,表面錯体サイト密度をどのように 取り扱うかが問題となる。イオン交換と表面錯体のサイト密度が,CECに比例するとの仮定のも と補正するアプローチが考えられるが、イオン交換サイト密度の補正が容易である半面、エッジ のサイト密度を変換する場合、表面化学モデルから収着モデルの一貫性の維持が困難となる側面 がある。このことから、エッジのサイト密度については、月布産の精製 Na 型のモンモリロナイ トの値を一貫して用いることとし、イオン交換サイト密度は CEC との相関を考慮する方法が、現 実的にとりうるアプローチとして考えられる。ここで、Np(V)の対象データについて見てみると、 Turner et al.(1998)で用いられた試料は、Ca型モンモリロナイト (SAz-1)を Na 型に変換・精製し たもので、陽イオン交換容量(CEC)として 108 meq/100g が報告されている。一方で、Gorgeon(1994) の試料は、Wyoming ベントナイトから精製された Na 型モンモリロナイト(SWy-1 相当)で、CEC として 83.2 meq/100g が報告されている。両文献の 0.1M の塩濃度での K_d データを比較してみる と、低 pH 領域も含めて、2 割程度の CEC の違いによる K_d の差異は認められない。また、図 3.2-1(b) に示したように、表面化学モデルの構築に用いた月布ベントナイトから精製されたモンモリロナ イトと、Bradbury and Baeyens(1997a)の SWy-1 (Gorgeon(1994)と同じ)に対する滴定データと良い 一致を示している。以上のことから、Np(V)の上記 2 つの文献のデータセットに対しては、月布 精製モンモリロナイトの表面特性データ(エッジサイト密度、表面積、CEC)をそのまま用いる こととした。

3) 表面化学種の選定/モデル化

上記 3.2 で設定されたモンモリロナイト表面化学モデル/パラメータを固定した条件で,Npの 熱力学データとして OECD/NEA による選定値(Guillaumont et al., 2003)を用い,FITEQL 4 (Herbelin and Westall, 1999)により,Np(V)の収着パラメータの導出を行う。フィッティングの際には,全pH 領域のデータを対象として,表面化学モデルの場合と同様に,固相へのNp(V)の収着量を用いた。

ここで問題となるのは、表面化学種の選定であるが、図 2.1-2 に示したように、EXAFS 等分析 アプローチによる表面化学種情報が活用できれば理想的だが、アクチニド等の表面化学種に関す る情報はあまり存在せず、また、多様な環境条件や化学種の混在といった現実的な系に対する十 分な情報を与えるものではない。ここでのモデル化においては、表面化学種の推定/選定を、当該 条件で支配的に存在する表面サイト(図 4.1-2(a))、及び熱力学データから推定される溶存化学種 (図 4.1-2(b))の主要な組合せを基本に、限られた表面化学種の分析情報も参照しつつ、幅広い 実測データの再現性をみて決定するアプローチをとる。



図 4.1-2 モンモリロナイトの表面化学モデルに基づく(a)表面サイト種,及び熱力学データに基づく (b)Np(V)の溶存化学種の計算結果

表面化学種の選定/評価は、図 4.1-1 のデータ分析で示した 2 つの文献で整合的条件/データとなっている、炭酸非共存の塩濃度 0.1M 系の Turner et al.(1998)及び Gorgeon(1994)の 2 つのデータセットを対象に、図 4.1-3 に示すステップで検討を行った。

最初に、Turner et al.(1998)のデータセットを対象に、NpO₂⁺のイオン交換反応(ZNpO₂)に加え、 表面化学種を1つのみ考慮した場合(SO-NpO₂)、データを説明することができず(図 4.1-3 (a))、次 に、2つの表面化学種を想定したモデル(SO-NpO₂および SOH-NpO₂⁺)を検討した(図 4.1-3 (b))。こ のフィッティングから導出された表面化学種/反応定数を使用して Gorgeon(1994)の I = 0.1M の条 件で計算を行った結果、高 pH 領域においてデータを十分に説明することができなかった(図 4.1-3 (c))。そこで Gorgeon(1994)の I = 0.1M の条件において、異なる表面化学種(SOH-NpO₂⁺および SO-NpO₂OH⁻)の適用を試みた(図 4.1-3 (d))。このフィッティングの結果から導出したパラメータ の定数を使用して、再度 Turner et al.(1998)の計算を行った結果(図 4.1-3 (e))、概ねデータを再現す ることができた。これらの結果をもとに、炭酸非共存系で考慮する表面化学種として、SOH-NpO₂⁺ および SO-NpO₂OH⁻の 2 つを選定した。



図 4.1-3 Np(V)の表面化学種の選定のためのフィッティング/再計算結果; Turner et al.(1998)及び Gorgeon(1994)の 0.1M, 炭酸非共存系データ

一方で、Turner et al.(1998)の大気下でのデータセット(atm. CO₂)については、大気平衡下での炭酸影響を含んだデータであり、高 pH 領域での炭酸錯体の形成に伴う K_d の減少傾向が確認されている。この炭酸影響のモデル化に関しては、NEA の収着プロジェクト (OECD/NEA, 2005) において、U(VI)や Np(V)のモンモリロナイトへの収着が、炭酸錯体系の表面化学種を考慮することで、より良く説明可能なことが示されている。また、Reich et al.(2009)では、Np(V)のモンモリロナイトへの収着挙動を炭酸共存/非共存系で調べ、EXAFS 分析によって炭酸系の表面化学種の確認し、Np(V)の炭酸錯体系の表面化学種を考慮したモデル化を報告している。これらの知見を踏まえ、図 4.1-4 に示すように、炭酸系の表面化学種を考慮して、炭酸系の Turner et al.(1998)のデータセットの解釈を試みた。図(a)は上記で図 4.1-3(d)/(e)で考慮した 2 つの表面化学種を用いてフィッティングした結果、一方、図(b)は炭酸系の表面化学種 (SO-NpO₂CO₃²⁻) も加えてフィッティングした結果であり、炭酸系表面化学種を考慮することで、高 pH 領域での K_d の傾向性をよりよく説明できることが確認された。以上の一連の検討の結果、NpO₂⁺のイオン交換反応(ZNpO₂)に加え、SOH-NpO₂⁺, SO-NpO₂OH及び SO-NpO₂CO₃²⁻の 3 つの表面化学種を考慮することとした。



図 4.1-4 Np(V)の炭酸系表面化学種の考慮の有無によるフィッティング結果

4) モデルパラメータ導出

上記で選定された表面化学種を想定した条件で,図 4.1-1 に示した Turner et al.(1998)と Gorgeon(1994)の6つのデータセットを対象にフィッティングを行い,それぞれ反応定数を導出し た。図4.1-3(d)及び図4.1-4(b)は,それぞれGorgeon(1994)の0.1M, Turner et al.(1998)大気条件(atm. CO₂)のフィッティング結果に相当する。全てのデータセットにおいて導出したパラメータを平 均化することで Np(V)のイオン交換反応化学種および表面錯体反応化学種の平衡定数を最終的に 設定した。表4.1-1 に各々のデータセットに対するフィッティングにより得られた反応定数と, 平均化されたパラメータセットを示す。

表 4.1-1 全データセットから導出された Np(V)の収着反応定数と平均化されたモデル

		Surface species / log K			
		SOHNpO2 ⁺	SONpO ₂ OH ⁻	SONpO ₂ CO ₃ ²⁻	ZNpO2 [*]
Gorgeon(1994)	0.025M	2.28	-14.5	-	19.67
	0.1M	2.85	-14.0	-	19.98
	1M	3.52	-12.9	-	20.01
Turner et al. (1998)	no CO ₂	2.77	-14.3	-	19.74
	trace CO ₂	2.71	-14.0	-	-
	atm. CO ₂	2.69	-	1.50	19.95
Average		2.80	-13.9	1.50	19.87

*;イオン交換反応定数は、ZNaのlogKを20と定義した場合の数値。

以上の結果,最終的に設定された Np(V)のイオン交換反応化学種および表面錯体反応化学種の 平衡定数を用いて,Turner et al.(1998)とGorgeon(1994)のデータを再計算した結果を図 4.1-5 に示 す。Turner et al.(1998)のデータについては,pH 依存性並びに炭酸影響を良く再現でき,一方, Gorgeon(1994)のデータについても全体的な pH 依存性,塩濃度変化に伴う低 pH 領域での K_d変化 を概ね表現できている。ただし,高 pH 領域での塩濃度依存性については実測と計算が逆の傾向 を示しており,この領域は K_dの誤差が大きい点や,低塩濃度でのモンモリロナイトの可溶性塩等 の影響,高塩濃度での活量補正等の問題を含めて更に検討する必要がある。



図 4.1-5 Np(V)の収着モデル/パラメータによる Turner et al. (1998) 及び Gorgeon (1994) の再計算結果

4.2 収着モデル開発/パラメータ導出における不確実性/誤差の取り扱い

1) 熱力学収着モデル開発に関連する不確実性要因

ここで開発された熱力学的収着モデルを実際の核種移行パラメータの設定支援ツールとして 活用する上で、モデル/パラメータ並びにそれらによって計算される収着分配係数に含まれる不確 実性や誤差に関する情報が重要となる。熱力学的収着モデルの性能評価への適用に関連して、考 慮すべき不確実性要素やそれらの分類等については、これまでにも NEA の収着プロジェクト等 (NEA, 2005; Ochs et al., 2006) で議論がなされており、以下のように整理することができる。

熱力学的収着モデルによる性能評価パラメータ設定を検討する場合,その不確実性は大きく 2 つの要因に区別することができる。

A) 収着モデル自身に関する不確実性(モデル概念やモデルパラメータに含まれる不確実性)

B) モデル適用に関する不確実性(適用する条件や適用のプロセスに含まれる不確実性)

この2つの分類と、ここで検討すべきA)熱力学的収着モデルに含まれる不確実性要因を更に具体化したものを図4.2-1に示す。まず、熱力学的収着モデルの不確実性要因として、3つの要素が挙げられる。

①モデル概念に関する不確実性;

サイトのタイプや数,表面化学種,EDL 取扱いなど,熱力学的収着モデルの概念選定に係る 不確実性で,定量的な評価は困難である。

②モデルパラメータの不確実性;

モデルパラメータの導出に係る不確実性で、この要素はさらに、固相の表面特性や収着デー タ等の実験データに関する誤差、収着モデルの基礎情報となる核種の熱力学データの不確実 性、モデルパラメータ導出のためのフィッティングに係る数値的不確実性が含まれる。

③データ/条件の不足に係る不確実性;

評価対象として考慮すべき条件でのデータが不足していることに起因する不確実性で,例えば,塩濃度影響や炭酸影響のデータが存在しない場合,その条件でのモデルキャリブレーションができず,その条件影響の評価には大きな不確実性が伴う。



図 4.2-1 熱力学的収着モデル及びその性能評価への適用に関連した不確実性要因

このように、熱力学的収着モデルの不確実性要因として、多くの要因を考慮する必要があり、また、個々の要因について定量的な把握と評価を行うことは難しく、すべての不確実性要因を考慮して全体の不確実性を定量化することは容易ではない。例えば、上記のモデル概念やデータ/条件の不足に関する不確実性の定量的評価を行うことは難しいし、比較的定量化を考えやすいモデルパラメータの不確実性であっても、例えば、実験データの誤差は文献上に記載がないなど、不確実性の定量化は容易ではない。

2) 不確実性の定量評価手法の検討

このように個々の不確実性要因を詳細に定量評価したうえで、全体の総合的な不確実性を評価 することは難しいが、ここでは2つの方法により、4.1のNp(V)の収着モデル開発に関連した不確 実性の定量評価を試みる。

ーつ目は、上述のモデルパラメータ導出における誤差評価である。4.1 の Np(V)のモデル化では、 信頼性の高い 2 つの文献、6 つのデータセットに対してそれぞれフィッティングによるパラメー タ導出を行い、その平均化により最終的なパラメータを設定した。その平均化に伴う誤差をモデ ルパラメータ導出に係る不確実性の一要素ととらえることができる。図 4.2-2 に、パラメータの 平均化に伴う標準偏差(SD;図 4.2-2(a))と、それを反応定数の誤差として計算される分配係数 の実測値との比較の一例を示す。このような誤差評価は、実測データの誤差、FITEQL コード等 でのフィッティングによる誤差、更にフィッティング結果の平均化等に伴う誤差と、それぞれ必 要な情報が揃えば詳細な誤差評価は可能とはなるが、上述した通り、実験誤差が把握できない、 複数の信頼性の高いデータセットが存在しない、など現実的にはそのような評価は困難なことが 多い。また、この評価が仮に可能であっても、図 4.2-1 に示した熱力学的収着モデルに含まれる 不確実性の一要素に過ぎない。



図 4.2-2 フィッティングで導出されたモデルパラメータの平均化に伴う誤差とその適用例

もう一つの方法は、個々の不確実性の定量評価の困難性を踏まえて、モデル計算結果と実測値 との差異を平均化することにより、熱力学的収着モデルの総合的な不確実性を評価するアプロー チである。この手法は、NEAの収着プロジェクトにおいて、種々のモデル概念や手法によって評 価された結果を比較評価するために適用されたもので、一つのデータセット(データ数 n)とモ デル計算結果に対して、次式を適用することによって評価される。

モデルの包括的誤差 = $\Sigma | \log(K_d(計算値)/K_d(実測値)) | \times n^{-1}$ (4.2-1) 図 4.2-3(a)に示すように、4.1 の Np(V)のデータセットとモデル計算結果に対し、(4.2-1)式を適 用することで、それぞれの誤差を算出した。同図(a)に誤差もあわせて示しているが、データのば らつき、データとモデルとのギャップに応じて、当然誤差の大きさは変化する(図(b))。このよ うな方法で、4.1 の図 4.1-5 に示した、Np(V)の収着モデルパラメータ導出に用いた 6 つのデータ セットとモデル計算結果に対して、それぞれ包括的誤差を算出し、それらを平均化したものを、 最終的な Np(V)収着モデルの包括的誤差として考えた(図(c))。この誤差を含めて、6 つのデータ セットとモデル計算結果をあわせて図 4.2-4 に示す。



図 4.2-3 フィッティングで導出されたモデルパラメータの平均化に伴う誤差とその適用例



図 4.2-4 Np(V)収着モデル構築に用いたデータセットと包括的誤差を含むモデル計算結果

4.3 Np(V)の収着モデルのベントナイト系への適用評価/モデル検証

3.1 に記載したように、モンモリロナイト系で構築した熱力学的収着モデルを、複合系のベントナイトへ適用し、モデルの検証を行うことが重要である。検証の対象とするデータは、別途整備している収着分配係数の実測値をコンパイルした収着データベース(JAEA-SDB;舘ほか,2009)を活用して、関連するデータの抽出・吟味を行った。図 4.3-1 に示すように、JAEA-SDB において、モンモリロナイト/ベントナイト系で pH 等環境条件影響を把握したデータセットが幾つか抽出され、ここでは、Na 型ベントナイト(クニゲル V1)を対象に、広い pH 範囲でデータを報告している Ohe et al.(1993)を対象にモデル検証を行うこととした。



図 4.3-1 収着データベース (JAEA-SDB) から Np(V)-ベントナイト系のデータ抽出

Ohe et al.(1993)では、月布産ベントナイトであるクニゲル V1 を用い、雰囲気制御下 (N₂)、 0.01M-NaCl 系、pH2-12 の範囲で、1x10⁻⁶M の Np 濃度で試験を行っている。液固比を 10mL/g と 100mL/g の 2 条件で行っており、特に低 pH 領域で液固比依存性が確認できる。また、温度につ いては、26、40 および 70℃の 3 条件で試験を実施しており、明瞭な温度依存性は確認できないが、 ここでは、比較的室温に近い 26 および 40℃のデータセットを対象に検証を行う。検証にあたっ ては、4.1 で記載したように、固相の表面特性の整合的取り扱いに留意することが重要であるが、 ここで対象にするクニゲル V1 は、表面化学モデルを構築したモンモリロナイトの起源となるも のであり、報告されている CEC 値 (54.7 meq/100g) も、モンモリロナイト含有率を考慮すれば、 非常に整合的である。このことから、特段の補正等考慮せず、3.1 の表面化学モデルパラメータ セット、4.1 の Np(V)の収着モデルパラメータセット、更に、表 3.3-1 に示したベントナイト (ク ニゲル V1) のモンモリロナイト含有量、可溶性塩量、随伴鉱物量、交換性陽イオン組成、イオン 交換反応選択定数、陽イオン交換容量等の表面特性値を考慮してモデル計算を行った。なお、方 解石の溶解平衡反応は、含有量を上限として溶解平衡を考慮する方法をとった。

モデル計算結果を実測値とともに図 4.3-2 に示す。モデル計算結果については、4.2 で評価した モデルの包括的誤差(overall error)をあわせて示した。モデル計算結果は、一部のデータポイン トで最大1桁程度の差異が認められるものの、*K*_dの pH 依存性、液固比依存性を概ね説明するこ とができていると考えられる。



図 4.3-2 Np(V)の収着モデルの Ohe et al.(1993) のベントナイト系収着データへの適用結果 ;(a)液固比 10mL/g, (b)液固比 100mL/g

4.4 Niのモンモリロナイト/ベントナイト系の収着モデルの構築

1) 評価対象データの抽出

4.1-4.3 で Np(V)を例に展開したモデル構築のアプローチに従って、Niのモンモリロナイト/ベントナイトに対するモデルを構築する。Niは OECD/NEA の収着プロジェクト(OECD/NEA, 2005)でも演習問題として取り上げられており、そこで用いられた Bradbury and Baeyens (1997a, 2005)に加えて、Tertre et al. (2005)のデータを、Niの Na型モンモリロナイトへの収着モデル構築のための評価対象として抽出した。これらのデータは図 4.4-1 に示すように、いずれも塩濃度(NaClO₄系)をパラメータに、pH に対する K_dの依存性データが取得されている。いずれのデータにおいても、pH 依存性と低 pH 領域での塩濃度依存性が明瞭に確認でき、塩濃度と K_dデータとの関係も両データ間で概ね整合的であり、信頼性の高いデータセットと判断できる。



図 4.4-1 Ni のモンモリロナイトに対する収着データセット; Bradbury and Baeyens(1997a, 2005), Tertre et al.(2005)

2) 収着モデル/パラメータの構築

4.1 の Np(V)の場合と同様,最初に表面特性値の取り扱いと,考慮すべき表面化学種について検 討を行う。Bradbury and Baeyens (1997a,b)で用いられた Na 型モンモリロナイトは,Wyoming ベン トナイトから精製された SWy-1 を,更に精製することで Na 型化と不純物除去を行ったもので, CEC として 87.0 meq/100g, BET 比表面積として 35 m²/g を報告している。一方で,Tertre et al.(2005) で用いられたのは,Wyoming ベントナイト MX-80 から精製されたもので,CEC として 87.5 meq/100g,BET 比表面積として 24 m²/g が報告されている。両者ははぼ同様の試料とみなすこと ができる。3.の表面化学モデル構築に用いた月布モンモリロナイトと比較して CEC 値が,2割程 度低いものの,図 3.1-2 示した通り,月布と Bradbury and Baeyens (1997a,b)の2種のモンモリロナ イトの酸塩基滴定データも非常に整合的であったことも踏まえ,ここでは,月布産の精製 Na 型 のモンモリロナイトの表面特性値を一貫して用いることとした。

表面化学種の選定については、当該条件で支配的に存在するエッジ表面サイトのタイプおよび 熱力学データから推定される溶存化学種の主要な組合せをベースとして、実測データセットへの 適合性をみつつ検討した。ここで、Niの熱力学データについては、OECD/NEAのTDBが公開さ れているものの(Gamsjäger et al., 2005)、主要な加水分解反応定数が選定されていないことから、



図 4.4-2 Ni のモンモリロナイトへの収着データセットに対するモデルフィッティング結果

ここでは、Nagra/PSIのNiのデータセット(Hummel et al., 2002)を使用した。図 4.1-3 に示した ような試行錯誤の結果、1 つのイオン交換反応化学種(Z_2 Ni)と 2 つの表面錯体反応化学種(SOHNi²⁺ および SONiOH)を考慮すべき表面化学種として選定した。これらの表面化学種を考慮し、Bradbury and Baeyens (1997a, 2005)と Tertre et al. (2005)の5 つのデータセットにフィッティングすることで パラメータ導出を試みた。フィッティングは、Np(V)の場合と同様、FITEQL 4 (Herbelin and Westall, 1999)により、全 pH 領域のデータを対象に、固相への Ni の収着量を用いて行った。フィッティ ングの結果を図 4.4-2 に示す。

ここで、FITEQL を用いたフィッティングにおいてデータによっては収束しないことがあり、 そのような場合、図 4.4-2 の左図の収着 Ni 量及び右図の K_d との適合状況をみながら、目視によるフィッティング (Eye fit) を行うこととした。Bradbury and Baeyens (1997a, 2005)の低塩濃度 0.03M, 0.01M のデータでは、全 pH 領域で K_d 値が非常に大きく、目視によるフィッティングの適用も困難と考えた。この図 4.4-2 に示した 3 つのデータセットに対するフィッティングによって得られたモデルパラメータを、表 4.4-1 に示すように、単純平均化することで最終的なモデルパラメータセットを決定した。

		Surface species / log K		
		SOHNi ²⁺	SONiOH	Z ₂ Ni*
Bradbury & Baeyens	0.1M	4.89	-10.6	43.52
(1997a, 2005)	0.03M	-	-	-
	0.01M	-	-	-
Tertre et al.(2005)	0.025M	3.70	-12.2	42.00
	0.5M	4.04	-12.5	42.55
Average		4.21	-11.8	42.69

表 4.4-1 全データセットから導出された Ni の収着反応定数と平均化されたモデルパラメータセット

*;イオン交換反応定数は、ZNaのlogKを20と定義した場合の数値。

以上の結果,最終的に設定された Ni(II)のイオン交換反応化学種および表面錯体反応化学種の 平衡定数を用いて,Bradbury and Baeyens(2005, 1997a)と Tertre et al.(2005)のデータを再計算した結 果を図 4.4-3 に示す。全体的には、pH 依存性並びに塩濃度依存性の傾向性が、モデルによって概 ね説明できている。しかしながら、定量性の観点からみれば、最大でも実測とモデルの差異は 1 桁程度に収まってはいるものの、Np(V)の場合に比べて再現性は悪い。この原因として、いくつ か考えられるが、一つは K_d そのものが高く、特に低塩濃度の低 pH 領域においても K_d が 10m³/kg 程度になっており、4.1 で記述したように実験データの精度の問題がある。また、Bradbury and Baeyens(1997b)で議論されているように、Ni のデータは極微量の濃度条件での試験であるため、 共存する Zn や Mn との競合を考慮する必要性を示唆し、実際に競合を考慮したモデル化も検討し ている。このような共存元素による影響の考慮も、今後のモデル化における検討課題である。



図 4.4-3 Ni の収着モデル/パラメータによる Bradbury and Baeyens(1997a, 2005)及び Tertre et al.(2005)の再計算結果

3) 誤差の評価

さらに、4.2 に示したモデル包括誤差の評価アプローチを適用することで、上記の5つのデー タセットとモデル計算結果から、それぞれの誤差を算出し、それらを単純平均することによって、 最終的なNiの収着モデルの包括的誤差として"0.65"を導出した。この誤差を含めたモデル計算 結果と実測データセットとの比較を図4.4-4 に示す。包括的誤差を考慮することによって、実測 データをおおよそカバーできており、このことからも実測データやモデルパラメータの誤差など、 熱力学的収着モデルに関する不確実性を包括的に取り扱う(4.2-1)式のアプローチの有効性が確認 できた。



図 4.4-4 Ni の収着モデルと包括的誤差を考慮した Bradbury and Baeyens(1997a, 2005)及び Tertre et al.(2005)の再計算結果

4) モデルの検証

モンモリロナイト系で構築した Ni の熱力学的収着モデルを, 複合系のベントナイト等へ適用し, モデル検証を行うため, 収着データベース (JAEA-SDB) から抽出される Tachi and Shibutani (1999) のデータを抽出した。なお, このデータは, NEA の収着プロジェクトのフェーズ 2 においても, 検証用データして利用されたものである。Tachi and Shibutani (1999)では, 月布産ベントナイトで
あるクニゲル V1 を用い, pH (3 点)と塩濃度 (2 点)をパラメータに,大気下,室温にて分配係 数 K_dを取得している。なお,液固比は 10mL/g,Niの初期濃度は溶解度を考慮して,pH5 と 8 で 10⁻⁴M, pH11 で 10⁻⁶M に設定された。

3.1 の表面化学モデルパラメータセット,4.4 の Ni の収着モデルパラメータセット,更に,3.3 に示したベントナイト (クニゲル V1) の表面特性値を考慮してモデル計算を行った。なお,方解 石の溶解平衡反応は,含有量を上限として溶解平衡を考慮する方法をとった。なお,pH10 付近を 境として,それぞれの Ni 初期濃度条件で計算を行った。モデル計算結果を実測値とともに図 4.4-5 に示す。モデル計算結果については、(4.2-1)式モデルの包括的誤差 (overall error) をあわせて示 した。モデル計算結果は、一部のデータポイントで最大1桁程度の差異が認められるものの、K_d の pH 依存性,塩濃度依存性を概ね説明することができていると考えられる。



図 4.4-5 Ni の収着モデル/パラメータのベントナイト系収着データ; Tachi and Shibutani(1999) への適用結果

4.5 Am のモンモリロナイト/ベントナイト系の収着モデルの構築

1) 評価対象データの抽出

Np(V), Niのモデル化アプローチを踏襲して,Amのモンモリロナイト/ベントナイトに対する 収着モデルを構築する。Amのモンモリロナイトへの収着データとしては、Np(V)のモデル化でも 対象とした Gorgeon(1994)しかモデル化に有効なデータが存在しなかった。一方で, Am(III)や Cm(III)などの3価のアクチニドに対しては、3価のランタニドを含めて、化学アナログが広く適 用されており, 例えば, Rabung et al. (2005)では, Ca型モンモリロナイトに対する Cm と Eu の pH エッジが整合的であることが示されている。そこで、ここでは、Euの Na型モンモリロナイトへ の収着データを報告している Fernandes et al.(2008)も合わせて対象に加え、モデル化の検討を行う こととした。Gorgeon(1994)では、1M と 0.1M の 2 種類の濃度の NaClO₄ 系で、pH3~10 程度の広 い範囲の pH 依存性が, 雰囲気制御下の炭酸が存在しない系で取得されている。一方, Fernandes et al.(2008)では 0.1M-NaClO₄系で,雰囲気制御下および大気下での試験によって,pH 依存性と炭酸 影響を報告している。これらのデータは図 4.5-1 に示すように, pH 依存性, 低 pH 領域での塩濃 度依存性,高 pH 領域での炭酸濃度依存性が明瞭に確認できる点,2つの文献における同じ塩濃度 条件(0.1M) での K_d データが整合的である点からも,信頼性の高いデータセットと判断するこ とができる。ただし、pHが7-9の範囲では、両者のデータに1桁程度の差異が認められるが、こ の部分では K_dが 100m³/kg を超え、定量が非常に困難な領域であり、その誤差も非常に大きいと 考えられる。



Gorgeon(1994), Fernandes et al.(2008)

2) 収着モデル/パラメータの構築

モデル化にあたって,最初に固相の表面特性値の取り扱いについて検討する。Gorgeon(1994)の 試料特性は 4.1 の Np(V)のモデル化に記述した通りで,また,Fernandes er al.(2008)については Ni のモデル化で検討した Bradbury and Baeyens(1997a, 2005)と同じ試料である。このため,Np(V), Ni での検討結果も踏まえ,ここでも月布産の精製 Na 型のモンモリロナイトの表面特性値を一貫 して用いることとした。

表面化学種の選定については、図 4.1-3 と同様のアプローチ、すなわち、当該条件下で支配的 に存在する表面サイトタイプと溶存化学種の主要な組合せから、実験データの再現性を考慮して 決定した。ここで、Am/Eu の熱力学データについては、OECD/NEA の Am の TDB (Guillaumont et al., 2003)を Am と Eu と共通で使用することとした。検討の結果、炭酸非共存系では、2 つのイ オン交換反応化学種(Z₃Am, Z₂AmOH)と2 つの表面錯体反応化学種(SOAmOH⁺および SOAm(OH)₂) を選定し、炭酸共存系では、これらに加えて炭酸系の表面化学種を考慮することとした。これら の表面化学種を考慮し、Gorgeon(1994)と Fernandes et al.(2008)の4 つのデータセットにフィッティ ングすることでパラメータ導出を行った。フィッティングは、Np(V)、Ni の場合と同様、FITEQL 4 (Herbelin and Westall, 1999)により、全 pH 領域のデータを対象に、固相への Ni の収着量を用い て行った。フィッティングの結果を図 4.5-2 に示す。

Am/Euの場合も、いくつかのケースで FITEQL による収束が得られず、収着量と K_dの双方との 適合性をみつつ、目視によるフィッティングにより検討した。図 4.5-2 に示したフィッティング によって得られた各条件での反応定数を、表 4.5-1 に示す。それを単純平均することによって、 Am/Euの収着モデルパラメータを決定した。



図 4.5-2 Am(III)/Eu(III)のモンモリロナイトに収着データセットに対するフィッティング結果

表 4.5-1 全データセットから導出された Am/Eu の収着反応定数と平均化されたモデルパラメータセット

		Surface species / log K				
		SOAmOH⁺	SOAm(OH) ₂	SOAmCO ₃	Z₃Am	Z₂AmOH
Gorgeon(1994) - Am	0.1M-no CO ₂	-9.40	-18.0	-	66.00	39.00
	1M-no CO ₂	-8.50	-17.0	-	66.75	40.00
Fernandes et al. (2008) - Eu	0.1M-no CO ₂	-8.45	-18.0	-	66.90	39.50
	0.1M-atm. CO ₂	-	-	7.90	-	-
Average		-8.78	-17.7	7.90	66.55	39.50

*;イオン交換反応定数は、ZNaのlogKを20と定義した場合の数値。

JAEA-Research 2009-069

以上の結果,最終的に設定された Am(III)/Eu(III)のイオン交換反応化学種および表面錯体反応化 学種の平衡定数を用いて,Gorgeon(1994)と Fernandes et al.(2008)のデータを再計算した結果を図 4.5-3 に示す。全体的に、pH 依存性,塩濃度依存性,炭酸影響の傾向性が,モデルによって非常 によく説明できている。また,図 4.5-1 の説明で述べたように,環境条件の変化に伴う 5 桁の範 囲にも及ぶ K_dの変化,非常に K_dが高いところの実測データに含まれるであろう誤差も考えれば, モデルは定量性の観点から良好な結果とみることができる。ただし、非常に K_dが高い領域では, モデル計算結果が不自然に変動する箇所がみられ、モデル検証の部分でも述べるが、K_d が 100m³/kg を超えるような領域では、実測データ、モデル計算結果ともに、その取り扱いには注意 が必要と考える。



図 4.5-3 Am(III)/Eu(III)の収着モデル/パラメータによる Gorgeon(1994), Fernandes et al.(2008)の再計算結果

3) 誤差の評価

さらに、4.2 に示したモデル包括誤差の評価アプローチを適用することで、上記の4つのデー タセットとモデル計算結果から、それぞれの誤差を算出し、それらを単純平均することによって、 最終的な Am(III)/Eu(III)の収着モデルの包括的誤差として"0.41"を導出した。この誤差を含めた モデル計算結果と実測データセットとの比較を図4.5-4 に示す。包括的誤差を考慮することによ って、実測データをおおよそカバーできており、このことからも実測データやモデルパラメータ の誤差など、熱力学的収着モデルに関する不確実性を包括的に取り扱う(4.2-1)式のアプローチの 有効性が確認できた。



図 4.5-4 Am(III)/Eu(III)の収着モデルと包括的誤差による Gorgeon(1994)と Fernandes et al.(2008)の評価結果

4) モデルの検証

モンモリロナイト系で構築した Am/Eu の熱力学的収着モデルを, 複合系のベントナイトへ適用 し、モデル検証を行うため、収着データベース (JAEA-SDB) からベントナイトを対象とした Am の収着データとして, Shibutani et al.(1994)及び Berry et al.(2007)を抽出した。いずれも、クニゲル V1 を対象として, 蒸留水系でのバッチ試験により K_d を取得している。Shibutani et al.(1994)では、 大気下, 液固比 500mL/g, Am 初期濃度 1.0x10⁻⁹M, Berry et al.(2007)では、雰囲気制御下, 液固比 20mL/g, Am 初期濃度は 1.2x10⁻¹⁰M である。分配係数 K_d の報告値は、いずれも蒸留水系というこ ともあり、10-100m³/kg のオーダーであり、図 4.5-1 でも議論したように、定量上限に非常に近く、 比較的誤差の大きいデータと考えられ、この点を比較検証において留意する必要がある。

3.1 の表面化学モデルパラメータセット,表 4.5-1 の Am の収着モデルパラメータセット,更に, 3.3 に示したベントナイト (クニゲル V1) の表面特性値を考慮して PHREEQC でモデル計算を行った。なお、方解石の溶解平衡反応は、含有量を上限として溶解平衡を考慮する方法をとった。 モデル計算結果を実測値とともに図 4.5-5 に示す。モデル計算結果については、(4.2-1)式モデルの 包括的誤差 (overall error) をあわせて示した。まず、Shibutani et al.(1994)のデータについては、 モデル計算結果は、実測値よりも更に 1 桁高いオーダーを示し、一方、Berry et al. (2007)のデータ については、モデル計算と実測データは整合的である。両者の計算結果を比較してみると、 Shibutani et al.(1994)の方が、液固比が高く、液性がより希薄であるため、低 pH 領域で相対的に K_d が高く、一方、高 pH 領域では炭酸影響により K_d は減少しており、Berry et al.(2007)では、その

JAEA-Research 2009-069

傾向は認められず,全体の傾向性は理解できる。しかしながら,Shibutani et al.(1994)では中性付近で,Berry et al.(2007)では pH7以上で収着率が 99.95%を超える領域まで到達しており,計算上も限界に近い状況になっていると考えられる。このことは,図4.5-4(a)においても K_d値の変動として示唆されたものである。上述の実測値としての K_dの定量の限界もあわせて考えれば,このように K_dが 100m³/kg を超えるような領域の定量的な評価は難しいと考えるべきであり,このような領域でのモデル計算結果の取り扱いについても留意すべきと考える。また,Am/Eu のモデル構築において,0.1 及び 1M の電解質濃度条件でパラメータ導出を行っており,その範囲から適用条件が大きくずれる点も,熱力学的収着モデルの構築と適用における重要な留意点と言える。



図 4.5-5 Am の収着モデル/パラメータのベントナイト系収着データ; (a)Shibutani et al.(1994), (b)Berry et al.(2007)への適用結果

4.6 収着モデルに関するまとめ

以上,熱力学的収着モデルに係るモデル選定と基本定数導出の手順(図3.1-1)に沿って,1サ イトのイオン交換反応モデルと、1 サイトの拡散二重層モデルに基づく表面錯体モデルを組み合 わせたモデルをベースとして、モンモリロナイト表面化学および Np(V), Ni, Am(Eu)の収着に関 するモデルを構築した。それぞれの核種の収着モデルパラメータセット(基本定数)を,(4.2-1) 式で導出された"モデルの包括的誤差",パラメータ導出や検証に用いたデータセットの出典と ともに、表 4.6-1 にまとめる。なお、モンモリロナイトに対する Cs のイオン交換定数(log K = 21.6) を、5.の統合収着・拡散モデルの構築と検証に必要な情報として、あわせて掲載する。この値は、 Wanner et al.(1996)によって導出されたもので、モンモリロナイト及び各種のベントナイトへの適 用性が検証されており、ここではこの値をそのまま活用することとする。一連のモデル化とパラ メータ導出を、できる限り一貫性と整合性に留意したアプローチで進めたが、今後さらに継続し て検討すべき課題も複数ある。幅広い環境条件へ適用可能なモデルとして構築していくためには, 収着に影響を及ぼす重要な環境条件を把握するとともに、それら条件に対する Kdの依存性に関す る信頼性の高いデータを蓄積し、モデルパラメータの検証や改良を継続的に行うことが重要であ る。また、不確実性や誤差の評価も、特に、Amのモデル化で議論したようなKaが大きい核種の 評価を中心に、性能評価への実際の適用を図るうえで重要な検討課題である。モデル化のアプロ ーチに関しても、モデルの選定や固相表面特性の取り扱いのほか、特に、表面化学種の選定につ いては、化学的な確からしさの観点から、引き続き検討すべき最重要の課題である。これについ ては、今後、評価対象核種を拡充しつつ、元素間の整合性の検討やそれらを系統的に評価するア

プローチ(システマティックス; 例えば, Dzombak and Morel(1990), Bradbury and Baeyens(2005)) の適用も含めて検討していく必要がある。また,実験的な制約条件も大きいが,分光学的分析情報の活用,量子化学計算等の先端的なアプローチの活用も検討すべきであろう。

元素	表面化学種		log K	包括的 誤差	包括的	
Н	表面錯体	SOH^+	6.05		澁谷ほか(1999) - 表面積 ; 50[m ² /g] (固定)	
		SO	-7.79			
	イオン交換 ^{*1}	ZH	21.4		- イオン交換容量 ; 108[meq/100g] (固定) - エッジサイト密度(SOH) ; 3.93×10 ⁻⁴ [mol/g]	
Np(V)	表面錯体	SOHNpO2 ⁺	2.80		Gorgeon(1994)	
		SONpO ₂ OH ⁻	-13.9	0.21	Turner et al.(1988)	
		SONpO ₂ CO ₃ ²⁻	1.50	0.21	検証データ: Ohe et al.(1993)	
	イオン交換 ^{*1}	ZNpO ₂	19.87			
Ni	表面錯体	SOHNi ²⁺	4.21		Bradbury and Baeyens(1997a; 2005)	
		SONiOH	-11.8	0.65	Tertre et al.(2005)	
	イオン交換 ^{*1}	Z ₂ Ni	39.97		検証データ: Tachi and Shibutani(1999)	
			$(42.69)^{*2}$			
Am (Eu)	表面錯体	$SOAmOH^+$	-8.78		Gorgeon(1994)	
		SOAm(OH) ₂	-17.7		Fernandes et al.(2008) (Eu)	
		SOAmCO ₃	7.90		検証データ: Shibutani et al.(1994)	
	イオン交換 ^{*1}	Z ₂ AmOH	36.83	0.41	Berry et al.(2007)	
			$(39.50)^{*2}$			
		Z ₃ Am	61.09			
			$(66.55)^{*2}$			
Cs	イオン交換 ^{*1}	ZCs	21.6	-	Wanner et al.(1996)で導出された logK	

表 4.6-1 表面化学/核種収着に関するモデルパラメータ及び包括的誤差の一覧

^{*1}; イオン交換反応定数は, ZNaの logK を 20 と定義した場合の数値。

*²; 括弧内は Gaines-Thomas の当量分率による定義,もう一方は,モル分率による定義。

5. 圧縮系での拡散・統合モデルの構築

これまでの拡散モデル及び統合収着・拡散モデルの開発経緯と課題を確認したうえで、まず、 モンモリロナイト中の拡散データへの適用性を確認しつつ拡散モデルを構築する。そのうえで、 収着との統合モデル(ISD2009)を構築し、圧縮モンモリロナイト系の収着・拡散データへ適用、 さらに、ベントナイト系の幅広い拡散データへの適用を通じ、モデルの検証を行う。

5.1 統合収着・拡散モデル(ISD モデル)の概要と開発アプローチ

1) ISD モデルの概要と開発経緯

既に 2.2 及び 2.3 で、均質間隙と電気二重層理論の組合せによる拡散モデル、更に間隙水化学 -収着-拡散を整合性と一貫性をもってモデル化する ISD モデルについて、これまでの開発経緯 を概観した。この拡散モデルがベースとするのは、負に帯電した鉱物表面から間隙中に広がった 拡散層における過剰な陽イオンの存在による陽イオンの拡散係数の増大、陰イオンでは逆にこの 領域での排除による拡散係数の減少を、陽イオン及び陰イオンの双方で一貫性のある考え方で表 現するものである(高橋, 1989, Kato et al., 1995; Sato et al., 1995; Lehikoinen et al., 1999; Ochs et al., 2001; Ohe, 2006)。これらの均質間隙と電気二重層に基づくモデルによって、比較的シンプルな陽 イオン (Cs)、中性化学種(HTO)、陰イオン(I, Cl等)の拡散挙動の密度依存性を概ね説明でき ることが確認された。また、これらのモデル化においては、最もシンプルな Gouy-Chapman の電 気二重層理論を出発点に、電気二重層の重なり(Kato et al., 1995)、電粘性効果(Kato et al., 1995; Lehikoinen, 1999)、誘電率の変化(Lehikoinen, 1999; Ohe, 2006)などのモデルの改良・拡張に関す る検討もなされてきた。

この拡散モデルを、間隙水化学モデル及び核種収着モデルと整合的に統合するのが ISD (Integrated Sorption and Diffusion)モデルのコンセプトであり、第2次取りまとめにおける間隙 水化学モデル開発と整合させつつ、Cs のベントナイト/モンモリロナイト中の拡散データの密度 依存性を主たる対象に基本モデルが構築された (Ochs et al., 2001)。このモデルにおいて、Cs の収 着と拡散の整合的統合を図るために、シロキサン表面の永久電荷によって生じるイオン交換反応 成分を mobile part (拡散層)と immobile part (スターン層)に分け、この割合を Cs の拡散データ へのフィッティングによって求め、それを固定値として採用するアプローチがとられた。ISD モ デルのアプローチを、特に拡散モデルの概念と関連パラメータに着目して図 5.1-1 に示す。



図 5.1-1 拡散モデルを中心とした ISD2001 モデルのフローと関連パラメータ

圧縮ベントナイト中の間隙は、モンモリロナイト単位構造が一定の間隔で配列した均質化/単純化された構造として仮定され、その間隙における電位分布/イオン濃度分布、その濃度の濃淡が電気的収れん度 δ_{el} として拡散係数に反映される。間隙水化学モデル、収着モデルとの関係については、固相と表面化学の共通的に取り扱いによって整合的に関連付けられる。このように、均質間隙/電気二重層を基本とする ISD モデルにおいて、電気二重層モデルの評価方法、収着モデルとの整合性の2点が重要な論点であり、最も単純な電気二重層モデルをベースに、収着・拡散を統合化した Ochs et al.(2001)でのモデル体系を、ISD2001 モデルとして、次節以降、その評価と課題の検討を行う。

2) ISD2001 モデルの圧縮系データへの適用性と課題

ISD2001 モデルの実際的な圧縮ベントナイト中の拡散データへの適用性については、従来から 比較的単純なイオン系(すなわち,随伴鉱物や pH などの間隙水化学の条件に比較的影響を受け ない溶存形態であり,かつ比較的単純な組成,形状のイオン系)に関しては検討がなされており, 図 5.1-2 に示すように、陽イオンである Cs⁺,中性化学種の HTO,陰イオンの TcO4⁻については、 実効拡散係数の電荷依存の傾向性を説明することができ(図(a)),さらに、Cs については収着モ デル(イオン交換)との統合により、見かけの拡散係数についても密度依存性を概ね説明可能で ある((b)図)。





これまでに ISD モデルの適用が検討された系は、比較的単純なイオンの拡散データの密度依存 性が中心であった。一方、海水系地下水など多様な処分環境への適用を想定して、近年信頼性の 高いデータ取得手法を構築しつつ、イオンの拡散挙動の塩濃度依存性の取得を進めてきている(例 えば、Tachi et al., 2009c)。ISD モデルの検証の観点から、実効拡散係数に対する電解質濃度依存 性に対して、ISD2001 モデルの適用を試みた結果を図 5.1-3 に示す。対象核種は単原子イオンの Sr²⁺/Cs⁺/Iである。図に示された実測データは、Cs,I は Tachi et al. (2009c)、Sr は原子力機構(2009) の報告値である。図 5.1-3 から分かるように、電解質濃度の上昇とともにカチオンの D_eは減少し、 アニオンの D_eは増加するという実測データの示す傾向性をよく再現している。これは電解質濃度 が低下するにしたがって"デバイ長さ"が長くなり電気二重層が発達し、静電ポテンシャル(の 絶対値)の距離による減衰が妨げられて、カチオンの電気的収れん度が大きくなる(アニオンで は小さくなる)傾向性が、モデルでよく表現されているからである。しかしながら、カチオン、 特に2価カチオンであるSr²⁺では低濃度側において実測値とモデル計算値との間に1桁以上のず れがあり、一方アニオンも高濃度側で1桁程度のずれが見られ、定量的な再現性は十分とは言え ない。



図 5.1-3 ISD2001 モデルによる Sr²⁺/Cs⁺/I⁻の D_eの電解質濃度依存性

核種移行パラメータのモデルによる再現性をどの程度まで追究するかといった問題はあるが, 地下水の塩濃度等の主要な環境条件,及び処分環境で考慮すべき条件範囲を対象に,その依存性 を定量的に表現できることが求められる。同時に,収着・拡散現象の理解を深めるため,モデル と実測値とのずれの原因を明らかにする必要がある。ただし,モデル化に際しては,なるべく基 礎的な物性値のみを入力とし,2.4 でも述べたように,より単純なモデルで十分な再現性が得ら れるものが望ましく,モデル高度化の影響因子の考慮は,必要最小限に止めるべきと考える。

多様な核種と環境条件へ適用可能なモデルの構築,並びに、このようなモデル化に対する基本 思想に鑑みて、ISD2001 モデルのキーパラメータである拡散層電荷割合 f_{DL} の導入の問題は、今回 のモデルの再構築/高度化を検討する最大の動機といえる。電気二重層理論の Poisson-Boltzmann 方程式(以下、P-B 方程式)を解く際、鉱物表面側の境界条件としてイオン交換容量 CEC を表面 電荷密度に換算してそのまま与えたのでは、拡散層静電ポテンシャル分布の過剰評価をもたらす。 そこで CEC の表面電荷を相殺するカウンターイオンを mobile part と immobile part に分け、mobile part の割合として拡散層電荷割合 f_{DL} を定義する(Ochs et al., 2001; 図 5.1-4 参照)。P-B 方程式の 鉱物表面側境界条件は、この f_{DL} を用いて f_{DL} ×CEC とする。さらに見かけの拡散係数 D_a を算出す るのに必要な分配係数 K_d は、"有効陽イオン交換容量"を(1- f_{DL})×CEC として、地球化学計算に おける鉱物と間隙水の化学平衡計算に用いる。



図 5.1-4 拡散層電荷割合 fol 説明のための概念図

ISD2001 モデルでは、こういったプロセスで収着と拡散の整合的統合化を行っているが、その 際 f_{DL} はクニピア F (乾燥密度 400 kg/m³) における Cs⁺の見かけの拡散係数が実測値と一致するようにフィッティングしている。したがって f_{DL} は普遍的な値ではなく、一般に条件に応じて変化するものと考えられる。また f_{DL} は、様々な影響因子が全て包含されたパラメータであり、その物理的意味が明白でない。そこで、より広範な処分条件への適用を想定してモデルを改良し、さらに付加的なフィッティング・パラメータを導入しないモデルに改善するため、ISD2001 モデルの基本仮定に立ち返り、モデル高度化で考慮すべき影響要因、アプローチについて検討する。

3) ISD2001 モデルの基本仮定の再考と高度化検討

従来の ISD2001 モデル拡散パートは,様々な単純化された概念/仮定に基づいており,その主要なものは以下のような仮定である。

- ① 均質な多孔質媒体による近似
- ② 鉱物固相の表面電位は陽イオン交換容量に基づいて算出
- ③ 層間ポテンシャルは P-B 方程式の孤立平板解の単純重ね合せ近似
- ④ 間隙水中の支配化学種として 1:1 型電解質を想定
- ⑤ Gouy-Chapman のシンプルな電気二重層モデル

① 均質な多孔質媒体による近似

圧縮ベントナイトの間隙構造モデルは、2.2 に記載したように、現状の ISD モデルで検討して いる均質多孔質媒体モデル(例えば、Ochs et al., 2001; Lehikoinen, 1999)と、より現実的に不均 質な間隙構造を考慮した不均質モデルの大きく2つに分けられ、最近は後者のより複雑なモデル も検討されている(例えば、Bourg et al., 2006; Kozaki et al., 2008)。ISD モデル発展の現段階では、 より単純なモデル化という基本思想と、2.2 に示した現時点での不均質モデルの定量化の限界を 踏まえ、シンプルな均質多孔質媒体モデルの適用範囲あるいは限界を明らかにする観点から、当 面①の仮定を踏襲することとする。

② 鉱物固相の表面電位は陽イオン交換容量に基づいて算出

仮定②は、層間ポテンシャルの P-B 方程式を解く際に必要な境界条件の一つの候補である。 ISD2001 モデルでは固相表面の境界条件として、陽イオン交換容量 CEC からベントナイト比表面 積および拡散層電荷割合を考慮して表面電荷密度に換算し、さらに 1:1 型電解質の Gouy-Chapman モデルを仮定して算出した表面電位を採用している。粘土鉱物の表面としてはシロキサン表面の ほかにエッジ表面も寄与するため、②はかなり大胆な仮定ではあるが、ずり面におけるゼータ電 位の実測データとも整合的であることが分かっている(Ochs et al., 1998)。したがって、②の仮定 はそのまま踏襲することとする。ただし、拡散層電荷割合の概念を導入しない(すなわちfpl=1)。

③ 層間ポテンシャルは P-B 方程式の孤立平板解の単純重ね合せ近似

この仮定は、狭隘間隙における静電ポテンシャルの解の精度に関するものである。P-B 方程式 の境界条件として厳密には、2 枚の平行平板の中間点における電位勾配がゼロという条件、及び 表面側境界条件を設定して解くことになる。しかしながら、この境界条件での解析解は一般に特 殊関数になり、実際には数値的に解く必要がある。そこで解析を容易にするために、1枚の荷電 表面に対して無限遠方での電位をゼロとする境界条件でP-B 方程式を解き、その解を単純に重ね 合せたものを、2 枚の表面間の静電ポテンシャルとして扱うのが③の仮定である。この簡易な境 界条件は、層間距離が十分に大きい場合は精度の高い解になるが、ベントナイトの密度や間隙水 の電解質濃度の条件によっては過剰な評価になる(5.2節参照)。したがって、今回構築する拡散 モデルでは、この仮定を変更し、厳密な境界条件で静電ポテンシャルを評価することにする。

④ 間隙水中の支配化学種として 1:1 型電解質を想定

この仮定は、想定し得る処分環境における間隙水中の支配化学種に関するものであるが、支配 化学種の電解質タイプによって層間の静電ポテンシャルは変化する。静電ポテンシャルの電解質 タイプ依存性を見るため、モンモリロナイト 100%の系で、乾燥密度が 2000 kg/m³(層間距離 = 0.377 nm)及び 400 kg/m³(層間距離 = 5.31 nm)、イオン強度を 0.5M とした条件を例にして狭隘 間隙の静電ポテンシャル分布を評価した結果を図 5.1-5 に示す。



図 5.1-5 層間における静電ポテンシャル分布の電解質タイプ依存性

ただし P-B 方程式の境界条件は、厳密な平行平板境界条件を設定した。図からわかるように、 ポテンシャル分布形状の乾燥密度による依存性はあるものの、1:1 型タイプを基準として、カチ オンの価数による差異に比べ、アニオンの価数による差異は比較的小さいと言える。乾燥密度と イオン強度の条件バリエーションによる電解質タイプの差異をより鮮明に示すため、層間におけ る静電ポテンシャルの平均値を図 5.1-6 にプロットした。横軸はデバイ長さの逆数 κ と層間距離 d の積であり、イオン強度と乾燥密度の依存性を1つの無次元パラメータで表した量である。図 5.1-6 には、「第 2 次取りまとめ」のベントナイト条件および地下水条件(降水系/海水系)等を念頭に、 想定すべき条件範囲を矢印で示した。



図 5.1-6 層間ポテンシャル平均値の電解質タイプ依存性

図 5.1-6 より、広い範囲の条件バリエーションにおいて、静電ポテンシャルの平均値はカウン ターイオンであるカチオンの価数には大きく依存するが、アニオンの価数による違いは比較的小 さいと結論できる。実際の処分環境条件を考慮すると、2 価以上のカチオンが支配化学種となる ことは考えにくく、したがって 1:1 型電解質を想定した解析を踏襲するものとする。ただし、想 定し得る処分環境条件の範囲において、1:1 型と 1:2 型タイプのポテンシャルには、小さいとはい え有意な差が認められるため、今後の更なるモデル高度化における懸案事項として保留する。

⑤ Gouy-Chapman のシンプルな電気二重層モデル

最後に⑤について検討する。従来の ISD2001 モデルでは、最もシンプルな Gouy-Chapman の拡 散電気二重層モデルに基づいて、狭隘間隙中の電位分布/イオン濃度分布を評価している。この モデルでは、鉱物固相の構造電荷は固液界面上に 2 次元的に電荷が連続分布している。また溶媒 は、誘電率一定、粘性係数一定の連続媒体近似であり、そこに内部構造は存在しない。さらに、 溶質は連続的な荷電流体であり、電荷の密度分布は変化し得る。すなわち、全ての領域において 連続体近似であり、粒子的描像/構造は考慮されていない。したがって ISD 拡散パートのモデル 高度化に当たっては、連続体近似を補正し得る影響因子を列挙して、拡散係数評価への影響度合 いを見積もり、その影響度によっては ISD モデルに組み込んでより精緻な評価をする必要がある。 このような因子として、例えば、溶媒の構造の効果としての電粘性効果(Andrade et al., 1946; Lyklema et al., 1961)や誘電率変化(Debye, 1929; Booth, 1951),溶質の分子論的な効果としてのイ オン間静電相互作用(Kirkwood, 1934; Loeb, 1951; Williams, 1953; Bell et al., 1966; Outhwaite, 1970) などが考えられる。このような Gouy-Chapman 電気二重層モデルを補正する影響因子のうち、先 行研究による評価解析(例えば、高橋, 1989; Kato et al., 1995; Lehikoinen, 1999)を踏まえ、ここで は、まず電粘性効果の影響度合いについて検討することとする。

5.2 拡散ベースモデルの構築

5.1 の検討を踏まえ、①P-B 方程式の境界条件の厳密な設定、②電粘性効果、を考慮することにより ISD2009 モデルの拡散パートを構築する。

1) Poisson-Boltzmann 方程式の境界条件の厳密な設定

前節の検討を踏まえ、まずは P-B 方程式における境界条件の違いによる影響を定量的に評価する。基礎となる Poisson 方程式は、以下で与えられる(電気二重層モデルの一般的定式化の文献として、例えばイスラエルアチヴィリ(1996)を参照)。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_b\varepsilon_0}, \qquad \rho(x) = \sum_j e Z_j n_j(x) \qquad (5.2-1)$$

ここで x は層間における左側界面からの距離[m], $\psi(x)$ は左側界面からの距離 x の位置における静 電ポテンシャル[V], $\rho(x)$ は位置 x における電荷密度[C/m³], ϵ_b はバルク水の比誘電率[-], ϵ_0 は真空 の誘電率[C/(V m)], e は電気素量[C], Z_j はイオンj の価数[-], $n_j(x)$ はイオンj の数密度[1/m³]を表 す。ただし、現段階の拡散モデルにおいては、溶液の比誘電率は電場の影響を受けないものとす る。次に $n_j(x)$ は、静電ポテンシャル中でイオンj が熱平衡状態にあることを仮定して、以下のよ うな電気化学ポテンシャルで定められる。

$$\mu_i(x) = \mu_i^0 + kT \ln n_i(x) + Z_i e \psi(x)$$
 (5.2-2)

ここで $\mu_i(x)$ は位置 x におけるイオン i の電気化学ポテンシャル[J], μ_i^0 は液相中におけるイオン i

の標準化学ポテンシャル, *k* は Boltzmann 定数[J/K], *T* は絶対温度[K]である。ただし対数の引数 としての数密度は,適当に無次元化された量とみなすものとする。系が平衡状態にあるならば, バルク溶液中および荷電表面近傍での電気化学ポテンシャルは等しいので,バルク溶液中での静 電ポテンシャルをゼロとして,式(5.2-2)より *n_i*(*x*)は以下の Boltzmann 分布となる。

$$n_i(x) = n_{\mathrm{b},i} \exp\left(-\frac{Z_i e \psi(x)}{kT}\right)$$
(5.2-3)

ここで nbi はバルク溶液中のイオン i の数密度を表す。

Poisson-Boltzmann 方程式(5.2-1), (5.2-3)を、2 種類の境界条件を設定して解くことを考える(図 5.2-1 参照)。図 5.2-1 の境界条件 I は、現状の ISD2001 モデルにおいて採用している簡略化され た方法であり、表面電位が一定の荷電表面を1 枚置いて、表面から無限遠方での電位をゼロとす る境界条件で P-B 方程式を解き、その解を2 枚の平板を距離 d の間隔で単純に"重ね合せ"たものを、2 枚の表面間の静電ポテンシャルとする近似である。すなわち、境界条件として以下のように設定する。

$$\psi(x)|_{x=0} = \psi_0$$
, $\psi(x)|_{x=\infty} = 0$ (5.2-4)

ここで ψ_0 は荷電表面における静電ポテンシャルである。1:1 型電解質の場合に、 $Z_+ = -Z_- = 1$, $n_{b^+} = n_b$ として(5.2-1), (5.2-3), (5.2-4)を解くと、孤立平板による(右側)解として以下を得る。

$$\psi_{+}(x) = \frac{2kT}{e} \ln \left[\frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \right]$$
(5.2-5)

したがって重ね合せ近似による解析解は,式(5.2-5)の解を距離 d [m]の間隔で左右重ね合せた次式になる。

$$\psi(x) = \psi_{+}(x) + \psi_{-}(x) = \frac{2kT}{e} \ln \left[\frac{\{1 + \gamma \exp(-\kappa x)\} \{1 + \gamma \exp(\kappa (x - d))\}}{\{1 - \gamma \exp(-\kappa x)\} \{1 - \gamma \exp(\kappa (x - d))\}} \right]$$
(5.2-6)

ただしγとκは次式で与えられる。特にκは、デバイ長さの逆数[1/m]である。

$$\gamma \equiv \frac{\exp(e\psi_0/2kT) - 1}{\exp(e\psi_0/2kT) + 1} = \tanh\left(\frac{e\psi_0}{4kT}\right), \qquad \kappa \equiv \sqrt{\frac{2e^2n_b}{\varepsilon_b\varepsilon_0kT}}$$
(5.2-7)

界面側の境界条件として表面ポテンシャル ψ_0 ではなく,表面電荷密度 σ_0 [C/m²]が与えられた場合,溶液側電荷量と表面電荷量との電荷バランスの条件より,界面側の境界条件として次式を使う。

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon_{\rm b}\varepsilon_0} \tag{5.2-8}$$

ちなみに重ね合せ近似で 1:1 型電解質の場合,表面電荷密度と表面ポテンシャルの関係は,次式 で与えられる。

$$\sigma_0 = \sqrt{8\varepsilon_{\rm b}\varepsilon_0 kT n_{\rm b}} \cdot \sinh\left(\frac{e\psi_0}{2kT}\right) \tag{5.2-9}$$

ISD モデルでは,表面電荷密度を陽イオン交換容量 *CEC* [C/kg]およびベントナイト比表面積 S [m²/kg]から次式で算出して用いる。

$$\sigma_0 = \frac{CEC}{S} \tag{5.2-10}$$

ただし、拡散層電荷割合は導入しない。



図 5.2-1 P-B 方程式の境界条件の概念図

一方,図 5.2-1 の境界条件 II は、表面ポテンシャルが一定の 2 枚の荷電表面をはじめから距離 dの間隔で配置した"平行平板"に対し、系の対称性から中間点での電位勾配をゼロと設定して P-B 方程式を解く(例えば、Verwey et al. (1948)参照)。すなわち、表面側境界条件として表面ポテンシャル ψ_0 が与えられた場合

$$\psi(x)|_{x=0,d} = \psi_0$$
, $\frac{d\psi}{dx}\Big|_{x=d/2} = 0$ (5.2-11)

を境界条件として、また表面電荷密度 σ₀が与えられた場合

$$\frac{d\psi}{dx}\Big|_{x=0,d} = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon_b\varepsilon_0} , \qquad \frac{d\psi}{dx}\Big|_{x=d/2} = 0 \qquad (5.2-12)$$

を境界条件として,それぞれ P-B 方程式(5.2-1),(5.2-3)を数値的に解くことになる。境界条件Ⅱの場合,電気二重層間の相互作用を考慮したより厳密な取り扱いではあるが,一般に解析解を初等 関数で表すことができず解析が容易ではない。



図 5.2-2 層間における静電ポテンシャル分布の異なる境界条件での比較



図 5.2-3 層間ポテンシャル平均値の異なる境界条件での比較

静電ポテンシャル分布の境界条件による違いを見るため、モンモリロナイト 100%の系で、乾 燥密度が 2000 kg/m³ (層間距離 = 0.377 nm) 及び 400 kg/m³ (層間距離 = 5.31 nm),イオン強度を 0.5M とした条件を例にして狭隘間隙の静電ポテンシャル分布を評価した結果を図 5.2-2 に示す。 ただし電解質のタイプは 1:1 型とする。図からわかるように、乾燥密度が低い、すなわち層間距 離が大きい条件では,境界条件による差は現れないが,乾燥密度が高い条件では差が顕著になる。 この解析では、表面ポテンシャルを-60 mV の条件に設定していることを考えると、"重ね合せ" 近似のポテンシャルが過剰に評価されているといえる。乾燥密度とイオン強度の条件バリエーシ ョンによる P-B 方程式境界条件の差異をより鮮明に示すため、層間における静電ポテンシャルの 平均値を図 5.2-3 にプロットした。横軸はデバイ長さの逆数 κ と層間距離 d の積である。図 5.1-6 と同様に、処分環境として想定すべき条件範囲を矢印で示した。想定し得る条件では、"重ね合せ" 近似のポテンシャルが過剰に評価されることは明らかであり、したがって"平行平板"境界条件 による厳密な解析が必要であるといえる。ISD2009 の拡散ベースモデルの構築では、この解析結 果を踏まえ、平行平板での厳密な境界条件で静電ポテンシャルを評価することとする。

2) 電粘性効果

水は比較的強い極性を持つ分子から成る溶媒である。液相なので個々の水分子の向きは一見ラ ンダムに思えるが、平均的な構造は、水素結合によって四面体構造をとる氷の結晶構造に近い。 氷と水との違いは、平均的な配位数(氷は約4、水は約4.5)と構造の平均寿命である(上平,1998)。 水素結合のエネルギーは比較的高いが、帯電した鉱物表面近傍における電場の影響を受け、水素 結合を破壊して水構造の転移が起こる可能性がある。溶媒の粘性のメカニズムは、溶媒分子と溶 質粒子との力学的相互作用だから、水構造の転移が粘性に影響を及ぼすことが考えられる。した がって、電場の影響により溶媒の粘性係数が変化する可能性がある。実際、Andrade et al. (1946) は極性有機溶媒系における粘性係数の電場強度依存性に関する実験を行い、電場強度が概ね 2×10⁶ V/m 以下では次のような実験式を得た。

$$\eta(E) = \eta_0 (1 + f \cdot E^2)$$
, $E(x) = -\frac{d\psi}{dx}$ (5.2-13)

ここで *E* は電場(電位勾配)[V/m], η (*E*)は電場 *E* における溶媒の(静的)粘性係数 [N s/m²], η_0 は電場ゼロのバルクにおける溶媒の粘性係数, *f* は電気粘性係数[V²/m²]である。Lyklema et al. (1961)は,有機溶媒系の実測データおよび誘電体理論による考察に基づき,水の電気粘性係数を*f* = $1.02 \times 10^{-15} \text{ V}^2/\text{m}^2$ と評価した。

一般に溶質イオンの拡散係数 $D[m^2/s]$ と溶液の粘性係数 η [N s/m²]の関係は Stokes-Einstein の関係式として知られており、完全剛体球の場合は次式で与えられる。

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \tag{5.2-14}$$

ここで r は剛体球で近似した拡散イオンの半径[m]である。電場 E が存在する電気二重層中においても, Stokes-Einsteinの関係式が成り立つものと仮定すると式(5.2-14)より次式が成り立つ。

$$D(E) = \frac{\eta_0}{\eta(E)} D_0$$
 (5.2-15)

ここで D_0 は電気二重層中の電場がゼロになる点(すなわち層間の中点)における拡散係数であり, バルク溶液中(自由水中)の拡散係数とは必ずしも一致しない。ISD モデル拡散パートの核心部 分は,電気二重層における静電ポテンシャルの存在により,電位ゼロの自由水中に対する濃度変 化分の割合に比例して拡散係数が変化するところにある。したがって層間の中点における拡散係 数を基準にすると,層間のある位置 x における拡散係数は,中点に対する濃度の変化分と粘性係 数の変化分を同時に考慮したものとして得られる。すなわち位置 x におけるイオン i の拡散係数 $D_i(x)$ は,次式により得られる。

$$D_i(x) = \frac{\eta_0}{\eta(x)} \cdot \frac{n_i(x)}{n_i(d/2)} D_i(d/2)$$
(5.2-16)

ここで $n_i(d/2)$ は層間中点におけるイオン i の数密度である。一方,層間中点におけるイオン i の拡散係数 $D_i(d/2)$ は、バルクの数密度 $n_{b,i}$ と自由水中拡散係数 $D_{w,i}$ で表すと次式になる。

$$D_i(d/2) = \frac{n_i(d/2)}{n_{b,i}} D_{w,i}$$
(5.2-17)

したがって拡散係数 D_i(x)は、(5.2-3), (5.2-13), (5.2-16), (5.2-17)より次式で評価できる。

$$D_{i}(x) = \frac{\eta_{0}}{\eta(x)} \cdot \frac{n_{i}(x)}{n_{b,i}} D_{w,i} = \frac{1}{1 + f \cdot (d\psi/dx)^{2}} \cdot \exp\left(-\frac{Z_{i}e\psi(x)}{kT}\right) D_{w,i}$$
(5.2-18)

電粘性の効果を見るため、モンモリロナイト 100%、1:1 型電解質、乾燥密度が 800 kg/m³(層間距離 = 2.23 nm)、イオン強度を 0.01M の条件を例にして、1 価カチオン及びアニオンの層間と自由水中拡散係数の濃度比 $D_i(x)/D_{w,i}$ を図 5.2-4 に示す。比較のため、電粘性を考慮しない場合(式 (5.2-18)で電気粘性係数 fをゼロとする場合)も示した。式(5.2-18)が示すように、界面近傍の電場が強い領域で、より電粘性効果が高いことが図 5.2-4 から分かる。拡散ベースモデルの構築では、この解析結果を踏まえ、電粘性効果を考慮した解析を実施することとする。



図 5.2-4 電粘性 on/off の違いによる拡散係数の比較

3) ISD2009 モデル拡散パートの構築と適用例; Sr²⁺, Cs⁺, I⁻

5.1 節で示したように, ISD2009 モデル拡散パートを構築するに当たって, 前提となる ISD2001 モデル拡散パートの基本仮定の変更点, ①P-B 方程式の境界条件の厳密な設定, ②電粘性効果, に注意して比較・整理したものを図 5.2-5 に示す。



図 5.2-5 ISD2001 モデル及び ISD2009 モデルの前提条件の比較・整理

上記に示したモデルの変更は、ISD モデルのキー・パラメータである電気的収れん度 δ_{el} に直接 反映する。ISD2001 モデルの電気的収れん度は、イオン *i* のバルク濃度に対する層間濃度の割合 の平均値として評価する。すなわち式(5.2-3)より、次式で与えられる。

$$\delta_{\text{el},i} = \frac{1}{d} \int_{0}^{d} \frac{n_{i}(x)}{n_{\text{b},i}} dx = \frac{1}{d} \int_{0}^{d} \exp\left(-\frac{Z_{i}e\psi(x)}{kT}\right) dx$$
(5.2-19)

一方 ISD2009 モデルの電気的収れん度は、バルク濃度に対する層間濃度の割合にさらに粘性係数の変化を考慮して平均化する。すなわち式(5.2-18)より、次式で与えられる。

$$\delta_{\text{el},i} = \frac{1}{d} \int_{0}^{d} \frac{\eta_{0}}{\eta(x)} \cdot \frac{n_{i}(x)}{n_{\text{b},i}} dx = \frac{1}{d} \int_{0}^{d} \frac{1}{1 + f \cdot (d\psi/dx)^{2}} \cdot \exp\left(-\frac{Z_{i}e\psi(x)}{kT}\right) dx$$
(5.2-20)

ただし式(5.2-19), (5.2-20)の静電ポテンシャル $\psi(x)$ は,乾燥密度,イオン強度, P-B 方程式の境界 条件,電解質タイプなどの諸条件により,当然異なるものである。

ISD2001 モデルの前提条件の変更が電気的収れん度に及ぼす影響度合いを明示するため,前提 条件を変えた4種類のモデルで電解質濃度(イオン強度)依存性を評価した。モンモリロナイト 100%,1:1型電解質,乾燥密度が800 kg/m³(層間距離 = 2.23 nm)の条件の下で,例として1価 カチオン及びアニオンの場合を図 5.2-6 に示す。



図 5.2-6 前提条件が異なるモデルによる電気的収れん度の比較

図中の"重ね合せ, f_{DL}=0.33"(モデル A)は ISD2001 モデルそのものであり、"重ね合せ, f_{DL}= 1"(モデル B)は拡散層電荷割合の概念を導入しないモデルである。また"平行平板,電粘性な し"(モデル C)は P-B 方程式の境界条件は厳密な平行平板境界条件であり、かつ電粘性効果は考 慮しないケースである。もちろん, f_{DL}=1とする。さらに"平行平板,電粘性あり"(モデル D) は平行平板境界条件かつ電粘性効果を考慮するケース、すなわち ISD2009 モデルである。まずモ デル A と B を比べると、拡散層電荷割合の概念を導入しなければ、カチオンは過剰評価され、逆 にアニオンは過小評価されることが分かる。次にモデル B と C を比べると、P-B 方程式の境界条 件の違いは、電解質濃度が薄い系でより顕著になっている。これはイオン強度が小さくなるに従 って電気二重層がより発達し、左右両界面からの電気二重層の重なりがより大きくなるためであ る。このことは 5.2 節 1)の解析結果とも整合的である。さらにモデル C と D を比べると、電粘性 の効果により、電気的収れん度が軒並み減少していることが分かる。なお、アニオンの方が電気 的収れん度の減少率が低いのは、界面に近いほどアニオン濃度が低くなり、したがって電粘性の 効果がカチオンに比べあまり効かなくなるためである。モデル A, B の差およびモデル C, D の差 を比較すると、電粘性の効果は、拡散層電荷割合を導入して実測データとのフィッティングを行 った効果と同程度であることが分かる。 上記で構築した ISD2009 モデルを用いて、イオン *i* の実効拡散係数 *D*_{e,i}を算出する。ISD モデルにおける実効拡散係数の評価式は、次式で与えられる。

$$D_{\mathrm{e},i} = \varepsilon \frac{\delta_{\mathrm{g}} \cdot \delta_{\mathrm{el},i}}{\tau^2} D_{\mathrm{w},i} \qquad (5.2-21)$$

ここで ε はベントナイトの間隙率[-]であり、ベントナイトの真密度および乾燥密度[kg/m³]をそれ ぞれ ρ_{s} , ρ_{b} として、次式で与えられる。

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\rm b}}{\rho_{\rm s}} \tag{5.2-22}$$

また δ_g は幾何学的収れん度[-]であり、 $\delta_g > 1$ ならば拡散経路方向に沿って間隙幅が広がることを示し、逆に $\delta_g < 1$ ならば間隙幅は狭まる。現状の均質な多孔質媒体近似モデルでは、間隙幅が増大する経路と狭まる経路の数が平均して等しいと仮定して、 $\delta_g = 1$ とする。さらに r^2 はベントナイトの屈曲度[-]であり、中性粒子である HTO の自由水中拡散係数と見かけの拡散係数の比として評価できる。

$$\tau^2 = \frac{D_{\rm w,HTO}}{D_{\rm a,HTO}}$$
(5.2-23)

本解析で用いる r²の値として, クニゲル V1 は Sato et al. (1993)から, またクニピア F は Sato et al. (1992)からそれぞれ実測データを引用し, 以下のような経験式を採用する。

クニゲル V1 (
$$\rho_{\rm s} = 2700 \, \text{kg/m}^3$$
): $\tau^2 = 0.926228 \cdot \exp(0.00113693 \cdot \rho_{\rm b})$ (5.2-24)

$$\mathcal{D} = \mathcal{L}^{\circ} \mathcal{T} F \left(\rho_{\rm s} = 2880 \, \text{kg/m}^3 \right) : \tau^2 = 1.423897 \cdot \exp(0.00169875 \cdot \rho_{\rm h})$$
 (5.2-25)

またベントナイトの細孔幅(層間距離) d[m]は、ベントナイトの空隙にモンモリロナイトが均質 に占有すると考えて、次式で算出する。

$$d = \frac{2(\rho_{\rm s} - \rho_{\rm b})}{\rho_{\rm s} \,\rho_{\rm b} \,S^{(IS)} r} \tag{5.2-26}$$

ここで $S^{(IC)}$ はモンモリロナイトのシロキサン表面の比表面積[m^2/kg], r はベントナイト中のモン モリロナイト含有率[-]を表す。さらにイオン i の自由水中拡散係数 $D_{w,i}$ は、次式のように Nernst の評価式を用いて算出する。

$$D_{\mathbf{w},i} = \frac{RT\lambda_i^{\infty}}{F^2 |Z_i|} \tag{5.2-27}$$

ここで R は気体定数[J/(mol K)], F はファラデー定数[C/mol], λ_i^{∞} は極限モル伝導率[C² m²/(J s mol)] である。

ISD2009 モデルの電気的収れん度 $\delta_{el,i}$ を用いて、式(5.2-21)により Sr²⁺/Cs⁺/Гの実効拡散係数 $D_{e,i}$ を計算した結果を図 5.2-7 に示す。クニピア P (モンモリロナイト 100%)、乾燥密度が 800 kg/m³ の条件で電解質濃度依存性を評価した。また、ベントナイトの陽イオン交換容量は CEC = 1.042×10⁵ C/kg、モンモリロナイト比表面積は S^(IC) = 8.1×10⁵ m²/kg、水の電気粘性係数は $f = 1.02 \times 10^{-15} \text{ V}^2/\text{m}^2$ を用いて計算した。さらに、極限モル伝導率 λ_i^{∞} [C² m²/(J s mol)]は化学便覧(基礎編,改定 5 版)のデータより、Sr²⁺: 1.1892×10⁻², Cs⁺: 7.73×10⁻³, Γ : 7.69×10⁻³を用いた。比較の ために ISD2001 モデルの解析結果を点線で示した。図 5.2-6 の結果と合わせて考察すると、カチ オンの低濃度側では、おもに P-B 方程式の境界条件を厳密なものに修正した効果により、モデル による評価が改善されていることが分かる。またアニオンの高濃度側では、拡散層電荷割合の概 念を排除し、かつ電粘性効果を考慮したことによりモデルが改善されたことが分かる。このこと からも、乾燥密度 400 kg/m³のクニピア F で Cs⁺の見かけの拡散係数に対するフィッティングによ って得られた拡散層電荷割合 f_{DL} は、決して普遍的な値ではなく、一般に他のイオン種には適用 できないことを示している。

図 5.2-7 を見る限りでは、多価カチオンおよびアニオンの定量的な再現性が依然良くない。式 (5.2-27)から分かるように、自由水中拡散係数には極限モル伝導率を通してイオン種による違いが 反映されているが、式(5.2-20)に基づく現状モデルでは、電気的収れん度にはイオンの価数による 違いしか反映されていない。電気的収れん度にイオン種ごとの特性を反映できるモデルの高度化 が、今後の課題といえる。



図 5.2-7 ISD2009 モデルによる Sr²⁺/Cs⁺/I の D_eの電解質濃度依存性

5.3 収着との統合化モデル(ISD2009)の構築と検証

ここでは, 5.2 で構築した ISD2009 モデル拡散パートを, 4.で構築した収着モデルと統合し, 統 合収着・拡散モデル(ISD2009 モデル)のプロトタイプとして構築し, 圧縮系で得られた信頼性 の高い収着・拡散データを用いてモデルの検証を行う。

1) 収着モデルとの統合による ISD2009 モデルの構築

従来から圧縮ベントナイト中で実測される代表的な拡散パラメータとして、In-diffusion 法など から得られる、イオン i の見かけの拡散係数 $D_{a,i}$ がある。これは、拡散と収着による遅延の効果 を複合的に表すパラメータである。ISD モデルでは、実効拡散係数と収着分配係数を用いて、こ の見かけの拡散係数を次式によって評価する。

$$D_{\mathrm{a},i} = \frac{D_{\mathrm{e},i}}{\varepsilon + \rho_{\mathrm{b}} K_{\mathrm{d},i}^{*}} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \rho_{\mathrm{b}} K_{\mathrm{d},i}^{*}} \frac{\delta_{\mathrm{g}} \cdot \delta_{\mathrm{el},i}}{\tau^{2}} D_{\mathrm{w},i}$$
(5.3-1)

-51 -

ここで $K_{d,i}^*$ は圧縮系の分配係数であり、いわゆるバッチ試験で得られた $K_{d,i}$ を使うと圧縮系の分配係数としては過剰な評価になることが知られている(例えば Ochs et al., 1998; 2001)。そのため ISD2001 モデルでは、拡散層電荷割合 f_{DL} を導入することにより収着と拡散の整合的な統合化を行っている。すなわち、P-B 方程式の鉱物表面側境界条件として表面電荷密度を $f_{DL} \times CEC$ で計算し、 さらに見かけの拡散係数 D_a を算出するのに必要な分配係数 K_d^* は、"有効陽イオン交換容量"を(1 $f_{DL}) \times CEC$ として、地球化学計算により算出する。

ISD2009 モデルでは、フィッティング・パラメータとしての拡散層電荷割合を導入しないため、 以下のような方法で収着と拡散の整合的統合化を行う。ここで、イオン交換反応と表面錯体反応 を考慮した収着モデル、均質間隙と電気二重層に基づく拡散モデル、これらの統合化を含む ISD2009 モデルの全体概念を図 5.3-1 に示す。図 2.3-1 の ISD モデルの基本概念でも説明した、粘 土特性の共通的取扱い、間隙水化学とそこでの核種化学形の整合的考慮に加え、以下に示すバッ チ系と圧縮系での K_d成分を整合的に取り扱うアプローチが、ISD2009 の収着・拡散の統合化の最 大の特徴である。



図 5.3-1 統合収着・拡散モデル: ISD2009 モデルの概念図

まずベントナイトにおけるイオンiの単位表面積当りの全収着量 $\sigma_i^{(T)}[1/m^2]$ を,以下のようにイオン交換と表面錯体反応の寄与分に区分する。

 $\sigma_i^{(\mathrm{T})} = \sigma_i^{(\mathrm{IC})} + \sigma_i^{(\mathrm{SC})}$ (5.3-2)

ここで $\sigma_i^{(IC)}$ は陽イオン交換反応による収着量、 $\sigma_i^{(SC)}$ は表面錯体反応によるエッジ表面への収着量を表す。さらに $\sigma_i^{(IC)}$ は、以下のように分割する。

$$\sigma_i^{(\text{IC})} = \sigma_i^{(\text{EL})} + \sigma_i^{(\text{SP})}$$
(5.3-3)

ここで $\sigma_i^{(EL)}$ は以下で計算するように,陽イオン交換によって層間の拡散層に"静電的に吸着"した量であり,一方 $\sigma_i^{(SP)}$ は陽イオン交換によって"特異吸着"した量を表す。静電吸着量 $\sigma_i^{(EL)}$ はバルク濃度を差し引いた正味の収着量を表しており,電気二重層理論を用いて以下のように計算できる。

$$\sigma_i^{(\text{EL})} = \frac{1}{2} \int_0^d \{n_i(x) - n_{b,i}\} dx = \frac{n_{b,i}}{2} \int_0^d \left\{ \exp\left(-\frac{Z_i e \psi(x)}{kT}\right) - 1 \right\} dx$$
(5.3-4)

次に, バルク濃度に対するイオン i の全分配係数 $K_{d,i}^{(T)}$ [m³/kg]を, 陽イオン交換分および表面錯体反応によるエッジ収着分の寄与に分ける。

$$K_{d,i}^{(T)} = K_{d,i}^{(IC)} + K_{d,i}^{(SC)} = \frac{\sigma_i^{(IC)} S^{(IC)}}{n_{b,i}} + \frac{\sigma_i^{(SC)} S^{(SC)}}{n_{b,i}}$$
(5.3-5)

ここで $K_{d,i}^{(IC)}$ はイオン交換分配係数, $K_{d,i}^{(SC)}$ は表面錯体分配係数, $S^{(IC)}$ はイオン交換反応の比表面 積 $[m^2/kg]$, $S^{(SC)}$ は表面錯体反応の比表面積である。さらにイオン交換分配係数 $K_{d,i}^{(IC)}$ は,式(5.3-3) を使うと静電吸着分配係数 $K_{d,i}^{(EL)}$ および特異吸着分配係数 $K_{d,i}^{(SP)}$ に分けることができる。

$$K_{d,i}^{(IC)} = K_{d,i}^{(EL)} + K_{d,i}^{(SP)} = \frac{\sigma_i^{(EL)} S^{(IC)}}{n_{b,i}} + \frac{\sigma_i^{(SP)} S^{(IC)}}{n_{b,i}}$$
(5.3-6)

静電吸着分配係数 K_{d,i}^(EL)は,式(5.3-4)より次のように計算できる。

$$K_{d,i}^{(EL)} = \frac{\sigma_i^{(EL)} S^{(IC)}}{n_{b,i}} = \frac{S^{(IC)}}{2} \left[\int_0^d \exp\left(-\frac{Z_i e \psi(x)}{kT}\right) dx - d \right]$$
(5.3-7)

一方,特異吸着分配係数 K_{di}^(SP)は,式(5.3-2),(5.3-3),(5.3-5),(5.3-6)より次のように計算できる。

$$K_{d,i}^{(SP)} = \frac{\sigma_i^{(SP)} S^{(IC)}}{n_{b,i}} = K_{d,i}^{(T)} - K_{d,i}^{(SC)} - K_{d,i}^{(EL)}$$
(5.3-8)

ISD2009 モデルでは,静電吸着量 $\sigma_i^{(EL)}$ を拡散に寄与する mobile part とし,また表面錯体反応に よる収着量 $\sigma_i^{(SC)}$ と特異吸着量 $\sigma_i^{(SP)}$ の和を拡散に寄与しない immobile part と考える。したがって, 圧縮系の分配係数 $K_{d,i}^*$ を次式で算出する。

$$K_{d,i}^* = K_{d,i}^{(SP)} + K_{d,i}^{(SC)} = K_{d,i}^{(T)} - K_{d,i}^{(EL)}$$
(5.3-9)

全分配係数 $K_{d,i}^{(T)}$ は, 圧縮系に対応した条件で地球化学計算により算出でき,また静電吸着分配係数 $K_{d,i}^{(EL)}$ は,式(5.3-7)から計算できる。イオン交換反応あるいは表面錯体反応をする一般的なカチオン,さらにはアニオン,中性化学種などあらゆるイオン種に対して,すべて式(5.3-9)の最後の式で統一的に計算するものとする。ただし,アニオンや中性化学種などの陽イオン交換反応に関与しない化学種に対しては,式(5.3-7)で $S^{(IC)} = 0$ と考えるべきであり,したがって実際には $K_{d,i}^{(EL)} = 0$ として評価する。結局見かけの拡散係数 $D_{a,i}$ は,式(5.3-1),(5.3-7),(5.3-9)からすべての化学種に対して普遍的な考え方で評価することが可能である。

元素の溶存形態として単独の化学種とみなせる系に対しては、上述した一貫性のある手法でモ デル解析が可能である。一方、溶液の pH やベントナイト密度などの条件により溶存形態が複雑 に変化し、さらに複数のイオン形態が並存するような元素に対しては、一般に拡散に寄与するイ オン形態と収着形態が異なるため、溶存するイオン種をそれぞれ独立に評価することができない。 そこでこういったケースでは、まずベントナイト密度などの条件の変化に対して常に支配的とな るいくつかの溶存化学種に注目して、実効拡散係数を評価する段階で何らかの平均化処理を行う。 ISD2009 モデルでは、この平均化処理として次式に示す単純な(重みなしの)調和平均を用いた。

$$\frac{1}{D_{e,i}} = \frac{1}{n} \sum_{i}^{n} \frac{1}{D_{e,ii}}$$
(5.3-10)

ここで D_{e_j} は平均化された元素 jの実効拡散係数, D_{e_ji} は元素 jの注目する支配的な溶存化学種 iの実効拡散係数, nは注目する溶存化学種の個数である。拡散試験により得られる実効拡散係数は、 イオン種ごとではなく元素としての平均量であるため、この段階でのモデル解析に対する検証は可能である。

次に、元素jに対する圧縮系の分配係数 K_{di}*を次式で算出する。

$$K_{d,j}^{*} = K_{d,j}^{(T)} - \sum_{k}^{m} K_{d,jk}^{(EL)}$$
(5.3-11)

ここで $K_{d,i}$ ^(T)は地球化学計算により得られた元素 *j* に関する全分配係数, $K_{d,i}$ ^(EL)は陽イオン交換サイトに収着した化学種 *k* の静電吸着分配係数であり,また *m* は陽イオン交換反応をする化学種の数を表す。このようにして算出した $D_{e,i}$ および $K_{d,i}$ *を用いて,元素 *j* の見かけの拡散係数 $D_{a,i}$ は式(5.3-1)により評価することができる。

2) ISD2009 モデルの適用・検討のアプローチ; Cs⁺, Np(V)

前節で構築した ISD2009 モデルを,実際の圧縮系での収着・拡散データに適用し,その妥当性 を確認する。2.3 で述べたとおり,従来より, ISD モデルは,比較的単純なイオンである Cs の拡 散係数の密度依存性に主に着目して,その適用性が議論されてきた。一方で,地層処分の安全評 価で考慮すべき様々な核種と環境条件を対象に,適用可能なモデルを構築していくうえでは,図 5.3-2 に示すように,まず,圧縮系での収着・拡散挙動に様々な環境条件等がどのように影響を及 ぼすかを実験的に把握するとともに,それらがバッチ系/分散系をベースとした収着モデルと,圧 縮系拡散モデルとの統合化により説明可能かどうかを,様々な系でのデータをもとに確認してい くことが重要である。そこで,ここでは,純粋な圧縮モンモリロナイト系を対象に,最初のステ ップとして,比較的な単純なイオンである Cs の拡散挙動の塩濃度依存性,次に,より化学種が 混在し,表面錯体反応が関与する Np(V)の拡散挙動の炭酸および塩濃度依存性に着目して,モデ ルの適用と検証を進めることとする。



図 5.3-2 統合収着・拡散モデル: ISD2009 の適用と検証のアプローチ

なお、これらのモデル検証は、信頼性の高いデータに基づくことが重要であり、他の試験手法 との比較検討等を通じ、信頼性の高いと判断された拡張型 Through-diffusion 法(Tachi et al., 2009a; 2009c)によって得られたデータを用いた。この手法は、図 5.3-3 に示すように、圧縮ベントナイ トの膨潤を抑えるために用いられるフィルター部に直接通液することで境界条件の不確実性を低 減する点(Suzuki et al., 2003)、トレーサ減衰曲線、破過曲線、さらには試料内部の濃度分布を計 測し、これらを同時フィッティングすることにより、信頼性の高いデータを取得するものである (Tachi et al., 2009c)。図 5.1-4 及び図 5.2-7 に示したイオンの実効拡散係数の塩濃度依存データは、 本手法によって取得されたものである。







図 5.3-3 拡張型 Through-diffusion 法の(a)試験装置概要と(b)データ・解析例(Tachi et al., 2009c)

3) ISD2009 モデルの圧縮モンモリロナイト中の Cs の拡散データへの適用

最初に、圧縮モンモリロナイト中の Cs⁺の収着・拡散パラメータに対し、ISD2009 の適用を試 みる。図 5.3-3 に示した手法によって、クニピア P(モンモリロナイト 100%)、乾燥密度が 800 kg/m³ の条件で、間隙水の塩濃度を 0.01M, 0.1M, 0.5M に制御した系で、実効拡散係数、分配係数、見か けの拡散係数を取得したものである(Tachi et al., 2009c)。これらの実験データを ISD2009 による 評価結果とあわせて図 5.3-4 に示す。同図(a)の実効拡散係数は、5.2 で説明したように、ISD2009 の拡散モデルによって、1 価の陽イオンと陰イオンの塩濃度依存性が良く説明される。同図(b)の 収着分配係数は、バッチ法で得られた K_d の濃度依存性と圧縮系で得られた K_d^* が整合的であるこ とが確認でき、それに対して 2 つのモデル計算結果を示している。一つは、イオン交換反応モデ ルによる全収着量の評価であり、これはモンモリロナイトやベントナイトを対象に適用(Wanner et al., 1996; Ochs et al., 2001)がなされてきたモデルパラメータ(log K = 21.6)を用いて評価した もので、 K_d の塩濃度依存性を良く再現している。また、同図には、(5.3-4)式で評価される静電吸 着による $K_d^{(EL)}$ もあわせて記載しており, $K_d^{(EL)}$ は $K_d^{(IC)}$ の数%と評価された。このように Cs の場合,特異吸着が大部分と評価され,これは Lehikoinen et al.(1999)や Molera et al.(2002)による推定とも整合するものである。最終的に、同図(c)に示すように、実効拡散係数 D_e と圧縮系での分配係数 K_d^* のモデル計算結果から導出される見かけの拡散係数 D_a は、 D_e および K_d^* のよい一致を反映して、実測値を非常によく再現することができた。



図 5.3-4 ISD2009 モデルによる Cs⁺の分配係数および見かけの拡散係数

4) ISD2009 モデルの圧縮モンモリロナイト中の Np(V)の拡散データへの適用

次に、より複雑な化学種への適用例として圧縮モンモリロナイト中の Np(V)の収着・拡散デー タを対象に ISD2009 の適用を検討した。4.1 のバッチ系の収着モデル構築で示したように、Np(V) の溶存形態は、pH,塩濃度、炭酸濃度などの条件によって複雑に変化し、その結果、収着及び拡 散挙動も変化すると推測される。そのためモデル検証の目的から、図 5.3-3 の手法により、クニ ピアF(モンモリロナイト100%)、乾燥密度が 800 kg/m³の条件で、間隙水の炭酸濃度(NaHCO₃) を 0M, 0.01M の 2 条件、さらに間隙水の NaCl 濃度を 0.05M, 0.5M の 2 条件に制御した系で、実効 拡散係数、分配係数、見かけの拡散係数を取得した(Tachi et al., 2010)。熱力学データに基づけば、 炭酸が共存しない系では NpO₂⁺が、炭酸が共存する系では NpO₂CO₃が支配的になると評価される。 実験データを ISD2009 による評価結果とあわせて図 5.3-5 に示す。同図(a)に示すように圧縮系で 実測された K_d は、4.1 の図 4.1-5(b)に示したように、炭酸共存系で減少する傾向が確認され、この 傾向は ISD2009 モデルにより良く再現できた。また、(a)図のモデル計算結果には、表面化学種も 示しており、圧縮系では炭酸系の表面化学種が支配的な寄与をしていることが確認できる。なお、 イオン交換成分の寄与は数%以下と非常に低く、また、その成分は静電吸着に相当するレベルで あることが確認され、圧縮系の K_d^* は表面錯体による $K_d^{(SC)}$ とした。一方で、同図(b)に示す実効拡 散係数は、上記で議論を行った Cs^+ , Γ のデータとともに示しているが、炭酸が共存しない系の NpO₂⁺では、 Cs^+ と同様に塩濃度とともに D_e が減少し、炭酸共存系の NpO₂CO₃⁻では Γ と同様に塩 濃度とともに D_e が増加している。ISD2009 の拡散モデルによって、この傾向性は概ね再現でき、 Np(V)のような比較的複雑な化学形をとる核種についても、電気二重層に基づく拡散モデルが適 用可能であることが示された。しかしながら、 Cs^+ などの比較的単純な化学種に比べると定量的再 現性は十分ではなく、Np(V)の溶存形態、イオンの形状など複雑な影響要因について、さらに検 討する必要があろう。なお、ここで、NpO₂⁺の極限モル伝導率はMarcus(1997)のデータより、 $\lambda_i^{se} = 5.1 \times 10^{-3} C^2 m^2/(J s mol)を用い、また、NpO_2CO_3 の極限モル伝導率は記載がないため、便宜的に$ $NpO₂⁺と同じ値を使用し、自由水中の拡散係数を <math>1.36 \times 10^{-9} m^2/s$ と評価した。例えば、Wu et al.(2009) では、NpO₂⁺の自由水中の拡散係数として 6.0 x $10^{-10} m^2/s$ を報告しており、このような基礎データ にも、定量性の面で不確実性要因が含まれる。同図(c)に示す見かけの拡散係数における不整合は、 図(a)と(b)に示した分配係数および実効拡散係数の不整合に起因するものであり、定量性の観点か らは、拡散および収着モデルにおけるそれぞれのさらなる改善が必要である。



図 5.3-5 ISD2009 モデルによる Np(V)の実効拡散係数および分配係数

5.4 統合収着・拡散モデル(ISD2009)のベントナイト系への適用 1)拡散データの抽出・検証のアプローチ

2.4のアプローチ及び 4.3 の収着モデルの検証において記載したとおり,純粋なモンモリロナイ ト系で構築された統合収着拡散モデルを,最終的な評価対象である複合系のベントナイトへ適用 し,モデルの検証を行うことが重要である。検証の対象とするデータは,図 5.4-1 に示す,別途 整備している拡散係数の実測値をコンパイルした拡散データベース (JAEA-DDB;栃木・舘,2009; 舘ほか,2009)を用いて抽出した。JAEA-DDBでは,同図(b)に示すように,ベントナイトの種類 やケイ砂混合など,種々の固相条件で取得された拡散係数を,拡散挙動が主に主成分のモンモリ ロナイトに支配されるとの仮定のもと,部分モンモリロナイト密度による規格化する手法を導入 している。このパラメータを用いることで,同図(c)と(d)に対比されるように,幅広い条件でのデ ータを統一的に取り扱うことができ,このようなデータを用いてモデル検証を行うこととした。



図 5.4-1 拡散データベース(JAEA-DDB)からのベントナイト中の Cs の D_a データの抽出と 部分モンモリロナイト密度の概念

ISD モデル計算を行う際には、まず最初に、3.3 に示した平衡鉱物や可溶性塩の取り扱いを含め たベントナイト(クニゲル V1)の間隙水化学モデルと、4.で導出した収着モデルパラメータを用 いて、地球化学計算コード PHREEQC によって、各密度条件での間隙水特性、核種の溶存化学種、 表面化学種及び分配係数等を評価した。さらに、間隙水のイオン強度や、溶存/表面化学種等を踏 まえて、5.2 及び 5.3 に示すアプローチで圧縮系での拡散・収着パラメータを評価し、上記実測デ ータとの比較を行った。

2) 単純なイオン系(Cs, I) の拡散データへの適用

ここでは、5.2 と 5.3 で純粋モンモリロナイト系を対象として拡散及び統合モデルの検証に用いた 1 価の陽イオン (Cs) と陰イオン (I等) を対象として、ベントナイト系データへの適用性を検討した。Cs のデータについては、図 5.4-1 に示したように、クニゲル V1、クニピア F を対象として、In-diffusion 法によって蒸留水系で取得された見かけの拡散係数データ (D_a) が多数存在する。図 5.4-2 にこれら実測データとモデル計算結果をあわせて示す。部分モンモリロナイト密度で規格化した場合、モンモリロナイトを 99%程度含有するクニピア F と 50%程度含有するクニゲル V1 のデータ間で、顕著な差異は認められず、このため、ここでは、クニゲル V1 の表面特性値を用いて評価した結果を実線で示した。一方で、陰イオンについては、主にクニゲル V1 の表面特性値る。図 5.4-3 に示すように、ケイ砂混合等の影響は、部分モンモリロナイト密度で規格化した場合、この場合もクニゲル V1 が 100%のケースで計算した結果を実線で示した。Cs の D_a 、陰イオンの D_e のいずれにおいても、ISD2009 モデルによって、密度依存の傾向性が非常に良く再現できていると言える。



図 5.4-2 ベントナイト中の Cs の Da データに対する ISD2009 モデルの適用結果



図 5.4-3 ベントナイト中の1価陰イオンの Deデータに対する ISD2009 モデルの適用結果

3) 表面錯体系の核種(Np(V), Ni, Am)の拡散データへの適用

複数の化学種が混在し、表面錯体反応も関与する化学種として、最初に、4.1 で収着モデル、 5.3 で拡散モデルの検討を行った Np(V)を対象に、ベントナイト系拡散データへの ISD2009 モデル の適用を試みた。Np(V)の拡散データについては、クニゲル V1 に対して大気下で密度をパラメー タにして得られた見かけの拡散係数(Sato et al., 1993)及び実効拡散係数(佐藤・澁谷, 1994)の データを用いて検討した。モデル計算結果を、実測値とともに図 5.4-4 に示す。ISD モデルの計算 において重要となる核種のスペシエーションは、間隙水化学/核種収着に関する PHREEQC の計算 の結果,NpO₂⁺とNpO₂CO₃が混在し,条件によって支配化学種は変化する計算結果となった。こ のため、同図(a)に示すように、実効拡散係数は両化学種での結果と、さらに 5.3 に示した平均化 処理(調和平均)した結果を併記している。また、この平均化された実効拡散係数 D。と圧縮系で の分配係数 K_d^{*}から導出される見かけの拡散係数 D_aを, 収着モデルで導出した包括的誤差ととも に、同図(b)に示した。両図からは、De, Daともにモデルによって、実測値を表現でき、Np(V)のよ うな化学種が混在するような複雑な核種,随伴鉱物の溶解等を伴うクニゲル V1 の組み合わせの 場合であっても, ISD2009 のアプローチが有効であることが確認された。しかしながら, ここで 圧縮ベントナイト間隙水モデルの不確実性が収着・拡散モデルに及ぼす影響についても検討すべ きであり, 3.3 に示したベントナイト系間隙水化学の不確実性, さらには, 図 5.3-5 で示した純粋 モンモリロナイト系での定量性の面での課題も含め、今後さらに信頼性の高い、環境条件の異な るデータ等によって検証していくことが重要と考える。また、図 5.4-4 に示した誤差は、バッチ 系での収着モデルに関して導出されたものであり、圧縮系への適用に際しては、間隙水化学、拡 散モデル、収着モデルの圧縮系への展開等に関連した誤差も考慮されるべきであり、この点も今 後の課題となる。



図 5.4-4 ISD2009 によるクニゲル V1 における Np(V)の D_eおよび D_a

次に、4.4 で収着モデルを検討した Ni を対象に、ベントナイト系の拡散データへの ISD2009 モ デルの適用を検討する。Ni については、ベントナイト中の拡散データとして、Sato et al.(1997)と Sato(1999)が JAEA-DDB に含まれるが、Sato et al.(1997)では、Ni のトレーサー濃度を 10⁻² M と非 常に高濃度で試験を実施しており、ここでは検討の対象外とした。Sato(1999)では、クニゲル V1 にケイ砂 30%を混合した乾燥密度 1800 kg/m³の系で、In-diffusion 法によって見かけの拡散係数が 取得されている。この条件で、4.4 で構築した Ni の収着モデルを適用して、圧縮系での D_e/D_aを 評価した結果を、実測データとともに、図 5.4-5 に示す。比較の対象データは存在しないが、同 図(a)に実効拡散係数のモデル計算結果を示している。Ni²⁺と NiSO₄ が混在する系となっており、 それぞれの実効拡散係数を算出した。ここで、Ni²⁺の極限モル伝導率は化学便覧(基礎編,改定5版)のデータより、 $\lambda_i^{\circ} = 1 \times 10^{-2} \text{ C}^2 \text{ m}^2/(\text{J s mol})$ を用いた。また中性化学種である NiSO₄の自由水中 拡散係数については、化学便覧に記載がないため、同じ価数で同程度のイオン半径を有する MgSO₄の無限希釈における相互拡散係数(8.5×10⁻¹⁰ m²/s)を採用した。この実効拡散係数の平均 値と、圧縮系で評価される分配係数 K_d^* から導出される見かけの拡散係数 D_a を、収着モデルで導 出した包括的誤差とともに、同図(b)に示した。実測値との比較は1点のみだが、見かけの拡散係 数は、1 桁程度過小に評価された。この要因として、一つは K_d の過大評価であり、例えば、図 4.4-4 のバッチ系の収着モデル化結果において、pH8-10 付近で最大で1 桁程度 K_d の過大評価が認めら れ、この点が原因している可能性がある。もう一つは Ni の支配化学種として評価された NiSO₄ に関連する熱力学データおよび間隙水化学の不確実性に関する点であり、Ni²⁺が支配的であれば、 モデル計算の D_a は実測値に近づくこととなる。いずれにしても、特に実効拡散係数の取得を含め、 信頼性の高い幅広い条件下でのデータに基づき、モデルの検証を行う必要があろう。



図 5.4-5 ISD2009 によるクニゲル V1 における Niの D_eおよび D_a

さらに, 4.5 で収着モデルを検討した Am を対象に, ベントナイト系の拡散データへの ISD2009 モデルの適用を検討する。Am については、ベントナイト中の拡散データとして、Sato et al.(1993) と舘ほか(1999)が JAEA-DDB に含まれる。いずれもクニゲル V1 を対象に, In-diffusion 法, 大気 下,室温条件で見かけの拡散係数 Daを取得している。異なるのは密度条件のみであるが, 舘ほか (1999)では、α線測定とγ線測定による濃度プロファイルに基づく拡散データを報告している。4.4 で構築した Am の収着モデルを適用して, 圧縮系での De/Da を評価した結果を, 実測データとと もに、図 5.4-6 に示す。比較の対象データは存在しないが、同図(a)に実効拡散係数のモデル計算 結果を示している。AmCO₃⁺とAm(CO₃)っが混在する系となっており、これらのイオンの極限モル 伝導率が知られていないため、ここでは同じアクチニド系の1価イオンである NpO⁺の値(5.1×10⁻³ C² m²/(J s mol))を用いて実効拡散係数を計算した。この実効拡散係数の平均値と、圧縮系で評価 される分配係数 K_d*から導出される見かけの拡散係数 D_aを, 収着モデルで導出した包括的誤差と ともに、同図(b)に示した。モデルで評価された見かけの拡散係数は、全密度領域にわたって1~2 桁程度過小に評価された。この要因としては、Niの場合と同様のものが考えられ、Kaの過大評価 の可能性が考えられる。例えば、図 4.5-4 のモンモリロナイト系、図 4.5-5 のベントナイト系での バッチ収着モデル計算結果において、一部の条件で過大評価となっている点、また、4.5 で議論 したように分配係数 K_dが 100 m³/kg を超えるような領域は、バッチ系においても実験データとモ デル計算結果の双方に大きな不確実性が含まれる点等を考慮する必要がある。また、間隙水化学 の不確実性が、K_dと D_eに及ぼす影響も考慮すべき要因である。Am の場合、Ni よりもさらに拡 散係数の取得に困難が伴うが、信頼性の高い幅広い条件下での実測データに基づき、更なるモデ ル検証を行うことが重要と考える。



図 5.4-6 ISD2009 によるクニゲル V1 における Am の D_eおよび D_a

5.5 拡散と統合化モデルのまとめ

以上, ISD2001 モデル (Ochs et al., 2001) をベースとして, 狭隘間隙中での電気二重層の重な り(境界条件の取り扱い)や電粘性効果を考慮した拡散モデル(5.2),さらに,静電吸着分を拡散 に寄与するモバイル成分とみなして収着モデルと拡散モデルを整合的に統合化するアプローチ (5.3)を検討し、ISD2009 モデルとして構築した。これらの一連のモデル評価の主要な流れを,拡 散モデルに関する固相特性、間隙特性、核種拡散特性等の基本データ、さらに収着モデルからの 情報の流れとあわせて,図 5.5-1 にまとめる。5.2,5.3 に示したように,比較的な単純な陽イオン (Cs^{\dagger}) ,陰イオン (Г等),さらには、より複雑な化学形態をとる Np(V)を対象に、圧縮モンモリ ロナイト系での拡散データを、その間隙水の塩濃度や炭酸濃度の影響を含めて、定量的に再現で きることを示した。さらに、間隙水化学モデルとの統合により、複合鉱物系である圧縮ベントナ イト中のこれら核種の拡散の密度依存性データへも適用可能であることを確認した。同時に,2 価陽イオン(Sr²⁺)の実効拡散係数の塩濃度依存性,NiやAmの見かけの拡散係数データとのモ デル計算結果との比較からは、いくつかさらに検討すべき課題が見出された。まず第一に、でき るだけ幅広い核種、環境条件での信頼性の高いデータを活用したモデルの適用・検証を蓄積する ことが重要であり,特に Ni, Am 等の高収着性核種を中心に信頼性の高いデータの取得を含めて検 討していく必要がある。また,5.2 で議論したとおり,狭隘間隙中での間隙水特性,イオンの拡 散特性等の現実的な考慮といった拡散モデルの更なる改良・高度化についても、様々な核種への 適用性を確認しつつ検討していく必要がある。



図 5.5-1 拡散モデルを中心とした ISD2009 モデルの評価体系

6. データベース構築とその活用法

ベントナイト/モンモリロナイトを対象に構築した間隙水化学-収着-拡散を統合的に評価する ISD2009 モデルを実際に活用するために、各種の基本定数のデータベース化、及び関連するモデル計算コード,既存の地球化学計算コードとの関連も含めて、評価ツールとしての体系を構築する。あわせて、性能評価における核種移行パラメータ設定と不確実性評価、モデル/データベースの適用範囲の拡張について検討する。

6.1 現象論的収着・拡散データベースの基本コンセプト

3.の表面化学モデル,4.の収着モデル,5.の拡散モデル及び統合収着・拡散モデルから構成され る一連の評価手法を,性能評価における収着・拡散パラメータ設定及び不確実性評価のための支 援評価ツールとして構築することが,本プロジェクトの最終的な目的である。このため,一連の モデルと基本定数群,並びに関連する評価コードを,体系的に管理・活用するためのデータベー ス/評価ツールとして整備することとする。全体のデータベース/評価ツールの体系としては,ま ず,表面化学,核種収着,拡散,およびそれらの統合化というモデル体系を軸に展開することが 考えられる。また,各種モデルパラメータの基礎となる実験データとの関係やパラメータ導出/ 検証のプロセス,さらに,最終的な核種移行パラメータ評価への展開方法,という視点が重要と なる。このような視点で考えると,データベース/評価ツールの体系は,概括的には図 6.1-1 のよ うに整理できる。



図 6.1-1 現象論的収着・拡散データベース/評価ツールの基本体系

現象論的データベースは、この図の中央に示す部分であり、固相の表面化学モデルのサイト密 度や酸塩基解離定数といった基本パラメータ、各核種の表面化学種と収着反応パラメータ、さら に、間隙因子や幾何学因子、自由水中の拡散係数といった拡散モデルの基礎パラメータ等のモデ ルパラメータ群が集約される。このうち、表面化学と収着のパートは、3.と 4.に示したとおり、 実測データに基づき導出/検証されたパラメータ群が中核であり、そのもととなった実測データ、 及びパラメータ導出や検証の過程も含めてデータベース化することが重要である。その際、関連 する実験データの情報を、収着分配係数や拡散係数の実測データをコンパイルした収着/拡散デー タベース(JAEA-SDB/DDB; http://migrationdb.jaea.go.jp/を参照)と関連付けることで効果的な管 理が可能となる。一方、拡散と統合化に関する部分は、自由水中の拡散係数等の基本定数、間隙 構造因子に関する経験式など、データベースとして管理すべき部分もあるが、対象条件毎にモデ ル評価を行う部分が中核となり、このためにモデル評価コードと、これとの基本データの取り合 いが重要となる。また、最終的に、これらのモデル基本定数とモデル計算コードをベースに、既 存の地球化学計算コード(PHREEQC等)を活用して、性能評価パラメータ設定へ展開する部分 も評価ツールとして考慮すべき点である。以上のような基本構成で、現象論的収着・拡散データ ベース/評価ツールのプロトタイプ(ISD2009)を構築する。

6.2 ISD2009 データベース/評価ツールのプロトタイプの構成

6.1 に示した基本コンセプトに沿って、今回構築した ISD2009 モデル/データベースの構成を、 データベース(基本定数やモデルパラメータ)、ISD2009 モデル計算ツール、既存の地球化学コー ド(PHREEQC 等)の区分と情報の流れを含めて、ベントナイト系を対象に、具体的に整理する ことを試みる。図 2.3-1 に示した ISD モデルの基本概念図、すなわち表面化学/収着モデルと拡散 モデルに関する 2 つのパートと、それらの統合という全体構成に沿って、図 6.2-1 のように整理 することができる。

最終的には、これらの一連のデータベースとコード関連を一括的に管理し、実際の評価プロセ スや評価結果とともに一元管理する評価ツールと構築することを目指すが、最初のプロトタイプ としては、以下のような大きく3つのパートからなるデータベース/評価ツールの体系を構築する。 1) 表面化学/収着モデルに関するデータベース

ベントナイト/粘土系の表面特性情報,表面化学モデルと収着モデル関連の一連のモデルパラ メータを,そのもととなった実測データ,及びパラメータ導出や検証の過程とともに集約した データベース(6.3 に詳述)

2) 拡散モデルに関する評価ツール

ベントナイト/粘土系の表面特性情報,間隙構造等を導出するための式や経験式を含めたデー タシート,その他,自由水中の拡散係数データシート等からなるデータ集と,ISD2009の評価 コードをあわせた拡散関連の評価ツール

3) ISD2009 評価データシート

与えられた条件に対して、1),2)の主要なインプット、アウトプット、並びに統合モデルでの データ等の処理、最終的な収着・拡散パラメータの導出に至るまでの一連の主要な情報を管理 するためのデータシート

これらのデータベース及びデータシートは、Microsoft 社の EXCEL 上で構成し、FITEQL や PHREEQC の既存の地球化学コード、ISD2009 コードのインプット、アウトプットと合わせて管 理することし、今後、システムとして管理する方法についても検討していく。なお、今回の検討 は、ベントナイト/粘土系を対象としたものであり、今後、様々な核種、岩石系も含めた各種固相 等へと、モデルの修正・拡張等も検討しつつ展開する計画である。データベース/評価ツールの本 格的な構築にあたっては、それらの展開に柔軟に対応しながらデータベース/評価ツールの構築・ 拡張を図っていく必要性にも留意する必要がある。



- 66 -
6.3 データベースの品質保証と情報管理

現象論的収着・拡散データベースの構築と性能評価パラメータ設定への活用を図るうえで、品 質保証と情報管理は非常に重要な視点であり、既に、6.1 及び 6.2 でデータベース/評価ツールの 一連の情報管理体系を示した。この中で、データベースの中核的な部分である熱力学的収着モデ ルにおける基本定数は、様々な実験データから複雑なプロセスを経て導出される熱力学的定数で あり、それに関する品質保証と情報管理が一層重要となる。例えば、本収着モデルにおいても活 用している OECD/NEA の熱力学データベース開発プロジェクトでは、データベースの整備方針 や評価手順をガイドライン(http://www.nea.fr/html/dbtdb/guidelines/)として構築したうえで、その 手順に則ったレビュアーによるレビューを実施し、そのレビューにおける個々のデータの採否と その根拠、熱力学定数の導出過程といった一連のプロセスをすべて文書化するという方針を採用 している。一方で、熱力学的収着モデルの品質保証の重要性についても、OECD/NEA の収着プロ ジェクトレポート(OECD/NEA, 2001; 2005)で記述されている。例えば、以下のような点をあ げることができる。

○熱力学的収着モデルパラメータは、サイトタイプや EDL 補正方法等のモデル概念や、対象と する固相の表面化学パラメータ等に依存するものであり、モデル概念と基本パラメータに関し て、一貫性と整合性のある取り扱いが重要となる。

○モデル選定とパラメータ導出のプロセスには、モデル化を実施する研究者の考え方に大きく依存する要素が含まれており、モデリングのプロセスをできる限り追跡性/透明性のある形で記録に残すことが重要である。

このような点を念頭に、今回、OECD/NEAの収着プロジェクト報告書(OECD/NEA, 2005)等 を参照し、3.1 でモデル選定と基本導出の手順を、各ステップにおける留意点とともに整理する とともに、モデル概念及び固相の表面特性等の基本パラメータの内部整合性を維持する形で進め た。また、3.と4.に展開した表面化学モデル及び収着モデルのパラメータの導出/検証の一連の作 業は、データ選定、パラメータ導出、最適化、検証といった非常に複雑なプロセスを経て、モデ ルパラメータと誤差の最終決定に至っており、ここの一連のプロセス情報について、データベー スの中に追跡性/透明性のある形で管理するアプローチを採用した。具体的には、6.2 に記載した 表面化学及び収着のモデルパラメータのデータベースは、図 6.3-1 にその例(4.1-4.3 で構築した Np(V)の収着モデル)を示すように、実験データの選定、パラメータ導出、再計算、誤差評価、 検証計算といった一連のデータ、計算結果、評価・判断、及びFITEQL コードのインプット/アウ トプット等を EXCEL ファイルのシート構造で管理することとしている。このような情報管理に よって、追跡性/透明性と熱力学的収着モデルの信頼性を高め、さらには、データベースの効果的 な利用と継続的な改善・発展に資することができると考える。

一方で、OECD/NEAの報告書(NEA, 2005)では、熱力学的収着モデルの信頼性の一つの要素 として、"化学的な確からしさ"を挙げており、具体的には、固相の表面状態の理解に基づく表面 サイトの表現、表面化学種の分光学的裏づけといった点を挙げている。2.1 や2.4 に記載した通り、 当プロジェクトでは、圧縮ベントナイト系や複合鉱物系をターゲットにするため、化学的に最も 確からしい詳細モデルよりも、単純なモデルを志向した。しかしながら、例えば、表面化学種の 考え方の一貫性など、今後、対象元素を拡張しつつ検討していくべき課題と考える。

さらに、圧縮系での拡散と統合モデルに関する部分についても、2.2 に述べたように国際的に 見てもモデル化の事例は少なく、また、5.3-5.4 で示したように高収着性核種では実験データの品 質も大きな課題となっているのが現状であり、多様な核種、環境条件での信頼性の高いデータ取 得とあわせて、モデルの適用、検証、高度化を継続的に進めていく必要がある。



使用する核種の熱力学データ	

1

Thermodynamic da	ta for Np aqueous species		
Aqueous Species	Formation reaction	log K	Source
NpO2 ⁺		-	
NpO ₂ OH	$NpO_{2}^{+} + H_{2}O - H^{+} = NpO_{2}OH$	-11.3	NEA dataset, Guillaumont et al. (2003)
NpO ₂ (OH) ₂	NpO2 ⁺ + 2H2O - 2H ⁺ = NpO2(OH)2 ⁻	-23.6	NEA dataset, Guillaumont et al. (2003)
NpO ₂ CO ₃	$NpO_2^+ + CO_3^{2-} = NpO_2CO_3^-$	4.96	NEA dataset, Guillaumont et al. (2003)
NpO ₂ (CO ₃) ₂ ³	$NpO_2^+ + 2CO_3^{2} = NpO_2(CO_3)_2^{3}$	6.53	NEA dataset, Guillaumont et al. (2003)
NpO ₂ (CO ₃) ₃ ⁵	NpO2 ⁺ + 3CO3 ²⁻ = NpO2(CO3)3 ⁵⁻	5.5	NEA dataset, Guillaumont et al. (2003)

使用する表面化学モデル/パラメータ

Underlying clay-water	Interaction model. JAEA05/a		
model characteristics These parameter were	drived by using dataset of Shibutan	ii et al.(1999).	
Surface species	Formation reaction	logK	Label
SOH2 ⁺	$SOH + H^{+} = SOH_{2}^{+}$	6.048	JAEA09/a
so ⁻	SOH - H ⁺ = SO ⁻	-7.79	JAEA09/a
ZH	H ⁺ +Z ⁻ = ZH	21.44	JAEA09/a
ZNa	Na ⁺ + Z ⁻ = ZNa	20	definition
Further TSM parameter	er	Value	
CEC		108 [meq/100g]	JAEA09/a
edge surface area		50 [m ² /g]	JAEA09/a
edge site density		6.24E-05 [mol/g]	JAEA09/a



図 6.3-1 収着モデルパラメータに関するデータベースのデータ/情報管理の構造

5.28E+00 2.05E+00

0.01 3.29E+00 3.29E+00

3.39E+00

6.5 9.55-08 2.10-07 1.30-10 6.75 9.17E-08 2.32E-07 2.31E-10

3.72E-07

6.4 安全評価への反映・活用方法と不確実性の評価

現象論的収着・拡散モデル/データベース開発の目的については,既に図 1-1 等において,安全 評価における幅広い条件等を考慮した核種移行パラメータの設定と不確実性の定量評価を支援す るための重要なアプローチと位置づけ,同時に,実験的なデータ取得,既存の実測値データベー スと効果的に組合せることの重要性を示した。このような熱力学的収着モデルの性能評価におけ る活用については,OECD/NEA の収着プロジェクト報告書(OECD/NEA, 2005)でも,図 6.4-1 のような概念図とともに整理がなされている。

性能評価のための収着分配係数の設定においては,地質媒体と地下水の条件設定をその幅とと もに考慮するとともに,時間的・空間的な変遷を含め様々なシナリオを考慮して設定される条件 を対象として検討する必要がある。このように設定される条件に対応して,網羅的に実験データ を取得することは不可能であり,何らかの手法によって条件変化に伴う *K*_dへの影響を評価する手 法が重要となる。このような条件変換のための具体的な方法として,最も有望なものが熱力学的 収着モデルであり,さらに,固相や液相の条件と *K*_d との相関性に基づき半定量的に条件変換を行 う手法,定性的なエキスパートジャッジに基づき条件変換を行うものがある。2 つ目の半定量的 条件変化については,例えば,スイスやスウェーデンの安全評価においても採用されている手法 であり (Bradbury and Baeyens, 2003b; 2003c; Ochs and Talerico, 2004),また,3 つ目のエキスパー トジャッジは例えば第 2 次取りまとめの収着・拡散パラメータ設定が相当する。



図 6.4-1 性能評価のための収着分配係数設定と関連する不確実性評価のアプローチ (OECD/NEA, 2005 の Figure 7.1 をもとに作成)

このような収着分配係数の設定において、考慮すべき不確実性の要因としては、K_d設定に活用 する実測データの不確実性、評価対象である環境条件に係る不確実性、さらに、この両者の条件 の違いを補正(条件変換)することに伴う不確実性があり、安全評価、特に様々な環境条件を考 慮する場合には、3つ目の条件変換に伴う不確実性が大きく影響する可能性がある。熱力学収着 モデルの活用に着目すれば、この条件変換に伴う不確実性の考慮が最大の課題となる。この点に ついては、既に4.において、実測データからモデルパラメータを導出するプロセスに含まれる不 確実性と、モデル構築で考慮した実験条件範囲と実際にモデルを適用する環境条件とのギャップ に関連した不確実性の2つの視点で議論を行った。このうち、1つ目の実測データからの変換に ついては、信頼性の高い実験データから熱力学的収着モデルパラメータを決定するプロセスで考 慮すべき不確実性要因と、それらを包括的に考慮して誤差を与えるアプローチを採用した。 ここで、4.で構築した収着モデルとパラメータ並びに包括的誤差を、第2次取りまとめのレフ アレンスケースである降水系地下水での緩衝材への*K*d設定へ適用することを試みた。そのアプロ ーチと設定結果を、第2次取りまとめのものとあわせて図6.4-2に示す。*K*d設定は、4.と5.でモ デル化の検討を行った Cs, Ni, Am を対象とし、第2次取りまとめでもPbとNiの化学アナログを 検討していることから、Ni についてはPbの設定値と比較した。



図 6.4-2 第 2 次取りまとめのレファレンスケース(降水系地下水)を対象とした Kd 設定への ISD2009 モデルの適用

第2次取りまとめにおける評価は、圧縮系拡散データの実測値をベースに設定されたもので、 それに対して、今回構築したモデルは、バッチ系の収着データと圧縮系の拡散データから信頼性 の高いデータを抽出し、それらをベースに構築、検証されたモデルに基づく評価結果である。今 回のモデルによる評価結果は、その包括的誤差を含めて、第2次取りまとめの設定値と非常に整 合的であり、第2次取りまとめの設定値の妥当性が現象論的モデルによってもサポートされたと 考えることができ、このような活用が現象論的モデル/データベースの活用法の一つの例である。 一方で、現象論的モデルに期待される重要な活用法としては、安全評価で求められる様々な環 境条件の変化に対応する Ka変化を定量的に評価することである。しかしながら、このような活用 の際には、環境条件の変換に係る不確実性を念頭においておく必要がある。すなわち、この変換 に伴う不確実性は、モデル化の際に考慮されたデータセットの実験条件に大きく依存する点が重 要な視点となる。このような点を念頭に、4.のモデル化に際し、できる限り、処分環境で考慮す べき環境条件を網羅するデータに基づき、モデルパラメータの導出と検証を行うことを方針とし た。しかしながら、例えば、Np(V)や Am のケースで示したように、pH, 塩濃度、炭酸濃度等の 主要な条件を比較的、理想的な形で考慮できたものの、各環境条件の適用範囲等には限界がある と考えるべきであり、モデル適用にあたってはモデルパラメータを導出した環境条件から大きく 外れた領域へ外挿することは避ける必要がある。モデル化/データベース化にあたっては、できる だけ安全評価で考慮する条件を網羅する形でのデータセットの構築、必要に応じてそのためのデ ータ取得も含めて検討していくことが重要である。

6.5 岩石系への適用/拡張のアプローチ

本報告では、ベントナイト/モンモリロナイト系を対象として、現象論的収着・拡散モデル/デ ータベースを構築してきた。一方、天然バリアである、より複雑な岩石系に対しても、モデル/ データベースの拡張と適用を図っていく計画である。ここでは、幌延深地層研究所から採取され た堆積岩(泥岩)を対象に、この堆積岩が粘土鉱物を比較的多く含んでおり、ベントナイトに近 いアプローチが適用できる可能性を念頭に、核種の収着・拡散挙動のモデル化を検討した。

その一つは、透過拡散試験及びバッチ収着試験によって取得された、幌延の泥岩中における Cs の信頼性の高い収着・拡散データを対象に,熱力学的収着モデルの適用を試みたものである (Tachi et al., 2009a)。この試験は, 幌延深地層研究所のボーリング孔 HDB-6 の深度 512m 及び 596m の堆 積岩コアを用い、実測値と地球化学計算に基づき Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Cl、HCO₃を成分とするイオン強 度 0.41M の模擬地下水を用いて実施された。バッチ収着試験では濃度依存性のデータを取得する とともに、拡散試験では、5.3 で示したように、試験セルの入口/出口側の Cs 濃度の経時変化、試 験終了後の Cs 内部プロファイルを同時にフィッティングすることで信頼性の高い収着・拡散パ ラメータを取得評価するアプローチを適用したものである。幌延の泥岩がスメクタイトとイライ トを主体に比較的高い 20%程度の粘土鉱物を含むこと、Cs の幌延泥石への収着試料の EPMA の 観測によって Cs の粘土鉱物への選択的収着が確認されていることから(図 6.5-2 参照), イライ ト及びスメクタイトへのイオン交換反応を支配反応と仮定し、すなわち CA モデル (Component Additivity モデル; 2.1 参照)による解釈を試みた。ここで、スメクタイトのイオン交換反応パラ メータは 4.6 でデータベースへ導入した Wanner et al.(1996)の値, イライトについては図 6.5-1(a) に示す既往の3サイトイオン交換モデルとパラメータ(Bradbury and Baeyens, 2000)をそのまま 利用することとし、地球化学コード PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) により計算を行った。 鉱物組成及び陽イオン交換容量から推定したイライトとスメクタイトの含有率を用いて計算され た K_dは,図 6.5-1(b)に示すように、実測データと概ね整合的な傾向を示しており、幌延泥岩への Csの収着について、粘土鉱物を主体とする CA モデルの適用可能性が確認された。



図 6.5-1 幌延泥岩に対する Cs の収着試験結果とイライト/スメクタイトのイオン交換モデルによる 解析結果:(a)モデルパラメータ及び(b) Ka計算結果

更に、上記と同様の HDB-6 孔の 500m レベルの泥岩を対象に、Cs の収着・拡散データを、模 擬地下水の塩濃度を変化させて(模擬地下水 A;イオン強度 0.26M, 模擬地下水 B;イオン強度 0.026M), 上記と同様のバッチ収着試験と拡散試験により取得し, モデルの適用を試みた (Tachi et al., 2009b)。同時に, 拡散試験では, 2.2 や 5.2 で述べたような粘土特有の拡散挙動の有無を確認 するため、電荷が中性のトリチウム水 (HTO)、陰イオンのヨウ素 (I) についてもデータを取得 した。得られた Cs の収着分配係数 K_dは,図 6.5-2(a)に示すように、塩濃度とともに減少する傾向 を示した。これに対し、上記に示したイライトとスメクタイトの CA モデルの適用を試み、同図 に示すように Kaの濃度依存性に加え、塩濃度影響も含めて、非常によくデータが説明され、モデ ルの適用の妥当性が確認された。一方,実効拡散係数については,図 6.5-2(b)に示すように,陽 イオンである Cs は HTO の Deよりも高く,塩濃度とともに減少傾向を示し,一方で陰イオンの I ではその逆の傾向を示した。このことは、これまでにベントナイト/モンモリロナイト系で観測さ れている傾向(5.2 参照)と同じであり、狭隘間隙中での固液界面の電気的相互作用を考慮する 必要性、すなわち、幌延泥岩においても粘土成分がイオンの拡散挙動に支配的な寄与をしている 可能性を示唆するものである。このことから、図 6.5-2(b)に示すような水銀圧入法や SEM 観測等 による間隙構造情報をもとに、ナノオーダーの間隙(ピーク値である 4nm)を拡散経路と単純化 して, 5.2 で構築した ISD2009 の拡散モデルの適用を試みた。モデル計算結果は,図 6.5-2(b)に示 すように実測値の傾向を定性的には説明可能である。



図 6.5-2 幌延堆積岩に対する(a)Cs の収着分配係数と(b)Cs/HTO/I の実効拡散係数の塩濃度依存性 に関する実測データとモデル計算結果

このように、粘土鉱物を比較的多く含有する幌延の泥岩のような岩石に関しては、ベントナイトを対象に構築した ISD モデルの考え方を適用できる可能性があり、今後、さらに表面錯体系の核種を含めて、その適用性を確認していくとともに、イライト等の粘土鉱物の収着モデルパラメータの整備を、例えば、イライトへの主要な核種のイオン交換と表面錯体モデルを取りまとめたBradbury and Baeyens(2009a; 2009b)等を参照しつつ進めていくこととする。また、幅広い地質環境への適用可能なアプローチを検討していくうえで、花崗岩等の結晶質岩系への適用を検討していくことも重要であり、長期的にはターゲットとして検討していく必要があろう。しかしながら、例えば、間隙表面を構成する鉱物やアクセッシブルなサイトの評価、インタクトと粉砕試料との関連付け、収着支配鉱物の選定など、非常に難しい課題を含んでおり(例えば、Crawford et al., 2006)、そういった基礎的な点から検討を進めていく必要がある。

7. まとめと今後の課題/展開

地層処分安全評価における幅広い環境条件を対象とした収着・拡散パラメータの設定及びその 不確実性の定量的検討に資することを目的として、本報告では、ベントナイトとその主成分であ るモンモリロナイトを対象として、表面化学、核種収着、拡散のそれぞれのモデル、それらを整 合性と一貫性をもって統合した統合収着・拡散モデル及びデータベースのプロトタイプ (ISD2009)を構築した。今回の ISD2009の構築は、幅広い核種と環境条件を対象として、圧縮 系まで一貫性/整合性のあるモデルを構築する観点から、比較的単純なモデルの考え方をベースと して構築し、その適用性と課題を確認することを方針として進めた。ISD2009の特徴と適用性、 及び今後の課題/展開を以下にまとめる(図7-1参照)。

ベントナイト/モンモリロナイトの表面化学/核種収着モデルについては、1 サイト表面錯体(拡 散層)モデルと1サイトイオン交換モデルを組合せた、比較的単純なモデルを適用した。このモ デルに基づき、モンモリロナイトの表面化学及び核種収着(Np(V), Ni, Am)に関するモデルパラ メータを、pH,塩濃度、炭酸等の主要な環境条件の依存性を含む信頼性の高いデータセットを既 往研究から抽出し、一貫性のある考え方と方法で導出した。さらに、モデルに含まれる包括的な 誤差/不確実性の評価を行うとともに、ベントナイト系のデータへのモデルの適用性を確認した。

さらに、均質な間隙構造と電気二重層に基づく拡散モデル、核種収着モデルと整合的に統合した ISD2009 モデル体系を構築し、圧縮モンモリロナイト中の塩濃度や炭酸影響を含む収着・拡散データ(Cs, I, Np(V)等)へ適用することでモデル検証を行った。随伴鉱物の溶解反応等を含むベントナイト間隙水化学モデルを考慮つつ、純粋なモンモリロナイト系で構築したモデル/パラメータをベントナイト系拡散データ(上記核種と Ni, Am)への適用し、その妥当性を確認した。



図 7-1 ベントナイト系を対象とした現象論的収着・拡散モデル/データベース(ISD2009)の全体成果と 今後の課題

構築した一連のモデルと関連するモデルパラメータは、最終的にベントナイト/モンモリロナイトを対象に間隙水化学-収着-拡散を統合的に評価するための「ISD2009データベース/評価ツール」として構築した。あわせて、このデータベース/評価ツールの安全評価への活用法、品質保証や不確実性評価の考え方について提示した。さらに、今後の岩石系への拡張を図っていくため、幌延の泥岩へのCsの収着・拡散データを対象に、粘土鉱物のCAモデル、電気2重層理論に基づく拡散モデルの適用性を例示した。

今後,今回構築したベントナイト系の収着・拡散モデルとデータベースを,以下に示すように, 粘土系での核種や条件の適用範囲の拡充,モデルの信頼性向上と高度化,岩石系への拡張の視点 で,開発・改良を継続し,主要な核種/条件での核種移行パラメータ設定に適用可能なモデル/デ ータベース,及びパラメータ設定/不確実性定量化手法として提示していく計画である。

(1) 粘土系モデル/データベースの拡充と適用性検討

- ・粘土系のプロトタイプで構築した比較的単純なモデルを、様々な核種や環境条件に適用していくことで、モデルの適用範囲や限界を確認していく。
- ・特に,アクチニド等のバッチ系データ,高収着性核種の拡散データについては,別途進める実験研究の最新データ等も活用して,モデルパラメータの見直しやデータベースの拡充を進める。
- ・また,構築したモデル/データベースを活用した核種移行パラメータの設定,不確実性の定量化 手法についても検討を行う。

(2) モデルの信頼性向上と高度化

- ・上記モデルの適用性や課題等もみつつ、モデルの信頼性向上や高度化改良を行う。
- ・収着モデルについては,核種間での表面化学種の整合性や系統性の検討,表面化学種の分析情 報等を活用したモデルの妥当性の確認等を進める。
- ・拡散モデルについては、均質モデルを基本に、狭隘間隙中での間隙水特性等をより現実的に考 慮したモデルを検討するとともに、あわせて不均質性を考慮したモデルとの比較検討を行う。

(3) 岩石系へのモデル/データベースの拡張

- ・プロトタイプで提示した幌延の堆積岩のモデル化アプローチ(粘土ベースモデル)について、 複数の核種の収着・拡散データに適用し、モデルの妥当性や改良を検討する。
- ・結晶質岩/花崗岩を対象に、別途進める実験研究と連携しつつ、モデル化の基本的アプローチの 検討に着手するとともに、当面データベース化の対象とすべき鉱物種等についても検討する。

謝辞

本研究の一部は,経済産業省からの委託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」の成果 の一部である。収着モデルの構築にあたっては,スイス BMG 社の Suzanne Kunze 氏, Manuel Dahinden 氏にご協力を頂いた。拡散モデルの検証のための多くの基礎データ(拡散データ)の取 得にあたっては,三菱マテリアルの中澤俊之氏,山田憲和氏,東京ニュークリアサービスの武田 智津子氏,斉藤登志彦氏にご協力頂いた。また,ISD2009の拡散モデルの計算コードの作成につ いては、VIC の西巻祐一郎氏にご協力頂いた。モデルやデータベースに内容や活用法については, 経済産業省の当該委託事業に係わる委員会や関連する国際ワークショップを通じて,東海大学の 大江俊昭教授,北海道大学の小崎完准教授,京都大学の佐々木隆之准教授をはじめ,多くの外部 有識者の方々にご意見を頂戴した。日本原子力研究開発機構の地層処分研究部門の宮原 要ユニッ ト長,吉川英樹 GL, 笹本 広 SGL,柴田雅博 SGL,清田佳美氏,栃木善克氏には、モデルやデー タベースの内容や進め方について,ご議論頂いた。また,幌延の堆積岩を用いた試験・分析・評 価に関しては、同部門の清田佳美氏、高橋宏明氏、久保田 満氏、並びに同機構幌延深地層研究セ ンターの関係者に、ご議論・ご協力を頂いた。ここに記して深く感謝の意を表します。

参考文献

- Andrade, E. N. C. and Dodd, C. (1946) : The effect of an electric field on the viscosity of liquids, Proc. Roy. Soc., A187, pp.296-337.
- Appello, C.A.J. and Postma, D. (2005) : Geochemistry, Groundwater and Pollution, Balkema Publishers, Netherlands.
- Berry, J., Yui, M. and Kitamura, A. (2007) : Sorption studies of radioelements on geological materials, JAEA-Research 2007-074.
- Bell, G. M. and Levine, S. (1966) : A Modified Poisson-Boltzmann Equation in Electric Double Layer Theory, in Chemical Physics of Ionic Solutions, Wiley, New York, pp.409-454.
- Booth, F. (1951) : The Dielectric Constant of Water and the Saturation Effect, J. Chem. Phys., 19, pp.391-394, pp.1327-1328, pp.1615.
- Bourg, I.C., Sposito, G. and Bourg, A.C.M. (2006) : Tracer diffusion in compacted water-saturated bentonite, Clays Clay Miner., 54, pp.363-374.
- Bourg, I.C., Sposito, G. and Bourg, A.C.M. (2007) : Modeling cation diffusion in compacted watersaturated bentonite at low ionic strength, Environ. Sci. Technol., 41, pp.8118-8122.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B. (1997a) : A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: titration and sorption measurements, J. Contaminant Hydrology, 27, pp.199-222.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B. (1997b). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modelling. J. Contaminant Hydrology, 27, pp.223-248.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B. (2000) : A generalized sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks, J. Contaminant Hydrology, 42, pp.141-163.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B. (2003a) : Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite, J. Contaminant Hydrology, 61, pp.329-338.
- Bradbury, M. H. and Baeyens, B. (2003b) : Near Field Sorption Data Bases for Compacted MX-80 Bentonite for Performance Assessment of a High-Level Radioactive Waste Repository in Opalinus Clay Host Rock, PSI Bericht Nr.03-07, Paul Scherrer Institute, Villigen .
- Bradbury, M. H. and Baeyens, B. (2003c) : Far Field Sorption Data Bases for Performance Assessment of a High-Level Radioactive Waste Repository in an Undisturbed Opalinus Clay Host Rock, PSI Bericht Nr.03-08, Paul Scherrer Institute, Villigen.
- Bradbury, M.H., and Baeyens, B. (2005) : Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(II), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides, Geochim. Cosmochim. Acta, 69, pp.875-892.
- Bradbury, M.H., and Baeyens, B. (2009a) : Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn, Geochim. Cosmochim. Acta, 73(4), pp.990-1003.
- Bradbury, M.H., and Baeyens, B. (2009a) : Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships, Geochim. Cosmochim. Acta, 73(4), pp.1004-1013.
- Brendler, V., Vahle, A., Arnold, T., Bernhard, G. and Fanhhänel, T. (2003) : RES³T Rossendorf expert system for surface and sorption thermodynamics, J. Contam. Hydrol., 61, pp.281-291.
- Crawford, J., Neretnieks, I. and Malmström, M. (2006) : Data and uncertainty assessment for radionuclide K_d partitioning coefficients in granitic rock for use in SR-Can calculations, Swedish Nuclear Fuel and

Waste Management Co., SKB-R-06-75.

- Davis, J.A. and Kent, D.B. (1990) : Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry, In: Mineral-Water Interface Geochemistry, Rev. Mineral. 23, pp.177-260.
- Davis, J.A., Coston, J.A., Kent, D.B. and Fuller, C.C. (1998) : Application of surface complexation concept to complex mineral assemblages, Environ. Sci. Technol., Vol.32, pp.2820-2828.
- Debye, P. (1929) : Polar Molecules, Chemical Catalogue Company, Reinhold, New York.
- Dzombak, D.A., and Morel, F.M.M. (1990) : Surface complexation modelling: Hydrous ferric oxides, John Wiley & Sons, New York.
- Fernandes, M.M., Baeyens, B. and Bradbury, M.H. (2008) : The Influence of Carbonate Complexation on Lanthanide/Actinide Sorption on Montmorillonite, Radiochimica Acta, Vol.96, pp.691-697.
- Gamsjäger, H., Bugajski, J., Gajda, T., Lemire, R.J. and Preis, W. (2005) : Chemical thermodynamics of nickel, Organisation for Economic Co-Operation and Development, Elsevier B. V.
- Goldberg, S. and Criscenti, L.J. (2008) : Modeling Adsorption of Metals and Metalloids by SoilComponents, In: Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil EnvironmentsJohn Wiley & Sons, Inc.
- Gorgeon, L. (1994) : Contributuin a la modelisation physico-chimique de la retention de radioelements a vie longue par des materiaux argileux, THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6.
- Grambow, B., Fattahi, M., Montavon, G., Moisan, C. and Giffaut, E. (2006) : Sorption of Cs, Ni, Pb, Eu(III), Am(III), Cm, Ac(III), Tc(IV), Th, Zr, and U(IV) on MX 80 bentonite: An experimental approach to assess model uncertainty, Radiochimica Acta, 94, pp.627-636.
- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H. (2003) : Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium.
 Mompean, F. J., Illemassene, M., Domenchi-Orti, C. and Ben Said, K. (eds.), Elsevier, Amsterdam.
- Herbelin, A.L., and Westall, J.C. (1999). FITEQL version 4.0. A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Dept. of Chemistry Report 99-01, Oregon State University, Corvallis, USA.
- Hiemstra, T, Van Riemsdijk, W.H. and Bolt, G.H. (1989) : Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants, J. Colloid Interface Sci., 133, pp.91-104.
- Hiemstra, T and Van Riemsdijk, W.H. (1996) : A surface structural Approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model, J. Colloid Interface Sci., 179, pp.488-508.
- Hummel, W., Berner, U, Curti, E., Pearson, F.J. and Thoenen, T. (2002) : Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste in Switzerland (Nagra), Technical Report 02-16.
- Idemitsu, K., Tachi, Y., Furuya, H., Inagaki, Y. and Arima, T. (1998) : Diffusion of Cs and Sr in Compacted Bentonites under reducing conditions and in the Presence of Corrosion Products of Iron, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.506, pp.351-358.
- イスラエルアチヴィリ, J.N. (1996): 分子間力と表面力, 朝倉書店.
- 伊藤雅和,岡本真由美,柴田雅博,佐々木康雄,壇原 徹,鈴木啓三,渡辺 隆(1993):ベントナ イトの鉱物組成分析,動燃事業団技術資料, PNC TN8430 93-003.
- 核燃料サイクル開発機構(1999):わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼 性-地層処分開発第2次取りまとめ-分冊3 地層処分システムの安全評価,サイクル機構技術 資料, JNC TN1400 99-023.

- Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H., and Sato, H. (1995) : Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 353, pp.277-284.
- Kato, H., Nakazawa, T., Ueta, S., Muroi, M., Yasutomi, I. and Fujihara, H. (1999) : Effective diffusivities of iodine, chlorine and carbon in bentonie buffer material., MRSXXII Vol.556, pp.687-694. (1999)
- Kirkwood, J. G. (1934) : On the Theory of Strong Electrolyte Solutions, J. Chem. Phys., 2, pp.767-781.
- Koretsky, C. (2000) : The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems : a geochemist's perspective, J. Hydrology, 230, pp.127-171.
- Kozaki, T., Sato, H., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H. (1996) : Activation Energy for Diffusion of Cesium in Compacted Sodium Montmorillonite, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 33, No. 6, pp. 522-524.
- Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S. and Ohashi, H. (1999a) : Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted bentonite, Journal of Nuclear Materials 270, pp. 265-272.
- Kozaki, T., Sato, H., Sato, S. and Ohashi, H. (1999b) : Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite, Engineering Geology, 54, pp.223-230.
- Kozaki, T., Liu, J. and Sato, S. (2008) : Diffusion mechanism of ions in compacted montmorillonite under different NaCl concentration, Physics and Chemistry of the Earth, 33, pp.957-961.
- Kraepiel, A.M.L., Keller, K. and Morel, F.M.M. (1999) : A model for metal adsorption on montmorillonite, J. Colloid Interface Sci., 210, pp.43-54.
- Kulik, D.A. (2002). Sorption modeling by Gibbs energy minimization: Towards a uniform thermodynamic database for surface complexes of radionuclides. Radiochim. Acta, 90, pp.815-832.
- Lehikoinen, J., Carlsson, T., Muurinen, A., Olin, M. and Salonen, P. (1996) : Evaluation of factors affecting diffusion in compacted bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 412, pp.675-682.
- Lehikoinen, J. (1999) : Ion diffusion in compacted bentonite, POSIVA technical report, POSIVA 99-21.
- Loeb, A. L. (1951) : An Interionic Attraction Theory Applied to the Diffuse Layer Around Colloid Particles. I, J. Colloid Sci., 6, pp.75-91.
- Lützenkirchen, J., Boily, J.-F., Lövgren, L., and Sjöberg, S. (2002). Limitations of the potentiometric titration technique in determining the proton active site density of goethite surfaces. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 3389-3396.
- Lyklema, J. and Overbeek, J. Th. G. (1961) : On The Interpretation of Electrokinetic Potentials, J. Colloid Sci., 16, pp.501-512.
- Marcus, Y. (1997) : Ion Properties, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Melkior, T., Gaucher, E.C., Brouard, C., Yahiaoui, S., Thoby, D., Clinard, Ch., Ferrage, E., Guyonnet, D., Tournassat, C. and Coelho, D. (2009) : Na⁺ and HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture, J. Hydrology, 370, pp.9-20.
- Molera, M. and Eriksen, T. (2002) : Diffusion of ²²Na⁺, ⁸⁵Sr²⁺, ¹³⁴Cs⁺ and ⁵⁷Co²⁺ in Bentonite Clay Compacted to Different Densities: Experiment and Modeling, Radiochimica Acta, 94, pp.779-785.
- Muurinen, A., Rantanen, J. and Penttilä-Hiltunen, P. (1985) : Diffusion mechanisms of strontium, cesium and cobalt in compacted sodium bentonite, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol.50, pp.617-624.
- Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P. and Uusheimo, K. (1989) : Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite, In: Lutze, W., Ewing, R.C. (Eds.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, pp.743-748.

- Muurinen, A., Karnland, O. and Lehikoinen, J. (2004): Ion Concentration Caused by an External Solution into the Porewater of Compacted Bentonite, Physics and Chemistry of the Earth, 29, pp.119-127.
- 日本原子力学会(2006): 収着分配係数の測定方法-深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順: 2006,日本原子力学会標準,AESJ-SC-F008:2006.
- 日本原子力学会(2006): 収着分配係数の測定方法-浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順及び深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順-,標準委員会 技術レポート, AESJ-SC-TR001:2006.
- 日本原子力研究開発機構(2009):平成20年度処分システム化学影響評価高度化開発報告書. 日本化学会編化学便覧(2004):化学便覧(基礎編,改定5版),丸善株式会社.
- Ochs, M., Boonekamp, M., Wanner, H., Sato, H., and Yui, M. (1998) : A Quantitative Model for Ion Diffusion in Compacted Bentonite, Radiochim. Acta, 82, pp.437-443.
- Ochs, M., Lothenbach, B., Wanner, H., Sato, H., and Yui, M. (2001) : An integrated sorption diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite, J. Contam. Hydrol., 47, pp.283-296.
- Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M., Sato, H., and Yui, M. (2003) : Sensitivity analysis of radionuclide migration in compacted bentonite: a mechanistic model approach, J. Contam. Hydrol., 61, pp.313-328.
- Ochs, M. and Talerico, C. (2004) : SR-CAN:Data and uncertainty assessment. Migration parameters for the bentonite buffer in the KBS-3 concept, SKB Technical Report TR-04-18, SKB, Stockholm.
- Ochs, M., Davis, J.A., Olin, M., Payne, T.E., Tweed, C.T., Askarieh, M.M. and Altmann, S. (2006) : Use of the thermodynamic sorption models to drive radionuclide K_d values for performance assessment: selected results and recommendations of the NEA sorption project, Radiochimica Acta, Vol.94, pp.779-785.
- Ochs, M., Saito, Y., Kitamura, A., Shibata, M., Sasamoto, H. and Yui, M. (2007) : Evaluating and categorizing the reliability of distribution coefficient values in the sorption database, JAEA-TECHNOLOGY 2007-011.
- Ochs, M., Kunze, S., Saito, Y., Kitamura, A., Tachi, Y. and Yui, M. (2008) : Application of the sorption database to K_d-setting for Horonobe rocks, JAEA-Research 2008-017.
- 小田治恵,柴田雅博(1999):ベントナイトー水相互作用の実験とモデル化,サイクル機構技術 資料, JNC TN8400 99-032.
- 小田治恵,柴田雅博,油井三和(1999):地層処分研究開発第2次取りまとめにおける緩衝材間隙 水化学の評価,サイクル機構技術資料, JNC TN8400 99-078.
- Oda, C., Shibata, M. and Yui, M. (2001) : Experimental indications of effects of surface deprotonation on Na-bentonite porewater chemistry in a geological repository, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 663, pp.637-644.
- OECD/NEA (2001) : Using Thermodynamic Sorption Models for Guiding Radioelement Distribution Coefficient (K_d) Investigations, OECD-NEA, Paris.
- OECD/NEA (2005) : NEA Sorption Project. Phase II: Interpretation and Prediction of Radionuclide Sorption onto Substrates Relevant for Radioactive Waste Disposal Using Thermodynamic Sorption Models, By Davis, J., Ochs, M., Olin, M., Payne, T. and Tweed, C., OECD/NEA, Paris.
- Ohe, T., Tsukamoto, M., Fujita, T., Hesbol, R. and Hermansson, H-P. (1993) : Temperature and pH Dependence of Neptunium(V) Sorption on Bentonite, The American Society of Mechanical Engineers, 10354A, pp. 197-205.
- Ohe, T. (2006) : The effect of compaction of Na-montmorillonite on the solubility, diffusivity, and sorption

capability of ions due to specific pore water chemistry, Clay Science, 12, Supplement 2, 211-216.

Outhwaite, C. W. (1970) : A Modified Poisson-Boltzmann Equation in the Double Layer, Chem. Phys. Letters, 7, pp.636-638.

- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999) : User's Guide to PHREEQC(Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- Pusch, R., Karnland, O. and Hökmark, H. (1990) : GMM a general microstructural model for quantitative studies of smectite clays. SKB Technical Report TR-90-43.
- Rabung, Th., Pierret, M.C., Bauer, A., Geckeis, H., Bradbury, M.H. and Baeyens, B. (2005) : Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Camontmorillonite and Na-illite Part 1: batch sorption and time resolved laser fluorescence spectroscopy experiments, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.69, pp.5393–5402.
- Reich, T., Amayri, S., Dierking, S., Baeyens, B., Dahn, R., Bradbury, M.H., Scheinost, A.C. (2009) : Spectroscopic Study and Surface Complexation Modeling of Np(V) Sorption on Montmorillonite, MIGATION 2009 Conference Abstracts.
- Richter, A., Brendler, V., and Nebelung, C. (2005) : Blind prediction of Cu(II) sorption onto goethite: Current capabilities of diffuse double layer model, Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(11), 2725-2734.
- Saito, Y., Ochs, M., Kunze, S., Kitamura, A., Tachi, Y. and Yui, M. (2008) : Evaluating and categorizing the reliability of distribution coefficient values in the sorption database (2), JAEA-TECHNOLOGY 2008-018.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N. (1992) : Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite, J. Nucl. Sci. Technol. 29, pp.873-882.
- Sato, H., Ashida, T. Kohara, Y. and Yui, M. (1993) : Study on Retardation Mechanism of H-3, Tc-99, Cs-137, Np-237 and Am-241 in Compacted Sodium Bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 294, pp.403-408.
- 佐藤治夫, 澁谷朝紀 (1994): 緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム, 動燃技報 No.91, pp.71-89.
- Sato, H., Yui, M., Yoshikawa, H. (1995) : Diffusion behaviour for Se and Zr in sodium-bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 353, pp.269–276.
- Sato, H. and Yui, M. (1997) : Diffusion of Ni in Compacted Sodium Bentonite, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 34, No.3 pp.334-336.
- Sato, H. (1999a) : Diffusivity Database (DDB) for Major Rocks: Database for the Second Progress Report, Japan Nuclear Cycle Development Institute Technical Report, JNC TN8400 99-065 (1999).
- Sato, H. (1999b) : Measurements of Apparent Diffusion Coefficients (Da) for Cs(I), Ni(II) and Se(IV) in Bentonite with Silica Sand, Japan Nuclear Cycle Development Institute Technical Report, JNC TN8400 99-060.
- 柴田雅博,佐藤治夫,小田治恵,油井三和(1999):地層処分研究開発第2次取りまとめにおける 緩衝材への放射性元素の分配係数の設定,サイクル機構技術資料,JNC TN8400 99-072.

Shibutani, T., Yui, M. and Yoshikawa, H. (1994) : Sorption Mechanism of Pu, Am and Se on Sodium-Bentonite, Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.333, pp. 725-730.

澁谷朝紀,小原幸利,小田治恵,久保田満,久野義夫,柴田雅博(1999a):スメクタイトの物理・ 化学的特性およびNaCl溶液中でのH⁺との相互作用,サイクル機構技術資料,JNC TN8400 99-066. 澁谷朝紀,陶山忠宏,柴田雅博(1999b):核種のベントナイトおよび岩石に対する収着データベ ース,サイクル機構技術資料,JNC TN8410 99-050.

- 澁谷朝紀,陶山忠宏,柴田雅博(1999c):性能評価で用いる岩石に対する核種の分配係数,サイクル機構技術資料, JNC TN8410 99-051.
- Sposito, G. (1984) : The Surface Chemistry of Soils, Oxford University Press, New York.
- Stumm, W., and Morgan, J.J. (1996) : Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, John Wiley & Sons, New York.
- Suzuki, S., Sato, H. and Tachi, Y. (2003) : A Technical Problem in the Through-Diffusion Experiments for Compacted Bentonite. J. Nucl. Sci. Tech. 40(9), 698.
- 舘 幸男,小原幸利,内舘信幸,澁谷朝紀(1999): 圧縮ベントナイト中におけるPu, Amの拡散 挙動,サイクル機構技術資料, JNC TN8400 99-089.
- Tachi, Y. and Shibutani, T. (1999) : Sorption behavior of nickel on bentonite and rocks, JNC Technical Report.
- Tachi, Y., Shibutani, T., Sato, H. and Yui, M. (2001) : Experimental and modeling studies on sorption and diffusion of Radium in bentonite., Journal of contaminant hydrology 47, pp.171-186 (2001)
- 舘 幸男,栃木善克,陶山忠宏,齋藤好彦,Ochs,M.,油井三和(2009):地層処分安全評価のための核種の収着・拡散データベースシステムの開発, JAEA-Data/Code 2008-034.
- Tachi, Y., Seida, Y., Doi, R., Xia, X. and Yui, M. (2009a): Sorption and Diffusion of Cs in Horonobe-URL's Sedimentary Rock : Comparison and Model Prediction of Retardation Parameters from Sorption and Diffusion Experiments, In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1124, pp.573-579.
- Tachi, Y., Seida, Y., Yotsuji, K. and Yui, M. (2009b): Ionic diffusion and retardation in Horonobe sedimentary rock: Clay-based model approach, Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(13) Supplement 1, A1302 [Goldschmidt Conference 2009 Abstracts].
- Tachi, Y., Yotsuji, K., Seida, Y. and Yui, M. (2009c): Diffusion of Cesium and Iodine in Compacted Sodium Montmorillonite Under Different Saline Conditions, In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.1193, pp.545-552.
- Tachi, Y., Nakazawa, T., Ochs, M., Yotsuji, K., Suyama, T., Seida, Y., Yamada, N. and Yui, M. (2010): Diffusion and sorption of neptunium(V) in compacted montmorillonite : effects of carbonate and salinity, Radiochimica Acta (in press).
- 高橋正典(1989):放射能移行に関連する界面現象の研究,博士論文,東京大学.
- Tertre, E., Berger, G., Castet, S., Loubet, M. and Giffaut, E. (2005) : Experimental sorption of Ni²⁺, Cs⁺ and Ln³⁺ onto a montmorillonite up to 150°C, Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(21), pp.4937-4948.
- 栃木善克, 舘 幸男(2009): 緩衝材及び岩石中での核種の拡散データベースの整備, JAEA-Data/Code 2008-035.
- Tomioka, S., Kozaki, T., Takamatsu, H., Noda, N., Nisiyama, S., Kozai, N., Suzuki, S. and Sato, S. (2008) : Analysis of microstructural images of dry and water-saturated compacted bentonite samples observed with X-ray micro CT, Applied Clay Science, (in press).
- Tournassat, C., Greneche, J.-M., Tisserand, D. and Charlet, L. (2004) : The titration of clay minerals. I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.273, pp.224-233.
- Turner, D.R., Pabalan, R.T., and Bertetti, F.P. (1998) : Neptunium(V) sorption on montmorillonite: An experimental and surface complexation modeling study, Clays and Clay Minerals, 46, pp.259-269.

上平 恒(1998):水の分子工学,講談社サイエンティフィック.

- Van Loon, L.R., Glaus, M.A. and Müller, W. (2007): Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion, Applied Geochemistry, 22, pp.2536-2552.
- Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G. (1948) : Theory of the Stabillity of Lyophobic Colloids, Elsevier Publishing Company, Inc., New York.
- Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P. and Charlet L. (1994) : The acid/base chemistry of Montmorillonite, Radiochim. Acta, 66/67, pp.157-162.
- Wanner, H., Albinsson, Y., Wieland, E. (1996) : A thermodynamic surface model for caesium sorption on bentonite, Fresenius' J. Anal. Chem., 354, pp.763–769.
- Williams, W. E. (1953) : Solution of a Modified Poisson-Boltzmann Equation for a Single Plane Double Layer, Proc. Phys. Soc., A66, pp.372-381.
- Wu, T., Amayri, S., Drebert, J., Van Loon, L.R. and Reich, T. (2009) : Neptunium(V) sorption and diffusion in Opalinus clay, Environ. Sci. Technol., 43, pp.6567-6571.
- Zachara, J.M. and McKinley, J.P. (1993) : Influence of hydrolysis on the sorption of metal cations by smectites: Importance of edge coordination reactions, Aquatic Sci., 55, pp.250-261.
- Zavarin, M. and Bruton, C.J. (2004) : A non-electrostatic surface complexation approach to modeling radionuclide migration at the Nevada Test Site : II. Alminosilicates, U.S. DOE, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-TR-208672.

This is a blank page.

.

表1. SI 基本単位		
甘木旦	SI 基本ì	単位
盔半里	名称	記号
長さ	メートル	m
質 量	キログラム	kg
時 間	秒	s
電 流	アンペア	А
熱力学温度	ケルビン	Κ
物質量	モル	mol
光 度	カンデラ	cd

表2.基本単位	立を用いて表されるSI組立単作	立の例
組立量	SI 基本単位	
加工工业	名称	記号
面	積 平方メートル	m ²
体	積 立法メートル	m^3
速さ,速	度 メートル毎秒	m/s
加速	度 メートル毎秒毎秒	m/s^2
波	数 毎メートル	m ⁻¹
密度,質量密	度 キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面 積 密	度 キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比 体	積 立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密	度 アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁界の強	さ アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) ,濃	度 モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃	度 キログラム毎立法メートル	kg/m ³
輝	度 カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈 折 率	^(b) (数字の) 1	1
比透磁率	^(b) (数字の) 1	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのこと を表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

			SI 組立単位	
組立量	夕称 記号	他のSI単位による	SI基本単位による	
	山小	рL /J	表し方	表し方
平 面 角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立 体 角	ステラジアン(6)	$sr^{(c)}$	1 (6)	$m^{2/}m^{2}$
周 波 数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	Ν		m kg s ⁻²
压力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷,電気量	クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	\mathbf{S}	A/V	$m^{2}kg^{1}s^{3}A^{2}$
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^{-2} A^{-1}$
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m ²	$\text{kg s}^2 \text{A}^1$
インダクタンス	ヘンリー	Η	Wb/A	$m^2 kg s^2 A^2$
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光東	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量,比エネルギー分与,	グレイ	Gv	J/kg	$m^2 s^{-2}$
カーマ	<u> </u>	α,	oning	in 5
線量当量,周辺線量当量,方向	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	$m^2 s^{-2}$
性線量当量,個人線量当量			ong	
<u>酸 素 活 性</u>	カタール	kat		s ¹ mol

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや

(g)単位シーベルト (PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ祖立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭品を作しに単位はもは本 コヒーレントではない。
 (b)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として祖立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (c)測光学ではステラジアンという名称と記号車を単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用もれる。エルシウス度とケルビンの 単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度開層を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide)は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (b)単位やヘベルト(PV 2002, 70, 205)についてにPM動音2(CF 2002)を参照。

主 4	畄 はの由に田右の夕かし記旦た合す。CI 知 古 単 はの 刷	
37.4		

	S	I 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	$m^2 kg s^2$
表 面 張 九	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2} s^{2}$
熱 伝 導 率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA
表 面 電 荷	ウーロン毎平方メートル	C/m^2	m ⁻² sA
電 束 密 度 , 電 気 変 位	クーロン毎平方メートル	C/m^2	m ⁻² sA
誘 電 率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透磁 率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー,モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^{2} kg s^{2} K^{1} mol^{1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2 s^{-3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放 射 輝 度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	$m^{-3} s^{-1} mol$

表 5. SI 接頭語					
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	э 9	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ಲಿ ಇ	р
10^{6}	メガ	Μ	$10^{.15}$	フェムト	f
10^{3}	+ 1	k	$10^{\cdot 18}$	アト	а
10^{2}	ヘクト	h	$10^{\cdot 21}$	ゼプト	z
10^1	デ カ	da	$10^{\cdot 24}$	ヨクト	У

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位			
名称	記号	SI 単位による値	
分	min	1 min=60s	
時	h	1h =60 min=3600 s	
日	d	1 d=24 h=86 400 s	
度	•	1°=(п/180) rad	
分	,	1'=(1/60)°=(п/10800) rad	
秒	"	1"=(1/60)'=(п/648000) rad	
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²	
リットル	L, 1	1L=11=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³	
トン	t	1t=10 ³ kg	

表7.	SIに属さないが、	SIと併用される単位で、	SI単位で

	表される数値が実験的に得られるもの			
名称		記号	SI 単位で表される数値	
	電子ボルト	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J	
	ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg	
	統一原子質量単位	u	1u=1 Da	
	天 文 単 位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m	

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位	7
-----------------------------	---

	名称		記号	SI 単位で表される数値
バ	_	イ	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa
水銀	柱ミリメー	トル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オン	グストロー	- J	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海		里	Μ	1 M=1852m
バ	-	ン	b	1 b=100fm ² =(10 ⁻¹² cm)2=10 ⁻²⁸ m ²
1	ツ	ŀ	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネ	-	パ	Np	の逆伝しの粉伝的な間接け
ベ		N	В	31単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
デ	ジベ	N	dB -	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位						
名称	記号	SI 単位で表される数値				
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J				
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N				
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s				
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$				
スチルブ	$^{\rm sb}$	1 sb =1cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²				
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx				
ガル	Gal	1 Gal =1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²				
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$				
ガウス	G	1 G =1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T				
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≙ (10 ³ /4π)A m ⁻¹				

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ▲ 」 は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例						
名称					記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
$\boldsymbol{\nu}$	\sim	ŀ	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				ド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
$\boldsymbol{\nu}$				ム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	1 γ =1 nT=10-9T
フ	エ		N	11		1フェルミ=1 fm=10-15m
メー	ートル	/系	カラ	ット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
\mathbb{P}				N	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
力			IJ	1	cal	1cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868。 (「IT」カロリー)4.184J(「熱化学」カロリー)
ξ	ク		П	\sim	μ	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$

この印刷物は再生紙を使用しています