



MIGRATION'01国際会議
およびポールシェラー
国立研究所(PSI)における専門家会議
(海外出張報告書)

2001年11月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

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

2001

MIGRATION'01 国際会議およびポールシェラー 国立研究所(PSI)における専門家会議 (海外出張報告書)

佐藤治夫*

要 旨

平成 13 年 9 月 16～21 日にかけて、オーストリアのブレーゲンツにある Bregenz Festival and Congress Center にて、MIGRATION'01 国際会議(第 8 回地中におけるアクチニドおよび核分裂生成物の化学および移行挙動に関する国際会議)が開催された。筆者はこの会議に出席し、サイクル機構で得られた研究成果について報告すると共に、他研究機関の研究者や専門家と情報交換および議論した。また、地質媒体中での核種移行に関する研究について情報収集を行った。

その後、国際会議に合わせて行われた、スイスのグリムゼルの原位置試験場(Grimsel Test Site)への見学会に参加し、結晶質岩の代表的岩石である花崗岩を対象とした地下研究施設で行われている試験研究について見学すると共に、情報を収集した。

さらに、NAGRA (スイス国放射性廃棄物管理共同組合)との国際共同研究協定に基づいて行われる、PSI (Paul Scherrer Institute : ポールシェラー国立研究所)の研究者との専門家会議に出席し、地質媒体中での核種移行に関する研究分野について情報交換した。サイクル機構側からは、ベントナイト中での核種の拡散移行に及ぼすイオン強度の影響や圧縮ベントナイトの微細間隙構造変化との関係、クオリティ(地層処分放射化学研究施設)施設の概要や研究内容について説明し、溶解度、収着、拡散に関する研究成果について技術的および科学的側面から議論した。また、PSI 側からは、PSI が参加しているプロジェクトの概要について説明を受けた。最後に、両機関における共同研究課題について議論した。

*核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部
放射化学研究グループ

MIGRATION'01 International Conference and Expert Meeting between PSI and JNC

Haruo SATO*

Abstract

The MIGRATION'01 international conference (8TH International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere) was held at the Bregenz Festival and Congress Center in Bregenz, Austria from September 16 to 21, 2001. The author participated in this conference and reported contributions obtained in JNC, and additionally made information exchange and discussed with researchers and experts in other research organisations. Furthermore, the author collected information for studies regarding radionuclide migration in the geosphere.

After the conference, the author also participated in a technical tour to the Grimsel Test Site and saw some in-situ researches and tests which were being carried out in the underground laboratory focused on granite which is a representative of crystalline rock.

Moreover, the author was present at an expert meeting with experts of Paul Scherrer Institute (PSI) which was held based on the international collaboration agreement with NAGRA (National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste) and made information exchange for studies regarding radionuclide migration in geological materials. The effects of ionic strength on diffusion of radionuclides in bentonite and on micropore structure of bentonite, outline of the Quantitative Assessment Radionuclide Migration Experimental Facility (QUALITY) and outline of research activities in the QUALITY were introduced from JNC and were discussed from technical and scientific aspects on the research activities for solubility, sorption and diffusion. While outline of projects which PSI has joined was introduced from PSI. Finally, we discussed on potential collaboration items between PSI and JNC.

*Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

目 次

1. 出張期間および出張内容	-----	1
2. MIGRATION'01 国際会議	-----	1
2.1 国際会議の概要	-----	1
2.2 筆者の研究発表	-----	3
2.3 国際会議の内容	-----	5
2.3.1 A : アクチニドおよび核分裂生成物の化学	-----	5
2.3.2 B : 放射性核種の移行挙動	-----	10
2.3.3 C : 地球化学および移行のモデリング	-----	16
3. グリムゼル原位置試験場(Grimsel Test Site)の見学	-----	18
4. ポールシェラー国立研究所(Paul Scherrer Institute)での専門家会議	-----	19
4.1 専門家会議	-----	19
4.2 専門家会議の概要	-----	20
4.3 専門家会議の内容	-----	20
5. 所見	-----	24

写真類

- 写真 1 : 会場玄関
- 写真 2 : 野外ステージ
- 写真 3 : 筆者とポスター(PB2-18)
- 写真 4 : 展示パネルおよび事務所風景
- 写真 5 : 展示パネルおよび事務所風景
- 写真 6 : 展示パネルおよび事務所風景
- 写真 7 : 展示パネルおよび事務所風景
- 写真 8 : 研究坑道
- 写真 9 : ガス移行試験装置のシステム
- 写真 10 : ガス移行試験装置のシステム

資料類

- 資料 1 : ポスターの縮小版
- 資料 2 : 会議アジェンダ
- 資料 3 : PSI 紹介資料
- 資料 4 : ベントナイト中の Cs の拡散説明 OHP
- 資料 5 : クオリティ説明 OHP

1. 出張期間および出張内容

(1) 出張期間

- ・平成 13 年 9 月 15～28 日

(2) 出張内容

- ・MIGRATION'01 国際会議(8TH International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere: 第 8 回地中におけるアクチニドおよび核分裂生成物の化学および移行挙動に関する国際会議)
- ・グリムゼル原位置試験場(Grimsel Test Site)の見学(Optional Tour)
- ・NAGRA(スイス国放射性廃棄物管理共同組合)との国際共同研究協定に基づくポールシェラー国立研究所(Paul Scherrer Institute)での核種移行に関する専門家会議

2. MIGRATION'01 国際会議

2.1 国際会議の概要

(1) 開催場所

平成 13 年 9 月 16～21 日の 6 日間にわたり、オーストリアのブレーゲンツ(Bregenz)にある Bregenz Festival and Congress Center (写真 1: 会場玄関)において、MIGRATION'01 国際会議(第 8 回地中におけるアクチニドおよび核分裂生成物の化学および移行挙動に関する国際会議)が開催され、同会議へ出席する機会を得た。地質媒体中での核種移行研究の内、ベントナイト中の核種の拡散移行に関する研究成果を報告し、諸外国の研究者と議論すると共に、研究成果の国際的評価を受けるためである。

ブレーゲンツは、オーストリアの西部に位置し、ボーデン湖を挟んでスイスおよびドイツと国境を接している国境の町である。また、南に数 10km ほどの下るとリヒテンシュタインに入る。標高は約 400m、人口は約 28000 人と東海村より若干少ないものの、野外の音楽ステージ(写真 2: 野外ステージ)や国際会場などを兼ね備えた施設を有しており、人口の割には文化的な印象を感じさせられた。

(2) 会議の歴史および規模

MIGRATION 国際会議は、1987 年にドイツの Munich にて第 1 回目の会議が開催され、原則としてヨーロッパと北米とを交互に 2 年に 1 度の割合で開かれてきた。ちなみに、1989 年は USA はカリフォルニア州の Monterey、1991 年はスペインの Jerez de la Frontera、1993 年は USA はサウスキャロライナ州の Charleston、1995 年はフランスの Saint-Malo、1997 年は日本の仙台、1999 年は USA はネバダ州 Lake Tahoe で開催された。会議は今回で第 8 回目を数え、サイクル機構は、動燃の時代を含めて第 1 回目より毎回、必ず 2～3 人程度参加し、研究成果の発表のみならず、各国の研究者とも情報交換を行ってきた。特に 1997 年には日本で開催され、当時の動燃(環境技術開発部地層処分開発室)(現: 処分研究部)が事務局を担当した。会議規模としては 300～400 人程度の研究者が参加して約 1 週間行われる。ちなみに、筆者は、1993 年、1995 年、1997 年と参加し、今回で 4 回目

の参加となる。

(3) 会議のスコープ

会議は、名称の通り、放射性廃棄物の地層処分の長期的安全評価のために必要とされる、地質媒体中での超長期的に存在する放射性核種、特にアクチニドおよび核分裂生成物の化学および移行挙動に関して学術的および科学的側面から報告、議論、情報交換がなされる場である。各国とも共通した課題である放射性核種の地中移行に関する研究成果を報告し、議論を行うことを原則としている。

会議の詳細なスコープは、地質媒体中の移行に関するテーマの中からその都度検討されているが、今回は以下に示す3テーマが大セッションとして掲げられている。

A：アクチニドおよび核分裂生成物の化学

B：放射性核種の移行挙動

C：地球化学および移行のモデリング

さらに上記の各大セッションは3～7個の小セッションに分類されている。今回の筆者の発表は、主としてBのセッションに分類されるテーマであった。本会議には、各国で地層処分の性能評価に関係した研究に携わっている研究者が多く出席し、主に以下に示すテーマを中心に報告された。

セッションA

- 1) 溶解度および溶解
- 2) 固溶体および二次的相の生成
- 3) 有機物および無機配位子との錯形成
- 4) 酸化還元反応および放射線効果
- 5) 固液界面反応
- 6) コロイド生成
- 7) 創造的実験方法

セッションB

- 1) 吸脱着挙動
- 2) 拡散および移行過程
- 3) コロイド移行
- 4) 微生物および有機物の影響
- 5) 原位置および実規模実験
- 6) 天然類似現象

セッションC

- 1) データ選定および評価
- 2) モデルの開発および応用
- 3) モデルの確証

(4) 会議の日程および発表総数

発表件数は、おひざ元のヨーロッパの国々を中心に、スイス、スウェーデン、フランス、ドイツ、ロシア、オランダ、英国、スペイン、カナダ、ベルギー、フィンランド、中国、韓国、デンマーク、台湾、トルコ、ウクライナ、スロベニア、イタリア、ブラジル、ハンガリー、オーストリア、キプロス、チェコ、オーストラリア、ポーランド、リトアニア、米国、日本から合計 29 ヶ国、登録数として 263 件(オーラル発表 67 件、ポスター発表 196 件)を数えた。しかし実際には、会議直前に起きた、米国のニューヨークとワシントン DC での同時多発テロ事件の影響により、米国からの出席や発表が相次いでキャンセルされた。また、中国からも経済的理由から相次いでキャンセルされており、全部で 30~40 件はキャンセルされたと推定されるが、最終的な発表件数はよく分かっていない。これらの発表を穴埋めする形で、プログラムがフレキシブルに変更されたため、大きな混乱もなく会議は行われた。閉会時において、主催者(H. Geckeis 博士(ドイツ、FZK))より発表された内容によれば、ポスター発表されたのは全部で 160 件ということであり、ポスターのみで 36 件キャンセルされたことになる。

筆者は、9 月 15 日の昼過ぎに成田を出発し、同日夕方、チューリッヒクローテン国際空港に到着した。成田空港では、米国方面への出発が再開されたこともあって、出国時の手荷物検査が強化されたため、手荷物検査所には長蛇の列ができ、出発時間が 1 時間半程度遅れた。そのため、チューリッヒへの到着時刻もさらにずれ込んだ。空港からは、スイス国鉄(SBB)を乗り継いで約 3 時間、オーストリアのブレーゲンツに到着した。会期中、1 日を除いて全て雨に見舞われた。そのためか、少々寒く、同じ時期の日本と比較して 10°C 以上は低い。

翌 16 日には、オープニングセッションが行われ、ブレーゲンツ音楽学校による演奏を交えながら、ブレーゲンツ市長などの挨拶が行われ、開会が宣言された。この後、同会場でレセプションが催された。17 日(月)からは、朝 8 時頃から 17 時半くらいまでオーラルセッション、17 日(月)および 18 日(火)には、19 時から 22 時までポスターセッションが行われ、活発な情報交換や議論が展開された。筆者もこのセッションで報告した。ポスターセッションは、実際には、17(月)にセッティングし、20 日(木)まで貼るように指示され、コアタイムは上述の通りであるが、トータルで 4 日間ポスターセッションが行われた。19 日(水)の午後には、Excursion としてボーデン湖(Bodensee)の遊覧が企画され、多くの会議参加者が参加したようである。20 日(木)の夜には Banquet が行われ、この時に次の開催場所である韓国のキョンジュ(慶州)について紹介された。9 月 21 日(金)に 6 日間にわたって行われた会議は閉幕した。

2.2. 筆者の研究発表

(1) 報告内容

この会議で筆者は、主として「Diffusion and Migration Processes (拡散および移行過程)」のセッションにおいて、ベントナイト中の Pb(鉛)の拡散に及ぼす乾燥密度、珪砂混合率、温度の影響についてポスター発表した(資料 1: ポスターの縮小版; 写真 3: 筆者とポスター(PB2-18))。

ベントナイト中の拡散に関する研究については、これまでも比較的多くの報告がなされているが、まだ取得されていない基礎データや解明されていない現象が数多く残されている。今回、筆者が報告した内容も、こうした信頼性のある基礎データが存在せず、国際的にも挙動がよく分かっていない元素を対象としたものである。特にPbについては、過去に報告されたことはあるものの、報告値のバリエーションが広く、信頼性のあるデータが得られていない。

筆者の報告は、ベントナイト中のPbの見掛けの拡散係数を、深部地質環境での条件を模擬した脱酸素条件で、ベントナイトの乾燥密度、珪砂混合率、温度をパラメータに取得し、乾燥密度、珪砂混合、温度の影響について議論したものである。乾燥密度の影響については、乾燥密度が増加するに伴って拡散係数も減少した。一方、珪砂混合率の増加および温度が上昇するに伴って拡散係数も増加した。また、密度として、ベントナイト中のスメクタイト部分の密度に着目した、スメクタイト部分密度と拡散係数との関係について検討した結果、スメクタイト部分密度の増加に伴い一様に拡散係数は減少した。このことから、ベントナイト中のPbの拡散は、スメクタイト部分の特性に支配されると考察した。また、拡散係数の温度依存性データから拡散(見掛けの拡散係数)の活性化エネルギーを求めると共に、ベントナイト乾燥密度やスメクタイト部分密度との関係について議論した。

(2) 主な議論

この報告に対して、国内の研究機関では、日本原子力研究所、北海道大学、九州大学、産業技術総合研究所(旧：工業技術院地質調査所)などの研究者から、①拡散係数の測定方法に関すること、②ベントナイトの間隙水中でのPbの化学種や③分配係数との関係などについての質問を受け、意見交換することができた。海外からの研究機関では、フィンランド(ヘルシンキ大学)、スイス(PSI, HSK (スイス連邦原子力規制局))、中国(北京大学、香港大学)、カナダ(AECL (カナダ原子力公社))、米国(LBNL (ローレンスバークレー国立研究所))などの研究者から、④極めて小さな拡散係数が得られた理由、⑤この研究で得られた新しい知見、⑥熱力学データによる溶解度や溶解度制限固相とこの実験結果との整合性などの質問を受けると共に、これらの内容について詳細に議論することができた。

①の質問に対しては、In-diffusion法(I-D法)による拡散実験の手順や条件、あるいは解析法などについて説明した。②の質問に対しては、圧縮ベントナイトに対する間隙水の計算を含めた熱力学計算からの計算結果では、 $\text{PbCO}_3(\text{aq})$ であると回答した。③の質問に対しては、同条件でバッチ法による分配係数も取得しており、その結果からは非常に大きな分配係数が得られ、拡散係数が小さいこと、およびオーダーでは整合がとれていることを説明した。④の質問に対しては、③と関連して、収着遅延が大きいことによると回答した。⑤の質問に対しては、Pbは環境中およびベントナイト中にも多く含まれており、安定同位体を用いた実験では測定が困難であること、RIを用いてもエネルギーが低く分析が難しいこと、これまでに研究されているデータは、余りにもバラツキが大きく、遅延を判断できなかったが、この研究により取得方法を確立しデータを取得すると共に、系統的なデータや解釈ができるようになったことなどを説明した。⑥の質問に対しては、過去に溶解度制限に対する条件で透過拡散法(T-D法)による拡散実験を行ったことがあ

り、この時の条件での溶解度と熱力学計算による計算結果がよく一致していたこと、この時の溶解度制限固相は PbCO_3 であったことなどから、熱力学データとの整合がとれていることを説明した。

また、会場での雑談の中で、筆者がこれまでに報告している多くの拡散移行に関する研究論文や研究成果をまとめた論文か解説書を書くことを、PSI の J. Hadernann 博士、M. Bradbury 博士、U. Berner 博士、HSK の H. Wanner 博士、AECL の T. Vandergraaf 博士、スイス BMG Engineering 社の M. Ochs 博士らから強く勧められた。

この他、多くの研究者が訪れ、研究内容には非常に興味があるという意見を多く頂いた。ちなみに、持参したポスターの縮小版と論文のドラフト(計 20 部)は直ぐになくなった。

2.3 国際会議の内容

2.3.1 A: アクチニドおよび核分裂生成物の化学

このセッションでは、溶解度および溶解、固溶体および二次的相の形成、有機物および無機配位子との錯形成、酸化還元反応(レドックス)および放射線影響、固液界面反応、コロイド生成、革新的実験方法に関する報告がなされ、革新的実験方法を除く 6 テーマを中心情報収集を行った。以下に主な報告内容について記述する。

(1) 溶解度および溶解

① アクチニド(IV)の溶解度積(A1-01: ドイツ)

アクチニド(IV)の溶解度積に関しては、低 pH 領域で Th および Np に対する溶解度測定が行われ、 $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ および $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ の溶解度積が求められた。ここで得られた溶解度はコロイド相と平衡であること、溶液のイオン強度は SIT により補正されたこと、コロイド相との平衡を仮定した場合の溶解度積は、 $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ で $\log K^{\circ}\text{sp} = -47.8$ 、 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ で $\log K^{\circ}\text{sp} = -56.5$ と求められたことなどが報告された。また Np についての溶解度積は、 $\log K^{\circ}\text{sp} = -56.7$ と D. Rai et al. が報告した値 $\log K^{\circ}\text{sp} = -56.5$ に近いことが報告された。また、Th については、pH 1.5~2.5 では ThO_2 コロイドが、pH 2.8~4.5 では $\text{Th}(\text{OH})_4$ コロイドが共存することなども報告された。

この報告に対し、コロイドの生成過程や存在量について質問されたが、定量的な測定は行っていないとの回答であった。

② ThO_2 および固溶体 $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ の溶解反応(A1-02: フランス)

固溶体の溶解反応について、様々な Th と U の固溶体($\text{Th}_{0.76}\text{U}_{0.24}\text{O}_2$, $\text{Th}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Th}_{0.35}\text{U}_{0.65}\text{O}_2$, ThO_2)に対する浸出実験($\text{SA/V} = 118 \text{ m}^2/\ell$, 0.1 M KNO_3 溶液系)が行われ、浸出率と pH との関係について報告された。規格化浸出率は、Th および U とともに pH の増加と共に減少する結果となったこと、溶解速度と pH との関係については、pH の増加に伴って溶解速度は小さくなったことなどが報告された。

この報告に対し、Th のみならず他のアクチニドの Pu や Np についても同様な挙動を示

すかについて質問され、同様なメカニズムをとるのではないかと回答された。

③ U で飽和された地下水中での Np, Pu, Am の水酸化物の溶解度に及ぼす pH および熟成期間の影響に関する研究 (A1-04 : ロシア、日本)

Np, Pu, Am の水酸化物の溶解度に及ぼす pH および熟成期間の影響を、U で飽和された地下水に対してバッチ法により調べた結果について報告された。溶解度実験は、バッチ法により、1つの反応容器中に $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $\text{Pu}(\text{OH})_4$, $\text{NpO}_2(\text{OH})$, $\text{Am}(\text{OH})_3$ を共存させることにより行われた。U および Pu の濃度は1年の熟成期間では大きく変化したのに対し、Am および Np は変化が見られなかったことが報告された。

この報告に対して、コロイドの存在について質問され、3段階でのろ過を行っていることから、有るとしても微粒の水酸化物コロイドであろうと回答された。また、Am と Np の溶解度が1年経過しても変化が見られなかったのは、コロイドの存在が原因ではないかとの質問がなされ、詳細には調べていないため、定量的にはよく分からないということが回答された。

(2) 固溶体および二次的相の生成

① 固溶体形成による酸化物陰イオンの取込み (A2-02 : スイス)

バッチ法により、アルミニウム含有セメント(HAC)、新鮮ポルトランドセメント、浸漬ポルトランドセメントに対する Se(IV, VI), Mo, Tc, Cr(VI) のバッチ法による収着実験について報告された。Se(IV) は Ca と沈澱(CaSeO_3)を起こすこと、Se(VI) はセメントに取込まれ、エトリンガイトと固溶体を形成することなどが報告された。

② カルサイトに対する Eu^{3+} の取込みに関する予備的研究 (A2-03 : ロシア、デンマーク)

Eu^{3+} のカルサイトに対する取込み(共沈)に関する実験を、バッチ法により $\text{Eu}-\text{Ca}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系で予備的に行った結果について報告された。Eu はカルサイトと共に共沈した。また、カルサイトが存在する条件で Eu の収着実験を行い、Eu はカルサイトに収着すること、Eu はカルサイトの挙動に依存して変化すること、Eu の収着はカルサイトの溶解を抑制すること、Eu はカルサイトに対して高い親和力があることなどが報告された。

(3) 無機および有機配位子との錯形成

① フミン酸およびポリアクリル酸に対する Ca(II) の錯形成 (PA3-06 : 日本)

地下水に多く含まれている Ca と有機物との錯形成機構解明の一環として、フミン酸およびポリアクリル酸に対する Ca の錯形成に関する研究について報告された。実験は、イオン強度 $I=0.1\sim 1.0$ (NaCl), pH5.0~7.0 の条件でバッチ法により行った。[Ca]として、トレーサ濃度($\sim 10^{-10}$ M)とマクロ濃度(10^{-4} M)について行い、見掛けの錯生成定数 $\log \beta_o = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{R}]$ ([ML]: 結合している Ca 濃度, [M]: フリーな Ca^{2+} 濃度, [R]: 解離したプロトン交換サイト)を求めた。HA に対する $\log \beta_o$ は、 $\text{pCa}=10$ での 2.19~2.92 から $\text{pCa}=4$ での 1.98~2.44 に減少した(但し、pH と I に依存する)。一方、ポリアクリル酸に対しては、[Ca]のバリエーションに対する明確な依存性は見られない($I=0.1\sim 1.0$ に対して、 $\log$

$\beta_a = 1.36 \sim 3.24$)。[Ca]がトレーサ濃度の時、 $\log \beta_a$ は、HA およびポリアクリル酸とも解離度の増加に伴い増加した。しかし、[Ca]がマクロ濃度に対しては、トレーサ濃度と比較して小さくなった。このことは、HA 中では強い結合サイトと弱い結合サイトが存在することを示しているのではないかということであった。両有機酸とも $\log \beta_a$ は $[Na^+]$ に対して線形的に減少した。これは、HA やポリアクリル酸の密集負電荷の静電効果によるものであらうと考察された。

② U(VI) のカルボン酸との錯形成に及ぼす温度の影響 (PA3-18 : USA、イタリア)

U(IV) のカルボン酸との錯形成 ($UO_2(OOC \cdot CH_3)_2$, $UO_2(OOC)_2CH_2$) に及ぼす温度の影響を、1.05 M $NaClO_4$ 系、25~70°C の範囲で調べた結果について報告された。これらの結果に基づいて、錯形成の熱容量変化および錯形成のエネルギー特性 (ΔG , ΔH , $T \Delta S$) について検討した。また、UV/VIS により結合状態の情報を得た。錯形成の熱容量は、96, 195, 265 J/mol が得られた。カルボン酸に対する U(VI) の錯形成は吸熱反応であり、エントロピー変化 $T \Delta S$ は温度上昇に伴って大きくなった。温度の高い領域では、錯生成は吸熱反応となり、高温領域で増加したエントロピー変化 $T \Delta S$ のため、錯形成は強いと考えられた。その他、 ΔG は温度に対して減少し、 ΔH は温度に対して増加した。

(4) 酸化還元反応(レドックス)および放射線影響

① UO_2 の溶解に及ぼす放射線の影響 (A4-02 : カナダ)

UO_2 の溶解に及ぼす放射線の影響について報告された。 UO_2 に Pu-238 をドーブした試料を作製し、浸出実験を行い、溶解に及ぼす α 線の効果を調べた。 UO_2 の溶解速度は、 $>50 \mu Ci$ では影響を受けず、 $7 \times 10^{-7} \mu g/cm^2/s$ 程度であったことが報告された。

この種の研究は、かつて、CPF においても実施されたことがある。ガラスに Cm-244 を添加し、 α 線の浸出に及ぼす影響を調べたのもで、添加しなかったものと比較しても余り変化が見られなかったことが報告されており、同様な研究と言える。

② 使用済燃料からの U の溶解に及ぼす $H_2(g)$ 、炭酸、酸化還元の影響 (A4-03 : スペイン、スウェーデン)

使用済燃料からの U の溶解に及ぼす $H_2(g)$ 、炭酸、酸化還元の影響について報告された。これは、スペインやスウェーデンは使用済燃料集合体を処分する形態をとっていることから、集合体の外側のキャニスターの腐食の影響を調べたものである。 $H_2(g)$ は金属の腐食により発生し、炭酸は金属の腐食に影響を及ぼす。また、金属の腐食は酸化還元にも影響を及ぼす。これは、腐食に伴い腐食生成物が生成されるからである。 $H_2(g)$ の存在は、 $N_2(g)$ と比較して [U] を低濃度(低溶解度)にすること、[C] が低い方が [U] も小さくなること、pe と [C] との関係では、[C] の高い方が pe も低くなること、pH と [C] との関係では、[C] の低い方が pH も高くなることなどが報告された。また、鋼製クーポン共存系と Fe_3O_4 (マグネタイト) 共存系では、鋼製クーポン共存系の方が小さい [U] であることが報告された。

③還元条件下での Tc のマグネタイト、黄鉄鉱、Gorleben 砂に対する収着 (A4-04 : ベルギー)

還元条件下での Tc のマグネタイト、黄鉄鉱、Gorleben 砂に対する収着反応について報告された。溶液は Gorleben の地下水を使用し、バッチ法により収着実験を実施した。[Tc] の経時変化は、Gorleben 砂、マグネタイト、黄鉄鉱の順に小さい結果となった。溶液中の Tc を Tc(IV) とし、固相に収着した Tc との関係として、平衡定数(logK)の pH 依存性について検討した。先ずマグネタイトや黄鉄鉱について、 $[Tc-HS]/[HS]$ と $[Tc(IV) \text{ free}]$ との関係($[Tc-HS] : Tc$ と結合した固相(HS)の濃度、 $[Tc(IV) \text{ free}] : \text{平衡状態での液中 Tc(IV)の濃度}$)では、 $[Tc(IV) \text{ free}]$ の増加と共に $[Tc-HS]/[HS]$ も直線的に増加するという結果となった。これより、 $\log K = [Tc-HS]/([Tc(IV) \text{ free}][HS])$ を求め、pH 依存性について検討した結果、logK は pH の上昇に伴い増加した。一方、Gorleben 砂に対しても同様な検討を行った結果、 $\log K = -1$ 前後ではほぼ一定であった。NEA および EQ3/6 のデータベースに記載されている値と比較したところ、NEA では $\log K = -1.75$ 、EQ3/6 では $\log K = -1.2$ であり、類似した結果となった。

④有機物(フミン酸)による Pu(VI) の還元反応 (PA4-04 : ドイツ)

Pu(VI) とフミン酸(HA)共存系での反応実験をバッチ法により行い、Pu(VI) の HA による還元の影響について検討した。実験は、1M HClO₄ 系での Pu 溶液に HA を共存させ、pH0.4 と 2.8 (緩衝溶液使用)について実施した。この時の初期濃度は $[Pu] = 30 \mu\text{mol/l}$ 、 $[HA] = 10\text{ppm}$ であった。 $[Pu(VI)]$ を UV/VIS で測定し、経時変化を取得した。その結果、両 pH とも、 $[Pu(VI)]$ は時間の経過と共に減少し、その速度は、pH0.4 よりも pH2.8 の方が速い結果となった。

⑤ FeSe₂ の溶解と Se のスペシエーション (PA4-08 : ベルギー)

FeSe₂ の溶解とその時の Se のスペシエーションについて実験的に検討した結果について報告された。実験では、FeSe₂ 粉末(粒径 < 125 μm)を用いた 2 種類の溶解実験を行った。1 つ目は、S/L (固液比) = 2.5, 10g/l に対して、FeSe₂ 粉末と Boom Clay 模擬地下水および ⁷⁵Se (SeO₄²⁻として添加)とを混合させて行ったもので、もう一方は、S/L = 10g/l に対し、FeSe₂ 粉末と 100ppm の有機物(Boom Clay より採取)を含む地下水混合させたものである。両者とも 2 ヶ月間浸漬させた。この後、SeO₃²⁻、SeO₄²⁻を IC (イオンクロマト)、⁷⁵SeO₃²⁻、⁷⁵SeO₄²⁻を IC と γ 線測定装置を併用することにより分析した。HSe⁻は全 Se 濃度からそれぞれの化学種の濃度を差し引くことにより算出した。分析の結果、IC- γ 線測定では、⁷⁵SeO₃²⁻のみが検出された。一方、溶液中の $[^{75}\text{SeO}_3^{2-}]$ は、有機物の存在条件では急速に減少した。これは、有機物が Fe 酸化物表面をコーティングしているためであり、還元された ⁷⁵SeO₃²⁻ の収着によるものであらうと考察された。

(5) 固液界面反応

①粘土鉱物に対する Cm(III) の収着 (A5-02 : ドイツ、日本)

粘土鉱物としてスメクタイト(BET 比表面積 : 32 m²/g)およびカオリナイト(BET 比表面

積:612 m²/g)に対する Cm(III)の収着実験を行うと共に、Cm のスペシエーションを TRLFS (Cm³⁺: 波長 593.8nm)により調べた結果について報告された。pH<5 では外圈的に収着するのに対し、pH≥5 では内圈的に収着し、さらに2つの異なった内圏型収着であると考察された(Al-O-Cm³⁺および Al-OH₂-Cm³⁺)。

この報告に対し、低 pH においてはスメクタイトは不安定になるのが一般的であるが、スメクタイトの安定性について確認したのか質問されたのに対して、確認していないが、速い反応であり、1日以内の短い実験期間なので問題ないのではないかと回答された。

② 鉱物表面でのアクチニドおよびランタニドの固体-水相互作用 (A5-04: ドイツ)

γ-Al₂O₃ に対する III 価のアクチニドおよびランタニドの収着メカニズムについて、Cm(III)を用いて検討した結果について報告された。また、固相表面での収着メカニズムやスペシエーションを TRLFS により検討した。これまでに報告されている Eu や Am を用いた研究では、pH の増加や濃度の上昇に伴い吸着率も増加した。本件についても同様な実験を行い、TRLFS により分析した。その結果、γ-Al₂O₃ の表面では沈澱は見られないこと、収着は内圈的であることなどが報告された。

③ セメント系材料に対する陰イオンの収着 (A5-05: スイス)

セメント系材料に対する陰イオン(I, Se)の収着挙動について報告された。バッチ法により収着実験(pH13.3)を行い、分配係数を取得すると共に、XAS (X-ray Absorption Spectroscopy)による分析を行った。I は初期状態のままの IO₃⁻で収着し、レドックス反応を伴わないこと、Se も初期状態の SeO₃²⁻で収着することなどが報告された。

④ モンモリロナイトに対する U(VI) の収着 (A5-08: ドイツ、スイス)

モンモリロナイトに対する U(VI)の収着挙動について、窒素雰囲気、pH5、イオン強度をパラメータに調べた結果について報告された。また、P-EXAFS (Polarization dependent Extended X-ray Absorption Fine Structure)による分析を行い、収着挙動を検討した。その結果、U(VI)は、表面水酸基サイトと内圏錯体を形成することが報告された。

(6) コロイド生成

① アルミナ-シリカ-コロイドとアクチニドとの相互作用 (A6-03: ドイツ)

アルミナ-シリカ-コロイド系に対するアクチニドとの相互作用について、Am を用いて実験的に検討した内容について報告された。Al+Si in 0.03M NaOH+Am in 0.03M HCl 系に対して pH をパラメータ(4~9)にバッチ実験を行った。pH が増加するに伴い Am のみの濃度は減少し、それに伴ってコロイドの割合が増加すること、コロイドには Al の濃度によって2タイプ存在すること、コロイド濃度は 10~50ppm、粒径は 15~100nm であることなどが報告された。

②水溶液からの UO₂ 沈澱におけるモノマー-オリゴマー-コロイド-固相への変遷 (A6-04 : ドイツ)

U(IV)の水溶液からの固相の変遷に関して実験的に調べた結果について報告された。実験では、U(VI)溶液を電解還元することにより U(IV)に調整し、沈澱を生成させた(1M NaCl 系、0.05mM UO₂ 溶液から沈澱生成)。生成された U は、結晶あるいは水酸化物相であり、UO₂(am)や U(OH)₄(s)相は形成されないこと、pH<1.7 では疑似コロイドであることなどが報告された。

③金属 U 燃料の腐食からのコロイド特性評価 (A6-05 : USA)

米国の燃料の 78%は U 金属燃料であり、金属燃料の腐食によって発生するコロイドについて調べた結果について報告された。ガラス容器中で 0.95%U-235 燃料(0.1g)と地下水 (I=0.001, pH8.1)とを 30℃、酸化条件下で接触させた。また、Si 溶液系についても同様の実験を行った。U および Si が含まれている変質物(UO₂H₂O)が観察されたこと、コロイドは 60%は CO₃²⁻と相関を持ち、20%は Si と相関を持つこと、コロイドは U および Si を多く含んでいること、地下水中の実験では 5~10nm および 100~200nm の粒径のコロイドが支配的であること、一方、Si 溶液系では 100~1000nm の粒径のコロイドが支配的になることなどが報告された。

2.3.2 B : 放射性核種の移行挙動

このセッションでは、吸脱着現象、拡散および移行過程、コロイド移行、微生物および有機物の影響、原位置および実規模実験、天然類似現象に関する報告がなされた。筆者は主として、拡散および移行過程で報告すると共に、拡散および移行過程、原位置および実規模実験に関する報告について情報収集を行った。

(1) 拡散および移行過程

①ベントナイト中の Cs, Sr の拡散に及ぼすイオン強度の影響 (PB2-06 : 日本)

ベントナイト中の Cs および Sr の拡散に及ぼすイオン強度の影響について実験的に検討した結果について報告された。実験では、[NaCl]=0.1~100mM の溶液でベントナイトを含水飽和にさせた条件で、In-diffusion 法(I-D 法)による拡散実験が行われた。拡散実験では、ベントナイトの一端面はトレーサを含有している溶液とフィルタを介して常に接触している状態で行った。この実験から濃度分布を取得し、濃度分布の拡散源側の濃度と接触溶液中の濃度から分配係数 Kd を見積り、イオン強度との関係を考察した。Kd にはイオン強度依存性は見られなかった。一方、見掛けの拡散係数 Da についても求め、イオン強度依存性を検討した。Da にもイオン強度依存性は見られなかったが、乾燥密度の増加に伴い Da は減少した。Da と Kd より Cs および Sr の実効拡散係数 De を見積り、HTO の De と比較した。HTO の De より両元素の De の方が大きかったことから、表面拡散の可能性があると考察した。

②圧縮ベントナイト中の実効拡散係数および見掛けの拡散係数の同時測定 (PB2-07 : スペイン)

FEBEX ベントナイト(Full Scale Engineered Barrier Experiment in Crystalline Host Rock)中の Cs-137 の De および Da を、密度 1.65 Mg/m^3 に対して I-D 法による拡散実験から取得した結果について報告された。この実験では、ベントナイトと接触しているフィルタ中をトレーサ溶液が循環できるようになっているため、境界条件は一定に制御された。得られた Cs および Sr の De を HTO の De と比較したところ、ほぼ同じであったことから、表面拡散は、FEBEX ベントナイトでは見られないと考察した。

③オパリナス粘土中での Cl-36, I, HTO の拡散に及ぼす圧力の影響 (PB2-08 : スペイン)

オパリナス粘土に対する HTO, Cl-36, I の拡散に及ぼす圧力の影響を実験的に調べた結果について報告された。実験は T-D 法で行い、圧力をパラメータとした。圧力は、1 と 5 MPa に対して行い、De と収着容量 α を評価した。拡散のフラックスは、圧力の上昇に伴って減少する結果となった。De は圧力が大きい方が 2~3 割程度減少した。また、得られた De は、 $\text{HTO} > \text{Cl} \approx \text{I}$ の順となった。

筆者はこの報告に対し、粘土中のそれぞれのイオンの挙動について質問したところ、Cl と I は、イオン排除によって遅延されているものと回答された。さらに、圧力と間隙率あるいは間隙構造との関係とイオンとの相互作用について質問したところ、定量的には調べていないとのことであった。

④モンモリロナイトおよびケイ砂混合系での Na の拡散の活性化エネルギーに及ぼすケイ砂の影響(PB2-09 : 日本)

モンモリロナイトおよびモンモリロナイトにケイ砂を混合させた系での Na の Da を温度をパラメータに測定し、活性化エネルギーについて論じた報告がなされた。乾燥密度は全体で 1.8 Mg/m^3 とし、ケイ砂混合率を変化させた。得られた Da の温度依存性から活性化エネルギーを求め、モンモリロナイト部分密度と活性化エネルギーとの関係について考察した結果、どの密度に対しても活性化エネルギーは 18 kJ/mol 程度とほぼ同じであった。一方、過去に行ったケイ砂なしに対する活性化エネルギーのモンモリロナイト部分密度依存性は、モンモリロナイト部分密度と共に増加し、珪砂が混合された場合と異なる結果となった。

筆者はこの報告に対し、ケイ砂が混合されている場合といない場合とでは粘土粒子の配向性が異なり、この配向性が活性化エネルギーに影響を及ぼす可能性があることをコメントした。

⑤様々な密度に対するベントナイト中の核種の拡散：実験およびモデリング (PB2-14 : スウェーデン)

ベントナイト中の核種の Da を MX-80 に対して T-D 法により、Sr, Na, Cs, Co に対してイオン強度(NaClO_4)とベントナイト密度をパラメータに測定した結果について報告され

た。拡散実験から得られた透過曲線にフィッティングすることにより Da を決定した。 Na と Sr については、 Da が同じ密度条件に対してイオン強度依存性について議論した。その結果、 Da にイオン強度依存性は見られない結果となった。また、密度が増加するに伴い Da は減少した。得られた Da は、 $Na > Sr > Cs > Co$ の順となった。 Da とバッチ法による K_d を用いて表面拡散について検討し、表面拡散の割合の密度依存性を算出した。その結果、表面拡散の割合は、 $Na > Sr > Cs$ の順となった。

筆者はこの報告に対し、 Na が飛び抜けて表面拡散率が高いように見えるが、この原因についてどう考えているのか質問したが、明確な回答は得られなかった。これに対して、この解析では、表面拡散率が分配係数に大きく依存することから、圧縮状態での収着をきちんと理解する必要があること、各イオンの挙動に対して系統的に解析する必要があることなどをコメントした。

⑥形状因子の原位置測定(PB2-15：スウェーデン)

原位置にて岩石マトリクスに対する形状因子 FF を測定する手法について報告された。ボーリングの後、1M $NaCl$ 溶液を注入しパッカーで区切る。この区間の抵抗率を測定し、この区間の FF を決定した。また、室内実験から得られたデータと比較した。これは、岩石コアを 1M $NaCl$ で飽和させた後、コアの両面に電極を取り付け、抵抗率を測定し、 FF を決定した。

⑦Boom 粘土中の HLW ガラスから溶出された Si の拡散(PB2-16：ベルギー)

Boom 粘土中での HLW ガラスから溶出された Si の拡散について報告された。トレーサとして $Si-32$ (β^- , 半減期 101y) を用いた方法で測定した。実験は、I-D 法と Back-to-back 法の 2 種類について行われた。前者からは、 $Da=5 \sim 7E-13 \text{ m}^2/\text{s}$ 、後者からは、 $Da \sim 2.3E-13 \text{ m}^2/\text{s}$ が得られた。また、前者から拡散源側の濃度減少と粘土中の分布とから間隙水中の拡散係数 D_p も求め、遅延係数 R を評価した。さらに間隙率をかけて収着容量 α を求めた。 α は約 100 となり、 $D_p=6E-11 \text{ m}^2/\text{s}$ と見積られた。

Si の粘土中の拡散は、ガラスから溶解してきた Si の放出を決める重要なデータであり、これまでも測定が行われてきたが、測定されたのは恐らく今回が初めてであり、非常に興味深いものがある。今後、ベントナイトに対しても応用を検討したい。

⑧セメントおよびコンクリート中の Ni と Pm の拡散に及ぼすグルコイソサッカリン酸の影響(PB2-19：スウェーデン)

コンクリートおよびセメント中の Ni および Pm の拡散について、T-D 法により調べた結果について報告された。トレーサには、 $Ni-63$ および $Pm-147$ が使用された。試料は、直径 3.6cm、厚さ 2cm のものを用い、イソサッカリン酸 IAS 濃度を 5mM とした。また、併せてバッチ法による収着試験も行った。両核種の拡散とも、ISA の共存に余り関係ないことが報告された。

⑨ベントナイト中の放射性核種の移行に対する新しい実験的アプローチ (PB2-23 : フランス)

ベントナイト中の核種の D_a を求める新しい方法について報告された。0.1mm 内径の細い毛細管をベントナイトスラリーに差し込むことによって注入し、pH7.7、模擬地下水で飽和させた後、RI 溶液に片側を入れ、ベントナイトスラリー内を拡散させた。一定期間経過後、毛細管を取出し、ベントナイトスラリーを押出しスライスして濃度分布を求めた。この実験では、ベントナイト密度を調整することはできないが、この場合は 0.88 Mg/m^3 ということであった。実験は、HTO, TcO_4^- , Cs^+ , Ni^{2+} に対して行った。拡散実験以外にバッチ法による K_d もトレーサ濃度をパラメータに実施した。Tc の K_d はほぼ一定、Cs と Ni は濃度の増加に伴い K_d は減少した。 K_d と D_a より D_e を算術的に求め、HTO の D_e と比較した。Tc は HTO の D_e より小さく陰イオン排除、一方、Cs の D_e は HTO の D_e より大きく表面拡散の影響と考察した。しかし Ni は HTO とほぼ同じであった。

筆者はこの報告に対し、バッチ系で得られた K_d を圧縮系に応用すると不整合が生じること、 Ni^{2+} は、 Cs^+ や HTO の自由水中の拡散係数と比較して約 $1/3$ と遅いので、HTO と D_e が同じだからと言って何の効果もないということではなく、むしろ表面拡散的効果が 3 倍あることを意味すること、などをコメントした。

⑩ Boom 粘土中の Tc の挙動 (B2-01 : ベルギー、UK)

Boom 粘土中での Tc の移行に関する室内および原位置試験について報告された。室内試験では、溶解度試験について報告された。 N_2 雰囲気 ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) 条件で、還元剤として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を用い、pH8.5 および 9.5 の模擬地下水を使用した。得られた結果を熱力学モデル (固相 $\text{TcO}_2(\text{am})$) での予測値と比較した。Boom 粘土層から採取した地下水に対する溶解度 (固相 $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$) は比較的よく一致した。原位置では、粘土コア中の拡散実験を実施し、コア中の Tc-99 の濃度分布を取得した。これらを解析し、 K_d として $0.8 \sim 1.8 \text{ ml/g}$ を得た。また、濃度分布より遅延係数 R は $R=2333$ と見積もられた。温度および放射線による影響はそれほど大きくないことが報告された。

この報告に対し、Tc の K_d について質問がなされた。Tc(IV) の K_d は一般には高いが、この場合は小さい結果となっている。Tc(VII) (還元条件ではないのではないかと) というのではないかと質問された。これに対し、黄鉄鉱などが含まれているので、還元状態は保たれているのではないかと回答された。また、粘土中の移行経路の構造について質問がなされた。流れをかけて拡散実験を行っているが、移行経路の構造に変化はなかったのか質問された。これに対しては、特に変化は見られていないと回答された。

前者の質問に対しては、定量的に調べたわけではなく、考察程度に述べただけであり、Tc(VII) の疑いを払拭したとは言いきれない。一方、後者の質問に対しても、やや歯切れが悪く、きちんと観察したわけではないようであった。

⑪低酸素下での圧縮粘土およびケイ砂混合系中での Np および Pu の拡散移行 (B2-02 : 日本)

低酸素下での圧縮粘土 (ベントナイト) 中の Np および Pu の拡散移行について、日本原子力研究所の研究者から報告された。実験は、T-D 法により行われた。乾燥密度 1.6 Mg/m^3

として、ベントナイト 70wt%、珪砂 30wt%とした。比較のため、HTO, Cs-137, I-125 に対しても行った。HTO については、0.3M NaHCO_3 系で 58 日間、Cs と I については、 $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 系で 288 日間実施した。Np-237(IV)については、Ar 雰囲気、 $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 系で 609 日間実施した。pH および Eh をモニターすると共に、TTA 抽出により Np の価数をチェックした。Pu については、Pu-238 を用い、フルボ酸(10~50ppm)、0.01M NaClO_4 系、Ar 雰囲気で 567 日間実施した。透過曲線を解析することにより、得られた De は、I で 10^{-11} 、Np, HTO で $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダーであった。Pu(IV)については、Eh が ~213 mV まで上昇したこと、ほとんど透過してこなかったことなどから、De などのデータを得ることはできなかった。また、ベントナイトと珪砂中にもほとんど存在しなかった(1%)。しかし、時間との関係から、Pu の De を、 $7\text{E}-15 < \text{De} < 3\text{E}-12 \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もった。

この報告に対し、フィルトレーションと拡散とでは移行メカニズムが異なり、区別して考えるべきであるとコメントされた。また、Pu の拡散について、Pu の De のみが小さいのはコロイドによるものかとの質問がなされ、そう考えていると回答された。

⑫セメント中の HTO および Na-22 の拡散(B2-03 : スイス)

セメント中の HTO と Na の拡散移行について報告された。実験は、T-D 法および Out-diffusion 法(O-D 法)による拡散実験とバッチ法による収着実験を行った。 $< 70 \mu \text{ m}$ 粒径の粉末を円盤状に固めた HCP(Hardened Cement Paste)試料を人工セメント間隙水(pH13.3)で含水させ拡散実験を実施した。また、バッチ収着試験では時間依存性を取得し、収着の速度論を評価した。その結果、Na の分配比 $R_d(K_d \text{ と同じ意味})$ は時間依存性が見られないのに対して、HTO の R_d は時間に対して上昇した。拡散実験より得られた HTO および Na の De は $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダーであり、 K_d は 0.8 ml/g 程度であった。収着メカニズムについて検討した結果、両イオンとも同位体交換ではないかと考察された。また、死間隙(dead-end pore)が HTO に対しては存在する可能性があるかと考察された。

この報告に対し、実験前後でのセメントの状態を確認したか質問され、目視のみの確認で、特に分析等は行っていないことが回答された。

⑬ Boom 粘土中の U の移行挙動およびスペシエーション研究のための電気泳動法の利用(B2-04 : ベルギー)

Boom 粘土中の U の移行挙動について報告された。実験は電気泳動法により行われ、pH8.2 の条件で測定した。実験では、2 つに分割された円筒形試料の中心にトレーサ源を配置し、試料の両端には電極を配置して電位をかけ、強制的にトレーサ(イオン)を拡散させた。その後、試料中のトレーサの濃度分布を調べた。トレーサとして、 I^- , $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$, Cs^+ , Ra^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} などが用いられた。その結果、 Cs^+ , Ra^{2+} , NH_4^+ などのカチオンはアノード側に、 I^- , $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ などのアニオンはカソード側に移動することが分かった。次に U について実施した。実験では、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ を対象に調べた。電位をかけた後、得られた分布はややアノード側よりであるものの左右ほぼ対称となり、中性種、もしくは正電荷を持っている可能性が示唆された。また、粘土中の U の分布の内、山形をなしている低濃度部分がプラトー状になっており、この濃度から U の溶解度は $4\text{E}-8\text{M}$ と見積られた。

この報告に対し、トレーサにはキャリアが含まれていないか質問された。この質問

に対して、入っていないことが回答された。また、U の実験における酸化還元条件について質問され、黄鉄鉱が還元条件を制御したのではないかと回答された。一方、この条件では、U(VI)と U(IV)の混合系である可能性が指摘され、AEA(UK)などは純粋に U(IV)のみで行っており、きちんと価数を制御すべきであるとコメントされた。

議論の中でも見られたように、U の原子価状態もそうであるが、具体的な条件がよく分からず解析の困難さを引き起している。粘土には黄鉄鉱が含まれているものの、強い還元条件を維持するとは筆者もやや疑問を持っている。

(2) 原位置および実規模実験

①実規模実験および原位置移行試験(B5-01：カナダ)

カナダにおける地下研究施設(URL:ホワイトシェル研究所)での原位置および実規模試験について紹介された。岩石は、同研究所の深度 450m より採取した天然割れ目が入っているものを使用した。報告では、特に Tc-95m をトレーサとして用いた移行試験について説明された。割れ目の入っている岩石の側面を樹脂でコーティングし、水理試験より算術的に平均的な割れ目の厚さを決定した。その後、Tc-95m, HTO の移行試験を実施し、シミュレーション結果と比較した。この際の Tc の遅延は、バッチ法による収着実験結果に基づいて決定されたものを用いた。両者の遅延はおおよそ一致していることが述べられた。

この報告に対して、Tc は酸化還元に鋭敏な元素であるが、収着実験時には酸化還元電位も測定したのか質問され、測定したことが回答された。

Tc は、酸化還元電位に鋭敏な元素であり、収着および移行実験を同条件で行うことの方が整合性の観点からはむしろ大事であると感じた。しかしこの報告では、特に Eh や Tc のスペシエーションについては議論されなかったが、検討すべきであると感じた。

②エスポにおける結晶質岩中での溶質の移行(B5-02：スイス)

エスポにおける原位置トレーサ試験結果を、室内実験より得られたデータに基づいて予測し、予測値とトレーサ試験結果との比較から移行モデルの妥当性について議論した内容について報告された。原位置では 5m スケールのトレーサ試験が行われた。トレーサとして、ウラニン、HTO, Na, Sr, Ca, Ba, Rb, Cs を用い、実験室にて分配係数(単位面積に換算した値)、拡散係数(間隙水中の拡散係数)、透水係数を測定した。さらに、蛍光剤を含有させたレジンを注入した岩石薄片を観察することにより、間隙のタイプを 2 種類に分類して 2 重間隙モデル(dual porosity)を導入した。観察において、マトリクス部では 5nm 以下の細かい間隙が多く観察された。これらの情報を考慮し、移行モデルにそれぞれのデータを入力し計算した結果、不均一性は余り重要な問題ではないこと、2 重間隙モデルは移行コンセプトとして適切であること、原位置から求められた Kd は、実験室で得られた Kd と比較して大きい(約 3.7 倍)ことなどが示された。

この報告に対し、2 種類の間隙を考えた理由について質問され、薄片観察において 2 種類の割れ目(空間)が見られたことに基づいたことが回答された。

③ TRUE ブロックスケールプロジェクト(B5-03 : スウェーデン、USA)

エスポの地下研究施設(URL)での TRUE プロジェクトの一環で行った、ダイポールトレーサ試験について報告された。この試験では、割れ目を伴った岩石に対して、割れ目に交差するようにある間隔を離して2本のボーリング孔を掘削し、交差した割れ目を挟んでパッカーを配置し、割れ目にトレーサを注入し、もう一方のボーリング孔よりトレーサを回収し分析した。トレーサとして、Na, Cs, Sr, Ba, Rb, Ca, Mn, Co, Zn, Re, Br, HTO を使用した。周辺地下水は海水系であった。ダイポールトレーサ試験より、破過曲線(breakthrough curve)を取得し、核種の遅延を評価した。また、オートラジオグラフにより間隙率分布を見積った。

この報告に対して、ここでの遅延は破過曲線のピーク時間で評価しているのか質問されたのに対して、そうであること、およびテーリングの部分はマトリクス拡散によるものも含む可能性があることから、割れ目表面のみの遅延を評価するという観点ではピーク時間で評価したことが回答された。

④グリムゼル原位置試験場でのコロイドおよび核種遅延試験(B5-04 : スイス、ドイツ、スペイン、フランス、日本、USA)

グリムゼル原位置試験場で行った、5m 規模のコロイド移行に関する原位置試験結果について報告された。試験では、Am, Pu(IV), U(VI), Tc(VII)→Tc(IV), Cs をトレーサとして使用した。ベントナイトとして、FEBEX ベントナイトを用い、スメクタイトコロイドを想定した。予め室内実験を行い、pH とイオン強度(IS)をパラメータにコロイドの安定性を調べた。実験では、イオン強度 $I=0.001\sim0.1\text{M}$ に対して pH をパラメータにベントナイトコロイドの存在量を測定した。その結果、pH の増加に伴ってコロイド重量は増加する結果となった。また、IS が高くなるに伴いコロイドの重量が減少、即ち安定性が低下することが分かった。これらの結果に基づいてイオン強度を調整した溶液を用いた原位置移行試験を行い、破過曲線を得た。Am, Pu(IV), U(VI), Tc(VII) → Tc(IV), Cs はかなり強く FEBEX ベントナイトと相互作用を起こすことが報告された。コロイドの粒径については、注入時 $\sim 140\text{nm}$ であったものが、流出時には $\sim 110\text{nm}$ であった。この結果に基づいて、コロイドは移動できることが示された。

この報告に対して、コロイドの状態は、pH, [C], 溶液の IS などによって異なるのではないかと質問され、その通りであり、室内実験で行ったコロイドの安定性でも、IS が高いと不安定になることが分かっていると回答された。また、回収率は流速に依存して異なるのではないかととの質問に対しては、コロイドの挙動によって異なるのではないかと回答された。

2.3.3 C : 地球化学および移行のモデリング

このセッションでは、データ選定および評価、モデルの開発および応用、モデルの検証に関する報告がなされた。筆者は主として、モデルの開発および応用、モデルの検証に関する報告について情報収集を行った。

(1) モデルの開発および応用

①欠陥入りキャニスター内での使用済燃料の性能評価のための反応移行モデルの開発 (G2-03 : スウェーデン)

使用済燃料からの核種の放出移行に関する新モデルの開発について報告された。まず、従来のモデルについて説明され、従来は、燃料-キャニスター-ベントナイト-岩石系において、キャニスターが腐食して破れた後、核種はベントナイト中を拡散移行し、岩石の亀裂中を移行するモデルであったが、本研究では、OP (オーバーパック) にクラックが入り、ここから徐々に燃料が溶解し、核種が移行するモデルを検討したことが述べられた。この際、燃料の溶解が徐々に進行するに従って形成される Oxidizing film (酸化皮膜) を考慮した。さらに、キャニスターと燃料間に二次鉱物の生成を考慮した。計算では、二次鉱物の生成により間隙率は減少する結果となった。次に放射線の影響について、 H_2O は H_2 と O_2 に分解されることを考慮すると共に、 $[Fe(II)]$ に対する $[O_2]$ の経時変化、 $[Fe(II)]$ に対する $[U(VI)]$ の経時変化、腐食速度に対する水素分圧の経時変化、pH と Eh の経時変化などを計算した。 $[O_2]$ は、 $[Fe(II)]$ が高い程、減少する時間が短くなること、 $[U(VI)]$ は、 $[Fe(II)]$ が高い程、減少する時間が短くなることが報告された。また、 $U(VI)$ は水素と反応し、 $UO_2(s)$ になることも報告された。腐食速度と水素分圧との関係については、腐食速度が大きい程、短時間で水素分圧が上昇すること、pH と Eh の経時変化については、0.17mM の CO_3^{2-} 条件で、pH は 8.2、Eh は -0.5V 程度で安定することが示された。最後にまとめとして、 H_2 と Fe^{2+} による還元は極めて重要であること、アクチニドの放出はそれほど大きくないこと、レドックスフロントは腐食皮膜中を移行しないことなどが報告された。

②圧縮粘土中での相互作用および移行 (G2-04 : USA、フランス)

ベントナイト中の核種の拡散移行についてのモデルに関して、現状を整理した内容が報告された。まず、分配係数 K_d については、一般的には Fleundrich モデル、移行モデルとして屈曲度、間隙率、拡散係数(自由水中)を用いたモデル、それ以外に表面拡散やイオン排除があり、有効間隙率が影響を受けること、スメクタイトの構造については、層間は強く帯電しており、収着あるいは排斥する可能性があることなどが述べられた。最後に結論として、圧縮ベントナイト中の収着、特に収着メカニズムが重要であること、層間水の特性が重要であることなどが述べられた。

この報告に対して、間隙率は化学種や方向によって異なるのではないかという質問がなされたのに対し、均一と考えたこと、方向については、屈曲度で評価できると考えていることなどが回答された。

この報告は、従来の拡散移行モデルを整理しているに過ぎず、特に新たなモデルを提案したわけではない。この点では新規性に欠ける報告であったように感じた。また、拡散移行は、粘土粒子の配向性によっても変わる可能性があり、今後はこれらの影響考慮すべきであると感じた。

③移行流路間での分子拡散の影響(G2-06：スウェーデン)

岩石割れ目中での分子拡散および分散により引き起される微細な分散(microscopic dispersion)について議論した内容が報告された。割れ目中での流れ方向の流速は、割れ目表面が最も遅く、割れ目中心で最も速い。分散係数は流速によって異なり、それを関係付けるパラメータとして分散長がある。分散係数は Pe (ペクレ数) と共に直線的に上昇し、その傾きから分散長を求めた。その結果、分散長は約 0.16~0.5 であった。一方、流れ方向に対して鉛直方向に対する分散係数は、流れ方向の 1/10 程度であることが示された。

(2) データ選定および評価

①高温下での NaCl および酸性溶液中での平衡の整合性評価(PC1-08：スイス)

溶液中での平衡について、シュウ酸塩、クエン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩を対象として、温度とイオン強度との関係について議論した内容が報告された。プロトンと水酸基への分解についての $\log K$ と温度との関係については、温度が高い程、 $\log K$ も大きくなる傾向であること、 $\log K$ とイオン強度との関係については、イオン強度の大きい方が $\log K$ も大きくなることなどが示された。また、シュウ酸塩、クエン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩と水酸基イオンとの反応に対する $\log K$ とイオン強度との関係では、同じイオン強度に対しては、温度が高い方が $\log K$ も小さくなることが示された。まとめとして、水の解離は、複雑な温度とイオン強度の関係によって記述されること、SIT 相互作用パラメータは温度の影響を強く受けること、シュウ酸塩、クエン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩などは、一定の反応エンタルピーと水の解離を複合した時の温度に独立な SIT パラメータにより、高温までモデル化が可能であることなどが述べられた。

3. グリムゼル原位置試験場(Grimsel Test Site)の見学

国際会議終了後の 9 月 24 日(月)には、オーストリアのブレーゲンツからスイスのマイリンゲン(Meiringen)に場所を移して、グリムゼル原位置試験場(GTS)の見学会が行われた。見学会は、Optional Tour として企画され、米国、ドイツ、フィンランド、中国、韓国、日本などから 10 人参加した。

当日の 7 時 45 分頃、国際会議場前に集合し、バスで出発した。高速道路や幹線道路を乗継いで、12 時頃にイナートキルヒェン(Innertkirchen)に到着し、小さいワゴン車に乗り換えた。約 30 分走った後、昼食を取り、3 時頃からグリムゼル峠の GTS を見学した。

GTS は、結晶質岩(酸性岩)の代表的岩石の 1 つである花崗岩を対象とした地下研究施設であり、実際の地下坑道や割れ目などを利用して地層処分安全評価に関する様々な原位置試験が行われている。水平な主要坑道は直線的で広く、通常の車両でアプローチすることができるようになっていた。我々も、坑口からそのままワゴン車で入坑し、約 1km 入った研究坑道との分岐点で降車した。ここには、事務所が設けられており、GTS に関するパネルやベントナイトサンプル(FEBEX プロジェクトに使用)やベントナイトのセグメントなどが展示されていた(写真 4~7：展示パネルおよび事務所風景)。

事務所の会議室で、NAGRA の W. R. Alexander 博士よりプロジェクトの概要について

説明を受けた後、研究用坑道(写真 8 : 研究坑道)を徒歩で見学した。様々なプロジェクトに対し、延べ 9 ヶ国と EU (スイス、フランス、ドイツ、英国、スペイン、ミャンマー、日本、チェコ、スウェーデン、EU)、16 機関が参加して共同研究を行っていることが報告された。ちなみに、日本からは、サイクル機構の他、大林組と RWMC (放射性廃棄物管理センター)が参加している。

GTS は、1984 年に開削され、海拔 1730m の場所に位置する。研究用坑道は、Aar Massif の花崗岩中の Juchlistock の西側 450m 下に位置する。これは、岩手県釜石市にある釜石鉱山の 250m レベル坑道の土被りに匹敵する。基本的には盲坑道が中心となっていることから、風管による送風が行われていた。実際の現場では、ガス移行試験(GAM (Gas Migration)プロジェクト ; 写真 9, 10 : ガス移行試験装置のシステム)、セメント影響試験 (HPF (High pH Plume Fluence)プロジェクト)、コロイド移行試験(CRR (Colloid Radionuclide Retardation)プロジェクト : システム)、核種移行試験(FEBEX (Full Scale Engineered Barrier Experiment in Crystalline Host Rock)プロジェクト)などが行われたか、若しくは実施中であった。サイクル機構は、HPF、CRR、FEBEX などのプロジェクトに参加している。特に、コロイド移行試験や核種移行試験などは、坑道の中に管理区域(仕切り)が設定され、放射性核種を用いた試験が行なわれていた。

その他、廃棄体の搬入および緩衝材の敷設など、一連の処分システムの手順や流れのデモンストレーションおよび実証するための実物大の横置型の処分トンネルが掘削され、試験の準備が進められていた。

4. ポールシェラー国立研究所 (Paul Scherrer Institute) での 専門家会議

4.1 専門家会議

(1) 出席者

PSI :	M. Bradbury 博士 (Dupty Head of Laboratory, Gr. Leader of Sorption Mechanisms)
	U. Berner 博士 (Gr. Leader of Thermodynamics)
	B. Baeyens 博士 (Sorption Mechanisms 研究者)
	L. V. Loon 博士 (Gr. Leader of Diffusion Processes)
NAGRA :	I. Hagenlocher 博士 (専門家会議の organiser)
JNC :	S. Suzuki 博士 (鈴木覚) (博士研究員)
	H. Sato 博士 (佐藤治夫) (筆者)

(2) 場所

・ PSI オスト

(3) 時間

・ 9 : 00 ~ 16 : 00

4.2 専門家会議の概要

9月26日、PSIにて、NAGRAとの国際共同研究協定に基づいて、PSIの専門家と地質媒体中での核種移行に関して専門家会議を行った(資料2:会議アジェンダ)。また、ホットラボは、現在工事中のため見学することはできなかったが、代わりに核種移行関連の研究を行っている実験室を見学した。

会議には、サイクル機構から筆者を含めて2人、NAGRAから1人、PSIから4人が出席した。専門家会議では、PSIのM. Bradbury博士からPSIにおける放射性廃棄物の研究体制や研究内容の概要についての紹介がなされた。また、筆者の質問に答えた形で、U. Berner博士よりスイスにおける処分研究の実施体制の概要について説明がなされた。その後、サイクル機構の鈴木PDより、ベントナイト中のSr, I, HDOの拡散に及ぼすイオン強度の影響の紹介、引き続いて筆者より、ベントナイト中のCsの拡散に及ぼすイオン強度の影響について紹介し、拡散メカニズムや収着との関係、あるいは実験手法などについて議論した。その後、筆者より、地層処分放射化学研究施設(クオリティ)施設の概要および最近の研究動向について紹介し議論した。最後に全体のまとめとして、PSIとサイクル機構で共同研究を行うに当たっての研究分野について相互に議論し、両者にとって有益となると思われる分野の抽出を行った(MD(分子動力学計算))およびEXAFSに関する議論については、時間の都合上議論できなかったため、次回、日本で開催するワークショップで議論することを検討することとした。

4.3 専門家会議の内容

(1) PSIにおける廃棄物研究の概要(M. Bradbury博士)

PSIにおける研究体制および研究内容について説明がなされた(資料3:PSI紹介資料)。Laboratoryは、J. Hadermann博士をLaboratoryのHead、M. Bradbury博士をその代理として、熱力学(Thermodynamics)、地中移行(Geosphere Transport)、収着メカニズム(Sorption Mechanisms)、拡散過程(Diffusion Processes)の4つの研究グループ体制で研究を進めている。相互に密接に関連する研究であることから、グループ間のコミュニケーションはよくとられているとのことである。研究には関連研究を専門とするエキスパートを当てており、小数精鋭で質の高い研究を行っている。研究者の内、PhD保持者は18人ということであり、大半の研究者が保有しているとのことである。

主に行っている研究分野やプロジェクトは、

- ①熱力学に関する研究
- ②移行に関する研究
- ③粘土および泥質岩に関する研究
- ④拡散に関する研究
- ⑤セメントに関する研究
- ⑥コロイドに関する研究
- ⑦XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)ビームラインの建設
- ⑧EU枠組み研究プログラムフェーズ5(EU 5th Framework)

などであり、特に NAGRA とは親密にコミュニケーションをとっている。

現在は、NAGRA が 2002 年に作成する処分実施の可能性に関する報告書(EN2002)(候補地: Benken サイト、オパリナス粘土層)に対する基礎データの取得や作成に当たっての技術的サポートなどを行っている。報告書作成に当たってのデータ取得やまとめは、今年中が deadline であり、今は大変忙しい時期である。報告書は、2002 年頃に提出され、2003～2005 年にかけて HSK がレビューを行う運びとなっている。

熱力学に関する研究については、熱力学データの更新(Benken サイト対象)、間隙水化学、溶解度計算などを処分候補地の Benken サイトの性能評価に対して行っている。特に高イオン強度については、SIT および Pitzer モデルによる補正というよりは、よりシンプルな補正モデルの開発を検討している。

拡散メカニズムに関する研究については、熱および化学的影響を考慮したモデルの開発、高 pH の影響、移行の計算、セメントおよびオパリナス粘土に対する拡散実験のモデリングによるサポート、スウェーデンエスポでの原位置移行実験(ウラニン、HTO, Br-82, Cs-134, Cs-137, Rb-86, K-42, Na-22, Ca-47, Sr-85, Ba-133, Ba-137, Co-58)および評価などを行っている。

コロイド化学に関する研究については、Benken サイトにおける地下水の分析、オパリナス粘土系でのコロイド特性、GTS における CRR プロジェクトなどを行っている。特に GTS では、ベントナイトコロイドを対象とした、割れ目帯でのコロイドの移行実験を行っている。

拡散過程に関する研究については、Benken サイトのオパリナス粘土に対する透過拡散実験(T-D 実験)や有機配位子の影響に関する研究(セルロースの劣化研究など)、セメント添加剤の影響(間隙水中での添加物濃度や間隙水中での Eu を用いた錯生成特性)、あるいはオパリナス粘土から溶解した有機物の収着への影響(Ni, Eu, Th)などについて研究している。

セメントおよび pH プルームについては、Benken サイトを対象とした、セメントペースト、C-S-H ゲル、カルサイトに対する収着(Sr, Ni, Eu, Th, Sn, Se)、収着に及ぼす ISA およびグルコースの影響、共沈(カルサイトと Ni, Eu や C-S-H 相と Sr, Eu, Th)、セメント系での I, Se の挙動および XAFS による表面観察(Se は IV, VI 対象)、収着・取込み・共沈を考慮した収着プロセスの解明、ニアフィールドおよびファーフールドにおける新たな相の形成による溶解度制限、収着に及ぼすニアフィールドコロイドの影響、HTO, Na-22, Cs-134 を用いた T-D 実験や Out-diffusion 実験、セメント系に対する SDB (Sorption Database)の更新などを行っている。

Micro XAS ビームラインについては、現在建設中であり、使用開始は 2003 年頃となる見通しである。

EU 枠組み研究プログラムフェーズ 5 では、ACTAF (Aquatic Chemistry and Thermodynamics of Actinides and Fission Products Relevant to Nuclear Waste Disposal)、FEBEX II、ECOCLAY II (Effect of Cement on Clay Barrier Performance)、GLASTAB (Long-Term Behaviour of Glass)などの研究プロジェクトに参加している。

(2) スイスにおける処分研究の実施体制 (U. Berner 博士)

NAGRA は処分の実施主体であり、性能評価に必要な取りまとめなどを行っている。個別の研究については、大学、企業の研究所、PSI などに依頼しており、PSI などが直接性能評価を行うわけではない。一方、規制側当局として HSK が性能評価の報告書などを審査する。EN2002 年の報告書は、NAGRA によって報告され、HSK によってレビューされる予定である。

(3) ベントナイト中の Sr, I, HDO の拡散に及ぼす塩濃度の影響 (S. Suzuki 博士)

ベントナイト中の拡散に及ぼす塩濃度の影響について、Sr, I, HDO を用いて行った T-D 実験の結果について報告し、議論した。特に得られた実効拡散係数とイオン強度 (NaCl 濃度) との関係の内、一般にカチオンの Sr^{2+} は、イオン強度が大きくなるに伴い実効拡散係数が小さくなるが、本結果は全く逆の傾向となり、測定手法や手順、あるいは解析手法などについて説明した。また、同拡散実験の内、比較的間隙が細かく、間隙率も小さいセラミックフィルタを用いた静的拡散実験について上記の結果が得られたが、より間隙率が大きく、直接フィルタ中を溶液が循環でき、境界条件をコントロールできるタイプの拡散セルを用いて行った場合は、静的な場合と逆の傾向を示し、両方法を比較して、原因はベントナイトを支持しているセラミックフィルタではないかと考えている旨を説明した。

圧縮ベントナイトの含水飽和の確認や確認方法、圧縮ベントナイト中の間隙水が塩濃度の影響を受けたかどうかの確認や確認方法 (間隙水の塩濃度をどのように確認したのか)、拡散係数の解析手法やフィルタ中の濃度勾配の補正方法、T-D 実験に用いたフィルタの材料 (ポリプロピレン製であれば、使用前に酸などでよく洗浄した方がよいとコメントされる) の影響、底面間隔と圧縮密度との関係およびイオン強度と底面間隔との関係などについて議論した。

最後に、現段階では、原因を特定するまでには至っていないが、現在行っている循環型拡散セルを用いた実験結果を総合して議論する予定であることを説明した。

(4) ベントナイト中の Cs の拡散に及ぼすイオン強度の影響 (H. Sato 博士)

ベントナイト中の拡散に及ぼす塩濃度の影響について、Cs を用いて行った I-D 実験の結果について報告し、議論した (資料 4: ベントナイト中の Cs の拡散説明 OHP)。この実験からは、T-D 法による実験と異なり、見掛けの拡散係数が得られ、拡散係数に顕著な塩濃度依存性は見られなかった。一般に、Cs の分配係数は、塩濃度が増加するに伴い減少することが知られていること、および実効拡散係数も同様な傾向を示すことが知られていることから、見掛けの拡散係数に塩濃度依存性が見られなかった原因は、両パラメータが互いに打消し合った可能性もあることを説明した。また、現段階では、確固たる原因を特定できていないわけではないが、それを調べるための T-D 実験を実施中であることも説明した。

スメクタイト粒子の配向性とベントナイト中のスメクタイト含有率との関係およびス

メクタイト粒子の配向性と拡散との関係、イオン強度と Cs の分配係数との関係(一般に、バッチ法ではイオン強度が大きくなると Cs のようなイオン交換性の元素に対する分配係数は、イオン交換サイトをめぐって競合するため小さくなる)、スメクタイト部分密度と見掛けの拡散係数との関係、底面間隔と圧縮密度あるいはイオン強度との関係などについて議論した。

(5) クオリティの概要および最近の研究動向(H. Sato 博士)

クオリティ施設の概要と最近の研究動向および研究内容、並びに研究成果例を紹介し、議論した(資料 5: クオリティ説明 OHP)。施設の仕様、取扱い核種、現在の保有核種、主要設備(グローブボックスなど)、レイアウト、分析設備、研究項目および研究内容(溶解度、収着および拡散、分析技術など 12 項目)について紹介すると共に、研究成果の例として、Np(IV)の溶解度研究、ベントナイト中の Pb の見掛けの拡散係数に及ぼす密度、珪砂混合率、温度の影響に関する研究、ベントナイト中の Cs の見掛けの拡散係数に及ぼす密度およびイオン強度の影響に関する研究について説明した。取扱い核種については、数カ月中に 43 核種が使用可能になることを説明した。

取扱い核種(Sr-85 や 90 は使用可能か)、溶解度研究における Np(IV)の重要性(なぜ Np(IV)か)などについて議論した。

(6) 共同研究における研究テーマに関する議論(全員)

両機関における共同研究課題について議論した。PSI は、圧縮ベントナイト中の間隙水化学、熱力学データベース(Np については興味あり)、移行、拡散、収着、レドックスなど、核種移行に関する研究項目全般にわたって興味を持っているようである。以下に PSI が協力できそうな共同研究課題の概要を示す。

① 間隙水化学の理解(pH など)

粘土中の収着および拡散現象については、両国にとって共通の課題であること、および拡散移行現象は核種の収着と拡散の複合現象であり、間隙水はこれらと微細間隙構造に影響を及ぼすことから、間隙水化学の理解とそれを考慮した現象解明やモデル開発(収着: 表面錯体、イオン交換; 拡散: カチオン、アニオン、中性種の有効間隙率)に関連した研究は重要である。また、表面分析技術(e.g. XAFS)による収着構造や表面サイトの同定および拡散実験とバッチ実験からの収着の整合性についても重要である。

さらに、PSI はプライオリティは高くないものの、ベントナイト中の拡散移行に及ぼす腐食生成物の影響(JNC は Np について研究を開始したこと、および腐食生成物存在下での研究は九州大学が分担して実施することなど、九大との共研であることを説明)についても興味を示した。

② セメント系での移行

セメントペーストおよびセメント鉱物相に対する拡散過程の現象解明、収着および取込みに関する現象解明、移行プロセスの同定など。

③レドックス反応および影響

酸化還元に鋭敏な核種に対する収着への影響。

④熱力学データ

ベントナイトやセメント系に対する溶解度計算および評価。熱力学データの評価およびデータベース整備。

(7) 実験室の見学(案内者：L. V. Loon 博士)

ホットラボは、現在工事中のため見学することはできなかったが、代わりに核種移行関連の研究を行っている2つの実験室を見学した。ちなみに、工事は来年の春には終了するとのことである。

PSI では、放射能レベルに応じてホット施設を高い順に A, B, C のランクに分割し、筆者らは C ランクの施設を見学した。施設は、通常のコンクリート造りである。1 つ目の実験室では、廊下で白衣を着用した後、そのままドアを開けて入室した。中は、通常の化学実験室そのもので、机上でオパリナス粘土(モンテリープロジェクトおよび Benken サイトの粘土)に対する HTO, I-125, N-22a, Tc-99, Cl-36, Cs-134 などの循環型拡散セルを用いた透過拡散実験が行われていた。オパリナス粘土試料の両側にはフィルタが配置されており、スプリングが付いたボルトで保持されていた。圧力はトルクで管理されてされているとのことである。分析は、液体シンチレーションカウンタで行われている。もう1つの実験室には、窒素タイプのグローブボックス(酸素濃度 5ppm 以下)とフードが設置されていた。グローブボックスは加圧になっていたが、これは RI が入っていないなかったため、PSI によれば、RI が入っている場合は加圧にはしないということである。一方、フードでは、RI を用いたオパリナス粘土中の T-D 実験が行われていた。粘土にかかる圧力(フィルタにかかる圧力)がデジタルでモニタリングできるシステムになっていた。その横では、ピペットで RI を用いた実験が行われていたが、特に白衣以外の保護具はしておらず、JNC の管理とはかなり異なっている。最後に、退出はドアを開いて廊下へ出た後、白衣を脱ぎ、ハンドフットモニターで放射能チェックを行ったのみの簡単なものであった。

5. 所見

今回、MIGRATION'01 国際会議に参加して感じたことは、固体とイオンの錯形成や固体表面への収着機構を解明するための手段として、EXAFS など、高度な技術と専門的知識を必要とする分析装置を用いた研究が目立ったことである。これらの装置を上手く使いこなすことができれば、固体表面(例えば粘土)や固液界面での分子や原子の結合状態や構造を直接的に知ることができ、収着や錯形成メカニズムの解明につながる情報を得ることができる。エントリにも設置されているが、残念なことに現在のところ、解析も含めて使いこなせる専門家の研究者がいない。通常、分析装置として使用できるほど一般化されておらず、経験と高度な解析技術が必要となるからである。従って、この種の研究を行うには、外部から専門家を雇うか人材を養成する必要がある。しかし、

内部にはこれに詳しい知識をと経験を有する研究者がいらないため、外部等への研修が必要となろう(但し、一般的な研修コースが存在するわけではないので、特定の大学で実践的に行うことになる)。これでもフルに研究したと仮定して、解析技術を含めて最低3~5年は要し、現状を考えるととても海外に追いつける状態ではない。本当に解明したいのであれば本気で考えるべきであろう。

また、今回、PSIでの専門家会議や海外における研究機関の研究者との議論を通じて、研究や仕事に対しての考え方や取組み方に温度差を特に強く感じた。それは、プロジェクトや安全評価の研究の進め方や実施の考え方である。即ち、研究テーマに対して関連した研究を行ってきたか若しくはエキスパートを投入していることであり、合理的手法をとっていることである。このため、どの分野を見ても専門家が揃っており、これにより技術的信頼を勝ち取っている。これは、非常に重要なことであり、今のサイクル機構に必要なことであると考え。信頼を勝ち取るためには、担当者(必ずしもその分野に詳しいとは限らない)という概念ではなく、信頼される研究人材を投入することが不可欠であると感じた。

今回、議論して分かったことは、GLクラスの研究者は、通常自ら手を動かして研究し、部長クラスの研究者は、そこまでできないまでも、解析は自ら手を下しているということである。さらに、マネジメントも行っているという点ではかなり優れていると感じた。従って、管理職クラス(今回の会議は全員管理職クラス)と議論しても細かい研究内容が議論できるという点では、組織体系や考え方が大きく異なっていると痛感した。



写真1：会場玄関



写真2：野外ステージ

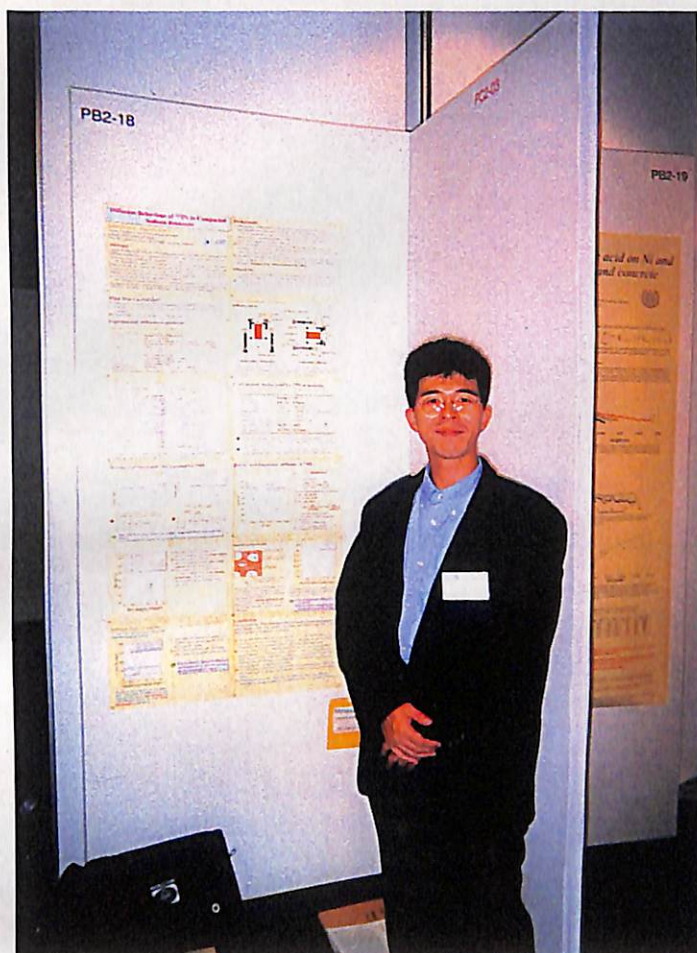


写真3：筆者とポスター(PB2-18)



写真4：展示パネルおよび事務所風景

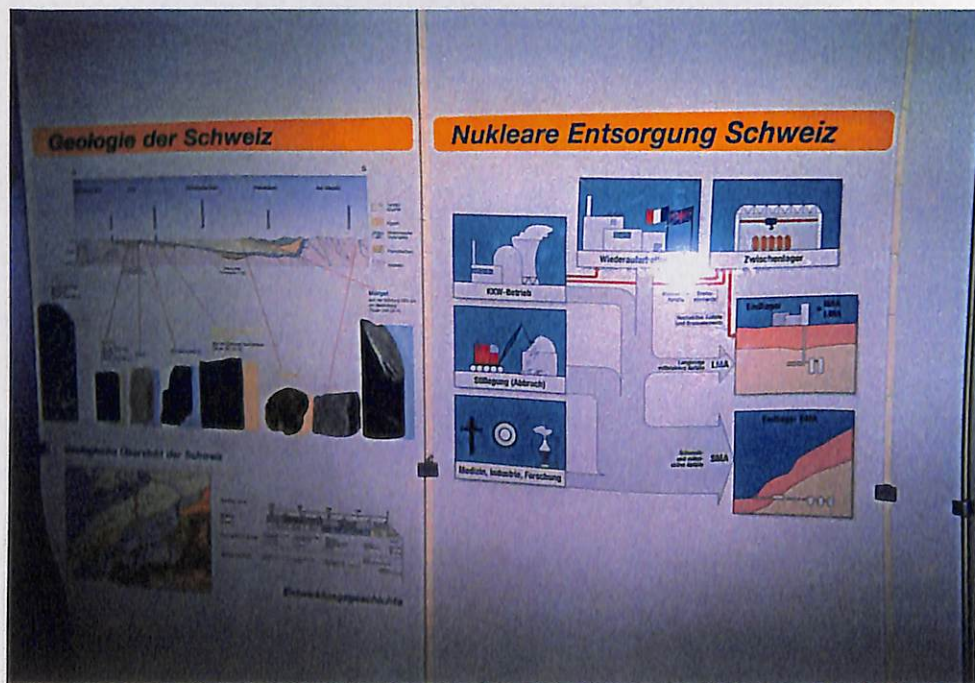


写真5：展示パネルおよび事務所風景

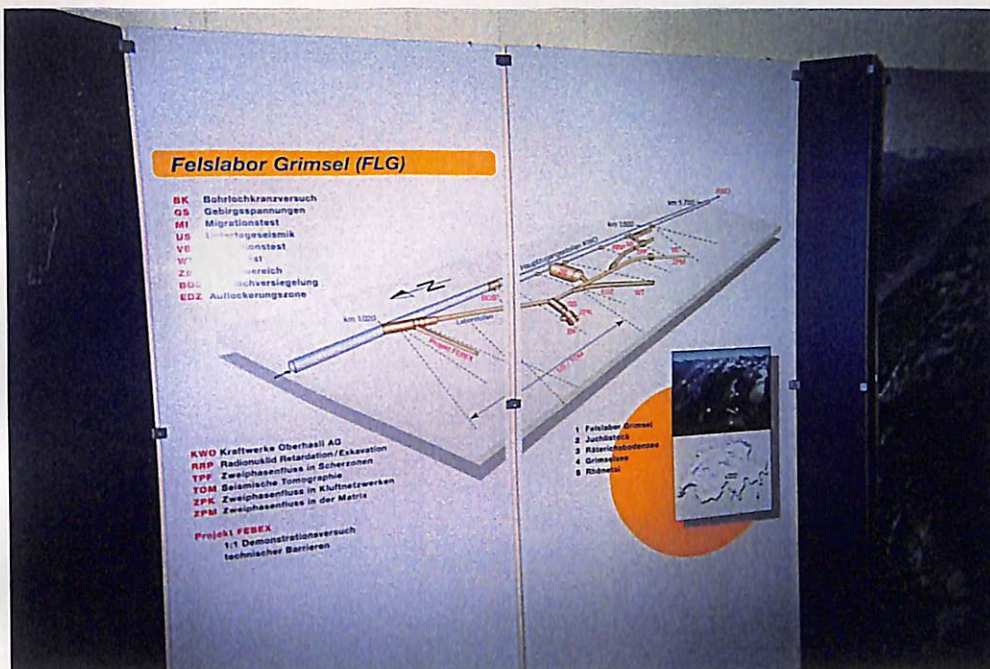


写真6：展示パネルおよび事務所風景



写真7：展示パネルおよび事務所風景

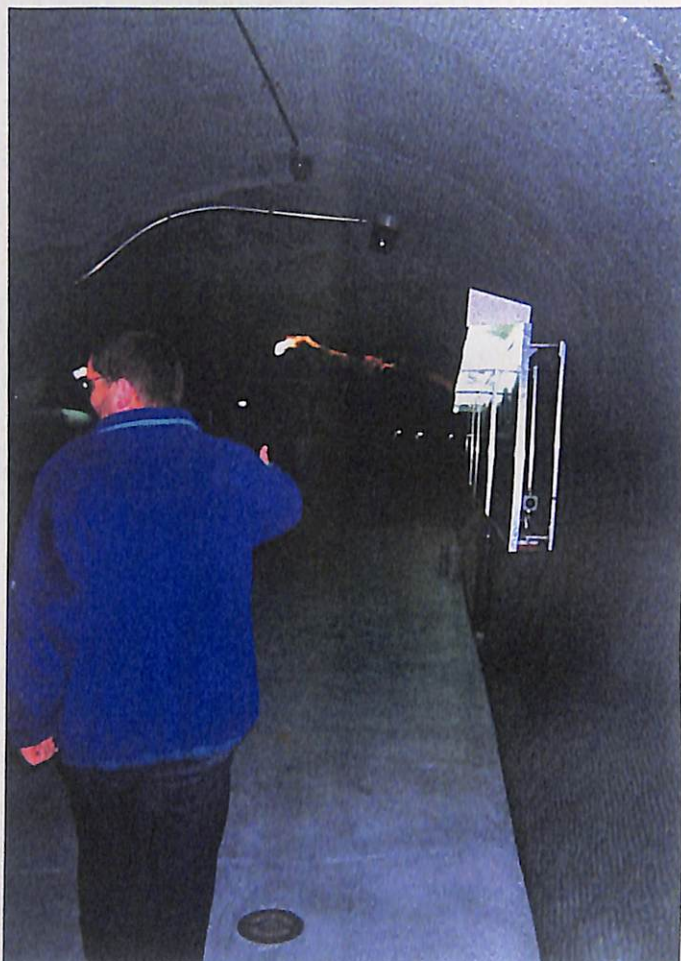


写真 8 : 研究坑道

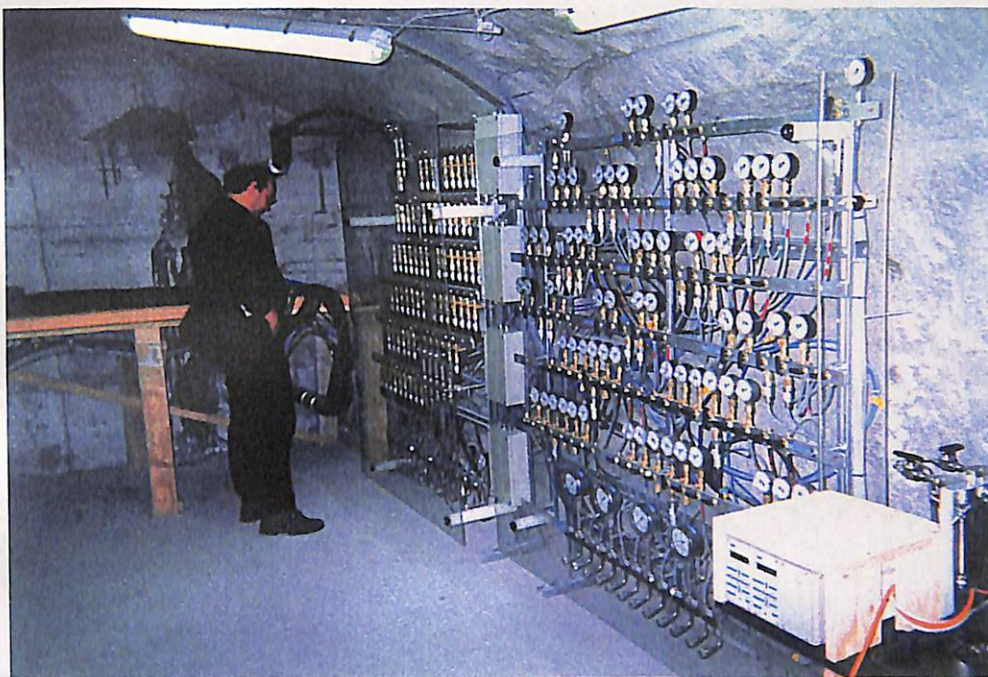


写真 9 : ガス移行試験装置のシステム

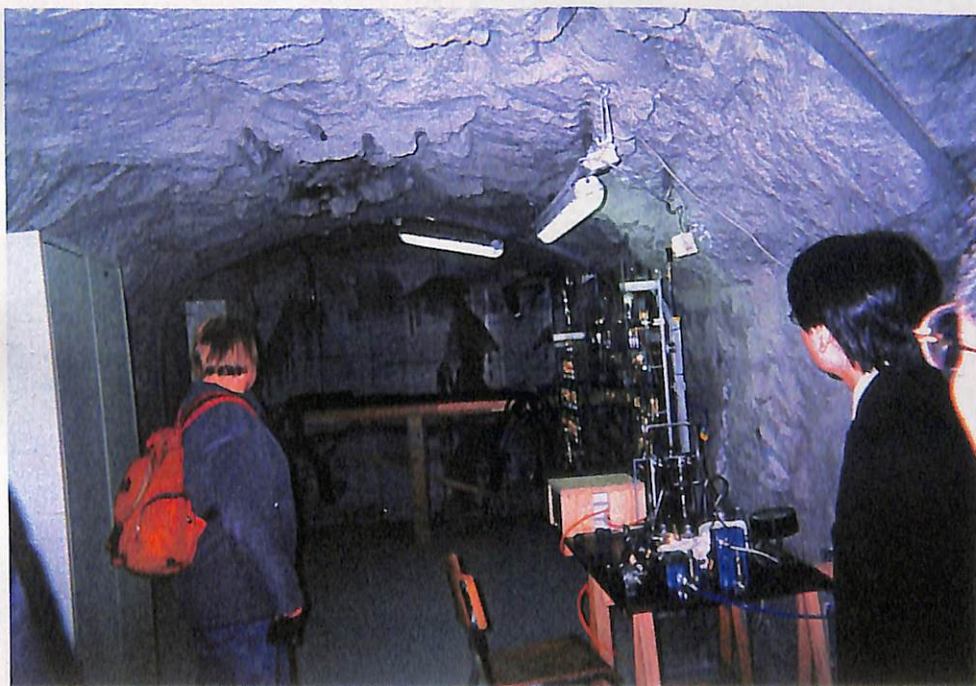


写真 10 : ガス移行試験装置のシステム

資料1：ポスターの縮小版

Diffusion Behaviour of ^{210}Pb in Compacted Sodium Bentonite

Haruo SATO and Shinya MIYAMOTO

Japan Nuclear Cycle Development Institute

e-mail: sato@tokai.jnc.go.jp

MIGRATION'01, Sep. 16–21, 2001, Bregenz, Austria



Abstract

Apparent diffusivities (D_a) for Pb in compacted sodium bentonite were obtained by in-diffusion experiments as a function of dry density, silica sand content and temperature under anaerobic conditions (N_2 atmosphere glove box).

The obtained D_a values, in a range of 10^{-17} to $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ orders at 22.5°C , decreased with increasing dry density and increased with increasing silica sand content and temperature. Moreover, the D_a values were well correlative with smectite partial density (ρ_{dm}). This indicates that Pb diffusion is predominantly controlled by the properties in part of smectite aggregates in bentonite.

The activation energies obtained from temperature dependencies of the D_a values, in a range of 26 to 104 kJ/mol, became the lowest at a ρ_{dm} of around 0.9 Mg/m^3 . This indicates a possibility of change in diffusion mechanism at a ρ_{dm} of 0.9 Mg/m^3 .

1

Background

- (1) Distribution coefficients (K_d) for all elements on bentonite have been determined based on measured effective and diffusivities (D_e) and D_a values in the second progress report (H-12 report). Cases that no measured data exists or those that the reliability of data is controversial, have been determined based on chemical analogy.
- (2) Pb in bentonite is one of the elements, of which diffusion behaviours are unfamiliar and the K_d has been determined from D_a data for Ni based on the chemical analogy in the H-12 report.
- (3) No reliable diffusion data for Pb is existing (D_a data reported so far is in a large variation : 10^{-15} to $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ at a dry density of 1.5 Mg/m^3 for MX80 bentonite [Mathew et al., 1992; Goodwin et al., 1995]).

Objectives

- (1) Accumulation of fundamental data for diffusion and understanding the diffusion mechanism as a link in the chain of a follow-up of the H-12 report.
- (2) Confirmation the veridity or conservativity of K_d for Pb on bentonite used in the H-12 report.

2

What Was Carried Out?

- (1) Diffusion experiments for ^{210}Pb in bentonite by in-diffusion (I-D) method as a function of dry density, silica sand content and temperature under anaerobic conditions.
- (2) Quantification of background for ^{210}Pb in bentonite.

Experimental –diffusion experiments

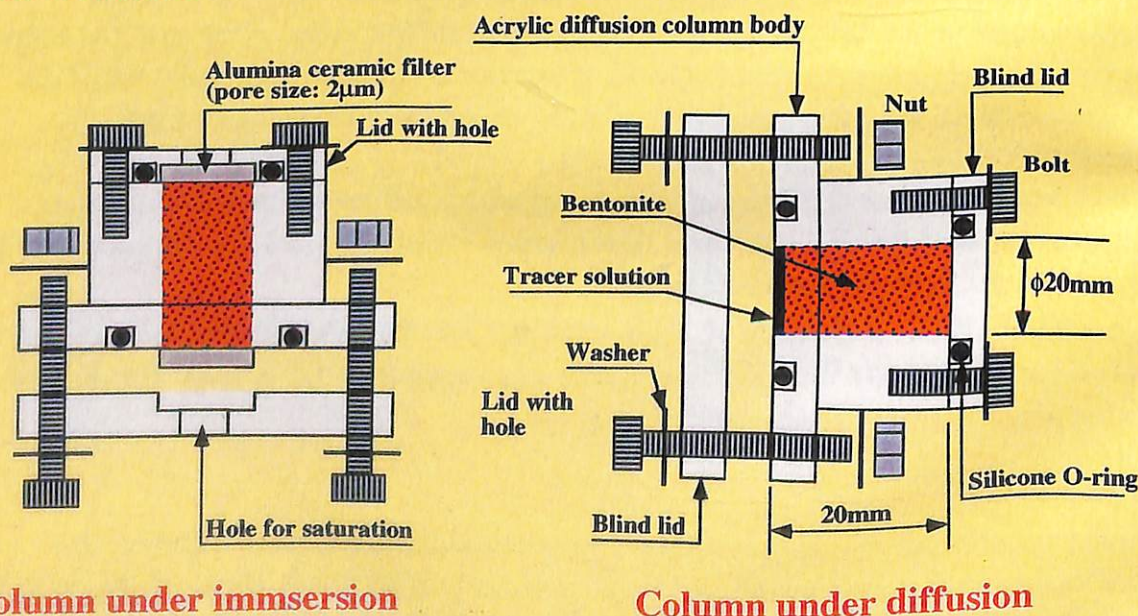
Experimental conditions for diffusion experiments by I-D method

Bentonite :	Kunigel-V1® (Na-smectite, 46-49wt %)
Dry density :	0.8, 1.4, 1.6, 1.8 Mg/m ³
Silica sand content :	30, 50wt % (mixed with silica sand with particle sizes of 1–5mm and 0.1–1mm at a mixture ratio of 1:1)(only at a dry density of 1.6 Mg/m ³)
Tracer solution :	^{210}Pb (β- decay, half-life: 22.3y (17keV(84%), 63.5keV(16%)) : 200kBq/5ml 1.2M HNO ₃ solution → neutralization treatment (pH7) carrier : 20ppm Pb(NO ₃) ₂ , Bi(NO ₃) ₃
Introduced tracer quantity :	815 Bq/experiment (0.05ml stock solution, neutralized)
Temperature :	room temperature (22.5±2.5 °C) / 60±0.1 °C (oven)
Atmosphere :	anaerobic conditions (N ₂ atmosphere)(O ₂ concentration < 1 ppm)
Saturated porewater :	degassed distilled water
Experimental period :	14–210 days (n=1 : 14–27 days, n=2 : 78–210 days)
Producibility :	n=2

3

Diffusion experiments by I-D method

Diffusion column



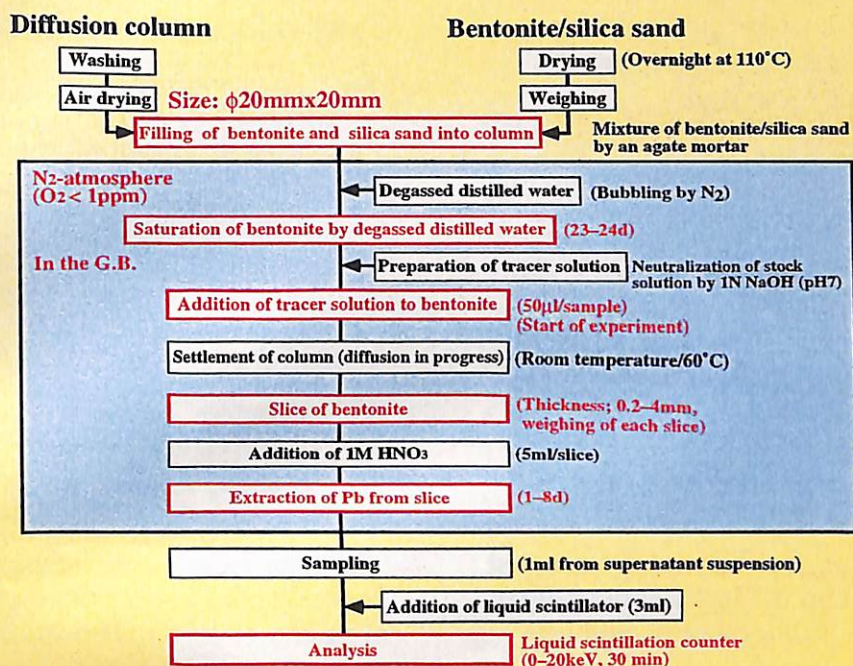
Column under immersion

Column under diffusion

Figure shows a sectional view of a diffusion column. The left side of the column shows an image of diffusion column under immersion and the right side of the column shows an image of diffusion column under diffusion.

4

Diffusion test flow for ^{210}Pb in bentonite



All operations excepting for the filling of bentonite into column and analysis were carried out in a controlled N_2 atmosphere glove box.

5

Experimental –background for ^{210}Pb in bentonite

Measurement conditions for quantification of ^{210}Pb in bentonite

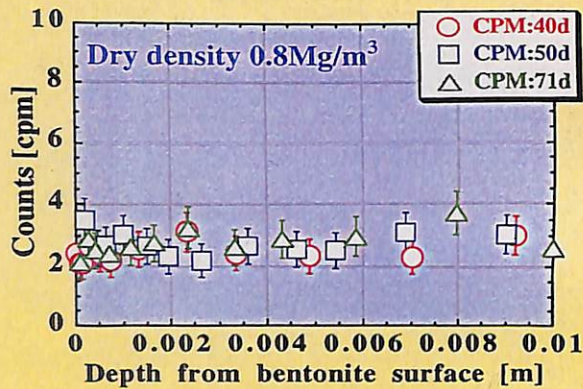
Bentonite :	Kunigel-V1®
Dry density :	0.8, 1.6, 1.8 Mg/m^3
Temperature :	room temperature
Atmosphere :	anaerobic conditions (N_2 atmosphere) (O_2 concentration < 1 ppm)
Saturated porewater :	degassed distilled water
Saturation period :	40, 50, 71 days
Slice thickness :	0.2, 0.5, 1.0, 2 mm

- The filling, saturation and slice of bentonite, extraction of Pb from the bentonite slice and analysis were carried out in the same way as diffusion experiments.
- HNO_3 used for removal of Pb from bentonite slices, high purity HNO_3 , liquid scintillator and an empty polyethylene vial were also analyzed.

6

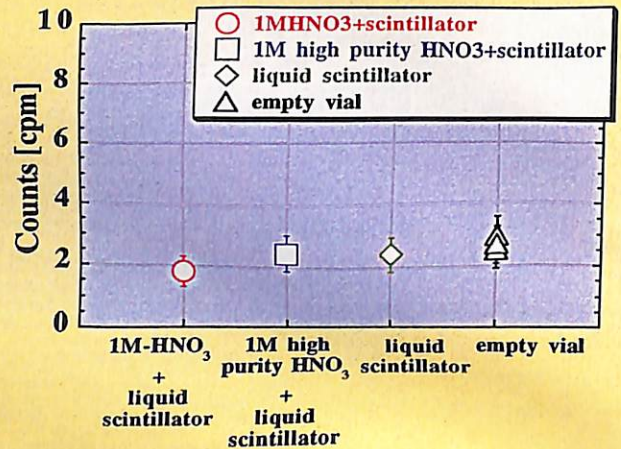
Results And Discussion –background for ^{210}Pb

Examples of counts per minute (cpm) distribution in the depth from bentonite surface



■ The cpm values approximately constant between **1.87 and 3.73cpm**, independent of dry density, immersion period and slice thickness.

Cpm values for reagents and vial



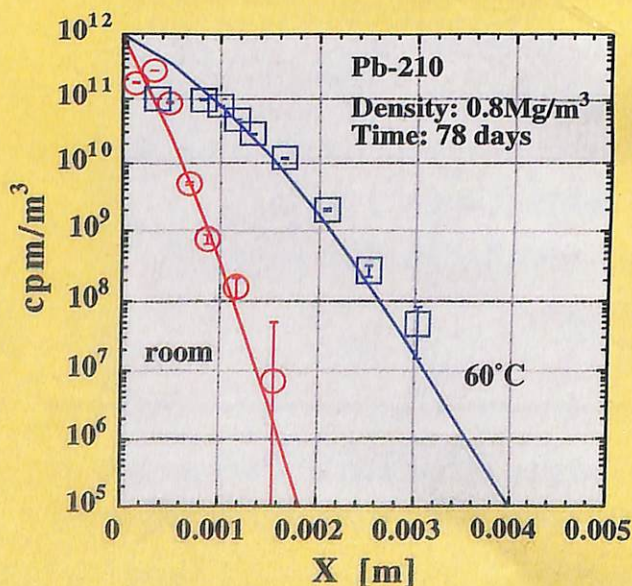
■ The cpm values approximately constant between **1.83 and 2.93cpm**, independent of purity of HNO₃ and the kind of reagent.

The obtained cpm values are neither originated from bentonite nor HNO₃

7

Results And Discussion –diffusion of ^{210}Pb

Examples of concentration profiles of ^{210}Pb in bentonite



Calculation of Da by least squares fitting code "IDBENTO1"

Fickian 2nd law

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{De}{\alpha}\right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = Da \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Initial and boundary conditions

$$C=0, t=0, |X| \neq 0$$

$$C=C_0, t \geq 0, X=0$$

$$C=0, t > 0, |X| = \infty$$

$$\frac{C}{C_0} = \text{erfc}\left(\frac{|X|}{2\sqrt{Da \cdot t}}\right) = 1 - \text{erf}\left(\frac{|X|}{2\sqrt{Da \cdot t}}\right)$$

C: concentration t:time

C₀: boundary concentration

X: distance

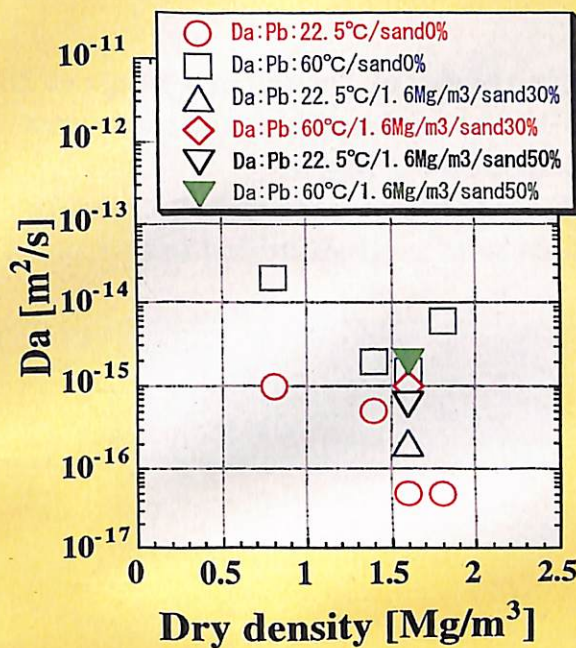
De: effective diffusivity

α : rock capacity factor

Da: apparent diffusivity

8

A correlation between obtained Da values and dry density of bentonite

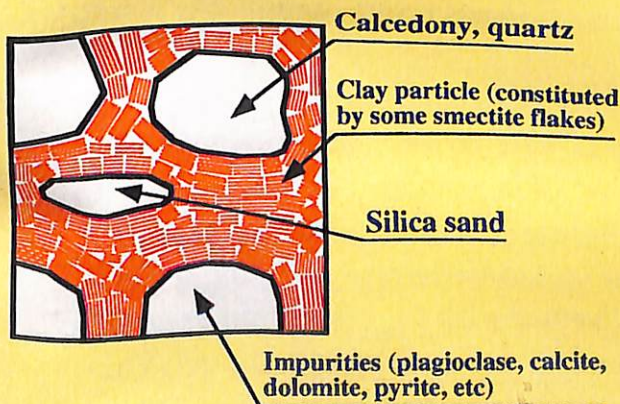


- (1) Da values show a tendency to increase with increasing **temperature**.
- (2) Da values show a tendency to increase with increasing **silica sand content** added to bentonite.
- (3) Da values at 22.5°C uniformly decrease with increasing **dry density of bentonite**, while those at 60°C show a different dependency from data at 22.5°C.

9

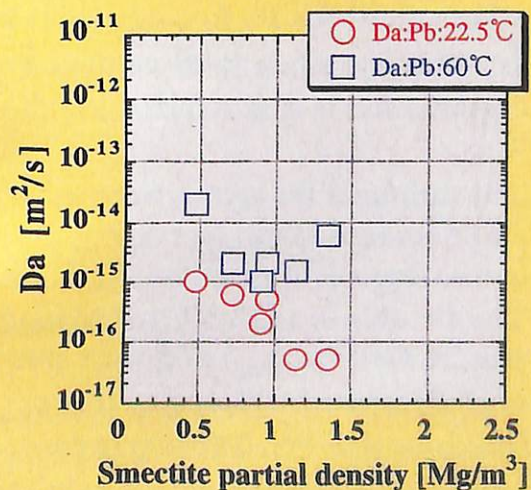
Correlations between Da values and smectite partial density

Smectite partial density



When impurities and added silica sand disperse in bentonite, smectite exists spaces between those impurities and silica sand particles.

In this case, **smectite partial density** (ρ_{dm}) is defined by the density in part of smectite actually contributing for diffusion.



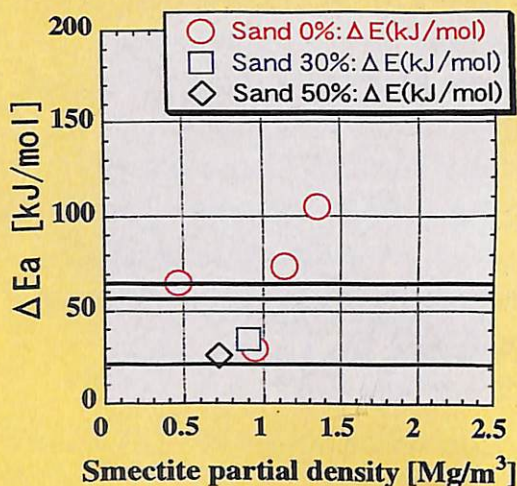
Da values at 22.5°C are well correlative with ρ_{dm} , while those at 60°C become the lowest at 0.9 Mg/m³.

- ➔
- (1) Pb predominantly diffuses in part of smectite.
 - (2) It is possible to change in diffusion mechanism at around 0.9 Mg/m³.

10

Activation energy (ΔE_a) for Da

A correlation between ΔE_a and smectite partial density



The bold lines shown in the figure show ΔE_a values of diffusivity in free water for $\text{PbCO}_3(\text{aq})$ (20.3 kJ/mol) and self-diffusivity in ice for water (56.4, 65.6 kJ/mol), respectively.

- (1) ΔE_a values for Da are in a range of 26 to 104 kJ/mol and become the lowest at around 0.9 Mg/m³.
- (2) ΔE_a values decrease with increasing silica sand content added to bentonite.



It is possible to change in diffusion mechanism at a smectite partial density of around 0.9 Mg/m³.

11

Conclusions

The Da values for Pb in compacted sodium bentonite were obtained as a function of dry density, silica sand content and temperature under anaerobic conditions. The conclusion is summarized as follows.

- (1) The obtained Da values were in a range of 10^{-17} to 10^{-15} m²/s orders at 22.5°C and decreased with increasing dry density of bentonite, but increased with increasing silica sand content added to bentonite and temperature.
- (2) The Da values at 22.5°C uniformly decreased with increasing smectite partial density (ρ_{dm}) and were well correlative with ρ_{dm} , while those at 60°C once decreased with increasing ρ_{dm} from a ρ_{dm} of around 0.9 Mg/m³. This indicates that Pb diffusion is predominantly controlled by the properties in part of smectite aggregates in bentonite.
- (3) The ΔE_a values obtained from temperature dependencies of Da values were in a range of 26 to 104 kJ/mol and became the lowest at a ρ_{dm} of around 0.9 Mg/m³.
- (4) Dependencies of the Da values and ΔE_a values for Da on ρ_{dm} indicate a possibility to change in diffusion mechanism at a ρ_{dm} of around 0.9 Mg/m³.

12

資料2：会議アジェンダ



JNC/PSI Meeting

PSI 26th September 2001

Participants: Haruo Sato, JNC
Satori Suzuki, JNC
Ingeborg Hagenlocher, Nagra
Bart Baeyens, PSI
Urs Berner, PSI
Mike Bradbury, PSI

Agenda Topics:

- 1: Overview of research activities in the waste management laboratory (PSI)**
- 2: Effects of salinity on diffusivities in compacted bentonite (JNC)**
- 3: General discussion on molecular dynamics/ EXAFS approach (JNC)**
- 4: Overview of the main activities in "Quality" (JNC)**
- 5: Possible areas for co-operation between JNC and PSI (All)**
- 6: Varia**

Lunch at approximately 12:00

(The meeting room is reserved until 16:00)

資料 3 : PSI 紹介資料



JNC/PSI Meeting

PSI 26th September 2001

OVERVIEW OF THE CURRENT EXPERIMENTAL RESEARCH ACTIVITIES IN THE WASTE MANAGEMENT LABORATORY

M. H. Bradbury



LAYOUT

Internal Organisation

Group Structure

Fields of competence

Co-operation with Nagra

Main activities

Thermodynamics

Transport

Clay Minerals / Argillaceous rocks

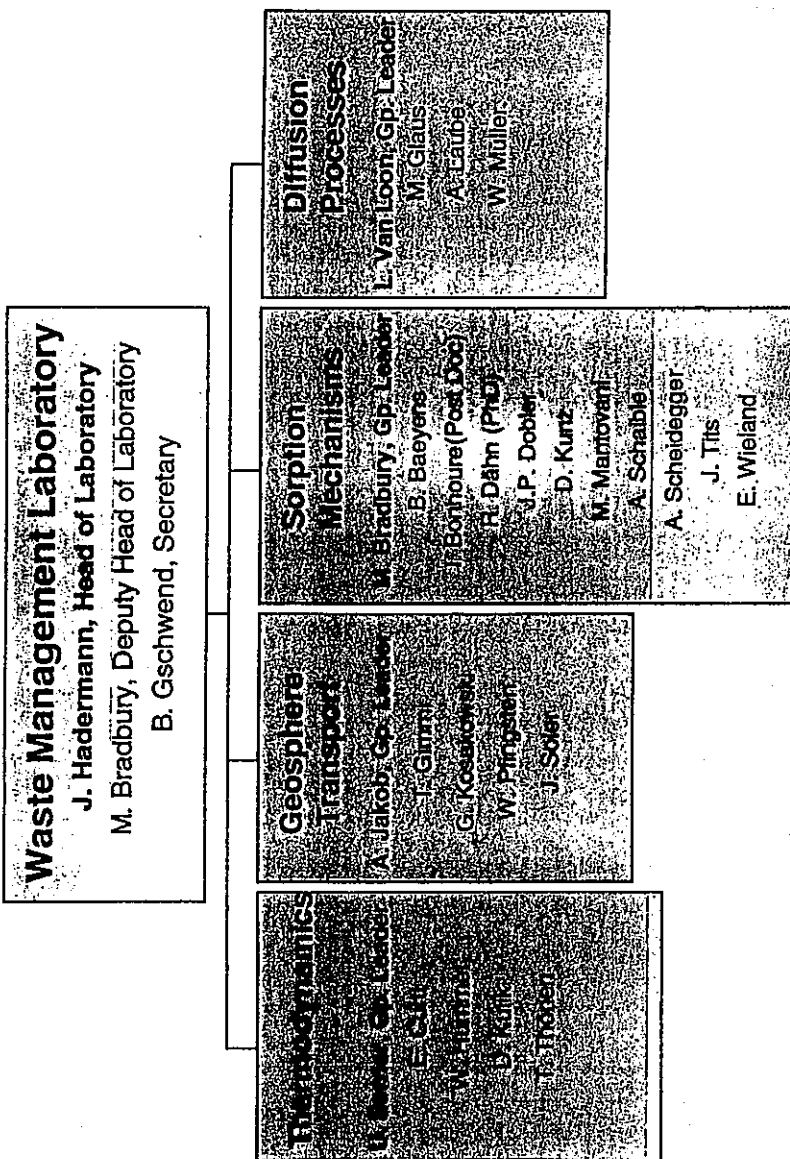
Diffusion

Cement

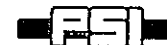
Colloids

XAFS beam line

EU 5th Framework



Formular/Organigramm LES, 1994/Stand September 2001



FIELDS OF COMPETENCE

1. Speciation of radionuclides in the aqueous phase.
Development of project specific thermodynamic data bases and calculation tools.
2. Interaction of metals/radioelements at the solid/liquid interface, including sorption and incorporation.
3. Transport mechanisms in technical barriers and geological formations.

(Construction of a μ -XAFS beam line at the Swiss Light Source at PSI.)



SYNERGISTIC EFFECTS

These fields of activity should be looked as an integrated whole.

Close co-operation between experimentalists and modelers.

This leads to synergistic effects and characterises the work in LES.



WASTE MANAGEMENT LABORATORY Sub-programme Structure

Programme Direction 4440xx Jörg Hadermann, OFLA/204 (2415) Daniel Grollmund WPGA/018 (4782) Beatrice Gschwend, OFLA/204 (2417)	Cement Systems 4445xx Erich Wieland, OHLB/409b (2274/2291) Urs Berner, OFLA/201 (2432) Jean-Pierre Dobler, OHLB/408 (2274/2289) Andreas Jakob, OFLA/203 (2420) Jan Tits, OHLB/409b (2277/4314)
Geochemical Modelling 4441xx Wolfgang Hummel, OFLA/209 (2994) Urs Berner, OFLA/201 (2432) Enzo Curti, OFLA/203 (2416) Dmitrii Kulik, OFLA/201 (4742) Wilfried Pfingsten, OFLA/205 (2418) Tres Thoenen, OFLA/209 (2422)	Colloid Chemistry 4446xx Claude Degueldre, OHLA/131 (2276/4176) Andreas Laube, OHLB/408 (2275/2227)
Transport Mechanisms 4442xx Andreas Jakob, OFLA/203 (2420) Thomas Gimmi, OFLA/207 (2901) Georg Kosakowski, OFLA/207 (4743) Wilfried Pfingsten, OFLA/205 (2418) Josep Soler, OFLA/206 (2390)	Diffusion Processes 4447xx Luc Van Loon, OHLB/409a (2275/2257) Mike Bradbury, OHLA/132 (2290) Martin Glaus, OHLB/409a (2275/2293) Andreas Laube, OHLB/408 (2275/2227) Josep Soler, OFLA/206 (2390)
Micro XAS Beamline 4443xx André Scheidegger, WPGA/018 (2184) Isabelle Bonhoure, OHLB/408 (2966) Rainer Dähn, OHLB/412 (2175)	Repository Studies 4449xx Jörg Hadermann, OFLA/204 (2415)
Clay Systems 4444xx Bart Baeyens, OHLA/132 (4316) Mike Bradbury, OHLA/132 (2290) Dmitrii Kulik, OFLA/201 (4742) Wolfgang Hummel, OFLA/209 (2994) Matthias Lauber, OHLB/411 (2274/2269) Martha Mantovani, OHLB/412 (2278/4451) Astrid Schaible, OHLB/412 (2278/4317)	Fax-Number: LES Laboratory 056 / 310 28 21 Fax-Number: NES Division 056 / 310 44 11 February, 2001



NAGRA

Very close co-operation between the Waste Management Laboratory and NAGRA.

On a daily basis

At all levels

The co-operation is open

-----> Good and effective communications.

Ensures that the two organisations are aware of each others needs and problems on a continuous basis.

LES is involved directly in performance assessment studies.

There is feed back from performance assessment, and this is taken into account in the short, medium and long term planning of experimental and modelling activities.



NAGRA: DISPOSAL FEASIBILITY DEMONSTRATION

(Entsorgungsnachweis)

High level radioactive waste (vitrified waste and fuel elements) and long lived medium level waste performance assessment study

Opalinus clay (BENKEN)

Main activity in the Waste Management Laboratory over the past 2+ years

Completion date: 2002 (foreseen)

In review 2003----->2005 (foreseen)

(PA/BENKEN)



THERMODYNAMIC MODELLING (5 Academics)

Critical evaluation of T/D data- and update of the Nagra/PSI thermochemical data (**PA/BENKEN**)

NEA

- review of complexation of simple organic ligands (oxalate, citrate, EDTA and ISA)
- development of simple model for correcting ionic strength effects in saline solutions (SIT: Specific ion interaction theory; Pitzer)

Bentonite porewater: (Wanner approach.) (**PA/BENKEN**)

Compacted bentonite: physical/chemical properties of water in systems with very low water content: interfacial effects (dielectric constant of water.)

Solubility limit calculations: HAA/LMA repository (**PA/BENKEN**)

Codes: PMSEL (PMatch ----> SElector)

GEMS (Gibbs Energy Minimisation Selektor code)

Thermodynamic modelling (5 Academics)

Activities directed towards mechanistic understanding:

Collaboration with NEA experts:

Review of formation constants for simple organic ligands (ox, cit, EDTA, ISA)

Development of SIT-model simplifications (for correcting ionic strength and temperature effects)

Physical/chemical properties of water in highly compacted systems (i.e. bentonites)

Development of new tools: GEMS/PSI (Gibbs Energy Minimisation Selektor) code

Understanding the thermodynamics of solid-solution / aqueous-solution systems.

Activities dedicated towards Performance Assessment:

Critical evaluation of thermodynamic data; update of Nagra/PSI thermochemical database

Definition of bentonite porewater using "standard" approaches

Solubility limit calculations for safety relevant nuclides in clayish and cementitious environments



TRANSPORT MECHANISMS (5 Academics)

Effects of Onsager processes on transport in argillaceous rocks
Coupled phenomena: thermal and chemical osmosis, thermal diffusion etc. (PAIBENKEN)

Reactive transport modelling:

pH-plume – GTS-HPE: Scoping calculations using MCOTAC.

pH-plume modelling in fractured marl (Wellenberg repository)

Design/scoping calculations for the DI-A field diffusion experiment at Mt Terri (Tracers: HTO, I-129, Na-22, Cs (inactive))

Development/modelling support for diffusion experiments in cement/Opalinus clay. (PAIBENKEN)

Model Testing:

Swedish Aspö field migration experiments in Xtalline rock (Tracers used: Uranine, HTO, Br-82, Cs-134, Cs-137, Rb-86, K-42, Na-22, Ca-47, Sr-85, Ba-133, Ba-137 and Co-58)

MCOTAC tested against analytical solutions for 2D-reactive transport in a uniform flow field - excellent agreement

Influence of the geometry of diffusion accessible porosity on transport - PICNIC

Evaluation/testing FRAC3DVS, 3D finite element code: flow and transport in discrete fracture networks.

Diffusion within the rock matrix parallel to the flow direction

(PAIBENKEN)



Transport Mechanisms (5 Academics)

Activities directed towards mechanistic understanding:

Grimsel Test Site high pH experiment: Scoping calculations using MCOTAC

Model verification against analytical solutions for 2D-reactive transport in a uniform flow field (MCOTAC)

pH-plume modelling in fractured marl

Design/scoping calculations for field diffusion experiments

Swedish Äspö field migration experiments in crystalline rocks with many tracers.

Study of heterogeneities on different scales in transport modelling (PICNIC)

Evaluation/testing of FRAC3DVS, a 3D finite element code

Activities dedicated towards Performance Assessment:

Onsager processes (thermal and chemical osmosis, thermal diffusion etc.) in argillaceous rocks: insignificant effects

Development/modelling support for diffusion experiments in cement/Opalinus clay

Diffusion in clays parallel to flow direction



COLLOID CHEMISTRY (0.2 Academics, 0.2 Technician)

Mt. Terri groundwater sampling and analyses **(PA BENKEN)**

Colloid characterisation in Opalinus clay systems **(PA BENKEN)**

Deduction of Cl⁻ diffusion rates from Cl⁻ concentration profiles across the Opalinus clay formation at Mt Terri **(PA BENKEN)**

Grimsel Colloid Retention Project:

Colloid migration experiment in a fracture zone at the Grimsel

Test Site: bentonite colloids

bentonite colloids spiked with Hf, Zr, Eu, In



DIFFUSION PROCESSES (2 Academics, 1.8 Technicians)

Through diffusion experiments on Opalinus clay **(PA Benken)**

Finalising "Organics Ligands " activities

Cellulose degradation (-->ISA)

Long term tests: Aldrich cellulose in hardened cement paste

Long term predictions of cellulose degradation depend strongly on the extrapolated rate constant values.

Degradation tests at 90°C and 60°C (cotton and Aldrich cellulose)

Cement additives **(PA Benken)**

Additive types- Napthalenesulphonate, lignosulphonate, Pozzolith Plus

Long term tests in hardened cement paste cylindrical samples:

concentration of additives in the porewater

complexation properties of the porewater (Eu)

Impact of extracted soluble organic substances from Opalinus clay on the sorption of Ni, Eu and Th **(PA Benken)**



CEMENT SYSTEMS & pH PLUME (2.5 Academics, 2 Technicians)

Batch sorption tests on hardened cement paste, C(A)SH phases and calcite. (Sr, Ni, Eu, Th, Sn, Se) **(PA BENKEN)**

Influence of ISA and gluconate on sorption **(PA BENKEN)**

Co-precipitation studies

Ni and Eu with calcite

Sr, Eu, Th with CSH phases

(Accompanying surface analysis measurements)

I and Se in cement systems: wet chemistry + XAFS

Uptake processes being considered:

Adsorption

Incorporation (solid solution formation)

Co-precipitation

Solubility limitation through the formation of new phases in the near-field and far-field (pH-plume interactions).

Influence of near-field colloids on sorption **(PA BENKEN)**

Through diffusion experiments on hardened cement paste discs followed by out-diffusion tests (HTO, Na-22 and Cs-134) **(PA BENKEN)**

Update of cement SDB **(PA BENKEN)**



Clay Systems (2.5 Academics, 2 Technicians)

Opalinus clay

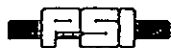
- sorption isotherm measurements for Cs, Sr, Ni, Eu, Th, Sn, Se **(PA BENKEN)**
- porewater chemistry (physico-chemical characterisation and geochemical modelling) **(PA BENKEN)**
- SDBs for Opalinus clay: undisturbed and disturbed/alterred (i.e. pH plume) **(PA BENKEN)**

Bentonite (MX-80)

- Sorption isotherm measurements for Cs, Sr, Ni, Eu, Th, Sn, Se **(PA BENKEN)**
- New approach to modelling the porewater chemistry of bentonite developed **(PA BENKEN)**
- SDB for bentonite **(PA BENKEN)**

Clay minerals

- mechanistic sorption model for Eu on montmorillonite
- XAFS measurements on the Ni- and Th- montmorillonite
- mechanistic sorption model for the uptake of Cs on illite/argillaceous rocks **(PA BENKEN)**



MICRO-XAS BEAMLINE (2.5 Academics)

Task: To construct a μ -XAS beam line at the Swiss Light Source Facility at PSI.

Characteristics:

High flux 10^{12} - 10^{13} photons /sec

Energy < 20 keV lower cut off ~2 keV

μ -focusing capability (μ m scale)

High source stability

Extremely stable optical elements

Low noise electronics

State of the art detector (speed, energy resolution, dynamic range)

Foreseen operation in 2003

(Possibly of active facilities for sample preparation for external users (Actinides))



EUROPEAN UNION 5th FRAMEWORK PROGRAMME

ACTAF: Aquatic Chemistry and Thermodynamics of Actinides and Fission Products Relevant to Nuclear Waste disposal

Illite: Protolysis behaviour

Sorption measurements for Eu of U(VI) on illite and mechanistic modelling

FEBEX II: Full Scale Engineered Barrier Experiment in Crystalline

Host Rock: Phase II

Porewater in compacted FEBEX bentonite

Sorption measurements for Cs, Sr and U on montmorillonite and mechanistic modelling.

ECOCCLAY II: Effects of Cement on Clay Barrier Performance

Sorption and co-precipitation of Sr and Eu in CSH phases.

GLASTAB: Long-term Behaviour of Glass: Improving the Glass

Source Term and Substantiating the Basic Hypotheses

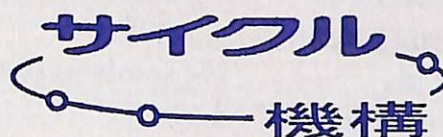
資料4：ベントナイト中のCsの拡散説明 OHP

Current Status of Research & Development on Geochemistry and Nuclide Migration Studies in the QUALITY

–The Effect of Ionic Strength on Apparent Diffusion Coefficient of Cs in Compacted Smectite–

PSI-JNC Expert Meeting, September 26, 2001
Haruo SATO

*Japan Nuclear Cycle
Development Institute*



QUALITY Project –Cs diffusion in bentonite

Background of the Study

- Kd values on bentonite for saline groundwater systems were determined based on an ionic strength dependence of Kd values obtained by batch method in the H-12 report. However, the effect of ionic strength on Kd in compacted system is unclear, because few data have been reported.

Objectives

- Accumulation of diffusivity data as a function of ionic strength particularly, focused on ion exchangeable nuclides such as Cs.
- Validity evaluation of Kd values of Cs on bentonite used in the H-12 report (particularly the effect of ionic strength).

Outline of the Study

- Implementation of non-steady state diffusion experiments as a function of smectite density and ionic strength by in-diffusion method under aerobic conditions.
- Discussion of diffusion and retardation mechanism of Cs in compacted system.

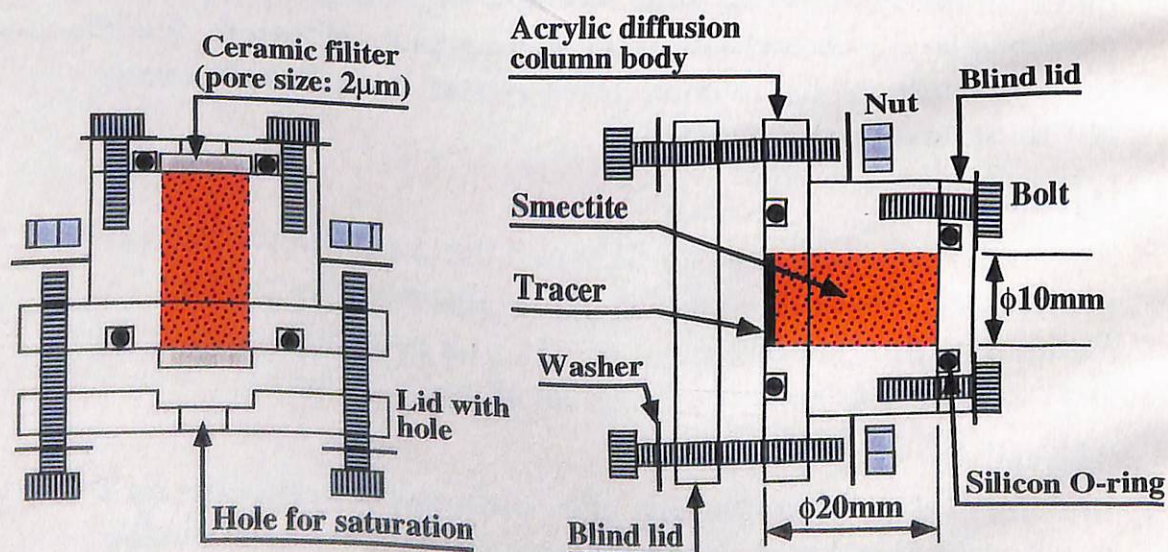
Diffusion Experiment

Experimental condition for Cs diffusion in smectite

Method	in-diffusion method(one way diffusion)
Solid	smectite (purified)(0.8, 1.4, 1.8 Mg/m ³), mixture of smectite/silica sand (1:1)(only 1.4 Mg/m ³)
Dry density	0.8, 1.4, 1.8 Mg/m ³ (sample size: $\phi 10\text{mm} \times 20\text{mm}$)
Saturated sol.	0.01, 0.1, 0.5, 5 M (only 1.4 Mg/m ³)-NaCl
Tracer sol. (carrier conc.)	¹³⁷ Cs (170MBq/L (3.8E-7M), 1M-HCl) → neutralization (2.7E-5M)
Introduced tracer quantity	20 μ L/sample (3.4kBq/sample)
pH	7 (pH of solution contacted with smectite)
Temperature	room temperature ($22 \pm 0.2^\circ\text{C}$)
Atmosphere	aerobic
Diffusing time	12–67days
Analysis	Ge semiconductor γ spectrometer
Producibility	n=2

Diffusion Experiment

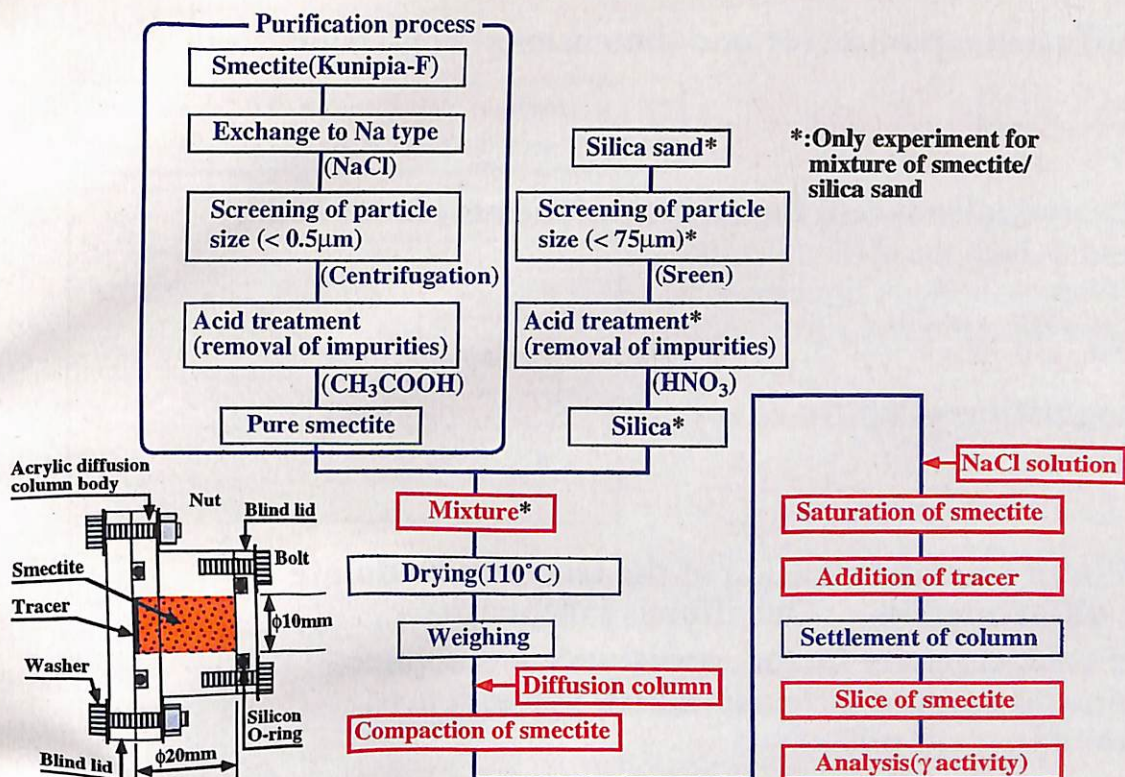
Sectional view of a diffusion column



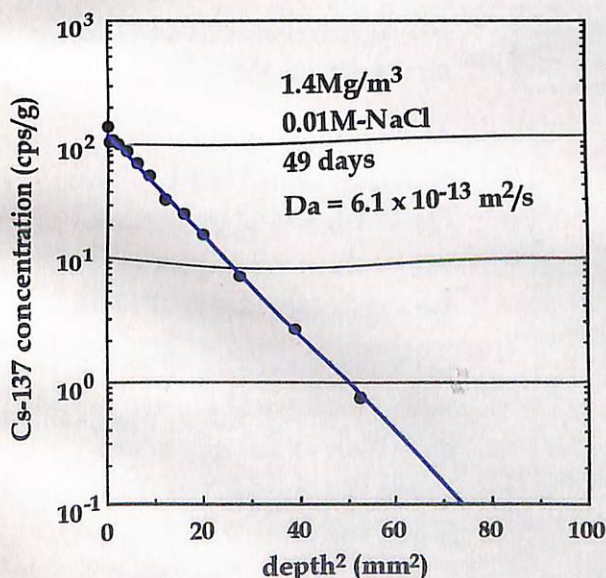
Column under immersion
of bentonite

Column under diffusion

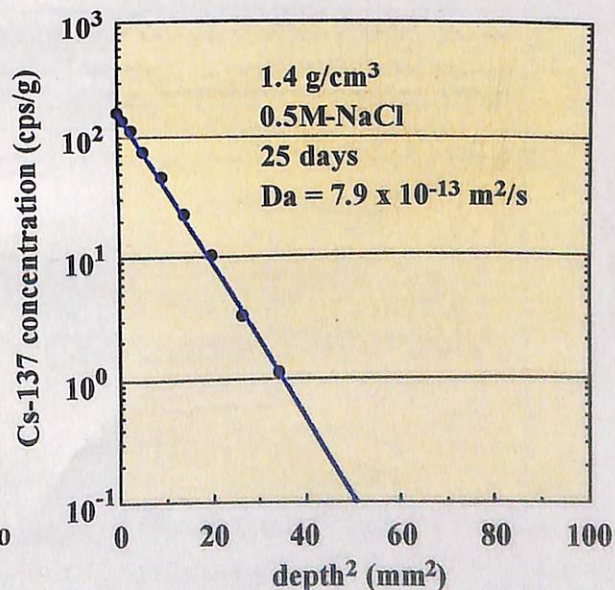
Experimental procedure for Cs diffusion



Examples of concentration profiles of ^{137}Cs in smectite (A least squares fitting curves)



Concentration profile of ^{137}Cs in compacted smectite at 1.4 Mg/m^3 for 0.01M NaCl system (after 49days)



Concentration profile of ^{137}Cs in compacted smectite at 1.4 Mg/m^3 for 0.5M NaCl system (after 25days)

Calculations of apparent diffusivity

Diffusion equation for one-dimensional non-steady state

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{De}{\alpha} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = Da \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Analytical solution for an instantaneous planar source

Initial condition

$C=0, t=0, X \neq 0$

Boundary condition

$C=0, t>0, |X|=\infty$

$$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi Da}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dat}\right)$$

Logarithm of above equation

$$\ln C = \ln\left(\frac{M}{2\sqrt{\pi Da}}\right) - \frac{x^2}{4Dat}$$

Where C: concentration of the tracer in bentonite

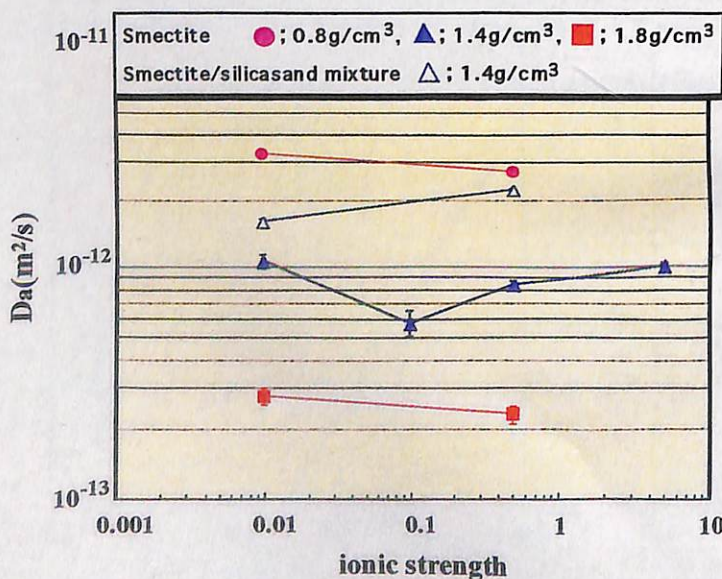
t: diffusing time De: effective diffusivity

α : rock capacity factor x: distance from source

M: total amount of tracer added per unit area

Da: apparent diffusivity

Ionic strength dependences for Da of ^{137}Cs in smectite

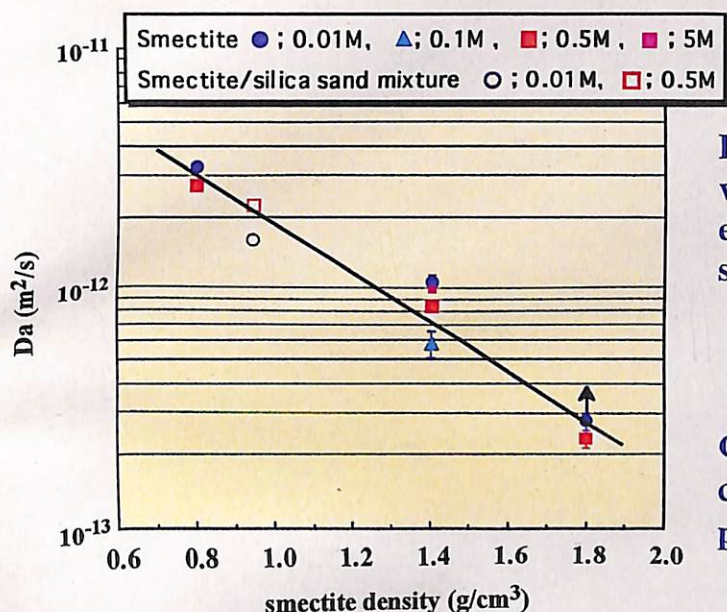


(1) No significant effect of ionic strength on Da is found.

(2) The change of Da on ionic strength is not simple and the tendency is different depending on region of ionic strength (for 1.4 Mg/m³).

(3) Da values for the system with silica sand shows a different tendency from those for the system without silica sand.

A correlation between D_a values of ^{137}Cs and smectite partial density



D_a values are well correlative with smectite partial density even though ionic strength and silica sand content are different.



Cs diffusion is dominantly controlled by the properties in part of smectite aggregates.

Conclusions

- (1) The obtained D_a values of Cs were in the order of E-13 to E-12 m²/s in a smectite density range of 0.8 to 1.8 Mg/m³ and showed a tendency to decrease with increasing density, but **no significant effect of ionic strength on D_a was found.**
- (2) The obtained D_a values were well correlative with smectite density. Based on this, Cs diffusion is dominantly controlled by the properties in part of smectite aggregates.
- (3) The conservativity of K_d values of Cs on bentonite for saline groundwater systems used in the H-12 report was confirmed.

Future Work

- (1) Implementation of steady state diffusion experiments as a function of ionic strength by through-diffusion method (**now on going in the QUALITY**).
- (2) Detailed discussion for diffusion and retardation mechanism of Cs in compacted system and modelling, considering the change in micropore structure of smectite by ionic strength.

資料 5 : クオリティ説明 OHP

Current Status of Research & Development on Geochemistry and Nuclide Migration Studies in the QUALITY

QUALITY: Quantitative Assessment Radionuclide
Migration Experimental Facility

PSI-JNC Expert Meeting, September 26, 2001
Haruo SATO

*Japan Nuclear Cycle
Development Institute*



QUALITY Project

Outline of the QUALITY

Outline of the facility

- a research facility for obtaining basic data concerning the chemical properties and migration behaviour of radionuclides using radioisotopes (RI) under atmospheric-controlled conditions.
- The construction of the QUALITY started on January 22, 1998 and completed at the end of July, 1999.
Hot operation started on August 18, 1999.
- Main specification
 - Structure: reinforced concrete
 - Number of stories: one under and two above ground
 - Base area: 1200m²
 - Total floor area: 3600m²
 - **All area of the 1st floor is used as laboratories and analysis room**

Equipments for research and development

- Atmospheric-controlled glove-box: 12 (total)
(N₂ atmosphere/O₂ concentration < 1ppm/CO₂ free)
 - CO₂ concentration controllable GB: 3 (10–1000ppm)
 - Ar usable GB: 1
- Air type GB: 9 (experiments under air/analysis/waste liquid treatment)
- Hood: 7 (pretreatment/analysis)

Licensed nuclides (26 nuclides, 107.16GBq/year)

- Group 1: ²⁰⁸Po, ²²⁶Ra, ²²⁷Ac, ²³¹Pa, ²³⁷Np, ²⁴¹Am, ²⁴³Am, ²⁴⁵Cm, ²⁴⁴Cm
- Group 2: ³⁶Cl, ⁶³Ni, ⁷⁵Se, ⁷⁹Se, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹⁰⁷Pd, ¹¹³Sn, ¹²⁵Sb, ¹²⁹I, ¹³⁷Cs, ¹⁵¹Sm, ²⁰⁷Bi, ²¹⁰Pb, ⁹⁹Tc
- Group 4: ³H, ¹⁴C

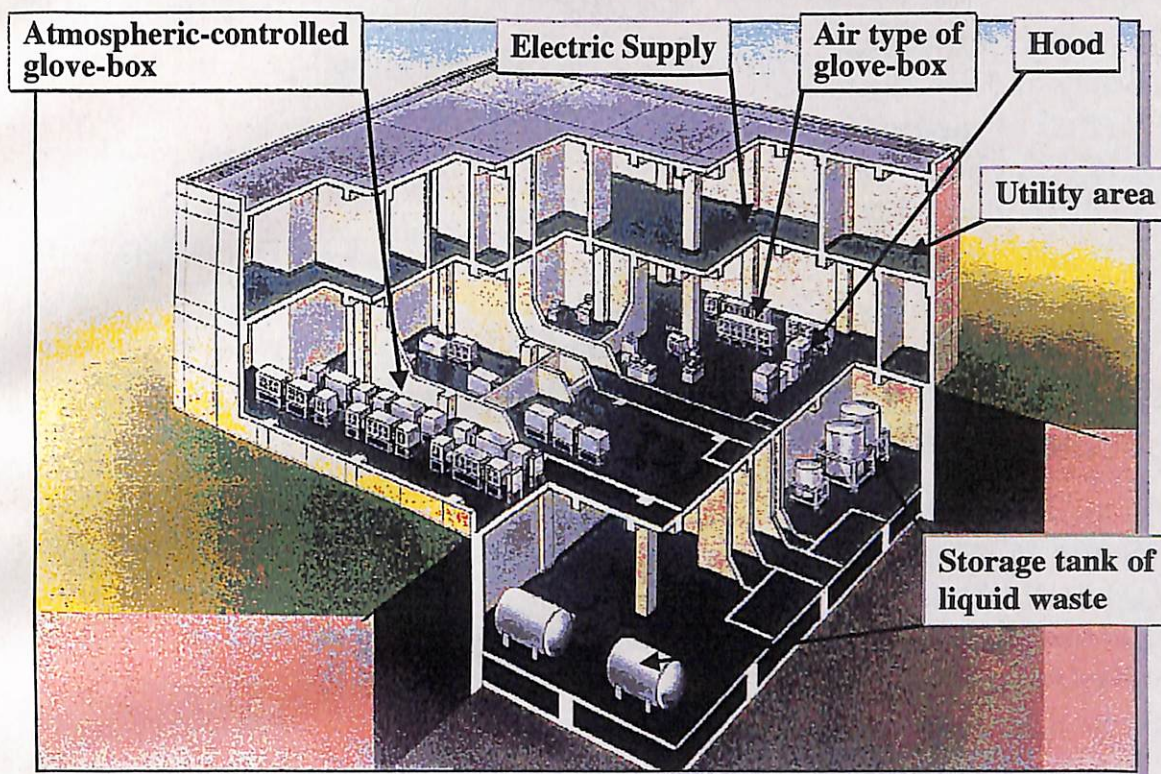
Nuclides being held in the QUALITY

- To date, ²²⁶Ra, ²³⁷Np, ²⁴⁴Cm, ⁷⁵Se, ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb were transferred into the QUALITY.
- To date, we have carried out experiments for solubility, sorption and diffusion using 7 atmospheric-controlled glove-boxes (4 boxes: for α nuclide (²³⁷Np, ²⁴⁴Cm), 1 box: for βγ nuclide (²¹⁰Pb, ⁷⁵Se), 2 boxes: for preliminary tests) and 1 air glove-box (¹³⁷Cs).

Contribution to the H-12 report

- About 1,300 data for solubility, sorption and diffusion obtained in the QUALITY were reflected in the second progress report (H-12 report), which was opened in Nov., 1999.

Cross Sectional View of the QUALITY



Analytical Instruments in the QUALITY Surface Analysis

- **Analysis in Atmospheric-controlled GB:** wet-X Ray Diffractometer (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscope (FT-IR)
- **Analysis in Air:** wet-Scanning Electron Microscope (SEM), Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)

Solution Analysis

- **Analysis in Atmospheric-controlled GB:** Laser Particle Size Distribution Analyzer, Laser-Induced Speciation Analyzer with Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy (LPAS) and Time-Resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS), FT-IR, Absorption Spectrophotometer
- **Analysis in Air:** Gas Chromatography Mass Spectrometer (GC-MS), IC, TOC, ICP-AES, ICP-MS, AAS

Radiation Counter

- **Analysis in Air:** Ge-semiconductor γ spectrometer, Si-semiconductor α spectrometer, Liquid Scintillation Counter, 2π Gasflow Counter, ZnS α Scintillation Counter, GM Counter

Present Work in the QUALITY (overview)

Study on Solubility

(1) Study on Np(IV) solubility

- ① effect of carbonate
- ② effect of humic acid

(2) evaluation of solubility product of $\text{NpO}_2(\text{am})$

Study on Sorption and Diffusion on Rocks and Buffer Materials

(1) Study on sorption of Cs, Pb and Cm on rocks and bentonite

(2) Study on effect of carbonate concentration on Np(IV) sorption on smectite

(3) Study on effect of ionic strength on diffusion behaviour of Cs in compacted smectite

- ① in-diffusion (I-D) experiments
- ② through-diffusion (T-D) experiments

(4) Study on diffusion behaviour of nuclides in compacted bentonite/smectite

- ① I-D experiments of Pb in bentonite under anaerobic conditions
- ② I-D experiments of Se and Np in bentonite under reducing conditions
- ③ T-D experiments of Sr^{2+} and I^- in smectite

Study on Analytical Technology

(1) Study on speciation by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy

Present Work in the QUALITY (details)

Study on Solubility

(1) Study on Np(IV) Solubility

① Effect of Carbonate (partly finished)

- measurements of Np(IV) as a function of pH (8.5–12.5) and carbonate concentration (0.001–0.1M) at ionic strengths of 0.5, 1.0 and 2.0 (NaClO_4) under reducing conditions
- check of the valency of Np by solvent extraction (TTA-extraction)
- discussion on a possibility of hydroxo-carbonate complexes and determination of the stability constants
- determinations of ion interaction factor with Na^+ and corrections in ionic strength of equilibrium constant based on the SIT model

② Effect of Humic Acid (HA) (partly finished)

- measurements of Np(IV) as a function of HA concentration (0–1000ppm)
- furthermore evaluation of Np(IV) in the system added carbonate

(2) Evaluation of Solubility Product of $\text{NpO}_2(\text{am})$

(in preliminary tests)

- measurement of solubility product of $\text{NpO}_2(\text{am})$

Study on Sorption and Diffusion

(1) Study on Sorption of Cs, Pb and Cm on Rocks and Bentonite

(finished)

- batch sorption tests of ^{137}Cs (under air), ^{210}Pb (under anaerobic) and ^{244}Cm (under anaerobic) on bentonite and rocks (granodiorite, tuff, basalt, mudstone, sandstone) at ionic strengths of 0.01 and 0.1 (NaCl)
- evaluation in validity of K_d values used in the H-12 report

(2) Study on Effect of Carbonate on Np(IV) Sorption on Smectite

(just finished)

- batch sorption tests of ^{237}Np (under reducing conditions) on smectite as a function of carbonate concentration (0.04–0.15M, NaHCO_3) at an ionic strength of 1.0 (NaCl)
- check of the valency of Np by solvent extraction (TTA-extraction)
- desorption tests by 1M KCl and HCl and discussion of sorption behaviour

QUALITY Project

(3) Study on Effect of Ionic Strength on Diffusion Behaviour of Cs in Compacted Smectite

① In-diffusion Experiments **(finished)**

- measurements of D_a of ^{137}Cs as a function of ionic strength (0.01, 0.1, 0.5, 5) and dry density (0.8, 1.4, 1.8 Mg/m^3)
- evaluation in the effect of ionic strength on D_a and furthermore evaluation in validity of K_d used in the H-12 report

② Through-diffusion Experiments **(partly finished)**

- measurements of D_e of ^{137}Cs as a function of ionic strength (0.01, 0.1, 0.5, 5) at a dry density of 1.4 Mg/m^3
- discussion on diffusion mechanism in compacted system

(4) Study on Diffusion of Nuclides in Compacted Bentonite/Smectite

① In-diffusion Experiments of Pb **(partly finished)**

- measurements of D_a of ^{210}Pb in bentonite as a function of dry density (0.8, 1.4, 1.6, 1.8 Mg/m^3), silica sand content (0, 30, 50wt%) and temperature (22.5, 60°C) under anaerobic conditions (N_2 atmosphere)
- measurements of background of ^{210}Pb in bentonite
- evaluation of activation energies (ΔE_a) for D_a

② In-diffusion Experiments of Se(-II) (finished)

- measurements of Da of ^{75}Se in bentonite as a function of silica sand content (0, 30, 50wt%) and temperature (22.5, 60°C) at a dry density of 1.6 Mg/m³ under reducing conditions
- measurements of background of ^{75}Se in bentonite
- evaluation of activation energies (ΔE_a) for Da

③ In-diffusion Experiments of Np(IV)(in preparation of tracer)

- measurements of Da of ^{237}Np in bentonite as a function of dry density (0.8, 1.4, 1.6, 1.8 Mg/m³) under reducing conditions
- are to be performed as a link in the chain of collaboration work with Kyusyu University (Kyusyu Univ. will carry out in-diffusion tests of Np in the presence of corrosion products of carbon steel)

④ Through-diffusion Experiments of Sr^{2+} and I^- (partly finished)
(ENTRY/QUALITY)

- measurements of De of Sr^{2+} and I^- in smectite as a function of ionic strength (0.01– 0.5) and temperature at a dry density of 0.9 Mg/m³
- measurements of basal space of smectite by XRD as a function of ionic strength

Study on Analytical Technology

(1) Study on speciation by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy
(partly finished)

- preliminary measurements for speciation by LPAS using Nd solutions with different concentrations (10^{-5} M ~)
- consideration of a possibility of Np speciation by LPAS