

JNC TJ8400 2003-066

核種移行に関する基盤データ構築手法の検討

および個別モデルの高度化に関する研究

- 成果概要書 -

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2004年2月

三菱マテリアル株式会社

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構（Japan Nuclear Cycle Development Institute）
2004

核種移行に関する基盤データ構築手法の検討および個別モデルの高度化に関する研究

- 成果概要書 -

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

上田 真三*, 久野 義夫*

要 旨

現象理解に基づいた信頼性が高く性能評価と密接に関連したデータベースの整備方策を検討すると共に、地層処分システムの安全評価における核種移行の個別モデルとしてコロイド影響に関する文献調査、実験及び評価コードの開発を行った。

その結果、JNC-TDB に関しては最新の文献情報に基づき今後行うべき課題を抽出した。特にオーソライゼーションの観点では外部組織との連携が望まれ、地熱分野などの情報共有の可能性が見出された。JNC-SDB に関しては N_p のベントナイトへの収着について SDB 登録データを利用した等温線の評価を試み、整合性のあるデータが登録されていることを認識した。また、登録情報の信頼度を定量的に評価する方法を開発し、 P_u と N_i のベントナイトへの収着に関する登録データについて適用を試みた。この結果では、特に信頼性の高い情報は少なく、むしろ信頼性の低い情報の存在が指摘された。

コロイドに関する文献調査では、コロイドへの核種収着に関する多くの情報は時間スケールを考慮すると可逆的であることが示唆され、さらに今後の試験における留意点を整理した。多孔質系媒体中のコロイド共存下での核種移行に関するカラム実験では S_r をトレーサとして用い、コロイドの共存によりイオンだけの場合と異なる移行挙動が観察され、これを解析した。また多孔質系におけるコロイド共存下での核種移行を評価する数値解析コード COLFRAC-MRL を開発し、今後より現象理解を深めていくための技術整備を図った。

本報告書は、三菱マテリアル株式会社が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所環境保全・研究開発センター処分研究部

処分バリア性能研究グループ

* 三菱マテリアル株式会社

**Studies on Data Base Management for Nuclide Migration and Improvement of
Individual Models (Summary)**

(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)

Shinzo Ueta*, Yoshio Kuno*

Abstract

Methods of management of database which was based on understanding of phenomena, reliable, and closely related with performance assessment were studied on parallel with researches for individual model improvement by means of literature survey, column experiment, and analysis code development.

For future management of JNC-TDB was discussed with the latest literatures. Collaboration with outer organization was considered necessary especially on authorization of the TDB. One of the outer organizations could be found in geo-thermal research field.

For future management of JNC-SDB, sorption isotherm of Np on bentonite was tested, and the consistency of the data in SDB was found. A semi-quantitative evaluation method of the reliability of the data was developed and tested with the sorption of Pu and Ni on bentonite. The result shows moderateness of the method and some literature data was considered unreliable by the evaluation.

From the literature survey of ir/reversibility of nuclide sorption on colloid showed that apparent irreversibility may often be caused by slow kinetics. Additionally, some general recommendation on the system to be studied was discussed.

The column experiment of Sr migration facilitated by colloid through porous media was carried out and analysed by COLFRAC-MRL code. The code was developed to simulate the colloid facilitated migration through porous media.

This Work was performed by Mitsubishi Materials Corporation under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

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

* Mitsubishi Materials Corporation

目 次

1. はじめに	1
2. 実施項目	1
3. 放射性元素の溶解度や化学種を推定するための基盤データ構築手法の検討	2
4. JNC-SDB を中心とした収着係数の信頼度付与のための手法開発.....	7
4.1 Np を対象とした SDB の試用によるデータ信頼性の検討	7
4.1.1 利用したデータ	7
4.1.2 吸着等温線の評価.....	8
4.2 SDB への信頼性付与方法の検討	10
5. コロイドに対する核種収着の可逆・不可逆性に関するデータの整備	11
6. コロイド共存核種移行評価コードの多孔質媒体系での適用性検討	12
6.1 カラム試験	12
6.1.1 カラム試験の方法.....	12
6.1.2 バッチ式収着試験の方法	15
6.1.3 カラム試験結果	16
6.1.4 バッチ式収着試験結果.....	20
6.2 COLFRAC-MRL による移行実験の数値解析	22
7. コロイド共存系核種移行評価コードの亀裂ネットワーク扱いの高度化	24
8. おわりに	26
9. 参考文献	27

目 次

図 4-1 Np のベントナイトへの分配係数の吸着等温線 (JNC-SDB.ver1 全データ)	8
図 4-2 Np のベントナイトへの分配係数の濃度依存性 (酸化性雰囲気)	9
図 4-3 Np のベントナイトへの分配係数の濃度依存性 (還元性雰囲気)	9
図 6-1 カラム試験装置の構成	13
図 6-2 カラムの詳細	13
図 6-3 バッチ式収着試験の概念	15
図 6-4 I のカラムからの破過挙動 (カラム長さ 5cm)	18
図 6-5 Sr-90 (単体) のカラムからの破過挙動 (カラム長さ 5cm)	18
図 6-6 ベントナイトコロイドのカラムからの破過挙動 (カラム長さ 5cm)	19
図 6-7 Sr-90 (コロイドあり, コロイドなし) の流出挙動 (カラム長さ 5cm)	19
図 6-8 ベントナイトコロイドへの Sr-90 の収着量の経時変化 (収着試験)	21
図 6-9 コロイド共存下のストロンチウムのカラム試験結果と数値解析結果の比較	23
図 7-1 COLFRAC-MRL の検証計算結果	25

表 目 次

表 3-1	最新の文献に基づく TDB 構築に関わる情報の概要	4
表 3-2	今後 JNC-TDB に要求される課題の整理 (技術的課題)	5
表 3-3	今後 JNC-TDB に要求される課題の整理 (技術的課題を除く)	6
表 6-1	カラム試験の条件	14
表 6-2	コロイド/Sr 間の収着試験条件	16
表 6-3	数値解析に使われた移流拡散パラメータ (コロイド共存下のストロンチウムのカラム試験)	23

1. はじめに

サイクル機構は、高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性を示す「第2次取りまとめ」を1999年11月に国に提出した。「第2次取りまとめ」にあたり、サイクル機構は、地層処分システムの安全評価で必要となる核種移行データベース（放射性元素の熱力学データベース：放射性元素の溶解度や化学種を推定するもの、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：放射性元素のベントナイトおよび岩石への収着の度合いを示すもの）を開発・整備した。これら放射性元素の溶解度、化学種や収着の度合いを推定する上で基盤となるデータは、第2次取りまとめでの課題を踏まえ、より現象理解に基づいた信頼性の高いデータベースとして整備してゆく必要がある。また、天然環境において放射性元素がコロイドに収着して移行する可能性があり、地層処分システムの安全評価における核種移行の個別モデルを高度化する上では、放射性元素の化学種や収着の度合いを踏まえた現象理解に基づくコロイド影響も考慮した評価が必要である。

そこで、本件では、国内外における最新の専門家による研究内容の調査を通じて、基盤データ構築手法を検討する。また、収着データベース（JNC-SDB）を用いて、収着係数の信頼度を付与するための手法を開発する。さらに、コロイドに対する核種収着の可逆・不可逆性評価、コロイドの影響を考慮したモデル（コード）に基づく核種移行モデルの高度化を図るためのデータ・コードの整備を行う。これらにより、より現象理解に基づいた信頼性の高い核種移行評価を可能にし、地層処分システムの安全評価手法の高度化に資する。

2. 実施項目

- (1) 放射性元素の溶解度や化学種を推定するための基盤データ構築手法の検討
- (2) JNC-SDB を中心とした収着係数の信頼度付与のための手法開発
- (3) コロイドに対する核種収着の可逆・不可逆性に関するデータの整備
- (4) コロイド共存核種移行評価コードの多孔質媒体系での適用性検討
- (5) コロイド共存系核種移行評価コードの亀裂ネットワーク扱いの高度化

3. 放射性元素の溶解度や化学種を推定するための基盤データ構築手法の検討

放射性元素の溶解度や化学種を推定するための基盤データである熱力学データは、第2次取りまとめでの課題を踏まえ、より現象理解に基づいた信頼性の高いデータベースとして整備してゆく必要がある。データベース整備にあたっては、第2次取りまとめ以降の最新の研究を網羅すると共に、国内外の幅広い専門家を含め、オールジャパンで、データや実験手法のレビューを行うことが求められている。以上の背景を踏まえ、サイクル機構と協議しながら、国内外における最新の専門家による研究内容の調査を通じて、基盤データ構築手法を検討した。

TDB等基盤データ構築手法を検討するために、本節では第2次取りまとめ以降に公開された文献情報を対象に、溶解度測定や熱力学データの設定に関わる最新文献情報の概括を実施し、基盤データ構築に関わる課題を調査した。

検索の結果、JNCが主著者である文献6件を含む総数21件の文献が抽出された。JNCにより報告された文献は既にJNCにおいて検討済みであることから対象外とし、その他の論文からTDB構築に関わる情報を抽出し表3-1に概括した。内容は個別元素の溶解度測定最新結果に関するものから、TDBの今後に関する指摘まで種々の内容を含む。

既に第2次取りまとめの時点でJNCが認識されている事項に加え、前節で概括した課題及び本報告書で推論した課題を含めて今後JNC-TDBに技術的に要求される課題を表3-2に整理した。整理した各事項については、各元素ごとに課題としての妥当性を具体的に検討する必要がある。

また、熱力学データは普遍的なものであるため、そのデータベースについてはJNC内部の利用や放射性廃棄物処分分野のみの利用に限定することなく、もっと幅広く利用することも目指すべきである。このような観点から、特に技術的ではない課題も指摘される。これらを推論し表3-3に示した。

TDB構築のためのデータ整備や構築後の適正な運用を行うにあたって、構築に必要な作業段階を一般論的に整理した。以下の～の作業段階が要求されると考えられる。

調査対象とする「元素 - 配位子 - 環境条件」組み合わせの選定

文献調査・整理

基礎実験

評価・計算

レビュー

検証実験

検証調査

オーソライズ

を除く ~ の作業項目については、全て JNC 内部で行い得るものであるが、については外部組織の参画が望ましい。関連する既存の外部組織の公式な活動を調査した結果、学会活動に関しては熱力学データベース整備は行われていないようである。このため外部組織の参画にあたっては、原則基礎から立ち上げる必要がある。なお、化学工学会の「基礎物性部会」は、部会の主旨において将来可能性のある受け皿の一つとして挙げられる。(実際に部会が受け入れるかどうかは判断できない。)

地熱分野では地球化学元素について熱力学データベースを活用しており、放射性廃棄物処分分野と類似した研究活動がなされている。レビューだけでなく実験の実施に関しても共同する外部組織として期待し得る。

合金熱力学分野では合金組成の評価などで熱力学データベースを活用しているが、水溶液系のデータは比較的マイナーである。しかしデータベースの考え方などは類似している点が多いと考えられ、レビューに関しては共同する外部組織として期待し得る。

外部組織の立ち上げをゼロから検討するのではなく、上記の各点を勘案して既存の組織や分野を活用することにより、効率的に今後の TDB 開発体制を構築することができると考えられる。

表 3-1 最新の文献に基づく TDB 構築に関わる情報の概要

項目	内容
Tc の溶解度	Re をアナログ元素として代用して酸化条件及び無酸素条件の溶解度実験から，既存の熱力学データが適切であることを示した[Kim, et al., 2003]。既存データの信頼性向上の観点で引用し得る。
Se の溶解度	Ar ガス循環グローブボックス内の低酸素条件下で金属セレンの溶解度を測定し，既存の熱力学データを用い重合形成を考慮しないで計算した予想値よりも Se 濃度が高い値であることを示した[飯田ら，2000]。既存データの見直しの観点で引用し得る。
Np の溶解度	中性領域の水溶液中で， NpO_2^{2+} が NpO_2 結晶として沈殿することを X 線粉末結晶回折，XAFS 及び SEM を用いて確認した[Roberts, et al., 2003]。酸化性雰囲気中の Np の溶解度制限固相に関する信頼性向上の観点で引用し得る。
Th の溶解度	$\text{ThO}_2(c)$ の 90 °での溶解度積を調査し，既存のモデルによる計算結果と一致することを示した [Rai, et al., 2000] 。Th の熱力学データの温度依存性の観点で引用し得る。
アクチニド元素の有機物との錯体形成	有機キレート化剤(EDTA, HEDTA, NTA, IDA, クエン酸, しゅう酸)と Sr, Am 及び Cm 溶解度試験を行い，時間分解レーザー蛍光分光法を用いて Cm(III)が HEDTA, クエン酸及びしゅう酸と錯形成することを示した[Felmy, et al., 2001]。有機物との錯形成に関するデータの充実の観点で引用し得る。
TDB の更新について	Nagra/PSI の TDB について，改訂版(01/01)においてアクチニドや多くの核分裂生成物のデータを追加し，内容の 70%以上を改定したことを報告。このうち U, Np, Pu, Am 及び Tc については NEA の TDB プロジェクトの推奨値を利用している。また，Th, Sn, Eu, Pd, Al については溶解度，硫化物錯体及びけい酸塩錯体もレビューした。Zr, Ni 及び Se まだレビュー段階であるが，炭酸塩錯体などのデータ不足が指摘されている [Hummel, et al., 2002]。 加水分解種や炭酸錯体について重点的に検討し，その他の化学形については既存のデータベースにおける検討結果を取り入れて，Np と Pu について独自に熱力学データベースをとりまとめた[山口，2000]。 これらは，JNC-TDB 以外の TDB との比較検討の観点で引用し得る。
TDB に関する今後に向けた指摘	アクチニドの環境影響評価の観点から，今後更に調査が必要な影響項目として次を指摘した。混合系・複合系条件，温度条件，溶解度制限固相，固溶体，錯化剤，及び酸化還元反応の反応速度や平衡状態 [Rai, 2002]。

表 3-2 今後 JNC-TDB に要求される課題の整理（技術的課題）

（具体的には元素ごとに妥当性を検討する必要あり）

区分*	課題	内容
a	コアデータの選定	TDB の中核にすべき元素や配位子などの条件を考慮し、データベース整備の優先度の高いデータ（コアデータ）を選定する。
a	高イオン強度条件下での評価	高イオン強度の環境中での活量補正の方法とデータの充実。具体的には Pitzer, SIT, Davies, Debye-Huckel 等のモデルの選択と計算に必要なデータの整備。
c	高イオン強度条件下での評価	低イオン強度では無視し得る配位子の影響の顕在化。たとえば Br ⁻ , NH ₄ ⁺ 等の影響の考慮必要性の判断。及び考慮する必要があった場合のデータの整備。
a, b	温度依存性	溶解度等の算出における熱力学データの温度依存性に関する情報の充実。
a	セメント溶液条件下でのデータ不足・適用性の確認	セメント溶液条件下でのデータの整備。及び評価における既存データの適用性の確認など。
a, b	固溶体、共沈現象の影響	種々の成分が共存する場合に起こり得る、溶解度制限固相になり得る固溶体の影響や、共沈現象の影響の把握。
a	データベースの内部整合性の問題	地球化学元素 TDB と放射性元素 TDB におけるコアデータの不一致の解消。
a	熱力学データの系統性の評価	溶解反応の平衡定数だけでなく、より熱理的に本質的な G _f , H _f などのパラメータによる TDB の整備。 また、Unified theory, Hard-sphere theory などに基づくデータ傾向性との整合性の確認。
a, b	第 2 次取りまとめ以降の新データの取り込み	溶解度測定結果や溶解度制限固相に関する新たな情報など、個別元素に関する新たに測定されたデータのレビューと TDB への取り込み。
a	OECD/NEA のレビューとの整合性及びデータの取り込み	U を始めとして、OECD/NEA で順次レビューされ公開されている TDB の内容との整合性の確認や、必要に応じたデータ取り込みの検討。
b	他の TDB との内容比較	Nagra/PSI の TDB や日本原子力研究所で進められている TDB 整備結果などとの内容との整合性の確認や、必要に応じたデータ取り込みの検討。
b, c	有機物（錯化剤）との錯形成に関する情報の取り込み	廃棄体に混在しえる種々の有機キレート剤やフミン酸に代表される天然有機物などとの錯形成情報の TDB への取り込み。
b, c	混合系・複合系条件の影響	単純な試験系で測定された溶解度を基に設定された熱力学データからは推定し得ない、複雑な環境条件で生成する複合的組成の錯イオンや溶解度制限固相の存在の影響把握など。
b	酸化還元反応の反応速度や平衡状態の影響	特に還元雰囲気の実験において重要になる安定した還元性条件の成立性に関する確認。

* 区分) a: 第 2 次取りまとめまでの JNC-TDB の課題として既に認識されている事項

b: 前節の文献調査で推論された事項

c: 本報告書における独自の推論

表 3-3 今後 JNC-TDB に要求される課題の整理（技術的課題を除く）

課 題	内 容
データベースのニ ーズ調査	JNC 内部の利用や放射性廃棄物処分分野のみの利用に限定しないでデータベースを利用することを想定するにあたり、他分野での TDB の必要性をまず調査することが必要である。他分野としては、放射性廃棄物処分分野では TRU 廃棄物、ウラン系廃棄物、及び LLW などが挙げられる。また放射性廃棄物処分以外の分野では、地熱等の地球化学分野などが挙げられる。
データベース開発 構造の検討	コアデータの選定等の技術的課題とは別に、上欄で指摘した他分野での利用を考えた場合、データベースの内部構造をより多くのユーザーにとって利用し易い形態に置き換えていくことが考えられる。
開発体制の検討	試験によるデータの取得や現象の確認、適切なデータの選定、データベースのレビューの実施、別途実施されている類似データベース構築活動との整合性などの観点から、外部組織との連携も含めて効率的な実施体制を検討する。

4. JNC-SDB を中心とした収着係数の信頼度付与のための手法開発

JNC-SDB に取り込まれている核種のベントナイトおよび岩石に対する収着データは 19,890 件に及ぶ。収着データは放射性元素のベントナイトや岩石への収着の度合いを表すものであり、放射性元素の溶解度以下でデータ取得が行われる。また、収着メカニズム解明のためには、放射性元素の化学種を正確に推定できることが重要である。JNC-SDB には、様々な実験条件・手法で得られたデータが含まれており、全てのデータを同一の条件や信頼度で評価することはできない。そのため、個々のデータに対し、データの信頼度を付与し、信頼度に応じた評価を行う必要がある。

そこで、収着データの信頼度として、どのような実験条件等を考慮すれば良いか、また各パラメータの信頼度のレベルをどう考慮すれば良いか等の検討を実施した。また、抽出された実験条件等と各々の信頼度レベルに基づき、実際に JNC-SDB に取り込まれているデータの一部を用いて信頼度を付与し、その適用性を確認した。

実施項目は次の 2 項目である。

Np を対象とした SDB の試用によるデータ信頼性の検討

SDB への信頼性付与方法の検討

4.1 Np を対象とした SDB の試用によるデータ信頼性の検討

ここでは既に SDB に登録されているデータの信頼度を把握するために、比較的多くの実験情報が登録されたデータを対象に、データの整合性や利用価値の検討を試みた。JNC-SDB から登録データを抽出し、Np のベントナイトへの収着に関する等温線の評価を試みた。

4.1.1 利用したデータ

評価で利用したデータは JNC-SDB.ver1 (渋谷, 1999) から引用した。元素は Np, 収着媒体はベントナイトとし、該当するデータを以下のように抽出した。それらを図 4-1 に示す。データを大気雰囲気取得されたデータとそれ以外に区分し、吸着等温線の評価を試みた。

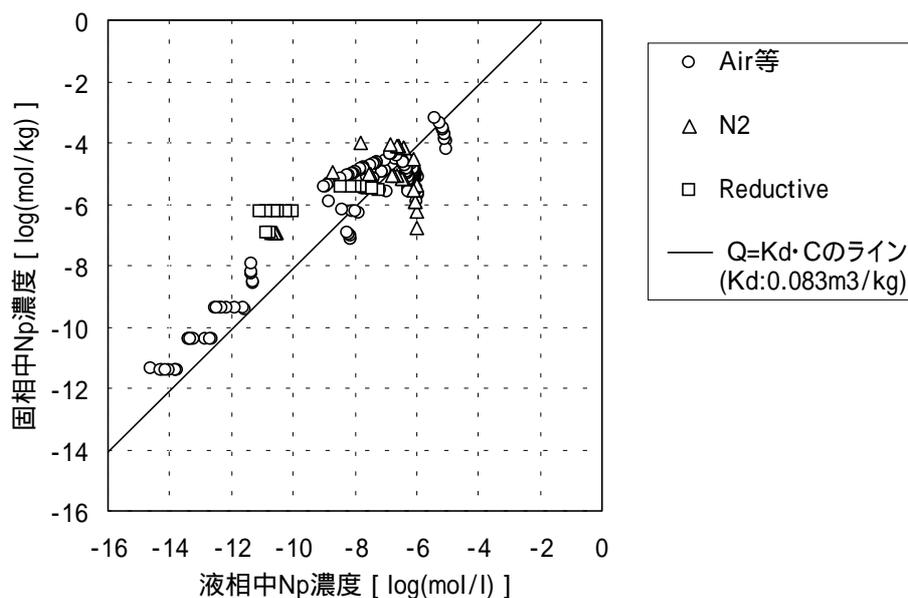


図 4-1 Np のベントナイトへの分配係数の吸着等温線 (JNC-SDB.ver1 全データ)

注) ラインに相当する Kd 値は全データの対数平均値を用いた。

4.1.2 吸着等温線の評価

酸化性雰囲気データのデータをフロインドリッヒ型及びラングミュア型の吸着等温線で評価した結果を図 4-2 に示す。また、還元剤を使った場合及び N₂ 雰囲気データのデータをフロインドリッヒ型吸着等温線で評価した結果を図 4-3 に示す。

SDB に登録されているデータのうち、測定条件が充実している収着データを用いて吸着等温線の評価を試み、その結果、比較的整合的な一連のデータを取得することができた。この試みに基づき、測定条件について情報が充実している登録データは信頼度が高いと推測することができた。

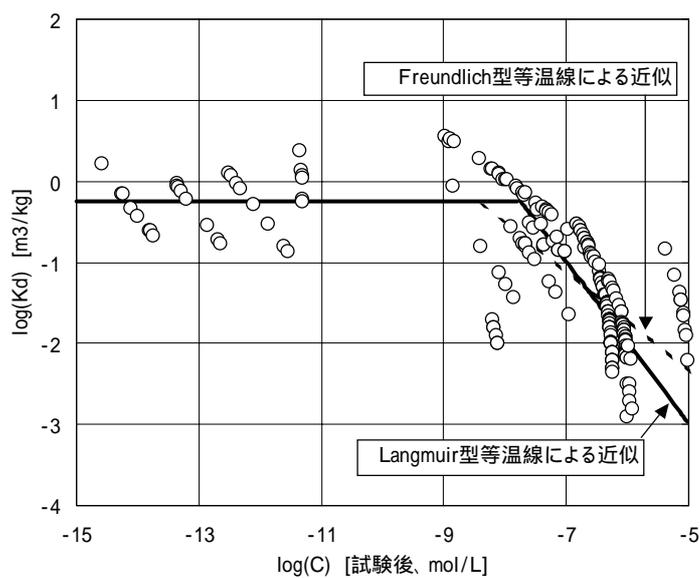


図 4-2 Np のベントナイトへの分配係数の濃度依存性（酸化性雰囲気）

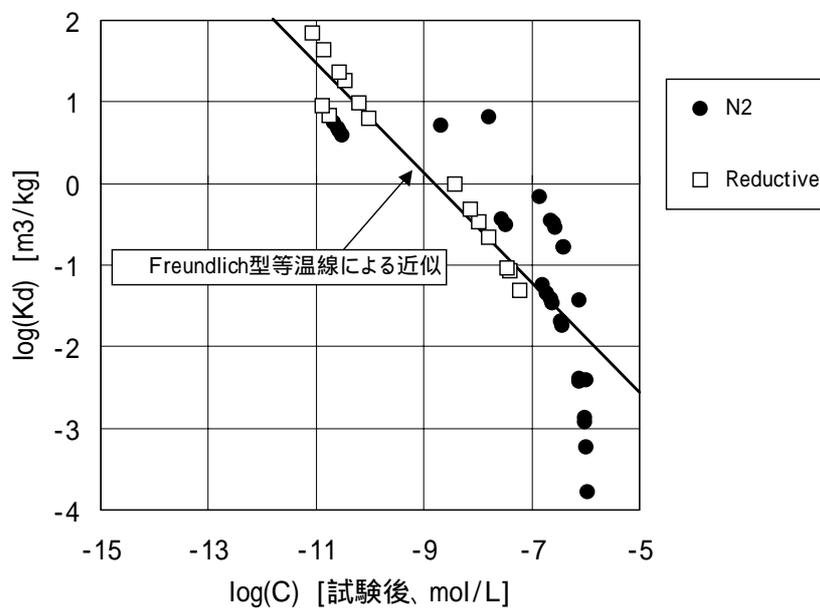


図 4-3 Np のベントナイトへの分配係数の濃度依存性（還元性雰囲気）

4.2 SDB への信頼性付与方法の検討

これまで JNC が開発してきた JNC-SDB の今後の検討課題として、データの改善だけでなく、性能評価により密接に関連したデータベースを構築することが必要である。ここではより良いデータベース構築の一環として、データの信頼度を定量的に把握する手法を検討した。そのために、Kd の信頼性に関わる分類方法を開発し、実際にベントナイト系緩衝材と母岩のデータを対象に適用を試みた。

信頼性の分類方法は次の 3 点を考慮して開発した。

- ドキュメント化及び Kd 情報に関する完璧さ
- 報告されたデータの品質
- データの整合性

それぞれの項目に対応する情報の有無に基づき点数化を行い、最終的に class1 (信頼性が高い)、class2 (信頼しえる)、class3 (あまり信頼できない、データを使用する場合には注意が必要)、class4 (部分的に信頼できない、ただし定性的には利用可能)、及び unreliable (信頼できない) の 5 段階の分類がなされる。

この手法の適用性を検討するため JNC-SDB 中の Ni - ベントナイト及び Pu - ベントナイトのデータセットを用いて実際に評価を行い次の成果を得た。

- 適用した分類項目は、Kd 測定実験の概要を記述するのに充分適切であった。
- より良くデータを評価するために、多くのケースで JNC-SDB に記載された情報だけでなく元文献に立ち戻る必要が生じた。
- Ni の場合、6 件の文献は“信頼できない”と判断された。その他は class2 と class 3 に分類され、class1 と class4 は該当しなかった。
- Pu の場合、4 件の文献は“信頼できない”と判断された。その他は class2 と class 3 に分類され、class1 と class4 は該当しなかった。
- 提案した分類項目に基づく信頼度の得点率が同程度であってもデータ整合性が異なるケースがあったが、調整の結果同程度にすることができた。異なる研究をより良く識別するためには整合性の評価に際して重み付けが必要である。

この方法の適用性を確認し改良していくためには、さらにケーススタディを行うことが望ましい。なお、研究報告書においては本節の成果の詳細を Appendix として付した。

5. コロイドに対する核種収着の可逆・不可逆性に関するデータの整備

天然バリアにおける核種移行評価においては、地下水中に存在するコロイドの影響を考慮する必要がある。とくに、コロイドに放射性核種が収着し、核種がコロイドと共に移行することが懸念されている。そのため、コロイド - 核種間の収着反応の可逆・不可逆性は、核種の移行挙動に大きな影響を与えると考えられ、そのデータ整備が必要である。本研究では、文献調査によりコロイドへの核種の収着実験等に関する事例を収集し、収着反応の可逆・不可逆性やその収着反応速度を実験条件等も含めて整理した。

文献調査にあたっては、ベントナイトと有機物コロイドを対象に実施した。その結果、また実験上みかけ的に不可逆的と考えられたケースは緩慢な速度論的現象によるものであることが示唆され、適切に計画された実験系では、コロイドへの核種収着は、ほぼもしくは完全に可逆的であった。

また、コロイドへの核種収着の不可逆性を支配する要因について、評価上の重要核種と地球化学的環境条件の観点から考察して知見をまとめた。この整理結果から、今後の実験的調査において一般的な観点で必要とされる項目を抽出することができる。たとえば、次の各点が指摘される。

- 1) 可能な限り予想される環境条件で試験を行うことが必要である。しかし不要な条件を追求する無駄は省くべきである。
- 2) 放射性核種とコロイドの結合に関する時間スケールと反応形態が重要である。
- 3) 通常脱離反応には長期の時間を要することに留意すべきである。
- 4) コロイドのタイプが重要である。
- 5) 放射性核種の濃度が重要である。
- 6) 脱離反応の駆動力を熟考することが必要である。
- 7) コロイドが一定の環境条件を移動するのか、途中で異なる環境条件に遭遇するのが重要である。
- 8) バッチ試験を行うかカラム試験を行うかは二次的な問題である。
- 9) 反応物を速やかに系外に取り去ることが重要である。特にバッチ試験において。

なお、研究報告書においては本節の成果の詳細を Appendix として付した

6. コロイド共存核種移行評価コードの多孔質媒体系での適用性検討

コロイドの影響を考慮した核種移行評価のツールとして、平成 14 年度に整備した計算コード COLFRAC は、亀裂性媒体での核種移行に関しては良好に評価し得ることが実験に基づき確認されている。本研究では、多孔質媒体を対象としてコロイドが共存する核種移行試験を行い、実験結果とコード計算結果を比較することにより、COLFRAC の多孔質媒体系での適用性に関して検討を行った。

なお本研究では、核種（トレーサ）としては Sr、コロイド種としてはベントナイト系コロイドを用い、多孔質媒体としてはケイ砂（豊浦ケイ砂）を用いた。

6.1 カラム試験

6.1.1 カラム試験の方法

地下水中に存在するコロイド粒子に核種が収着して擬似コロイドを形成することにより、核種の移行が助長されることが懸念されている。ここでは多孔質の地質媒体を模擬した系でカラム試験を実施することにより、核種移行に及ぼす共存コロイドの影響を確認した。

使用した装置は、アクリル製の円筒形カラム（内径 2cm × 長さ 2cm および 5cm）であり、これにケイ砂（豊浦ケイ砂：粒径約 0.1 ~ 0.4mm）を充填して模擬多孔質媒体とした。トレーサ核種としては Sr-90 を用い、さらに収着性を低下させて移行を促進させるため、非放射性 Sr を添加して使用した。コロイドとしてはベントナイトを用いた。分析に関しては、流出液中のトレーサ濃度を液体シンチレーションカウンタで測定した。カラム試験装置の構成を図 6-1 に、カラム部分の詳細を図 6-2 に示す。

なおカラム試験では、非収着性トレーサ（I）の移行挙動、収着性トレーサ（Sr）の移行挙動、ベントナイトコロイド（単体）の移行挙動およびベントナイトコロイド/Sr 共存溶液での移行挙動を、それぞれ確認した。各カラム試験の条件を、表 6-1 にまとめて示す。

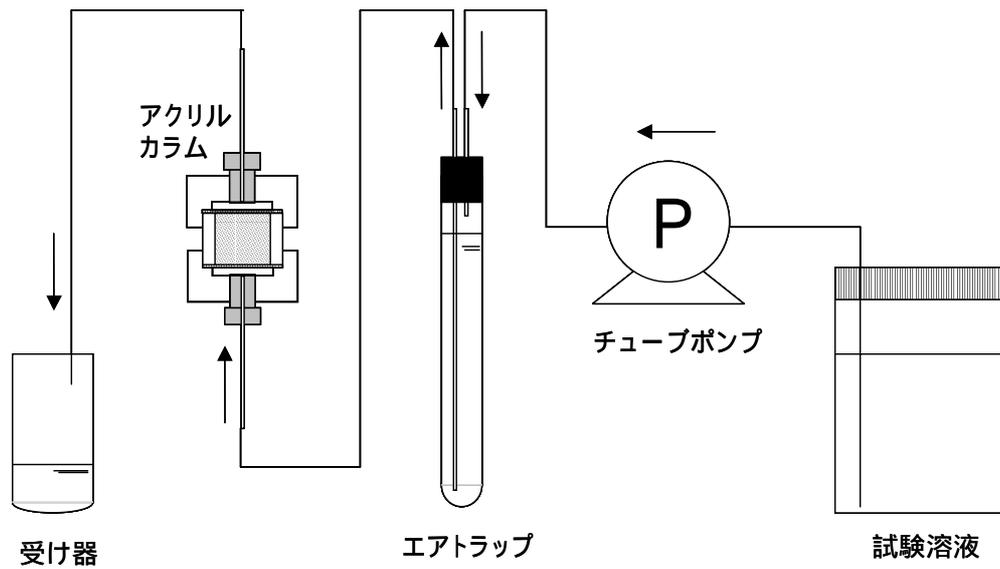


図 6-1 カラム試験装置の構成

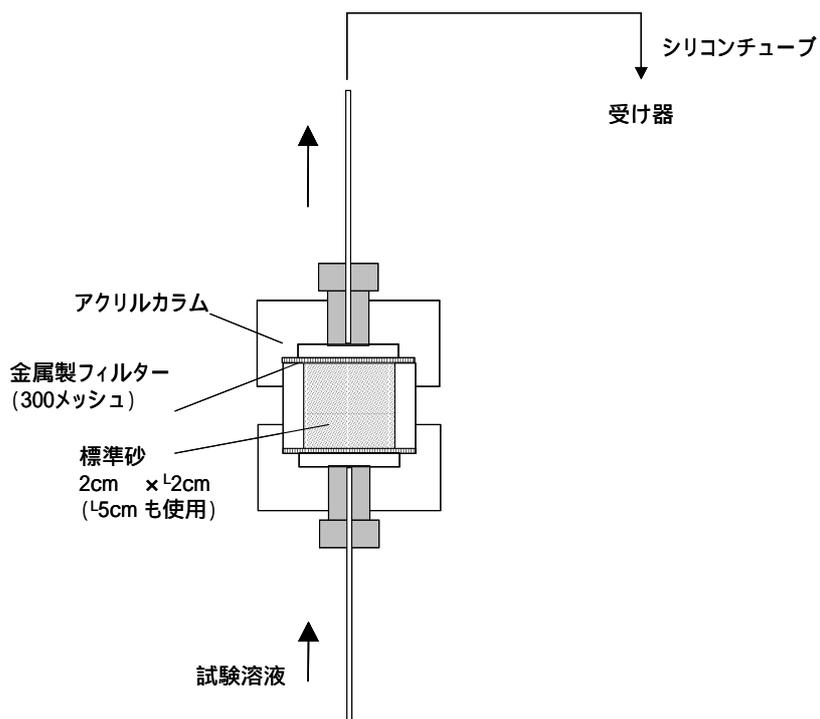


図 6-2 カラムの詳細

表 6-1 カラム試験の条件

項目	条件
多孔質媒体	豊浦ケイ砂をカラムに充填
カラム寸法	20mm × H20mm 20mm × H50mm
流量	約 5ml/hr
試験 1 (I 単体)	I 溶液 (非放射性 I : 289ppb) 分析方法 : I (ICP-MS)
試験 2 (ト्रेस単体)	Sr 溶液 (Sr-90 : 50Bq/ml + 非放射性 Sr : 100ppb) 分析方法 : Sr-90 (液体シンチレーションカウンタ)
試験 3 (Al 単体)	ベントナイトコロイド溶液 (0.8 μm メンブランフィルタでろ過したる液を使用) 方法分析 : Al (ICP-MS)
試験 4 (Al / ト्रेस 共存)	ベントナイトコロイド/Sr 共存溶液 (Sr-90 : 50Bq/ml + 非放射性 Sr : 100ppb + ベントナイトコロイド) 方法分析 : Sr-90 (液体シンチレーションカウンタ)

6.1.2 バッチ式収着試験の方法

多孔質媒体中でのトレーサの移行挙動にコロイドが及ぼす影響を検討するためには、コロイド/Sr 間の収着挙動を速度論的に把握することが重要であると考えられる。ここではバッチ式収着試験により、上述のカラム試験を踏襲した条件でのベントナイトコロイドへの Sr の収着特性について確認を行った。コロイドへの Sr の収着量を速度論的に評価するために、収着試験では経時的なサンプリングを行い、液相およびコロイド相に存在するトレーサ (Sr-90) 濃度の変化を確認した。

収着試験の概念を図 6-3 に示す。本収着試験ではコロイドからの Sr の脱離挙動についても確認を行った。また、ここでの収着試験の条件は前節で記述したカラム試験の条件と整合するようにした。ベントナイトコロイド溶液は、カラム試験と同様にメンブランフィルタ (孔径 0.8 μm) でろ過したる液を用いるものとした。採取した溶液はそのまま分析すると共に、限外ろ過 (MWCO:10000) を行ったる液についても分析を行い、両者の差からコロイドに収着した Sr-90 濃度を導出した。試験容器は静置状態を維持するものとし、Sr-90 濃度の確認には液体シンチレーションカウンタを用いた。以上の試験条件を表 6-2 にまとめる。

なお、カラムに充填した固相 (豊浦ケイ砂) とトレーサとの相互作用を確認するために、同様のバッチ式の収着試験を実施した。

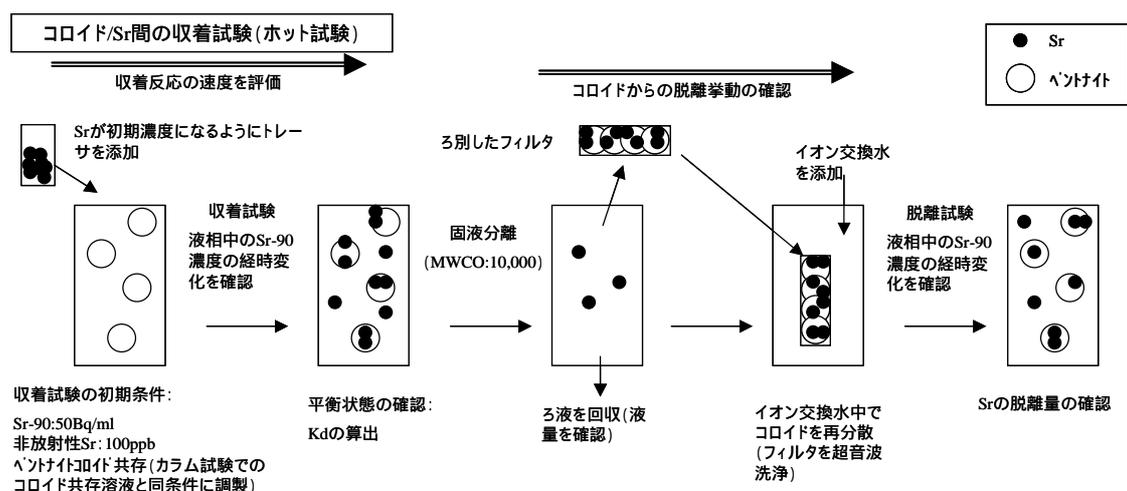


図 6-3 バッチ式収着試験の概念

表 6-2 コロイド/Sr 間の収着試験条件

項目	条件
試験溶液 ・収着試験 ・脱離試験	コロイド/Sr 共存溶液（カラム試験と同条件） （Sr-90：50Bq/ml + 非放射性 Sr：100ppb + ベントナイトコロイド） フィルター上の擬似コロイドを純水中で再分散
液量 ・収着試験 ・脱離試験	100ml 50ml
サンプルング間隔 ・収着試験 ・脱離試験	1 時間，3 時間，6 時間，1 日，3 日，7 日 分析方法：Sr-90（液体シンチレーションカウンタ） 1 時間，6 時間，1 日，2 日，6 日，10 日 分析方法：Sr-90（液体シンチレーションカウンタ）

6.1.3 カラム試験結果

カラム試験については、以下、5cm カラムでの結果を示す。

カラム内における水の流れを把握するために、ヨウ素イオン (I-) をトレーサとして用いた試験結果を図 6-4 に示す。破過曲線は速やかに破過して、 $C/C_0=1$ の状態に達することが分かる。これよりトレーサとして用いた I イオンは充填媒体への収着性が低く、また水の流れに顕著な滞留は起きていないものと考えられる。

コロイドが共存しない状態で Sr イオンをトレーサとして用いた試験結果を図 6-5 に示す。Sr についてはカラムに充填したケイ砂に収着することにより、遅延することが確認された。流出液量を間隙容積で規格化した場合、カラムからの流出量がカラム内の間隙容積の 500 倍の段階から流出が始まり、 $C/C_0 > 0.9$ の状態に達するのには 1500 倍以上の通液を要している。

ベントナイトコロイドのケイ砂充填カラム中での移行挙動を確認した試験結果を図 6-6 に示す。ベントナイトとしてモンモリロナイト純度が高いクニピア F（クニミネ工

業製)を用いていることから、モンモリロナイトの主要構成元素である Al の濃度を指標としてコロイド成分濃度を算出した。ベントナイトコロイドは通液開始の初期の段階では、非収着性のトレーサであるヨウ素イオンと同様に、破過曲線の速やかな立ち上がりが認められるが、その後、曲線の傾きは緩やかになり、流出濃度は比較的定常的な状態に達している (Ryan and Elimelech 1996, Chinju et al. 1999, 久野他 2002)。これらの結果より、ケイ砂充填カラム中ではベントナイトコロイドに対するフィルトレーション効果があることが推察された。ただし、流出濃度にはばらつきが見られ、この原因として、一旦、充填固相にフィルターされたコロイドの再移動化などが考えられた。

ベントナイトコロイドを共存させた Sr 溶液を用い、5cm のカラムに通液した試験結果を図 6-7 に示す。なお、ここではコロイドが共存しないケースでの試験結果も併せて示している。コロイドを共存させたケースでは破過曲線の傾きが緩やかであり、Sr の流出は抑制されている。これはベントナイトコロイドがケイ砂充填媒体中ではフィルトレーションされた影響であることが考えられ、この不動性のコロイド(ケイ砂に付着しているコロイド)に Sr が収着することによって、破過が抑制されていることが推察される。しかしながら、破過曲線はプラトーな状態を示さず、流出濃度は緩やかながら増加していく傾向を示している。コロイド自体は充填固相にフィルターされて、トレーサの移行を抑制する働きを有するものの、この不動状態のコロイドが再び移動化することにより、コロイドに収着していた Sr がコロイドとともにカラムから流出していることが考えられる。

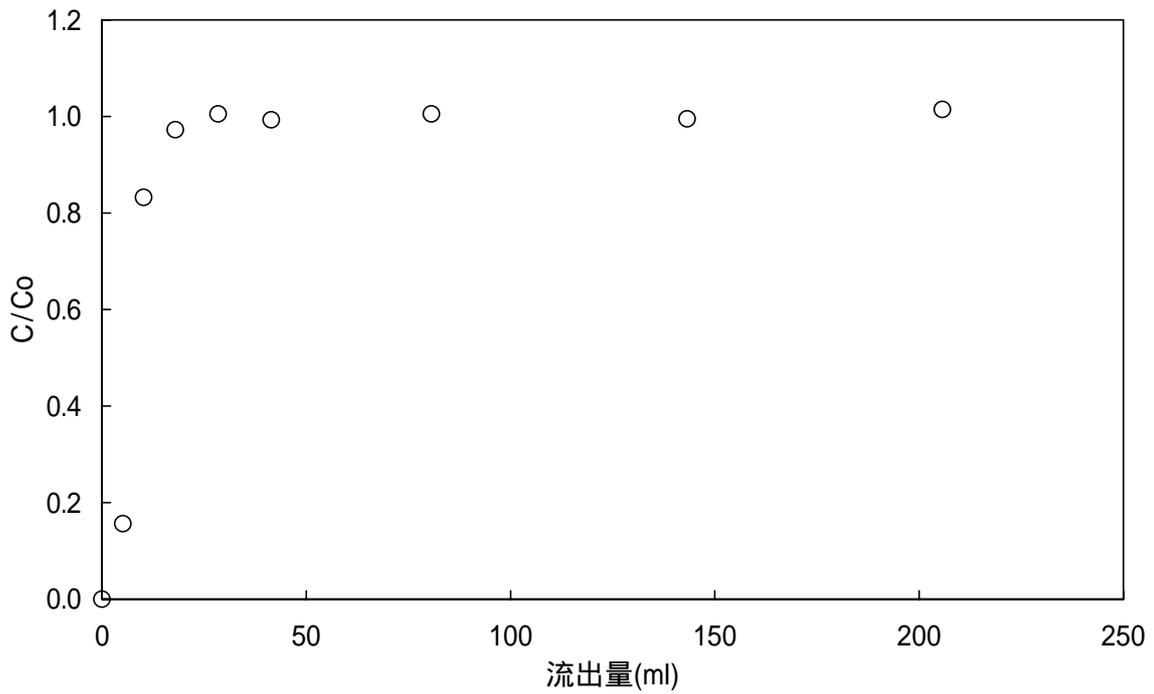


図 6-4 I のカラムからの破過挙動 (カラム長さ 5cm)

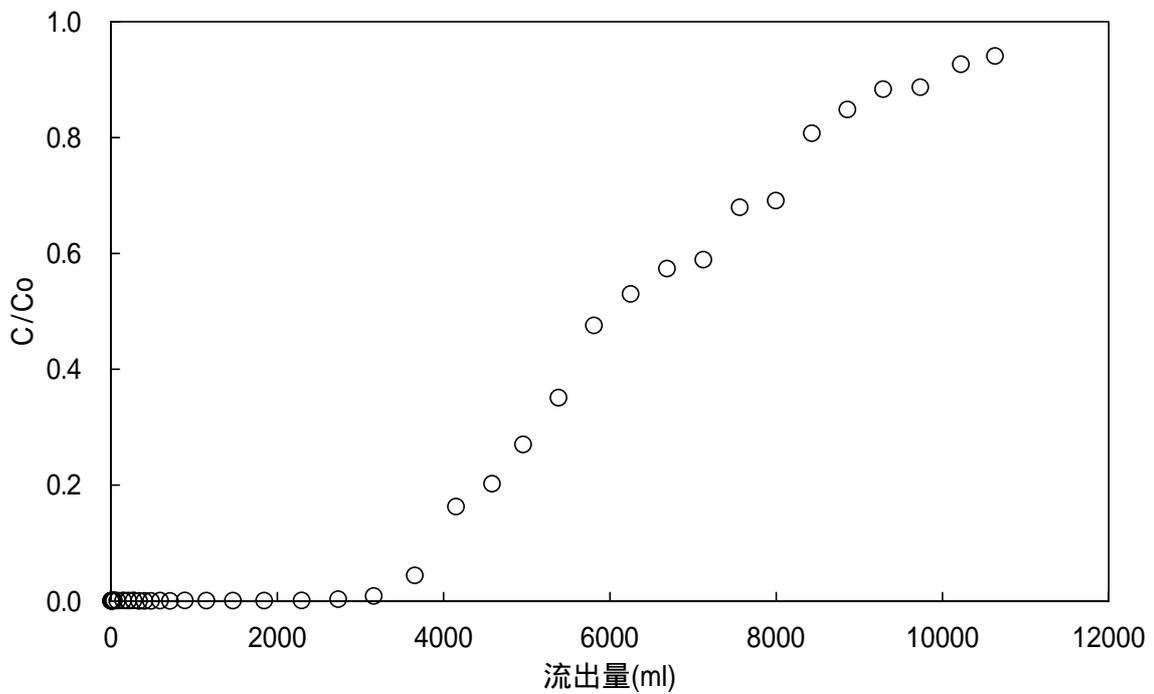


図 6-5 Sr-90 (単体) のカラムからの破過挙動 (カラム長さ 5cm)

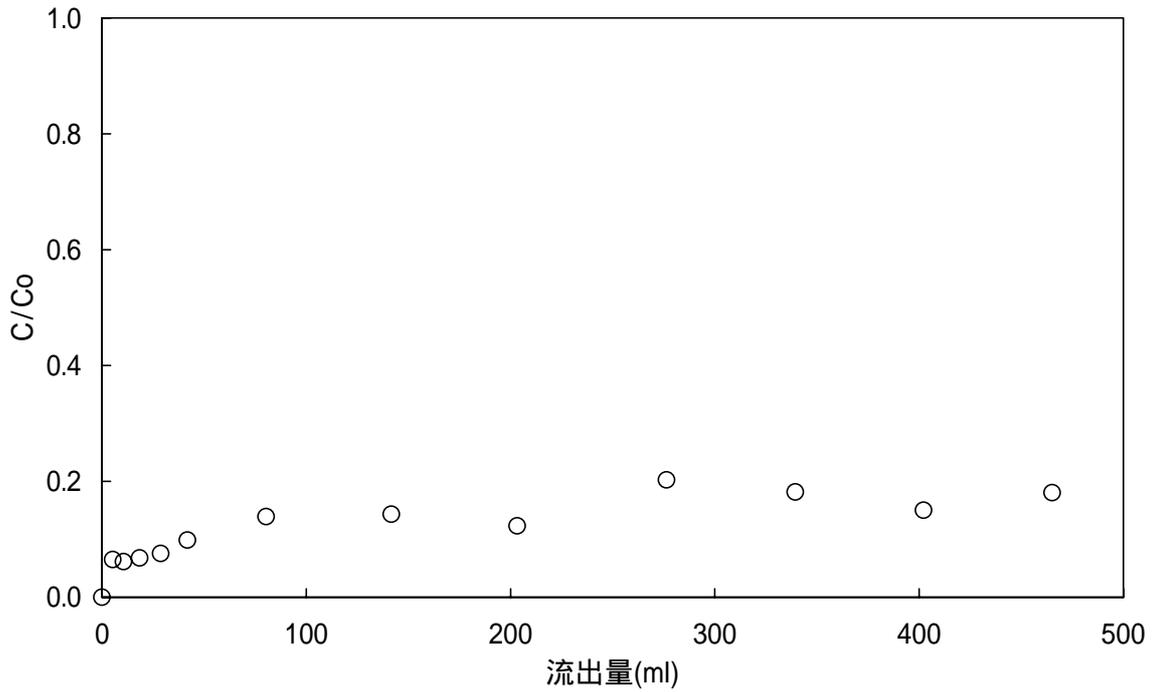


図 6-6 ベントナイトコロイドのカラムからの破過挙動 (カラム長さ 5cm)

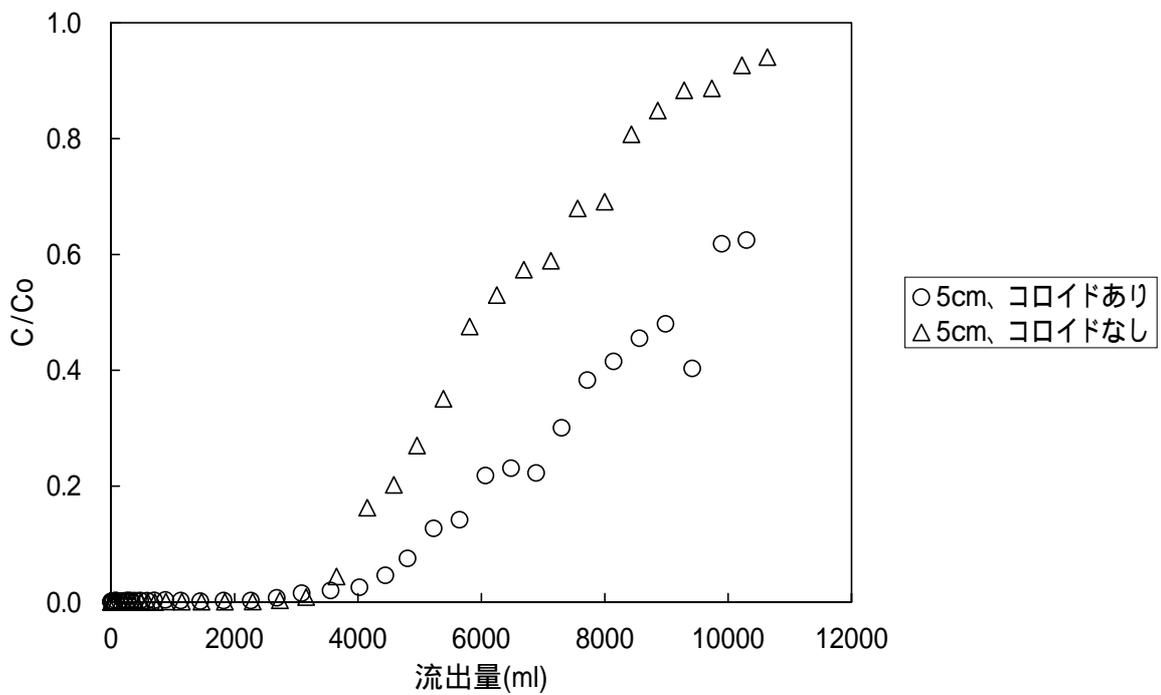


図 6-7 Sr-90 (コロイドあり, コロイドなし) の流出挙動 (カラム長さ 5cm)

6.1.4 バッチ式収着試験結果

ここではバッチ式収着試験の結果をまとめる。ベントナイトコロイドあるいはケイ砂への Sr-90 の分配係数 $K_d(\text{ml/g})$ は、以下の式から算出した。

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \frac{V}{M} \quad \dots 6.1.4-1$$

C : 収着平衡後の液相中の Sr-90 濃度(cpm/ml)

C_0 : ブランク試験における液相中の Sr-90 濃度 (コロイド溶液の場合は、コロイド分散液全体での Sr-90 濃度) (cpm/ml)

V : 液量 (ml)

M : コロイドないしケイ砂の重量 (g)

なお、本試験ではコロイドへの Sr の収着量を速度論的に評価するために、収着試験では経時的なサンプリングを行い、液相およびコロイド相に存在するトレーサ (Sr-90) 濃度の変化を確認した。ここでは以下の収着反応に関する式を仮定して、収着試験時の速度定数の見積もりを行った (Ibaraki and Sudicky 1995, 黒澤他 2003)。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \beta(KdC - S) \quad \dots 6.1.4-2$$

S : コロイドまたは砂への収着量 (cpm/g)

β : 収着量を基準としたときの速度定数(1/day)

C : 液相での濃度(cpm/ml)

t : 時間(day)

トレーサ (Sr-90) のベントナイトコロイドへの収着挙動を把握するために、バッチ式収着試験を実施した。今回の試験で用いたクニピア F の組成は $(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{0.33} (\text{Al}_{1.67} \text{Mg}_{0.33}) \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ (FW:359, ただし浸出性の Na, Ca についてはコロイド重量として考慮しない) と考えることができる。Al 濃度からモンモリロナイトコロイドの全体の濃度を算出したところ、5.5ppm であった。

このコロイド溶液にトレーサを添加した収着試験の結果を図 6-8 に示す。なお、このグラフの縦軸はコロイドの単位重量(1g)当りに収着している Sr-90 の収着量(cpm)を表している。ベントナイトコロイドへの Sr-90 の収着は極めて速く進行し、1 時間 (0.04 日) 経

過の時点で、すでにほぼ収着平衡に達していると見なされる。7日経過時点でのデータを用いて分配係数及び速度定数を算出したところ、 $K_d=1.2E+3$ (m^3/kg)、 $\lambda=2.2E+0$ ($1/day$)の値が得られた。

一方、同様にコロイドからの Sr の脱離挙動を確認したところ、収着側で平衡に達するよりも脱離側で平衡に達するほうが遅く、1日程度を要することが観察された。これらの収着や脱離の機構を解明するには、さらに詳細なメカニズムの検討が必要であると思われるが、1価カチオン (Na) と2価カチオン (Sr) とのイオン交換のおこりやすさ等が、これらの挙動に影響していることが推察される。

なお、カラムに充填した固相 (豊浦ケイ砂) とトレーサとの収着挙動についても、同様に確認を行った。

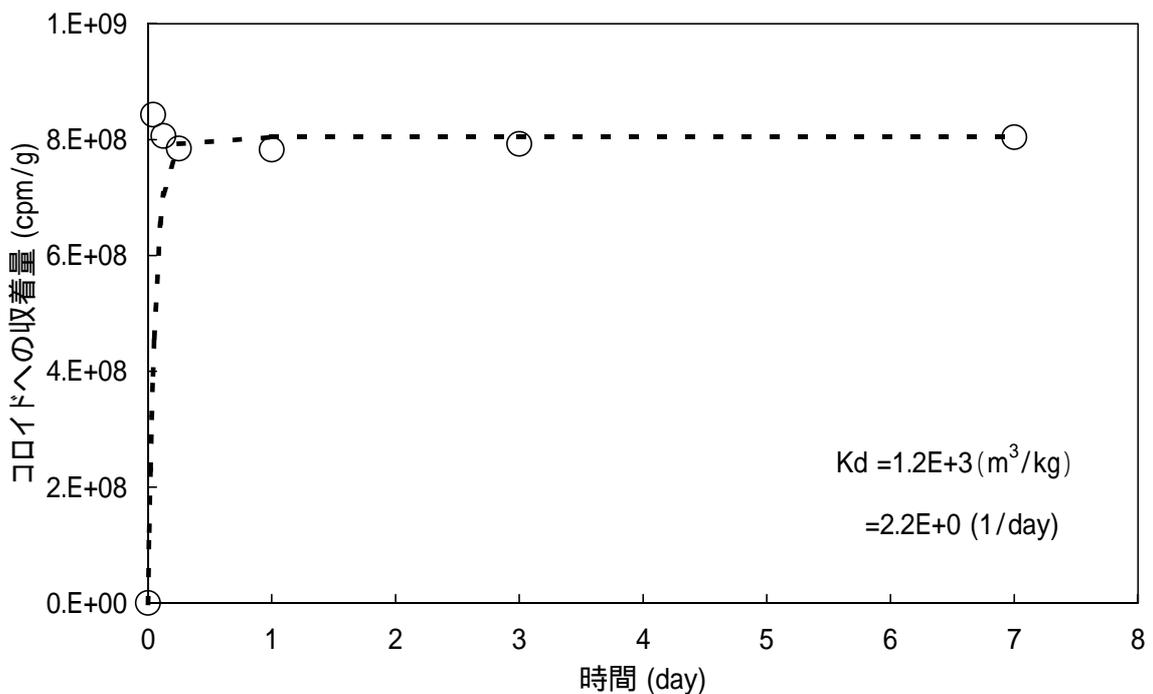


図 6-8 ベントナイトコロイドへの Sr-90 の収着量の経時変化 (収着試験)

6.2 COLFRAC-MRL による移行実験の数値解析

COLFRAC-MRL は多孔質媒体中のコロイド移行解析コードとして、COLFRAC をベースに開発された。ここでは、前節で記述したカラム試験結果に対して、COLFRAC-MRL を用い、多孔質媒体中での溶質（ヨウ素、ストロンチウム）、コロイドおよびコロイドによって影響される溶質の移行について解析を行った結果を示す。

コロイド存在下でストロンチウムをトレーサとして実施した、5cm カラムでの実験および解析の結果を図 6-9 に示すとともに、表 6-3 に解析で設定したパラメータを示す。本解析ではストロンチウムのカラム中の遅延係数については 1460 の値を設定した。この値は、ストロンチウムのみでのトレーサ試験時の遅延係数 1260 とほぼ同値である。

実験におけるストロンチウムの移行は、ベントナイトコロイドに収着したことに起因して緩やかな流出濃度の増加傾向を示している。これはコロイドが固相にフィルターされることにより、トレーサ単体でのケースよりトレーサの移行が抑制されるが、その一部は再移動化するために、全体としての流出濃度は微増傾向にあることが考えられた。COLFRAC-MRL ではフィルターされていたコロイドの再移動化過程を表すことができない。パラメータ（フィルトレーション係数）への取込み方の検討を含め、フィルターされていたコロイドの再移動化の把握は、コロイドによって促進される溶質移行を評価する上で重要であると考えられる。

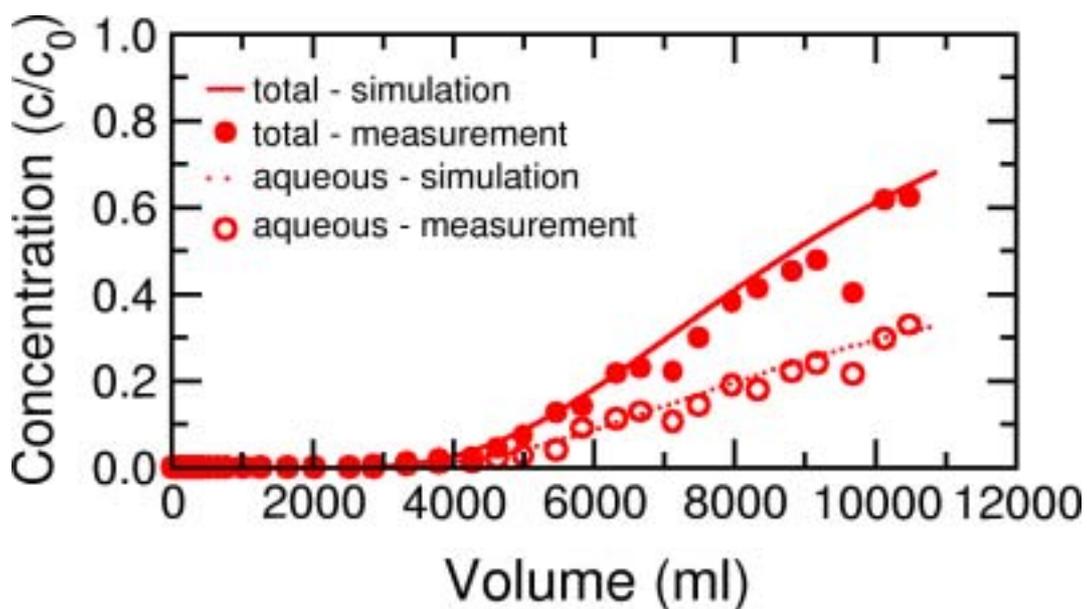


図 6-9 コロイド共存下のストロンチウムのカラム試験結果と数値解析結果の比較
 (総合溶質濃度, “イオン状+コロイドに収着した”濃度,
 と “イオン状”溶質濃度の破過曲線)

表 6-3 数値解析に使われた移流拡散パラメータ (コロイド共存下のストロンチウムのカラム試験)

Parameter	Value
Retardation Factor R	1460
Distribution Coefficient colloid - solute K_d	$1.2 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}$
Filtration Coefficient	12 cm^{-1}
Porosity θ	0.36
Effective Diffusion Coefficient for Colloid D_{eff}	$0.06 \text{ cm}^2/\text{day}$
Longitudinal Dispersivity for colloid L	0.35 cm
Transverse Dispersivity for colloid T	0.035 cm
Effective Diffusion Coefficient for solute D_{eff}	$0.6 \text{ cm}^2/\text{day}$
Longitudinal Dispersivity for solute L	0.35 cm
Transverse Dispersivity for solute T	0.035 cm

7. コロイド共存系核種移行評価コードの亀裂ネットワーク扱いの高度化

COLFRAC は二次元の亀裂の入った多孔質媒体中でのコロイドによって促進される溶質の移行を解析する目的でオハイオ州立大学 Dr.Ibaraki らによって開発された数値解析コードである (Ibaraki and Sudicky, 1995a, b)。この数値解析コードは、多孔質媒体の間隙の大きさがコロイドよりも小さく、そのためコロイドの移行は亀裂の中のみで起こるということを前提としており、多孔質媒体中でのコロイドの移行は考慮されていなかった。

COLFRAC-MRL は COLFRAC を基にして Dr.Ibaraki により開発された、亀裂中並びに多孔質媒体中での両方においてコロイドの移行を取り扱えるように改良された数値解析コードである。そのため、コロイドによって促進される溶質の移行現象を亀裂中だけでなく多孔質媒体中においても取り扱うことが可能となっている。

COLFRAC では解析手法としてガラーキン法を基にした有限要素法が使われている。COLFRAC-MRL は前述のように COLFRAC を基としており、数値解析手法自体は同じ手法を使っている。数値解析手法は、Ibaraki and Sudicky (1995a) に詳細が記されている。

作成したコードについては、次の検証作業を実施した。コロイドフィルトレーションがない場合、溶質移行とコロイド移行の支配方程式は同一のものとなり、これらのプロセスは同等と見なすことができる。従って、多孔質媒体中での溶質移行の解析解 (Alves and van Genuchten, 1982) と COLFRAC-MRL のコロイド移行の解析解を比較することにより、COLFRAC-MRL の解析解の検証を行った。ここでは一次元の亀裂のない多孔質媒体中における移行を取り扱った。この検証問題では 100cm 長のカラムを設定し、最上部にソースを設けた。ソースはパルス入力とし、1.5 日経過後、ソースを取り除いた。ソースを取り除いた後も地下水が流れているので、カラム内に存在するコロイドは移流拡散を行いながらカラム内を移行していく。また、この検証には以下のパラメータ値が使われた。

- ・ 間隙流速：129 cm/day
- ・ 拡散係数：644 cm²/day (縦分散長：5.0 cm)
- ・ コロイドフィルトレーション係数：0.0

最上部に設けたソースから 50cm、90cm 下方で移動性コロイド濃度を測定し、その経時変化を図 7-1 に示す。COLFRAC-MRL と解析解 (Alves and van Genuchten, 1982) が大変よく一致しており、COLFRAC-MRL が適切にコーディングされたことが分かる。

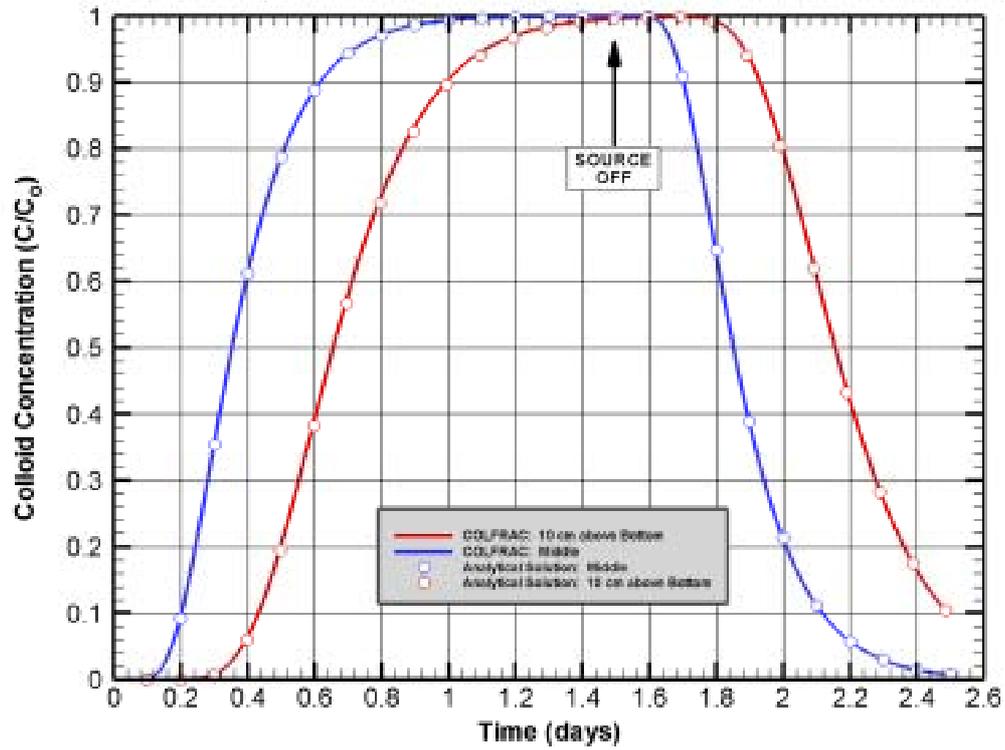


図 7-1 COLFRAC-MRL の検証計算結果

(100cm カラムにおける中央部及び入り口から 90cm 部のコロイド濃度と時間の関係)

8. おわりに

現象理解に基づいた信頼性が高く性能評価と密接に関連したデータベースの整備方策を検討すると共に、地層処分システムの安全評価における核種移行の個別モデルとしてコロイド影響に関する文献調査、実験及び評価コードの開発を行った。

その結果、JNC-TDB に関しては最新の文献情報に基づき今後行うべき課題を抽出した。特にオーソライゼーションの観点では外部組織との連携が望まれ、地熱分野などとの情報共有の可能性が見出された。JNC-SDB に関しては Np のベントナイトへの収着について SDB 登録データを利用した等温線の評価を試み、整合性のあるデータが登録されていることを認識した。また、登録情報の信頼度を定量的に評価する方法を開発し、 Pu と Ni のベントナイトへの収着に関する登録データについて適用を試みた。この結果では、特に信頼性の高い情報は少なく、むしろ信頼性の低い情報の存在が指摘された。

コロイドに関する文献調査では、コロイドへの核種収着に関する多くの情報は時間スケールを考慮すると可逆的であることが示唆され、さらに今後の試験における留意点を整理した。多孔質系媒体中のコロイド共存下での核種移行に関するカラム実験では Sr をトレーサとして用い、コロイドの共存によりイオンだけの場合と異なる移行挙動が観察され、これを解析した。また多孔質系におけるコロイド共存下での核種移行を評価する数値解析コード COLFRAC-MRL を開発し、今後より現象理解を深めていくための技術整備を図った。

今後はこれらの情報を十分に活用し、より現象に忠実なデータの取得、整備、及び現象理解を進めていく。

9. 参考文献

(4章参考文献)

澁谷朝紀, 柴田雅博, 他: “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”,
JNC TN8410 99-050 (1999)

(6章参考文献)

Chinju, H., et al.: “Deposition Behavior of Latex Particles in Filtration Process through Glass Packed Column”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.556, pp.743-750 (1999)

Ryan, J. N., Elimelech, M.: “Colloid Mobilization and Transport in Groundwater”, Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, Vol.107, pp.1-56 (1996)

久野義夫, 他: “亀裂岩石中でのコロイドおよび溶質の移行研究”, JNC TY8400 2001-007 (2002)

Ibaraki M., Sudicky E. A.: “Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media 1. Numerical formulation and sensitivity analysis”, Water Resour. Res., Vol.31, pp.2945-2960 (1995).

黒澤進, 他: “ベントナイトコロイド共存下での Cs⁺の岩石亀裂中の移行” 日本原子力学会「2003年秋の大会」, K55 (2003).

(7章参考文献)

Alves, W. J., and M. Th. van Genuchten.: “Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation”, U. S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Technical Bulletin No. 1661 (1982)

Ibaraki, M. and E. A. Sudicky: “Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media 1. Numerical formulation and sensitivity analysis”, Water Resour. Res., Vol.31, No.12, pp.2945–2960 (1995a)

Ibaraki, M. and E. A. Sudicky: “Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media 2. Fracture network examples”, Water Resour. Res., Vol.31, No.12, pp.2961–2969 (1995b)