

コロイドが存在する状態での核種の分配挙動の確認手法の検討

久野義夫*1 諸岡幸一*2 笹本広*1 油井三和*1

放射性廃棄物の地層処分における性能評価では、核種移行における遅延効果は一般に分配係数 (K_d) によって評価される。しかしながら、液相にコロイドが存在する場合、コロイドは核種を吸着する可能性があるため、 K_d の値に影響を及ぼすことが考えられる。本研究では、核種の吸着挙動に及ぼすコロイドの影響を調べるために、Cs-137、ベントナイトコロイドおよび石英砂を用いたバッチ法による吸着試験を実施した。Cs-137 の石英砂への K_d (K_{d1}) およびベントナイトコロイドへの K_d (K_{d2}) は、固相中、コロイド中および液相中の Cs-137 の存在量から求め、試験溶液を分離するフィルタの孔径により、これらの核種の存在量の区分を行った。その結果、本試験条件のもとでは、固相とコロイドが別々に存在する状態で取得された分配係数から、両者が共存する状態での核種の分配挙動を見積もることができた。このように、ろ過において適切なフィルタ孔径を選定することは、核種の固相への吸着挙動に及ぼすコロイドの影響を見積もる上で有用と考えられる。

Keywords : 地層処分, 核種移行, 吸着, 分配係数, K_d , Cs, コロイド, ベントナイト, 石英

In the performance assessment of the geological disposal of radioactive wastes, the retardation of radionuclide migration is generally evaluated by using the sorption distribution coefficient (K_d). The K_d values would, however, be influenced by the colloidal substance in aqueous phase because these colloids may have the potential abilities to sorb the radionuclides. In this study, Cs-137, bentonite colloids and quartz sands were used for the batch-type sorption tests in order to investigate the influence of colloids on the sorption behavior of radionuclides. The K_d s of Cs-137 onto quartz sands (K_{d1}) and onto bentonite colloids (K_{d2}) were determined from the distributed amounts among solid phase, colloidal phase and aqueous phase, which were distinguished by the pore size of filters used for separations of the experimental solutions. Under these experimental conditions, distribution of Cs-137 in the coexistence of quartz sands and bentonite colloids was able to be estimated from K_{d1} and K_{d2} , which were obtained from other sorption tests carried out in the presence of sands and colloids, respectively. Thus selecting a relevant pore size for filtration would be available for evaluation of colloidal influence on radionuclide sorption onto the solids.

Keywords : geological disposal, radionuclide migration, sorption, distribution coefficient, K_d , Cs, colloid, bentonite, quartz

1 はじめに

地層処分システムの性能評価では、緩衝材や岩石による核種移行の抑制効果を一般に分配係数 (K_d) として考慮している。これは吸着を液相-固相間での核種の分配として表し、分配平衡が瞬時かつ可逆的におこり、液相中での核種濃度と固相への吸着量に線形の関係が保たれる条件で適用される[1]。液相と固相以外に別の共存物が存在する場合、例えば微細な粒径を有するコロイドが存在する試料では、これを液相と固相のどちらの相として扱うかによって、固相に対する核種の分配係数に影響を及ぼすことが考えられ、適切な値を得るためには固液分離方法に留意する必要がある(上述のようにコロイドは固相として分類されることもあるが、ここでは岩石のバルクの状態を固相として記述する)[2-4]。このような固相に対する核種の分配係数の取得に広く適用されるバッチ法での吸着試験の手順では、

- ① 岩石試料の粉碎時に生じる微粉末からのコロイドの生成
- ② 粘土のような軟岩からのコロイドの放出
- ③ 地下水中に存在するコロイド

などの要因により、浸漬液の調製段階でコロイドが混入する可能性があり、事前に $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルタでろ過しても、この孔径よりも小さな成分については溶液中に残留する可能性がある。またろ過を行った浸漬液を用いても、吸着試験時の固液の接触で振とうや攪拌を行うことにより、物理的な破砕などによって新たにコロイド成分が生じることも考えられる。とくに深地層処分での性能評価で必要とされる分配係数が比較的大きいアクチニドなどの核種を対象とした分配係数の測定では、核種がコロイドに顕著に吸着する可能性があり[5]、固相への核種の分配係数に及ぼすコロイドの影響を無視できないと考えられる。このように測定手法の観点からは、フィルタ孔径の条件によっては正確な固相への吸着挙動を把握できない可能性があるため、共存するコロイドの影響を十分に把握し、測定結果の信頼性を確認しておくことが重要である。

これらのことから、吸着分配係数の測定方法・技術レポート(以下、技術レポートとする)[4]でも、一般的に用いられる $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルタだけでなく、コロイドの粒径範囲の下限に相当する分画分子量 10,000 (孔径 2nm 程度)の限外ろ過フィルタによるろ過も実施することを推奨している。混入によるコロイドが有意に存在する吸着試験では、固相との共存状態を初期条件としてトレーサ核種を添加することになるので、適切なフィルタ孔径でのろ過を組み合わせ、それぞれの成分での核種の吸着量を確認することを通じて、固相への真の分配係数やコロイドの影響を見積もることが重要と考えられる。しかしながら、このような固相、コロイドおよび液相の3相間での核種の分配に対し、固相やコロイドが単独で存在する状態での分配挙動と整合するかという検討、すなわち複雑化した共存

Experimental determination of distribution behavior of radionuclides in the presence of colloidal substance by Yoshio Kuno (kuno.yoshio@jaea.go.jp), Koichi Morooka, Hiroshi Sasamoto, Mikazu Yui

*1 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット

Geological Isolation Research Unit, Geological Isolation Research and Development Directorate, Japan Atomic Energy Agency
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

*2 三菱マテリアル株式会社

Mitsubishi Materials Co.

〒311-0102 茨城県那珂市向山 1002-14

(Received 13 May 2008; accepted 27 October 2008)

状態での核種の分配挙動が単純な状態での分配係数から説明できるかという検討や、それを実施する手法の適用性に関する検討については、具体的な報告は見あたらない。

そこで本検討では、このような3相間での核種の分配挙動を確認する手法を検討することを目的として、以下の試験や予測評価を実施した。まず、比較的単純な固相、コロイドおよび核種を組み合わせ、コロイドが混入する状態を模擬した収着試験をバッチ法で実施し、核種の固相およびコロイドへの分配挙動を把握することとした。また、固相とコロイドへの核種の分配係数は、この共存状態での収着試験条件に準拠し、固相とコロイドがそれぞれ単独で存在する状態での収着試験を別途実施して取得することとした。この単独状態での分配係数を用いて、共存状態での核種のマスバランスから分配挙動を予測した。この加成則による予測結果と、固相、コロイドおよび液相の3相間での核種の実際の分配挙動とを比較することから、ろ過の組み合わせで3相間に存在する核種の存在量を区分して評価する本手法の適用可能性を検討することとした。

なお、このようなろ過の組み合わせにより、3相間での核種の分配を確認する上で留意すべき点を整理するとともに、本手法の基本的な手順について検討を加えることとした。

2 方法

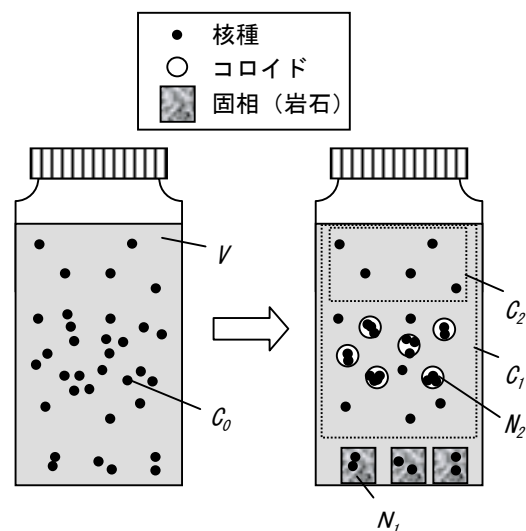
2.1 固相とコロイドが共存する状態でのバッチ法による Kd の算出

バッチ法による収着試験における、固相とコロイドが共存する状態での核種の分配の概念を Fig.1 に示す。左図は収着試験におけるブランクテスト後の試料を示し、核種初期濃度を C_0 [Bq/m³]、液相容量を V [m³] とする。また右図は、固相とコロイドへの分配が平衡に達した状態を示す。固相は孔径の大きなフィルタ（例えば、メンブランフィルタ）によりろ過される成分とし、固相への核種の収着量を N_1 [Bq]、固相の質量を M_1 [kg]、またろ過後の核種濃度を C_1 [Bq/m³] とする。一方、コロイドを含めてろ過可能な孔径の小さなフィルタ（例えば、分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルタ）によるろ過後の核種濃度を C_2 [Bq/m³] とし、コロイドへの核種の収着量を N_2 [Bq]、コロイドの質量を M_2 [kg] とする。ここでは、定義的なコロイドの粒径範囲（1nm~1 μ m）ではなく、メンブランフィルタと限外ろ過フィルタによるろ過の差に相当する成分をコロイドとして扱う。

ブランクテストとの核種濃度のマスバランスを考慮すると、以下の関係が成り立つ。

$$C_0 V = N_1 + N_2 + C_2 V \quad (1)$$

同様にコロイド成分を含んだ核種濃度に関するマスバ



【左図 ブランクテスト】

V : 液相容量[m³]

C_0 : 溶液中の核種初期濃度[Bq/m³]

【右図 固相とコロイドの共存状態での収着分配】

N_1 : 固相への収着量[Bq]

(固相の質量を M_1 [kg]とする。)

N_2 : コロイドへの収着量[Bq]

(コロイドの質量を M_2 [kg]とする。)

C_1 : メンブランフィルタでのろ過後の核種濃度[Bq/m³]

C_2 : 限外ろ過フィルタでのろ過後の核種濃度[Bq/m³]

Fig. 1 Conceptual figure of radionuclide distribution onto solids and colloids

ランスは、以下の関係となる。

$$C_1 V = N_2 + C_2 V \quad (2)$$

固相とコロイドが独立した相（固相へのコロイドの収着などがおきない）であり、両者への核種の収着に線形性が保たれる条件であれば、岩石への分配係数 Kd_1 [m³/kg] およびコロイドへの分配係数 Kd_2 [m³/kg] は、分配係数の定義および(1)、(2)式から、以下のように表される。

$$Kd_1 = \frac{N_1/M_1}{C_2} = \frac{C_0 - C_1}{C_2} \frac{V}{M_1} \quad (\text{固相への分配係数}) \quad (3)$$

$$Kd_2 = \frac{N_2/M_2}{C_2} = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \frac{V}{M_2} \quad (\text{コロイドへの分配係数}) \quad (4)$$

技術レポート[4]では、これらのマスバランスによる加成則から導出された分配係数の算出式が提示されている。本検討では固相とコロイドが共存する状態で上式の関係を用いるとともに、これらの核種の分配が固相とコロイドが単独で存在する系での分配係数から予測できるかを検討した。

2.2 バッチ法による収着試験の方法

本試験では固相を単純化して扱うため、単一な鉱物を用いることとした。対象鉱物は、岩石中に一般に存在する石

英とし、市販の石英砂（粒径 0.2~0.8mm）を模擬試料とした。核種としては、高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価において重要核種とされている Cs-135 の同位体の Cs-137 を用いた。

対象となるコロイドは、もともと天然環境に存在するか、あるいは人工バリア材を起源として地下水中に含まれる可能性のあるコロイドと、試験操作の過程で混入する可能性のあるコロイドとに大別される。ここでは収着サイト密度の大きさから高い分配係数を有し、コロイドによる影響が顕著化する可能性が示唆されることから[5]、前者に区分されるベントナイト（クニピニア P[®]：モンモリロナイト含有率はほぼ 100%）を用いることとした。また、後者に区分される固相からのコロイドの生成可能性に留意するため、別途、補完としてシリカ系のコロイドを対象とした収着挙動の把握も実施した。石英砂から生じる可能性のあるコロイド状成分については、十分な量を調製することが困難と考えられたため、本検討では中性領域で安定性を有すること、またこれまでに同様の収着試験での使用実績があることから[6]、合成シリカコロイド（日産化学工業製スノーテックス C[®]：粒径 10~20nm, pH9）を模擬試料として使用した。

2.2.1 コロイド濃度の確認

固相の石英砂とイオン交換水を液固比 100 cm³/g の割合で 1 週間接触し、分画分子量 10,000 で限外ろ過した浸漬液を試験で使用した。この浸漬液の組成を ICP-AES（日立製作所製 P-5200）で分析した結果を Table 1 に示す。浸漬液には、石英砂に起因すると考えられる溶存成分としての Si が約 1 mg/dm³ 含まれるが、他の成分は検出下限以下であり、コロイドの分散安定性が維持される低イオン濃度条件であることがわかる。ここにクニピニア P[®]を約 5 mg/dm³ の割合で分散させ、その後、0.80 μm メンブランフィルタでろ過を行ったろ液をベントナイトコロイド分散液とした。なお、後述のベントナイトコロイドを用いた収着試験でのコロイド分散液も含めて溶液は一括して調製し、各試験に配分した。そのため、ここで確認するコロイドの濃度は収着試験での濃度条件を示す。また、補足試験で用いるシリカコロイド分散液についても、浸漬液に合成シリカコロイドを約 10 mg/dm³ の割合で分散させて、同様に調製した。なお、本シリカコロイドは弱アルカリ性の溶液として入手したが、中性領域の液性で試験に使用した。

これらのコロイド分散液と、それを分画分子量 10,000

で限外ろ過したろ液について、Si 濃度を ICP-AES で測定し、溶存成分の濃度を差し引くことによりコロイド成分としての Si 濃度を求めた。また全体としてのコロイドの濃度は、ベントナイトおよびシリカ (SiO₂) の組成に基づき換算して算出した。なお、クニピニア P[®]から生成するコロイドについては、クニピニア F[®]（モンモリロナイト含有率 99%）をさらに精製した試料において確認されている組成 (Na_{0.431}, K_{0.002}, Ca_{0.002})(Al_{1.560}, Mg_{0.305}, Fe_{0.099}, Ti_{0.007})(Si_{3.949}, Al_{0.051})O₁₀(OH)₂ を用いた[7]。

さらに、固相が接触する収着試験の系を模擬するため、コロイド分散液と石英砂とを液固比 30 cm³/0.30g の条件で接触させた。7 日間攪拌した後、0.80 μm メンブランフィルタと分画分子量 10,000 の限外ろ過によって固相およびコロイドの分離を行い、コロイド濃度を算出した。コロイドが単独および固相と共存するこれらの試験は、収着試験の操作を模擬するため、同条件の 30 cm³ に配分して実施した。繰り返し数としてベントナイトコロイドについては 3、シリカコロイドについては 2 とした。これらの確認試験は室温（20~25℃）で実施した。各溶液の試験期間後の pH は 7.2~7.5 であった。

2.2.2 固相とコロイドが共存する状態での収着試験

2.2.1 で調製したベントナイトコロイド分散液を用いた。なお、本検討は核種の分配挙動に及ぼすコロイドの影響を把握することに着目しており、そのためにはコロイドに収着する核種についても十分な量を確保することが適当であると考えられることから、一般的な定義でのコロイドの粒径範囲の上限に近い 0.80 μm メンブランフィルタによるろ過を実施することとした。またこの観点から、本試験の全操作においてメンブランフィルタによるろ過は、この孔径を用いることとした。

石英砂とコロイド分散液を液固比 30 cm³/0.30g で接触させ、1 昼夜振とうした後、トレーサ（Cs-137）を初期濃度 1.8×10⁻¹⁰ mol/dm³ 相当で添加した。7 日間振とうした後、0.80 μm メンブランフィルタと分画分子量 10,000 の限外ろ過によって、固相およびコロイドの分離を行った。ろ過後のろ液を 1 cm³ 採取し、液体シンチレーションカウンタ（PACKARD 社製 TRI-CARB 2750TR/LL）でトレーサの Cs-137 の濃度を測定した。

なお、収着試験は室温（20~25℃）で実施し、繰返し数は 3 とした。さらに固相とコロイドを加えないトレーサ核種だけの試料も準備して、ブランクテストを実施した。各

Table 1 Chemical composition of the immersing solution with quartz sands

| 測定元素 | Na | K | Ca | Mg | Si | Al |
|---------------------------------|----|----|------|------|------|------|
| 溶存成分濃度 [mg/dm ³] | <2 | <2 | <0.1 | <0.1 | 0.93 | <0.2 |

Table 2 Experimental conditions for the batch-type sorption tests

| 項目 | 条件 |
|--------------|---|
| 試験方法 | バッチ法 |
| 測定元素 (初期濃度) | Cs-137 (1.8×10^{-10} , 3.6×10^{-10} mol/dm ³) |
| 固相 (粒径) | 石英砂 (0.2~0.8mm) |
| コロイド (粒径) | ベントナイト: クニピア P [®] (0.8 μm 以下に調整) シリカ: スノーテックス C [®] (10~20nm) |
| 液固比 (液相/固相量) | 100 cm ³ /g (30cm ³ /0.30g) |
| 容器 (容量) | ポリプロピレン製容器 (30cm ³) |
| 固液分離方法 | 0.8μmメンブランフィルタ 分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルタ |
| 試験温度 | 室温 (20~25℃) |
| 試験期間 | 7日間 |
| 試験雰囲気 | 大気雰囲気 |
| 繰り返し数 | 3回 (シリカコロイドを用いた試験は2回) |
| 分析項目, 分析方法 | Cs-137 濃度: 液体シンチレーションカウンタ Si 濃度: ICP-AES |

溶液の試験期間後の pH は 7.3~7.7 であった。

2.2.3 固相が単独で存在する状態での収着試験

固相が単独で存在する状態での収着試験については、コロイドを共存させない浸漬液を用い、2.2.2 と同様の手順で実施した。収着試験は室温 (20~25℃) で実施し、繰返し数は 3 とした。各溶液の試験期間後の pH は 7.5~7.6 であった。

2.2.4 コロイドが単独で存在する状態での収着試験

ベントナイトコロイドが単独で存在する状態での試験では、石英砂を共存させずに、2.2.1 で調製したコロイド分散液に直接 Cs-137 を添加して実施した。

なおシリカコロイドを用いた収着試験についても、2.2.1 で調製したコロイド分散液を使用した。シリカコロイドはベントナイトコロイドよりも核種の収着性が低いことが予想されたため、高いコロイド濃度を設定し、またそれにより Cs-137 の初期濃度についても 3.6×10^{-10} mol/dm³ 相当とした。

これらの収着試験は室温 (20~25℃) で実施し、繰返し数はベントナイトコロイドについては 3、シリカコロイド

については 2 とした。各溶液の試験期間後の pH は 7.3~7.8 であった。

これら 2.2.1~2.2.4 の収着試験条件の一覧を Table 2 に示す。

3 結果

本試験では、コロイドが単独あるいは固相と共存する状態での核種の存在量を比較することから、それらの測定値や算出された分配係数にどの程度の誤差が見込まれるかを推定した。各試験操作では、溶液採取および重量測定における誤差 (標準偏差) として 0.5% を、またコロイド濃度測定における分析上の誤差およびコロイド全体としての組成換算上の誤差として 5% を想定して、分配係数の算出を行った。さらに Cs-137 の放射能濃度測定では計数值 n とその誤差を $n \pm \sqrt{n}$ と表すものとし、これらの誤差伝播を考慮した。繰返し数を 3 ないし 2 として実施した試験では、誤差に基づく重み付けを行い、平均値は加重平均として算出した[4]。

Table 3 Measured concentrations of Si in the bentonite colloid solutions

| 測定元素 | 試験系 | 溶存成分濃度 ¹⁾ [mg/dm ³] | コロイド成分濃度 ²⁾ [mg/dm ³] |
|------|-----------|--|--|
| Si | コロイド単独 | 1.30 ± 0.04 | 0.34 ± 0.06 |
| | 固相/コロイド共存 | 1.31 ± 0.04 | 0.69 ± 0.07 |

1) 限外ろ過後の濃度, 値は繰返し数 3 の加重平均

2) (メンブランろ過後の濃度) - (限外ろ過後の濃度), 値は繰返し数 3 の加重平均

Table 4 Calculated concentrations of colloidal substances in the presence of bentonite colloids

| コロイド種 | コロイド濃度の推定・算出方法 | コロイド中の Si 濃度 [mg/dm ³] | コロイド濃度 [mg/dm ³] |
|------------|--|------------------------------------|------------------------------|
| ベントナイトコロイド | コロイド中の Si 濃度からベントナイトの組成に基づきコロイド濃度を算出 | 0.34 ± 0.06 ¹⁾ | 1.11 ± 0.21 |
| シリカコロイド | 石英砂からのシリカコロイドの溶出を想定し、コロイド中の Si 濃度からシリカの組成に基づきコロイド濃度を算出 | 0.35 ± 0.09 ²⁾ | 0.74 ± 0.20 |
| 混合コロイド | 上記のコロイド濃度の和を算出 | — | 1.85 ± 0.29 |

1) Table 3 のコロイド単独でのコロイド成分濃度を記載

2) Table 3 の固相/コロイド共存とコロイド単独でのコロイド成分濃度の差を記載

3.1 コロイド濃度の確認結果

ベントナイトから調製したコロイド分散液中の Si 濃度の測定結果を Table 3 に、またそれから算出されるコロイド全体としての濃度を Table 4 に示す。Table 3 の溶存成分濃度は限外ろ過後の Si の測定濃度を、またコロイド成分濃度はメンブランろ過後と限外ろ過後の Si の測定濃度の差を示し、Table 4 のベントナイトおよびシリカコロイドの濃度は、この Si の測定濃度から組成に基づき換算したコロイド全体としての値である。コロイド分散液の場合（コロイド単独の系）と、それに石英砂を共存させた場合（固相とコロイドが共存する系）とを比較すると、共存する試験系の方がコロイドに相当する Si 濃度が若干増加する傾向が見られた。増加分のコロイドとしての Si 濃度（0.35 mg/dm³）は、収着試験時の操作によって石英砂から破砕あるいは溶出したものと考えられ、シリカ系のコロイドの生成が推定される。なお石英砂の浸漬液中には、もともと溶存成分として約 1 mg/dm³ 程度の Si が含まれることが確認されており、Table 3 での溶存成分の Si も主に浸

漬液の調製段階での影響が考えられる。これらの結果から、コロイド単独での Si 濃度の測定値（0.34 mg/dm³）からはベントナイトコロイド濃度（1.11 mg/dm³）を、また固相からの溶出と推定されるコロイド成分の Si 濃度（0.35 mg/dm³）からはシリカコロイド濃度（0.74 mg/dm³）を組成に基づき換算し、コロイド全体としての濃度（1.85 mg/dm³）は、その和として評価した（以下、固相とコロイドが共存する状態での混合状態のコロイドのことを混合コロイドという）。

次に、Table 5 に合成シリカコロイドを用いた分散液における Si 濃度の測定結果を、また Table 6 にはそれから算出されるコロイド濃度を示す。ベントナイトコロイドの場合と同様に、Table 5 では溶存成分濃度とコロイド成分濃度の測定値を示し、Table 6 ではシリカコロイド濃度として Si 濃度から換算した値を示す。コロイド単独の系と石英砂と共存する系とを比較すると、コロイド成分濃度の増加は認められず、溶存成分としての Si が増加した。この溶存成分としての増加は、上述のベントナイトの場合と傾向が異なっている。シリカコ

Table 5 Measured concentrations of Si in the silica colloid solutions

| 測定元素 | 試験系 | 溶存成分濃度 ¹⁾ [mg/dm ³] | コロイド成分濃度 ²⁾ [mg/dm ³] |
|------|-----------|--|--|
| Si | コロイド単独 | 1.04 ± 0.04 | 4.87 ± 0.21 |
| | 固相/コロイド共存 | 1.67 ± 0.06 | 4.66 ± 0.23 |

1) 限外ろ過後の濃度、値は繰り返し数 2 の加重平均

2) (メンブランろ過後の濃度) — (限外ろ過後の濃度)、値は繰り返し数 2 の加重平均

Table 6 Calculated concentration of colloidal substance in the presence of silica colloids

| コロイド種 | コロイド濃度の推定・算出方法 | コロイド中の Si 濃度 [mg/dm ³] | コロイド濃度 [mg/dm ³] |
|---------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| シリカコロイド | コロイド中の Si 濃度からシリカの組成に基づきコロイド濃度を算出 | 4.87 ± 0.21 ¹⁾ | 10.43 ± 0.69 |

1) Table 5 のコロイド成分濃度を記載

ロイドを添加した系では、固相から溶出した Si のコロイド化が阻害されたなどの可能性が憶測されるが、現時点ではこの原因は不明である。これらの結果をもとに、コロイド単独の状態での Si 濃度の測定値 (4.87 mg/dm³) からシリカコロイド濃度 (10.43 mg/dm³) を換算した。また、固相からの溶出によるコロイド濃度への影響はないものと判断した。

以下、本検討でのコロイドの濃度は、Table 4 ないし 6 で示した値を用いることとした。

3.2 固相とコロイドが共存する状態での収着試験結果

固相とコロイドが共存した状態における、各ろ過条件での Cs-137 の濃度を Table 7 に示す。容器壁への収着の影響を確認するために、核種だけを添加したブランクテストも実施し、これを初期濃度 C_0 とした。固相への分配係数 Kd_1 は(3)式より、またコロイドへの分配係数 Kd_2 は(4)式より算出した。なおコロイドへの分配係数の算出では、Table 4 の混合コロイドの濃度を用いた。Cs-137 の測定濃度は、測定溶液採取時の液量の誤差および放射能の計数値の誤差が考慮され、繰り返し数 3 での加重平均値とその誤差が示されている。さらに分配係数の値については、試験溶液の定容時の誤差、固相の秤量またはコロイド濃度の測定・算出時の誤差の伝播が考慮され、同様に繰り返し数 3 での加重平均値とその誤差が示されている。

0.80 μm メンブランフィルタでのろ過成分 C_1 は、ブランクテスト C_0 よりも核種濃度が若干低い値となっており、

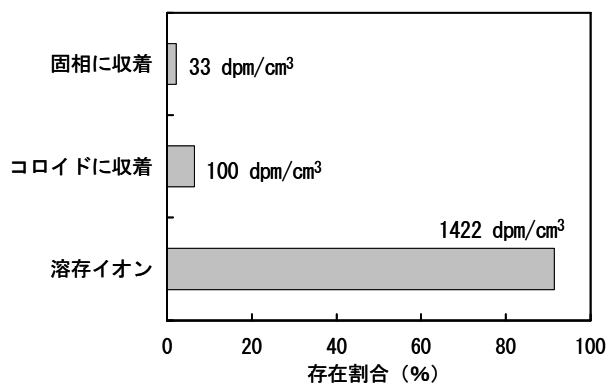


Fig. 2 Distribution ratio of Cs-137 to solid phase, colloidal phase and aqueous phase

分画分子量 10,000 の限外ろ過成分 C_2 はさらに低い濃度であることが確認された。とくに C_1 と C_2 の差は、 C_0 と C_1 の差と比較して大きく、またコロイドの量は微量のため、算出される混合コロイドとしての分配係数 Kd_2 は相対的に大きくなった。なお Table 7 の各溶液濃度の測定値より、固相とコロイドが共存する状態での核種の溶存成分、混合コロイドに収着した成分および固相に収着した成分の割合 (濃度換算) を Fig.2 に図示した。コロイドが混入する状態を模擬した本バッチ法による収着試験の条件では、溶液に添加した Cs-137 の大部分は溶存成分のまま溶液中に存在し、6.4%はコロイドへ、また 2.1%は固相へ収着して分配されたことが確認された。

Table 7 Distribution coefficients of Cs-137 onto quartz sands (Kd_1) and colloidal mixture (Kd_2) in the coexistence of solids and colloids

| 溶液濃度 | Cs-137 濃度測定値 ¹⁾ [dpm/cm ³] | 収着対象 | 分配係数 ¹⁾ [m ³ /kg] |
|-----------------------|--|---------------------|---|
| ブランクテストの濃度 (C_0) | 1555 ± 11 | 固相への収着 (Kd_1) | $2.28 \times 10^{-3} \pm 0.89 \times 10^{-3}$ |
| メンブランろ過後の濃度 (C_1) | 1522 ± 11 | | |
| 限外ろ過後の濃度 (C_2) | 1422 ± 11 | コロイドへの収着 (Kd_2) | 34.4 ± 6.7 |

1) 繰り返し数 3 の加重平均

Table 8 Distribution coefficient of Cs-137 onto quartz sands in the presence of only solids

| 溶液濃度 | Cs-137 濃度測定値 ¹⁾ [dpm/cm ³] | 収着対象 | 分配係数 ¹⁾ [m ³ /kg] |
|-----------------------|--|------------------------|---|
| ブランクテストの濃度 (C_0) | 1555 ± 11 | 単独で存在する固相への収着 (Kd) | $1.50 \times 10^{-3} \pm 0.83 \times 10^{-3}$ |
| メンブランろ過後の濃度 (C_1) | 1532 ± 11 | | |

1) 繰り返し数 3 の加重平均

3.3 固相が単独で存在する状態での収着試験結果

固相が単独で存在する状態での Cs-137 の収着試験結果を Table 8 に示す. 共存状態での試験と同様に誤差伝播を考慮した. 測定値から判断するとブランクテストよりも核種濃度が若干低下することが確認され, 本結果から求められる固相への分配係数は $1.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ であった.

3.4 コロイドが単独で存在する状態での収着試験結果

ベントナイトおよびシリカコロイドが単独で存在する状態での Cs-137 の収着試験結果を Table 9 に示す. とくにベントナイトコロイドを用いた試験では限外ろ過後に顕著な核種濃度の低下が認められ, シリカコロイドと比較して Cs-137 の収着性が高いことがわかる. 本結果から求められるベントナイトコロイドおよびシリカコロイドへの分配係数は, それぞれ $95.3 \text{ m}^3/\text{kg}$ および $2.50 \text{ m}^3/\text{kg}$ であった.

4 考察

4.1 単独状態で取得された分配係数による共存状態での分配の予測

ここでは固相とコロイドがそれぞれ単独で存在する状態で取得した分配係数を用い, 核種のマスバランスから共存状態での分配挙動を予測してみる. さらにこの加成則による予測結果と, 共存状態での固相, コロイドおよび液相の3相間での核種の実際の分配とを比較し, ろ過の組み合わせで3相間に存在する核種の存在量を区分する本手法の適用性を検討することにする. なお, 固相の石英砂からシリカコロイドが溶出している可能性が推定されたので, コロイドが共存する試験系では, 補足的に実施したシリカコロイドへの収着挙動も考慮した. ベントナイトコロイドおよびシリカコロイドへの分配係数を $Kd_{21}, Kd_{22}[\text{m}^3/\text{kg}]$ とし, またそれぞれのコロイドの質量を $M_{21}, M_{22}[\text{kg}]$ としして細分化すると, (1)および(2)式でのコロイドへの核種の収着量 $N_2[\text{Bq}]$ は, 以下のように示される.

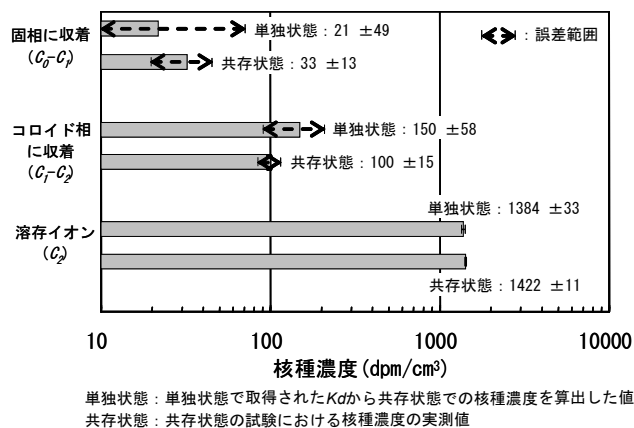


Fig. 3 Comparison of the concentrations of Cs-137 in solid phase, colloidal phase and aqueous phase

$$N_2 = Kd_1 M_1 C_2 = Kd_{21} M_{21} C_2 + Kd_{22} M_{22} C_2 \quad (5)$$

これらの(1), (2)および(5)式の関係から, 異なるフィルタ孔径の条件での核種濃度 C_2 および $C_1[\text{Bq}/\text{m}^3]$ は, 以下のように示される.

$$C_2 = \frac{C_0 V}{Kd_1 M_1 + Kd_{21} M_{21} + Kd_{22} M_{22} + V} \quad (6)$$

$$C_1 = \frac{C_2 (Kd_{21} M_{21} + Kd_{22} M_{22} + V)}{V} \quad (7)$$

Fig.3には, 溶存イオン C_2 , コロイド相に収着した成分 C_1-C_2 および固相に収着した成分 C_0-C_1 について, 相当する核種濃度を比較して示した. この図での共存状態は, 固相とコロイドが共存する状態における収着試験での核種濃度の実測値であり, Fig.2 に図示した濃度割合に相当する. また単独状態は, 固相およびコロイドが単独で存在する状態で取得した分配係数を用い, (6)および(7)の関係

Table 9 Distribution coefficients of Cs-137 onto bentonite colloids or silica colloids in the presence of only colloids

| コロイドの種類 | 溶液濃度 | Cs-137 濃度測定値 [dpm/cm ³] | 収着対象 | 分配係数 [m ³ /kg] |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ベントナイト コロイド | ブランクテストの濃度(C ₀) | 1555 ± 11 ²⁾ | 単独で存在するベントナイトコロイドへの収着(Kd) | 95.3 ± 13.2 ²⁾ |
| | 限外ろ過後の濃度(C ₂) | 1388 ± 10 ²⁾ | | |
| シリカコロイド ¹⁾ | ブランクテストの濃度(C ₀) | 3062 ± 21 ³⁾ | 単独で存在するシリカコロイドへの収着(Kd) | 2.50 ± 0.81 ³⁾ |
| | 限外ろ過後の濃度(C ₂) | 2984 ± 20 ³⁾ | | |

- 1) シリカコロイドを用いた収着試験については Cs-137 の添加量を約 2 倍として実施
- 2) 繰り返し数 3 の加重平均
- 3) 繰り返し数 2 の加重平均

から核種濃度 C_1 および C_2 を算出して、各成分への分配挙動を予測した結果である。したがって、初期濃度 C_0 、固液比 M_1/V およびコロイド濃度 M_{21}/V 、 M_{22}/V は、共存状態での試験系に基づいて算出した。

共存状態での実測値としての核種濃度は、放射能測定での溶液採取量や放射能の計数に関わる測定上の誤差が考慮されているが、単独状態での分配係数から算出した核種濃度は、さらに試験溶液の定容、固相の秤量（あるいはコロイド濃度の定量）に関する誤差や、(6)および(7)式の適用にともなう誤差の伝播が含まれるために、算出された値に付随する推定誤差は大きくなる。Fig.3 ではこれらの推定される誤差の範囲を矢印で示している。

これらの値を比較すると、共存状態および単独状態で推定される誤差の幅を考慮した場合、溶存成分、混合コロイドに収着した成分および固相に収着した成分としての核種の存在量について、図示したグラフに重なりが見られる。これより、今回実施した比較的単純な固相、コロイドおよび核種を組み合わせたバッチ法による収着試験の条件では、固相およびコロイドがそれぞれ単独で存在する状態で取得した核種の分配係数から、マスバランスによる加減則により、共存する状態での核種の分配挙動を予測することができたと考えられる。

またこのように共存状態と単独状態における核種の分配挙動に整合性が認められた試験事例からは、固相、コロイドおよび液相の3相間での核種の分配挙動を評価する上で、異なるフィルタ孔径のろ過を組み合わせ、それぞれの成分での核種の収着量を確認するという本手法が適切であった可能性が示唆される。これは混入するコロイドが有意に存在するバッチ式の収着試験において、ろ過を組み合わせることによって、試料や試験の条件によっては固相への真の分配係数やコロイドの影響を見積もることができる可能性を示す。本検討のように、ろ過により3相間での核種の分配を評価するためには、試験期間においてそれぞれの相を区分可能な適切な孔径のフィルタを選定すること、および固相とコロイドの間の相互作用の有無を把握することが重要と考えられる。4.2 ではこれらの点も含めて、本手法の適用上の留意点を整理することとした。

なお本検討では、補足的に実施したシリカコロイドへの収着挙動も考慮して、(5)式を仮定した予測を行った。試験溶液のpHはいずれも中性付近であり、共存状態と比較可能な条件であったと考えられる。ただし、共存状態でのベントナイトコロイドからの浸出イオンの影響など、微量であってもCsの収着挙動への影響が懸念されることから、必ずしもシリカコロイドを単独で用いた収着試験条件が共存状態でのそれを厳密に模擬していない可能性も考えられる。本仮定に基づくより正確な比較を行うためには、これらの影響に留意した評価が必要であると考えられる。

また、単独状態から予測される核種濃度の値、とくに固相に収着する成分については誤差の幅が大きく、この値の

有意性についてはさらなる検討が必要である。これは固相の石英砂が単独で存在する収着試験において、固相への核種の収着量が少なく、取得された分配係数に付随する誤差が大きかったことが原因であり、より信頼性の高い分配挙動の比較を行うためには、例えば、液固比の小さい条件で試験を実施することが必要と考えられる。

4.2 マスバランスによる核種の分配挙動の評価における留意点と本検討の課題

コロイドが混入する状態を模擬したバッチ法による収着試験で、固相、コロイドおよび液相の3相間での核種の分配挙動を把握するために、本検討では異なる孔径のフィルタを組み合わせるろ過を行い、区分された成分での核種の存在量を確認するという手法を用いた。この手法で分配係数を評価するためには、

- ① 試験期間において収着が平衡になること
- ② コロイドおよび固相への核種の収着に線形性があること
- ③ 核種の収着に可逆性があること

という点に留意する必要がある。また、その他にもコロイドが関与することにより、

- ④ それぞれの相を区分するための適切な孔径のフィルタを選定して分離すること
- ⑤ 固相とコロイドの間の相互作用を確認すること

という点についても注意する必要がある。ここではこれらの留意点について、既存の知見などを踏まえて考察を行い、またそれに基づき本検討での課題を示した。

4.2.1 収着の平衡と試験期間

ベントナイトコロイドへのCsの収着として、コロイドへの収着量の時間依存性を確認した既存の試験では、反応は比較的速やかに進み1日でほぼ平衡に達したとする報告が見られる[8, 9]。また固相に用いた石英については、粉碎した試料に対するCsの収着試験の例であるが、1日以降に取得した分配係数がほぼ一定の値を示したとの報告がある[10]。本検討では、異なる試料や体系での核種の収着量を同一の単位時間で比較すること、および比較的多種類の試料についてある程度の収着平衡が確認されている時間であることから、7日間の収着試験期間を設定した[4]。限られた事例ではあるが、上述の類似の試験の結果に基づく、本試験で用いた固相、コロイドおよび核種については、この試験期間で収着がおおむね定常に達した可能性が推察される。

なお、収着平衡に達するまでの期間は、試料や核種だけでなく、その状態や液組成、液固比などのさまざまな条件に依存すると考えられる。本検討では詳細な確認は行わなかったが、平衡条件を確認して分配挙動を評価するためには、固相とコロイドへの核種の分配に経時変化が生じなくなることを確認して、試験期間を設定することが必要と考えられる。

4.2.2 収着の線形性

ベントナイトコロイドおよび石英砂への分配係数について、既存の報告との比較を行った。コロイド状態のクニピア F[®]に対する Cs の分配係数の測定事例では[8], Cs 濃度が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ の範囲で、分配係数として $20 \text{ m}^3/\text{kg}$ 程度のほぼ一定した値が得られ、Cs のコロイドへの収着量とイオン濃度に線形の関係が確認されたとしている。一方、本試験では Cs 濃度を $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$ として実施し、分配係数として $95.3 \text{ m}^3/\text{kg}$ が求められた。取得されたデータとしては同オーダであるが、コロイド濃度や共存イオンの条件が相違するため、両者の分配係数の比較からは本検討における収着の線形性を推測することは困難と考えられる。別種のベントナイトから調製したコロイドによる Cs の収着試験では[9], Cs 濃度に依存して、段階的な分配係数を示す傾向も確認されている。これは Cs の収着について、親和性と収着容量が異なる2つのサイトをコロイドが有し、その結果、広範な Cs 濃度を対象とした場合には線形性を示さないことを指摘している。これらの知見に基づくと、本検討での Cs とコロイドの組み合わせについても、単純な線形性を仮定することが適切でない条件も存在する可能性が推察される。

次に石英に対する Cs の収着については、収着データベース (JNC-SDB System) [11]を参照し、液固比と分配係数の関係を整理した結果を Fig.4 に示す。分配係数は $1 \sim 1 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ の範囲に分布しているが、本試験条件に近い液固比の大きい条件 ($65 \sim 90 \text{ cm}^3/\text{g}$, 試験溶液は淡水系地下水) では、 $1 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ 程度の値が確認された。これに対し、本試験で取得された分配係数 ($1.50 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$) は整合する傾向がある。ただし、ここで比較を行ったデータについても、液組成などの条件が相違することを考慮すると、本データベースの情報だけから分配係数を厳密に比較し、収着の線形性を判断することは適切でない可能性がある。これらのことから、分配係数としての適用性を明示するためには、本試験の体系において線形性が成立する Cs の濃度範囲の詳細な確認が必要と考えられる。

4.2.3 収着の可逆性

同様に既報に基づき、収着の可逆性についても知見の整理を行った。コロイド状態のクニピア F[®]に対する Cs の分配係数を測定した上述の報告では[8], Cs が収着したコロイドを希釈することにより、脱離挙動を確認している。その結果、脱離もほぼ1日で平衡に達し、比較的速やかな反応であることを、また脱離試験で得られた分配係数が収着試験で得られたそれとほぼ同程度であることから、Cs の収着は可逆的であるとの考えを示している。ただし、この試験では量的には少ない不可逆性を有するサイトがある場合には、その特性を確認していない可能性を指摘している。また、別種のベントナイトからのコロイドを用いた収着試験では[9], 4.2.2 のように親和性と収着容量が異なる2つのサイトを想定しており、収着容量が大きく親和性が

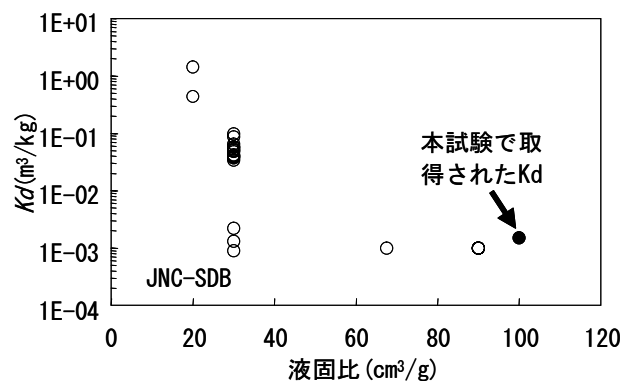


Fig. 4 Comparison of the distribution coefficients of Cs to quartz

低いサイトは可逆性を示すが、収着容量が少なく親和性が高い (選択性の高い) サイトは不可逆性を有すると考察している。これらの既報に基づく、本試験での Cs とコロイドの組み合わせにおいても、Cs 濃度が低い条件では収着に完全な可逆性を仮定することが適切でない可能性も推察される。

石英に対する Cs の収着については、Fig.4 の収着データベースで検索された個々の報告について、収着の可逆性に関する検討を調査した。その結果、収着および脱離試験から求めた分配係数を比較した事例では、石英に対する Cs の収着は可逆的ではないという報告が見られた[12]。このように既報を含め、本試験の体系における収着の可逆性を判断する十分な知見は取得されていないため、これらについても今後確認すべきと考えられる。

4.2.4 フィルタ孔径の選定

本手法では、固相やコロイドおよび核種の大きさに応じた適切な孔径のフィルタでろ過を行うことが重要である。本試験で用いた石英砂は 0.1 mm オーダの大きさであり、またベントナイトからは低イオン濃度の条件では、主に $0.1 \mu\text{m}$ オーダの安定なコロイドが生成すること[8], また Cs は溶解性が高く、それ自体はコロイドを形成しにくいという条件であるため、メンブランフィルタ ($0.80 \mu\text{m}$) と限外ろ過 (分画分子量 10,000) のフィルタ孔径で、各成分を良好に分離できたと考えられる。しかしながら、加水分解重合により真性コロイドを形成する核種や、限外ろ過の孔径に相当する nm オーダに近いコロイドが存在する場合、あるいは凝集により粒径の大きなコロイドを形成する場合は、上述のろ過条件では各成分への分配を評価できない可能性も考えられる。そのため、対象とする固相やコロイドの大きさを把握し、各成分を分離するための適切なるろ過条件を選定することに留意する必要がある。

4.2.5 固相とコロイドとの相互作用

本手法の適用では、固相表面へのコロイドの収着などがおこらず、両者が独立していることが原則として必要である。石英やベントナイトおよびシリカコロイドは、中性か

ら弱アルカリ性において表面が負に帯電していることから[13,14], 今回の試験では収着はおきにくいものと考えられる。ただし, 固相からのコロイドの溶出や固相へのコロイドの収着[15]が生じる場合は, 本試験で試みたように新たに生成したコロイドの濃度を推定して混合状態のコロイドとして考慮したり, あるいは固相へ収着するコロイドの量を把握し, それへの核種の収着を見積もることが, 核種の分配挙動を厳密に評価する上で必要になると考えられる。このように収着試験でおこる可能性がある固相とコロイドの相互作用の有無を確認しておくことが重要である。

以上, ①~⑤の留意点について, 既存の知見を踏まえて検討・考察を行った。コロイドの大きさに関連する④のフィルタ孔径の選定については, 本検討で用いたコロイド, 固相および核種が, 単純な挙動を示す組み合わせであったことから各成分を良好に分離できたと考えられた。また⑤の固相との相互作用については, 一部, 固相からコロイドが生成した可能性が推定されたが, 共存するベントナイトコロイドについては相互作用の影響は少ないことが推察された。

なお, 核種の収着反応に関連する①~③については, とくに②では核種の収着挙動に単純な線形性を仮定することが適切でない条件も推察されること, また③についても核種の収着に不可逆的な挙動を伴う可能性も既存の研究事例から示唆された。したがって, 現時点の単一の試験条件で得られた知見だけでは, 種々の条件でのベントナイトコロイドおよび石英に対するCsの分配に関し, 線形収着が成立する条件での分配係数の取得手法としての適用性を確認するには至っていないと考えられる。しかしながら, 本検討で対象とした特定の試験条件では, マスバランスによる加減則によりコロイドが共存する状態での核種の分配挙動を予測できる事例を示した。このことから, 固相やコロイドへの核種の収着の濃度依存性や時間依存性などのデータを取得し, それらを考慮して取り扱うための収着特性に関する情報を得ることも含めて, 固相, コロイドおよび液相の3相間での核種の挙動を把握していく上では, 適切な孔径のろ過を組み合わせるといふ本手法が有効である可能性を示せたものと考えられる。

4.3 コロイドが共存する状態における分配挙動の評価手順

本検討より, 固相, コロイドおよび液相の3相間での核種の挙動を確認する上で, 適切なフィルタ孔径のろ過を組み合わせ, それぞれの成分での核種の存在量を確認するという手法が有効と考えられる事例を示した。ここでは4.2での留意点を踏まえ, コロイドが混入している可能性があるバッチ式の収着試験において, コロイドへの核種の収着による影響を見積もり, より正確な固相への収着挙動を確認するための基本的な手順を検討した。Fig.5には試験操作

のフローの例を示す。

まず, 有意な量のコロイドを含む可能性のある試料溶液(浸漬液)に対し, コロイドの粒径範囲とその濃度(質量 M_2)を把握する。コロイドの特性を有するとされる一般的な粒径(およそ $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$)を対象に, 数種類の孔径のフィルタを用いてろ過を実施し, どの孔径においてろ液の分析結果に差が生じるか, すなわち有意な量のコロイドが含まれるかを調べて, 試料中のコロイドの粒径の範囲を確認する。この事前の確認により, 含有するコロイドの粒径をカバーする適切な孔径のフィルタの組み合わせを選定する。

次に核種の収着試験として固液の接触試料を調製し, トレーサ核種を添加して反応を開始する。この収着試験では, より正確に平衡条件での分配挙動を評価するために, 固相とコロイドへの収着量に経時変化が見られなくなるのを確認して試験期間を設定することが望ましい(ただしFig.5では, 技術レポート[4]にならない1週間を試験期間として例示した)。試験の操作は, 固相に対する核種の一般的な収着試験の方法に準拠するが, 固相, コロイドおよび液相の3相間での核種の存在量を区分するフィルタの組み合わせとして上述の選定を用い, 各ろ液中での核種濃度 C_1 (固相ろ過後のろ液の核種濃度)および C_2 (コロイドろ過後のろ液の核種濃度)を測定する。また, 試験期間におけるコロイドの経時的変化を把握するため, 同一の浸漬液を必要に応じて別途準備し, 核種の収着試験と同様に固液の接触や振とう操作を行い, この試料中のコロイド濃度(質量 M_2)について再度確認する。なお, 再確認の際も上述の選定したフィルタの組み合わせを用いる。この試料の測定から, 固相とコロイドとの相互作用の有無を推定する。すなわち, 試験前 M_2' と試験後 M_2 でのコロイドの濃度(質量)の比較から, 相互作用がないことや, あるいは固相からのコロイドの生成や固相への収着の有無に関する推定を行う。

Table 10には, それぞれのケースでの核種の固相への分配係数 Kd_1 やコロイドへの分配係数 Kd_2 について, Fig.5のフローに基づく求め方をまとめた。4.2.5で記述したように, 本手法の適用のためには, 固相とコロイドが共存する状態で両者が独立していることが原則として必要である。そのため固相とコロイドとは相互作用しない($M_2 = M_2'$)との推定の上で, (3)および(4)式を適用して, 核種初期濃度 C_0 , 固相ろ過後の核種濃度 C_1 およびコロイドろ過後の核種濃度 C_2 から分配係数を見積もる。しかしながら, 実際の収着試験では, 固相からのコロイドの生成($M_2 > M_2'$)や固相へのコロイドの収着($M_2 < M_2'$)が生じる場合も想定されると考えられる。そこで2.1に示した分配係数の算出方法についてさらに拡張的に検討を加え, これらのケースにおける分配係数の見積もり方についてもTable 10には追記した。

まず, 収着試験の期間に固相からのコロイドの生成が推

定されるケース ($M_2 > M_2'$) については、基本的には相互作用がないケースと同様に分配係数を見積もることができる。すなわち、固相からコロイドが生成してもその減少量はわずかと考えられ、固相の質量 M_1 は試験期間中に変化しないと見なされる場合は、核種の固相への分配係数 Kd_1 は(3)式の適用により算出される。また、核種のコロイドへの分配係数 Kd_2 についても試験期間後のコロイドの質量 M_2 を用いて、(4)式を適用して算出される。ただし、ここで見積もられる分配係数は、本試験において取り扱ったように、生成したコロイドを含めた混合状態のコロイドへの核種の分配係数であることに留意する必要がある。

次に、固相へのコロイドの吸着が推定されるケース ($M_2 < M_2'$) については、固相へ吸着するコロイドの量を把握し、それへの核種の吸着量をマスバランスの上で考慮する

必要がある。この場合、(1)式に示したマスバランスの関係式は、以下のように示される。

$$C_0V = N_1 + N_2 + N_3 + C_2V \quad (8)$$

これは固相への核種の吸着量 N_1 [Bq]、コロイドへの核種の吸着量 N_2 [Bq] に対し、さらに固相に吸着したコロイドへの核種の吸着量 N_3 [Bq] を考慮したものである (この N_3 はろ過操作において固相に区分されたコロイドへの核種の吸着量を意味する。そのためコロイドが沈殿し固相に区分された状態でも N_3 として評価される)。なお、コロイドを含めた溶液の核種濃度に関するマスバランスは、(2)式 ($C_1V = N_2 + C_2V$) として表される。したがって、核種のコロイドへの分配係数 Kd_2 については、Table 10 に示した

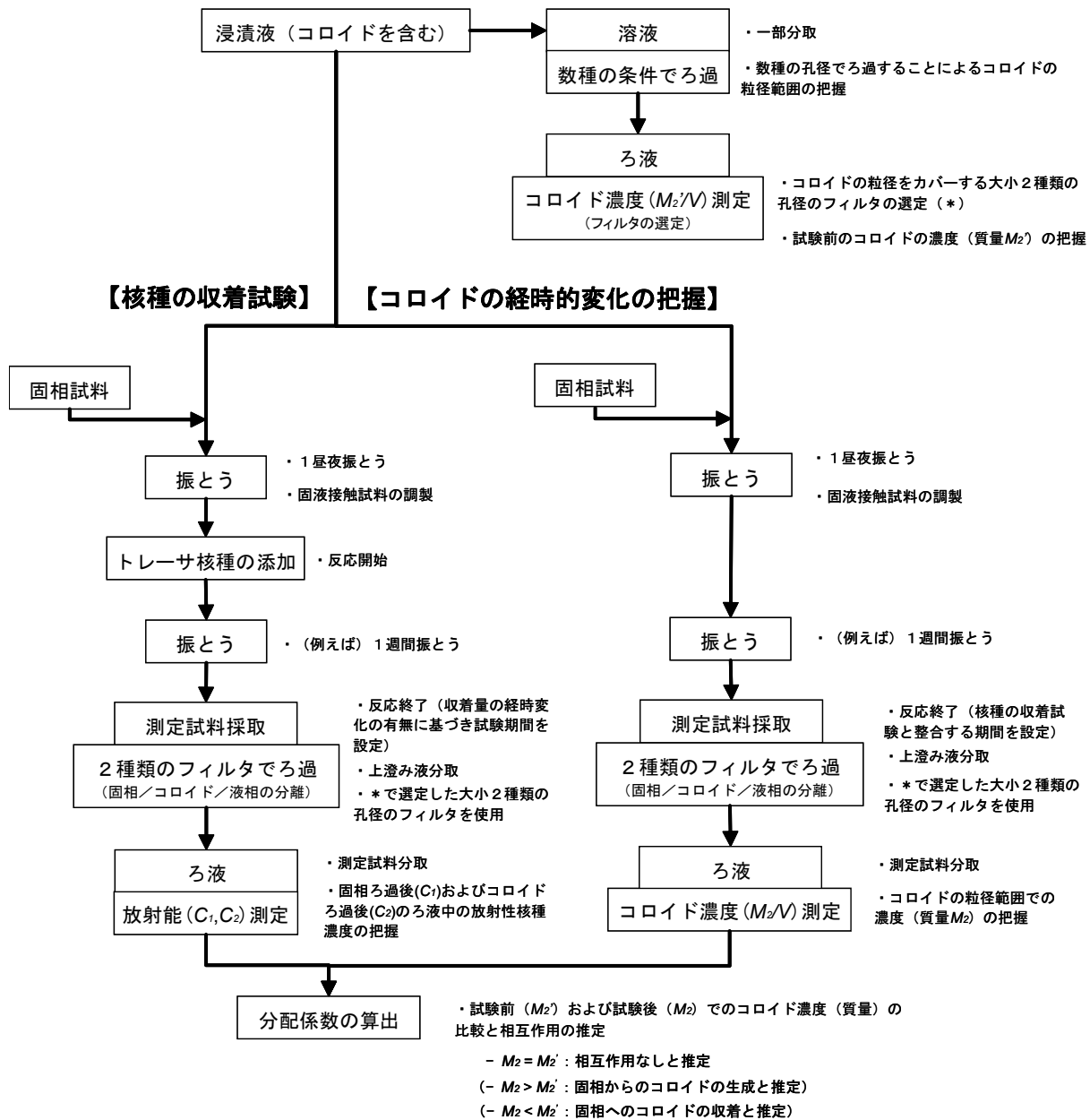


Fig. 5 Experimental determination of the distribution coefficient of radionuclides in the presence of colloidal substance

ように、試験期間後のコロイドの質量 M_2 を用いて(4)式により算出される。

一方、核種の固相への分配係数 Kd_1 については、上述のように固相に区分されたコロイドへの核種の収着量 N_3 を考慮しないと、固相への真の収着量として評価されない。固相へ収着したコロイドについても、浮遊しているコロイドと同じ核種の分配係数 Kd_2 を有すると仮定すると、 N_3 については以下のように示される。

$$N_3 = Kd_2(M_2' - M_2)C_2 \quad (9)$$

したがって、固相への分配係数 Kd_1 については、分配係数の定義および(8)および(9)式から、以下のように表される。

$$Kd_1 = \frac{N_1/M_1}{C_2} = \frac{C_0 - C_1}{C_2} \frac{V}{M_1} - Kd_2 \frac{M_2' - M_2}{M_1} \quad (10)$$

または、これに(2)式を代入すると以下ようになる。

$$Kd_1 = \frac{N_1/M_1}{C_2} = \frac{C_0 - C_2}{C_2} \frac{V}{M_1} - Kd_2 \frac{M_2'}{M_1} \quad (11)$$

(10)式は固相へ収着したコロイドへの核種収着分を差し引くことにより、また(11)式は浮遊および固相へ収着し

たコロイドへの核種収着の全量、すなわち試験前に浮遊していたコロイドへの核種収着分を差し引くことにより、真の固相への分配係数を算出するものである。このように固相とコロイドとの間に相互作用が推定されるケースについても、本手法を拡張的に適用していくことは可能である。ただし、固相へ収着したコロイドが浮遊状態と異なる核種の収着挙動を示したり、あるいはコロイドの固相からの生成と固相への収着が混在して発生する可能性も考えられるので、両者が相互作用するような複雑な体系での本手法の適用については、なお検討を要すると考えられる。

以上、ろ過の組み合わせによる核種のマスバランスの確認から、より正確な分配係数を把握するという本手法について、固相とコロイドとの間の相互作用が推定されるケースでの適用可能性も含めて基本的な手順を提示した。固相とコロイドが共存する状態での核種の収着特性に関する情報を取得し、固相への分配係数に及ぼすコロイドの影響の有無やその程度を見積もる上で、これらの手順を踏まえることが有効と考えられる。

5 まとめ

固相への核種の分配挙動へ及ぼすコロイドの影響を確認する手法を検討するため、固相（石英砂）とコロイド（ベ

Table 10 Summary of calculation method of the distribution coefficients (Kd_1 , Kd_2)

| 推定される固相とコロイドとの相互作用 | 分配係数 (Kd_1 , Kd_2) の算出式 ¹⁾ | 備考 |
|---------------------------------|---|---|
| 相互作用なし ($M_2 = M_2'$) | $Kd_1 = \frac{C_0 - C_1}{C_2} \frac{V}{M_1}$ (3) $Kd_2 = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \frac{V}{M_2}$ (4) | (3)および(4)式を適用する。 |
| 固相からコロイドが生成 ($M_2 > M_2'$) | $Kd_1 = \frac{C_0 - C_1}{C_2} \frac{V}{M_1}$ (3) $Kd_2 = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \frac{V}{M_2}$ (4) | 同様に(3)および(4)式を適用する。ただし(4)式の Kd_2 については、生成したコロイドを含めた混合コロイドへの分配係数として見積もられる。 |
| 固相へコロイドが収着 ($M_2 < M_2'$) | $Kd_1 = \frac{C_0 - C_1}{C_2} \frac{V}{M_1} - Kd_2 \frac{M_2' - M_2}{M_1}$ (10) $Kd_2 = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \frac{V}{M_2}$ (4) | (4)および(10)式を適用する。(4)式の Kd_2 については、終了時に浮遊しているコロイドへの分配係数として見積もられる。また(10)式の Kd_1 については、固相へ収着したコロイドへの核種収着分を差し引いた、真の固相への分配係数として見積もられる。 |

- 1) Kd_1 : 固相への分配係数[m³/kg]
 Kd_2 : コロイドへの分配係数[m³/kg]
 V : 液相容量[m³]
 M_1 : 固相の質量[kg] (試験期間中の変化は考慮しないものと仮定)
 M_2' : 試験開始時のコロイドの質量[kg]
 M_2 : 試験終了時のコロイドの質量[kg]
 C_0 : 溶液中の核種初期濃度[Bq/m³]
 C_1 : 固相ろ過後 (孔径大) のろ液の核種濃度[Bq/m³]
 C_2 : コロイドろ過後 (孔径小) のろ液の核種濃度[Bq/m³]

ントナイト) が共存する条件において, Cs-137 を用いたバッチ法による収着試験を実施した. 試験溶液に対し, 適切なフィルタ孔径でのろ過を組み合わせて実施することにより, 固相, コロイドおよび液相での核種の分配を, 試料全体のマスバランスから確認した. また本試験条件に関しては, 固相とコロイドが単独で存在する状態で取得された分配係数から, 両者が共存する状態での核種の分配挙動を予測することができた. 固相やコロイドの大きさに応じたフィルタ孔径の選定や, 固相とコロイドとの相互作用の把握を踏まえて, それぞれの成分での核種の収着量を確認することにより, 固相およびコロイドが共存するような状態において, コロイドの影響やより正確な固相への核種の分配挙動を確認できる可能性を示した.

なお, 現時点の単一の試験条件で得られた知見だけでは, コロイドおよび固相に対する線形収着が成立する条件での分配係数の取得手法としての適用性を確認するには至っていない. しかしながら, このような収着挙動に及ぼす核種の濃度依存性や時間依存性などに関するデータを取得し, それらを考慮して取り扱うための収着特性に関する情報を得ることも含め, 固相, コロイドおよび液相の3相間での核種の挙動を把握していくためには, 本手法は有効であると考えられる.

謝辞

本報告をまとめるにあたり, 原子力機構・地層処分研究開発部門の飯島和毅氏および三菱マテリアル㈱の上田真三氏, 山田憲和氏, 黒澤進博士には, 数多くのご協力, ご助言を頂きました. ここに記して感謝の意を表します.

参考文献

- [1] 朽山修, 高須亜紀, 池田孝夫, 木村英雄, 佐藤正知, 長崎晋也, 中山真一, 新堀雄一, 古屋廣高, 三頭聡明, 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用性. 原子力バックエンド研究 **5**, 3-19 (1998).
- [2] 日本原子力学会: 収着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順: 2002. AESJ-SC-F003:2002 (2002).
- [3] 日本原子力学会: 収着分配係数の測定方法—深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順: 2006. AESJ-SC-F008:2006 (2006).
- [4] 日本原子力学会: 収着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順及び深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順—標準委員会技術レポート. AESJ-SC-TR001:2006 (2006).
- [5] 飯島和毅, 庄司芳之, 戸村努: ベントナイトコロイドに対する Am の収着挙動. 日本原子力学会 2006 年春の年会, 茨城, 3月24~26日, B42 (2006).
- [6] Lu, N., Mason, C. F. V.: Sorption-desorption behaviour of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids. *Appl. Geochem.* **16**, 1653-1662 (2001).
- [7] 澁谷朝紀, 小原幸利, 小田治恵, 久保田満, 久野義夫, 柴田雅博: スメクタイトの物理・化学的特性および NaCl 溶液中での H⁺ との相互作用. JNC TN8400 99-066 (1999).
- [8] 飯島和毅, 増田嗣也, 戸村努: ベントナイトコロイドに対する Cs の収着挙動. サイクル機構技報 **23**, 51-61 (2004).
- [9] Missana, T., García-Gutiérrez, M., Alonso, U.: Kinetic and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* **26**, 137-150 (2004).
- [10] Torstenfelt, B., Andersson, K., Allard, B.: Sorption of Sr and Cs on rocks and minerals Part I: Sorption in groundwater. Report Prav 4.29 (1981).
- [11] 澁谷朝紀, 柴田雅博, 陶山忠宏: 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 TN8410 99-050 (1999).
- [12] Mucciardi, A. N., Johnson, T. C., Saunier, J.: Statistical investigation of the mechanics controlling radionuclide sorption. Annual Report, Battelle-Pacific Northwest Laboratories, ADI Ref. 548 (1979).
- [13] 北原文雄, 古澤邦夫: 最新コロイド化学, 講談社, 東京, p.8 (1990).
- [14] Kuno, Y., Kamei, G., Ohtani, H.: Natural colloids in groundwater from a bentonite mine - Correlation between colloid generation and groundwater chemistry-. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **713**, 841-848 (2002).
- [15] Dran, J. C., Mea, G. D., Moulin, V., Petit, J. C., Rigato, V.: Interaction of pseudocolloids with mineral surfaces: The fate of the scavenged cation. *Radiochim. acta* **66/67**, 221-227 (1994).