

核種移行データベースの開発研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
ㄗ	J1211 97-010	1998.7.9
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1997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研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

1997年3月

三菱マテリアル株式会社

核種移行データベースの開発研究

大日方克人*

要 旨

動燃事業団では、2000 年3月までに性能評価レポートを提出する予定である。本研究は、このために必要とされる核種移行評価用データベース及び評価用モデルを整備することを目的として実施した。主な実施内容は以下の通りである。

1. 重要元素の熱力学データベースの整備

Pu、Th、U、Np、Pa、Am、Cm、Ac、Sm、Ra、Sn、Zr、Ni、Pd、Tc、Se、Po、Pb、Nb、Bi、Sb について、熱力学データベース(PNC-TDB)のレビューを行った。

2. 重要元素のベントナイト等への収着データベース(SDB)の整備

核種の吸着／拡散データベースシステム(ISD)に従って、Ac、Bi、Nb、Pa、Pb、Pd、Po、Sb、Sm、Zrを対象に、収着データについて文献調査を行った。

また、Pdを対象として、収着モデルに関する検討を行った。

3. 重要元素に対する圧縮ベントナイトを中心とした拡散データベースの整備

収着データと同様、ベントナイトの拡散データについても文献調査を行った。

また、還元雰囲気中でのUとTcの見かけの拡散試験、トリチウム水を用いてケイ砂混合、粒状ベントナイト、亀裂等による影響についても実験的に調べた。

4. ベントナイトの空隙水化学とデータベース間の整合性に関する検討

ベントナイト随伴鉱物による空隙水のpH、CO₂分圧等による影響について検討を行った。

5. 吸着／拡散を統合する粘土表面化学的考察

ベントナイトに対する核種の吸着／拡散を統合する評価モデルの検討を行った。

6. コロイドの核種移行に与える影響評価

亀裂中でのコロイドの移行評価モデルについて調査するとともに、その適用性について検討を行った。

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成果である。

契約番号:080D0154

事業団担当課及び担当者:地層処分技術開発室 柴田雅博

*那珂エネルギー研究所

Development of database system for performance assessment

Katsuto Obinata*

Abstract

PNC is planning to submit a new Performance Assessment Report by March 2000. This study was carried out in order to investigate the data base for the estimation of the nuclidic migration and to study the modelling for estimation. Main items carried out are shown as follows.

1. Review of PNC-thermodynamic database (TDB)

Chemical thermodynamic database of PNC key elements (Pu, Th, U, Np, Pa, Am, Cm, Ac, Sm, Ra, Sn, Zr, Ni, Pd, Tc, Se, Po, Pb, Nb, Bi and Sb) were reviewed.

2. Development of sorption database (SDB) for integrated sorption/diffusion (ISD) database system

The sorption data of PNC key elements (Ac, Bi, Nb, Pa, Pb, Pd, Po, Sb, Sm, Zr) were investigated. Also, sorption model were studied in bentonite system.

3. Development of diffusion database (DDB) for integrated sorption/diffusion (ISD) database system

The diffusion data of PNC key elements (Ac, Bi, Nb, Pa, Pb, Pd, Po, Sb, Sm, Zr) were investigated, and apparent diffusion coefficients of Tc and U were measured under reduced condition.

4. Model simulation of porewater pH in bentonite systems

The influence of soluble impurities (CaSO_4 , NaCl , CaCO_3) on pore water pH and partial pressure of CO_2 in bentonite systems were investigated.

5. Discussion of Integrated Sorption / Diffusion Modeling

Integrated Sorption / Diffusion Model was discussed in Bentonite-nuclide systems.

6. Estimation of the influence of colloid on nuclide migration

Modeling of the estimation of colloidal migration in fracture was investigated, and the applicability was discussed.

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

Contract No.; 080D0154

PNC Lieson; Geological Isolation Development Section . Masahiro Shibata

*Naka Energy Research Center

目次

第1部	重要元素の熱力学データベース(TDB)の整備	1
第2部	重要元素のベントナイト等への収着データベースの整備	2
2.1	ISD データベースシステム	2
2.2	収着データベース(SDB)	3
第3部	重要元素に対する圧縮ベントナイトを中心とした拡散データベースの整備	4
3.1	拡散データベース(DDb)	4
3.2	還元条件化での Tc 及び U の見かけの拡散係数の測定	4
3.3	緩衝材空隙構造を把握するための拡散試験	5
3.3.1	ベントナイトを用いたトリチウム水(HTO)の見かけの拡散係数の測定	5
3.3.2	粒状ベントナイトを用いたトリチウムの見かけの拡散係数の測定	6
3.3.3	亀裂を入れたベントナイトの拡散試験	7
第4部	ベントナイトの空隙水化学とデータベース間の整合性に関する検討	8
4.1	ベントナイトモデルにおける主なパラメータの感度解析	8
4.2	小田の実験の pH のよるモデルの検証	9
4.3	クニゲル V1 に対する U(VI)の吸着モデル	9
第5部	吸着／拡散を統合する粘土表面化学的考察	11
第6部	コロイドの核種移行に与える影響評価	12

图目次

Figure 2.1.1	Overview of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system. (Wanner,1995)	2
Figure 3.3.1	The influence of ratio mixed silica sand on D_a of HTO.	5
Figure 3.3.2	The comparison of Particle bentonite with Kunigel-V1 on D_a of HTO.	6

表目次

Table 3.2.1	Measurement conditions for the apparent diffusion coefficients of Tc(IV) and U under reduced system.	4
Table 3.3.2	Measured D_a of HTO in compacted bentonite included re-hydroused fracture.	7

第1部 重要元素の熱力学データベースの整備

動燃事業団は2000年3月までに性能評価レポートを提出する予定である。安全評価で求められる核種挙動の基礎データは、1998年3月に凍結される。熱力学データベースPNC-TDBは、ニアフィールドでの主要核種の挙動を予測するために必要とされる。主要核種はPu、Th、U、Np、Pa、Am、Cm、Ac、Sm、Ra、Sn、Zr、Ni、Pd、Tc、Se、Po、Pb、Nb、Bi、Sbである。

これらの元素のうち、Pu、Th、U、Np、Pa、Am、Cm、Ac、Sm、Ra、Tc、SeおよびPoについては、動燃事業団の作成したレポートのレビューを行った。また、三価のアクチナイドであるPu(III)、Am(III)およびCm(III)については、より信頼性の高い熱力学データを得るために文献調査による熱力学データのコンパイルを行い、3価のアクチニドの初期平衡定数、適切なPitzerのイオンインタラクションパラメータの選定を行った。

第2部 重要元素のベントナイト等への収着データベースの整備

2.1 ISD データベースシステム

吸着／拡散を統合したデータベースシステム(ISD)の中で、吸着・拡散データに対する広範囲な文献調査を行った。

データに関係する情報(ベントナイト特性、地下水組成等)、基礎的なデータベース(TDB、イオン交換及び表面錯体データ)及びメカニスティックな吸着・拡散モデルに対する研究は、ISD データベースシステムにもとづいて行われる。ISD システムの最終的なアウトプットは核種の見かけの拡散係数(D_a)である。また、動燃事業団の第2次性能評価報告書の公開(2000年3月)には時間がないため、ISD データシステムではバイパスまたはショートカットオプションが検討されている。ISD データベースシステムの概念を図 2.1.1 に示す。

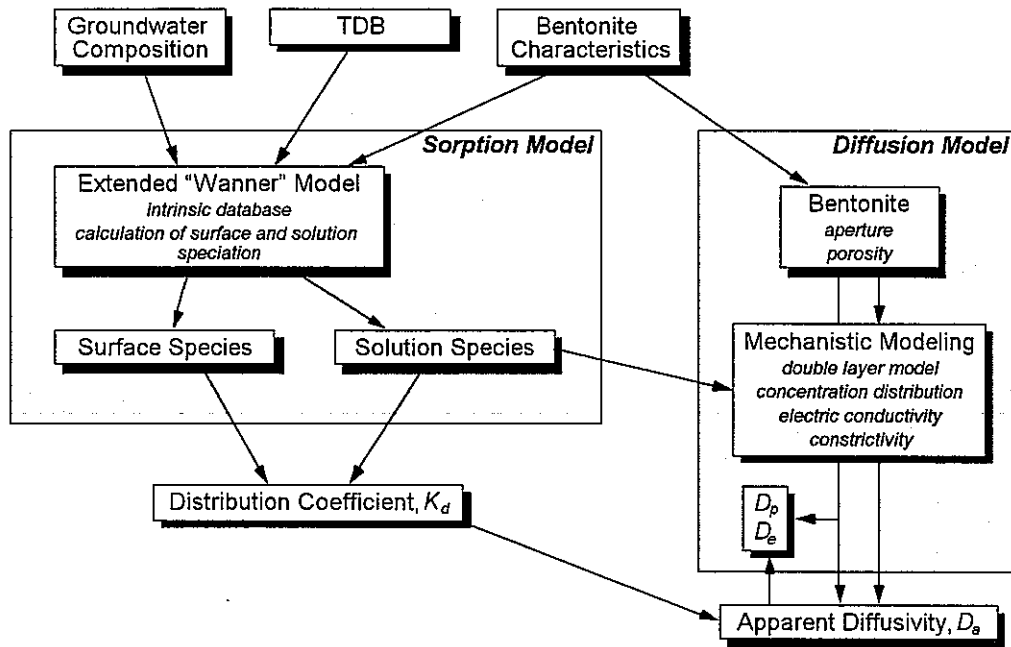


Figure 2.1.1 Overview of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system (Wanner, 1995).

2.2 吸着データベース (SDB)

吸着／拡散を統合したデータベースシステム (ISD) の中で、ここでは、Ac、Bi、Nb、Pa、Pb、Pd、Po、Sb、Sm 及び Zr の吸着データに対する広範囲な文献調査を行った。吸着データベース (SDB) については、実験値及び実験条件等の多くの補完情報が集められ、本報告書及びデータの詳細は Excel ファイルに整理してまとめた。

また、いくつかのデータについては予備的評価も行った。

Pb については、モンモリロナイト、その他の粘土鉱物及び酸化物について非常に多くのデータが得られている。Pb の分配係数は、ISD システムに含まれてるメカニスティックな吸着モデル (拡張 Wanner モデル) に熱力学的データを入力することによってシミュレートすることができた。

Bi、Nb、Pa、Po、Sm 及び Zr については、ベントナイトの対するデータをほとんどなかった。Ac 及び Sb については、酸化物、粘土系の堆積岩、土壌に対してのみデータがあった。Pb を除くすべての元素については、吸着挙動をモデル化するためにデータが不十分であるため、間接的な評価にとどめている。Po については、信頼の高い熱力学データが MIN_SURF.2 に含まれていないため、データは選定していない。

現在は基礎データが不足しているため、見かけの拡散係数を Sato ら(1995)によるメカニスティックな拡散モデルによって評価することは行っていない。しかしもし、可能な場合には、これらのデータの整合性のチェックを行うため、吸着と拡散は同時に評価した。

これらの予備的な評価として、圧密ベントナイト(クニゲル V1)と動燃事業団による4つのモデル地下水を用いている。これらのデータシートは以下の情報が含まれている。

- ・ 各地下水において計算された圧密クニゲル V1 の空隙水組成
- ・ ベントナイトの表面特性の計算値
- ・ 各ベントナイト／地下水系における核種の溶解性化学種の推定
- ・ Pb について予測された表面化学種の推定とこの結果から得られる Kd 値
- ・ 他の元素に対する Kd 値の計算
- ・ Kd から計算される Da 値、Da の測定値がある場合には De の計算値

第3部 重要元素に対する圧縮ベントナイトを中心とした拡散データベースの整備

3.1 拡散データベース(DDB)

ISD データベースシステムに視するため、第2部に記述した分配係数と同様、ここではまず、見かけの拡散係数(Da)を調査した。調査対象元素は、Ac、Bi、Nb、Pa、Pb、Pd、Po、Sb、Sm 及び Zr である。

拡散データベース(DDB)についても、データの詳細は Excel ファイルに整理した。また、いくつかのデータについては分配係数と予備的評価も行った。

3.2 還元条件下での Tc 及び U の見かけの拡散係数の測定

還元環境中での Tc (IV) と U (IV) の見かけの拡散係数の取得するため、ベントナイト(クニゲル V1)を用いて測定を行った。測定条件を表 3.2.1 に以下に示す。

Table 3.2.1 Measurement conditions for the apparent diffusion coefficients of Tc(IV) and U under reduced system.

項目	試験条件
試験方法	In diffusion 法(片側拡散)
試験雰囲気	還元雰囲気(Ar ガス雰囲気)
元素	Tc、U
試料	ベントナイト(クニゲル V1) ϕ 20mm \times 20mm
乾燥密度	1.8g/cm ³
還元剤	Na ₂ S ₂ O ₄ 溶液(0.005 mol/l)
繰り返し試験数	2件

試験終了時のカラム中でのトレーサ元素濃度プロファイルを解析した結果、Tc については 1.0×10^{-13} m²/s(セクション厚み 0.5mm)、 7.5×10^{-14} m²/s(セクション厚み 0.2mm)、U については 1.2×10^{-13} m²/s(セクション厚み 0.5mm)、 1.1×10^{-14} m²/s(セクション厚み 0.2mm)の見かけの拡散係数が取得された。

3.3 緩衝材空隙構造を把握するための拡散試験

3.3.1 ベントナイトを用いたトリチウム水(HTO)の見かけの拡散係数の測定

ケイ砂混合による拡散係数への影響を調べるため、ベントナイト(クニゲル V1)にケイ砂を 30wt-% 及び 50 wt-% 混合させて、トリチウム水の見かけの拡散係数を測定した。乾燥密度は、0.8g/cm³、1.4g/cm³、1.8g/cm³ の3段階に調整した。

測定結果を図 3.3.1 に示す。

トリチウム水の見かけの拡散係数は、すべて 10^{-10} m²/s のオーダーであり、乾燥密度が高くなるに従って、見かけの拡散係数が小さくなる傾向であったが、ケイ砂混合による影響については、混合率 0~50% の範囲では、ほとんど差が見られなかった。

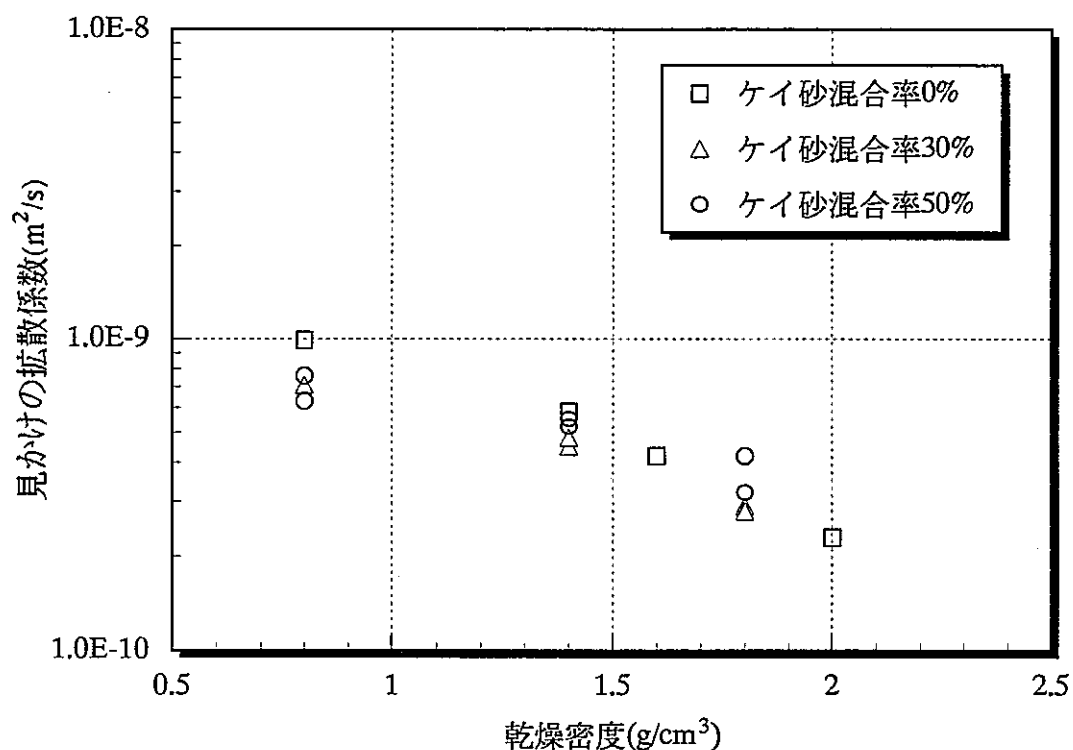


Figure 3.3.1 The influence of ratio mixed silica sand on Da of HTO.

3.3.2 粒状ベントナイトを用いたトリチウムの見かけの拡散係数の測定

粒状ベントナイトの適用性を調べるため、トリチウム水の拡散試験を行った。

乾燥密度は、0.8g/cm³、1.4g/cm³、1.8g/cm³ の3段階に調整した。

測定結果を図3.3.2に示すとともに、比較のため、クニゲルV1について得られている既存データについても併記した。

粒状ベントナイト及びクニゲルV1とも、乾燥密度が高くなるにつれて見かけの拡散係数が小さくなる傾向が読みとれるが、乾燥密度0.8～1.8 g/cm³の範囲では、両者の拡散係数にほとんど違いは見られなかった。

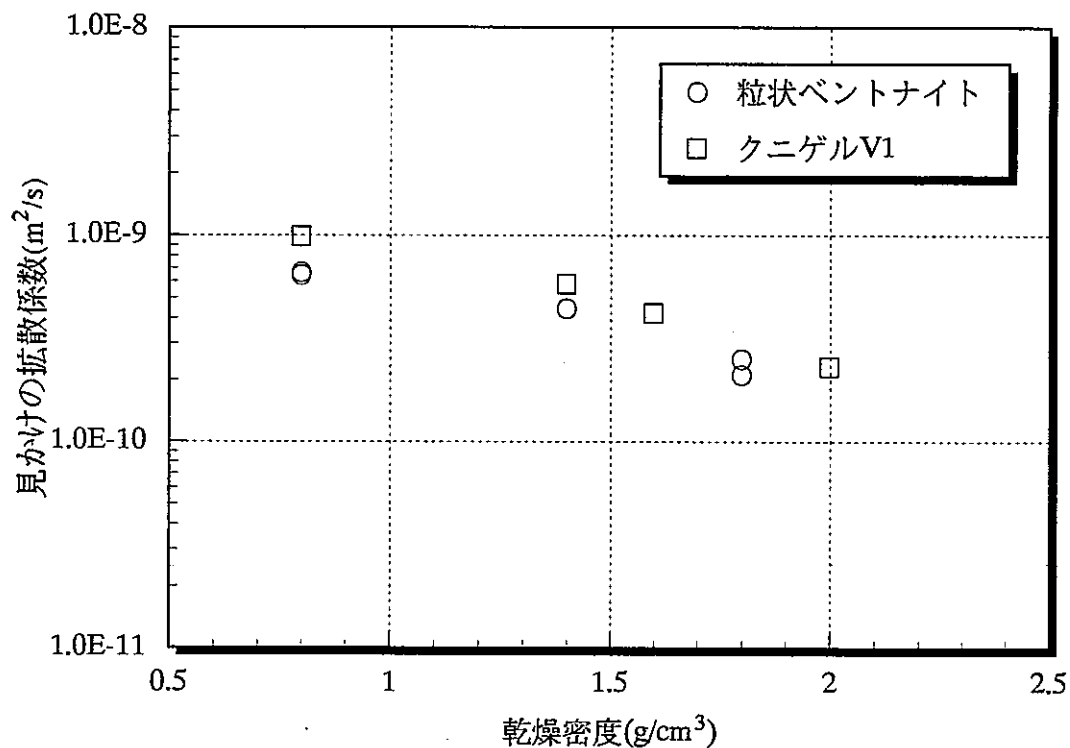


Figure 3.3.2 The comparison of Particle bentonite with Kunigel-V1 on Da of HTO.

3.3.3 亀裂を入れたベントナイトの拡散試験

圧密ベントナイトに亀裂が生じた場合、地下水によりやがて再含水することにより亀裂が修復される可能性がある。本試験では、この再含水によるベントナイトの亀裂修復性について、拡散係数への影響から調べることを目的とした。

ベントナイト(クニゲルV1、乾燥密度 1.8 g/cm^3)を含水後、拡散面に垂直に1mmのスペーサを挿入して模擬亀裂を作成した。その後、スペーサを抜いて7日間及び 28 日間再含水を行い、トリチウム水の見かけの拡散係数を測定した。

その結果を表 3.3.2 に示す。亀裂のない試料と亀裂を入れて再含水させた試料について、トリチウム水の見かけの拡散係数にほとんど差が見られないことがわかった。再含水期間による影響についても 7~28 日の間に差は見られなかった。

Table 3.3.2 Measured D_a of HTO in compacted bentonite included re-hydroused fracture.

試料の条件	見かけの拡散係数(m^2/s)
亀裂入りベントナイト 再含水期間7日間	2.2×10^{-10}
	2.7×10^{-10}
亀裂入りベントナイト 再含水期間 28 日間	2.0×10^{-10}
	2.9×10^{-10}
亀裂なしベントナイト	2.6×10^{-10}
	2.6×10^{-10}

第4部 ベントナイトの空隙水化学とデータベース間の整合性に関する検討

クニゲル V1 及びクニピアFに含まれている随伴鉱物、CO₂ の分圧とベントナイト表面の水酸基による protonation/deprotonation による反応は、空隙水 pH と化学種組成に大きく影響し、核種の挙動に対しても大きな影響を与えることになる。

本報告書は、塩化ナトリウム、石膏、方解石と黄鉄鉱の溶解による空隙水 pH への影響について解析したものである。また、CO₂ 部圧による空隙水 pH に対する影響や Kunigel-V1 のウラニルイオンの吸着についても評価した。

結果は、以下のようにまとめられる。

4.1 ベントナイトモデルにおける主なパラメータの感度解析

圧密ベントナイトの中での空隙水環境を評価する際に、可溶性の随伴鉱物はその一部が溶解するとして取り扱うことで評価可能である。この量は不明であるが、このレポートで行った溶解性の随伴鉱物(主に CaSO₄、NaCl、CaCO₃) 量の感度解析(実際に存在する量の 1/100000 から 1/1 まで)の結果は、非常に重要である。

気相と CO₂ の出入がないとする閉鎖系において、空隙水 pH、イオン強度及び純水と平衡にある圧密ベントナイト(乾燥密度 1800 kg /m³)のエッジの表面電位は、拡張 Wanner モデルによりモデル化された。モデルによる計算は、以下のことを示した。

(1) 方解石、石膏と黄鉄鉱の存在が圧密ベントナイトの pH に強く影響する。

方解石との平衡により pH は上昇し、一方、石膏の溶解が pH を低下させる。黄鉄鉱の酸化は pH を著しく低下させる。

(2) エッジサイトにおける酸/塩基の平衡と炭酸塩緩衝システムによって、圧密ベントナイトの中の pH が緩衝される。

方解石の溶解により、閉鎖系の仮定では CO₂ 分圧が高くなる。

ベントナイトの中の溶解性の随伴鉱物の量は処分場で徐々に減少する。

ニアフィールドにおけるベントナイト中の pH の長期的変化は、現在までの研究では定量的に評価されなかった。しかしながら、カルシウムを含む随伴鉱物がすべてなくなった後、ベントナイトが周囲の地下水と近い平衡状態となることは予想される。

ベントナイト空隙水の pH は、地下水の pH に非常に近くなることが予想される。

酸化条件では黄鉄鉱は酸化し、Fe が固体の Fe-(hydr)oxide として沈殿する間、黄鉄鉱の溶解で生成する SO_4^{2-} は徐々に系から除去される。

4.2 小田の実験の pH によるモデル検証

小田 (1996) は、 N_2 雰囲気グローブボックス中で 0.5 m の NaCl 溶液による Kunigel-V1 と Kunipia-F の実験を行った。モデル計算により、 CaSO_4 の部分的溶解と、実験で測定された pH に対する CO_2 の圧力の影響は、シミュレーションされた。

結論を以下にまとめる。

気相と CO_2 の出入がないとする閉鎖系で実行された計算は、測定された pH よりも低く評価する。なぜなら、 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ の溶解が、雰囲気よりも 10 倍大きい CO_2 分圧を生成するからである。 CO_2 分圧が比較的低い開放系を仮定した計算は、試験間の中の状況をよりよく表現し、実験的に正確に計られた pH 値と一致するかもしれない。

エッジ・サイトの影響を実験的に調べるには、 CO_2 分圧を低く一定に制御した開放系で行うのが最適である。

4.3 クニゲル V1 に対する U(VI) の吸着モデル

Baston ら (1995) により、Kunigel-V1 のウランとテクネチウムの吸着について実験及びモデル研究との結合が行われた。実験は N_2 -雰囲気グローブボックス内で、室温でポリプロピレンの試験容器を用いて行われた。

クニゲル V1 のウランとテクネチウムの吸着モデルにおいて、Baston ら (1995) は、吸着媒体として smectite の表面に鉄の水酸化物 (goethite) がコーティングされていることを仮定した。Baston ら (1995) のアプローチは、拡張 Wanner モデルに基づくアプローチと比較された。

我々のモデルによると、Baston ら (1995) によって報告された pH 10.2 において、黄鉄鉱の有意量が、Fe 水酸化物としてモンモリロナイトの外部の表面をカバーするために溶けていることに同意しない。U(VI)-炭酸錯体の安定性は、ウラニルイオンの吸着実験の中で、実際の CO_2 分圧に影響する。Baston ら (1995) によって行われた実験条件では、 CO_2 分圧 (CaCO_3 溶解によって発生する CO_2 は N_2 -雰囲気中に逃げる) を決定することは不可能である。

よって、 CO_2 分圧をさらに一致させるための検討は行わなかった。

しかし、 pCO_2 をフィッティングパラメータにすることによって、実験とモデルは完全に一致す

る可能性があることが示された。

第5部 吸着／拡散を統合する粘土表面化学的考察

ISD システムが一貫性を持つためには、使用された吸着、拡散モデルが両立することが必要である。すなわち、両方のモデルが粘土／水界面で同じ概念に基づかなければならない。吸着、拡散モデルの両立性の証明については、両モデルを結合し、乾燥密度 400～2000kg/m³ のクニゲル V1、クニピアFベントナイト中の Cs の拡散をきちんと記述することにより示された。(Ochs et al., 1996)しかしながら、ISD システムの中で使われた吸着、拡散モデルの概念的な違いについても明らかになった。

(1) イオン交換について、占有されていないイオン交換サイトはないと仮定してモデル化されており、静電効果を明確には考慮していない。

(2) 拡散は、Stern-Gouy 拡散二重モデル(DDL_M)に基づいてモデル化されている。

すなわち、Stern 層の吸着は、拡散層における蓄積とは区別される。

これらの概念的な違いは、拡散モデルで用いるための吸着データを生成するためにバッチ実験を用いていることの妥当性と同様に、吸着モデルと拡散モデルの一貫性に関して、懸念を引き起こす。

この議論についての重要な点がこの報告書で詳細に扱われている。粘土／水界面の関連した基本的な特性をまとめあげて、ISD 概念に適用した。また、数人の国際的な専門家の意見についてまとめた。

第6部 コロイドの核種移行に与える影響評価

コロイドが核種移行に与える影響評価について Nagasaki モデルを用いたパラメータの感度解析を行った。パラメータとしてはろ過効果のパラメータ(λ)および疑似コロイドへの吸着パラメータ(Kd_3)を中心に、それに関連するパラメータ($Dp, \xi_1, v_1/v_2$)を対象とし、以下のことが明らかになった。

ろ過効果のパラメータである λ (β)については、

- ろ過効果(λ_m)は核種の移行抑制に大きな感度を持つ。
- 分布の広がり(λ_d)が多きいほどろ過効果は小さくなる。
が明らかになった。しかし、ろ過効果のモデル化に際しては次のような問題点が考えられた。
- 実際のパラメータがどのあたりの値になるのか不明。
- 今回のモデルではろ過効果で減少した核種は不可逆的であり、ろ過されたコロイド中の核種との間の可逆反応が考慮されていない。

また、疑似コロイドへの吸着特性を表わすパラメータである Kd_3 については次のようなことが明らかになった。

- Kd_3 の値が高くマトリクス拡散の効果が無視できない条件となった場合、 Kd_3 の値が大きくなるにしたがって、核種のマトリクスへの移行量が大きくなる。このため、マトリクス拡散が無視できる条件と比べて破過時間が遅れる。
- 現実的な ξ_1 の範囲では Kd_3 の値の変化に関わらず破過時間への影響は小さい。
- Kd_3 が大きい場合の v_1/v_2 比によって破過時間が変わる。しかし、HDCで決定される流速比は大きくても10%程度であるので、 Kd_3 が大きい値の場合でも流速比の効果は現実的なパラメータの範囲での影響は小さい。

Development of database system for performance assessment

Contents

1. Review of PNC-TDB database	1
2. Development of SDB for ISD database system	2
2.1 Integrated Sorption/Diffusion (ISD) database system	2
2.2 Sorption database (SDB)	3
3. Development of DDB for ISD database system	4
3.1 Diffusion database (DDB)	4
3.2 Measurement of Da of Tc(IV) and U under reduced system	4
3.3 Diffusion experiments for observation of pore structure in compacted bentonite	5
3.3.1 The influence of ratio mixed silica sand on Da of HTO	5
3.3.2 Measurements of Da of HTO in compacted particle bentonite	6
3.3.3 Measurement of Da in fractured compacted bentonite	7
4. Model simulation of porewater pH in bentonite systems	8
4.1 Sensitivity analysis of key parameters in the bentonite model	8
4.2 Model validation of pH in the experiments of C. Oda	9
4.3 Modeling U(VI) adsorption on Kunigel-V1	9
5. Discussion of Integrated Sorption / Diffusion Modeling	10
6. Estimation of the influence of colloid on nuclide migration	11

Figure contents

Figure 2.1.1	Overview of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system. (Wanner, 1995).	2
Figure 3.3.1	The influence of ratio mixed silica sand on Da of HTO.	5
Figure 3.3.2	The comparison of compacted particle bentonite with Kunigel-V1 on Da of HTO.	6

Table contents

Table 3.2.1	Measurement conditions for Da of Tc(IV) and U under reduced system.	4
Table 3.3.2	Measured Da of HTO in compacted bentonite included re-hydroused fracture.	7

1 . Review of PNC-TDB database

PNC is planning to submit a new Performance Assessment Report by March 2000. Basic data on radionuclide behavior required for the safety analysis will be frozen at the end of FY 1997, i.e., March 1998. By this date, a chemical thermodynamic database, PNC_TDB, for the interaction of key radionuclides includes with significant ligands under near-field conditions needs to be established. Key radionuclides include Pu, Th, U, Np, Pa, Am, Cm, Ac, Sa, Ra, Zn, Zr, Pd, Tc, Se, Po, Pb, Nb, Bi, and Sb.

For Pu, Th, U, Np, Pa, Am, Cm, Ac, Sm, Ra, Tc, Se および Po, the review of PNC report was performed. And for the trivalent actinides of Pu(III), Am(III) and Cm(III), all thermodynamic equilibrium constants reported in the literature was compiled. And initial equilibrium constants and appropriate Pitzer ion-interaction parameters for generic trivalent actinide model were selected.

2 .Development of SDB for ISD database system

2.1 Integrated Sorption/Diffusion (ISD) database system

Within the framework of the Integrated Sorption/Diffusion (ISD) database system, an extensive literature search for sorption and diffusion data has been conducted. A framework for data records (bentonite characteristics, groundwater composition), fundamental databases (TDB, ion exchange and surface complexation database), and mechanistic sorption and diffusion models is provided by the ISD system. The final output of the ISD system is the apparent diffusivity, D_a , for PNC key radionuclides. Considering the deadline for the next PNC performance assessment report (March 2000), the bypass or 'shortcut' options provided in the ISD system, in particular the direct establishment of a sorption and diffusion database for key elements, have to be utilized. A brief review of the ISD system is presented, to show how compilations of published K_d and D_a values can be used within the framework of the ISD system. (Figure 2.1.1)

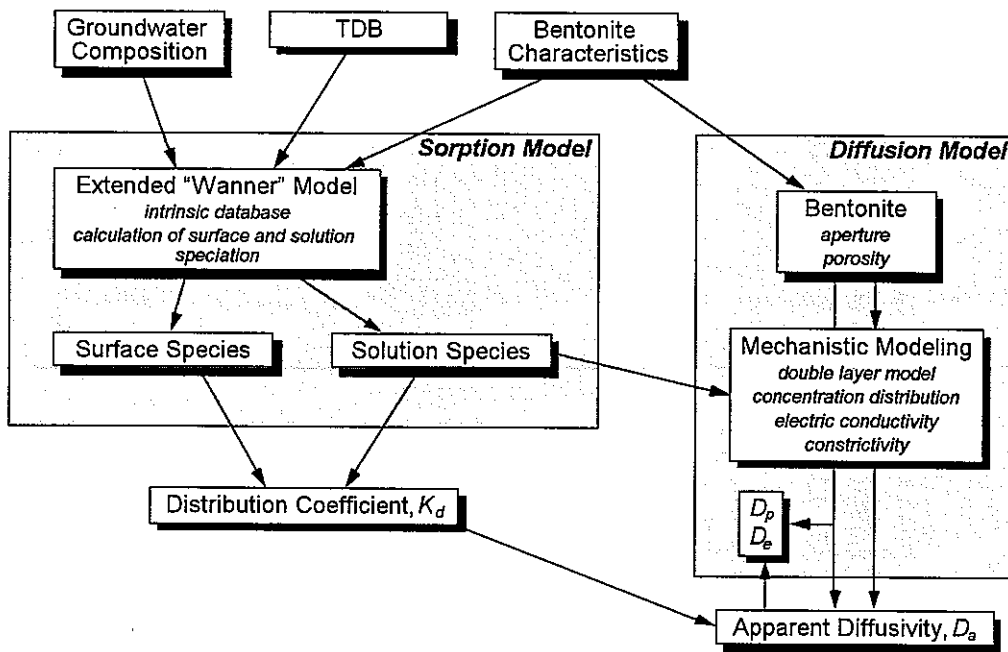


Figure 2.1.1 Overview of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system. (Wanner, 1995).

2.2 Sorption database (SDB)

Within the framework of the Integrated Sorption/Diffusion (ISD) database system, an extensive literature search for sorption and diffusion data for actinium, bismuth, niobium, protactinium, lead, palladium, polonium, antimony, samarium, and zirconium has been conducted. Experimental sorption (SDB) databases and a large amount of additional information are compiled and presented in (i) a condensed fashion in this report, and (ii) in detail in two enclosed Excel files. A preliminary evaluation of the selected data is also presented.

For Pb, a very large amount of data on montmorillonite and other clay minerals, and oxides is available. The distribution coefficients compiled for Pb may be explained through incorporating the relevant thermodynamic data into the mechanistic sorption model contained in the ISD system ('extended Wanner model'). For Bi, Nb, Pa, Po, Sm, and Zr, fewer data with direct relevance for bentonite are available, while for Ac and Sb, only supporting data on oxides, and clayey sediments and soils could be found. Distribution coefficients for all elements except Pb are only evaluated indirectly, since not enough fundamental data are available to model their sorption behavior. For Po, no reliable thermodynamic data are contained in MIN_SURF.2, and no preliminary data selection is carried out. 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. Where possible, however, sorption and diffusion data were combined to conduct a preliminary check of consistency of these data.

These data evaluations are presented as examples of ISD data records for compacted Kunigel-V1 bentonite (dry density = 1800 kg/m^3) in contact with four PNC reference groundwaters. 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 key elements for each bentonite/groundwater system
- predicted surface speciation for Pb, and the K_d value derived from this information
- estimated K_d values for other key elements.
- corresponding D_a values, where available, and calculated D_e values

3 .Development of DDB for ISD database system

3.1 Diffusion database (DDB)

Within the framework of the Integrated Sorption/Diffusion (ISD) database system, an extensive literature search for diffusion data for actinium, bismuth, niobium, protactinium, lead, palladium, polonium, antimony, samarium, and zirconium has been conducted. Experimental diffusion database (DDB) and a large amount of additional information are compiled and presented in (i) a condensed fashion in this report, and (ii) in detail in two enclosed Excel files.

3.2 Measurement of Da of Tc(IV) and U under reduced system

Apparent diffusion coefficients (Da) of Tc(IV) and U were measured in compacted bentonite (Kunigel-V1) under reduced system. Test conditions are shown Table 3.2.1.

Table 3.2.1 Measurement conditions for Da of Tc(IV) and U under reduced system.

Item	Condition
Method	In-diffusion method
Atmosphere	Reduced condition (Ar gas atmosphere)
Nuclide	Tc, U
Solid sample	Bentonite (Kunigel-v1) ϕ 20mm \times 20mm
Dry densty	1.8g/cm ³
Reducing reagent	Na ₂ S ₂ O ₄ solution (0.005mol/l)
The number of repeat	2 times

Apparent diffusion coefficients Da of Tc in compacted bentonite were estimated 1.0×10^{-13} m²/s (at sectioning interval=0.5mm) and 7.5×10^{-14} m²/s (at 0.2mm).

Da of U were estimated 1.2×10^{-13} m²/s (at sectioning interval=0.5mm) and 1.1×10^{-14} m²/s (at 0.2mm).

3.3 Diffusion experiments for observation of pore structure in compacted bentonite

3.3.1 The influence of ratio mixed silica sand on Da of HTO

Apparent diffusion coefficients (D_a) of tritium water (HTO) were measured in compacted bentonite (Kunigel-V1). Dry density of compacted bentonite were adjusted in 0.8, 1.4 and 1.8 g/cm³. The ratio of mixed silica sand were 30 and 50 wt-%.

Measured D_a of HTO were shown in Figure 3.3.1. The influence of ratio mixed silica sand on D_a of HTO was not observed in the range of 0~50 wt-%.

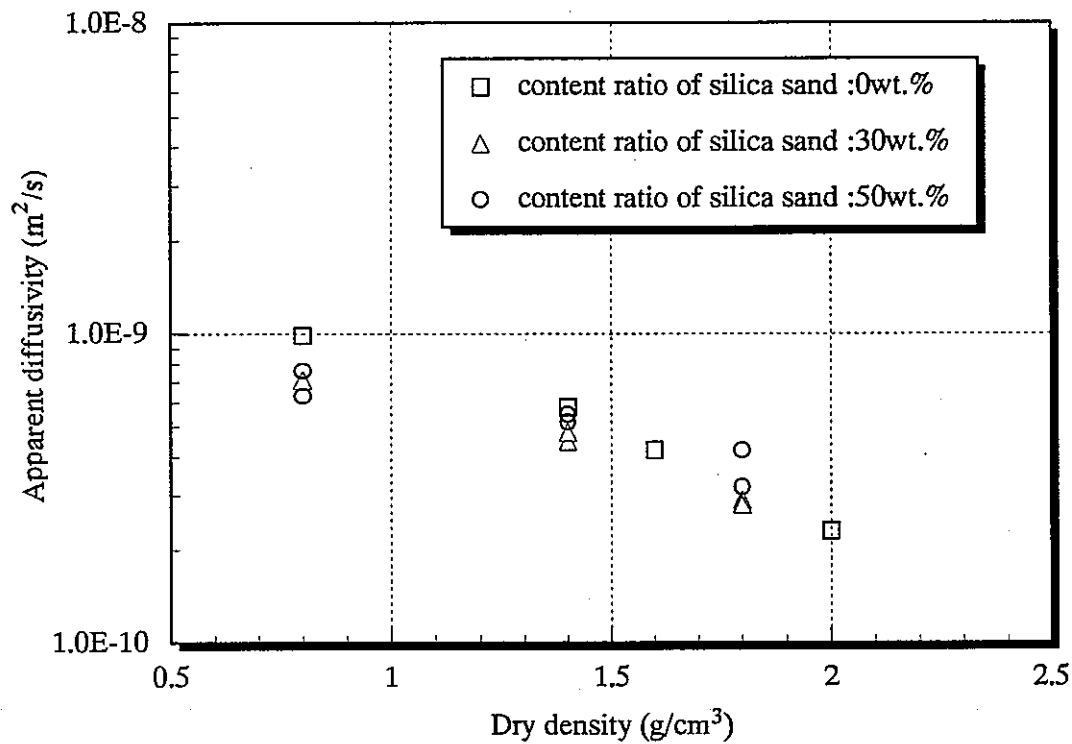


Figure 3.3.1 The influence of ratio mixed silica sand on D_a of HTO.

3.3.2 Measurements of Da of HTO in compacted particle bentonite

Apparent diffusion coefficients (Da) of tritium water (HTO) were measured in compacted particle bentonite, and comparison with one of Kunigel-V1. Dry density of particle bentonite were adjusted in 0.8, 1.4 and 1.8 g/cm³.

Measured Da of HTO were shown in Figure 3.3.2. Da of HTO in compacted particle bentonite were agreed to one of typical bentonite (Kunigel-V1) in the compacted range 0.8~1.8 g/cm³.

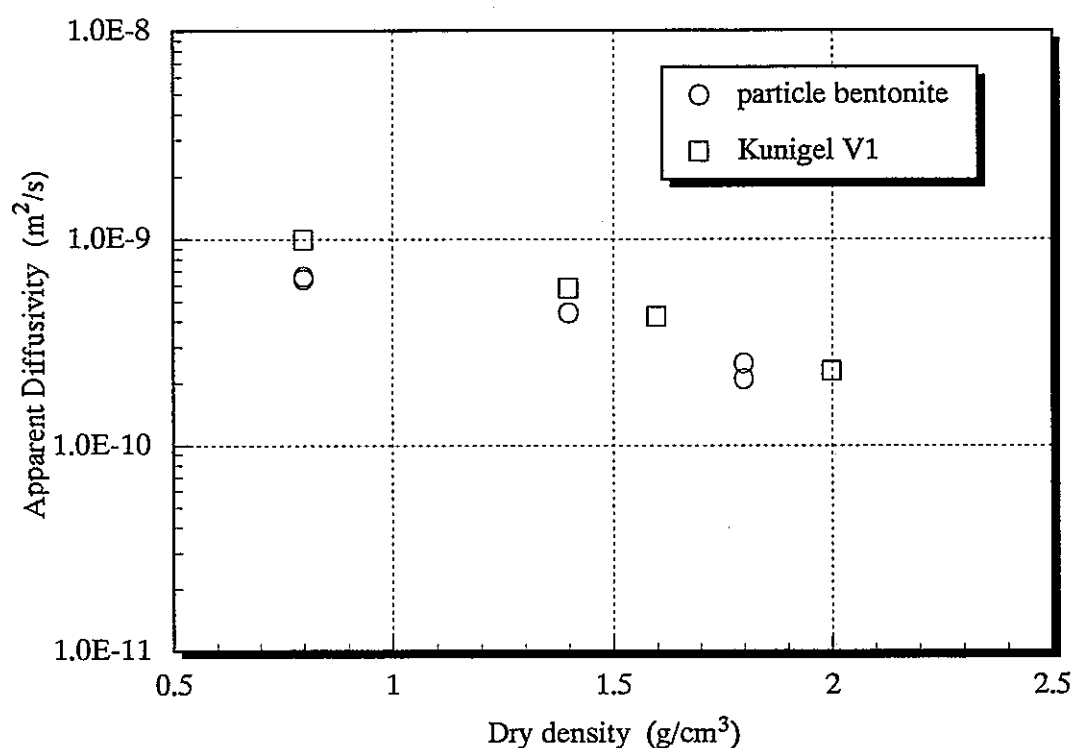


Figure 3.3.2 The comparison of compacted particle bentonite with Kunigel-V1 on Da of HTO.

3.3.3 Measurement of D_a in fractured compacted bentonite

The apparent diffusion coefficients (D_a) of tritiated water (HTO) were measured in fractured compacted bentonite (Kunigel-V1). Dry density of compacted bentonite was adjusted at 1.8 g/cm^3 . A fracture was made in compacted bentonite saturated with water by insertion of spacer (width 1mm). And after removing the spacer, fractured bentonite samples were re-saturated in 7 and 28 days and the D_a were measured.

Measured D_a of HTO were shown in Table 3.3.2. The influence of re-saturation time on D_a of HTO was not observed.

Table 3.3.2 Measured D_a of HTO in fractured compacted

Condition of fracture	D_a of HTO (m^2/s)
Fracture (re-saturation time 7 days)	2.2×10^{-10}
	2.7×10^{-10}
Fracture (re-saturation time 28 days)	2.0×10^{-10}
	2.9×10^{-10}
No fracture	2.6×10^{-10}
	2.6×10^{-10}

4 .Model simulation of porewater pH in bentonite systems

The soluble impurities contained in Kunigel-V1 and Kunipia-F and the protonation/deprotonation reactions occurring at surface hydroxyl groups of the bentonites exert an important influence on porewater pH and speciation. This report presents an analysis of the influence of the dissolution of sodium chloride, gypsum, calcite and pyrite on porewater pH. Further, the influence of CO₂ partial pressure on porewater pH and on uranyl adsorption on Kunigel-V1 was evaluated. The main results and recommendations are summarized as follows:

4.1 Sensitivity analysis of key parameters in the bentonite model

In compacted bentonite it is possible that only a part of the soluble impurities are actually available to the porewater. Since this quantity is unknown, but may very important at the same time, the sensitivity analyses for this report were performed by varying the amounts of soluble impurities (in essence CaSO₄, NaCl, and CaCO₃) between 1/100'000 and 1/1 of the total quantities present. Porewater pH, ionic strength, and edge surface potential of compacted bentonite (dry density 1800 kg/m³) in equilibrium with pure water, in a closed system with respect to atmospheric CO₂ was modeled with the help of the extended Wanner model. The model calculations indicated that:

- The presence of calcite, gypsum and pyrite strongly influences the pH in the compacted bentonite. The equilibrium with calcite increases the pH, while the dissolution of gypsum lowers the pH. The oxidation of pyrite strongly lowers pH in the compacted Kunigel-V1.
- The pH in compacted bentonite is buffered both by the acid/base equilibria at the edge sites of the bentonite and by the carbonate buffer system.
- The assumption of a closed system with respect to CO₂ results in high CO₂ partial pressures, due to calcite dissolution.

The amount of soluble impurities in bentonite will decrease gradually in a repository. The long-term evolution of the pH in the bentonite near field has not been assessed quantitatively in the present study. However, it can be expected that after depletion of all the calcium-containing impurities, the bentonite will be in close equilibrium with the surrounding groundwater. The pH of the bentonite porewater is then expected to be very similar to that of the groundwater. Under oxidizing conditions, pyrite will oxidize and the SO₄²⁻ resulting from pyrite dissolution will be gradually removed from the system, while the Fe will precipitate as solid Fe-(hydr)oxide.

4.2 Model validation of pH in the experiments of C. Oda

Oda (1996) carried out experiments with both Kunigel-V1 and Kunipia-F in 0.5 M NaCl in a glove box under N₂-atmosphere. With model calculations, the influence of the partial dissolution of CaSO₄ and of CO₂ pressure on the experimentally determined pH values is simulated. The following conclusions can be drawn:

- Calculations carried out under the assumption of a system closed with respect to atmospheric CO₂ largely underestimate the measured pH values, because the dissolution of CaCO₃(s) produces a CO₂ partial pressure which is ten times larger than in the atmosphere. Calculations carried out under the assumption of an open system in equilibrium with a relatively low CO₂ partial pressure may be a better representation of the situation in the experimental tubes during pH measurements, and agree much better with the experimentally measured pH values.
- Experiments aimed at investigating the influence of the edge sites may best be performed in open systems with constant, controlled and low CO₂ partial pressures.

4.3 Modeling U(VI) adsorption on Kunigel-V1

Baston et al. (1995) presented a combined experimental and modeling study of the sorption of uranium and technetium on Kunigel-V1. The experiments were carried out at room temperature in polypropylene tubes in a N₂-atmosphere glove-box. For the modeling of uranium and technetium sorption on Kunigel-V1, Baston et al. (1995) assumed as sorbent an iron hydroxide (goethite) surface phase, present as a coating on the smectite. The approach of Baston et al. (1995) is compared with an approach based on the extended Wanner model:

- According to our model results, the pH value of 10.2 reported by Baston et al. (1995) makes it unlikely that significant amounts of pyrite have dissolved to cover the external surface of the montmorillonite as Fe hydroxides.
- The stability of U(VI)-carbonate complexes renders the actual CO₂ partial pressure present in the experiments crucial for the sorption of the uranyl cations. For the experimental conditions of the experiments carried out by Baston et al. (1995), it is impossible to establish a CO₂ pressure (CO₂ from CaCO₃ dissolution escapes into the N₂-atmosphere). Therefore it was not tried to fit the CO₂ partial pressure to reach a better agreement, although our results show that perfect agreement of experimental and model data may be accomplished by using pCO₂ as a fitting parameter.

5 .Discussion of Integrated Sorption / Diffusion Modeling

For the ISD system to be consistent, it is necessary that the sorption and diffusion models used are compatible with each other. I. e., both models must be based on the same concept of the clay/water interface. The compatibility of the sorption and diffusion model was demonstrated by combining both models to describe successfully the diffusion of Cs through Kunigel-V1 and Kunipia-F bentonite at dry densities from 400 to 2000 kg/m³ (Ochs et al., 1996). It also became apparent, though, that there are some conceptual differences between the sorption and diffusion models used within the ISD system:

- (1) ion exchange is modeled by assuming that no unoccupied ion exchange sites exist, and without explicitly taking into account electrostatic effects, and
- (2) diffusion is modeled based on a Stern-Gouy diffuse double layer model (DDLDM); i. e., sorption in the Stern layer is distinguished from accumulation in the diffuse layer.

These conceptual differences gave rise to concerns regarding the consistency of sorption and diffusion models, as well as the validity of using batch experiments to generate sorption data for use in diffusion models.

Important points of this ongoing discussion are treated to some detail in this report. Relevant basic properties of the clay/water interface are synthesized and applied to the ISD concept. In addition, the opinion of several international experts was obtained, and important points are presented here.

6 . Impact of colloids on nuclide migration in geosphere

Parameter sensitivity analysis has been made on the effects of colloids on nuclide transport using NAGASAKI model. The parameters include filter coefficient and sorption coefficient of nuclides onto colloids as well as relevant parameters such as matrix diffusivity of nuclides, volume fraction of colloids, relative flow velocity between nuclide and colloid. The results obtained are summarized as follows;

On the effects of filter coefficient, it has been clarified that ;

- mean filter coefficient has large sensitivity on nuclide migration,
- filtration effect decreases at larger distribution of filter coefficient.

In these analysis, these technical issues have been identified that

- filter coefficient includes uncertainties because of the lack of data,
- reversible sorption of filtered colloids are not considered in this model.

On the effects of sorption coefficient of nuclides onto colloids (K_d), sensitivity analysis shows that ;

- when K_d and matrix diffusivity have large values, resulted enhancement of matrix diffusion can retard the breakthrough of colloids,
- effect of colloid volume fraction is presumably negligible for any K_d value,
- though relative flow velocity can introduce limited effect on the breakthrough only for large K_d , taking possible variation range of relative velocity, this parameter can not give essential effects on nuclide migration.