

性能評価で用いる分配係数の設定と現象論的
収着モデルの適用性について
— OECD / NEA Sorption Workshop における議論 —

1998年8月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 (Tokai Works)

技術開発推進部 技術管理室

(Technology Management Section)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to : Technology Management Section, Tokai Works. Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4-33, Muramatsu, Ooaza, Tokai, Naka-gun, Ibaraki, 319-1194, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)
1998

性能評価で用いる分配係数の設定と現象論的収着モデルの適用性について
— OECD/NEA Sorption Workshop における議論 —

澁谷 朝紀・油井 三和

要 旨

本ワークショップは、放射性廃棄物地層処分の観点から、現象論的収着モデル（イオン交換モデル、表面錯体モデル等）の有効性について検討を行うために開催された会議で、13か国38機関から合計53名が参加して行われた。本会議は、大きく6つのセッションから構成され、性能評価のための収着データ（分配係数；Kd）の予測および設定したKdの信頼性を補完するために用いる現象論的収着モデルの現状、最新の収着現象の研究及び現象論的収着モデルに関する知見を中心に、核種の収着挙動における現象論的モデルの性能評価への適用性について各国の研究開発に関するアプローチ、現象論的収着モデルの現状、Kdの予測、Kdの信頼性、Kdの原位置条件への適用性の問題点について議論し、今後の研究の方向性の検討を行った。

動燃事業団では、本会議で現象論的収着モデルの性能評価への適用性に関する発表を行い、現象論的収着モデルを用いることによって、バッチ法による収着実験で得られたKdを説明することが可能であるが、拡散実験から得られたKdについては、本モデルだけで説明することが困難であることを示した。発表では、この原因として、核種の移行経路、岩石中の空隙構造に起因する核種の遅延効果の評価が現段階では困難であることを指摘した。これらの結果から、現象論的収着モデルは、性能評価で用いるKdを直接算出するために用いるのではなく、設定したKdの信頼性の補完、環境の変化に伴うKdの変動幅の推定に用いるべきであるとの動燃事業団としての見解を示した。本発表で示した圧縮ベントナイト中でのウランのKd及びモデル化については多くの議論が得られ、その手法、結果については妥当であるとの意見が出された。Uについては、近年現象論的収着モデルを用いた多くの研究がなされており、本結果が確証研究のケーススタディーになりうるとのコメントも出された。

現象論的収着モデルについては従来から電気二重層モデルを中心とした研究が行われてきたが、スイスのPSIからは、スメクタイトへの核種の収着挙動を正確に研究した例が紹介され、スメクタイトについては電気二重層を考慮しないモデルがむしろ妥当であるという結論を導き注目を集めた。この結果については専門家から電荷の高い核種についても検討を行った上で結論を出すべきであるとのコメントが出された。

現象論的収着モデルの性能評価への適用性に関する議論では、本モデルを用いて推定したKdは直接性能評価へ適用することはできないとの意見が大勢を占めた。これは、モデル化の中で用いる幾つかのパラメータ（岩盤中の核種の移行経路、核種と接触する鉱物、空隙水の化学的特性等）の推定に多くの仮定を含むことが予想されるためである。しかし、本モデルを用いることによって、環境条件の変化に伴うKdを推定できることから、性能評価で設定したKdの信頼性を補完することは可能であるとの意見も多く出された。本会議では、今後の方針として本モデルの研究については奨励されたが、性能評価への適用の可否に対しては明確なコンセンサスは得られなかった。OECD/NEAでは、本会議の内容を基に、1998年10月までに報告書を完成させる予定である。

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

性能評価で用いる分配係数の設定と現象論的収着モデルの適用性について

— OECD/NEA Sorption Workshop における議論 —

目次

1. 概要.....	1
2. 会議開催期間及び場所.....	1
3. 参加機関及び人数.....	1
4. 会議内容.....	2
4.1 セッション1 「Kd と性能評価について」	2
4.2 セッション2 「性能評価のための化学的モデルと Kd」	3
4.3 セッション3 「収着モデルの天然系への適用性」	4
4.4 セッション4 「天然における収着挙動の理解及び評価に対する現象論的モデルの適用性」	8
4.5 セッション5 「議論」	13
4.6 セッション6 「まとめ」	19
5. 第二次とりまとめに向けての事業団の方針	19

1. 概要

本ワークショップは、放射性廃棄物地層処分の観点から、現象論的収着モデル（表面錯体モデル、イオン交換モデル等の収着モデル）の有効性について検討を行うために開催された会議で、13カ国38機関から合計58名が参加して行われた。本会議では、核種の収着挙動における現象論的収着モデルの性能評価への適用性について、各国の研究開発に関するアプローチ、現象論的収着モデルの現状、Kd値の予測、Kd値の信頼性、Kd値の原位置条件への適用性の問題点について議論し、今後の研究の方向性の検討を行った。議論は主に、性能評価のための信頼性の高い収着データセットの整備及びその妥当性の評価をどのように行うか、現象論的モデルはどのような意味で有効か、性能評価への現象論的モデル使用の必要性を裏付けるためには、どのような試験が必要かといった点に焦点が当てられた。

2. 会議開催期間及び場所

平成9年5月6日～8日 Linton Lodge Hotel, Oxford, UK.

3. 参加機関及び人数

本会議には、

ベルギー 2名 (ONDRAF, CEN-SCK 各1名)

チェコ共和国 2名 (チェコ工科大学)

フィンランド 3名 (ヘルシンキ大学、VTT, Posiva 各1名)

フランス 5名 (ANDRA 2名, CEA, GRECI, IPSN 各1名)

日本 1名 (PNC)

韓国 1名 (KAERI)

スウェーデン 2名 (Chalmers 工科大学, SKI 各1名)

スイス 5名 (PSI 2名, HSK, BMG, Nagra 各1名)

イギリス 13名 (BNFL, AEA 各4名, Galson Science 2名, Nirex, BGS, QuantiSci 各1名)

アメリカ 7名 (Sandia 国立研究所 2名、USGS, Los Alamos, NRC, SWRI,
スタンフォード大学 各1名)

ドイツ 2名 (Rossendorf 研究所)

オーストラリア 2名 (ANSTO, New South Wales 大学)

そのほか、コンサルタント2名 (SGN, QuantiSci) 及び事務局1名 (OECD/NEA) の合計53名が参加した。

4. 会議内容

本会議は、6つのセッションから構成され、セッション1のテーマは「Kdと性能評価について」で、性能評価の観点、レビューアーの観点からのKdについて議論された。セッション2のテーマは「性能評価のための化学的モデルとKd」でキーとなるパラメータ及びそれらの取得方法について、実験者とモデラーからそれぞれ発表があった。セッション3のテーマは「収着モデルの天然系への適用性」で、収着モデルを天然系へいかに適用するか、トップダウン及びボトムアップのアプローチについて発表があった。放射性廃棄物以外の分野も含むいくつかのプロジェクトでの例についても報告があった。セッション4は「天然における収着挙動の理解及び評価に対する現象論的モデルの適用性」について、最先端の研究についての紹介があった。セッション5は本会議の議論として、技術的な議論及び性能評価へのリンクに関するパネルディスカッションが行われた。セッション6では、本会議のまとめが行われた。セッションの概要を以下に示す。

4.1 セッション1「Kdと性能評価について」

本セッションでは最初にNirexのDr.A.HooperよりNirex'95で行ったKd設定方法についての紹介があった。Nirexでは、性能評価にKdを用いているが、Kdは実験条件によって大きく変動するため、実験によって得られたKd値を統計学的に処理し、確率密度関数(PDF; Probability Density Functions)を与えることによってその信頼性を評価している。Kdの設定に際しては、1つの核種についてその信頼性に応じて7種類のKd値を設定している。さらに、未粉碎岩石(intact rock)中のKdについては補正ファクター β を、バッチ法で得られたKdに掛け合わせることによって計算し、最終的に性能評価へ与える分配係数を決定している。本発表では、例としてNirex'95で行ったBVG(Borrowdale Volcanic Group)への20元素の分配係数について評価した結果を示した。

また、Dr.H.Wannerは、レビューアーの立場から、Kdの設定について講演し、Dr.A.Hooperと同様にintact rock中のKdをバッチ法で得られた値から評価する際には、不確実性をどのように取り扱うかを明確にすべきであるとの意見を述べた。処分環境での核種移行挙動を評価する場合、Kd以外にも地下水の変化、移流、分散、表面拡散等の評価を行う必要があり、個々に複雑なモデルを適用し、組み合わせることによって不確実性は大きなものになる。この現状を踏まえると、性能評価で用いる現象論的収着モデルは、できる限り単純なものがよいとの意見を述べた。重要なのは、収着挙動の詳細なモデル化ではなく、性能評価で設定したKdが信頼できる値であることをどのように評価するかということである。一方、保守的なKdの設定について、多くの性能評価研究者は、保守的→ワーストケース→実験値の最も低い値→できる限り小さい値→現実的な値より1/10の値という考え方で設定を行っているが、現実的には実験結果及びモデル予測結果等から、各元素に合った設定を行うことが重要であるとの見解を示した。さらに、レビューのポイントとして以下の5項を挙げた。

- ・得られた Kd 値の妥当性；一般的な経験を元にした知見、評価を考慮しても、得られた Kd 値が妥当であるか？
- ・データ選定手順の明確さ；どうやって行ったか、なぜ選んだか、固相や液相、還元条件か？、安全解析上有益か？
- ・最先端の考え方との整合性；関連した文献の収集状況、新しい知見が導入されているか？
- ・物質移行モデルで用いる値との整合性；得られた Kd 値と拡散試験で得られた値(みかけの拡散係数(Da), 実効拡散係数(De)等)に整合があるか？
- ・不確実性の処理；どうやって不確実性を処理するか、どうやって不確実性を安全評価へ取り込むか？

不確実性をどのように性能評価へ取り込むかについては、今後、我が国の性能評価においても十分議論を行うことが重要であると考えられる。

4.2 セッション2「性能評価のための化学的モデルと Kd」

本セッションでは、コンサルタントの Dr.S.Altmann より、key questions, key parameter、Kd の研究のための戦略について発表があった。

性能評価に対する key questions として、

- ・ Kd の空間的変化；どんなおおよその Kd を用いるか？異なった拡散場では異なった値を用いるか？
 - ・ Kd の時間的変化；設定された Kd は性能評価のタイムスケールの中で一定の値を用いるのか？
- を挙げた。

key となる物理的パラメータについては

- ・全空隙体積；通常の岩石中の空隙及び核種の移行空隙
 - ・空隙内表面積；核種移行に寄与する空隙の表面積及び収着サイト濃度
- が挙げられ、特に亀裂性媒体については、マトリックス部分の体積及び表面積と亀裂中の体積及び表面積とを区別する必要があることを示した。

key となる化学的パラメータについては

- ・収着化学種、溶存量
- ・空隙水の化学組成
- ・仮定する平衡反応と平衡定数

性能評価へ収着モデルを適用する手順として、以下を示した。

・ボトムアップアプローチ

代表的な天然試料の採取→測定（表面固相の同定、地下水化学の特定）→支配的反應の抽出→単純な chemical thermodynamic modelling →より複雑な chemical thermodynamic modelling

・トップダウンアプローチ

代表的な天然試料の採取→より複雑な chemical thermodynamic modelling⇔確認→必要であれば単純な chemical thermodynamic modelling

そして、性能評価へ適用するためには、key となる物理的パラメータの特定、Kd のパラメータ依存性（地下水や鉱物の変化に対応できるもの）を把握した上で、他の化学的に異なった実験条件における Kd の推定を行い確認を行う。さらに、原位置試験で得られた Kd を許容範囲で（どの程度かは明確な基準がないが）予測しうることを確認することが重要であることを示した。

4.3 セッション3 「収着モデルの天然系への適用性」

本セッションでは、「収着モデルの天然系への適用性」というタイトルで、性能評価に携わっている研究者の立場から発表があった。本議論では、ベントナイト及び堆積岩のような多孔質媒体中の核種移行挙動については、比較的化学種が単純である Cs, Se, Zn についてある程度現象論的収着モデルを用いることによって説明が可能であるものの、アクチニドのような複雑な化学形態を示す元素の移行挙動や、花崗岩や変成岩のような亀裂性媒体中の移行挙動については、現象論的収着モデルだけで評価を行うことは困難であることが示された。

AEA の Dr. C.Tweed は、性能評価へ適用する収着実験データの基本的な考え方として、

- (1) Kd の信頼性評価は、さまざまな実験から得られる Kd から求めた確率密度関数 (PDF) を用いて行う。また、バッチ法の収着試験で得られた Kd 値は、未粉碎岩石へ単純には適用できないため、岩体中の幾何形状を考慮したスケールファクターを用いておおよその岩体中の Kd を推定する。
- (2) 線形吸着、可逆吸着を仮定し、共沈及び鉱物化は考慮しない。
- (3) 高い酸化状態の Kd (U(VI), Se(VI)等) を用いる。これは、経験的に、還元条件下で得られた Kd の方が高いことが知られており、酸化状態で得られた Kd を設定することは Kd の保守性を担保できると考えられる。
- (4) 室温のデータを用いる。これは、経験的に Kd の温度依存性が小さいことが知られているためである。
- (5) 飽和の効果は考えない（定常拡散は考慮しない）。

ことを挙げた。また、これらの値の信頼性を担保するために、現象論的収着モデル、原位置での実験結果も参照することを示した。発表では、実際に Sellafield サイトでの U の Kd を評価した例を示し、U の移行経路に鉄鉱物があり、炭酸濃度の低いケースで 100,000ml/g、石英、方解石が支配的で炭酸濃度が高いケースで 0.01 ml/g であった。

SKI の Dr.S.Wingefors は、スウェーデンにおける SITE-94 での Kd 設定手法に関して発表を行った。SITE-94 では、ベントナイト及び Äspo 仮想処分場の岩石を想定した核種の分配係数を設定しており、設定に用いたデータは

- ・ 1989 年以降の文献値
- ・ 1989 年以前については OECD/NEA の Sorption Data Base の値
- ・ 以前の性能評価報告書（スウェーデンのみならず、スイス、フィンランドを含む）の値

である。また、設定では蒸留水系の地下水を考慮し、酸化状態は、酸化条件、還元条件の 2 種類を考慮した。岩石に対する Kd については、亀裂充填鉱物を考慮せず（保守的に）、遅延係数は母岩中へのマトリックス拡散と母岩への核種の収着のみから評価を行っていた。選定された値は、実験値の低い値を基に保守的に決定されている。

SITE-94 では、試験的に Np(V) について現象論的収着モデルを用いて、バッチ法で得られた Kd 値を評価している。本解析では拡散層モデル(Dzombak and Morel, 1991)を用いており、収着サイトは鉄酸化水酸化物のコーティングを考慮して決定している。これらの結果では、バッチ法で得られた Kd とモデル化によって予測した Kd はほぼ同様の値を示した。しかし、核種移行挙動の評価に現象論的収着モデルを適用するためには、いくつかの仮定（可逆反応を仮定、速度論は考慮せず、Kd は移行経路・化学条件によらず一定、均一な収着固相等）に不備があると考察し、現象論的収着モデルを性能評価へ適用するためには、これらの仮定をいかに評価するかが重要であるとの見解を示した。ただし、収着モデルに用いられた実験値については、さまざまな Kd のパラメータ依存性が調べられており、熱力学的意味があると位置づけている。

PSI の Dr.B.Bayens は、Ni, Zn, Ca, Mn, Mg のスメクタイトへの収着メカニズムを実験的に詳細に記述し、バッチ法によるこれらの元素の収着実験から、これらの支配的な収着メカニズムが pH によって異なり、低 pH 側ではイオン交換反応、高 pH 側では表面錯体生成反応がそれぞれ支配的に生じていることを示した。また、スメクタイトの表面水和基への H⁺ の収着量を酸塩基滴定法を用いて測定した結果、表面水和基には少なくとも 2 種類の収着サイトが存在することが推定された。また、これらの収着挙動について表面錯体モデルによるモデル化を行った結果、スメクタイトと収着する化学種との電気的な相互作用を考慮しないモデルがもっとも実験値をよく説明できることが示された。本結果については、金属氧化物等への収着挙動を研究している Dr.J.Davis, Prof.J.O.Leckie らから、電気的な相互作用の存在は否定できないこと、電気的な相互作用を否定する場合、III 価、IV 価のような高い電荷を持つ元素の収着挙動を把握する必

要があるとのコメントが出された。しかし、処分環境を想定した場合、(1) +III, +IV 価を持つ陽イオンの存在は考えられないこと、(2) -III, -IV 価ではほとんど吸着しないこと、(3) 地下水には多くのイオンが含まれ、吸着サイトは何らかの元素ですでに占有されている可能性があり、放射性核種はこれらの元素とイオン交換的に吸着する（この場合、静電的な効果は無視される）ことが考えられること、(4) 吸着する核種に対して吸着サイトがはるかに多い場合、一般に吸着等温線が成り立つことが知られており、仮に電位勾配によって核種の活量に変化しても分配係数にはほとんど影響しないことが考えられること等を考慮すると、性能評価に用いる吸着モデルに、電気二重層モデルのような電氣的相互作用を考慮したモデルは必ずしも必要がないのではないかと意見も多く出された。

動燃事業団からは、Cs, Se, U のベントナイトへの吸着挙動に関する研究として、Cs については Cs 濃度及び液固比、Se については pH、U については共存イオン濃度、液固比、酸化状態をそれぞれパラメータとした Kd 値の算出及びイオン交換モデルまたは表面錯体モデルを用いた解析結果について紹介を行った。また、圧縮ベントナイト中の Cs, Se, U の拡散実験から評価された Kd についても、同様にモデル解析を行った結果の紹介を行った。この中で、イオン交換モデル及び表面錯体モデルによって計算された Kd 値は、バッチ法で得られた Kd をよく説明できるが、拡散実験から得られた Kd 値は説明できないことを示した。これは、圧縮ベントナイト中の空隙水組成、核種移行経路上の吸着サイト濃度の評価が現段階では困難であるためである。発表では、これらのことから現象論的吸着モデルは、性能評価で用いる Kd を直接算出するために用いるのではなく、設定した Kd の信頼性の補完、環境の変化に伴う Kd の変動幅の推定に用いるべきであるとの動燃事業団としての見解を示した。本発表で示した圧縮ベントナイト中の U の吸着挙動については多くの議論が得られ、Through-Diffusion 法で得られた De については、その評価手法について若干議論が残るものの、De と In-Diffusion 法で得られた Da から Kd を算出する手法についてはおおむね妥当であるとの意見が出された。本データについては、圧縮ベントナイト中の U の Kd に関するデータは少ない点、U の吸着挙動に関する研究及びモデル化研究については多くの研究者によって行われている点、U の熱力学データが比較的信頼できると考えられる点等から、現象論的吸着モデルの確証研究に用いることが可能であるというコメントも得られた。

KAERI の Dr.Y-H.Cho は、韓国での研究例を示し、現象論的吸着モデルについては FeOOH への表面錯体モデルを中心とした研究を行っているものの、性能評価へは、既存の実験データを基にした吸着データベースが有効であり、モデル化は、Langmuir, Freundlich の吸着等温線を基にした経験的なモデルを適用することが望ましいとの見解を示した。また、天然の岩石では、風化に際し、FeOOH だけでなく、MnO₂ の寄与も大きくなることを示した。MnO₂ は、等電点が高く (pH=12)、処分環境下で陰イオンの吸着に大きな効果があることが期待されている。

ANSTO の Dr.T.Payne は、U(VI)のフェリハイドライト ($\text{Fe}_{10}\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ →鉄の風化生成物) 及びカオリナイトへの収着挙動に関する研究を行い、フェリハイドライトの表面水和基に2種類の収着サイトが存在すること、Uの収着挙動が炭酸濃度の上昇によって変化し、フェリハイドライト、カオリナイトともに炭酸濃度の上昇とともにKdが減少することを示した。また、KdのpH依存性も確認され、フェリハイドライト、カオリナイトともに中性付近でKdの最大値を示し、酸性側、アルカリ性側でKdが減少する傾向が確認された。これらの傾向は表面錯体モデルを用いた解析によっても同様の傾向が支持された。また、オーストラリアのクンガラ・ウラン鉱床におけるU(VI)の移行挙動から評価した分配値(P値として表現; Partitioning value)は、原位置条件と同様の条件で行った室内実験から得られたKd値とある程度傾向性が一致することも示された。しかし、原位置でのP値にはコロイドや沈殿の影響も存在しているため、実際に原位置での収着挙動を収着モデルから説明することは困難であり、さらに現象論的収着モデルを処分環境における核種移行挙動評価へ適用するためには、時間スケール、空間的な広がり、環境条件の複雑さといった unknown なパラメータを設定しなければならず、現段階ではこれを評価することは困難であるとの見解を示した。

ONDRAF の Dr.R.Gens はベルギーで行っている核種移行実験の紹介を行い、Boom Clay を用いた移流拡散実験から、弱いKdを示す元素については動水勾配の大きさによって移流支配または拡散支配で移行するが、高いKdを示す元素については、高い動水勾配がかかっても拡散支配で移行することを示した。また、同様の実験を原位置で行った結果、すべての元素で拡散支配で移行することが確認された。現象論的収着モデルに関しては、拡散実験から得られる遅延係数の評価に用いることを検討しているものの現段階では具体的な適用例や考え方は出されなかった。

セッションの最後はUSGSの Dr.J.Davis が下水廃棄物に汚染された砂岩及び砂れき層中のZnの移行挙動について、表面錯体モデルを用いて行った評価結果について紹介した。用いた表面錯体モデルは電気二重層モデルであり、収着サイトはAlOH基及びFeOH基についてそれぞれ weak site (収着能力自体は低いが、収着サイト濃度は高い), strong site (高い収着能力を持つものの、収着サイト濃度は低い) を考慮した。これらの収着サイトとZnとの反応定数は文献で得られた値を用いている。モデル化の結果、バッチ法による収着実験結果については本モデルで説明できることが示された。また、これらのパラメータと、別途原位置での広域トレーサー実験から得られた堆積岩中の空隙特性値を用いて原位置でのZnの移行挙動を評価した結果、原位置でのZnの移行挙動は本モデルを用いることによって説明できることが示された。本解析においては核種移行コード HYDROGEOCHEM が用いられている。

4.4 セッション4「天然における収着挙動の理解及び評価に対する現象論的モデルの適用性」

本セッションでは、「天然における収着挙動の理解及び評価に対する現象論的モデルの適用性」というタイトルで、収着モデルを用いた研究が紹介された。最近の収着モデルでは、収着サイトを2種類以上仮定するモデルが多く、これらのサイトは電気二重層モデルでは strong site 及び weak site、電気三重層モデルでは inner sphere (電気三重層の内側)、outer sphere (電気三重層の外側) として記述されている。また、複雑な化学組成を持つ鉱物に対する収着メカニズムについては、それらに含有される単純な化学組成を持つ金属酸化物への収着を考慮することでおおむね説明できることが示されている。天然の系では SiOH 基、AlOH 基、FeOH 基の3種類の官能基及び粘土の層間がほぼ支配的な収着サイトであり、これらについてはほぼ参加者の間で一致した見解であった。セッション3で議論されたように、従来の電気化学的反応から、いわゆる“静電項”(固相と溶液の界面反応を評価するためには、固相表面と表面近傍の核種の活量との関係を議論する必要がある。ここで用いる静電項は、固相表面近傍の核種の活量とバルクの溶液の核種の濃度との差を補正するために必要な項、一般的にポアソン-ボルツマンの補正項が用いられる)を考慮しないモデルについても提案された。また、拡張 Wanner モデル、配位子交換モデルといった従来現象論的収着モデルに用いられていない新しいモデルについても議論がなされた。最後に、参考として圧縮ベントナイト中の核種移行評価に収着モデルを応用する例も2件あり(その他にセッション2で1件)、いずれも動燃事業団で得られた拡散実験をベースに議論されていた。

発表内容の概要を以下に示す。

Dr.L.Duro ; Cd の am-Fe(OH)₃, TiO₂ への収着挙動についてバッチ法による収着実験及び表面錯体モデルによる解析を行っている(ここで、am はアモルファスを示す)。個々の実験データは、am-Fe(OH)₃, TiO₂ の表面特性値及び固相と Cd の反応定数をそれぞれ与えることによって評価可能であることを示した。また、これらのモデルは am-Fe(OH)₃, TiO₂ の混在する系でも適用可能であることを示した。

Dr.D.Waite ; U(VI) の am-FeOOH への収着挙動についてバッチ法の収着実験結果及びクンガラウラン鉱床の風化帯の岩石(主な鉱物はカオリナイト)を用いた逐次抽出法による収着箇所の同定を行った結果を紹介した。U(VI) は主に鉱物表面の鉄に被覆された部分に濃集しており、濃集部にはほかにも Al, Si, P 等が存在している。また、この鉄コーティング部を詳細に測定した結果、ほとんどがアモルファスであるが、一部ゲーサイト(針鉄鉱)のような結晶パターンを示す構造も確認されている。また、逐次抽出法による H⁺ の脱離挙動から、am-FeOOH についてはフェリハイドライトのような2つの収着サイトを持つことが推定された。表面錯体モデルでは、逐次抽出法によって得

られた U(VI) の脱離挙動から、表面錯体として収着している U(VI) についてモデル化を行い、表面錯体モデルが天然の岩石の収着挙動を説明できることを示すとともに、天然の岩石への核種の収着挙動を表面錯体モデルを用いて説明するためには、鉱物化及び沈殿物として取り込まれた核種と収着している核種とを明確に分ける必要があることを示した。

Dr.D.Turner ; U(VI) の収着挙動に関する研究を行い、収着挙動の固液比依存性から、Kd ではなく、Ka で規格化すると、ほぼ同様の値を示すことが確認された。本結果については Np(V) についても同様の傾向が観察されている。また、いずれの核種も水酸化化学種を形成すると考えられる領域では Kd が高いものの、炭酸錯体を形成すると考えられる領域では Kd が低下することが確認された。

Dr.C.Linklater ; Sellafield サイトに産出する堆積岩への U(VI) の収着挙動に関する研究を行い、表面錯体モデル（電気三重層モデル）による解析を行っている。本研究では収着サイトは、堆積岩表面を被覆している赤鉄鉱を仮定しており、U(VI) の化学種は電気三重層の内側に UO_2OH^+ 、 UO_2CO_3 が収着し、外側に $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^-$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{OH}$ がそれぞれ収着する。本研究については、凝灰岩に対する U(VI) の収着挙動とモデル化による解析結果が一致していない点が指摘されていた。

Dr.M.Olin ; 本研究では Ni の天然の SiO_2 、ゲーサイト、カオリナイトへの収着挙動の研究が行われた。この結果、Ni のゲーサイトへの収着挙動については表面錯体モデルを用いてある程度説明できるものの、 SiO_2 、カオリナイトへの収着挙動については説明が困難であることを示した。

また、狭い空隙中の電位分布について考察を行っており、イオン排斥パラメータ(k) を、イオン強度と空隙幅から計算し、圧縮ベントナイトのような狭い空隙中での Kd や溶解度算出のためには、固相表面の電気的な相互作用による陽イオン、陰イオンの濃度の変化を考慮すべきとの意見を示した。また、本モデルでは、陽イオン化学種については固相表面近傍で濃度が上昇するため、表面拡散の driving force になる可能性もあることを示唆した。

Dr.K.Bond ; U(VI) と Pu(VI) の白雲母、緑泥石への収着挙動に関する研究を行い、電気三重層モデルによるモデル化を行っている。白雲母については SiOH 基、AlOH 基への収着を考慮し、サイト濃度はそれぞれ 1:1 を仮定している。一方緑泥石については、SiOH 基、AlOH 基、FeOH 基への収着を考慮し、サイト濃度はそれぞれ 5:5:6 を仮定している。この結果、天然に産出する複雑な化学組成を持つ鉱物の Kd 算出に際しても支配的な反応を考慮した表面錯体モデルの適用が可能であることが示された。

Dr.M.Crawford; 本発表では CHEMVAL2 収着プロジェクトで得られた結果についての発表があった。CHEMVAL 2 収着プロジェクトでは、MinUSil 5 (シリカ鉱物) への H⁺ 滴定実験及び Ni の収着挙動の pH 依存性結果について表面錯体モデルを用いてモデル化を行っている。本結果では、多くのモデラーが異なった収着モデルを用いて解析を行っていたが、得られた結果はどれも実験値をよく説明できるものであった。また、intact な Clasach Sandstone 中の U(VI) の移行挙動を評価するために実験室でのカラム実験を行った。本実験では、U 単体での移行、U に Cd, EDTA, サッカリン酸(saccharic acid) をそれぞれ別々に混合した場合の移行挙動について評価を行った。この結果、Cd, EDTA については U の移行挙動に変化はみられないものの、サッカリン酸を用いた実験では U の拡散係数は高くなった。これらの実験結果についても、U の熱力学データ、実効拡散係数、K_d を用いた核種移行計算によって説明することができることがわかった。本解析で用いた K_d は、U の拡散に寄与する有効表面積を与えることによって、収着モデルから算出している。

これらの結果から、収着モデルを天然の岩石の収着挙動の説明に用いることは可能であり、実験室レベルでの拡散実験結果の評価に用いることも可能であるが、原位置での K_d の予測を行うためには不明確なパラメータが多いため、困難であるとの意見を述べた。性能評価へ収着モデルを用いる場合は、単純なパラメータのみを用いたおおまかなモデルが重要であり、サイトスペシフィックなデータベースが必要であるとの見解を示した。

Dr.J.Davis; U(VI) の石英への収着挙動に関する研究及び表面錯体モデルによるモデル化を行っている。表面錯体モデルでは、1つの収着サイト及び1種類の収着反応を考慮したモデル、2つの収着サイト及び2種類の収着反応を考慮したモデル、2つの収着サイト及び3種類の収着反応を考慮したモデルの合計3種類のモデルを用いて解析を行った。この結果、後者のモデルがもっともよく実験結果を説明できるものであった。また、カラム実験を行い、石英粉末を充填したカラム中の U(VI) の移行挙動から算出される K_d は、表面錯体モデルによって評価した値とほぼ一致することが示された。

Dr.Y.Albinsson; Th(IV) の TiO₂ への収着挙動についてバッチ法による研究を行い、収着率のイオン強度、pH 依存性のデータ取得を行った。さらに、電気三重層モデルによる解析を行っている。本モデルでは、Th(OH)₄、Th(OH)₃⁺ が電気三重層の内側に収着すると仮定している。本モデルを用いて計算された Th(IV) の TiO₂ への収着率は、実験結果とほぼ一致する結果となった。Th は IV 価が安定であることが知られており、収着実験でも還元剤等を用いずに容易に IV 価を得ることができる。このため、本実験データ及びモデル化による知見は、還元条件下で IV 価となる他のアクチニド(Pa, Np, U, Pu) のアナログデータになりうるものと考えられる。

Dr.T.Arnold ; U(VI)のフィライト (千枚岩) への収着挙動に関する研究を行っている。また、フィライト構成鉱物についても U(VI)の収着挙動を調べ、収着を支配している鉱物の特定及び収着モデルによるモデル化を行っている。この結果、フィライトへの収着挙動は風化によってフィライト中に生成した二次鉱物であるフェリハイドライトへの収着が支配的であることが推定された。

Dr.M.Siegel ; Dr.Olin の研究と同様に、Ni の天然の SiO_2 、合成されたゲーサイト、カオリナイトへの収着挙動に関する研究について紹介があった。本研究では、電気三重層モデルを用いた Ni のゲーサイトへの収着挙動についての報告があり、 Ni^{2+} の収着サイトが Na^+ 、 Li^+ と異なり、 Ni^{2+} は電気三重層の内側へ収着するモデルを用いることによって実験結果をよく説明できることを示した。

Dr.T.Heath ; 本研究では、NRVB(Nirex Reference Vault Backfill ; セメント質の埋め戻し材)に対する Cs, I の収着挙動について Rd の Ca/Si 依存性を取得し、電気二重層モデルによる解析を行っている。本解析では、収着する化学種はその電荷と反対の電荷を持つサイトへのみ収着することを仮定しており (中性の化学種については中性のサイト)、本モデルを用いることによって、NRVB に対する Cs, I の分配比 (Rd) を説明できることを示した。

Dr.M.Ochs ; 現在動燃事業団と研究協力を行っている収着データベースの現状及びモデル化について紹介を行った。文献収集の結果、イオン交換性の高い元素については、Kd が一般的に高い傾向が確認されたが、石英に対する Kd はどの元素についても小さい傾向が確認された。Cs, Ra, Sr の収着挙動については拡張 Wanner モデル (Dr.H.Wanner が提唱したイオン交換モデルと表面錯体モデルを組み合わせたモデルを基本としたモデル) を用いることによってほとんどの他の研究者の行った実験結果を説明することができることを示した。さらに Cs については拡散モデル (動燃事業団の佐藤氏が提唱したモデル) を組み合わせることによって、圧縮ベントナイト中の移行挙動を評価することが可能であることを示した。

Dr.L.Wang ; Eu(III)のイライト及び Boom Clay への収着挙動についての研究発表があった。イライトへの Eu(III)は pH<6 でイオン交換性を示し、pH>6 でイオン交換性を示さなくなる結果が得られた。また、pH>6 ではイライトの陽イオン交換容量以上の Eu(III)が収着しており、本領域ではイライト結晶端面への収着が生じていることを示した。

Prof.K.Stamberg; ベントナイトに対する U(VI)の吸着挙動に関する研究発表があった。本研究では、U(VI)の K_d は HCO_3^- , CO_3^{2-} を含む溶液中で pH=3~9.5 の領域で行われた。実験結果については、表面錯体モデルを用いた解析が行われ、CCM(constant capacitance model), DLM(diffuse layer model)の2種類の電気化学的モデルと電気化学的効果を考慮しないモデル CEM(chemical equilibrium model)の合計3種類のモデルが用いられた。モデル化では、3つのモデルに共通するパラメータ(吸着サイト濃度、イオン濃度、様々な反応定数等)は固定してある。表面錯体モデルを用いた解析の結果、計算結果は $\text{DLM} > \text{CCM} > \text{CEM}$ の順に実験結果をよく説明できるが、これらのモデルによる差はほとんどなく、必ずしも複雑なモデルが現象をよく説明しうるとは限らないことが示された。

Dr.J.O.Leckie; U(VI)の粘土への吸着挙動の炭酸濃度依存性についての研究が紹介された。バッチ法による吸着実験の結果、U(VI)は pH4~11 の領域で強く吸着すること、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, Na^+ は U(VI)の吸着サイトと競合しないこと、クエン酸は 1:1 では U(VI)の吸着には影響しないが、100:1 では吸着挙動に影響を与えること、炭酸分圧は、Uの炭酸錯体を生成させ、 K_d を低下させること等が示された。

Dr.J.Ly; Cs, Co, Np, Am, U の粘土への吸着挙動に関する研究を行った。本研究では FoCa7, MX-80 の2種類の粘土が用いられた。本研究では、元素の吸着量の pH 依存性から、粘土鉱物へのこれらの元素の吸着メカニズムは単純なイオン交換反応だけでなく、配位子交換(ligand exchange)反応も存在していることを示した。また、圧縮ベントナイトへの吸着モデルへの適用例についてもふれ、動燃事業団で取得した圧縮ベントナイト中の Cs,Np の拡散実験から得られた K_d との整合性について議論を行った。この結果、モデル化で得られた K_d は実験値より若干高い結果となり、実験値は表面拡散の影響を受けているのではないかという推定を行った。

Dr.N.Marmier; Yb^{3+} のカオリナイト、モンモリロナイトへの吸着挙動について研究を行った。この結果、カオリナイトへの Yb^{3+} の吸着挙動は、カオリナイト中の主要な吸着サイトと考えられるアルミナ及び赤鉄鉱への吸着を仮定することで説明できることがわかった。しかし、silica とアルミナへの吸着を仮定すると実験結果を評価できないことがわかった。また、モンモリロナイトについては H^+/Na^+ の交換、 H_4SiO_4 の表面水和基への配位、 $\text{Na}^+/\text{Yb}^{3+}$ の交換を仮定することで実験値を説明できることがわかった。

Dr.P.Brady; 核種のカオリナイトへの吸着挙動に関する研究を行い、 K_d の温度依存性を確認した。また、本結果について吸着サイト数、反応定数をパラメータとして表面錯体モデル(constant capacitance model)を用いた解析を行った結果、 SiOH 基及び AlOH 基の酸解離定数(pK)が温度の上昇に伴い、低下する事が推定された。

4.5 セッション5「議論」

本セッションでは、コンサルタントの Dr.J.Bruno が座長をつとめ、Prof.O.Leckie, Drs. H.Warner, S.Altmann, B.Ruegger, C.Tweed らをパネラーとしたパネルディスカッションが行われた。本セッションでは、現象論的収着モデルの限界、適用範囲、不確実性の処理、物質移行モデルとどのようにリンクさせるか等に議論が集まった。以下に議論の概要を示す。

本セッションでは、最初に Dr.J.Bruno より、現象論的収着モデルが未だに実験室レベルのバッチ法による収着データのみでの確認に用いられており、今後は多くの研究例を用いて現象論的収着モデルの性能評価への有用性を示すことが重要であるとの見解が述べられた。Dr.J.Bruno はさらに、現在の性能評価に用いられている K_d が、バッチ法の収着実験、intact rock を用いた拡散実験、原位置試験から総合的に決定している値であり、保守的な値に際しては、あるファクターをかけて（通常 1/10）設定を行っているという現状を踏まえ、

- ・現象論的収着モデルを用いることによって、現段階で評価している以上の情報が得られるのか？、
- ・現象論的収着モデルは現段階では極めて貧弱な道具であり、本モデルを性能評価へ反映させるためには、伝統的な手法で得られた K_d のバックアップとして用いることが望ましいのではないか？

との疑問を投げかけた。また、性能評価において K_d を設定する上で、重要な点として、 K_d が地球化学的条件の関数である点を指摘し、

- ・性能評価で与えた K_d がなぜその値なのか？
- ・性能評価で与えた K_d を支持する理屈は何か？

の2点が信頼性の構築 (build up confidence; 本セッションでこの表現について盛んに議論がなされた) の点で重要であるとの見解を示した。

この点について、ANDRA の Dr. G.Ouzounian は、「処分環境へモデルを適用する場合、多くの現象を考慮するために、たくさんの情報、多くの仮定を行わなければならない、このように多くの不確実性の中でなぜ収着モデルを用いるのか？なぜ地球化学的条件の関数として考えるのか？」との疑問を投げかけた。

これに対し、Dr.S.Altmann は、「サイトスペシフィックな条件で、地下水が特定でき、周辺の岩盤等の環境条件も特定できれば K_d はある程度の幅で決定されるが、処分シナリオではある程度の環境変化も予測しなければならない。Cs,Ni 等のベントナイトへの収着

については収着モデルの適用も可能であると考えられるが、花崗岩のような岩石を対象とした場合、亀裂充填鉱物の特定が困難であるため、サイトスペシフィックでもモデルの適用は困難であると考えられる。」との見解を示した。以下、議論の概要を示す。

Dr. G.Ouzounian 「限定付きのモデルであれば、むしろ適用しない方がよいのではないか？」

Dr.H.Wanner 「Nagra がヴェレンベルグサイト調査において地下水を調べた結果、地下水組成は広い変動幅を持つことがわかった。仮にサイトが決定していても必ずしも地球化学的条件は一定でない可能性がある。こうなると、それぞれの条件ですべてKdを取得することの方が困難である。」

Dr. G.Ouzounian 「収着モデルでは、表面錯体モデルにおけるゲーサイトコーティング、スメクタイト層間のイオン交換等、均一なモデルを用いるが、これで十分なのか、環境条件の変化においては、これらのパラメータも変化するのではないか？」

Dr.M.Bradbury 「モデルが適用できるのはシンプルな系に限られる。グリムゼルの結果では、Cs⁺の移行挙動でさえも Na⁺, K⁺, Ca²⁺等の競合イオンの影響で評価が困難であった。」

Dr.S.Altmann 「移行が伴う場合、地球化学的条件以外に、その場所、時間のファクターも必要。」

Dr.J.Davis 「pH 変化や不確実性があるのであれば、Dr.H.Wanner のファクターを用いて補正すればよい。」 (Dr.H.Wanner は、圧縮ベントナイトや intact rock 中での核種移行挙動について、不確実性が多いため、Kd を一律で下げた値を設定してはどうかと提案した。これが、本会議では、Wanner factor として慣用的に、たたき台的に用いられている)

Dr.M.Siegel 「移行モデルと表面錯体モデルを組み合わせ、さらに処分環境の不確実性を取り込むことによって、Kd の設定はより困難となり、仮に設定したとしても、非常に広範囲な値となるだろう。しかし、化学条件の変化も入れた、ダイナミックコンディションでの確証研究は必要である。」

Dr.P.Brady 「物質移行モデルと現象論的収着モデルを組み合わせた場合、移流・分散による Kd の影響をどのように評価するかが不明である。」

Dr. G.Ouzounian 「純粋な系の実験よりも、複雑な系によって Kd のみから単純なモデリングを行うことの方が重要ではないか？」

Dr.M.Bradbury 「収着を支配する配位子(key legand)、競合イオンを探すためには、純粋な系で実験することが望ましい。」

Dr. G.Ouzounian 「純粋な系で得られた結果を、どのように天然へ適用するのか？特に intact rock 中の収着サイト濃度はどのように評価するのか？」

Dr.P.Brady 「収着モデルを intact rock 中の移行評価に用いる場合、移行経路のおおよその表面積を評価する必要がある。ただし、詳細なモデルでは、確証できない。たとえモ

デルによる予測と実際の K_d が合っていたとしても、これだけ不確実性があると、どれが合っていてどれが間違っているかという評価は困難である。本会議では、まず、収着モデルの問題点の現状をまとめた上で、性能評価へ反映するならばその手順を決定すべきである。」

Dr.Y.Albinsson 「室内実験では、物質移行モデルに収着モデルを組み合わせることで評価できている例がある。しかし、in-situ では、不確実性が多すぎる。ただし、物質移行モデルと収着モデルのカップリングは必要。」

Dr.M.Siegel 「性能評価側から早く物質移行モデルと収着モデルの単純なカップリングモデルを開発すべきである。」

Dr.Y.Albinsson 「熱力学的な計算を行う場合、均一な沈殿だけでなく、共沈の影響はどのように考慮されるのか？熱力学データでは共沈の影響を考慮することは困難ではないか？」

Dr.J.Bruno 「現段階では共沈の影響は考慮できない。」

Dr.Y.Albinsson 「共沈を収着モデルに入れずに物質移行モデルを解くことは、それ自体間違っている。」

Dr.M.Ochs 「収着モデルは、 K_d の感度(sensitivity)を評価することに用いるべきである。もし、熱力学的な計算を行わない場合、我々は K_d に関する多くのデータを取得しなければならない。処分場の極端な地球化学的特性を把握し、その変動幅を把握することが重要である。」

ここで、コンサルタントの Dr.S.Altmann から、「性能評価で現象論的収着モデルを用いるためには、不確実性をどのように考慮すればよいか」との質問が投げられた。

Dr.S.Altmann 「最初は酸化条件であっても、地下水が人工バリア中に達し、核種を溶出させる際に還元条件であれば、還元条件での評価を考慮すればよい。支配的な収着サイトは、金属酸化物よりも金属水酸化物またはそのアモルファスといったものを考慮すればよいのではないかと？移流、分散に伴う不確実性は、実際の処分場で実験を行わない限り、収着モデルを用いようがバッチ法によって得られた K_d を用いようが同じようについてまわるのではないかと？」

Dr.M.Ochs 「 α -FeOOH, HFO(ferric oxyhydroxide)にフォーカスするのは危険ではないか？鉄以外の官能基 (SiOH 基、AlOH 基) も重要である。」

Dr.S.Altmann 「地球化学的計算を行う場合は、単純化することが重要である。天然の岩石への収着挙動を把握する場合は、FeOH 基以外にも SiOH 基、AlOH 基も組み合わせることによってより現実的な結果が得られることはわかっている。」

ここで、パネラーから参加者へ、いくつかの質問がなされた。まず、パネラーの Prof.O.Leckie より、「原位置試験か室内実験か何か1つ細かい仕事をやることによって、

どのように Kd モデルを適用するかケーススタディーとして行ってはどうか？」との提案が出された。今回の会議でもオーストラリア、H.Wanner, PNC がこれらのアプローチを実際に行っている。しかし、本セッションでは明確にどのデータをもちいて行うかは決定しなかった。

また、Dr.S.Altmann より、「いかなる地球化学的なエンドメンバーを用いれば、モデルによって計算された Kd の信頼性を増すことができるか？」との質問も出されたが、参加者から明確な回答は得られなかった。

さらに、パネラーの Dr.C.Tweed から、「性能評価における Kd を設定する場合、メカニスティックモデルは用いず、実験から得られた値のみから設定することが望ましいか、メカニスティックモデルによって評価される Kd と実験から得られる Kd の両方を考慮して設定することが望ましいか？」との質問が出された。本質問に対しては、以下のような議論がなされた。

Dr.M.Siegel 「性能評価では、メカニスティックモデルによって評価される Kd と実験から得られる Kd の両方を考慮して設定することが望ましい。」

Dr.M.Bradbury 「Kd は常に一定の値を与えられるものではない。違った条件において、違った値が存在する。したがって、性能評価ではむしろ、Kd ではなく、溶解度で移行系路上の核種の濃度を規制してはどうか？」

Dr.P.Brady 「現象論的収着モデルを天然の系での Kd 評価へ用いるにはこのモデルはあまりにも単純すぎる。intact rock 中の Kd を評価することには用いるべきではない。ただし、Kd の信頼性構築のためにある程度の変動幅を規定するのに用いるのであればよい。」

PNC 「現象論的収着モデルは Kd の信頼性を構築する上で重要である、例えば、Cs⁺ のベントナイトへの収着挙動については、ある程度イオン交換で説明ができ、pH, Eh よりも地下水中のイオン濃度によって Kd が支配される。このような挙動については、仮にデータが存在しなかったとしても、Sr²⁺, Ra²⁺ についても予測が可能である。また、U は炭酸共存下では分配係数が下がる傾向が確認されており、このような挙動は他のアクチニドやランタニドについても予測することはできる。このような予測を行う上でも現象論的収着モデルの性能評価への適用は重要である。」

Dr. G.Ouzounian 「現象論的収着モデルでは、むしろ、収着メカニズムを考慮せずに単純化することが望ましい。すべての系ですべてのメカニズムを評価することはできない。複雑な系へ適用すればするほど、不確実性が出るので、モデルはよりシンプルなものがよい。」

Dr.H.Wanner 「すべての元素について複雑なモデル化は不要である。また、すべてのシステムで複雑なモデルを適用することも不要である。どれが安全で、どれが毒性に寄与する因子かを見極めた上で、モデル化することが望ましい。例えば、移流支配の場では収着は考えないとか、ベントナイト中の拡散支配の場では詳細にモデル化を行うとか、溶解度で与えれば収着を考慮しなくてもいい元素もあるだろう、そうやって考えれば、

必要な元素や、必要なモデルは限られてくる。」

Dr.D.Waite「多孔質媒体や亀裂充填鉱物のようなある程度粉碎されているものに関しては、収着モデルは適用可能であると考えられる。」

Dr.M.Ochs「現象論的収着モデルは K_d の信頼性を構築する上で重要である。ベントナイトの様に比較的均一な媒体であれば、Dr.H.Wanner のイオン交換モデルが有益であるし、実際評価を行うことは可能である。また、ダイナミックな場でも Dr.Sato (PNC) の拡散モデルによって、表面拡散の効果等を把握することができる。」

ダイナミックな場への適用に関しては、表面拡散、移流分散、移行経路の不確実性について指摘されたものの、現象論的収着モデルとこれらの現象は明確に分けるべきとの意見が出された。

本議論については、最後に Dr.J.Bruno から、現段階で現象論的収着モデルの性能評価への適用の可否は論じないが、もしあなたが性能評価で用いる K_d を設定せよといわれた場合、その defensible な K_d をどのように設定するかを常に念頭に置いて研究を進めるようにとのまとめがあった。

再び座長の Dr.J.Bruno から収着モデルのアプローチに関する議論として、「性能評価に用いる K_d については、多くプロセスが存在するため、モデル化する上ではできるだけ単純なモデルでかつメカニズムに忠実なモデルにフォーカスする必要がある。いったいどんなモデルであれば性能評価へ適用可能であるか？」との質問が出された。それに対し、以下のような議論が展開された。

Dr.S.Altmann「環境の変化を想定した系においても、収着サイトについては Fe コーティングモデルが妥当であると考えられる。FeOH 基への核種の収着挙動や熱力学平衡定数についても Dzombak and Morel (1991)等データが豊富である。また、ゲーサイトについても、より安定なフェリハイドライトへ変化することが想定されるため、支配的な収着サイトとしては妥当である。」

Dr.J.Davis「緩衝材については、モンモリロナイトリッチであれば、モンモリロナイトでモデル化することが妥当である。」

Dr. G.Ouzounian「天然バリアについては、マイナー鉱物や不純物の影響で K_d を支配する固相が多様化することが考えられる。そのため、実際の処分サイトの性能評価を行う際にサイトに適した収着固相を考えることが妥当である。」

Dr.D.Waite「性能評価に際しては FeOH 基よりも AlOH 基、SiOH 基を考慮した方がより保守的ではないか？」

Prof.M.Hakanen「岩石中の核種の収着挙動を扱う場合、岩石中の核種の移行経路が重要である。地下水中の核種は、地下水と接している固相の表面と反応するわけであるから、固相の表面積を特定することが重要となる。現象論的収着モデルは、このようなスケールリングの効果を評価することに用いることが重要となる。」

Dr.C.Tweed 「いずれにしる、一様な鉄コーティングモデルが妥当であり、スケーリング効果のためにも表面積を把握することが重要。」

Dr.J.Davis 「鉄コーティングモデルはトップダウンのアプローチ、単純化するにしてもあまりにもメカニズムを軽視していないか？」

Dr.C.Tweed 「天然では、場所によって mineralogy が多少変化しても、だいたいケイ酸塩鉱物が主体であり、とくにアルミノケイ酸塩は普遍的に存在する。」

Dr.M.Bradbury 「天然ではほぼ FeOH 基、AlOH 基、SiOH 基の 3 種類のコーティングを考えれば妥当であろう、あとは、どれが支配的であるかを考慮してモデル化すべきである。」

Dr.Y.Albinsson 「flow wetted surface 上での表面拡散及び表面吸着はメインプロセスである。収着モデルは表面積補正に用いるべきである。」

Dr.M.Bradbury 「移行に寄与する表面積をどのように見積もるのか？我々が従来やってきた滴定法では見積もることは困難である。」

Dr.C.Tweed 「拡散実験または原位置試験からフィッティングによって決定することが妥当である。」

Dr. G.Ouzounian 「確かに、性能評価では、核種の移行経路上の液固比を把握することは重要である。しかし、原位置でどのようにこれらの値を取得するのか？また、今回の会議でも多くの研究者が U(VI)を用いて研究を行っていたが、U(IV)のデータがない場合、U(VI)で評価するつもりなのか？それはあまりにも悲観的なモデルではないか？」

Dr.M.Ochs 「現象論的収着モデルの概念は正しい。また、移行経路の特定は、原位置試験等で把握するパラメータであると考えられる。このため、移行経路に関する議論は、収着モデルの議論と分けて議論してはどうか。」

Prof.O.Leckie 「収着モデルだけでいえば、地球化学的条件が推定でき、収着サイトを固定できれば、Kd の範囲を特定することは可能であると考えられる。」

以上の議論から、性能評価には、Kd の感度を評価する上で、単純化した収着モデルによる評価を取り入れることに関しては、一定の理解が得られていた。また、性能評価へ適用する Kd について、実験値と現象論的収着モデルから計算された値に共通する不確実性（たとえば、空隙水中の核種移行を支配する有効表面積、動水勾配、沈殿、イオン排斥、分子ふるい効果等）については、現象論的収着モデルの有効性の議論からは切り離して議論を行うべきであるとの見解で一致した。

4.6 セッション6「まとめ」

会議のまとめでは、単純なモデルの適用については OECD/NEA としては今後奨励していくこととなった。また、性能評価への現象論的収着モデルの適用の可否に対しては、各研究者間でモデル化の手法等に明確なコンセンサスが得られなかったことから、OECD/NEA として現象論的収着モデルの適用に関する勧告は現段階では行わない結果となった。OECD/NEA では、本会議で議論された内容を基に、1998 年 10 月までに現象論的収着モデルの現状及び対応方針、将来の研究への勧告をまとめた報告書を完成させ、性能評価諮問グループ (PAAG) へ今後の研究課題に関する勧告を行う予定である。また、1998 年 10 月の会議では、標準化した試験方法を用いた国際協力による確証研究及びデータベースの整備案を OECD/NEA から提案し、各国間でそれらの研究の可否を検討する予定である。

5. 第二次とりまとめに向けての事業団の方針

事業団では、第二次とりまとめにおいて地層処分の技術的信頼性を示すために、ニアフィールドを中心とした処分システムの性能を十分な信頼性をもって評価することを目標として研究を進めており、ニアフィールド性能の評価データの信頼性構築と品質保証が極めて重要となる。このため事業団としては、性能評価に用いる K_d については、従来通り既存の K_d データから得られる知見に加え、現象論的収着モデルによる計算結果を考慮して評価を行っていくことが望ましいと考えられる。しかし、前述したように現象論的収着モデルは、性能評価で用いる K_d を直接算出するために用いるのではなく、設定した K_d の信頼性の補完、環境の変化に伴う K_d の変動幅の推定に用いることが望ましい。

今後は、本会議を通じて性能評価のための信頼性の高い収着データセットの整備及びその妥当性の評価の方法論を検討していくことが重要である。