

# 核種移行データベースの開発

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1996年3月

三菱マテリアル株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂 1 - 9 - 13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部 技術情報室

## 核種移行データベースの開発

上田真三\*、山上純夫\*

### 要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価に関わるベントナイト中の核種移行データベースの開発及び核種移行の化学場を解析するためのベントナイト表面化学モデルの開発を目的として、核種移行に関わる溶解度、ベントナイト中の吸着及び拡散に関するデータを対象とする調査、整理、データベース化の検討を行う。本年度は主にネプツニウムに関する検討を実施した。

#### 1. ネプツニウムに関する熱力学データベース

地層処分で考慮するIV価及びV価のネプツニウムの水溶液中化学形態及び溶解度の評価に関わる熱力学データを調査した。調査対象は主に水酸化物及び炭酸錯体であり、これらの化学種の生成反応、溶解度積について比較的データが多い場合にはSIT (Specific ion interaction theory) を適用して平衡定数を導出した。導出した平衡定数は、PNC-TDBと比較し、必要に応じて修正を加えた。

#### 2. ネプツニウムに関する吸着データベース

ベントナイトに対するネプツニウムの吸着に関する調査を行い、pH 2～12の広い範囲にわたる実験値が取得されていることが判明した。複数の研究者による報告値は概ね一致しており、分配係数のpH依存性はpH 5～6の範囲で極小となる分布を示している。

#### 3. ネプツニウムに関する拡散データベース

ベントナイトに対するネプツニウムの拡散に関する調査を行い、見かけ拡散係数についてはいくつかのデータ取得がなされているが、実効拡散係数の取得データは極めて少ないことが判明した。ベントナイト密度と拡散係数の相関性は、ベントナイト中の電気二重層を考慮した拡散モデルで説明できるものと判断された。

---

本報告書は、三菱マテリアル株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 070D0242

事業団担当課及び担当者：東海事業所環境技術開発部地層処分開発室 石川博久

\*那珂エネルギー研究所基盤技術開発グループ

Development of Database for Nuclide Migration

Shinzo Ueta, Sumio Yamagami

Abstract

For the development of database for nuclide migration in bentonite and of surface chemical model for chemical condition of disposal system, the research of solubility, sorption and diffusion was carried out. The main target nuclide was Neptunium in this year.

1. Thermochemical database for Neptunium

Solubility and chemical species of Neptunium(IV) and (V) were surveyed mainly for hydroxide and carbonate. The equilibrium constants were calculated by means of SIT(Specific ion interaction theory) and compared to the PNC-TDB.

2. Sorption database for Neptunium

The reported data of Neptunium sorption on bentonite were acquired in the wide pH range of 2-12. Many researchers obtained data independently, the data nevertheless were in good agreements and showed the pH dependence with minimum value in pH 5-6.

3. Diffusion database for Neptunium

Several apparent diffusivities of Neptunium in compacted bentonites were measured, however very few effective diffusivities have been reported. The diffusivity of Neptunium in compacted bentonite was well characterized by means of the electrical double layer model.

---

Work performed by Mitsubishi Materials Corporation under Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract :No.070D0242

PNC Lieson:Hirohisa Ishikawa, Geological Isolation Technology Section(GIS),  
Waste Technology Development Division, Tokai Works

\* Naka Energy Research Center

## 目 次

要旨	
はじめに .....	1
第1章 データベースに関する検討 .....	2
1.1 ネプツニウムに関する熱力学データベース .....	2
1.1.1 データベースの整備方針に関する検討 .....	2
1.1.2 データに関する検討 .....	5
1.1.3 課題の抽出 .....	13
1.2 ネプツニウムに関する収着データベース .....	38
1.2.1 収着データベースの整備方針に関する検討 .....	38
1.2.2 文献情報 .....	39
1.3 ネプツニウムに関する拡散データベース .....	62
1.3.1 拡散データベースの整備方針に関する検討 .....	62
1.3.2 Satoモデル[1] の整理 .....	62
1.3.3 既存拡散モデルとSatoモデルの比較 .....	63
1.3.4 データに関する調査 .....	67
1.3.5 今後の課題 .....	70
1.4 参考文献 .....	82
第2章 ベントナイト中の空隙化学及び核種移行モデルに関する既存情報 の整理、解析 .....	87
第3章 ベントナイト中のセシウムの拡散のISDモデル化 .....	109
おわりに .....	128
添付資料 .....	129
1. ISD Database System: Data Compilation and Porewater Modeling	
2. ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite	

## 目 次

Fig. 1.1.2-1	Literature data for hydrolysis of Np(IV) .....	26
Fig. 1.1.2-2	Literature data for hydrolysis of Np(V) .....	28
Fig. 1.1.2-3	SIT plots for $\log K_{sp-2D}$ ( $\text{NpO}_2\text{OH(am)}$ ) .....	29
Fig. 1.1.2-4	SIT plots and extrapolation to $\mu=0$ for $\log K_{sp-2D}$ ( $\text{NpO}_2\text{OH(am)}$ ) .....	29
Fig. 1.1.2-5	SIT plots for $\log \beta_{1+2D}$ ( $\text{NpO}_2\text{OH(aq)}$ ) .....	30
Fig. 1.1.2-6	SIT plots for $\log \beta_{2+2D}$ ( $\text{NpO}_2\text{OH}_2^-$ ) .....	30
Fig. 1.1.2-7	Literature data for carbono-complexation of Np(IV) .....	31
Fig. 1.1.2-8	Stability region of the Np(V) solid phases .....	32
Fig. 1.1.2-9	The diffuse reflectance spectra of $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ (s) and $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ (s) .....	32
Fig. 1.1.2-10	SIT plots for $\log K_{sp-6D}$ ( $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ (s)) .....	33
Fig. 1.1.2-11	SIT plots for $\log K_{sp-12D}$ ( $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ (s)) .....	33
Fig. 1.1.2-12	SIT plots for $\log \beta_{1+4D}$ ( $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ ) .....	34
Fig. 1.1.2-13	SIT plots for $\log \beta_2$ ( $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ ) .....	34
Fig. 1.1.2-14	SIT plots for $\log \beta_3-12D$ ( $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ ) .....	35
Fig. 1.1.2-15	Literature data for humate complexation of Np(V) .....	36
Fig. 1.1.2-16	Comparison of $\Delta fG^0$ .....	37
Fig. 1.2.2-1	Np/ベントナイトの分配係数測定結果 (Stammoseらのデータ) .....	52
Fig. 1.2.2-2	Np/ベントナイトの分配係数測定結果 (Billonのデータ) .....	52
Fig. 1.2.2-3	Np/ベントナイトの分配係数測定結果 (香西らのデータ) .....	53
Fig. 1.2.2-4	Np/ベントナイトの分配係数測定結果 (Yamaguchi らのデータ) ..	53
Fig. 1.2.2-5	Np/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 吸着性測定結果 (Girvinらのデータ) .....	54
Fig. 1.2.2-6	Np/quartz分配係数測定結果 (Pratopo らのデータ) .....	55
Fig. 1.2.2-7	Literature $K_d$ values as a function of pH .....	56
Fig. 1.2.2-8	Literature $K_d$ values obtained at $\mu=0.01M$ .....	57

Fig. 1.3.2-1	Structure of Sato model .....	77
Fig. 1.3.4-1	拡散係数測定結果の例 (Torstenfelt による) .....	78
Fig. 1.3.4-2	Apparent diffusivity of Neptunium .....	79
Fig. 1.3.4-3	Comparison of apparent diffusivities between experimental data and model prediction (Kunipia F, Atmosphere) .....	80
Fig. 1.3.4-4	Comparison of apparent diffusivities between experimental data and model prediction (Kunigel VI, Atmosphere).....	81

## 表 目 次

Table 1.1.2-1	Equilibrium constants for redox reaction of Np(IV)/Np(V) ..	14
Table 1.1.2-2	Literature data for solubility of $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	15
Table 1.1.2-3	Literature data for solubility and hydrolysis of Np(V) ....	16
Table 1.1.2-4	Results of SIT calculation for hydrolysis of Np(V) .....	17
Table 1.1.2-5	Literature data for carbono-complexation of Np(IV) .....	18
Table 1.1.2-6	Literature data for carbono-complexation of Np(V) .....	19
Table 1.1.2-7	Results of SIT calculation for carbono-complexation of Np(V) .....	20
Table 1.1.2-8	Parameters and results of SIT calculation for formation of NpCl <sup>2+</sup> .....	22
Table 1.1.2-9	Modified thermochemical data of Neptunium .....	23
Table 1.1.2-10	Thermochemical database of Neptunium (Equilibrium constant) .....	24
Table 1.1.2-11	Thermochemical database of Neptunium (Gibbs Energy) .....	25
Table 1.2.2-1	Literature data for distribution coefficient of Neptunium on bentonite .....	43
Table 1.2.2-2	Np/ベントナイト分配係数測定結果 (Shade らのデータ) .....	44
Table 1.2.2-3	Np/ベントナイト分配係数測定結果 (Meijerらのデータ) .....	45
Table 1.2.2-4	Np/ベントナイト分配係数測定結果 (Woodらのデータ) .....	46
Table 1.2.2-5	Literature data for distribution coefficient of Neptunium on bentonite .....	47
Table 1.2.2-6	Liquid phase Np species in sorption experiments (estimated) .....	51
Table Appendix A.1	Npに関する文献検索キーワード一覧(1) .....	59
Table Appendix A.2	Npに関する文献検索キーワード一覧(2) .....	60
Table Appendix A.3	Npに関する文献調査対象学術誌 .....	61



Table 1.3.2-1	Data and grouping for diffusivity .....	71
Table 1.3.2-2	Swedenにおける評価用の拡散係数設定値 .....	72
Table 1.3.4-1	Literature data for diffusivity of Neptunium in compacted bentonite .....	73
Table 1.3.4-2	Predicted diffusivity parameters of Np for Kunipia F by using Sato model .....	75
Table 1.3.4-3	Predicted diffusivity parameters of Np for Kunigel V1 by using Sato model .....	76

はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価において核種移行評価は重要な位置を占めている。適正な核種移行評価を行うためには適正なデータベースを必要とし、その際データベースは着目する現象ごとに整備されかつ矛盾ない理論に裏付けられていることが必要である。本研究では、ベントナイト中のネプツニウムの溶解度、収着、拡散の各現象に着目して文献調査を行い、汎用的データの整備を進めた。これらのデータ整備は、核種移行そのもの及び核種移行が生じる場の化学的条件の推定に関する研究と強く関わっている。

## 第1章 データベースに関する検討

### 1.1 ネプツニウムに関する熱力学データベース

ネプツニウムに関する熱力学データベースは、処分環境中におけるネプツニウムの化学形態について推定を与える重要な情報である。種々の放射性物質の種々の形態の熱力学情報についてはIAEAにより逐次評価が出されている。このうち、放射性廃棄物処分の評価で特に必要とするのは、固相及び水相中の核種の化学形態に関する情報である。最近のネプツニウムに関する熱力学データベースの報告としては、Lemire[1]、Lemireら[2]、Phillipsら[3]、Fugerら[4]が挙げられる。[1]は[2]はカナダ(AECL)によるもので、後者は前者の見直し版である。[3]は、米国(LBL、SNL)、[4]はIAEAによる。

これらの報告はいずれもその時点では熟慮されたものであるが、報告後の研究の進展に伴い新規な実験や理論情報が追加される都度、熱力学データベースには修正が施されるべきである。ここでは、既存のデータベースを参照しつつ、さらに最近の文献情報をふまえながら、放射性廃棄物処分評価に必要なネプツニウムに関する熱力学データベースの構築を試みた。

#### 1.1.1 データベースの整備方針に関する検討

##### (1)評価の対象とする化学種

NpはⅢ価からⅦ価までの価数をとることが知られている[5]。このうち放射性廃棄物の地層処分で考慮すべき酸化状態は比較的明確で、空気溶存の中性水溶液ではⅤ価で存在し、深部地下水のような還元環境ではⅣ価で存在する[6]。このため、ここではⅣ価及びⅤ価を対象とした。

化学形態については、酸化物、水酸化物、炭酸塩などの固相形態、及び地下水やベントナイト浸出液に多く存在する炭酸イオン、塩素イオン、硫酸イオンなどとの化合物を考慮することとした。

##### (2)検討の方針

ここでは文献調査のみを対象とし、独自にデータ取得は行わない。熱力学データのレビューの観点について、Fugerら[4]は次の各点を挙げている。

- ①実験手法及び反応物の信頼性
- ②特に溶解度実験における平衡到達性
- ③分析方法の正確さと実験手法の詳細な記述
- ④実験系における全ての反応に対する考慮
- ⑤平衡定数の計算方法
- ⑥計算で使用する全ての補足的数値の信頼性
- ⑦イオン強度0における定数の計算の正確さ

上記の各点については、できる限り従うこととした。

各文献の記載内容を検討する際には、次の各情報をまずチェックした。

- ①平衡反応と平衡定数
- ②試験手法
- ③試験条件
  - 1)イオン強度
  - 2)媒体（液性）
  - 3)温度
  - 4)固液分離方法と条件
  - 5)平衡到達期間（試験期間）
  - 6)試験雰囲気（気相）
  - 7)分析手法（トレーサ濃度分析、固相同定、等）
  - 8)還元剤等の試薬
  - 9)その他

調査の結果、文献情報が少ない場合には調査結果の中から反応と平衡定数を選定した。また文献情報が比較的多い場合にはSIT法[17]を適用して平衡定数の導出を行った。なお、調査の結果選定した反応及び平衡定数については、Unified theoryによる予測結果との対比やプルトニウム、ウラニウムなどのTRU元素のデータと比較することとしたが、比較による選定結果の修正は行わなかった。

### (3)単位と換算

平衡定数とギブス生成自由エネルギーの換算は次式とした。

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad (1)$$

$\Delta_r G^0$  : 298.15K を標準状態とするギブス自由エネルギーの反応前後の差  
(J/mol)

R : ガス定数(8.31451 J/mol/K)

T : 絶対温度( K )

$K^0$  : 平衡定数

(1) 式を運用する際に必要とする、反応に関与する種々の物質に関する既知のギブス自由エネルギーは文献[7] を参照した。

#### (4)固相の扱い

固相は、その同定の程度により次の3種類に分けて扱うこととした。

##### ① Crystal

乾式的な実験手法において明らかに結晶質の固相を使用している場合は、固相の添字として“(cr)”を使用する。

##### ② Solid

湿式の溶解度実験等において、固相の化学形態がX線回折等の分析手法によって確認されている場合は、固相の添字として“(s)”を使用する。

##### ③ Amorphous

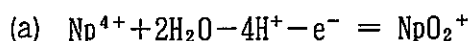
湿式の溶解度実験等において、固相の化学形態が確認されていない場合は、固相の添字として“(am)”を使用する。

##### ④ 酸化物と水酸化物の相違

上述②等に該当し、明らかに水酸化物であることが判明している場合には固相の形態として  $M(OH)_n$  を使用する。それ以外の場合は、酸化物の水和状態であるとみなし、基本的な化学形態は  $MO_n$  とする。

## 1.1.2 データに関する検討

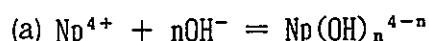
### (1) 酸化還元反応



$$\log K = \log[\text{NpO}_2^+] - \log[\text{Np}^{4+}] + 4\log[\text{H}^+] \quad (2)$$

Np(IV)/Np(V)の酸化還元反応は、 $\text{Np}^{4+}$ と $\text{NpO}_2^+$ の間の反応として扱う。この反応についてはFuger&Oetting[5]の報告以降、特に新規な実験も見られず、Npに関する既存データベース[2, 3]においても同様の値が使用されている。必要に応じて(1)式により生成自由エネルギーを平衡定数に換算し、Table 1.1.2-1 に比較して示す。PNC-TDBのみがわずかに異なっているが、他のデータベースと異なる値を使用する理由は特になく、(1)式より $\log K = -10.89$ を設定する。

### (2) 酸化物・水酸化物反応



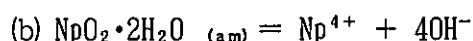
$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{OH})_n^{4-n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{OH}^-] \quad (3)$$

Np(IV)の水酸化物反応についてはいくつかの報告があるが、結果はばらついておりその原因は明らかでないことが指摘されている[4]。 $\text{Np}(\text{OH})_n^{4-n}$  ( $n=1, 2, 3$ )についてLemireら[2]とPhillipsら[3]は同じ値を設定している。現時点ではこれらの値を変更するだけの新規な情報はないものと考え、 $\log \beta_1 = 12.94$ 、 $\log \beta_2 = 25.17$ 及び $\log \beta_3 = 36.16$ とする。

$n=4$ の場合については、次の2種類の反応と関連するため後述する。



Rai&Ryan[10]は、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、金属Fe、金属Znなどを還元剤として使用してpH 6～14.2の範囲で溶解度試験を行っている。このとき、炭酸を排除した還元的雰囲気中のNpの溶解度試験における $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を使用した高pH領域で試験では溶解度変化が見られず、 $\text{Np}(\text{OH})_5^-$ が確認できないことを示している。このため、 $\log \beta_5$ は考慮しないものとする。

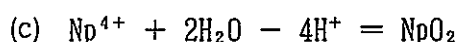


$$\log K_{sp} = \log[\text{Np}^{4+}] + 4\log[\text{OH}^-] \quad (6)$$

還元雰囲気ではNpの溶解度はNp(IV)の酸化物もしくは水酸化物固相によって支配されると考えられる。ここでは、溶解度試験における情報について上記の反応を調査したが、各文献情報[8, 9]では固相の同定がなされていないため、表記として酸化物の水和形態を採用することとした。

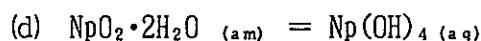
Moskvin[9]の実験は、硝酸ヒドラジンを還元剤として使用し、N<sub>2</sub>ガスを通気して酸化の影響を排除して、pH約0.5～3.0の範囲で実施されており、雰囲気調整ボックスの使用や固液分離方法に関する記述はない。Raiら[8]は、過飽和側からの溶解度実験においてCu(I)/Cu(II)をバッファとして使用した。このとき、Np(IV)とNp(V)をそれぞれ初期状態として使用したときの、平衡後の酸化還元状態を確認したところ、約20日経過後は、初期の酸化状態に関係なくNp(IV)とNp(V)が一定の存在比となることを確認している。分析に際しては、分画分子量25,000でろ過した後0.5MTTAキシレン抽出法の分離液を測定することによりNp<sup>4+</sup>濃度を直接測定し、Np(V)は全Np濃度と実測されたNp(IV)の差として求めている。

Moskvin[9]及びRaiら[8]の成果を対比し、後者の方が実験手法に関する記述が詳細であることから、Np水酸化物の沈殿・溶解反応についてはRaiら[8]のデータを参考に $\log K_{sp} = -54.5$ を設定する。



$$\log K_{sp} = \log[\text{Np}^{4+}] + 2\log[\text{H}_2\text{O}] - 4[\text{H}^+] \quad (7)$$

Lemire[1]は固体熱力学的に求められたNpO<sub>2</sub>のエンタルピー及びエントロピーより $\Delta fG^0 = -1021.8 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$ を使用し、Phillipsら[3]もこの値を使用している。IAEAにおいても酸化物に関するレビューは出版しておらず、現時点ではこの値を踏襲する。換算により求められる平衡定数は、 $\log K_{sp} = 7.82$ である。



$$\log K_{sp} = \log[\text{Np}(\text{OH})_4_{(aq)}] \quad (8)$$

還元雰囲気ではNpの溶解度はNp(IV)の酸化物もしくは水酸化物固相によって支配されると考えられ、さらに高pHの環境中では、固相と平衡な溶液中化学種はNp(OH)<sub>4</sub>

(a) である。この平衡に関する溶解度に関する、過飽和側からの試験である Rai&Ryan[10]、Ewart ら[11]、及びPratopo ら[12]の測定データは、未飽和側からの測定であるEriksen ら[13]のデータと良好に一致している。これらをTable 1.1.2-2 及びFig. 1.1.2-1 に示す。溶解度はpH 7～14の広いpH範囲で $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Mで一定している。この濃度は、液体シンチレーションカウンターによる測定ではNpの分析限界に近いから、Rai&Ryan[10]は評価値を平衡定数の下限値としている。これに対し、Ewart ら[11]は短半減期のNp-235を添加して分析下限を向上している。なお、各測定ともスペクトル分析は行われていない。

これらの実験結果を総合して平均値として再評価するのが現時点では妥当と考えられる。各図に示されているデータのうち、Rai&Ryan[10]のpH8 周辺のデータにはばらつきが見られることから、pH 9 以上のデータを各図より読み取ってこれらを平均し、その結果 $\log K_{sp} = -8.3 \pm 0.3$  を得た。

また、(5) 式及び(6) 式の関係から、(3) 式における $\beta_4$  は $\log \beta_4 = -9.8$  を使用するものとする。



$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{OH})_n^{1-n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{OH}^-] \quad (9)$$

$$\log K_{sp} = \log[\text{NpO}_2^+] + \log[\text{OH}^-] \quad (10)$$

Fuger ら[4] は、1985年以前の報告を対象として、これらの反応に関する試験結果はばらついており適切な推奨値を与えることができずさらに試験が望まれる、ことを指摘している。Table 1.1.2-3 は、1980年代以降に取得されたデータ例である。また、溶解度試験に関する試験結果の例をFig. 1.1.2-2に示す。Nakayamaら [14] の測定結果は、他の測定結果と高pH領域で大きく異なっているが、NakayamaはItagaki ら[15]の共著者であることからデータは改定されたものと考え、以下の検討から除外した。また、Neckら [16] は、反応時間による固相の変遷を考慮して、 $\text{NpO}_2\text{OH}_{(am)}$  及び  $\text{NpO}_2\text{OH}_{(aged)}$  をそれぞれ別個に考察したが、以下の検討では区別していない。

Fig. 1.1.2-3 は、SIT法[17]を適用してプロットした $\log K_{sp} - 2D$ 値のイオン強度依存性である。比較的低い値を示しているのはItagaki らの $\mu = 0.4$  及び $0.8$  における測定結果であるが、その理由は明らかではない。Itagaki らの平衡定数導出では $\mu = 0.4$  及び $0.8$  の場合について特に溶解度の極小値に関してフィッティング誤差が大

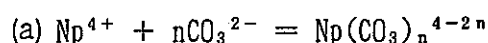


きいことが影響している可能性がある。ここでは、Itagaki らの測定結果を除く他のデータを利用して  $\mu=0$  への外挿を実施した (Fig. 1.1.2-4)。その結果、 $\log K_{sp} = -8.76 \pm 0.38$  が得られた。各実験では固相が同定されていないことから、この溶解度積は、ここでは  $\text{NpO}_2\text{OH}_{(am)}$  に対する値とみなす。

Fig. 1.1.2-5 及び Fig. 1.1.2-6 は、それぞれ  $\log \beta_1 + 2D$  値及び  $\log \beta_2 + 2D$  値のイオン強度依存性である。 $\log \beta_1 + 2D$  値について比較的高い値を示しているのは Nagasaki ら [18] の測定結果、 $\log \beta_2 + 2D$  値について比較的高い値を示しているのは Nagasaki ら及び Bidoglio ら [19] の測定結果である。Nagasaki らの測定は電気泳動法を、また Bidoglio らは溶媒抽出法を適用しており、手法の相違がその他の溶解度測定の結果との相違になっている可能性がある。ここでは、前述の測定結果を除く他のデータを利用して  $\mu=0$  への外挿を実施した。その結果、 $\log \beta_1 = 3.31 \pm 0.63$  及び  $\log \beta_2 = 5.39 \pm 0.63$  が得られた。

なお、SIT法を適用して行った各計算の結果は、別途 Table 1.2.2-4 に示した。上述の  $\log K_{sp}$ 、 $\log \beta_1$ 、 $\log \beta_2$  のいずれの評価に際しても、 $\mu=0$  への外挿時のデータのばらつきが大きく、今後さらにデータ取得が行われることが望まれる。

### (3) 炭酸塩反応

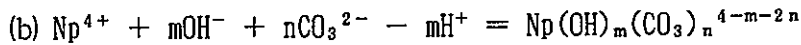


$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (11)$$

全炭酸濃度 0.01M 以下では pH6 ~ 14.2 の範囲で有意な量の炭酸錯体を形成しないことが Rai&Ryan [10] により指摘され、 $n=1 \sim 5$  について平衡定数の上限値が報告されている。しかしこの後、 $n=1, 2$  については新規な調査は見られない。Moriyama ら [20] は、pH2 ~ 6 の範囲で  $\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$  の存在を把握し、 $n=3$  もしくは 4 であるとしたが、測定値はばらついており、 $n$  の決定は確実ではない。これに対し Vitorge ら [21] は未発表の報告を使用して、 $n=4, 5$  の場合について報告している。これらを参考に、ここでは  $n=4$  及び 5 の反応を考慮する。

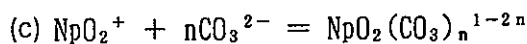
それぞれに関する報告例を Table 1.1.2-5 に示す。 $\log \beta_4$  に関し、Moriyama らのデータは Vitorge らの評価値とほぼ一致しているが、Rai&Ryan [10] の示した上限値を上回っている。このように  $\text{Np}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$  については明確な成果が得られていないことから、現時点ではその生成量を過大評価しないという観点から、Rai&Ryan [10] の示し

た上限値を考慮し  $\log \beta_4 = 38.5$  とする。また、 $\log \beta_5$  については Vitorge らの評価値は Rai&Ryan の示した上限値と整合している。この点を考慮し、 $\log \beta_5 = 38.5$  とする。



$$\log \beta_{mn} = \log[\text{Np}(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_n^{4-m-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - m\log[\text{OH}^-] - n\log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

Pratopo ら[22]は、溶解度試験により  $\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  及び  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$  を想定して解析している。しかし、測定値のばらつきが大きく、各化学種の存在は明らかではない。Eriksen ら[13]は、 $\text{Np}(\text{OH})_4$  を固相とする溶解度試験により Np 溶解度の良好な炭酸イオン濃度依存性を報告した。このときの液相中化学種は  $\text{Np}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$  及び  $\text{Np}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$  と考えている。Eriksen ら[13]による測定例のうち、pH 11.2、全炭酸濃度 0.01M における Np の溶解度は  $6 \times 10^{-9}\text{M}$  であり、これは全炭酸濃度 0.01M 及び pH 7 ~ 14 の範囲の Np の溶解度は測定下限 ( $4 \sim 7 \times 10^{-9}\text{M}$ ) 以下であるとする Rai&Ryan[10] の報告値と異なっている。Eriksen ら[13]と Rai&Ryan[10]の測定手法の大きな相違点として試験溶液のろ過条件が挙げられる。前者は  $0.1 \mu\text{m}$ 、後者は分画分子量 25,000 ( $\approx 18\text{\AA}$ ) であり、前者が  $\text{Np}(\text{OH})_4$  などの形態のコロイド状物質を含むことにより高い濃度を与えている可能性は否定できない。これらの測定結果を Fig. 1.1.2-7 に示す。以上の点から、現時点では Np の水酸化炭酸錯体の存在は確認されていないものと判断し、これらの化学種は考慮しないものとする。



$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_n^{1-2n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n\log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (13)$$

$$\log K_{\text{sp},p,q} = \log[\text{NpO}_2^+] + p\log[\text{CO}_3^{2-}] + q\log[\text{Na}^+] \quad (14)$$

(注：溶解度積は固相がナトリウム複塩の場合を含む)

$n=1 \sim 3$  については反応が確認されている[4]。このとき、これらの炭酸錯イオンと平衡にある固相は炭酸イオン及び Na イオン濃度に依存し、低イオン強度の場合は  $\text{NpO}_2\text{OH}$ 、 $\text{Na}^+$  イオンを含む高イオン強度の環境では  $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$  もしくは  $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$  のいずれかである。Fig. 1.1.2-8 は各固相の存在範囲を示したものである。これらの Np の Na 炭酸錯体は、過飽和側からの溶解度試験で生成した沈殿を X 線回折で測定す

ることにより確認されている[23]。このため、ここでは各固相の表記は、 $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$  (s) 及び  $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$  (s) とする。なお、Fig. 1.1.2-8は  $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$  (s) 及び  $\text{Na}_3\text{O}_2(\text{CO}_3)_2$  (s) の拡散反射スペクトルである[24]。

Table 1.1.2-6 は、各反応に関する近年の研究例である。系統的データ取得が Neck ら[23]によってなされているが、取得された値はその他のデータとほぼ一致している。Table 1.1.2-6 に示した各データのうち、イオン強度 5 M のデータを除く全てに対して S I T 法を適用し、各平衡定数の  $\mu=0$  への外挿を行った。 $\log K_{\text{sp}111}(\text{NaNpO}_2\text{CO}_3)$ 、 $\log K_{\text{sp}123}(\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2)$ 、 $\log \beta_1 \sim \log \beta_3$  のそれぞれについて、Fig. 1.1.2-10~Fig. 1.1.2-14 に結果を示す。得られた平衡定数は次の通りである。

$$\log K_{\text{sp}111} = -11.0 \pm 0.1$$

$$\log K_{\text{sp}123} = -14.3 \pm 0.1$$

$$\log \beta_1 = 4.79 \pm 0.19$$

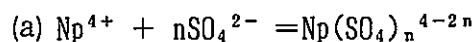
$$\log \beta_2 = 6.65 \pm 0.25$$

$$\log \beta_3 = 5.50 \pm 0.12$$

$\beta_1$ 、 $\beta_2$  については、Fuger ら[4] の推奨値、 $\log \beta_1 = 4.9 \pm 0.3$ 、 $\log \beta_2 = 7.05 \pm 0.20$  とほぼ一致しており、妥当な値と考えられる。

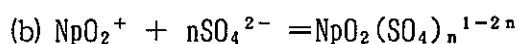
なお、S I T 法を適用して行った各計算の結果は、別途 Table 1.2.2-7 に示した。

#### (4) 硫酸塩反応



$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{SO}_4)_n^{4-2n}] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{SO}_4^{2-}] \quad (15)$$

$n=1, 2$  の場合について Fuger ら[4] は既存データを元にイオン強度 0 への外挿を行い  $\log \beta_1 = 3.4 \pm 0.7$ 、 $\log \beta_2 = 3.6 \pm 0.7$  (報告値を  $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$  :  $\log \beta_1 = 2.00$  として換算した) を得ている。その後新規な報告がなされていないことから、現時点では Fuger らの評価値を使用するのが妥当と判断する。なお、 $n>3$  に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとする。

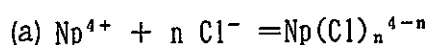


$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_n^{1-2n}] - \log[\text{NpO}_2^+] - n \log[\text{SO}_4^{2-}] \quad (16)$$

$n=1$  の場合については、温度及びイオン強度について充分系統的なデータが取得さ

れていることをFuger ら[4] は指摘し、その結果を元にイオン強度 0 への外挿を行い  $\log \beta_1 = 0.6 \pm 0.2$  を得ている。その後Inoue&Tochiyama [25]はTTAを用いた溶媒抽出法による結果 ( $\log \beta_1 = 0.76 \pm 0.02$ ) を報告している。両者には大きな相違はないことから、現時点ではFuger らの評価値を使用するのが妥当と判断する。なお、 $n > 2$  に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとする。

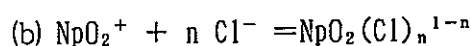
#### (5)塩化物反応



$$\log \beta_n = [\text{Np}(\text{Cl})_n^{4-n}] - [\text{Np}^{4+}] - n \log [\text{Cl}^-] \quad (17)$$

$n=1$  の場合についてFuger ら[4] は既存データを元にイオン強度 0 への外挿を行い  $\log \beta_1 = 1.8 \pm 0.5$  を得ている。その後新規な報告がなされていないことから、現時点ではFuger らの評価値を使用するのが妥当と判断する。

$n=2$  についてもいくつかの報告がなされているが、Fuger ら[4] は推奨値を示していない。これらの測定値はいずれも媒体は $\text{HClO}_4$  であり、またほぼ同様の値を示しているため、この結果を元にSIT法により活量補正を行い  $\log \beta_2 = 2.11$  を得た。計算時の緒言及び結果をTable 1.2.2-8 に示す。なお、 $n > 3$  に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとした。



$$\log \beta_n = \log [\text{NpO}_2(\text{Cl})_n^{1-n}] - \log [\text{NpO}_2^+] - n \log [\text{Cl}^-] \quad (18)$$

$n=1$  については、いくつかの報告がなされているが、Fuger ら[4] は推奨値を示していない。近年Neckら[26]は、NaDNNSによる溶媒抽出においてNaCl濃度を0から3Mまで変化させてNpの抽出特性に及ぼす $\text{Cl}^-$  イオンの影響を求めている。この結果から求められた $n=1$  における平衡定数  $\log \beta_1 = -0.29 \pm 0.05$  は、Rao ら[37]の過去の報告値  $-0.38 \pm 0.04$  とほぼ同等である。このため、現時点ではNeckらの評価値を参考にする。なお、 $n > 2$  に関しては存在が明らかでないため、考慮しないものとする。

## (6) フミン酸との反応



$$\log \beta_n = [\text{Np}(\text{HA})_n^{4-n}] - [\text{Np}^{4+}] - n[\text{HA}^-] \quad (19)$$

$\text{Np}^{4+}$  とフミン酸の反応については、研究された経緯が認められない。このため、現時点ではこの反応については考慮しないものとする。



$$\log \beta_n = [\text{NpO}_2(\text{HA})_n^{1-n}] - [\text{NpO}_2^+] - n[\text{HA}^-] \quad (20)$$

上記の反応については3件の文献[27, 28, 29]が見られ、いずれも吸収スペクトル分析を適用している。このうちSakamotoら[28]の測定は $0.45 \mu\text{m}$  ろ過を実施しているが、その他の文献については特にろ過に関する記載は無い。

Kim&Sakane[27]はGorlebenの地下水中から採取したフミン物質を用いて平衡定数を導出している。その結果、平衡定数にはpH依存性があり、これはLC (loading capacity) という概念を導入すると良好に解釈できるとしている。Sakamotoら[28]とMoriyamaら[29]はいずれも市販のフミン酸を使用して試験を行い、ほぼ同じ結果を示している。この結果からSakamotoらは $\log \beta_1 = 0.35\text{pH} \pm 0.01$ という実験式を求め、一方Moriyamaらはカルボン酸基と水酸基の影響を分離して考慮することによりpH依存性が説明できるとしている。なお、Fig. 1.1.2-15に示すように、各者の測定値は極めて一致している。

このように $\text{NpO}_2^+$  とフミン物質の反応についてはデータが蓄積しつつあるが、現在の所解釈においてまだ検討の余地があることから、現時点では考慮しないものとする。

## (7) まとめ

Table 1.1.2-9 に検討の対象とした各化学種に関する改定後の平衡定数及びギブス自由エネルギーを示す。また、Table 1.1.2-10及びTable 1.1.2-11に、それぞれ平衡定数及びギブス自由エネルギーについて、Phillipsら[3]、Lemireら[2]、の各データベースの記載値と、Unified Theoryにより算出された値[36]、及びPNC-TDBを比較して示す。修正した熱力学データについては、 $\text{Np}(\text{IV})$ については $\text{U}(\text{IV})$ と、 $\text{Np}(\text{V})$ については $\text{Pu}(\text{V})$ と比較した。IV価及びV価の形態について、それぞれ $\text{M}^{4+}$ 及び $\text{MO}_2^+$ を反応開始時の化学種とみなし、各価数の生成種とのギブス自由エネルギーの差をFig. 1.1.2-16に

示す。比較の対象は、Lemire&Garisto[2]、Phillipsら[3]、Grentheら[17]の各データベースから参照した。Npにおけるギブス自由エネルギーの差は、UやPuと同様である。

### 1.1.3 課題の抽出

検討の過程で見られた課題として、次の各点が挙げられる。

- ① Np(V)の加水分解反応に関するProf. Kimのグループの試験結果に関する追試
- ② Np(IV)及びNp(V)の炭酸塩反応に関する、共存炭酸濃度を制御した溶解度試験による従来の結果の追試
- ③ 溶解度試験とその他の手法による平衡定数導出の整合性に関する考察

Table 1.1.2-1 Equilibrium constants for redox reaction of Np(IV)/Np(V)

Reference[No.]	logK <sup>0</sup>	Comments
Fuger[5]	-10.89	Converted from $\Delta_rG^0$
Lemire[2]	-10.89	--
Phillips[3]	-10.89	Converted from $\Delta_rG^0$
PNC-TDB	-11.37	--

Table 1.1.2-2 Literature data for solubility of NpO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

Reference[No.]	logKsp	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period (day)	Atomosphere	Reducing Agent	Np Nuclide	Analysis	
											Np Conc.	Solid phase
Rai[10]	<-8.30	variable	Solubility(os)	NaOH	RT	MWCO:25000 (Amicon F-25)	8	N <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe, Zn	Np-237	TTA extraction LS α counting	-
Ewart[11]	-8.1	1~10	Solubility(os)	concrete water	RT	MWCO:25000~30000 (Amicon CF25)	3	N <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Np-235/237	LS	-
Pratopo[12]	-8.5	0.1	Solubility(os)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	RT	MWCO:10000 (millipore)	7	Ar	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Np-237	TTA extraction Gas flow counter	-
Eriksen[13]	-8.28	variable	Solubility(us)	NaOH	RT	0.1 μm	3~4	closed system	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Np-237	LS	-

logKsp=log[Np(OH)<sub>4</sub> (aq)]

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method



Table 1.1.2-3 Literature data for solubility and hydrolysis of Np(V)

Reference[No.]	logKsp	log β 1	log β 2	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atomosphere	Np Nuclide	Analysis	
												Np Conc.	Solid phase
Maya[30]	—	4.88	—	1	Solubility(us)	NaClO4	25	centrifuge	10 days	N2	—	radiometry	XRD
Bidoglio[19]	—	4.16	—	0.2	Extraction	NaClO4	25	—	20 min.s	—	Np-239	UV measurement NaI(Tl)detector	—
Lierse[31]	-8.81	2.3	4.89	1	Solubility(us)	NaClO4	25	1nm (Sartorius) 30 nm (Nuclepore) 220 nm (Millipore)	2 days	Ar	Np-237	radiometry	—
Rosch[32]	—	3.55	6.05	0.1	Electromigration	NaClO4	25	30nm	—	—	Np-239	NaI(Tl)detector	—
Nakayama[14]	-10.7	5.7	8.6	0.01	Solubility(os)	NaNO3	25	MWCO:10000 (Millipore)	2 months	—	Np-237	2 π gas flow counter	—
Nagasaki[18]	—	6	9.9	0.1	Electrophoresis	KCl-H3BO4-NaOH	RT	MWCO:10000 (TOYO UK-10)	15 min.s(2000V/20cm) 4 hrs(200V/20cm)	N2	Np-237	gas flow counter	—
	—	5.7	9.2	0.005									
Itagaki[15]	-10.21	2.91	5.5	0.8	Solubility(os)	NaClO4	RT	MWCO:10000	3 months	Ar	Np-237	2 π gas flow counter	XRD
	-9.61	3.49	4.7	0.4									
	-8.94	2.67	5.74	0.1									
	-8.91	3.31	5.74	0.05									
	-8.04	—	5.16	0.012									
	-8.68	3.3	5.58	0									
Neck[16]	-8.56	2.44	4.1	0.1	Solubility(us)	NaClO4	25	220nm (Sartorius)	2-4 weeks	Ar	Np-237	α-L.S Absorption Spectra	—
	-8.59	2.11	4.45	1									
	-9.3	2.67	4.41	1									
	-9.85	3.18	5.15	3									
	-8.76	2.7	4.35	0									
	-9.44	—	—	0									

$$\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{OH})_{n-1}] - \log[\text{NpO}_2^{2+}] - n \log[\text{OH}^-]$$

$$\log K_{sp} = \log[\text{NpO}_2^{2+}] + \log[\text{OH}^-]$$

'os' means over-saturation method

'us' means under-saturation method

Table 1.1.2-4 Results of SIT calculation for hydrolysis of Np(V)

Reaction	$\text{NpO}_2^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH})_{(am)}$
$\log K_{sp}^0$	$-8.76 \pm 0.38$ ( $\log K_{sp} = \log[\text{NpO}_2^+] + \log[\text{OH}^-]$ )
$\Delta \epsilon$	$0.54 \pm 0.14$
No. of data	8
Reference of data	Lierse[31], Itagaki[15], Neck[16]
Related figure	Figure 1.1.2-4

Reaction	$\text{NpO}_2^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH})_{(aq)}$
$\log \beta_1^0$	$3.31 \pm 0.63$ ( $\log \beta_1 = \log[\text{NpO}_2(\text{OH})_{(aq)}] - \log[\text{NpO}_2^+] - \log[\text{OH}^-]$ )
$\Delta \epsilon$	$0.02 \pm 0.23$
No. of data	11
Reference of data	Bidoglio[19], Lierse[31], Itagaki[15], Neck[16], Rosch[32]
Related figure	Figure 1.1.2-5

Reaction	$\text{NpO}_2^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$
$\log \beta_2^0$	$5.39 \pm 0.63$ ( $\log \beta_2 = \log[\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-] - \log[\text{NpO}_2^+] - 2\log[\text{OH}^-]$ )
$\Delta \epsilon$	$0.01 \pm 0.23$
No. of data	11
Reference of data	Lierse[31], Itagaki[15], Neck[16], Rosch[32]
Related figure	Figure 1.1.2-6

Table 1.1.2-5 Literature data for carbonyl-complexation of Np(IV)

Reference[No.]	log $\beta_4$	log $\beta_5$	$\mu$ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Reducing Agent	Np Nuclide	Analysis	
												Np Conc.	Solid phase
Rai[10]	<38.5	<41.6	>0.05	Solubility(os)	NaOH	RT	MWCO:25000 (Amicon F-25)	8 days	N <sub>2</sub> (99.99%)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe, Zn	Np-237	TTA extraction LS $\alpha$ counting	--
Moriyama[20]	41.1	--	>0.1	Solubility(os)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , etc	RT	0.45, 0.22 $\mu$ m, MWCO:100000, 30000, 10000 (Millipore)	1-8 weeks	air	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Np-237	TTA extraction Gas flow counter	--
Vitorge[21]	39.8	38.5	0	Estimated	--	--	--	--	--	--	--	--	--

$$\log \beta_n = \log[\text{Np}(\text{CO}_3)_n] - \log[\text{Np}^{4+}] - n \log[\text{CO}_3^{2-}]$$

'os' means over-saturation method

Table 1.1.2-6 Literature data for carbonyl-complexation of Np(V)

Reference[No.]	logKsp111	logKsp123	log β 1	log β 2	log β 3	μ (M)	Method	Medium	Temp. (°C)	Filtration	Period	Atmosphere	Np Nuclide	Analysis	
														Np Conc.	Solid phase
Inoue[25]	-	-	4.14	6.78	-	1	Extraction	NaClO4	25	-	15 min.s	-	Np-239	NaI(Tl) detector	-
Nitsch[35]	-	-	4.34	-	-	0.1	Spectrophotometry	NaClO4	23	-	-	Inert gas	Np-237	Ge-γ detector Absorption Spectra	-
Maya[30]	-10.14	-	4.49	7.11	8.53	1	Solubility(us)	NaClO4	25	centrifuge	10 days	N2	-	radiometry	XRD
Bidoglio[19]	-	-	4.13	7.06	-	0.2	Extraction	NaClO4	25	-	20 min.s	-	Np-239	UV measurement NaI(Tl)detector	-
Grenthe[33]	-10.56	-12.44	5.09	8.15	10.46	3	Solubility(os)	NaClO4	20	-	-	-	-	Spectrophotometry	-
Neck[23]	-10.28	-	4.58	6.6	<6.8	0.1	Solubility(os/us)	NaClO4	25	220nm (Sartorius)	several days	Ar	Np-237	LS	XRD
	-10.1	-12.23	4.5	6.96	8.67	1									
	-10.45	-12.59	4.76	7.69	10.3	3									
	-11.06	-13.57	5	8.29	11.47	5									
	-9.61	-11.46	-	-	-	5	Solubility(os/us)	NaCl	25	220nm (Sartorius)	several days	Ar	Np-237	LS	XRD
	-10.63	-12.48	-	-	-	5									

logKsp pqr = plog[NpO2+] + qlog[CO3 2-] + rlog[Na+]  
log β n = log[NpO2(CO3)n 1-2n] - log[NpO2+] - nlog[CO3 2-]  
'os' means over-saturation method  
'us' means under-saturation method

Table 1.1.2-7 Results of SIT calculation for carbon-complexation of Np(V)

Reaction	$\text{Na}^+ + \text{NpO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{NpO}_2\text{CO}_3 \text{ (am)}$
$\log K_{\text{sp}}^0$	$-11.0 \pm 0.1$ ( $\log K_{\text{sp}} = \log[\text{NpO}_2^+] + \log[\text{CO}_3^{2-}] + \log[\text{Na}^+]$ )
$\Delta \epsilon$	$0.34 \pm 0.02$
No. of data	5
Reference of data	Maya[30], Grenthe[33], Neck[23]
Related figure	Figure 1.1.2-10
Reaction	$3\text{Na}^+ + \text{NpO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{NpO}_2\text{CO}_3 \text{ (am)}$
$\log K_{\text{sp}}^0$	$-14.3 \pm 0.1$ ( $\log K_{\text{sp}} = \log[\text{NpO}_2^+] + 2\log[\text{CO}_3^{2-}] + 3\log[\text{Na}^+]$ )
$\Delta \epsilon$	$0.39 \pm 0.08$
No. of data	3
Reference of data	Grenthe[33], Neck[23]
Related figure	Figure 1.1.2-11
Reaction	$\text{NpO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{NpO}_2\text{CO}_3^-$
$\log \beta_1^0$	$4.79 \pm 0.19$ ( $\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2\text{CO}_3^-] - \log[\text{NpO}_2^+] - \log[\text{CO}_3^{2-}]$ )
$\Delta \epsilon$	$-0.37 \pm 0.06$
No. of data	8
Reference of data	Inoue[25], Nitsche[35], Maya[30], Bidoglio[19], Grenthe[33], Neck[23]
Related figure	Figure 1.1.2-12
Reaction	$\text{NpO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{-3}$
$\log \beta_2^0$	$6.65 \pm 0.25$ ( $\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{-3}] - \log[\text{NpO}_2^+] - 2\log[\text{CO}_3^{2-}]$ )
$\Delta \epsilon$	$-0.41 \pm 0.09$
No. of data	7
Reference of data	Inoue[25], Maya[30], Bidoglio[19], Grenthe[33], Neck[23]
Related figure	Figure 1.1.2-13

(continued)

Table 1.1.2-7 Results of SIT calculation for carbonato-complexation of Np(V)

Reaction	$\text{NpO}_2^+ + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{-5}$
$\log \beta_3^0$	$5.51 \pm 0.12$ ( $\log \beta_n = \log[\text{NpO}_2\text{CO}_3^-] - \log[\text{NpO}_2^+] - 3\log[\text{CO}_3^{2-}]$ )
$\Delta \epsilon$	$-0.65 \pm 0.06$
No. of data	4
Reference of data	Maya[30], Grenthe[33], Neck[23]
Related figure	Figure 1.1.2-14

Table 1.1.2-8 Parameters and results of SIT calculation for formation of  $\text{NpCl}_2^{2+}$

Reference[No.]	$\log \beta_2$	$\mu$ (M)	Temp. (K)	D	$\log \beta_2 + 14D$
Fuger[4]	-0.15	2.0	293	0.2288	3.053
	-0.15	2.0	298	0.2307	3.079
	-0.15	2.0	298	0.2307	3.079
	-0.24	1.0	293	0.2020	2.588

Reaction	$\text{Np}^{4+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{NpCl}_2^{2+}$
$\log \beta_2^0$	$5.39 \pm 0.63$ ( $\log \beta_2 = \log[\text{NpCl}_2^{2+}] - \log[\text{Np}^{4+}] - 2\log[\text{Cl}^-]$ )
$\Delta \epsilon$	$2.11 \pm 0.02$
No. of data	4
Reference of data	Fuger[4]

Table 1.1.2-9 Modified thermochemical data of Neptunium

Species	Equilibrium Constant *	$\Delta f G^\circ$ (kJ/mol)
[Minerals: logKsp]		
NpO <sub>2</sub> (cr)	7.82	-1021.80
NpO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (am)	1.50	-1442.90
NpO <sub>2</sub> OH (am)	16.13	-1122.25
NaNpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-0.11	-2597.65
Na <sub>3</sub> NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (s)	-3.41	-1782.50
[Aqueous:logK]		
Np 4+	0.00	-502.90
NpO <sub>2</sub> +	-10.89	-915.00
NpOH 3+	-1.06	-733.99
Np(OH) <sub>2</sub> 2+	-2.83	-961.03
Np(OH) <sub>3</sub> +	-5.84	-1180.99
Np(OH) <sub>4</sub> (aq)	-9.80	-1395.52
NpO <sub>2</sub> OH (aq)	-21.58	-1091.14
NpO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -	-33.50	-1260.24
Np(CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 4-	38.50	-2834.26
Np(CO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> 6-	38.50	-3362.15
NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -	-6.10	-1470.26
NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3-	-4.24	-2008.78
NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5-	-5.39	-2530.11
NpSO <sub>4</sub> 2+	3.40	-1266.31
Np(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	3.60	-2011.46
NpO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -	-10.29	-1662.45
NpCl 3+	1.80	-644.39
NpCl <sub>2</sub> 2+	2.21	-777.38
NpO <sub>2</sub> Cl (aq)	-11.18	-1044.58

\* Minerals:logKsp=log[Np4+]+ Σ log[Ligand]  
 Aqueous :logK=log[Product]-log[Np4+]- Σ log[Ligand]



Table 1.1.2-10 Thermochemical database of Neptunium (Equilibrium constant)

[aqueous]	Species	logK (starting species: Np4+)				
		NUREG/ CR4864	AECL- 10009	From Unified Theory	PNC-TDB	Revised data
1	Np 4+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	NpO2 +	-10.89	-10.89		-11.37	-10.89
3	NpO2 2+	0.00	-31.78		-32.29	-32.29
4	Np3+	2.49	2.49		3.03	3.03
5	NpOH 2+	-4.51	-4.51	-4.74	-4.37	-4.37
6	Np(OH)2 +			-13.51	-13.97	-13.97
7	Np(OH)3			-23.14	-23.97	-23.97
8	Np(OH)4 -			-33.59	-34.97	-34.97
9	Np2(OH)2 4+			-4.42	-7.43	-7.43
10	NpCO3 +			10.30	9.53	9.53
11	Np(CO3)2 -			16.15	14.03	14.03
12	Np(CO3)3 3-			20.85	17.53	17.53
13	Np(CO3)5 6-	38.30	38.30	51.59		38.50
14	NpCl 2+			3.75	-1.50	-1.50
15	NpCl2 +			4.07	-3.00	-3.00
16	NpOH 3+	-1.06	-1.06	-1.86	-1.50	-1.06
17	Np(OH)2 2+	-2.83	-2.83	-4.50	-3.00	-2.83
18	Np(OH)3 +	-5.84		-7.48	-6.00	-5.84
19	Np(OH)4 (aq)	-8.54	-10.77	-10.87	-9.00	-9.80
20	Np(OH)5 -	-14.30		-14.62	-24.70	neg.
21	Np2(OH)2 6+				-2.00	neg.
22	Np(OH)3CO3 -				-1.00	neg.
23	NpSO4 2+	5.62	5.62	5.02	3.41	3.40
24	Np(SO4)2 (aq)	10.00	10.00	8.62	5.42	3.60
25	NpCl 3+	0.33	0.33	1.29	-0.04	1.80
26	NpCl2 2+	-0.06	-0.06	2.27	-0.24	2.21
27	NpCl3 +			3.07	-0.50	neg.
28	NpO2OH (aq)	-19.85	-20.90	-22.27	-24.50	-21.58
29	NpO2(OH)2 -		-33.19	-33.94	-33.15	-33.50
30	NpO2Cl (aq)		-11.28	-11.22	-11.67	-11.18
31	NpO2HCO3 (aq)			-10.23	2.05	2.05
32	NpO2CO3 -	-6.14	-6.32	-7.06	-6.48	-6.10
33	NpO2(CO3)2 3-	-4.10	-3.85	-3.93	-4.26	-4.24
34	NpO2(CO3)3 5-	-2.43	-2.43	-1.74	-4.03	-5.39
35	NpO2OH +	-36.85	-36.85	-37.76	-37.39	-37.39
36	NpO2(OH)2 (aq)			-43.71	-43.81	-43.81
37	NpO2(OH)3 -				-53.99	-53.99
38	(NpO2)2(OH)2 2+	-69.95	-69.84	-71.17	-70.98	-70.98
39	(NpO2)3(OH)5 +	-112.69	-112.69	-116.30	-114.37	-114.37
40	(NpO2)2OH 3+				-68.58	-68.58
41	NpO2CO3(aq)	-25.42		-24.11	-22.29	-22.29
42	NpO2(CO3)2 2-	-13.87	-17.52	-16.80	-15.29	-15.29
43	NpO2(CO3)3 4-	-9.75	-11.37	-10.11	-11.29	-11.29
44	NpO2SO4(aq)	-28.43	-28.41	-29.69	-29.02	-29.02
45	NpO2(SO4)2 2-	-26.94		-28.40	-28.19	-28.19
46	NpO2(SO4)3 4-			-28.17	-27.29	-27.29
47	NpO2SO4 -	-11.40	-10.37	-9.94		-10.29
48	NpO2Cl +	-31.95	-31.95	-31.85	-32.59	-32.59
49	NpO2Cl2(aq)	-32.34		-31.72	-31.29	-31.29
50	NpO2F +	-27.14	-27.10	-27.49		
51	NpO2F2(aq)	-23.90	-23.87	-23.97		
52	NpO2F(aq)	-8.90	-9.93	-9.77	-10.38	-10.38
53	NpF 3+	8.74	8.69	8.45	8.33	8.33
54	NpF2 2+		15.43	15.66	14.59	14.59
55	NpF3 +			21.77	20.30	20.30
56	NpF4(aq)			26.81	25.10	25.10
[minerals]				Minerals Phase		
1	Np	-88.10	-88.10			
2	Np(OH)3			-13.94	-18.96	-18.96
3	NpO2 (cr)	7.82	7.82	-6.43	2.68	7.82
4	NpO2·2H2O (am)	-0.78	-2.67		-0.74	-1.50
5	Np2O5	-31.27	-31.27			
6	NpO2OH (am)	-15.12	-15.12	-16.32	-16.07	-16.13
7	NpO3·H2O	-35.82				
8	NpO2(OH)2	-37.75	-37.75	-36.58	-37.59	-37.59
9	NpCl3	-11.36				
10	NpCl4	-23.05				
11	NpOCl2	16.91				
12	NaNpO2CO3 (s)	0.70				0.11
ADDITIONAL SPECIES						
[aqueous]						
1	Np(CO3)4 4-					38.50
2	Np(OH)4CO3 2-					-6.77
3	NpO2-HA					-6.65
[minerals]						
1	Na3NpO2(CO3)2 (s)					3.41

Table 1.1.2-11 Thermochemical database of Neptunium (Gibbs Energy)

[aqueous]	Species	$\Delta f G^\circ$ (kJ/mol)				
		NUREG/ CR4864	AECL- 10009	From Unified Theory	PNC-TDB	Revised data
1	Np 4+	-502.90	-502.90	-502.90	-502.90	-502.90
2	NpO2 +	-915.00	-915.00		-912.28	-915.00
3	NpO2 2+	-795.80	-795.80		-792.87	-792.87
4	Np3+	-517.10	-517.10		-520.20	-520.20
5	NpOH 2+	-714.30	-714.30	-712.98	-715.10	-715.10
6	Np(OH)2 +			-106.32	-103.69	-103.69
7	Np(OH)3			-1082.24	-1077.50	-1077.50
8	Np(OH)4 -			-1259.73	-1251.85	-1251.85
9	Np2(OH)2 4+			-1454.85	-1437.67	-1437.67
10	NpCO3 +			-1089.59	-1085.20	-1085.20
11	Np(CO3)2 -			-1650.88	-1638.78	-1638.78
12	Np(CO3)3 3-			-2205.61	-2186.66	-2186.66
13	Np(CO3)5 6-	-3361.00	-3361.00	-3436.87		-3362.15
14	NpCl 2+			-655.52	-625.55	-625.55
15	NpCl2 +			-788.57	-748.21	-748.21
16	NpOH 3+	-734.00	-734.00	-728.85	-731.48	-733.99
17	Np(OH)2 2+	-961.00	-961.00	-951.49	-980.06	-961.03
18	Np(OH)3 +	-1181.00		-1171.62	-1180.07	-1180.99
19	Np(OH)4 (aq)	-1397.00	-1390.00	-1389.41	-1400.09	-1395.52
20	Np(OH)5 -	-1607.00		-1605.15	-1547.61	
21	Np2(OH)2 6+				-1468.66	
22	Np(OH)3CO3 -				-1736.51	
23	NpSO4 2+	-1279.00	-1279.00	-1275.56	-1266.37	-1266.31
24	Np(SO4)2 (aq)	-2048.00	-2048.00	-2040.11	-2021.85	-2011.46
25	NpCl 3+	-636.00	-636.00	-641.48	-633.89	-644.39
26	NpCl2 2+	-765.00	-765.00	-778.29	-763.96	-777.38
27	NpCl3 +			-814.07	-893.70	
28	NpO2OH (aq)	-1101.00	-1095.00	-1087.20	-1074.47	-1091.14
29	NpO2(OH)2 -		-1262.00	-1257.73	-1245.11	-1260.24
30	NpO2Cl (aq)		-1044.00	-1044.35	-1041.78	-1044.58
31	NpO2HCO3 (aq)			-1446.69	-1516.78	-1516.78
32	NpO2CO3 -	-1470.02	-1469.00	-1464.78	-1468.09	-1470.26
33	NpO2(CO3)2 3-	-2009.60	-2011.00	-2010.55	-2008.66	-2008.78
34	NpO2(CO3)3 5-	-2547.00	-2547.00	-2550.95	-2537.87	-2530.11
35	NpO2OH +	-1004.00	-1004.00	-998.78	-1000.90	-1000.90
36	NpO2(OH)2 (aq)			-1201.96	-1201.39	-1201.39
37	NpO2(OH)3 -				-1380.42	-1380.42
38	(NpO2)2(OH)2 2+	-2029.38	-2030.00	-2022.40	-2023.48	-2023.48
39	(NpO2)3(OH)5 +	-3474.00	-3474.00	-3453.39	-3464.41	-3464.41
40	(NpO2)2OH 3+			-1800.04	-1800.04	-1800.04
41	NpO2CO3(aq)	-1360.00		-1367.46	-1377.85	-1377.85
42	NpO2(CO3)2 2-	-1953.80	-1933.00	-1937.08	-1945.70	-1945.70
43	NpO2(CO3)3 4-	-2505.20	-2496.00	-2503.17	-2496.43	-2496.43
44	NpO2SO4(aq)	-1558.90	-1559.00	-1551.71	-1555.54	-1555.54
45	NpO2(SO4)2 2-	-2311.40		-2303.08	-2304.28	-2304.28
46	NpO2(SO4)3 4-			-3048.40	-3053.42	-3053.42
47	NpO2SO4 -	-1656.10	-1662.00	-1664.45		-1662.45
48	NpO2Cl +	-926.00	-926.00	-926.60	-922.37	-922.37
49	NpO2Cl2(aq)	-1055.00		-1058.55	-1061.01	-1061.01
50	NpO2F +	-1103.80	-1104.00	-1101.79		
51	NpO2F2(aq)	-1403.80	-1404.00	-1403.40		
52	NpO2F(aq)	-1207.90	-1202.00	-1202.94	-1199.45	-1199.45
53	NpF 3+	-834.30	-834.00	-832.66	-831.97	-831.97
54	NpF2 2+		-1154.00	-1155.33	-1149.23	-1149.23
55	NpF3 +			-1471.73	-1463.34	-1463.34
56	NpF4(aq)			-1782.02	-1772.26	-1772.26
[minerals]						
1	Np	0.00	0.00			
2	Np(OH)3			-1134.75	-1106.10	-1106.10
3	NpO2 (cr)	-1021.80	-1021.80	-940.48	-892.48	-1021.80
4	NpO2·2H2O (am)	-1447.00	-1436.20		-1447.24	-1442.90
5	Np2O5	-2013.00	-2013.00			
6	NpO2OH (am)	-1128.00	-1128.00	-1121.16	-1122.59	-1122.25
7	NpO3·H2O	-1247.00				
8	NpO2(OH)2	-1236.00	-1236.00	-1242.66	-1236.89	-1236.89
9	NpCl3	-831.70				
10	NpCl4	-896.21				
11	NpOCl2	-967.76				
12	NaNpO2CO3 (s)	-2601.00				-2597.65
ADDITIONAL SPECIES						
[aqueous]						
1	Np(CO3)4 4-					-2834.26
2	Np(OH)4CO3 2-					-2812.99
3	NpO2-HA					
[minerals]						
1	Na3NpO2(CO3)2 (s)					-1782.50

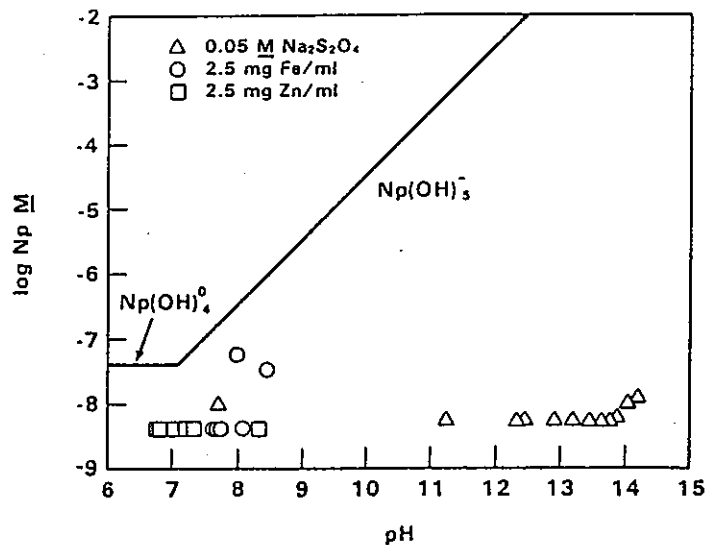
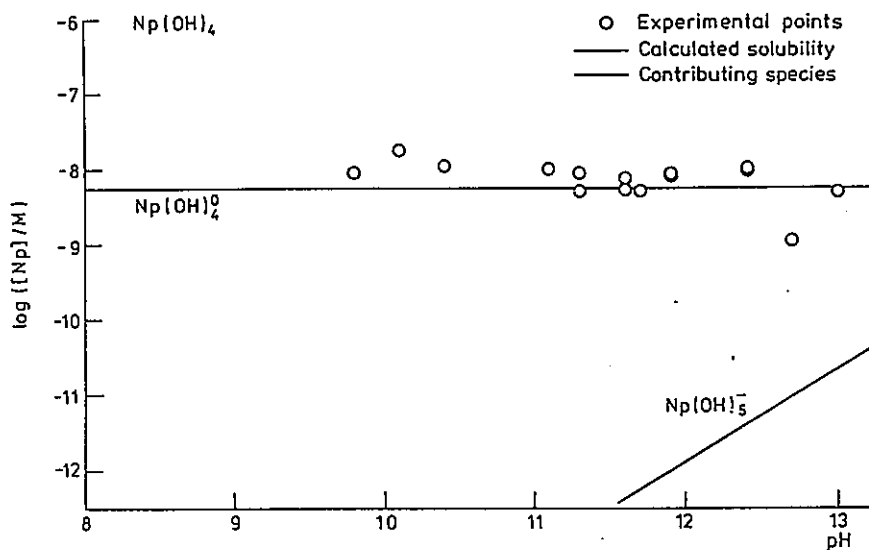


Figure 2. Measured apparent solubilities of Np(IV) hydroxide in different redox agents (detection limit for Np  $\sim 10^{-8.3}$ – $10^{-8.4}$  M). Solid lines represent predicted solubilities from currently available thermodynamic data with  $\log K_{sp} = -53.5$  from unpublished data of Rai, Swanson, and Ryan and the values of hydrolysis constants ( $\text{Np}^{4+} + n\text{H}_2\text{O} = \text{Np}(\text{OH})_n^{4-n} + n\text{H}^+$ ) of  $\text{Np}(\text{OH})_4^0$  ( $\log \beta_4^* = 9.9$ ) and of  $\text{Np}(\text{OH})_5^-$  ( $\log \beta_5^* = -17$ ) from Allard et al.<sup>1</sup>

Reference[10]



AERE R 11975 FIGURE 1.  
THE SOLUBILITY OF NEPTUNIUM  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3 \times 10^{-5}$  M.  $E_h = -480$  mV.

Reference[11]

Figure 1.1.2-1(1) Literature data for hydrolysis of Np(IV).

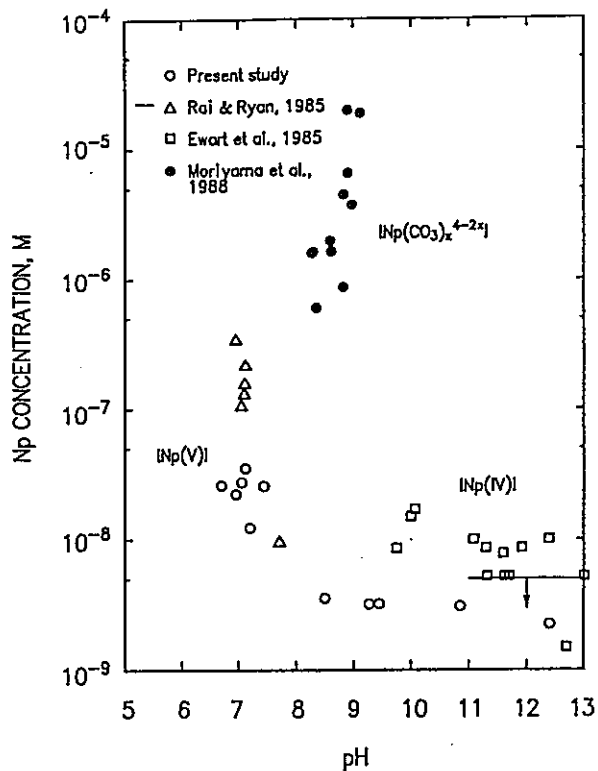


Fig. 2. Np solubility in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  solutions as a function of pH. Open circles are of the present study in 0.1M solution ( $E_h \sim -0.4\text{V}$ ); triangles in 0.05M solution (Rai and Ryan, 1985); squares in  $10^{-3}\text{M}$  solution equilibrated with concrete (Ewart et al., 1985); filled circles in 0.1M solution in presence of carbonate (Moriyama et al., 1988).

Reference[12]

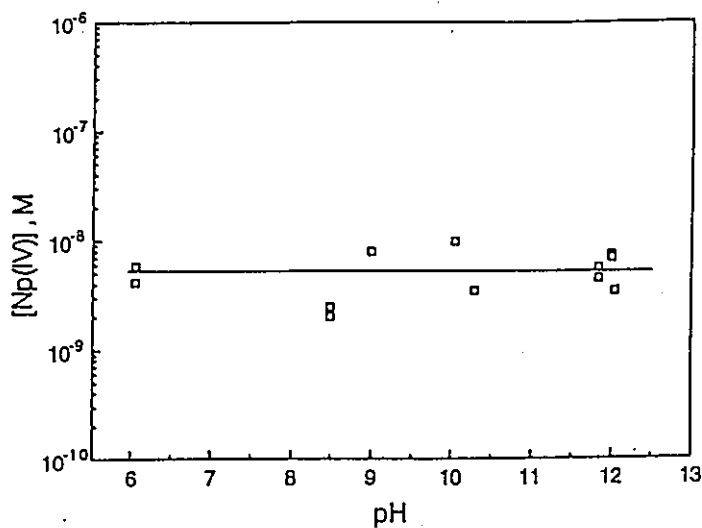
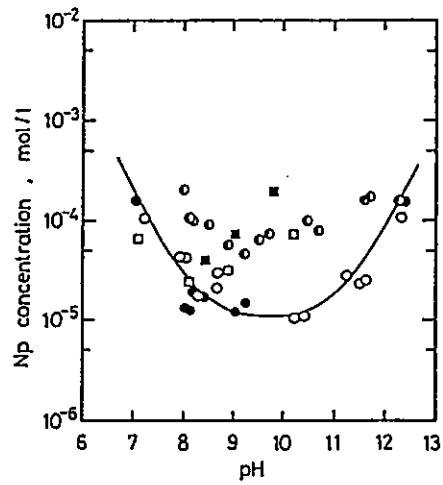


Fig. 2 Np(IV) concentration in aqueous solution equilibrated with  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{s})$  plotted vs. pH.

Reference[13]

Figure 1.1.2-1(2) Literature data for hydrolysis of Np(IV).



HNO<sub>3</sub> soln., 10<sup>-2</sup>M  
 ○ 1 day, ○ 1 week, ● 2 months  
 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soln, 1 week  
 □ 10<sup>-3</sup>M, ■ 10<sup>-2</sup>M

Fig. 1. Dependence of solubility of Np(V) on pH. A molecular 10000 cutoff membrane filter was used. The solid curve represents the least squares fit to eq. (1) of the data for 1 week and 2 months.

Reference[14]

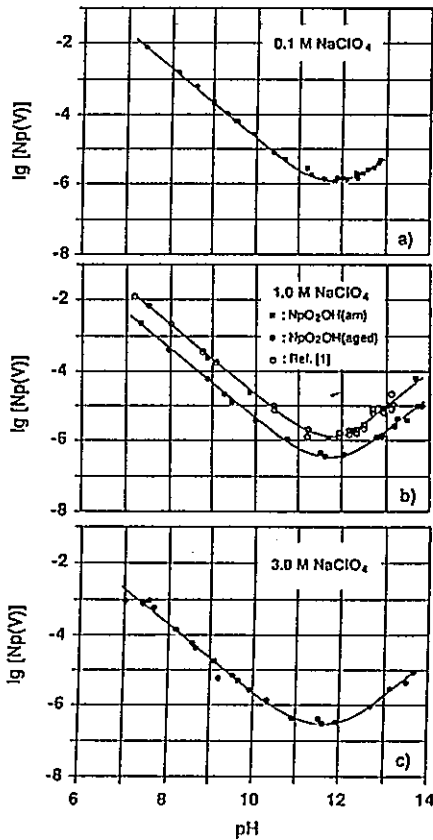


Fig. 1. Solubility of NpO<sub>2</sub>OH in carbonate-free NaClO<sub>4</sub> solution at 25°C. a) *I* = 0.1 M, b) *I* = 1.0 M, c) *I* = 3.0 M.

Reference[16]

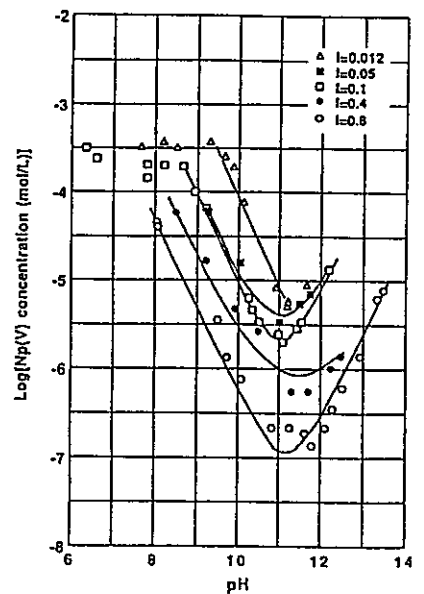


Fig. 2. Solubility of neptunium(V) hydroxide in NaClO<sub>4</sub> solutions. Samples for pHs 7.80, 10.26, and 10.50 at *I* = 0.10, and pH 12.50 at *I* = 0.80 were approached from undersaturation direction.

Reference[15]

Figure 1.1.2-2 Literature data for hydrolysis of Np(V).

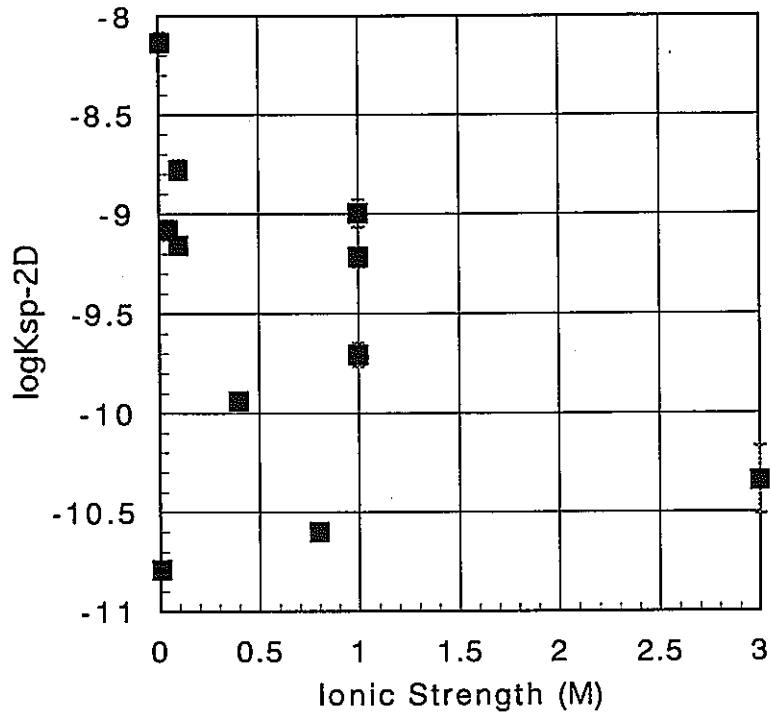


Figure 1.1.2-3 SIT plots for logKsp-2D (NpO<sub>2</sub>OH(am)).

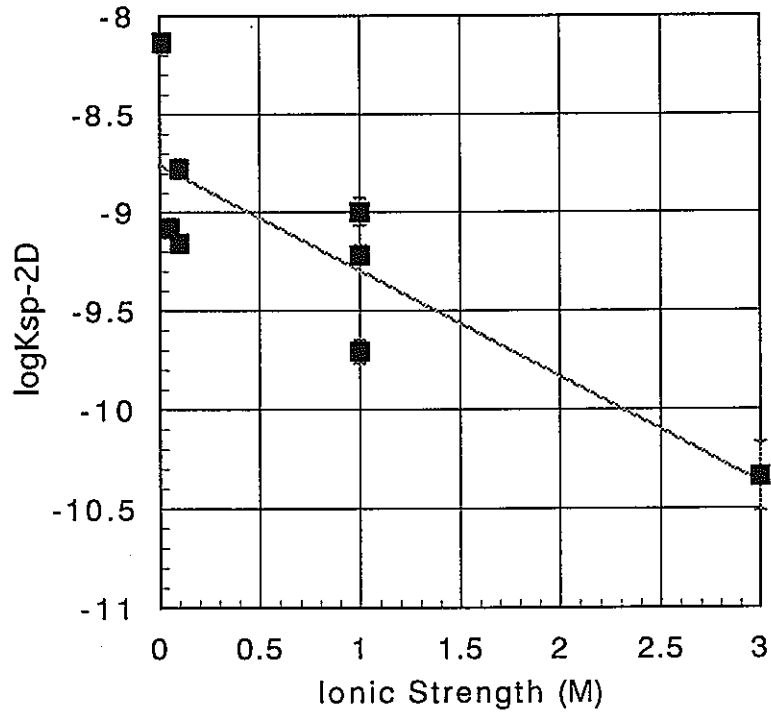


Figure 1.1.2-4 SIT plots and extrapolation to  $\mu=0$  for logKsp-2D (NpO<sub>2</sub>OH(am)).

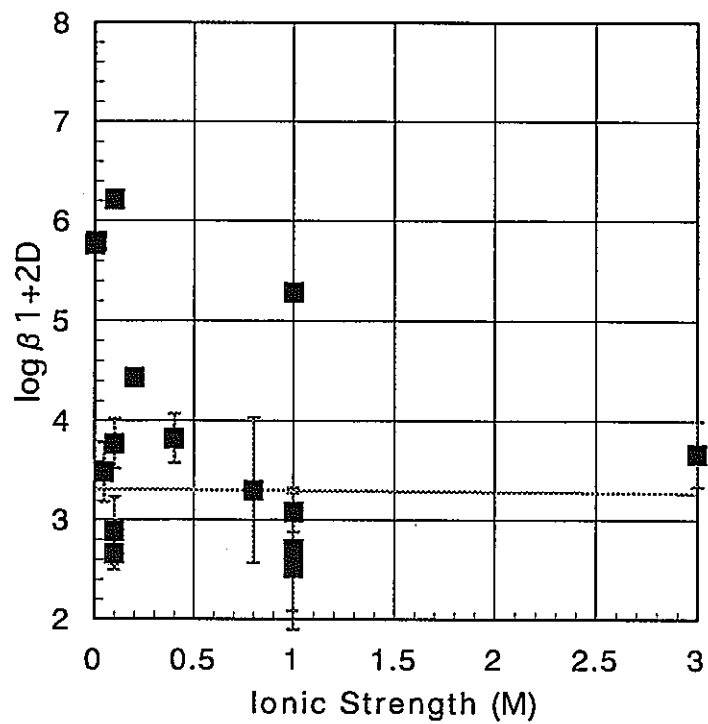


Figure 1.1.2-5 SIT plots for  $\log \beta_{1+2D}$  ( $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$ ).

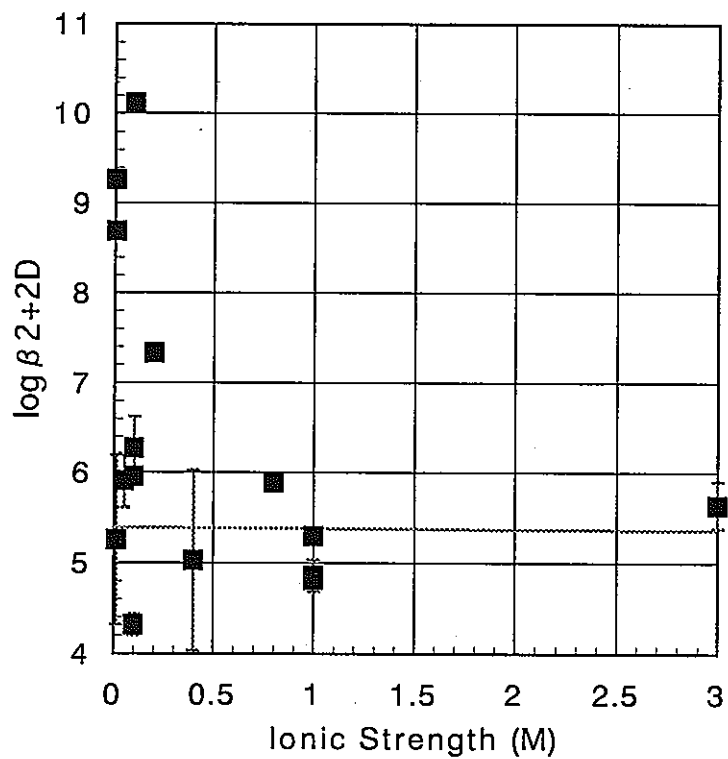


Figure 1.1.2-6 SIT plots for  $\log \beta_{2+2D}$  ( $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ ).

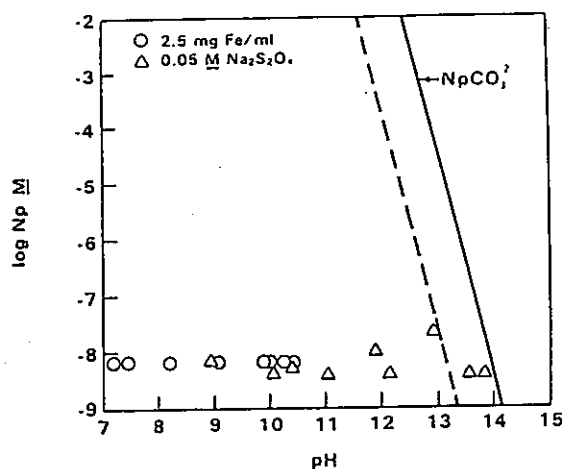


Figure 3. Measured solubility of Np(IV) hydroxide in the presence of 0.01 M total carbonate and Fe and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  as reductants (detection limit for Np  $\sim 10^{-8.2}$ – $10^{-8.4}$  M). Using  $\log K_{sp} = -53.5$  for Np(IV) hydroxide from unpublished data of Rai, Swanson, and Ryan and (1) assuming values of  $\log \beta_1$  for Pu(IV) carbonate complex<sup>15</sup> apply to Np, the calculated activity of  $\text{NpCO}_3^{2+}$  is represented by the solid line and (2) assuming  $\log \beta_1$  of Np(IV) carbonate to be lower than  $\log \beta_1$  of Pu(IV) carbonate by the same ratio that the logarithm of the association constant,  $\log (1/K_{sp})$ , of Np(IV) hydroxide is lower than that of Pu(IV) hydroxide, the calculated activity of  $\text{NpCO}_3^{2+}$  is given by the dashed line. The activities of higher carbonate complexes, and thus the total Np(IV) hydroxide solubility, would be several orders of magnitude higher than that of  $\text{NpCO}_3^{2+}$  on the basis of the published<sup>15</sup> values of  $\beta_2$ – $\beta_3$ .

Reference[10]

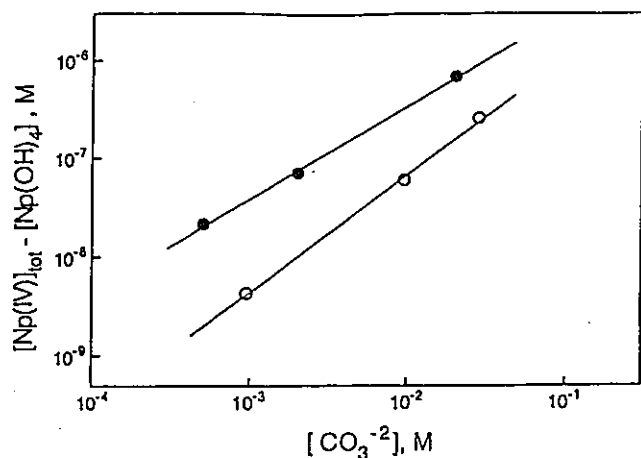


Fig. 6. The fraction of Np(IV) complexed by carbonate as a function of the carbonate concentration for data at pH = 9.2 (filled) and at pH = 11.2 (open circles).

Reference[13]

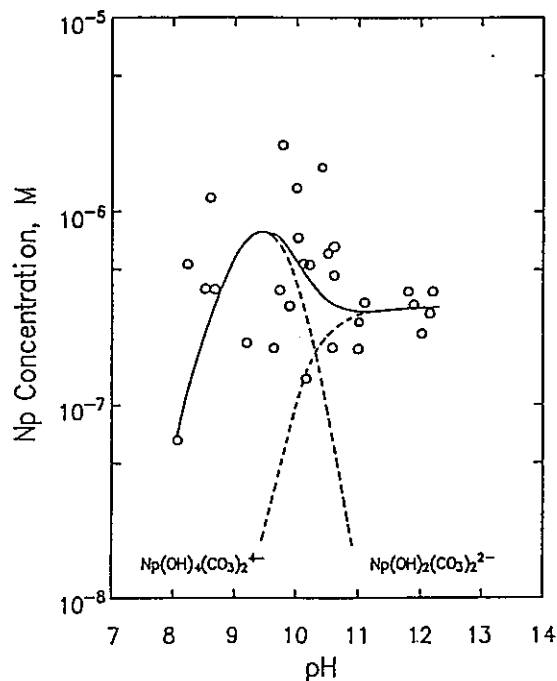


Fig. 3. Solubility of Np(IV) in a 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  solution as a function of pH. The solid curve represents the best fit of the solubility data obtained in the present study to equations (7) and (9). Dashed curves represent the contribution of  $\text{Np(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  and  $\text{Np(OH)}_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$ .

Reference[22]

Figure 1.1.2-7 Literature data for carbon-complexation of Np(IV).



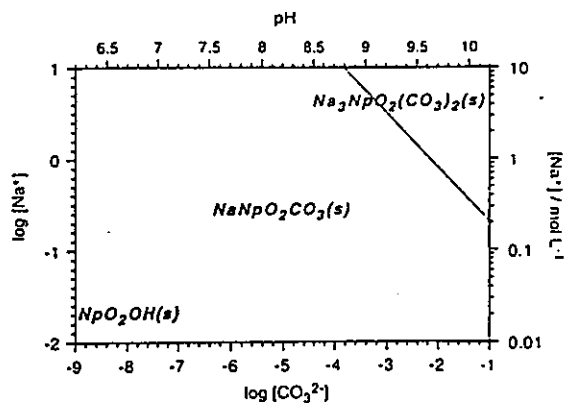


Fig. 5. Stability regions of the Np(V) solid phases in the system  $\text{NaClO}_4\text{-CO}_3^{2-}$  ( $p(\text{CO}_2) = 10^{-3.52}$  atm) at 25 °C.

Figure 1.1.2-8 Stability region of the Np(V) solid phases  
(Reference[23])

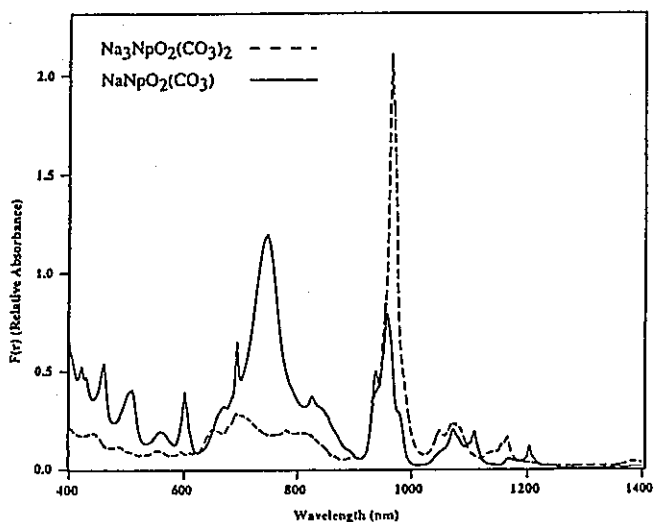


Figure 13. Comparison of the diffuse reflectance spectra of the solids  $\text{NaNpO}_2(\text{CO}_3)$  (solid line) and  $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$  (dashed line).

Figure 1.1.2-9 The diffuse reflectance spectra of  $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$  (s)  
and  $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$  (s) (Reference[24])

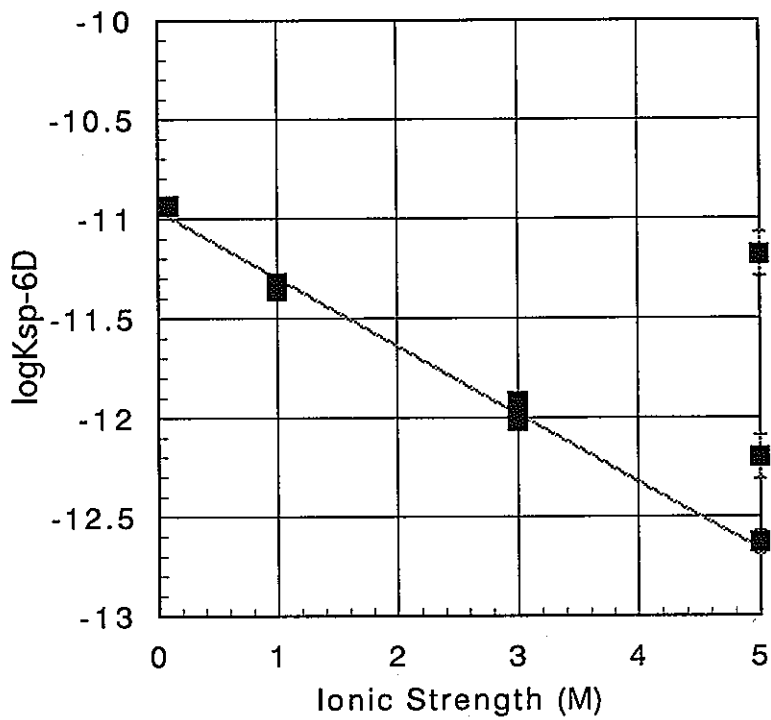


Figure 1.1.2-10 SIT plots for logKsp-6D (NaNpO2CO3(s)).

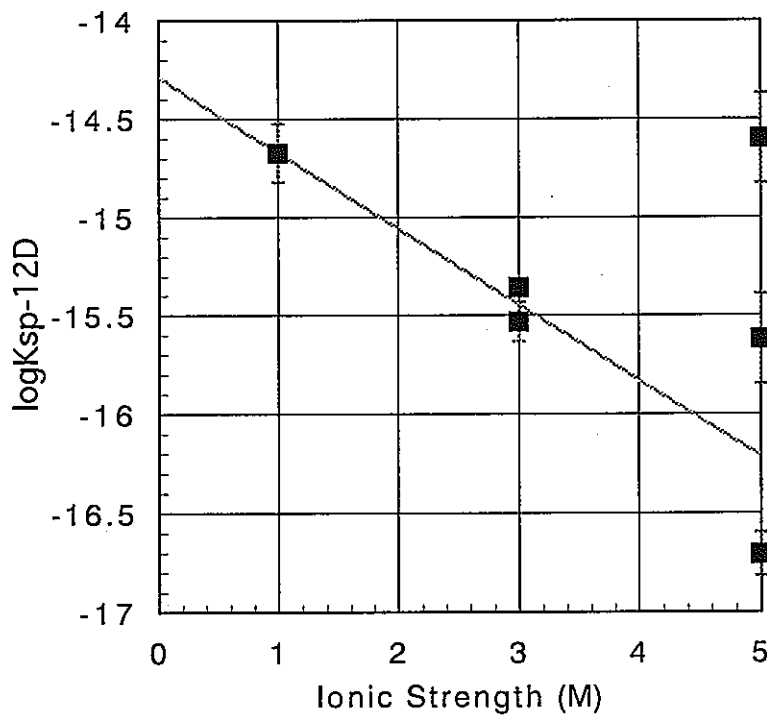


Figure 1.1.2-11 SIT plots for logKsp-12D (Na3NpO2(CO3)2(s)).

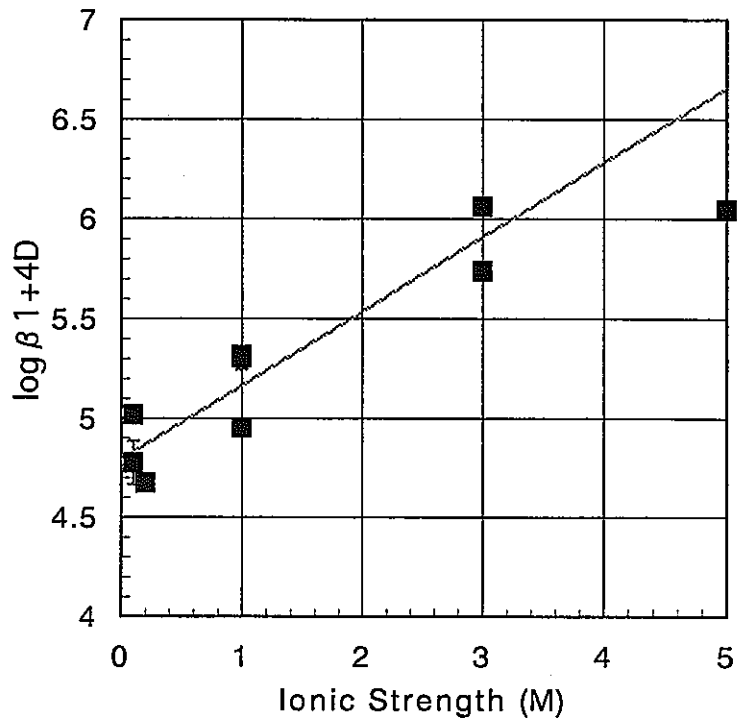


Figure 1.1.2-12 SIT plots for log  $\beta_{1+4D}$  ( $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ ).

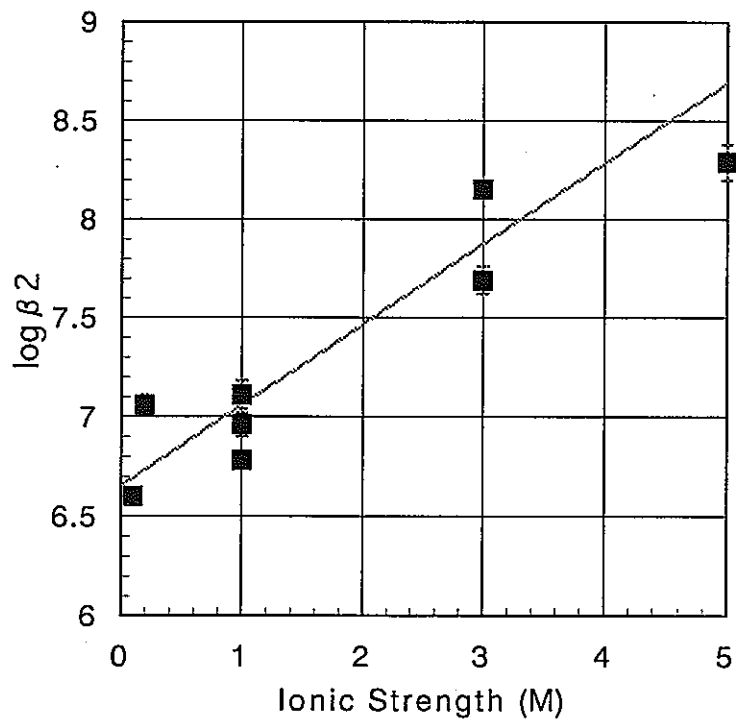


Figure 1.1.2-13 SIT plots for log  $\beta_2$  ( $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ ).

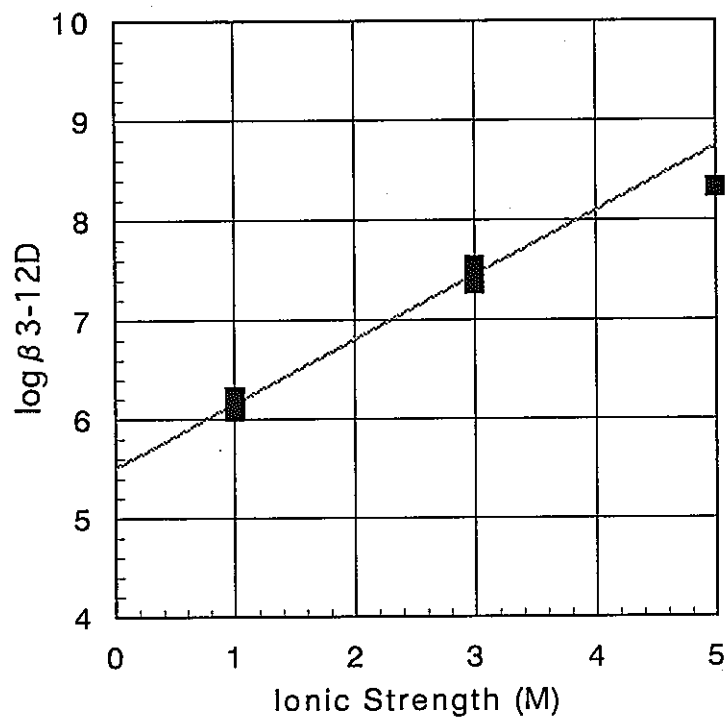


Figure 1.1.2-14 SIT plots for  $\log \beta_{3-12D}$  ( $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ ).

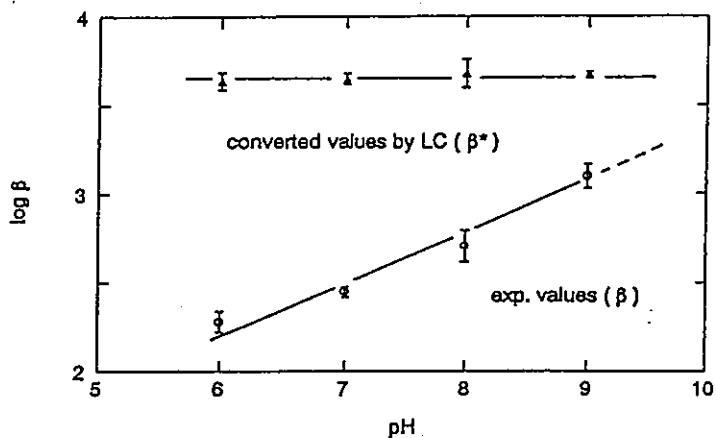


Fig. 5. The experimental humate complexation constant ( $\beta$ ) of Np(V) as a function of pH (lower curve) and the values ( $\beta^*$ ) corrected by introducing the loading capacity (LC) at each pH (upper curve).

Reference[27]

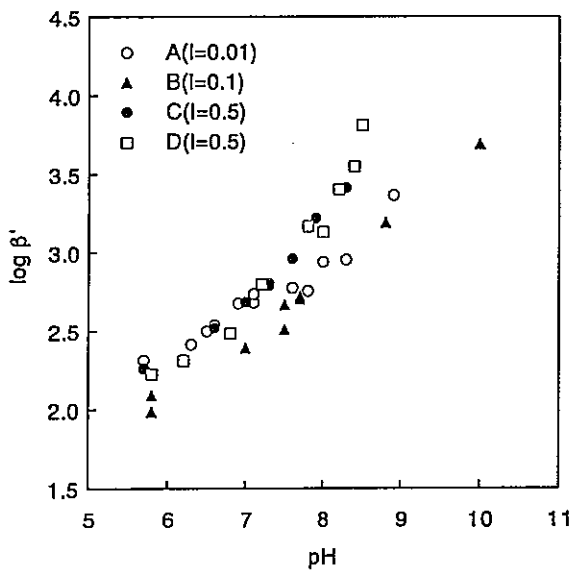


Fig. 2. Apparent complexation constant of humate for  $\text{NpO}_2^+$ . Ionic strength is 0.01(A), 0.1(B) and 0.5(C and D).

Reference[29]

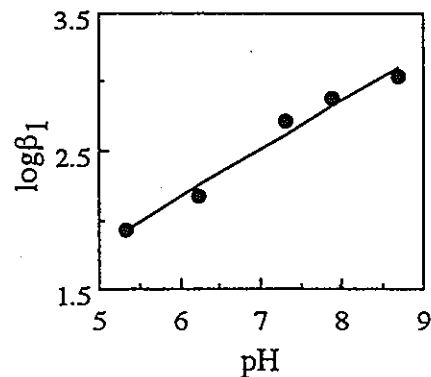


Fig.2 pH dependence of stability constant of Np(V)-humate.

Reference[28]

Figure 1.1.2-15 Literature data for humate complexation of Np(V)

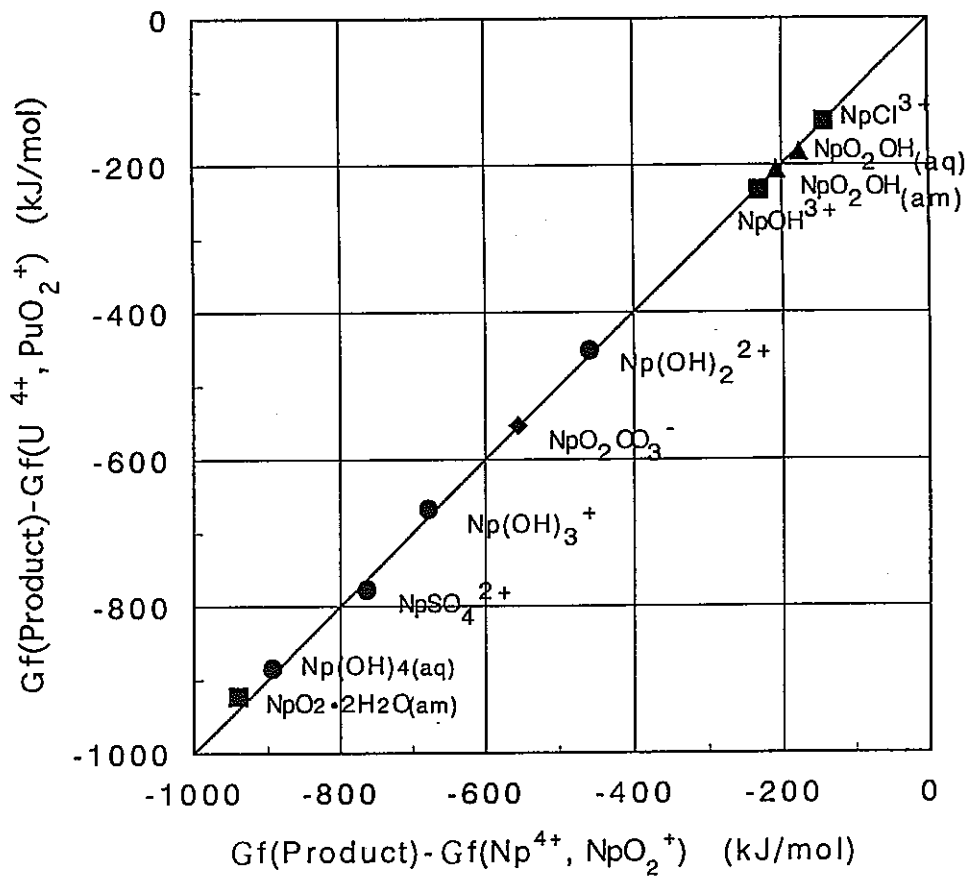


Figure 1.1.2-16 Comparison of  $\Delta fG^0$

Horizontal data are  $\Delta fG^0$  of Np.

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{Np}^{4+})$  for Np(IV)

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{NpO}_2^+)$  for Np(V).

Vertical data are  $\Delta fG^0$  of U(IV) and Pu(V).

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{U}^{4+})$  for U(IV)

$Gf(\text{Product}) - Gf(\text{PuO}_2^+)$  for Pu(V).

## 1.2 ネプツニウムに関する収着データベース

核種の液相と固相間の反応である収着現象は、液相の移動によって運搬される核種の実質的な移行量や移行速度を考える際に重要なパラメータである。性能評価の観点からは、次式で表される分配係数が多用される。

$$\text{分配係数} = \frac{\text{固相中の核種濃度}}{\text{液相中の核種濃度}}$$

分配係数は固相や液相の状態に依存し、たとえば液相中の核種濃度や共存するイオンの種類や濃度によって変化する。放射性廃棄物の地層処分環境において、どのような分配係数を与えることが妥当であるかは、データの蓄積のみならず、その環境中での分配係数のあり方について理論的な解釈による裏付けが望まれる。これに関し、近年表面錯体モデルの適用が考えられている。本節では、ネプツニウムのベントナイトに対する分配係数について、既存のデータを収集し、分配係数の示す傾向性について検討した。

### 1.2.1 収着データベースの整備方針に関する検討

#### (1)調査の対象

ネプツニウムのベントナイトに対する分配係数及び収着に関する情報を調査の対象とした。ベントナイトは、複数の鉱物の集合体である。このため、ベントナイトそのものだけでなく、個々の構成鉱物の収着性も調査対象とした。調査は、既存文献データベースの検索及び関連技術誌の閲覧により行った。調査範囲はAppendix-Aとして本節の末尾に付した。

#### (2)データ整備の手順及び基準

文献調査にあたっては、まず次の各実験条件を整理した。

- ①固相種類
- ②使用核種
- ③初期溶液中のネプツニウム濃度
- ④試験終了時の液相ネプツニウム濃度
- ⑤固液比
- ⑥試験終了時のpH
- ⑦試験終了時のEh

- ⑧試験温度
- ⑨試験期間
- ⑩試験液性
- ⑪イオン強度
- ⑫固液分離方法

また、分配係数の選定基準についてはデータの傾向に基づいて判断することとした。

## 1.2.2 文献情報

### (1)個別文献情報

Table 1.2.2-1 は、ネプツニウムのベントナイトもしくはその他の鉱物への収着性に関する文献リストである。このうち、ベントナイトに関するものは7件であり、わが国産出のベントナイトとしては、クニピアFとクニボンド（いずれもクニミネ工業(株)製）が使用されている。海外の測定結果については、主にMX-80 であろうことは推察されるものの、必ずしも明記されていない。ベントナイト以外の鉱物としては、酸化鉄（アモルファス状）と石英に関する測定が行われている。文献検索の対象とした長石や方解石などに関する報告は見られない。

Table 1.2.2-2（Shadeら[1]）の測定は、固液比は68.2mg/lであり、ほとんど懸濁液の状態である。Fig. 1.2.2-1（Stamroseら[2]）の測定ではNaClO<sub>4</sub>により試験溶液のイオン強度を段階的に変化させて系統的な分配係数を取得している。Fig. 1.2.2-2

（Billon[3]）の測定は、EDTAを添加しない場合（a 図）と添加した場合（b 図）を比較し、錯形成と分配係数の相関性を検討している。Fig. 1.2.2-3（香西ら[4]）の測定はクニピアFを使用し、ナトリウム型の場合とカルシウム化させた場合、またイオン交換現象に着目し溶液中に多量のCaイオンを共存させた場合について系統的にデータを取得している。図から分かるように、カルシウム型化した試料を使用した場合とCaイオンが共存する場合の分配係数はほぼ同等であり、いずれもNa型ベントナイトに対する分配係数よりは低い値となっている。Table 1.2.2-3（Meijerら[5]）の測定結果は天然モンモリロナイトを使用しているが、細かい測定条件については不明である。Fig.

1.2.2-4（Yamaguchiら[6]）の測定は高pH領域では炭酸イオン濃度を変化させてデータ取得を図り、ネプツニウムの炭酸錯体形成の影響を把握している。Table 1.2.2-4

（Wood&Aden[7]）の測定では分配係数の時間依存性を把握しており、固液の接触経過時



間と共に分配係数は上昇し144 時間経過後も定常的であることは保証されていない。また酸化性及び還元性雰囲気における測定結果を比較した結果では、概ね還元性雰囲気の数の方が高い分配係数を示している。なお、Fig. 1.2.2-5 (Girvinら[8])及びFig. 1.2.2-6 (Pratopo ら[9])に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び石英への吸着試験結果を示す。

## (2)まとめ

Fig. 1.2.2-7は、ベントナイトに対するネプツニウムの分配係数測定結果のうち測定条件としてpHが明らかなものについて、全てプロットしたものである。使用したデータは、Table 1.2.2-5 に示す。図から読み取ったデータについては全て概数である。これらの測定値に対し、試験環境中のネプツニウムの支配的化学形態と溶解度の推定を行った。ここで、全ての試験においてBh値が不明なため、次式により導出した[10]。

$$pe + pH = 20.78 + \frac{1}{4} \log[\text{O}_2(\text{g})] \quad (1)$$

また、全炭酸濃度については次式により導出した。

$$[\text{T-C}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$

$$\log[\text{H}_2\text{CO}_3] = -1.46 + \log[\text{CO}_2(\text{g})] \quad (3)$$

$$\log[\text{HCO}_3^-] = -7.82 + \text{pH} + \log[\text{CO}_2(\text{g})] \quad (4)$$

$$\log[\text{CO}_3^{2-}] = -18.15 + 2\text{pH} + \log[\text{CO}_2(\text{g})] \quad (5)$$

ここで大気雰囲気については $\log[\text{O}_2(\text{g})] = \log[0.2]$ 、アルゴンガス雰囲気についてはアルゴンガスの純度を99.99%と仮定し、酸素及び二酸化炭素はいずれも不純ガスが全て大気であると仮定して求めた。この結果をTable 1.2.2-6 に示す。

試験環境中のネプツニウムの支配的化学形態と溶解度の推定結果は次のことを示唆している。

まず溶解度については、Stammoseら[2] の試験において一部溶解度に抵触している可能性がある以外は、全ての試験において溶解度を下回るネプツニウム濃度条件で試験を行っている。また、液相の支配的化学種については、大気平衡雰囲気ではpH 6～8に遷移領域があり、それよりも低いpHでは $\text{NpO}_2^+$ 、高いpHでは $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  が支配的液相化学種であること、アルゴンガス雰囲気でも同様に低いpHでは $\text{NpO}_2^+$ 、高いpHでは $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  が支配的液相化学種であるが、遷移領域はpH10まで上昇すること、ネプツニウムの価数はほぼV価であるが、条件によってはVI価のネプツニウムが共存している可能性があることを示している。

ベントナイト種類の相違による影響は明瞭ではなく、概ね全測定結果はpH5 ~6 における分配係数値を極小とする下に凸のpH依存性を示すものと考えられる。また、Fig. 1.2.2-8はイオン強度を0.01M に固定して測定された結果のみを抽出して、分配係数のpH依存性を示したものである。pH8以下の測定結果について、Stamroseらの測定結果は香西らの測定結果とほぼ一致しているが、Yamaguchi らの測定結果とは異なっている。Yamaguchi らの測定では意図的に炭酸イオンの共存を排除しており、各試験においてネプツニウムの化学種が異なっていることが指摘される。pH8以上の領域については、Yamaguchi らの測定結果しか存在しない。

大気と接触している環境における溶液中のネプツニウムの支配的化学形態としては、低pHでは $\text{NpO}_2^+$ 、中性付近では $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$ 、高pH領域では $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ が推定される。ベントナイトに対するネプツニウムの分配係数が陽イオン交換によるものであれば、中性~高pH領域で+の電荷を持たないネプツニウムの収着性を説明し得ない。表面錯体モデルを考慮する場合、中性もしくはアニオン形のネプツニウムによる収着反応を仮定することが必要である。この点について、Girvinら[8]は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{am})$ を対象に表面錯体モデルを適用している。

ベントナイトに対するネプツニウムの分配係数については、現時点におけるデータベース化の方向性として次の3種類のアプローチを案出した。①のアプローチが最も現実的であるが、②についても実現可能性があると考えられる。これに対し③では独自に取得すべきデータが膨大な量になると考えられ、長期間にわたる継続的実験研究が必要である。

#### ①データ蓄積型アプローチ

Fig. 1.2.2-7にみられるように、ベントナイトに対するネプツニウムの分配係数については比較的多数の測定値があり、ベントナイト種類にはあまり依存していないように見られる。これらのデータに対して、たとえばクニゲルV1等の比較的国内でR&Dに多用されているベントナイト試料を用い、いくつかの試験条件で分配係数値の取得による確認を行い、当面のネプツニウム分配係数(pH依存データ)として活用する。

#### ②メカニスティックアプローチ I

鉱物の集合体であるベントナイトを一つの材料と捉え、表面錯体モデル及びイオン

交換モデルの適用を図る。なお、表面錯体モデルの評価に必要なベントナイトの電荷零点については測定値がないため、まず滴定試験から着手することが必要である。

③メカニスティックアプローチⅡ

ベントナイトを鉱物の集合体のまま解釈し、個々の鉱物ごとに系統的なデータ取得及びモデル化を図る。

Table 1.2.2-1 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite

Sample	Nuclide	Experimental Data	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ion Strength (M)	Solid-Liquid Separation	Reference	No.
Na-Bentonite	Np-235	Table 1.2.2-2	6.82E-05	6-11	Atomosphere	25	1	HCl/NaOH	var	15 Å	Shade, et al. (1984)	1
Smectite (FoCa7)	Np-239	Fig. 1.2.2-1	0.005	3-9	Atomosphere	22	1	NaClO <sub>4</sub>	0.01-1	30000rpm:30min	Stamrose, et al. (1992)	2
Bentonite	Np-237	Fig. 1.2.2-2	0.05	3-9	Atomosphere	20	1	HClO <sub>4</sub>	unknown	0.22 µm	Billon (1982)	3
KunipiaF	Np-237	Fig. 1.2.2-3	0.01-0.02	2-8	Atomosphere	20	10	NaClO <sub>4</sub>	0.01	12000rpm:1h	Kozal, et al. (1994)	4
Montmorillonite	unknown	Table 1.2.2-3	unknown	8.5	Atomosphere	unknown	unknown	distilled water	-0	unknown	Meijer, et al. (1990)	5
Kunibond	Np-237	Fig. 1.2.2-4	variable	2.1	Ar Gas	RT	14	NaClO <sub>4</sub>	0.01	3 nm	Yamaguchi et al. (1991)	6
Bentonite	Np-237	Table 1.2.2-4	variable	-6.8	Atomosphere	65	var	groundwater	unknown	centrifuge	Wood, Aden (1982)	7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	Np-237	Fig. 1.2.2-5	0.0014-Fe	4-9	Atomosphere	25	1-2	NaNO <sub>3</sub>	0.001-0.1	180nm	Girvin, et al. (1991)	8
Quartz	Np-237	Fig. 1.2.2-6	0.01	8-13	Ar Gas, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	RT	2	NaCl	0.1	3nm	Pratopo et al. (1991)	9

Table 1.2.2-2 Np/ベントナイト分配係数測定結果 (Shadeらのデータ)

TABLE II. Sorption of Radionuclides by Na Bentonite at 25°C

Solids-to-solution ratio was 68.2 mg/ℓ. Contact time was 24 hours. All samples were 15Å filtered.

Radionuclides	Initial Concentration moles/ℓ	24-hour Sorption, %	Initial pH	Final pH
$^{233}\text{U}$	$4.591 \times 10^{-7}$	21.33	11.20	11.00
		14.95	10.00	9.90
		41.18	8.00	8.00
		71.55	6.00	6.90
		86.94	5.02	6.26
		90.21	4.00	5.66
$^{235}\text{Np}$	$5.135 \times 10^{-12}$	76.51	4.00	4.05
		14.23	11.20	11.15
		4.02	10.00	9.80
		6.94	8.05	8.05
		8.58	6.05	7.50
		3.65	5.00	6.04
$^{237}\text{Pu}$	$1.230 \times 10^{-13}$	7.43	3.95	5.37
		56.79	11.20	11.00
		58.06	10.00	9.80
		82.71	8.00	8.10
		80.62	6.00	6.85
		75.30	5.00	6.06
$^{95\text{m}}\text{Tc}$	$4.187 \times 10^{-14}$	77.94	4.02	5.65
		0.89	11.20	10.10
		1.50	10.00	9.85
		3.89	8.00	8.00
		13.40	6.00	7.00
		9.51	5.00	6.85
$^{137}\text{Cs}$	$2.593 \times 10^{-11}$	9.41	4.02	5.68
		77.05	10.00	9.90
		73.57	8.05	8.09
		68.71	6.00	6.69
		62.69	4.00	5.53
$^{85}\text{Sr}$	$2.370 \times 10^{-13}$	18.57	2.00	2.09
		98.04	10.00	9.83
		96.35	8.00	7.99
		95.02	6.00	6.48
		94.43	4.00	4.42
		35.48	2.00	1.94

Table 1.2.2-3 Np/ベントナイト分配係数測定結果 (Meijerらのデータ)

TABLE II  
Sorption of Np on Pure Minerals

Mineral	Rd (ml/g) <sup>1</sup>
Hematite (synthetic)	$5.1 \times 10^4$
Goethite (synthetic)	$5.1 \times 10^4$
Cryptomelane (natural)	$7.8 \times 10^3$
Romanechite (natural)	$1.5 \times 10^3$
Calcite (natural)	390
Calcite (synthetic)	21
Montmorillonite (natural)	78
Clinoptilolite (natural)	30

<sup>1</sup>Distilled water buffered at pH = 8.5

Table 1.2.2-4 Np/ベントナイト分配係数測定結果 (Woodらのデータ)

TABLE 11. Sorption of Radionuclides by the 450°C Treated Sodium Bentonite at 65°C Under Oxidic and Anoxic Conditions in Simulated Grande Ronde Groundwater.

Nuclide	Contact time (hr)	Initial concentration (M)	Equilibrium concentration (M)	Bentonite loading (mol/g)	Kd* (mL/g)
Uranium (oxic)	0.25	$3.592 \times 10^{-7}$	$3.097 \times 10^{-7}$	$2.187 \times 10^{-9}$	$17.0 \pm 0.2$
	0.50	$3.592 \times 10^{-7}$	$2.720 \times 10^{-7}$	$3.532 \times 10^{-9}$	$13.0 \pm 0.6$
	1.0	$3.592 \times 10^{-7}$	$2.192 \times 10^{-7}$	$5.373 \times 10^{-9}$	$25.0 \pm 1.0$
	4.0	$3.592 \times 10^{-7}$	$2.126 \times 10^{-7}$	$6.377 \times 10^{-9}$	$30.0 \pm 0.5$
	24.0	$3.592 \times 10^{-7}$	$1.398 \times 10^{-7}$	$7.954 \times 10^{-9}$	$57.0 \pm 0.03$
	48.0	$3.592 \times 10^{-7}$	$1.109 \times 10^{-7}$	$9.529 \times 10^{-9}$	$86.0 \pm 1.1$
	144.0	$3.582 \times 10^{-7}$	$7.596 \times 10^{-8}$	$9.027 \times 10^{-9}$	$119.0 \pm 5.7$
Uranium (anoxic)	0.25	$3.592 \times 10^{-7}$	$2.484 \times 10^{-7}$	$4.724 \times 10^{-9}$	$19.0 \pm 0.04$
	0.50	$3.592 \times 10^{-7}$	$1.910 \times 10^{-7}$	$6.812 \times 10^{-9}$	$36.0 \pm 1.1$
	1.0	$3.592 \times 10^{-7}$	$1.377 \times 10^{-7}$	$8.499 \times 10^{-9}$	$62.0 \pm 0.9$
	4.0	$3.592 \times 10^{-7}$	$6.154 \times 10^{-8}$	$5.206 \times 10^{-8}$	$85.0 \pm 2.6$
	24.0	$3.592 \times 10^{-7}$	$7.275 \times 10^{-8}$	$1.038 \times 10^{-8}$	$143.0 \pm 0.8$
	48.0	$3.592 \times 10^{-7}$	$7.143 \times 10^{-8}$	$1.104 \times 10^{-8}$	$155.0 \pm 5.8$
	144.0	$3.582 \times 10^{-7}$	$6.141 \times 10^{-8}$	$9.492 \times 10^{-9}$	$165.0 \pm 3.6$
Neptunium (oxic)	0.25	$3.787 \times 10^{-12}$	$2.476 \times 10^{-12}$	$5.590 \times 10^{-14}$	$23.0 \pm 0.1$
	0.50	$3.787 \times 10^{-12}$	$1.807 \times 10^{-12}$	$8.023 \times 10^{-14}$	$44.0 \pm 0.1$
	1.0	$3.787 \times 10^{-12}$	$1.487 \times 10^{-12}$	$8.827 \times 10^{-14}$	$59.0 \pm 0.7$
	4.0	$3.787 \times 10^{-12}$	$1.013 \times 10^{-12}$	$1.124 \times 10^{-13}$	$111.0 \pm 0.5$
	24.0	$3.787 \times 10^{-12}$	$8.105 \times 10^{-13}$	$1.079 \times 10^{-13}$	$133.0 \pm 1.6$
	48.0	$3.787 \times 10^{-12}$	$6.248 \times 10^{-13}$	$1.079 \times 10^{-13}$	$173.0 \pm 13.5$
	144.0	$3.786 \times 10^{-12}$	$5.245 \times 10^{-13}$	$1.043 \times 10^{-13}$	$199.0 \pm 4.0$
Neptunium (anoxic)	0.25	$3.787 \times 10^{-12}$	$1.750 \times 10^{-12}$	$8.686 \times 10^{-14}$	$50 \pm 0$
	0.50	$3.787 \times 10^{-12}$	$1.235 \times 10^{-12}$	$1.034 \times 10^{-13}$	$84 \pm 6$
	1.0	$3.787 \times 10^{-12}$	$1.106 \times 10^{-12}$	$1.029 \times 10^{-13}$	$93 \pm 4$
	4.0	$3.787 \times 10^{-12}$	$5.810 \times 10^{-13}$	$1.300 \times 10^{-13}$	$224 \pm 1$
	24.0	$3.787 \times 10^{-12}$	$4.399 \times 10^{-13}$	$1.513 \times 10^{-13}$	$344 \pm 8$
	48.0	$3.787 \times 10^{-12}$	$2.447 \times 10^{-13}$	$1.208 \times 10^{-13}$	$494 \pm 17$
	144.0	$3.787 \times 10^{-12}$	$1.204 \times 10^{-13}$	$1.172 \times 10^{-13}$	$976 \pm 66$

\*Values given are  $\pm 1\sigma$ .









Table 1.2.2-5 Literature Data for Distribution Coefficient of Neptunium on Bentonite  
(Data roughly estimated from figure)

Sample	Nuclide	Initial Conc. (M)	Final Conc. (M)	Sorption Ratio (%)	Solid-Liquid Ratio (g/cc)	Kd (cc/g)	pH	Eh	Temp. (°C)	Contact Period (day)	Bulk Solution	Ionic Strength (M)	Solid-liquid Separation	Reference	No.
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.26E+01	5.70E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	5.90E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	8.91E+00	6.20E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.12E+01	6.20E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+01	6.60E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	5.01E+00	6.50E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+00	7.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	5.01E+00	7.10E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.26E+01	7.40E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.16E+01	7.90E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	2.00E+02	8.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+02	9.00E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.98E+03	9.80E+00	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+04	1.03E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	2.00E+04	1.05E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.98E+04	1.08E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	6.31E+04	1.12E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.26E+05	1.19E+01	Ar Gas	RT	14	NaClO4	1.00E-02	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.00E+03	9.90E+00	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	7.94E+02	1.01E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.16E+02	1.09E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	1.58E+02	1.13E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	2.51E+02	1.19E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Kunibond	Np-237	1.00E-06	unknown	unknown	var	3.16E+02	1.22E+01	Ar Gas	RT	14	aClO4/Na2CC	0.01/0.3	3 nm	Yamaguchi et al.(1991)	6
Bentonite	Np-237	3.79E-12	2.48E-12	3.46E+01	2.30E-02	2.30E+01	unknown	Atomosphere	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.81E-12	5.23E+01	2.49E-02	4.40E+01	unknown	Atomosphere	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.49E-12	6.07E+01	2.62E-02	5.90E+01	unknown	Atomosphere	65	0.04	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.01E-12	7.33E+01	2.47E-02	1.11E+02	unknown	Atomosphere	65	0.17	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	8.11E-13	7.86E+01	2.76E-02	1.33E+02	unknown	Atomosphere	65	1	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	6.25E-13	8.35E+01	2.93E-02	1.73E+02	unknown	Atomosphere	65	2	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	5.25E-13	8.61E+01	3.12E-02	1.99E+02	unknown	Atomosphere	65	6	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.75E-12	5.38E+01	2.33E-02	5.00E+01	unknown	Hydrazine	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.24E-12	6.74E+01	2.46E-02	8.40E+01	unknown	Hydrazine	65	0.01	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.11E-12	7.08E+01	2.61E-02	9.30E+01	unknown	Hydrazine	65	0.04	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	5.81E-13	8.47E+01	2.46E-02	2.24E+02	unknown	Hydrazine	65	0.17	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	4.40E-13	8.84E+01	2.21E-02	3.44E+02	unknown	Hydrazine	65	1	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	2.45E-13	9.35E+01	2.93E-02	4.94E+02	unknown	Hydrazine	65	2	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7
Bentonite	Np-237	3.79E-12	1.20E-13	9.68E+01	3.12E-02	9.76E+02	unknown	Hydrazine	65	6	groundwater	unknown	unknown	Wood, Aden(1982)	7

Table 1.2.2-6 Liquid phase Np species in sorption experiments  
(Estimated)

[for experiments in atmosphere]

pH	pe	Total-C (M)	Assumed Np species	Solubility (M)	Solid Phase
2	18.6	1.00E-05	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	NpO <sub>2</sub> OH
3	17.6	1.00E-05	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	NpO <sub>2</sub> OH
4	16.6	1.00E-05	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	NpO <sub>2</sub> OH
5	15.6	1.05E-05	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	NpO <sub>2</sub> OH
6	14.6	1.46E-05	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.3E-4	NpO <sub>2</sub> OH
7	13.6	5.57E-05	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.4E-5	NpO <sub>2</sub> OH
8	12.6	4.69E-04	NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.7E-4	NpO <sub>2</sub> OH
9	11.6	4.79E-03	NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.2E-3	NpO <sub>2</sub> OH
10	10.6	6.71E-02	NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	-	NpO <sub>2</sub> OH/NaNpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
11	9.6	2.60E+00	NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	NaNpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Condition for estimation of Np species

Equilibrium of O<sub>2</sub> in atmosphere :  
pH+pe=20.60

Equilibrium of CO<sub>2</sub> in atmosphere :  
log[H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]=-1.46+log[CO<sub>2</sub>(g)]  
log[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=-7.82+pH+log[CO<sub>2</sub>(g)]  
log[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]=-18.15+2pH+log[CO<sub>2</sub>(g)]  
[CO<sub>2</sub>(g)]=3E-4 (atm)

Solubility estimated by using PHREEQE

[for experiments in Ar gas]

pH	pe	Total-C (M)	Assumed Np species	Solubility (M)	Solid Phase
2	17.6	1.00E-09	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	NpO <sub>2</sub> OH
3	16.6	1.00E-09	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	NpO <sub>2</sub> OH
4	15.6	1.00E-09	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	NpO <sub>2</sub> OH
5	14.6	1.05E-09	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /NpO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	3.90E-04	NpO <sub>2</sub> OH
6	13.6	1.46E-09	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /NpO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	9.20E-05	NpO <sub>2</sub> OH
7	12.6	5.57E-09	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.80E-05	NpO <sub>2</sub> OH
8	11.6	4.69E-08	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.30E-05	NpO <sub>2</sub> OH
9	10.6	4.79E-07	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.90E-05	NpO <sub>2</sub> OH
10	9.6	6.71E-06	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.90E-05	NpO <sub>2</sub> OH
11	8.6	2.60E-04	NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.40E-05	NpO <sub>2</sub> OH

Condition for estimation of Np species

Purity of Ar gas : 99.99% (assumed)

Equilibrium of O<sub>2</sub> in atmosphere :  
pH+pe=19.60

Equilibrium of CO<sub>2</sub> in atmosphere :  
log[H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]=-1.46+log[CO<sub>2</sub>(g)]  
log[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=-7.82+pH+log[CO<sub>2</sub>(g)]  
log[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]=-18.15+2pH+log[CO<sub>2</sub>(g)]  
[CO<sub>2</sub>(g)]=3E-8 (atm)

Solubility estimated by using PHREEQE

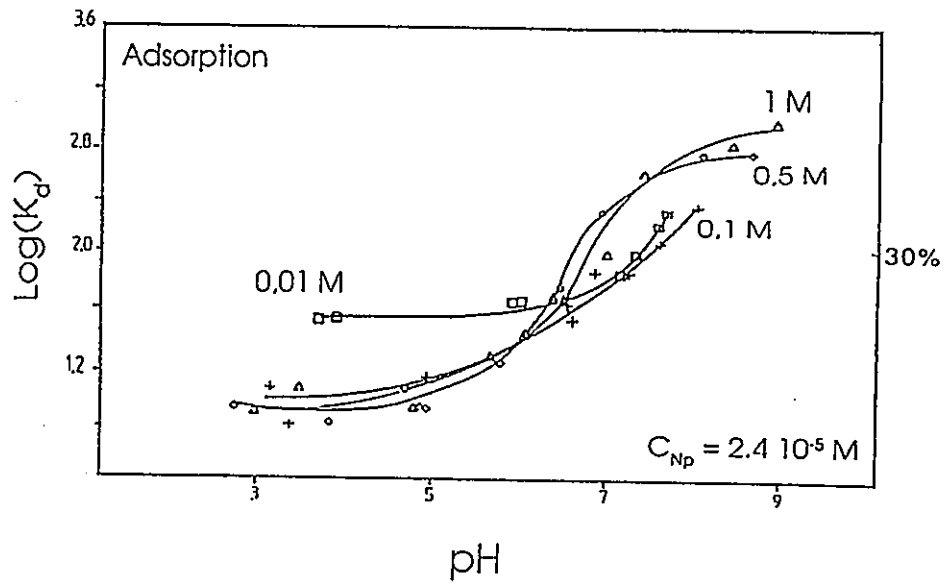


Fig. 1. Sorption of Np V onto clay versus pH for different electrolyte concentrations  $\square$  0.01 M;  $+$  0.1 M;  $\diamond$  0.5 M;  $\triangle$  1 M.

Figure 1.2.2-1 Np/ベントナイトの分配係数測定結果 (Stammoseらのデータ)

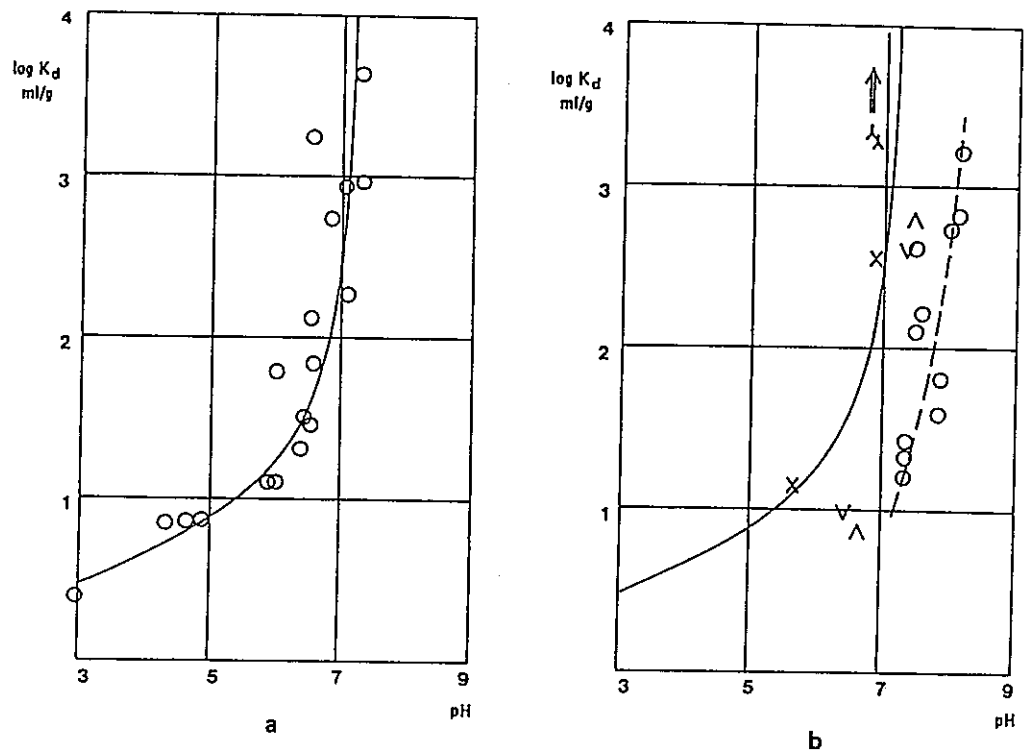


FIG.1. Courbe de partage de Np(V) sur bentonite, a) sans ajout de complexant, b) avec complexant. Argile 0,1 g, phase aqueuse 21-28 ml (dont 1 ml Np(V) 0,4 mM).

Figure 1.2.2-2 Np/ベントナイト分配係数測定結果 (Billonのデータ)

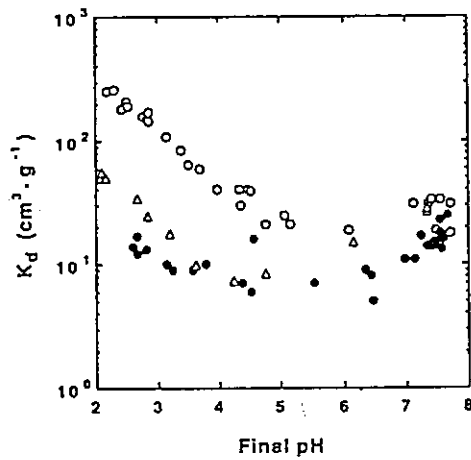


Fig. 1 Distribution coefficients ( $K_d$ ) of Np for Na-smectite (○), Na-smectite with  $2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$   $\text{CaCl}_2$  solution (△) and Ca-smectite (●) in different pH solutions

Figure 1.2.2-3 Np/ベントナイト分配係数測定結果 (香西らのデータ)

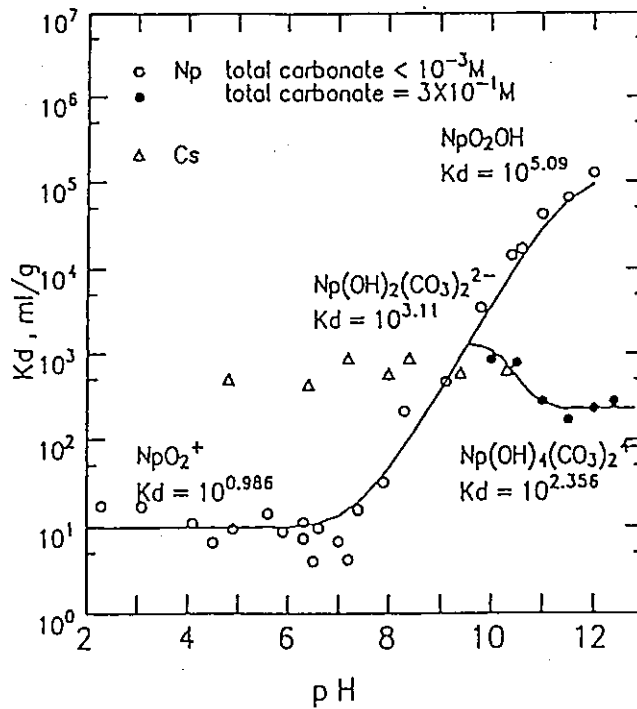


Fig.1. Distribution coefficients as a function of pH.

Figure 1.2.2-4 Np/ベントナイト分配係数測定結果 (Yamaguchiらのデータ)

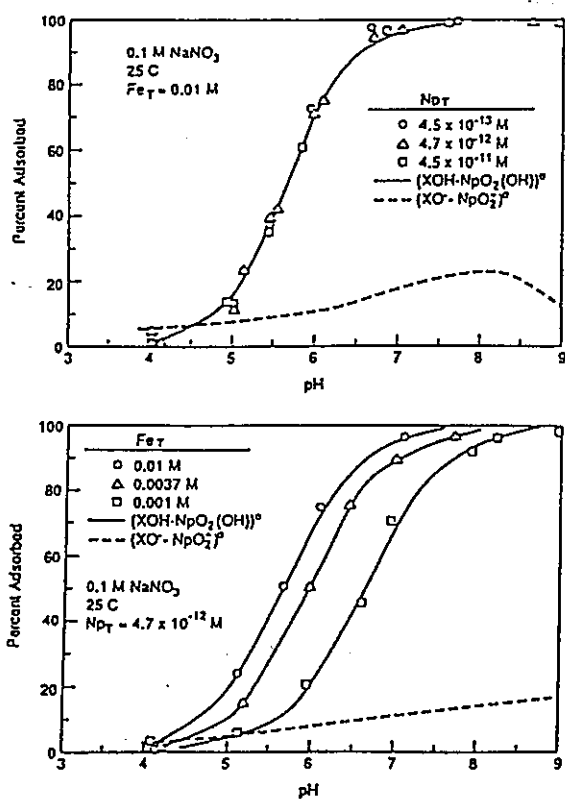
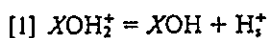
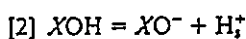


FIG. 2. Percentage adsorption versus final pH for Np(V) on  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O(a)}$  in 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  solutions. Data are shown by individual symbols. Solid lines are model results for Eq. [5] (single surface species  $\{\text{XOH}-\text{NpO}_2(\text{OH})\}^0$ ). (a)  $\text{Fe}_T$  held fixed and  $\text{Np}_T$  varied; (b)  $\text{Np}_T$  held fixed and  $\text{Fe}_T$  varied. The dashed line represents model calculations for Eq. [6] alone for all conditions in (a) and for  $\text{Fe}_T = 0.001 \text{ M}$  in (b).

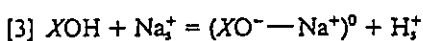
#### Surface Coordination Reactions



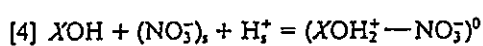
$$K_{a1} = \frac{[\text{XOH}][\text{H}^+]_s}{[\text{XOH}_2^+]_s}$$



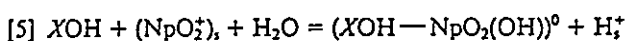
$$K_{a2} = \frac{[\text{XO}^-][\text{H}^+]_s}{[\text{XOH}]_s}$$



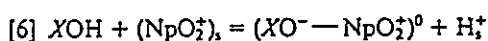
$$*K_{\text{Na}} = \frac{[\text{XO}^- - \text{Na}^+][\text{H}^+]_s}{[\text{XOH}]_s [\text{Na}^+]_s}$$



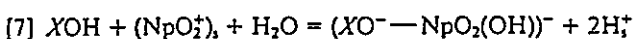
$$*K_{\text{NO}_3} = \frac{[\text{XOH}_2^+ - \text{NO}_3^-]}{[\text{XOH}]_s [\text{NO}_3^-]_s [\text{H}^+]_s}$$



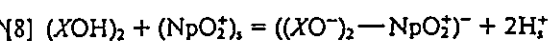
$$K_{\text{Np1}} = \frac{[\text{XOH} - \text{NpO}_2(\text{OH})][\text{H}^+]_s}{[\text{XOH}]_s [\text{NpO}_2^+]_s}$$



$$*K_{\text{Np2}} = \frac{[\text{XO}^- - \text{NpO}_2^+][\text{H}^+]_s}{[\text{XOH}]_s [\text{NpO}_2^+]_s}$$



$$*K_{\text{Np3}} = \frac{[\text{XO}^- - \text{NpO}_2(\text{OH})^-][\text{H}^+]_s^2}{[\text{XOH}]_s [\text{NpO}_2^+]_s}$$



$$*K_{\text{Np4}} = \frac{[(\text{XO}^-)_2 - \text{NpO}_2^+][\text{H}^+]_s^2}{[(\text{XOH})_2]_s [\text{NpO}_2^+]_s}$$

Figure 1.2.2-5 Np/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸着性測定結果 (Girvinらのデータ)

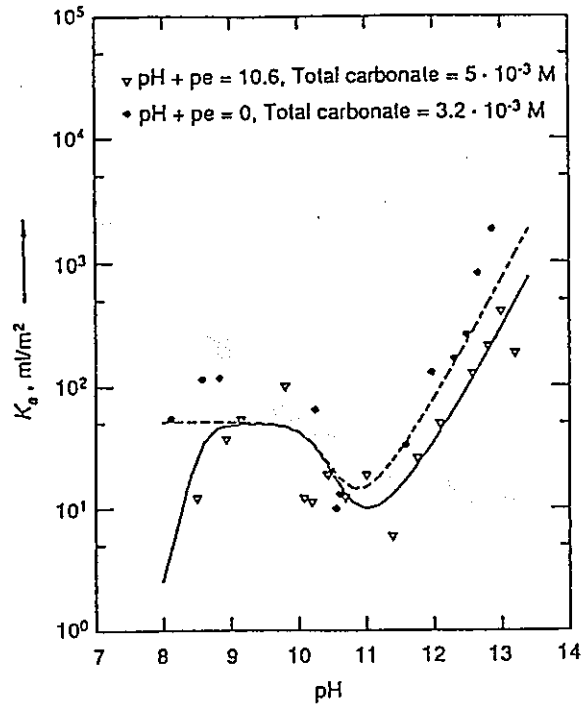
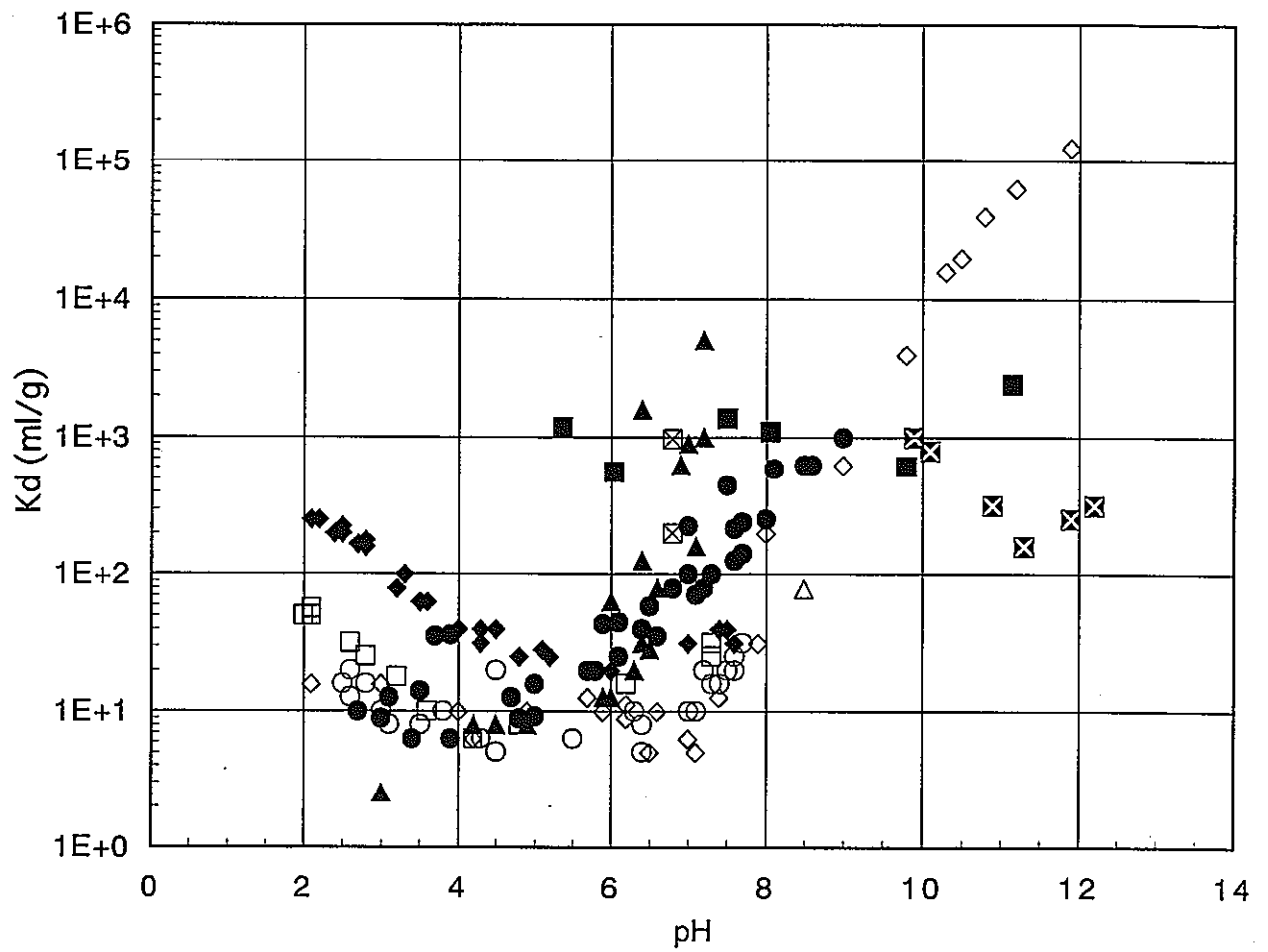


Fig. 4. The effect of carbonate concentration on the distribution coefficient of Np(IV) sorption on quartz. The curves represent the least-squares fitting of the data to equation (2) by considering the sorption of  $\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$  and  $\text{Np}(\text{OH})_5^-$ .

Figure 1.2.2-6 Np/quartz 分配係数測定結果 (Pratopoらのデータ)





- Shade(Na Bentonite)
- Stammouse(Smectite)
- ▲ Billon(Bentonite)
- ◆ Kozai(Kunipia-F)
- Kozai(Kunipia-F, Ca:2.6E-3M)
- Kozai(Kunipia-F, Ca type)
- △ Meijer(Natural Bentonite)
- ◇ Yamaguchi(Kunibond, TC:<1E-3M)
- ⊠ Yamaguchi(Kunibond, TC:0.3M))
- ⊠ Wood (65°C)

Figure 1.2.2-7 Literature Kd values as a function of pH

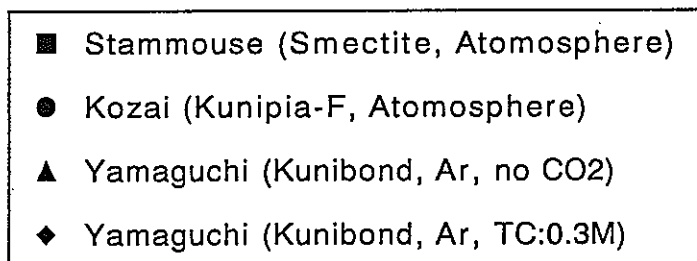
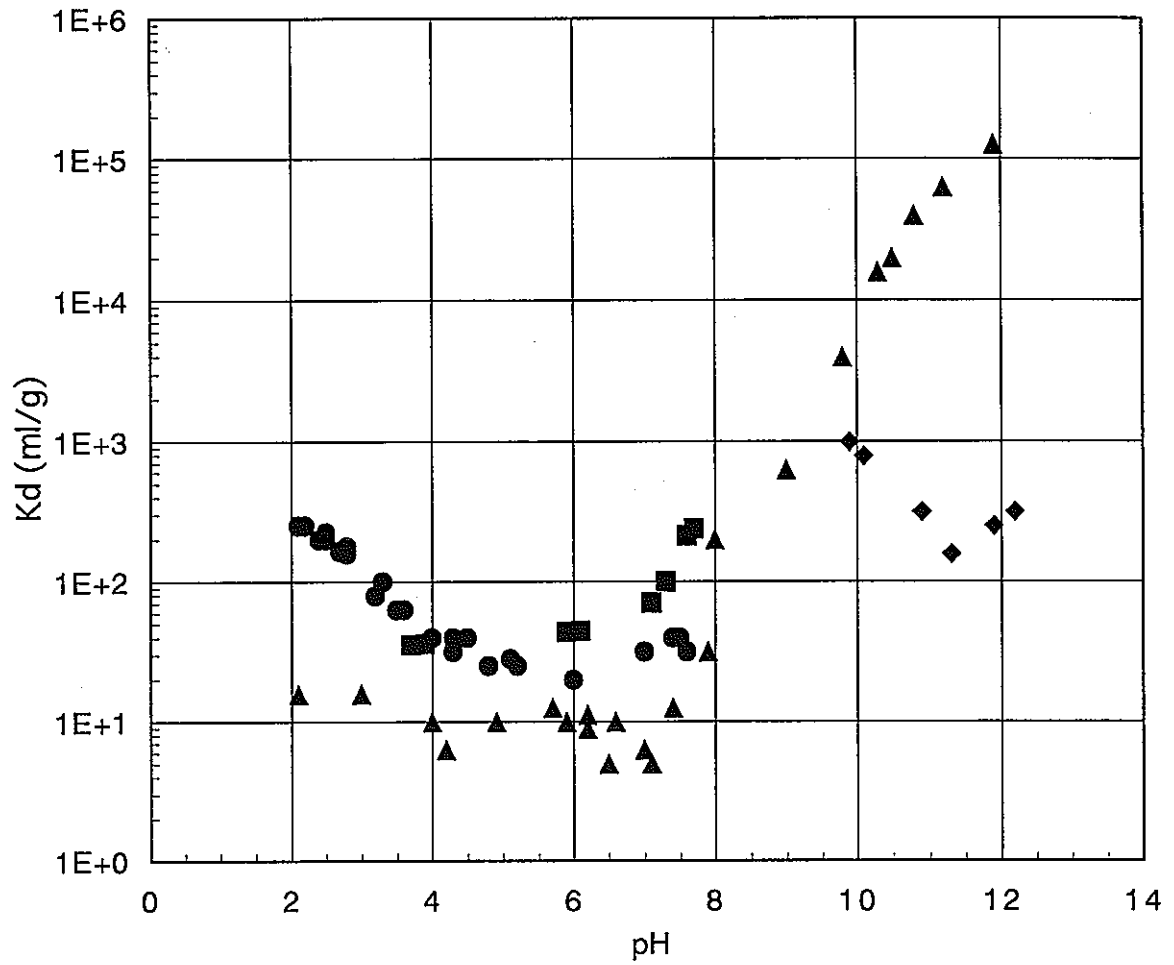


Figure 1.2.2-8 Literature Kd values obtained at  $\mu=0.01M$ .

## Appendix A 文献調査の対象

文献調査は、既成の文献データベースのキーワード検索及び学術誌バックナンバー調査により実施した。既成の文献データベースとしては、JICST [File 610 <NUCLEN>] 及び DIALOG [File 399 <CA SEARCH>] を使用した。それぞれのデータベースに対する調査キーワード及び調査結果をTable Appendix A.1及びTable Appendix A.2に示す。また、学術誌バックナンバー調査は日本原子力研究所図書館にて実施した。調査対象学術誌を Table Appendix A.3に示す。発刊年度は、比較的近年のものに限定した。

Table Appendix A.1 Npに関する文献検索キーワード一覧(1)  
 文献データベース：JICST File 610 <NUCLEN>

検索キーワード		文献数	備考
鉱物	ギブサイト	5	
	ゲーサイト	4	
	石英	1,089	
	酸化鉄	563	
	スメクタイト	67	
	長石	350	
	硫化鉄	31	
	方解石	154	
	モンモリロナイト	192	
	水酸化アルミニウム	49	
	ベントナイト	523	
	上記の和集合	2,770	
反応	収着	862	
	吸着	5,723	
	吸収	10,515	
	遅延	692	
	錯体	1,529	
	化合物	16,244	
	分配	656	
	分配係数	1,186	
	表面錯体	19	
	上記の和集合	34,626	
	核種	ネプツニウム	862
ネプチニウム		9	
NP		1,017	
NEPTUNIUM		243	
上記の和集合		1,371	
拡散	拡散	16,077	
	実効拡散	0	
	みかけ拡散	0	
溶解	溶解度	1,433	
	溶解	3,856	
	溶解速度	432	
	上記の和集合	5,011	
集合	溶解×ネプツニウム	35	(ダウンロード)
集合	a. 核種×鉱物	47	
	b. 核種×鉱物×反応	26	(ダウンロード)
集合	拡散×反応	1,743	
	拡散×反応×処分	35	(ダウンロード)

Table Appendix A.2 Npに関する文献検索キーワード一覧(2)  
 文献データベース: DIALOG File 399 <CA SEARCH>

検索キーワード		文献数	備考
鉱物	goethite	1,770	
	gibbsite	971	
	quartz	28,030	
	smectite	3,073	
	feldspar	7,152	
	pyrite	12,383	
	calcite	6,096	
	montmorillonite	7,566	
	bentonite	12,055	
	sum	63,890	
反応	sorption	30,231	
	adsorption	123,045	
	absorption	222,163	
	distribution	190,236	
	retention	21,455	
	complexation	22,708	
	complex	335,369	
	sum	893,817	
核種	np	1,780	
	neptunium	3,545	
	sum	5,057	
集合	ネプツニウム×鉱物	19	(ダウンロード)
	ネプツニウム×鉱物×反応	11	

Table Appendix A.3 Npに関する文献調査対象学術誌

学術誌名称	調査対象年*
Applied Geochemistry	1992~1995
Radioactive Waste Management and Environmental Restoration	1994~1995
Clay Minerals	1993~1995
European Journal of Soil Science	1995
Geochimica et Cosmochimica Acta	1995
Soil Science	1993~1995
保健物理	1994~1995
Journal of Nuclear Science and Technology	1995
Nuclear Science and Engineering	1995
Scientific Basis for Nuclear Waste Management	1992~1994

\* 原則として比較的新しい雑誌を対象とした。

### 1.3 ネプツニウムに関する拡散データベース

ベントナイト緩衝材の内側領域は、ベントナイトの止水性によって拡散支配となると考えられる。このとき、緩衝材内部から外部に向かう核種の移行挙動は、緩衝材中の核種の拡散挙動によって支配される。拡散現象を考慮するとき、パラメータとしては実効拡散係数と見かけ拡散係数の2種類が挙げられる。両者は、収着係数を介して換算可能である。ここでは、ベントナイト中のネプツニウムの拡散挙動について、文献調査をベースとしてデータベース構築を試みた。

#### 1.3.1 拡散データベースの整備方針に関する検討

##### (1)基礎とするモデル

データベースの検討にあたり基礎とするモデルはSatoら[1]の拡散モデル(以下Satoモデルとする)とした。

##### (2)検討の方針

現在、種々の文献で考慮されているベントナイト中の拡散モデルとSatoモデルを対比し、Satoモデルとの換算可能性を検討した上で、データベースの構造を整理する。その後文献により、ネプツニウムのベントナイト中拡散研究を調査し、データベース構造に対する既存データの充実度を検討する。なお、既存の拡散モデルとSatoモデルの対比について、基本的な部分は平成6年度に実施されている。

#### 1.3.2 Satoモデル[1]の整理

Satoモデルの重要なポイントは次の各点と考えられる。

- ①Satoモデルは、実効拡散係数を導出するモデルであり、吸着を考慮することで見かけの拡散係数も算出できる。
- ②自由水中の拡散係数 $D_0$ は、Nernstの式[たとえば文献12]により無限希釈時の電解質の当量伝導率から算出する。
- ③電気二重層モデルの適用により電荷の異なるイオンのベントナイト中の拡散挙動の相違を表現する。
- ④表現された拡散挙動の相違は、ベントナイトの収れん度 $\delta$ として表される。
- ⑤圧密度による拡散挙動の相違は、主にベントナイトの捩じれ率 $\tau$ として表し、これは

トリチウム水の拡散試験の圧密度依存性から求める。

⑥イオンについては点電荷として取り扱っており、半径は無視している。

⑦このようにして求められる拡散係数 $D_0 \cdot \delta / \tau^2$  にベントナイトの空隙率及び核種のベントナイトへの吸着性を加味してベントナイト中の核種の見かけの拡散係数を導出する。

Fig. 1. 3. 2-1 にSatoモデルの構造を示す。また、Table 1. 3. 2-1 はSatoモデルで使用するパラメータを分類したものである。分類に際しては、次の点を考慮した。

- ・ 導出するパラメータ (拡散係数)
- ・ ベントナイト固有のパラメータ (別途ベントナイトデータベースに登録される)
- ・ 設計パラメータ (設計条件によって変化する)
- ・ 他パラメータから算出されるパラメータ
- ・ 既知のパラメータ

### 1. 3. 3 既存拡散モデルとSatoモデルの比較

#### (1)Finland

Muurinen[2] のモデル (以下Muurinenモデルとする) はSatoモデルと類似しているが、Satoモデルモデルではアニオンが有する低い実効拡散係数を電気二重層モデルを使用して収れん度 $\delta$ が変化することにより説明している点について、Muurinenモデルは空隙率 $\varepsilon$ の変化としてとらえて実効空隙率 $\varepsilon_{eff}$ を導入し、 $\delta / \tau^2$  は変化させていない。ベントナイト空隙中の拡散フラックスを与える実効拡散係数 $D_{eff}$  はSatoモデルでは次のように表される。

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon \delta}{\tau^2} D_0 \quad (1. 3-1)$$

$D_{eff}$  : 実効拡散係数  
 $D_0$  : 自由水中拡散係数  
 $\varepsilon$  : 空隙率  
 $\delta$  : 収れん度  
 $\tau$  : 振じれ率

Muurinenモデルでは、この関係を次のように扱っている。



$$D_{eff} = (\varepsilon_{eff})^y D_0 \quad (1.3-2)$$

$\varepsilon_{eff}$  : 実効空隙率  
 $y$  : 実効拡散係数に関するフィッティングパラメータ

この結果、両者のパラメータ対比に際して、次式が導かれる。

$$(\varepsilon_{eff})^y = \frac{\varepsilon \delta}{\tau^2} \quad (1.3-3)$$

カチオンの見かけ拡散については、Muurinenモデルでは表面拡散係数を導入し、次式で表している。

$$D_{a(c)} = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + Kd \rho d} + \frac{Kd \rho d D_s}{\varepsilon + Kd \rho d} \quad (1.3-4)$$

$D_{a(c)}$  : カチオンの見かけ拡散係数  
 $D_s$  : 表面拡散係数  
 $D_p$  : 空隙水中拡散係数  
 $Kd$  : 分配係数  
 $\rho d$  : ベントナイト見かけ密度

これに対しSatoモデルではアニオンカチオンの区別なく次式である。

$$D_a = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + Kd \rho d} \frac{\delta}{\tau^2} D_0 \quad (1.3-5)$$

ここで、Muurinenモデルでは次式が成立することから、Muurinenモデルにおける表面拡散係数は以下のように表される。

$$D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_0 \quad (1.3-6)$$

$$D_s = \frac{\varepsilon}{Kd \rho d} \left[ \left\{ \frac{\delta D_0}{\tau^2} \right\}_{Sato} - \left\{ \frac{\delta D_0}{\tau^2} \right\}_{Muurinen} \right] \quad (1.3-7)$$

ここで注意すべき点は、Muurinenモデルにおけるベントナイト空隙の構造の取扱いとSatoモデルにおける取扱いが異なっていることである。

なお、文献[2] ではネプツニウムの拡散係数は報告されていない。

## (2)Sweden

スウェーデン[3]では、拡散における実効空隙を拡散空隙 (Diffusion porosity) として考慮し、このときアニオン ( $\text{Te}^{(o,x)}$ , I, Cl)については粘土表面との電氣的反発により空隙中のアニオン濃度が低くなるとして一律に理論空隙の20%の小さな実効空隙率を与えている。また、中性イオンとカチオン (Sr, Cs, Pa, Ra)については、同じ実効空隙を持つものの、カチオンは吸着相が拡散に寄与するという表面拡散の概念を導入し、中性イオンよりも4000倍高い空隙水中拡散係数を与えることにより両者の相違を表現している。これらの成果は前述のMuirinenモデルの成果も引用している。この結果設定した性能評価用の実効拡散係数をTable 1.3.2-2に示す。カチオンの拡散係数設定値が極めて高い値である (自由水中の水の拡散係数よりも高い) という感触は否めない。

## (3)Canada

Oscarson[4]のモデル (以下Oscarsonモデル) は、見かけの拡散係数について次式を与えている。

$$D_a = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + Kd \rho d} \frac{\delta}{\tau^2} D_0 \quad (1.3-8)$$

$\varepsilon_1$  : 移行空隙 (transport porosity)  
 $\varepsilon_2$  : 貯留空隙 (strage porosity)

ここでは空隙率は、移行に寄与するものと核種の貯留に寄与するものが区別されている。モデル上は、見かけの捩じれ率  $\tau_a$ 、拡散性に関する  $\Psi$  (diffusibility) パラメータを導入し、これに対してヨウ素やトリチウム水で異なる値を考慮することによりイオン種の相違による拡散性の相違を解釈している。 $\tau_a$  及び  $\Psi$  と Satoモデルの対比は次のように考えられる。

$$\tau_a = \left[ \frac{\delta}{\tau^2} \right]_{\text{sato}} \quad (1.3-9)$$

$$\Psi = \left[ \frac{\varepsilon \delta}{\tau^2} \right]_{\text{sato}} \quad (1.3-10)$$

これらは、理論的に積み上げられた値ではなく、拡散係数に関する取得データの解釈のために導入されたパラメータと考えられる。

#### (4)Katoら

Katoら[5]のモデル(以下Katoモデル)は、Satoモデルと類似のモデルを考慮しているが、性能評価における実用性の観点から実測値を踏まえた経験則を導入している。両者の相違として次の各点が挙げられる。

- ①Katoモデルでは、振じれ率 $\tau$ に圧密方向依存性を考慮し、かつ実験式を用いて定量化している。
- ②空隙水中の拡散係数については、電気二重層によるイオンの凝集・反発だけでなく粘性効果も取り入れている。
- ③ベントナイト表面の電位に基づく空隙中イオン濃度分布の効果を、Satoモデルでは空隙構造の問題として捉えているのに対し、Katoモデルでは空隙水中の核種の拡散係数の問題として捉えている。

すなわち、両者のモデルは個々のパラメータを定量化する際の経験則の取り込み方や電気二重層の効果をどのパラメータへの影響として考えるかという点について若干の相違はあるものの、本質的には同様のモデルであるといえることができる。

なお、振じれ率 $\tau$ については、Katoモデルは充填密度を変えたベントナイトの拡散試験により次式を経験則として求めている。

$$\tau_{\text{Kato}} = 1.8 \times 10^{-7} \rho^2 - 1.2 \times 10^{-4} \rho + \sqrt{3} \quad (1.3-11)$$

$\rho$  : ベントナイトの乾燥見かけ密度 (kg/m<sup>3</sup>)

(注、クニゲルVI特有の評価値)

ここで、 $\tau_{\text{Sato}}$ においても、振じれ率の充填密度依存性を拡散実験結果から求めていることから $\tau_{\text{Sato}} = \tau_{\text{Kato}}$ として代用することが可能と考えられる。

#### (5)まとめ

種々の拡散モデルに共通する点は、いずれも実験事実として認められたカチオン、アニオンの拡散挙動の相違を、基本的な拡散モデルの構成パラメータである $\varepsilon$ 、 $\tau$ 、 $\delta$ のどれかの変化として解釈している点、及びその変化の原因はベントナイト表面の電位に伴う空隙水中イオンへの影響である点である。これは、Satoモデルにおいても同様であ

り、その意味で各国のモデルは整合していると考えられる。しかし、SatoモデルやKatoモデルがモデルを構築する個々のパラメータを定量的に設定し、その積み上げの結果として拡散係数を求めているのに対し、Muurinenモデル、Swedenの考え方、Oscarsonモデルでは実験結果から逆算する形で各パラメータを求めている点が全く扱いが異なる点である。すなわち、Muurinenモデル等のモデルからSatoモデルで使用する $\varepsilon$ 、 $\delta$ 、及び $\tau$ などを導出し、たとえば良好な一致をみたとしても、それは単に拡散実験データが一致していたことを示すに過ぎないため、各基本パラメータの本質的な議論には繋がらない。このため、Muurinen等により取得された拡散データは、そのままの形でSatoの取得値と比較できるデータベース構造で充分であると考えられる。

なお、Satoモデルでは自由水中の拡散係数 $D_0$ は無限希釈時の当量伝導率から導出するが、ある種の核種についてこの値は測定されていない。この場合、Satoモデルではアナログ元素の挙動からの推察等により導出する。この点について、クニゲルV1を試料とする場合にはKatoモデルではトリチウム水の拡散試験結果に基づく経験則（実験式）から導出しており、Satoモデルの補完として使用可能である。

以上に基づき、データベースとして整備するデータの種類の種類は、次の3通りが挙げられる。

- ①見かけ拡散係数データ（データ取得値データベース）
- ②実効拡散係数データ（データ取得値データベース）
- ③Satoモデル基礎データ

ここで、Satoモデルの基礎データをデータベースとして整備し得るかどうかは、モデルが優れているかどうかではなく、そのような観点で換算可能なデータが取得されているかどうか依存する。この点については、次章のデータ調査も元に判断する。

#### 1.3.4 データに関する調査

Table 1.3.4-1 は、ネプツニウムのベントナイト中拡散係数に関する既存報告である。公開文献は、いずれ見かけ拡散係数を求めたものであり、手法は非定常型である。実効拡散係数については、動燃事業団殿の委託研究報告に3例が見られる。

Stauntonら[6] は、MX-80 を使用して、これを $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ によりCa化させ、また種々の物質を添加して拡散試験を行っている。その結果、Na型ベントナイトの方がCa型ベントナイトよりも拡散係数は若干早いが大差はなく、また溶液のイオン強度の影響は見られない

としている。また、測定結果はフミン酸が共存した場合には拡散係数は小さくなる傾向が認められる。なお、文献からは各試験で使用したベントナイトの乾燥密度が明らかでない。Torstenfelt[7]及びTorstenfelt&Allard[8]はネプツニウムの酸化還元に着目し、鉄粉等の還元性物質を共存させて拡散試験を行っている。試料はMX-80である。測定値は約4桁の範囲でばらついており、拡散係数の傾向性は認められない。Fig. 1.3.4-1は、Torstenfeltの測定結果を示す。ベントナイト中のネプツニウム濃度のプロファイルは折れ線を描くこともあり、それに対して複数の拡散係数を導出していることから、拡散モデルの適用性について懸念が残る。なお、Albinssonら[9]も同様の試験を行っており、鉄が共存する場合に極めてネプツニウムの拡散係数が小さくなることを示している。ベントナイトの充填密度を変化させてデータを取得しているのは、Satoら[10]及びSatoら[13]のみである。Satoら[10]は、クニピアFを試料として使用して充填密度0.2～2.0g/cm<sup>3</sup>まで変化させ、ベントナイトの充填密度と拡散係数の関係を示している。充填密度が低い場合には10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s程度であった拡散係数が、充填密度2.0g/cm<sup>3</sup>では10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/sまで低下している。また、Satoら[13]はクニゲルV1を試料として使用して充填密度0.4～2.0g/cm<sup>3</sup>まで変化させている。クニゲルV1中の拡散係数はクニピアFと比較するとわずかに高いようである。また、塚本ら[11]は、40℃及び90℃において拡散係数を取得し、結果は90℃の方が拡散係数が小さくなっている。

Fig. 1.3.4-2は、充填密度が明らかな測定結果について、充填密度とネプツニウムの見かけ拡散係数の関係を示したものである。充填密度の影響について系統的に取得されたデータはSatoらのみである。2.0 g/cm<sup>3</sup>では種々のデータが取得されているが、結果は大きくばらついており、また、塚本らの測定値はSatoらの測定値とほぼ同等であることが分かる。拡散係数の算出は試験結果をどう解釈するかにより大きく依存し、ばらつきは充填密度が高いほど顕著であることが、Fig. 1.3.4-1から推察される。これらの結果に関するいくつかの検証実験が望まれるものである。また、実効拡散係数が報告されていないことから、データ取得が望まれる。

Fig. 1.3.4-3は、クニピアFを対象としたSatoら[10]の見かけ拡散係数測定結果とモデルによる予測値と比較した図である。また、Fig. 1.3.4-4は、クニゲルV1を対象としたSatoら[13]の見かけ拡散係数測定結果とモデルによる予測値と比較した図である。予測計算に際しては、以下のようにいくつかの仮定を設定した。

#### ①分配係数

1.2 節で既述したFig. 1.2.2-7を参考に、pH8 ~10の範囲では概略0.1 ~1.0 m<sup>3</sup>/kgと推定した。

②ネプツニウムの化学形態

pH10付近で熱力学的に推定される NpO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> の1価のアニオンと仮定した。

③D<sub>0</sub> (自由水中拡散係数)

Satoら[1] の報告値を参考に、トリチウム水の値2.14×10<sup>-9</sup>m<sup>2</sup>/sを代用した。

④τ (振じれ率)

Satoら[10]及びSatoら[13]のトリチウム水のベントナイト中見かけ拡散係数に関する充填密度依存性に関するデータを使用して求めた。なお、普遍性を持たせるため、データは一旦充填密度に対して最小二乗近似してから使用した。

⑤ε (空隙率)

理論密度と見かけ密度の関係から算出した。(ε = 1 - ρ<sub>a</sub>/ρ<sub>s</sub>、ρ<sub>a</sub>: 見かけ密度、ρ<sub>s</sub>: 理論密度、ρ<sub>s</sub>は2700kg/m<sup>3</sup>とした。)

⑥ベントナイト空隙水中イオン濃度

Satoら[1] のクニゲルV 1に関する報告値を運用した。

⑦その他、見かけ拡散係数の算出に係わる数値及び方法は、Sato[1] に準じて行った。

実験値とモデル計算値は、分配係数0.1 ~0.5 m<sup>3</sup>/kg の範囲で実験値とモデル計算値は良好に一致している。また、モデル計算値は見かけ拡散係数の充填密度依存性については極めて良く表現できていることが明らかである。この結果、SatoモデルやKatoモデルで考慮している、拡散に及ぼすベントナイト空隙中の電気二重層の影響は、拡散現象の理解として妥当であるといえることができる。なお、計算により求められたクニピアF及びクニゲルV 1の見かけ拡散係数の基礎パラメータは、それぞれTable 1.3.4-2 及びTable 1.3.4-3 に示した。

ここで、Table 1.3.4-3 から分かるようにクニゲルV 1中のネプツニウムの実効拡散係数は必ずしも実測値と計算値が一致しておらず実測の方が1~2桁低い値を示している。これは、ネプツニウムの自由水中の実効拡散係数として前述③において示したようにトリチウム水の値2.14×10<sup>-9</sup>m<sup>2</sup>/sを代用していることが影響していると考えられる。また、実効拡散係数の実測値と計算値の相違は、高圧密度の場合ほど大きくなっている。この点についてはKatoら[5] も指摘しており、水和状態では大きな分子となることが予想される核

種の場合には、ベントナイトの圧密度が高い場合の空隙規模との幾何学的な関係が拡散にも影響してくると定性的に解釈している。この効果は見かけの拡散係数にも影響している。現在のSatoモデル及びKatoモデルでは拡散核種は点として扱っており、その大きさは考慮されていない。これは、ベントナイト中の核種拡散現象解明の観点からは興味深い課題である。しかし、推定値よりも実測値の方が小さい拡散係数になることから、安全評価の観点からは現時点でも十分な拡散係数の推定を行い得ているものと考えられる。

### 1.3.5 今後の課題

Satoモデルの圧密ベントナイト中のネプツニウムの見かけの拡散係数評価に対する適用性に関して、モデルは原理的には十分適用可能であると考えられる。今後の課題としては、空隙中拡散係数と実効拡散係数から見かけ拡散係数の換算に必要な分配係数の設定が挙げられる。分配係数は1.2節で報告したようにバッチ法により測定されることが多いが、拡散試験においても実効拡散係数と見かけ拡散係数の対比から求めることが可能である。このようにして求めた分配係数は、圧密状態のベントナイトに適用可能な分配係数ということができ、このようなデータは、バッチ法による分配係数測定結果の解釈に対しても貢献し得るものである。

この点について、Fig. 1.3.4-2の結果は、大気下での圧縮ベントナイト中のネプツニウムの拡散係数については、ベントナイトの圧密度によらず一様な分配係数を与えることができ、またその値は $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{kg}$ の範囲であることを示しており、バッチ法による分配係数測定の妥当性及び実用性を示唆するものである。

Table 1.3.2-1 Data and Grouping for Diffusivity

Data and their grouping
Data <diffusion> (target) $D_a$ : apparent diffusivity $D_e$ : effective diffusivity
Data <bentonite specific> $\rho_s$ : theoretical density $K_d$ : distribution coefficient $S$ : specific area of bentonite $\phi_o$ : surface potential of bentonite
Data <design> $\epsilon$ : porosity $\rho_a$ : apparent (dry) density $T$ : absolute temperature $d$ : width of pore
Data <induced from the other parameters> $R_f$ : redardation factor $\delta$ : constrictivity $\tau$ : tortuosity $\phi(X)$ : electrical potential
Data <known> $R$ : gas constant (8.31451 J/mol/K) $\lambda_o$ : equivalent conductivity at infinite dilution $F$ : Faraday constant (96493c/eq) $Z$ : valence $k$ : Boltzman constant (1.380653E-23 J/K) $\mu$ : permittivity (6.933E-10 c/Vm for water)



Table 1.3.2-2 Swedenにおける評価用の拡散係数設定値

Table 21 Proposed effective diffusivity,  $D_e$ , pore diffusivity,  $D_p$ , and diffusion porosity  $\epsilon_p$  in MX-80 bentonite with bulk density 2000 kg/m<sup>3</sup>. Fresh and saline reference waters.

Elements	Effective diffusivity, $D_e$		Pore diffusivity, $D_p$		Diffusion porosity $\epsilon_p$ [%]
	[m <sup>2</sup> /s]	[m <sup>2</sup> /year]	[m <sup>2</sup> /s]	[m <sup>2</sup> /year]	
Se, Zr, Tc(red.) Sn, Ce, Sm, C, Ni, Nb, Am, Pu, Np, U, Th, Rn, Pb	1·10 <sup>-10</sup>	3.2·10 <sup>-3</sup>	4·10 <sup>-10</sup>	1.3·10 <sup>-2</sup>	25
Sr, Cs, Pa, Ra	2.5·10 <sup>-8</sup>	0.79	1·10 <sup>-7</sup>	3.2	25
Tc(ox.), I, Cl	2.5·10 <sup>-12</sup>	7.9·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-11</sup>	1.6·10 <sup>-3</sup>	5

Table 1.3.4-1 Literature Data for Diffusivity of Neptunium in Compacted Bentonite  
(Experimental method is the non-steady diffusion test)

Apparent Difusivity (m <sup>2</sup> /s)	Sample	Type	Dry Density (g/cm <sup>3</sup> )	Period (day)	Co-existent Substance	Temp. (°C)	Reference	No.	Atmosphere
1.49E-12	MX-80	Na	unknown	2	Na:0.001N	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.16E-12	MX-80	Na	unknown	2	Na:0.01N	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.58E-12	MX-80	Na	unknown	2	Na:0.1N	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
4.80E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.001M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
8.40E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.16E-12	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.1M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
5.90E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01N, EDTA:1E-5M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
6.40E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01N, EDTA:1E-3M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
4.20E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, citrate:1E-5M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
5.70E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, citrate:1E-3M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.10E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, humic acid:1E-5M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.30E-13	MX-80	Ca	unknown	2	Ca:0.01M, humic acid:1E-3M	20	Staunton, et al.(1990)	6	Atmosphere
1.20E-11	MX-80	Na	2	69	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
3.70E-13	MX-80	Na	2	69	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
4.60E-14	MX-80	Na	2	69	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
8.20E-13	MX-80	Na	2	322	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
3.50E-14	MX-80	Na	2	322	none	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
4.20E-14	MX-80	Na	2	322	Fe:0.5wt.%	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
2.10E-14	MX-80	Na	2	212	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :1wt%	RT	Torstenfelt(1986)	7	Atmosphere
2.20E-13	MX-80	Na	2	unknown	none	RT	Torstenfelt, Allard(1984)	8	Atmosphere
4.50E-15	MX-80	Na	2	unknown	Fe:0.5wt.%	RT	Torstenfelt, Allard(1984)	8	Atmosphere
9.20E-16	MX-80	Na	2	380	Fe:1wt%	RT	Albinsson, et al.(1991)	9	N <sub>2</sub> (<0.05ppm O <sub>2</sub> )
3.50E-14	MX-80	Na	2	246	FeO:1wt%	RT	Albinsson, et al.(1991)	9	N <sub>2</sub> (<0.05ppm O <sub>2</sub> )
1.70E-13	MX-80	Na	2	148	Cl:1wt%	RT	Albinsson, et al.(1991)	9	N <sub>2</sub> (<0.05ppm O <sub>2</sub> )
1.20E-11	Kunipia-F	Na	0.2	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere
5.20E-12	Kunipia-F	Na	0.6	unknown	none	RT	Sato, et al.(1992)	10	Atmosphere

(continued)

Table 1.3.4-1 Literature Data for Diffusivity of Neptunium in Compacted Bentonite  
(Experimental method is the non-steady diffusion test)

Apparent Difusivity (m <sup>2</sup> /s)	Sample	Type	Dry Density (g/cm <sup>3</sup> )	Period (day)	Co-existent Substance	Temp. (°C)	Reference	No.	Atmosphere
5.00E-12	Kunipia-F	Na	0.8	117	none	RT	Sato, et al. (1992)	10	Atmosphere
2.00E-12	Kunipia-F	Na	1	unknown	none	RT	Sato, et al. (1992)	10	Atmosphere
1.00E-12	Kunipia-F	Na	1.2	unknown	none	RT	Sato, et al. (1992)	10	Atmosphere
3.00E-13	Kunipia-F	Na	1.4	unknown	none	RT	Sato, et al. (1992)	10	Atmosphere
2.00E-13	Kunipia-F	Na	1.6	unknown	none	RT	Sato, et al. (1992)	10	Atmosphere
1.00E-13	Kunipia-F	Na	1.8	unknown	none	RT	Sato, et al. (1992)	10	Atmosphere
3.00E-14	Kunipia-F	Na	2	unknown	none	RT	Sato, et al. (1992)	10	Atmosphere
9.00E-13	Kunigel-V1	Na	1	57	none	90	Tsukamoto, et al. (1992)	11	Atmosphere
5.00E-13	Kunigel-V1	Na	1	182	none	90	Tsukamoto, et al. (1992)	11	Atmosphere
2.00E-12	Kunigel-V1	Na	1	182	none	40	Tsukamoto, et al. (1992)	11	Atmosphere
5.00E-11	Kunigel-V1	Na	0.4	unknown	none	RT	Sato, et al. (1993)	13	Atmosphere
7.00E-12	Kunigel-V1	Na	0.8	unknown	none	RT	Sato, et al. (1993)	13	Atmosphere
1.50E-12	Kunigel-V1	Na	1.4	unknown	none	RT	Sato, et al. (1993)	13	Atmosphere
2.00E-13	Kunigel-V1	Na	2	unknown	none	RT	Sato, et al. (1993)	13	Atmosphere

(Experimental method is the steady diffusion test)

Effective Difusivity (m <sup>2</sup> /s)	Sample	Type	Dry Density (g/cm <sup>3</sup> )	Period (day)	Co-existent Substance	Temp. (°C)	Reference	No.	Atmosphere
1.20E-10	Kunigel-V1	Na	0.8	42	none	RT	PNC ZJ1211 92-005	14	Atmosphere
2.50E-11	Kunigel-V1	Na	1.4	42	none	RT	PNC ZJ1211 92-005	14	Atmosphere
2.50E-12	Kunigel-V1	Na	1.6	42	none	RT	PNC ZJ1211 92-005	14	Atmosphere

Table 1.3.4-2 Predicted diffusivity parameters of Np for Kunipia F by using Sato model

Dry density of bentonite (kg/m <sup>3</sup> )	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
De(calculated, m <sup>2</sup> /s)*	1.0E-09	7.0E-10	4.8E-10	3.3E-10	2.3E-10	1.6E-10	1.1E-10	7.1E-11	4.7E-11	2.9E-11
δ	0.92316	0.8956	0.87518	0.85544	0.83375	0.80808	0.77614	0.73481	0.67959	0.60427
τ <sup>2</sup>	1.80388	2.34739	3.03156	3.87963	4.90992	6.12783	7.51187	8.99056	10.4046	11.4464
ε	0.92593	0.85185	0.77778	0.7037	0.62963	0.55556	0.48148	0.40741	0.33333	0.25926
Da(calculated, m <sup>2</sup> /s)										
Kd(m <sup>3</sup> /kg)= 0.1	5.0E-11	1.7E-11	8.0E-12	4.1E-12	2.3E-12	1.3E-12	7.6E-13	4.5E-13	2.6E-13	1.5E-13
Kd(m <sup>3</sup> /kg)= 0.5	1.0E-11	3.5E-12	1.6E-12	8.3E-13	4.6E-13	2.6E-13	1.5E-13	8.9E-14	5.2E-14	2.9E-14
Kd(m <sup>3</sup> /kg)= 1	5.0E-12	1.7E-12	8.0E-13	4.1E-13	2.3E-13	1.3E-13	7.6E-14	4.5E-14	2.6E-14	1.5E-14
Da(measured, m <sup>2</sup> /s)	1.20E-11	—	5.20E-12	5.00E-12	2.00E-12	1.00E-12	3.00E-13	2.00E-13	1.00E-13	3.00E-14

\*Diffusivity of Np in free water is assumed same as that of THO, 2.14e-9 m<sup>2</sup>/s.

Table 1.3.4-3 Predicted diffusivity parameters of Np for Kunigel V1 by using Sato model

Dry density of bentonite (kg/m <sup>3</sup> )	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
De(calculated, m <sup>2</sup> /s)*	2.0E-09	1.5E-09	1.2E-09	9.0E-10	6.9E-10	5.2E-10	3.9E-10	2.9E-10	2.1E-10	1.4E-10
$\delta$	0.91724	0.88744	0.86538	0.84405	0.82063	0.79292	0.75846	0.71393	0.65459	0.57408
$\tau^2$	0.90397	1.05855	1.2302	1.41672	1.61343	1.81203	1.9989	2.15284	2.24199	2.21954
$\varepsilon$	0.92593	0.85185	0.77778	0.7037	0.62963	0.55556	0.48148	0.40741	0.33333	0.25926
Da(calculated, m <sup>2</sup> /s)										
Kd(m <sup>3</sup> /kg)= 0.1	1.0E-10	3.8E-11	1.9E-11	1.1E-11	6.8E-12	4.3E-12	2.8E-12	1.8E-12	1.2E-12	7.2E-13
Kd(m <sup>3</sup> /kg)= 0.5	2.0E-11	7.6E-12	3.9E-12	2.2E-12	1.4E-12	8.7E-13	5.6E-13	3.6E-13	2.3E-13	1.4E-13
Kd(m <sup>3</sup> /kg)= 1	1.0E-11	3.8E-12	1.9E-12	1.1E-12	6.8E-13	4.3E-13	2.8E-13	1.8E-13	1.2E-13	7.2E-14
De(measured, m <sup>2</sup> /s)	—	—	—	1.20E-10	—	—	2.50E-11	—	2.50E-12	—
Da(measured, m <sup>2</sup> /s)	—	5.00E-11	—	7.00E-12	—	—	1.50E-12	—	—	2.00E-13

\*Diffusivity of Np in free water is assumed same as that of THO, 2.14e-9 m<sup>2</sup>/s.

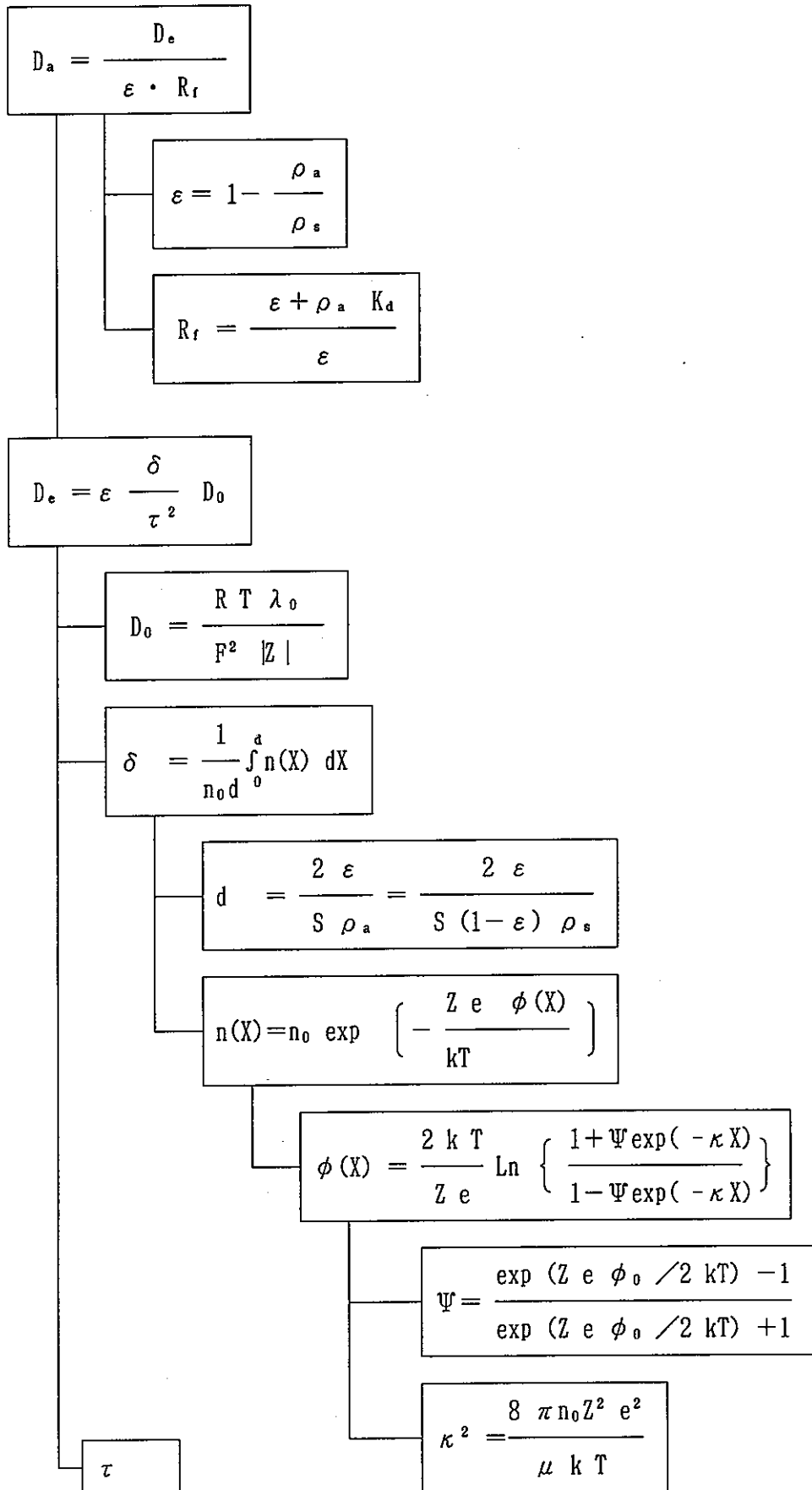


Figure 1.3.2-1 Structure of Sato model (The marks are referred from Table 1.3.2-1)

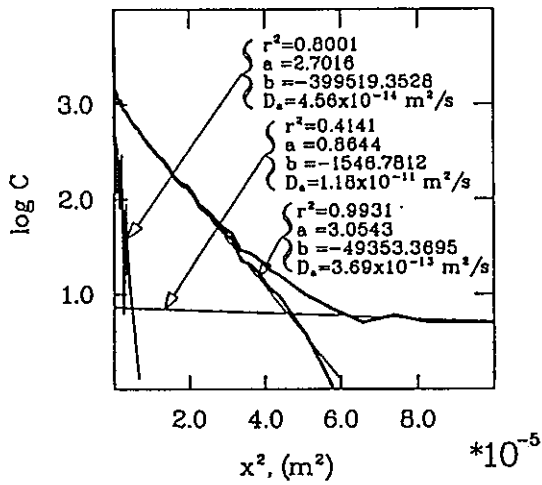


Fig. 7. Diffusion of neptunium in compacted bentonite. Diffusion time = 69 days.

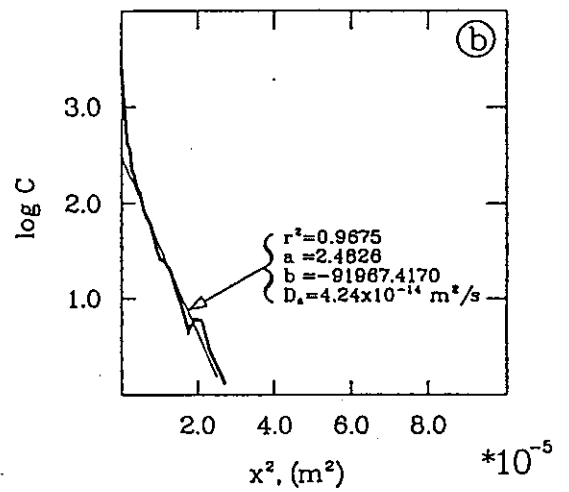
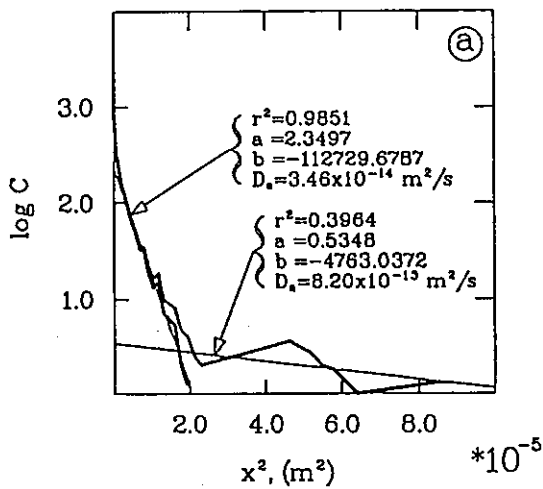
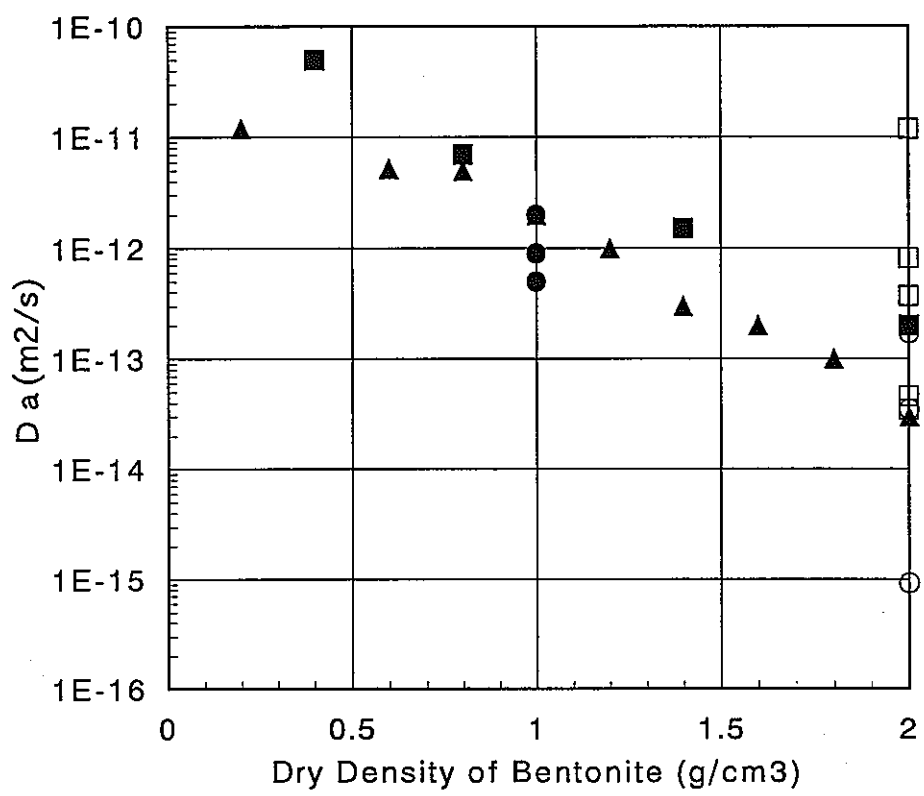


Fig. 8. Diffusion of neptunium in compacted bentonite with one half of the cell a) in ordinary bentonite, and the other half of the cell b) with the bentonite mixed with 0.5% iron powder. Diffusion time = 322 days.

Figure 1.3.4-1 拡散係数測定結果の例 (Torstenfelt による)



- Torstenfelt(MX-80)
- Arbinsson(MX-80)
- ▲ Sato(Kunipia-F)
- Tsukamoto(Kunigel-V1)
- Sato(Kunigel-V1)

Figure 1.3.4-2 Apparent Diffusivity of Neptunium



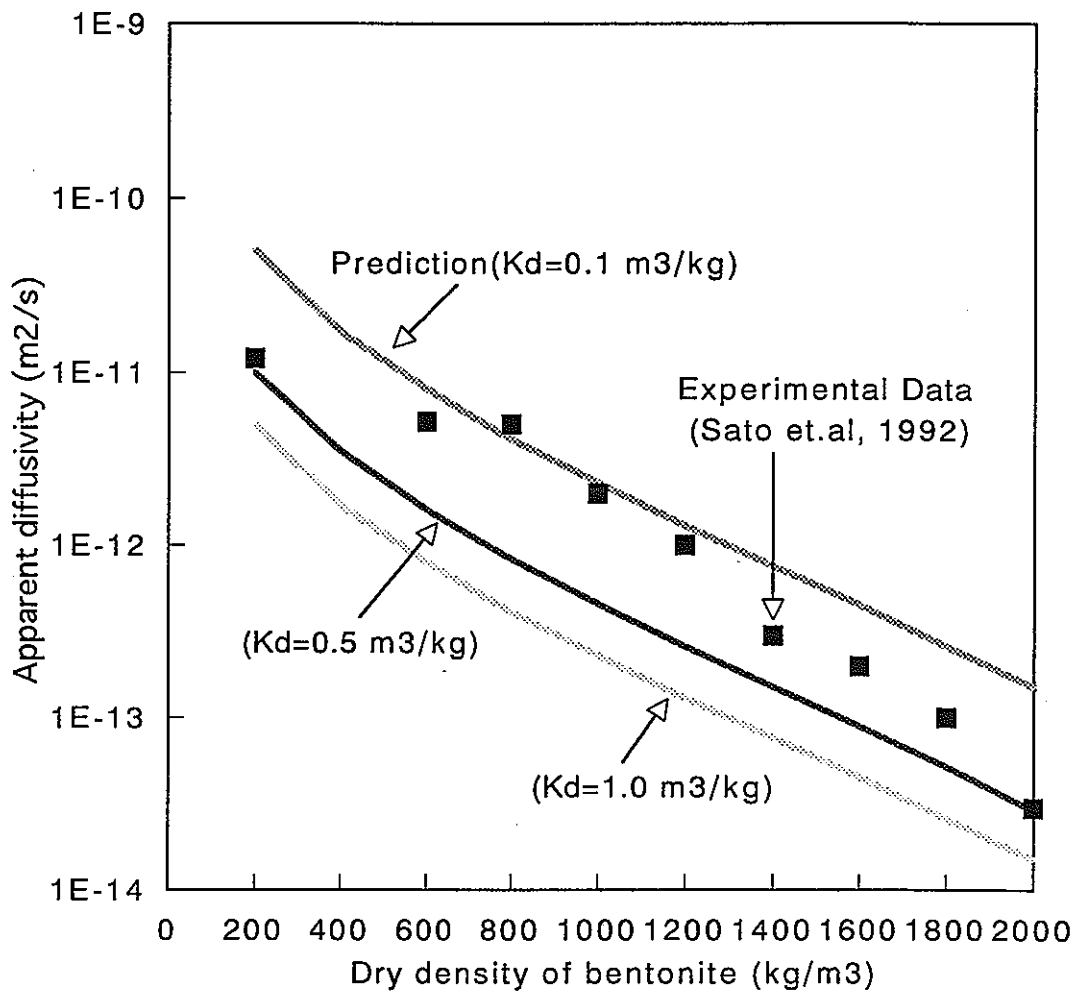


Figure 1.3.4-3  
 Comparison of Apparent Diffusivities between  
 Experimental Data and Model Prediction  
 (Kunipia F, Atmosphere)

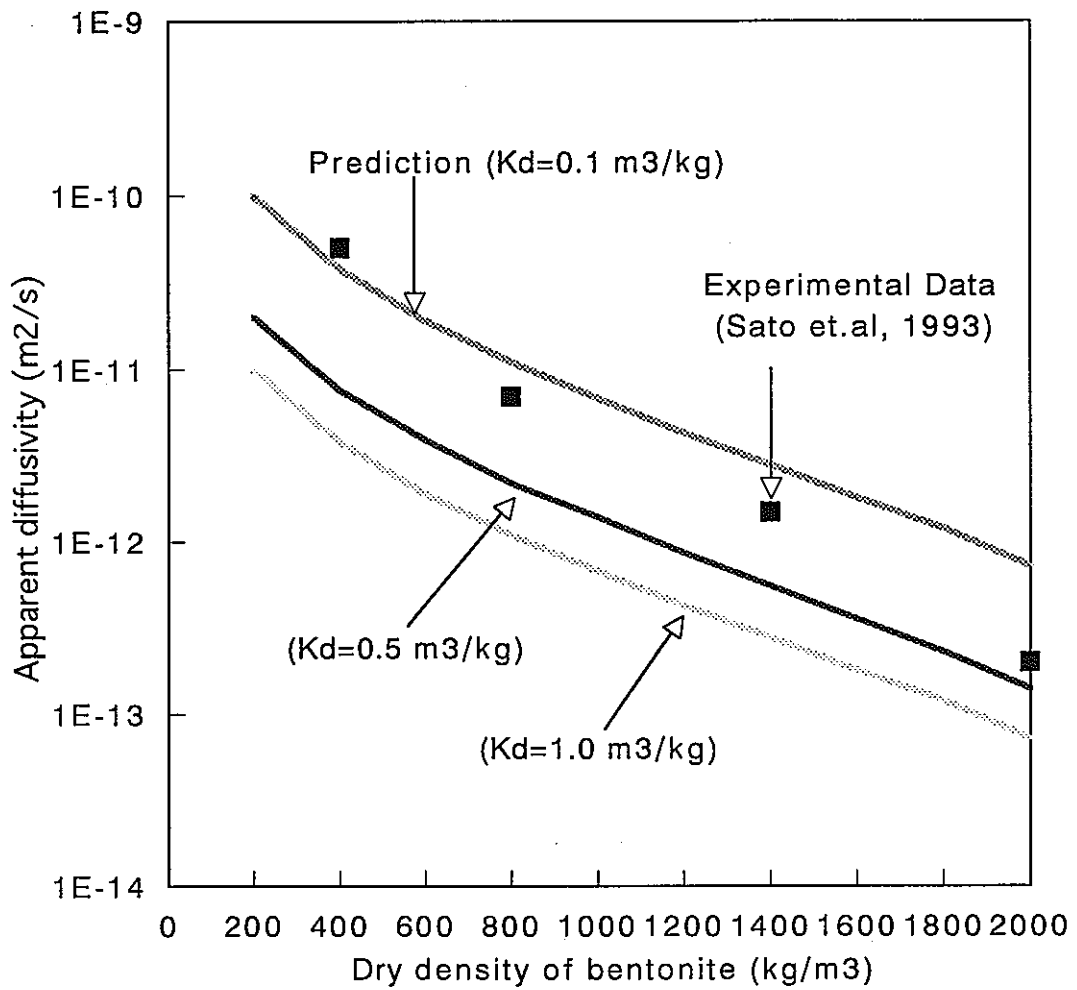


Figure 1.3.4-4  
 Comparison of Apparent Diffusivities between  
 Experimental Data and Model Prediction  
 (Kunigel V1, Atmosphere)

## 1.4 参考文献

### 1.1 節

- [1] R. J. Lemire, An Assessment of the Thermodynamic Behavior of Neptunium in Water and Model Groundwaters from 25 to 150°C, AECL-7817 (1984)
- [2] R. J. Lemire, F. Garisto, The solubility of U, Np, Pu, Th and Tc in a Geologic Disposal Vault for Used Nuclear Fuel, AECL-10009 (1989)
- [3] S. L. Phillips, F. V. Hale, et al., Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation, NUREG/CR-4864 (1988)
- [4] J. Fuger, V. A. Medvedev, The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Part 12 The Actinide Inorganic Complexes, IAEA (1992)
- [5] J. Fuger, F. L. Oetting, The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Part 2 The Actinide Aqueous Ions, IAEA, p. 35 (1976)
- [6] 中山真一, 地下水におけるネプツニウムの化学挙動, 日本原子力学会誌, Vol. 32, No. 10, pp. 970-974 (1990)
- [7] R. J. Silva, G. Bidoglio, et al., Chemical Thermodynamics of Americium, OECD/NEA, Elsevier (1995)
- [8] D. Rai, J. L. Swanson, et al., Solubility of  $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer, Radiochimica Acta 42, pp. 35-41 (1987)
- [9] A. I. Moskvin, Hydrolytic Behavior of Neptunium(IV, V, VI), Radiokhimiya, Vol. 13, No. 5, pp. 681-688 (1971)
- [10] D. Rai, J. L. Ryan, Neptunium(IV) Hydrous Oxide Solubility under Reducing and Carbonate Condition, Inorg. Chem., Vol. 24, No. 3, pp. 247-251 (1985)
- [11] F. T. Ewart, S. J. M. Gore, et al., The Solubility of Neptunium(IV) at High pH, AERE R 11975 (1985)
- [12] M. I. Pratopo, H. Moriyama, et al., The Behavior of Neptunium under Reducing Conditions, High Level Waste and Fuel Management, Vol. 2, p. 309-312 (1989)
- [13] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, et al., SKB TR 93-18 (1993)
- [14] S. Nakayama, H. Arimoto, et al., Column Experiments on Migration of Neptunium(V), Radiochimica Acta 44/45, pp. 179-182 (1980)

- [15] H. Itagaki, S. Nakayama, et al., Effect of Ionic Strength on the Solubility of Neptunium(V) Hydroxide, *Radiochimica Acta* 58/59, pp. 61-66 (1992)
- [16] V. Neck, J. I. Kim, et al., Solubility and Hydrolysis behavior of Neptunium(V), *Radiochimica Acta* 56, pp. 25-30 (1992)
- [17] I. Grenthe, J. Fuger, et al., *Chemical Thermodynamics of Uranium*, OECD/NEA, Elsevier (1992)
- [18] S. Nagasaki, S. Tanaka, et al., Speciation and Solubility of Neptunium in Underground Environments by Paper Electrophoresis, *J. Radio. Nucl. Chem.*, Vol. 124, No. 2, pp. 383-395 (1988)
- [19] G. Bidoglio, G. Tanet, et al., Studies on Neptunium(V) Carbonate Complexes under Geologic Repository Conditions, *Radiochimica Acta* 38, pp. 21-26 (1985)
- [20] H. Moriyama, M. I. Pratopo, et al., The Solubility and Colloidal Behavior of Neptunium(IV), *The Science of the Total Environment*, 83, pp. 227-237, (1989)
- [21] P. Vitorge, H. Capdevila, et al., Review of Np(IV) in Aqueous Carbonate/Bicarbonate Solutions, in *Migration 95* (to be published 1995?)
- [22] M. I. Pratopo, H. Moriyama, et al., Carbonate Complexation of Neptunium(IV) and Analogous Complexation of Ground-Water Uranium, *Radiochimica Acta* 51, pp. 27-31 (1990)
- [23] V. Neck, W. Runde, et al., Solid-liquid Equilibria of Neptunium(V) in Carbonate Solutions of Different Ionic Strength: II. Stability of the Solid Phase, *J. of Alloys and Compounds*, 225, pp. 295-302 (1995)
- [24] D. L. Clark, D. B. Hobart, Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry, *Chem. Rev.*, pp. 25-48 (1995)
- [25] Y. Inoue, O. Tochiyama, Studies of the Formation of Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Means of Solvent Extraction with 2-Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline. II. Fluoro, Sulfato, and Phosphato Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 58, No. 8, pp. 2228-2233 (1985)
- [26] V. Neck, Th. Fanghanel, et al., Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: Chloride Complexation and Ion Interaction (Pitzer) Parameters for the  $\text{NpO}_2^+$  Ion, *Radiochimica Acta* 69, pp. 39-47

(1995)

- [27] J. I. Kim, T. Sekine, Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid, *Radiochimica Acta* 55, pp.187-192 (1991)
- [28] Y. Sakamoto, S. Nagao, Influence of Humic Acid on Sorption of Neptunium(V) onto Soil, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 353, pp. 997-1004 (1995)
- [29] H. Moriyama, Y. Nakata, Humate Complexation of Neptunium(V) and its Modeling, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 353, pp. 1129-1136 (1995)
- [30] L. Maya, Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0 M NaClO<sub>4</sub> at 25°C, *Inorg. Chem.*, 22, pp. 2093-2095 (1983)
- [31] CH. Lierse, W. Treiber, et al., Hydrolysis Reactions of Neptunium(V), *Radiochimica Acta* 38, pp. 27-28 (1985)
- [32] F. Rosch, M. Milanov, et al., Electromigration of Carrier-free Radionuclides 5. Ion Mobilities and Hydrolysis of Np(V) in Aqueous Perchlorate Solutions, *Radiochimica Acta* 42, pp. 43-46 (1987)
- [33] I. Grenthe, O. Robouch, et al., Chemical Equilibria in Actinide Carbonate Systems, *J. of Less-Common Metals*, 122, pp. 225-231 (1986)
- [34] Y. Inoue, O. Tochiyama, Studies of the Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Solvent Extraction with Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline. I. Carbonato Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 58, No. 2, pp. 588-591 (1985)
- [35] H. Nitsch, E. M. Standifer, Neptunium(V) Complexation with Carbonate, *Lanthanide and Actinide Research*, 3, pp. 203-211 (1990)
- [36] P. L. Brown, H. Wanner, Predicted Formation Constants using the Unified Theory of Metal Ion Complexation, *OECD/NEA* (1987)
- [37] P. R. V. Rao, N. M. Gudi, et al., The Complexing of Np(V) by some Inorganic Ligands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, pp. 235-239 (1979)

## 1.2 節

- [1] J. W. Shade, L. L. Ames, et al., Actinide and Technetium Sorption on Iron-Silicate and Dispersed Clay Colloids, *ACS Symp. Ser.*, No. 246, pp. 67-77

(1984)

- [2] D. Stammose, J. Ly, et al., Sorption Mechanisms of Three Actinides on a Clayey Minerals, *Applied Clay Science*, 7, pp.225-238 (1992)
- [3] A. Billon, Fixation D'Elements Transuraniens a Differents Degres D'Oxydation sur les Argiles, *Environ. Migr. Long Lived Radionuclides*, pp.167-176 (1982)
- [4] 香西直文, 大貫敏彦, 他, スメクタイトへのネプツニウムの吸着に及ぼすカルシウムイオンの影響, *日本原子力学会誌*, Vol.36, No.10, pp.955-957 (1994)
- [5] A. Meijer, I. Triay, et al., Sorption of Radionuclides on Yucca Mountain Tuffs, *Proc. Top. Meet. Nucl. Waste.*, pp.113-117 (1990)
- [6] T. Yamaguchi, M. I. Pratopo, Adsorption of Cesium and Neptunium(V) on Bentonite, *International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management(3rd), RECOD91, Vol.2*, pp.999-1004 (1991)
- [7] M. I. Wood, G. D. Aden, Evaluation of Sodium Bentonite and Crushed Basalt as Waste Package Backfill Materials, *RHO-BW-ST-21* (1982)
- [8] D. C. Girvin, L. L. Ames, et al., Neptunium adsorption on Synthetic Iron Oxyhydroxide, *J. of Colloid and Interface Science*, Vol.141, No.1, pp.67-78 (1991)
- [9] M. I. Pratopo, T. Yamaguchi, et al., Adsorption of Np(IV) on Quartz in Carbonate Solutions, *Radiochimica Acta*, 55, pp.209-213 (1991)
- [10] W. L. Lindsay, *Chemical Equilibria in Soils*, John Wiley & Sons, 1979

### 1.3 節

- [1] H. Sato, M. Yui, et al., Diffusion Behavior for Se and Zr in Sodium-Bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.353, pp.269-276 (1995)
- [2] A. Muurinen, Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite, *VTT publications 168* (1994)
- [3] F. Brandberg, K. Skagius, Porosity, Sorption and Diffusivity Data Compiled for the SKB 91 Study, *SKB 91-16* (1991)
- [4] D. W. Oscarson, Comparison of Measured and Calculated Diffusion coefficients

- for Iodine in Compacted Clays, *Clay Minerals*, 29, pp.145-151 (1994)
- [5] H.Kato, M.Muroi, et al., Estimation of Effective Diffusivity in Compacted Bentonite, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.353, pp.277-284 (1995)
- [6] S.Staunton, P.G.Clay, et al., Diffusion of Neptunium(V) in Clays, *radiochimica Acta*, 49, pp.147-153 (1990)
- [7] B.Torstenfelt, Migration of Actinides Thorium, Protactinium, Neptunium, Plutonium and Americium in Clay, *Radiochimica Acta*, 39, pp.105-112 (1986)
- [8] B.Torstenfelt and B.Allard, The Retention of Redox Sensitive Waste Elements in Compacted Bentonite, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.26, p.789 (1984)
- [9] Y.Albinsson, B.Ch-Satmark, et al., Transport of Actinides and Tc through Bentonite Backfill Containing Small Quantities of Iron and Copper, *Radiochimica Acta*, 52/53, pp.283-286 (1990)
- [10] H.Sato, T.Ashida, et al., Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Bentonite, *J.of Nucl.Sci.Tech.*, 29, 9, pp.873-882 (1992)
- [11] 塚本政樹, 大江俊明, 他, 高レベル放射性廃棄物地層処分時人工バリア安全評価コードの検証, 電力中央研究所研究報告T91077 (1992)
- [12] W.J.Moore, 藤代亮一 (訳), 物理化学第4版, p.542, 東京化学同人, 1974
- [13] H.Sato, T.Ashida, et al., Study on Retardation Mechanism of  $^3\text{H}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$  and  $^{241}\text{Am}$  in Compacted Sodium Bentonite, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.294, p.403 (1993)
- [14] 田中皓, 緩衝材の空隙構造に関する研究, PNC ZJ1211 92-005, 1992

## 第2章 ベントナイト中の空隙化学及び核種移行モデルに関する既存情報の整理、解析 (ISD Database System: Data Compilation and Porewater Modeling)

副題：Ra(Sr)、Cm(Am)、及びThの分配係数及び見かけの拡散係数の編集

(Compilation of distribution coefficients and apparent diffusivities for  
Ra(Sr), Cm(Am), and Th.)

圧密クニゲルV1とPNC 参照地下水が接触した場合の空隙水のモデル化

(Porewater modeling for compacted Kunigel-V1 bentonite in contact with  
PNC reference groundwater.)

本章の報告内容は、スイスBMG社により行った調査研究を訳したものである。当該報告の原文は全て本報告書の後半に添付した。本章で引用した節項番号及び図表番号は全て原文と同じであり、その内容については原文参照のこととした。

### 要約 (Executive Summary)

収着/拡散統合(ISD) データベースシステムの機構の中で、ラジウム、キュリウム、トリウムについての実験的な収着、拡散データを編集し、選ばれたデータについて予備的な評価を行った。ISD データシステムはデータ記録(ベントナイトの特徴、地下水の組成)の機構、基本的なデータベース(熱力学データベース、イオン交換と表面錯体のデータベース)、メカニスティックな収着と拡散のモデルを提供する。ISD システムの最終的な出力は動燃主要放射性核種の見かけの拡散係数 $D_a$ である。次の動燃性能評価報告書(2000年3月)を念頭において、主要元素の収着データベース(SDB)、拡散データベース(DDB)を含むISD システムのバイパスオプションを使用する。

この報告書では、Ra、Cm、Thを含むいくつかの主要元素について、分配係数 $K_d$ と見かけの拡散係数 $D_a$ の編集を示す。RaとCmについては化学的な類似種も使われた。Cmについてはほとんど有用なデータがなく、Amが類似種として使われた。RaについてはクニゲルV1、MX-80に関係したデータが有効であり、Srについて得られたデータが証拠だてに使われた。ISD システム(拡張Wannerモデル)に含まれるメカニスティックな収着モデルにより、RaとSrについて編集された拡散係数が説明されるかもしれない。Cm(Am)とThの元素について収着の振る舞いをモデル化するために十分な基本的なデータが入手できていないので、Cm



(Am)とThの分配係数は間接的にしか評価されていない。基本的なデータの不足のため、今のところ、Sato et al. (1995) のメカニスティックな拡散モデルを用いて前述した主要元素の入手された見かけの拡散係数を説明する試みはなされていない。ISD システムの機構の中で、出版されている文献のKdやDa値がどのように使われているかを示すために、ISD システムの簡単な概観も行った。

編集されたKdの有効性を評価するために、適切な圧縮度のそれぞれのベントナイトの空隙水組成の情報を得ることが必要である。4つの動燃参照地下水に接触した圧縮クニゲル-V1 ベントナイトの空隙水の化学種同定は、拡張Wannerモデルの助けにより計算されている。このような計算は、この報告書で取り扱われている主要元素の化学種を同定する。また、編集されたデータを評価する基礎となる。

最後に、4つの動燃参照地下水と接触した圧縮クニゲルV1ベントナイト（乾燥密度1800 kg/m<sup>3</sup>）のISD データ記録の例を示した。これらのデータシートは以下の情報を含む。

- ・それぞれの地下水と接触した圧縮クニゲル-V1 の空隙水の化学種同定計算
- ・ベントナイトの計算された表面特性
- ・それぞれのベントナイト/地下水システムの溶液中のRa、Am、Thの予想される化学種同定
- ・Raについて予想される溶液中の化学種同定とこの情報から導かれるKd値
- ・AmとThについて評価されたKd値

## 1. 序文 (Introduction)

日本の高レベル放射性廃棄物の処分概念では、深地層中処分という立場から、圧縮ベントナイトを埋め戻し用の材料として考えている(動燃1992)。高レベル廃棄物の処分の安全性評価は、本質的に放射性核種の処分場から人間の摂取を含めた生物圏への移動のコンピュータシミュレーションにある。処分容器に地下水が浸透し、容器の腐食が起こった後では、放射性核種が処分場から放出され、埋め戻し材である圧縮ベントナイトの中を移動し、やがて周辺岩盤に達する。埋め戻し材は恐らく、全体の移動経路の中で、最も有効で、評価できるバリアである。したがって、動燃は、圧縮ベントナイト中の核種の輸送に影響を与えるプロセスの徹底的な理解がとても重要であると考えている。動燃は、ベントナイトバリアの性能評価のメカニスティックで基本的なアプローチに力点をおく。このアプローチに同調して、前回の契約の仕事(Wanner, 1995)で収着/拡散統合データベースシステム(ISD)を提案した。ISDシステムは、メカニスティックなモデルと同様に、基本的なデータベースを含む。次の動燃性能評価報告書が2000年3月に計画されていることを念頭において、スピードアップを目的としたバイパスオプション、また、必要な、ベントナイトの収着、拡散プロセスの評価も、ISDシステムに含められた。

この報告書では、Ra(Sr)、Cm(Am)、Thを含めたいくつかの主要放射性核種について、分配係数 $K_d$ 、見かけの拡散係数 $D_a$ の編集を示す。収着プロセスをメカニスティックに記述するのに必要であり、有効である情報の量によっては、ISDシステム(拡張Wannerモデル; Wanner et al., 1992, 1994)に含まれるメカニスティックな収着モデルを通して選ばれた分配係数が解釈されるかもしれない。その他の場合には、 $K_d$ 値の間接的な評価しかできない。今の所、基本的なデータの不足のため、前述した主要元素について収集した見かけの拡散係数をSato et al. (1995)のメカニスティックな拡散モデルを用いて説明する試みはなされていない。これらのメカニスティックな収着拡散モデルの統合はセシウムをモデル元素としてもう一方の報告書(ベントナイト中のセシウムの拡散のISDモデル化)で評価されている。ISDシステムの機構の中で、文献の $K_d$ 及び $D_a$ 値の編集がどのように使われているかを示すため、ISDシステムの簡単な概観も示した。化学的類似種の使い方も示した。RaとSrについて、イオン交換機構に基づいた簡単な収着モデルも述べる。編集された $K_d$ は拡張Wannerモデルの助けを得て実行された収着計算に基づいて評価される。編集された $K_d$ の有効性を評価するために、関係する圧縮度のそれぞれのベントナイトの空隙水の情報を得ることが必要である。4つの動燃参照地下水に接触した圧縮クニゲルV1ベントナイトの

空隙水の化学種同定が計算された。このような計算は、この報告書で扱った主要元素の化学種同定計算を行う基礎を提供する。また、編集されたデータを評価する基礎を提供する。

## 2. ISD データベースシステム (ISD database system)

Wanner(1995)により提案された吸着/ 拡散統合(ISD) データベースシステムの目的は、与えられた元素、種類について、分配係数 $K_d$ 、見かけの拡散係数 $D_a$ を導出するのに必要なすべてのパラメーターや変数を含む簡潔で、完全で、首尾一貫したデータベースを得ることである。これらの基本的なデータを用いて、メカニスティックな収着、拡散モデル (Wanner et al., 1992, 1994; Sato et al., 1995)を通してこれらの重要なパラメータは計算される。メカニスティックな拡散モデルは収着モデルのある出力パラメータに強く依存するので、また収着モデルも拡散モデルもベントナイトの特徴に依存するので、 $K_d$ と $D_a$ の導出に使われたすべてのデータとモデルを含む統合情報システムが開発された。熱力学データベースと同様に地下水組成とベントナイトの特徴のような入力パラメータもISD データベースの一部である。なぜなら、これらのデータは結局の所直接的な影響を及ぼすからである。(熱力学データベースの違いは、結果の溶液の種類の違いにつながり、異なる $K_d$ 値、異なる拡散の振る舞いにつながる。)

図 I に ISD 概念図 (図1a) を示す。これはバイパスのオプションの概観 (図1b) を含む。図は、提案されたISD データベースシステムの構造の概略を提供する。箱はデータの記録やモデルをそれぞれ示す。矢印は、入力/ 出力データの流れを表す。データ記録とモデルのいずれも、名前やバージョンナンバーの形でラベルを持っている。したがって、特定の核種の $K_d$ や $D_a$ は、きちんと定義されたベントナイト (例えばクニゲルVI)、熱力学データベース、地下水のタイプ、収着モデル、拡散モデルから導出可能で、全体としての内部の一貫性があることが確かめられる。

しかし、図1aによる、完全で十分にメカニスティックな収着/ 拡散データベースを完成させるのに必要なデータは、2000年3月に予定されている次の動燃性能評価報告書の時には、すべての主要核種については入手できていないかもしれない。したがって、ISD データベースシステムはメカニスティックな考察により、 $K_d$ 、 $D_a$ のようなしかるべきパラメータを見積もることにより不足データをバイパスできるように設計されている。この間接的な手順は「バイパスオプション」(Wanner, 1995) と名付けられた。データが不足した場合に託される手順は図1bに示され、図1aと同じ基本機構にしたがっている。このことは、一

貫性と体系化を維持するのに重要である。重要な違いは、図1bの変数 $K_d$ と $D_e$ は図1aと比べて異なる起源をもっていることである。これらの変数はもはやそれぞれの収着や拡散の機構の定量的なモデル化の結果ではなく、むしろ実験的な調査からメカニスティックなふるまいがわかっている他の放射性核種からの類推による体系的な評価の結果である。

たとえば、バイパスオプションだけが考慮されるとしても、信頼できる熱力学データベースが必要とされることを指摘することは重要である。なぜなら、空隙水中の化学種の同定は拡張Wannerモデルからから予想されなければならないから。さらに、化学的な類似種を用いて主要元素の $K_d$ を計算するためには、イオン交換や表面錯体の相対的な寄与のような基本的な収着の振る舞いがわかっていなければならない。文献値に対して、どのような計算もチェックできることがきわめて重要である。このことから、適切に報告されている収着、拡散データベースの編集が必要となる。

### 3. 収着及び拡散データベース (Sorption (SDB) and diffusion (DDB) database)

前節で指摘したように、収着、拡散データベースの編集は、図1bに示されているISD バイパスオプションを適切に使うために必須である。ISD システムの中で、分配係数や見かけの拡散係数の編集が使えるためには、これらの編集が単なる勧められた多くのリストであるよりも、むしろそれぞれの実験条件を考慮し、できるだけたくさんの情報を含んでいることが必要である。適切な引用により、収着や拡散データベースに含まれるデータは、ISD システムに含まれる機械学的なモデルの出力に対して、チェックされるかもしれない。その逆もまた同様である。

#### 3.1 分配係数と見かけの拡散係数

(Distribution coefficient and apparent diffusivity)

分配係数 $K_d$ と、見かけの拡散係数 $D_a$ は、収着、拡散データベースに含まれる基本データを構成する。どちらのパラメータも、主要元素の振る舞いを、しばしば複雑なシステムで、一つの数に要約することにより得られる。このように、背景で使われた電解液、使われた鉱物の表面特性、固相/ 溶液の割合、乾燥密度と同様、方法論、温度、酸化還元状態のような一般的な実験条件は、これらの値に暗黙のうちに含まれている。処分容器の埋め戻し材のベントナイト中の放射性核種の振る舞いを評価するためにこれらのデータを使うことは、収着、拡散機構がわかっている場合にのみ、完全に正当化される。そして、状況によっては、実験結果を再現できるモデルの一手段となる。

## 3.2 背景 (Background)

### 3.2.1 分配係数Kd (Distribution coefficient, Kd)

分配係数、収着係数と呼ばれる主要元素のKd値は、主要元素の表面濃度と、溶液中の濃度との比で定義される。

$$Kd \text{ (m}^3\text{/kg)} = \frac{\text{元素の (固相) 表面化学種の化学量論的合計 (mol/kg)}}{\text{元素の溶液中化学種の化学量論的合計 (mol/m}^3\text{)}} \quad (1)$$

分配係数は、普通、溶液収着実験により決定される。その場合、着目する元素の既知量が、固相物質（例えばベントナイト等）に加えられる。その逆もまた同様である。分配係数は、次のように計算される。

$$Kd = \left[ \frac{C_{\text{init}} - C_{\text{equil}}}{C_{\text{equil}}} \right] \frac{v}{m} \quad (2)$$

$C_{\text{init}}$  : 重要核種の初期液相濃度 (mol/m<sup>3</sup>)  
 $C_{\text{equil}}$  : 重要核種の平衡時液相濃度 (mol/m<sup>3</sup>)  
 $v$  : バッチ試験で使用了溶液量 (m<sup>3</sup>)  
 $m$  : バッチ試験で使用了固相量 (kg)

酸化還元状態、pH、背景の電解溶液中の他のイオンの濃度のような、使用された実験条件もまた、暗黙のうちに分配係数の中に含まれている。その結果として、与えられた固相／溶液の割合で定義されたKdは、普通、異なる固相／溶液の割合では、有効ではない。さらに、溶液中の成分の違いは、異なる元素に異なる様相で影響を与えることを強調するのは重要である。例えば、アルカリ土類元素は、水のような溶液では加水分解せず、主としてイオン交換を通して、吸着するが、このアルカリ土類元素の振る舞いは、溶液中の他のアルカリ土類元素の濃度の影響を強く受け、直接的にpH値によるわけではない。他方、アクチニド元素はかなり加水分解し表面錯体反応を通して吸着するが、この場合は、逆である。したがって、Kd値の評価にあたっては、元素の化学的な特性を頭に入れておかなければならない。このことについては、次節でそれぞれ個別の元素について議論する。

先に指摘した通り、分配係数は、点状の値を代表し、与えられた条件の組に対してのみ有効である。同様に、Kd値はそれぞれの実験法、特に、相分離に使われた方法の影響を受ける。したがって、付加的な情報を含まないKd値をリストアップした表は、あまり使用価値がない。重要な化学情報と実験的な技術の報告は二つの理由により必要である。

- ・一つ目に、分配係数を解釈するために、実験の化学的条件がわからなければならない。  
(例えば、メカニスティックな収着モデルの助けにより)
- ・二つ目に、化学的な条件や実験的な技術についての情報により、読者が編集されたKd値の質を評価することが可能となる。

従って、次節に示すKd値の編集は、かなり詳細な実験条件、技術の記述を提供する文献のKdだけを載せている。考慮された文献は次の要領でチェックされた。

- ・固相の描写（ミネラルの型か、あるいは沈殿物や岩の構成物の型か、陽イオン交換容量）
- ・平衡状態の溶液の描写（pH、他のイオンや存在するリガンド）
- ・平衡の動的な確認（または、少なくとも平衡状態に達していると思なすのに十分な反応時間がとられていること）
- ・条件がコントロールされていること（温度、酸化還元条件）
- ・主要元素の初期濃度が報告されていること
- ・相分離に用いられた技術

### 3.2.2 見かけの拡散係数Da (Apparent diffusivity, Da)

図1示したように、見かけの拡散係数DaはISDシステムの最終的な出力であり、性能評価に決定的なパラメータである。Daの導出は、もう一方の報告書「ベントナイト中のセシウムの拡散のISDモデル化 (ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite)」に詳細に記述されている。ここでは簡潔に記述する。

DaはKdによることを記述するのは重要なことである。 $\epsilon$ 、 $\rho$ はそれぞれ圧縮ベントナイトの空隙率、乾燥密度であり、 $D_p$ は主要元素の空隙拡散係数である。

$$D_a = \frac{\epsilon}{(\epsilon + K_d) \rho} D_p \quad (3)$$

$D_p$ は収着が無いときのベントナイト中の空隙内の拡散係数であり、水中の核種の拡散係数 $D_w$ と次の関係にある。

$$D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_w \quad (4)$$

因子  $\delta / \tau^2$  は拡散する核種とベントナイトの空隙との相互作用を記述する。この項についての詳細な記述については、もう一方の報告書「ベントナイト中のセシウムの拡散のISDモデル化 (ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite)」を参照。

見かけの拡散係数は、通常in-diffusion法、すなわち非定常状態の実験から決定される。この実験の結果は、ソースから固体へと広がる濃度プロファイルである。見かけの拡散定数は、実験データに理論カーブをフィッティングすることにより得られ、実験の初期条件によって2つの異なる場合に分けられる(Crank, 1975)。主要元素の定常的な濃度がソースで存在する実験では、この元素の無限で定常的な供給が拡散で有効である。そして、次の方程式が適用される。

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (5)$$

ここで、 $C$  は重要核種の濃度、 $C_0$  は重要核種のソース部濃度、 $\operatorname{erfc}(y)$  は誤差関数である。ソースに定常的な量のトレーサAがある場合には、次の方程式が有用である。

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{2s\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[ -\frac{x^2}{4Dt} \right] \quad (6)$$

$s$  はベントナイトと溶液の間の最初の接続面積を表す。through-diffusion法の実験では、評価対象の元素が試料中を拡散していく。すなわち、この元素が高濃度である溶液から、その元素がとても低い濃度である溶液へと移動していく。このような実験では、定常状態が実現されなければならない。 $Da$ は次の関係により得られる。

$$Da = \frac{R \cdot d}{s(C_1 - C_2)} \quad (7)$$

$R$  は主要元素の全輸送速さ(mass/time)、 $d$  は固体試料の厚さ、 $C_1$ と $C_2$ はそれぞれサンプルの高、低濃度側の主要元素のバルク濃度である。いわゆるtime-lag法という特別な場合があって、低濃度側の主要元素の初期濃度が0の場合がある。その場合、 $Da$ は次式から得られる。

$$Da = \frac{d^2}{6 T} \quad (8)$$

(注：原文では上式右辺上項が  $s^2$  と記載されているが、上式が正解である。)

ここで、 $T$  は時間に対してサンプル中を拡散したトレーサの累積量をプロットし、定常状態における漸近線を時間軸まで外挿することにより求められる。

数々のプロセスと、実験条件を一つの数にまとめるという意味で、見かけの拡散係数  $Da$  は分配係数  $Kd$  と似ている。実際のところ、 $Da$  はすでに  $Kd$  に含まれているすべてのパラメータを含む。その他に、拡散経路、拡散するイオンと空隙表面との相互作用のような、いくつかの別の、付加的なパラメータも含む。加えて、この時点では、どのモデルが拡散実験の解釈に用いられるべきかははっきりしない。これらの論点は、もっと詳しく、もう一方の報告書「ベントナイト中のセシウムの拡散のISDモデル化 (ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite)」で議論されている。文献中で報告されている見かけの拡散係数は、 $Kd$  値と同じ慎重さで解釈されるべきであることが明らかである。前節で述べた通り、 $Da$  の編集について、同じ手続きと原理を適用した。

#### 4. 主要元素のデータ編集 (Data compilation for key elements)

文献中で報告されている分配係数と見かけの拡散係数を選ぶときの一般的な前注意については、すでに前節で議論した。それに加えて指摘しなければならないのは、すべての著者が  $Kd$  値をまともに報告しているわけではないことである。例えば、かわりに元素の初期濃度や平衡時の濃度が与えられて、それから  $Kd$  値は式(2)より計算する場合がある。たいていの著者は、報告したデータの不確かさのはっきりとした評価をしていない。したがって、それらの健全性を一般的に評価するのに足るように、実験的な手順が十分詳細に記述されていることが重要である。この報告書で紹介されているデータの編集はpH、電解液構成成分、用いた相分離技術などの十分な付加的な情報を含んでいるので、読者は報告されたデータの一貫性をチェックすることができる。

##### 4.1 ラジウム (Radium)

###### 4.1.1 化学的な特徴と可能な類似種

(Chemical characteristics and possible analogs)

ラジウムはアルカリ土類元素であり、溶液中では  $Ra^{2+}$  として存在すると予想される。そ



の特徴は $\text{Sr}^{2+}$ とよく似ている。どちらのイオンもスメクタイトとイオン交換機構を通して相互作用すると考えられる。このように、ISD バイパスオプションによるとSrはRaの化学的類似種と考え、Raについてのデータ編集をSrを含むように拡張した。

#### 4.1.2 ラジウムとストロンチウムの分配係数

(Distribution coefficients for radium and strontium)

いくつかのベントナイト中のRaとSrの分配係数の編集が、その物質や実験条件についての有用な情報とともに、表1と表3にそれぞれ与えられている。いくつかの粘土無機物や、粘土鉱物を含む自然堆積物や岩についても含まれている。図2、図4に、Ra、Srについての分配係数が、範囲及び平均値の形でまとめられている。シミュレートした空隙水の性質や、それぞれの鉱物の特性のような、表1や表3に含まれていない付加的な重要な情報については、Raについては表2に、Srについては表4～7に示した。

Raの、粘土鉱物や、雲母のような他の層状ケイ酸塩への収着について報告されている分配係数の広がり是比较的小さい。たいていのKdは $0.5\sim 10\text{ m}^3/\text{kg}$ の間に分布する。異なる条件下で得られたKdを比較することは、3.2.1項で説明したようにならずしも正しくないけれど、Raの収着をめぐる、一般論が導かれるかもしれない。カオリナイトについて最も低いKd値となった。このことは妥当なように思われる。なぜなら、カオリナイトは1:1型粘土鉱物であるから、2:1型ケイ酸塩よりもイオン交換するサイトが少ないと予想される。スメクタイト（モンモリロナイトとノントロナイト）について得られたほとんどのKdは比較的大きく、最も大きな値が雲母鉱物について得られている。この理由については、同構造の置換のタイプによると類推される。この置換は、スメクタイトにおけるよりも、雲母における方がより鉱物表面に近いところで起こる(Dixon and Weed, 1977)。カオリナイトやモンモリロナイト上のRaのKdが、いくつかの異なる固相/溶液比について図3に比較されている。スメクタイトとイライトに富むLondon粘土について、一つの鉱物相で得られた分配係数は概してよく再現されている。かけ離れて小さいKdがシリカについて見られる。シリカは、シラノール基を含むが、永続する構造的電荷を持たないことから、Kdが小さいのは、イオン交換反応を通して吸着する元素についてだと予想される。

予想された通り、固相/溶液比は結果のKd値に重要な影響を及ぼす。このことが、二つの選ばれた実験の組について図3に示されている。高い固相/溶液比では、Kdの値は系に存在する固相の総計によって、とても敏感に変わる。このような条件下でKdを比較する場

合には、注意が必要である。

概して、表 1 に示されたデータは、Ra について予想される化学的振る舞いと一貫性がある。Ra についての Kd の決定は、用いた相分離技術にあまり敏感でないことも明らかである。実験で用いた Ra の初期濃度は十分低かったので、固相 Ra 相の沈殿は実験に重大な影響を及ぼさないと仮定できる。

測定した Ra についての固相/溶液比の影響が図 3 に示されている。この効果はしばしば見られるが、これは固相/溶液比によって起こるのではなく、存在するベントナイトの総量の増加とともに溶液中の組成が変化することによる。たいていのベントナイトや粘土は可溶性不純物を含むので、異なる固相/溶液比は、それぞれの平衡状態にある異なる溶液の組成に対応する。(次節のモデル計算も参照)

ストロンチウムの収着データの概略をクニピア F やワイオミング MX-80 ベントナイトを含むいくつかの粘土について図 4 に示した。一般的に、Sr の分配係数は Ra について見られる値と同じ範囲に分布する。このことは、Sr は Ra の有用な化学的類似種であることを示唆する。カオリナイト (Resadiye 粘土) の収着について得られた Ks はモンモリロナイト (Mihallicik 粘土) について得られた値よりも、約一桁ほど小さいものとなっている。モンモリロナイトとカオリナイトへの収着の相対的な違いは Sr と Ra についてはほぼ同じである。背景の電解液中の競合するイオンの効果が Muurinen (1985, 1987) が得たデータによりよく図解されている。Na<sup>+</sup> が高濃度で溶液中にあると、有効なイオン交換サイトについて Sr<sup>2+</sup> と効果的に競合することができ観察される Kd を著しく低下させる。

#### 4.1.3 ラジウムとストロンチウムの見かけの拡散係数

(Apparent diffusivities for radium and strontium)

いくつかのベントナイト中の Ra と Sr の見かけの拡散係数の編集が、物質や、実験条件の有用な情報とともに、表 8 に与えられている。砂岩や花崗岩に加えて、粘土鉱物を含むいくつかの天然沈殿物や岩についても含まれている。図 5 に、Ra と Sr の見かけの拡散係数が、範囲及び平均値の形でまとめられている。シミュレートした空隙水の成分やそれぞれの固相の特徴のような付加的で重要な情報は表 9 ~ 11 及び前節に示している。ベントナイトや他の天然粘土中の Ra や Sr の見かけの拡散係数は、同じ広がりの中 (すなわち、 $1 \times 10^{-10}$  ~  $1 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s の間) にある。Ra については、砂岩について、いくつかの値が報告されている。Sr については、花崗岩について得られたいくつかの Da が有用である。花崗岩につ

いての見かけの拡散係数が粘土について見られる領域にほぼ入っているのに対し、花崗岩で測定された $D_a$ は比較すると何桁か小さい。たぶん、これは拡散に有効な空隙の違いによると考えられる。前節で報告された収着データから予想されるように、概して、 $R_a$ と $S_r$ は同じ拡散の振る舞いを示す。

## 4.2 キュリウム (Curium)

### 4.2.1 化学的な特徴と可能な類似種

(Chemical characteristics and possible analogs)

キュリウムは、水に近い溶液では通常+3価の価数を持つアクチニド元素である。 $Am$ との化学的な類似について、よく証拠づけられている(例えばWatters et al. 1983)。 $Cm$ について有用なきちんと記録されている収着データは事実上なく、したがってこの報告書では $Am$ との類似が当てにされている。どちらの元素も加水分解し、表面錯体機構によって、強く吸着することが予想される(Moulin and Stammers, 1989; Stammers and Dolo, 1990参照)。

### 4.2.2 アメリシウムの分配係数

(Distribution coefficients for americium)

ベントナイトや粘土について得られた $Am$ の分配係数の編集が物質や実験条件についての有用な情報とともに表2に示されている。包括的な $Am$ の収着への表面錯体とイオン交換機構の相対的な寄与の評価の第一近似ができるように、Al、Si、Fe酸化物のデータも含まれている。方解石と同様、これらの鉱物群を含む天然沈殿物のデータも示されている。表8のデータは再びグラフにまとめられている(図6)。

$Am$ について文献で報告されている分配係数の範囲は、 $S_r$ と $R_a$ について示されている結果と比較するとむしろ大きい。これは、 $Am$ とアルカリ土類元素の化学的な振る舞いの違いを反映している。後者は、収着の振る舞いが他の陽イオンの存在によって主に影響されている水和イオンとしてほとんど独占的に存在するのに対し、 $Am$ は直ちに加水分解され、したがって溶液中の化学種同定の振る舞い、またpHに敏感に依存した収着の振る舞いを示す。

さらに、 $Am$ は鉱物表面にさらされた機能性のOH基と表面錯体を形成すると予想される(Righetto et al., 1988; Moulin and Stammers, 1989; Stammers and Dolo, 1990)。このタイプの吸着機構は、溶液中の水酸化錯体形成と類似したpH依存性を示す(Stumm and Mo

rgan, 1986)。概して、報告されているAmの分配係数は大きい。特にAl、Fe酸化物は大きい。このことは、表面錯体形成は、Amの支配的な吸着機構であるという仮定により説明されるかもしれない。正に帯電したAm種もまたイオン交換サイトに吸着することができる一方で、これらのサイトは他のどのような陽イオンに対しても同じ親和性を示す。配位結合を形成できる元素、すなわち、アルカリやアルカリ土類元素ではない元素だけが、表面錯体サイトでAmと競合することができる。Higgo et al. (1983)により得られた天然沈殿物の結果も同じ傾向を示す。酸素に富むDSS (DSS : 酸化物、スメクタイト、イライト、方解石に富む深海沈殿物) の陽イオン交換容量はスメクタイトに富むDSS より低い、Amの吸着は明らかに最初の状態では高い。

#### 4.2.3 アメリシウムとキュリウムの見かけの拡散係数

(Apparent diffusivities for americium)

ベントナイト、ベントナイト/砂の混合物、花崗岩について得られたAmとCmの見かけの拡散係数の編集が表4に、物質や用いられた実験条件等の有用な情報とともに示されている。表14のデータは図7にグラフの形でまとめられている。

#### 4.3 トリウム (Thorium)

##### 4.3.1 化学的な特徴と可能な類似種

(Chemical characteristics and possible analogs)

CmとAmのように、Thはアクチニド元素である。溶液中では+4価で存在する。他のアクチニド元素と同じように、Thは水酸化イオンを含めた溶液中のリガンドと配位結合をつくる著しい傾向がある。この元素について申し分のない化学的な類似種は存在しない。むしろ、Thはその安定した酸化状態のため、他の4価のアクチニドの類似種として使われる。

##### 4.3.2 トリウムの分配係数 (Distribution coefficients for thorium)

Si、Al酸化物と鉄の水酸化酸化物について得られたThの分配係数の編集が表15に、物質や実験条件についての有用な情報とともに示されている。ベントナイトや純粘土について、今の所十分に報告されている研究の結果は、入手できない。表15にさらに含まれているのは、天然堆積物及びかなりの量の粘土鉱物を含む凝灰岩のデータである。表15のデータは再び図8のグラフにまとめられている。

Thの様々な鉱物への収着で見られる大まかな傾向は、予想される通り、Amについてすでに議論されているものに類似している。平衡状態の溶液のpHが、Thの収着を左右している最も重要なパラメータであることが明らかである。また、金属酸化物、特にアルミニウム酸化物は、Thの最も有効的な吸着媒体である。Thの分配比は、獲得されたデータを別にすれば、Amについての値よりもいくらか小さいことが明らかになる。ただし、アルミニウム酸化物、ゲーサイト、シリカのデータは、低pHについて得られていること（表15参照）を付記しなければならない。

#### 4.3.3 トリウムの見かけの拡散係数 (Apparent diffusivities for thorium)

トリウムについては、文献でほとんど拡散測定値が得られない。MX-80 ベントナイト中のトリウムの見かけの拡散係数の編集が表16に示されている。これらのデータは、比較しやすくするため、図7にまとめられている。

## 5. 収着モデル (Sorption modeling)

前述したように、化学モデルを完成し、試すために、実験で得られた収着データを編集することも有用かもしれない。このような仕事を実行に移すために、きちんと特徴づけられた固相と溶液を含む実験システムに対応する実験の収着データが入手できることが必要である。また、収着に関わるプロセスを、適切な明確さで知らなければならない。そして、実験データを説明できる、意味のあるメカニスティックな定数を選ぶことができなければならない。

これらの理由により、現在の努力は、実験の分配係数の文献値を解釈することに向けられている。解釈の手段は、拡張Wannerモデルを、RaとSrを主要元素として主眼におき、主要元素の溶液、表面の化学種同定をモデル化することによる。これらの元素について、吸着機構として、イオン交換が予想される。さらに、よく知られたベントナイトMX-80について、広い範囲の溶液条件で実行されたいくつかの収着研究は、有用である。これにより、定義されたイオン交換モデルを異なる条件下で試すことができる。今までのところ、主に、これらの元素については吸着機能がはっきりとは完成されていないという理由で、Cm(Am)とThについて、収着モデルを発展させる試みはなされていない。例えば、StammoseとDolo (1990)は表面錯体モデルでAmの粘土上への収着を記述しているのに対し、Shibutani et al. (1994)はクニゲルVIベントナイトへのAmの収着をイオン交換を用いて記述している。このような複雑な状況はメカニスティックなモデル化を不可能にし、フィッティングの訓練しかできなくしてしまう。

### 5.1 RaとSrのモデル化のアプローチ (Modeling approach for Ra and Sr)

典型的なアルカリ土類元素として、Raはスメクタイトの構造電荷サイトの場所にイオン交換を通してベントナイトに独占的に吸着すると予想される。他の根拠がない場合、イオン交換は可逆であり、一つの型のサイトごとに起こることが、さらに仮定される。すると、Raのベントナイトへの収着のメカニスティックなモデル化は、Raのイオン交換定数を定義することにより、また、それを拡張Wannerモデルに供給することにより、コンピューターコードMIN-SURFを用いて実行される。すでに指摘した通り、SrはRaの適切な化学的類似種と考えられる。このように、RaとSrのどちらにも、たった一つのイオン交換定数が定義されている。この定数はFletcherとSposito(1989)の文献からとられた。その文献によると、モンモリロナイト上で $Sr^{2+}$ と $Na^+$ の交換は次の関係で表される。



(9) 式で与えられるイオン交換定数はモル分率の定式化に対応する。したがって、直接的に拡張Wannerモデルで使えるかもしれない。現在のモデル化の努力で使われた拡張Wannerモデルのパラメータは表17にまとめられている。それぞれのベントナイト中に存在する不純物のようなさらに進んだ入力パラメータは、モデルの結果とともに次節で議論する。RaとSr、そして他のすべての元素の水中の化学種同定も、Wanner(1995)の添付資料Eに与えられている熱力学データを用いて拡張Wannerモデルを用いて考慮されている。

## 5.2 バッチ試験でのRaとSrの収着のモデル化と解釈

(Modeling and interpreting Ra and Sr sorption in batch experiments)

すべてのモデルの結果と実験値Kdの比較が図9に示されている。モデルのすべての結果は表17の定数を用いて計算されている。すなわち、よりよいフィットを得るために、定数を修正することはどのような場合についても行われていない。図9は、使用されたモデルが0.001 ~1 規定のNaClや、総合的な地下水を含む広い条件範囲にわたって、RaとSrのKdを予想することができることを示している。RaとSrの分配を支配している重要な因子は有効なイオン交換サイトについて、競合できる陽イオンの溶液濃度であることが明らかになる。このことは、入力する溶液の組成と、RaとSrの収着に関して、異なるベントナイト中に含まれる可溶性不純物の総量の重要性を強調する。この関連で用いられたモデル化のアプローチと、対応した結果は、次節で、それぞれのシステムについて詳細に議論される。

### 5.2.1 OhnukiとKozai(1994)による実験

(Experiments by Ohnuki and Kozai(1994))

OhnukiとKozai(1994)の実験では、クニピアFを1規定のNaClで三度洗い、蒸留水で洗浄するという手続きでつくられたNaスメクタイトを使用している。従って、Na<sup>+</sup>だけが最初から交換サイトに存在すると考えられる。電解質溶液として、OhnukiとKozai(1994)は0.01M Na酢酸塩/pH5.5の酢酸溶液を用いた。MINEQL/EIR(添付資料A参照)の助けを得て、pH5.5におけるこの溶液の化学種を同定する計算をすることにより、この溶液中のH<sup>+</sup>の総量を計算した。計算されたH<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>酢酸イオンの総量は、拡張Wannerモデルの平衡状態の入力として、直接的に使用された。

表4、表17で与えられるパラメータを用いて、実験(10g/L)で使われたベントナイト／

水の比について、Srの溶液中、表面の化学種同定が計算されている。ただし、はじめに存在する交換可能なイオンは、100 %Na<sup>+</sup> であると仮定されている。クニピアFの組成を考慮して、石英と方解石の平衡を仮定した。入力溶液の組成は表18に与えられている。CO<sub>2</sub>については、閉じた系が仮定されている。

10g/L のクニピアF の溶液の平衡により、最終的なpHは9.26となる。OhnukiとKozai(1994) は最終的なpHを報告していないので、pHは5.5 に固定されていない。Srとベントナイトのイオン交換サイトについて、方解石との平衡や、方解石の欠如を仮定して計算された沈殿が結果のpHと計算されたKdとともに表19に与えられている。Srの化学種同定によると、溶液中の残留Sr濃度はとても小さく、測定された、また、計算されたKdはSrの分配の小さな変化に対してとても敏感であることが示されている。クニピアF に存在する微量の方解石が溶液と平衡状態にあると仮定しても、また不活性であると仮定しても、Srの化学種同定や、イオン交換サイトにほとんど変化を与えない。このような不確かさを考慮に入れて、計算されたデータと測定されたデータは良好に一致する。

### 5.2.2 Muurinen et al. (1985, 1987)の実験

(Experiments by Muurinen et al. (1985, 1987))

拡張Wannerモデルのパラメータが、表17に与えられている通りに、再び使用されている。実験の中で、Muurinen et al. (1985, 1987)はWyoming ベントナイトMX-80 を使っている。ベントナイトの特徴については、表5に与えられた通りに使われている。入力溶液として、Muurinen et al. (1985, 1987)は、ほとんどの場合に、異なる濃度のNaCl溶液を使った。著者は溶液のpHを報告していないので、拡張Wannerモデルの入力として、先に化学種同定の計算をすることなく、異なるNaCl溶液が直接使われている。拡張Wannerモデルで入力として使われている合成地下水L-GWの組成は表6に与えられている。また、Muurinen et al. (1985, 1987)は初期Sr濃度を報告していない。すべてのモデル化に際し、1.00E-9 が用いられている。

拡張Wannerモデルで予想されるSrの化学種同定から計算されるKd値は図9に示されている。これらのデータは、溶液中でSr<sup>2+</sup>以外のイオン交換し得るイオンの濃度が強く影響を与えることを示している。Srについて計算されたKd値は、Sr<sup>2+</sup>とNa<sup>+</sup> の間の競合により、主に支配されている。考慮された実験条件の範囲の広さを考慮に入れると、実験データと計算データの一致は良好である。



### 5.2.3 Ames et al. (1983b)の実験

(Experiments by Ames et al. (1983b))

Ames et al. (1983b)が用いた固相は、純モンモリロナイトであると報告されている。最初に存在する交換可能な陽イオンの相対量を著者は与えていない。すべてのモデル化の用途で、表1のイオン交換容量120meq/100gが使われている。そして不純物は考慮されていない。最初に存在する交換可能な陽イオンによって、二つの異なるアプローチがとられている。溶液として、Ames et al. (1983b)は0.01規定NaClを用いた。そして、彼らは実験系についてpHを6.5と報告している。Raの初期濃度は $2.33E-7$ とAmes et al.により報告されている。そして、この値がずっと使われている。初期溶液はとても薄いので、また、ここで考慮されている実験ではベントナイト/水比が比較的高いので、pHと、交換可能な陽イオンの相対濃度が、Raについて予言されるKd値を支配する重要なパラメータである。これらの効果についての概要が表20に与えられている。

OhnukiとKozai(1994)の実験と同様、主要元素の吸着濃度は溶液中の残留濃度よりずっと大きい。表20で考慮されたすべてのシナリオについて、Raの計算された吸着濃度はおよそ $2.6E-7$ である。そして、溶解していない核種についての総和は三桁ほど小さい。前述の通り、有効な交換サイトについて $Ra^{2+}$ と競合できるほんのわずかの濃度のイオンは予測されるKd値に対して強い影響力をもつ。

### 5.2.4 Benes et al. (1985)の実験

(Experiments by Benes et al. (1985))

Benesら(1985)はその実験で用いた天然ベントナイト中に含まれる可溶性の交換可能な陽イオンについて報告していない。したがってすべてのモデル計算は、MX-80(表5)について報告されている、最初に存在する交換可能な陽イオンの相対量を用いて実行されている。存在する可溶性の不純物を考慮に入れて、二つのアプローチが実行されている。すなわち、どのような不純物も存在しないと仮定されているか、または、MX-80(表5)に存在する不純物はBenes et al. (1985)が使ったベントナイトの典型であると仮定されている。これらの二つのアプローチが、Benes et al. (1985)による実験データ報告に対して、広いベントナイト濃度(0.2~100g/L、図1参照)にわたって検証された。入力溶液は、MINEQL/EIRの助けを用いて、pH7.47のHCl溶液中に0.01M Naほう酸塩を入れたものの化学種同定を計算することにより入力溶液はシミュレートされた。

拡張Wannerモデルのすべての他の入力パラメータは、表17に与えられている通りに使われた。最初に、 $1E-13\text{mol/L}$ の $R_a$ が存在した。ベントナイト濃度の関数として、それぞれの実験結果とともに、すべてのモデル計算の結果が図10にプロットされている。このプロットは、イオン交換機構を通じて吸着する元素に対して、可溶性不純物がふるまう重大な役割について示している。MX-80に含まれるのと同じ割合でBenes et al. (1985)が使ったベントナイト中に可溶性不純物が存在するという仮定はおそらく正しくないけれど、このアプローチを通して、満足のいく方法で実験結果を記述することが可能である。とくに、ベントナイト/溶液比の増加とともに測定された $K_d$ 値が減少することが、このモデルではとてもよく再現されている。それとは対照的に、可溶性不純物が存在しないと考えるモデルでは、この傾向を再現できない。可溶性不純物が存在しないと、溶液組成は、存在する交換可能な陽イオンの影響と、続いて起こるイオン交換反応の影響だけを受ける。したがって、ベントナイト/溶液比が増加しても溶液組成はほぼ定数のままであり、結果の $K_d$ 値は、存在するベントナイトの総量にほとんど依存しない。

## 6. 空隙水組成のモデル化 (Modeling of porewater composition)

圧密クニゲルV1ベントナイトに対応する空隙水組成は、拡張Wannerモデルを用いて、入力パラメータを表17に与えられたものとして、計算される。それぞれのベントナイトの特徴は表13に与えられており、すべての計算で乾燥密度 $1800\text{kg/m}^3$ が使われている。このアプローチを用いて、空隙水組成が、4つの異なる動燃文献地下水と接触したクニゲルV1についてモデル化されている。

### 6.1 動燃参照地下水 (PNC reference groundwaters)

2000年3月に予定されている次の性能評価報告書に向けて、動燃は4つのモデル地下水を考慮している(動燃1992)。それぞれの地下水タイプを定義するためにとられたアプローチは、動燃(1992)に記述されている。それぞれの地下水の組成は、動燃(動燃, 1992; Yui, 1996)により得られた。拡張Wannerモデルへの入力としてこれらの地下水を使う前に、それぞれの化学種の同定が、MINEQL/EIRを用いて計算されている。表21に、付加的な有用な情報とともに、4つの地下水の組成が与えられている。

3つの地下水(FRHP、FRLP、SRHP)は直ちに沈殿する鉱物に関して、過飽和している。また、地下水FRLPは電氣的に中性ではなく、その電荷不均衡は、60%にのぼる。この電荷

不均衡は与えられた低pH値による。このpH値に到達するために、さらに  $H^+$  イオンを加えなければならない。このことにより正電荷（陽イオン）過剰となる。

## 6.2 圧密クニゲルV1の空隙水組成

(Porewater composition of compacted Kunigel-V1)

4つの動燃文献地下水にそれぞれ接触したクニゲルV1の空隙水組成は、乾燥密度 $1800\text{kg}/\text{m}^3$ で、拡張Wannerモデルの助けによりモデル化されている。モデルの入力パラメータは表17、ベントナイトの特徴は表13、モデルの入力として使われた地下水組成は表21に与えられている。クニゲルV1中の石英の含有量が高いので、すべての溶液が石英と平衡状態にあると考えられる。クニゲルV1に含まれるすべての可溶性不純物は、完全に解析されていないと仮定されている。さらに、それぞれの地下水について表21にリストされた沈殿した鉱物は、それぞれの溶液と平衡状態にあると仮定されている。結果の空隙水組成は表22に与えられている。

陽イオン水酸化錯体と同様に、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ についてイオン交換相互作用が定義されていないことを記さなければならない。さらに、どちらの陽イオンも、ベントナイトのエッジサイトで機能性の基を配位できなければならない（表面錯体）。

## 7. ISD データシート（収着部）と主要元素の化学種同定

(ISD data sheets (sorption part), and key element speciation)

Wanner(1995)の報告書で定義されたように、ISD データシートは収着／拡散を統合する概念に形式的に対応する完全なデータ記録である。この報告書では、これらISD データシートの収着部だけが完成されており、拡散部については動燃の専門家と共同研究して評価されることが必要である。これは、割れ目の距離や、ベントナイトの特徴や、箱の中の屈曲に関するパラメータを含む。また、それぞれの主要元素について拡散核種が定義されなければならない。

この報告書で考慮されたすべての主要元素について、溶液中の化学種の同定が計算されている。対応する熱力学データベースはラベルMIN-SURF. 2をもっている。この熱力学データはWanner(1995)の添付資料B に詳細に記されたMIN-SURF. 1の熱力学データと、アメリカウムのデータを除いて本質的に同じである。MIN-SURF. 2はAm錯体についての熱力学データやSilva et al. (1995) (添付資料A 参照) からとった固相のデータを含む。したがって、

すべてのISD データ記録は微量まで質が確かであってほしいことから、適切なラベルを必要とするので、拡張Wannerモデルで使われた熱力学データベースが少しでも変わると、新しいラベルの熱力学データベースとなる。

Raについて、分配係数と空隙水の化学種の同定が拡張Wannerモデルの助けにより計算されている。モデルパラメータは表17に与えられている。ベントナイトの特徴は表13に与えられている。CmはAmとの類似を用いてモデル化されている。AmとThのどちらについても、空隙水中の化学種の同定は、表22に与えられたデータを化学種同定コードMINEQL/EIRの入力として使うことによりモデル化されている。AmとThのどちらについても収着モデルは行われていない。表12、表15の編集データから妥当なKd値が評価されるかもしれない（バイパスオプション）。

計算では、多くの潜在的な重要な反応は考慮されていない。Al(III) とFe(II)、また、それらの陽イオンの水酸基について、イオン交換定数が定義されていない。これらの元素のどちらも、ベントナイトのエッジサイトで表面錯体反応を行うように思われる。このような反応は空隙水組成とpHに影響を及ぼし、したがってRaについて予期されたKdについても影響を与える。それと同じほど重要なことに、熱力学データベースMIN-SURF.2はRa、Am、ThとHS<sup>-</sup> との相互作用について信頼できるデータを含んでいない。それでいて、これはほとんどの金属イオンに重要なリガンドであり、いくつかの動燃文献地下水にかなり高い濃度で存在する。いくつかの考慮した主要元素について、特にAmとThについて、固体金属硫化物を通しての溶解度コントロールが期待されるかもしれない。すべてのISD データシートの解釈において、これらの限界に気づかなければならない。

すべてのISD データシートについて、(簡潔のため) 近似的な地下水組成だけが与えられている。それぞれの地下水の組成の詳細について表21に与えられている。「溶解核種」の箱の中には、それぞれの主要元素の総和濃度の1%以上を占める核種だけが与えられている。AmとThのKd値が、この報告書で示されたデータ編集について評価されている。それぞれの条件に最も近く対応するデータが選ばれており、これらのKd値は「保守的選択」や推薦された値を代表しない。溶解したAmとThの濃度は、収着反応を考慮に入れないで計算されている。

表21、表22に既にデータとして示した通り、系で存在する高い濃度のベントナイトは、空隙水組成に強い影響を及ぼす。すなわち、異なる空隙水はもともとの地下水よりも互いに似ている。Raの振る舞いは粘土表面で、おもにイオン交換反応により支配されている。

イオン交換反応を起こすことができる他のイオンとの競合により、予期されたRaのKdはむしろ小さい。すでに指摘された通り、AmとThの収着プロセスは含まれていない。いいかえれば、ISD データシートの次の例で計算されているように、それらの総和の溶解度は、それぞれのAm、Thの提供する固相によってのみ、コントロールされている。Amは沈殿物を形成しない。そして、その解かれていない化学種には、ここで考慮されている数々のリガンドの錯体が含まれる(HS<sup>-</sup>は考慮されていない)。Thの溶解度はThO<sub>2</sub>の沈殿によりコントロールされている。Th(OH)<sub>4</sub>は最も重要な溶解した化学種である。このように、Thの溶解総濃度は2.5E-10M程度の量になり、それぞれの空隙水組成によらない(ここでも、HS<sup>-</sup>は考慮されていない)。

### 第3章 ベントナイト中のセシウムの拡散のISDモデル化 (ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite)

副題：ISDデータベースシステムの機構の中でのメカニスティックな収着／拡散モデル  
の評価  
(Evaluation of mechanistic sorption and diffusion models within the  
framework of the ISD database system)

本章の報告内容は、スイスBMG社により行った調査研究を訳したものである。当該報告の原文は全て本報告書の後半に添付した。本章で引用した節項番号及び図表番号は全て原文と同じであり、その内容については原文参照のこととする。

#### 要約 (Executive Summary)

収着／拡散統合(ISD) データベースシステムは動燃のアプローチによると、相関性を持ったメカニスティックな収着／拡散モデルと同様、基本的なデータベース(地下水組成、ベントナイトの特徴、熱力学データベース)を含む。データベースやモデルの最終的な目標は、圧縮ベントナイトの中の主要放射性核種の見かけの拡散係数 $D_a$ を予測することである。

圧縮ベントナイト、たとえば高い乾燥密度における信頼できる $D_a$ の値の予言値を得るために、分配係数 $K_d$ が、それぞれの乾燥密度でわからなければならない。 $K_d$ の測定値は、低乾燥密度でのみ入手可能なので、関連した条件に対応する $K_d$ を計算するために、メカニスティックな収着モデルが用いられなければならない。この値は、メカニスティックな拡散モデルの主要な入力パラメータとして役立つ。ISDアプローチと矛盾しないために、この収着モデルと拡散モデルの重要な連結のためには、2つのモデルの高度な共存が必要となる。

圧縮ベントナイト中の拡散プロセスのメカニスティックな解釈の主要パラメータは、ベントナイトの空隙の収れん度 $\delta$ である。このパラメータが幾何学的な因子、すなわち、空隙の形の測度であると解釈されるならば、 $D_a$ の正しい予測は不可能である。ISDの概念と両立しない点を修正しなければ、予測された陽イオンの見かけの拡散係数は拡散実験で決定された値よりもより小さくなる。

メカニスティックな収着モデルにおけるのと同じベントナイトの特徴、すなわち、スメクタイトの層表面に存在する構造による負の電荷、に基づいた圧縮の定義を動燃は適用した。現在の概念では、この電荷はイオン交換サイトをもたらす。このサイトでは、移動中の陽イオンが収着し、遅延する。また、空隙中に電場ポテンシャルの場をつくり、これが溶液中の陽イオンを空隙へとひきつける。このひきつけは、実験で観察された高い見かけの拡散係数を説明する。また、圧縮ベントナイト中のイオンの拡散が、正しくモデル化されると同様に、ISDシステムと両立する。収れん度は、空隙中のイオンの濃度の、バルク溶液中での濃度に対する割合として解釈される。

この報告書では、圧縮クニゲルVI、クニピアF ベントナイト中のセシウムの拡散をモデル化するために、この概念が適用されている。構造電荷の収着モデル、拡散モデルの共通の基礎としての構造電荷の補償の程度は、空隙中の電場ポテンシャルと陽イオン交換容量に対する相対的な寄与を決定する。必要な計算を容易にするために、コンピュータコードAPPDIFFが開発された。ベントナイト中のCsの拡散がモデルケースとして使われた。なぜなら、Csの収着モデルはすでに完成されており、実験的に実証されているからである。クニピアF ベントナイトと同様に、クニゲルVI中のセシウムの拡散は、陽イオン交換容量は、両ベントナイト中の構造電荷の68%を代表すると仮定して、広い範囲の乾燥密度についてうまくモデル化される。

## 1. 序文 (Introduction)

他の国の処分戦略と同じように、日本の高レベル放射性廃棄物の処分概念では、圧縮ベントナイトの使用を埋め戻し材 (PNC、1992) として考えている。性能評価は、本質的に、放射性核種の、関連した処分場から生物圏への全バリアを通しての放射性核種の移動のコンピュータシミュレーションによりなる。このことにより、結果としての放射線量の割合を時間の関数として計算することが可能になり、この量は、処分場の安全性の判断に用いられる。放射性核種は廃棄体からの放出のあと、埋め戻し材である圧縮ベントナイトの中を移動して周辺岩盤に達する。埋め戻し材は全移動経路の中で、恐らく最も有効で、予言できるバリアである。したがって、圧縮ベントナイト中の放射性核種の輸送に影響を与えるプロセスの完全な理解に重点がおかれている。

地層中の放射性核種の輸送は、一方で移流により、他方で拡散により生じる。圧縮ベントナイト中の放射性核種の移動は、空隙のサイズが小さいので、拡散だけにより起こる。

圧縮ベントナイト中の拡散は、ベントナイト特性や拡散するイオン、拡散に有効な圧縮ベントナイトの空隙率、拡散するイオンと、ベントナイト表面や地下水との相互作用を含む数々のパラメータの影響を受ける。

メカニスティックな収着、拡散モデルはベントナイト特性の情報を必要とする。加えて、メカニスティックな拡散モデルは、収着モデルによる溶液中核種の情報を必要とする。見かけの拡散係数は、収着モデルから得られたKd値を使うことにより導出可能となる。モデルに付属されるデータセットは、矛盾がないよう、後からの追跡が可能なように、統合化された手法により開発されるべきである。前回の動燃の契約の仕事(Wanner, 1995)の中で、収着/拡散統合データベースの概念を紹介した。この報告書では主要核種の圧縮ベントナイト中の拡散を、両立するメカニスティックな収着拡散モデル(Wanner et al., 1992, 1994, Sato et al., 1995)を用いてモデル化する試みを紹介する。

圧縮ベントナイト中の多くの放射性核種について、拡散測定が報告されているが(もう一方の報告書、ISDデータベースシステム: データ編集参照)、メカニスティックなパラメータを導出する試みが難しいことがわかった。物理的(拡散)プロセスと同様に、化学的(収着)プロセスが典型的な拡散実験で重要であるから、しっかりと解釈するために、これらの機構をよく知らなければならない。見かけ上の実験結果とモデルの不一致を解釈する試みの結果、通常、物理的機構に基づいているいくつかの異なるアプローチへと到達した。この研究は、不満足な状況や、動燃廃棄物取扱いプログラムが圧縮ベントナイト中の放射性核種の正しい予言可能なモデル化におくウェイトを考慮して行われた。セシウムは、比較的単純に化学種が同定されるため、またイオン交換モデルの存在により、セシウムとモンモリロナイトの相互作用を広い実験条件にわたって記述することが可能なため(Wanner et al. 1995)、主要放射性核種として選ばれた。セシウムはまた、動燃性能評価の中で、最優先元素である。

主な考えは、適切なベントナイト中のセシウムの拡散モデルを選び、存在する化学的モデルとの完全な首尾一貫性、両立性を維持したまま、その物理的なパラメータを最適化することである。この仕事は、BMG Engineering Ltd. のM. Boonekamp により実施された。この報告書はBoonekamp(1995)に基づいている。



## 2. 背景 (Background)

### 2.1 拡散の数学的な記述 (Mathematical description of diffusion)

多孔質媒体中のイオンの拡散は、一般的に次に示すFickの第二法則で記述される。

$$\frac{d C(r, t)}{d t} = D \nabla^2 C(r, t) \quad (1)$$

ここで $C(r, t)$ は場所と時間の関数としてのイオンの局所濃度である。Dは拡散係数であり、 $\nabla^2$ はラプラス演算子である。この報告書で扱われた実験とモデルの中では、一次元系だけが考慮されている。その場合、式(1)は次式のように簡単化される(Crank, 1975)。

$$\frac{d C}{d t} = D \frac{d^2 C}{d x^2} \quad (2)$$

ここで $x$ は処分場からの距離である。

式(2)は境界条件、初期条件による。一定量、あるいは一定濃度の主要元素が拡散源、すなわち圧縮ベントナイト試料に接触した溶液にある場合という、二つの最も重要な場合について、実験結果を考察する。

一定濃度の主要元素が拡散源にある場合においては、この元素の無限で一定の供給が拡散で有効である。

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (3)$$

ここで $C$ は主要元素の濃度、 $C_0$ は主要元素の拡散源における初期濃度、 $\operatorname{erfc}$ は誤差関数である。

一定量のトレーサAが拡散源に存在すれば、式(2)の解は次式となる。

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{2s\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[ -\frac{x^2}{4Dt} \right] \quad (4)$$

ここで、 $s$ は初期状態におけるベントナイトと水溶液の接触断面積を表す。

## 2.2 水中及び多孔質媒体中の拡散係数

(Diffusivity in water and in porous media)

水中のイオンの拡散は、実験と同様、理論的にも知られている。Nernst-Einstein 方程式は溶液中のイオンの拡散を良好に予測する。したがって、水中の核種  $i$  の拡散係数  $D_w(i)$  は既知とみなし得る。

水中の拡散が均質な媒体中で起こるのに対し、多孔質のような水で充満した媒体での拡散は、空隙水の中でのみ起こる。したがって、核種  $i$  の空隙拡散  $D_p(i)$  は  $D_w(i)$  よりも小さいはずである。このことは、式(5)により考慮に入れられる。

$$D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_w \quad (5)$$

$\delta/\tau^2$  は実験的に決定される、物質に依存する因子である。収れん度  $\delta$  は、通常幾何学的な因子と見なされている。すなわち、 $\delta$  は、空隙の巾が増せば1より大きくなると考えられ、空隙の幅が拡散の行程で一定のままであれば1に等しく、巾が減少すれば1より小さく、拡散速度は遅くなる(Kato et al., 1995)。この概念は図1に図解されており、拡散行程の全長は個々の粘土粒の長さよりもかなり長くなる場合には、 $\delta$  の平均値は1とみなされるだろう。屈曲率  $\tau^2$  は、空隙は直線的ではないことを考慮するものである。もし多孔質媒体中の拡散経路が、水中でのそれより  $\tau$  倍長ければ、 $D_p$  は  $D_w$  よりも  $\tau^2$  だけ小さくなる(Kato et al., 1995)。この概念も図1に示されている。

## 2.3 保守的及び活性な化学種の見かけの拡散係数

(Apparent diffusivity of conservative and reactive species)

拡散実験で直接的取得できる物理量は、見かけの拡散係数  $D_a$  とよばれている。 $D_a$  は元素の包括的な輸送のふるまいの尺度であるから、これは、この元素の拡散特性と、化学種同定と、固体表面との相互作用の情報を含む。保守的なトレーサ、たとえば固相媒体と相互作用しない核種については、見かけの拡散係数と、空隙の拡散係数は等しい。

$$D_a = D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_w \quad (6)$$

他方、イオン交換もしくは表面錯体を通して固体表面に収着する反応性核種の見かけの

拡散係数は、空隙の拡散係数とは異なる。すなわち、収着により動かなくなったイオンは、拡散に有効でない。そして、包括的な輸送が遅くなる。主要元素の収着の程度は核種に依存し、定義された系でKdを用いて定量化されるかもしれない。Kdは分配係数または収着係数であり、核種の表面濃度(mol/kg)と、溶液濃度(mol/m<sup>3</sup>)の平衡状態における比に等しい。

$$Kd \text{ (m}^3\text{/kg)} = \frac{\text{元素の (固相) 表面化学種の化学量論的合計 (mol/kg)}}{\text{元素の液相化学種の化学量論的合計 (mol/m}^3\text{)}} \quad (7)$$

収着する元素の拡散を記述するためにDpとDa間の関係はKdを含まなければならない。

$$\frac{Dp}{Da} = 1 + \frac{Kd \rho}{\varepsilon} \quad (8)$$

$\rho$ は水で充満した媒質（例えばベントナイト）の乾燥密度、 $\varepsilon$ はその空隙率である。式(6)と式(8)は、基本的な拡散モデルを供給するために結合させる。

$$Da = \frac{\varepsilon}{(\varepsilon + Kd \rho)} \frac{\delta}{\tau^2} Dw \quad (9)$$

この方程式は、拡散の記述に必要なすべてのパラメータを含み、Daを予測するために使われるかもしれない。

## 2.4 ベントナイト中の拡散 (Diffusion in bentonite)

高レベル放射性廃棄物処分において、圧縮ベントナイト粘土は埋め戻し材として考えられている。ベントナイトは均質な物質ではない。このことが、拡散や収着プロセスの完全なメカニスティックな理解をととても難しいものになっている。収着、拡散モデルに関係したベントナイト特性が次節で簡単に議論されている。

### 2.4.1 スメクタイトの構造と特性 (Structure and properties of smectite)

ベントナイトは、火山灰に由来するスメクタイトに属し(Dixon and Weed, 1977)、本質的に粘土と付属する鉱物によりなる。粘土鉱物の主要な構成元素は、ケイ素と酸素の四面体の層と、アルミニウム-酸素-水酸基の八面体の層である。スメクタイト群はモンモリ

ロナイト、バイデライト、ノントロナイトを含む。それらは2:1型の層粘土である。すなわち、一つのアルミナの層が二つのシリカ層と酸素を共有する(図2)。

理想的には、スメクタイト小板は電氣的に中性である。しかし、四面体層中の4価のケイ素は、3価のアルミニウムにより置換され、置換されたケイ素それぞれについて、一つの酸素が補償されないままになるかもしれない。同様に、六面体層中の3価のアルミニウムがマグネシウムのような2価のイオンにより置換されるかもしれない。このような置換が永続的な(構造的な)小板表面上の負電荷を引き起こすかもしれない。

#### 2.4.2 ベントナイトの構造と特性 (Structure and properties of bentonite)

ベントナイトは、スメクタイト粒子と様々な量の付属の鉱物により構成される。シリカや長石の他に、可溶性塩や炭酸塩を含む。あるベントナイト(例えばクニゲルV1)では、黄鉄鉱や水酸化酸化鉄(III)も存在するかもしれない。

圧縮ベントナイト中には、スメクタイト粒子がランダムに配列しており、したがって拡散経路はまっすぐな部分の連続であり、それぞれのまっすぐな部分はランダムな向きを向いている。ベントナイトの圧縮によって、小板の平行な方向を部分的に乱すことがありうる。しかし、この効果を定量化したり測定する可能性はない。さらに、小板間の平均の角度は0に等しいと考える。この場合には、ベントナイトの幾何学的収れん度は1に等しい。

ベントナイトが乾燥している場合、負に帯電した小板の表面は構造電荷を補償する、交換可能な陽イオンで覆われる。交換可能な陽イオンと等価なイオンの総数、すなわち陽イオン交換容量は、実験的にベントナイト懸濁液の中で、決定されるかもしれない。

鉱物成分が本質的に異なっていたり、含有する可溶性不純物の量が本質的に異なる様々なタイプのベントナイトが入手可能である。この報告書では、二つの市販の日本のベントナイト、クニゲルV1とクニピアFに着目する。これらについて、数々の拡散実験が行われた(Miyahara et al., 1990; Sato et al., 1992, 1993)。クニゲルV1は天然ベントナイトであり、無視できない量の不純物を含む。クニピアFはあらかじめ処理されたベントナイトである。クニゲルV1とクニピアFの成分は表1に与えられている。

### 3. 拡散モデルの適用可能性と限界

(Applicability and limitations of the diffusion model)

#### 3.1 文献データの検証 (Testing against literature data)

##### 3.1.1 データの選択 (Selection of data)

2.3節で指摘した通り、また、式(9)で表現した通り、反応性核種のDaをモデル化するためには、それぞれのベントナイトの構造パラメータの他に、化学種、関係した条件でのKd値、主要元素のDwを含む数々のパラメータがわからなければならない。さらに、低い固相/溶液比における信頼できるKd値が実験的に決定されていても拡散実験で使われた固相/溶液比には直接的には適用できない。

セシウムは、この目的を満たすものとして選ばれた。何故なら、セシウム溶液は簡単に化学種同定ができ(セシウムはCs<sup>+</sup>イオンとしてのみ存在する)、またセシウムのモンモリロナイト上への収着は、広い条件範囲にわたって、Wanner et al. (1992, 1994)のイオン交換モデル(拡張Wanner model)によって、よく記述される。すなわち、拡散実験で使われたそれぞれの固相/溶液比に対して、セシウムのそれぞれのKdは、基本的なデータ(イオン交換定数)を拡張Wannerモデルと連携して使うことにより予測される。圧縮ベントナイト中のCsの拡散は、Sato et al. (1992);Miyahara et al. (1990)により研究された。また、Sato et al. (1993)によりクニゲルV1ベントナイトで研究された。これらの実験的なシステムは、含まれている固体や主要元素の観点からよく特徴づけられているだけでなく、動燃の安全評価にも重要である。

拡散を式(9)を通してモデル化するために、数々の入力パラメータがわからなければならない。Sato et al. (1992, 1993)により実験的に決定された数値は、乾燥密度 $\rho$ の関数として表2に与えられている。さらに、表2にはそれぞれの乾燥密度について、表1および表3に示された定数を用いて拡張Wannerモデルで計算されたKd値も示した。以下のパラメータも必要である。

- Cs<sup>+</sup>のDw :  $2.27 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s at 25 °C
- 理論密度 $\rho_s$  : 2700kg/m<sup>3</sup>, クニゲルV1 (Satoら, 1995)
- " : 2880kg/m<sup>3</sup>, クニピアF (Satoら, 1992)
- 収れん度 $\delta$  : 1 ( $\delta$ の幾何学的定義に基づく)

### 3.1.2 基礎拡散モデルの限界と可能な修正

(Limitations of the basic diffusion model and possible remedies)

表2に、与えられた情報と、式(9)を用いることにより、Csの見かけの拡散係数はそれぞれの乾燥密度について計算することができる。このようにして計算された値と、実験データとの比較が、クニゲルV1とクニピアFについて図3、図4に示されている。

式(9)で表現された拡散モデルが、無視できないほどクニゲルV1、クニピアFのCsの見かけの拡散係数を過小評価することをこの比較ははっきりと示している。この状況を改善するために、式(9)に含まれたパラメータが再評価されなければならない。以下に詳細に示す通り、モデルの貧弱さは以下の不確かさによる。

- ・Csの拡散のふるまい
- ・Csの収着のふるまい
- ・ベントナイトの構造、表面特性

#### 3.1.2.1 ベントナイトの構造特性 (Structural properties of bentonite)

先に議論したように、パラメータ $\tau^2$ と $\rho$ はよく定義されている。式(9)中の空隙率 $\varepsilon$ は拡散するイオン( $\varepsilon_{diff}$ )に有用な、実際の空隙率でなければならない。情報の不足により、 $\varepsilon_{diff}$ はバルクの空隙率により近似され、表2に示されている通り計算されている。しかし、 $\varepsilon_{diff}$ はバルクの空隙率よりも小さくなくてはならず、空隙率の減少は、さらにDaの値を低下させるであろう。2.2節で議論した通り、もし $\delta$ が幾何学的なパラメータとして見なされるならば、 $\delta$ に1.0以外の値を与える理由は何もない。

#### 3.1.2.2 Csの拡散のふるまい (Diffusion behaviors of Cs)

2.2節で議論したように、パラメータDwは既知量とみなされる。実験結果を、Csの拡散のふるまいを通して説明するために、完全に新しい機構、すなわち、空隙水中の拡散と異なる拡散プロセスを導入することが必要となる。Muurinen(1994)はこのようなプロセスを導入し、表面拡散と名付けた。この概念では、収着したイオンは固定されておらず、固体表面を自由に動くことができる。表面拡散係数はただのフィッティングパラメータであり、この概念はどのようなメカニスティックなモデル化でも使えない。さらに、大きなKd値の放射性核種の輸送は、もっと遅くなるという事実とも両立しない。すなわち、もし、表面拡散が『通常の』拡散と大まかに同じ大きさであれば、収着は輸送を遅くしないはずであ

る。他方、表面拡散の概念を、メカニスティックな扱いを認めるやりかたで説明することが可能かもしれない。また、Sato et al. (1995) により開発されたアプローチを適用することにより、表面拡散の概念はISD概念とも両立する。詳細は4節で議論する。

### 3.1.2.3 Csの収着のふるまい (Sorption behavior of Cs)

実験とモデルの比較で見られる相違は、CsのKdは非圧縮ベントナイトにおけるよりも圧縮ベントナイトにおける方が無視できないくらい小さいと仮定することにより説明されるかもしれない。Kd値を支配しているパラメータは空隙水中の組成であり、すべてのイオンの交換定数であり、以下のベントナイトの特徴、すなわち、陽イオン交換容量、乾燥密度、不純物、最初に存在する交換可能な陽イオンの割合、などである。陽イオン交換容量を除きこれらのパラメータは十分な精度で既知であるか、Kdの予測にあまり影響を及ぼさないかのいずれかである。

陽イオン交換容量は非圧縮ベントナイトで測定される。その値は圧縮ベントナイト中では圧縮により利用可能表面積が減少することにより小さくなる可能性がある。しかしながら、実験とモデルの見かけの拡散係数を一致させるために必要な陽イオン交換容量の低下は非常に大きい。Wannerら(1995)はワイオミングベントナイトMX-80 に対する陽イオン交換容量は1/8 に減少すると計算している。このような強烈な陽イオン交換容量の削減は明確な実験的証拠なしでは不当である。Kato(1995)とMuirinen(1994)は圧縮による陽イオン交換容量の低下の証拠がないことを見いだしているということを強調しておく必要がある。

## 4. ISD 概念範囲内におけるモデルの改良： $\delta$ の静電的解釈

(Model improvement within the ISD concept: electrostatic interpretation of  $\delta$ )

Satoら(1995)は $\delta$ はベントナイトの幾何学的パラメータとして表されるべきではなく、拡散イオンと空隙表面の相互作用の強度の指標であると考えた。この相互作用は、ベントナイトの収着と同様に、空隙中の電位をもたらす表面の負電荷に起因する。このような電位は、もちろん空隙中のいかなる電荷を有する化学種の濃度分布にも影響する。粘土平板は永続的な負電荷を有し、一般に陽イオンは引きつけられ、陰イオンは反発する。幾何学的な $\delta$ の定義との類似において、収れん度は次の値を考慮しなければならない。

- $\delta = 1.0$  : 中性化学種。電位との相互作用はない。
- $\delta < 1.0$  (ただし正) : 陰イオン。電氣的反発は陰イオンを空隙外へ動かす傾向であ

る。(この状況は陰イオン排斥(anion exclusion)として引用される。)

・  $\delta > 1.0$  : 陽イオン。空隙内への引き込みが生じる。これは見かけの拡散係数を増加させる。

・ 定性的に  $\delta$  はイオンの電荷を考慮する。

これらの要求は、次の経験則で満足される (Satoら, 1995)

$$\delta_i = \frac{1}{n_{0i} d} \int_0^d n_i(x) dx \quad (10)$$

$\delta_i$  : 化学種  $i$  の収れん度

$d$  : 空隙巾 (2つの粘土平板の距離)

$n_{0i}$  : バルク溶液中の化学種  $i$  の濃度  
(電位が0となるような表面からの距離の地点)

$x$  : 電位のソースからの距離

$n_i(x)$  : 空隙中の化学種  $i$  の局所的濃度  
(表面からの電位が存在する領域において、 $n(x)$  は  $x$  の関数である)

この概念は、図5に示されている。この定義により、収れん度は空隙中の平均的なイオン濃度とバルクの濃度の比として評価される。それ故、見かけ拡散係数の増加は、拡散するイオンがバルクよりも粘土表面(すなわち空隙中)により高い濃度で存在することによって説明される。

Stern-Gouy拡散二重層 (DDL)モデルを適用し、図5は示されている。陽イオンは(イオン交換などによって) Stern 層内部の表面に収着する。この拡散層はStern 面から拡がり、ここでイオンはStern 面からの電位に影響される。Stern 面からの距離の増加に伴い、電位は減少する。バルク溶液と拡散層の境界付近では0に近づく。拡散の場合、このモデルは次のように解釈される。イオン交換によってStern 面内の固相表面に収着したイオンは、動かないものと考えられる。しかし、拡散層内に濃集したイオンはバルク溶液のイオンと同様に動くものと考えられる。

この概念的モデルは完全には正しくないだろう。しかし、このモデルは、イオン交換が陽イオンの拡散を遅延させるが、拡散層での濃集は見かけの拡散係数の増加をもたらすという概念と一致する。このモデルは、メカニスティックなモデリングであり、ISD システムと完全に整合する。そして、実験結果を説明するのにさらなる拡散メカニズムや圧密ベントナイトの特性の変更を必要としない。



#### 4.1 ISD フレームワークにおける収れん度の導出

(Derivation of the constrictivity within the ISD framework)

Wanner(1995)が示したISD の概念は、メカニスティックな収着モデル (拡張Wannerモデル) とメカニスティックな拡散モデル (Satoら, 1995 のモデル) の関係を定義し、全てのデータソースを含む。最終的なISD システムの出力は $Da$ である。全体構造は添付資料A に示した。図6は、以下のパラメータを使用して収着及び拡散モデルの詳細な相関の体系を示したものである。

- ・化学種について：拡張Wannerモデルの出力データ

$n_{oi}$  : 液相 $m^3$ あたりのイオン数

$z$  : 電荷

- ・モデルについて：メカニスティックな拡散モデル (Satoら, 1995)の関数を含む

$\Psi_0$  : Stern 面における電位

$\Psi$  : 電位

$\Psi(x)$  : 局所的電位

$n_i(x)$  : 局所的イオン濃度

$\delta$  : 収れん度

- ・ベントナイトについて：ベントナイト特有のデータを含む。Appendix A参照。空隙巾 $d$ と空隙率 $\varepsilon$ は一義的なベントナイト特性ではないが、ベントナイト特有のデータから導かれるものである。それ故 $d$ と $\varepsilon$ を含めた。

$S$  : 表面積

$\rho_s$  : 理論密度

$\rho$  : 乾燥密度

$\tau^2$  : 屈曲度

$d$  : 空隙巾 (平均空隙径、全ベントナイト空隙が均一に分配すると仮定)

$\varepsilon$  : 空隙率 (Kato et al.1995 はHTO の拡散に寄与する空隙は実験誤差の範囲で全空隙と等しいことを示している)

- ・その他の変数について：図6のその他の変数はメカニスティックな拡散モデルへの入力パラメータ ( $\lambda_0, Dw$ ) あるいはそれからの出力パラメータ ( $D, De$ )。 $Da$ はメカニスティックな収着モデルの重要な出力である $Kd$ を利用することではじめて計算可能であ

る。

$\lambda_0$  : 主要核種の無限希釈時の電気伝導率

(このパラメータは化学種に固有のもので、主に化学種の電荷に依存する。  
また、相対的にわずかではあるが水和殻を含む化学種の大きさにも依存する。)

$D_w$  : 主要核種の自由水中拡散係数

$K_d$  : 主要核種のベントナイトへの分配係数

$D_a$  : 主要核種のベントナイト中みかけの拡散係数

$D_p$  : 主要核種のベントナイト中空隙内の拡散係数

$D_e$  : 主要核種のベントナイト中実効拡散係数

$D_a$ を計算するためのメカニスティックモデルでは、 $D_p$ と $D_a$ は必要ではない。しかし、 $D_p$ と $D_a$ は拡散データベースの整合性を検証するのに有用なパラメータである。なぜなら、それらは類似の物理化学特性の化学種の比較も行うことが期待されるからである。

この報告書とSatoら(1995)のアプローチには一つの重要な相違がある。Satoら(1994)は空隙中のポテンシャルは電気泳動の測定によって導出しているのに対し、本研究では空隙中のポテンシャルは陽イオン交換容量を粘土表面の永久電荷の指標と考え、陽イオン交換容量に基づいて計算された。

測定から導出された値を用いる方がより正確であるかもしれないが、ここではメカニスティックな収着モデルと拡散モデルの両立性を調べるのが目的である。この目的のために、もっとも矛盾がなく、わかりやすい方法として同じ出発点(すなわち、粘土骨格の電荷の指標としての陽イオン交換容量)を両方のモデルに用いることとした。

Satoら(1995)が定義した $\delta$ を計算するために、図6の手順に従った。各々の手順は次の通りである。( )内の数字は図6中の( )を示す。

(1) 式(11)によりStern面の電位を定義し(図5も参照のこと)、計算の基礎を与える。式の導出は添付資料Bに示す。

$$\Psi_0 = \frac{2 kb T}{z e} \operatorname{argsinh} \left[ \frac{z e \sigma}{2 \xi \kappa kb T} \right] \quad (11)$$

$kb$  : ボルツマン定数 (J/K)

$T$  : 温度 (K)

$e$  : 電荷の絶対値 (C)

$\sigma$  : 拡散層の表面電位密度。CECより4.2.2.2項のように導出。

$\xi$  : 水の誘電率

$$\kappa = (2 n_{0i} z^2 e^2 / \xi k b T)^{1/2} \quad : \text{定数で } \kappa^{-1} \text{ は拡散層の厚み}$$

- (2) Stern 面からの距離の関数として電位を計算するために(12)式のポアソン-ボルツマン式を解く。

$$\frac{d \Psi^2}{d x^2} = -\frac{e}{\xi} \sum z_i n_{0i} \exp \left[ -\frac{z_i e \Psi}{k b T} \right] \quad (12)$$

この式はポアソンの関係から導かれる。詳細な導出仮定は添付資料B に示す。式(12)の解析解を与える境界条件は $\Psi_0$  であり、これは式(11)から計算される。式(12)の解は対象電解質についてのみ明らかであり、距離 $x$  における無限な面に対する表記を次式に示す。

$$\Psi(x) = \frac{2 k b T}{z e} \ln \left[ \frac{1 + e^{-\kappa x} \tanh (z e \Psi_0 / 4 k b T)}{1 - e^{-\kappa x} \tanh (z e \Psi_0 / 4 k b T)} \right] \quad (13)$$

- (3) 化学種 $i$  の濃度のStern 面からの距離の関数は式(14)である。

$$n_i(x) = n_{0i} \exp \left[ -\frac{z_i e \Psi(x)}{k b T} \right] \quad (14)$$

- (4)  $n_{0i}$  が既知の場合、収れん度は式(10)で計算される。この式は数値解として解かれる。

この目的のためにコンピュータコード(APPDIFF) を開発した。また、空隙巾 $d$  も必要であり、 $d = 2(\rho_s - \rho) / \rho \rho_s$  で得られる。

- (5) 対象とするベントナイトの構造パラメータ及び主要核種の $D_w$ を用い、ISD システムの最終出力 $D_a$ を式(9) より得る。

#### 4.2 モデルの完成と入力パラメータ

(Model implementation and input parameters)

ベントナイト中のイオン拡散を支配するプロセスは、物理的、化学的な状態である。拡散係数のメカニスティックな予測には、この両者の詳細な理解が必要である。ISD データ

ベースシステムの目的は、拡散係数の整合とれた評価に必要な数値データのセットを得ることである。これは種々の放射性核種、ベントナイトの種類、広い乾燥密度 (400 から 2000kg/m<sup>3</sup>) をカバーする。データベースはベントナイトと液相の特性を入力パラメータとする。見かけの拡散係数予測のために必要な全てのパラメータ (空隙水組成、分配係数、圧密ベントナイトの特性、空隙巾など) は、ベントナイトの乾燥密度の関数として計算される。最終的には、これらの全てのパラメータは予測されるDaと合わせられる。

#### 4.2.1 入力パラメータ (Input parameters)

既に示したように、クニピアF 及びクニゲルV1のCsの拡散を乾燥密度の関数として検討している。ISD データ記録フォーマットによると、入力パラメータはベントナイト特性 (鉱物学的組成、可溶性不純物、表面サイトと交換性イオン、構造パラメータ)、地下水組成 (この場合は純水)、及びTDB (MIN\_SURF.1, Wanner, 1995) である。残るパラメータは、基本的な拡散モデル (式(9))と同様であり、これは3.1.1項で既述した。

#### 4.2.2 個々のモデル出力と見かけの拡散係数の計算

(Calculation of individual model outputs and the apparent diffusivity)

個々のモデル出力を以下に記すように求めた後、見かけの拡散係数の計算を行う。

##### 4.2.2.1 分配係数、全陽イオン密度、電解質組成

(Distribution coefficient, total cation density, electrolyte composition)

これらのパラメータは、拡張Wannerモデルで計算される。収着モデルの最終出力であるCsの分配係数は、既にクニゲルV1とクニピアF については乾燥密度の関数として計算されている (表2)。全陽イオン密度と電解質溶液の組成は同様に乾燥密度の関数として計算される。

##### 4.2.2.2 鉱物/水界面の電荷

(Charge at the mineral/water-interface)

収れん度を計算するために、鉱物/水界面の電荷を式(11)より求める。Satoら(1995)はこの値を電気泳動的に求めている。

このような実験から得られるのはシェア一面の電位である。しかしながらこの面がSter

n 面との関係でどこに位置しているのかは完全には明らかではない。

イオン交換を起こすための陽イオン交換容量とベントナイトの空隙中の電位を増加させる電荷は、いずれも構造中の電荷によるものである。それゆえ収着、拡散のそれぞれの現象に対する構造中の電荷の相対的な寄与を評価するアプローチが本研究では選択された。ある部分の構造中の電荷は交換性イオンで補償され、これは、陽イオン交換容量の測定で決定される。さらに、交換性イオンでは補償されない部分の構造中の電荷が存在するはずである。この部分が空隙中の電位の増加に寄与するのである。それ故、このアプローチでは構造中の電荷のStern層と拡散層への相対的な寄与の評価を行う。実際上は、構造中の電荷の交換性陽イオンで専有される割合はフィッティングパラメータと見なされる。

陽イオン交換容量は固定された値であり、それ自身が拡張Wannerモデルの入力として必要であるので、占有率50%ということは、構造中の電荷は測定された陽イオン交換容量の2倍であるということの意味する。残念ながら、我々は占有率を推定する手段をもたない。

占有率を、一つの乾燥密度に対する正しい拡散係数を得るよう調整し、その値をモデル全体に与えテストする。もし、他の密度で同じ校正値で正しく拡散係数を予測できれば、我々はモデルの健全性の指標を得ることになる。校正値は式(11)の $\sigma$ とされる。

#### 4.2.2.3 収れん度 (Constrictivity)

収れん度の計算のためにコンピュータプログラム (APPDIFF)を開発した (Boonekamp, 1995)。このプログラムは式(10)の積分を求める。この方法で陽イオン、陰イオン、1価、2価、どのようなイオンについても、濃度が低い場合には計算可能である。

### 5. 結果及び考察

(Results and discussion)

#### 5.1 ベントナイト中Cs拡散のメカニスティックモデリング

(Mechanistic modeling of Cs diffusion in bentonite)

占有率はクニゲルVIについては乾燥密度 $800\text{kg/m}^3$ 、クニピアFについては $400\text{kg/m}^3$ で調整した。最適なフィットは、独立に行った両方のベントナイトで68%となった。この値を用いて、 $\delta$ をそれぞれのベントナイトについて広い範囲の乾燥密度に対して計算した。計算結果を表4に示す。表4の $\delta$ を用いてセシウムの見かけの拡散係数を計算した。図6及

び図7は実験値とモデル計算値の比較を示す。

クニゲルV1とクニピアFの計算結果は実験結果と良好に一致を示している。特にクニピアFの場合に良好である。400～2000kg/m<sup>3</sup>の範囲で良好に予測できる。この結果は収着と拡散のメカニスティックなモデルの整合させた取扱いに基づいて拡散係数の理解と予測が可能であることを示唆している。

両モデルへの共通の入力パラメータは陽イオン交換容量である。収着係数と収れん度は独立に導出される。

収れん度の評価はフィッティングパラメータ（占有率）の導入を必要とした。Satoら(1995)で与えられたのと同様で、なおかつ本研究で用いられた $\delta$ の定義が有効である条件は、このパラメータが乾燥密度が変化しても一定であることである。図6、7に示した結果は、この条件が満足していることを示している。しかしながら校正によってパラメータ $\delta$ に対して求められた値は一つの指標以上のものではない。なぜならこれには、計算過程でのすべての仮定が含まれているからである。

クニゲルV1に対するモデルでの予測値は800～2000kg/m<sup>3</sup>の間でおおむね良好である。ところが、低乾燥密度(400kg/m<sup>3</sup>)では予測値は高すぎる。このことは、低圧密状態では、空隙の一部はスメクタイト以外の鉱物に帰するためかもしれない。モデルではすべての空隙がスメクタイトに帰するものと仮定している。

本研究に関連する空隙水のpHでは、シリカの表面は表面-OH基のプロトネーションによりわずかの正の表面電荷をもっていることが予想される。このことは、 $\delta$ 値の低下をおこすかもしれない。そして、シリカ表面に関連する空隙の重要度が、圧縮の程度が進むに従って低下するということは十分に考えられることである。

両方のベントナイトに対し独立に求めた占有率が68%と一致したことは注目すべきことである。両方のベントナイトで同一の値を取ったことはモデルの中でいくつもの仮定を置いていることを考慮すると、単なる偶然かもしれない。しかしながら、これは非常に敏感なフィッティングパラメータである。2%の占有率の変化は平均15%の拡散係数の変化を与える。

## 5.2 限界と不整合

### (Limitations and inconsistencies)

既に示したように、現在のモデルは多くの仮定を含んでいる。最も重要な限界と可能性のあるメカニスティック収着モデルとの不整合は次の通りである。

- ・狭い空隙では、現在の拡散モデルは完全には正しくない。一般にDDL 理論は拡散層がバルク溶液まで拡がる、すなわちそこでは電位が0に近づくような条件下で有効である。高圧密ベントナイトの場合には、空隙巾が狭く拡散層が重複している。現在、高圧縮ベントナイトの平均空隙率のみが知られているが、このことは、拡散層が重複しているという重大な問題を含む狭い空隙中の拡散過程で果たす役割に大きく依存する。
- ・式(13)は対象形電解質にのみ有効である。しかし、拡張Wannerモデルで予測される空隙水組成は、往々にして2:1型である。非対象電解質の場合、ポアソン-ボルツマン式は数値解として得られ、Satoら(1995)によると数値解は現在の方法と大差ない。
- ・粘土表面で生じるイオン交換の議論の大部分では、構造的電荷は表面にある交換可能なイオンにより完全に補償されていると仮定されている。このことは計算を非常に容易にする。しかし、今回の調査は、構造的電荷の一部(我々の場合には32%)は交換可能なイオンでは補償されないことを示した。この未補償の電荷は、実験的に認められている陽イオンの拡散の増長をもたらす圧縮ベントナイト空隙の電場の存在を示すために必要である。この点に関しては収着と拡散のモデル間に概念的相違が存在し、それを無視するべきではない。この違いは本質的に2つのモデルの非両立性を起こすものではないことを強調しておく必要がある。収着/拡散統合データベース(ISD)において、モデル間で矛盾がなく、両立性がある限り、それぞれのモデルが違った簡便化を行なうことはできるのである。

## 6. 結論及び展望

### (Conclusion and outlook)

圧密ベントナイト中のCsの拡散を記述するために、Satoら(1995)による収れん度の解釈を踏まえたメカニスティックな拡散モデルが開発された。このモデルはISDの概念と整合しており、Wannerら(1992, 1994)によるメカニスティックな収着モデルと両立する。このモデルを使用するため、重要な入力パラメータ、すなわち粘土表面から広がる電位による電荷がフィッティングにより得られた。この方法が得られた値は、広い乾燥密度範囲にお

いてクニピアF 及びクニゲルV1のセシウムイオンの拡散に適用可能である。この方法を用いて、実験値とモデル予測値の間の良好の一致が得られた。

ベントナイト中のCs以外の放射性核種の拡散に対してモデルを拡張することは、特に問題はない（たとえばSatoら, 1995）また、クニピアF 及びクニゲルV1でうまくいったことから、モデルは他のベントナイトにも有効である。構造的電荷の補償に関する不一致は、粘土と水の界面の議論と共により詳細に検討されるべきである。これは1996年度の課題とする。



おわりに

セシウム等の比較的データが多く、かつ水溶液中の化学形態も明確な元素については、熱力学、収着、拡散に関する整合性のとれたモデル化及びデータベース整備を行い得るものと考えられる。これに対しネプツニウムに関する系統的調査からは、必ずしも十分なデータが今までに取得されていないことが示唆されている。第2次とりまとめまでの期間を考慮すると網羅的なデータ取得には限界があるため、モデル化において必要なデータに着目した効率的なデータ整備を進めることが必要である。

## 添付資料

1. ISD Database System: Data Compilation and Porewater Modeling
2. ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite

Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation (PNC)

# ISD Database System: Data Compilation and Porewater Modeling

---

Compilation of distribution coefficients and apparent  
diffusivities for Ra (Sr), Cm (Am), and Th.

Porewater modeling for compacted Kunigel-V1  
bentonite in contact with PNC reference groundwaters

Michael Ochs and Hans Wanner

March 1996



Beratende Ingenieure – Umwelttechnologien

---

**BMG ENGINEERING AG**

Hauptsitz Zürich:  
Ifangstrasse 11  
CH-8952 Zürich-Schlieren  
Tel. 01-732 92 92 • Fax 01-730 66 22

Büro Basel:  
Grabenackerstrasse 15  
CH-4142 Münchenstein  
Tel. 061-411 22 55 • Fax 061-411 25 80

Umweltlabors:  
Ifangstrasse 11  
CH-8952 Zürich-Schlieren  
Tel. 01-732 92 92 • Fax 01-732 92 21

## Executive Summary

Within the framework of the Integrated Sorption/diffusion (ISD) database system, experimental sorption and diffusion data for radium, curium, and thorium are compiled and a preliminary evaluation of selected data is presented. The ISD system provides a framework for data records (bentonite characteristics, groundwater composition), fundamental data bases (TDB, ion exchange and surface complexation database), and mechanistic sorption and diffusion models. The final output of the ISD system is the apparent diffusivity,  $D_a$ , for PNC key radionuclides. Considering the date for the next PNC performance assessment report (March 2000), the bypass options provided in the ISD system, including the establishment of a sorption (SDB) and diffusion database (DDB) for key elements, have to be utilized.

In the present report, we present a compilation of distribution coefficients,  $K_d$ , and apparent diffusivities,  $D_a$ , for some key radionuclides, including Ra, Cm, and Th. For Ra and Cm, chemical analogs are also used. For Cm, only few data are available, and Am is used as analog. For Ra, data relevant for Kunigel-V1 and MX-80 are available, and data obtained for Sr are used as support. The distribution coefficients compiled for Ra and Sr may be explained through the mechanistic sorption model contained in the ISD system ("extended Wanner model"). The distribution coefficients for Cm(Am) and Th are only evaluated indirectly, since not enough fundamental data are available to model the sorption behavior of these elements. No attempt is made, at present, to explain the collected apparent diffusivities for the aforementioned key elements through the use of the mechanistic diffusion model of Sato et al. (1995), due to a lack of fundamental data. A brief review of the ISD system is also presented, to show how compilations of published  $K_d$  and  $D_a$  values can be used within the framework of the ISD system.

In order to evaluate the usefulness of compiled  $K_d$ 's, it is necessary to obtain information on the porewater composition of the respective bentonite at a relevant degree of compaction. The porewater speciation of compacted Kunigel-V1 bentonite in contact with four reference PNC groundwaters is calculated with the help of the extended Wanner model. Such calculations provide a basis to calculate the speciation of the key elements treated in the present report, and to evaluate the compiled data.

Finally, examples of ISD data records for compacted Kunigel-V1 bentonite (dry density = 1800 kg/m<sup>3</sup>) in contact with four PNC reference groundwaters are presented. These data sheets contain the following information:

- calculated porewater speciation for compacted Kunigel-V1 in contact with each groundwater
- calculated surface characteristics of the bentonite
- predicted solution speciation of Ra, Am, and Th for each bentonite/groundwater system
- predicted surface speciation for Ra, and the  $K_d$  value derived from this information
- estimated  $K_d$  values for Am and Th.

1.	Introduction.....	1
2.	ISD database system.....	2
3.	Sorption (SDB) and diffusion (DDB) database .....	4
	3.1 Distribution coefficient and apparent diffusivity.....	4
	3.2 Background.....	4
	3.2.1 Distribution coefficient, $K_d$ .....	4
	3.2.2 Apparent diffusivity, $D_a$ .....	6
4.	Data compilation for key elements .....	7
	4.1 Radium.....	8
	4.1.1 Chemical characteristics and possible analogs.....	8
	4.1.2 Distribution coefficients for radium and strontium.....	8
	4.1.3 Apparent diffusivities for radium and strontium.....	18
	4.2 Curium.....	25
	4.2.1 Chemical characteristics and possible analogs.....	25
	4.2.2 Distribution coefficients for americium.....	25
	4.2.3 Apparent diffusivities for americium and curium.....	30
	4.3 Thorium.....	34
	4.3.1 Chemical characteristics and possible analogs.....	34
	4.3.2 Distribution coefficients for thorium.....	34
	4.3.3 Apparent diffusivities for thorium.....	34
5.	Sorption modeling.....	37
	5.1 Modeling approach for Ra and Sr.....	39
	5.2 Modeling and interpreting Ra and Sr sorption in batch experiments.....	39
	5.2.1 Experiments by Ohnuki and Kozai (1994).....	40
	5.2.2 Experiments by Muurinen et al. (1985, 1987).....	42
	5.2.3 Experiments by Ames et al. (1983b).....	43
	5.2.4 Experiments by Benes et al. (1985).....	44
6.	Modeling of porewater composition.....	45
	6.1 PNC reference groundwaters.....	45
	6.2 Porewater composition of compacted Kunigel-V1.....	47
7.	ISD data sheets (sorption part), and key element speciation.....	48
8.	References.....	62
 <i>Appendix:</i>		
A	TDB used with the extended Wanner model.....	68

## 1. Introduction

The Japanese disposal concept for high-level radioactive waste envisages the use of compacted bentonite as a backfill material, used in the context of deep geological storage (PNC, 1992). The safety analysis of a high-level waste repository consists in essence of a computer simulation of the migration of the radionuclides from the waste matrix to the biosphere, including uptake by man. After resaturation of the repository with groundwater and container corrosion has occurred, the radionuclides will be released from the waste matrix and start to migrate through the backfill of compacted bentonite before reaching the host rock. The backfill is probably the most effective and predictable barrier on the entire migration path. Therefore, PNC attributes great importance to the thorough understanding of the processes affecting radionuclide transport in compacted bentonite.

PNC stresses a mechanistic and fundamental approach for the evaluation of the performance of the bentonite barrier. In line with this approach, an Integrated Sorption/Diffusion (ISD) database system was suggested in our previous contract work (Wanner, 1995). The ISD system includes fundamental databases as well as mechanistic models. Taking account of the fact that the next PNC performance assessment report is planned for March 2000, bypass options aimed at speeding up, where necessary, the evaluation of sorption and diffusion processes in bentonite, are also included in the ISD system.

In the present report, we present a compilation of distribution coefficients,  $K_d$ , and apparent diffusivities,  $D_a$ , for some key radionuclides, including Ra (Sr), Cm (Am), and Th. Depending on the amount of information that is necessary and available in order to describe sorption processes mechanistically, selected distribution coefficients may be explained through using the mechanistic sorption model contained in the ISD system ("extended Wanner model"; Wanner et al., 1992, 1994). In other cases, only an indirect evaluation of  $K_d$  values is possible. No attempt is made, at present, to explain the collected apparent diffusivities for the aforementioned key elements through the use of the mechanistic diffusion model of Sato et al. (1995), due to a lack of fundamental data. The combination of these mechanistic sorption and diffusion models is evaluated in a companion report (ISD modeling of cesium diffusion in bentonite), using Cs as a test element. A brief review of the ISD system is also presented, to show how compilations of published  $K_d$  and  $D_a$  values can be used within the framework of the ISD system. The use of chemical analogs is also addressed. For Ra and Sr, a simple sorption model, based on an ion exchange mechanism is presented. The compiled  $K_d$ 's are evaluated based on sorption calculations carried out with the help of the extended Wanner model.

In order to evaluate the usefulness of compiled  $K_d$ 's, it is necessary to obtain information on the porewater composition of the respective bentonite at a relevant degree of compaction. The porewater speciation of compacted Kunigel-V1 bentonite in contact with four reference PNC groundwaters is calculated. Such calculations provide a basis to calculate the speciation of the key elements treated in the present report, and to evaluate the compiled data.

## 2. ISD database system

The purpose of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system proposed by Wanner (1995) is to have a concise, complete and consistent database which includes all the parameters and variables required to derive a distribution coefficient,  $K_d$ , and an apparent diffusivity,  $D_a$ , for a given element or species. Using such fundamental data, these important parameters can then be calculated through mechanistic sorption and diffusion models (Wanner et al., 1992, 1994; Sato et al., 1995). Since the mechanistic diffusion model depends strongly on certain output parameters of the sorption model, and both the sorption and diffusion model depend on the characteristics of the bentonite, a combined information system was developed that contains all the data and models used in deriving  $K_d$  and  $D_a$ . Input parameters such as groundwater composition and bentonite characteristics, as well as a TDB are also part of the ISD database, because these data have a direct impact on the results (a change in the TDB may lead to a change in the resulting solution species, leading to a different  $K_d$  value and a different diffusion behavior).

In Figure 1, the ISD concept (Figure 1a), including an overview of bypass options (Figure 1b), is reproduced for convenience. The figure gives an overview of the structure of the proposed ISD database system. The boxes represent data records and models, respectively. The arrows represent input/output data transfers. Both the data records and the models carry labels in the form of names or version numbers. Hence, the resulting  $K_d$  and  $D_a$  values for a specific nuclide can be referred to a well-defined bentonite (e.g., Kunigel-V1), TDB, groundwater type, sorption model, and diffusion model, ensuring full internal consistency.

However, the data required to establish a complete and fully mechanistic sorption/diffusion database according to Figure 1a may not be available for all key nuclides in time for the next PNC Performance Assessment Report planned for March 2000. Therefore, the ISD database system is designed in such a way that it allows to bypass lacking data by estimating certain parameters, such as  $K_d$  and  $D_a$  according to mechanistic considerations (speciation). This indirect procedure was termed "bypass option" (Wanner, 1995). The procedure recommended in the case of lacking data is shown in Figure 1b. The same basic scheme as in Figure 1a is followed, which is important in order to maintain consistency and systematics. The principal difference is that the variables  $K_d$  and  $D_e$  in Figure 1b have a different origin compared to Figure 1a: These variables are now not the result of a quantitative modeling of sorption and diffusion mechanisms, respectively, but are rather the result of a systematic estimation by analogy with other radionuclides whose mechanistic behavior is known from experimental investigations.

It is important to point out that a reliable TDB is needed, even if "only" the bypass option is considered, since the speciation of a key element in the porewater still has to be predicted by the extended Wanner model. Further, in order to calculate the  $K_d$  of a key element by using a chemical analog, the fundamental sorption behavior, such as the relative contribution of ion exchange and surface complexation, has to be known. It is also crucial to be able to check any calculation against literature data. This necessitates the compilation of well-documented sorption (SDB) and diffusion (DDB) databases.

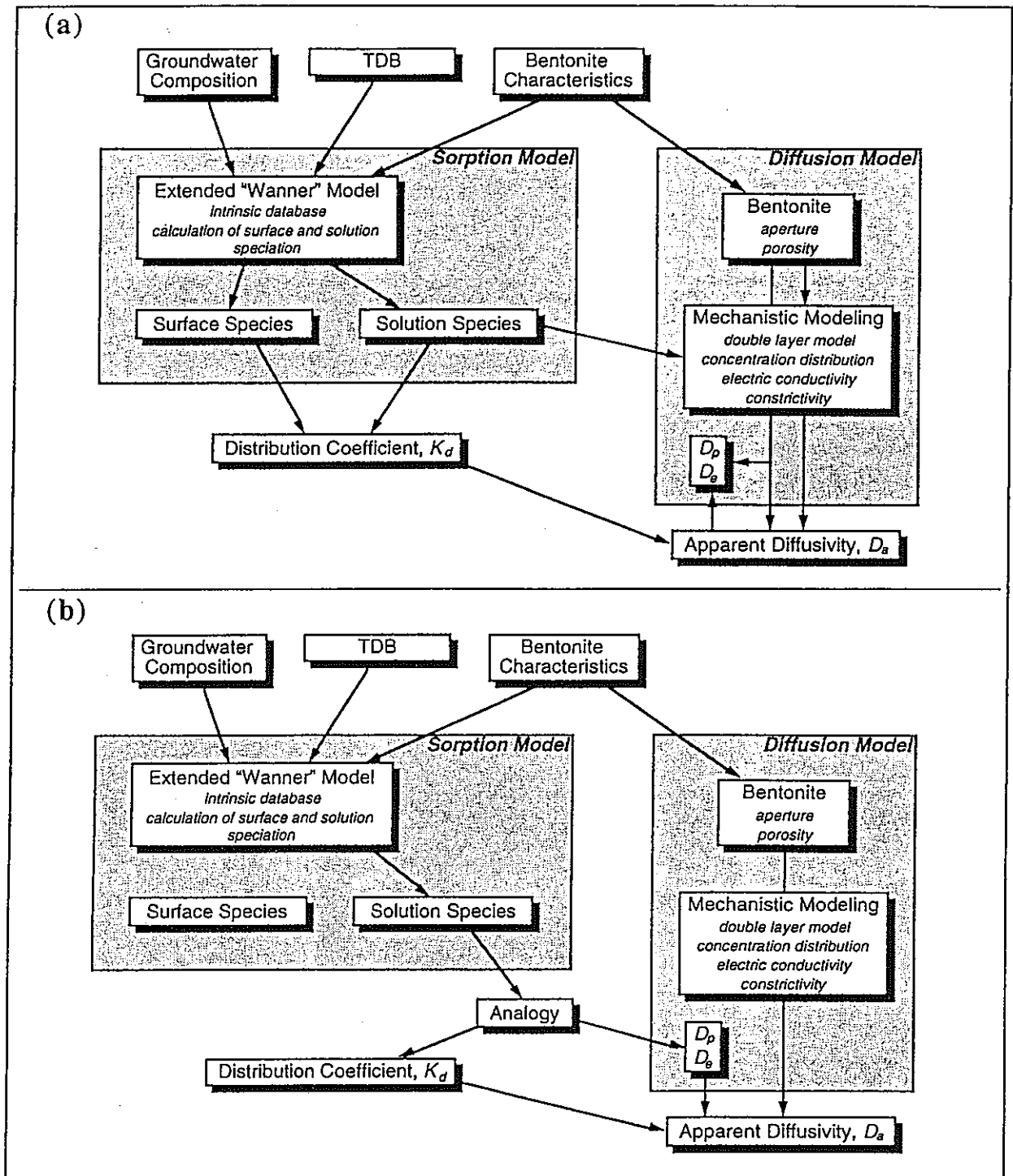


Figure 1: (a) Overview of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system (Wanner, 1995).  
 (b) Overview of the bypass option, an alternative procedure that may be used in the case of lacking data to estimate  $K_d$  and  $D_a$ .



### 3. Sorption (SDB) and diffusion (DDB) database

As pointed out in the previous section, the compilation of sorption and diffusion databases is a prerequisite for a proper use of the ISD bypass option shown in Figure 1b. In order to be able to use a compilation of distribution coefficients and apparent diffusivities within the ISD system, such a compilation needs to contain as much information as possible concerning the respective experimental conditions, rather than just a "recommended" list of numbers. With proper documentation, the data contained in the SDB and DDB may be checked against the output of the mechanistic models contained in the ISD system, and vice versa.

#### 3.1 *Distribution coefficient and apparent diffusivity*

Distribution coefficient,  $K_d$ , and apparent diffusivity,  $D_a$ , constitute the basic data contained in the SDB and DDB. Both parameters are obtained by summarizing the behavior of a key element, often in a very complex system, in a single number. Thus, a number of general experimental conditions, such as methodology, temperature and redox state, as well as many specific informations, such as background electrolyte used, surface characteristics of the minerals used, and solid/solution ratio or dry density, are implicitly contained in these values. The use of such data to evaluate the behavior of a radionuclide in the bentonite backfill of a repository (or in any other situation) is only fully justifiable when the sorption and diffusion mechanisms are known and can be implemented in models that have the ability to reproduce experimental findings under a range of conditions.

#### 3.2 *Background*

##### 3.2.1 *Distribution coefficient, $K_d$*

The  $K_d$  value, called distribution or sorption coefficient, of a key element is defined as the ratio of the concentration of the key element on the surface and the concentration of the key element in solution:

$$K_d [\text{m}^3/\text{kg}] = \frac{\text{stoichiometric sum of surface species of element X} [\text{mol}/\text{kg}]}{\text{stoichiometric sum of solution species of element X} [\text{mol}/\text{m}^3]} \quad (1)$$

Distribution coefficients are commonly determined in batch sorption experiments, where a known quantity of the element of interest is added to a suspension of a solid material (such as bentonite), or vice versa. Distribution ratios are then calculated as:

$$K_d = \left( \frac{C_{init} - C_{equil}}{C_{equil}} \right) \frac{v}{m} \quad (2)$$

where:  $C_{init}$  is the initial aqueous concentration of a key element [mol/m<sup>3</sup>]  
 $C_{equil}$  is the final equilibrium aqueous concentration of this element [mol/m<sup>3</sup>]  
 $v$  is the volume of the solution used for a batch experiment [m<sup>3</sup>]  
 $m$  is the mass of the solid phase used for a batch experiment [kg]

The experimental conditions employed, such as redox state, pH, and concentration of other ions in the background electrolyte solution, are also implicitly contained in a distribution coefficient. As a result, a  $K_d$  determined at a given solid/solution ratio is usually not valid at a different solid/solution ratio.

In addition, it is important to emphasize that changes in solution composition will affect different elements in different ways. For example, the sorption behavior of an alkaline earth element that does not hydrolyze in aqueous solution and adsorbs primarily via ion exchange will be strongly influenced by the concentration of other alkaline earth elements in solution, but not directly by the pH value. On the other hand, for an actinide element that undergoes extensive hydrolysis and adsorbs via a surface complexation mechanism, the opposite is true. Therefore, the chemical characteristics of an element have to be kept in mind in the evaluation of  $K_d$  values. This will be discussed for each individual element in section 4.

As pointed out before, distribution coefficients represent point values, valid only for a given set of conditions. Similarly,  $K_d$  values are influenced by the respective experimental techniques, particularly the methods used for phase separation. Therefore, a tabulation of  $K_d$  values that does not contain additional information is not very useful. The reporting of important chemical information and experimental techniques is necessary for two reasons:

- First, the chemical conditions of an experiment need to be known in order to be able to interpret a distribution coefficient, e. g. with the help of a mechanistic sorption model.
- Second, information about the chemical conditions and experimental techniques enables the reader to evaluate the quality of the compiled  $K_d$  values.

Therefore, the compilation of  $K_d$  values presented in section 4 contains only  $K_d$ 's from literature sources that provide a reasonably detailed description of experimental conditions and techniques. The literature sources considered were checked for the following points:

- characterization of the solid phase (type of mineral or composition of a sediment or rock, CEC)
- characterization of the equilibrium solution (pH, other ions and ligands present)
- kinetic verification of equilibrium (or, at least, reaction times that are long enough in order to expect equilibrium to be reached)
- controlled conditions (temperature, redox conditions)
- reporting of the initial concentration of the key element
- techniques used for phase separation

### 3.2.2 Apparent diffusivity, $D_a$

As shown in Figure 1, the apparent diffusivity,  $D_a$ , is the final output of the ISD system, and is a very critical parameter for performance assessment. The derivation of  $D_a$  is described in detail in the present companion report "ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite", and will only be described very briefly here. It is important to point out that  $D_a$  is dependent on  $K_d$ :

$$D_a = \frac{\varepsilon}{(\varepsilon + K_d \rho)} D_p \quad (3)$$

Here,  $\varepsilon$  and  $\rho$  are the porosity and dry density of the compacted bentonite, respectively, and  $D_p$  is the pore diffusivity of the key element.  $D_p$  is the diffusivity in the pores of bentonite in the absence of sorption and is related to the diffusivity of a species in water,  $D_w$ , by:

$$D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_w \quad (4)$$

The factor  $\delta/\tau^2$  describes the interaction of a diffusing species with the pores of bentonite; for a detailed description of this term see also the present companion report "ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite".

Apparent diffusivities are usually determined by in-diffusion, or non-steady-state, experiments. The result of such an experiment is a concentration profile extending from the source into the solid. Apparent diffusivities are obtained by fitting theoretical curves to the experimental data. Depending on the initial experimental conditions, two different cases are distinguished (Crank, 1975). In experiments where a constant concentration of the key element is present at the source, an infinite and constant supply of this element is available for diffusion, and the following equation applies:

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5)$$

where  $C$  is the concentration of the key element,  $C_0$  is the concentration of the key element at the source, and  $\operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} e^{-u^2} du$ .

If a constant amount of tracer  $A$  is present at the source, the following equation is valid:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{2s\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6)$$

where  $s$  denotes the initial interfacial area between the bentonite and the aqueous solution.

In through-diffusion experiments, the element of interest diffuses through the sample, i. e., from a solution with a high concentration of this element through the solid phase into a solution with a very small concentration of the respective element. In such experiments, a stationary state has to be reached, and  $D_a$  can then be obtained through the following relation:

$$D_a = \frac{Rd}{s(C_1 - C_2)} \quad (7)$$

where R is the total transport rate of the key element (mass/time), d is the thickness of the solid sample, and  $C_1$  and  $C_2$  are the bulk concentrations of the key element in the sample on the high- and low-concentration side, respectively. A special case is the so-called time-lag method, where the initial concentration of the key element on the low-concentration side equals zero. Then,  $D_a$  can be obtained through equation (8):

$$D_a = \frac{s^2}{6T} \quad (8)$$

where T is obtained by plotting the cumulative amount of tracer diffused through the sample vs. time; extrapolating the asymptote at stationary state to the time axis gives T.

The apparent diffusivity  $D_a$  is comparable to the distribution coefficient  $K_d$  in that it combines a number of processes and experimental conditions into one single number. As a matter of fact,  $D_a$  contains all parameters already contained in  $K_d$ , plus several other, additional parameters, such as diffusion paths, and interaction of diffusing ions with pore surfaces. In addition, it not clear at this point which models should be used for the interpretation of diffusion experiments. These issues are discussed in more detail in the companion report "ISD Modeling of Cs Diffusion in Bentonite".

From this, it becomes obvious that apparent diffusivities reported in the literature should be interpreted with as much caution as  $K_d$  values. For the compilation of  $D_a$ 's, the same procedures and principles were applied as already described in the previous section.

#### 4. Data compilation for key elements

General precautions that should be applied to selecting distribution coefficients and apparent diffusivities reported in the literature are already discussed in section 3. In addition, it should be pointed out here that not all authors report  $K_d$  values directly. For example, the initial and equilibrium concentration of an element may be given instead, and the  $K_d$  value is then calculated through equation (2). Most authors do not give an explicit measure of uncertainty for the data reported. It is, therefore, important that the experimental procedures are described in enough detail to allow a general evaluation of their soundness. The data compilations presented in this report contain enough additional information, such as pH, electrolyte composition, phase separation techniques used, etc., to allow the reader to perform a check of consistency of the reported data.

## 4.1 Radium

### 4.1.1 Chemical characteristics and possible analogs

Radium is an alkaline earth element and is expected to occur in solution as  $\text{Ra}^{2+}$ , with characteristics that are very similar to  $\text{Sr}^{2+}$ . Both ions are expected to interact with smectite surfaces via an ion exchange mechanism. Thus, Sr is considered as a chemical analog (according to the ISD bypass option) for Ra, and the data collection for Ra was extended to include Sr.

### 4.1.2 Distribution coefficients for radium and strontium

A compilation of distribution coefficients for Ra and Sr in several bentonites is given in Table 1 and Table 3, respectively, together with useful information on the materials and experimental conditions. Several clay minerals, and natural sediments or rocks that contain clay minerals, are also included. In Figures 2 and 4, the distribution coefficients for Ra and Sr are summarized in the form of ranges and average values. Additional important information not contained in Tables 1 and 3, such as the composition of simulated porewaters, and the properties of the respective minerals, is given in Table 2 for Ra, and in Tables 4 through 7 for Sr.

The spread of distribution coefficients reported for the sorption of Ra on clay minerals and other layer silicates, such as micas, is relatively narrow. Most  $K_d$ 's lie between about 0.5 and 10  $\text{m}^3/\text{kg}$ . Although it is not always correct to compare  $K_d$ 's obtained under different conditions, as explained in section 3.2.1, some generalizations may be made regarding the sorption of Ra. The lowest  $K_d$ 's are found for kaolinite; this seems reasonable, since kaolinite is a 1:1 clay mineral and, thus, is expected to possess less ion exchange sites than 2:1 layer silicates. Most  $K_d$ 's obtained for smectites (montmorillonite and nontronite) are higher in comparison, and the highest values are found for mica minerals. It may be speculated that the reason for this lies in the type of isomorphic substitution, which in micas occurs closer to the mineral surface than in smectites (Dixon and Weed, 1977).  $K_d$ 's obtained for Ra on kaolinite and montmorillonite are compared at a number of different solid/solution ratios in Figure 3. Distribution coefficients obtained with single mineral phases are generally well reproduced with London Clay, which is rich in smectite and illite. By far the lowest  $K_d$  is observed for silica; this can be expected for an element that sorbs via ion exchange reactions, since silica contains silanol groups, but hosts no permanent structural charge.

As expected, the solid/solution ratio has an important effect on the resulting  $K_d$  value. This is illustrated for two selected sets of experiments (Ames et al., 1983a,b) in Figure 3. It becomes obvious that at high solid/solution ratios, the  $K_d$  is not very much influenced by variations in this experimental parameter. However, at very low solid/solution ratios, the value of  $K_d$  becomes very sensitive with respect to the amounts of a solid phase present in the system, and care has to be taken when comparing  $K_d$ 's under such conditions.

Table 1: Compilation of batch distribution coefficients for Ra in smectites and other relevant minerals \*.

solid phase	CEC (meq/100g)	solid/water ratio (g/L)	water type	pH	C <sub>init.</sub> (M)	phase separation <sup>1</sup>	K <sub>d</sub> (Ra) (m <sup>3</sup> /kg)	Ref.
montmorillonite <sup>2</sup>	120	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.35E-7	f (1.5 nm)	3.71	[a, b]
montmorillonite <sup>2</sup>	120	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.52E-8	f (1.5 nm)	3.59	[a, b]
montmorillonite <sup>2</sup>	120	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.56E-9	f (1.5 nm)	3.05	[a, b]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	0.2	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	8.12	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	0.3	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	7.85	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	0.5	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	7.76	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	1.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	8.01	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	2.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	6.54	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	2.5	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	6.38	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	5.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	4.80	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	10.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	3.90	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	20.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	2.45	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	40.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	1.64	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	90.8	100.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.47	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	0.66	[c]
nontronite <sup>2</sup>	95	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.35E-7	f (1.5 nm)	12.51	[a, b]
nontronite <sup>2</sup>	95	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.52E-8	f (1.5 nm)	7.63	[a, b]
nontronite <sup>2</sup>	95	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.56E-9	f (1.5 nm)	4.77	[a, b]
kaolinite <sup>2</sup>	12.2	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.35E-7	f (1.5 nm)	0.48	[a, b]
kaolinite <sup>2</sup>	12.2	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.52E-8	f (1.5 nm)	0.59	[a, b]
kaolinite <sup>2</sup>	12.2	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.56E-9	f (1.5 nm)	0.49	[a, b]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	0.20	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	3.21	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	0.40	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	2.71	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	2.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	1.90	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	2.5	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	1.89	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	5.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	1.71	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	10.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	1.09	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	20.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	0.74	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	25.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	0.61	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	40.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	0.43	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	50.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	0.40	[c]
kaolinite <sup>3</sup>	6.2	100.0	borate buffer <sup>4</sup>	7.58	3.5-17.7E-14	c (3000 rpm/10)	0.20	[c]

Table 1: (continued)

solid phase	CEC (meq/100g)	solid/water ratio (g/L)	water type	pH	C <sub>init.</sub> (M)	phase separation <sup>1</sup>	K <sub>d</sub> (m <sup>3</sup> /kg)	Ref.
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW1 <sup>7</sup>	12	1.00E-8	c (1500 g/15)	4.00	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW1 <sup>7</sup>	11.9	1.00E-8	c (1500 g/15)	3.00	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW1 <sup>7</sup>	11.9	1.00E-8	c (1500 g/15)	4.00	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW1 <sup>7</sup>	12	1.00E-8	c (" ) / f (0.45 μm)	> 5	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW1 <sup>7</sup>	11.9	1.00E-8	c (" ) / f (0.45 μm)	5.00	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW1 <sup>7</sup>	11.9	1.00E-8	c (" ) / f (0.45 μm)	8.00	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW1 <sup>7</sup>	12	1.00E-8	c (" ) / f (30000 MWCO)	> 5	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW1 <sup>7</sup>	11.9	1.00E-8	c (" ) / f (30000 MWCO)	> 5	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW1 <sup>7</sup>	11.9	1.00E-8	c (" ) / f (30000 MWCO)	> 5	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW2 <sup>8</sup>	7.8	1.00E-8	c (1500 g/15)	0.15	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW2 <sup>8</sup>	7.6	1.00E-8	c (1500 g/15)	0.32	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW2 <sup>8</sup>	7.8	1.00E-8	c (1500 g/15)	0.17	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW2 <sup>8</sup>	7.8	1.00E-8	c (" ) / f (0.45 μm)	0.15	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW2 <sup>8</sup>	7.6	1.00E-8	c (" ) / f (0.45 μm)	0.14	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW2 <sup>8</sup>	7.8	1.00E-8	c (" ) / f (0.45 μm)	0.16	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	CW2 <sup>8</sup>	7.8	1.00E-8	c (" ) / f (30000 MWCO)	0.14	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	pure water, p.e.	7.7	1.00E-8	c (1500 g/15)	2.10	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	pure water, p.e.	8.1	1.00E-8	c (1500 g/15)	2.10	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	pure water, p.e.	8.1	1.00E-8	c (1500 g/15)	2.30	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	pure water, p.e.	8.1	1.00E-8	c (" ) / f (0.45 μm)	2.30	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	pure water, p.e.	8.1	1.00E-8	c (" ) / f (0.45 μm)	1.60	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	pure water, p.e.	8.1	1.00E-8	c (" ) / f (0.45 μm)	2.60	[d]
London Clay <sup>5</sup>	20 - 35 <sup>6</sup>	20.0	pure water, p.e.	8.1	1.00E-8	c (" ) / f (30000 MWCO)	3.60	[d]
illite <sup>2</sup>	25	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.35E-7	f (1.5 nm)	20.61	[a, b]
illite <sup>2</sup>	25	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.52E-8	f (1.5 nm)	13.40	[a, b]
illite <sup>2</sup>	25	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.56E-9	f (1.5 nm)	9.48	[a, b]
biotite <sup>9</sup>	15.3	100.0	0.01 M NaCl	6.5-7.8	5.20E-7	n.r. <sup>10</sup>	7.34	[e]
biotite <sup>9</sup>	15.3	100.0	0.01 M NaCl	6.5-7.8	5.30E-8	n.r. <sup>10</sup>	7.05	[e]
biotite <sup>9</sup>	15.3	100.0	0.01 M NaCl	6.5-7.8	5.60E-9	n.r. <sup>10</sup>	5.95	[e]

Table 1: (continued)

solid phase	CEC (meq/100g)	solid/water ratio (g/L)	water type	pH	C <sub>init.</sub> (M)	phase separation <sup>1</sup>	K <sub>d</sub> (m <sup>3</sup> /kg)	Ref.
muscovite <sup>9</sup>	0.95	100.0	0.01 M NaCl	6.5-7.8	5.21E-7	n.r. <sup>10</sup>	4.00	[e]
muscovite <sup>9</sup>	0.95	100.0	0.01 M NaCl	6.5-7.8	5.31E-8	n.r. <sup>10</sup>	4.60	[e]
muscovite <sup>9</sup>	0.95	100.0	0.01 M NaCl	6.5-7.8	5.60E-9	n.r. <sup>10</sup>	3.17	[e]
silica <sup>2</sup>	2.79	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.35E-7	f (1.5 nm)	0.01	[a, b]
silica <sup>2</sup>	2.79	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.52E-8	f (1.5 nm)	0.01	[a, b]
silica <sup>2</sup>	2.79	50.0	0.01 M NaCl	6.5	2.56E-9	f (1.5 nm)	0.00	[a, b]

\* n.r.: not reported; p.e.: pre-equilibrated with the respective mineral phase

<sup>1</sup> f = filtration (nominal pore size or nominal molecular weight cutoff, MWCO)

c = centrifugation (force in g, or rotor speed in rpm/time in minutes)

<sup>2</sup> Montmorillonite, nontronite, kaolinite, illite, and silica are pure minerals. The silica is a synthetic gel, 100-200 mesh, all other minerals represent standards available through the Clay Minerals society or the American Petroleum Institute; the fraction < 2 µm was used throughout (Ames et al., 1983a)

<sup>3</sup> Benes et al. (1985) used the following natural samples: the montmorillonite was used as obtained, it contains 95 % montmorillonite, 3-5 % illite, and traces of quartz; the kaolinite sample was washed before use, the final product contains 93-95 % kaolinite, 4 % muscovite, and 2 % quartz

<sup>4</sup> 0.005 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/HCl

<sup>5</sup> London Clay is a Tertiary mudrock located at the Bradwell site, UK. Its approximate composition is: smectite, 25%; illite, 45%; kaolinite, 20%; chlorite, 10% (Bloodworth and Morgan, 1989)

<sup>6</sup> Taken from Bloodworth and Morgan (1989)

<sup>7</sup> Cement-equilibrated water. Its composition is given in Table 2

<sup>8</sup> CW2 is CW1 that had been adjusted to the approximate pH which was anticipated in the far field of some potential repository sites in the UK (Linklater, 1996)

<sup>9</sup> The reported CEC corresponds to the NaCl-washed, 0.15-0.30 mm fraction

<sup>10</sup> The method of phase separation is not reported in Ames et al. (1983c), but these authors usually employ filtration (1.5 nm), see also Ames et al. (1983a,b)

#### References:

- [a] Ames et al. (1983a)
- [b] Ames et al. (1983b)
- [c] Benes et al. (1985)
- [d] Berry et al. (1991)
- [e] Ames et al. (1983c)



In general, the data presented in Table 1 are consistent with the expected chemical behavior of Ra. It is also evident that the determination of  $K_d$ 's for Ra is not very sensitive with regard to the phase separation techniques used. The initial concentrations of Ra used in the experiments were low enough to assume that the precipitation of solid Ra-phases did not constitute a serious problem in the experiments.

The influence of solid/solution ratios on measured  $K_d$ 's for Ra is shown in Figure 3. While this effect is frequently observed, it is not caused by the solid/solution ratio per se, but by the change in solution composition with increasing amounts of bentonite present. Since most bentonites and clays contain soluble impurities, different solid/solution ratios correspond to different compositions of the respective equilibrium solutions (see also model calculations in section 5).

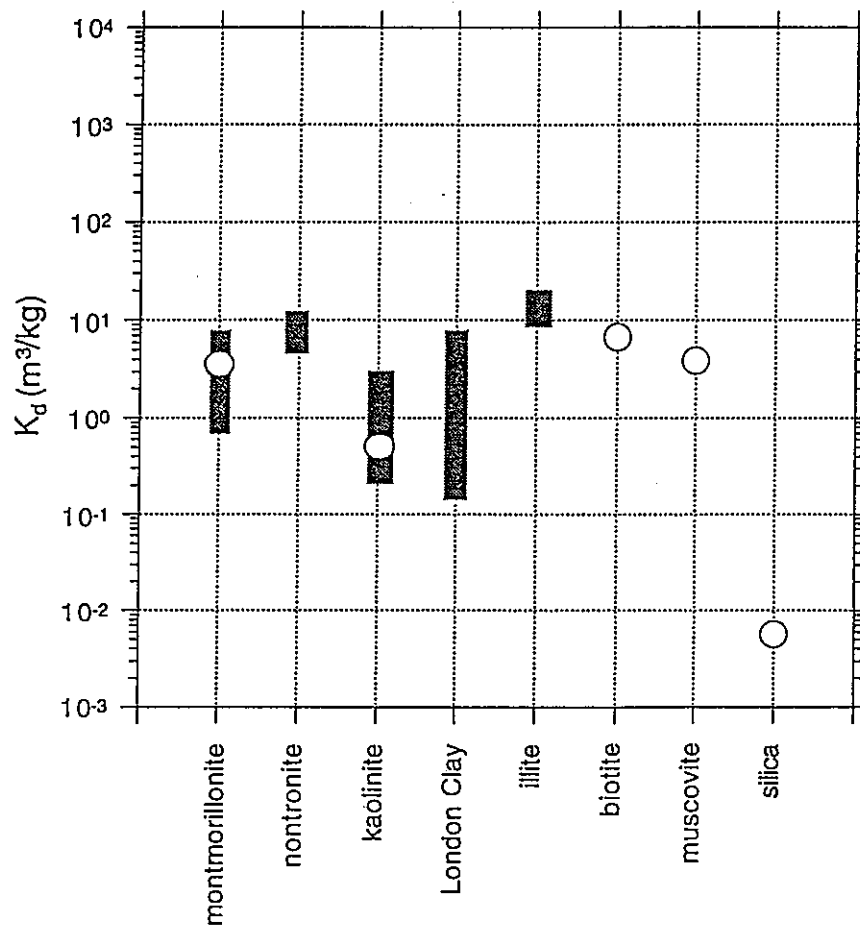


Figure 2: Overview of distribution coefficients for Ra. Where a spread of  $K_d$ 's is reported in the literature, this range is indicated by bars in the figure. For other cases, average  $K_d$  values are calculated and shown in the figure by open circles. For montmorillonite and kaolinite, the ranges indicated correspond to  $K_d$ 's measured for a wide range of solid/solution ratios (Benes et al., 1985), the average values refer to Ames et al. (1983a,b). For details, see Table 1.

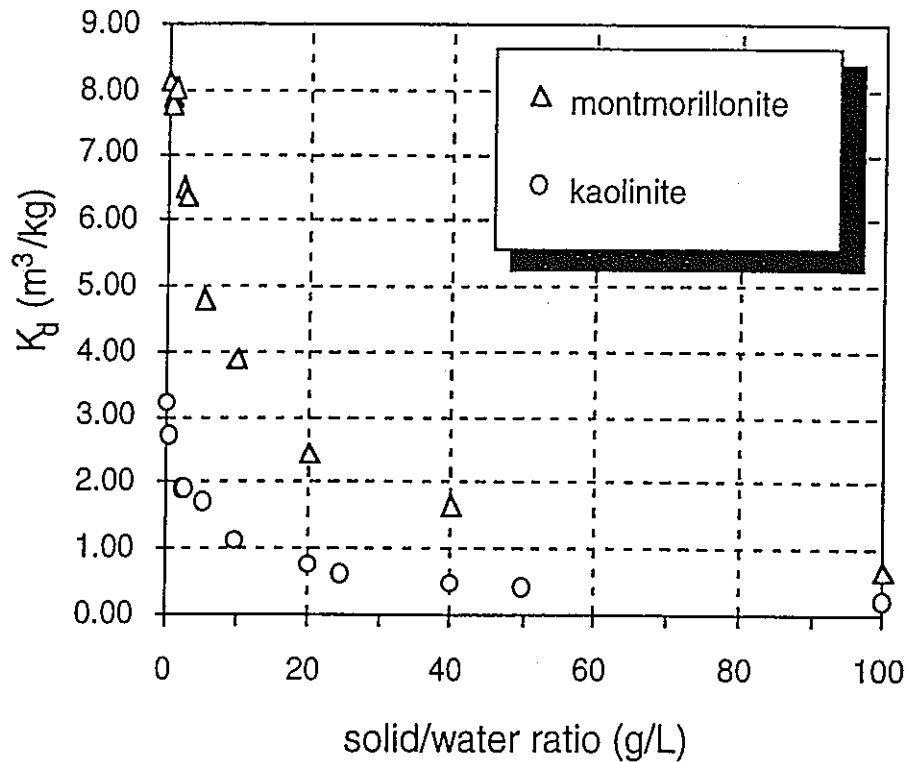


Figure 3: Plot of experimental distribution coefficients obtained for the sorption of Ra on montmorillonite and kaolinite (Benes et al., 1985) as a function of solid/solution ratio employed. For details, see Table 1.

Table 2: Cement-equilibrated water (CW), obtained by equilibrating distilled water with Nirex reference vault backfill. Before use, the solution was filtered through MWCO 30000 filters (Berry et al., 1994) (n.r.: not reported).

parameter	concentration (M)
Ca	1.1E-2
Mg	n.r.
Na	7.7E-4
K	7.1E-4
Al	1.3E-5
Cl	5.4E-5
S	n.r.
C	2.0E-5
pH	12.5

Table 3: Compilation of batch distribution coefficients for Sr in smectites and other relevant minerals \*.

solid phase	CEC (meq/100g)	solid/water ratio (g/L)	water type	pH	C <sub>init.</sub> (M)	phase separation <sup>1</sup>	K <sub>d</sub> (Sr) (m <sup>3</sup> /kg)	Ref.
Kunipia-F <sup>2</sup>	108	10.0	0.01 M Na-acetate	5.5	2.40E-8	c (10000 rpm/60)	1.05	[a]
MX-80 <sup>3</sup>	85	2150.0	Allard water <sup>4</sup>	8.2	n.r.	c (n.r.)	2.67 <sup>5</sup>	[b]
MX-80 <sup>3</sup>	85	100.0	0.6 M NaCl	n.r.	n.r.	c (n.r.)	0.007	[c]
MX-80 <sup>3</sup>	85	100.0	0.5 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r.	0.008	[d]
MX-80 <sup>3</sup>	85	100.0	0.01 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r.	1.204	[d]
MX-80 <sup>3</sup>	85	100.0	0.001 M NaCl	n.r.	n.r.	c (n.r.)	1.50	[c]
MX-80 <sup>3</sup>	85	100.0	L-GW <sup>6</sup>	7.3	n.r.	c (n.r.)	0.05	[c]
MX-80 <sup>3</sup>	85	50.0	1 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r.	0.003	[d]
MX-80 <sup>3</sup>	85	50.0	0.5 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r.	0.010	[d]
MX-80 <sup>3</sup>	85	50.0	0.1 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r.	0.087	[d]
MX-80 <sup>3</sup>	85	50.0	0.01 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r.	1.465	[d]
MX-80 <sup>3</sup>	85	50.0	0.001 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r.	1.465	[d]
Resadiye Clay <sup>7</sup>	n.r.	10.0	METU-GW (p.e.) <sup>8</sup>	8.7	1E-8 - 1E-2	c (6000 rpm/30)	1.500	[e]
Mihalliccik Clay <sup>7</sup>	n.r.	10.0	METU-GW (p.e.) <sup>8</sup>	8.4	1E-8 - 1E-2	c (6000 rpm/30)	0.120	[e]

\* n.r.: not reported; p.e.: pre-equilibrated with the respective mineral phase

<sup>1</sup> f = filtration (nominal pore size or nominal molecular weight cutoff, MWCO)  
c = centrifugation (force in g, or rotor speed in rpm/time in minutes)

<sup>2</sup> Kunipia-F is a pre-treated Japanese bentonite. Its composition is given in Table 4

<sup>3</sup> MX-80 is a commercially available Wyoming bentonite. Its composition is given in Table 5

<sup>4</sup> Allard water is a synthetic groundwater designed to be representative of granitic environments in Sweden. Its composition is given in Table 6

<sup>5</sup> Obtained at 50 °C

<sup>6</sup> This is a synthetic groundwater, corresponding to the Loviisa Y1-122-125 m Borehole in Finland. Its composition is given in Table 6

<sup>7</sup> Resadye and Mihalliccik Clay are clays from different regions in Turkey, consisting predominantly of montmorillonite and kaolinite, respectively (Erten et al., 1988)

<sup>8</sup> METU-GW is groundwater obtained from Middle East Technical University, Turkey. Its composition before and after equilibration with Resadye and Mihalliccik Clay is given in Table 7

#### References:

- [a] Ohnuki and Kozai (1994)
- [b] Neretnieks and Skagius (1978)
- [c] Muurinen et al. (1985)
- [d] Muurinen et al. (1987)
- [e] Erten et al. (1988)

An overview of sorption data for strontium is provided in Figure 4 for a number of clays, including Kunipia-F and Wyoming MX-80 bentonites. In general, the distribution coefficients of Sr lie in the same range as the values observed for Ra, indicating that Sr is a useful chemical analog for Ra. Again, the  $K_d$  obtained for sorption on kaolinite (Resadiye Clay) is about an order of magnitude lower than for montmorillonite (Mihalliccik Clay). The relative difference between sorption on montmorillonite and kaolinite is almost identical for Sr and Ra. The effect of competing ions in the background electrolyte is illustrated well by the data obtained by Muurinen (1985, 1987). High concentrations of  $\text{Na}^+$  in the solution are able to compete effectively with  $\text{Sr}^{2+}$  for the available ion exchange sites, lowering the observed  $K_d$  drastically.

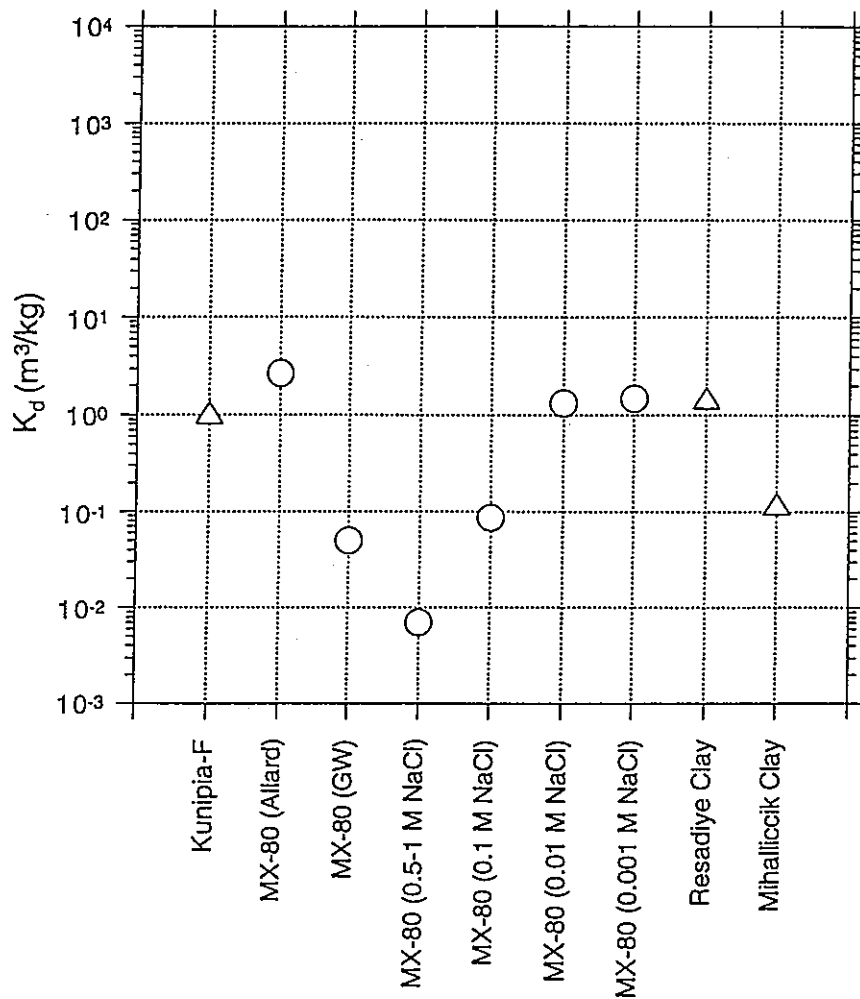


Figure 4: Overview of distribution coefficients for Sr. Average  $K_d$  values are calculated for different minerals and experimental conditions and shown in the figure by open circles. For details, see Table 3.

Table 4: Composition and other specific parameters of Kunipia-F.

Parameters	Kunipia-F	Reference
<i>Minerals:</i>		
smectite	99 %	Ashida et al. (1994)
quartz	traces	Sasaki et al. (1995)
calcite	traces	Sasaki et al. (1995)
<i>Soluble impurities:</i>		
NaCl	0.071 %	Wanner and Wieland (1993)
KCl	0.005 %	Wanner and Wieland (1993)
CaSO <sub>4</sub>	0.694 %	Wanner and Wieland (1993)
<i>Surface sites and cation exchange parameters:</i>		
SOH sites	2.84E-5 mol/g	Wieland et al. (1994) *
CEC	108 meq/100g	Yajima (1993)
exchangeable Na <sup>+</sup>	97.1 %	Yajima (1993)
exchangeable K <sup>+</sup>	0.9 %	Yajima (1993)
exchangeable Mg <sup>2+</sup>	1.3 %	Yajima (1993)
exchangeable Ca <sup>2+</sup>	0.7 %	Yajima (1993)
<i>Structural parameters:</i>		
specific density	2880 kg/m <sup>3</sup>	Sato et al. (1992)
surface area of layer sites	810 m <sup>2</sup> /g	Sato et al. (1995)
surface area of edge sites	3 m <sup>2</sup> /g	Wieland et al. (1994) *

\* obtained for pretreated MX-80 which had a CEC of 108 meq/100g

Table 5: Composition and other specific parameters of Wyoming bentonite MX-80.

Parameters	MX-80	Reference
<i>Minerals:</i>		
smectite	88.6 % *	-
quartz	10 %	van Olphen and Fripiat (1979)
calcite	1.4 %	Müller-Vonmoos and Kahr (1983)
<i>Soluble impurities:</i>		
NaCl	0.007 %	Wanner et al. (1992)
CaSO <sub>4</sub>	0.34 %	Wanner et al. (1992)
<i>Surface chemical parameters:</i>		
CEC	85 meq/100g	Wieland et al. (1994)
exchangable Na <sup>+</sup>	81.7 %	Müller-Vonmoos and Kahr (1983)
exchangable K <sup>+</sup>	0.3 %	Müller-Vonmoos and Kahr (1983)
exchangable Mg <sup>2+</sup>	3.9 %	Müller-Vonmoos and Kahr (1983)
exchangable Ca <sup>2+</sup>	14.1 % *	-
SOH site density	2.8 meq/100g	Wanner et al. (1995)

\* calculated by difference

Table 6: The composition of Allard Water (Allard, 1982), and Loviisa Water (Muurinen, 1994). Additional useful parameters are calculated with MINEQL/EIR (see Appendix A)

parameter	total concentration (M) Allard Water	total concentration (M) Loviisa Water
Ca <sup>2+</sup>	4.50E-4	1.50E-2
Mg <sup>2+</sup>	1.80E-4	1.18E-2
Na <sup>+</sup>	2.80E-3	8.16E-2
K <sup>+</sup>	1.00E-4	6.91E-4
Cl <sup>-</sup>	2.00E-3	1.33E-1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.00E-4	4.16E-3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.00E-3	1.41E-3
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.00E-4	0
H <sup>+</sup> *	2.40E-3	1.26E-3
pH	8.2	7.3
ionic strength*	4.83E-3	1.63E-1
charge imbalance*	-0.004 meq/L	-7.13 meq/L

\* calculated

Table 7: Composition (simplified) of METU-GW (Erten et al., 1988) before and after pre-equilibration with Resadiye Clay and Mihaliccik Clay.

parameter	METU-GW	METU-GW reacted with Resadiye Clay	METU-GW reacted with Mihaliccik Clay
Na <sup>+</sup> (M)	4.79E-5	1.46E-2	8.57E-3
K <sup>+</sup> (M)	2.84E-5	3.43E-4	1.15E-4
Ca <sup>2+</sup> (M)	2.00E-5	3.47E-4	2.05E-4
Mg <sup>2+</sup> (M)	1.40E-5	3.35E-3	6.13E-4
Cl (M)	1.69E-5	2.09E-4	5.42E-4
HCO <sub>3</sub> (M)	5.74E-4	7.11E-3	6.44E-3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (M)	3.12E-6	9.87E-4	5.92E-4
pH	7.9	8.7	8.4
charge imbalance (meq/L)	-0.51	7.65	1.71

#### 4.1.3 Apparent diffusivities for radium and strontium

A compilation of apparent diffusivities for Ra and Sr in several bentonites is given in Table 8, together with useful information on the materials and experimental conditions used. Several natural sediments or rocks that contain clay minerals, as well as sandstones and granites are also included. In Figure 5, the apparent diffusivities for Ra and Sr are summarized in the form of ranges and average values. Additional important information not contained in Table 8, such as the composition of simulated porewaters, and the properties of the respective solid phases, is given in Tables 9 through 11, and in previous sections.

The apparent diffusivities in bentonites and other natural clays reported for Ra and Sr are within the same range, i. e., between  $1 \times 10^{-10}$  and  $m^2/s$ . For Ra, some values are reported for sandstones; for Sr, several  $D_a$ 's obtained for granitic rocks are available. While the apparent diffusivities for the sandstones are almost within the range observed for clays, the  $D_a$ 's measured in granitic rocks are several orders of magnitude lower in comparison. In all likelihood, this is due to differences in pore space available for diffusion. In general, Ra and Sr show the same diffusion behavior, as should be expected from the sorption data reported in the previous section.

Table 8: Compilation of apparent diffusivities for Sr and Ra in bentonites and other relevant minerals and rocks \*.

solid phase	density* (kg/m <sup>3</sup> )	water type*	pH (input)	pH (end)	contact time* (d)	C <sub>init.</sub> (M)	D <sub>a</sub> (Sr, Ra)* (m <sup>2</sup> /s)	Ref.
<i>Strontium</i>								
Kunipia-F <sup>1</sup>	200 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	5.10E-11	[a]
Kunipia-F <sup>1</sup>	400 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	3.40E-11	[a]
Kunipia-F <sup>1</sup>	600 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	2.50E-11	[a]
Kunipia-F <sup>1</sup>	700 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	1.70E-11	[a]
Kunipia-F <sup>1</sup>	1000 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	7.60E-12	[a]
Kunipia-F <sup>1</sup>	1200 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	7.60E-12	[a]
Kunipia-F <sup>1</sup>	1500 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	5.40E-12	[a]
Kunipia-F <sup>1</sup>	1700 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	4.60E-12	[a]
Kunipia-F <sup>1</sup>	1900 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	5.20E-12	[a]
Kunipia-F <sup>1</sup>	2000 (d)	deionized water	n.r.	n.r.	7	9.26E-8	5.30E-12	[a]
MX-80 <sup>2</sup>	2100	Allard water	8.2	n.r.	21	n.r. ("traces")	1.40E-11	[b]
MX-80 <sup>2</sup>	2100	Allard water	8.2	n.r.	63	n.r. ("traces")	1.45E-11 <sup>3</sup>	[b]
MX-80 <sup>2</sup>	2100	Allard water	8.2	n.r.	207	n.r. ("traces")	1.00E-11	[b]
MX-80 <sup>2</sup>	1900-2300	Allard water	8.2	n.r.	n.r.	n.r.	1.80E-12	[c]
MX-80 <sup>2</sup>	2000 (d)	Allard water (p.e.)	8.9	-	50	5.01E-13	2.00E-11	[d]
MX-80 <sup>2</sup>	1600 (d)	Allard water (p.e.)	n.r.	-	16	n.r.	1.70E-11	[e]
MX-80 <sup>2</sup>	2100 (d)	Allard water (p.e.)	n.r.	-	101	n.r.	6.30E-12	[e]
MX-80 <sup>2</sup>	1740 (d)	0.6 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	6.90E-12	[f]
MX-80 <sup>2</sup>	1750 (d)	0.5 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r. (ts)	n.r.	6.00E-12	[g]
MX-80 <sup>2</sup>	1750 (d)	0.5 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r. (tl)	n.r.	4.50E-12	[g]
MX-80 <sup>2</sup>	1750 (d)	0.1 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r. (ts)	n.r.	8.70E-12	[g]
MX-80 <sup>2</sup>	1750 (d)	0.1 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r. (tl)	n.r.	3.10E-12	[g]
MX-80 <sup>2</sup>	1740 (d)	0.001 M NaCl	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	9.10E-12	[f]
MX-80 <sup>2</sup>	2150 (d)	Allard Water	8.2	n.r.	> 14.5 (ts)	n.r.	3.30E-11	[h]
Erbslöh <sup>4</sup>	1600	Allard water	8.2	n.r.	63	n.r.	1.25E-11 <sup>5</sup>	[b]
Erbslöh <sup>4</sup>	1600	Allard water	8.2	n.r.	98	n.r.	3.20E-11	[b]
Erbslöh <sup>4</sup>	1600	Allard water	8.2	n.r.	203	n.r.	1.60E-11	[b]
Erbslöh <sup>4</sup>	2100	Allard water	8.2	n.r.	63	n.r.	1.30E-11	[b]



Table 8: (continued)

solid phase	density* (kg/m <sup>3</sup> )	water type*	pH (input)	pH (end)	contact time* (d)	C <sub>init.</sub> (M)	D <sub>a</sub> (Sr, Ra)* (m <sup>2</sup> /s)	Ref.
GEKO/Q1 <sup>6</sup>	1100 <sup>7</sup>	CW <sup>8</sup>	13.3	n.r.	49	n.r.	5.80E-12 <sup>9</sup>	[i]
illite/smectite <sup>10</sup>	1250 (d)	synthetic GW <sup>11</sup>	7.2	7.7	n.r. (tl)	1.00E-06	1.60E-11	[j]
Avonlea clay <sup>12</sup>	1250 (d)	synthetic GW <sup>11</sup>	7.2	7.7	n.r. (tl)	1.00E-06	1.10E-11	[j]
Avonlea clay <sup>12</sup>	1250 (d)	synthetic GW <sup>11</sup>	7.2	7.7	n.r.	1.00E-06	2.30E-11	[j]
Avonlea clay <sup>12</sup>	1600 (d)	synthetic GW <sup>11</sup>	7.2	7.7	n.r. (tl)	1.00E-06	1.60E-11	[j]
Lake Agassiz clay <sup>13</sup>	1250 (d)	synthetic GW <sup>11</sup>	7.2	7.8	n.r. (tl)	1.00E-06	2.30E-11	[j]
Lake Agassiz clay <sup>13</sup>	1250 (d)	synthetic GW <sup>11</sup>	7.2	7.8	n.r.	1.00E-06	4.50E-11	[j]
Lake Agassiz clay <sup>13</sup>	1600 (d)	synthetic GW <sup>11</sup>	7.2	7.8	n.r. (tl)	1.00E-06	1.80E-11	[j]
Inada granite <sup>14</sup>	-	deionized water <sup>15</sup>	4.3	n.r.	7	2.68E-11	4.00E-14	[k]
Inada granite <sup>14</sup>	-	deionized water <sup>15</sup>	6	n.r.	7	2.68E-11	4.00E-14	[k]
Inada granite <sup>14</sup>	-	deionized water <sup>15</sup>	7.7	n.r.	7	2.68E-11	5.00E-14	[k]
Inada granite <sup>14</sup>	-	deionized water <sup>15</sup>	9.4	n.r.	7	2.68E-11	4.00E-14	[k]
Finnsjön Granite-Fi7 <sup>16</sup>	-	synthetic GW-Fi7 <sup>19</sup>	8.1	n.r.	164	1.00E-07	4.90E-13	[l]
Stripa Granite <sup>17</sup>	-	synthetic GW-Str <sup>19</sup>	8.9	8.3	432	1.00E-07	2.70E-14	[l]
Studsvik Granite <sup>18</sup>	-	synthetic GW-Stu <sup>19</sup>	7.3	8.5	657	1.00E-07	2.40E-14	[l]
<i>Radium</i>								
London Clay <sup>20</sup>	-	CW <sup>21</sup>	n.r.	n.r.	n.r. (ts)	n.r.	4.90E-11	[m]
St. Bees Sandstone <sup>22</sup>	-	synthetic GW <sup>23</sup>	7.2	n.r.	ca. 1200 (ts)	1.00E-08	1.65E-12	[n]
St. Bees Sandstone <sup>22</sup>	-	synthetic GW <sup>23</sup>	7.2	n.r.	ca. 1200 (ts)	1.00E-07	2.94E-12	[n]
Calder Sandstone <sup>24</sup>	-	synthetic GW <sup>25</sup>	7.3	n.r.	ca. 1200 (ts)	1.00E-08	1.67E-12	[n]
Calder Sandstone <sup>24</sup>	-	synthetic GW <sup>25</sup>	7.3	n.r.	ca. 1200 (ts)	1.00E-07	2.28E-12	[n]

- \* n.r.: not reported; p.e.: pre-equilibrated; d: dry density (no indication: wet density); ts: through-diffusion/steady state, tl: through-diffusion/time-lag (no indication: in-diffusion)
- 1 Kunipia-F is a pre-treated Japanese bentonite. Its composition is given in Table 4.
  - 2 MX-80 is a commercially available Wyoming bentonite. Its composition is given in Table 5.
  - 3 This number represents the mean of two measurements carried out under identical conditions ( $1.40E-11$  and  $1.50E-11$   $m^2/s$ ).
  - 4 Erbslöh is a Bavarian Ca-bentonite. Its composition is not given in [b].
  - 5 This number represents the mean of two measurements carried out under identical conditions ( $1.20E-11$  and  $1.30E-11$   $m^2/s$ ).
  - 6 GEKO/Q1 is a Sardinian Ca-bentonite converted to the Na-form by processing with sodium carbonate. Its main constituent is montmorillonite.
  - 7 Density at air-dryness.
  - 8 Artificial concrete pore water representative of standard Portland cement, containing 70 mM Na, 16 mM K, 1 mM Ca, and 4 mM  $SO_4$ .
  - 9 These authors observed profiles indicating two mechanisms (two diffusing species). The value in the table corresponds to  $Sr^{2+}$ ; in addition, an apparent diffusivity of  $2.30E-13$   $m^2/s$  reported for  $SrCO_3$ .
  - 10 This material stems from the Mancos Shale, USA, and is described as a random stratification of 60% illite and 40% smectite layers.
  - 11 The composition of this solution before and after reaction with the respective solid phase is given in Table 9.
  - 12 Avonlea clay is from the Bearpaw Formation in Saskatchewan, Canada. It contains about 80% montmorillonite, 10% illite, 5% quartz, and minor amounts of gypsum, feldspar, and carbonates.
  - 13 Lake Agassiz clay originates from freshwater sediments (Lake Agassiz, Canada). It contains about 35% smectite, 20% illite, 15% quartz, 10% kaolinite, 10% calcite, and minor amounts of feldspar and dolomite.
  - 14 This granite is taken from the Inada mine in Ibaraki-ken, Japan. It contains about 49% quartz, 24% plagioclase, 23% K-feldspars, and 5% biotite.
  - 15 The pH was adjusted with dilute  $HNO_3$  or NaOH.
  - 16 This is a foliated granodiorite. Its average composition (in vol.%) is: plagioclase, 32; quartz, 30; microcline, 18; hornblende, 11; biotite + chlorite, 9. The respective sample did not contain fractures.
  - 17 This is a homogeneous granite, containing quartz, feldspars, micas, and traces of hematite. The respective sample contained fractures filled with chlorite/sericite or quartz/feldspars.
  - 18 This is a heterogeneous gneiss of sedimentary origin which is strongly migmatized and veined in parts. It contains mostly quartz, feldspars, chlorite, and biotite, but also andalusite, sillimanite, garnet, and cordierite. The respective sample did not contain fractures.
  - 19 The composition of these synthetic groundwaters is provided in Table 10.
  - 20 London Clay is a Tertiary mudrock located at the Bradwell site, UK. Its approximate composition is: smectite, 25%; illite, 45%; kaolinite, 20%; chlorite, 10% (Bloodworth and Morgan, 1989)
  - 21 Artificial concrete porewater. Its composition is not given in [m], but can be expected to be similar to the composition reported in Table 2.
  - 22 This rock is taken from Sellafield, UK (borehole I/1A, depth 680 m). It contains 60% quartz, 15% K-feldspar, 5% plagioclase, 10% calcite, and 10% clays and amorphous material.
  - 23 The composition of this synthetic groundwater is given in Table 11.
  - 24 This rock is taken from Sellafield, UK (borehole I/1A, depth 504 m). It contains 60% quartz, 15% K-feldspar, 10% plagioclase, 5% calcite, and 10% clays and amorphous material.
  - 25 The composition of this synthetic groundwater is given in Table 11.

*References:*

- [a] Sato et al. (1992)
- [b] Eriksen and Jacobson (1982)
- [c] Torstenfelt et al. (1983)
- [d] Torstenfelt (1986a)
- [e] Ramebäck et al. (1994)
- [f] Muurinen et al. (1985)
- [g] Muurinen et al. (1987)
- [h] Neretnieks and Skagius (1978)
- [i] Christiansen and Tostenfelt (1988)
- [j] Oscarson (1994)
- [k] Idemitsu et al. (1992)
- [l] Ittner et al. (1988)
- [m] Baston et al. (1993)
- [n] Berry et al. (1994)

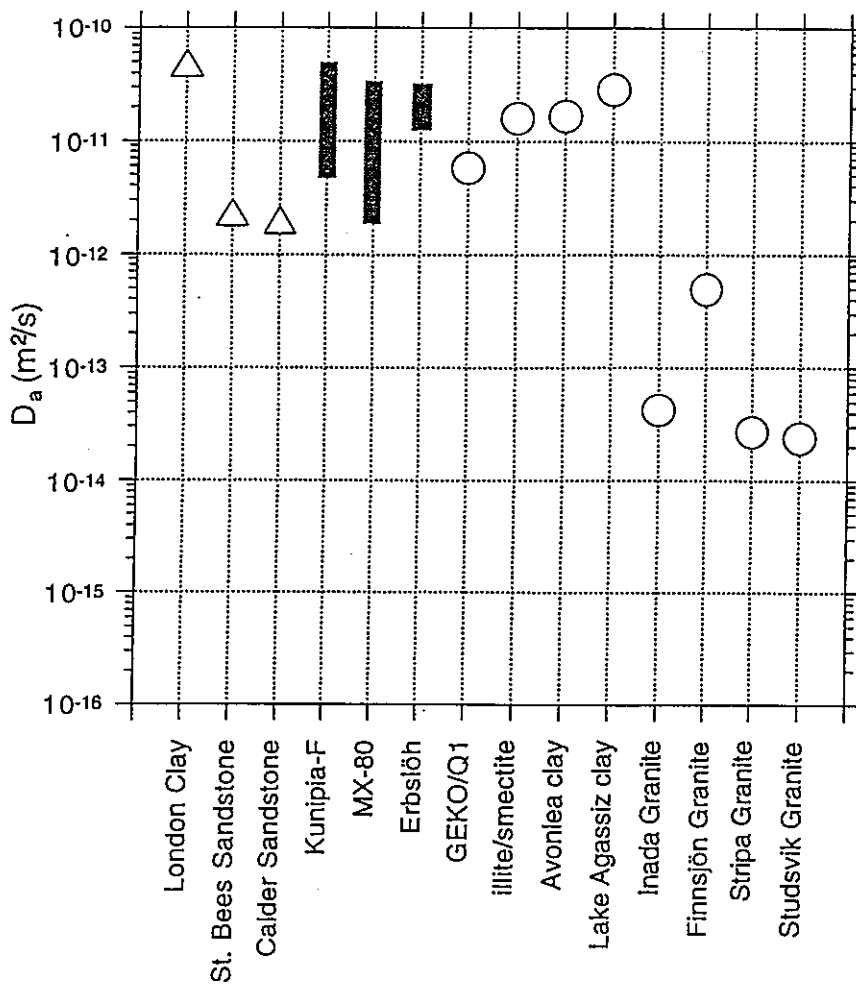


Figure 5: Overview of apparent diffusivities for Ra (triangles) and Sr (grey bars, and circles). Where a spread of  $D_a$ 's is reported in the literature, this range is indicated by bars in the figure. For other cases, average values are presented and shown in the figure by open symbols. Single values are also shown. For details, see Table 8.

Table 9: The composition (simplified) of the synthetic groundwater (GW) used by Osacron (1994) before and after reaction with the solid phases listed in Table 8.

parameter (M)	GW	GW Avonlea clay	GW illite/smectite	GW Lake Agassiz clay
Ca	5.3E-2	4.0E-2	5.3E-2	4.9E-2
Mg	2.5E-3	3.2E-3	5.9E-3	9.3E-3
Na	8.3E-2	1.2E-1	7.7E-2	7.8E-2
K	3.6E-4	7.0E-4	1.6E-3	1.4E-3
Cl	1.7E-1	2.0E-1	1.8E-1	1.8E-1
SO <sub>4</sub>	1.1E-2	1.4E-2	1.2E-2	1.2E-2
CO <sub>3</sub>	2.8E-4	2.0E-4	2.1E-4	2.1E-4
pH	7.2	7.7	7.7	7.8

Table 10: The composition (simplified) of the synthetic groundwaters representative of the groundwater compositions sampled in boreholes at Finnsjön (GW-Fi6 - GW-Fi8), Stripa (GW-Str), and Studsvik (GW-Stu) (Ittner et al., 1988).

parameter (M)	GW-Fi6	GW-Fi7	GW-Fi8	GW-Str	GW-Stu
Ca	1.38E-02	3.34E-03	9.23E-04	3.49E-04	7.73E-04
Mg	2.84E-03	6.58E-04	4.94E-04	9.46E-06	3.70E-04
Na	4.17E-02	1.19E-02	1.39E-02	2.13E-03	3.91E-03
K	4.09E-04	4.09E-04	3.07E-04	1.51E-05	7.16E-05
Cl	6.81E-02	1.35E-02	1.09E-02	9.90E-04	1.61E-03
SO <sub>4</sub>	2.13E-03	4.68E-04	4.37E-04	5.10E-05	3.75E-04
F	5.26E-05	9.47E-05	1.21E-04	0.00E+00	0.00E+00
CO <sub>3</sub>	2.02E-03	4.59E-03	4.31E-03	1.41E-03	3.20E-03
SiO <sub>2</sub>	2.83E-04	2.16E-04	2.00E-04	9.15E-05	1.83E-04
pH	7.7	8.1	8.3	8.9	7.3

Table 11: The composition (simplified) of the synthetic groundwaters representative of the groundwater compositions sampled at relevant depths in borehole 1/1A, Sellafield, UK (Berry et al., 1994).

parameter (M)	depth: 680 m	depth: 504 m
Ca	4.7E-2	8.0E-3
Mg	1.5E-2	5.3E-3
Na	1.5	7.2E-2
K	8.4E-3	5.4E-4
Cl	1.6	9.1E-2
S	4.1E-2	2.9E-3
C	1.5E-3	2.3E-4
pH	7.2	7.3

## 4.2 Curium

### 4.2.1 Chemical characteristics and possible analogs

Curium is an actinide element that occurs in aqueous solution practically exclusively in the +III state. Its chemical similarity to Am is well documented (e. g. Watters et al., 1983). There are practically no well-documented sorption data available for Cm, therefore, the analogy with Am is relied upon in the present report. Both elements undergo hydrolysis, and may thus be expected to adsorb strongly via a surface-complexation mechanism (see e. g. Moulin and Stammose, 1989; and Stammose and Dolo, 1990).

### 4.2.2 Distribution coefficients for americium

A compilation of distribution coefficients for Am obtained for bentonites and clays is given in Table 12, together with useful information on the materials and experimental conditions used. Also included are data for Al-, Si-, and Fe-oxides, in order to allow a first approximative evaluation of the relative contribution of surface complexation and ion exchange mechanisms to the overall sorption of Am. Data for a natural sediment that contains these mineral groups, as well as calcite, are also provided. The data give in Table 8 are again summarized graphically (Figure 6).

The spread of distribution coefficients reported in the literature for Am is rather large, when compared to the results shown for Sr and Ra. This reflects differences in the chemical behavior of Am and alkali earth elements. While the latter exist almost exclusively as aquo-ions whose sorption behavior is mainly influenced by the presence of other cations, Am hydrolyzes readily and, thus, displays a speciation in solution, and a sorption behavior that is very dependent on the pH.

Table 12: Compilation of batch distribution coefficients for Am in smectites and other relevant minerals \*.

solid phase	CEC (meq/100g)	solid/water ratio (g/L)	water type	pH	C <sub>init.</sub> (M)	phase separation <sup>1</sup>	K <sub>d</sub> (Am) (m <sup>3</sup> /kg)	Ref.
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	2000.0	distilled water	5	below solubilty	f (10000 MWCO)	40.00	[a]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	2000.0	distilled water	7.6	below solubilty	f (10000 MWCO)	100.00	[a]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	2000.0	distilled water	8.9	below solubilty	f (10000 MWCO)	10.00	[a]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	50.0	distilled water	8.2	1.00E-9	c (n.r.)	0.62	[b]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	17.2	distilled water	8.2	1.00E-9	c (n.r.)	1.32	[b]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	9.1	distilled water	8.2	1.00E-9	c (n.r.)	2.12	[b]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	50.0	distilled water	8.2	1.00E-9	c (n.r.) / f (0.45 μm)	1.67	[b]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	17.2	distilled water	8.2	1.00E-9	c (n.r.) / f (0.45 μm)	4.48	[b]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	9.1	distilled water	8.2	1.00E-9	c (n.r.) / f (0.45 μm)	7.52	[b]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	50.0	distilled water	8.2	1.00E-9	c (n.r.) / f (2nm)	10.12	[b]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	17.2	distilled water	8.2	1.00E-9	c (n.r.) / f (2nm)	> 10	[b]
Kunigel-V1 <sup>2</sup>	60.1	9.1	distilled water	8.2	1.00E-9	c (n.r.) / f (2nm)	> 10	[b]
montmorillonite <sup>3</sup>	107.5	5.0	0.04 M NaCl	4	1.00E-5	c (n.r.) / f (2nm)	0.03	[c]
montmorillonite <sup>3</sup>	107.5	5.0	0.32 M NaCl	4	1.00E-5	c (n.r.) / f (2nm)	0.00	[c]
montmorillonite <sup>4</sup>	n.r.	0.001	Tris <sup>5</sup>	8	8.50E-10	d (30 nm)	139.00	[d]
montmorillonite <sup>4</sup>	n.r.	0.320	Tris <sup>5</sup>	8	8.50E-10	d (30 nm)	26.85	[d]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	2.4	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	2.69	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	3.2	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	4.93	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	6.1	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	24.84	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	7.4	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	52.72	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	1 M NaClO <sub>4</sub>	3.7	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	0.07	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	1 M NaClO <sub>4</sub>	6	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	5.10	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	1 M NaClO <sub>4</sub>	7.2	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	38.49	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	3 M NaClO <sub>4</sub>	1.75	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	0.01	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	3 M NaClO <sub>4</sub>	3.2	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	0.04	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	3 M NaClO <sub>4</sub>	4.5	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	0.06	[e]
clay <sup>6</sup>	69	5.0	3 M NaClO <sub>4</sub>	6.1	1.00E-8	c (30000 rpm/30)	20.75	[e]
illite <sup>4</sup>	n.r.	0.001	Tris <sup>5</sup>	8	8.50E-10	d (30 nm)	524.81	[d]
illite <sup>4</sup>	n.r.	0.320	Tris <sup>5</sup>	8	8.50E-10	d (30 nm)	82.22	[d]

Table 12: (continued)

solid phase	CEC (meq/100g)	solid/water ratio (g/L)	water type	pH	$C_{init.}$ (M)	phase separation <sup>1</sup>	$K_d$ (Am) (m <sup>3</sup> /kg)	Ref.
Al-oxide	21	0.001	0.1 M NaClO <sub>4</sub> (p.e.)	5.2	5.00E-10	c (55000 rpm/60)	13.12	[f]
Al-oxide	21	0.001	0.1 M NaClO <sub>4</sub> (p.e.)	5.9	5.00E-10	c (55000 rpm/60)	120.26	[f]
Al-oxide	21	0.001	0.1 M NaClO <sub>4</sub> (p.e.)	6.8	5.00E-10	c (55000 rpm/60)	2666.85	[f]
silica	0.2	1000.0	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	3.1	1.00E-8	c (4000 rpm/15)	0.00	[g]
silica	0.2	1000.0	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	6.4	1.00E-8	c (4000 rpm/15)	0.21	[g]
silica	0.2	1000.0	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	2.6	1.00E-8	c (4000 rpm/15)	0.00	[g]
silica	0.2	1000.0	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	6.8	1.00E-8	c (4000 rpm/15)	0.74	[g]
hematite	n.r.	0.001	Tris <sup>2</sup>	8	8.50E-10	d (30 nm)	345.14	[d]
hematite	n.r.	0.320	Tris <sup>2</sup>	8	8.50E-10	d (30 nm)	9332.54	[d]
DSS/calcite <sup>7</sup>	7	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	2.00E-10	c (7000 rpm/180)	70.00 <sup>12</sup>	[h]
DSS/calcite <sup>7</sup>	7	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.80E-9	c (7000 rpm/180)	58.00 <sup>12</sup>	[h]
DSS/calcite <sup>7</sup>	7	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	2.00E-10	c (7000 rpm/180)	96.00 <sup>13</sup>	[h]
DSS/calcite <sup>7</sup>	7	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.80E-9	c (7000 rpm/180)	107.00 <sup>13</sup>	[h]
DSS/calcite <sup>7</sup>	7	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.80E-9	c (7000 rpm/180)	191.00 <sup>14</sup>	[h]
DSS/smectite <sup>8</sup>	124	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	2.00E-10	c (7000 rpm/180)	143.00 <sup>12</sup>	[h]
DSS/smectite <sup>8</sup>	124	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.80E-9	c (7000 rpm/180)	136.00 <sup>12</sup>	[h]
DSS/smectite <sup>8</sup>	124	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	2.00E-10	c (7000 rpm/180)	254.00 <sup>13</sup>	[h]
DSS/smectite <sup>8</sup>	124	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.80E-9	c (7000 rpm/180)	383.00 <sup>13</sup>	[h]
DSS/smectite <sup>8</sup>	124	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.80E-9	c (7000 rpm/180)	411.00 <sup>14</sup>	[h]
DSS/illite <sup>9</sup>	43	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	3.00E-10	c (7000 rpm/180)	69.00 <sup>15</sup>	[h]
DSS/illite <sup>9</sup>	43	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.40E-9	c (7000 rpm/180)	50.00 <sup>15</sup>	[h]
DSS/illite <sup>9</sup>	43	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	3.00E-10	c (7000 rpm/180)	108.00 <sup>12</sup>	[h]
DSS/illite <sup>9</sup>	43	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.40E-9	c (7000 rpm/180)	113.00 <sup>12</sup>	[h]
DSS/illite <sup>9</sup>	43	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	3.00E-10	c (7000 rpm/180)	172.00 <sup>13</sup>	[h]
DSS/illite <sup>9</sup>	43	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.40E-9	c (7000 rpm/180)	179.00 <sup>13</sup>	[h]
DSS/illite <sup>9</sup>	43	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	3.00E-10	c (7000 rpm/180)	210.00 <sup>14</sup>	[h]
DSS/illite <sup>9</sup>	43	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.40E-9	c (7000 rpm/180)	217.00 <sup>14</sup>	[h]
DSS/oxides <sup>10</sup>	82	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	2.00E-10	c (7000 rpm/180)	235.00 <sup>12</sup>	[h]
DSS/oxides <sup>10</sup>	82	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.80E-9	c (7000 rpm/180)	171.00 <sup>12</sup>	[h]
DSS/oxides <sup>10</sup>	82	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	2.00E-10	c (7000 rpm/180)	322.00 <sup>13</sup>	[h]
DSS/oxides <sup>10</sup>	82	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.80E-9	c (7000 rpm/180)	791.00 <sup>13</sup>	[h]
DSS/oxides <sup>10</sup>	82	≈ 2.5	seawater <sup>11</sup>	8.2	1.80E-9	c (7000 rpm/180)	1104.00 <sup>14</sup>	[h]



- \* n.r.: not reported; p.e.: pre-equilibrated with the respective mineral phase
- 1 f = filtration (nominal pore size or nominal molecular weight cutoff, MWCO)  
c = centrifugation (force in g, or rotor speed in rpm/time in minutes)  
d = dialysis (nominal pore size)
  - 2 Kunigel-V1 is a natural Japanese bentonite. Its composition is given in Table 13
  - 3 Supplied by Nichika, obtained from Tsukinuno, Japan (smectite = 100 %, exchangeable cations = 100 % Na<sup>+</sup>)
  - 4 No detailed information provided
  - 5 0.001 M tris(hydroxymethyl)-aminomethane
  - 6 This is a natural clay sample, containing 86.7 % clays, as well as goethite, calcite, quartz, and gypsum. The material was pretreated to remove goethite, calcite, and gypsum. The clay fraction consists of 7 % pure kaolinite and 93 % mixed layer clays (53 % kaolinite, 47 % smectite)
  - 7 deep-sea sediment; major component: calcite; minor component: quartz
  - 8 deep-sea sediment; smectite: 30-40%; Fe-oxyhydroxides: 8-10%; amorphous silica
  - 9 deep-sea sediment; major components: illite, quartz; minor components: kaolinite, smectite, quartz
  - 10 deep-sea sediment; major components: amorphous Mn- and Fe-oxyhydroxides; minor component:  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>
  - 11 filtered (0.22  $\mu$ m) before use
  - 12 Obtained after a reaction time of 7 days
  - 13 Obtained after a reaction time of 28 days
  - 14 Obtained after a reaction time of 56 days
  - 15 Obtained after a reaction time of 1 day

#### References:

- [a] Shibusaki et al. (1994)
- [b] Nagasaki et al. (1994)
- [c] Nagasaki and Tanaka (1995)
- [d] Degueldre et al. (1994)
- [e] Stammose and Dolo (1990)
- [f] Righetto et al. (1988)
- [g] Moulin and Stammose (1989)
- [h] Higgo et al. (1983)

Further, Am is expected to form surface complexes with functional OH-groups exposed at mineral surfaces (Righetto et al., 1988; Moulin and Stammose, 1989; Stammose and Dolo, 1990). This type of adsorption mechanism usually shows a pH-dependence that is analogous to the formation of hydroxo-complexes in solution (Stumm and Morgan, 1996). In general, the reported distribution coefficients for Am are high, especially for Al- and Fe-oxides. This may be explained by the assumption that surface complex formation is the predominant adsorption mechanism for Am. While positively charged Am species should also be able to sorb at ion exchange sites, these sites will show a similar affinity to any other cation. Only elements able to form coordinative bonds (i. e., no alkali or alkali earth element) will be able to compete with Am for surface complexation sites. The results obtained by Higgo et al. (1983) for natural sediments follow the same trend. Although the nominal CEC of the oxide-rich DSS is lower than the smectite-rich DSS, adsorption of Am is clearly higher in the first case.

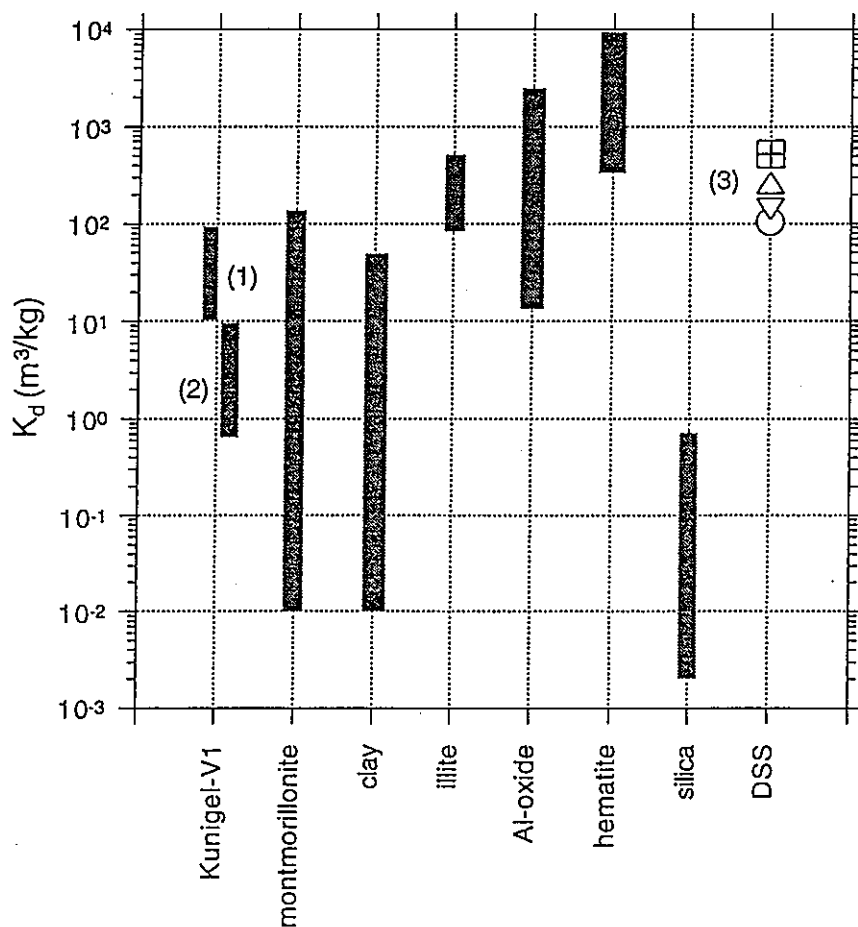


Figure 6: Overview of distribution coefficients for Am. Bars in the figure represent a large spread of data, narrow ranges of reported  $K_d$ 's are represented by their average value (circles). The  $K_d$ 's for Kunigel-V1 were obtained by (1) Shibutani et al. (1994), and (2) Nagasaki et al. (1994). DSS (Higgo et al., 1983) refers to deep-sea sediment samples that are rich in oxides, smectite, illite, and calcite (top to bottom).

Table 13: Composition and other specific parameters of Kunigel-V1.

Parameters	Kunigel-V1	Reference
<i>Minerals:</i>		
smectite	46-49 %	Sasaki et al. (1995)
quartz	29-38 %	Sasaki et al. (1995)
feldspar	2.7-5.5 %	Sasaki et al. (1995)
calcite	2.1-2.6 %	Sasaki et al. (1995)
dolomite	2.0-3.8 %	Sasaki et al. (1995)
zeolite	3.0-3.5 %	Sasaki et al. (1995)
pyrite	0.5-0.7 %	Sasaki et al. (1995)
<i>Soluble impurities:</i>		
NaCl	0.001 %	Wanner and Wieland (1993)
KCl	0.004 %	Wanner and Wieland (1993)
CaSO <sub>4</sub>	0.38 %	Wanner and Wieland (1993)
<i>Surface sites and cation exchange parameters:</i>		
SOH sites	2.84E-5 mol/g	Wieland et al. (1994) *
CEC	60.1 meq/100g	Sasaki et al. (1995)
exchangeable Na <sup>+</sup>	85.3 %	Ochs and Wanner (1995) **
exchangeable K <sup>+</sup>	1.5 %	Ochs and Wanner (1995) **
exchangeable Mg <sup>2+</sup>	2.3 %	Ochs and Wanner (1995) **
exchangeable Ca <sup>2+</sup>	10.9 %	Ochs and Wanner (1995) **
<i>Structural parameters:</i>		
specific density	2700 kg/m <sup>3</sup>	Sato et al. (1993)
surface area of layer sites	810 m <sup>2</sup> /g	Sato et al. (1995)
surface area of edge sites	3 m <sup>2</sup> /g	Wieland et al. (1994) *

\* obtained for pretreated MX-80 which had a CEC of 108 meq/100g

\*\* estimated based on the amount of leachable cations reported by Sasaki et al. (1995)

#### 4.2.3 Apparent diffusivities for americium and curium

A compilation of apparent diffusivities for Am and Cm obtained for bentonites, bentonite/sand-mixtures, and granitic rocks is given in Table 14, together with useful information on the materials and experimental conditions used. The data given in Table 14 are summarized graphically in Figure 7.

Table 14: Compilation of apparent diffusivities for Am and Cm in bentonites and other relevant minerals and rocks \*.

solid phase	density* (kg/m <sup>3</sup> )	water type*	pH (input)	pH (end)	contact time* (d)	C <sub>init.</sub> (M)	D <sub>a</sub> (Am, Cm)* (m <sup>2</sup> /s)	Ref.
<i>Americium</i>								
Kunigel-V1 <sup>1</sup>	400 (d)	distilled water	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	1.70E-14	[a]
Kunigel-V1 <sup>1</sup>	800 (d)	distilled water	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	7.50E-15	[a]
Kunigel-V1 <sup>1</sup>	1400 (d)	distilled water	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	2.80E-15	[a]
MX-80 <sup>2</sup>	2000	Allard water (p.e.)	n.r.	n.r.	524	1.00E-09	2.00E-15	[b]
MX-80 <sup>2</sup>	2000	Allard water (p.e.) <sup>3</sup>	n.r.	n.r.	350	1.00E-09	2.80E-15	[b]
MX-80 <sup>2</sup>	2000	Allard water (p.e.)	8.9	n.r.	524	3.98E-09	≤ 1.30E-14	[c]
MX-80 <sup>2</sup>	2000	Allard water (p.e.) <sup>3</sup>	n.r.	n.r.	350	3.98E-09	≤ 2.80E-16	[c]
sand A/MX-80 <sup>4</sup>	2000	Allard water (p.e.)	n.r.	n.r.	n.r.	1.00E-08	2.14E-13	[d]
sand B/MX-80 <sup>5</sup>	2000	Allard water (p.e.)	n.r.	n.r.	n.r.	1.00E-08	5.89E-13	[d]
GEKO/Q1 <sup>6</sup>	1100 <sup>7</sup>	CW <sup>8</sup>	13.3	n.r.	36	n.r.	2.74E-14	[e]
Finnsjön Granite-Fi6 <sup>9</sup>	-	synthetic GW-Fi6 <sup>10</sup>	7.7	n.r.	355	1.00E-08	2.30E-14	[f]
Finnsjön Granite-Fi7 <sup>9</sup>	-	synthetic GW-Fi7 <sup>10</sup>	8.1	n.r.	263	1.00E-08	2.80E-14	[f]
Finnsjön Granite-Fi8 <sup>11</sup>	-	synthetic GW-Fi8 <sup>10</sup>	8.3	8.4	877	1.00E-09	3.90E-16	[f]
Studsvik Granite <sup>12</sup>	-	synthetic GW-Stu <sup>10</sup>	7.3	n.r.	85	1.00E-08	7.10E-16	[f]
Stripa Granite <sup>13</sup>	-	synthetic GW-Str <sup>10</sup>	8.9	8.6	665	1.00E-09	1.00E-15	[f]
Stripa Granite <sup>14</sup>	-	synthetic GW-Str <sup>10</sup>	8.9	8.9	1202	1.00E-09	3.80E-15	[f]
<i>Curium</i>								
MX-80 <sup>2</sup>	2105 <sup>15</sup>	Allard Water	8.2	n.r.	386	n.r.	2.00E-15	[g]

- \* n.r.: not reported; p.e.: pre-equilibrated; d: dry density (no indication: wet density); ts: through-diffusion/steady state, tl: through-diffusion/time-lag (no indication: in-diffusion)
- 1 Kunigel-V1 is a natural Japanese bentonite. Its composition is given in Table 13.
  - 2 MX-80 is a commercially available Wyoming bentonite. Its composition is given in Table 5.
  - 3 Here,  $7.82E-3$  mol/L  $\text{NaHCO}_3$  were added.
  - 4 This is a 90/10 mixture of sand with a grain size distribution of 0.125-0.250 mm and Wyoming bentonite MX-80 (see Table 5).
  - 5 This is a 90/10 mixture of sand with a grain size distribution of 0.045-0.350 mm and Wyoming bentonite MX-80 (see Table 5).
  - 6 GEKO/Q1 is a Sardinian Ca-bentonite converted to the Na-form by processing with sodium carbonate. Its main constituent is montmorillonite.
  - 7 Density at air-dryness.
  - 8 Artificial concrete pore water representative of standard Portland cement, containing 70 mM Na, 16 mM K, 1 mM Ca, and 4 mM  $\text{SO}_4$ .
  - 9 This is a foliated granodiorite. Its average composition (in vol.%) is: plagioclase, 32; quartz, 30; microcline, 18; hornblende, 11; biotite + chlorite, 9. The respective sample did not contain fractures.
  - 10 The composition of these synthetic groundwaters is provided in Table 10.
  - 11 This is a foliated granodiorite. Its average composition (in vol.%) is: plagioclase, 32; quartz, 30; microcline, 18; hornblende, 11; biotite + chlorite, 9. The respective sample did contain fractures filled with calcite.
  - 12 This is a heterogeneous gneiss of sedimentary origin which is strongly migmatized and veined in parts. It contains mostly quartz, feldspars, chlorite, and biotite, but also andalusite, sillimanite, garnet, and cordierite. The respective sample did not contain fractures.
  - 13 This is a homogeneous granite, containing quartz, feldspars, micas, and traces of hematite. The respective sample contained fractures filled with chlorite/sericite or quartz/feldspars.
  - 14 This is a homogeneous granite, containing quartz, feldspars, micas, and traces of hematite. The respective sample did not contain fractures.
  - 15 This is the correct dry density of the solid used in these experiments, as remeasured by Albinsson (1993).

#### References:

- [a] Sato et al. (1993)
- [b] Torstenfelt et al. (1983)
- [c] Torstenfelt (1986b)
- [d] Albinsson and Engkvist (1989)
- [e] Christiansen and Tostenfelt (1988)
- [f] Ittner et al. (1988)
- [g] Albinsson et al. (1990)

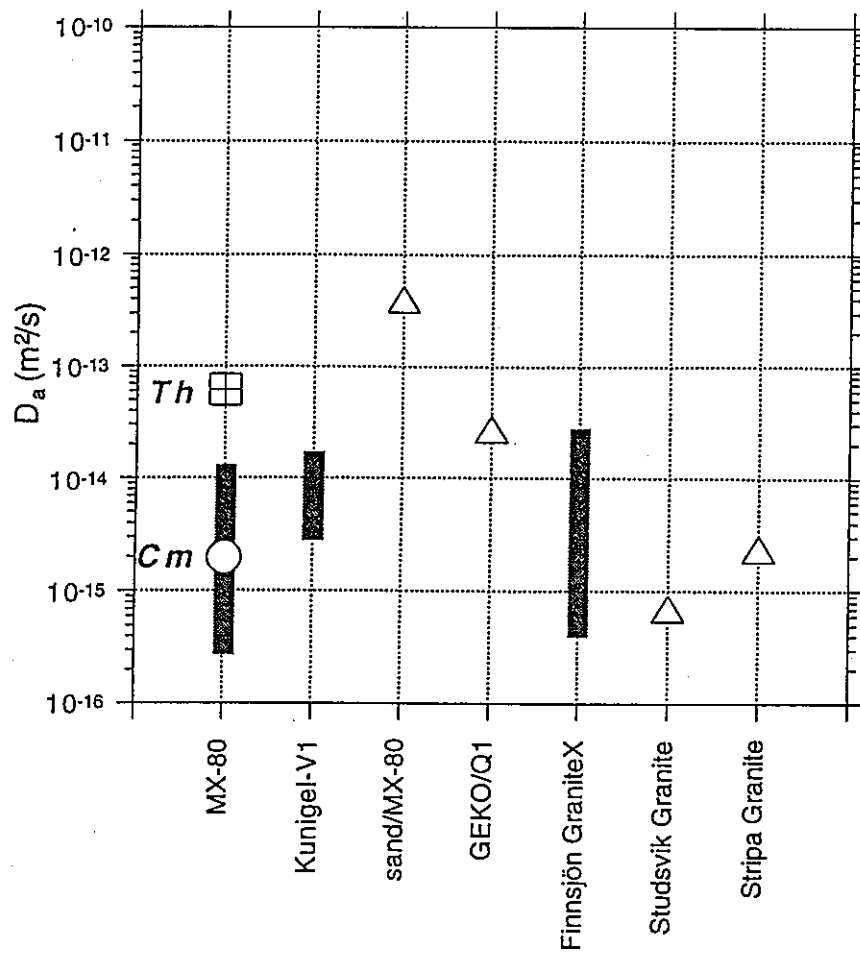


Figure 7: Overview of apparent diffusivities for  $C_m$ ,  $A_m$ , as well as  $Th$  (see next section). The bars and triangles refer to  $A_m$ , the circle and square are labelled with  $C_m$  and  $Th$ , respectively.

## 4.3 Thorium

### 4.3.1 *Chemical characteristics and possible analogs*

Like Cm and Am, Th is an actinide element. In solution, it exists exclusively in the +IV state. Like other actinide elements, it shows a high tendency to form coordinative bonds with ligands, including hydroxo-ions, in solution. There are no good chemical analogs available for this element. Rather, Th is often used as an analog for other tetravalent actinides, due to its stable oxidation state.

### 4.3.2 *Distribution coefficients for thorium*

A compilation of distribution coefficients for Th obtained for Si- and Al-oxides and a Fe-oxyhydroxide is given in Table 15, together with useful information on the materials and experimental conditions used. For bentonites and pure clays, no sufficiently documented studies are presently available. Also included in Table 15 are data for a natural sediment and a tuff that contain significant amounts of clay minerals. The data give in Table 15 are again summarized graphically (Figure 8).

The general trends that can be observed for the sorption of Th onto various minerals are similar to those already discussed for Am, as may be expected. The pH of the equilibrium solution appears to be the most important parameter governing Th sorption. Also, metal oxides, particularly aluminum oxide, are the most effective sorbents for Th. The distribution ratios of Th appear to be somewhat smaller than the values found for Am, except for the data obtained by. However, it has to be noted that the data for aluminum oxide, goethite, and silica were obtained at low pH values (see Table 15).

### 4.3.3 *Apparent diffusivities for thorium*

For thorium, very few diffusion measurements are available in the literature. A compilation of apparent diffusivities for thorium in MX-80 bentonite is given in Table 16. These data are included in Figure 7 to facilitate comparisons.

Table 15: Compilation of batch distribution coefficients for Th in smectite-rich rocks and other relevant minerals \*.

solid phase	CEC (meq/100g)	solid/water ratio (g/L)	water type	pH	C <sub>init.</sub> (M)	phase separation <sup>1</sup>	K <sub>d</sub> (Th) (m <sup>3</sup> /kg)	Ref.
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW1 <sup>4</sup>	10.1	2.00E-11	c (1500/15)	3.00	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW1 <sup>4</sup>	9.9	2.00E-11	c (1500/15)	1.90	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW1 <sup>4</sup>	11.5	2.00E-11	c (1500/15)	0.64	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW1 <sup>4</sup>	11.5	2.00E-11	c (1500/15)	0.23	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW1 <sup>4</sup>	10.1	2.00E-11	c (") / f (0.45 μm)	2.80	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW1 <sup>4</sup>	9.9	2.00E-11	c (") / f (0.45 μm)	2.00	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW1 <sup>4</sup>	11.5	2.00E-11	c (") / f (0.45 μm)	2.80	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW1 <sup>4</sup>	11.5	2.00E-11	c (") / f (0.45 μm)	3.40	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW1 <sup>4</sup>	10.1	2.00E-11	c (") / f (30000 MWCO)	2.90	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW1 <sup>4</sup>	9.9	2.00E-11	c (") / f (30000 MWCO)	1.90	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW1 <sup>4</sup>	11.5	2.00E-11	c (") / f (30000 MWCO)	9.20	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW1 <sup>4</sup>	11.5	2.00E-11	c (") / f (30000 MWCO)	7.30	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW2 <sup>5</sup>	8.5	2.00E-11	c (1500/15)	1.20	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW2 <sup>5</sup>	8.5	2.00E-11	c (1500/15)	1.20	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW2 <sup>5</sup>	8.5	2.00E-11	c (1500/15)	1.30	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW2 <sup>5</sup>	8.1	2.00E-11	c (1500/15)	0.82	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW2 <sup>5</sup>	8.5	2.00E-11	c (") / f (0.45 μm)	1.10	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW2 <sup>5</sup>	8.5	2.00E-11	c (") / f (0.45 μm)	1.20	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW2 <sup>5</sup>	8.5	2.00E-11	c (") / f (0.45 μm)	3.00	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW2 <sup>5</sup>	8.1	2.00E-11	c (") / f (0.45 μm)	1.10	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW2 <sup>5</sup>	8.5	2.00E-11	c (") / f (30000 MWCO)	1.10	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	20.0	CW2 <sup>5</sup>	8.5	2.00E-11	c (") / f (30000 MWCO)	1.20	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW2 <sup>5</sup>	8.5	2.00E-11	c (") / f (30000 MWCO)	2.40	[a]
London Clay <sup>2</sup>	20 - 35 <sup>3</sup>	200.0	CW2 <sup>5</sup>	8.1	2.00E-11	c (") / f (30000 MWCO)	1.10	[a]
aluminum oxide	21	0.001	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	1.8	1.00E-11	c (55000 rpm/60)	9.17	[b]
aluminum oxide	21	0.001	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	2.5	1.00E-11	c (55000 rpm/60)	88.79	[b]
aluminum oxide	21	0.001	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	3.6	1.00E-11	c (55000 rpm/60)	1034.01	[b]
silica	0.44	4.5	0.05-0.1 M NaClO <sub>4</sub>	2.2	6.30E-6	c (19000 rpm/20)	0.02	[c]
silica	0.44	4.5	0.05-0.1 M NaClO <sub>4</sub>	2.73	6.30E-6	c (19000 rpm/20)	0.32	[c]
silica	0.44	4.5	0.05-0.1 M NaClO <sub>4</sub>	3.78	6.30E-6	c (19000 rpm/20)	14.37	[c]



Table 15: (continued)

solid phase	CEC (meq/100g)	solid/water ratio (g/L)	water type	pH	C <sub>init.</sub> (M)	phase separation <sup>1</sup>	K <sub>d</sub> (Th) (m <sup>3</sup> /kg)	Ref.
goethite	6.5	0.54	seawater <sup>6</sup>	4	9.00E-6	c (4500 g/15)	0.66	[d]
goethite	6.5	0.54	seawater <sup>6</sup>	4.4	9.00E-6	c (4500 g/15)	2.16	[d]
goethite	6.5	0.54	seawater <sup>6</sup>	4.8	9.00E-6	c (4500 g/15)	18.47	[d]
tuff A <sup>7</sup>	n.r.	20.0	sim. groundwater	8	2.00E-11	no effect <sup>9</sup>	0.37	[e]
tuff A <sup>7</sup>	n.r.	20.0	sim. groundwater	12	2.00E-11	no effect <sup>9</sup>	7.15	[e]
tuff B <sup>8</sup>	n.r.	20.0	sim. groundwater	8	2.00E-11	no effect <sup>9</sup>	0.19	[e]
tuff B <sup>8</sup>	n.r.	20.0	sim. groundwater	12	2.00E-11	no effect <sup>9</sup>	0.54	[e]

\* n.r.: not reported; p.e.: pre-equilibrated with the respective mineral phase

<sup>1</sup> f = filtration (nominal pore size or nominal molecular weight cutoff, MWCO)

c = centrifugation (force in g, or rotor speed in rpm/time in minutes)

<sup>2</sup> London Clay is a Tertiary mudrock located at the Bradwell site, UK. Its approximate composition is: smectite, 25%; illite, 45%; kaolinite, 20%; chlorite, 10% (Bloodworth and Morgan, 1989)

<sup>3</sup> Taken from Bloodworth and Morgan (1989)

<sup>4</sup> Cement-equilibrated water. Its composition is given in Table 2

<sup>5</sup> CW2 is CW1 that had been adjusted to the approximate pH which was anticipated in the far field of some potential repository sites in the UK (Linklater, 1996)

<sup>6</sup> UV-irradiated before use

<sup>7</sup> This is a red eutaxitic massive tuff from the Craghouse Tuff Unit of the Borrowdale Volcanic Group, Sellafield, UK. It contains quartz as dominant, calcite as major, plagioclase as minor, and K-feldspar, clays, micas, and hematite as trace mineral. The samples were crushed to a grain size < 0.3 mm before use

<sup>8</sup> This is a grey-green crystal-rich tuff from the Craghouse Tuff Unit of the Borrowdale Volcanic Group, Sellafield, UK. It contains quartz as dominant, plagioclase as major, K-feldspar as minor, and calcite, clays, and micas as trace mineral. The samples were crushed to a grain size < 0.3 mm before use

<sup>9</sup> No phase separation (taking an unfiltered aliquot from the surface of a batch experiment), and filtration through 0.45 µm and 30000 MWCO filters did not give significantly different results

#### References:

- [a] Baston et al. (1992)
- [b] Righetto et al. (1988)
- [c] Östhols (1995)
- [d] Hunter et al. (1988)
- [e] Baston et al. (1994)

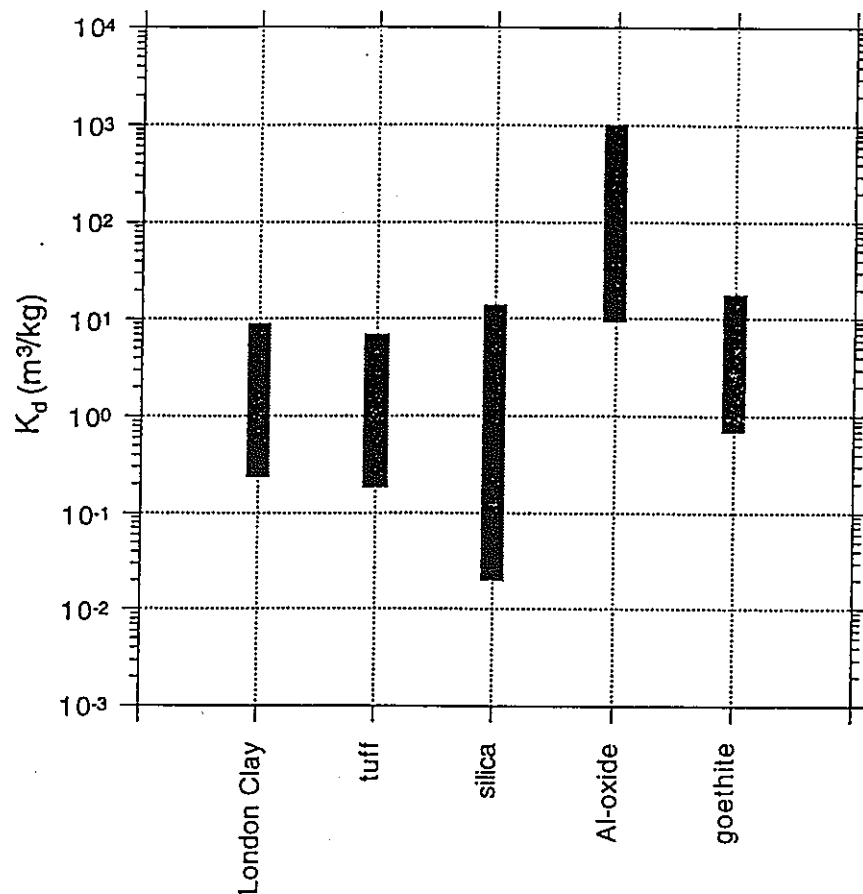


Figure 8: Overview of distribution coefficients for Th. Bars in the figure represent a spread of reported data.

## 5. Sorption modeling

As already pointed out, compilations of experimental sorption data may also be useful in order to establish and test chemical models. In order to carry out such a task, experimental sorption data need to be available that correspond to experimental systems containing well-characterized solid phases and solutions. Also, the processes responsible for sorption need to be known with reasonable certainty, and it has to be possible to select meaningful mechanistic constants that are able to explain the experimental data.

For these reasons, the present efforts directed at interpreting published experimental distribution coefficients by modeling the solution and surface speciation of a key element with the help of the extended Wanner model focus on Ra and Sr as key elements. For these elements, ion exchange is expected as the adsorption mechanism. Further, several sorption studies carried out with the well-known bentonite MX-80 over a range of solution conditions are available. This allows to test a defined ion exchange model under different conditions and to evaluate the influence of experimental parameters on  $K_d$ . No attempts are made, so far, to develop a

Table 16: Compilation of apparent diffusivities for Th in bentonite\*.

solid phase	density (kg/m <sup>3</sup> )*	water type*	pH (input)	pH (end)	contact time (d)	C <sub>init.</sub> (M)	D <sub>a</sub> (m <sup>2</sup> /s)*	Ref.
MX-80 <sup>1</sup>	2000	Allard water <sup>2</sup>	8.2	n.r.	64	1.00E-14	4.60E-15	[a]
MX-80 <sup>1</sup>	2000	Allard water <sup>2</sup> (p.e.)	8.9	n.r.	64	1.00E-14	7.70E-15	[b]

\* n.r.: not reported; p.e.: pre-equilibrated; d: dry density (no indication: wet density); ts: through-diffusion/steady state, tl: through-diffusion/time-lag (no indication: in-diffusion)

<sup>1</sup> MX-80 is a commercially available Wyoming bentonite. Its composition is given in Table 5.

<sup>2</sup> Allard Water is a synthetic groundwater designed to be representative of granitic environments in Sweden. Its composition is given in Table 6.

#### References:

- [a] Torstenfelt et al. (1983)  
 [b] Torstenfelt (1986b)

sorption model for Cm(Am) and Th, mainly because the adsorption mechanism for these elements is not clearly established. For example, Stammose and Dolo (1990) describe the sorption of Am onto clay with a surface complexation model, whereas Shibutani et al. (1994) use ion exchange to describe Am sorption onto Kunigel-V1 bentonite. Such a complex situation renders mechanistic modeling impossible, and allows only fitting exercises.

### 5.1. *Modeling approach for Ra and Sr*

As a typical alkaline earth element, Ra is expected to adsorb onto bentonite exclusively through ion exchange taking place at the structural charge sites of smectite. It is further assumed, in the absence of other evidence, that ion exchange is reversible and takes place at one type of sites. Mechanistic modeling of Ra sorption on bentonite may then be carried out by defining an ion exchange constant for Ra and implementing it in the extended Wanner model, using the computer code MIN\_SURF (see Appendix A).

As already indicated, Sr is considered as an appropriate chemical analog for Ra. Thus, only one ion exchange constant is defined for both Ra and Sr. This constant is taken from Fletcher and Sposito (1989), who give the following relation for the exchange of Sr<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> on montmorillonite:



The ion exchange constant given in equation (9) corresponds to the mole-fraction formalism and may, thus, be used directly in the extended Wanner model. The parameters of the extended Wanner model used in the present modeling effort are summarized in Table 17. Further input parameters, such as impurities present in the respective bentonites, are discussed together with the model results in the following sections. The aqueous speciation of Ra and Sr (and all other elements) is also considered by the extended Wanner model, using the thermodynamic data given in Appendix E of Wanner (1995).

### 5.2 *Modeling and interpreting Ra and Sr sorption in batch experiments*

A comparison of all model results and experimental  $K_d$ 's is provided in Figure 9. All model results are calculated using the constants given in Table 17, i. e., in no case were the constants modified in order to obtain a better fit. Figure 9 shows that the model used is able to predict  $K_d$ 's for Ra and Sr reasonably well over a wide range of conditions, including 0.001 - 1 M NaCl and a synthetic groundwater. It becomes apparent that a major factor governing the distribution of Ra and Sr is the solution concentration of cations able to compete for the available ion exchange sites. This stresses the importance of the composition of the input solution and the amount of soluble impurities contained in the different bentonites for Ra and Sr sorption. The modeling approaches used in this respect and the corresponding results are discussed in detail for each system in the following sections.

Table 17: Parameters of the extended Wanner model used in the present evaluation of Ra and Sr sorption on bentonite (specific surface interaction database).

Surface species	$\log_{10} K^\circ$	Reference
Surface site master species: Z <sup>-</sup> (ion exchange database)		
ZNa	20.0	Wanner (1986)
ZK	20.26	Fletcher and Sposito (1989)
Z <sub>2</sub> Mg	40.13 <sup>1</sup>	Wanner, Wersin and Sierro (1992)
Z <sub>2</sub> Ca	40.2 <sup>1</sup>	Wanner, Wersin and Sierro (1992)
Z <sub>2</sub> Sr	40.2	Fletcher and Sposito (1989)
Z <sub>2</sub> Ra	40.2 <sup>2</sup>	-
ZH	23.0	Wieland et al. (1994)
Surface site master species: SOH (intrinsic database)		
SOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5.4	Wanner et al. (1994)
SO <sup>-</sup>	-6.7	Wanner et al. (1994)
Surface site density: $2.84 \times 10^{-5}$ mol/g <sup>3</sup>		

<sup>1</sup> After conversion to the mole fraction model.

<sup>2</sup> For Ra<sup>2+</sup>, the ion exchange constant for Sr<sup>2+</sup> is used.

<sup>3</sup> Obtained for pretreated MX-80 which had a CEC of 108 meq/100 g.

### 5.2.1 Experiments by Ohnuki and Kozai (1994)

In their experiments, Ohnuki and Kozai (1994) use Na-smectite prepared from Kunipia-F (Table 4) by washing it three times with 1 M NaCl, followed by rinsing with distilled water. Therefore, only Na<sup>+</sup> is considered to be originally present on the exchange sites. As electrolyte solution, Ohnuki and Kozai (1994) used a 0.01 M Na-acetate/acetic acid solution of pH 5.5. The total amount of H<sup>+</sup> in this solution is calculated by calculating the speciation of this solution at pH 5.5 with the help of MINEQL/EIR (see Appendix A). The total amount of H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and acetate ions calculated is then used directly as balanced input for the extended Wanner model.

The solution and surface speciation of Sr is calculated for the bentonite/water ratio used in the experiments (10 g/L) using the parameters given in Tables 4 and 17, except that the exchangeable ions originally present consist to 100 % of Na<sup>+</sup>. According to the composition of Kunipia-F, equilibrium with quartz and calcite is assumed. The composition of the input solution is given in Table 18. With respect to CO<sub>2</sub>, a closed system is assumed.

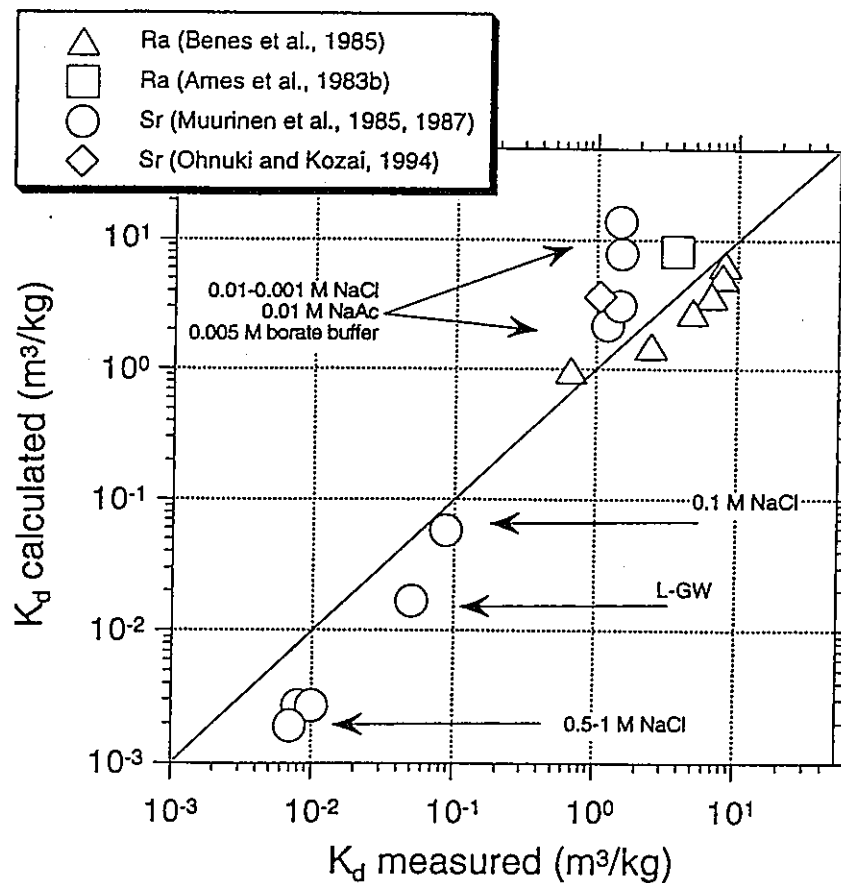


Figure 9: A comparison of calculated and measured  $K_d$  values. The model parameters are given in Table 17, the measured  $K_d$  values are given, together with relevant experimental conditions, in Tables 1 (Ra) and 3 (Sr). For details on bentonite characteristics used, see explanations in the text.

Table 18: Composition of the input solution used to model the experiment of Ohnuki and Kozai (1994). The solution corresponds to an acetate buffer solution of pH 5.5 with traces of Sr added.

parameter	concentration (M)	remark
Sr <sup>2+</sup>	2.40E-8	from Ohnuki and Kozai (1994)
Cl <sup>-</sup>	4.80E-8	from Ohnuki and Kozai (1994)
Na <sup>+</sup>	8.74E-3	calculated with MINEQL/EIR
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1.00E-2	calculated with MINEQL/EIR
H <sup>+</sup>	1.26E-3	calculated with MINEQL/EIR

Table 19: Speciation of Sr and the ion exchange sites of bentonite and  $K_d$  's as calculated in the presence and absence of calcite with the help of the extended Wanner model for the experiment by Ohnuki and Kozai (1994).

species Sr	concentration (% of total)	species Z <sup>-</sup>	concentration (% of total)
<i>equilibrium with calcite</i>		$K_d = 3.62 \text{ m}^3/\text{kg}$ $\text{pH} = 9.26$	
Sr <sup>2+</sup>	2.43	Z <sub>2</sub> Sr	2.15E-4
SrCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	0.12	Z <sub>2</sub> Ca	37.31
SrCO <sub>3</sub>	0.10	Z <sub>2</sub> Mg	9.1E-22
Z <sub>2</sub> Sr	97.22	ZH	0.193
		ZNa	62.66
		ZK	0.03
<i>no calcite present</i>		$K_d = 8.69 \text{ m}^3/\text{kg}$ $\text{pH} = 6.04$	
Sr <sup>2+</sup>	1.14	Z <sub>2</sub> Sr	2.18E-4
SrCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	0.06	Z <sub>2</sub> Ca	9.23
SrSO <sub>4</sub>	0.04	Z <sub>2</sub> Mg	9.1E-22
Z <sub>2</sub> Sr	98.76	ZH	7.92
		ZNa	82.76
		ZK	0.04

The equilibration of this solution with 10 g/L Kunipia-F results in a final pH of 9.26. Since Ohnuki and Kozai (1994) do not report the final pH, the pH was not fixed at 5.5. For Sr and the ion exchange sites of bentonite, the calculated speciation is given in Table 19, together with the resulting pH values and calculated  $K_d$  's, assuming either equilibrium with calcite or the absence of calcite. The speciation of Sr shows that the residual concentration of Sr in solution is extremely small, and that the measured and calculated  $K_d$  's are very sensitive with regard to small changes in the distribution of Sr. Assuming the traces of calcite present in Kunipia-F to be either in equilibrium with the solution or to be non-reactive results in very small changes in the speciation of Sr and ion exchange sites. Yet, these changes have a significant influence on the distribution coefficient of Sr. Considering such uncertainties, the calculated and measured data agree extremely well.

### 5.2.2 Experiments by Muurinen et al. (1985, 1987)

The parameters for the extended Wanner model are again used as given in Table 17. In their experiments, Muurinen et al. (1985, 1987) use Wyoming bentonite MX-80, bentonite characteristics are used as given in Table 5. As input solution, Muurinen et al. (1985, 1987) employed in most cases NaCl solutions of different concentrations. Since these authors did not report the pH of their solutions, the different NaCl solutions are used directly as input for the extended Wanner model, without prior speciation calculations. The composition of the synthetic

groundwater L-GW (Loviisa Water) as used as input for the extended Wanner model is given in Table 6. Also, Muurinen et al. (1985, 1987) do not report the initial Sr concentration: for all modeling purposes, a value of 1.00E-9 M is used.

The  $K_d$  values calculated from the speciation of Sr as predicted by the extended Wanner model are shown in Figure 9. These data show the drastic influence of the concentrations of ions able to undergo ion exchange reactions (other than  $\text{Sr}^{2+}$ ) in solution. The  $K_d$  value calculated for Sr is mainly governed by competition between  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$ . In view of the wide range of experimental conditions considered, the agreement between experimental and calculated data is good.

### 5.2.3 Experiments by Ames et al. (1983b)

The solid phase used by Ames et al (1983b) is reported to be a pure montmorillonite, the relative amount of exchangeable cations initially present is not given by these authors. For all modeling purposes, a CEC of 120 meq/100g (Table 1) is used, and no impurities are considered. Two different approaches are taken with regard to the exchangeable cations initially present (see Table 20). As solution, Ames et al (1983b) used 0.01 M NaCl, and they report a pH of 6.5 for their experimental system. The initial concentration of Ra is given as 2.35E-7 by Ames et al. (1983b) and is used as such throughout. Since the initial solution is very dilute, and the bentonite/water ratio is comparatively high in the experiments considered here, the pH and the relative concentration of exchangeable cations are important parameters governing the predicted  $K_d$  value for Ra. An overview of these effects is given in Table 20.

Table 20:  $K_d$  values for Ra calculated for the experiments performed by Ames et al (1983b) with the help of the extended Wanner model.  $K_d$ 's are listed as a function of pH and exchangeable cations initially present on the bentonite surface.

pH	exchangeable cations	calculated $K_d$ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )
6.5 (fixed)	$\text{Na}^+ = 100 \%$	10.54
6.5 (fixed)	as on MX-80 *	8.15
7.95 (calculated equilibrium pH)	$\text{Na}^+ = 100 \%$	15.26
7.88 (calculated equilibrium pH)	as on MX-80 *	11.24

\* Here, the same relative concentration of exchangeable cations initially present on the clay surface as reported for Wyoming bentonite MX-80 (Table 5) is used.

As in the experiments by Ohnuki and Kozai (1994), the sorbed concentration of the key element is by far larger than the residual concentration in solution. In all scenarios considered in Table 20, the calculated sorbed concentration of Ra (species  $\text{Z}_2\text{Ra}$ ) is about 2.6E-7, and the sum of



the dissolved species is about three orders of magnitude lower. As observed before, very small concentrations of ions that are able to compete with  $Ra^{2+}$  for the available exchange sites have a dramatic influence on the predicted  $K_d$ .

#### 5.2.4 *Experiments by Benes et al. (1985)*

Benes et al. (1985) do not report the amount of soluble impurities and exchangeable cations contained in the natural bentonite that they use in their experiments. All model calculations are carried out, therefore, by using the relative amounts of exchangeable cations initially present as reported for MX-80 (Table 5). With regard to the soluble impurities present, two approaches are followed. It is assumed that either no impurities are present, or that the impurities present in MX-80 (Table 5) are representative for the bentonite used by Benes et al. (1985). These two approaches are tested against experimental data reported by Benes et al. (1985) for a wide range of bentonite concentrations (0.2-100 g/L, see Table 1). The input solution was simulated by calculating the speciation of a 0.01 M Na-borate/HCl solution at pH 7.47 with the help of MINEQL/EIR. All other input parameters for the extended Wanner model are used as given in Table 17. Initially,  $1E-13$  mol/L Ra are present.

The results of all model calculations are plotted in Figure 10 together with the respective experimental results as a function of bentonite concentration. This plot shows clearly the critical role that soluble impurities play for elements that sorb through an ion exchange mechanism. While the assumption that soluble impurities are present in the bentonite used by Benes et al. (1985) in the same proportions as in MX-80 is probably not correct, it is possible to describe the experimental results in a satisfactory fashion through this approach. In particular, the decrease of the measured  $K_d$  values with increasing bentonite/solution ratio is reproduced very well by this model. In contrast, the model that does not consider soluble impurities to be present does not reproduce this trend. In the absence of soluble impurities, the solution composition is only influenced by the exchangeable cations present and subsequent ion exchange reactions. Therefore, the solution composition remains approximately constant with increasing bentonite/solution ratios, and the resulting  $K_d$  values are nearly independent of the amount of bentonite present.

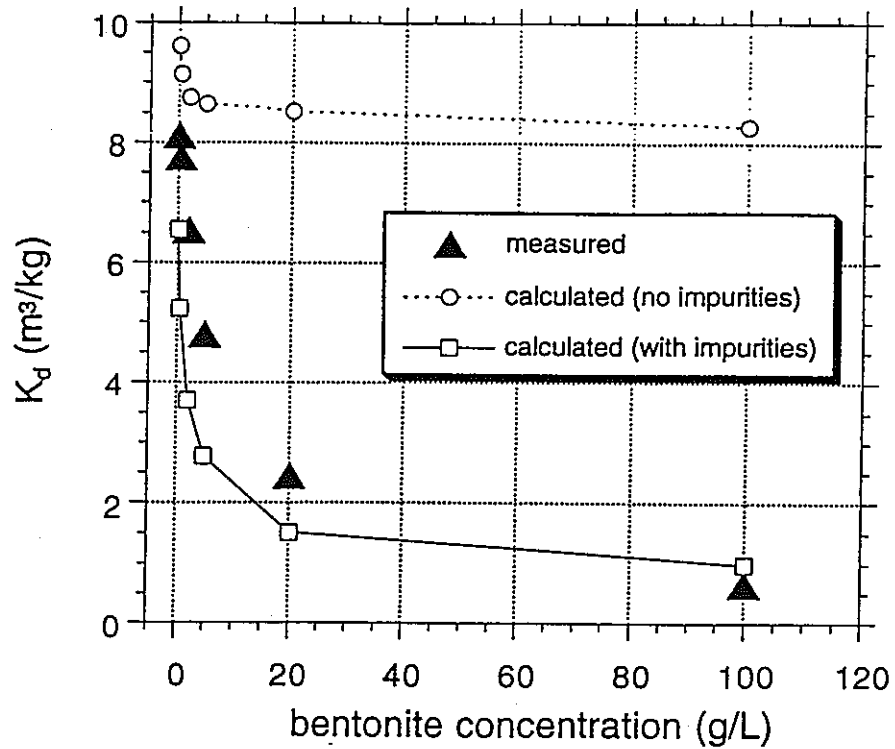


Figure 10: Plot of measured and calculated  $K_d$ 's for Ra corresponding to the experiments reported by Benes et al. (1985).  $K_d$ 's are calculated with the help of the extended Wanner model by assuming either that no soluble impurities are present in the bentonite used (open circles), or that the soluble impurities present can be represented by the impurities reported for MX-80 in Table 5 (open squares). See text for detailed explanations.

## 6. Modeling of porewater composition

Porewater compositions corresponding to compacted Kunigel-V1 bentonite are calculated using the extended Wanner model with the input parameters given in Table 17. The respective bentonite characteristics are given in Table 13, and a dry density of  $1800 \text{ kg/m}^3$  is used in all calculations. Using this approach, porewater compositions are modeled for Kunigel-V1 in contact with four different PNC reference groundwaters.

### 6.1 PNC reference groundwaters

For the next performance assessment report planned for March 2000, PNC is considering four model groundwaters (PNC, 1992). The approach taken to define each groundwater type is described in PNC (1992). The composition of each groundwater is obtained by PNC (PNC, 1992; Yui, 1996). Prior to using these groundwaters as input to the extended Wanner model,

their speciation was calculated using MINEQL/EIR. The composition of the four groundwaters is given together with additional useful information in Table 21.

Note that three groundwaters (FRHP, FRLP, SRHP) are supersaturated with respect to minerals that will readily precipitate. Also, the groundwater FRLP is not electrically neutral, its charge imbalance amounts to more than 60 %. This charge imbalance is caused by the low pH value given; in order to obtain this pH value, additional H<sup>+</sup> ions need to be added which cause an oversupply of positive charge (cations).

Table 21: The composition of the PNC reference groundwaters, as calculated (at 25 °C) with MINEQL/EIR and used as input for the extended Wanner model. The groundwaters are: fresh-reducing, high pH (FRHP), fresh-reducing, low pH (FRLP), saline-reducing, high pH (SRHP), saline-reducing, low pH (SRLP).

parameter	total conc. (M) FRHP	total conc. (M) FRLP	total conc. (M) SRHP	total conc. (M) SRLP
Ca <sup>2+</sup>	3.16E-5	1.98E-5	1.38E-4	2.24E-3
Mg <sup>2+</sup>	0	0	1.37E-4	4.33E-2
Na <sup>+</sup>	7.17E-3	2.50E-3	5.99E-1	4.73E-1
K <sup>+</sup>	1.89E-8	0	2.22E-4	1.01E-2
Al <sup>3+</sup>	3.28E-11	1.65E-5	2.05E-11	1.17E-9
Fe <sup>2+</sup>	4.54E-6	8.22E-4	1.52E-13	7.55E-12
Cl <sup>-</sup>	0	0	5.54E-1	5.54E-1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.21E-4	0	4.71E-5	6.03E-4
HS <sup>-</sup>	8.59E-12	0	2.65E-2	5.85E-3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6.77E-3	8.30E-3	1.78E-2	1.47E-2
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.80E-4	1.60E-4	1.50E-4	1.50E-4
H <sup>+</sup>	6.96E-3	1.53E-2	1.79E-2	2.53E-2
pH	8.62	5.69	8.25	6.30
pH given <sup>1</sup>	8.7	5.7	8.0	6.3
ionic strength	7.47E-3	3.59E-3	5.96E-1	6.12E-1
charge imbalance <sup>2</sup>	0.68	62.47	0.22	1.53
precipitated minerals <sup>3</sup>	siderite	Al(OH) <sub>3</sub> (am)	calcite	-

<sup>1</sup> pH reported for the respective groundwaters by PNC (1992).

<sup>2</sup> Expressed as fraction (%) of the total cationic charge.

<sup>3</sup> Precipitated according to their solubility product. In all cases, the most soluble minerals available in the MINEQL/EIR database (see Appendix E of Wanner, 1995; and Appendix A of the present report) are considered. Thus, the solutions still may be supersaturated with respect to crystalline minerals, such as quartz.

## 6.2 Porewater composition of compacted Kunigel-V1

The porewater composition of Kunigel-V1 in contact with each of the four PNC reference groundwaters is modeled at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup> with the help of the extended Wanner model. Model input parameters are given in Table 17, bentonite characteristics are given in Table 13, and the groundwater compositions as used as input to the model are given in Table 21. Due to the high quartz content of Kunigel-V1, all solutions are considered to be in equilibrium with quartz. All soluble impurities contained in Kunigel-V1 are assumed to be completely dissolved (according to their solubility product). In addition, the precipitated minerals listed for each groundwater in Table 21 are assumed to be in equilibrium with the respective solution. The resulting porewater compositions are given in Table 22.

Note that no ion exchange reactions are defined for Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup>, as well as their cationic hydroxo-complexes. In addition, both these cations should be able to coordinate with the functional groups at the edge sites of bentonite (surface complexation).

Table 22: Modeled porewater compositions for Kunigel-V1 (dry density = 1800 kg/m<sup>3</sup>) in contact with PNC reference groundwaters, as calculated (at 25 °C) with the extended Wanner model. See also explanations in the text.

parameter	total conc. (M)	total conc. (M)	total conc. (M)	total conc. (M)
	Kunigel/FRHP	Kunigel/FRLP	Kunigel/SRHP	Kunigel/SRLP
Ca <sup>2+</sup>	8.17E-3	9.50E-3	2.78E-2	2.93E-2
Mg <sup>2+</sup>	1.50E-3	1.64E-3	6.40E-3	1.36E-2
Na <sup>+</sup>	1.77E-1	1.93E-1	5.67E-1	5.47E-1
K <sup>+</sup>	1.94E-3	2.11E-3	5.22E-3	6.22E-3
Al <sup>3+</sup>	3.28E-11	1.35E-5	2.05E-11	1.17E-9
Fe <sup>2+</sup>	1.54E-6	1.11E-4	1.52E-13	7.55E-12
Cl <sup>-</sup>	3.82E-3	3.82E-3	5.58E-1	5.58E-1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.07E-2	9.53E-2	2.96E-2	2.94E-2
HS <sup>-</sup>	8.59E-12	0	2.65E-2	5.85E-3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8.95E-3	1.64E-2	5.98E-3	1.47E-2
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.06E-4	1.04E-4	1.06E-4	1.06E-4
H <sup>+</sup>	6.78E-3	1.40E-2	1.72E-2	2.35E-2
pH	7.06	6.80	6.60	6.23
ionic strength	2.44E-1	2.55E-1	6.26E-1	6.27E-1
charge imbalance <sup>1</sup>	0.22	1.25	0.20	1.34
precipitated minerals <sup>2</sup>	calcite	calcite	gypsum	calcite
	gypsum	gypsum		gypsum
		siderite		

<sup>1</sup> Expressed as fraction (%) of the total cationic charge.

<sup>2</sup> Calcite and gypsum are originally present as soluble impurities contained in Kunigel-V1. Upon dissolution of the impurities, the surrounding solution becomes supersaturated, and these minerals precipitate as separate solid phases. Other minerals may precipitate from the groundwaters due to the changed composition of the porewater

## 7. ISD data sheets (sorption part), and key element speciation

As defined in the report by Wanner (1995), ISD data sheets are complete data records in a format that corresponds to the Integrated Sorption/Diffusion concept. In the present report, only the sorption part of these ISD data sheets is completed, the diffusion part needs to be evaluated in collaboration with PNC experts (H. Sato and coworkers); this includes parameters such as aperture distance and tortuosity in the "Bentonite Characteristics" box. Also, the diffusing species need to be defined for each key element.

The solution speciation is calculated for every key element considered in the present report. Note that the corresponding TDB carries the label MIN\_SURF.2. This TDB is essentially identical with the TDB MIN\_SURF.1 described in detail in Appendix E of Wanner (1995), except for americium data. MIN\_SURF.2 contains thermodynamic data for Am complexes and solid phases taken from Silva et al. (1995) (see also Appendix A). Since the ISD database system, and, therefore, all ISD data records require proper labeling for traceability and quality assurance purposes, any change in the TDB used with the extended Wanner model leads to a TDB with a new label.

For Ra, distribution coefficients and speciation in the porewater are calculated with the help of the extended Wanner model. Model parameters are given in Table 17, bentonite characteristics are given in Table 13, and the calculation of the porewater composition at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup> is described in the previous section, the results corresponding to each PNC reference groundwater are given in Table 22. Cm is modeled using the analogy with Am. For both Am and Th, the speciation in the porewater is modeled by using the data given in Table 22 as input for the speciation code MINEQL/EIR. No sorption modeling is performed for either Am or Th. Reasonable  $K_d$  values may be estimated from the data compilations in Tables 12 and 15 (bypass option).

Note that a number of potentially important reactions are not considered in the calculations. For Al(III) and Fe(II), and their cationic hydroxo species, no ion exchange constants are defined. Both of these elements are also likely to undergo surface complexation reactions at the edge sites of bentonite. Such reactions will affect the porewater composition and pH, and, therefore, the predicted  $K_d$  for Ra. Equally important, the TDB MIN\_SURF.2 does not contain any reliable data for the interaction of Ra, Am, and Th with HS<sup>-</sup>. Yet this is an important ligand for most metal ions, and is present in some of the PNC reference groundwaters in relatively high concentrations. For some of the key elements considered, particularly Am and Th, solubility control through solid metal sulfides may be expected. One has to be aware of these limitations in the interpretation of all ISD data sheets.

For all ISD data sheets, only the approximate groundwater composition is given (for reasons of simplicity). The detailed composition of each groundwater is given in Table 21. In the "Solution Species" box, only the species representing  $\geq 1\%$  of the total concentration of the respective key element are given.  $K_d$  values for Am and Th are estimated from the data compilation presented in this report. The data corresponding most closely to the respective conditions are selected, these  $K_d$  values do not represent a "conservative selection" or

recommended values. Note that the dissolved concentration of Am and Th is calculated without taking into account sorption reactions.

As already shown by the data in Tables 21 and 22, the high concentration of bentonite present in the system exerts a strong influence on the porewater composition, i. e., the different porewaters are much more similar with respect to each other than the original groundwaters. The behavior of Ra is mainly influenced by ion exchange reactions at the clay surfaces. Due to the competition by other ions able to undergo ion exchange reactions, the predicted  $K_d$  values for Ra are rather low. As already pointed out, no sorption processes are included for Am and Th. In other words, their total solubility, as calculated for the following examples of ISD data sheets, is only controlled by the respective Am- or Th-bearing solid phases. Am forms no precipitate, and its dissolved species include complexes with a number of the ligands considered here ( $\text{HS}^-$  is not considered). The solubility of Th is controlled by the precipitation of  $\text{ThO}_2$ , with  $\text{Th}(\text{OH})_4$  being by far the most important dissolved species. Thus, the total dissolved concentration of Th amounts to about  $2.5\text{E}-10$  M, independent of the respective porewater composition (again,  $\text{HS}^-$  is not considered).

---

*We would like to mention that the contents of the ISD data sheet examples shown here have not been verified for correctness. They serve only for demonstration purposes, and they may serve as a starting point for the development of an ISD database.*

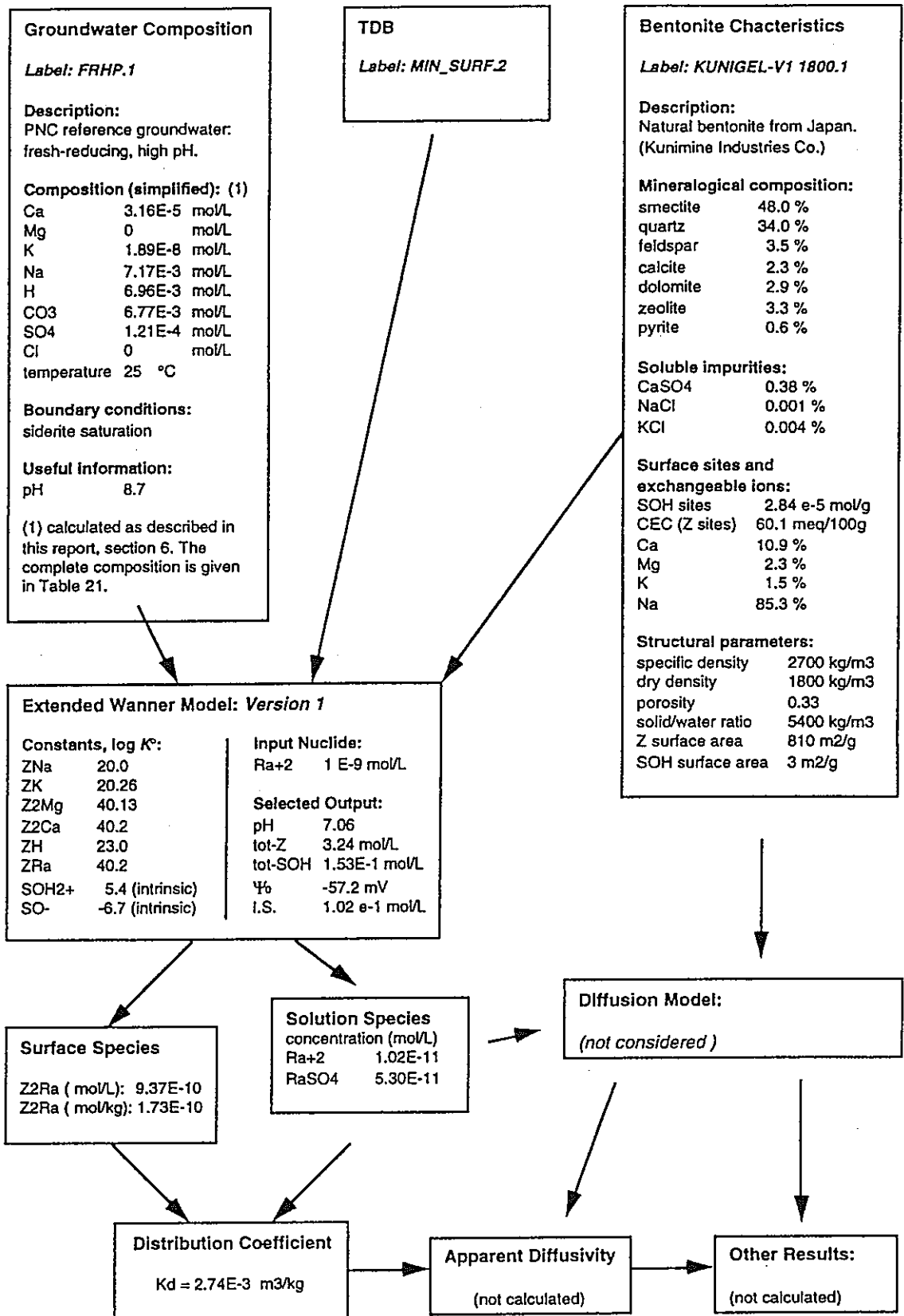


Figure 11: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC FRHP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The surface and solution speciation of Ra is calculated simultaneously. I.S = ionic strength.

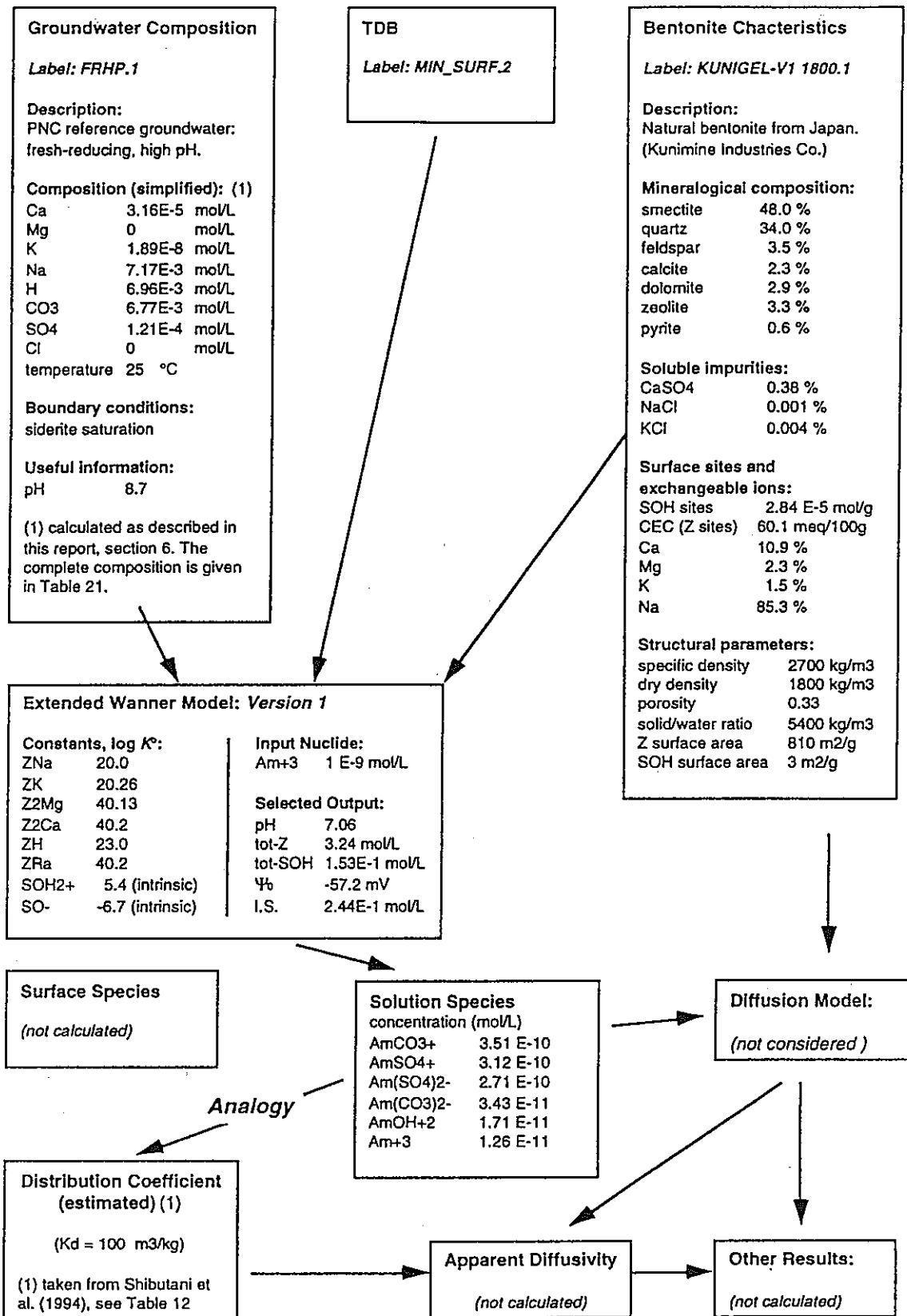


Figure 12: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC FRHP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The solution speciation of Am is calculated, the  $K_d$  is estimated (bypass option). I.S. = ionic strength.



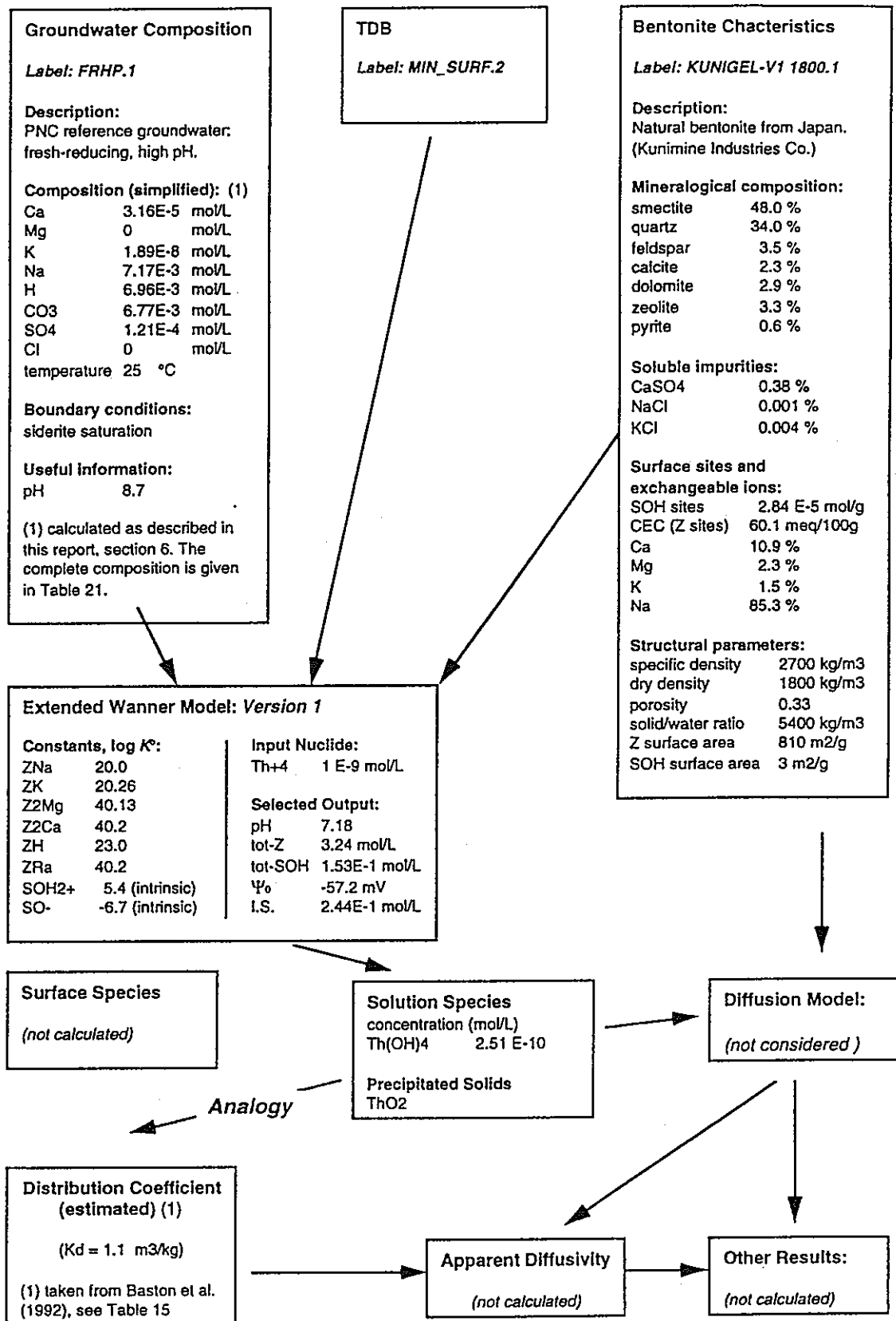


Figure 13: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC FRHP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The solution speciation of Th is calculated, the K<sub>d</sub> is estimated (bypass option). I.S. = ionic strength.

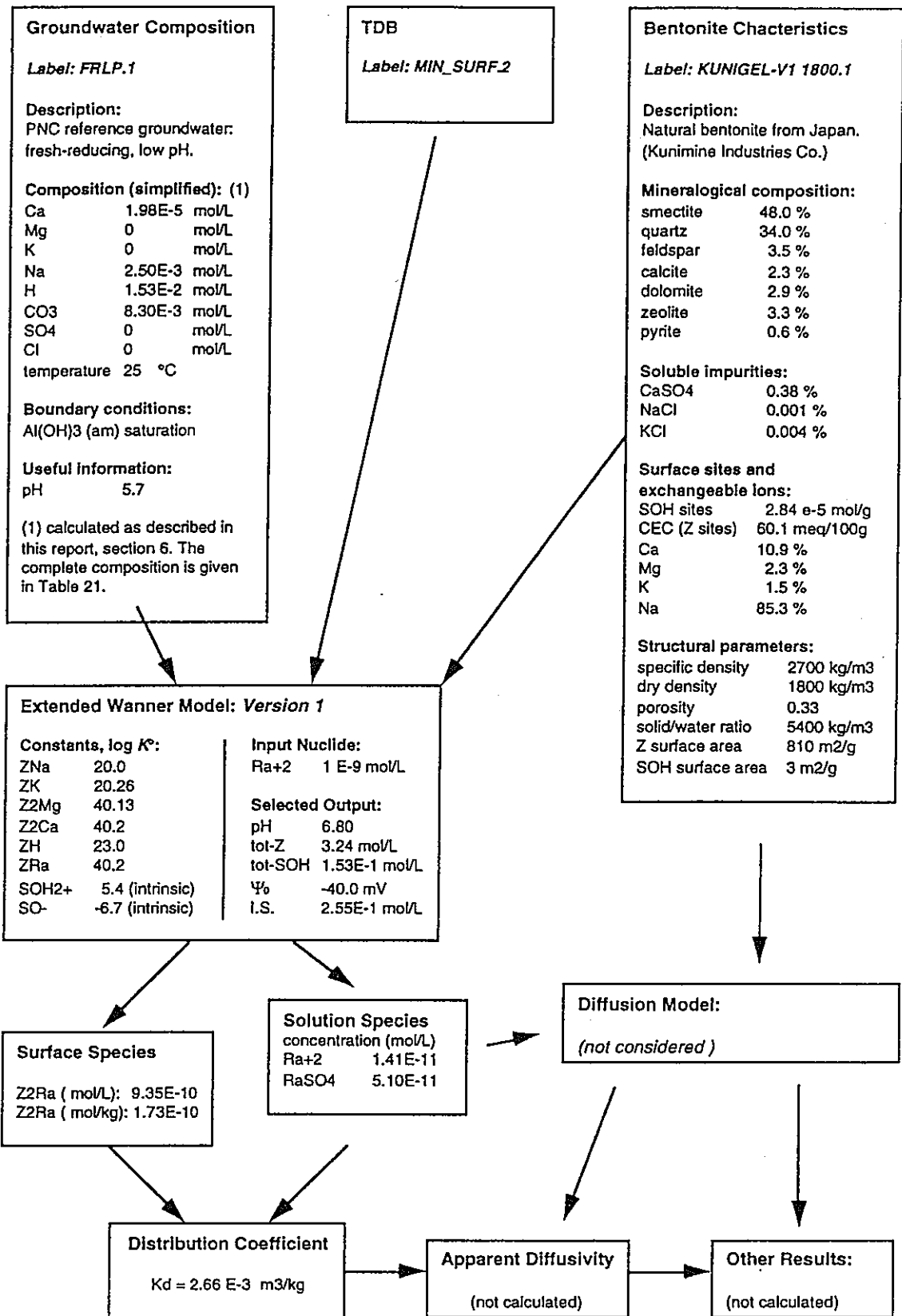


Figure 14: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC FRLP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The surface and solution speciation of Ra is calculated simultaneously. I.S = ionic strength.

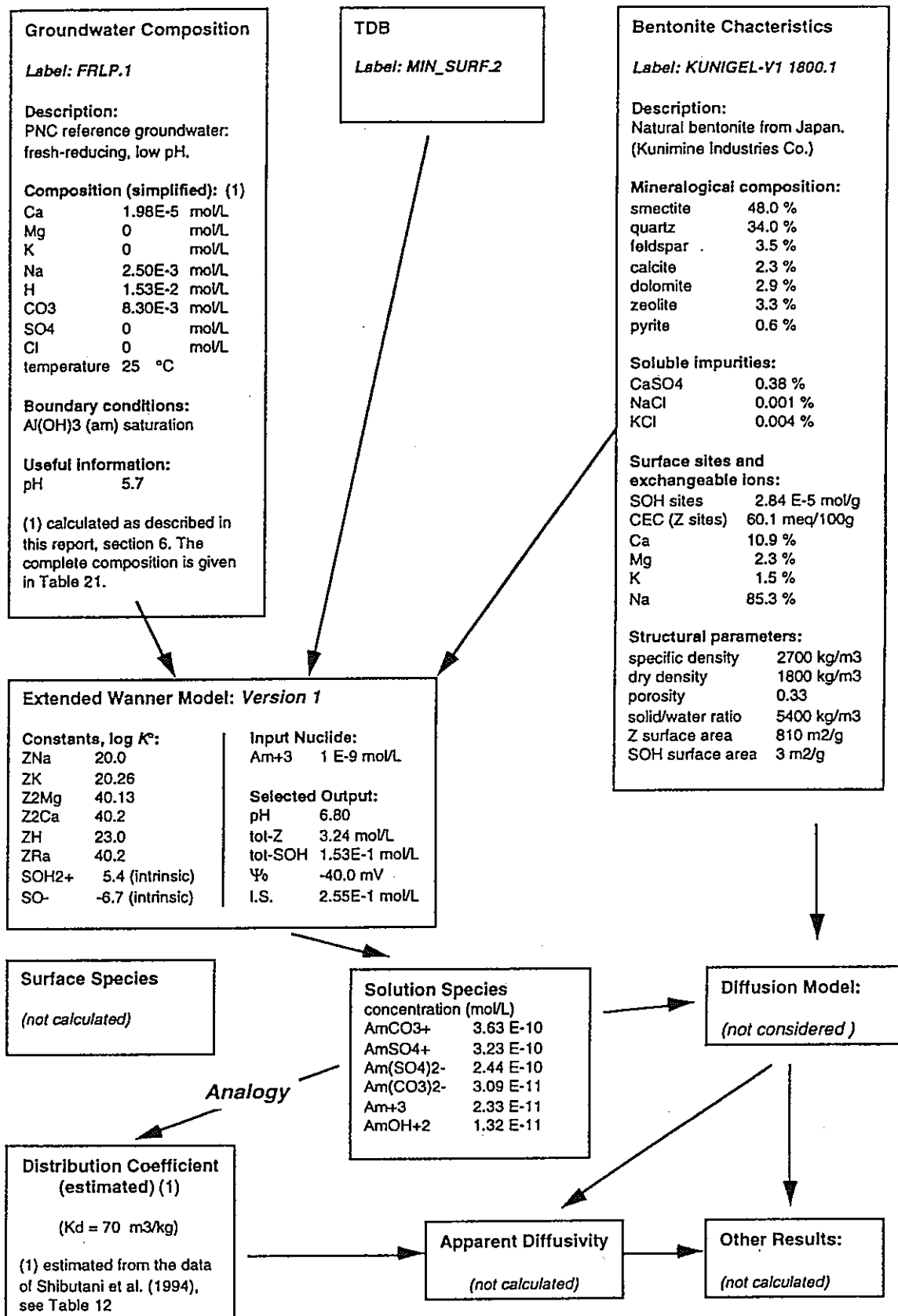


Figure 15: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC FRLP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The solution speciation of Am is calculated, the K<sub>d</sub> is estimated (bypass option). I.S. = ionic strength.

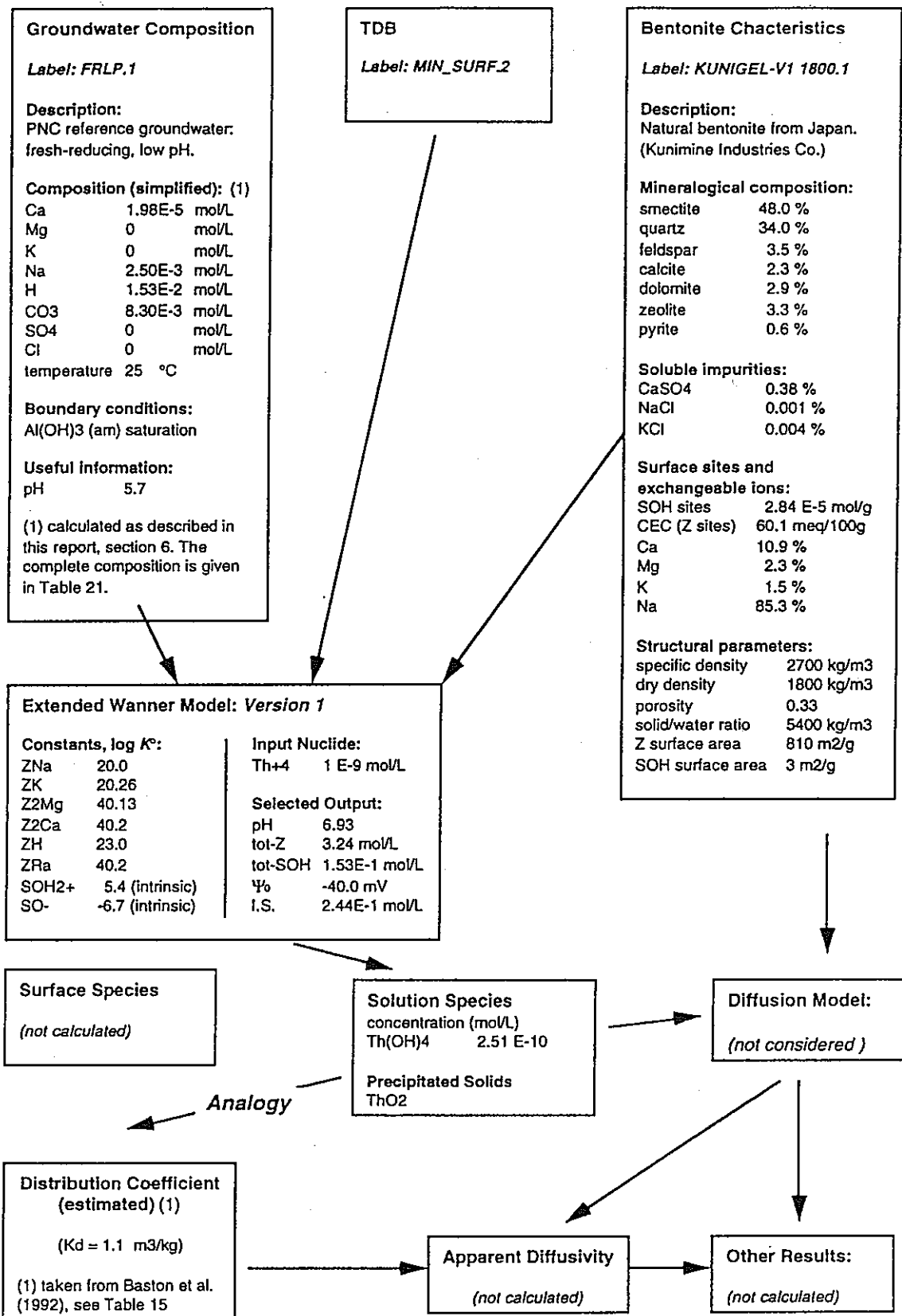


Figure 16: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC FRLP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The solution speciation of Th is calculated, the  $K_d$  is estimated (bypass option). I.S. = ionic strength.

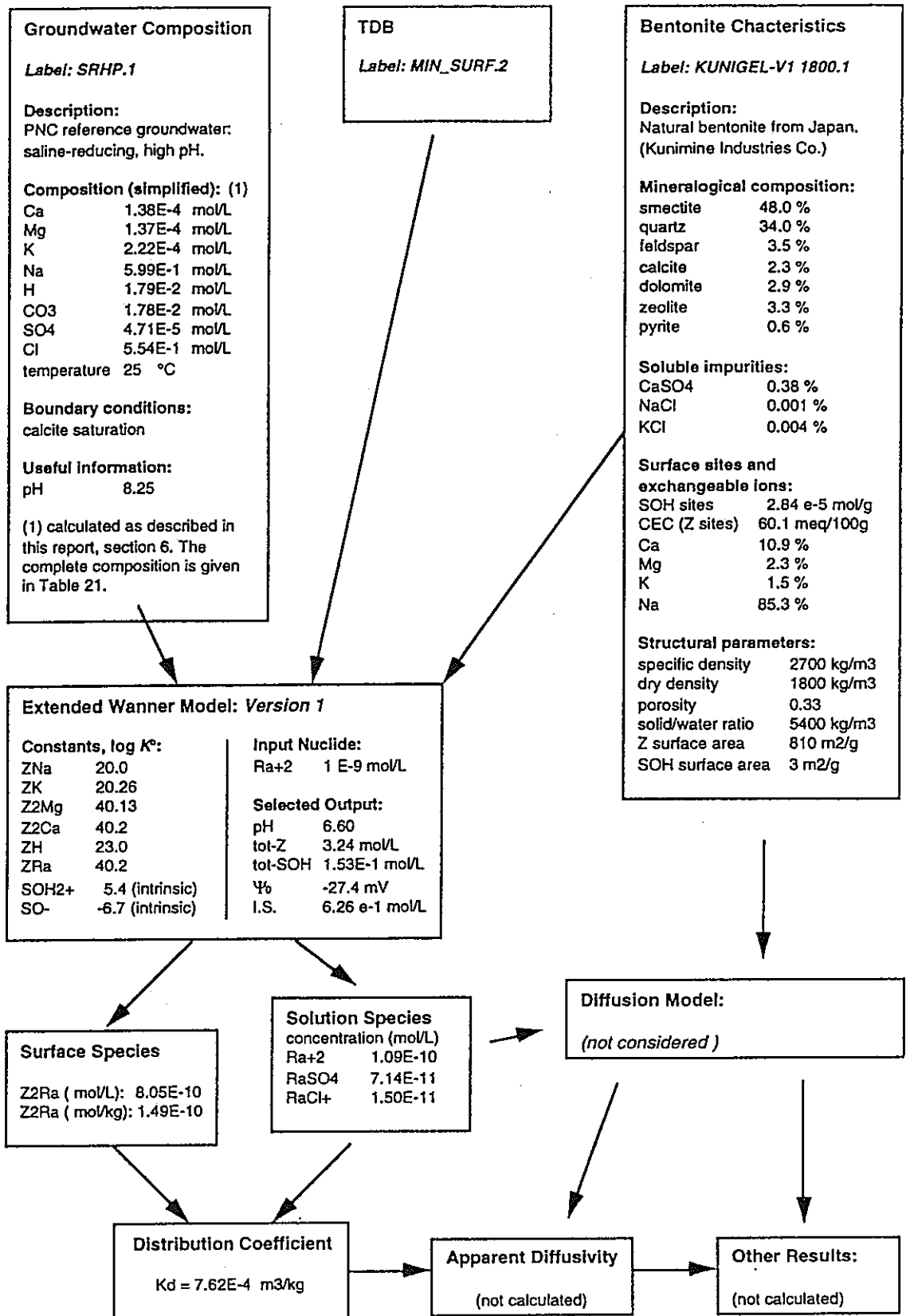


Figure 17: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC SRHP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The surface and solution speciation of Ra is calculated simultaneously. I.S = ionic strength.

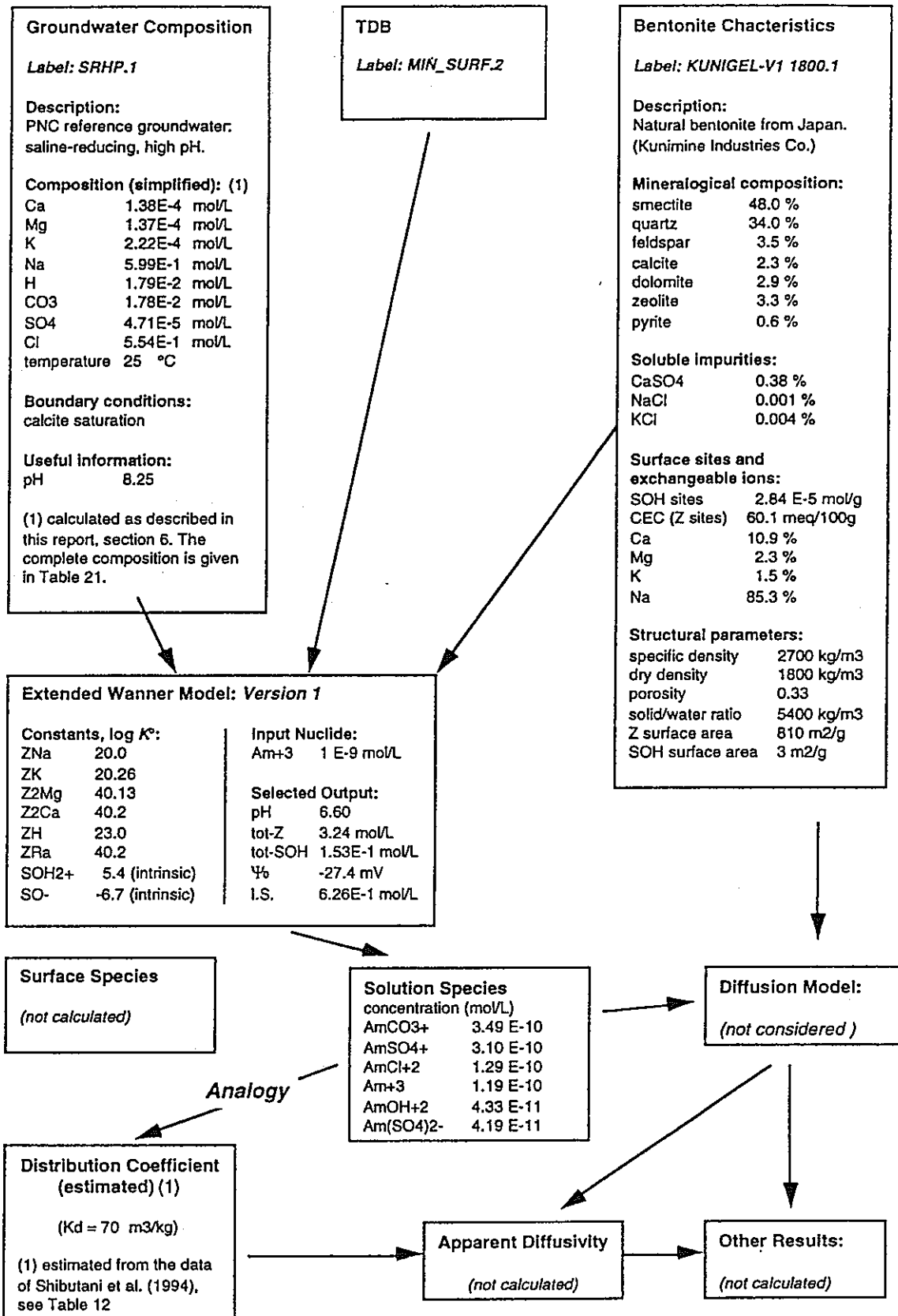


Figure 18: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC SRHP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The solution speciation of Am is calculated, the  $K_d$  is estimated (bypass option). I.S. = ionic strength.

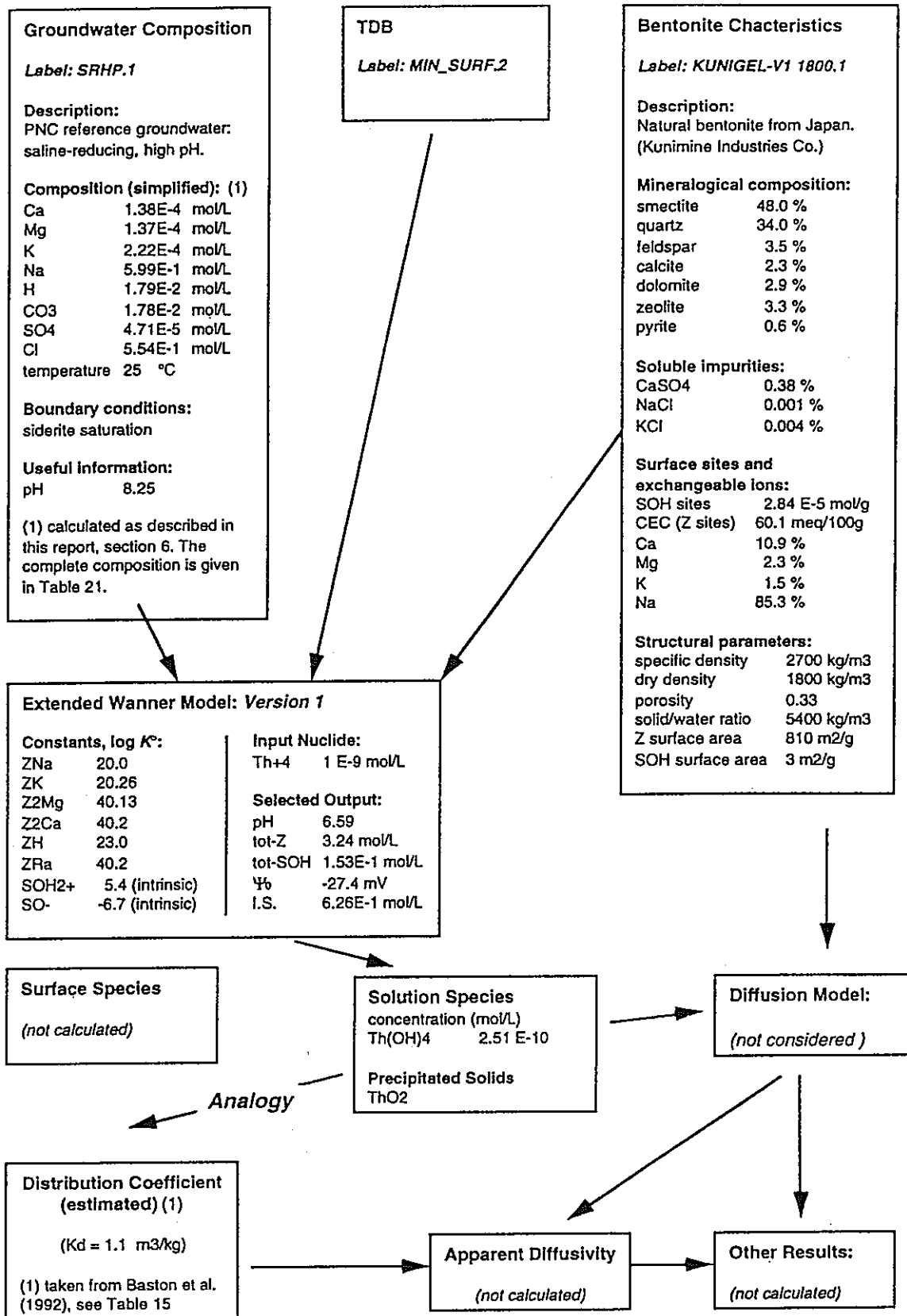


Figure 19: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC SRHP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The solution speciation of Th is calculated, the  $K_d$  is estimated (bypass option). I.S. = ionic strength.

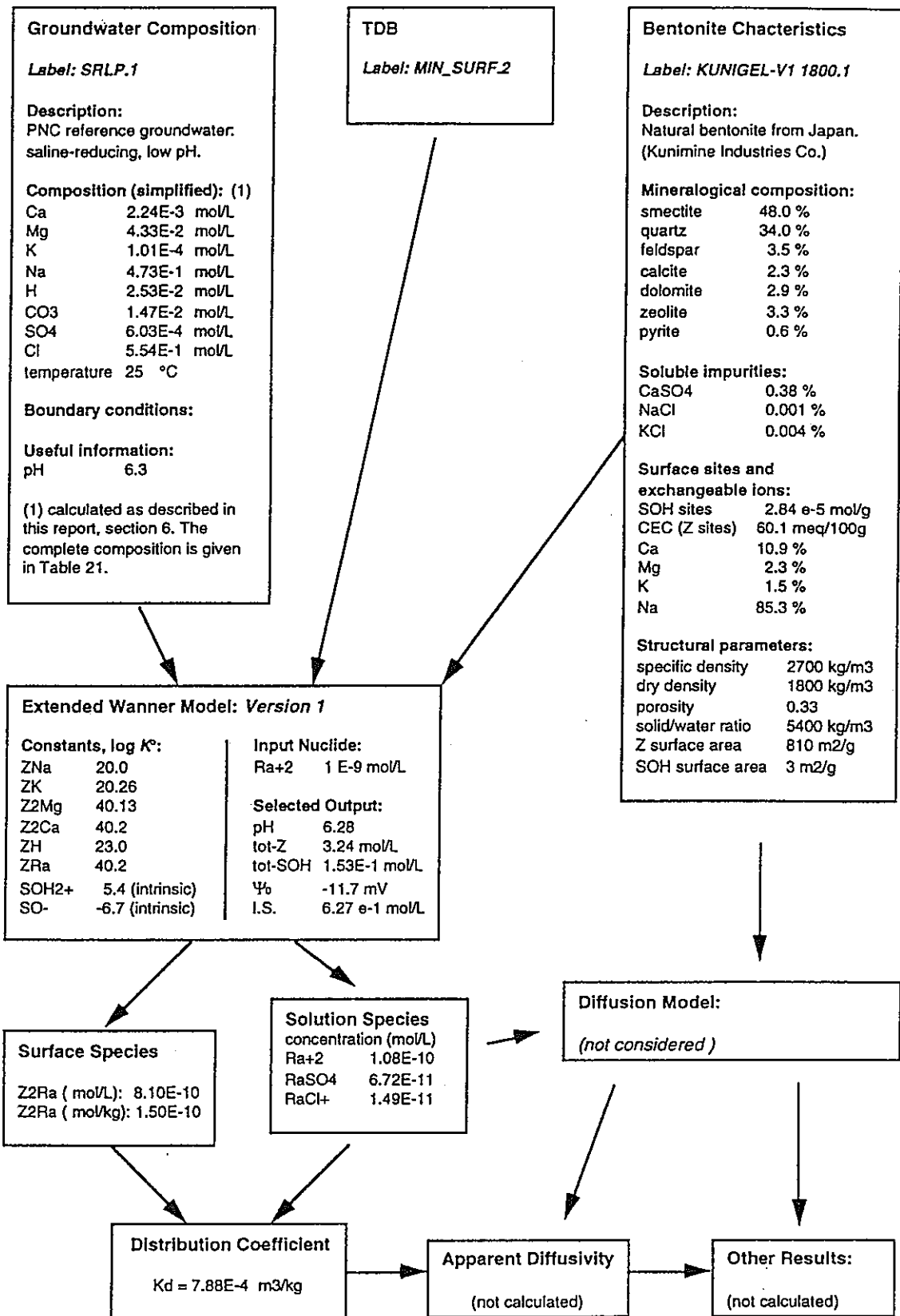


Figure 20: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC SRLP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The surface and solution speciation of Ra is calculated simultaneously. I.S = ionic strength.



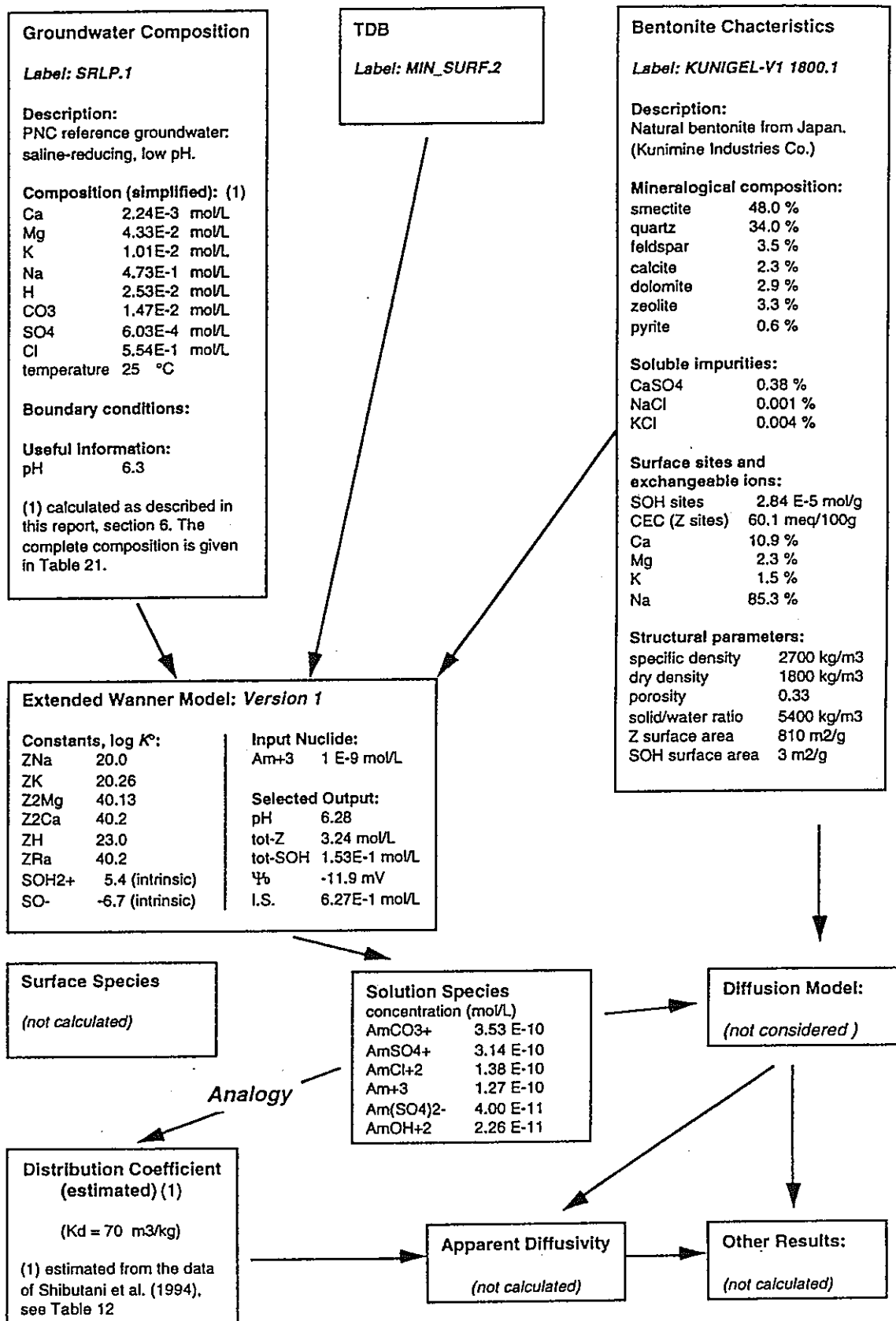


Figure 21: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC SRLP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The solution speciation of Am is calculated, the K<sub>d</sub> is estimated (bypass option). I.S. = ionic strength.

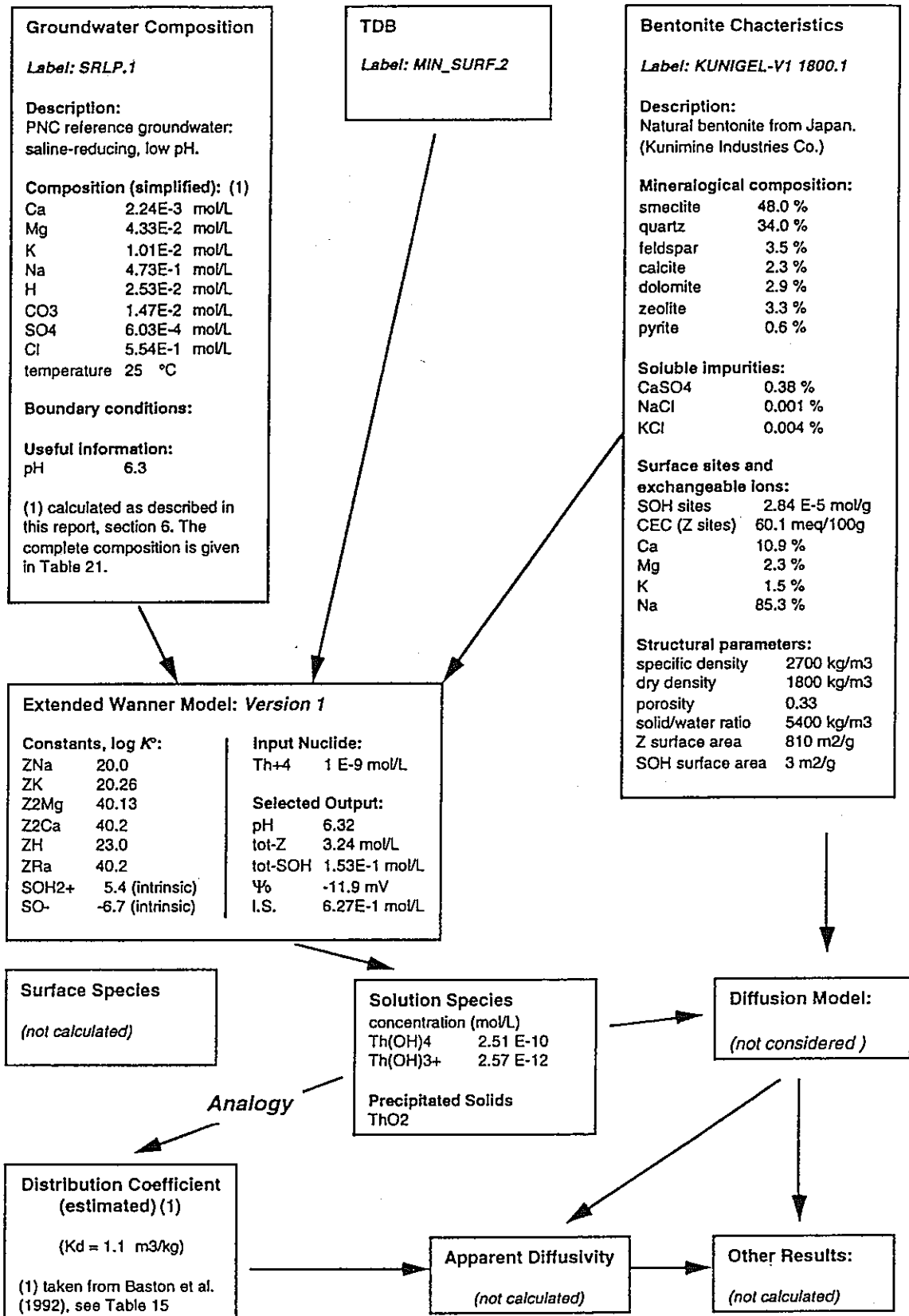


Figure 22: Example of an ISD data record (not verified) for Kunigel-V1 in contact with PNC SRLP reference groundwater at a dry density of 1800 kg/m<sup>3</sup>. The solution speciation of Th is calculated, the  $K_d$  is estimated (bypass option). I.S. = ionic strength.

## 8. References

- Albinsson, Y. and Engkvist, I. (1989), Diffusion of Am, Pu, U, Np, Cs, I and Tc in compacted sand-bentonite mixture, SKB Technical Report 89-22.
- Albinsson, Y., Forsyth, R., Skarnemark, G., Skålberg, M., Torstenfelt, B., Werme, L. (1990), Leaching/migration of UO<sub>2</sub>-fuel in compacted bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 176, 559-565.
- Albinsson, Y. (1993), Personal communication to H. Wanner, Dept. of Nuclear Chemistry, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- Allard, B. (1982), Sorption of actinides in granitic rock, SKBF/KBS Technical Report TR 82-21, Stockholm, Sweden.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E. and Walker, B.A. (1983a), Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. I. Uranium, Clays Clay Min., 5, 321-334.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E. and Walker, B.A. (1983b), Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. II. Radium, Clays Clay Min., 5, 335-342.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E. and Walker, B.A. (1983c), Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite, and phlogopite, Clays Clay Min., 5, 343-351.
- Ashida, T., Kohara, Y. and Yui, M. (1994), Migration behaviour of Pu released from Pu-doped glass in compacted bentonite, Radiochim. Acta, 66/67, 359-362.
- Baston, G.M.N., Berry, J.A., Bond, K.A., Brownsword, M. and Linklater, C.M. (1992), Effects of organic degradation products on the sorption of actinides, 349-356.
- Baston, G.M.N., Berry, J.A. and Linklater, C.M. (1993), Factors influencing the sorption of radium onto geological materials, Anal. Proc., 30, 194-195.
- Baston, G.M.N., Berry, J.A., Bond, K.A., Boulton, K.A. and Linklater, C.M. (1994), Effects of cellulosic degradation products concentration on actinide sorption on tuffs from the Borrowdale Volcanic Group, Sellafield, Cumbria, Radiochim. Acta, 66/67, 437-442.
- Benes, P., Borovec, Z. and Strejc, P. (1985), Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components. II. Kaolinite and montmorillonite, J. Radioanal. Nucl. Chem., 89, 339-351.
- Berner, U. (1993), MIN\_SURF: PSI version of the MINEQL code, revised February 1993, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland, personal communication.

- Berry, J.A., Baston, G.M.N., Bond, K.A., Linklater, C.M. and Pilkington, N.J. (1991), Studies of the effects of degradation products on the sorption of tin and radium, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **212**, 577-585.
- Berry, J.A., Bond, K.A., Cowper, M.M., Green, A. and Linklater, C.M. (1994), Factors influencing the diffusion of uranium, plutonium and radium through Sherwood Sandstone from Sellafield, Cumbria, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 447-452.
- Bloodworth, A.J. and Morgan, D.J. (1989), Mineralogy of Mudrocks: Analytical requirements and significance of data to site assessment, UK Nirex Report NSS/R175, 49pp.
- Crank, J.(1975), *The Mathematics of Diffusion*, 2nd. Ed., Oxford University Press, London, UK.
- Christiansen, B. and Torstenfelt, B. (1988), Diffusion of nickel, strontium, iodine, cesium and americium in loosley compacted bentonite at high pH, *Radiochim. Acta*, **44/45**, 219-223.
- Degueldre, C., Ulrich, H.J. and Silby, H. (1994), Sorption of  $^{241}\text{Am}$  onto montmorillonite, illite and hematite colloids, *Radiochim. Acta*, **65**, 173-179.
- Dixon, J.B. and Weed,S.B., Eds. (1977), *Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990), Surface complexation modelling: Hydrous ferric oxides, John Wiley & Sons, New York.
- Eriksen, T. and Jacobsson, A. (1982), Ion diffusion in compacted sodium and calcium bentonites, KBS TR 81-12.
- Erten, H.N., Aksoyoglu, S., Hatipoglu, S. and Göktürk, H. (1988), Sorption of caesium and strontium on montmorillonite and kaolinite, *Radiochim. Acta* **44/45**, 147-151.
- Fletcher, P. and Sposito, G. (1989), The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, **24**, 375-391.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C. and Wanner, H. (1992), Chemical thermodynamics of uranium (H. Wanner and I. Forest, Eds.), Amsterdam: North Holland.
- Higgo, J.J.W., Rees, L.V.C. and Cronan, D.S. (1983), Sorption of americium and neptunium by deep-sea sediments, *Radioact. Waste Manag. Nucl. Fuel Cycle*, **4**, 73-102.
- Hunter, K.A., Hawke, D.J. and Choo, L.K. (1988), Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolytes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 627-636.

Idemitsu, K., Furuya, H., Hara, T. and Inagaki, Y. (1992), Migration of cesium, strontium and cobalt in water-saturated Inada Granite, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**, 454-460.

Ittner, T., Torstenfelt, B. and Allard, B. (1988), Migration of the fission products strontium, technetium, iodine, cesium and the actinides neptunium, plutonium, americium in granitic rock, SKB Technical Report 88-02.

Linklater, C.M. (1996), personal communication to M. Ochs, February 1996.

Moulin, V. and Stammose, D. (1989), Effect of humic substances on americium (III) retention onto silica, *Mar. Res. Soc. Symp. Proc.*, **127**, 723-727.

Müller-Vonmoos, M. and Kahr, G. (1983), Mineralogische Untersuchungen von Wyoming-Bentonit MX-80 und Montigel, Nagra NTB 83-12, Baden, Switzerland.

Muurinen, A., Rantanen, J., Penttilä-Hiltunen, P. (1985), Diffusion mechanisms of strontium, caesium and cobalt in compacted sodium bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **50**, 617-624.

Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P. and Rantanen, J. (1987), Diffusion mechanisms of strontium and caesium in compacted sodium bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **84**, 803-812.

Muurinen, A. (1994), Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite, Ph.D. thesis, VTT Publications Nr. 168, Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland.

Nagasaki, S., Tanaka, S. and Suzuki, A. (1994), Colloid formation and sorption of americium in the water/bentonite system, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 207-212.

Nagasaki, S. and Tanaka, S. (1995), Affinity of dispersed montmorillonite particles for americium and lanthanides, submitted.

Neretnieks, I., Skagius, C. (1978), Diffusion measurements of Na-lignosulfonate, Sr<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup>, KBS 87, in Swedish.

Ochs, M. and Wanner, H. (1995), Modeling of bentonite-groundwater interactions: Simulations of experiments of Y. Sasaki and C. Oda. PNC contract work, MBT Technical Report, March 1995.

OECD/NEA (1994), NEA Data Bank Nuclear Program Abstracts, RSIC-ESTSC-USCD Series Supplement, Abstract USCD 1097/04, MINEQL-EIR, November 1994.

Ohnuki, T. and Kozai, N. (1994), Sorption characteristics of radioactive cesium and strontium on smectite, *Radiochim. Acta* **66/67**, 327-331.

- Oscarson, D.W. (1994), Surface diffusion: Is it an important mechanism in compacted clays?, *Clays and Clay Minerals*, 42(5), 534-543.
- Östhols, E. (1995), Thorium sorption on amorphous silica, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1235-1249.
- Pearson, F.J., Jr., and Berner, U. (1991), Nagra thermochemical data base: I. Core data, Nagra Technical Report 91-17, Wetingen, Switzerland.
- Pearson, F.J., Jr., Berner, U., and Hummel, W. (1992), Nagra thermochemical data base: II. Supplemental data 05/92, Nagra Technical Report 91-18, Wetingen, Switzerland.
- PNC (1992), Research and development on geological disposal of high-level radioactive waste, First progress report ("H3 report"), PNC, Tokyo, Japan.
- Ramebäck, H., Albinsson, Y., Skalberg, M. and Werme, L. (1994), Release and diffusion of  $^{90}\text{Sr}$  from spent  $\text{UO}_2$  fuel in bentonite clay, *Radiochim. Acta*, 66/67, 405-408.
- Righetto, L., Bidoglio, G., Marcandalli, B. and Bellobono, I.R. (1988), Surface interaction of actinides with alumina colloids, *Radiochim. Acta*, 44/45, 73-75.
- Sasaki, Y., Shibata, M., Yui, M. and Ishikawa, H. (1995), Experimental studies on the interaction of groundwater with bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 353, 337-344.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N. (1992), Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 29, 873-882.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y. and Yui, M. (1993), Study on retardation mechanism of  $^3\text{H}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$  and  $^{241}\text{Am}$  in compacted sodium bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 294, 403-408.
- Sato, H., Yui, M. and Yoshikawa, H. (1995), Diffusion behavior for Se and Zr in sodium-bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 353, 269-276.
- Shibutani, T., Yui, M. and Yoshikawa, H. (1994), Sorption mechanism of Pu, Am and Se on sodium-bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 333, 725-730.
- Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H. and Puigdomenech, I. (1995), *Chemical Thermodynamics of Americium*, North-Holland, Amsterdam, The Netherlands.
- Stammose, D. and Molo, J.-M. (1990), Sorption of americium at trace level on a clay mineral, *Radiochim. Acta*, 51, 189-193.

Stumm, W. and Morgan, J.J. (1986), *Aquatic Chemistry*, Wiley Interscience, New York, USA, 1022 pp.

Torstenfelt, B., Allard, B., Andersson, K., Kipatsi, H., Eliasson, L., Olofsson, U. and Persson, H. (1983), Radionuclide diffusion and mobilities in compacted bentonite, SKB Technical Report TR 83-34.

Torstenfelt, B. (1986a), Migration of the fission products strontium, technetium, iodine and cesium in clay, *Radiochim. Acta*, **39**, 97-104.

Torstenfelt, B. (1986b), Migration of the actinides thorium, protactinium, uranium, neptunium, plutonium and americium in clay, *Radiochim. Acta*, **39**, 105-112.

Van Olphen, H and Fripiat, J.J. (1979), *Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals*, Pergamon Press, New York, USA, 346 pp.

Wanner, H. (1986), Modelling interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuclide speciation, Nagra NTB 86-21, Baden, Switzerland.

Wanner, H., Wersin, P. and Sierro N. (1992), Thermodynamic modelling of bentonite-groundwater interaction and implications for near field chemistry in a repository for spent fuel, SKB Technical Report TR 92-37, Stockholm, Sweden.

Wanner, H. and Wieland, E. (1993), Thermodynamic modelling of ion exchange reactions at the Na-smectite/water interface, PNC contract work, MBT Technical Report, December 1993.

Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P. and Charlet, L. (1994), The acid/base chemistry of montmorillonite, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 157-162.

Wanner, H. (1995), ISD database system - Recommendation for framework of Integrated Sorption/Diffusion (ISD) Database system, PNC contract work, MBT Technical Report, March 1995.

Wanner, H., Albinsson, Y. and Wieland, E. (1995), A thermodynamic surface model for cesium sorption on bentonite, *Fresenius J. Anal. Chem.*, in press.

Watters, R.L., Hakonson, T.E. and Lane, L.J. (1983), The behaviour of actinides in the environment, *Radiochim. Acta*, **32**, 89-103.

Westall, J.C., Zachary, J.L. and Morel, F.M.M. (1976), MINEQL – A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems, MIT Technical Note 18, Massachusetts Institute of Technology, USA.

Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P. and Karnland, O. (1994), A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implications for modelling the near field

chemistry in a repository for spent fuel, SKB Technical Report TR 94-26, Stockholm, Sweden.

Yajima, T. (1993), personal communication to H. Wanner, as cited by Wanner and Wieland (1993).

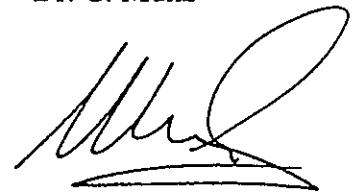
Yui, M. (1996), personal communication to M. Ochs, March 1996.

The project manager:  
Dr. M. Ochs



Zürich, March 25, 1996  
Project PNC III, 60331

BMG Engineering Ltd.  
Dr. C. Munz





## A TDB Used With the Extended Wanner Model

The TDB version of May 1992 of the MIN\_SURF code (MIN\_SURF.1) is listed in full size in Appendix E of Wanner (1995). This chemical thermodynamic database has been used in the modeling studies in context with the extended Wanner model, and it is recommended as a starting database in view of improving and extending it for special applications. This database includes the contents of the Nagra TDB (Pearson and Berner, 1991; Pearson, Berner and Hummer, 1992) but contains also additional species which were part of earlier versions of MINEQL. These additional species have been partly revised and listed by Pearson, Berner and Hummel (1992). Of course, this TDB contains the uranium data of the NEA-TDB (Grenthe et al., 1992). Table B.1 of Pearson, Berner and Hummel (1992) contains a comparison of the formation energies,  $\Delta_f G^\circ$ , of these species in various available TDB's (Nagra 05/92, Hatches 3.0, MINEQL-PSI 03/92, PHREEQE-PSI 04/91). For the present report, the americium data of Silva et al. (1995) have been included, this improved database carries the label MIN\_SURF.2.

Note that thermodynamic databases are in a permanent process of improvement, extension and revision. The quality of the data is not uniform. Some data are updated and of high quality, such as the core data (Pearson and Berner, 1991) and the uranium and americium data from the NEA-TDB (Grenthe et al., 1992; Silva et al., 1995), other data may not correspond to the state of the art, or may even be inconsistent with other contents of the database. We have not critically reviewed the contents of the database presented here, and it is recommended that the database be verified progressively during its application.

It should be mentioned that the code MIN\_SURF (Berner, 1993) is an extended version of the code MINEQL/EIR (OECD/NEA, 1994). The extension essentially consists in the inclusion of the diffuse double layer model to calculate the reactions in the solid surface/water interface, cf. Dzombak and Morel (1990) and Stumm and Morgan (1996). The code MINEQL/EIR (EIR was the former Swiss Federal Institute for Reactor Research, now named Paul Scherrer Institute) was an extension of the well-known speciation code MINEQL (Westall, Zachary and Morel, 1976) by including activity coefficients and temperature dependence routines.

Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation (PNC)

# ISD Modeling of Cesium Diffusion in Bentonite

---

Evaluation of mechanistic sorption and diffusion models  
within the framework of the ISD database system

Michael Ochs, Maarten Boonekamp, Hans Wanner

March 1996



Beratende Ingenieure – Umwelttechnologien

---

**BMG ENGINEERING AG**

Hauptsitz Zürich:  
Ifangstrasse 11  
CH-8952 Zürich-Schlieren

Büro Basel:  
Grabenackerstrasse 15  
CH-4142 Münchenstein

Umweltlabors:  
Ifangstrasse 11  
CH-8952 Zürich-Schlieren

## Executive Summary

The Integrated Sorption/Diffusion (ISD) database system contains fundamental databases (groundwater composition, bentonite characteristics, and TDB), as well as cross-linked mechanistic sorption and diffusion models according to the PNC approach. The final purpose of databases and models is to predict the apparent diffusivity  $D_a$  of key radionuclides in compacted bentonite.

In order to obtain reliable predictions of  $D_a$  in compacted bentonite, i. e., at high dry densities, the distribution coefficient  $K_d$  needs to be known for the respective dry density. Since measured values for  $K_d$  are only available for low dry densities, the mechanistic sorption model has to be used to calculate the  $K_d$  corresponding to the relevant conditions. This value serves as a key input parameter for the mechanistic diffusion model. This important link between sorption and diffusion model requires a high degree of compatibility of the two models in order to be consistent with the ISD approach.

A key parameter for the mechanistic interpretation of diffusion processes in compacted bentonite is the constrictivity of the bentonite pores,  $\delta$ . If this parameter is interpreted as a geometric factor, i. e., as a measure of the poreshape, correct predictions of  $D_a$  are not possible. Without the introduction of corrections that are not consistent with the ISD concept, predicted apparent diffusivities of cations are much lower than values determined in diffusion experiments.

PNC adopted a definition of the constrictivity that is based on the same characteristics of bentonite as the mechanistic sorption model, the structural negative charge existing on the layer surfaces of smectite. In the present concept, this charge gives rise to ion exchange sites where migrating cations are sorbed and retarded, as well as the buildup of an electric potential field in the pores that leads to an attraction of dissolved cations into the pores. This attraction explains the high apparent diffusivities observed in experiments, and the diffusion of ions in compacted bentonite can be modeled correctly while being consistent with the ISD system. Constrictivity is interpreted as the ratio of the concentration of an ion in the pore to its concentration in the bulk solution.

In the present report, this concept is applied to model the diffusion of cesium in compacted Kunigel-V1 and Kunipia-F bentonite. Particular emphasis is placed on evaluating the degree of compensation of the structural charge as a common basis of both sorption and diffusion model. The degree of compensation of the structural charge determines its relative contribution to the electric potential in the pores and the cation exchange capacity (CEC). To facilitate the necessary calculations, the computer code APPDIFF was developed. The diffusion of Cs in bentonite was used as a test case, because the sorption model for Cs is already established and experimentally verified. It is shown that the diffusion of Cs in Kunigel-V1 as well as Kunipia-F bentonite can be modeled successfully for a wide range of dry densities by assuming that the CEC represents 68% of the structural charge in both bentonites.

1	Introduction.....	1
2	Background.....	2
	2.1 Mathematical description of diffusion .....	2
	2.2 Diffusivity in water and in porous media.....	3
	2.3 Apparent diffusivity of conservative and reactive species.....	4
	2.4 Diffusion in bentonite.....	4
	2.4.1 Structure and properties of smectite.....	5
	2.4.2 Structure and properties of bentonite .....	6
3	Applicability and limitations of the diffusion model .....	8
	3.1 Testing against literature data .....	8
	3.1.1 Selection of data.....	8
	3.1.2 Limitations of the basic diffusion model and possible remedies.....	9
	3.1.2.1 Structural properties of bentonite .....	11
	3.1.2.2 Diffusion behavior of Cs .....	11
	3.1.2.3 Sorption behavior of Cs .....	12
4	Model improvement within the ISD concept:electrostatic interpretation of $\delta$ .....	12
	4.1 Derivation of the constrictivity within the ISD framework.....	14
	4.2 Model implementation and input parameters.....	18
	4.2.1 Input parameters.....	18
	4.2.2 Calculation of individual model outputs and the apparent diffusivity.....	18
	4.2.2.1 Distribution coefficient, total cation density, electrolyte composition .....	19
5.	Results and discussion .....	20
	5.1 Mechanistic modeling of Cs diffusion in bentonite .....	20
	5.2 Limitations and inconsistencies.....	22
6	Conclusions and outlook.....	23
7.	References .....	23

*Appendices:*

A	Framework for ISD database system.....	26
B	Calculation of the potential originating from a charged plane.....	27

## 1 Introduction

Like the disposal strategies of other countries, the Japanese disposal concept for high-level radioactive waste envisages the use of compacted bentonite as a backfill material (PNC, 1992). Performance assessment requires a safety analysis, consisting essentially of a computer simulation of the migration of the radionuclides through all relevant environmental compartments from the waste matrix to the biosphere. This allows to calculate resulting dose rates as a function of time which are used to judge the safety of the repository. After the release from the waste matrix, the radionuclides will migrate through the backfill of compacted bentonite before reaching the host rock. The backfill is probably the most effective and predictable barrier on the entire migration path. High importance is therefore attributed to the thorough understanding of the processes affecting radionuclide transport in compacted bentonite.

Transport of radionuclides in the geosphere may take place through convective and advective transport on one hand, and diffusion on the other hand. Migration of radionuclides in compacted bentonite takes place by diffusion only, due to the small pore sizes in this material. Diffusion in compacted bentonite is influenced by a number of parameters, including the characteristics of the bentonite and the diffusing ions, the porosity of the compacted material available for diffusion, and the interaction of the diffusing ion with both the bentonite surface and the groundwater matrix.

Mechanistic sorption and diffusion models require information on the bentonite characteristics. In addition, mechanistic diffusion models require information on the solution species provided by the sorption model. The apparent diffusivity can be derived only by means of the  $K_d$  value resulting from the sorption model. Datasets of dependent models should be developed in an integrated way to ensure consistency and traceability. In our previous contract work for PNC (Wanner, 1995), a concept for an integrated sorption/diffusion (ISD) database was presented. In the present report we present an attempt to model the diffusion of a key radionuclide through compacted bentonite, using compatible, mechanistic sorption and diffusion models (Wanner et al., 1992, 1994, Sato et al., 1995).

Although diffusion measurements have been reported for a number of radionuclides in compacted bentonite (see the present companion report, ISD database system: Data compilation), attempts to derive mechanistic parameters have proven to be difficult. Since chemical (sorption) as well as physical (diffusion) processes are important in typical diffusion experiments, these mechanisms should be known for a successful interpretation of the results. Attempts to interpret apparent incompatibilities of experiments and models have resulted in various different approaches, usually focusing on physical mechanisms. The present study was undertaken in view of this unsatisfactory situation, and of the weight the PNC waste management program puts on a correct predictive modeling of radionuclide diffusion in compacted bentonite. Cesium was selected as a key radionuclide because of its comparatively simple chemical speciation, and the existence of an ion exchange model able to describe Cs-montmorillonite interaction over a wide range of experimental conditions (Wanner et al., 1995). Cs is also a 1st priority element in the PNC performance assessment.

The key idea is to select an appropriate diffusion model for cesium in bentonite and to optimize its physical parameters while keeping full consistency and compatibility with the existing chemical model. This work was carried out by M. Boonekamp at BMG Engineering Ltd. during a sabbatical leave from Université de Paris XI-Orsay. The present report is based on Boonekamp (1995).

## 2 Background

### 2.1 Mathematical description of diffusion

The diffusion of an ion in a porous material is described for the general case by Fick's second law:

$$\frac{dC(\vec{r},t)}{dt} = D\nabla^2 C(\vec{r},t) \quad (1)$$

in which  $C(\vec{r},t)$  is the local concentration of the ion as a function of position and time;  $D$  is the diffusion coefficient, or diffusivity, and  $\nabla^2$  is the Laplace operator. In the experiments and models dealt with by the present report, only one-dimensional systems are considered. Equation (1) then simplifies to (Crank, 1975):

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (2)$$

where  $x$  is the distance from the source.

The solutions of equation (2) depend on boundary and initial conditions. The two most important cases consider experiments where either a constant amount or a constant concentration of the key element is present at the source, i. e., in the solution that is in contact with a compacted bentonite sample.

In experiments where a constant concentration of the key element is present at the source, an infinite and constant supply of this element is available for diffusion:

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (3)$$

where  $C$  is the concentration of the key element,  $C_0$  is the concentration of the key element at the source, and  $\operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^\infty e^{-u^2} du$ .

If a constant amount of tracer  $A$  is present at the source, the solution of equation (2) is:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{2s\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4)$$

where  $s$  denotes the initial interfacial area between the bentonite and the aqueous solution.

## 2.2 Diffusivity in water and in porous media

Diffusion of ions in water is known theoretically as well as experimentally. The Nernst-Einstein equation predicts ion diffusion in solution well, so that  $D_w(i)$ , the diffusion coefficient, or diffusivity, of species  $i$  in water may be regarded as known.

While diffusion in water occurs in a homogeneous medium, diffusion in a porous, water saturated medium takes place only in the pore water. Therefore,  $D_p(i)$ , the pore diffusivity of species  $i$ , must be smaller than  $D_w(i)$ . This is taken into account by equation (5):

$$D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_w \quad (5)$$

where  $\delta/\tau^2$  is a material-dependent factor that can be determined experimentally. The constrictivity  $\delta$  is usually viewed as a geometric factor, i. e.,  $\delta$  is supposed to be greater than 1 if the pore width increases, equal to 1 if the pore width remains constant along the diffusion path; and less than 1 if the width decreases, slowing down (constricting) diffusion (Kato et al., 1995). As illustrated in Figure 1, the average value of  $\delta$  will be equal to 1 if the total length of the diffusion path is significantly greater than the length of the individual clay platelets. The tortuosity  $\tau$  takes into account the fact that the pores are not straight. If a diffusion path in a porous medium is  $\tau$  times longer than it would be in water, then  $D_p$  has to be  $\tau^2$  times smaller than  $D_w$  (Kato et al., 1995). This concept is also illustrated in Figure 1.

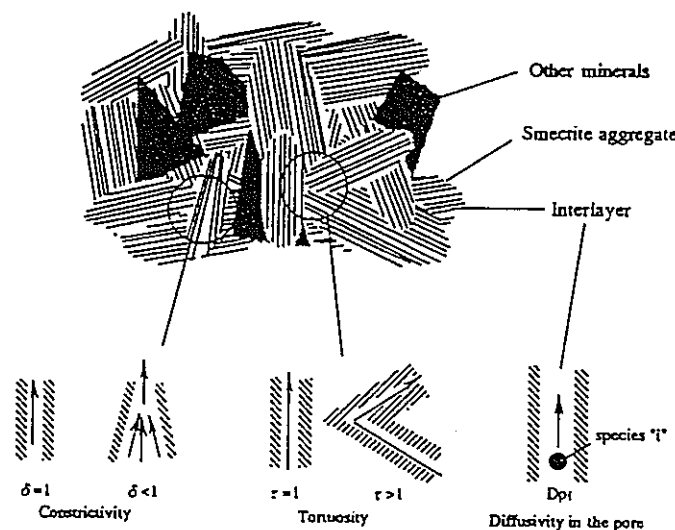


Figure 1: Illustration of the geometric interpretation of constrictivity and tortuosity for compacted bentonite (taken from Kato et al., 1995).

### 2.3 Apparent diffusivity of conservative and reactive species.

The quantity that is directly accessible in diffusion experiments is called apparent diffusivity ( $D_a$ ). Since  $D_a$  is a measure for the overall transport behavior of an element, it contains information on both the diffusion characteristics of this element, and its chemical speciation and interaction with the solid surfaces. For a conservative tracer, i. e., a species that does not interact with the solid medium, the apparent diffusivity and the pore diffusivity are equal:

$$D_a = D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_w \quad (6)$$

On the other hand, the apparent diffusivity of a reactive species that sorbs onto the solid surfaces through ion exchange or surface complexation is different from its pore diffusivity. I. e., ions that are immobilized through adsorption will not be available for diffusion, and the overall transport is then retarded. The extent of sorption of a key element is species-dependent and may be quantified for a defined system by  $K_d$ , the distribution or sorption coefficient, which is equal to the equilibrium ratio of the concentration of the species on the surface (mol/kg) and its concentration in solution (mol/m<sup>3</sup>):

$$K_d [\text{m}^3/\text{kg}] = \frac{\text{stoichiometric sum of surface species of element X} [\text{mol}/\text{kg}]}{\text{stoichiometric sum of solution species of element X} [\text{mol}/\text{m}^3]} \quad (7)$$

In order to describe diffusion of an element that undergoes sorption, the relation between  $D_p$  and  $D_a$  has to include  $K_d$ :

$$\frac{D_p}{D_a} = 1 + \frac{K_d \rho}{\varepsilon} \quad (8)$$

where  $\rho$  is the dry density of the water-saturated porous medium (e. g. bentonite) and  $\varepsilon$  its porosity. Equations (6) and (8) may be combined to yield a basic diffusion model:

$$D_a = \frac{\varepsilon}{(\varepsilon + K_d \rho)} \frac{\delta}{\tau^2} D_w \quad (9)$$

which contains all parameters necessary for the description of diffusion, and may be employed to predict  $D_a$ .

### 2.4 Diffusion in bentonite

Compacted bentonite clay is envisaged as backfill material for high-level radioactive waste disposal. Bentonite is not a homogeneous material, rendering a complete mechanistic understanding of diffusion and sorption processes very difficult. The properties of bentonite



that are relevant for sorption and diffusion modeling are briefly discussed in the following sections.

2.4.1 *Structure and properties of smectite*

Bentonite refers to smectite derived from volcanic ash (Dixon and Weed, 1977), consisting essentially of clays plus accessory minerals. The principal building elements of clay minerals are sheets of silicon-oxygen tetrahedra and sheets of aluminium-oxygen-hydroxyl octahedra. The smectite group includes montmorillonite, beidellite, and nontronite. They are 2:1 layer clays, i. e., one alumina sheet shares oxygen atoms with two silica sheets, one on each side (Figure 2).

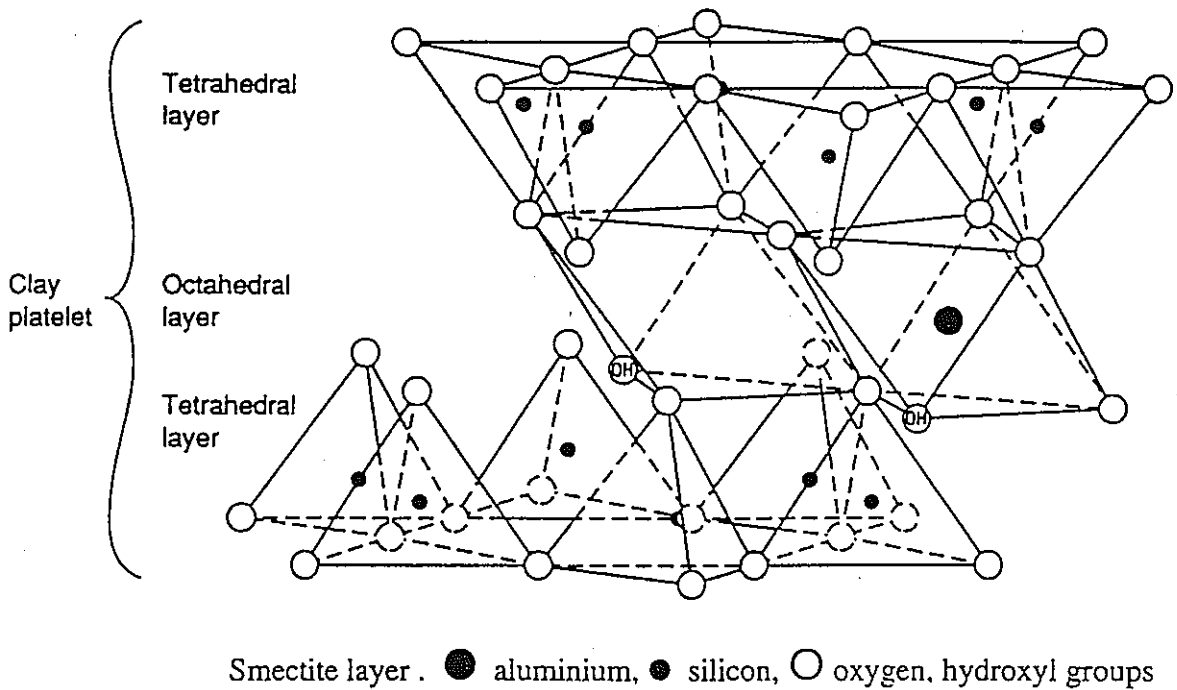


Figure 2: Schematic representation of a smectite platelet (taken from Grim and Kulbicki, 1961)

Ideally, the smectite platelets are electrically neutral. However, tetravalent silicon in the tetrahedral sheet may in part be replaced by trivalent aluminium, leaving one oxygen uncompensated for every replaced silicon. Similarly, trivalent aluminium in the octahedral sheet may be replaced by divalent ions, such as magnesium. Such replacements lead to a permanent (or structural) negative charge on the surfaces of the platelets.

#### 2.4.2 *Structure and properties of bentonite*

Bentonite consists of smectite particles, as well as varying amounts of accessory minerals, including soluble salts and carbonates, as well as silica and feldspars. In some bentonites, e. g. Kunigel-V1, pyrite and Fe(III)-(hydr)oxides may also be present.

In compacted bentonite, smectite particles are arranged at random, so that diffusion paths are successions of straight segments, each of them oriented at random. Compaction of the bentonite can locally disturb the parallel orientation of the platelets, but there is no possibility to quantify or measure this effect. Moreover, it can be argued that the average angle between the platelets equals zero. In this case, the geometrical constrictivity of bentonite is equal to 1.

When the bentonite is dry, the surfaces of the negatively charged platelets are covered with exchangeable cations which compensate the structural charge. The total number of equivalents of exchangeable cations, the cation exchange capacity (CEC), may be determined experimentally in bentonite suspensions.

Various types of bentonite are available, differing essentially in their mineral composition and the quantities of soluble impurities they contain. In the present report, we concentrate on two commercial Japanese bentonites, Kunigel-V1 and Kunipia-F, for which a number of diffusion experiments has been performed (Miyahara et al., 1990; Sato et al., 1992, 1993). Kunigel-V1 is a natural bentonite and contains considerable amounts of impurities, and Kunipia-F is a pre-treated bentonite. The compositions of Kunigel-V1 and Kunipia-F are given in Table 1.

Table 1: Kunigel-V1 and Kunipia-F: Composition and other specific parameters relevant to ISD modeling. The references are given in the footnote.

	Kunigel-V1	Kunipia-F
<i>Minerals:</i>		
smectite	46 - 49 % [1]	99 % [2]; >95% [1]
quartz	29 - 38 % [1]	traces [1]
feldspar	2.7 - 5.5 % [1]	
calcite	2.1 - 2.6 % [1]	traces [1]
dolomite	2.0 - 3.8 % [1]	
zeolite	3.0 - 3.5 % [1]	
pyrite	0.5 - 0.7 % [1]	
<i>Soluble impurities:</i>		
NaCl	0.001 % [3]	0.071 % [3]
CaSO <sub>4</sub>	0.38 % [3]	0.694 % [3]
KCl	0.004 % [3]	0.005 % [3]
<i>Surface sites and cation exchange parameters:</i>		
SOH sites (edge sites)	$2.84 \times 10^{-5}$ mol/g [4]	$2.84 \times 10^{-5}$ mol/g [4]
Cation exchange capacity, CEC	60.1 meq/100g [1]	108 meq/100g [5]
exchangeable Na <sup>+</sup>	85.3 % [6]	97.1 % [5]
exchangeable K <sup>+</sup>	1.5 % [6]	0.9 % [5]
exchangeable Mg <sup>2+</sup>	2.3 % [6]	1.3 % [5]
exchangeable Ca <sup>2+</sup>	10.9 % [6]	0.7 % [5]
<i>Surface area:</i>		
surface area of layer sites, <i>S(layer)</i>	810 m <sup>2</sup> /g [7]	810 m <sup>2</sup> /g [7]
surface area of edge sites, <i>S(edge)</i>	3 m <sup>2</sup> /g [from 4]	3 m <sup>2</sup> /g [from 4]

*References:*

- [1] Sasaki et al. (1995)
- [2] Ashida et al., (1994)
- [3] Wanner and Wieland (1993)
- [4] Wieland et al. (1994), obtained for pretreated MX-80 which had a CEC of 108 meq/100g
- [5] Yajima (1993)
- [6] Ochs and Wanner, 1995. These values are estimated based on the amount of leachable cations reported by Sasaki et al., 1995
- [7] Sato et al., (1995)

### 3 Applicability and limitations of the diffusion model

#### 3.1 Testing against literature data

##### 3.1.1 Selection of data

As pointed out in section 2.3 and expressed through equation (9), a number of parameters need to be known in order to model  $D_a$  for reactive species, including structural parameters of the respective bentonite, as well as the speciation, the value of  $K_d$  at the relevant conditions, and  $D_w$  of the key element. Further, reliable  $K_d$ -values are determined experimentally at low solid/solution ratios and are not directly applicable to the solid/solution ratios employed in diffusion experiments.

Cesium was selected for the present purpose because of its simple solution speciation (it exists only as  $Cs^+$  ion), and the fact that sorption of Cs on montmorillonite is described well for a wide range of conditions by the ion exchange model of Wanner et al. (1992, 1994) ("extended Wanner model"). I. e., for each solid/solution ratio used in diffusion experiments, the respective  $K_d$  for Cs can be predicted by using fundamental data (ion exchange constants) in combination with the extended Wanner model. Cs diffusion in compacted bentonite was studied in Kunipia-F bentonite by Sato et al. (1992), and Miyahara et al. (1990); and in Kunigel-V1 bentonite by Sato et al. (1993). These experimental systems are not only well characterized in terms of the solids and key elements involved, but are also important for the PNC safety assessment.

In order to model diffusion through equation (9), a number of input parameters has to be known. Numerical values determined experimentally by Sato et al. (1992, 1993) are given in Table 2 as a function of dry density  $\rho$ . In addition,  $K_d$ -values calculated for each dry density by using the extended Wanner model and the input parameters listed in Table 1 and ion exchange and surface complexation constants listed in Table 3 are also given in Table 2. The following parameters are also needed:

- $D_w$  of  $Cs^+$ :  $2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$
- specific density,  $\rho_s$ :  $2700 \text{ kg/m}^3$  for Kunigel-V1 (Sato et al., 1995)
- $2880 \text{ kg/m}^3$  for Kunipia-F (Sato et al., 1992)
- constrictivity,  $\delta$ : 1 (according to the geometric definition of  $\delta$ )

Table 2: Parameters used to model diffusion of Cs<sup>+</sup> in compacted Kunigel-V1 and Kunipia-F bentonite as a function of dry density.

dry density, $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	porosity, $\epsilon$ [1]	tortuosity, $\tau^2$ [2]	$K_d$ (m <sup>3</sup> /kg) [3]
<i>Kunigel-V1</i>			
400	0.85	1.2	0.69
800	0.70	2.3	0.32
1400	0.48	4.4	0.15
2000	0.26	9.0	0.13
<i>Kunipia-F</i>			
400	0.86	2.8	0.73
600	0.79	4.0	0.45
800	0.72	5.6	0.32
1000	0.65	7.7	0.24
1200	0.58	11.1	0.19
1400	0.51	15.4	0.17
1600	0.44	21.7	0.15
1800	0.38	30.3	0.14
2000	0.31	41.7	0.12

[1] calculated through the relation  $\epsilon = 1 - (\rho/\rho_{sp})$

[2] determined by comparing the measured apparent diffusivities of HTO in water and Kunigel-V1 (Sato et al., 1993), and Kunipia-F (Sato et al., 1992)

[3] calculated by using the extended Wanner model and the parameters given in Tables 1 and 3

### 3.1.2 Limitations of the basic diffusion model and possible remedies

With the information supplied in Table 2 and by using equation (9), the apparent diffusivity of Cs can be calculated for each dry density. A comparison of values calculated in this way and experimental data is shown for Kunigel-V1 and Kunipia-F in Figures 3 and 4.

This comparison clearly shows that the diffusion model expressed in equation (9) significantly underestimates the apparent diffusivity of Cs in Kunigel-V1 and Kunipia-F. In order to improve this situation, the parameters contained in equation (9) need to be re-evaluated. As detailed below, the poor performance of the model may be attributed to uncertainties in:

- the diffusion behavior of Cs,
- the sorption behavior of Cs, or
- the structural and surface properties of the bentonites.

Table 3: Parameters of the extended Wanner model (specific surface interaction database). The initial aqueous solution used was water (Sato et al., 1992, 1993).

Surface species	$\log_{10} K^{\circ}$	Reference
Surface site master species: $Z^{-}$ (ion exchange)		
ZCs	21.6	Wanner et al. (1995)
ZNa	20.0	Wanner (1986)
ZK	20.26	Fletcher and Sposito (1989)
Z <sub>2</sub> Mg	40.13*	Wanner et al. (1992)
Z <sub>2</sub> Ca	40.21*	Wanner et al. (1992)
ZH	23.0	Wieland et al. (1994)
Surface site master species: SOH (surface complexation)		
SOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5.4	Wanner et al. (1994)
SO <sup>-</sup>	-6.7	Wanner et al. (1994)

\* after conversion to the mole fraction model

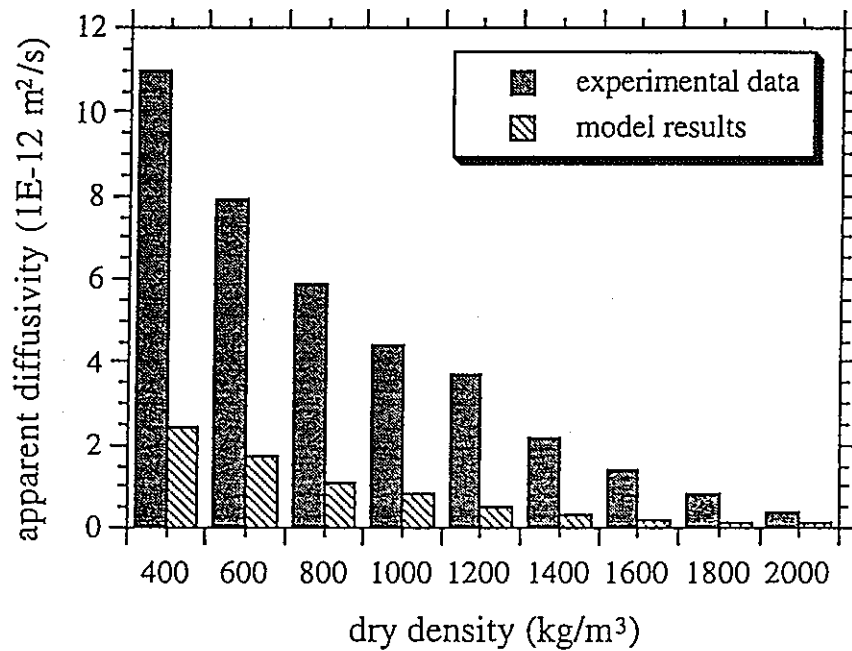


Figure 3: A comparison of experimental values (averages) for  $D_a$  of Cs in Kunipia-F (Sato et al., 1992; Miyhara et al., 1990) with model results obtained with equation (9).

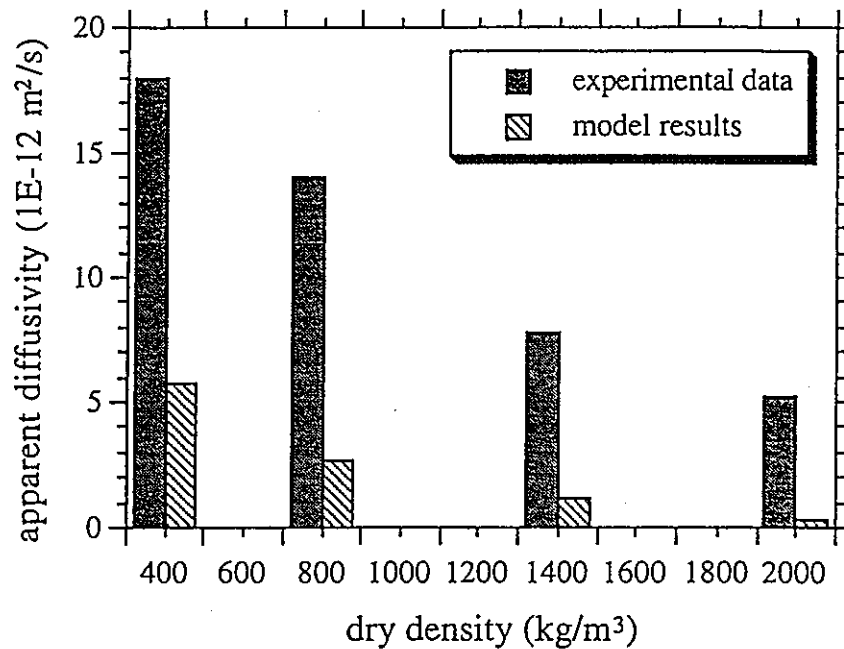


Figure 4: A comparison of experimental values for  $D_a$  of Cs in Kunigel-V1 (Sato et al., 1993) with model results obtained with equation (9).

### 3.1.2.1 Structural properties of bentonite

The parameters  $\tau^2$  and  $\rho$  are well determined, as discussed above. The porosity  $\varepsilon$  in equation (9) should be a measure of the actual porosity available to the diffusing ions ( $\varepsilon_{diff}$ ). Due to lack of information,  $\varepsilon_{diff}$  is approximated by the bulk porosity and calculated as indicated in Table 2. However,  $\varepsilon_{diff}$  has to be smaller than the bulk porosity, and a reduction of the porosity would further decrease the value of  $D_a$ . As discussed in section 2.2, there is no reason to give  $\delta$  any other value than 1.0, if  $\delta$  is viewed as a geometrical parameter.

### 3.1.2.2 Diffusion behavior of Cs

The parameter  $D_w$  is considered to be known, as discussed in section 2.2. In order to explain the experimental results through the diffusion behavior of Cs, it would be necessary to introduce a completely new mechanism, i. e., a diffusion process different from diffusion in the pore water. Muurinen (1994) introduced such a process, termed surface diffusion. In this concept, it is assumed that sorbed ions are not immobilized, but are able to move freely along the solid surface. The surface diffusion coefficient is only a fitting parameter, and this concept can, thus, not be used for any mechanistic modeling. Further, there may be a contradiction with the fact that the transport of radionuclides with large  $K_d$ -values is more retarded; if surface diffusion is roughly of the same magnitude as "normal" diffusion, sorption should not retard transport. On the other hand, it may be possible to explain the concept of surface diffusion in a

way that allows a mechanistic treatment and is also compatible with the ISD concept by adopting the approach developed by Sato et al. (1995). This will be discussed in detail in section 4.

### 3.1.2.3 Sorption behavior of Cs

The observed deviation of experimental and model results may be explained by assuming that the  $K_d$  of Cs is significantly smaller in compacted than in uncompact bentonite. Parameters influencing the value of  $K_d$  are the composition of the pore water, the exchange constants for all ions, and the following properties of the considered bentonite: CEC, dry density, impurities, and the proportion of exchangeable cations initially present. Except for the CEC, these parameters are either known with sufficient accuracy, or do not influence significantly the predicted value of  $K_d$ .

The CEC is obtained from measurements in uncompact bentonite and could possibly be smaller in compacted bentonite, due to a reduction of available surface area upon compaction. However, the reduction of the CEC required to bring experimental and modeled apparent diffusivities to agreement is very large; Wanner et al. (1995) calculated a reduction of the CEC by a factor of 8 for Wyoming bentonite MX-80. The implementation of such drastically different bentonite properties seems highly unwarranted in the absence of clear experimental evidence. It has to be stressed that Kato et al. (1995) and Muurinen (1994) found no evidence for a reduction of the CEC upon compaction.

## 4 *Model improvement within the ISD concept: electrostatic interpretation of $\delta$*

Sato et al. (1995) developed the concept that  $\delta$  should not be interpreted as a geometric parameter of bentonite, but as a measure for the intensity of interaction between the diffusing ion and the surface of a pore. This interaction, like sorption in bentonite, is due to the negative charge on the surfaces which generate an electric potential in the pore. Such an electric potential will of course influence the concentration distribution of any charged species in a pore. Clay platelets carry negative permanent charges; generally, cations will thus be attracted, anions be repulsed. In analogy to the geometric definition of  $\delta$ , constrictivity must now take on the following values:

- 1.0 for neutral species, which do not interact with an electric potential,
- less than 1.0 (but positive) for anions, because electric repulsion should tend to keep anions outside the pore (a feature referred to as 'anion exclusion'),
- and greater than 1.0 for cations for the opposite reason: attraction into the pore should enhance apparent diffusion.
- Quantitatively,  $\delta$  should also take the charge of an ion into account.



These requirements are satisfied by the following empirical definition (Sato et al., 1995):

$$\delta_i = \frac{1}{n_{0i}d} \int_0^d n_i(x) dx \quad (10)$$

where:

- $\delta_i$  is the constrictivity for species  $i$ ,
- $d$  is the pore width (i. e., the distance between 2 consecutive clay platelets),
- $n_{0i}$  is the ionic concentration of  $i$  in the bulk solution (i. e., at a distance from the surface where the electric potential equals 0),
- $x$  represents the distance from the source of the potential,
- $n_i(x)$  is the local concentration of  $i$  in the pore (in the presence of an electric potential emanating from the surface,  $n_i(x)$  is a function of  $x$ ).

These concepts are also illustrated in Figure 5. According to this definition, constrictivity is an evaluation of the ratio of the average ionic concentration in the porewater to the ionic concentration in the bulk solution. Thus, an increase of the apparent diffusivity is explained by a higher concentration of the diffusing ion near the clay surface (i. e., in the pores) than in the bulk solution.

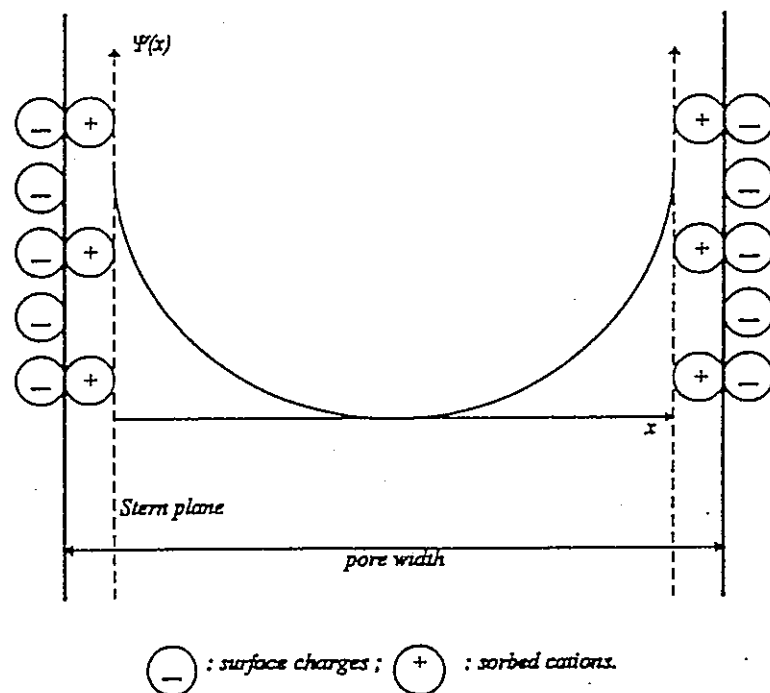


Figure 5: Schematic representation of a pore in compacted bentonite. This representation is based on the Stern-Gouy diffuse double layer concept (see text for explanation).

Note that for the present report, the Stern-Gouy diffuse double layer (DDL) model is adopted, as indicated in Figure 5. Cations are sorbed at the surface (e. g. by ion exchange) in the Stern layer. The diffuse layer extends from the Stern plane; here, ions are influenced by the potential emanating from the Stern plane. With increasing distance from the Stern plane, the magnitude of the potential decreases; at the border between diffuse layer and bulk solution, it reaches a value of zero. In terms of diffusion, this model may be interpreted as follows: ions sorbed at the surface (in the Stern layer) through ion exchange are considered to be immobile, whereas ions accumulated in the diffuse layer are considered to be as mobile as ions in the bulk solution.

This conceptual model may not be completely correct, but it is consistent with the notions that ion exchange tends to retard the diffusion of cations, whereas the accumulation in the diffuse layer leads to an increase of the apparent diffusivity. This model allows mechanistic modeling and is fully consistent with the ISD system. Also, no additional diffusion mechanisms or modifications of the properties of compacted bentonite need to be invoked in order to explain experimental results.

#### 4.1 *Derivation of the constrictivity within the ISD framework*

The ISD concept as presented by Wanner (1995) defines all connections between a mechanistic sorption model (extended Wanner model) and a mechanistic diffusion model (the model of Sato et al., 1995), including all data sources. The final output of the ISD system is  $D_a$ . For convenience, an overview is provided in Appendix A. Figure 6 presents a detailed scheme of the links between sorption and diffusion model, with the following parameters:

- *Species:* Output data from the extended Wanner model (solution species):
  - $n_{0i}$  number of ions per  $m^3$  of solution (this is a measure for the charge density in solution)
  - $z$  charge (for the calculation of the potential distribution on the surface,  $z$  is the charge of the dominating electrolyte of  $z:z$  type, i.e.,  $z_+ = z_-$ ; for the calculation of the constrictivity, see below,  $z$  is the charge of the diffusing species)
- *Model:* Contains the functions of the mechanistic diffusion model (Sato et al., 1995):
  - $\Psi_0$  electric potential at Stern plane (dependent on the number of ions,  $n$ )
  - $\Psi$  electric potential
  - $\Psi(x)$  local electric potential
  - $n_i(x)$  local ion concentration
  - $\delta$  constrictivity (describing the interaction between the diffusing ion and the surface based on the electric double layer theory)

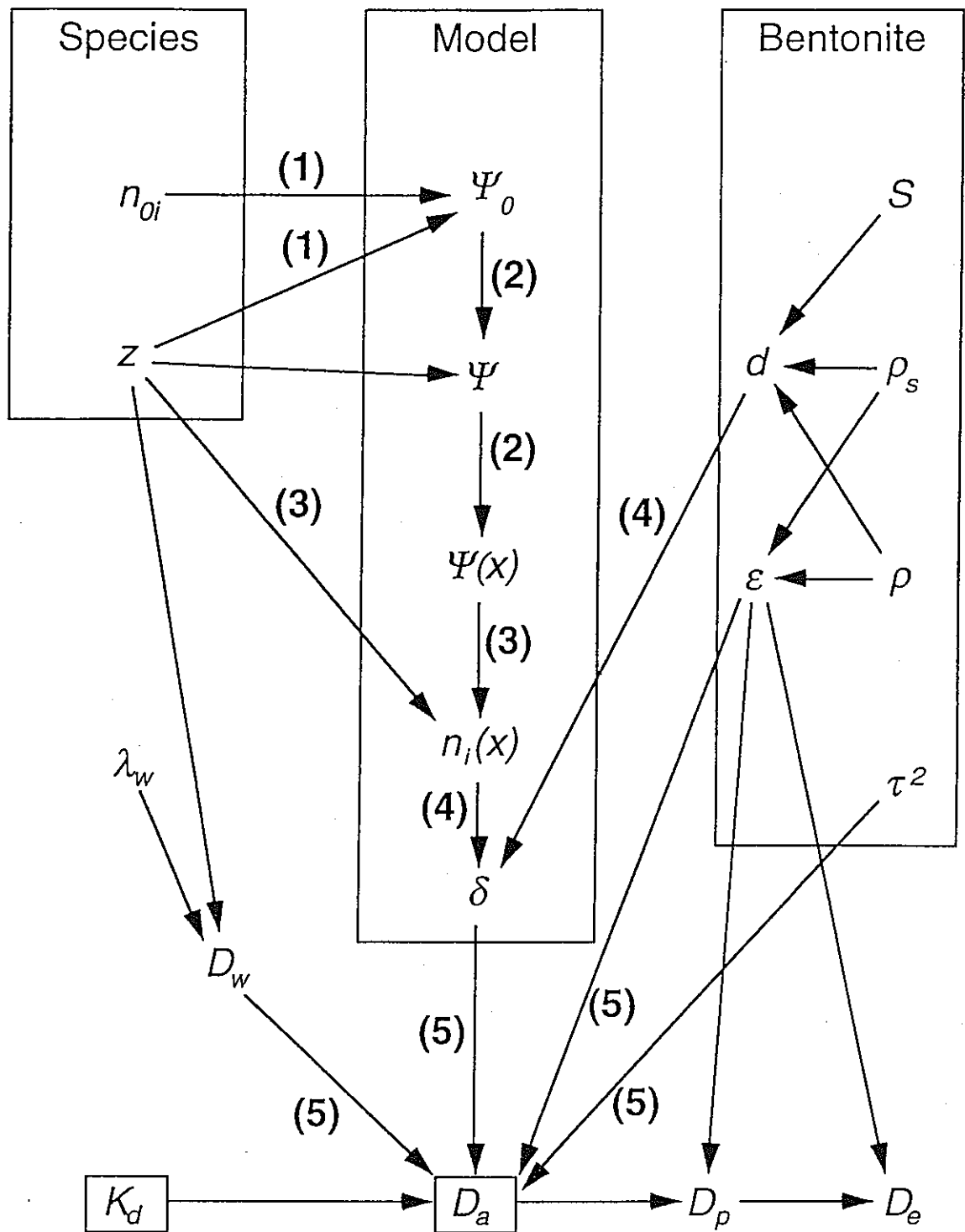


Figure 6: Variables required for the mechanistic diffusion model. The dependencies of the different variables are shown, e.g., an arrow from  $z$  to  $n_i(X)$  means that  $z$  is one of the required input parameters to calculate  $n_i(X)$ . The most important arrows are numbered according to section 4.1. Variables in the “Species” box are a direct output of the extended Wanner model. Variables in the “Bentonite” box are constant for each bentonite specification. Variables in the “Model” box represent the different modeling steps as suggested by Sato et al. (1995) and used in the present study (adapted from Wanner, 1995).

- *Bentonite*: Contains bentonite-specific data from the “Bentonite Characteristics” record. cf. Appendix A (structural and material parameters). Although the pore width,  $d$ , and the porosity,  $\epsilon$ , are not primary bentonite parameters, they are derived from bentonite-specific parameters and are therefore also bentonite-specific. This is the reason why  $d$  and  $\epsilon$  are also included.
  - $S$  surface area
  - $\rho_s$  specific density
  - $\rho$  dry density
  - $\tau^2$  tortuosity
  - $d$  pore width (the average pore diameter, assuming that the total pore space is evenly distributed throughout the bentonite)
  - $\epsilon$  porosity (Kato et al., 1995, have found that the porosity available for diffusion of HTO is equal to the bulk porosity within the experimental uncertainties)
- *Other variables*: The remaining variables in Figure 6 are either input parameters to the mechanistic diffusion model ( $\lambda_0, D_w$ ) or output parameters from it ( $D_p, D_e$ ). The final resulting parameter,  $D_a$ , can only be calculated with the help of the principal output parameter from the mechanistic sorption model:  $K_d$ .
  - $\lambda_0$  electric conductivity of the key species at infinite dilution (this parameter is species-specific and depends mainly on the charge of the key species and to a lesser extent on its size including the hydration shell)
  - $D_w$  diffusivity of the key species in free water
  - $K_d$  distribution coefficient of the key species in the specified bentonite
  - $D_a$  apparent diffusivity of the key species in the specified bentonite
  - $D_p$  pore diffusivity of the key species in the specified bentonite
  - $D_e$  effective diffusivity of the key species in the specified bentonite

It should be noted that  $D_p$  and  $D_e$  are not needed in the mechanistic diffusion model to calculate  $D_a$ . However,  $D_p$  and  $D_e$  are useful parameters to check consistency within the diffusion database, because they may be expected to be comparable for species of similar physicochemical properties.

Please note that there is one important difference between the approach used by Sato et al. (1995) and for the present report. Sato et al. (1995) derived the potential in the pore from electrophoretic measurements. In the present study, the potential in the pore is calculated based on the CEC, which is taken as an indicator of the permanent charge on the clay surface. It may be more accurate to use values derived from measurements, but the purpose of the present effort was to investigate the compatibility of the mechanistic sorption and diffusion models. In order to do this in the most consistent and transparent way, the same starting point (i. e., the CEC as an indicator of the structural charge) is used for both models.

In order to present the derivation and calculation of  $\delta$  as defined by Sato et al. (1995) in a logical and consistent fashion, the numbered sequence given in Figure 6 is followed:

- (1) Equation (11) defines the potential at the Stern plane (see also Figure 5), which is the basis for all subsequent calculations. The derivation of this equation is provided in Appendix B.

$$\Psi_0 = \frac{2k_b T}{ze} \operatorname{argsinh} \left( \frac{ze\sigma}{2\xi\kappa k_b T} \right) \quad (11)$$

The parameters in this equation are defined as follows:

$k_b$	Boltzmann constant (JK <sup>-1</sup> )
$T$	temperature (K)
$e$	absolute value of the electronic charge (C)
$\sigma$	surface charge density of the diffuse layer (i. e., the opposite of the charge density on the Stern plane). This parameter is derived from the CEC, see section 4.2.2.2.
$\xi$	the permittivity of water (strictly, it should be the permittivity of the porewater, which is a function of $x$ )
$\kappa = \sqrt{\frac{2n_{0i}z^2e^2}{\xi k_b T}}$	a constant; $\kappa^{-1}$ is the thickness of the diffuse layer

- (2) In order to calculate the potential as a function of the distance from the Stern plane, the Poisson-Boltzmann-equation (12) has to be solved:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{e}{\xi} \sum_i z_i n_{0i} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{k_b T}\right) \quad (12)$$

This equation is derived from the Poisson-relation; the detailed derivation is provided in Appendix B. The boundary condition that permits an analytical solution of equation (12) is  $\Psi_0$ , which is calculated by equation (11). The solution of equation (12) is valid only for a symmetrical electrolyte, however:

$$\Psi(x) = \frac{2k_b T}{ze} \ln \left( \frac{1 + e^{-\kappa x} \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4k_b T}\right)}{1 - e^{-\kappa x} \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4k_b T}\right)} \right) \quad (13)$$

Equation (13) is the expression of the potential originating at an infinite plane as a function of the distance  $x$  from this plane.

- (3) The concentration of species  $i$  as a function of the distance from the Stern plane can be obtained through equation (14):

$$n_i(x) = n_{0i} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(x)}{k_b T}\right) \quad (14)$$

- (4) If  $n_{0i}$  is known, the constictivity can be calculated by equation (10). This equation has to be solved numerically. For this purpose, a computer code (APPDIFF) was implemented within the framework of the present study.

The pore width  $d$  is also needed: 
$$d = \frac{2(\rho_{sp} - \rho)}{S \rho \rho_{sp}}$$

- (5) Using the structural parameters of the respective bentonite and  $D_w$  of the key element of interest, the final output of the ISD system,  $D_a$ , is obtained through equation (9).

#### 4.2 *Model implementation and input parameters*

The processes governing ion diffusion in bentonite are of physical and chemical nature. Mechanistic prediction of diffusion coefficients requires detailed understanding of both. The purpose of the ISD database system is to offer a set of numerical values that permits a consistent evaluation of diffusion coefficients. It may cover various radionuclides and types of bentonites, and for each of them, the whole range of dry densities (from 400 to 2000 kg/m<sup>3</sup>). The database should be built so that the characteristics of the bentonite and of the aqueous solution are input parameters. All parameters needed to predict the apparent diffusivity (porewater composition, distribution coefficients, and properties of compacted bentonite, such as pore width) are then calculated as a function of the dry density of bentonite. Finally, all these parameters are combined to predict  $D_a$ .

##### 4.2.1 *Input parameters*

As already pointed out, the present study considers the diffusion of Cs ions in Kunipia-F and Kunigel-V1 bentonite as a function of dry density. According to the ISD data record format, input parameters include bentonite characteristics (mineralogical composition, soluble impurities, surface sites and exchangeable ions, structural parameters), groundwater composition (pure water in this case), and the TDB (MIN\_SURF.1, cf. Wanner, 1995). The input parameters remain, of course, the same as for the basic diffusion model (equation 9), and are already dicussed in section 3.1.1.

##### 4.2.2 *Calculation of individual model outputs and the apparent diffusivity*

After the individual model outputs are generated as discussed below, the calculation of the apparent diffusivity is straightforward, and is carried out as indicated in Figure 6, i. e., according to the ISD system.

#### 4.2.2.1 *Distribution coefficient, total cation density, electrolyte composition*

These parameters are calculated through the extended Wanner model. The final output of the sorption model, the distribution ratio of Cs ( $K_d$ ) has already been calculated as a function of dry density for Kunigel-V1 and Kunipia-F (Table 2). The total cation density and composition of the electrolyte solution are also calculated as a function of dry density.

#### 4.2.2.2 *Charge at the mineral/water-interface*

In order to calculate the constrictivity, the charge at the water/clay-interface needs to be known and used in equation (11). Sato et al. (1995) derived this value from electrophoretic measurements. From such experiments, one obtains a value for the electric potential at the plane of shear. It is not perfectly clear, however, where this plane is located with respect to the Stern plane. Since both the CEC, which is responsible for ion exchange, and the charge building up a potential in the pores of bentonite are caused by the structural charge, a approach evaluating the relative contribution of the structural charge for each phenomenon was chosen for the present investigation. It is assumed that a certain portion of the structural charge is compensated by exchangeable ions, and it is this portion that is determined in a CEC measurement. In addition, there has to be a part of the structural charge that is not compensated by exchangeable ions; this part is responsible for the buildup of any potential extending into the pores. Thus, the present approach evaluates the relative contribution of the structural charge to Stern and diffuse layer.

In practical terms, the degree of occupation of the structural charge is regarded as a fitting parameter. Since the CEC is a fixed value which is also needed as input for the extended Wanner model, a degree of occupation of 50% means that the structural charge is two times as large as the measured CEC. Unfortunately, we have no means of predicting the degree of occupation. This means that we may adjust it once at a certain dry density, to obtain a correct diffusivity for one value of the dry density (calibration). The degree of occupation serves then as a test of the entire model: if we can predict correct diffusivities at other densities with the same calibrated value, we will obtain an indication of the soundness of the model. The calibrated value is assigned to  $\sigma$  in equation (11).

#### 4.2.2.3 *Constrictivity*

A computer program has been developed (Boonekamp, 1995) to perform the calculation of the constrictivity (APPDIFF). This program calculates integral (10). One can obtain in this way the constrictivity for any ion (cation or anion, mono- or divalent), as long as it is present in small concentrations.

## 5. Results and discussion

### 5.1 Mechanistic modeling of Cs diffusion in bentonite

The degrees of occupation were adjusted at a dry density of  $800 \text{ kg/m}^3$  for Kunigel-V1 and  $400 \text{ kg/m}^3$  for Kunipia-F. The best fit is found independently for both bentonites at a value of 68%. Using this number,  $\delta$  was calculated for both bentonites for a wide range of dry densities. The results obtained are given in Table 4. Using the values of  $\delta$  shown in Table 4, the apparent diffusivity of cesium in bentonite was calculated. Figures 6 and 7 show a comparison of experimental and model results.

Table 4: Constrictivity of bentonite as a function of dry density, for Kunipia-F and Kunigel-V1. All values are calculated with the help of APPDIFF, using a degree of occupation of 68%, and input parameters as described in section 4.

Dry density ( $\text{kg/m}^3$ )	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
<i>Constrictivity (<math>\delta</math>):</i>									
Kunipia-F:	4,7	5,0	5,2	5,5	5,6	6,4	7,4	8,4	9,1
Kunigel-V1:	4,7		5,2			6,2			12,3

The model results obtained for Kunipia-F and Kunigel-V1 show excellent agreement with experimental data, particularly in the case of Kunipia-F bentonite. Diffusivities of cesium in this bentonite have been predicted correctly for a range of dry densities that spreads from 400 to  $2000 \text{ kg/m}^3$ . These results indicate that it may be possible to understand and predict diffusivity in smectite based on the consistent use of mechanistic sorption and diffusion models. The common input parameter for both models is the CEC: the values of the sorption coefficient and of the constrictivity are derived independently.

The evaluation of the constrictivity required the introduction of a fitting parameter (degree of occupation). A condition for the validity of the definition of  $\delta$  as given by Sato et al. (1995) and used for the present study is that this parameter should remain constant when the dry density varies. The results shown in Figures 6 and 7 demonstrate that this condition is satisfied. However, the value found for  $\delta$  parameter by calibration can not be considered more than an indication, because it contains all the approximations made along the calculation:

The model predictions for Kunigel-V1 are generally correct between  $800$  and  $2000 \text{ kg/m}^3$ , whereas at low density ( $400 \text{ kg/m}^3$ ), the predicted apparent diffusivity is too high. This may be an indication that at low degrees of compaction, a part of the porosity is attributable to minerals other than smectite; for modeling purposes, it is assumed that all porosity is due to smectite.



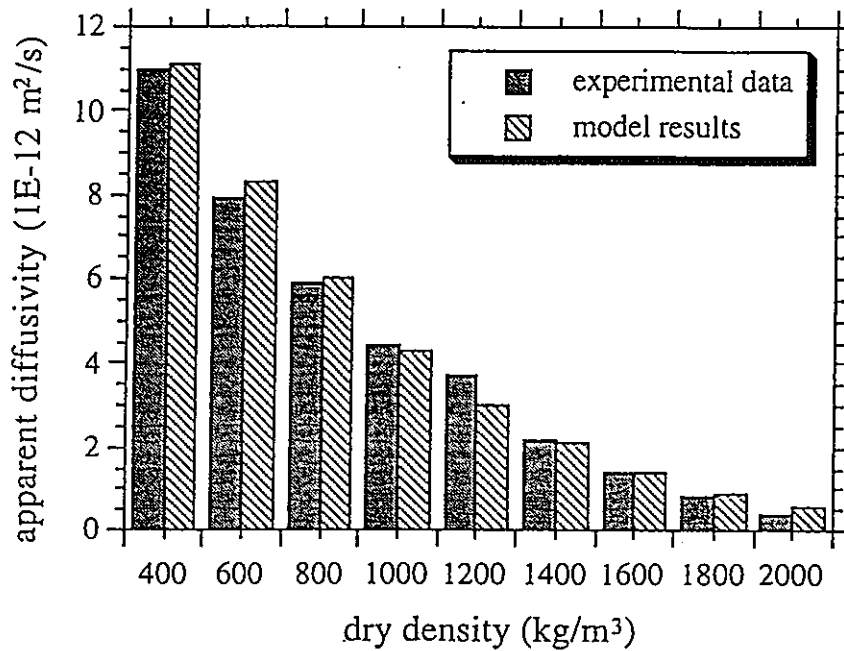


Figure 6: A comparison of experimental values (averages) for  $D_a$  of Cs in Kunipia-F (Sato et al., 1992; Miyahara et al., 1990) with model results calculated with the help of APPDIFF (degree of occupation: 68%).

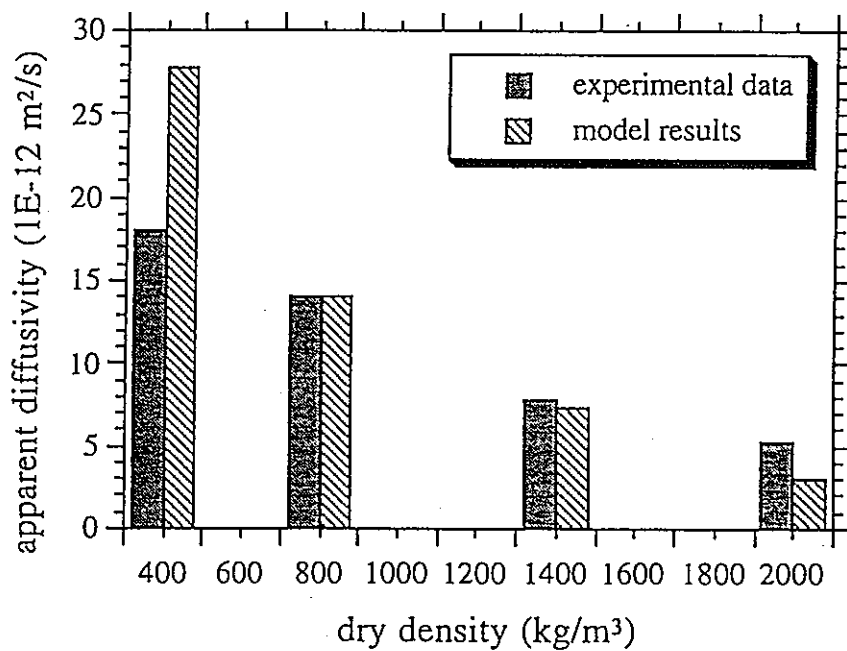


Figure 7: A comparison of experimental values for  $D_a$  of Cs in Kunigel-V1 (Sato et al., 1992) with model results calculated with the help of APPDIFF (degree of occupation: 68%).

At the porewater pH relevant for the present study, silica surfaces would be expected to carry a small, but positive surface charge due to protonated surface OH-groups. This would cause a decrease of the value of  $\delta$ . It is also reasonable that porosity associated with silica surfaces would become less important at higher degrees of compaction.

The fact that for both bentonites the degrees of occupation has been determined independently as 68% is remarkable. The fact that this number takes on identical values for both bentonites may appear fortuitous considering the approximations made in the model. However, it is a very sensitive fitting parameter: a 2% variation of the degree of occupation results in an average variation of 15% of the diffusivity.

## 5.2 *Limitations and inconsistencies*

As already indicated, a number of approximations are contained in the present model. The most important limitations, and possible inconsistencies with the mechanistic sorption model are discussed below:

- In narrow pores, the present diffusion model may not be completely valid. In general, DDL theory is only applicable in situations where the diffuse layer borders the bulk solution, i. e., where the potential is allowed to reach a value of zero. In highly compacted bentonite, however, the pore width may be narrow enough to force the diffuse layers extending from opposite sides of the pore to overlap. Presently, only the average pore width of highly compacted bentonite is known, and it may ultimately depend on the role that narrow pores play in the diffusion process whether overlapping double layers present a serious problem.
- Equation (13) is only valid for symmetrical electrolytes. Porewater compositions predicted by the extended Wanner model often are close to a 2:1 electrolyte, however. For non-symmetrical electrolytes, the Poisson-Boltzmann equation has to be solved numerically, and, according to Sato (1995), the numerical values obtained by such a procedure do not differ significantly from numbers obtained with the present approach.
- In most discussions concerning ion exchange processes taking place on clay surfaces, it is assumed that the structural charge is completely compensated through the exchangeable ions located at the surface, greatly facilitating computations. The present investigation demonstrates, however, that a portion of the structural charge (32% in our case) is not compensated by exchangeable ions. This remaining uncompensated charge is necessary to explain the existence of potential fields in the pores of compacted bentonite which cause the experimentally observed enhancement of cation diffusion. While in this regard a conceptual difference between sorption and diffusion model exists and should not be ignored, it has to be stressed that this difference does not cause an incompatibility of the two models per se. In the ISD concept, different models may use different simplifications, as long as the models are internally consistent and compatible with each other.

## 6 Conclusions and outlook

A mechanistic diffusion model has been developed based on the interpretation of constrictivity by Sato et al. (1995) to describe the diffusion of Cs in compacted bentonite. This model is consistent with the ISD concept, and is compatible with the mechanistic sorption model of Wanner et al. (1992, 1994). To use this model, an important input parameter, the charge responsible for the buildup of an electrical potential extending from the clay surface, has to be obtained through a fitting exercise. The value obtained in this way is applicable to the diffusion of cesium ions in Kunipia-F and Kunigel-V1 over a wide range of dry densities. Using this approach, excellent agreement between experimental and model results can be obtained.

Extension of the model to the diffusion of radionuclides other than Cs in bentonite does not add any problems (cf. Sato et al., 1995). Also, the model should be applicable to other bentonites, since it can be used successfully for both Kunipia-F and Kunigel-V1. The discrepancy concerning the compensation of the structural charge should be investigated in more detail, together with a general in-depth discussion of the structure of the clay/water-interface; it is planned to carry out these tasks in FY96.

## 7 References

- Ashida, T., Kohara, Y. and Yui, M. (1994), Migration behaviour of Pu released from Pu-doped glass in compacted bentonite, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 359-362.
- Boonekamp, M. (1995), Modelling of cesium diffusion in bentonite clay, Sabbatical Work, Université de Paris XI-Orsay, BMG Technical Report, August 1995.
- Crank, J.(1975), *The Mathematics of Diffusion*, 2nd. Ed., Oxford University Press, London, UK.
- Dixon, J.B. and Weed, S.B., Eds. (1977), *Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Fletcher, P. and Sposito, G. (1989), The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, **24**, 375-391.
- Grim, R.E, and Kulbicki, G. (1961), Montmorillonite: High temperature reactions and classification, *Am. Miner.*, **64**, 1329-1369.
- Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H. and Sato, H. (1995), Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **353**, 277-284.
- Miyahara ,K., Ashida ,T., Kohara ,Y., Yusa, Y. and Sasaki, N. (1990), Effect of bulk density on diffusion for cesium in compacted sodium bentonite, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 293-297.

Muurinen, A. (1994), Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite, Ph.D. thesis, VTT Publications Nr 168, Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland.

Ochs, M. and Wanner, H. (1995), Modeling of bentonite-groundwater interactions: Simulations of experiments of Y. Sasaki and C. Oda. PNC contract work, MBT Technical Report, March 1995.

PNC (1992), Research and development on geological disposal of high-level radioactive waste, First progress report ("H3 report"), PNC, Tokyo, Japan.

Sasaki, Y., Shibata, M., Yui, M. and Ishikawa, H. (1995), Experimental studies on the interaction of groundwater with bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 353, 337-344.

Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N. (1992), Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite, J. Nucl. Sci. Technol., 29, 873-882.

Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y. and Yui, M. (1993), Study on retardation mechanism of  $^3\text{H}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$  and  $^{241}\text{Am}$  in compacted sodium bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 294, 403-408.

Sato, H. (1995), personal communication to M. Boonekamp.

Sato, H., Yui, M. and Yoshikawa, H. (1995), Diffusion behavior for Se and Zr in sodium bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 353, 269-276.

Wanner, H. (1986), Modelling interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuclide speciation, Nagra Technical Report 86-21, Wettingen, Switzerland.

Wanner, H., Wersin, P. and Sierro N. (1992), Thermodynamic modelling of bentonite-groundwater interaction and implications for near field chemistry in a repository for spent fuel, SKB Technical Report TR 92-37, Stockholm, Sweden.

Wanner, H. and Wieland, E. (1993), Thermodynamic modelling of ion exchange reactions at the Na-smectite/water interface, PNC contract work, MBT Technical Report, December 1993.

Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P. and Charlet L. (1994), The acid/base chemistry of Montmorillonite, Radiochim. Acta, 66/67, 157-162.

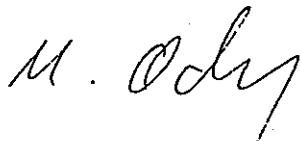
Wanner, H. (1995), ISD Database System - Recommendation for framework of Integrated Sorption/Diffusion (ISD) Database system, PNC contract work, MBT Technical Report, March 1995.

Wanner, H., Albinsson, Y. and Wieland, E. (1995), A thermodynamic surface model for cesium sorption on bentonite, Fresenius J. Anal. Chem., in press.

Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P. and Karnland, O. (1994), A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implications for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel, SKB Technical Report TR 94-26, Stockholm, Sweden.

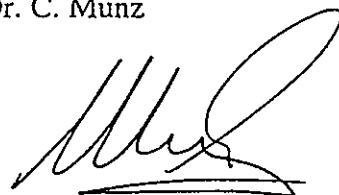
Yajima, T. (1993), personal communication to H. Wanner, as cited by Wanner and Wieland (1993).

The project manager:  
Dr. M. Ochs



Zürich, March 25, 1996  
Project PNC III, 60331

BMG Engineering Ltd.  
Dr. C. Munz

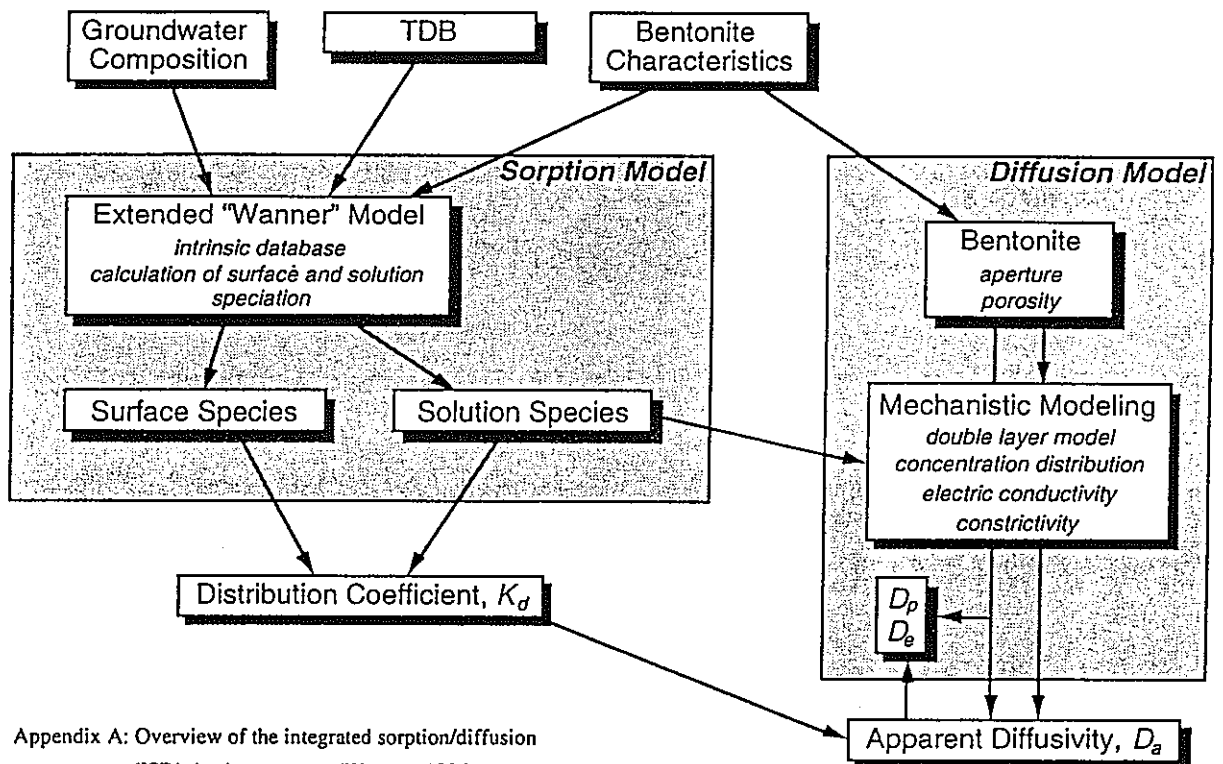


## Appendix

This appendix contains the recommendation for the framework of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system proposed by Wanner (1995) (A), as well as the derivation of important relations that are needed to evaluate the electrical potential in the pores of bentonite (B).

### A Framework for the ISD database system

This concept was introduced by Wanner (1995) and is reproduced here for convenience.



Appendix A: Overview of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system (Wanner, 1995).

## B Calculation of the potential originating from a charged plane

The starting point is the Poisson-Equation, which relates the electric potential of any charge distribution and the charge density of the medium next to it. We consider a one-dimensional problem, where the only variable is the distance to the surface of a negatively charged plane; equations are written in MKSA-units (Meter, Kilogram, Second, Ampere):

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{q(x)}{\xi} \quad (\text{B.1})$$

where:

- $\Psi$  is the potential of the plane,
- $q$  is the volume charge density of the medium,
- the medium.

Since charge density and ionic concentrations are functions of  $x$ , strictly speaking the nature of the medium should also be. However, for the present purpose,  $\xi$  is treated as a constant, which considerably simplifies calculations.

Charge density and ionic concentrations are linked by:

$$q(x) = \sum_i z_i e n_i(x) \quad (\text{B.2})$$

where:

- $e$  is the absolute value of the electronic charge (C),
- $z_i$  is the number of charges of species  $i$  ( $z_i$  can be  $>0$  or  $<0$ ),
- $n_i(x)$  its concentration (number of ions/m<sup>3</sup>).

Finally, the Boltzmann-Equation is used to return to the potential:

$$n_i(x) = n_{0i} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(x)}{k_b T}\right) \quad (\text{B.3})$$

where:

- $k_b$  is the Boltzmann constant (JK<sup>-1</sup>),
- $T$  is the temperature (K).

Using this equation, it is assumed that the medium is continuous and that the ions are in thermal movement, which might not always be the case, especially at high dry densities of bentonite where the pore width is possibly not much larger than the radius of an ion.

Combining (B.1), (B.2) and (B.3) the following relation is obtained:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{e}{\xi} \sum_i z_i n_{0i} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{k_b T}\right) \quad (\text{B.4})$$

The integration of this equation gives  $\Psi$ , and using (B.3), the local concentration of species  $i$ . Averaging this value over the pore width, the constrictivity for  $i$  may be calculated. For a two-species symmetrical solution, this equation may be written as:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \kappa^2 \sinh y, \text{ and} \quad (\text{B.5})$$

where:

- $\kappa = \sqrt{\frac{2n_{0i} z^2 e^2}{\xi k_b T}}$  is a constant;  $\kappa^{-1}$  is the thickness of the diffuse layer,
- $(ze\Psi/kT)$  is denoted by  $y$ .

To introduce all the important parameters, some steps of the calculation are explained.

Multiplying both sides of (3.7) by  $\left(\frac{dy}{dx}\right)$ , requiring  $\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=\infty} = 0$  and integrating from infinite distance back to  $x = 0$  we obtain:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = -2\kappa \sinh \frac{y(0)}{2} \quad (\text{B.6})$$

This equation serves to find a relation between the charge in the diffuse layer and the potential at the Stern-Plane. This relation is particularly important, because to satisfy electroneutrality, the total charge in the diffuse layer must be exactly the opposite of the charge on the surface of the plane, which we assume we know. We assume here that every ion in the pore 'sees' a continuous charge distribution on the surfaces, instead of the individual charges.

It is important to understand correctly what we mean by ' $x = 0$ '. This coordinate refers to the frontier between the region of space where ions are in thermal movement, and the region where they are not. This plane (the plane of shear) may not coincide with the Stern-plane, particularly in case of sorption. The charge in the diffuse layer is then the opposite of the remaining charge from the unoccupied sites.

This relation is found by integrating equation (B.1) from  $x = 0$  to  $x = \infty$ :

$$\int_0^{\infty} \frac{d^2\Psi}{dx^2} dx = \int_0^{\infty} \frac{q(x)}{\xi} dx = \frac{\sigma}{\xi} \quad (\text{B.7})$$



where  $\sigma = \int_0^{\infty} q(x)dx$  is the surface charge density of the diffuse layer, i. e., the opposite of the charge on the plane where the potential originates. For the present purpose, this plane is assumed to be the Stern plane.

If  $\Psi(\infty) = 0$ , the following equation may be used:

$$\int_0^{\infty} \frac{d^2\Psi}{dx^2} dx = \left( \frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{k_b T}{ze} 2\kappa \sinh \frac{ze\Psi_0}{2k_b T} \quad (\text{B.8})$$

Here,  $\Psi_0$  is the potential at Stern plane, i.e.  $\Psi(x=0)$ . Equation (B.8) is called the Gouy-Chapman relation.

From equation (B.8) and (B.7), equation (10) is obtained which allows to calculate the potential as a function of the distance from the Stern plane.