

核種移行データベースの開発研究(Ⅲ)

概要版

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

1999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。

〒319-1194 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

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1194,
Japan

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

1999年2月

核種移行データベースの開発研究(Ⅲ)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

上田真三*、加藤博康*、黒澤進*、中澤俊之*

要 旨

核燃料サイクル開発機構では、高レベル放射性廃棄物処分第2次とりまとめレポートを作成中である。本研究は、レポート作成にあたって必要とされる核種移行データベース及び評価用モデルを整備することを目的として実施したものである。主な実施内容を以下に示す。

1. 核種移行データベースの品質保証

性能評価上重要な 21 元素に対し、溶液中の化学種及び固相の熱力学データ整備を進め、最終的な国際的専門家のレビューを行った。アクチノイド元素ごとの類似性などの指摘があり、データベースに反映した。

2. ベントナイトの間隙水化学とそのモデル化に関する検討

スメクタイトのイオン交換反応及び表面錯体反応と不純物の溶解を考慮した間隙水モデルを構築し、実験データとの比較検討を実施した。

3. 核種移行データ設定の信頼性向上のための吸着モデルの開発

Cs、Ra/Sr、Pb、Ni、Am についてイオン交換反応及び表面錯体反応を主体としたモデル化を行った。モデル評価値は実験結果と比較され、比較的良好な整合性を得た。

4. 核種移行評価の信頼性向上のためのデータ取得

変質ベントナイト透水試験、変質ベントナイトに対するコロイド透過試験、ベントナイト中での核種の拡散試験、ベントナイト及び岩石試料に対する核種の吸着試験を実施した。変質ベントナイトの透水係数は $1.3 \sim 5.1 \times 10^{-12} \text{m/s}$ 、アクチノイド元素の見かけの拡散係数は $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ 、Sm の岩石への分配係数は約 $6 \text{m}^3/\text{kg}$ などのデータが取得された。

5. コロイドの核種移行移行に与える影響の評価

コロイドを共存する場合の核種移行モデル(Hwang らのモデル)の信頼性評価、および岩盤がコロイドフィルトレーションを有する場合の核種移行解析を実施した。その結果、Hwang らのモデルの概念の妥当性、およびフィルトレーション効果により核種移行が大きく遅延されることが示唆された。

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の委託により実施した研究成果に関するものである。

核燃料サイクル開発機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能グループ

*三菱マテリアル株式会社 環境エネルギー研究所 環境システムグループ

Development of Database System for Performance Assessment (III)

S.Ueta*, H.Kato*, S.Kurosawa*, T.Nakazawa*

Abstract

JNC is preparing the second Performance Assessment Report for high level waste disposal. This research was carried out to prepare the database and assessment model for nuclide migration analysis for the report. The main results are as follows.

1. Quality assurance of nuclide migration database

Thermodynamic database for formation and complexation of 21 elements was developed. International researchers reviewed the database. The review comments, for example the analogousness of actinide elements, were reflected on the database.

2. Modeling study for bentonite porewater chemistry

The porewater chemistry was modeled with ion exchange reaction and surface complexation reaction. The predicted chemistry was compared with the empirical data.

3. Modeling study for nuclide sorption.

The sorptivity of Cs, Ra/Sr, Pb, Ni, Am was modeled with ion exchange reaction and surface complexation reaction. The predicted sorptivity was compared with the empirical data and showed the good agreements.

4. Data acquisition for reliable assessment

Hydraulic tests and colloid transport tests with altered bentonite, nuclide diffusion experiments with bentonite and sorption experiments with rocks and bentonite were carried out. The hydraulic conductivity of the altered bentonite was $1.3 \sim 5.1 \times 10^{-12} \text{m/s}$, the apparent diffusivities of the actinide elements were in the range of $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$, and distribution coefficients of Sm were approximately $6 \text{ m}^3/\text{kg}$.

5. Evaluation of colloidal effect on nuclide migration

An evaluation of validity of analytical model for nuclide migration under existence of colloids (Hwang's model), and an analysis of nuclide migration including colloids filtration effect were carried out. As a result, it was indicated that a concept of the Hwang's model were appropriate, and it was suggested that nuclide migration was retarded by colloids filtration.

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.

*Energy & Ecosystem Laboratories, Environmental system group, Mitsubishi Materials Corporation

目次

1. はじめに	1
2. 研究計画	2
2.1 研究目的	2
2.2 研究項目	2
2.3 研究内容	2
2.3.1 核種移行データベースの品質保証	2
2.3.2 ベントナイトの間隙水化学とそのモデル化に関する検討	3
2.3.3 核種移行データ設定の信頼向上性のための収着モデルの開発	3
2.3.4 核種移行評価の信頼性向上のためのデータ取得	3
2.3.5 コロイドの核種移行に与える影響の評価	4
2.4 研究工程	4
3. 核種移行データベースの品質保証	6
3.1 熱力学データベース	6
3.2 ベントナイトおよび岩石への収着／拡散データベース	8
4. ベントナイト間隙水化学とそのモデル化に関する検討	10
5. 核種移行データ設定の信頼性のための吸着モデルの開発	12
5.1 ベントナイトへの収着モデル	12
5.2 岩石への核種収着モデル	12
6. 核種移行評価の信頼性向上のためのデータの取得	13
6.1 変質ベントナイトの透水試験	13
6.2 変質ベントナイトに対するコロイド透過試験	15
6.3 ベントナイト中での核種の拡散試験	17
6.4 ベントナイトおよび岩石試料に対する核種の吸着試験	22
6.4.1 Th の収着試験	22
6.4.2 Sm の収着試験	26
6.4.3 Zr の収着試験	30
6.4 まとめ	34

7. コロイドの核種移行に与える影響の評価	35
7.1 コロイド－溶質－岩石間での相互作用を考慮した核種移行解析モデルの信頼性評価	35
7.1.1 イオン／コロイド移行試験	35
7.1.2 モデルの信頼性評価	41
7.2 処分条件でのコロイドの影響の予測評価	43
8. おわりに	46

図目次

図 3.2-1 Overview of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system	9
図 6.3-1 各元素の見かけの拡散係数の密度依存性	19
図 6.3-2 各元素の分配係数の密度依存性	21
図 6.4.1-1 収着試験バッチ液相濃度から算出した Th の分配係数	24
図 6.4.1-2 収着試験バッチ固相の Th 濃度から算出した Th の分配係数	25
図 6.4.2-1 Sm の分配係数(容器への収着の補正にブランク試験結果を使用)	28
図 6.4.2-2 Sm の分配係数(容器への収着の補正に収着試験バッチ容器壁への 収着量測定値を使用)	29
図 6.4.3-1 液相濃度変化から算出した Zr の分配係数	32
図 6.4.3-2 収着試験バッチ固相から脱離させた Zr の量から算出した分配係数	33
図 7.1.1-1 モンモロナイトコロイドの破過曲線	37
図 7.1.1-2 モンモロナイトコロイドを共存しない場合の Sr^{2+} および Γ の破過曲線	38
図 7.1.1-3 モンモロナイトコロイドを共存した場合の Sr^{2+} および Γ の破過曲線	40
図 7.2-1 フィルトレーションを考慮した場合の核種を吸着したコロイドの移行	45

表目次

表 2-1 研究工程	5
表 6.1-1 透水係数算出にあたっての各パラメータの値	14
表 6.3-1 ベントナイト中での核種の見かけの拡散係数測定条件	17
表 6.3-2 拡散試験マトリクス(乾燥密度、試験液性および試験件数)	17
表 6.3-3 各元素に対するベントナイト中での見かけの拡散係数測定結果	18
表 6.4.1-1 Th の収着試験マトリクス	22
表 6.4.1-2 Th の収着試験条件	22
表 6.4.2-1 Sm の収着試験件数	26
表 6.4.2-2 Sm の収着試験条件	26
表 6.4.3-1 Zr の収着試験件数	30
表 6.4.3-2 Zr の収着試験条件	30

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物地層処分の第2次とりまとめに向けて、核種移行解析の基礎データとして、より信頼性の高い、充実した核種移行に関するデータベースが求められている。本研究は、第2次とりまとめで必要となるこれらのデータベースを整備し、核種移行解析で用いるべきパラメータの設定に資することを目的として実施した。

昨年度までに、熱力学データベース、ベントナイト及び岩石への核種の吸着・拡散データベースの基礎調査と構築を進めており、本年度は調査を継続するとともに、品質保証に関わる作業を実施した。具体的には、データベースの追跡可能性(traceability)、再現性(reproducibility)、科学的防御性(scientific defensibility)を担保するためのドキュメントの作成を進めた。またデータベースを用いての核種移行評価のためのデータ設定で重要となる、ベントナイト間隙水組成のモデル化の検討、圧縮ベントナイトに対する収着モデルによる分配係数の推定、及びその収着モデルの開発を行い、データ設定の信頼性向上に努めた。さらに、第2次とりまとめにおける核種移行評価の前提となるシナリオ及びデータ設定の信頼性を向上するために、緩衝材および岩石の核種移行遅延特性に関するデータ取得及びコロイドの影響を考慮した岩体中の核種移行の評価を実施した。なお、本報告書を作成するに際し、内容が豊富なことから主要な成果を整理して本編とし、各項目の詳細は別冊とする構成とした。種々のモデル化の方法やデータについては、別冊を参照されたい。

2. 研究計画

2.1 研究目的

高レベル放射性廃棄物地層処分研究の第2次とりまとめに向けて、核種移行解析の基礎データとして、より信頼性の高い、充実した核種移行に関するデータベースが求められている。本研究は、第2次とりまとめで必要となるこれらデータベースを整備し、核種移行解析で用いるべきパラメータの設定に資することを目的とする。

本研究では、昨年度までに実施してきた熱力学データベース、ベントナイトおよび岩石への核種の吸着／拡散データベースの最終的な見直し作業と、第2次とりまとめにおいて利用するにあたっての品質保証手続きを行う。具体的には、データベースの追跡可能性(traceability)、再現性(re-producibility)、科学的防衛性(scientific defensibility)を担保するためのドキュメントを作成する。

また、データベースを用いての核種移行評価のためのデータ設定に重要となる、ベントナイト間隙水組成のモデル化の検討、圧縮ベントナイトに対する収着モデルによる分配係数の推定、およびその収着モデルの開発を行い、データ設定の信頼性向上に資する。

さらに、第2次とりまとめにおける、核種移行評価の前提となるシナリオおよびデータ設定の信頼性を向上するために、緩衝材、岩石の核種移行遅延特性に関するデータ取得およびコロイドの影響を考慮した岩体中の核種移行の評価を実施することとする。

2.2 研究項目

- (1) 核種移行データベースの品質保証
- (2) ベントナイトの間隙水化学とそのモデル化に関する検討
- (3) 核種移行データ設定の信頼性向上のための吸着モデルの開発
- (4) 核種移行評価の信頼性向上のためのデータ取得
- (5) コロイドの核種移行に与える影響評価

2.3 研究内容

2.3.1 核種移行データベースの品質保証

(1) 熱力学データベース

昨年度までに整備してきた、21種類の元素(Ni, Se, Zr, Nb, Tc, Pd, Sn, Sb, Sm, Pb, Bi, Po, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm)の熱力学データベースの凍結、公開に向けて、従来の成果を評価するために、数名の国際的専門家を含むレビュー委員会を開催する。さらに、レビューの結果を反映して、熱力学データベースについて、追跡可能性、再現性、科学的防衛性が確保された公開ドキュメントを作成する。

(2) ベントナイトおよび岩石への吸着／拡散データベース

昨年度までに整備してきた、ベントナイトおよび岩石への17種類の元素(Zr, Nb, Pd, Sb, Sm, Pb, Bi, Po, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm)の吸着／拡散データベースに対し、必要に応じて最新の知見を取り入れて改良を行うとともに、追跡可能性、再現性、科学的防御性が確保された公開ドキュメントを作成する。

2.3.2 ベントナイトの間隙水化学とそのモデル化に関する検討

核種の溶解度を支配するベントナイト間隙水水質は、性能評価上重要な要素であるが、現状では実験による直接測定は容易でないために、第2次とりまとめにおいては、現象理解に基づいたモデルによる推定が必要である。それゆえ、実験結果とモデルの比較によるモデルの検証を行うとともに、処分環境で取り扱うべき反応およびその熱力学データの選定等について検討を行い、外部の専門家の見解を聴取し、その結果を取りまとめる。

さらに、間隙水水質の推定に用いる地球化学計算コードの検証のために、動燃事業団殿の協力のもと、コード間での比較計算を実施する。

2.3.3 核種移行データ設定の信頼性向上のための吸着モデルの開発

核種移行評価上の重要な入力パラメータであるベントナイトおよび岩石への核種の分配係数の信頼性向上のために、メカニズムを考慮した吸着のモデル化を行う。本年度は昨年度までに実施した、Cs, Ra/Sr, PbおよびNiのベントナイトへの吸着モデルの見直しを行うとともに、上述の熱力学データベース、間隙水推定モデルと整合のとれた入力データを用いて、処分環境での分配係数の推定を行う。

さらに、三価のアクチニドの代表として、Amのベントナイトへの吸着のモデル化を試みるとともに、従来のモデルの岩石への適応可能性の検討を行う。

2.3.4 核種移行評価の信頼性向上のためのデータ取得

第2次とりまとめにおける核種移行評価の前提となるシナリオとして、緩衝材のコロイドフィльтраーションおよび拡散場の担保という緩衝材機能がある。長期にわたるこれら機能の確認のため、加速的に変質させた緩衝材試料の透水性およびコロイドフィльтраーションに関するデータ取得を行う。さらに、核種移行評価における設定データの信頼性を向上させるための確認試験として、緩衝材中の拡散試験、ベントナイトおよび岩石試料への核種の吸着試験を実施し、見かけの拡散係数および分配係数を取得する。

2.3.5 コロイドの核種移行に与える影響の評価

(1) コロイド-溶質-岩石間での相互作用を考慮した核種移行解析モデルの信頼性評価

亀裂性岩盤中での核種移行にコロイドが与える影響を評価するため、昨年度(平成8年度)はコロイド-溶質-岩石間の相互作用を考慮する Hwang らのモデルにより、核種移行について解析を行った。本年度は、それら解析結果の信頼性を評価するため、イオン/コロイドの移行試験から得られるデータをもとに Hwang らのモデルの検証を検討する。また、得られた知見から性能評価モデルとしての高度化を検討する。この際、Hwang らのモデルの検証試験の計画および実施にあたっては、動燃事業団殿に対し必要な支援を行う。

(2) 処分条件でのコロイドの影響の予測評価

実際の処分環境下においてコロイドが移行する場合、コロイドは岩盤の亀裂形状によってはフィルトレーションされることが考えられる。ここでは、幾つかの参照ケースについてコロイドのフィルトレーションを考慮した場合の核種移行について予測評価を行う。ただし、ケースの設定にあたっては、事前に動燃事業団殿と協議のうえ決定するものとする。

2.4. 研究工程

本研究の研究工程を表 2-1 に示す。

表 2-1 研究工程

項目	平成10年				平成11年	
	9	10	11	12	1	2
1. 核種移行データベースの品質保証						
1.1 熱力学データベース						
1.2 ベントナイトおよび岩石への収着／拡散データベース						
2. ベントナイトの間隙水化学とそのモデル化に関する検討						
3. 核種移行データの設定の信頼性向上のための吸着モデルの開発						
4. 核種移行評価の信頼性向上のためのデータ取得						
4.1 変質ベントナイトの透水試験						
4.2 変質ベントナイトに対するコロイド透過試験						
4.3 ベントナイト中での核種の拡散試験						
・拡散試験						
・解析／結果整理						—
4.4 ベントナイトおよび岩石試料に対する核種の収着試験						
・溶解度確認試験						
・収着試験						
・解析／結果整理						—
5. コロイドの核種移行に与える影響評価						
5.1 コロイド－溶質－岩石間での相互作用を考慮した核種移行解析モデルの信頼性評価						
5.2 処分条件でのコロイドの影響の予測評価						

3.核種移行データベースの品質保証

核種移行データベースの品質保証に関しては、溶解度や地下水中での化学種変化を計算する上で重要な熱力学データベースと、性能評価上重要なパラメータであるベントナイト及び岩石への収着／拡散データベースをそれぞれ検討した。

3.1 熱力学データベース

昨年度までに整備してきた、21種類の元素(Ni, Se, Zr, Nb, Tc, Pd, Sn, Sb, Sm, Pb, Bi, Po, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm)の熱力学データベースの凍結、公開に向けて、従来の成果を評価するために、数名の国際的専門家を含むレビュー委員会を開催した。さらに、レビューの結果を反映して、熱力学データベースについて、追跡性、再現性、科学的防御性が確保された公開ドキュメントを作成するための基本的な技術資料を作成した。

(1) レビュー委員会

最終とりまとめのためのレビュー委員会は、平成10年11月18日～20日、核燃料サイクル開発機構東海事業所 ENTRY 施設で開催された。レビュー委員会の主査は、スィス HSK H.Wanner 博士である。レビューにより次の各事項が検討された。

- ①熱力学データに関するこれまでの調査結果の妥当性
- ②最終的な JNC-TDB の形式
- ③残された作業

これらの成果は、詳細に議事録にとりまとめられた。この議事録は付録1として添付した。

(2) 技術資料

データベースの構築に関しては、初期の段階からアクチニド元素と非アクチニド元素について異なる方法が適用された。委員会での検討結果を取り入れて公開技術資料を作成した。技術資料については、下記の4件の資料を納入し、既にJNCにおいて印刷済みである。

- 1) Rai, D., Rao, L. Wegner, H. T. Felmy, A. R., Choppin, G. R. and Yui, M. (1999): Thermodynamic Data for Predicting Concentrations of Th(IV), U(IV), Np(IV) and Pu(IV) in Geologic Environments, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-009.
- 2) Rai, D., Rao, L. Wegner, H. T. Felmy, A. R., Choppin, G. R. and Yui, M. (1999): Thermodynamic Data for Predicting Concentrations of Pu(III), Am(III), and Cm(III) in Geologic Environments, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-010.
- 3) Lothenbach, B., Ochs, M., Wanner, H. and Yui, M. (1999): Thermodynamic Data for the Solubility and Speciation of Sn, Sb, Pb, Bi, Nb, and Pd in Aqueous Solution, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-011.
- 4) Choppin, G. R., Brounikowski, M., Chen, J., Byegard, J., Rai, D. and Yui, M. (1999): Thermodynamic Data for Predicting Concentrations of AnO_2^+ and AnO_2^{2+} Species in Geologic Environments, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-012.

調査全般に関して、アクチニド元素については主として3価と4価の酸化状態におけ

る化合物や錯形成を扱うこととし、OECD/NEAにより作成された熱力学データベースを参考とし Pitzer モデルによる評価値を付加する方法を採用した。これに対し、5価及び6価については厳密な評価は行わなかった。これは、性能評価で想定されるニアフィールド環境及び地質環境中でのアクチニド元素の酸化状態としては、3価及び4価が支配的であると事前に推定されていたためである。非アクチニド元素については、JNCにより公開文献データの調査とJNCによる取得データを踏まえた初期データベースが作成され、その後レビューを踏まえて一部はそのままJNCが、一部はBMG社が分担し、データベースの完成に向けて作業を進めた。対象とした全ての元素に関する分担は以下の通りである。

- ・ 3価及び4価のアクチニド元素：米国バテルパシフィックノースウェスト研究所（主幹、D.Rai 主席研究員）
- ・ 5価及び6価のアクチニド元素：米国フロリダ州立大学（主幹、G.R.Choppin 教授）
- ・ Bi, Nb, Pb, Pd, Sb, Sn：スイスBMG社（主幹、M.Ochs 主任研究員）
- ・ Ni, Se, Zr, Tc, Sm, Po, Ra：JNCスタッフ（主幹、油井グループリーダー）

今後より使いやすいデータベース構築のための情報整理はなされるものの、現時点では実験情報の限界のためにさらに基礎調査を継続することは考えられていない。現時点での各元素のデータベース化に関する概況とより精密なデータベース構築のために将来的に期待されることは次の通りである。

まず、アクチニド元素の3価の溶解度モデルは、D.Rai のランタニド及びアクチニドに関する多量の実験結果を基に設定された。3価の元素については、溶解度データの元素間アナログが信頼性をもって適用できるという実験事実がある。このため、Pitzer モデル及びそのデータセットも共通に適用することができる。今後はモデル予測値と実験値の比較検討がさらに進められることが望まれる。

4価のアクチニド元素については、3価ほど元素間のアナログが適用できない。個々の元素に関する実験結果が主体的に考慮されているが、さらに実験値とのクロスチェックが望まれる。

5価及び6価については、専門家の判断、いわゆる expert judgement が多用されている。3価及び4価に比べて評価上の重要性が低いため、現段階でさらに調査を進めることは重要視されないものの、将来的にはより系統的かつ解析的な評価がなされることが望まれる。

非アクチニド元素のうち Bi, Nb, Pb, Pd, Sb, Sn については公開文献情報を主体に調査を行った。データの評価は、NEA-TDB で提唱されている SIT (Specific Ion Interaction Theory)法による活量補正を適用して実施した。ここで、複数の異なる文献から参照された実験データが同様の評価結果になる場合は、評価された熱力学データの信頼性は高いと判断される。しかし、多くの場合文献により異なる値を示しており、信頼性のある熱力学モデルの構築のために、将来的には系統的かつ緻密な実験がなされることが望まれる。

3.2 ベントナイト及び岩石への収着／拡散データベース

これまで整備してきた、ベントナイト、火成岩及び堆積岩への 17 種類の元素(Zr, Nb, Pd, Sb, Sm, Pb, Bi, Po, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm)の収着／拡散データベースに対し、今年度は必要に応じて最新の知見を取り入れて改良を行うとともに、追跡可能性、再現性、科学的防御性が確保された公開ドキュメントの作成を進めた。実施内容は、収着データベース(SDB)の整備、拡散データベースの整備(DDB)、及び統合化した収着／拡散データベースシステムの構築の3項目に大別される。各項目に関して、現時点で JNC において次の3件の技術資料を準備中である。

- 1) Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M. and Yui, M. (1999) : Sorption Database for Bentonite and Rocks, JNC Technical Report 印刷準備中
- 2) Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M. and Yui, M. (1999) : Diffusion Database for Bentonite and Rocks, JNC Technical Report 印刷準備中
- 3) Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M. and Yui, M. (1999) : Integrated Sorption Diffusion Database System, JNC Technical Report 印刷準備中

また、各項目の成果は次の通りである。

(1) 収着データベース(SDB)の整備

SDB に関しては、文献調査を基にして上述の主要核種の分配係数 (K_d) について膨大な比較検討を実施した。ベントナイトと岩石の実験データを基にした収着データベースとこれらの実験データから抽出された付加的な情報は、図による全体像と重要な情報を整理した表にまとめた。また、最終的なデータベースは Excel ファイル形式で報告した。これらのファイルは、ユーザーズマニュアル、データ定義表、更新に関わる知見、個別元素表、参照文献を含んでいる。また、個別元素の化学的特性についても収着挙動の予測のために簡単に記述している。酸化還元状態に関しては、レファレンスケースの解析で還元状態が考慮されていることから、還元雰囲気取得されたデータを優先的に扱うこととした。なお、酸化還元に敏感な核種に関するデータの不確実性を把握するためにデータベースは酸化状態で取得されたデータも含むこととした。

(2) 拡散データベース(DDB)の整備

DDB に関しては、文献調査を基にして、上述の主要核種の見かけ拡散係数 (D_a) について膨大な比較検討を実施した。結果は、SDB と同じく図による全体像と重要な情報を整理した表にまとめた。また、最終的なデータベースは Excel ファイル形式で報告し、これらのファイルは、ユーザーズマニュアル、データ定義表、更新に関わる知見、個別元素表、参照文献を含んでいる。なお、酸化還元状態の影響についても参照できるようになっている。

(3) 統合化した収着・拡散データベース(ISD)システムの構築

収着や拡散のデータは、モデルにより整合性をもってサポートされていることも必要である。収着現象と拡散現象について両者のメカニズム面での整合性を取るために統合を試みることにした。統合に当たって考慮した種々の情報の基本的な繋がりを図 3.2-1 に示す。また、統合化の詳細は本報告書の別冊の付録 6 として示した。モデルの基本的な概念は、

ベントナイト鉱物層表面の電気二重層と間隙水中のイオンの相互作用を数値化したものである。ここで、ISD は、ベントナイト関連データ（ベントナイト特性、地下水組成）、基本的データ（熱力学的データベース、イオン交換及び表面錯体データベース）、及び収着と拡散に関するメカニスティックモデルを含んでおり、ISD システムの最終的アウトプットは見かけ拡散係数 D_a である。

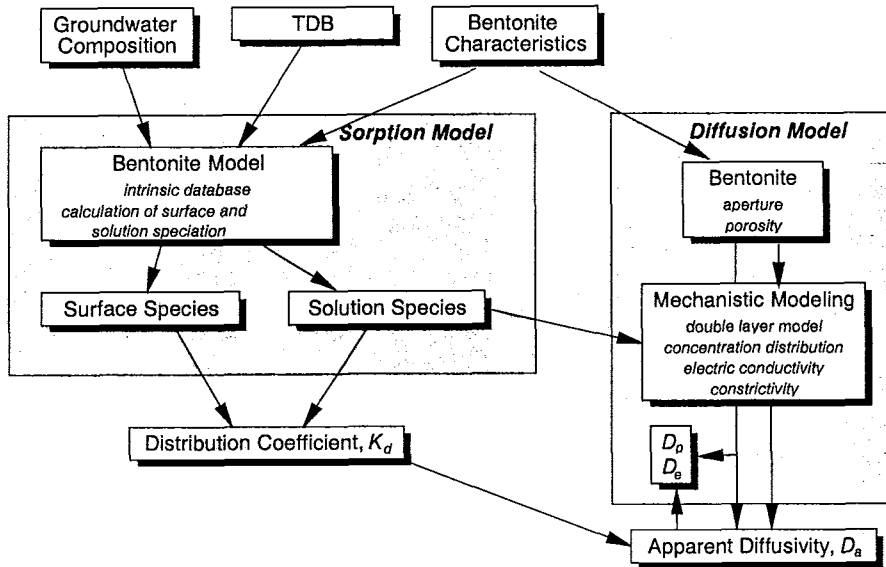


図3.2-1: Overview of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system (JNC, 1998d).

4. ベントナイト間隙水化学とそのモデル化に関する検討

現時点での性能評価はそのアプローチがジェネリックなため、パラメータ設定や間隙水組成の決定などに際して実験事実だけでは困難な場合が多い。このため熱力学的かつメカニスティックなモデルが活用される。この方針に沿って、JNCのレファレンス地下水組成に関しても、いくつかの異なるタイプが定義されてきた。圧縮ベントナイトの間隙水組成は、周辺地下水の組成に依存し、またベントナイト自身の特性にも依存する。おそらくベントナイトの間隙水組成への影響は、イオン交換や表面錯体反応などの表面化学反応と、可溶性不純物の溶解という2つのメカニズムに分けて評価することができる。このようなベントナイト間隙水化学とそのモデル化に関する検討に関するこれまでの成果は、現在JNCにおいて下記の技術資料を準備中である。

- ・ Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M. and Yui, M. (1999) : Bentonite Porewater Chemistry, JNC Technical Report 印刷準備中

検討内容は、次の6項目に分けることができる。

- ・ イオン交換反応のモデリング
- ・ ベントナイトと地下水の相互作用
- ・ Odaの実験のpHに対するモデルによる確証
- ・ 感度解析
- ・ ベントナイト間隙水組成の計算
- ・ 固溶体モデルの理論と応用

それぞれの成果は、次の通りである。

(1) イオン交換反応のモデリング

通常使われるいくつかの異なるイオン交換モデリングを評価し、当量分率モデルの使用が適切であると判断した。また、実験結果とモデル計算の比較に関して、Na型スメクタイトに関する実験結果をFletcherとSpositoによる陽イオン交換定数を用いた化学平衡及び固液界面におけるイオン交換反応でモデル化し、 K^+ 、 H^+ 、 Ca^{2+} 、及び Mg^{2+} のイオン交換等温線を比較した。イオン強度を徐々に増加させた塩水環境におけるNa型スメクタイトの K^+ の等温線は計算により正確に求められており、実験結果は、NaとKの交換反応は理想的に振る舞い、固相表面にイオン交換した元素の活量係数は1と仮定しても良いことを示唆していた。

(2) ベントナイトと地下水の相互作用

ベントナイトと地下水の相互作用に関して、種々のベントナイトと、種々の地下水及び蒸留水を用いた実験結果を用いて解析した。実験条件はVersion 1の拡張Wannerモデルで模擬し、クニゲルV1とクニピアFのいずれの実験に関しても良好な一致が見られた。

(3) Odaの実験のpHに対するモデルによる確証

精製したNa型スメクタイトを用いた0.001MのNaCl溶液という大変低い電解質濃度における酸塩基滴定のバッチ実験と、 N_2 雰囲気グローブボックス中で実施したクニゲルV1及びクニピアFを用いた実験について、モデルによる計算を適用した。開放系を仮定して比較的低い CO_2 分圧で計算した結果は比較的良好な一致を示し、スメクタイトのエッ

ジサイトの影響に関する実験は低い CO₂ 分圧に制御された開放系で行う方が望ましいことを示唆していた。

(4) 感度解析

圧縮ベントナイト中では、可溶性不純物の溶解する量は不明であるが重要性が高い。このため溶解の影響について感度解析を実施した。その結果、次の点が判明した。方解石、石膏及び黄鉄鉱の存在は、圧縮ベントナイトの間隙水 pH に強く影響する。方解石との平衡は pH を増加させ、石膏や多量の NaCl の溶解は pH を下げる。圧縮ベントナイトの pH はベントナイトのエッジサイトによる酸塩基平衡と炭酸塩のバッファシステムの両者によってバッファされる。また、CO₂ 閉鎖系で CO₂ 分圧が高くなるのは、方解石の溶解のためである。

(5) ベントナイト間隙水組成の計算

上記の各結果を基に、処分場における緩衝材中の間隙水組成の決定に使用する様々な計算を実施した。計算では JNC の 5 種類のレファレンス地下水がそれぞれ圧縮ベントナイトと平衡状態にあると想定した。加えて、炭素鋼オーバーパックの存在についてもモデル化した。これらの計算を通じて、JNC のレファレンスケース解析における鉱物と酸化還元平衡の相関性を検討した。

(6) 固溶体モデルの理論と応用

表面化学モデルの代替として固溶体モデルを検討した。

5. 核種移行データ設定の信頼性のための吸着モデルの開発

核種移行評価上重要な入力パラメータであるベントナイト及び岩石への核種の分配係数の信頼性向上のために、メカニズムを考慮した吸着のモデル化を進めてきた。今年度は昨年度までに実施した、Cs, Ra/Sr, Pb, Ni などの吸着モデルの見直しを行うとともに、熱力学データベースや間隙水推定モデルと整合のとれた入力データを用いて、処分環境での分配係数の推定を試みた。また、3価のアクチニド元素の代表として、Am のベントナイトへの吸着のモデル化を試みるとともに、従来のモデルの岩石への適用可能性を検討した。

5.1 ベントナイトへの核種吸着モデル

モデルの開発は、次の各段階により実施した。

- ①Am, Ni, Pb に関する適用可能なモデルの文献調査選定
- ②表面錯体反応とイオン交換反応の評価のための公開された実験データの調査選定
- ③ベントナイト吸着モデルと整合性のある表面錯体反応定数及びイオン交換反応定数の評価
- ④分配係数の文献値を用いたモデル評価のテスト

ベントナイトへの吸着モデルは、上記のように表面錯体反応とイオン交換反応の複合モデルとして開発された。評価結果の詳細は、本報告書の別冊に付録7と示した。

5.2 岩石への核種吸着モデル

花崗岩を対象に、Cs, Ra/Sr, Am の吸着モデルの開発を実施した。開発に当たって主にモデルの複雑化を排除するため次の各点を考慮した。

- ①雲母成分による置換型の陽イオン交換サイトを考慮する。
- ②雲母成分による結晶端を考慮する
- ③石英成分によるシラノール基を考慮する
- ④花崗岩の吸着サイトは、上記3成分の合計で評価する。

花崗岩への吸着モデルは、上記のようにベントナイトのモデルと同様に表面錯体反応とイオン交換反応の複合モデルとして開発された。評価結果の詳細は、本報告書の別冊に付録8として示した。

6. 核種移行評価の信頼性向上のためのデータ取得

第二次とりまとめにおける核種移行評価の前提となるシナリオとして、緩衝材のコロイドフィルトレーションおよび拡散場の担保という緩衝材機能がある。長期にわたるこれら機能の確認のために、加速的に変質させた緩衝材試料の透水性およびコロイドフィルトレーションに関するデータ取得を行った。さらに、核種移行評価における設定データの信頼性を向上させるための確認試験として、緩衝材中の拡散試験、ベントナイトおよび岩石試料への核種の収着試験を実施し、見かけの拡散係数および分配係数を取得した。

以下に、実施した項目を示す。

- ・ 変質ベントナイトの透水試験
- ・ 変質ベントナイトに対するコロイド透過試験
- ・ ベントナイト中での核種の拡散試験
- ・ ベントナイトおよび岩石試料に対する核種の吸着試験

6.1 変質ベントナイトの透水試験

ベントナイト系緩衝材の機能維持を阻害する要因の一つとして、セメント系材料からの溶出成分による変質がある。ベントナイトの変質反応についての既往の研究では、pH の低い条件での検討はなされているが、上記のような高pH 条件での変質については研究例が少ない。そこで本試験では、処分場の施工においてセメント系材料が利用されることも考慮して、圧縮ベントナイトが変質（鉍物化）した際の透水性を評価するため、変質した圧縮ベントナイト試料の透水係数について測定を行った。

(1) 試験方法

試験は、試験セル（寸法 $\phi 20\text{mm} \times L10\text{mm}$ ）に充填された試料に対して、蒸留水を 8kgf/cm^2 の水圧で与え、一日あたりの透過水量を測定した。

試験セル内には、ケイ砂を 30wt.%混合した Na 型ベントナイト（クニゲル V1）を 1.6g/cm^2 の密度で充填した。そして試料は、セメント影響により変質した際の透水係数を評価するため、

- ① NaOH, KOH および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合溶液で変質処理
- ② 飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液で変質処理

させたのち試験に供した。これら①および②の変質ベントナイト試料は、サイクル機構殿より支給された。

(2) 試験結果

上記 2 種類の変質ベントナイト試料の透水係数 k について計算した。透水係数は、試料を透過する水量が定常に達したのち、その透水量をもとに計算した。計算は、Darcy 則に基づき、次の式から行った。

$$k \text{ (m/s)} = Q / A i$$

ここで、 Q : 透水量(m^3/s)、 A : 試料断面積(m^2)、 i : 動水勾配= h (圧力水頭, m) $\times L$ (試料厚さ, m)である。表 6.1-1 には、各パラメータの値および計算結果を示す。

その結果、変質させた圧縮ベントナイト試料(密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、ケイ砂 30wt.%混合)の透水係数は、変質処理の違いにより差はあるものの、いずれの試料も 10^{-12}m/s のオーダーであった。この値は、Na 型ベントナイトが変質する前の透水係数($4.5 \times 10^{-13}\text{m/s}$)と比較すると 1 桁大きく、変質にともない止水性が損なわれていることが窺える。

したがって、本試験結果に基づけば、核種移行評価の観点からベントナイトが変質した際の核種移行について今後データの拡充が必要であると考えられる。

表 6.1-1 透水係数算出にあたっての各パラメータの値

パラメータ	試料名			
	変質試料① (n=1)	変質試料① (n=2)	変質試料② (n=1)	変質試料② (n=2)
Q : 透水量(m^3/s)	1.27×10^{-11}	9.29×10^{-12}	5.32×10^{-12}	3.24×10^{-12}
A : 試料断面積(m^2) (ϕ 20mm より)	3.14×10^{-4}	同左	同左	同左
i : 動水勾配	8000	同左	同左	同左
	$h = p / \rho = 8\text{kgf}/\text{cm}^2 \times 1\text{g}/\text{cm}^3$ ここで、 p : 透水圧力 ρ : 液体の比重 $L = 0.01\text{m}$			
k : 透水係数(m/s)	5.1×10^{-12}	3.7×10^{-12}	2.1×10^{-12}	1.3×10^{-12}

6.2 変質ベントナイトに対するコロイド透過試験

HLW 処分性能評価におけるベントナイト系緩衝材中の核種移行解析は、コロイドは移行しないとして計算が行われている。すなわち、放射性核種の存在形態は、イオンのみとした溶解度モデルに基づいて行われている。しかしながら、セメントの影響によりベントナイトが変質した場合は、止水性が低下するなどのことから、間隙構造は変化すると考えられ、コロイドに対するろ過効果が損なわれる懸念がある。そこで本試験では、前項同様に、処分場の施工においてセメント系材料が利用されることも考慮して、圧縮ベントナイトが変質(鉱物化)した際のコロイドフィルトレーションについて評価を行った。

(1) 試験方法

試験方法は、透水試験の方法を踏襲した。ただし、透水試験では透水液に蒸留水を用いたのに対し、本試験では、透水液を金コロイド(粒径約 15nm)分散液に変えて、コロイドが破過するか否かのみに着目した。

試験に供したベントナイト試料は、透水試験に供した変質ベントナイト試料に対して継続して蒸留水を透水させ、破過液の pH および液性(主として Na、K、Ca イオンの濃度)が定常に達したのちそれを試料とすることとした。これは、処分実施後、セメントの影響によりベントナイトの間隙水液性は、初期の段階では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などが高濃度でコロイドは安定に存在しないと考えられる。しかし、セメントが化学的に十分に劣化して、ベントナイト間隙水の液性が地下水液性と平衡あるいは平衡付近になった際はコロイドも安定に存在すると考えられ、その系におけるベントナイトのコロイドフィルトレーションを評価するためである。

(2) 試験結果

透水試験に供した変質ベントナイト試料をコロイド透過試験に供するため、継続して蒸留水を透過させ、その破過液の pH および液性(Na、K、Ca イオンの濃度)を測定した。

その結果、変質ベントナイト試料①の破過液の pH および Na、K、Ca イオンの濃度は、蒸留水を透水させてから約 110 日を経過した頃から概ね定常に達したと考えられる。しかし、コロイド透過試験は、コロイドが安定に存在する条件で行えてのみ結果の信頼性が担保される。このため、コロイドの透過試験は、このあと 1 回あるいは 2 回の破過液の pH および液性を測定したのち開始したく、本試験は今後も継続実施することとする。

また、変質ベントナイト試料②の破過液については、pH は変質ベントナイト試料①と同様に 100 日を経過した頃から定常に達していると考えられる。しかし、液性の分析については、変

質ベントナイト試料①と比較して透過水量が少なく、今後も継続して試料破過液の液性を分析し、液性が定常に達したと判断されたのちコロイド透過試験を開始したいと考える。

6.3 ベントナイト中での核種の拡散試験

本年度は、昨年度の研究に引き続き U、Np および Tc の見かけの拡散係数の取得を行いデータの充実化を行うとともに、新規に Th および Pd の見かけの拡散係数の取得も実施した。

(1)試験条件

各元素に対する拡散試験測定条件を表 6.3-1 に示すとともに、試験を実施するベントナイト乾燥密度、試験液性および試験繰り返し数を、試験マトリクスとして表 6.3-2 に示した。

表 6.3-1 ベントナイト中での核種の見かけの拡散係数測定条件

項目	内容
拡散試験法	非定常拡散試験(In-diffusion 法)
ベントナイト試料	クミネ工業株式会社製クニゲル V1
乾燥密度	1.4 および 1.8 g/cm ³ の2条件
試験液性	蒸留水系および模擬海水系(3wt.%-NaCl)の2条件 (乾燥密度・試験液性と各元素との対応性については(次表 6.3-2 参照)
試験トレーサ	U: U-238(劣化 U) Np: Np-237(RI) Tc: Tc-99(RI) Th: Th-232(天然 Th) Pd: PdCl ₂ (非放射性、一般試薬)
カラム寸法	φ 20mm x L 20mm の円筒形カラム
試験温度	室温
試験雰囲気	大気雰囲気: Th および Pd 還元雰囲気: U、Np および Tc (還元雰囲気は気相 Ar 雰囲気[O ₂ <1ppm])+カラム接触液相は試験液を Na ₂ S ₂ O ₄ -0.005mol/l になるように調製)
試験液性	
セクション間隔	0.2 mm~1.0 mm
トレーサ濃度分析	Th, Pd, U および Np: ICP 質量分析法 Tc: 放射線分析(液体シンチレーション法)

表 6.3-2 拡散試験マトリクス(乾燥密度、試験液性及び試験件数)

元素	試験 雰囲気	試験法	乾燥密度(g/cm ³)		
			蒸留水系		海水系
			1.4	1.8	1.8
Th	大気下	片側拡散	2 件	2 件	—
Pd	大気下	片側拡散	2 件	2 件	—
U	還元下	片側拡散	1件 *	1件 *	1件 *
Np	還元下	片側拡散	1件 *	1件 *	1件 *
Tc	還元下	片側拡散	1件 *	1件 *	1件 *

*平成9年度までに既に2件実施

(2)試験結果

非定常拡散試験の結果取得された、U, Tc, Np, Th および Pd の実効拡散係数を表 6.3-3 に示した。

表 6.3-3 各元素に対するベントナイト中での見かけの拡散係数測定結果

元素 (価数)	試験 雰囲気	見かけの拡散係数 (m ² /s)		
		蒸留水系		海水系
		密度(g/cm ³)		
		1.4	1.8	1.8
U(IV)	還元条件	1.2 x 10 ⁻¹⁵	1.7 x 10 ⁻¹³	9.3 x 10 ⁻¹⁵
Tc(IV)	還元条件	7.0 x 10 ⁻¹⁵	2.2 x 10 ⁻¹⁴	1.9 x 10 ⁻¹⁵
Np(IV)	還元条件	2.4 x 10 ⁻¹⁵	1.6 x 10 ⁻¹⁴	1.3 x 10 ⁻¹⁵
Th	大気下 密閉	4.5 x 10 ⁻¹⁴	9.9 x 10 ⁻¹⁵	
		4.2 x 10 ⁻¹⁵	2.2 x 10 ⁻¹⁵	
Pd	大気下 密閉	3.2 x 10 ⁻¹³	2.4 x 10 ⁻¹³	
		1.2 x 10 ⁻¹³	2.7 x 10 ⁻¹³	

(3)考察

(a)見かけの拡散係数の傾向

図 6.3-1 に、昨年度までに取得されたデータも含めて、各元素に対する見かけの拡散係数の密度依存性ならびに試験液性依存性を示した。

U については取得したデータのばらつきが大きく、見かけの拡散係数の密度依存性、試験液性依存性は確認できなかった。Tc および Np については、見かけの拡散係数は密度の増加とともに増加する傾向が見られた。また、同密度条件では海水系の方が見かけの拡散係数は小さくなる傾向が見られた。Th については、見かけの拡散係数は密度の増加とともに若干減少する傾向が見られた。Pd については、見かけの拡散係数は密度の増加とともに僅かに減少する傾向が見られた。Ra については見かけの拡散係数は密度の増加とともに減少する傾向が見られた。また、同密度条件では海水系の方が見かけの拡散係数は小さくなる傾向が見られた。

(b)分配係数の傾向

見かけの拡散係数を分配係数に変換して、ベントナイトへの収着のベントナイト乾燥密度依

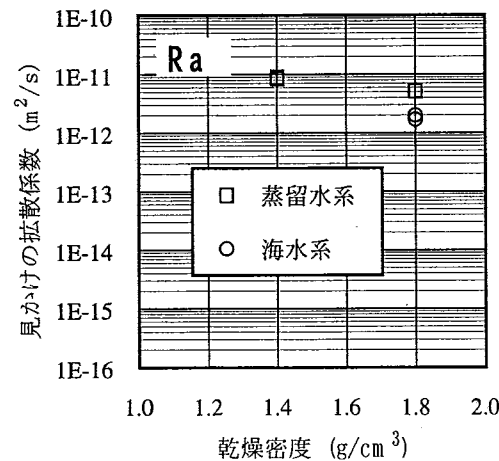
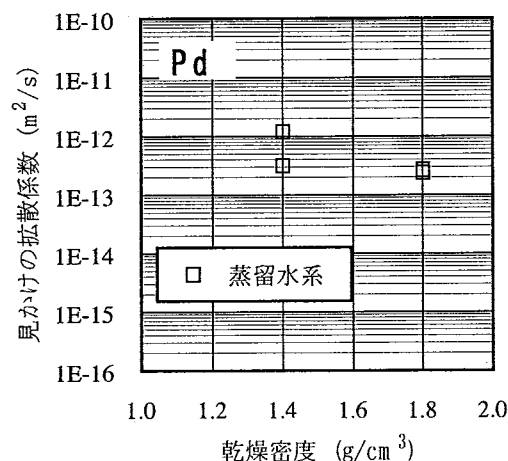
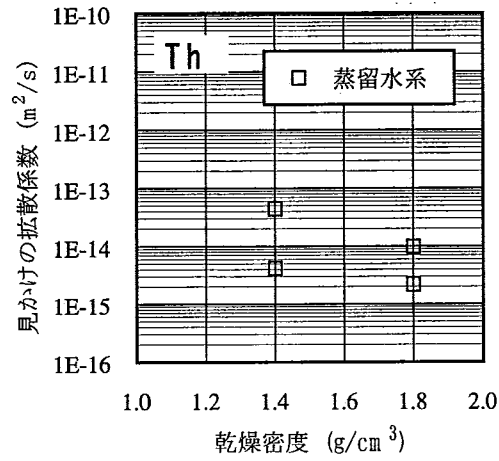
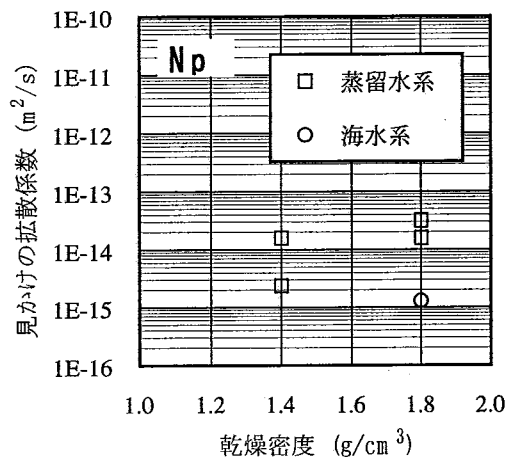
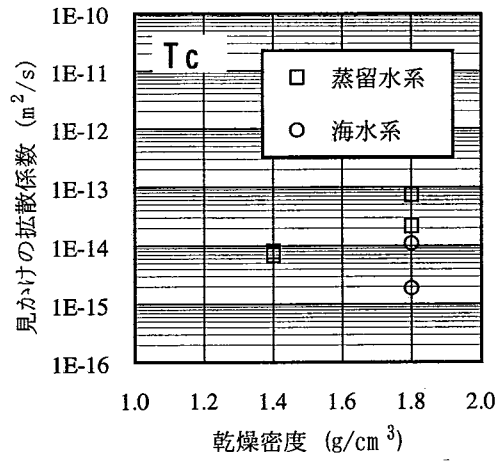
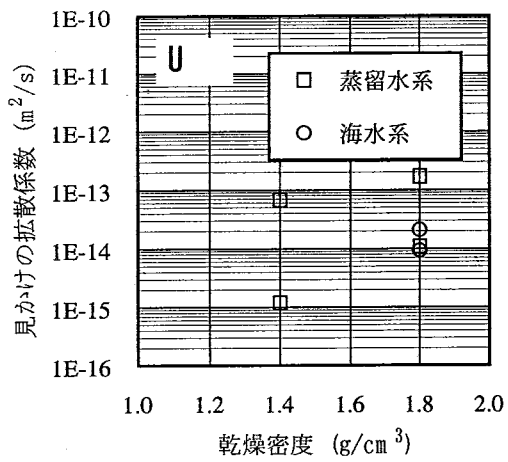


図6.3-1 各元素の見かけの拡散係数の密度依存性

存性ならびに試験液性依存性を検討した。

分配係数は、見かけの拡散係数から 6.3-1 式を用いて算出した。

$$Kd = \frac{1}{\rho} \left(\frac{De}{Da} - \varepsilon \right) \quad (6.3-1式)$$

圧縮状態における元素の分配係数 Kd は、圧縮状態において取得された元素の

ここで De は同条件で取得したベントナイト中での対象元素の実効拡散係数、 ρ はベントナイトの乾燥密度、 ε はベントナイトの間隙率である。De は現状でデータが整備されているトリチウム水に対する値を代用した。

図 6.3-2 に、見かけの拡散係数から算出された分配係数のベントナイト乾燥密度ならびに試験液性依存性を示した。

U については、分配係数は乾燥密度の増加とともに減少する傾向があるように見られたもののデータのばらつきが大きいので明確ではない。蒸留水系と海水系での分配係数の違いは確認できなかった。Tc および Np については分配係数は乾燥密度の増加とともに明らかに減少する傾向が見られた。蒸留水系と海水系では海水系の方が分配係数が大きくなる傾向が見られた。Th, Pd については、分配係数は乾燥密度に依存しない結果となった。Ra については分配係数は乾燥密度に僅かに依存し、乾燥密度が高くなるにつれて分配係数が低下する傾向が見られた。蒸留水系と海水系を比較すると海水系の方が分配係数が高くなる結果を得た。

(c) 非定常拡散試験データの質の向上について

本研究で、実施した高収着性元素に対する非定常拡散試験から判断された、今後非定常拡散試験を実施する際に、より高度化されるべき点を以下に示した。

- ① 表面近傍におけるより細かいセクショニング手法の確立
- ② セクショニング法以外の表面近傍濃度の分析手法の確立
- ③ (U, Th 等に対して) RI を用いた非定常拡散試験の実施
(BG 影響がない系での実施) 等

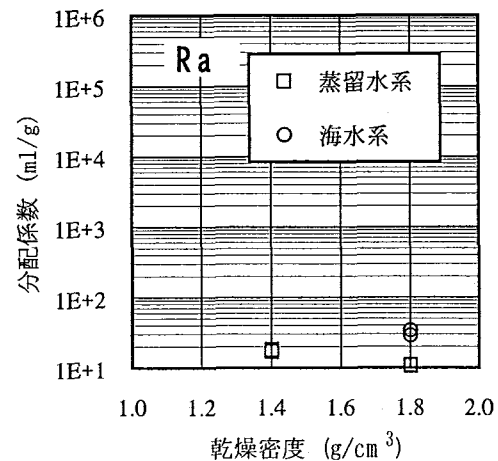
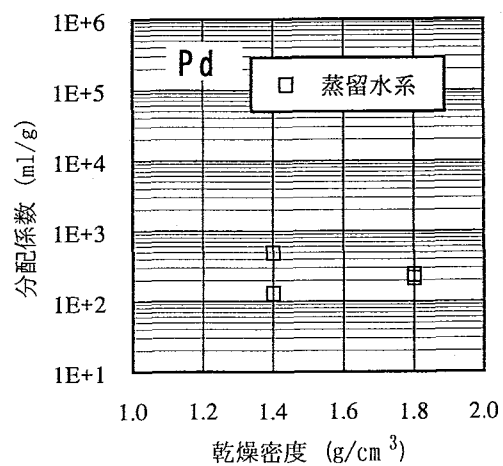
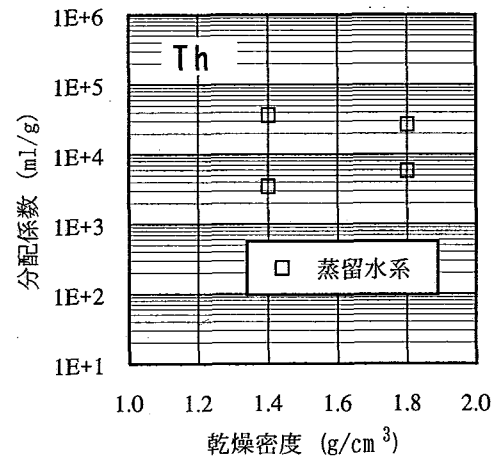
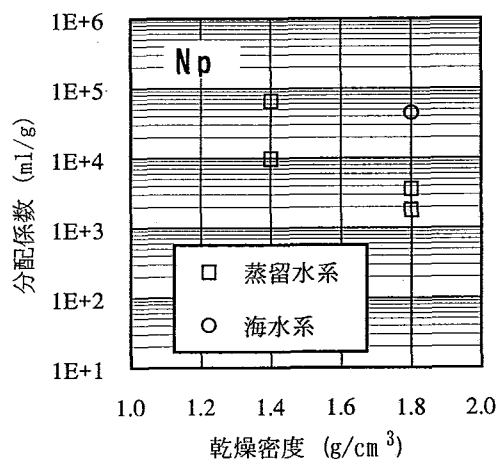
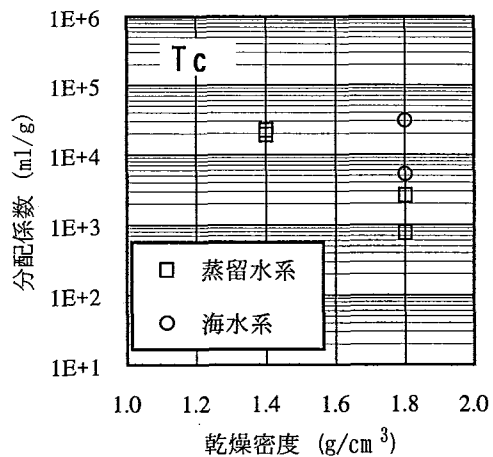
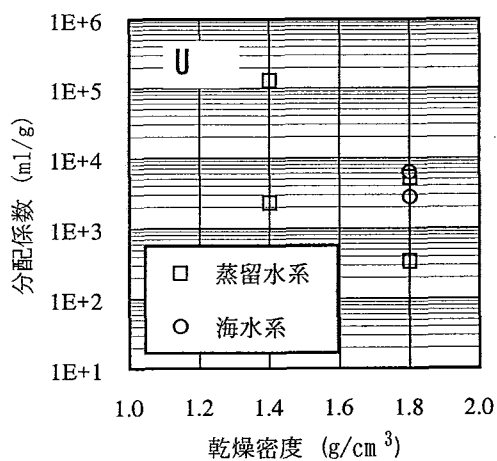


図6.3-2 各元素の分配係数の密度依存性

6.4 ベントナイトおよび岩石試料に対する核種の収着試験

データベース整備において、性能評価あるいは現象解明の観点から不足しており取得することが必要と判断されるベントナイトおよび岩石への Th, Sm および Zr のバッチ式収着試験を実施し分配係数を取得した。

6.4.1 Th の収着試験

昨年度の研究（核種移行データベースの開発研究（Ⅱ））に引き続き実施した。本年度は、昨年度、Th の溶解度が他の試験系よりも高く実測された凝灰岩系における収着試験データの信頼性の向上を目的に、昨年度の実施した凝灰岩に対する一連の Th の収着試験（溶解度測定を含む）の再試験を実施した。

(1) 試験条件

Th の収着試験マトリクスを表 6.4.1-1 に、収着試験条件を表 6.4.1-2 にそれぞれ示した。収着試験を行う前に、収着試験液相中の初期 Th 濃度を決定するために予め各平衡水中での溶解度測定を行った。

表 6.4.1-1 Th の収着試験マトリクス (表内の数字は収着試験の繰り返し数)

固相	試験液性	
	蒸留水との平衡水	人工海水との平衡水
凝灰岩	2 件	2 件

表 6.4.1-2 Th の収着試験条件

項目	内容
試験方法	バッチ式収着試験
固相	凝灰岩 [岐阜県東濃産 (動燃殿より支給)]
液相	2 種類：①蒸留水との平衡水 ②人工海水との平衡水 (ASTM 規格人工海水)
液固比	50ml/lg
試験トレーサ	天然 Th
試験トレーサ濃度	事前に溶解度測定を行い決定 (後述)
固液分離	2 種類：メンブランフィルタ (0.45 μm) ：限外濾過 (MWC0 10000)
試験雰囲気	大気雰囲気
試験温度	室温 (25℃)
分析手法	ICP-質量分析法 (Th-232)

(2) 試験結果および考察

(a) 溶解度確認試験結果

今回取得された値は、凝灰岩－蒸留水平衡水系で $3.1 \times 10^{-8} \sim 5.5 \times 10^{-8}$ (mol/l)、凝灰岩－海水平衡水系で $3.3 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-9}$ (mol/l) の範囲となった。溶解度の傾向として昨年度と同様に、蒸留水系>海水系の傾向が見られた。今回の測定値は、昨年度の両平衡水系での溶解度(凝灰岩－蒸留水系: $5.0 \times 10^{-6} \sim 6.3 \times 10^{-6}$ (mol/l)、凝灰岩－海水系: $2.1 \times 10^{-8} \sim 4.6 \times 10^{-8}$ (mol/l)) よりも 1～2 オーダー低い結果となった。取得データの新規性および今回取得したデータの繰り返し数が昨年度より多いことを考慮して、本年度取得した値を Th の溶解度と考え、蒸留水系については 2×10^{-8} (mol/l)、海水系に対しては 2×10^{-9} (mol/l) の収着試験初期 Th 濃度を設定した。

(b) Th の分配係数測定試験

昨年度の成果より取得された花崗岩閃緑岩およびベントナイトに対する Th の分配係数の測定結果も含め、平衡後の液相濃度変化から算出した分配係数(容器壁への収着量の評価をブランク試験により解析した場合と、収着試験と同バッチの容器壁 Th 収着量分析値を用いて解析した場合の 2 ケース) をグラフ化して図 6.4.1-1 に示した。同様に、収着試験バッチの試験終了後固相の Th 濃度から算出した分配係数を図 6.4.1-2 に示した。データは、B. G. 試験バッチの酸浸出により脱離した Th が、平衡液性での分配平衡反応に寄与する Th である場合(固相 Th 濃度=1N 硝酸浸出 Th 全量) と寄与しない Th の場合(固相 Th 濃度=1N 硝酸浸出 Th 全量-BG 試験浸出 Th 量) の 2 ケースで解析を行った。なお、データの保守性を考慮すると、B. G. 試験試料の酸浸出により脱離する Th は分配平衡反応に寄与しないものとする方が小さい分配係数が取得された。本試験結果から解析された凝灰岩－蒸留水系および凝灰岩－海水系での分配係数は、100 ml/g 以上の値が取得され、限外ろ過を行った場合のデータのみを対象とすると 1000 ml/g 以上の値が取得された。

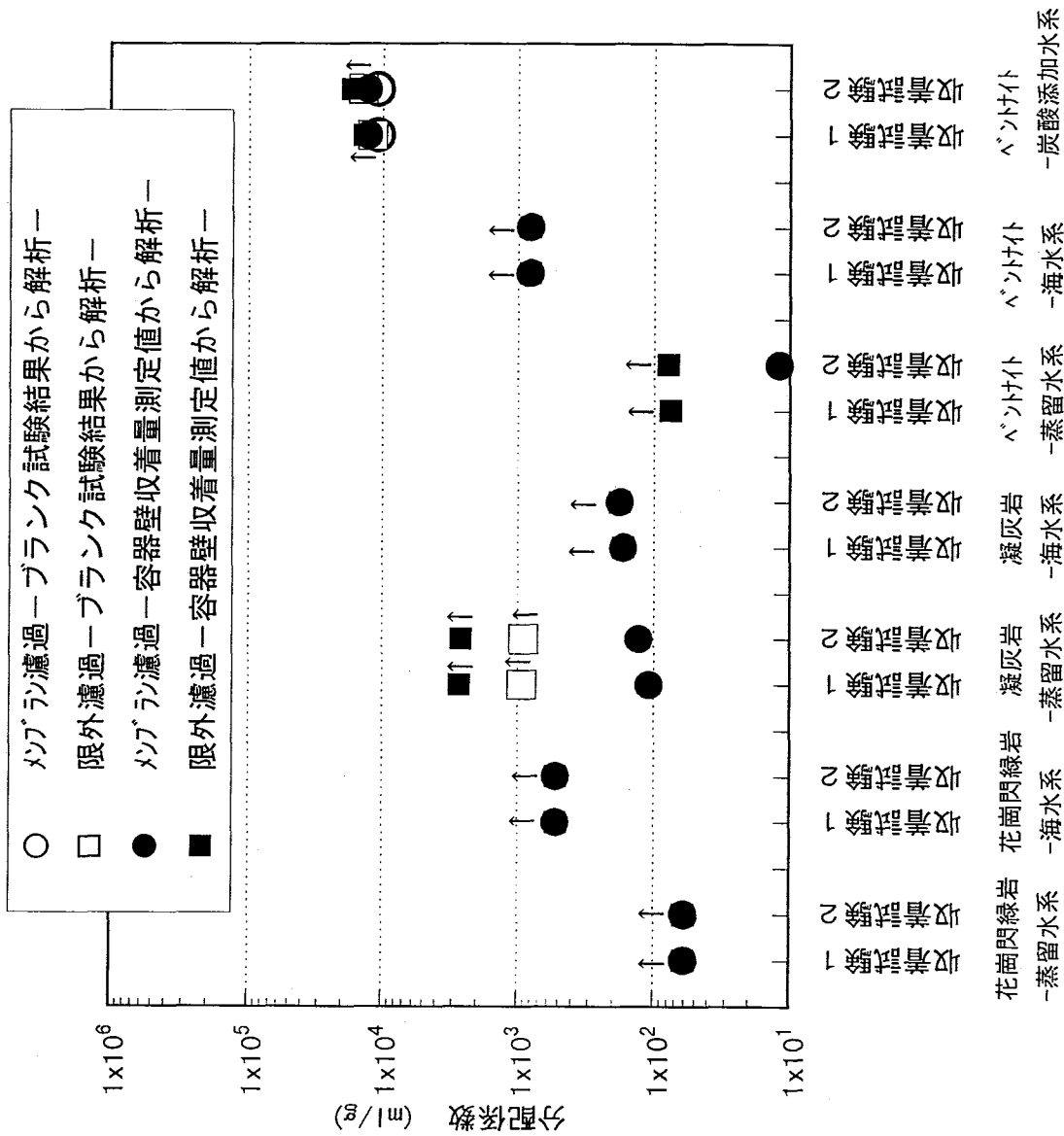
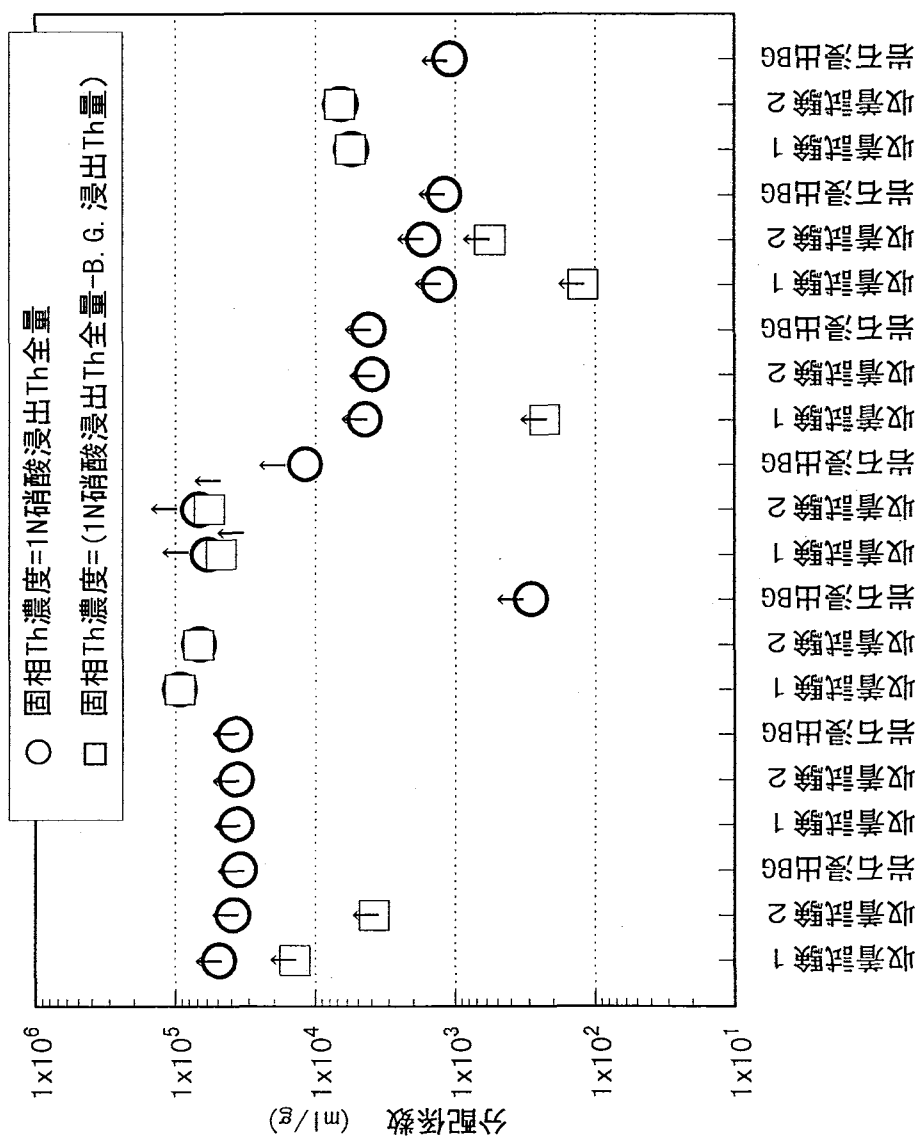


図 6. 4. 1-1 吸着試験/バッチ液相の濃度変化から算出したThの分配係数

(↑は分配係数が〜以上という意)



花崗閃綠岩 花崗閃綠岩 凝灰岩 凝灰岩 ベントナイト ベントナイト
 -蒸留水系 -海水系 -蒸留水系 -海水系 -炭酸添加水系

図6.4.1-2 収着試験バッチ固相のTh濃度から算出されたThの分配係数

(↑は収着試験平衡後の液相濃度が定量下限以下となった試験のデータで、分配係数が〜以上という意)

6.4.2 Smの収着試験

ベントナイトおよび岩石試料に対する Sm のバッチ式収着試験を実施した。

(1) 試験条件

Sm の収着試験マトリクスを表 6.4.2-1 に、収着試験条件を表 6.4.1-2 にそれぞれ示した。収着試験を行う前に、収着試験液相中の初期 Sm 濃度を決定するために予め各平衡水中での溶解度測定を行った。

表 6.4.2-1 Sm の収着試験件数

固相	試験液性
	蒸留水との 平衡水
花崗岩閃緑岩	2 件
凝灰岩	2 件
ベントナイト	2 件 (0.01M-NaCl との平衡水)

表 6.4.2-2 Sm の収着試験条件

項目	内容
試験方法	バッチ式収着試験
固相	花崗岩閃緑岩 [群馬県沢入産 (動燃殿より支給)] 凝灰岩 [岐阜県東濃産 (動燃殿より支給)] ベントナイト (クニミネ工業株式会社製クニゲルV1)
液相	蒸留水との平衡水 : 花崗閃緑岩および凝灰岩 0.01M-NaCl 溶液との平衡水 : ベントナイト
液固比	50ml / 1g : 花崗閃緑岩および凝灰岩 100ml / 0.2g : ベントナイト
試験トレーサ	SmCl ₃ · 6H ₂ O
試験トレーサ濃度	事前に溶解度測定を行い決定 (後述)
固液分離	2 種類 : メンブランフィルタ (0.45 μm) : 限外濾過 (MWCO 10000)
試験雰囲気	大気雰囲気
試験温度	室温 (25℃)
分析手法	ICP-質量分析法

(2) 結果および考察

(a) 溶解度確認試験結果

取得された Sm の溶解度は、花崗閃緑岩－蒸留水平衡水系で $7.6 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-8}$ (mol/l)、凝灰岩－蒸留水平衡水系で $5.2 \times 10^{-7} \sim 9.2 \times 10^{-7}$ (mol/l)、ベントナイト－0.01M-NaCl 溶液平衡水系で $2.2 \times 10^{-7} \sim 5.5 \times 10^{-7}$ (mol/l) の範囲となった。

この結果を基に、収着試験時の液相中初期 Sm 濃度は 2×10^{-7} (mol/l) に設定した。

(b) Sm の分配係数測定試験

容器壁への収着量の評価をブランク試験により解析した場合の分配係数と、収着試験と同バッチの容器壁 Sm 収着量分析値を用いて解析した場合の分配係数を解析した。容器壁への収着量の評価をブランク試験により解析した場合の分配係数を各固相に対してプロットし図 6.4.2-1 に示した。同様に、収着試験バッチの試験終了後固相の Sm 濃度から算出した分配係数を各固相に対してプロットし図 6.4.1-2 に示した。

凝灰岩ならびにベントナイトについては、限外ろ過データを用いたデータはメンブランろ過よりも分配係数データが大きくなる傾向が見られた。この影響は、凝灰岩およびベントナイト固相試料に、メンブランフィルターの孔径 ($0.45 \mu\text{m}$) より小さな微粒子成分が存在するためであると考えられる。

微粒子成分も固相として、ろ過した限外ろ過データを用いた分配係数で比較すると、花崗閃緑岩<凝灰岩<ベントナイトの傾向が見られた。

また、解析法の違いに関しては、容器壁への収着の補正にブランク試験バッチを用い解析した場合の方が、容器への収着の補正に収着試験バッチの容器壁収着量から解析した場合に比べ分配係数が小さくなる傾向が見られた。この原因は、ブランク試験バッチの容器壁へ収着している Sm の量が、収着試験バッチの容器壁へ収着している Sm の量より大きいためである。前者の方法を用いて解析する場合は、ブランク試験バッチ容器壁への収着量＝収着試験バッチ容器壁への収着量が前提であるので、今回の Sm の試験については後者の方法を用いて解析された分配係数の方が信頼性が高いと考えられた。後者の方法を用いて解析された分配係数の限外ろ過時のデータより花崗閃緑岩－蒸留水系に対する Sm の分配係数は 5×10^3 ml/g 以上、凝灰岩－蒸留水系に対する Sm の分配係数は 1×10^4 ml/g 以上、ベントナイト－0.01M-NaCl 溶液では 5×10^5 ml/g 以上の分配係数が取得された。

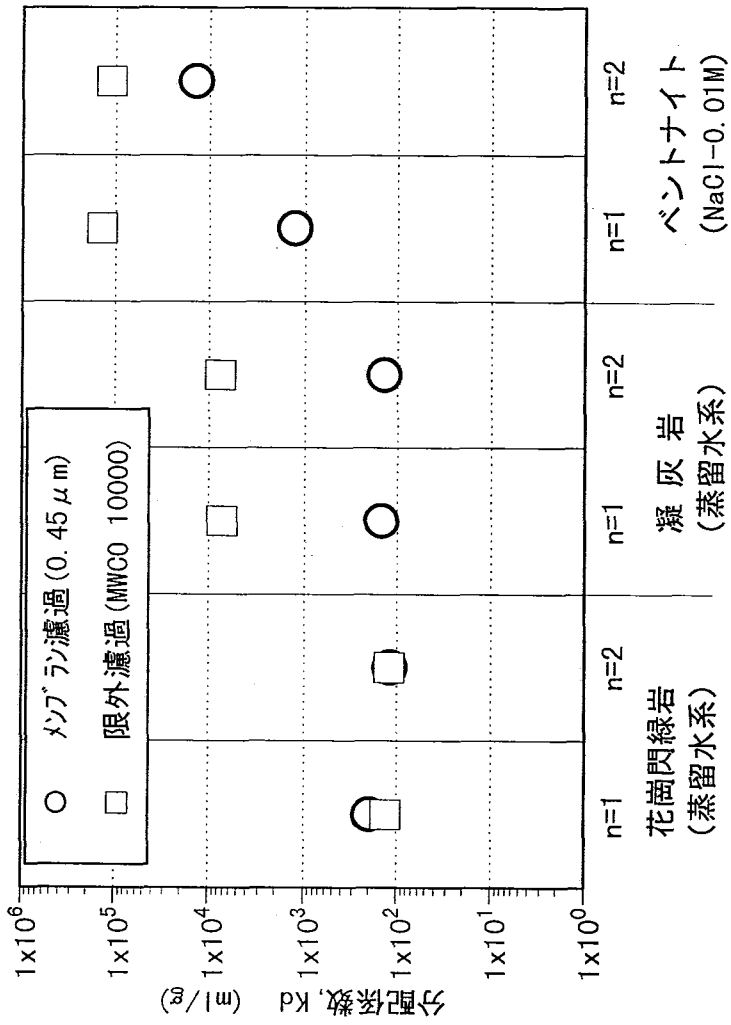


図6.4.2-1 S_m の分配係数
(容器への収着の補正にブランク試験結果を使用)

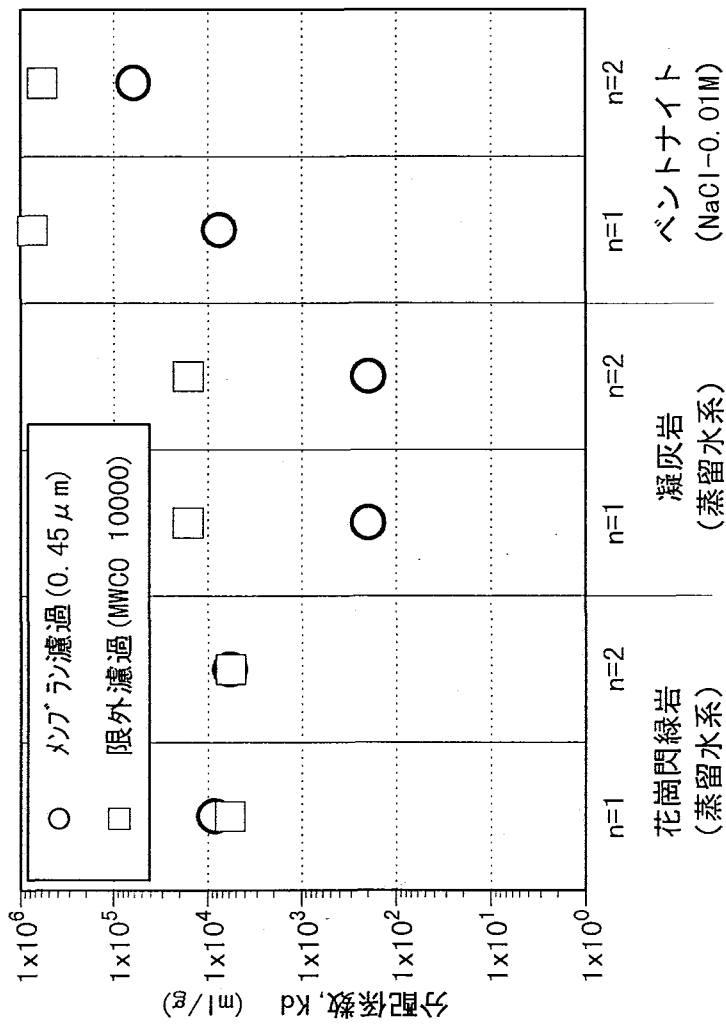


図6.4.2-2 S_m の分配係数
 (容器への収着の補正に収着試験バッチ容器壁への収着量測定値を使用)

6.4.3 Zrの収着試験

ベントナイトおよび岩石試料に対するZrのバッチ式収着試験を実施した。

(1) 試験条件

Zrの収着試験マトリクスを表6.4.3-1に、収着試験条件を表6.4.3-2にそれぞれ示した。

表 6.4.3-1 Zrの収着試験件数

固相	試験液性
	蒸留水との 平衡水
花崗岩閃緑岩	2件
凝灰岩	2件
ベントナイト	2件

表 6.4.3-2 Zrの収着試験条件

項目	内容
試験方法	バッチ式収着試験
固相	花崗岩閃緑岩 [群馬県沢入産 (動燃殿より支給)] 凝灰岩 [岐阜県東濃産 (動燃殿より支給)] ベントナイト (クニミネ工業株式会社製クニゲルV1)
液相	蒸留水との平衡水
液固比	100ml/ 1g, 1000ml/g
試験トレーサ	ZrCl ₄
試験トレーサ濃度	事前に溶解度測定を行い決定 (後述)
固液分離	2種類: メンブランフィルタ (0.45 μm) : 限外濾過 (MWCO 10000)
試験雰囲気	大気雰囲気
試験温度	室温 (25℃)
分析手法	ICP-質量分析法

(2) 結果および考察

(a) 溶解度確認試験結果

今回取得された値は、花崗閃緑岩-蒸留水平衡水系で $2.3 \times 10^{-9} \sim 3.5 \times 10^{-9}$ (mol/l)、凝灰岩-蒸留水平衡水系で $2.5 \times 10^{-9} \sim 5.9 \times 10^{-9}$ (mol/l)、ベントナイト-蒸留水平衡水系で $3.2 \times 10^{-9} \sim 8.6 \times 10^{-9}$ (mol/l) の範囲となった。

この結果を基に、収着試験時の液相中初期 Zr 濃度は 2.0×10^{-9} (mol/l) に設定した。

(b) Zr の分配係数測定試験

分配係数の算出は、前述の Th 同様、4 種類の解析方法を用いて解析した。収着試験バッチの液相の濃度変化から解析した分配係数を図 6.4.3-1 に示した。

手法 1 は、容器壁への収着量をブランク試験バッチの濃度変化から決定したものであり、手法 2 は容器壁への収着量を収着試験バッチの容器壁脱離トレーサ濃度を用いて解析したものである。取得された分析値が検出下限値 (5×10^{-11} mol/l) 以下のデータも多く、分配係数としては～以上と評価されたデータが多いため、分配係数の傾向を判断することは難しい。誤差の大きいデータを除けば、分配係数としては、花崗閃緑岩、ベントナイトとともに、100 ml/g 以上の分配係数が期待できると考えられる。凝灰岩については、上記のマスバランスの検討結果にも示したように、液相中での Zr の濃度がトレーサ添加量を上回る結果となっており、メンブランフィルタ、限外ろ過フィルタを介しても除去できない固相成分による、液相中の Zr 濃度の上昇が見られるため分配係数値としては信頼性の乏しい値である。

一方、固相へのトレーサの収着量を直接分析することにより解析した分配係数として、手法 3 (岩石 B G 浸出試験における固相脱離 Zr が分配平衡反応に寄与しない場合) および手法 4 (岩石 B G 浸出試験における固相脱離 Zr が分配平衡反応に寄与する場合) の 2 種類の解析法を用いて算出を行った。前記のマスバランスの検討結果から、固相からの Zr の回収については、1N の硝酸では全量回収できていない可能性があるため、固相の収着量から算出される分配係数も信頼性が低いと考えざるを得ない。トレーサを添加した場合とトレーサを添加しない場合では、固相からの Zr の脱離は同程度の濃度であったため、手法 3 を用いては、分配係数を取得できない場合がほとんどであった。手法 4 により算出した Zr の分配係数値を図 6.4.3-2 に示した。凝灰岩に対する試験バッチのうち、液固比 100ml/g のものにつ

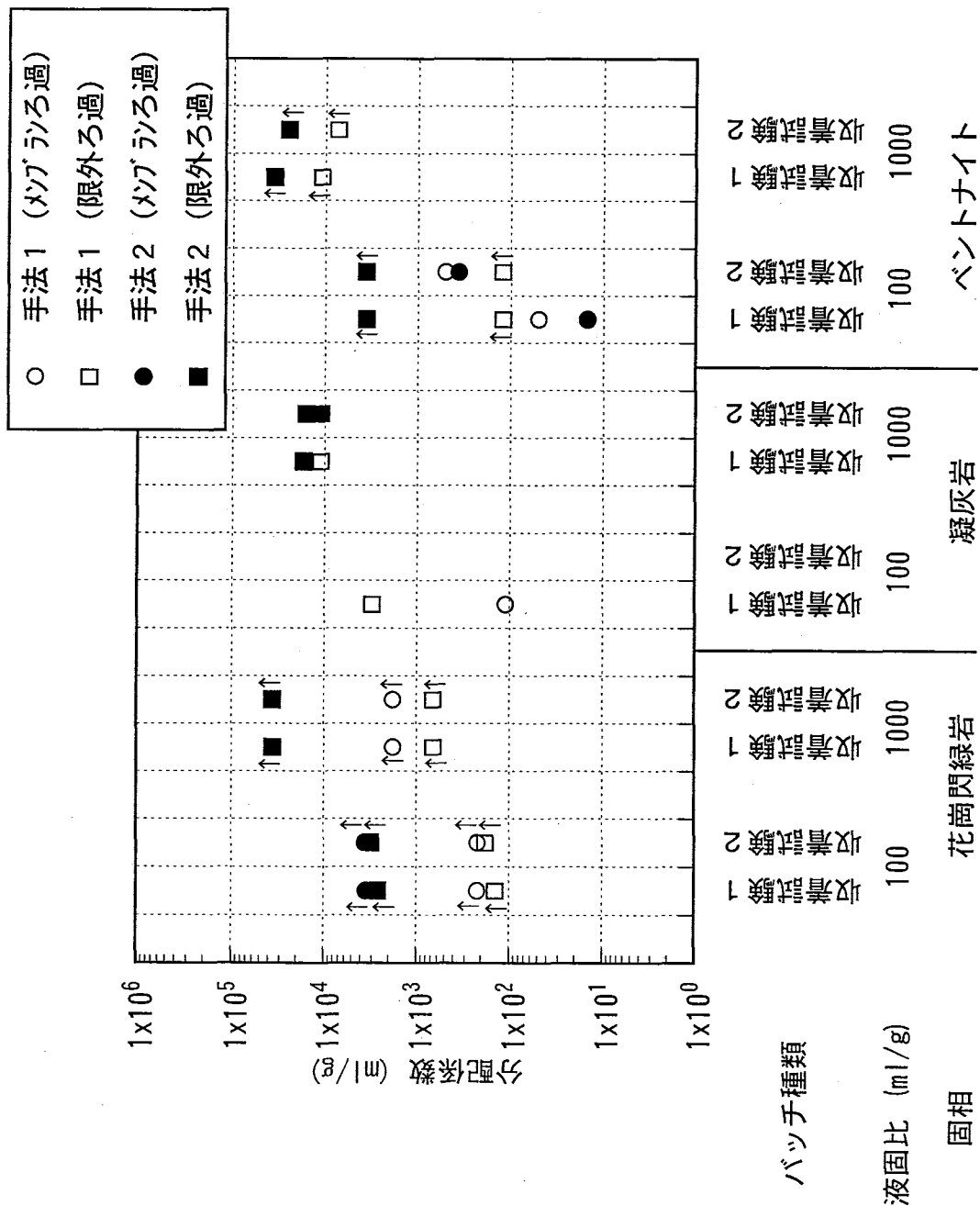


図6.4.3-1 液相濃度変化から算出したZ_rの分配係数

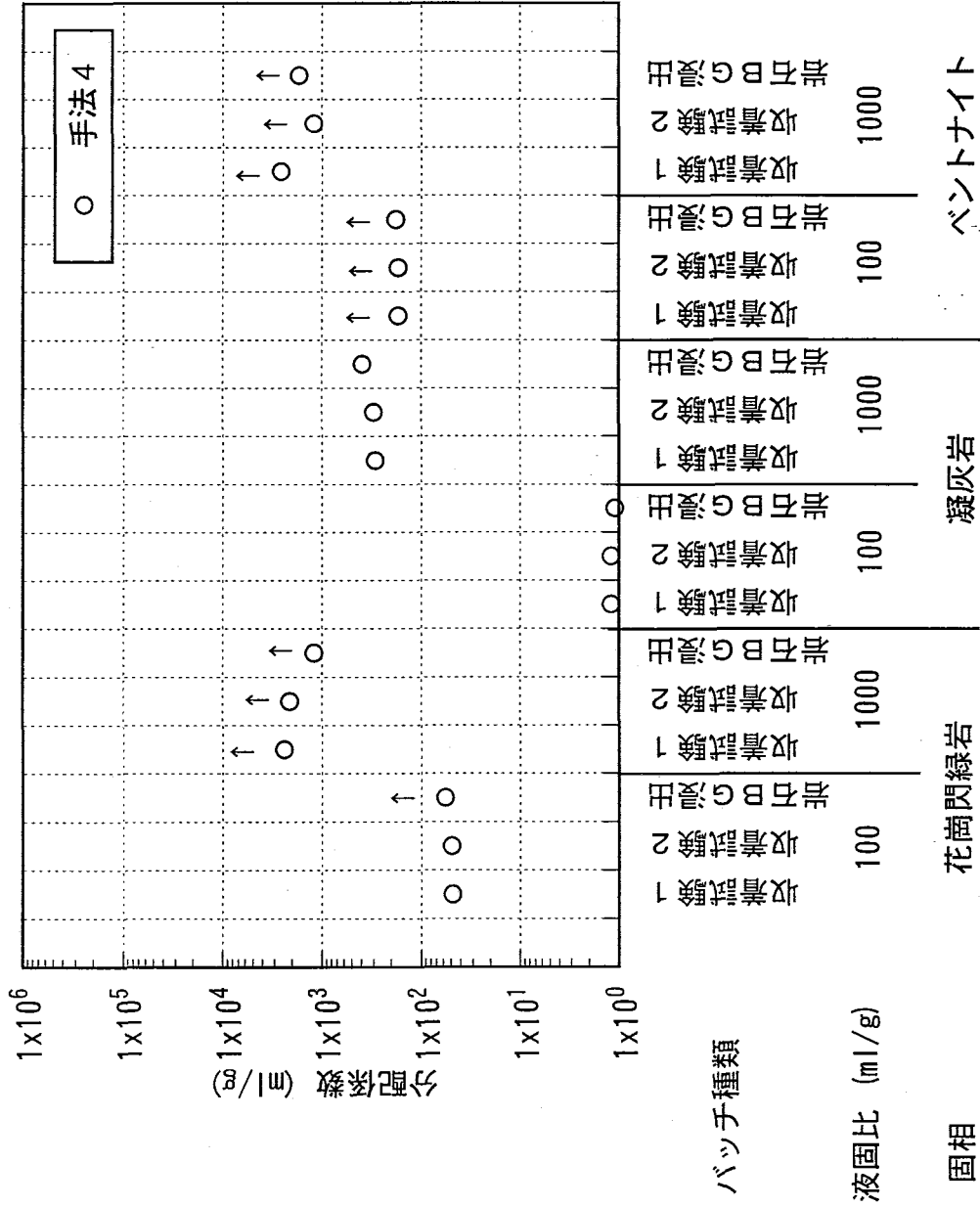


図6. 4. 3-2 収着試験バッチ固相から脱離させたZrの量から算出した分配係数

いては、収着試験の平衡後の液相濃度が、初期濃度を超え、顕著に高くなったことから分配係数としては、大幅に小さな値が算出されているものの、その他の岩種および液固比条件では、概ね 100ml/g 以上という分配係数が取得された。

6.4 まとめ

本年度は、花崗閃緑岩、凝灰岩、ベントナイトに対するTh(Thは凝灰岩のみ)、Sm、Zrのバッチ式収着試験を実施し、分配係数を取得した。

ThならびにZrについては、溶解度が非常に低く、収着試験時における初期液相濃度が低いため、収着平衡後の液相濃度は検出下限以下になるケースが多く、そのため分配係数が解析できない、もしくは解析できてもデータは～以上という形態で評価となる場合が多かった。そのため、固相に収着したトレーサを脱離させ直接、収着量を測定することを試みたが、固相に予め含有するBG元素の浸出等の影響により、信頼性のある収着量を評価するのは困難であった。一方、Smについては、ThやZrに比べ、比較的溶解度が高く、収着試験時の初期液相濃度も比較的高い濃度を設定することができたので、BG浸出の影響は無視できる範囲内で試験ができ、収着試験バッチの液相濃度変化からの分配係数の決定が可能であった。

バッチ式収着試験における分配係数データの信頼性の向上に対して、今後の課題は以下の項目があげられる。

・RI試験の実施

溶解度が低く初期液相濃度が低い条件では、コールドのトレーサを用いた試験では固相から浸出するBGの影響を受け、データの信頼性が低下する。このような影響を避けるため、可能な限りRIトレーサを用いた試験を実施することが必要である。

・固相に収着したトレーサの回収率の確認

固相へのトレーサの収着量を、直接固相を分析することにより測定するには、固相に収着したトレーサの回収率を予めRI等を用いた試験により確認しておく必要がある。

・試験繰り返し数の増加

ばらつきのある試験も試験繰り返し数を増やすことにより、統計的に処理でき、真の値に対して誤差の少ないデータとして評価できるため、特にばらつきの多い試験では、試験繰り返し数を多くすることが必要であろう。

7. コロイドの核種移行に与える影響評価

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究の第二次取りまとめに向けて、信頼性を有するニアフィールド周辺岩盤中での核種移行に関する評価結果を得るため、地下水中に共存するコロイドの影響を評価した。以下に実施した項目を示す。

- ・ コロイド－イオン－岩盤間の 3 相間相互作用を考慮した核種移行モデルの信頼性評価
- ・ 処分条件でのコロイドの影響の予測評価

7.1 コロイド－イオン－岩盤間の 3 相間相互作用を考慮した核種移行モデルの信頼性評価

亀裂性岩盤中での核種移行に与えるコロイドの影響を評価するため、昨年度(平成9年度)は、コロイド－イオン－岩盤間の 3 相間相互作用を考慮する Hwang らモデルにより核種移行解析を行った。本年度は、それら解析結果の信頼性を評価するため、岩盤亀裂中でのコロイド／イオンの移行試験を実施し、解析結果と実験結果の比較を行った。この際、Hwang らのモデルの確証試験の計画および実施にあたっては、核燃料サイクル開発機構殿(以下、「サイクル機構殿」)に対し必要な助成を行った。また、得られた知見から性能評価モデルとしての高度化について検討を行った。

7.1.1 コロイド／イオン移行試験

(1) 試験方法

本試験は、サイクル機構殿の所有する「COLLOID」試験装置を用いて、岩石亀裂中でのコロイドおよびイオンの移行挙動について評価を行った。

(i) コロイド／イオン溶液

試験には、ベントナイトコロイド(モンモリロナイトコロイド)が分散する溶液に、 SrI_2 を添加したコロイド／イオン溶液を供した。

モンモリロナイトコロイドの分散液は、精製モンモリロナイト(クニピア F、クニミネ工業製)を蒸留水に 0.01g/l の固液比で分散させ、それを 1 週間放置したのち $0.8 \mu\text{m}$ のメンブランフィルタでろ過したものを用意した。また、 SrI_2 については、 $1.14 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ ($\text{Sr}=100 \text{ppb}$) の濃度となるよう市販の一級試薬を用いて添加した。

(ii) 岩石カラム

試験には、サイクル機構殿より提供された花崗岩のコア(岩手県釜石鉱山産、 $\phi 100 \text{mm} \times \text{L}300 \text{mm}$)を用いた。コアは、鉛直方向に二等分に切断してその切断面を研磨し(研磨紙: #200)、研磨後は切断面を 0.5mm の隙間をもたせて合わせ、カラムに充填し使用した。

(iii) コロイド／イオン移行試験

本試験では、先ずカラムに対してモンモリロナイトコロイドのみが分散する溶液を流し、コロイドを十分に破過(カラム出口濃度 C /カラム入口濃度 $C_0=1$)させた。これは、後述するコロイドを共存する場合の核種移行解析モデル(Hwang らのモデル)は、コロイドが亀裂中に一定の体積率で存在する系について扱っている。本試験は、そのモデルの確証を主眼に行うことから、試験に際してはカラム中(岩石亀裂中)を上記の系で模擬する必要がある。

続いてカラムに対しては、モンモリロナイトコロイドのみの分散液からモンモリロナイトコロイド/SrI₂溶液に変えて流し、カラムから破過する液中のSrおよびIの濃度を経時的に測定した。そして、得られたSrおよびIのカラム中の破過曲線をもとに、岩石亀裂中でのコロイドを共存する場合のイオンの移行挙動について検討を行った。

また、本試験では、SrI₂のみのカラム中移行試験も行い、モンモリロナイトコロイドが共存しない場合の移行挙動についても検討を行った。

(2) 試験結果

(i) モンモリロナイトコロイドのみ/SrI₂のみのカラム中の移行

図 7.1.1-1 には、岩石カラムに対してモンモリロナイトコロイドのみを流した場合のコロイドの破過曲線を示す。また、図 7.1.1-2 には、コロイドは共存させずに SrI₂のみを流した場合のSrおよびIの破過曲線を示す。その結果から、先ずモンモリロナイトコロイドとIの破過曲線について比較すると、モンモリロナイトコロイドの方がわずかではあるが遅れて破過していることがわかる。これについては次の理由が考えられる。

一般的にIは岩盤との相互作用がほとんど期待できないことが知られており、その移行はほぼ水流速と同じと考えることができる。また、モンモリロナイトコロイドについても岩盤への吸着性がゼロであることから、その移行速度はI(水流速)と同じか、コロイドがHDC(Hydrodynamic Chromatography)的な挙動を示せばIよりも移行は助長される可能性がある。しかしながら、本試験の結果ではモンモリロナイトコロイドはIの移行より遅れており、ここでは、コロイドの移行過程において岩盤(亀裂表面)との間にDLVO理論から推測されるような静電的相互作用が生じ、移行遅延があったものと考えられる。

一方、Srの移行については、約2000mlのSrI₂溶液の通液(約270hr経過)においても、カラムからの破過はほとんど確認されなかった。これについては、Srが岩盤との相互作用により移行遅延されて、カラムを破過するには至っていないものと考えられる。

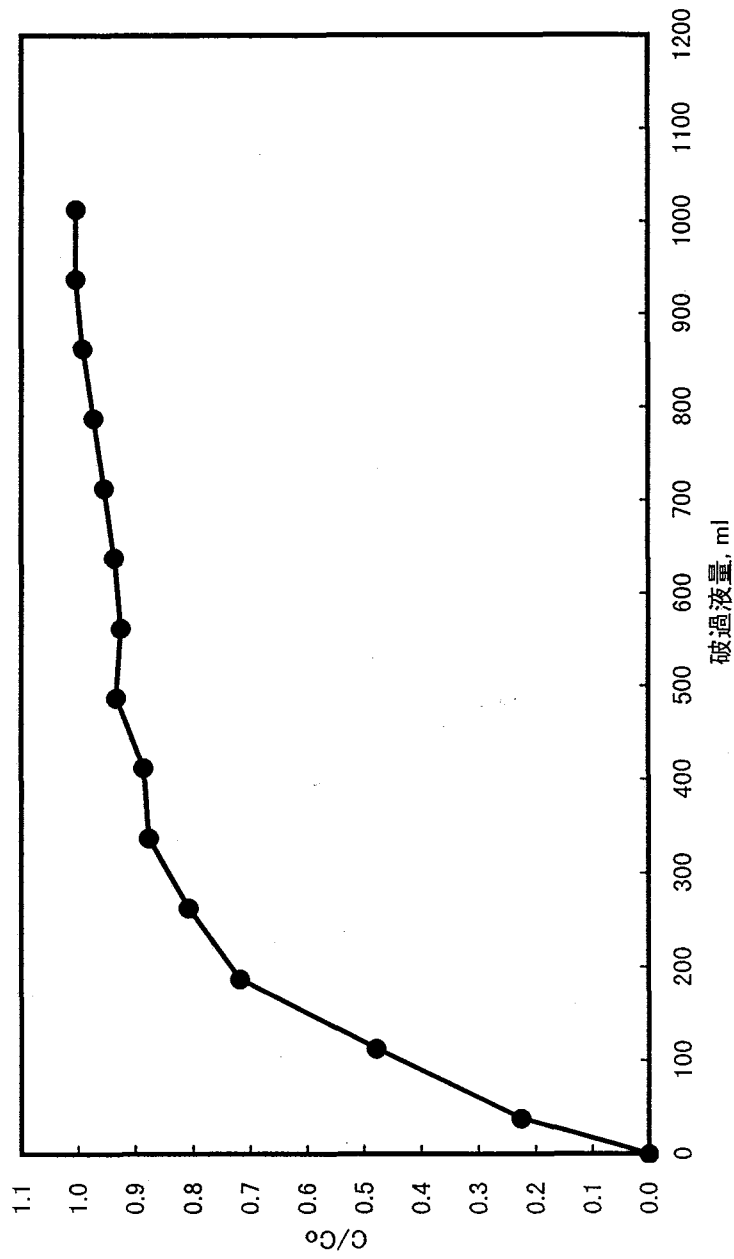


図7.1.1-1 モンモリロナイトコロイドの破過曲線

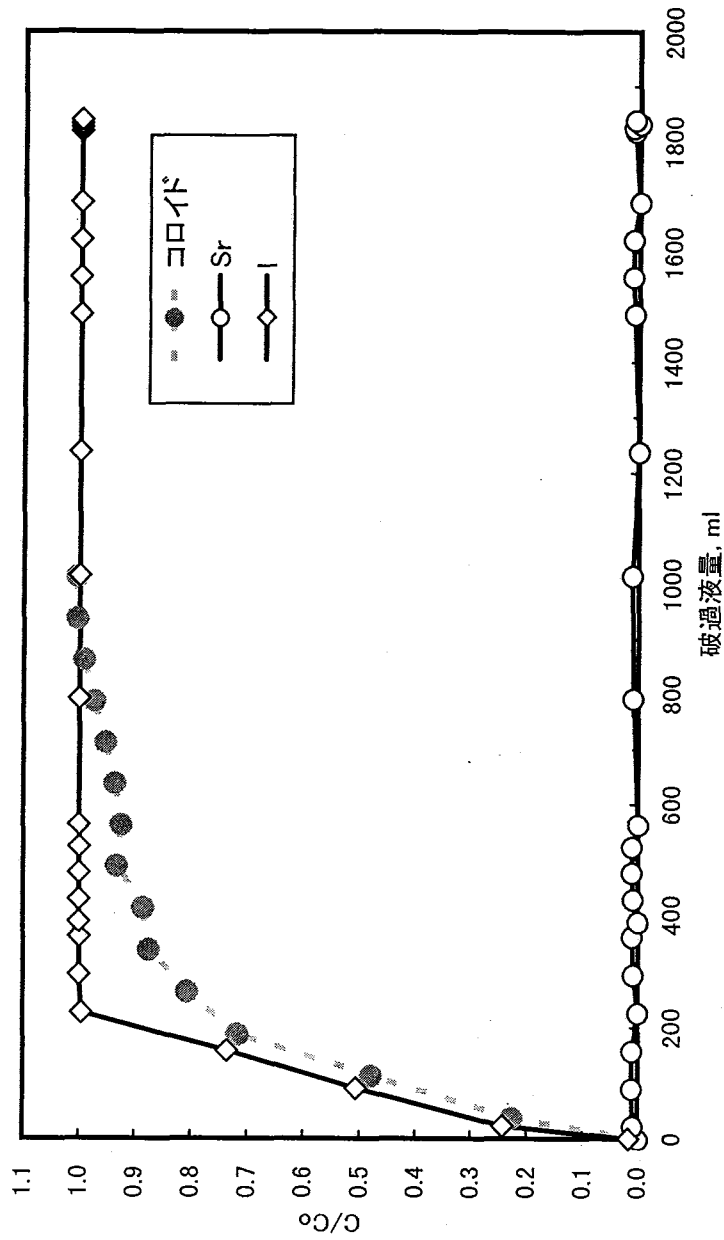


図7.1.1-2 モンモリロナイトコロイドを共存しない場合のSr²⁺およびI⁻の破過曲線
 (図中には、モンモリロナイトコロイドのみの破過曲線(図7.1.1-3)を比較のため示す)

(ii) モンモリロナイトコロイド共存下での Sr および I の移行

図 7.1.1-3 には、カラムに対してモンモリロナイトコロイド/SrI₂ の溶液を流した場合の Sr および I の破過曲線を示す。

その結果に基づき、まずモンモリロナイトコロイド共存下での I の破過曲線について考察する。本試験において、I がもしモンモリロナイトコロイドに吸着されて(疑似コロイドとして)移行するのであれば、その移行はモンモリロナイトコロイドの移行挙動に支配されるため、先に示した SrI₂ のみを通液した際の I の移行よりは遅れ、モンモリロナイトコロイドの破過曲線側にシフトすると考えられる。しかし、試験の結果では、モンモリロナイトコロイドを共存した場合の I の移行は、SrI₂ のみを通液した際と同じ通液量のもとで C/C_0 は 1 に達しており、I はモンモリロナイトコロイドに吸着されることなく移行したものと考えられる。

一方、モンモリロナイトコロイド共存下での Sr の破過曲線について考察すると、これも SrI₂ のみを通液した際と同様にカラムからほとんど破過していない。ただし、Sr についてはモンモリロナイトコロイドに吸着することが確認されており、その吸着性が非可逆であるなら、モンモリロナイトコロイドは一定に破過していることから、破過液中から Sr は B.G.以上の濃度で検出されると考えられる。しかしながら、カラム破過液から検出される Sr の濃度は、試験期間中 B.G.の濃度値であったことから、モンモリロナイトコロイドに吸着した Sr は可逆性で、カラム(岩石亀裂)中を移行する過程で亀裂表面へ再分配して、移行が遅延されているものと考えられる。

したがって、Hwang らのモデルでは、コロイドを共存する場合の核種移行をコロイド-イオン-岩盤間の 3 相間の分配平衡を考慮して解いていることから、コロイドへの吸着性が可逆である核種移行を評価するにあたっては、Hwang らのモデルの概念は妥当であると判断される。

ただし、後述するように Hwang らのモデルによる解析結果では、モンモリロナイトコロイドを共存する際に Sr がカラムを破過してくるには、カラムに対して SrI₂ を数千~1 万 ml 通液する必要がある。しかしながら、本試験では未だ約 6000ml の SrI₂ 溶液の通液(約 800hr 経過)に過ぎず、本試験の結果とモデルによる解析結果を比較することにより Hwang らのモデルを確証するには、試験の継続が必要と判断される。

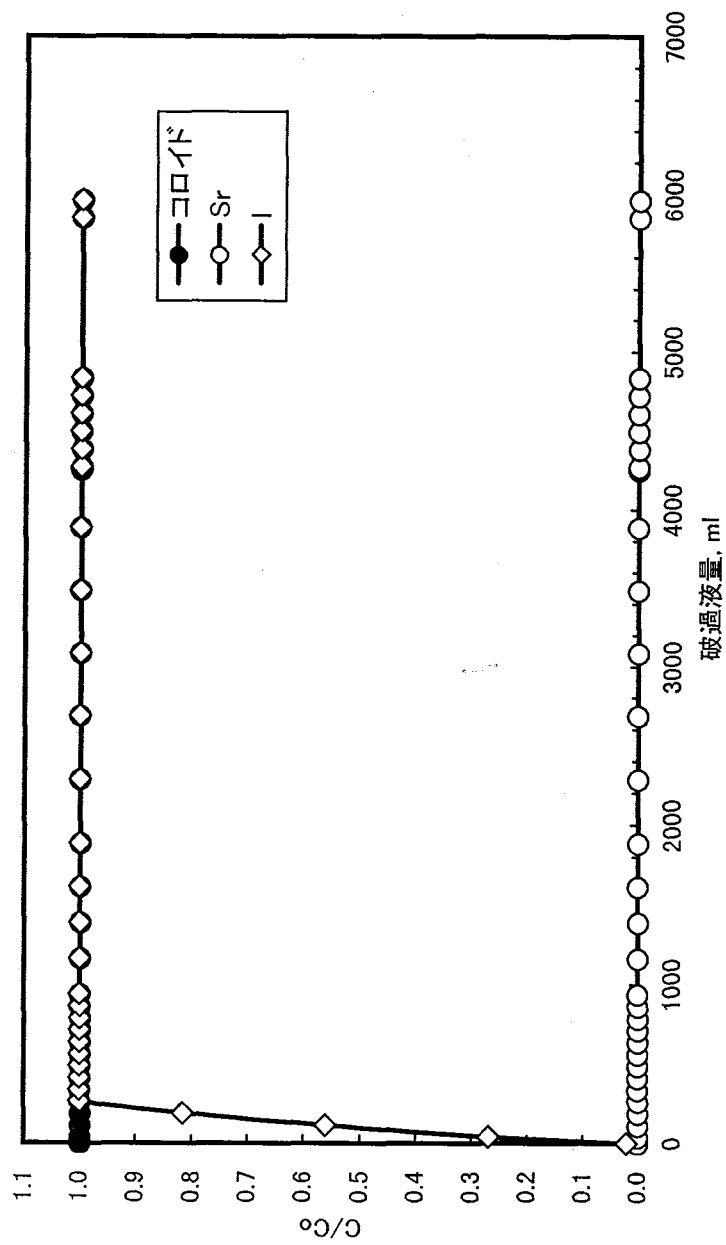


図7.1.1-3 モンモリロナイトコロイドを共存した場合のSr²⁺およびI⁻の破過曲線

7.1.2 モデルの信頼性評価

(1) 評価方法

前項コロイド／イオン移行試験においてモンモリロナイトコロイドを共存する場合の Sr および I の移行挙動(破過曲線)を Hwang らのモデルから予測し、試験結果と比較を行った。また、この際得られた知見については、コロイド共存下での核種移行モデルの高度化に資し、モデルの再構築について検討した。

(i) コロイド／イオン移行試験の予測

ここでは、昨年度の研究で Hwang らのモデルから導出した次の解析解を用いて、コロイド／イオン移行試験におけるモンモリロナイトコロイド共存下での Sr、I の破過曲線を予測した。

$$C_1 = \frac{2Kd_3 C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2}\sqrt{R/Dt}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\sqrt{v^2 + 4RaD} - v}{2D} x\right) \\ \times \operatorname{erfc}\left\{\frac{x^2 \varepsilon_p \sqrt{D_p R_p}}{8D\varepsilon_1 \eta^2 b \sqrt{t - Rx^2/(4D\eta^2)} Kd_3}\right\} \exp\left\{-\left(\eta - \frac{xv}{4D\eta}\right)^2\right\} d\eta \quad (\text{式 7.1.2-1})$$

ここで、コロイドに吸着した核種の遅延係数 R 、流速 v 、分散係数 D は次式で表される。

$$R = \xi_1 \left(1 + \frac{Kd_1}{b}\right) + \left(1 + \frac{Kd_2}{b}\right) \frac{1}{Kd_3} \\ v = v_1 \left(\xi_1 + \frac{v_2}{Kd_3 v_1}\right) \\ D = D_1 \left(\xi_1 + \frac{D_2}{D_1 Kd_3}\right) \quad (\text{式 7.1.2-2})$$

[パラメーター一覧]

C_0 [-]; 亀裂入口での核種の濃度、 C_1 [-]; 疑似コロイド中の核種の濃度、 x [m]; 移行距離、 t [y]; 時間、 ε_1 [-]; 亀裂中の地下水の体積分率、 ε_p [-]; 岩石の空隙率、

$\xi_1[-]$; 地下水中のコロイド体積比、 $v_1[m/y]$; コロイドの流速、 $v_2[m/y]$; 地下水流速、 $D_1[m^2/y]$; コロイドの分散係数、 $D_2[m^2/y]$; 核種の分散係数、 $D_p[m^2/y]$; 岩石マトリクス部への核種の拡散係数、 $R_p[-]$; 岩石マトリクス部での核種の遅延係数、 $b[m]$; 亀裂の1/2幅、 $Kd_1[m^2/m^3]$; 岩盤へのコロイドの吸着、 $Kd_2[m^2/m^3]$; 岩盤へのイオンの吸着、 $Kd_3[m^2/kg]$; コロイドへのイオンの吸着、 $a[1/y]$; 崩壊定数

(ii) 予測結果

(式 7.1.2-1)を用いて、モンモリロナイトコロイド共存下での Sr、I の破過曲線について予測解析を行った。解析にあたっては、各パラメータの値はモンモリロナイトコロイド/SrI₂ 移行試験の試験条件に基づき設定した。

その結果、I については、カラムに対してモンモリロナイトコロイド/SrI₂ 溶液を約 100mlも通液すれば、十分に $C/C_0=1$ の破過があることが予測された。これに対して実験結果は、I が $C/C_0=1$ で破過するにはモンモリロナイトコロイド/SrI₂ 溶液を 200ml程度通液しており、その破過は予測結果より遅れている。このことは、試験の予測解析において設定したイオンの分散係数の値あるいは I の岩盤との吸着性 Kd_2 の値が、I の挙動を良好に表していないことが考えられる。したがって、I については、解析結果を補完するための上記データを取得し、再度実験結果との比較を行うことが必要と考えられる。

一方、Sr については、コロイドが共存した場合、カラムから十分に $C/C_0=1$ の破過があるには、約数千~1万mlのモンモリロナイトコロイド/SrI₂ 溶液の通液が必要であることが予測され、解析結果と実験により得られる破過曲線を比較できるに至っていない。したがって、Hwang らのモデルの信頼性評価、およびコロイド共存下での核種移行モデルの高度化にあたっては、試験の継続が必要である。

7.2 処分条件でのコロイドの影響の予測評価

実際の処分環境においてコロイドが移行する場合、コロイドは岩盤亀裂のネットワーク構造によってはフィルトレーションされることが考えられる。ここでは、いくつかの参照ケースについてコロイドのフィルトレーションを考慮した場合の核種移行について予測評価を行った。

(1) 文献調査によるフィルトレーション係数の設定

岩盤中でのコロイド移行に関する既往の報告から、コロイドに対する岩盤のフィルトレーション係数について調査を行った。

本調査では、「コロイド移行」、「フィルトレーション」等のキーワードをもとに、JICST 文献データベースから関連する文献の検索を行った。その結果、既往の研究では、ガラスビーズ/岩石を充填したカラム中のコロイド移行実験が行われており、得られたフィルトレーション係数は用いた岩石の種類毎で異なる。

したがって、処分場原位置において周囲の岩盤が、コロイドに対してどの程度のフィルトレーション効果を有するかはサイト・スペシフィックであるため、後述するコロイドのフィルトレーションを考慮したコロイド共存系での核種移行評価については、フィルトレーション係数をパラメータに解析を行うこととした。

(2) 解析方法

コロイドのフィルトレーションを考慮した岩盤亀裂中でのコロイド/イオンの移行について、Nagasakiらのモデルから解析解を導出して予測評価を行った。その解析解を以下に示す。

$$C_1 = \frac{\sqrt{2}Kd_1C_0}{\pi\beta_d} \int_{\frac{x}{2}\sqrt{R/Dt}}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\sqrt{v^2 + 4Rv_1D \exp \beta - v}}{2D} x\right\} \exp\left\{-\left(\frac{\beta - \beta_m}{\sqrt{2}\beta_d}\right)\right\} \\ \times \operatorname{erfc}\left\{\frac{x^2 \varepsilon_p \sqrt{D_p R_p}}{8D\varepsilon_1 \eta^2 b \sqrt{t - Rx^2} / (4D\eta^2) Kd_1}\right\} \exp\left\{-\left(\eta - \frac{xv}{4D\eta}\right)^2\right\} d\eta$$

(式 7.2-1)

ここで、コロイドに吸着した核種の遅延係数 R 、流速 v 、分散係数 D は次式で表される。

$$R = \xi_1 \left(1 + \frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \right) + \left(1 + \frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \right) \frac{1}{Kd_3}$$

$$v = v_1 \left(\xi_1 + \frac{v_2}{Kd_3 v_1} \right)$$

$$D = D_1 \left(\xi_1 + \frac{D_2}{D_1 Kd_3} \right)$$

(式 7.2-2)

[パラメーター一覧]

β ; フィルトレーション係数の自然対数、 βm ; 分布の期待値、 βd ; 標準偏差、その他パラメータ; 7.1.2 章参照

(3) 解析結果

コロイド-イオン間の相互作用 Kd_3 およびフィルトレーション係数 λ をパラメータに、コロイドを共存する系での核種の移行挙動について感度解析を実施した。

図 7.2-1 には、コロイドのフィルトレーションを考慮しない場合の核種の濃度比 C/C_0 (出口濃度/入口濃度) を指標とし、 $\lambda - Kd_3$ 依存性について計算した結果を示す。その結果に基づけば、フィルトレーションを有する系では、フィルトレーション係数 λ が小さい場合 ($\lambda = 0.1$) でも、フィルトレーションをもたない系と比較して核種の遅延効果がきわめて大きいことが予測された。また、図 7.2-1 の結果からは、 λ が同じ場合には、核種の遅延の度合いはコロイド-イオン間の相互作用 Kd_3 の強さに依存することが予測された。このことは、コロイド-イオン間の相互作用すなわち疑似コロイドの形成、またその安定性に関する研究が不可欠であることを示唆する。

したがって、今後は地下水中にどのようなコロイドが存在し、その中でどのようなコロイド種が核種と強く相互作用を起こし、かつ安定に存在し得るかといった評価が、コロイド共存系での核種移行評価において必要と考えられる。

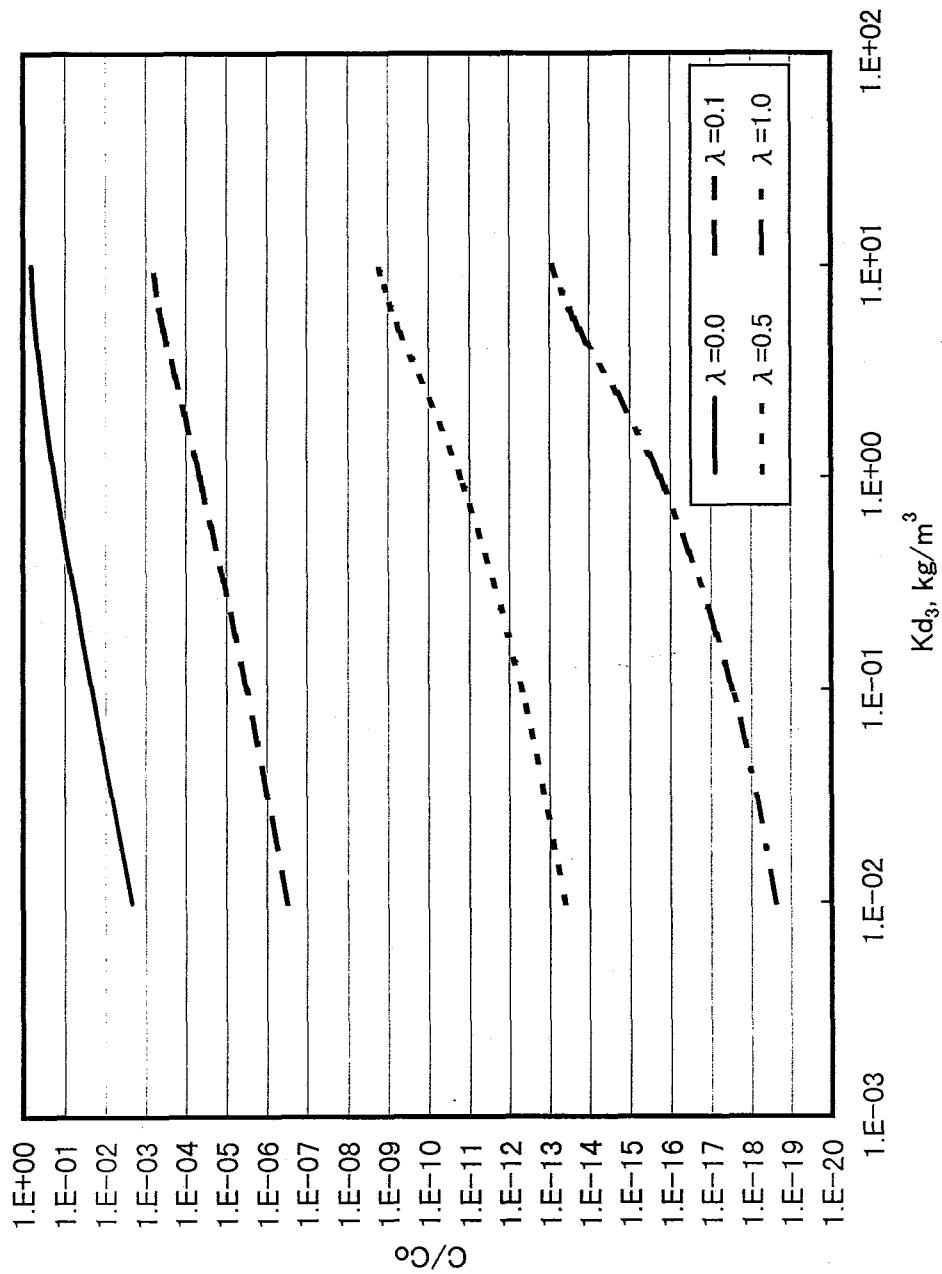


図7.2-1 フィルトレーションを考慮した場合の核種を吸着したコロイドの移行

8. おわりに

核燃料サイクル開発機構では、高レベル放射性廃棄物処分第2次とりまとめレポートを作成中である。本研究は、レポート作成にあたって必要とされる核種移行データベース及び評価用モデルを整備することを目的として実施したものである。主な実施内容を以下に示す。

①核種移行データベースの品質保証

性能評価上重要な 21 元素に対し、溶液中の化学種及び固相の熱力学データ整備を進め、最終的な国際的専門家のレビューを行った。アクチニド元素ごとの類似性などの指摘があり、データベースに反映した。

②ベントナイトの間隙水化学とそのモデル化に関する検討

スメクタイトのイオン交換反応及び表面錯体反応と不純物の溶解を考慮した間隙水モデルを構築し、実験データとの比較検討を実施した。

③核種移行データ設定の信頼性向上のための吸着モデルの開発

Cs、Ra/Sr、Pb、Ni、Am についてイオン交換反応及び表面錯体反応を主体としたモデル化を行った。モデル評価値は実験結果と比較され、比較的良好な整合性を得た。

④核種移行評価の信頼性向上のためのデータ取得

変質ベントナイト透水試験、変質ベントナイトに対するコロイド透過試験、ベントナイト中での核種の拡散試験、ベントナイト及び岩石試料に対する核種の吸着試験を実施した。変質ベントナイトの透水係数は $1.3\sim 5.1\times 10^{-12}\text{m/s}$ 、アクチニド元素の見かけの拡散係数は $10^{-13}\sim 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ 、Sm の岩石への分配係数は約 $6\text{m}^3/\text{kg}$ などのデータが取得された。

⑤コロイドの核種移行に与える影響の評価

コロイドを共存する場合の核種移行モデル(Hwang らのモデル)の信頼性評価、および岩盤がコロイドフィルトレーションを有する場合の核種移行解析を実施した。その結果、Hwang らのモデルの概念の妥当性、およびフィルトレーション効果により核種移行が大きく遅延されることが示唆された。