

## 核種移行モデルにおける収着分配係数の概念とその適用性<sup>†</sup>

朽山修<sup>††</sup> 高須亞紀<sup>†††</sup> 池田孝夫<sup>††††</sup> 木村英雄<sup>†††††</sup> 佐藤正知<sup>††††††</sup> 長崎晋也<sup>†††††††</sup>  
中山真一<sup>†††††††</sup> 新堀雄一<sup>††</sup> 古屋廣高<sup>††††††††</sup> 三頭聰明<sup>†††††††††</sup> 山口徹治<sup>†††††††††</sup>

放射性廃棄物の地層処分の安全性評価において、現在用いられている核種移行モデルは主として、固体物質による遅延効果を収着分配係数  $K_d$  を用いて評価している。しかしながら、収着はその機構が未だ十分解明されていない現象であるため、移行モデルに  $K_d$  を用いるにあたっては、いくつかの注意が必要となる。このような問題は、収着が固体と水の界面あるいはその近傍で起こる不均一系の反応であること、核種の移行媒体である地質媒体の物理的性質や化学的性質が一様でないことに起因している。本論文では、収着は固体と水の界面あるいはその近傍で起こる現象であるという理解のもとに、 $K_d$  を用いて記述できる収着現象の範囲について考え、さらに原位置での核種移行の評価に対する  $K_d$  による記述の妥当性と適用性について考察した。

**Keywords:** 放射性廃棄物処分、収着分配係数、放射性核種移行、安全評価、イオン交換、吸着、バッチ法、拡散法、ベントナイト、天然バリア

In the safety assessment of the underground disposal of radioactive wastes, present models describing nuclide migration estimate the retardation effect of solid materials mainly by using sorption distribution coefficient  $K_d$ . However, since the sorption mechanisms are not well understood, some requirements should be met in using  $K_d$  in the transport models. The problem or difficulty arises from the fact that sorption is the heterogeneous reaction occurring at or near the solid-water interface and that geological media for radionuclide transport are heterogeneous in their physical and chemical properties. Based on the understanding that sorption occurs at or near the solid-water interface, this paper discusses the effectiveness of  $K_d$  in describing sorption phenomena and the validity and applicability of  $K_d$  to predict in situ radionuclide migration.

**Keywords:** radioactive waste disposal, sorption distribution coefficient, radionuclide transport, safety assessment, ion exchange, adsorption, batch experiment, diffusion experiment, bentonite, geological barrier

### 1 はじめに

現在わが国では、高レベル放射性廃棄物を処分する方法として、これをガラス固化体として炭素鋼等の容器（オーバーパック）に入れ、その周囲を粘土質の緩衝材で覆った形で、地下数百メートルの深部の安定な地層に隔離処分する方法が検討されている[1]。この方法では、オーバーパックは、廃棄物を少なくとも千年以上物理的に閉じ込めておくように設計されているが、安全評価においては、長期間のうちに腐食によってその閉じ込め機能が失われ、ガラス固化体から地下水に溶出した放射性核種が、緩衝材や岩石間隙中を移行した後、生態圈に到達するという想定を行っておくことが必要である。

地下水中に溶出した放射性核種は、地下水による移流、分散および元素または核種の濃度勾配による拡散の効果を受けて移行するが、その際に地下水に接触する緩衝材や岩石等に何らかの機構で収着されたり脱着されたりしながら移行する。このため、その移行速度は地下水のみが存在する場合に比べて遅くなると考えられている。緩衝材や岩石が、生態圈に対する放射性廃棄物のバリアとしてどれだけの隔離機能を有するかを評価する際には、この考え方に基づき、取脱着を水—固相間の分配として単純化してとらえ、分配平衡が瞬時かつ可逆的に起こり収着量は飽和しないと仮定して、その平衡を表す収着分配係数  $K_d$  を用いて、核種移行に対する遅延効果を評価している（以下この考え方を  $K_d$  モデルと呼ぶ）。

しかしながら、実際の収着現象は、水と固体の接触する界面でゆっくりと起こる不均一反応であり、固体およびその表面近傍の物理的化学的均質性も不確かであるため、 $K_d$  モデルによる収着現象の記述や解釈の妥当性、実験的に測定された  $K_d$  値の信頼性、 $K_d$  モデルに基づく核種移行モデルの原位置条件への適用性などについて、これまで多くの議論がなされ[2]、収着機構の解明やモデル改良の努力がなされてきた。

このような背景から考えて、今後の地層処分の性能評価を進めていくためには、 $K_d$  モデルや  $K_d$  を用いる核種移

<sup>†</sup> Concept and Applicability of Sorption Distribution Coefficient in the Radionuclide Transport Model, by Osamu Tochiyama (osamu.tochiyama @qse.tohoku.ac.jp), Aki Takasu, Takao Ikeda, Hideo Kimura, Seichi Sato, Shinya Nagasaki, Shinichi Nakayama, Yuichi Niibori, Hirotaka Furuya, Toshiaki Mitsuhashira, and Tetsuji Yamaguchi

<sup>††</sup> 東北大学工学研究科量子エネルギー工学専攻 Department of Quantum Science and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 01

<sup>†††</sup> (財)原子力安全研究協会企画研究部 International Affairs and Planning Department, Nuclear Safety Research Association 〒105-0004 東京都港区新橋 5-18-7

<sup>††††</sup> 日揮(株)第2事業本部プロジェクトマネジメント第4部原子力環境プロジェクトグループ Project Management Department, Project Operations No.4, No.2 Project Division, JGC Corporation 〒220-6001 横浜市西区みなとみらい 2-3-1

<sup>††††</sup> 日本原子力研究所環境安全研究部環境影響解析研究室 Department of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

<sup>†††††</sup> 北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻 Division of Quantum Energy and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

<sup>††††††</sup> 東京大学工学系研究科システム量子工学専攻 Department of Quantum Engineering and Systems Science, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

<sup>†††††††</sup> 日本原子力研究所環境安全研究部地質環境研究室 Department of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

<sup>††††††††</sup> 九州大学工学研究科エネルギー量子工学専攻 Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

<sup>†††††††††</sup> 東北大学金属材料研究所付属材料試験炉利用施設 The Oarai-branch, Institute for Materials Research, Tohoku University 〒311-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田町字上ヶ沢平 2145-2

行モデルの考え方を整理し、これらをめぐる問題点について十分な議論を行っておくことが肝要であると考えられる。本総説では、このような立場から、 $K_d$  モデルの概念ができる限り整理して記述し、その適用にあたって留意すべき事柄の抽出を試みた。

## 2 収着分配係数の概念

### 2.1 収着分配係数の導入

地層中の粘土、酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機コロイドなどは金属イオンやその他の溶質を収着する能力を持っている。収着(sorption)とは、固液界面近傍に溶質が蓄積する現象で、この蓄積が、二次元的領域すなわち面に対して起こる場合は吸着(adsorption)、三次元的領域すなわち体積領域に対して起こる場合は吸収(absorption)と呼ばれているが、多くの場合にはそのいずれかを特定できないため、両者を含む収着(sorption)という用語が用いられている[3]。溶質が地層中を移行する際には、さまざまな収着現象が遅延効果を与えると考えられるが、地層の複雑さや不均一性から考えて、それぞれを区別して遅延効果を評価することは非常に困難である。そこで、Burkholder ら[4]は、次のような現象をまとめて収着とし、その相互作用の強さの程度を表す経験的平衡定数として収着分配係数を用いることを提案した。

- (i) 吸着(adsorption)：固体表面において起こる注目物質の蓄積
- (ii) イオン交換(ion exchange)：注目イオンが収着して他のイオンがそれと等しい電荷量だけ脱着する反応
- (iii)ろ過(filtration)：媒体を通過するときに起こる注目物質の界面への蓄積
- (iv) 沈殿の生成と溶解(reversible precipitation)：注目物質を含む塩の固相としての析出または溶解
- (v) 鉱化作用(mineralization)：析出した沈殿の結晶化実際には、これらのうち、ろ過は、溶液の移行に伴なって起こる動的現象であり、沈殿や鉱化では固体相が新たに生成する。一方、収着分配係数の考え方は、反応前後で変化しない固液界面近傍への溶質の分配平衡を基礎としている。したがって、上記のうち、(iii), (iv), (v)は収着分配とは別に扱うべき現象と考えられるので、ここでは(i), (ii)に属する現象を収着と考えることとする。また、コロイドなどのように、固体表面に蓄積するか、溶質として挙動するかが、場合によって異なっていたり不明であったりするものについては、ここでは除くこととする。

これら(i)(ii)の現象は、機構論的には次のような相互作用により起こると考えることができる[3]。

- (a) 表面錯生成：固体表面の原子または原子団と溶質

との間の配位結合形成

- (b) 電気的相互作用：固体表面の電荷の影響による界面近傍へのイオンの分布（電気二重層へのイオンの取り込み）
- (c) 物理吸着：固体表面と溶質との間の双極子間相互作用などのファンデルワールス力、水素結合形成、疎水性分子（有機高分子など）の水からの排除効果などによって起こる界面近傍への蓄積

すなわち固体表面には結合不飽和な原子や原子団あるいは過剰電荷があり、これが溶質を界面近傍に蓄積する。収着をもたらすこれらの原子、原子団または表面電荷を収着サイトと呼び、これを  $\bar{S}$  で表すと、溶質に関する副反応がない場合の収着反応は



または



のように表すことができる。上バーはその化学種が界面近傍にあることを示している。(1)式は(a)や(c)の機構に対応しており、(2)式は(b)に対応している。(2)式の破線は、収着種は表面サイトと個別の結合をするのではなく、単にクーロン力により束縛されることを表しており、この式は、表面電荷により形成されている電気二重層に収着イオン  $M$  が取り込まれることにより、それまで電気二重層にあった他のイオン  $A$  がバルク溶液に放出されること、すなわちいわゆるイオン交換反応が起きていることを示している。界面近傍の領域が、収着の前後で電荷中和の成立する相としての性質を持つ場合には、反応はイオン交換と呼ばれ、とくに(2)のように、反応の前後でイオンとしての実体が変化しないときには狭義のイオン交換と呼ばれる。狭義のイオン交換において、相における電荷中和が反応の進行度を支配する最も重要な条件となるような反応機構をイオン交換機構と呼んでいる。

いま、これらの反応に伴なう自由エネルギー変化が、反応の進行度によらず一定であると仮定すると、この反応平衡には質量作用則が適用できて、平衡組成を、次のように平衡定数を用いて表すことができる。

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \frac{[\bar{S}M]}{[\bar{S}][M]} \quad (3)$$

$$[\bar{S}]_T = [\bar{S}M] + [\bar{S}] \quad (4)$$

または

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \frac{[\bar{S}-M][A]}{[S-A][M]} \quad (5)$$

$$[\bar{S}]_T = [\bar{S}-M] + [S-A] \quad (6)$$

上記のついているものは、界面近傍領域におけるその化学種の密度を表しており、 $[\bar{S}]_T$  は単位界面近傍領域あたりの総吸着容量を表している。すなわち、これらの式では、界面近傍領域にある化学種の活量はその領域における化学種の密度に比例することを暗黙に仮定している。界面近傍への溶質の蓄積を(3)式および(5)式により表すモデルは、それぞれ、Langmuir 型吸着モデルおよびイオン交換モデルと呼ばれている。吸着の  $\Delta G^0$  が一定にならない原因としては、吸着媒体が不均質で異なる種類の吸着サイトから成っていることや、隣り合う吸着サイト同士の相互作用などのため吸着が反応の進行と共に次第に起こりにくくなること、あるいは表面の電荷密度が反応の進行と共に変化してこれが  $\Delta G^0$  に寄与することなどが挙げられ、吸着の  $\Delta G^0$  が正規分布（すなわち  $K$  が対数正規分布）しているとするモデルは Freundlich 型吸着モデルと呼ばれている。このような場合も、限られた進行度の範囲では  $\Delta G^0$  を近似的に一定とみなして、吸着を(3)式または(5)式で表すことができると考えられる。この場合には、注目している化学種の、界面近傍領域における密度とバルク溶液中の濃度の比は次のようになる。

$$K_d^* = \frac{[\bar{S}M]}{[M]} = K[\bar{S}] = K([\bar{S}]_T - [\bar{S}M]) \quad (7)$$

または

$$K_d^* = \frac{[\bar{S}-M]}{[M]} = K \frac{[S-A]}{[A]} = K \frac{([\bar{S}]_T - [\bar{S}-M])}{[A]} \quad (8)$$

$[\bar{S}]_T$  や  $[A]$  は pH その他の溶液条件により変化し、 $[\bar{S}]$  や  $[S-A]$  は反応の進行度により変化するので、 $K_d^*$  は定数ではない。しかし溶液条件が一定で、大過剰の吸着サイトに対してごく微量の溶質が吸着する場合には、 $[\bar{S}]$  や  $[S-A]$  は  $[\bar{S}]_T$  にほぼ等しく、 $[A]$  もほぼ一定となるので、 $K_d^*$  は条件によりほぼ一定となる係数とみなすことができる。この場合には、溶質は大過剰に吸着サイトを含む媒体に溶け込むと考えていることになり、 $K_d^*$  はバルク溶液との媒体の間の溶質の分配平衡を表す係数となる。これはちょうど液体に対する気体の溶解量と圧力との関係を表した Henry 則と同じ関係を与えるので、この型の吸着は

Henry 型の吸着と呼び、この場合の  $K_d^*$  を吸着分配係数と呼んでいる。すなわち、吸着分配係数の概念は、次のような仮定を含んでいる。

- (i) 吸着の反応自由エネルギーは一定である。
- (ii) 吸着サイトは大過剰にあり、サイトの飽和の影響はない。
- (iii) 吸着時の溶液条件は一定とする。
- (iv) 吸着反応は(i)または(ii)のいずれかにより表される ((a),(b),(c)のいずれかの機構が支配的に起こっている)。

また、質量作用則の適用においては、界面近傍領域における化学種の密度が定義でき、活量はこれに比例するとしたので、これについては、次に述べるような仮定がなされていることになる。

## 2.2 固相濃度の導入

吸着に関する相互作用は、固体と水の接触により固体表面や近接している水の構造に変化がないならば、(a)や(c)のように固体表面そのもので起こるか、(b)のように固体表面から原子やイオンの大きさの数倍程度以下（数 nm 以下）の領域で起こると考えられる。しかしながら実際には、固体と水が接触してできる界面近傍の領域は、固体表面と水の親和性および固体構造の柔軟性にしたがって、二次元（面）的領域になったり三次元（体積）的領域になったりする。すなわち、固体骨格が、水を浸透させず容易に変形しない構造を有している場合には、界面近傍領域は、微小クラックの内壁面や微粒子表面などの固体表面に接する層領域になる。これに対して、固体骨格が、親水性の網目状や層状の隙間を持ち、変形可能な構造をしている場合には、これらの網目間や層間に水が固体骨格を変形させながら浸透する。どの程度水が浸透できるかは、固体骨格の親水性と網目骨格や層構造の柔軟性（膨潤圧）のバランスで決まる。この領域の水は膨潤圧の影響を受けてバルク水相とは異なる性質を持つことになり、結局、水と固体骨格が均一に混ざり合ったゲル相（相とは、明確な物理的境界をもち、そこでは電荷中和が成立するような均一な部分を意味している）が形成されると考えられる。このような場合の吸着は、バルク水相とこのゲル相の間の分配となる（典型的な例は、有機強酸性イオン交換樹脂におけるイオン交換に見られる）。

このように、吸着の起こる場である界面の面積あるいは界面近傍の領域の体積を特定することは困難であるが、いずれの場合においても、物理的性状（微粒子のサイズ、微小クラックの大きさと分布、網目や層の間隔等）が一定の均一な固体については、バルク溶液がアクセスできる界面の面積または界面近傍領域の体積は固体の質量に

比例すると考えられる。そこで、収着現象を観測する際には、界面近傍領域における化学種の密度の代わりに、界面近傍に蓄積した物質量を固体質量で割ったみかけの濃度を用い、これを固相濃度と呼んでいる。

$$\text{固相濃度} = \frac{\text{界面近傍に蓄積した溶質の量 (mol)}}{\text{界面を与える固体の質量 (kg)}} \quad (9)$$

このみかけの濃度  $S_M$  はその化学種の界面近傍領域における密度 ( $\bar{S}_M$  や  $[S-M]$ ) に比例すると考えることができ、界面の活量の代わりに用いることができる。一方、バルク溶液中の注目溶質の濃度  $C_M$  は、溶液の条件が一定であれば、その溶質の特定の化学種の濃度  $[M]$  に比例する。この場合の比例係数は、酸化還元や錯生成などの副反応により決まる。したがって、注目溶質の分配比

$$K_d = \frac{S_M}{C_M} \quad [(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) = \text{m}^3 \text{kg}^{-1}] \quad (10)$$

は、(7),(8)式の  $K_d^*$  と比例関係にあり、条件により一定となる係数とみなすことができる。これが一般に用いられている収着分配係数の定義である。

固相濃度の定義において注意すべき点は、この定義は、収着物質が固体中に均一に溶解していることを表しているのではなく、固体質量と界面の面積または界面近傍領域の体積との比が一定であることを前提としてなされているという点である。一方、実際に収着媒体となる固体は、化学式のみでその性質が表される物質ではなく、岩石のような、物理的性状をも問題とする物体である。一般に固体の物理的性状の変化は、固体の質量と界面の面積または界面近傍領域の体積との比の変化を伴うので、これは直接  $K_d$  の値の変化につながる。したがって、収着分配係数の概念には、前に上げた(i)~(iv)の仮定の他に、さらに、固相濃度に関して以下のような仮定をも含んでいる。

- (v) 界面およびその近傍の物理的化学的性質は時間と共に変化しない。
- (vi) 界面の面積または界面近傍領域の体積と固体の質量との間には比例関係があり、この比は一定である。
- (v) の仮定は、結晶化（鉱化）のような、長期にわたって起こる固体そのものの変化は、(10)式で表されるように分配により一定の係数が与えられるとする収着分配係数の概念で取り扱える範囲を超えていることを意味している。

### 3 性能評価における核種移行モデル

#### 3.1 多孔質体中の核種移行モデル[1,4-8]

地下水を含む緩衝材や地層中の放射性核種の移行を考える際の基礎となるのは、均一な多孔質体中の溶質の移行である。この移行モデルにおける多孔質体とは、固体中に、水の浸透できる間隙が均一に分布しており、かつこの間隙が三次元的に連結しているような移行媒体である。移行モデルでは、固体は、水を浸透させないが溶質を収着により保持できるような仮想的な固相とみなされ、間隙に存在している水溶液が水相とみなされる。注目溶質は、間隙水中の移流および分散（拡散を含む）により移行するが、この際に起る固体への収着分配により移行が遅延される。

固体への溶質の収着がない場合を考えると、一次元での溶質の移行は次式のように表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - W_c \quad (11)$$

ここで、

$C$  : 間隙水中の注目溶質の濃度 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$D_L$  : 水力学的分散係数 [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$v$  : 平均間隙流速 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$W_c$  : 沈殿その他の化学反応や核種の生成崩壊による溶質の変化量 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ]

であるが、ここでは簡単のため副反応や核種の生成崩壊はない ( $W_c=0$ ) と仮定する。平均間隙流速  $v$  は、 $A$  という地層断面を通過する体積流量  $Q$  ( $[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ ) により

$$v = \frac{u}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon A} Q \quad (12)$$

ここで、

$\varepsilon$  : 多孔質体の有効間隙率 [-]

で表される ( $u$  はダルシーリー流速)。有効間隙率は、多孔質体中で移動することのできる間隙水の体積の、多孔質体の全体積に対する割合である（三次元的に連結した間隙中で、固体に結合していない水のみが移動可能である）。移行経路となる間隙は実際には屈曲したり分岐したりしているので、 $u$  は実流速ではなく、 $x$  方向の直線距離に対して表した平均流速である。(11)式の右辺の第 1 項は分散の効果を、第 2 項は移流による効果を表している。分散項は機械的分散と拡散の効果を含んでいるので、水力学的分散係数  $D_L$  は次のように表される。

$$D_L = D' + D_p = \alpha_L v + D_p \quad (13)$$

ここで、

$D'$  : 機械的分散係数 [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$D_p$  : 多孔質体中の分子拡散係数 [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$\alpha_L$  : 分散長 [ $\text{m}$ ]

機械的分散は、経路の屈曲、間隙壁近傍の流れのよどみなど部分の存在による分散、複数存在する流路の長短などの影響により生じる溶質の移行時間の分布を表しており、多孔質体中の拡散は間隙の屈曲等をも考慮に入れた溶質の濃度勾配による分子拡散である。間隙水の流速が非常に小さく移流および機械的分散の効果が無視でき、分子拡散のみにより溶質が移行する場合には、 $D_L$  は  $D_p$  に等しくなり、(11)式の右辺の第1項のみが寄与するので、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (14)$$

となる。実験的には多孔質体中の分子拡散係数  $D_p$  の代わりに、実効拡散係数  $D_e$  が求められる。

$$D_e = \varepsilon D_p \quad (15)$$

$D_p$  は、自由水中の分子拡散係数  $D_d$  と比べて、移行経路の屈曲等の効果を含んでいるので、 $D_p$  と  $D_d$  の間には次のような関係が成立する[7]。

$$D_e = \varepsilon D_p = FFD_d, FF = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (16)$$

$\tau$  は実際の経路長の多孔質体長さに対する比を表す( $\tau > 1$ )が、実際にはさらにイオン排除の効果や、分子ふるい効果などをも含む因子と考えられ、FF は形状因子と呼ばれている[1]。

(11)式に対して、注目溶質の間隙水と固体間の収着分配が瞬時に(10)式で表される平衡に達し、溶質の移行は間隙水中のみで起こると考えると、間隙水中にある溶質の分率は

$$\frac{1}{R_d} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_s K_d} \quad (17)$$

ここで、

$\rho_s$  : 固相の真密度 [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]

である。ここで  $\rho_s$  は水が浸透可能な間隙部を除いた固体部分のみの密度であり、多くの場合、間隙を含む媒体の密度  $\rho_b$ (乾燥密度)との次のような関係から求められる。

$$\rho_b = (1-\varepsilon)\rho_s \quad (18)$$

したがって、単位時間あたりの溶質の濃度変化は、(11)式の右辺の  $1/R_d$  倍となる。

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (19)$$

ここで、

$R_d$  : 遅延係数 [-]

拡散のみにより溶質が移行する場合には、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad D_d = \frac{D_p}{R_d} = \frac{D_e}{\varepsilon R_d} \quad (20)$$

となる。 $D_d$  [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ] は見かけの拡散係数とよばれる。後述するように、 $D_e$  と  $D_d$  は各々、実験により求めることができる。また  $D_e$  については、ろ過やイオン排除等の影響を受けない場合には、非収着性化学種 (HTO, Cl<sup>-</sup>など) を用いての透過拡散試験、および電解質溶液で飽和した多孔質体電気抵抗測定によって  $FF$  を決定し、別途決定した  $D_d$  との積として見積もることもできる[9]。

### 3.2 原位置条件への核種移行モデルの適用

動燃事業団の技術報告書[1]では、放射性核種の移行する媒体をいくつかに分類して、その移行を評価している。放射性核種の移行評価においては、同位体としての挙動と元素としての挙動を考慮する必要がある。すなわち核種は、一方では、放射性核種として生成・崩壊の効果を受け、核種自身の濃度により同位体希釈(同位体交換)効果を受ける。また他方では、元素として挙動して、核種とその同位体を含む元素の濃度にしたがって化学形を変えたり、拡散や沈殿等の効果を受ける。報告書の移行モデルでは、核種の生成・崩壊や沈殿生成についても考慮しているが、ここでは収着分配の効果のみについて論じるため、同位体組成や化学種の変化はないものとして議論する。報告書で考慮している移行媒体は次の通りである。

(a) 緩衝材(圧縮ペントナイト)

(b) 亀裂の発達していない砂岩、泥岩等の堆積岩

(c) 火成岩、変成岩、亀裂の発達した堆積岩

人工バリアの緩衝材である圧縮ペントナイト(ナトリウムモンモリロナイト)は、その真密度を  $\rho_{th} = 2.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  として、近似式

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \quad (21)$$

( $\rho_b$  は乾燥密度) を用いて間隙率を評価すると、 $\rho_b = 1.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  の乾燥密度においては、間隙率は 0.33 程度となる[1,10]。また、(b)で挙げた岩石の、水中飽和法により測定された間隙率は、多くの場合、 $\varepsilon = 0.3 \sim 0.6$  の範囲にある[1,11,12]。算定法または測定法の違いにより、間隙率の意味は両者で異なるが、これらが水と接触している状態では、間隙は三次元的に連結しながら一様に分布して

いるものと考えられるので、間隙水中の溶質は周囲の固体と収脱着を繰り返しつつ移行するものと考えられ、多孔質体中の移行モデルがそのまま適用されている[1,13]。

一方、(c)のように地質媒体中に発達した亀裂（開口幅は数  $\mu\text{m}$ ～数  $\text{mm}$ ）が存在する場合、媒体中の水の流れおよび溶質の移行は、この亀裂を主たる経路とすることになるが、この際、亀裂の両側にある岩石マトリクスは、さらに微小なクラック（1  $\mu\text{m}$  以下や粒界等の間隙を持つため、ここにも水が浸透し、溶質が拡散していくと考えられており、この現象はマトリクス拡散と呼ばれている[14,15]。岩石マトリクス部の間隙構造は、マトリクスの岩種や履歴（热水変質等）に依存するが、一般に  $\epsilon = 0.005 \sim 0.03$  程度の間隙率が水飽和法や水銀圧入法により観測されている[1,11,12,15]。この間隙率の値は、(a)や(b)の場合に比べて非常に小さいが、微小クラックが網目状に均一に分布しており、この網目が三次元的に連結していると考えれば、多孔質体中の移行モデルが適用できると考えられる。この考え方に基づき、(c)における溶質の移行は、亀裂中での移流および分散による溶質の移行と、これに垂直な方向の岩体マトリクスへの拡散による移行（マトリクス拡散）に支配されているとして移行をモデル化している[1,14,16,17]。亀裂開口幅を  $2b$  とし、亀裂方向を  $z$  軸、これに垂直な方向を  $x$  軸とすると、これらの移行を表す式は次のようなになる。

#### (i) 亀裂中での溶質の移行（移流および分散）

$$R_d^f \frac{\partial C^f}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C^f}{\partial z^2} - v \frac{\partial C^f}{\partial z} + \frac{1}{b} \epsilon D_p \frac{\partial C^m}{\partial x} \Big|_{x=b+} \quad (22)$$

$$R_d^f = 1 + \frac{K_a}{b} \quad (23)$$

#### (ii) 岩体マトリクス中への溶質の移行

$$\frac{\partial C^m}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C^m}{\partial x^2}, \quad D_a = \frac{D_p}{R_d^m} \quad (24)$$

$$R_d^m = 1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_s K_d \quad (25)$$

ここで

$C^f$  : 亀裂（間隙率  $\epsilon = 1$  の多孔質体にあたる）内の注目溶質の濃度 [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]

$D_L$  : 亀裂内の流れ方向分散係数 [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]

$v$  : 平均間隙流速 [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]

$K_d$  : 亀裂表面への吸着に対する分配係数

$[(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}) = \text{m}]$

$\epsilon$  : 岩体マトリクス部の間隙率 [-]

$\rho_s$  : 岩体マトリクス部のマトリクスの真密度

[ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]

$C^m$  : 間隙率  $\epsilon$  の岩体マトリクス中の間隙水中の注目溶質の濃度 [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]

$D_p$  : 岩体マトリクス間隙部の分子拡散係数 [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]

である。(22)式の第3項は、亀裂の壁面から垂直方向に起るマトリクス拡散の効果を表している。

## 4 収着分配係数データの整備

### 4.1 収着分配係数 $K_d$ の測定方法

#### 4.1.1 バッチ試験

バッチ試験とは、粉碎した試料（ベントナイトや岩石）と、溶液を混合し、注目する溶質を添加して、その濃度比から  $K_d$  を算出する手法であり、放射性崩壊を考慮しない場合には、下の式から求めることができる。

$$K_d = \frac{C_i - C_{eq}}{C_{eq}} \cdot \frac{V}{W_s} \quad (26)$$

$C_i, C_{eq}$  はそれぞれ、溶液と固体の接触前および平衡後の、バルク溶液中の注目溶質の濃度であり、 $V, W_s$  は溶液の体積および固体の質量である。

分配比を見積もるには以下の方法が使われる。

- (i) 溶質濃度があらかじめ溶解度以下になるような溶液を調製し、一方に固体、もう一方には何も入れないもの（プランク）を用意し、一定期間接触させた後のそれぞれの濃度差から収着量を評価する方法
- (ii) あらかじめ溶質を添加し、固体と接触させた後、分離した固体から段階的抽出法によって抽出された溶質量を求め、計算する方法

バッチ試験法の特徴としては、試験が容易であること、イオン強度、pH 等のさまざまな条件を変えて試験することができるなどと挙げられ、多くのデータを得る[18]ことができるところから、収着機構を研究する際によく用いられている。ただし、岩石の場合には試料を粉碎してしまうため、表面の状態が、実際の処分場等の条件とは異なる可能性がある。また、注目している溶質が、岩石に対してだけではなく、反応容器表面や不純物の表面にも収着してしまう可能性もある[19,20]。したがって、移行モデルに適用する  $K_d$  をこの方法で得る場合には、溶質濃度や固液比によらず、ある範囲で  $K_d$  が一定になることを確認することが望ましい。

#### 4.1.2 拡散試験

拡散試験とは、試料の間隙を通過して出てくる注目溶質の濃度を測定することによって収着分配係数を求める

手法で、主に以下の手法がある[21]。

(i) 透過拡散法(Through-diffusion 法)

試料の片面を注目溶質を含む溶液(A)に、もう一方の片面を注目溶質を含まない溶液(B)に接触させ、B側の溶質濃度を定期的に測定し、濃度変化(透過拡散曲線)を取得する。透過拡散曲線の直線的に上昇している部分(近似的に定常とみなせる部分)の傾きから実効拡散係数( $D_a$ )を、立ち上がり位置から保持因子  $\alpha = \varepsilon + \rho_b K_d$  を取得することができる。漏出曲線によっては定常部分、立ち上がり位置の判断が難しく、データの信頼性を高めるためには、試料中の濃度分布も取得することが望ましいと考えられている。

(ii) プロファイル法(In-diffusion 法)

拡散による物質移動が定常に達する前の段階で、媒体内の溶質の濃度プロファイルを測定する試験方法である。この場合難溶解性元素を用いると、表面付近での間隙水中の濃度は試験期間中固相が制限する溶解度で一定になっていると考えられ、固相の析出の影響を含む表面付近のプロットを除いた濃度分布に対して解析解をフィッティングすることによってみかけの拡散係数( $D_a$ )を得ることができる。

プロファイル法は、最も単純な試験方法であり、得られる見かけの拡散係数の信頼性は高い。現在取得されている大部分のデータは、プロファイル法で得られたものである。一方、透過拡散法は、試料の設置が難しく実験に時間がかかるという欠点があるが、試験条件を制御し、適切な方法で解析がなされれば、実効拡散係数と  $\alpha$ 、さらには  $K_d$  を得ることができる有効な試験方法といえる。

4.1.3 カラム試験

カラム試験とは、筒状の容器の中に試料を入れ、溶液と注目溶質を流し、溶液の流量と反対側から出てきた溶質の濃度比から遅延係数  $R_d$  を算出する手法であり、以下の式から求められる。

$$R_d = \frac{v_w}{v_R} = 1 + \frac{\rho_b}{\varepsilon} K_d \quad (27)$$

$v_w$  は水の平均間隙流速、 $v_R$  は注目溶質のみかけの移行速度(カラム長を溶質の平均滞在時間によって割った値)であり、 $\varepsilon$  と  $\rho_b$  はカラムの試料充填部分の間隙率および見かけ密度である。

本試験は、必ずしも原位置条件を模擬するものではないが、実験条件を任意に設定できるので、モデルの検証などに有効な手法である[22]。

4.1.4 原位置試験

基本的には、原位置でトレーサーを用いて行われる規

模の大きなカラム試験であり、実験室レベルの実験で得られた収着および遅延データの確認のために欠くことができない。しかし、適切に把握できる水理学的、地質学的パラメータが限られていること、原位置での試験のため、使用できるトレーサーに制限があったり、試験装置が大規模になるなどの問題点があり、適用範囲が限られている[23]。

4.1.5 ナチュラルアナログ研究

各地の鉱山やオクロなどにおける、地質年代を経て達成された元素の分布の解析、すなわちナチュラルアナログ研究は、実験室での実験研究に比べて、処分場の性能評価で考慮する必要があるとされる時間枠に近く、性能評価に適用する収着モデルの信頼性を向上させるために有効である。例えば、収着に影響を及ぼす現象の一つと考えられている鉱化は長い時間をかけて進行するものなので、実験で取得されたデータでの性能評価には限界がある。このため、履歴を知ることが難しいなどの問題はあるが、天然鉱物あるいは天然鉱床における元素の移行を調べることは有効と考えられている[24-26]。

4.2 収着データベースの整備

現在動燃事業団では、2000 年までに予定されている地層処分研究開発に関する報告に向けて、以下のような固体、元素、溶液条件を対象として、収着データベースの見直し、整備および更新作業を進めている[27]。

(i) 対象とする固体

ベントナイト、岩石(花崗閃緑岩、玄武岩、凝灰岩、泥岩、砂岩)

(ii) 対象とする元素

Ni, Se, Zr, Nb, Tc, Pd, Sn, Sb, Cs, Sm, Pb, Bi, Po, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm  
(全 22 元素)

(iii) 対象とする溶液条件

降水系低 pH 地下水、降水系高 pH 地下水、海水系低 pH 地下水、海水系高 pH 地下水、混合系中性地下水

現在のところ、評価の対象とする固体には、亀裂充填鉱物(風化鉱物)やオーバーパック腐生成物等は含まれていない。これらは核種移行に対して大きな遅延効果を持つと期待できるが、それらを定量的に評価するには、亀裂がどれだけ充填されているかやオーバーパックがどの程度腐食して何が生成するかなどについて不明の点が多く、現在まさに研究段階にあることからそれらの知見を直ちに評価に取り込むことは難しいとされている。

核種の収着( $K_d$ ,  $D_a$ )に関する報告は多数存在し、かつその信頼性については個々の研究者の判断に基づいており、必ずしも統一的な指針のもとにデータが与えられて

いる訳ではない。このため動燃では、性能評価で用いる  $K_d$ ,  $D_e$  の報告値の調査および評価を行うのみではなく、可能な限り、個々の機構を明らかにし、これに関する熱力学的定数（イオン交換平衡定数、表面錯体平衡定数等）を併せて整備することで、核種移行解析で用いられる  $K_d$ ,  $D_e$  値の科学的妥当性を保証した上で、それらの値の設定を行うことを考えている。

具体的には、文献調査による収着データの整備にあたっては、既存の収着データベースとして、OECD/NEA の収着データベース[28]およびそれ以降に報告された収着データに対し、以下のガイドラインに基づいて、収着分配係数の抽出、選定を行っている。

- (i) 溶質核種の初期濃度は溶解度以下か。
- (ii) 以下の条件やパラメータは記載されているか。  
固体（鉱物種、表面積、表面特性等）、溶液（pH,  $E_h$ 、イオン強度等の依存性）、雰囲気（酸化、還元等）、温度、ろ過方法、分析方法（定量下限と核種の溶解度）
- (iii) 平衡（経時変化）は確認されているか。

## 5 核種移行評価への収着分配係数の適用性

### 5.1 原位置移行媒体に対するモデルの妥当性

#### 5.1.1 原位置移行媒体の均一性

収着分配係数  $K_d$  の定義には、固体質量に対する、界面近傍の収着領域（固体の表面積）および界面の収着サイト密度の比例係数が含まれている。 $K_d$  が比表面積や表面の状態などに依存して変化することは、ベントナイトや岩石に対するバッチ法による  $K_d$  と拡散法による  $K_d$  の違いや、ベントナイトの圧縮密度や岩石の粉碎の程度の  $K_d$  に対する影響など、多くの例について観測されている[10,29-34]。原位置試料について、界面の収着サイト密度を決めるのは、岩石の化学組成（収着を支配している鉱物種とその割合）であり、比表面積を決めるのは間隙率、間隙のサイズ分布および水と接する表面の状態（風化、変成等）である。したがって、 $R_d$  を与える(17)式において  $K_d$  は間隙率  $\epsilon$  とは独立のパラメータとして与えられているが、実は原位置移行媒体の物理的性質や化学組成に応じて変化するものとして考えなければならない。逆にいえば、移行モデルにおいては原位置移行媒体の物理的化学的特性に応じて適切な  $K_d$  を用いる必要がある。

一方、地層は不均一な媒体であるため、比表面積に限らず、間隙率や透水係数、分散長等の特性は、媒体のスケールおよびその特性を求めるための試料のサイズ(測定窓)によって大きく変化する。Fig. 1 に亀裂を含んだ多孔質体に対する REV(representative elementary volume)[5,6] の概念図を示す。ここで、A のように粒子や間隙のサイズ

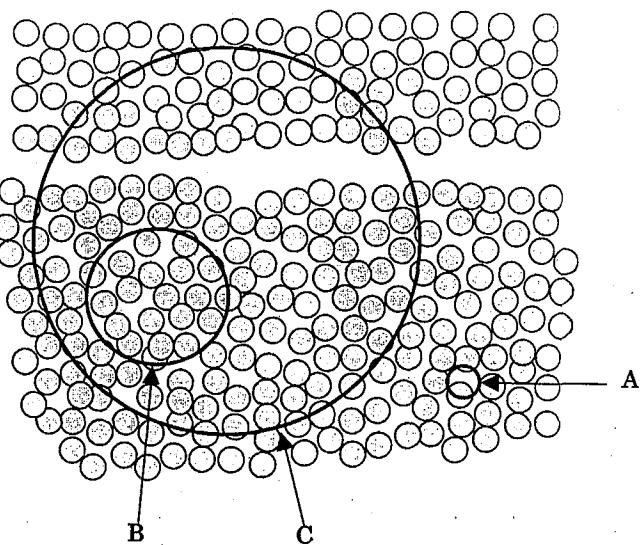


Fig.1 Schematic illustration of the representative elementary volume (REV) as applied to fractured porous rock[5-7]

より十分大きくない体積部分の測定を行ったとすると、この体積には、粒子や間隙が含まれたり含まれなかったりするため、得られる値（比表面積など）は試料の位置によってばらつきを示し多孔質体の特性を代表する値とはなり得ない。多孔質体の特性を代表するためには、B のように平均値が意味を持つだけ十分な数の粒子と間隙を含む体積要素をとる必要がある。一方、B は亀裂部分の特性を一切評価していないので、亀裂を含む全媒体の特性を代表していないことは明らかである。亀裂を含む全媒体を代表する平均値を得るためにには、C の大きさでは不十分で、統計的に十分な数の亀裂を含む体積要素をとる必要があり、このようにして得られる平均値は B により得られる値とは大きく異なる。実際に間隙率や、透水係数、分散長などはこのような影響を受け、巨視的スケールで得られる値はカラム実験などで得られる値に比べて 2 枠以上大きいことが知られている[7]。また、亀裂によってはその分布の不均一性は非常に大きなスケールでの不均一性となり、必要なサイズは移行を評価しようとする領域よりもはるかに大きいものとなってしまい、たとえ平均値が得られたとしても、これをより小さい領域の代表値として用いることはできない。このような場合には原位置の状況を観察し、移行評価の対象領域を亀裂と多孔質体から成る不均一な媒体として記述し、亀裂および多孔質体のそれぞれに応じた特性値を用いる必要がある。

このように収着分配係数  $K_d$  は、間隙率、透水係数、分散長などと同様に、媒体のスケールの影響を受ける特性と考える必要があり、 $K_d$  の値を求めたり、その値を用いる場合には、その値を求めるための試料が対象とする領

域に対する代表(REV)として意味があるかどうかを吟味する必要がある。固体の比表面積を決めるのは、間隙率および間隙のサイズ分布、固体の表面状態等である。一方、透水係数は、間隙率、間隙のサイズ分布および屈曲度、さらには間隙水の粘性や水と固体表面の親和性等を反映すると考えられるので、目的とする評価領域に対する間隙率と透水係数の代表値が得られる場合には、 $K_d$  がこれらに対応していればよいと考えられる。すなわち、媒体の間隙率、透水係数、化学組成を反映する試料に対して得られた  $K_d$  であれば、より妥当な値としてこれを評価に用いることができると考えられる。

$K_d$  を用いて核種の移行評価を行おうとしている代表的な媒体は、3.2 で述べたように圧縮ベントナイト、亀裂の発達していない堆積岩、亀裂を含む岩体である。ベントナイトはスメクタイト族粘土鉱物のモンモリロナイトを主成分とする粘土状物質で、層状の構造をしており、水はこの層間に侵入する[8]。したがって、分子サイズを考えない限り、この物質は、組成がほぼ均一で、間隙率と間隙サイズ分布、収着を支配する鉱物種の分布が一様であることを十分仮定できる。

一方、堆積岩あるいは堆積物については、その固結度や構成粒子サイズによって透水係数は異なる。Table 1 は

岩石の種類に応じて一般に観測される間隙率と透水係数の概数を示したものである[7]。堆積岩はサイズの異なる、リン、砂、シルト、粘土などの構成粒子が固結したものと考えられる。堆積物は、砂礫、砂岩、粘土のいずれも 0.3~0.6 程度の間隙率を持ち、透水係数は、砂礫 > 砂 > シルト > 粘土の順に変化しており、堆積岩（固結度の低いもの）もほぼこれに対応した変化を示している。これらについては、構成粒子のサイズ（すなわち比表面積）がそのまま透水係数に反映していることから、これらを同程度のサイズの粒子が充填連結した多孔質とみなすことができると考えられる。

火成岩、変成岩や固結度が高い堆積岩では間隙率は減少するが、亀裂がある場合には透水係数は逆に大きくなり、亀裂が卓越した水の経路を与えていていることが伺える。一般に固結度の高い新第三紀堆積層の方が亀裂が発達して、第四紀堆積岩層よりも透水係数が高いという観測結果が得られている[1]。これらについては、全体を多孔質体として取り扱うよりは、移行媒体を亀裂部と岩体マトリクス部に分けたモデルを用いる方が現実的であると考えられている。すなわち、亀裂の頻度、大きさ、モデル化領域の大きさなどにしたがって、ある値（数  $\mu\text{m}$  ~ 数 mm）より大きな開口幅を持つものを卓越した亀裂とみな

Table 1 Representative values of porosity and hydraulic conductivity for various rock types[7]

	Particle Size	Total Porosity	Permeability/(m/s)
<b>Sedimentary</b>			
coarse sand	> 2 mm	0.3~0.4	$10^{-4} \sim 10^{-2}$
fine sand	$x \text{ mm} \sim 10x \text{ mm}$	0.3~0.5	$10^{-7} \sim 10^{-4}$
silt	$x \text{ }\mu\text{m} \sim 10x \text{ }\mu\text{m}$	0.3~0.6	$10^{-9} \sim 10^{-5}$
clay	< $x \text{ }\mu\text{m}$	0.3~0.6	$10^{-11} \sim 10^{-8}$
<b>Sedimentary rocks</b>			
sandstone		0.05~0.3	$10^{-10} \sim 10^{-5}$
siltstone		0.2~0.4	$10^{-11} \sim 10^{-8}$
shale		0~0.1	$10^{-13} \sim 10^{-8}$
<b>Crystalline rocks</b>			
fractured igneous and metamorphic rock		0~0.1	$10^{-8} \sim 10^{-3}$
unfractured igneous and metamorphic rock		0~0.05	$10^{-14} \sim 10^{-10}$
weathered granite		0.3~0.6	$10^{-6} \sim 10^{-4}$

し、それより小さなものは岩石マトリクス部の微小間隙とみなしてモデルが考えられている。このモデルではどこまでを亀裂とし、どこからを岩体マトリクスの微小亀裂とするのかという点に曖昧さが残っている。

多くの亀裂においては、熱水や地下水が運んできたと思われる含水酸化物や粘土が亀裂を充填している例が見られる。これらの鉱物は一般に、溶解しているものが沈殿析出したり、風化鉱物が運ばれたりしたものであり、ルーズな構造を持つため、きわめて高い吸着能を示す。必ずしもすべての亀裂がこうした鉱物で充填されているとは限らないが、亀裂充填鉱物の存在は、核種移行の遅延に有効に働くと予想されるので、原位置での観察がこれらの存在を支持するものとなれば、これについても考慮することがより確かな性能評価につながるものと考えられる。

### 5.1.2 遅延係数

(19)式で示すように核種移行モデルでは、溶質の移行は、固体が吸着能力を全く持たない場合に比べて、その $1/R_d$ に遅延される。遅延係数 $R_d$ は、(17)式で示すように吸着分配係数 $K_d$ と関連付けられ、 $1/R_d$ は移行媒体（固体と間隙）にある溶質のうち、間隙水中にある溶質の分率を表している。すなわちこのモデルでは、溶質の移行は間隙水中でのみ起こり、吸着された溶質は瞬時に間隙水との間で平衡を保つが、固相においては拡散は起こらないと仮定している。一方、吸着は溶質が界面近傍に蓄積されることを表しているだけで、吸着された溶質の界面層内での移動については何も述べていない。移行媒体中の界面層自体は一般に三次元的連結性を持つと考えられるので、吸着された溶質が界面層内を移動する可能性も十分考えられる。溶質の界面層内の移動は、溶質がある一つの吸着サイトから他の吸着サイトにジャンプすることによりなされる。これに必要な活性化エネルギーが、脱着（吸着サイトからバルク溶液に離れる）のエネルギーよりも小さければ、この移動は表面拡散あるいは固相内拡散とみなされる。2.1で述べた吸着機構のうち、表面錯生成のように特定のサイトとの配位結合が形成されるような場合には、その結合を切る必要があるので、脱着しなければ隣のサイトへの移動は起こりにくいと考えられる。一方、電気的相互作用すなわちより長距離に働くクーロン力によるイオンの束縛の場合には、特定サイトとの結合は生成されず、表面電荷により形成されている電位は、荷電サイトから少し離れたところでは、表面に垂直方向にのみ変化していて、表面と平行な方向には大きく変化していないと考えられる。このような条件では吸着しているイオンは、自由水内を移動するのと同じくして移動することができると考えられる。このような効果があるとすればその寄与は、吸着の程度が大きいほど

大きくなる。ベントナイトのようなイオン交換性を有する吸着媒体については、このような寄与があるのではないかといわれている[35-38]が、あえてそのような現象を考えなくても実験結果を説明できるとの意見もある[39]。

## 5.2 吸着分配係数の移行モデルへの適用性

### 5.2.1 吸着量の定義

Fig. 2は、内部に微小間隙を持つ粒子に対する吸着をバッチ法により観測するときの様子を模式的に示したものである。分配系は外部溶液(a)とみかけの固体粒子から成り、みかけの固体粒子は微小間隙(b)と固体(s)から成っている。内部の微小間隙には外部と同じバルク溶液が浸透し、吸着は固体の表面のごく近傍（斜線部）で起こる（微小間隙中の水溶液と固体表面は水と表面の親和性により、必ずしも明確に物理的に区別できるとは限らないが、これを固体表面の影響を受けている部分とバルク溶液と同じ部分に仮想的に分けて考えるものとする）。 $K_d$ の定義には、この微小間隙をバルク溶液と考えて(a+b)という水相と(s)という固相の分配を考えるものと、微小間隙を含む粒子を固相と考えて(a)という水相と(b+c)という固相の間で分配を考えるものがある。いま、外部溶液(a)、微小間隙内溶液(b)の体積をそれぞれ $V_a$ 、 $V_b$ とし、微小間隙を含まない固体の質量を $W_s$ とすると、それぞれの部分に存在する溶質の量は、

$$Q_a = C_{eq}V_a \quad (28)$$

$$Q_b = C_{eq}V_b \quad (29)$$

$$Q_s = (C_i - C_{eq})V_T \quad (30)$$

となる。ただし、 $C_i$ 、 $C_{eq}$ は溶液中にある、平衡前の溶質の濃度（加えられた全濃度）、平衡時の溶質の濃度を表し、 $V_T = V_a + V_b$ である。 $V_a > V_b$ ならば $Q_b$ は無視できるが、固液比が大きい（水の割合が小さい）場合にはこの寄与が問題となることがある。

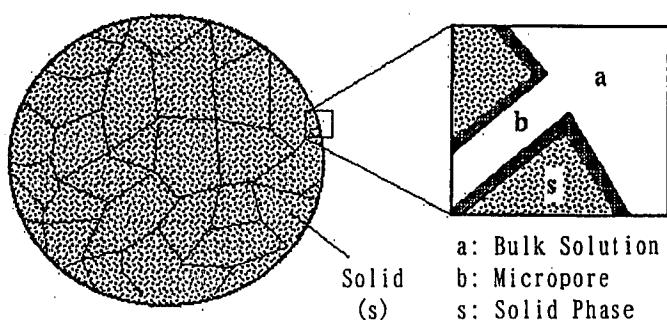


Fig.2 Schematic illustration of the solid phase and aqueous phase as applied to batch sorption measurement

前者の考え方は、

$$K_{d,int} = \frac{Q_s/W_s}{(Q_a+Q_b)/V_T} = \frac{(C_i - C_{eq}) V_T}{C_{eq} W_s} \quad (31)$$

として、接触前の水相から失われた溶質量を、収着した溶質量であるとする定義である。実際に起こっている収着の機構を考えれば、固体表面とバルク水溶液の両方の影響が混在している二次元あるいは三次元的な界面近傍の領域が物理的に存在している。したがって固体表面の影響が界面層を形成するだけの効果しかなく、注目溶質を引き付けない場合でも、そこにはバルク溶液と同じ濃度の溶質が存在している。(31)式は、界面形成の影響のない接触前との差を問題にしているので、固体表面の効果を受けている分だけを収着していると評価している。すなわち、粒子内部の微小間隙などに溶質を含む溶液が分布していても、固体表面の影響を受けていなければこれはバルク溶液と同じく水相であるとみなしている。

一方、内部に微小間隙を持つ粒子などでは、粒子内部の水溶液(b)は界面近傍領域であり、粒子全体が実際の収着媒体相すなわち固相であるとして、そこに分配している溶質量を平衡収着量と考えることもできる。この場合には $K_d$ は、

$$\begin{aligned} K_{d,app} &= \frac{(Q_s+Q_b)/W_s}{Q_a/V_a} = \frac{\{(C_i - C_{eq})V_T + C_{eq}V_b\}/W_s}{C_{eq}} \\ &= K_{d,int} + \frac{V_b}{W_s} \end{aligned} \quad (32)$$

と表される。これは(22)～(25)式において、(24),(25)式を考える代わりに、マトリクス部分に存在する溶質の総量を収着量として表現することに相当している[14]。みかけの粒子の間隙率を $\varepsilon_p$ とし、微小間隙を含まない固体の密度を $\rho_s$ とすると、 $K_{d,app}$ は

$$K_{d,app} = K_{d,int} + \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)\rho_s} \quad (33)$$

と表される。(31)式の $K_d$ が固体表面に固有の影響を評価しているのに対して、(33)式の $K_d$ は、固体粒子の物理的構造によるみかけ上の取り込みをも評価している。実験的には、収着平衡に達した固体と水溶液を何らかの形で分離し、固体に付随した水溶液は固相に属するとみなし、これら全体に含まれている注目溶質の量を測定して収着量とみなす。

(31)式と(32)式の $K_d$ の差、すなわち(33)式の右辺の第2

項は、固体表面の固有の収着能力が内部微小間隙の割合 $\varepsilon_p$ に比べて高い場合には無視できるので、大抵の場合に問題とならない。しかし、固体が微粒子の集まったみかけの粒子からできていたり、水に対する高い親和性のために層間にゲル領域を形成するような場合で、 $K_d$ が小さく固液比が大きい場合には無視できないと考えられる。 $K_d$ の定義においては、収着量をどのようにするかは指定されておらず、(31)式、(33)式のいずれの $K_d$ を採用するのが妥当であるかは、どのような移行媒体、移行モデルにこの値が使われるかに依存している。

前節で示した均一な多孔質体における核種移行モデルでは、移行媒体は、間隙が均一に分布した、水を浸透させない固体と考えている。すなわち、移行媒体としてFig. 2 の(b)と(s)のみから成る系を考えており、移行の際に溶質はすべての間隙に到達し収着平衡に達しているとしているので、この場合の $K_d$ には(31)式の $K_{d,int}$ が用いられねばならない。

一方、微粒子の集まったみかけの粒子が充填されたような媒体のように、間隙サイズの分布が一様でないような移行媒体では、みかけの粒子の外にある主たる間隙と、その内部にある微小間隙（あるいは大きな間隙と小さな間隙）とでは、間隙サイズや屈曲率が大きく異なるため、粒子内部の微小間隙中の溶質は外部溶液の移流・分散や拡散の影響を受けにくいと考えられる（(16)式は間隙サイズや屈曲率の違いが実効拡散係数の違いを与えることを示している）。すなわち、外部間隙中の溶質移行速度が粒子内部の微小間隙中のそれに比べてはるかに大きい場合には、粒子内部の微小間隙中に取り込まれた溶質は収着されているとみなし、(33)式による $K_{d,app}$ の定義を用いるのが有効と考えられる。この定義を用いる場合の問題点は、これが(22)～(25)式における(24)(25)式の寄与を近似的に表しているということからもわかるように、さまざまな大きさで分布している間隙をどのようにして、外部間隙と粒子内微小間隙に区別する（すなわち $K_d$ として扱う部分と $D_L$ で評価する部分に振り分ける）かという点と、粒子内微小間隙のうち、外部溶液中の溶質が入り込める範囲は、外部溶液中の溶質の移行速度に依存するという点である。これらの問題は、移行速度という動的な条件に関係しているので、平衡における $K_{d,app}$ が正しく求められても解決しないという点に注意が必要である。

拡散法によりみかけの拡散係数 $D_a$ を測定し、これより $D_e$ 、 $R_d$ を求める方法では、上記の効果がすべて組み合わされて現れる結果を測定することになり、 $K_{d,int}$ または $K_{d,app}$ のいずれを推定するかは、そこで仮定する移行モデルに依存する。最終的に評価したいのは、固体の影響の下での溶質の移行速度であるので、この方法は、測定条件が原位置の条件と等価であれば、より直接的である。

一方、この測定法により推定した  $K_d$  を用いて、間隙率等の条件の異なる移行媒体での遅延効果を推定する場合には、測定法と移行媒体に対する移行モデルとで一貫した  $K_d$  を用いて、その移行モデルがいずれでも有効であることを確認する必要がある。

### 5.2.2 実験室試料と原位置移行媒体の等価性

5.1.1では、移行モデルにおいて  $K_d$  を用いるためには、原位置移行媒体の各部分で、間隙率、透水係数、化学組成が一様とみなせるか、その分布が特定できて代表値を用いることができる事が保証されねばならないことを述べた。一般にこうした条件を満たす（均一性を仮定する）ためには、適当なサイズを対象範囲とする必要があり、実験室で  $K_d$  の測定に用いる試料サイズは、移行媒体の間隙率、透水係数、化学組成を代表している必要がある。あるいは原位置の移行媒体の状況を観察して、実験室での  $K_d$  測定に用いた試料サイズに合わせて、モデルの適用範囲を考える必要がある。また、みかけ粒子内部の微小間隙は、実験開始時にこれらの間隙を満たしている気体が水溶液の浸透を妨げる等の効果があるので、平衡到達がきわめて困難である。このため、実験では試料を粉碎して内部間隙を外表面とするなどの操作が加えられる。しかしこの場合には、粉碎によって水溶液がアクセス可能な領域が変化したり、たとえば粒界サイズ以下の極端な粉碎では新しい表面を形成したりして、固体質量と界面領域の比例性が変化する可能性が高い。したがって、このような操作では、得られる  $K_{d,app}$  と固体質量および表面積（みかけ粒子の外表面積および微小間隙部の表面積をも含む全表面積）の関係を把握して、溶液体積と固体質量を用いた定義と矛盾しない  $K_{d,int}$  を求め、これに基づき原位置媒体の条件に応じた  $K_d$  を設定する必要がある。さらに表面積を求めるには、窒素吸着法や水銀圧入法などが用いられるが、それぞれに微小間隙への浸透しやすさや表面に対する親和性に差があるので、収着に有効な表面積との対応にも注意を払う必要がある。

### 5.2.3 間隙水とバルク水の等価性

収着分配係数の適用については、固相の不均質性の問題だけではなく、水相の物理的化学的性質についても考えておく必要がある。Fig. 2 のバッチ法による測定では水相として、固体の影響から完全に自由である外部水溶液(a)を考え、粒子内微小間隙中の水溶液(b)もこれと同じ性質を持つと考えた。一方、移行モデルでは、主として粒子内の微小間隙中の水溶液と固体表面の間の収着を考えているので、バッチ法による  $K_d$  が適用できるためには、粒子内間隙中の水溶液(b)の大部分が、外部水溶液すなわち通常の自由水を媒体とする水溶液としての性質を持つことが必要である。すなわち、固体表面の影響の及ぶ範囲（数 nm 以下）に比べて、間隙が十分な大きさを持つことが必要である。間隙の大きさについては、5.1.1 で述

とが必要である。間隙の大きさについては、5.1.1 で述べたように、亀裂の卓越した媒体では亀裂と岩体マトリクスの微小間隙の区別を、状況に応じて特定の開口幅(数 μm ~ 数 mm)以上かどうかで区別しており、堆積岩は、粘土を除き数 μm 以上の構成粒子が固結したものと考えられるので、これらの固体部が水に対して不浸透性であるならば、間隙のサイズは界面(数 nm 以下)に比べて十分大きく、間隙水も通常の自由水とほぼ等しい性質を持つと考えられる。一方、粘土、とくにスマクタイト系の粘土鉱物は、径が 2~200 nm、厚さが 2~20 nm 程度のプレートが層状に積み重なった構造をしており、水溶液はこの間に層間を押し広げながら浸透する。すなわち水は非常に狭い間隙にまで均一に浸透しており、この結果粘土はほとんど不透水性といつてもよい性質を示す。水と粘土中の親水基の相互作用は強く、水の浸透により粘土は膨潤する。圧縮ベントナイトでは、外圧によりこの膨潤を妨げて水の浸透を制限している。水と固体表面の親和性は、見方を変えれば、水が粘土固体表面に強く吸着されることを意味しており、このことは、低含水率の粘土中の水の蒸気圧が通常の自由水に比べて低くなるという観測によっても支持されている[40]。水と固体表面の相互作用は、膨潤がそれ以上起らなくなるまで水の浸透を進めるので、外圧とのバランスで圧縮ベントナイト中に浸透している間隙水はすべて固体表面の影響を何らかの程度で受けていると考えられる。したがって、ベントナイト中の間隙水の性質は自由水と比べて活量の低い状態になっており、このような媒体中での移行を考える際には、バッチ法による  $K_d$  はそのままでは適用できないと考えられる。また水の活量が低くなることによって起こる塩析効果すなわち溶質の水和状態の変化や溶解度の変化にも考慮を払う必要がある。

### 5.2.4 化学環境

2.1 で述べたように  $K_d$  は、化学環境を一定としたときの分配比に過ぎないので、溶液条件が変化すると  $K_d$  の値も当然変化する。この変化をもたらす要因には次のようなものがある。

#### (i) 収着サイト濃度（密度）の変化

これには、サイトを構成している活性基（水酸基など）の解離度の変化、競争物質のサイトへの収着、サイトの飽和などが影響する。これらの影響を定量的に記述するには、収着の機構を解明する必要があり、多くの努力がなされている。しかし、現在では特定の収着媒体を除いては、その解明は不充分であるので、当面は実験的にこれを確かめるしかない。

#### (ii) 溶質の酸化状態

溶質の酸化状態は、溶液の酸化還元電位(E)により次の Nernst の式

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_{Ox}]}{[M_{Red}]} \quad (34)$$

にしたがって変化する。 $E^0$ は酸化体  $M_{Ox}$  から還元体  $M_{Red}$  への標準酸化還元電位、 $n$  は反応に関与する電子数である。酸化体、還元体の化学形によっては電位に対する酸化還元対の濃度比の関係は pH に依存することもあるので注意が必要である。元素の化学的性質は、その元素の酸化状態によって全く異なるので、酸化状態の変化は非常に重要である。(34)式より、 $n$  個の電子が関与する酸化還元対の濃度比は、たとえば 298 K では、溶液の電位が約  $(59/n)$  mV 変化するごとに 1 枝 (10 倍) ずつ変化する。地下水の電位の変動幅は  $(59/n)$  mV に比べて大きいので、移行媒体の酸化還元雰囲気が決まれば、多くの元素はある単一の酸化状態をとると考えられる。したがって、原位置移行媒体における酸化還元電位とその電位を支配する酸化還元対についての情報を得て、これに対応する条件で元素を注目の酸化状態にして実験を行えばよい。

深地下条件では、大気中で見られるよりもはるかに還元性の雰囲気となっていることには注意が必要である。4.2 で挙げられた対象元素のうち、Ni, Pd, Sb, Pb, Bi, Po などは、一般には水溶液中で陽イオンとして知られているが、一部で観測されている -300 mV という強い還元雰囲気では、金属状態にまで還元される可能性もある。もしもこのような還元が起これば、元素の溶解度は減少するので、これを無視したとしても地層処分システムの安全性を損なうことではないと考えられるが、より確かな予測を行うためには、地下水やこれと接している固体において、天然に存在しているこれらの元素がどのような状態にあるかを観測することにより、実際に実現されている酸化状態を知ることが重要と考えられる。また、現実には、地下の還元雰囲気を実験室で再現するのは容易ではなく、雰囲気の制御 ( $O_2$ ,  $CO_2$  等) に十分な注意が必要である。元素を注目の酸化状態にするのが非常に困難な場合には、その酸化状態の元素と化学的によく似た性質の元素で代替することも可能である。元素は一般的に、イオンの電荷数が等しく、最外殻の電子の状態が似ていれば互いによく似た性質を示し、その上イオンの大きさが似ていればさらによく似た性質を示すからである(化学アノログ)。移行挙動の評価において避けられない移行媒体の不均質性や収着分配の平衡、速度に関する不確かさなどを考慮すれば、類似したイオンの性質の違いはそれほど大きくない場合が多く、化学アノログによる推定は十分有効であると考えられる。とくに Sm, Ac, Am, Cm および Pu(III) はすべて 3+ の陽イオンとして類似の挙動をすることが知られており、Th(IV), U(IV), Np(IV),

Pu(IV) も類似していると考えられるので、いずれかの元素の  $K_d$  や  $D_e$  を、イオンの大きさなどについての補正とともに他の元素の  $K_d$  や  $D_e$  として用いることが可能と考えられる。

### (iii) 錯生成と加水分解

ある酸化状態の元素のとる化学形(化学種)は、さらに pH や共存物質の種類と濃度([L])にしたがって、加水分解種や錯生成種を生成する。いま、これらの化学種のうち、錯生成や加水分解をしていない水和イオンのみが収着されるすると、この場合の収着分配係数は次のように表される。

$$K_{d,int}^0 = \frac{[\overline{SM}]}{[M]} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} K_{d,int} &= \frac{[\overline{SM}]}{[M] + \sum [MX_m] + \sum [MY_n] + \dots} \\ &= \frac{K_{d,int}^0}{1 + \sum \beta_m [X]^m + \sum \beta_n [Y]^n + \dots} \end{aligned} \quad (36)$$

ここで  $\beta_m, \beta_n, \dots$  は錯生成定数

$$\beta_m = \frac{[MX_m]}{[M][X]^m}, \quad \beta_n = \frac{[MY_n]}{[M][Y]^n}, \dots \quad (37)$$

である。X, Y, … は加水分解や錯生成を引き起こす配位子を表しており、極端な条件を除いては、地下水で重要な配位子としては、水酸化物イオン、炭酸塩イオン、フミン物質中の解離カルボキシル基やフェノール性水酸基を考えればよい。これらの影響は、 $K_d$  を小さくし、遅延効果を抑制するので慎重に評価する必要がある。

$\beta_m, \beta_n, \dots$  は収着とは別の独立した実験により求めることができるので、 $K_{d,int}^0$  が求められており、問題となる配位子の濃度がわかっていてれば、その条件での  $K_{d,int}$  が推定できる。しかし、実験室で求められている  $K_d$  は  $K_{d,int}^0$  とは限らず、問題となる配位子を含んだ  $K_{d,int}$  である可能性もある。この場合には、原位置移行媒体での条件がこれに等しければそのままの値を使えばよいが、条件の違う場合については、実験条件の配位子濃度から  $K_{d,int}^0$  を推定し、原位置条件の配位子濃度を用いて原位置での  $K_{d,int}$  を推定するという手順が必要で、信頼性が損なわれる。

したがって、実験室での測定では、 $K_{d,int}$  の条件による変化が(36)式にしたがっていることが確認され、 $K_{d,int}^0$  が得られていることが望ましい。この際には、固体への収着種が問題となる。固体へは、遊離水和イオンとは限らないが、どれか特定の化学種が優勢に収着されると考えるのが常識的であるが、電荷が中性の錯体や加水分解種は競合して収着されたり、時には沈殿を生成してみかけ上固体相へ取り込まれることもある。また溶液条件の変

化は、収着サイト濃度の変化をも引き起こすため、複雑な  $K_d$  の変化を説明するために多くの収着種を仮定している報告も見られる。このような場合には、他の方法でその影響が定量的に確認できる溶液中の錯生成とは異なり、観測された  $K_d$  の変化を、複数の化学種の収着（それぞれに  $K_d$  が設定される）という現象に押し込めることになる。したがって、それらの報告に対しては、単に観測された収着挙動の変化を説明するために収着種を仮定しているのではなく、異なる溶液条件にも適用できるだけの化学的根拠を提示しているかどうか慎重に見極める必要がある。

#### (iv) 共存塩

共存塩の種類と濃度の影響は、これらが収着に対する競争イオンとして作用するのか、溶液中のイオン種の活量係数を変化させる媒体として作用するのかによって、大きく異なると予想される。これらについて考えるためには収着機構の解明が必須であるが、これまでのところ、共存塩の影響については、その重要さに比して検討が不充分である。とくに収着サイトを占有する共存イオンの存在は、収着分配係数に大きな影響を与えることが予想されるので、少なくとも典型的な地下水の組成に対して、収着分配係数がどのように変化するかを確認する必要があろう。

共存塩の種類と濃度は、また拡散速度に対しても影響を与える。移行媒体中での電荷の蓄積は許されないので、イオンの拡散は、独立では起こり得ず、拡散するイオンの電荷量に等しい電荷量の同符号のイオンの逆方向への移動か、あるいは異符号のイオンの同方向への動きを伴なって初めて起こる[41]。このように、実験および原位置でのイオンの拡散は、相互拡散の形で起こることに留意して、共存塩の影響を把握しておく必要がある。

#### 5.2.5 接触時間と平衡

収着分配の測定における平衡の確認は、微小間隙への溶液やイオンの浸透、拡散の困難さなどの実験的難しさの他にも、本質的に困難な問題を含んでいる。ここで対象とする固体は、熱力学的に安定な平衡相ではなく、自然界の物質循環の中の不均一な場で過渡的に生成する物質であり、その生成や変質はさまざまな時間スケールで起こっている。またその固体の表面は、巨視的な固体相のバランスの失われる界面で、固体全体の生成や変質とは異なる変化が異なる時間スケールで起こっている。収着現象は、固体表面の性質が変化しないような時間スケールを選んでとらえた表面反応であるが、この反応自体が表面の性質を変えている。表面へ蓄積した溶質は収着“平衡”にしたがって表面から脱着することもあるが、徐々に固体内に拡散することもあり、溶質の鉱化、共晶の生成などいわゆる共沈現象へつながる。このような

変化は収着分配の概念の扱える範囲を超えており、核種移行評価が対象とする時間範囲によっては、別の扱いが必要となる。実験室で到達可能な時間尺度は限られており、移行評価を行いたい時間範囲はこれをはるかに超えているので、このような問題を解決するためには、化学的に性質の似た微量元素の自然界における分布や移行挙動などを観測し、これをもとに対象元素の挙動を予測する（ナチュラルアナログ）などの、これまでとは異なるアプローチが必要と思われる。ただし、これらの反応の効果は、一般に核種の移行を遅延させる側に働くので、当面このような反応を無視したとしても、評価が危険側に傾くことはない。

#### 6まとめ

以上、収着分配係数  $K_d$  の測定、移行モデル、原位置移行媒体の互いの関連を明らかにしながら、その適用性について議論してきた。また、 $K_d$  の定義の曖昧さの問題についても触れ、実験者が対象とする移行現象により、その理解が異なることを指摘した。以上の議論から明らかのように、 $K_d$  の測定とその利用において最も重要な点は、実験室試料が原位置移行媒体を十分に代表していることである。これらは、原理的には、原位置移行媒体と実験室試料の両者について、比表面積（間隙率や透水係数など）、鉱物組成が等しく、 $K_d$  が固液比の変化によらず一定であることを確かめることにより保証できるが、実験的にこれを達成することは困難であることが多い。これらの点を考慮すると、当面の  $K_d$  データベースの整備については、以下のような指摘ができると考えられる。

##### (1) 収着分配係数 $K_d$ を用いて表すことのできる現象

収着は溶質の界面付近への蓄積はあるが、このうち収着分配係数  $K_d$  を用いてその現象がうまく記述できるのは、表面錯生成、イオン交換、物理吸着である。ろ過や沈殿生成と溶解（鉱化）などはこの記述になじまないので、収着とは別の扱いをすべきである。

##### (2) 対象とする移行媒体

圧縮ベントナイトにおいては、間隙水のかなりの部分が固体表面の影響を受けており、バッチ実験におけるバルク水溶液のような自由水としての状態が、この媒体中で実現されているかどうか疑わしく、間隙水の活量の違いが溶解度その他に影響する可能性も考えられる。また、収着された溶質が移行する可能性もある。このため、バッチ実験により得られる  $K_d$  値がそのまま適用できるかどうか不明である。この場合には、工学的に物理的性質や鉱物組成の均一性が確認できるので、その原位置条件に近い条件で、見かけの拡散係数を直接求める方が、より信頼性のある移行評価につながると考えられる。

一方岩石に対しては、細孔径分布を考えると、間隙水

は自由水に近く、バッチ実験の条件に対応する収着分配が起こっていると考えられ、バッチ実験により得られる  $K_d$  を移行モデルに用いることが可能と考えられる。また、マトリクス拡散は、亀裂の卓越した岩石中の変質帯でも確認されているので、この現象に対しても  $K_d$  を用いた移行モデルを適用することは妥当であると考える。

### (3) 収着分配平衡の可逆性、即時性の仮定

移行モデルにおいては、物質移動に比べて、収着は瞬時に平衡に達すると仮定されている。しかし実験的には、非常に遅い収着反応は追跡不可能であり、さらに鉱化や沈殿生成も起こる可能性がある。実験的に測定可能な  $K_d$  では、これらが無視されている。しかし、溶質の移行が起こっている際には、これらの反応が起れば溶質は固体側により多く取り込まれることになる。すなわち実験室において得られる  $K_d$  の値は、遅延効果を過小評価している。より確かな予測を行うためには、これらの現象が問題となる時間範囲でどの程度起こるかを知る必要があるが、当面はこれを無視したとしても、地層処分の安全上問題となることはないと考えられる。

### (4) 収着機構の解明

$K_d$  の概念は、本来変数である収着分配比を、条件により決まる係数として適用するところにある。このため、 $K_d$  データベースの構築は、熱力学データベースの構築とは異なる意味を持っている。したがって、 $K_d$  データベースの信頼性を高めるには、溶存化学種、収着化学種、界面の構造および収着サイトの密度などに関連した収着機構の解明が必須であり、当面のデータ取得も、このような機構解明が可能な形で行われるべきである。これまでにも、2.1 の(a)～(c)の相互作用を考慮に入れて収着現象を記述するモデルが提案されている[3,42-44]が、すべての収着現象を定量的に表すには到っていない。したがって、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られるべきである。

### (5) 対象元素

$K_d$  データベースの整備に関しては非常に多くの元素が対象とされている。対象とする移行媒体の間隙率や透水係数および化学組成の変動を考えると、これらのすべての元素について実験的に  $K_d$ 、 $D_e$  を求めるのは容易ではない。酸化状態の推定に関しては、元素ごとの違いがあるので、慎重に評価する必要があるが、移行媒体の不均質性や収着分配の平衡、速度に関する不確かさなどを考慮すれば、類似したイオンの性質の違いはそれほど大きくない場合が多く（とくに  $D_e$  については大きな違いがあるとは考えにくい）、化学アノログによる推定は十分有効であると考えられるので、これを考慮して代表的なイオン

についてデータを整備するのが得策と考えられる。

### 謝辞

本論文をまとめるにあたっては、（財）原子力安全研究協会の核種移行調査専門委員会分科会において議論を行いました。その際、動力炉・核燃料開発事業団の梅木博之、宮原要、園部一志、油井三和、亀井玄人、柴田雅博、澁谷朝紀の各氏に、情報提供等の多大な助力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

### 参考文献

- [1] 動力炉・核燃料開発事業団：高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書－平成3年度－, PNC TN1410 92-081 (1993).
- [2] OECD/NEA: *Proc. of an NEA Workshop on Radionuclide Sorption from the Safety Perspective* (1992). 最近の議論については以下の報告が公開準備中である。 澁谷朝紀：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-動力炉・核燃料開発事業団レポート
- [3] Stumm, W. Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry*, 3rd edn., Wiley InterScience, New York, pp. 516-533 (1996).
- [4] Burkholder, H.C., Cloninger, M.D., Baker, D.A., Janson, G.: Incentives for partitioning high-level waste. *Nucl. Technol.*, **31**, 202-217 (1976).
- [5] Bear, J.: *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover Publications, INC., New York (1972).
- [6] Bear, J., Bachmat, Y.: *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, Kluwer Academic Publishers, London (1991).
- [7] Domenico, P.A., Schwartz, F.W.: *Physical and Chemical Hydrogeology*, John Wiley & Sons, New York (1990).
- [8] Borchardt, G.: Smectites. In: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J.B., Weed, S.B., ed.) Soil Science Society of America, Madison, Wisc., pp. 675-727 (1977).
- [9] Horseman, S.T., Higgo, J.J. W., Alexander, J., Harrington, J.F.: Water, Gas and Solute Movement Through Argillaceous Media, OECD/NEA Report CC-96-1 (1996).
- [10] Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., Sasaki, N.: Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**, 873-882 (1992).
- [11] 鈴木隆次, 中嶋悟, 永野哲志, 喜田治之 : 花崗岩中における物質移動経路としての微小間隙の存在状態, 鉱山地質 (Mining Geology), **39**(6), 349-354 (1989).
- [12] 西山勝栄, 中嶋悟, 多田隆治, 内田隆 : 岩石間隙水中のイオンの拡散と間隙の性質, 鉱山地質 (Mining Geology), **40**, 323-336 (1990).
- [13] Hopkirk, R.J., Gilby, D.J., Wagner, W.H.: Modelling of Solute Transport in the Near Field of a High Level Waste

- Repository, Nagra NTB 85-26 (1986).
- [14] Neretnieks, I.: Diffusion in the Rock Matrix: An Important Factor in Radionuclide Retardation?, *J. Geophys. Res.* **85**(B8), 4379-4397 (1980).
- [15] 山口徹治, 磯部博志, 中山真一: 花崗岩内の微小間隙構造の解析, 放射性廃棄物研究, **3**(2), 99-107 (1997).
- [16] Tang, G.H., Frind, E.O., Sudicky, E.A.: Contaminant Transport in Fractured Porous Media. An Analytical Solution for a Single Fracture, *Water Resour. Res.*, **17**, 555 (1981).
- [17] Bengtsson, A., Grundfelt, B., Magnusson, M., Neretnieks, I., Rasmussen, A.: Model Calculations of the Migration of Radionuclides from a Repository for Spent Nuclear Fuel., KBS TR 83-48 (1982).
- [18] Abry, D.R.M., Abry, R.G.F., Ticknor, K.V., Vandergraaf, T.T.: Procedure to determine sorption coefficients on rock coupons under static conditions, AECL TR-189 (1982).
- [19] Serne, R.J., Relyea, J.F.: The status of radionuclide sorption-desorption studies performed by the WRIT program, PNL-SA-9787 (1982).
- [20] McKinley, I.G., West, J.M.: Radionuclide sorption/desorption processes occurring during groundwater transport, Progress Report July 1981- June 1982. Rep. Inst. Geol. Sci., FLPU 83-2 (1983).
- [21] Berry, J.A.: A Review of Sorption of Radionuclides under the Near- and Far Field Conditions of and Underground Radioactive Waste Repository, DOE/HMIP/RR/92/061 Part III (1992).
- [22] Stenhouse, M.J.: Sorption Databases for Crystalline, Marl and Bentonite for Performance Assessment, Nagra NTB 93-06 (1995).
- [23] McKinley, I.G., Alexander, W.R.: Constraints on the applicability of 'in-situ distribution coefficient' values. *J. Environ. Radioactivity* **15**, 19-34 (1992).
- [24] Krishnaswami, S., Graustein, W.C., Turekian, K.K., Dowd, J.F.: Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwater: Application to the in-situ determination of adsorption/desorption rate constants and retardation factor. *Water Resour. Res.*, **18**, 1663-1675 (1982).
- [25] Ivanovich, M., Longworth, G., Wilkins, M.A., Hasler, S. E., Lloyd, M.K.: Measurement of effective  $K_d$  factors for the long-lived uranium and thorium isotopes in sample of London clay (Bradwell) and mudrock (Fulbeck), Nirex Safety Studies Report NSS/R117, UK Nirex Ltd., Harwell, England (1988).
- [26] Chapman, N.A., McKinley, I.G., Smellie, J.: The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high level radioactive waste, Nagra NTB 84-41/EIR BER 545/KBS TR 84-16 (1984).
- [27] 動力炉・核燃料開発事業団: 地層処分研究開発の現状, PNC TN1410 96-071 (1996).
- [28] Ticknor, K.V., Ruegger, B.: A Guide to the NEA's Sorption Database Version 2.0, OECD/NEA (1989).
- [29] 油井三和, 佐々木康雄, 渋谷朝紀, 佐藤治夫: ベントナイト-水反応およびベントナイト中の核種移行挙動, 放射性廃棄物研究, **1**(1), 33- (1994).
- [30] Bradbury, M.H., Stephen, I.G.: Diffusion and Permeability Based Sorption Measurements in Intact Rock Samples, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 50) Werme, L. O. ed., Stockholm, Sweden, September 9-11, 1985, pp. 81-90 (1985).
- [31] Tsukamoto, M., Ohe, T.: Effects of Biotite Distribution of Cesium Diffusion in Granite, *Chemical Geology*, **107**, 26-46 (1993).
- [32] Johansson, H., Byegard, J., Skanemark, G., Skalberg, M.: Matrix Diffusion of Some Alkali- and Alkaline Earth-Metals in Granite Rock, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 465) Gray, W. J., Triay, I. R. ed., Boston, Massachusetts, U. S. A., December 2-6, 1996, pp. 871-878 (1997).
- [33] Berry, J. A., Bond, K.A., Cowper, M.M., Green, A., Linklater, C.M.: Factors Influencing the Diffusion of Uranium, Plutonium and Radium through Sherwood Sandstone from Sellafield, Cumbria, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 447-452 (1994).
- [34] Meier, H., Zimmerhackl, E., Hecker, W., Zeitler, G., Menge, P.: Measurement of Diffusion of Radionuclides in Sedimentary Rocks, *Radiochim. Acta*, **44/45**, 239-244 (1988).
- [35] Neretnieks, I.: Diffusivities of some constituents in compacted wet bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer. *Nucl. Technol.* **71**, 458-470 (1985).
- [36] Kim, H., Suk, T., Park, S., Lee, C.: Diffusivities for ions through compacted Na-bentonite with varying dry bulk density. *Waste Management* **13**, 303-308 (1993).
- [37] Madsen, F.T., Kahr, G.: Diffusion of ions in compacted bentonite. *Proc. of the 1993 Int. Conf. on Nucl. Waste Management and Environ. Remediation*, (Alexander, D., Baker, R., Kohout, R., Marek, J. ed.), Volume 1, Prague, Czech Republic, Sept. 5-11, 1993, pp. 239-246 (1993).
- [38] Kozaki, T., Fujishima, A., Sato, S., Ohashi, H.: Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite. *Nucl. Technol.* **121**, 63-69 (1998).
- [39] Oscarson, D.W.: Surface diffusion: is it an important transport mechanism in compacted clays? *Clays & Clay Mins.* **42**(5), 534-543 (1994).
- [40] Torikai, Y., Sato, S., Ohashi, H.: Thermodynamic Properties of Water in Compacted Sodium Montmorillonite. *Nucl. Technol.* **115**, 73-80 (1996).
- [41] Helfferich, F.: Ion Exchange, Dover Publications, N.Y. (1962, republished 1995).
- [42] Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P.,

- Karnland, O.: A Surface Chemical Model of Bentonite-water Interface and its Implications for Modelling the Near Field Chemistry in Repository for Spent Fuel. SKB TR 94-26 (1994).
- [43] Dzombak, D.A., Morel, F.M.M.: Surface Complexion Modeling. A Wiley Interscience Publication (1990).
- [44] Bradbury, M.H., Baeyens, B.: A Quantitative Mechanistic Description of Ni, Zn and Ca Sorption on Na-montmorillonite, part III Modelling. PSI Bericht 95-12 (1995).