

地層処分性能評価のための岩石に対する収着分配係数の設定手法の構築： 花崗岩を対象とした適用性評価

館幸男^{*1} 陶山忠宏^{*1} 滝谷早苗^{*2}

放射性廃棄物地層処分の性能評価において、放射性核種の母岩への収着は、核種移行を支配する重要な現象の一つである。性能評価解析において、収着の程度は一般的に収着分配係数 K_d （以下、分配係数）によって表され、岩種や地球化学条件に応じて、関連する不確実性も考慮して設定する必要がある。さらに、わが国においては、多様な岩種や環境条件への対応に加え、特定のサイトを対象としない段階から具体的なサイト調査の段階までの地質環境情報等の段階的な進展に対応していく視点が重要となる。このような今後想定される多様な条件や状況に対応可能な包括的な分配係数設定の方法論を、国内外の最新知見に基づき、i) 収着データベースから抽出されるデータ群の直接的利用、ii) データ取得条件と性能評価条件の差異を補正する条件変換手法、iii) 熱力学的収着モデルの3つの手法を統合することによって構築した。この設定手法の適用性を評価するため、3つの設定手法のそれぞれの特徴や留意点を確認しつつ、結晶質岩（花崗岩）に対する Cs 及び Am の分配係数と不確実性の導出と比較を行った。その結果、3つの手法を組み合わせた設定手法の有効性を確認するとともに、データやモデルについて十分な情報が利用可能な場合、異なる手法間で整合的な設定値を導出可能であることを確認した。さらに、特定のサイトを対象としない現段階における花崗岩に対する K_d データセットを構築するため、性能評価対象の25元素を対象に、実測データ群に基づく設定を試み、最近の欧洲の性能評価プロジェクトにおける K_d データセットと比較した。本手法によって、多様な岩石や環境条件を対象に、実際のサイトの地質環境に関する情報量の段階的な進展に応じて、分配係数及び不確実性を最適な手法で設定することが可能となる。

Keywords: 地層処分、性能評価、収着、分配係数、不確実性、花崗岩、収着データベース、条件変換手法、熱力学的収着モデル

Sorption of radionuclides on host rocks is a key process in the safe geological disposal of radioactive waste. For performance assessment (PA) calculations, the magnitude of sorption, expressed normally by a distribution coefficient (K_d), needs to be determined taking into account the rock types and geochemical conditions and associated uncertainty. The K_d setting approach is needed to apply for various rock types and geochemical conditions, and to evolve from site-generic to site-specific stages by considering site-specific information obtained in forthcoming site investigation stage. Such comprehensive K_d setting approach applicable for various conditions and situations was developed based on international state of the art knowledge by integrating three different methods; i) direct use of measured K_d data extracted from the sorption database, ii) transferring procedures by scaling differences between experimental and PA conditions, and iii) thermodynamic sorption models. This integrated approach was tested for crystalline host rock (granitic rock) by comparing example derivation of K_d values and their uncertainties of Cs and Am by the three different methods. The results indicated that the integrated K_d setting approach is effective, and that K_d can be quantitatively evaluated by all approaches when adequate data and models are available. The K_d dataset for key safety-relevant 25 elements in PA calculation for generic granitic rocks was developed based on the direct use of measured data, and compared with the recent K_d dataset in European PA projects. This K_d setting approach allows to estimate the K_d values and their uncertainties for various rock types and geochemical conditions in accordance with the amount of site-specific information in a stepwise manner.

Keywords: Geological disposal, Performance assessment, Sorption, Distribution coefficient, Uncertainty, Granitic rock, Sorption database, Transferring procedure, Thermodynamic sorption model

1 結言

高レベル放射性廃棄物等の地層処分の性能評価において、天然バリアである岩石への核種の収着は、核種の移行遅延を支配する重要な現象の一つである。収着現象は、岩石や地下水の特性によって大きく変化する。このため性能評価の対象となる岩石や地下水の特性、それらの変動幅も考慮して、収着現象を表現するためのパラメータを設定する必要がある。この設定のために、従来から採用されてきた手法は、様々な核種と環境条件を対象に取得された実測データ、それらの環境条件に対する依存性等に基づき、収着パラメータを設定する方法である。

地層処分研究開発第2次取りまとめ（以下、第2次取りまとめ）[1]においても、国内外で蓄積された実測値をもとにパラメータを設定した[2]。具体的には、わが国の幅広い

地質環境条件を対象とする観点から、岩種（花崗岩類、玄武岩類、砂岩類、凝灰岩・泥岩類）と地下水条件（降水系、海水系等）の幅広い組み合わせを対象に、既存文献データの調査ならびに不足データの取得を行い、収着データベース[3]として整備したうえで、この実測値データベースに基づく設定を行った。ここで収着の実測データは、粉碎した試料を用いたバッチ収着試験によって取得されるのが一般的であり、これらデータの実際の原位置条件への適用性が従来から課題として認識してきた[4]。しかしながら、第2次取りまとめの段階では、岩石の場合には粉碎試料と未粉碎試料との間で間隙や間隙水の特性が等価とみなせること[4]、また、拡散試験等によって取得された収着データがほとんど存在しないことから、バッチ法によって実測された収着データをもとに設定を行った[1-2]。

第2次取りまとめ以降、収着パラメータ設定の重要なツールとなるデータベースについては、データの信頼度評価や追跡性・透明性の向上等を念頭に、情報や機能を大幅に拡充した収着・拡散データベース（JAEA-SDB/DDB）として整備するとともに[5]、国内外の最新データの導入を進めてきた[6-8]。また、後述する海外の先行事例等を反映しつつ、分配係数の実測データに対して環境条件の違いを補正する条件変換手法の適用性を検討してきたほか[9-10]、現象

K_d setting approaches for rocks for the performance assessment of geological disposal: Application for granitic rocks by Yukio TACHI (tachi.yukio@jaea.go.jp), Tadahiro SUYAMA, Sanae SHIBUTANI

*1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

*2 原子力発電環境整備機構

Nuclear Waste Management Organization of Japan (NUMO)

〒108-0014 東京都港区芝4丁目1-23

(Received 1 June 2017; accepted 13 October 2017)

論的収着モデルについても、ベントナイトや粘土質岩を対象に適用性評価を進めてきた[11-15]。さらに、このような条件変換手法や収着モデル等の複数の手法を適用した収着パラメータ設定と不確実性評価の方法論の体系化についても検討を進めてきた[9-10]。

一方で、欧州諸国においては、従来より国際的に先駆けて収着パラメータの設定手法を開発してきており、近年ではサイト選定段階における実際のサイト調査情報とその条件でのデータ取得に基づくパラメータ設定の手法開発の面で大きな進展がみられる。例えば、スウェーデン核燃料・廃棄物管理会社（SKB）では、花崗岩（結晶質岩）を対象として、サイト選定や許認可申請に係る安全評価のための収着パラメータ設定手法を具体化してきた[16-21]。また、スイス放射性廃棄物管理共同組合（Nagra）では、オパリナス粘土岩（堆積岩）を対象に、その主成分である粘土鉱物が収着を支配することを仮定した条件変換手法に重点をおいた収着パラメータ設定手法を構築してきた[22-24]。

現在、わが国においては、地層処分の安全性と実現性を示すため、原子力発電環境整備機構（NUMO）では高レベル放射性廃棄物（ガラス固化体）と TRU 廃棄物を対象として、安全評価関連の技術開発を進めている[25]。日本原子力研究開発機構（JAEA）ではこれらに加えて、使用済燃料の直接処分も対象として、安全評価手法の開発を進めている[26]。これら安全評価に資するため、国内外の最新の知見を踏まえたパラメータ設定手法を構築する必要がある。上記した欧州諸国では、特定の岩石やサイトに対応したパラメータ設定手法の具体化が検討されているが、わが国においては、多様な岩石や環境条件を対象に、特定のサイトを対象としない段階から実際のサイトでの調査段階までの多様な状況を念頭に手法を整備しておく必要がある。そのような観点から、諸外国で先行的に検討されてきた手法を含む最新の知見に基づき、複数の手法の選択や組合せを含めた包括的な設定手法を整備しておくことが重要である。諸外国においても、そのような包括的な手法の整備や、複数の手法の比較や選択等に関する検討事例は存在しない。

このような状況を踏まえ、わが国において想定される多様なニーズへの対応を可能とするための収着パラメータ設定手法の調査・検討を、これまでに NUMO と JAEA の共同研究として進めてきた[27-29]。本報では、この共同研究を含む最新の研究成果に基づき、特定のサイトを対象としない段階から実際のサイト調査の段階的な進展等に応じた多様な状況に対して、複数の設定手法を選択、あるいは、組合せることによって、岩石に対する収着パラメータとその不確実性を設定するための包括的な方法論を構築した(2 章)。そのうえで、結晶質岩（花崗岩類）を対象として、複数の設定手法による収着パラメータと不確実性の設定を試行し、結果の比較等を行うことによって、設定手法の適用性や有効性を評価した(3 章)。さらに、特定のサイトを想定しない現段階における性能評価に資するため、そのための最適な設定手法に基づき、花崗岩に対する収着データセットを構築し、諸外国のデータセットとの比較等を行うことによって、その妥当性を評価した(4 章)。

2 岩石に対する収着パラメータ設定の方法論の構築

2.1 収着分配係数の概念と設定手法の概要

岩石への核種の収着パラメータは、第 2 次取りまとめや諸外国の近年の性能評価報告書のいずれにおいても、収着分配係数 (K_d) として取り扱われてきている。この分配係数は、収着を固液間での核種の分配として単純化し、その分配平衡が瞬時かつ可逆に生じ、収着サイトは飽和せずに線形関係が成立することを仮定するものであり、平衡時における対象元素の液相中の濃度と固相中単位重量あたりの収着量との比で定義される。分配係数は一般的にバッチ法収着試験によって取得されるが、その値は環境条件によって大きく変動する。このため、性能評価のための収着パラメータ設定においては、実際のサイト条件を対象に、環境条件の変動や多様なシナリオを考慮した条件下でデータ取得を行い、これらデータをもとにパラメータ設定がなされる。しかしながら、このような多様な条件でのデータを全て試験によって実測することは、サイトが特定されていない段階、あるいは、サイト選定の初期段階においては現実的ではなく、既存のデータや環境条件への依存性等をもとに、保守性や不確実性などを考慮しつつパラメータ設定を行うこととなる。

このような単純化された K_d モデルを採用することの妥当性については、処分環境で考慮すべき放射性核種の濃度が低濃度であることから、サイトの飽和を考慮する必要がなく、収着の濃度に対する線形性が仮定できることを主な根拠として、従来から国際的なコンセンサスとされ（例えば、[4, 30-31]），近年の各国の性能評価においても採用されている（例えば、[18, 22, 26, 32]）。また、 K_d モデルはその線形性のため、地下水化学の変動に対して非線形に変化するようなモデルの取り扱いと比較して、性能評価計算においてより単純な取り扱いを可能とする点、パラメータ設定と解析結果の比較・分析における追跡性と透明性を確保できる点も利点とされている（例えば、[21]）。

一方で、イオン交換や表面錯体反応といった収着メカニズムに基づく熱力学収着モデルについては、先端分析技術の適用等によって得られた収着メカニズムに関する知見も反映しつつ、国内外で開発が進められてきた[33-34]。しかしながら、その性能評価への直接的な活用については、いくつか試行された事例があるものの（例えば、[35-37]），以下のようないくつかの課題の解決が不可欠とされている。その一つは、熱力学的収着モデルが収着現象自体をより正確に表現するものであっても、モデルの適用範囲が限定的である場合には、モデルを用いた解析の結果には大きな不確実性が付随することとなる点である[33-34]。2 点目は、上記の K_d アプローチの利点と対をなすものであり、熱力学的収着モデルには、本質的に非線形性が含まれるため、モデル自体を核種移行解析にそのまま組み込んで連成することは、その挙動が複雑なものとなり、解析結果の解釈や妥当性の確認が困難となる点である[21]。

このように熱力学的収着モデルを性能評価に直接組み込むことは現状では困難と言えるが、環境条件の変化に対する K_d の変動範囲を評価するうえでは有効であり、経済協力

開発機構/原子力機関 (OECD/NEA) の収着プロジェクトでもそのような活用方策が提言されてきた[33-34]. 後述するように、諸外国のパラメータ設定においても、熱力学的収着モデルや条件変換手法などを活用しつつ、基本的には分配係数 K_d とその不確実性を設定する方針がとられている.

2.2 諸外国におけるパラメータ設定手法の現状

諸外国の処分実施主体が直面しているサイト選定や許認可申請段階におけるパラメータ設定事例は、最新の知見を反映した設定手法という観点のみならず、調査等の進展に応じた分配係数の設定や不確実性の取り扱いを検討するうえで参考となる. 本報で検討する岩石の収着パラメータ設定に関する最新の事例として、結晶質岩（花崗岩類）を対象としたスウェーデン SKB の安全評価報告書 (SR-Can; [17], SR-Site ; [18]) 及びフィンランド Posiva の安全評価報告書 (TURVA-2012; [32]), 堆積岩（粘土岩類）を対象としたスイス Nagra の安全評価報告書 (EN2002; [22-23], SGT-E2; [24]) が参考となる. また、モデル化については NEA の収着プロジェクト[31, 33-34]が参考となる. ここでは、本報で検討する花崗岩類の検討事例として、SKB と Posiva の事例の要点を 2.2.1～2.2.2 にまとめるとともに、Nagra 及び NEA の事例を、2.3 のパラメータ設定手法において概説する.

2.2.1 SKB の分配係数設定のアプローチ

スウェーデン SKB では、花崗岩を対象として、サイトを特定しない段階での予備的安全評価 (SR-97; [16]), 複数の候補サイトの地質環境情報に基づく安全評価 (SR-Can; [17]), 許認可申請のための安全評価 (SR-Site; [18]) と、収着パラメータ設定の方法論を段階的に進展させてきた. SR-97においては、国内外の花崗岩のバッチ収着データの分布状況をもとに、降水系及び海水系地下水条件での K_d 値をその不確実性の範囲とともに設定している[19]. この段階では、後述する条件の差異を補正する手法は検討されておらず、第 2 次取りまとめに近いアプローチといえる. 一方、SR-Can では、候補サイトの地質環境条件に対応する文献データを抽出し、そのデータ群の分布に対して K_d 値と不確実性の幅を設定したうえで、粉碎等の擾乱を受けた試料に対して取得された分配係数を原位置の未擾乱岩石に対して補正するための手法が適用された[20].

SR-Site では、 K_d モデルを踏襲しつつ、実サイトの地質環境条件の詳細情報をより具体的に考慮した設定手法を採用している[21, 38]. K_d モデルを採用する考え方は上記 2.1 に記載した通りであるが、割れ目を含む核種移行経路に対して、未変質の岩石マトリクスの遅延特性を想定してパラメータ設定を行う理由については、以下のように言及されている. 風化や変質の履歴等により、割れ目被覆部及び変質部の遅延特性は不均質である可能性があるものの、これらの影響領域は一般的に高い遅延特性を示すことから、未変質の岩石マトリクスの遅延特性を想定した設定を行うことは保守的な評価となる. また、このような取り扱いの妥当性は、一定の遅延特性を持つ表面被覆層が割れ目に沿って全域的に存在することを実証することの困難さからも説

明されるとしている[39].

SR-Site のパラメータ設定の特徴は、実際のサイトの岩石及び地下水試料を用いて、主要核種を対象に系統的な K_d データを取得し、これらデータに基づきパラメータ設定手法を具体化している点である. なお、Forsmark サイトの母岩は、花崗岩及び花崗閃緑岩（黒雲母含有率 0.8～8.2%）であり、地下水化学条件については、塩濃度は約 0.19M, pH は約 7.6, 炭酸濃度は約 3.5×10^{-4} M の条件である[21]. K_d 設定においては、対象元素を支配的な収着メカニズム（表面錯体、イオン交換）に基づき分類したうえで、それぞれの分類毎に代表元素を選定し、実サイト試料を用いて取得されたデータに基づき条件変換手法が設定された. 既存の文献データに基づく設定を行う場合にも、実サイト試料に基づき設定された条件変換手法が適用された. この条件変換手法は、スイス Nagra が開発してきた手法[23]を基にしたものであるが、特に結晶質岩において重要となる、収着試験に用いた試料の粉碎に伴う比表面積の変化、圧力解放に起因する原位置と室内試験試料の比表面積の差異を補正する手法を具体化している点が最大の特徴である. 考慮された補正因子は、①比表面積についての変換係数（粒径サイズの異なる粉碎試料に対する収着データを基準粒径に補正）、②圧力解放に関する変換係数（基準粒径の粉碎試料と原位置の岩石の比表面積の差異を補正）、③CEC に関する補正（試験に用いた室内試験試料と原位置条件との鉱物組成の差異を補正）、④地下水化学に関する変換係数（原位置での地下水水質と試験に用いた液性との差異を補正）の 4 つである. なお、地下水水質については、pH, イオン強度、炭酸濃度等を収着に重要な影響を及ぼす条件として抽出しているものの、実際には、イオン交換性の核種に対してのみ、イオン強度の影響をイオン交換モデルに基づき補正している. 表面錯体反応が支配的な核種に対しては、地下水化学に関する変換係数は用いず、種々の液性で得られたデータを対象に含めることで、pH や炭酸濃度を含む液性条件の影響をカバーできるとしている.

SR-Site では、スウェーデンの安全規制に従って、確率論的な安全評価を実施しており、あわせて決定論的な安全評価を行っている. このため元素毎の分配係数を対数正規分布に基づく確率密度関数として評価している. 確率論的安全評価では、実際には、2.5 及び 97.5 パーセンタイルをそれぞれ下限及び上限としてサンプリングを行い、決定論的解析における最良推定値としては、中央値を採用している. 各元素の分配係数の設定値については、後述するように SR-Can の設定値と比較して全体的に低い値となっており、規制側のレビュー[38]においても、室内試験データから原位置への条件変換手法において過剰な補正を行っている可能性、また、割れ目近傍の収着特性の不均質性を保守的に無視している点などが課題として指摘されている. また、サイトスペシフィックな条件で、膨大なデータを取得しているものの、収着試験期間において pH が 1~2 程度変動しているなど、そのデータの品質や追跡性の観点も大きな不確実性要因となっている点にも留意が必要である.

2.2.2 Posiva の分配係数設定のアプローチ

Posiva がオルキルオトサイトを対象とした最終処分場の建設許可申請のためのセーフティケース報告書 (TURVA-2012; [32])において、サイトスペシフィックなデータ取得を含む最新知見に基づく岩石の分配係数設定手法とデータセットを報告している[40-41]。TURVA-2012 では、実際のオルキルオトサイトにおける調査結果をもとに、結晶質母岩中の割れ目表面とマトリクスからなる概念モデルを設定し、割れ目を考慮した核種移行パラメータの設定を行っている点が特徴である。具体的には、割れ目タイプを、粘土鉱物被覆割れ目、カルサイト被覆割れ目、鏡肌化した割れ目、被覆の無い割れ目の 4 種類に区分している。一方、岩石マトリクスとしては、基盤岩の不均質性を踏まえ、雲母片麻岩 (mica gneiss) をレファレンスに、その他 3 種類の岩石（花崗片麻岩、花崗閃緑片麻岩、花崗岩）を対象にしている。なお、粘土被覆割れ目に対しては、被覆粘土鉱物としてイライトとカオリナイトを想定している。地下水組成については、現状の地下水特性やその長期的変遷等も考慮して、降水系と海水系地下水の中間的な汽水系 (brackish) 地下水をレファレンスとし、還元性や塩濃度などの異なる降水系、海水系、氷河融解水を含む合計 7 種類の地下水タイプが考慮されている。

分配係数の設定方法は、スイス Nagra が粘土岩類に対して構築してきた条件変換手法、上記の SR-Site で検討されてきた花崗岩特有の比表面積の補正手法を組み合わせたものとなっている。データソースは、実際にオルキルオトサイトで採取された岩石及び地下水試料を用いて取得されたデータ群を優先的に採用する方針をとっており、特に岩石特性に関する補正因子については実サイト試料のデータをもとに評価している。考慮されている変換因子は、粉碎試料に対する収着データを原位置条件に変換する補正因子に加え、Cs に対してのみ鉱物組成の補正因子を追加的に適用している。粉碎試料と未擾乱試料の比表面積の差異を補正

因子として考慮する点は、SKB の方法と類似しているものの、Posiva の場合には、比表面積補正において雲母鉱物の比表面積への支配的寄与を仮定する点、圧力解放に伴う室内試料と原位置条件との差異までは考慮していない点が、SKB の方法とは異なっている。後述するような SKB と Posiva の分配係数設定値の大きな差異は、この表面積補正の考え方の違いが原因していると思われる。

分配係数の不確実性については、条件変換手法で考慮する個々の条件変換に含まれる不確実性を定量化する、Nagra 等で採用されている手法[23]が適用されている。なお、Nagra の手法では考慮されていない比表面積補正に伴う不確実性については、その補正評価の困難さを反映して、大きめの不確実性を設定している。この不確実性評価手法から導出された分配係数の幅のうち、下限値のみを安全評価において考慮している。なお、岩石の種類として 4 種類、割れ目タイプとして 4 種類、さらに、地下水組成についても 7 種類のバリエーションを考慮しており、これらの評価によって地質・地下水の不確実性をカバーする戦略を取っている点が特徴である。割れ目を詳細に考慮する手法は特徴的であるといえるものの、割れ目充填部の収着特性を粘土鉱物の分配係数に代表させている点、また、カルサイト被覆割れ目に対しては、カルサイトへの分配係数を全核種でゼロに設定している点など、その考え方や根拠が不明瞭な点も多い。さらに、オルキルオトサイトの実試料に対して取得された実測データの詳細については設定レポート [40-41]からは把握困難であり、データソースからパラメータ設定まで至るプロセスの追跡性・透明性の確保についても課題と言える。

2.3 岩石に対する分配係数設定と不確実性評価の方法論

2.3.1 分配係数設定に関する全体フローとアプローチ

実際のサイト条件を対象とした性能評価においては、その段階の調査で把握された地質環境条件、想定する処分シ

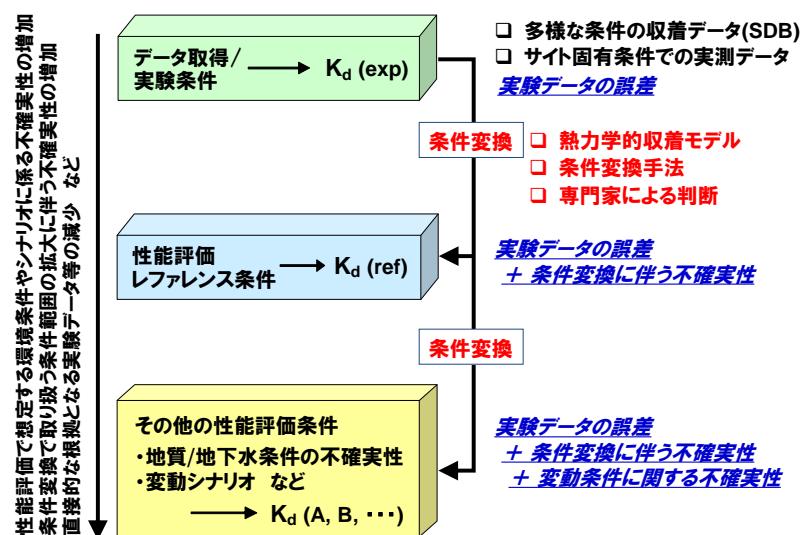


Fig. 1 A schematic illustration of the derivation of K_d values for PA based on existing sorption data obtained under generic experimental conditions and transferring such data to a range of PA-specific conditions. Such data transfer can be done through expert judgments, data transferring procedure and thermodynamic sorption models, by considering the differences between experimental and PA-specific geochemical conditions (modified from [33]).

地層処分性能評価のための岩石に対する収着分配係数の設定手法の構築： 花崗岩を対象とした適用性評価

システム等を考慮して、不確実性の幅も含めた核種移行パラメータを設定することが求められる。ここでは、上記した海外の実際のサイト条件を対象としたパラメータ設定手法を含む最新の知見を踏まえ、不確実性を含む分配係数の設定フローを、今後の調査段階における適用上の留意点なども含めて検討する。性能評価で想定される多様な条件に対応したデータを全て実測することは実際には困難であり、環境条件に対する分配係数の変化を評価する手法が重要な役割を担う。この分配係数の変化を評価する手法の役割については、OECD/NEA の収着プロジェクトでも議論がなされ、Fig.1 のような整理がなされている[33]。このような条件変換の手法としては、熱力学的収着モデルが有力な手法

となるが、モデルの開発状況や適用上の制約を考慮すれば、従来から国際的にも検討されてきた条件変換手法の活用が重要となる。一方で、第2次取りまとめ、SKB の SR-97 及び SR-Can 等で採用されている実測データ群に基づく設定手法は、特定のサイトを想定しない段階における設定手法として有効である。これらの条件変換を含めたパラメータ設定においては、Fig.1 に示すように、実測データの不確実性、評価対象の環境条件に係る不確実性、条件変換手法に伴う不確実性を総合的に評価することが重要となる。

これら 3 つの設定手法の組合せや選択に着目した包括的な収着パラメータ設定フローを Fig.2 に示すような形で構築した。パラメータ設定の最初のステップは、性能評価か

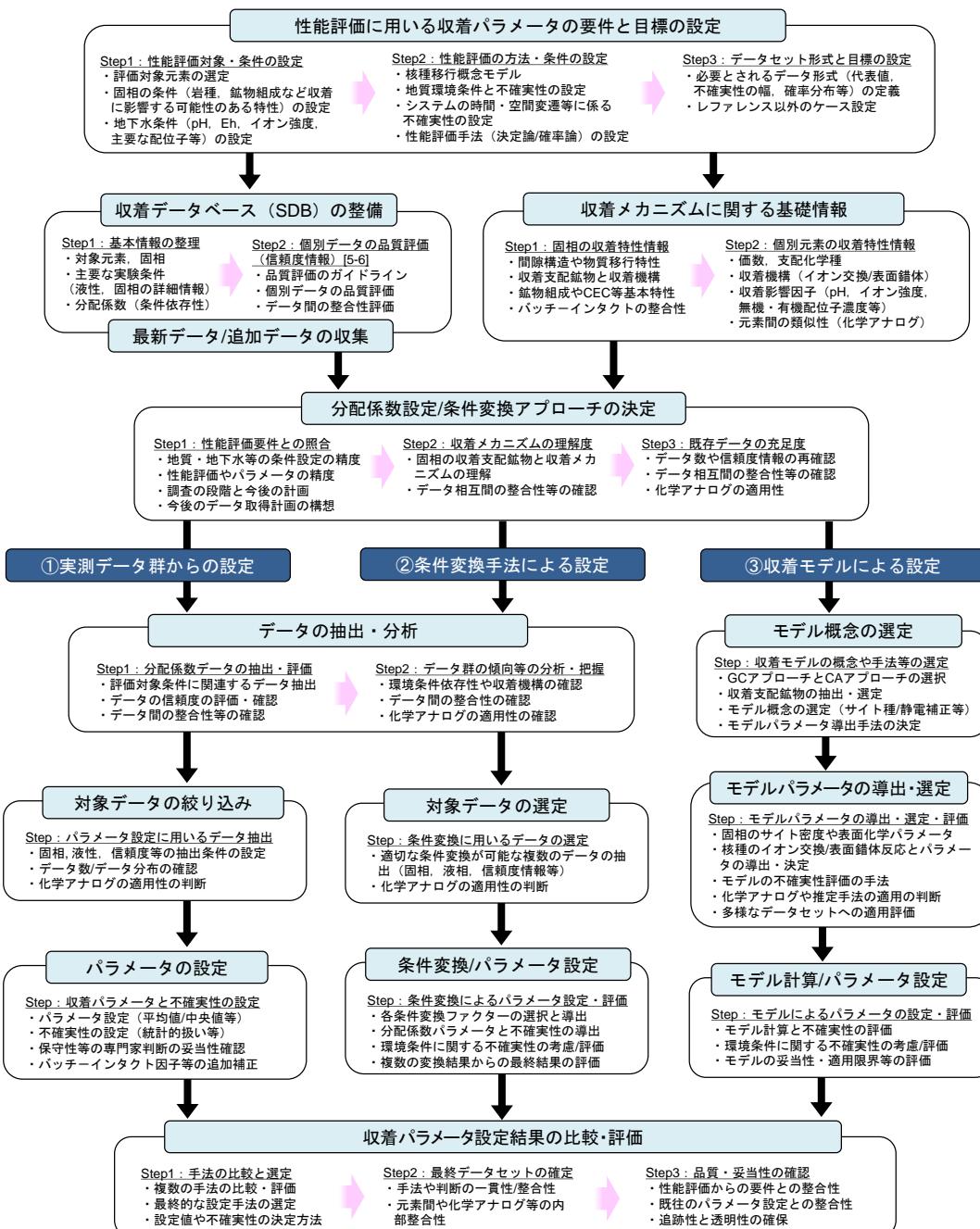


Fig. 2 Flowchart of K_d parameter setting approach coupling three different methods ; direct use of measured K_d dataset, transfer procedure by scaling differences between experimental and PA conditions and thermodynamic sorption model.

らのニーズに対応した収着パラメータの要件と目標の設定であり、評価対象とする地質環境条件（鉱物組成や地下水組成など）やその長期変遷、様々な不確実性を考慮したシナリオやデータの取り扱い（確率論的評価）など、データセットに求められる前提条件を明確化することが重要となる。この要件と目標に対し、利用可能な分配係数データ等の情報量、対象とする岩種や地下水条件における収着メカニズムの理解度等を把握したうえで、「①実測データ群による設定」、「②条件変換手法による設定」、「③収着モデルによる設定」のいずれのアプローチに重点をおくかを決定することとなる。これらの複数の条件変換手法の比較は、実際の候補サイト条件や段階的な情報量の充実度に応じたパラメータ設定の最適化や品質保証にも密接に関連する。3つの設定手法の複数を組み合わせる場合には、複数の手法間で得られた評価結果の整合性や相違点を分析することによって、設定結果の妥当性を確認することにもつながる。地質環境条件が十分に特定されておらず、また、情報量が非常に限られている状況では、既存の実測データ群に基づく手法を探らざるを得ないが、情報量が充実するに従って、条件変換手法や収着モデルを活用することが可能な状況となる。上記の海外事例をこのフローに照らせば、SR-Canでは実測データ群に基づく手法が採用され、一方、SR-Site及びTURVA-2012では条件変換手法が中心的な役割を果たしている。これら3つの手法を含む分配係数設定フローを常に念頭におき、現時点で与えられた条件や情報に対してどの手法を採用すべきか、あるいは複数の手法の比較評価によって信頼性を高めるべきか、どの手法を適用すること

を目指して今後のデータ取得を進めるべきなどを検討することは、パラメータ設定の基本的戦略を決めるうえで重要なである。

2.3.2 実測データ群に基づく設定手法

地質環境条件が十分に特定されておらず、また、情報量が限られている状況においては、既存の実測データ群に基づくパラメータ設定手法が採用されることとなる。第2次取りまとめのようなサイトを特定しない段階での設定、あるいは、地質環境情報がほとんど得られていないサイト選定の初期段階では、この手法が採用される可能性が高いと考えられる。

この手法では、収着データベース（JAEA-SDB; [5]）や最新データ調査から、評価対象条件に関連する信頼性の高いデータ群を抽出するのが最初のステップである。収着データベースは、Fig.3に示すように、国内外の論文等で報告された収着分配係数の実測データを集約したものであり、その取得条件や信頼度情報（信頼度評価のガイドラインについては[5-6]を参照）に基づき、参照すべきデータを効率的に検索・抽出することができる。この収着データベースは、対象固相や核種に対するデータの充足状況を把握し、採用すべきパラメータ設定手法を選択する際の情報源として重要である。さらに、実測データ群に基づく設定手法のみならず、条件変換や収着モデルに基づく設定手法においても実測データが基本となることから、分配係数設定のあらゆる検討のベースとなるものである。Fig.3(a)-(c)に示すように、対象固相と核種に対するデータを抽出したうえで、その傾向性分析から収着メカニズムを把握しつつ、パラメー



Fig. 3 JAEA-Sorption database (SDB) and the key functions: (a) Main searching menu (top page of SDB), (b) Data extraction based on QA/classification results, (c) Data evaluation of K_d trends as a functions of ionic strength, radionuclides concentrations, etc.

地層処分性能評価のための岩石に対する収着分配係数の設定手法の構築： 花崗岩を対象とした適用性評価

タ設定に用いるべきデータ群を絞り込むための条件設定を行う。この条件設定においては、地下水条件を中心として、特に地下水の酸化還元電位、pH、イオン強度、核種初期濃度等の条件が重要となる。この際、十分にデータが存在しない岩種や元素については、岩種毎の収着特性、元素毎の収着メカニズムに関する知見をもとに、岩種や元素間の類似性を仮定した検討が必要となる。絞り込まれたデータ群に対して分配係数と不確実性の幅を設定するにあたっては、データの数や分布形を確認しつつ、設定値（平均値や中央値等）及び不確実性の幅（標準偏差やパーセンタイル等）について、一貫した設定方法を適用する必要がある。また、保守性を考慮したり、条件変換を適用する場合にも、一貫した考え方を適用することが重要となる。なお、本手法によって不確実性の幅を評価する場合、実測データ群として抽出されたデータに含まれる誤差に加え、データの絞り込み条件（環境条件）を設定する際に地質・地下水条件の変動幅を考慮することとなる点に留意する必要がある。

2.3.3 条件変換手法に基づく設定手法

分配係数の実測データから環境条件の違いを補正して分配係数を設定する条件変換手法は、スイス Nagra によって開発されてきた手法であり（例えば、[23]），上記の通りスウェーデンやフィンランドでも活用されているほか、JAEAにおいても幌延の泥岩を事例としたパラメータ設定への適用を検討してきた[9, 10]。この手法は、対象岩種に対する信頼性の高い実測データの存在と収着メカニズムの十分な理解を前提とするが、実測データ数が限られる場合に対しても適用可能である点が特徴である。サイト固有の条件下において収着データが取得されつつあるものの、熱力学的収着モデルを適用する段階までには至っていない状況において、有効なアプローチとなる。

この手法は、収着に影響を及ぼす主要因子である岩石の鉱物組成等の固相特性、pH やイオン強度といった地下水条件

件について、データ取得条件と想定する性能評価条件との差異を条件変換係数によって補正する手法である。どの変換係数を考慮するかは、対象となる岩石の特徴や元素毎の収着メカニズムによっても異なり、上記した Nagra の EN2002 [23]、SKB の SR-Site [21] や Posiva の TURVA-2012 [41] でも異なっている。ここでは、変換係数を網羅的に検討している JAEA の評価事例 [9, 10] をもとに、条件変換手法の概略の流れと考慮する変換係数を Fig.4 に要約する。本手法の基本的な流れは、まず、実際の評価対象の固相、液相条件にできるだけ近い条件で取得された信頼性の高い分配係数データを抽出する。そのうえで、評価対象条件との条件の差異や支配的収着メカニズム等を考慮しつつ、考慮すべき条件変換係数 (CF : Conversion Factor) を選定・評価し、分配係数と不確実性の幅を設定する。それぞれの補正係数の概略は Fig.4 に示す通りであるが、固相の収着特性の変換係数 (CF-min) に加え、収着反応に影響を及ぼす pH (CF-pH)、イオン強度 (CF-cmp)、核種のスペシエーション (CF-spec)、核種自体の濃度 (CF-conc) といった液性条件に関わる変換係数であり、いずれも各特性の変化が K_d に線形の関係で影響を及ぼすことを仮定した補正を行う。一方で、バッチ - インタクトに関する変換係数 (CF-intact) は、粉碎岩石を用いて取得された分配係数を、原位置の未擾乱 (インタクト) の条件に適用するための変換係数であり、上述したように、特に花崗岩類では重要な補正因子となる。なお、このバッチ - インタクトに関する補正については、条件変換手法のみならず、実測データ群に基づく設定、モデルによる設定においても考慮する必要がある。

これらの条件変換係数のうち、評価対象の条件やデータに対して、考慮すべき個々の変換係数を導出したうえで、それらの積として全体の変換係数を導出し、その値を乗じることによって分配係数を補正する。さらに、この条件変

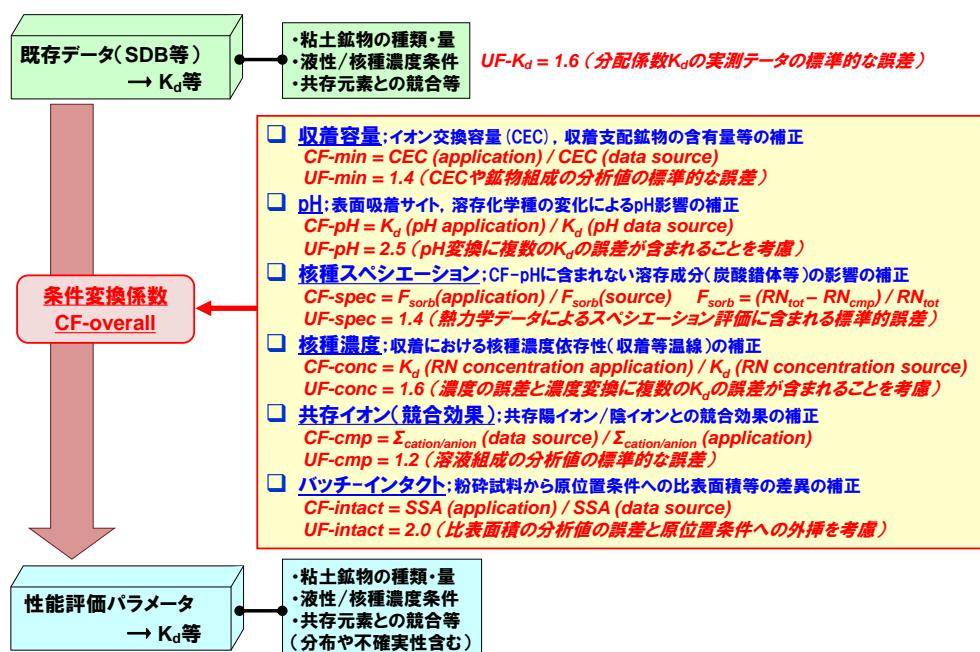


Fig. 4 Conversion factors used in the data transferring approach considering the differences between experimental and PA conditions such as sorption capacity, pH, radionuclides speciation, competitive reactions, batch-intact scaling factors.

換に伴う不確実性について、Fig.4 に示すように、個々の条件変換係数を評価する際に用いる鉱物組成や溶液組成といった分析値、熱力学データに基づく化学種計算に付随する標準的な誤差等を考慮することによって、条件変換に含まれる不確実性 (UF : Uncertainty Factor) を定量化する手法が構築されている（例えば、[23], [9]）。

2.3.4 収着モデルに基づく設定アプローチ

熱力学的収着モデル (TSM; Thermodynamic Sorption Model) は、上記の条件変換で考慮したような、様々な環境条件変化に伴う収着反応の変化を、イオン交換反応や表面錯体反応といった収着メカニズムを反映した理論体系のもとに表現するものである。この収着モデルの性能評価への適用性については、OECD/NEA の収着プロジェクトにおいて段階的な評価が進められてきた。Phase I で TSM の国際的な開発状況を整理したうえで [31]、Phase II で複数のテストケースに対する参加機関によるモデル化と比較分析がなされた[33]。さらに Phase III では収着モデルパラメータの導出とその不確実性の取り扱い、実際の処分環境への適用性評価を含め、TSM 活用に関するガイドラインが取りまとめられた[34, 42]。この Phase III では、鉱物複合系の岩石に対する収着モデルの適用アプローチとして、構成鉱物毎の収着モデルを加成則により組み合わせる CA (Component Additivity) モデルと、地質媒体全体としての仮想的な表面サイトを仮定する GC(Generalized Composite) モデルが比較評価されている。GC モデルは複雑な媒体に対しても適用性が高いとされるが、その適用範囲は評価対象の地質媒体と地下水条件に限定される。一方で、CA モデルは、主要な鉱物によって収着が支配されることを前提に、それらのモデルの単純な加成則によって評価するものであり、既存のモデルの活用や多様な媒体への拡張性の面で有利である。収着モデルの検討は、粘土鉱物を対象に非常に多くの研究事例が蓄積されつつあり[43, 44, 13]、岩石についても、特に粘土岩類については、スイスの Opalinus 粘土岩 [45]、フランスの Callovo Oxfordian 粘土岩 [46]、幌延の泥岩[11, 15]などを対象に、数種類の粘土鉱物が岩石全体の収着を支配すると仮定した CA モデルで説明可能であることが報告されている。一方、花崗岩類については亀裂部の取り扱いやデータ取得時の試料粉碎による影響の把握など、モデル化以前に検討すべき課題が多いとされたが[34]、近年これらの課題の解決と合わせてモデル化の検討も進められつつある[47, 48]。このように収着モデルはパラメータ設定を支援可能な状況となりつつあるが、対象とする岩種や核種に対する収着メカニズムの理解度やデータの充足度等を踏まえて、モデルの活用方針を検討することが重要である。

熱力学的収着モデルは、上記の NEA によるガイドライン等[34, 13]に記載されているように、モデル概念を選択したうえで、主要な環境条件 (pH やイオン強度等) をカバーする信頼性の高いデータを抽出し、核種毎の収着モデルパラメータを導出することによって構築される。ここで、モデル概念の選定やパラメータの導出にあたっては、対象とする環境条件において生じうる多様な収着反応が、分析的手法等で確認された収着形態との整合性も確認しつつ、適

切かつ網羅的に考慮されることが重要である。また、できる限り幅広い環境条件下で取得された複数のデータセットに対してモデルの適用性を確認することが、十分な信頼性と適用性を有するモデルを構築する観点から重要となる。このように、収着モデルの信頼性や適用性は、モデルパラメータ導出に用いられたデータセットの信頼性やカバーする環境条件に大きく依存するため、モデルの活用にあたっては、この点に十分な留意が必要である[33]。一方で、既存の収着モデル及びパラメータを直接活用することも考えられるが、既存のモデルパラメータ値は、固相の表面特性、モデルタイプ、熱力学データなどの各種の前提条件のもとで導出されたパラメータであり、単純に他の系に適用したり、組み合わせたりすることは整合性の観点から適切ではないこと[33]に留意が必要である。

さらに、収着モデルのパラメータ設定への適用を検討するうえでは、モデルによって計算される分配係数に含まれる不確実性を把握することが重要である。収着モデルに関連した不確実性については、NEA の収着プロジェクト等において、その定量化手法が検討されてきた[33, 34, 49]。不確実性要因としては、収着モデル自身がもつ不確実性、モデル適用条件に関する不確実性が含まれる。収着モデル自身の不確実性としては、モデル概念に関する不確実性、モデルパラメータの不確実性、データの不足に係る不確実性に分類される。このような全ての不確実性要因を定量化することは現実的には困難であり、NEA の収着プロジェクトでも、そのような課題も考慮しつつ不確実性の定量化手法について検討してきた。その一つは、モデルパラメータの不確実性評価であり、フィッティングやその結果の平均化処理等に伴う誤差を定量化する手法である。もう一つは、モデル化結果と実測データとを直接的に比較し、両者の差異から導出される誤差である。これまでの JAEA の収着モデル開発においては、これら 2 つの手法を比較しつつ、後者の不確実性評価手法を現時点で適用可能な手法として採用してきた[49, 13]。

3 収着パラメータ設定手法の適用性評価：複数の設定手法の試行と比較

3.1 花崗岩を対象とした分配係数設定の試行方法と条件

3.1.1 分配係数設定の試行の方法

上記 2.3 で構築した分配係数設定フロー (Fig.2) の適用性を検討するため、花崗岩を対象として分配係数及び不確実性の設定を試行した。実際の地質環境における段階的な調査の進展等を想定した適用性評価の観点から、「①実測データ群による設定」、「②条件変換手法による設定」、「③収着モデルによる設定」の 3 つの手法に基づく分配係数設定を実際に試行するとともに、それらの設定結果を比較することによって手法の有効性を評価した。ここでは、第 2 次取りまとめ[1]のレファレンス条件であった花崗岩－降水系地下水条件に、海水系地下水条件を対象として加え、実際の地質環境条件に対する設定を試行する観点から、3.1.2 に示すように花崗岩の特性や地下水の条件をより具体的に仮定することとした。対象核種については、収着メカニズ

地層処分性能評価のための岩石に対する収着分配係数の設定手法の構築： 花崗岩を対象とした適用性評価

ムの特徴やデータの充足度等をもとに代表的な元素を選定した。3つの設定手法の適用にあたっては、利用可能な分配係数データの充足度、収着メカニズムの理解度などを把握しながら、それぞれの設定手法において必要となる方法や条件を具体化しつつ、収着分配係数と不確実性の設定を試みた。なお、花崗岩における収着メカニズムの理解やモデル等の条件変換手法の適用については、上記2.2に示したような課題が国際的にも認識されているが、ここでは、花崗岩中の主要構成鉱物の中で、雲母系鉱物（黒雲母）が核種の収着をある程度支配するとの観察結果等（例えば、[50-52, 48]）に基づき、雲母系鉱物の含有量を考慮した条件変換手法、及び収着モデルの適用を検討する。また、上記2.2で示した通り、SKBやPosiva等の最新の知見を踏まえれば、花崗岩の場合には、バッチ・インタクトに関する補正を考慮する必要があり、3.1.3において補正方法を具体的に決定し、いずれの設定手法においても共通して適用することとする。

3.1.2 分配係数設定の対象条件

地下水条件については、第2次取りまとめのレファレンスケースである降水系のモデル地下水であるFRHP（降水系還元性高pH型）地下水に加え、さらに海水系地下水であるSRHP（海水系還元性高pH型）地下水を対象とした。FRHP及びSRHP地下水の基本特性は、Table 1に示す通りである。第2次取りまとめでは、この地下水特性に対する不確実性の幅を設定していないが、ここでは、不確実性の設定手法を実際的に試行する観点から、Table 1に示すような不確実性の幅を設定した。ここで設定した不確実性の範囲は、第2次取りまとめで整理された地下水化学の実測データ分布等を参考にしたものので、分配係数の設定における不確実性の評価を試行するために設定したものであり、その幅の詳細や妥当性についてはここでは議論の対象としない。また、第2次取りまとめでは、花崗岩の鉱物組成までは考慮していないが、「②条件変換手法による設定」、「③収着モデルによる設定」を検討するため、わが国の先行研究における花崗岩の鉱物分析例（例えば、稻田[51]、瑞浪[56]）を参考に、雲母鉱物の含有率を5%と仮定した。

Table 1 Rock types, groundwater types and properties including uncertainty ranges, and elements selected for K_d setting. Ionic strength and carbonate concentration are in M.

岩種	花崗岩（雲母系鉱物の含有量を5%と仮定）
地下水	降水系高pH地下水（FRHP）： pH=8.5（変動幅：6–10） イオン強度=0.004（変動幅：0.0004–0.04） 炭酸濃度= 3.5×10^{-3} （変動幅： 3.5×10^{-4} – 3.5×10^{-2} ） 海水系高pH地下水（SRHP）： pH=8.0（変動幅：6–10） イオン強度=0.63（変動幅：0.1–1） 炭酸濃度= 3.5×10^{-2} （変動幅：0.01–0.07）
元素*	Ac, Am, C, Cl, Cm, Co, Cs, I, Mo, Nb, Ni, Np, Pa, Pb, Pd, Pu, Ra, Se, Sm, Sn, Sr, Tc, Th, U, Zr

*；下線を付した元素は、3章における複数の設定手法による試行の対象

一方、分配係数設定の対象核種は、高レベル放射性廃棄物の第2次取りまとめ[1]、TRU廃棄物に関する第2次TRUレポート[53]、さらに、使用済燃料の直接処分の第1次取

りまとめ[26]における評価対象核種を網羅するためには、Table 1に示す25元素が評価対象となる。ここでは、多様な収着メカニズムの特徴をカバーする観点、データの充足度やメカニズムの理解度等を踏まえ、CsとAmの2元素を評価対象として選定した。なお、本章及び次章におけるパラメータ設定において、その前提となる支配化学種の評価及びその結果の本文中の記載は、全てJAEA-TDB[54]とPHREEQC[55]による計算結果に基づくものである。

3.1.3 バッチ・インタクト補正係数の設定

第2次取りまとめ[1]の岩石に対する収着分配係数の設定においては、上記したように、粉碎と未粉碎の岩石試料で間隙や間隙水の特性が等価とみなせること[4]などから、バッチ法によって得られた分配係数の実測データをもとに、特別な補正を加えることなく設定を行った[1-2]。しかしながら、2.2に示した近年の諸外国の性能評価レポートやその根拠となるデータ等を踏まえれば、花崗岩を対象とした分配係数設定においては、粉碎試料を用いたバッチ収着試験データに対する補正（バッチ・インタクト補正）を考慮する必要がある。この補正手法の考え方は、例えば、スウェーデンのSR-Site[18, 21]とフィンランドTURVA-2012[32, 41]との間でも大きく異なっており、それぞれサイトスペシフィックな条件での岩石の詳細分析に基づき補正係数を設定している。ここでは、現時点において、バッチ・インタクト補正のためのデータが最も充実しているSR-Siteのデータセットをもとに補正手法を独自に検討することとした。

SR-Siteでは、当時のサイト候補地であったForsmarkとLaxemarの岩石試料（多数の試錐孔から得られた試料）を対象として、収着メカニズムの分類に基づく代表核種の分配係数データを、試料の粒径依存性や時間依存性に着目して取得している[57, 58]。ここでは、Forsmarkの1試料（KFM03A）を対象に、降水系地下水（Fresh Groundwater）の条件下で取得された分配係数データとして、イオン交換反応が支配的なCsと、表面錯体反応が支配的なAm及びEuの結果を例示する。Fig.5(a)及び5(d)に示すように、CsとAm/Euのいずれも分配比 R_d （平衡時の分配係数 K_d と区別して用いているが定義は分配係数と同じ）の明瞭な粒径依存性及び時間依存性が認められる。SKBのSR-SiteやPosivaのTURVA-2012の K_d 設定においては、1mmを超える粒径サイズへと表面積補正することを基本としており、SKBではさらに原位置条件への補正を検討している。また、イスのグリムゼル花崗閃綠岩を対象とした研究においても、粉碎した岩石試料を用いたバッチ法による分配係数の粒径依存性と、原位置条件で実施された拡散試験から導出された分配係数との比較から、粒径1mmを超える粉碎試料に対するバッチ系での分配係数が、原位置の未擾乱のマトリクス岩の分配係数に概ね対応することが確認されている[52]。これらを踏まえ、ここでは、上記SR-SiteのためのForsmark及びLaxemarの複数の試料に対して得られた分配係数データ群を対象に、1–2mmの粒径試料に対する分配係数と、1mmよりも小さい粒径試料の分配係数との比をとることで補正係数を設定することとした。Fig.5(b)及び5(e)に示すように、粒径0.063–0.125mm及び粒径0.25–0.5mmに

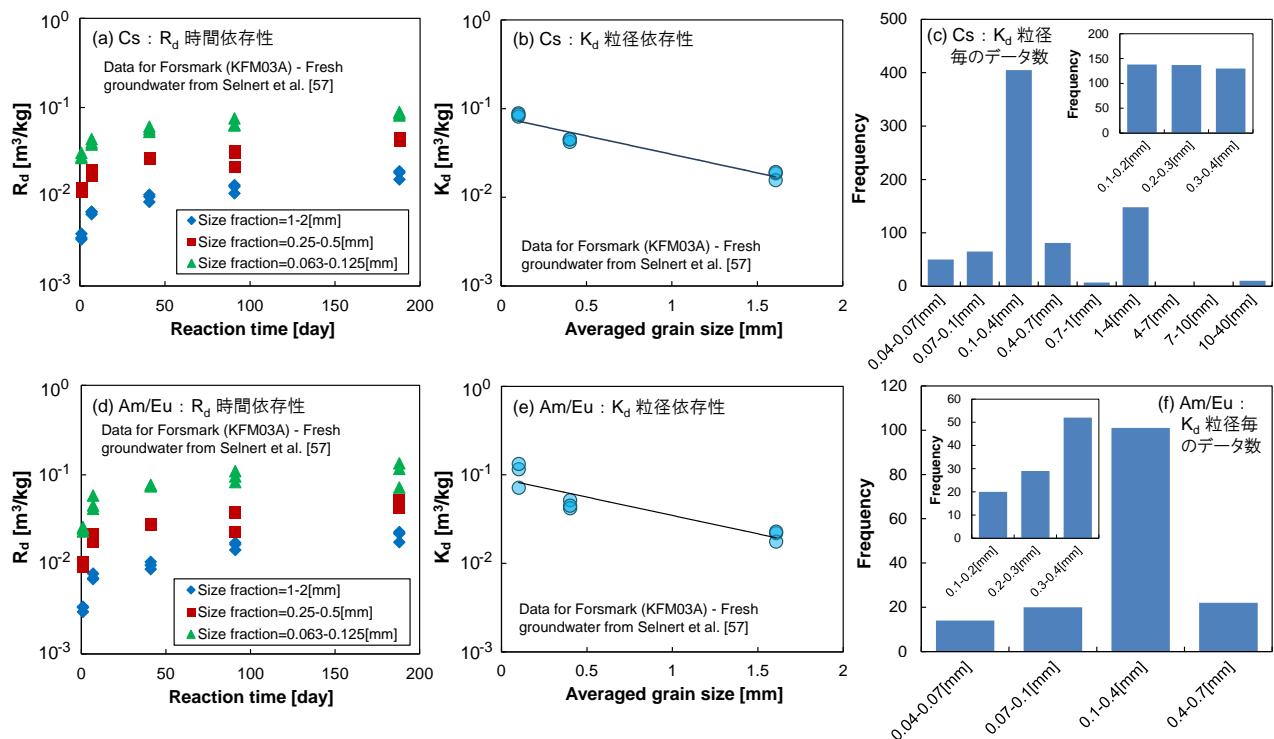


Fig. 5 Sorption distribution ratios (R_d) of Cs (a) and Am/Eu (d) as a function of reaction time, distribution coefficients (K_d) at equilibrium (186 days) of Cs (b) and Am/Eu (e) as a function of grain size, and frequency histograms for grain size used for batch sorption tests of Cs (c) and Am/Eu (f).

に対する分配係数から、粒径 1-2mm の分配係数への変換係数（ファクター）をそれぞれファクター1 及び 2 として評価した。上記 Forsmark 及び Laxemar の分配係数データ群から導出された変換係数（ファクター1, 2 及びそれらの平均値）を元素毎に **Table 2** に示す。いずれのサイト及び元素においても、ファクター1 の方がより大きな補正ファクターとなつた。**Fig.5(c)** 及び **5(f)** に、後述する分配係数設定のために収着データベース (JAEA-SDB) から抽出された Cs 及び Am/Eu の実測データ群に対する試料粒径の頻度分布を示すが、いずれの元素でも、0.1-0.4mm が 5 割以上を占めている。このことから、**Table 2** に示したファクター1 と 2 の平均値を補正係数として採用することとし、さらに、元素間で比較した場合にもファクターの差異に明確な傾向が認められることから、全元素共通に補正係数として“0.3”を用いることとした。ただし、収着データベースには粒径 1mm 以上の試料に対する分配係数データも多く含まれているため、ここでは、粒径が 1mm よりも小さい試料に対してのみ、補正係数を適用することとした。

3.2 Cs の分配係数設定と不確実性評価の試行

3.2.1 Cs の収着メカニズムと傾向性の分析

Cs は想定する地下水条件において 1 値陽イオン Cs^+ として存在し、その収着メカニズムとしてはイオン交換反応に支配される。このため、その収着挙動は、pH には依存せず、地下水のイオン強度に大きく依存する（例えば、[59, 60]）。このような Cs の花崗岩に対する収着メカニズムを確認するため、JAEA-SDB に含まれる Cs の花崗岩及び黒雲母等の関連鉱物の収着データのうち、環境条件依存性に着目し

Table 2 Scaling factors for different grain size derived from SR-Site dataset at Forsmark [57] and Lexemar [58]. Factor 1 and 2 are scaling values from 0.1 mm and 0.4 mm, respectively.

RN	Forsmark			Lexemar		
	Factor1 : 0.1→1.6	Factor2 : 0.4→1.6	Average	Factor1 : 0.1→1.6	Factor2 : 0.4→1.6	Average
Cs	0.19	0.46	0.33	0.20	0.43	0.32
Sr	0.38	0.46	0.42	0.44	0.73	0.58
Am/Eu	0.29	0.56	0.43	0.16	0.41	0.28
Ra	0.24	0.60	0.42	0.22	0.49	0.36
Ni	0.36	0.56	0.46	0.20	0.40	0.30
Np(V)	0.01	0.22	0.11	0.05	0.36	0.21
U(VI)	0.01	0.29	0.15	0.10	0.32	0.21
	Average	0.33		Average	0.32	

た代表的なデータを抽出したものを **Fig.6** に示す。

同図より、花崗岩の分配係数は、電解質濃度に依存するとともに、Cs 濃度にも大きく依存することが確認できる。花崗岩に対する Cs の収着は黒雲母等の雲母鉱物に支配されると考えられており（例えば、[48, 50-52]），同図に示す黒雲母やイライトの Cs の分配係数からも同様の Cs 濃度依存性を確認することができる。同図には、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトまたはスメクタイトのデータも示しているが、これらの Cs 収着においては黒雲母やイライトのような Cs 濃度依存性がほとんど認められない。Cs の雲母系鉱物への収着の核種濃度依存性と、低濃度領域での Cs の非常に高い分配係数は、雲母系鉱物に特有な Frayed Edge Site(FES)の寄与によって説明されている（例えば、[70, 11]）。これらを踏まえれば、花崗岩に対する Cs の収着分配係数を設定するうえでは、電解質濃度に加え、Cs 濃度、雲母含有率に対する考慮が重要となる。

地層処分性能評価のための岩石に対する収着分配係数の設定手法の構築： 花崗岩を対象とした適用性評価

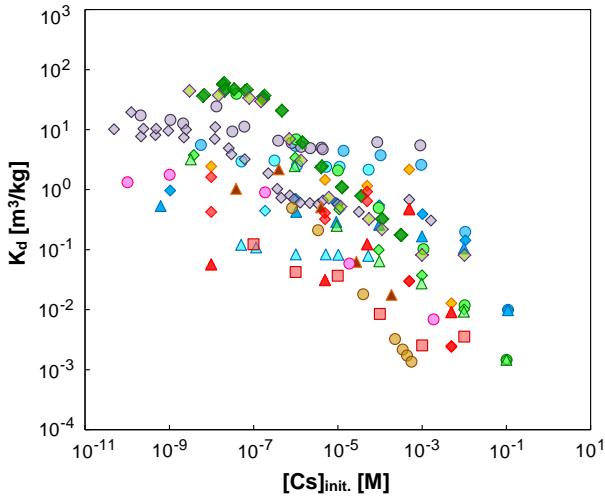
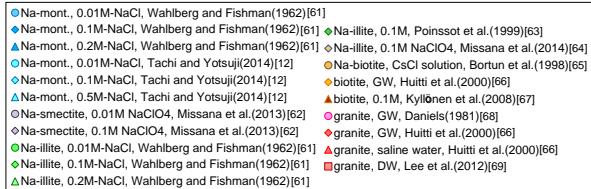


Fig. 6 Experimental sorption datasets of Cs on granites and minerals (smectite, illite and biotite) as function of initial concentration of Cs.

3.2.2 実測データ群に基づく設定

最初のステップとして、JAEA-SDB から対象条件に関連する Cs の花崗岩に対する K_d データを抽出したうえで、信頼度情報をもとに信頼度が低い (unreliable) データを除外した結果、データ総数が約 800 と十分なデータ数が抽出された (Fig.3 参照)。なお、JAEA-SDB からのデータ抽出においては、花崗岩グループとして整理されたデータ群のうち、深成岩/酸性岩に分類される花崗岩、花崗閃綠岩を対象として抽出した。

これらのデータ群に対して、まず降水系の FRHP 条件に相当するデータの絞り込みを行った。ここで、Cs 等のイオン交換性の核種については、SDB からの抽出データに対し、上記のバッチ - インタクト補正係数の検討に用いた SKB の SR-Site のデータセットを追加して評価を行った。FRHP 条件 ($pH 8.5$, イオン強度 $4 \times 10^{-3} M$) に対し、Table 1 に示したように、 pH を 6 から 10, イオン強度を 4×10^{-4} から $4 \times 10^{-2} M$ の範囲で、さらに、Cs 初期濃度を $1 \times 10^{-5} M$ 以下の条件としてデータを抽出した結果を Fig.7(a) に示す。データの総数は 692 であり、分配係数は $10^{-3} \sim 10^1 m^3/kg$ の範囲に分布した。一方、海水系の SRHP 条件に相当するデータについても、Table 1 に示した条件範囲に加え、Cs 初期濃度を $1 \times 10^{-5} M$ 以下の条件でデータ抽出を行った結果、709 のデータが抽出された。その分布は Fig.7(b) に示すように $10^0 \sim 10^0 m^3/kg$ の範囲と、FRHP 条件の結果と比較して分配係数は低めの値となり、想定されるイオン強度依存性を示す結果となった。

FRHP 及び SRHP 条件に対する絞り込みによって抽出されたデータ群に対し、上記 Table 2 で導出したバッチ - インタクト補正係数を適用した。試験に用いた固相の粒径が

1mm 以下の場合には、一律 “0.3” を乗じた。その結果を Fig.7 に重ねて示す (図中の粒径補正データ)。粒径補正されたデータ群に対して分配係数と不確実性の範囲を設定するため、対数平均値と 95% 信頼区間 ($\pm 2 \times$ 標準偏差), 中央値と 5/95 パーセンタイルの 2 通りの方法による評価を比較した。同図にこれら 2 つの評価結果に加え、対数正規分布のカーブを重ねて示す。Cs の場合、FRHP と SRHP 地下水のいずれの条件でも、対数正規分布で概ね表現され、このような場合、対数平均値も中央値も近い値となることが確認できた。一方、不確実性については、対数正規分布に対する 95% 信頼区間がより広い幅を与える結果となった。ここでは、4.2 で後述する多様な核種を対象とした比較評価も踏まえ、前者の方法による設定値を採用することとした。

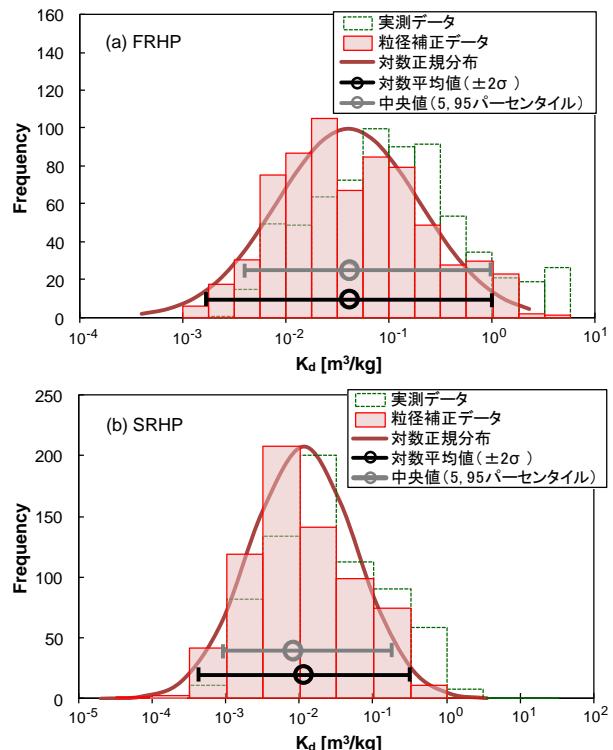


Fig. 7 Frequency histograms for K_d of Cs at (a) FRHP and (b) SRHP groundwater conditions. Dashed bars are for original histogram for measured data and solid bars are corrected one by a batch-intact factor. The distribution is well described by a lognormal distribution. Different statistical treatments (log-mean value and central value) are compared.

3.2.3 条件変換手法による評価

Fig.2 の設定フローに示したように、条件変換手法における最初のステップは、実測データ群からの設定と同様に、収着データベース (JAEA-SDB) 等から、参照すべき花崗岩への Cs の収着データを抽出することである。具体的には、3.2.2 で実測データ群として抽出されたデータの中から、その信頼度や、条件変換する際に必要な情報の有無等を確認しつつ、条件変換に用いるデータソースを決定する。ここで、実測データが取得された固相や液性条件が、実際の設定対象条件に近いデータソースを抽出することができれ

ば、考慮する条件変換係数の数を少なくでき、条件変換に伴う不確実性を最小化することが可能となる。上記の Cs の花崗岩への収着メカニズムを考慮すれば、条件変換因子 (Fig.4 参照) としては、鉱物組成に関する変換係数 CF-min (花崗岩中の雲母含有率)、競合イオンに関する変換係数 CF-cmp (液相中の全陽イオン濃度)、核種濃度に関する変換係数 CF-conc (液相中の Cs 濃度) を考慮する必要があるが、CF-conc については十分に低濃度領域のデータを抽出することによって条件変換の対象外とした。

FRHP 地下水に近い条件として、実測データ群の設定と同様に、Table 1 に示した pH 範囲 (6-10)、イオン強度範囲 ($4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-2}$ M) の信頼度の低いデータを除いたデータ群より、Cs 初期濃度が十分に低く (1×10^{-8} M 前後)、鉱物組成が明らかなデータを含む 3 つの文献 (Torstenfelt et al., 1981[71] ; Huiti et al., 1998[72] ; Huiti et al., 2000[66]) を選定した。さらに、各文献から、それぞれ 1 点ずつの K_d データ (文献中に同一条件の複数データが含まれる場合、それらの中間的な K_d データを選択) を抽出した。上記した Cs の場合に考慮すべき 2 つの変換係数 (鉱物組成及び競合イオンに関する変換係数; CF-min 及び CF-cmp) による FRHP 条件への変換結果を Fig.8(a) に示す。実測データ取得条件と評価対象条件との間の条件の差異は、抽出された 3 つのデータで類似しているために、Fig.8(a) に示した条件変換の傾向は同様であるが、3 つのデータの分配係数のばらつきを反映して、条件変換後の分配係数の値も約 1 析の範囲に分布する結果となった。これらの 3 つのデータソースの条件変換された値に対し、その対数平均値である $0.23 \text{ m}^3/\text{kg}$ を設定値とした。さらに、条件変換手法によって、Table 1 に示した地下水条件 (pH、イオン強度、炭酸濃度) の不確

実性を考慮して、分配係数の幅を評価した。これらの条件のうち、上記した Cs の収着メカニズムを考慮すれば、イオン強度の影響のみを考慮すれば十分である。そこで、FRHP 条件のイオン強度 (4×10^{-3} M) での評価結果に対し、イオン強度 (IS) の上下限として、それぞれ 4×10^{-2} M と 4×10^{-4} M を与えた場合の分配係数の変動範囲を評価した。各データソースに対する条件変換結果を Fig.8(c) に示す。想定されるイオン強度の影響が明瞭に確認でき、それぞれのイオン強度の条件において、3 つのデータソースの条件変換された分配係数と不確実性の幅を平均化した。そのうえで、環境条件変動 (イオン強度) に対する分配係数の最大と最小の値を、分配係数の不確実性の範囲とした。なお、Fig.8 に示す分配係数には、バッチ - インタクト変換係数の補正を加えていない。よって、データ群に基づく設定と同様に、粒径 1mm 未満の試料に対して取得されたデータソースに対しては、バッチ - インタクト変換係数 “0.3” の補正を行い、最終的な分配係数値を $0.069 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、不確実性の範囲を最小で $0.00064 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、最大で $3.9 \text{ m}^3/\text{kg}$ と評価した。

SRHP 地下水に対しても、FRHP の場合の同様の方法と考え方に基づき、データ抽出と条件変換を行った。Table 1 に示した SRHP の地下水条件範囲に対応し、Cs 初期濃度 1×10^{-8} M 程度の低濃度条件のデータとして、4 つの文献 (Kitamura et al., 1997[73] ; Laske, 1980[74] ; Huiti et al., 1998[72] ; Huiti et al., 2000[66]) からソースデータ 4 点を抽出した。鉱物組成と競合イオンに関する 2 つの変換係数を設定して SRHP 条件に変換した結果を Fig.8(b) に、さらに地下水のイオン強度の範囲として、それぞれ 0.1 M と 1 M を与えた場合の分配係数と不確実性範囲を評価した結果を Fig.8(d) に示す。バッチ - インタクト変換係数を考慮し、最

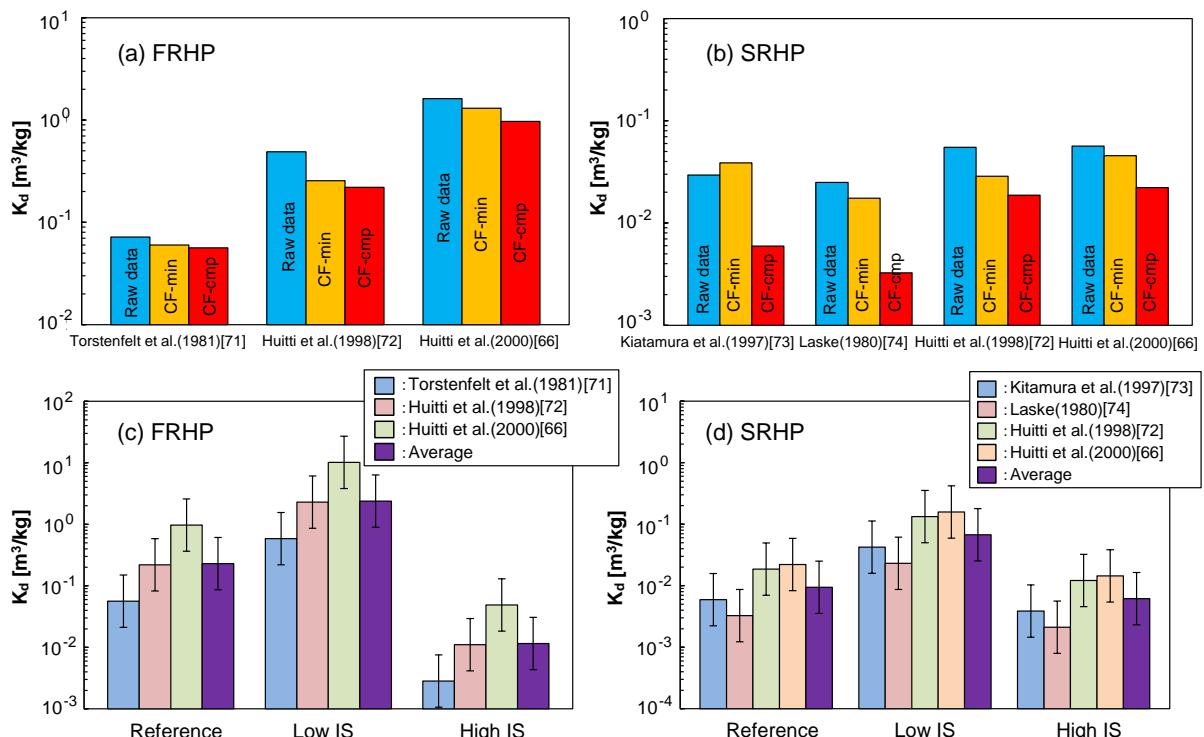


Fig. 8 Stepwise scaled K_d values of Cs using conversion factors (CF-min, CF-cmp) for selected data sources in (a) FRHP and (b) SRHP groundwater conditions, and scaled K_d values for the variation of ionic strength (IS) in (c) FRHP and (d) SRHP groundwater conditions.

終的に設定された分配係数は $0.0031\text{m}^3/\text{kg}$, 不確実性範囲は最小 $0.00038\text{ m}^3/\text{kg}$, 最大 $0.12\text{ m}^3/\text{kg}$ となった。

3.2.4 吸着モデルによる評価

2.3.4に記載したように、花崗岩に対する核種の吸着モデルについて検討事例が少ないが、花崗岩中に含まれる雲母系鉱物（黒雲母）が核種の吸着をある程度支配するとの観察結果（例えば、[48, 50-52]）を踏まえ、ここでは、黒雲母への Cs の吸着モデルに基づく評価を検討することとした。黒雲母への Cs 吸着に関する研究例としては、Kyllonen et al.[67]において、オルキルオトの雲母片麻岩から分離した黒雲母試料を用いて、pH, 共存イオン（Na, K, Ca), Cs 濃度等をパラメータに Cs の分配係数の系統的な取得がなされている。さらに、それらのデータに基づくモデル化を検討しており、雲母系鉱物への Cs の吸着モデルとして従来から検討されている 3 つのイオン交換サイト (PS, TypeII 及び FES) を考慮したイオン交換モデル[75, 70]を仮定し、それぞれのイオン交換反応定数を導出している。このモデルパラメータによるモデル計算結果を、そのもととなった黒雲母への Cs の吸着データとあわせて Fig.9(a)に示す。なお、本報告における吸着モデル計算は、全て地球化学計算コード PHREEQC[55]を用いて実施した。

この黒雲母への Cs 吸着モデルの適用性を確認するため、Huitti et al.[72]によるオルキルオト花崗岩に対する Cs の吸着データへのモデルの適用を試みた。この花崗岩試料の鉱物組成[72]に対し、黒雲母、白雲母、緑泥石の 3 つの層状ケイ酸塩鉱物の含有量を黒雲母と仮定してモデル計算を行った結果を、実測データとともに Fig.9(b)に示す。高塩濃度地下水条件では、モデルパラメータが導出された条件との差異が比較的大きいことに起因して全体的にモデルが過小評価となっているものの、地下水のイオン強度 (Allard8 : 低イオン強度, OISo9 : 高イオン強度), Cs 濃度に対する K_d の傾向を概ね説明可能なことが確認された。

この Kyllonen et al.[67]により報告された黒雲母に対する Cs のイオン交換モデルパラメータを用いて、Table 1 に示した条件での分配係数を評価した。花崗岩中の黒雲母の含有率を 5% とし、黒雲母の陽イオン交換容量と 3 種のサイト割合、及び核種の選択係数は Kyllonen et al.[67]の報告値をそのまま使用した。条件変換の場合と同様に、FRHP 及び SRHP 系地下水のそれぞれのレファレンス条件に加え、地下水条件のうちイオン強度を変動させたモデル計算を行い、モデルによる分配係数と不確実性範囲を評価した。モデルによる評価結果を、3.2.3 の条件変換結果とあわせて、Fig.10 に示す。なお、Fig.8 に示した条件変換においては、バッチ - インタクト補正係数を適用していないが、Fig.10 に示す評価では、条件変換とモデルのいずれの評価においても、バッチ - インタクト補正係数を適用するとともに、それに付随する不確実性を考慮している。FRHP 及び SRHP 地下水条件の影響、及びそれぞれのイオン強度の変動影響を含めて、イオン強度の変動に伴う分配係数の変化がモデルによって適切に表現され、その傾向は条件変換手法による評価結果と整合することが確認された。ただし、モデル計算結果は、特に SRHP 系で、条件変換手法と比較して、分配係数

の過小評価に導く傾向が確認でき、これは Fig.9b に示した傾向と整合的である。

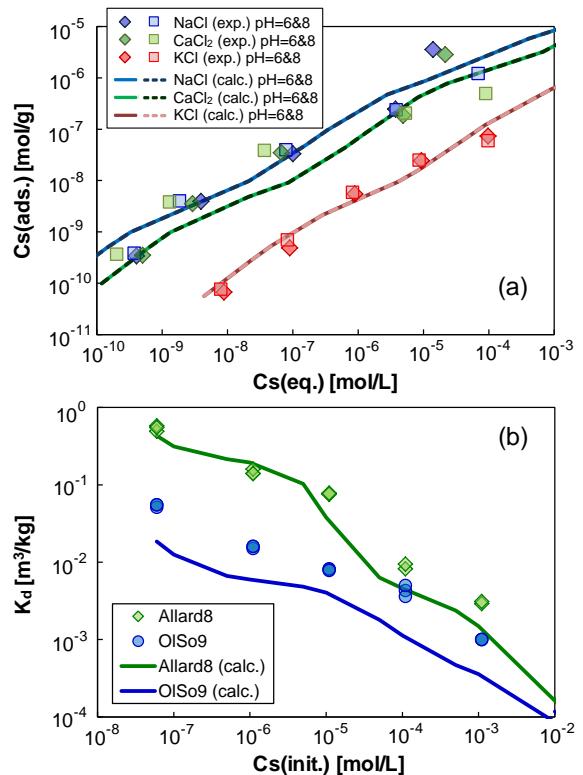


Fig.9 (a) Cs sorption isotherms as a function of equilibrated Cs concentration in the aqueous phase (all data from Kyllonen et al.[65]), and modelled results (solid and dashed lines) based on 3-site ion exchange model parameters derived in [65]. (b) Applicability of the model for different dataset of Cs sorption on Olkiluoto granite [70].

3.2.5 Cs の K_d 設定の試行結果のまとめ

上記の実測データ群に基づく方法(3.2.2), 条件変換手法(3.2.3)及び吸着モデル(3.2.4)によって評価された 2 つの地下条件 (FRHP 及び SRHP) での Cs の分配係数とその不確実性を Fig.11 にまとめる。3 つの方法による設定値を比較すると、FRHP 地下水条件では設定値は概ね整合する結果となった。また、不確実性の幅については、条件変換手法による評価結果が利用したデータソースのばらつきを反映して (Fig.8(a)参照), 他に比べて若干大きくなったものの、いずれの手法においても 2 衍弱程度の不確実性の幅が導出される結果となった。一方、SRHP 地下水条件では設定手法による設定値の差異が、FRHP の結果に比べて大きい結果となった。この原因としては、条件変換手法 (Fig.8) と吸着モデル (Fig.9) のいずれにおいても、データソース条件と適用条件との差異が大きいことが原因している。

上記したように、低濃度領域での Cs の吸着メカニズムには Frayed Edge Site(FES)への特異吸着が関連しており、FES における吸着の競合性はイオン種によって異なると考

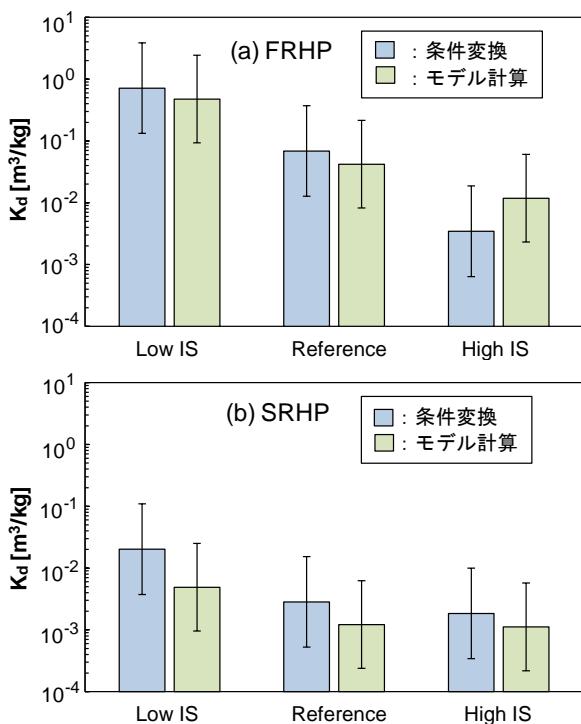


Fig. 10 Comparison of K_d values and their uncertainties of Cs by data transferring procedure and sorption model : (a) FRHP and (b) SRHP groundwater conditions.

えられる。このため、低濃度条件でのCs収着を評価する際には、イオン強度に単純に比例するという仮定を適用することの限界にも留意する必要がある。以上の結果より、十分な量の信頼性の高いデータソースを利用可能な場合、実測データ群からの設定、条件変換による設定及び収着モデルによる設定のいずれの方法でも概ね整合的な分配係数と不確実性範囲を導出可能である。実際の適用にあたっては、それぞれの手法の特徴や課題に十分に留意することが重要であり、手法選択や設定結果の妥当性を確認する観点から、ここで示したような複数の設定手法の比較分析を検討することは有益であるといえる。

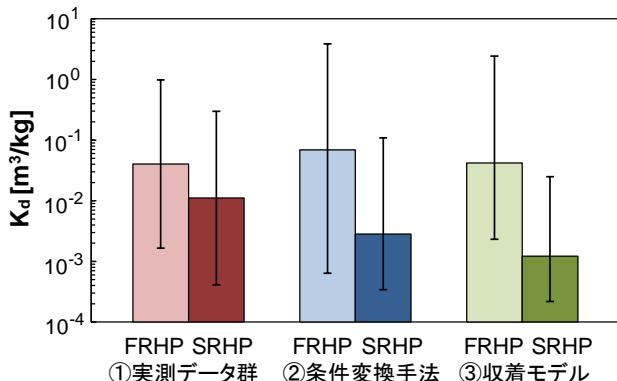


Fig. 11 Comparison of K_d values and their uncertainties of Cs in FRHP and SRHP groundwater conditions, evaluated by three different approaches ; direct use of measured K_d dataset, data transferring procedure and use of a thermodynamic sorption model.

3.3 Am の分配係数設定と不確実性評価の試行

3.3.1 Am の収着メカニズムと傾向性の分析

JAEA-SDB から抽出された花崗岩及びその構成鉱物である黒雲母（バイオタイト）に対する Am の収着データを、スメクタイト、イライトといった粘土鉱物に対する収着データとあわせて Fig.12 に示す。ここでは、3 値のアクチニドとランタニドの化学アナログ（例えば、[81]）を考慮し、Am に加えて、Eu のデータもあわせて抽出した。Am 及び Eu の収着メカニズムは、低 pH 領域ではイオン交換が支配的であり、高 pH 領域では表面錯体が支配的となる。Fig.12 の低 pH 領域では、花崗岩のデータ（Kitamura et al. [80]）では明瞭には確認できないものの、スメクタイトやイライト（Gorgeon [76]）ではイオン強度と分配係数の明瞭な相関が確認できる。一方で、Fig.12 において、pH の上昇に伴う分配係数の増加傾向は、いずれの鉱物でも同様であり、バイオタイト、イライト、スメクタイトといった層状ケイ酸塩のエッジ面での収着反応は、いずれの鉱物でも大きな差異はないと推察される。また、中性付近の pH を超える領域においては、層状ケイ酸塩鉱物のエッジ面での表面錯体反応が支配的となるため、分配係数がイオン強度にはあまり依存しなくなる傾向が確認できる。さらに、Eu のスメクタイトへの収着に対する炭酸影響を確認した Marques Fernandes et al. [77] のデータからは、Am や Eu の高 pH 領域での収着挙動は炭酸共存の影響を受け、炭酸共存系の条件では炭酸錯体形成の影響によって pH とともに分配係数が急激に低下していく傾向が確認できる。しかしながら、この炭酸錯体が形成される領域では、炭酸を含む 3 元系の表面錯体を考慮する必要性が、収着形態分析とモデル化の双方から確認されており（例えば、[77, 82]），パラメータ設定においてはこの点にも留意が必要である。

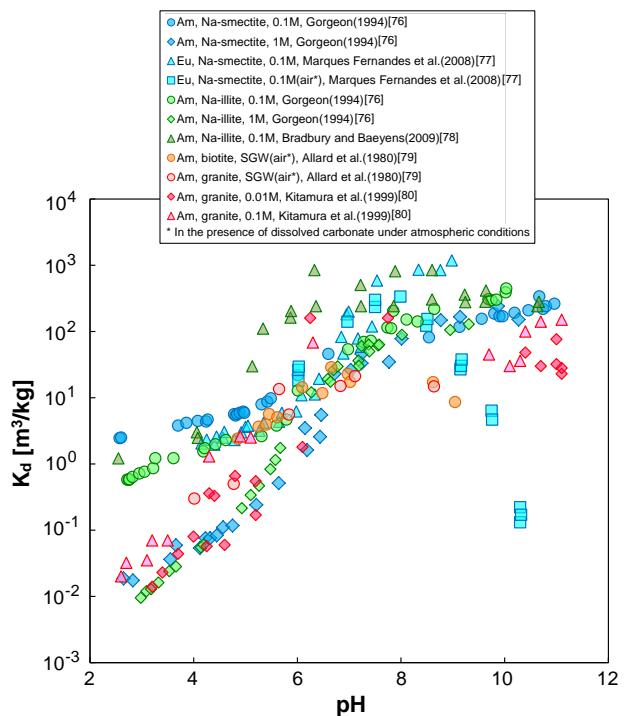


Fig. 12 Experimental sorption datasets of Am and Eu on granites and minerals (smectite, illite and biotite) as function of pH.

3.3.2 実測データ群に基づく設定

3.3.1 で述べたように、Am の吸着メカニズムは、低 pH 領域ではイオン交換が支配的であるものの、pH とともに分配係数は上昇し、中性付近の pH 条件では、表面錯体反応が支配的となる。このような傾向を踏まえ、pH 8 程度の条件を対象とした Am の分配係数設定においては、FRHP と SRHP 地下水の双方の条件を区別せずに、データ抽出とパラメータ設定を行うこととする。pH として 6~10 の範囲を検討する場合、低 pH 条件 (~6) ではイオン強度依存性、高 pH 条件 (~10) では炭酸濃度依存性を考慮する必要がある。しかしながら、実測データ群に基づく設定手法では、pH、イオン強度、炭酸濃度等の詳細条件までを考慮したデータ選別が困難であることから、Table 1 に示した FRHP 及び SRHP 地下水の条件をカバーするデータ群を対象に設定を行った (Fig.13)。具体的には、pH が 6~10、イオン強度 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ~ 1 M 、Am 初期濃度を $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ 以下に相当する条件でデータを抽出した。抽出されたデータ群は、データ総数が 81 と十分なデータセットが得られ、分配係数は $10^2 \sim 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$ の範囲に分布した。これらの抽出されたデータ群に対し、試料粒径が 1mm 以下のデータには、バッチ-インタクト補正係数 “0.3” を適用した。補正後の分布を Fig.13 に重ねて示す。抽出されたデータ群に対して分配係数パラメータと不確実性の範囲を設定するため、対数平均値と 95% 信頼区間 ($\pm 2 \times$ 標準偏差)、中央値と 5/95 パーセンタイルの 2 通りの方法による評価を比較した。同図にこれらの 2 つの評価に加え、対数正規分布のカーブを重ねて示す。Cs の場合と同様に、対数正規分布で概ね表現され、対数平均値と中央値は近い値を示した。一方、不確実性については、対数正規分布に対する 95% 信頼区間がより広い幅を与える結果となった。ここでは前者の方法による設定値を採用する。

3.3.3 条件変換手法による評価

上記したような Am の吸着メカニズムを踏まえ、実測デ

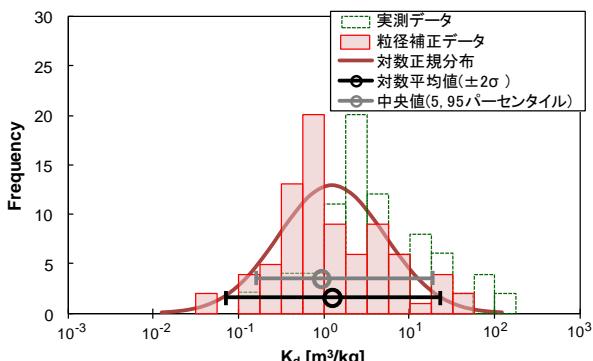


Fig. 13 Frequency histogram for K_d of Am at FRHP/SRHP groundwater conditions. Dashed bars are for original histogram for measured data and solid bars are corrected one by a batch-intact factor. The distribution is well described by a lognormal distribution. Different statistical treatments (log-mean value and central value) are compared.

ータ群からの設定と同様に、FRHP 及び SRHP 条件で共通の設定とすることとし、FRHP 条件に代表させて評価を検討した。

Cs の設定(3.2.3)において記載したように、条件変換手法による最初のステップである参考データの抽出においては、固相や液性条件が適用条件に近いデータソースを抽出することが、条件変換に伴う不確実性を低減する観点から重要である。Am の場合には、特に pH や炭酸濃度の条件が近いデータソースを選定する必要がある。上記 3.3.2 の実測データ群に基づく設定のために、JAEA-SDB より抽出された Am の吸着データから、pH 条件が FRHP 条件の 8 に近く、Am 初期濃度が十分に低く ($1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ 以下)、また、平衡後の Am 濃度が十分な精度で測定されており、さらに、試験に使用された試料の鉱物組成が明らかなるデータ 3 点 (Allard et al. [79] から 2 点、Pinnioja et al. [83] から 1 点) を選定した。なお、Allard et al. [79] からの 2 点は、雲母含有率の異なる 2 種類の花崗岩に対するデータを 1 点ずつ選定した。

レファレンスとなる FRHP 地下水条件に対する条件変換は、pH については設定条件に近いデータソースの選定したため、鉱物組成とスペシエーションに関する変換係数を設定して条件変換を行う。鉱物組成に関する変換係数 CF-min については、Cs の場合と同様に、花崗岩中の吸着が雲母鉱物に支配されると仮定し、それら鉱物の含有率から設定した。一方、スペシエーションに関する変換係数 CF-spec は、Fig.4 に記載の通り、吸着に寄与する Am 化学種濃度と、液相中の全化学種濃度との比であり、FRHP 条件でのスペシエーション計算をもとに設定した。CF-spec については、従来より炭酸系化学種が吸着に寄与しない（水酸化物系化学種のみが吸着に関与する）と仮定した係数 CF-spec/a、炭酸系化学種が全て吸着に寄与すると仮定した係数 CF-spec/b を検討してきた [9]。一方、上記の通り、炭酸錯体が形成される領域では、炭酸を含む 3 元系の表面錯体を考慮する必要性がある。そこで、Am の炭酸系化学種が一定の割合で吸着に関与することを仮定した変換係数として CF-spec/c を導入した [10]。具体的には、Marques Fernandes et al. [77] の複数の炭酸濃度条件に対する分配係数データセットを対象とした評価に基づき、CF-spec の適用前のデータ及び CF-spec/b の評価値の対数スケールでの中间値を、CF-spec/c による設定値とすることとした。

上記した Am の場合に考慮すべき 2 つの変換係数（鉱物組成及びスペシエーションに関する変換係数；CF-min 及び CF-spec）を、データソースの 3 点に適用した結果を Fig.14(a) に示す。実測データ取得条件と評価対象条件との間の条件の差異は、抽出された 3 つのデータでそれぞれ異なるため、条件変換に伴う K_d の変化も異なる傾向を示した。スペシエーションに関する変換係数における、炭酸錯体の吸着への寄与の取り扱いによって、評価結果は大きく異なるが、ここでは、Am 炭酸系化学種の一部が吸着に関与すると仮定した CF-spec/c により導出した値を採用し、3 つのデータに対して変換した値の平均値 $5.6 \text{ m}^3/\text{kg}$ を設定値とした。

さらに、Table 1 に示した FRHP 地下水条件 (pH、イオ

ン強度、炭酸濃度)の不確実性を考慮して、分配係数の幅を評価した。上記Amの収着メカニズム(Fig.12参照)に照らせば、低pH領域での K_d の低下が考えられる。低pH領域での K_d と不確実性の設定については、Fig.12に示した代表的なpHエッジの傾きからpHに関する条件変換係数を導出して設定した。一方で、高pH領域では、pHの変化の影響は顕著ではないが、炭酸濃度の増減が K_d の増減に影響を及ぼす。これを踏まえ、高pH領域(pH10)において、炭酸濃度の上下限値 3.5×10^{-2} Mと 3.5×10^{-4} Mに対してCF-spec/cによる条件変換を行った。これら3つの液性条件において条件変換された各データソースに対応した K_d と変動幅をFig.14(b)に示す。pHの変動影響よりも、炭酸濃度の変動影響の方が大きくなつた。それぞれの条件での条件変換による分配係数と不確実性の幅を平均化したうえで、環境条件の変動幅を考慮した分配係数の不確実性を評価した。なお、Fig.14(b)の評価結果には、バッチ・インタクト変換係数は適用していない。

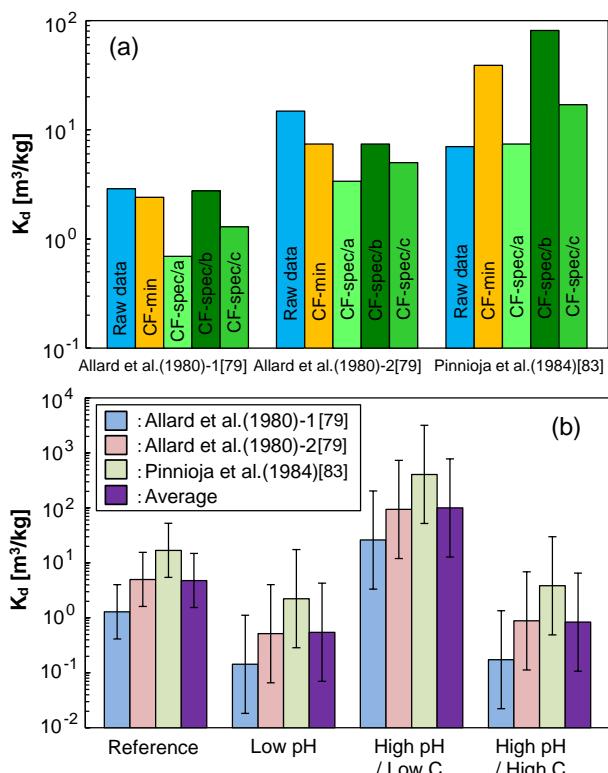


Fig.14 Stepwise scaled K_d values of Am using conversion factors (CF-min, CF-spec) for selected data sources in (a) FRHP groundwater conditions, and scaled K_d values for the variation of pH and carbonate concentration.

3.3.4 収着モデルによる評価

Fig.12に示したAm及びEuの分配係数のpH依存性の比較より、バイオタイト、イライト、スメクタイトといった層状ケイ酸塩のエッジ面での収着反応は、いずれの鉱物でも大きな差異はないことが推察された。これを踏まえ、ここでは、スメクタイトに対するAm/Euの収着モデル(Tachi et al. [13])を適用することとした。このモデルは、1サイトのイオン交換反応モデルと、1サイトの表面錯体モデル

(静電補正無)を組合せたモデル概念に基づくものである。pH、イオン強度、炭酸濃度などの主要パラメータの変動影響を含む信頼性の高いデータセットとして、Gorgeon [76]のAmデータと、Marques Fernandes et al. [77]のEuデータを選定し、これらのデータからモデルパラメータが導出された。ここで、3価のアクチニドとランタニドの化学アナログ(例えば、Rabung et al. [81])を仮定し、AmとEuのデータが一括して取り扱われた。表面化学種としては、3価の陽イオン、複数の加水分解種に加え、炭酸を含む3元系表面化学種が考慮された。各条件でのデータセットに対するフィッティングから収着反応パラメータを導出したうえで、その平均化によってモデルパラメータが導出された(Tachi et al. [13]のTable 3)。また、収着モデルに付随する不確実性についても、NEAの検討事例を参考に評価された。このモデルによって、Fig.15(a)に示すように、pH、イオン強度、炭酸濃度の変化に伴う K_d の変動が再現された[13]。

3.3.3の条件変換と同様に、FRHPとSRHP地下水で共通の設定とすることを前提とし、ここではFRHP地下水条件とその変動範囲を考慮したモデル計算を実施した。モデルによる評価結果を、3.3.3に示した条件変換結果と合わせて、Fig.15(b)に示す。なお、Fig.14に示した条件変換においては、バッチ・インタクト変換係数を適用していないが、Fig.15(b)に示す評価では、条件変換とモデルのいずれの評価においても、バッチ・インタクト変換係数を適用するとともに、それに付随する不確実性を考慮した。収着モデルによって、FRHPのレファレンス条件に対し、低pH領域で

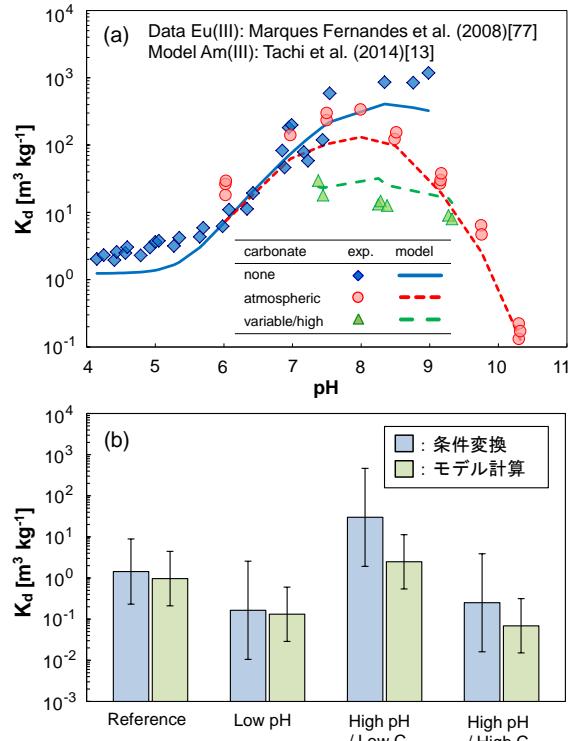


Fig.15 (a) Model application [13] for Eu(III) sorption datasets from Marques Fernandes et al. [77], and (b) comparison of K_d values and their uncertainties of Am by data transferring procedure and sorption model for FRHP groundwater conditions.

の K_d の減少、高 pH 領域での炭酸濃度の増減に伴う K_d の変動が適切に表現された。また、吸着モデルによる K_d の変化の傾向は、上記 3.3.3 の条件変換手法による評価結果とも合致し、特にレファレンス条件と低 pH 条件では定量的にも整合する結果が得られた。一方で、高 pH 条件での炭酸濃度の変動影響については、条件変換手法の方が過大評価となっており、これは 3.3.3 で検討したように、炭酸系表面錯体を含む複雑な吸着メカニズムを条件変換によって表現することの限界を示していると考えられる。

3.3.5 Am の K_d 設定の試行結果のまとめ

上記の実測データ群に基づく方法(3.3.2)、条件変換手法(3.3.3)及び吸着モデル(3.3.4)によって評価された FRHP 地下水条件での Am の分配係数とその不確実性を Fig.16 にまとめる。FRHP 地下水条件に対する 3 つの方法による K_d 設定値は良い一致を示した。不確実性の幅については、条件変換手法による評価結果が他と比較して大きくなる結果となつた。これは条件変換手法において環境条件の変動影響を評価する際に、pH 等を含む多様な条件変換係数を考慮することによって、それに付随する不確実性が増大することに起因する (Fig.4 参照)。このことは、Fig.15(b)において、レファレンス条件に対し、環境条件を変動させた条件での不確実性の幅が、特に条件変換の場合に大きくなっていることからも確認できる。なお、Fig.16 には、SRHP 地下水条件に対するモデル計算結果をあわせて示しているが、FRHP 条件に対してわずかに低い評価結果となつた。このことから、FRHP と SRHP 地下水条件での K_d の差異は顕著ではないと想定したパラメータ設定上の最初の仮定の妥当性が確認できる。以上の結果より、Am のような環境条件によって支配的な化学種や吸着メカニズムが変化するような核種の場合であっても、信頼性の高いデータソースやモデルパラメータが利用可能であれば、いずれの方法でも整合的な分配係数の設定値と不確実性範囲を導出可能であることが確認された。ただし、pH 変動に伴う化学種の変化、イオン交換から表面錯体への吸着メカニズムの変化、炭酸

系化学種の吸着への寄与などを十分に考慮するとともに、条件変換手法や吸着モデルの適用限界にも留意することが重要となる。

Cs と Am の評価結果を併せて考えると、十分な実測データの存在、吸着メカニズムの理解、及びそれらに基づくモデルの整備といった要件が満たされた場合、実測データ群に基づく方法、条件変換手法及び吸着モデルのいずれの手法でも、信頼性の高い分配係数と不確実性の幅を設定することが可能であるといえる。このような複数の設定手法を比較・分析することは、パラメータ設定の信頼性を高めるうえで有効である。また、今後の実際のサイト条件を対象としたパラメータ設定において、サイト条件の特徴や活用可能な情報量等を踏まえて、現時点で採用すべきアプローチを選定したり、次段階で目指すべきアプローチとデータ取得計画を策定していくうえでも重要なと考えられる。

4 性能評価のための吸着分配係数データセットの構築

4.1 分配係数データセットの構築の方法

3 章では、2 章において構築した分配係数設定手法を花崗岩に適用し、複数の設定手法による吸着パラメータと不確実性の設定を試行し、複数の設定手法間の比較等を通じて、その適用性や有効性を評価した。ここでは、さらに、構築した設定手法とともに、現段階における性能評価に資するための花崗岩に対する吸着分配係数データセットを構築するとともに、諸外国のデータセットとの比較を通じ、その妥当性を評価した。3 章での設定の試行と同様に、特定の地質環境を対象としない段階での花崗岩条件を想定することとし、Table 1 に示した降水系(FRHP)及び海水系(SRHP)地下水を対象とした。また、ここでは、隆起・侵食を考慮した解析への対応を考慮し、降水系及び海水系の酸化性高 pH 型地下水 (FOHP 及び SOHP 地下水) も対象とした。元素については、現時点での性能評価において考慮すべき 25 元素 (Table 1) を対象とした。

3 章で検討したように、Cs や Am のように十分なデータやモデルパラメータが利用可能な場合には、条件変換や吸着モデルを含む複数の分配係数設定手法が適用可能であることが確認された。ここで 25 元素を対象とした分配係数データセットを構築するための設定手法を選択する必要がある。複数の設定手法の比較を通じて、花崗岩のように、十分な実測データが存在する場合には、実測データ群に基づく設定手法によって、十分な信頼度の分配係数と不確実性を導出可能なことを確認した。一方で、条件変換手法及び吸着モデルについても、それぞれの手法に必要な情報が利用可能な場合には有効であるが、ここで対象とする多様な元素に対して十分な情報が揃っている状況ではない。これらのこと踏まえ、現時点において性能評価のための多様な核種を対象とした分配係数データセットを構築するうえでは、実測データ群に基づく設定アプローチの適用が妥当と考え、この手法に基づき、Table 1 に示した 25 元素と地下水条件に対する分配係数及びその不確実性を設定することとした。

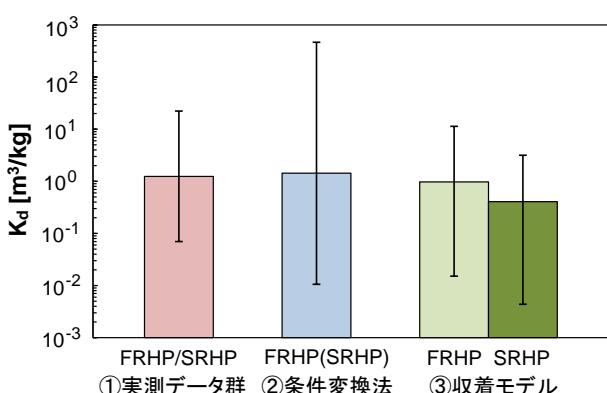


Fig. 16 Comparison of K_d values and their uncertainties of Am in FRHP (and SRHP in case of sorption model) groundwater condition, evaluated by three different approaches ; direct use of measured K_d dataset, data transferring procedure and use of a thermodynamic sorption model.

各元素を対象としたパラメータ設定においては、既存のデータの充足度、支配化学種等も踏まえて、化学アノログを適宜採用した。また、分配係数の温度依存性については、その影響に関する知見が限られ、現時点での定量評価は困難と判断し、ここでは温度補正は行わないこととした。上記 3.2.2 及び 3.3.2 に示した Cs と Am の実測データ群に基づく設定において、データが概ね対数正規分布で表現でき、その対数平均値と 95% 信頼区間（標準偏差×2）によって K_d と不確実性を設定することの妥当性を確認した。ここでも、元素毎のデータの分布傾向を確認しつつ、基本的には同様の方法でデータ群に基づく分配係数と不確実性を設定することとした。

4.2 実測データ群に基づく分配係数の設定結果

上記 3 章で設定を行った Cs 及び Am 以外の元素に対して、元素間の類似性等に基づくグルーピングの考え方方に沿って、その設定方針や設定結果の概要を記載する。評価対象の 25 元素に対する FRHP, SRHP, FOHP 及び SOHP 地下水条件での分配係数及び不確実性の設定結果を Table 3 にまとめる。なお、Cs と Am に対する設定結果は、上記 3.2.2 及び 3.3.2 に示した通りであるが、3 値のアクチニド (Ac, Cm) 及びランタニド (Sm) については、Am の化学アノログとして取り扱った (3.3.1 参照)。

(1) Sr, Ra (2 値陽イオン)

Sr 及び Ra は FRHP 及び SRHP のいずれの条件においても 2 値陽イオンとして存在し、Cs と同様にイオン交換による収着が支配的となる。このため、Cs の場合と同様の条件下、FRHP 及び SRHP 条件に対応するデータ群を抽出し、

それぞれのデータ群が対数正規分布に大凡対応することを確認しつつ、分配係数の設定値及び不確実性の幅を設定した。Sr と Ra ではそのイオン半径や水和エネルギーの差異に起因して収着性が異なると考えられ[84]、また、両者の実測データが十分に存在することから、ここではそれぞれ独立に設定を行った。Sr の FRHP 地下水条件で抽出されたデータ群を、Fig.17(a) に例示するが、十分なデータ数であり、対数正規分布に近い形状を示すことが確認された。設定結果は、Table 3 に示す通り、Sr と Ra のいずれの場合も、陽イオン交換の競合の結果として、SRHP 系の K_d が約 1 衍低くなり、一方で、Sr と Ra の設定結果を比較した場合、20~40 倍程度 Ra の K_d が大きくなる傾向となった。

(2) Ni, Co, Pb, Pd (2 値遷移金属及び重金属)

Ni, Co はいずれも、pH が中性付近 (~8 程度) まで、 Ni^{2+} 及び Co^{2+} が支配的な溶存化学種であり、より高 pH 領域では水酸化物錯体あるいは炭酸錯体が支配的となる。このように両元素が化学的な挙動が類似していること[85]、収着データについても同様の値と傾向を示すこと[86, 87]から、諸外国の収着パラメータ設定において、以前より Ni と Co の化学アノログが仮定されてきた（例えば、[19, 20]）。Ni の収着データについては、スメクタイト、イライトや黒雲母等に対するデータが充実しており、その収着メカニズムは、低 pH 領域ではイオン交換が支配的であり、イオン強度に対する明瞭な依存性が認められる。一方で、pH の上昇とともに分配係数が急激に増加し、表面錯体反応が支配的となるためイオン強度にはあまり依存しない傾向を示す。この傾向は、3.3.1 で詳述した Am と同様の傾向であるが、Ni の場合には、pH が中性付近 (~8 程度) まで、 Ni^{2+} が支

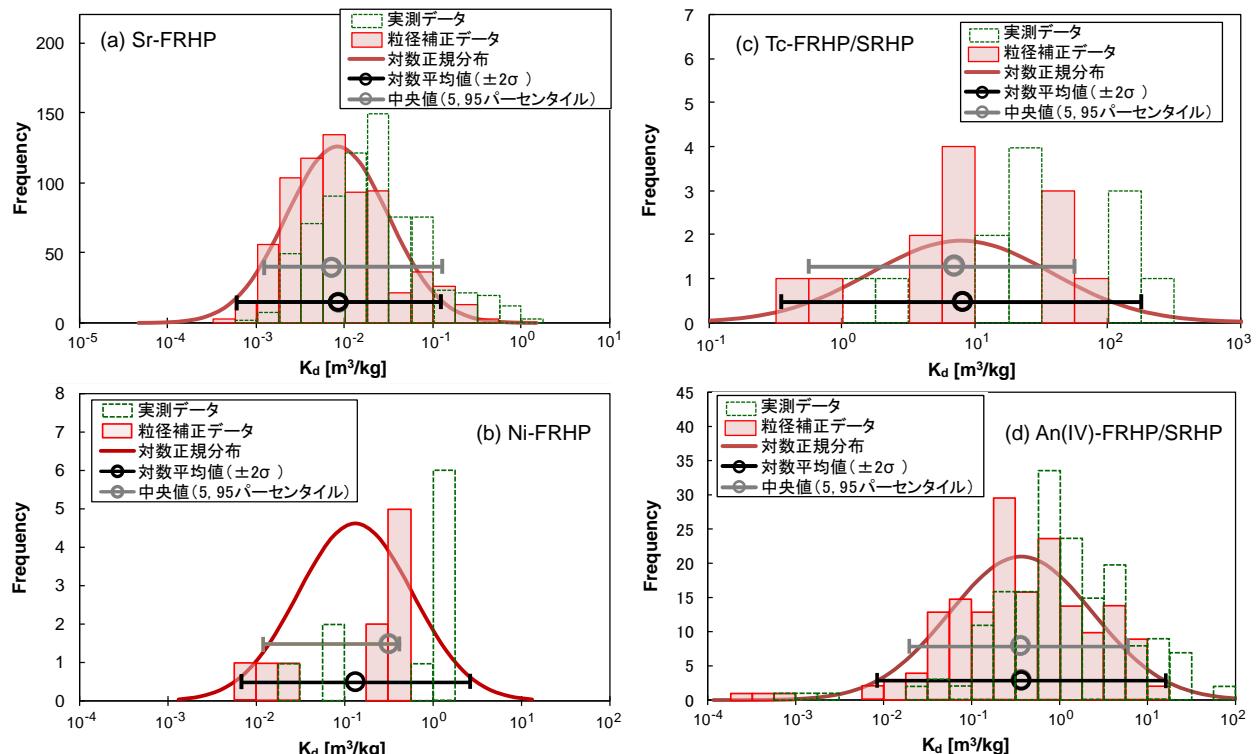


Fig. 17 Frequency histograms for K_d of (a) Sr, (b) Ni, (c) Tc and (d) An(IV). Dashed bars are for original histogram for measured data and solid bars are corrected one by a batch-intact factor. The distribution is well described by a lognormal distribution. Different statistical treatments (log-mean value and central value) are compared.

地層処分性能評価のための岩石に対する収着分配係数の設定手法の構築：
花崗岩を対象とした適用性評価

配的な溶存化学種となるため, Am と比較してより高 pH 領域まで, 分配係数がイオン強度に依存することとなる。この傾向に基づき, Ni の場合には, FRHP と SRHP のそれぞれの条件 (Table 1 の pH 及びイオン強度の範囲) に対するデータ群を抽出し, K_d パラメータを設定することとした。Ni の FRHP 地下水条件に対応したデータ群を Fig.17(b) に示すが, データ数が非常に少なく, また, データの偏りが認められ, 対数正規分布との乖離が大きい結果となった。これまでに, 対数正規分布に近い分布形状を示す場合 (Cs, Am, Sr) には, 対数平均値と中央値との差異は顕著ではないことを確認した。一方, Ni のケースでは双方の取扱いの差異が大きいこと, また, このような場合においても, 対数平均値と標準偏差による分配係数と不確実性の設定が適切であることが確認できる。Co については, 上述したような Ni との化学アナログを仮定し, Ni の設定データをそのまま適用した。

Pb 及び Pd については, pH 上昇に伴い 2 倍陽イオンから錯体へと支配化学種が変化する傾向は Ni や Co と同じであるが, より低い pH 領域から水酸化物や炭酸錯体が支配的となる。Pb や Pd の実測の収着データが限られていることもあります、これら元素に対しても Ni の化学アナログが適用された事例 (例えば, [19, 23]) が存在するが, ここでは Pb, Pd のそれぞれの実測データをもとに設定することとした。また, 想定する pH 範囲では, イオン強度依存性が顕著ではないと推定されるため, FRHP 及び SRHP の双方の条件

(Table 1 参照) を含むデータ群を対象に K_d 設定を行った。Pb, Pd の設定値は, Ni, Co の K_d 設定値よりも最大で 1 衡程度高くなる結果となった (Table 3)。

(3) Nb, Pa, Sn, Tc, Zr (多価遷移金属及び重金属)

これらの元素は, いずれも FRHP 及び SRHP 条件において, 水酸化物錯体が支配化学種となる元素である。このため, その収着メカニズムは表面錯体が支配的であり, イオン強度にはあまり影響されないと考えられる。しかしながら, これらの元素について, pH やイオン強度などの影響を含めて系統的な収着データを取得した事例は非常に少ない。例えば, Sn については, 複数のデータ報告例が存在し, 粘土鉱物に対する分配係数が, 中性領域では非常に高い値を示す一方, 高 pH 領域では陰イオンの水酸化物錯体が支配的となり, その結果として分配係数が減少することが実測データとモデルによって確認されている [43, 87]。また, Tc については, 還元環境下で安定な Tc(IV) のデータに着目すると, pH やイオン強度に対する K_d の変化は確認されていない [88]。このような傾向の分析に基づき, 本項で対象とした Nb, Pa, Sn, Tc, Zr については, FRHP 及び SRHP 地下水条件を区別せずに, Table 1 の条件範囲で抽出されたデータ群をもとに分配係数を設定することとした。いずれの元素についても, データ数は十分とは言えないものの実測データが存在することから, それぞれの元素毎に, 実測データ群に基づき設定を行った。Tc(IV)に対する実測データ群の分布と設定結果を, Fig.17(c) に例示する。Tc(IV) の花崗岩

Table 3 K_d values and their uncertainties (lower and upper values) of 25 elements for granitic rock in FRHP (FOHP) and SRHP (SOHP) groundwater conditions for the performance assessment.

Element	FRHP [FOHP]			SRHP [SOHP]			Remarks
	K_d value	Lower (-2 σ)	Upper (+2 σ)	K_d value	Lower (-2 σ)	Upper (+2 σ)	
Ac	1.2×10^0	7.0×10^{-2}	2.2×10^1	1.2×10^0	7.0×10^{-2}	2.2×10^1	Amのアナログ
Am	1.2×10^0	7.0×10^{-2}	2.2×10^1	1.2×10^0	7.0×10^{-2}	2.2×10^1	FRHPおよびSRHP共通
C(organic)	0	-	-	0	-	-	
C(inorganic)	0	-	-	0	-	-	
Cl	0	-	-	0	-	-	
Cm	1.2×10^0	7.0×10^{-2}	2.2×10^1	1.2×10^0	7.0×10^{-2}	2.2×10^1	Amのアナログ
Co	1.3×10^{-1}	6.7×10^{-3}	2.6×10^1	2.6×10^{-2}	9.6×10^{-4}	7.2×10^{-1}	Niのアナログ
Cs	4.0×10^{-2}	1.7×10^{-3}	9.8×10^{-1}	1.1×10^{-2}	4.1×10^{-4}	3.8×10^{-1}	SR-Siteデータの追加, FRHPとSRHPを区分
I	0	-	-	0	-	-	
Mo	0	-	-	0	-	-	
Nb	4.2×10^{-1}	5.0×10^{-2}	3.5×10^0	4.2×10^{-1}	5.0×10^{-2}	3.5×10^0	FRHPおよびSRHP共通
Ni	1.3×10^{-1}	6.7×10^{-3}	2.6×10^1	2.6×10^{-2}	9.6×10^{-4}	7.2×10^{-1}	FRHPとSRHPを区分
Np	3.7×10^{-1}	8.5×10^{-3}	1.6×10^1	3.7×10^{-1}	8.5×10^{-3}	1.6×10^{-1}	An(IV)をグループ化, FRHPとSRHPは共通
[Np(V)]	$[2.1 \times 10^{-2}]$	$[2.2 \times 10^{-3}]$	$[2.0 \times 10^{-1}]$	$[2.1 \times 10^{-2}]$	$[2.2 \times 10^{-3}]$	$[2.0 \times 10^{-1}]$	FOHPおよびSOHP共通
Pa	2.1×10^0	9.4×10^{-3}	4.5×10^2	2.1×10^0	9.4×10^{-3}	4.5×10^2	FRHPおよびSRHP共通
Pb	1.9×10^0	2.1×10^{-1}	1.7×10^1	1.9×10^0	2.1×10^{-1}	1.7×10^1	新規データの追加, FRHPおよびSRHP共通
Pd	6.8×10^{-1}	4.9×10^{-2}	9.4×10^0	6.8×10^{-1}	4.9×10^{-2}	9.4×10^0	FRHPおよびSRHP共通
Pu	3.7×10^{-1}	8.5×10^{-3}	1.6×10^1	3.7×10^{-1}	8.5×10^{-3}	1.6×10^{-1}	An(IV)をグループ化, FRHPとSRHPは共通
Ra	1.9×10^{-1}	1.1×10^{-2}	3.3×10^0	1.8×10^{-2}	3.8×10^{-4}	9.0×10^{-1}	SR-Siteデータの追加, FRHPとSRHPを区分
Se	1.2×10^{-3}	3.2×10^{-4}	4.4×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.2×10^{-4}	4.4×10^{-3}	FRHPおよびSRHP共通
[Se(VI)]	[0]	-	-	[0]	-	-	FOHPおよびSOHP共通
Srn	1.2×10^0	7.0×10^{-2}	2.2×10^1	1.2×10^0	7.0×10^{-2}	2.2×10^1	Am-Analogue
Sn	1.8×10^1	5.1×10^{-1}	6.0×10^2	1.8×10^1	5.1×10^{-1}	6.0×10^2	FRHPおよびSRHP共通
Sr	8.4×10^{-3}	5.9×10^{-4}	1.2×10^{-1}	4.5×10^{-4}	1.4×10^{-5}	1.5×10^{-2}	SR-Siteデータの追加, FRHPとSRHPを区分
Tc	8.0×10^0	3.5×10^{-1}	1.8×10^2	8.0×10^0	3.5×10^{-1}	1.8×10^2	FRHPおよびSRHP共通
[Tc(VII)]	[0]	-	-	[0]	-	-	FOHPおよびSOHP共通
Th	3.7×10^{-1}	8.5×10^{-3}	1.6×10^1	3.7×10^{-1}	8.5×10^{-3}	1.6×10^1	An(IV)をグループ化, FRHPとSRHPは共通
U	3.7×10^{-1}	8.5×10^{-3}	1.6×10^1	3.7×10^{-1}	8.5×10^{-3}	1.6×10^1	An(IV)をグループ化, FRHPとSRHPは共通
[U(VI)]	$[5.3 \times 10^{-2}]$	$[1.5 \times 10^{-4}]$	$[1.9 \times 10^{-1}]$	$[5.3 \times 10^{-2}]$	$[1.5 \times 10^{-4}]$	$[1.9 \times 10^{-1}]$	FOHPおよびSOHP共通
Zr	8.4×10^{-1}	1.2×10^{-1}	5.9×10^0	8.4×10^{-1}	1.2×10^{-1}	5.9×10^0	FRHPおよびSRHP共通

に対する実測データ数は 12 と比較的少ないものの、対数正規分布を採用することの妥当性が確認できた。その他の元素についても、Tc の場合と同様に、対数正規分布を仮定した設定の妥当性を確認しつつ、分配係数及び変動幅として Table 3 に示す結果を得た。

(4) Th, U, Np, Pu (アクチニド 4 倍)

4 倍のアクチニドとしては、酸化還元環境によらず 4 倍が安定な Th(IV)に加えて、酸化還元環境によって価数が変化する U, Np, Pu についても、処分環境下では 4 倍が支配的となる。いずれの元素も処分環境下では水酸化炭酸錯体が支配化学種となる。このような支配化学種を考慮すれば、上記した Am(III)の場合と同様に、エッジサイトへの水酸化炭酸錯体としての表面錯体反応が支配的で、収着データはイオン強度にはあまり依存しないものと推定される。しかしながら、アクチニド 4 倍の収着メカニズムに関する知見は非常に限られる。例えば、炭酸を含まない条件下では、粘土鉱物[43, 78]及び粘土岩[86]に対する Th(IV)の収着データ取得と、そのモデル解釈について報告事例がある。一方、炭酸系化学種を含む条件では、上記[86]と同じ粘土岩を対象に取得されたデータが報告されており[89]、分配係数は両条件でオーダーとしては一致することが確認できるものの、その環境条件に対する依存性や収着メカニズムに関する知見は十分とはいえない。このようなデータ及び知見が不足する状況を踏まえ、従来よりアクチニド 4 倍の化学アナログを仮定したパラメータ設定が検討されてきた（例えば、[19, 23, 24]）。このことと、信頼度の高いアクチニド 4 倍の収着分配係数を比較した結果において明瞭な差異は認められなかつたこと（[28]の図 5.2.4-2 参照）を踏まえ、ここでは 4 倍アクチニド（Th, U, Np, Pu）の分配係数データを一括して取扱うことを検討した。その結果、Fig.17(d)に示すように、実測データ数は 172 と十分なデータ群が、概ね $10^2 \sim 10^1 \text{ m}^3/\text{kg}$ の範囲に對数正規分布に近い形で分布することが確認され、これをもとに Table 3 に示すような設定結果を得た。

(5) Se, C, Cl, I, Mo (陰イオン化学種)

これらの元素は、処分環境下において陰イオン化学種が支配的であり、その収着性は非常に低いため、パラメータ設定においても 0 に設定されることが多い。特に、単純な陰イオン種の形態をとる I と Cl は、諸外国の最近の K_d 設定値はいずれも 0 とされており[19-21, 24, 41]、ここでも 0 に設定した。また、有機 C についても、諸外国のいずれも 0 に設定しており、ここでも 0 とした。無機 C や Mo については、オキソ酸イオンを形成し、粘土鉱物等のエッジサイトへの収着が確認されているものの、高 pH 領域ではその収着性は非常に低く（例えば、[90, 91]）、SKB の最新の K_d 設定レポートにおいても 0 とされており[21]、ここでも 0 に設定した。一方で、Se については、酸化還元条件に鋭敏であり、非還元条件では Se(VI) または Se(IV) として存在し、そのオキソ酸イオンとしての収着挙動は、上記の無機 C や Mo に類似している[90]。しかしながら、処分環境で想定される還元環境下では、Se(-II) として HSe⁻ が支配化学種とされている。Iida et al.[92]では Se(-II) の価数を確認しつつ、黒雲母や花崗岩に対して、高 pH 領域でも比較的高い

K_d 値をとることを報告しており、ここでは、これらデータをもとに、Table 3 に示す設定値を得た。なお、陰イオン化学種は、収着性が低いために、性能評価解析においても、その線量評価結果を支配する重要核種となる（例えば、[26, 53]）。現状のデータと設定手法に基づけば 0 の評価となるが、今後、信頼性の高いデータとメカニズムの理解に基づき、設定値を付与することが可能か、継続して検討していく必要がある。

(6) 酸化性条件に対する設定

隆起・侵食を考慮した解析（例えば、[1], [26]）に資するため、降水系及び海水系の酸化性高 pH 型地下水（FOHP 及び SOHP 地下水）に対する分配係数についても、酸化還元条件によって価数が変化する元素（Np, Se, Tc, U）を対象に、同様の方法により設定した。ここで、Table 1 に示した FRHP 及び SRHP の条件に対して、酸化還元条件のみが変化すると仮定し、pH やイオン強度等の範囲はそのままに、評価対象元素の価数・化学種のみが変化することを想定して分配係数を設定した。Np と U は、還元条件では 4 倍に対するデータをもとに設定したが、酸化性条件では、Np は 5 倍、U は 6 倍をとるため、これらの原子価に対する収着分配係数を抽出し、十分なデータ数とその分布形を確認しつつ、分配係数と不確実性の範囲を設定した。設定結果は、Table 3 に示すように、Np と U のいずれのケースでも、還元条件の設定結果と比較して、1 衡程度低くなる傾向となった。一方、Tc と Se は、酸化性環境では、それぞれ 7 倍と 6 倍の原子価をとり、いずれもオキシ酸陰イオンとして存在するため、その収着挙動は、上記の無機 C や Mo に類似したものとなることから、ここでも 0 に設定した。なお、I についても、酸化性環境において、還元性環境とは異なる価数と化学種をとる可能性（I から IO₃⁻への変化）があるが、いずれも陰イオン化学種であるため、ここでは評価は 0 となる。

4.3 諸外国のパラメータ設定/不確実性評価との比較

Fig.2 の K_d 設定フローに示したように、最終的に得られたパラメータ設定の一貫性や整合性を確認するとともに、既往のデータセットとの比較・分析を通じて、その品質や妥当性を評価することが重要となる。ここでは、国内の既往のデータセットである第 2 次取りまとめ（H12）[1] 及び第 2 次 TRU レポート（TRU-2）[53]、2.2 において花崗岩系を対象とした諸外国の最新のパラメータ設定事例として報告したスウェーデン SKB による SR-Can[20] 及び SR-Site[21]、フィンランド Posiva の TURVA-2012[41]との比較・分析を行う。上記 4.2 に示した評価対象元素のグループ化も考慮して、代表的な元素の K_d とその不確実性の設定結果を Fig.18 に比較する。以下に、設定手法の差異を中心としたデータセット間の全体的な比較、元素毎の比較を通じて、データセットの総合的な評価を試みた。

Fig.18 に示した元素毎のデータセット間の全体的な傾向からは、以下のようない点を読み取ることができる。まず、元素間の K_d の相対的な大小関係（アクチニド～多価金属 > 2 倍遷移金属 > イオン交換性陽イオン）、降水系と海水系地下水中で K_d が相違する元素（イオン交換性陽イオン）につ

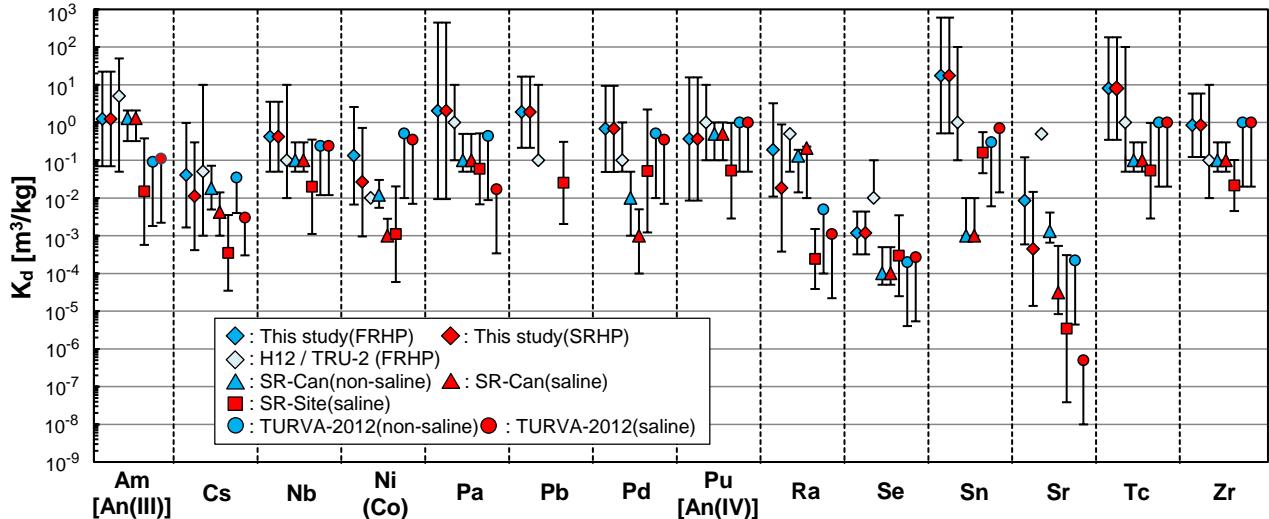


Fig. 18 K_d values and their uncertainties for each elements for this K_d setting exercise. Dataset developed previous H12 and TRU-2 safety assessment [1, 53] and recent European safety assessments (SR-Can [20], SR-Site [21] by SKB, and TURVA-2012 [41] by Posiva) are also shown together for comparison.

いては、データセット間で概ね共通性が確認できる。また、不確実性の幅は、いずれのデータセットも全体的に 1 枠程度であるが、一部の元素で今回の設定結果が大きい幅が得られた（最大 2 枠超）。今回の設定値を、第 2 次取りまとめ（H12）の設定値と比較すると、保守的な取り扱いを排除したことによる増加、バッチ・インタクトファクターによる低減の双方の効果のため、元素によって上下する結果となった。諸外国の設定値は今回構築したデータセットに対して低めであり、特に SR-Site の設定値が低く、TURVA-2012 の設定値は、今回の設定と SR-Site の間に位置する。SR-Can から SR-Site への変化（基本的に減少傾向）、さらに TURVA-2012 との差異については、いずれも同様の地質環境を対象としているもの、それぞれで用いている実測データが異なることと、表面積補正の方法が大きく異なることが原因している。

次に、元素グループ毎に設定結果の特徴や課題等について整理する。まず、イオン交換性の陽イオン（Cs, Ra, Sr）については、降水系と海水系地下水とで塩濃度の影響が明瞭に確認された。2 倍の陽イオンでも、Ra の K_d の方が Sr に比べて 1 枠以上大きい点も共通であるが、データセット間の差異が大きく、特に Sr の場合にはその差異は 5 枠にも及ぶ。この原因として、SR-Can, SR-Site, TURVA-2012 のいずれにおいても、地下水中に含まれる Sr 濃度が高い条件となっており、その条件での実測データに基づき設定していることが原因していると思われる。2 倍遷移金属及び重金属（Ni, Pb, Pd）は、データセット間の差異は比較的大きいものの、今回の設定結果と TURVA-2012 の設定値は近い結果となった。多価の遷移金属及び重金属（Nb, Pa, Sn, Tc, Zr）については、いずれも実測データが少なく、データセット間の差異や不確実性の幅が比較的大きい。アクチニド 3 倍の Am, 4 倍の Pu については、データセット間の差異は相対的に小さい結果となった。また、陰イオンの Se(-II)については、実測データは非常に限られるものの、データセット間で概ね整合する結果が得られた。

このような今回構築したデータセットと諸外国の最新の

データセットとの比較を通じ、元素間の K_d の大小関係、環境条件に対する K_d の変化といった基本的な傾向の整合性を確認するとともに、相互に相違する点については、それぞれのデータセットで採用しているデータソースや比表面積補正の違いを中心にその原因を把握することができた。これらを通じて、データセットの全体としての妥当性を確認することができた。

5. まとめ

今後の性能評価に資するため、岩石中の放射性核種の収着分配係数と不確実性を設定するための方法論を構築した。構築にあたっては、多様な岩石や環境条件を対象として、現時点におけるサイトを特定しない段階での評価に加え、今後のサイト調査段階で得られる地質環境情報の質と量の段階的な進展等に応じ、パラメータ設定の精度を高めていく視点を考慮した。このような視点を踏まえ、スウェーデン SKB, フィンランド Posiva, スイス Nagra 等で採用されている最新手法を活用しつつ、i) 収着データベースから抽出される実測データ群の直接的利用、ii) データ取得条件と性能評価条件の差異を補正する条件変換手法、iii) 熱力学的収着モデルの 3 つの手法を統合することによって、今後わが国で想定される多様な状況に対応可能な包括的な分配係数の設定手法として構築した。さらに、これらの 3 つの設定手法の特徴や適用上の留意点等を具体化しつつ、地質環境を特定しない段階から、実際のサイト調査で得られる地質環境の特徴や利用可能な情報量に応じて、最適な設定手法の選択、あるいは複数の手法の組合せによって、収着パラメータを設定するための考え方を提示した。

この設定手法の適用性を評価するため、花崗岩の降水系及び海水系地下水条件と、収着メカニズムの異なる代表的な元素である Cs 及び Am の組み合わせを対象として、3 つの設定手法のそれぞれの特徴や留意点を確認しつつ、分配係数と不確実性の導出と比較を行った。その結果、それらの設定手法で必要となるデータやモデルについて十分な

情報を利用可能な場合、異なる手法間で整合的な設定値と不確実性が導出され、それぞれの手法の妥当性を確認することができた。また、このような複数の設定手法を比較・分析することは、パラメータ設定の信頼性を高めるうえで有効であることを確認した。

さらに、特定のサイトを想定しない現段階における性能評価に資するため、花崗岩の降水系及び海水系地下水条件を対象に、性能評価対象の25元素の分配係数データセットを構築した。複数の設定手法の選択については、花崗岩のように十分な実測データが存在する場合には、実測データ群に基づく設定手法が有効であること、一方で、条件変換手法及び収着モデルに必要な情報が多様な元素に対しては不十分であることを踏まえ、実測データ群に基づく設定手法を採用した。対象核種によってデータ数にはばらつきがあるものの、多様な元素に対して、データ分布として対数正規分布を仮定した設定を行うことの妥当性を確認した。さらに、設定された分配係数及び不確実性を、諸外国の最新のデータセットと比較することを通じ、データセットの妥当性を確認することができた。

ここで構築した3つの設定手法を組み合わせた分配係数設定手法に対して、複数の手法間の比較、多様な対象元素への適用性に着目した一連の設定の試行を通じて、その有効性を確認することができた。この複数の手法の比較や選択の視点は、実際のサイト条件や段階的な情報の充実に応じて、パラメータ設定の信頼性を段階的に高めていくうえで重要である。今後のサイト選定段階においては、これら3つの手法を常に念頭におき、現時点で与えられた条件や情報に対してどの手法を採用すべきか、複数の手法の比較評価によって信頼性を高めるべきか、現状の情報量に照らしてどの手法を適用することを目指してデータ取得を進めるべきか等を念頭に、パラメータ設定を戦略的に進めていくことが重要となる。今後は、実際のサイト条件やその情報量の段階的な変化に応じて、ここで示した方法論をどのように適用していくのか、NUMOの実際の概要調査等の計画の進展等を踏まえつつ、より具体的な検討を進めていく必要がある。

謝辞

本研究の一部は、原子力発電環境整備機構と日本原子力研究開発機構との共同研究として実施されたものであり、本共同研究に関係された両機関の関係者に感謝致します。パラメータ設定手法の開発についてはBMG(現Arcadis)のMichael Ochs氏、諸外国の最新動向調査についてはクインテッサジャパン(現QJサイエンス)の高瀬博康氏にご協力を頂きました。また、編集委員及び査読者の方々より頂いたご指摘によって本稿を大幅に改善することができました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構:わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性－地層処分開発 第2次取りまとめ一分冊3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023 (1999).
- [2] 濵谷朝紀, 陶山忠宏, 柴田雅博:性能評価で用いる岩石に対する核種の分配係数, JNC TN8400 99-051 (1999).
- [3] 濵谷朝紀, 陶山忠宏, 柴田雅博:核種のベントナイトおよび岩石に対する収着データベース, JNC TN8400 99-050 (1999).
- [4] 栄山修, 高須亜紀, 池田孝夫, 木村英雄, 佐藤正和, 長崎晋也, 中山真一, 新堀雄一, 古屋廣高, 三頭聰明, 山口徹治:核種移行モデルにおける収着分配係数の概念とその適応性, 原子力バックエンド研究, **5(1)**, 3-9 (1998).
- [5] 館幸男, 栄木善克, 陶山忠宏, 斎藤好彦, Ochs, M., 油井三和:地層処分安全評価のための核種の収着・拡散データベースシステムの開発, JAEA-Data/Code 2008-034 (2009).
- [6] Tachi, Y., Suyama, T., Ochs, M., Ganter, C.: Development of JAEA Sorption Database (JAEA-SDB): Update of Data Evaluation Functions and Sorption/QA Data, JAEA-Data/Code 2010-031 (2011).
- [7] 陶山忠宏, 館幸男:収着データベース(JAEA-SDB)の開発:土壤系及びセメント系を含む収着データの拡充, JAEA-Data/Code 2011-022 (2012).
- [8] Tachi, Y., Suyama, T.: Development of JAEA Sorption Database (JAEA-SDB); Update of sorption/QA data in FY2015, JAEA-Data/Code 2015-028 (2016).
- [9] Ochs, M., Tachi, Y., Trudel, D., Suyama, T.: K_d setting approaches for Horonobe mudstone systems: Applications of TSMs and semi-quantitative estimation procedures, JAEA-Research 2012-044 (2013).
- [10] Tachi, Y., Ochs, M., Suyama, T., Trudel, D.: K_d setting approach through semi-quantitative estimation procedures and thermodynamic sorption models: A case study for Horonobe URL conditions, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **1665**, 149-155 (2014).
- [11] Tachi, Y., Yotsuji, K., Seida, Y. and Yui, M.: Diffusion and sorption of Cs^+ , I^- and HTO in samples of the argillaceous Wakkanai Formation from the Horonobe URL, Japan: Clay-based modeling approach, Geochim. Cosmochim. Acta **75**, 6742-6759 (2011).
- [12] Tachi, Y., Yotsuji, K.: Diffusion and sorption of Cs^+ , Na^+ , I^- and HTO in compacted sodium montmorillonite as a function of porewater salinity: Integrated sorption and diffusion model, Geochim. Cosmochim. Acta **132**, 75-93 (2014).
- [13] Tachi, Y., Ochs, M., Suyama, T.: Integrated sorption and diffusion model for bentonite. Part 1: Clay-water interaction and sorption modeling in dispersed systems, J. Nucl. Sci. Technol. **51(10)**, 1177-1190 (2014).
- [14] Tachi, Y., Yotsuji, K., Ochs, M., Suyama, T.: Integrated sorption and diffusion model for bentonite. Part 2: Porewater chemistry, sorption and diffusion modeling in

- compacted systems, *J. Nucl. Sci. Technol.* **51(10)**, 1191-1204 (2014).
- [15] Tachi, Y., Suyama, T., Yotsuji, K., Ishii, Y., Takahashi, H. : Clay-based modelling approach to diffusion and sorption in the argillaceous rock from the Horonobe URL: Application for Ni(II), Am(III) and Se(IV), *CMS workshop lecture series 21* (Filling the gaps - from microscopic pore structures to transport properties in shales), Chap. 19, 241-250 (2016).
- [16] SKB : Deep repository for spent nuclear fuel, SR97 - Post closure safety, SKB TR-99-06 (1999).
- [17] SKB : Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar – a first evaluation. Main report of the SR-Can project. SKB TR-06-09 (2006).
- [18] SKB : Long-term safety for the final repository for spent nuclear fuel at Forsmark. Main report of the SR-Site project. Volume I. SKB TR-11-01 (2011).
- [19] Carbol, P., Engkvist, I. : Compilation of radionuclide sorption coefficients for performance assessment, R-97-13 (1997).
- [20] Crawford, J., Neretnieks, I., Malmström, M. : Data and uncertainty assessment for radionuclide K_d partitioning coefficients in granitic rock for use in SR-Can calculations, R-06-75 (2006).
- [21] Crawford, J. : Bedrock K_d data and uncertainty assessment for application in SR-Site geosphere transport calculations, R-10-48 (2010).
- [22] Nagra : Project Opalinus Clay: Safety report – demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste. NTB-02-05 (2002).
- [23] Bradbury, M.H., Baeyens, B. : Far field sorption data bases for performance assessment of a high-level radioactive waste repository in an undisturbed Opalinus Clay host rock, PSI Bericht Nr.03-08 (2003).
- [24] Baeyens, B., Thoenen, T., Bradbury, M.H., Marques Fernandes, M. : Sorption data bases for argillaceous rocks and bentonite for the provisional safety analyses for SGT-E2. Nagra NTB 12-04 (2014).
- [25] Fujihara, H., Deguchi, A., Ueda, H., Fujiyama, T., Umeki, H. : Development of the NUMO safety case – Overview. IHLRWM 2015 proc., 526-533 (2015).
- [26] 日本原子力研究開発機構:わが国における使用済燃料の地層処分システムに関する概説的評価－直接処分 第1次取りまとめ, JAEA-Research 2015-016 (2015).
- [27] 柴田雅博 他:概要調査段階における設計・性能評価手法の高度化－NUMO-JAEA 共同研究報告書 (2011年度), JAEA-Research 2012-012 (2012).
- [28] 柴田雅博 他:概要調査段階における設計・性能評価手法の高度化 (その2) －NUMO-JAEA 共同研究報告書 (2012年度), JAEA-Research 2013-037 (2013).
- [29] 柴田雅博 他:概要調査段階における設計・性能評価手法の高度化 (その3) －NUMO-JAEA 共同研究報告書 (2013年度), JAEA-Research 2014-030 (2015).
- [30] McKinley, I.G., Scholtis, A. : A comparison of radionuclide sorption databases used in recent performance assessments, *J. Contam. Hydrol.* **13**, 347-363 (1993).
- [31] NEA : Using thermodynamic sorption models for guiding radioelement distribution coefficient (K_d) investigations, OECD/NEA, Paris (2001).
- [32] Posiva Oy : Safety case for the disposal of spent nuclear fuel at Olkiluoto -Performance assessment 2012, POSIVA 2012-04 (2012).
- [33] NEA : NEA sorption project. Phase II: Interpretation and prediction of radionuclide sorption onto substrates relevant for radioactive waste disposal using thermodynamic sorption models, OECD/NEA, Paris (2005).
- [34] NEA : NEA sorption project. Phase III: Thermodynamic sorption modeling in support of radioactive waste disposal safety cases. OECD/NEA, Paris (2012).
- [35] Ridge, A.C., Cady, R.E., O'Donnell, E., Randall, J.D., Reed, P.R., Veblen, L.A. : Use of thermodynamic sorption models in reactive transport modeling: Advantages for U.S. nuclear regulatory commission licensees and staff and areas of research, *Waste Management 2005 Conference* (2005).
- [36] Noseck, U., Britz, S., Flügge, J., Mönig, J., Brendler, V., Stockmann, M. : New methodology for realistic integration of sorption processes safety assessments, *Waste Management 2014 Conference* (2014).
- [37] Trinchero, P., Painter, S., Ebrahimi, H., Koskinen, L., Molinero, J., Selroos, J.-O. : Modelling radionuclide transport in fractured media with a dynamic update of K_d values, *Comp. & Geosci.* **86**, 55-63 (2016).
- [38] Randall, M. : Review of radionuclide sorption on bentonite and Forsmark bedrock material. SMM technical note 2012:63 (2012).
- [39] SKB : Radionuclide transport report for the safety assessment SR-Site. SKB TR-10-50 (2010).
- [40] Posiva Oy : Safety case for the disposal of spent nuclear fuel at Olkiluoto – Models and data for the repository system 2012, POSIVA 2013-01 (2013).
- [41] Hakanen, M., Ervanne, H., Puukko, E. : Safety case for the disposal of spent nuclear fuel at Olkiluoto – Radionuclide migration parameters for the geosphere, POSIVA 2012-41 (2014).
- [42] Payne, T.E., Brendler, V., Ochs, M., Baeyens, B., Brown, P.L., Davis, J.A., Ekberg, C., Kulik, D., Lutzenkirchen, J., Missana, T., Tachi, Y., Van Loon, L.R., Altmann, S. : Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal, *Environmental Modelling & Software* **42**, 143-156 (2013).
- [43] Bradbury, M.H., Baeyens, B. : Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III),

- Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 875–892 (2005).
- [44] Grambow, B., Fattah, M., Montavon, G., Moisan, C., Giffaut, E. : Sorption of Cs, Ni, Pb, Eu(III), Am(III), Cm, Ac(III), Tc(IV), Th, Zr, and U(IV) on MX 80 bentonite: An experimental approach to assess model uncertainty. *Radiochim. Acta* **94**: 627-636 (2006).
- [45] Bradbury, M.H., Baeyens, B. : Predictive sorption modelling of Ni(II), Co(II), Cd(II), Eu(III), Th(IV) and U(VI) on MX-80 bentonite and Opalinus Clay : A “bottom -up” approach. *Applied Clay Sci.* **52**, 27–33 (2011).
- [46] Savoye, S., Beaucaire, C., Grenut, B., Fayette, A. : Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study. *Applied Geochem.* **61**, 41–52 (2015).
- [47] Rabung, T., Garcia, D., Montoya, V., Molinero, J. : Final workshop proceedings of the collaborative project “Crystalline ROCK retention processes” (7th EC FP CP CROCK). KIT scientific reports 7656 (2014).
- [48] Muuri, E., Ikonen, J., Matara-aho, M., Lindberg, A., Holgersson, S., Voutilainen, M., Siitari-Kauppi, M., Martin, A. : Behavior of Cs in Grimsel granodiorite: sorption on main minerals and crushed rock. *Radiochim. Acta* **104**: 575-582 (2016).
- [49] Ochs, M., Tachi, Y., Ganter, C., Suyama, T. and Yui, M.: Development of mechanistic sorption model and treatment of uncertainties for Ni sorption on montmorillonite / bentonite. JAEA-Research 2010-052 (2011).
- [50] Allard, B., Ittner, T., Torstenfelt, B. : Migration of tracer elements into water-exposed natural fissure surfaces of granitic rock. *Chem. Geol.* **49**: 31-42 (1985).
- [51] Tsukamoto, M., Ohe, T.: Effects of biotite distribution on cesium diffusion in granite. *Chem. Geol.* **107**: 29-46 (1993).
- [52] Tachi, Y., Ebina, T., Takeda, C., Saito, T., Takahashi, H., Ohuchi, Y. and Martin, A.J. : Matrix diffusion and sorption of Cs⁺, Na⁺, I⁻ and HTO in granodiorite: laboratory-scale results and their extrapolation to the in situ condition, *J. Contam. Hydrol.* **179**: 10–24 (2015).
- [53] 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構 : TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005).
- [54] Kitamura, A., Doi, R. and Yoshida, Y., Update of JAEA-TDB: Update of thermodynamic data for palladium and tin, refinement of thermodynamic data for protactinium, and preparation of PHREEQC database for use of the Brønsted-Guggenheim-Scatchard Model, JAEA-Data/Code 2014-009 (2014).
- [55] Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. : User’s guide to PHREEQC (ver.2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey, Water-resources investigations report 99-4259 (1999).
- [56] 吉田充夫, 鄭重, 井上裕子, 新谷加代 : MIU-1 孔のコアを用いた鉱物試験, JNC-TJ7440 99-005 (1998).
- [57] Selnert, E., Byegård, J., Widstrand, H. : Forsmark site investigation. Laboratory measurements within the site investigation programme for the transport properties of the rock. Final report. SKB P-07-139 (2008).
- [58] Selnert, E., Byegard, J., Widstrand, H. : Oskarshamn site investigation. Laboratory measurements within the site investigation programme for the transport properties of the rock, SKB P-07-179 (2009).
- [59] Staunton, S., Roubaud M. : Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays Clay Miner.* **45**, 251–260 (1997).
- [60] Hurel, C., Marmier, N., Bourg, A.C.M., Fromage F. : Sorption of Cs and Rb on purified and crude MX-80 bentonite in various electrolytes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **279**, 113–119 (2009).
- [61] Wahlberg, J.S., Fishman, M.J. : Adsorption of cesium on clay minerals. Geological Survey Bulletin 1140-A (1962).
- [62] Missana, T., Benedicto, A., Gracia-Gutiérrez, M., Alonso, U. : Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* **128**, 266-277 (2014).
- [63] Poinssot, C., Baeyens, B., Bradbury, M.H. : Experimental studies of Cs, Sr, Ni, and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption. PSI Bericht Nr. 99-06 (1999).
- [64] Missana, T., Gracia-Gutiérrez, M., Benedicto, A., Ayora, C., De-Pourcq, K. : Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Applied Geochem.* **49**, 95-102 (2014).
- [65] Bortun, A., Bortun, L.N., Khainakov, S. A., Clearfield, A. : Ion exchange properties of the sodium phlogopite and biotite. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **16**, 1067-1090 (1998).
- [66] Huitti, T., Hakanen, M., Lindberg, A. : Sorption and desorption of cesium on rapakivi granite and its minerals. POSIVA 2000-3 (2000).
- [67] Kyllönen, J., Hakanen, M., Lindberg, A. : Sorption of cesium on Olkiluoto mica gneiss and granodiorite in saline groundwater; retention of cesium transport in rock fracture columns. POSIVA 2008-62 (2008).
- [68] Daniels, W.R. : Laboratory studies of radionuclide distributions between selected groundwaters and geologic media. Los Alamos Scientific Lab., NM (USA), LA-8586-PR Progress Report UC-70 (1981).
- [69] Lee, C.-P., Wu, M.-C., Tsai, T.-L., Wei, H.-J., Men, L.-C., Lin, T.-Y. : Comparative study on retardation behavior of

- Cs in crushed and intact rocks: two potential repository host rocks in the Taiwan area. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **293**, 579-586 (2012).
- [70] Bradbury, M.H., Baeyens, B. : A generalized sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* **42**, 141–163 (2000).
- [71] Torstenfelt, B., Andersson, K., Allard, B. : Sorption of Sr and Cs on rocks and minerals Part I: Sorption in groundwater. Report Prav 4.29, Stockholm (1981).
- [72] Huitti, T., Hakanen, M., Lindberg, A. : Sorption of cesium on Olkiluoto mica gneiss, granodiorite and granite. POSIVA 98-11 (1998).
- [73] Kitamura, A., Yamamoto, T., Moriyama, H., Nishikawa, S. : Selective adsorption behavior of cesium ions onto granite. 原子力パックエンド研究 **4**, 39-45 (1997).
- [74] Laske, D. : EIR Report TM-44-80-4 (1980).
- [75] Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A., Cremers, A. : Cesium and Rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.* **87**, 1213-1219 (1983).
- [76] Gorgeon, L. : Contribution a la Modelisation Physico-Chimique de la Retention de Radioelements a vie Longue par des Materiaux Argileux. THESE de DOCTORAT de I UNIVERSITE PARIS 6 (1994).
- [77] Marques Fernandes, M., Baeyens, B., Bradbury, M.H. : The influence of carbonate complexation on lanthanide/actinide sorption on montmorillonite. *Radiochim. Acta* **96**, 691-697 (2008).
- [78] Bradbury, M.H., Baeyens, B. : Sorption modelling on illite Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1004-1013 (2009).
- [79] Allard, B., Beall, G. W., Krajewski, T. : The sorption of actinides in igneous rocks. *Nucl. Technol.* **49**, 474-480 (1980).
- [80] Kitamura, A., Yamamoto, T., Nishikawa, S., Moriyama, H. : Sorption behavior of Am(III) onto granite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **239**, 449-453 (1999).
- [81] Rabung, Th., Pierret, M.C., Bauer, A., Geckeis, H., Bradbury, M.H., Baeyens, B. : Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite Part 1: Batch sorption and time resolved laser fluorescence spectroscopy experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5393-5402 (2005).
- [82] Marques Fernandes, M., Scheinost, A.C., Baeyens, B. : Sorption of trivalent lanthanides and actinides onto montmorillonite: Macroscopic, thermodynamic and structural evidence for ternary hydroxo and carbonate surface complexes on multiple sorption sites. *Water Research* **99**, 74-82 (2016).
- [83] Pinnioja, T., Jaakkola, T., Miettinen, J.K. : Comparison of batch and autoradiographic methods in sorption studies of radionuclides in rock and mineral samples. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **26**, 979-984 (1984).
- [84] Albinsson, Y. : Sorption of radionuclides in granitic rock. SKB AR 91-07 (1991).
- [85] 北村暁, 桐島陽, 斎藤拓巳, 潤谷早苗, 栄山修, 油井三和 : 高レベル及びTRU廃棄物地層処分の性能評価のためのJAEA熱力学データベース; コバルト及びニッケルの熱力学データ選定, JAEA-Research 2009-037 (2009).
- [86] Marques Fernandes, M., Ver, N., Baeyens, B. : Predicting the uptake of Cs, Co, Ni, Eu, Th and U on argillaceous rocks using sorption models for illite. *Applied Geochem.* **59**, 189–199 (2015).
- [87] Bradbury, M.H., Baeyens, B. : Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 990-1003 (2009).
- [88] Berry, J. A., Yui, M., Kitamura, A. : Sorption studies of radionuclides on geological materials. JAEA-Research 2007-074 (2007).
- [89] Lauber, M., Baeyens, B., Bradbury, M.H. : Physico-chemical characterization and sorption measurements of Cs, Sr, Ni, Eu, Th, Sn and Se on Opalinus Clay from Mont Terri. PSI Bericht Nr.00-10 (2000).
- [90] Davis, J.A., Kent, D.B. : Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Mineral-water interface geochemistry. *Rev. Mineral.* **23**, 177–260 (1990).
- [91] Goldberg, S., Forster, H.S., Godfrey, C.L. : Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 425-432 (1996).
- [92] Iida, Y., Tanaka, T., Yamaguchi, T., Nakayama, S. : Sorption behavior of selenium(-II) on rocks under reducing conditions. *J. Nucl. Sci. Technol.* **48**, 279–291 (2011).

