

放射性廃棄物の地層処分における国内の地下水コロイド研究の現状と今後の展開

長尾誠也*1 新堀雄一*2 田中忠夫*3 佐々木隆之*4 斉藤拓巳*5 桐島陽*6 吉川英樹*7 飯島和毅*7
濱克宏*8 岩月輝希*8 高橋嘉夫*9 足立泰久*10 鈴木庸平*11,12 渡部芳夫*11

本総説は、放射性廃棄物の地層処分における地下水に存在するコロイド（地下水コロイド）の影響に関連した国内の研究を紹介し、それらの実質的なネットワーク化と処分システムの性能評価におけるコロイド影響の取り扱い方等について、今後の研究の方向性に関する提案を取りまとめた。

Keywords: 地下水コロイド, 地層処分, 放射性廃棄物, 錯生成, 溶解度

This paper shows a current status of groundwater colloids studies on the performance assessment of geological disposal of radioactive wastes in Japan, and summarizes realistic approach of the colloids studies at a substantial research network for Japanese universities and institutes.

Keywords: groundwater colloids, underground disposal, radioactive wastes, complexation, solubility

1 緒言

浅層から深層の地下環境において、地下水にはアルミノケイ酸塩等の無機コロイドや腐植物質等の有機コロイド

The present situation and future prospects of groundwater colloids studies on the performance assessment of geological disposal of radioactive wastes in Japan by Seiya NAGAO (nagao37@staff.kanazawa-u.ac.jp), Yuichi NIIBORI, Tadao TANAKA, Takayuki SASAKI, Takumi SAITO, Akira KIRISHIMA, Hideki YOSHIKAWA, Kazuki IJIMA, Katsuhiko HAMA, Teruki IWATSUKI, Yoshio TAKAHASHI, Yasuhisa ADACHI, Yohey SUZUKI, Yoshio WATANABE

- *1 金沢大学環日本海域環境研究センター低レベル放射能実験施設
Low Level Radioactivity Laboratory, Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University
〒923-1224 石川県能美市和気町オ24
- *2 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻
Department of Quantum Science and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01-2
- *3 日本原子力研究開発機構安全研究センター
Japan Atomic Energy Agency, Nuclear Safety Research Center
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
- *4 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻
Department of Nuclear Engineering, Kyoto University
〒615-8540 京都市西京区京都大学桂
- *5 東京大学大学院工学系研究科原子力専攻
Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo
〒319-1188 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-22
- *6 東北大学多元物質科学研究所エネルギーシステム研究分野
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
- *7 日本原子力研究開発機構地層処分研究開発部門基盤研究開発ユニット
Japan Atomic Energy Agency, Geological Isolation Research and Development Directorate, Geological Isolation Research Unit
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33
- *8 日本原子力研究開発機構地層処分研究開発部門東濃地科学研究ユニット
Japan Atomic Energy Agency, Geological Isolation Research and Development Directorate, Tono Geoscientific Research Unit
〒509-6132 岐阜県瑞浪市明世町山野内 1-64
- *9 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻
Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University
〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1
- *10 筑波大学生命環境系
Faculty of Life and Environmental Science, Tsukuba University
〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1
- *11 産業技術総合研究所深部地質研究コア
Research Core for Deep Geological Environments, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 つくば中央第7
- *12 現所属：東京大学大学院理学系研究科地球惑星専攻
Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo
〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(Received 19 January 2013; accepted 24 April 2013)

が存在する（例えば、[1-5]）。また、人工構造物が存在する場合には、その構成成分の反応（劣化）に由来したコロイドが生成することが報告されている[6,7]。これらの地下水に存在するコロイド（以後、地下水コロイドと呼ぶ）が、微量金属元素、放射性核種およびPCBや多環芳香族炭化水素等の有害有機物の移行挙動に影響を及ぼすことは、フィールドにおけるモニタリング観測等により指摘されている[8-11]。また、室内実験をとおして、地下水の水質や対象となる各種岩石における、地下水コロイド共存下での放射性核種の移行性、および、モデル解析による定量化が検討されている[12-16]。

日本において、放射性核種の地中移行に及ぼす地下水コロイドの影響に関する研究は、コロイドの濃度や特性とその深度分布、放射性核種に対する錯体形成・収着挙動、岩石への収着性や凝集・分散、そして、コロイド自体の変質を含む幅広い検討項目について、それぞれの研究機関で個別に進められている（後述3章「国内における地下水コロイド研究の取り組み」を参照）。地下水コロイドの影響を定量的に評価するには、総合的な視点でのプロジェクト研究が必要不可欠である。これまで、日本においてプロジェクト的な連携研究は、ほとんど実施されてこなかった、しかし、平成18年度より東京大学が大学側の窓口となり、日本原子力研究開発機構と大学間との連携重点研究「放射性廃棄物処分安全研究のためのネットワーク」が開始され、その中で地下水コロイド関係の4つのサブテーマ研究（放射性廃棄物処分におけるコロイド形成・輸送モデリング、地下水中におけるコロイドへの核種収着機構解明と収着モデリング、処分場近傍開放系における亀裂内の流体活動とコロイド挙動の精緻化、地下水中有機コロイドの特徴と核種移行に及ぼす影響評価）が実施された[17]。また、平成21年度から23年度までの後継プロジェクト「『地層処分の実力を示す』ネットワーク」の中でも、地下水コロイド関係の4テーマが継続されている。今後も、東京電力福島第一原子力発電所の事故に伴う廃棄物の処分を含め、地下水コロイド関係のサブテーマ間の実質的な交流と連携により、総合的な視点に立った地下水コロイドの定量的な影響評価手法の確立につながることを期待される。

本総説では、地層処分に関係した地下水コロイドの影響評価研究に寄与する国内研究者の実質的なネットワーク化を目指し、各機関における取り組みと知見の共有化の現

状を再確認するとともに、地層処分安全評価研究におけるコロイド研究の方向性について共通認識の明確化を図ることを目的とする。また、国内の関連する研究成果の整理と課題の抽出、および、国内の人的・物的研究資源の連携を前提とした、今後の研究展開の提案を取りまとめた。(長尾, 新堀, 田中)

2 地下水コロイドの概念と特性

2.1 地下水コロイドの特性

天然地下水にはさまざまな物質が溶存しているだけでなく、種々の微粒子が分散している。これが実在するコロイド系の姿であることは既に多くのフィールドワーク的研究から明らかである[1-5]。一方、実験室での研究において、この不均一系の再現を試み、その特性を無機・有機化学などの一般法則や界面での物理化学に置き換えて単純化し、現象を解釈(解析)することも重要である。地下水コロイドの特性を真に理解するという点で見れば、両者の研究には隔たりが存在するが、地層処分研究の進展においてはどちらも欠くことができない。

一般に地下水コロイドは、地下水と接する岩石の成分(シリカや非晶質物質)に由来する無機コロイドと埋没した動植物の遺骸の分解・縮合や地中の微生物活動などに由来する有機コロイドに分類される。これら天然のコロイドは由来成分や環境に応じて、その組成や濃度、大きさや形状も異なる[18]。一粒子中の原子数は $10^3 \sim 10^9$ 個程度であり、これを球状と仮定したときの粒径は $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$ である。コロイドの状態研究では、巨視的なものから微視的なものまで多くの観測手段やモデル・理論が提案されており、さまざまなアプローチからその特徴が明らかになりつつある。コロイド粒子の挙動、すなわち安定性や他の物質との相互作用は、分散、凝集・沈殿、吸着などの現象によって解釈でき、とくに粒子の表面電荷状態の変化や、水中の電解質イオンとの相互作用がコロイド特性を表す基礎となる。コロイドの特性を議論するうえでの注意点は、コロイドが大きな比表面積を持つことにより、過剰な自由エネルギーを有する活性なサイトを多数有し[19]、さまざまな反応の場となり得ることである。また、そのような反応によって、コロイド間、あるいは、コロイド-岩石表面間の引力、斥力の関係が溶液条件で大きく変化し、コロイド系の安定性が影響を受ける。

地層処分研究が対象とする地下水環境において、この不均一な系に廃棄体から放出される核種が加わる。そのため、地下水の流れが遅い廃棄体近傍場において溶解した核種は、水和イオンとしてふるまうが、濃度が高くなれば、それ自体が真性コロイドを生成し、また地下水中の無機・有機コロイドと反応(吸着・錯生成など)して擬似コロイド化すると考えられている。処分場に敷設する緻密な人工バリア緩衝材には、コロイドをろ過する効果も期待されているが、それが新たな地下水コロイド源となることもある[6,7]。

Fig. 1は、最も単純な系を対象とした地下水コロイドの特性と生成機構に関する基礎的な実験とモデル構築から、

多核種、多元系、さらには真性/擬似/有機コロイドの寄与を考慮する複雑系へと知見やモデルを発展させて、移行評価の信頼性向上を図るためのアプローチを概念的に示したものである。例えば、水酸化物錯体を中心とした多価イオン核種の長期にわたる移行評価においては、Fig. 1のように、多核錯体やコロイドを含む注目核種の化学種分布に関する熱力学的な検討が重要である。そのためには、さまざまな溶存種を含む地下水を想定し、そこでの溶解度制限固相ならびに溶存種を明らかにしつつ、関連する熱力学データ(溶解度積や錯生成定数)を整備しなければならない。しかしながら、実験的アプローチにも限界はあるため、それを補うモデルの構築、さらにはその信頼性向上が不可欠である。(佐々木, 田中)

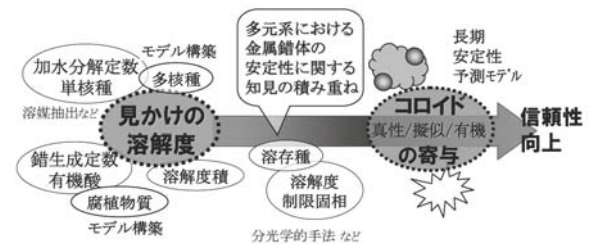


Fig. 1 A stepwise approach to understand the behavior of colloids.

2.2 地下環境におけるコロイドの移行挙動

2.2.1 真性コロイド

アクチノイド元素や核分裂生成物のうち、とくに3価、4価の高原子価状態をとる金属イオンは、強い加水分解反応によって、単核或多核の水酸化物錯体のほかに、無定形のコロイドを形成する。これは真性コロイドと呼ばれ、金属イオンとこれらを架橋結合する水酸化物イオンおよび水分子で構成される最も単純な組成を持つ。実験室では、酸性溶液に金属イオンを均一溶解させた後、アルカリの滴下によってpHを上げると、単核からコロイドまでを含む不均一な懸濁溶液となる。後述のように、放射性廃棄物処分の核種移行評価の信頼性向上のために、注目核種の見かけの溶解度におけるコロイドの寄与を明らかにする必要がある。そのため、こうした不均一溶液系の化学種の状態を、単核或多核錯体種の加水分解定数、および、想定される固相の溶解度積などの熱力学定数を用いて解釈する試みがなされているが、共存するコロイドの寄与は十分に定式化できていない。コロイドは、幾つかの実験系では長期に亘って溶液中に存在することが報告されているが[20,21]、単核或多核錯体種と固相の中間的(準安定的)な状態であり、熱力学的に不安定と推察される。さまざまな化学条件下でのより正確な溶解度予測に向けて、コロイドの安定性ととも、溶存種・コロイド・固相の形成に関する総合的な現象理解が必要である。(佐々木)

2.2.2 擬似コロイド

(1) 無機コロイド

地下水中の無機コロイドは、地層中の鉱物や地下水中の過飽和成分に由来する。したがって、その種類は粘土鉱物などのアルミノケイ酸塩、鉱物-水反応が飽和平衡状態に

なり易い炭酸塩、鉄酸化・水酸化物、硫黄化合物などに分類できる。また、これらの形成・消滅プロセス、移行挙動は、地下水の化学条件（イオン強度やpHなど）に応じた分散・凝集現象に影響を受ける。一般的に深部地下水の流動速度は、これらの化学反応速度に比べ十分に小さく、反応系が飽和平衡状態に達し、中性から弱アルカリ性で地表に比べて還元的な化学条件が形成されていることが多い。このような化学条件下においてアクチノイド元素は、陽イオンや炭酸塩錯体としての化学種が優勢であり、粘土鉱物や炭酸塩などと擬似コロイドを形成する可能性がある。この反応は、微細割れ目での局所的過飽和状態の形成や、異なる化学条件の地下水との混合などが想定される。これらの擬似コロイドは、地下水の流動過程で割れ目表面への二次鉱物としての沈殿や物理的ろ過による遅延効果を期待できる一方で、核種の輸送媒体として、その移行を促進する可能性もある。（岩月、濱）

(2) 有機コロイド

地下環境における放射性核種の移行に及ぼす有機コロイドの影響は、浅地層中のフィールドでの観測結果として報告されている[22,23]。また、その挙動を理解するために、溶存有機物の大部分を占める腐植物質（フミン物質）に着目し、地下水から分離精製した腐植物質を用い、室内でのカラム実験やバッチ吸着実験が行われている。これまでの報告によると、対象とする放射性核種とフミン酸（腐植酸）とフルボ酸から構成される腐植物質との錯生成能、土壌・岩石との吸着性の違い、地下水の化学的条件により、放射性核種の移行性は大きく左右される[24,25]。例えば、砂質土壌を用いたカラム実験におけるEuの移行性では、地下水腐植物質に比べて、Aldrichフミン酸、Suwannee川フミン酸共存下の方がより早く移行した[26]。また、砂質土壌と花崗岩を対象にしたカラム実験では、Aldrichフミン酸共存下に比べて、地下水フルボ酸共存下の方がNpの移行性を促進させた[12]。一方で、圧密ベントナイトを対象にした拡散実験では、地下水フルボ酸の存在下でも、Puの移行性は遅延され、Npに比べてもその拡散性は低かった[27]。このような腐植物質の種類による放射性核種の移行性の違いは、腐植物質の分子サイズ分布が関与している可能性が指摘されている[12, 26]。今後は、地下水腐植物質の特性分析とともに、地下水腐植物質を用いた吸着実験やカラム実験、および、地下研究施設等を活用した原位置での移行実験を行い、腐植物質の影響に関する系統的な評価が望まれる。（長尾）

(3) 人工バリア由来の無機コロイド

人工バリアは処分システムの構築において不可欠であり、前述の自然界由来の無機コロイドに加えて、人工バリア由来コロイドの特徴やその影響について整理しておく必要がある。ベントナイトは、モンモリロナイトを主成分とし、他に石英、雲母、長石およびゼオライト等の鉱物を含み、処分システムの人工バリアにおいて緩衝材として核種の移行を遅延させる重要な役割を担う。この緩衝材の外側の領域において、ベントナイトは周囲岩石に賦存する地下水と接触し、一部が浸食されることによりコロイドとなる。現在、核種移行の観点から、日本原子力研究開発機構

等が中心となり、その挙動が整理されつつある[7,28]。その他にも、ガラス固化体のマトリックスから溶解したSiやAl等により、部分的に結晶化し、生成するスメクタイトコロイド[29]、支保やTRU廃棄物の固化体等に使用されるセメントの溶出により生成するケイ酸カルシウム水和物(CSH)系のコロイド[30,31]が存在する。さらに、セメントに起因する高pHブルームが母岩を浸食することにより生じるコロイド状ケイ酸（ケイ酸の重合体でありポリケイ酸とも呼ばれ、当分野ではシリカコロイドに分類される）[32,33]等が核種移行の観点から考慮すべきコロイドとされている。

処分システム構築には圧縮ベントナイトやセメント系材料など人工物の利用が不可欠であり、それらは、敷設前の地層内の擬似的な平衡関係を、多少なりとも変化させる。処分後に地層はその影響を次第に緩衝するが、その過程においてコロイドの挙動が核種移行の促進につながるか否かという視点が重要となる。（新堀）

3 国内における地下水コロイド研究の取り組み

3.1 日本原子力研究開発機構

日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）では、有機・無機コロイドについて、それらの同定手法を構築し、放射性核種との相互作用を把握するため、室内試験や深地層の研究施設を活用した原位置調査、スイス放射性廃棄物管理共同組合（NAGRA）とのグリムゼル岩盤試験場における共同研究を実施してきた。また、それらの結果を踏まえて、安全評価におけるコロイド影響の考え方や、その評価方法の検討などを進めている。

3.1.1 地下水コロイドの反応性に関する研究

天然腐植物質を主体とした有機コロイドに関する室内試験では、表層水や地下水から回収した腐植物質を対象として、放射性核種の溶解度、岩石やベントナイト中での吸着や拡散、および、フィルトレーションとの関連性について機構論的な解明を進めるとともに、吸着移行現象のモデル化、数値解析を行っている[34]。有機コロイドの特性についての研究は、精製したAldrichフミン酸や幌延地域の深部地下水から採取された腐植物質を対象とし、地下水腐植物質の構造[35]、Np(IV)－Aldrichフミン酸の相互作用[36]、Eu(III)－地下水腐植物質の相互作用[37]等に関するデータを取得するとともに、広範な地質環境条件に適用可能な核種－腐植物質相互作用モデル、および、それらの熱力学データベースへの適合性を検討した[38]。また、Aldrichフミン酸共存下において、幌延地域の堆積岩中の核種拡散データを取得し[39]、また、緩衝材中の核種拡散データを活用して、緩衝材中を移行し得る有機物の分子量、イオン強度、乾燥密度等の条件を明らかにすることにより、核種－有機物相互作用を考慮した拡散モデルを整備した[40]。

一方、無機コロイドについては、緩衝材から生成する可能性が高いベントナイトコロイドを対象として、コロイドの安定性を決定する粒子間相互作用力の塩濃度依存性[41]、コロイドの生成挙動と生成速度[7]に関するデータを取得するとともに、より実際の地質環境に近い地下水－コロイド

岩石の三元系におけるデータ取得の標準的手法[42]、コロイドに対する Cs(I)[43]および Am(III)[44]の収着モデル等を整備している。さらに、亀裂媒体中でのコロイド-岩石間の相互作用データを取得し[45]、得られたデータ、モデル等を体系的に組み合わせ、核種移行においてコロイド影響が顕在化に至る条件を定量的に示した[46]。その他の無機コロイドのうち、高 pH プルームにより母岩から生成する可能性のあるシリカコロイドについて、生成・沈着挙動および速度に関するデータを取得した [32]。また、地下深部から採取された実地下水中の天然コロイド濃度等の特性評価において、採取・測定にともなう試料自身の擾乱改善策の提示を行っている[47]。(田中, 吉川, 飯島)

3.1.2 原位置における地下水コロイド研究

深地層の研究施設を活用した原位置調査に関しては、岐阜県瑞浪市および北海道幌延町において、主に調査手法の構築を目的として、深部地下環境におけるコロイド/有機物、微生物の同定やそれらと微量元素との関連に関わる調査研究を進めている。コロイドについては、原位置地下水の嫌気・被圧状態を保持して限外ろ過を行うシステムを構築したうえで[48]、各サイズ画分のろ液およびろ過膜を回収し、Table 1 に示した分析を実施するとともに、一部でサイズ排除クロマトグラフィーも併用して調査を行っている。また、熱力学解析により微量元素の存在形態に関する検討も進めている。瑞浪および幌延地域で進めている原位置調査の現状、および国際共同研究の成果を以下に示す。(濱, 岩月)

Table 1 Chemical analysis of groundwater.

項目	分析対象	分析機器
簡易分析	水温, pH, 酸化還元電位, 電気伝導度, 溶存酸素など	多用途電極
一般分析	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HS ⁻ , S ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻ , 全炭素, 無機炭素, 有機炭素など	イオンクロマトグラフ, ラフィー, 全有機炭素計
微量分析	B, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Mo, Cs, REE, Pb, W, Th, U など	ICP-AES, ICP-MS

(1) 結晶質岩・淡水環境における知見 (瑞浪地域)

地下坑道内のボーリング孔 (深度 200 m)、および、地表から掘削したボーリング孔 (深度約 1300 m) から採取した地下水について、コロイド/有機物の限外ろ過を行った結果、原水の分析値との比較から、一部の希土類元素(REE)はコロイドに収着していることが示された。熱力学的計算の結果、REE と有機物 (腐植物質) が錯体を形成している可能性が示唆された[49]。一方、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光 (SEM-EDX)、全反射型赤外分光 (ATR-IR)、X 線吸収微細構造 (XAFS) を用いて、ろ過膜上のコロイドの形状観察、構成成分の定性、元素の酸化状態の観察の結果、有機コロイド、Fe コロイド、Al-Si コロイド等、複数種のコロイドが混在していることが明らかとなった[49]。(濱)

(2) 堆積岩・塩水環境における知見 (幌延地域)

幌延地域の地下水の化学条件下では、熱力学的にケイ酸塩を主体とする無機コロイド (炭酸塩鉱物や粘土鉱物、ア

モルファス SiO₂) が生成し得る。さらに、地下水中の有機炭素濃度が約 50 mg L⁻¹ と非常に高いこと等から、有機コロイドの存在も想定される。

地下坑道内のボーリング孔 (深度 140 m)、および、地表から掘削したボーリング孔 (深度約 550 m) から採取した地下水を対象として、コロイド/有機物の限外ろ過を行った結果、天然に存在する微量元素の存在画分を 10 kDa 以下の粒子または溶存イオンとして存在している元素、特定のサイズのコロイドもしくは懸濁物を形成している可能性のある元素などに分類することができた。限外ろ過により Cu や U は、その大部分が 10 kDa 以下の粒子または溶存イオンとして存在していることが示唆され、U については、サイズ排除クロマトグラフィーを用いた分析により、2 kDa 程度の大きさの粒子 (シリカコロイド) とともに存在していることが確認されている [49]。

有機コロイドについては、地下水中の主要な有機物である腐植物質 (低分子有機物は検出限界以下である) について、その特性把握や錯形成試験用の標準試料とするための濃縮回収を行った。回収したフミン酸・フルボ酸について限外ろ過を行った結果、大部分が 10 kDa 以下の画分に分類できることが明らかになった。これらの有機物と微量元素の存在形態との関連性については、今後の研究課題である。(岩月)

(3) グリムゼル岩盤試験場における共同研究

スイスのグリムゼル岩盤試験場で行われた国際共同研究 (Colloid and Radionuclide Retardation : CRR) プロジェクトでは、ベントナイトコロイド共存下での原位置核種移行試験において、コロイドからの核種の脱着速度が核種の移行に有意な影響を及ぼす可能性が示唆され、コロイド濃度を含め、実際の地質環境におけるこれらの影響因子の総合的な検討が安全評価上重要であるとの知見が得られている。(吉川, 飯島)

3.2 東京大学

東京大学では、地下水に含まれる無機・有機コロイドを対象に、1) 金属イオン吸着構造の評価、2) 異種コロイド共存系における金属イオン収着挙動のモデル化、3) コロイドの流体力学的サイズに基づく分画と金属イオン収着量の評価を進めている。

1)では、XAFS 測定と密度汎関数理論計算を組み合わせ、多様な無機鉱物コロイドの中でも、結晶構造の点で最も単純かつ基本的なギブサイト (Al(OH)₃) への U(VI)(UO₂²⁺) の収着構造を決定した[50]。さらに、UO₂²⁺や Cm(III)(Cm³⁺) のような蛍光性イオンの収着化学種の同定を目的として、マルチモード因子分析手法 Parallel Factor Analysis(PARFAC) の時間分解型レーザ蛍光分光測定 (TRLFS) への適用を行った[51]。

2)では、より実環境に近い系として、異種コロイド (例えば、天然有機物コロイドと鉱物コロイド) 間の相互作用が金属イオンの収着に及ぼす影響を評価し、三元の表面錯体の形成に加えて、コロイド間の電荷調節が共存系における金属イオン収着量の増加を引き起こし得ることを示した[52, 53]。これら 2 つの研究は、コロイドを含む系にお

る核種の化学種分布評価に不可欠な表面錯体形成モデリングの高度化につながるものである。

最後に3)では、コロイドの状態を乱さずかつ連続な分画手法である流動場分画法 (Flow Field-flow fraction; FI-FFF) と質量分析を組み合わせ、実地下水に含まれるコロイドの主要構成成分とそこに取り込まれた微量元素のサイズ分布の評価を進めている。結晶質岩系地下水を対象とした例では、U や Th などのアクチノイド元素や REE が有機物コロイドや Al, Mg を主体とするコロイドに結合し存在することが示されている (Fig. 2) [54]。今後、母岩の種類や化学的条件の異なる地下水を対象とした研究を進めることで、実際の地下環境下における放射性核種の移行へのコロイド影響の理解につながるものと期待される。(齊藤)

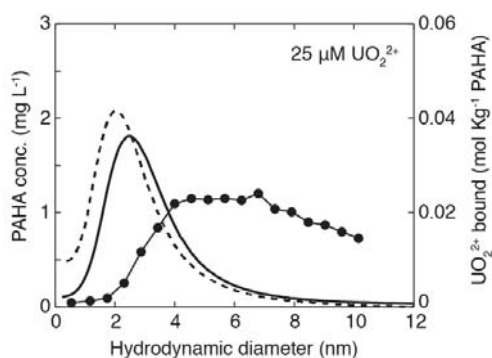


Fig. 2 Size distribution of purified Aldrich humic acid (HA) with (dashed line) and without UO_2^{2+} (solid line) and the size-dependent binding of UO_2^{2+} to HA (circles with line) measured by flow field-flow fraction at pH 9.01, 5 mM TRIS, 25 μM UO_2^{2+} [54].

3.3 京都大学

多核種やコロイド種の生成や共存イオンとの相互作用が4価金属イオンの見かけの溶解度に与える影響を熱力学的に解釈するための研究を進めている。見かけとは、溶解度の支配種が単一、ここでは単核の水酸化物錯体だけでなく多核種やコロイド種、その他の錯体を含む可能性を包含しており、溶解度のろ過フィルター孔径依存性、すなわち溶存種の粒径分布が観測される[55]。しかも、試料溶液の条件や調製後の経過時間によって分布状態は異なる。ある条件で測定された見かけの溶解度は、加水分解定数および溶解度制限固相に対する溶解度積などの熱力学的定数を用いることによって解釈することができると期待されるが、溶存するすべての化学種についてそれらを実験的に求めることは容易ではない。滴定法や溶媒抽出法から求める際、溶存種を仮定して解析する場合もある。経済協力開発機構/原子力機関 (OECD/NEA) の熱力学データベース (TDB) において報告されている加水分解定数も単核からせいぜい4核程度である。そのため、より高次の多核種の加水分解定数を予測する静電的なモデルの確立を目指してきた。

4価および6価のアクチノイドイオンおよび水酸化物イオン等を剛体球として扱い、相互の反発項などを考慮した簡単なモデル (剛体球モデル) を提案し、既報値のなかで

比較的信頼性が高い単核種の加水分解定数等をもとに、多核種のそれを解析的に推定した[56,57]。一方、剛体球モデルで予測した値の妥当性を検証する試みとして、ナノ-エレクトロスプレーイオン化質量分析法を開発し、4価のZrの弱酸性溶液中の単核種から12核までの多核種の観測に成功した[58]。各化学種のピーク比から決定した加水分解定数は、モデルで予測した値とおおむね一致した。

核種の地下水移行で重要となる中性pH域において、例えば、数ヶ月から数年間熟成した4価金属イオンの過飽和溶液試料における溶解度は、さらなる時間経過後においても殆ど変化しないことが観測されている。しかし、このような実験値は、さまざまな熱力学定数に基づいたモデルで予測できる溶解度を上回ることがあり、その差異についてコロイド種の存在が示唆される[55]。

このように、単核-多核-コロイド種の長期安定性についてさらなる熱力学的な検討が必要である。このアプローチは、金属イオンに配位可能な有機物が存在する条件での溶解度の解釈にも役立つ。例えば、シュウ酸などのカルボン酸配位子共存下における見かけの溶解度は、金属イオンと有機配位子との錯生成と加水分解の競争反応に支配され、二元系または三元系の化学種が生成する場合があることがわかってきた[59,60]。有機物に関わる錯生成定数を含めれば、天然・人工を問わず有機物の種類とその濃度、pH, Eh (還元的/酸化的)、イオン強度 (淡水/海水)、注目・共存核種濃度、および、温度が異なる地下水環境条件での見かけの溶解度を予測できると期待される。有機酸との錯生成が支配的な条件では、コロイド生成に起因して無機系で観測された粒径分布が抑制される。(佐々木)

3.4 東北大学

東北大学では、1994年頃より腐植物質の錯生成についての研究を開始した。当初はポリアクリル酸を比較対象として取り上げ、フミン酸のプロトンや金属イオンとの相互作用を比較し、高分子電解質性と組成不均質性の影響を議論した[61-63]。ここから、腐植物質と数種類の金属イオンとの見かけの錯生成定数 K_{app} は、以下のような比較的簡単な式で整理できることを見出した[64]。

$$\log K_{app} = \log K + a \log \alpha - b \log [\text{Na}] - m \log [\text{M}] \quad (1)$$

ここで α は腐植物質の解離度、 $[\text{Na}]$ はイオン強度に相当し、 $\log K$, a , b , および m は腐植物質と金属イオン M の組み合わせごとに決まる定数項である。このモデルの適用可能範囲を詳細に検討するために、pH とイオン濃度をガラス電極とイオン選択性電極を用いて同時に測定する二電極電位差滴定法を導入した[16]。この結果、(1)式により検討した幅広い溶液条件での錯生成の記述が可能であることがわかった。さらに、さまざまな腐植物質の錯生成実験の文献データに対しても本研究の提案するモデルでおおむね記述可能である[16]。また、数種類の腐植物質を、非水溶媒の di-methyl- sulphoxide 中で滴定し、(1)式のモデルにより解析することにより、腐植物質中のフェノール性水酸基の官能基容量を定量することに成功した[65]。本研

究の提案する単純化したモデルでは、腐植物質の錯生成を、最小限かつ意味の明瞭なパラメータを用いて平衡定数として表現する形式を取っており、熱力学平衡計算を簡単に行える。

一方、処分システム周辺環境では、処分システムに利用するセメント系材料により、数千年を超える期間において高い pH の地下水が存在する [66]。その周囲には通常の地下水が存在することから、pH の大きな変動が処分場周辺に想定される。東北大学では、この変動領域をアルカリフロントと呼称し、コロイド状シリカ（ポリケイ酸）の挙動についても検討を加えている。

コロイド状シリカの生成は pH の急激な減少領域において生成し、過飽和となった水溶性ケイ酸の一部に起因する。このようなコロイド状シリカは、水溶性ケイ酸が溶解度よりやや高い濃度に到達した後に、固相表面に緩やかな析出を開始する。その析出は、固相表面を非晶質化することにより収着性を制限する一方、亀裂等の流路を閉塞させる可能性も持つ [15]。一般に、固相の再結晶化に必要な期間は、処分システムの評価期間を超えると考えられることから、処分場周辺におけるこれらの析出範囲が問題となる。

変質領域を算定するには、析出速度を評価し、地下水流速等と対比する必要がある。これまでの検討の結果、変質領域はアルカリフロントの downstream 数十 m と試算されているが、その精緻化にはさらなる系統的な実験を要する。なお、コロイド状シリカの架橋形成に必要な電解質濃度は、生成しているコロイド状シリカの粒径（重合度）に依存し、粒径 5 nm 程度では約 0.1 M [67] と通常の地下水における濃度を超過している。本研究では亀裂内や岩体内の間隙のように、比表面積が極端に大きい系であることも考慮して実験を進めている（例えば、[68]）。（新堀，桐島）

3.5 金沢大学

3.5.1 地下水腐植物質の特性分析

環境により多様な特徴を示す腐植物質については、調査対象とする地下水から分離精製した腐植物質（フミン酸、フルボ酸）の特性を評価する必要がある。これまでに北海道十勝川モール泉、淡水地下水の岐阜県東濃地域 [5]、塩水地下水の千葉県茂原地域 [69] で多孔質吸着性樹脂の XAD 樹脂、あるいは、陰イオン交換体の DEAE セルローズ樹脂を用いた分離精製とその特性分析を行い、着色系の十勝川・茂原地下水のフミン酸、フルボ酸の分子サイズと芳香族性が非着色系の東濃地下水フミン酸、フルボ酸に比べて高い等の違いを明らかにした。

広域のフィールド調査では、空間的な腐植物質の濃度、特性の分布を把握することが重要である。しかし、樹脂等による腐植物質の分離精製は、試料量、処理の時間と労力の点で処理試料数に限界がある。そのため、ろ過した天然水試料を用いて腐植物質の濃度と特性を簡易に測定できる分析手法を確立する必要がある。そこで、三次元蛍光分光光度法と高速液体サイズ排除クロマトグラフィー法を用いた簡易分析法の妥当性とその有効性を検証し [70]、山形県金丸地区、および、東濃地域の地下水へ適用した。金丸地区地下水を測定した結果 [71] では、フルボ酸に相当す

る蛍光ピークが検出され、花崗岩割れ目帯では相対蛍光強度の極大値を示し、蛍光ピーク位置が上下層に比べて励起波長が 15 nm 低波長に存在していた。このことから、地下水のフルボ酸様物質の割れ目帯を通じての移行が示唆された。

3.5.2 腐植物質の機能性—アクチノイド元素との錯形成機構

腐植物質の分子サイズ分布は、腐植物質の特徴と土壌・岩石への吸着に關与する簡易な比較検討パラメータである。そこで、アクチノイド元素との錯体や移行性に関する影響についてバッチ法やカラム法により検討を進めてきた。腐植物質—アクチノイド錯体に関しては、異なる水質、流域特性を有する河川水、湖水、地下水から分離精製した腐植物質を用い、pH 6–8、イオン強度 0.01M、腐植物質濃度 10 mg L⁻¹ の条件で Pu および Am との錯形成の特徴を限外ろ過により分画した分子サイズ分布から検討した [14,72]。その結果、各分子サイズの腐植物質と錯形成した Pu と Am の存在割合は、非着色系の天然水フミン酸とフルボ酸の存在割合と正の相関性を示した。一方、着色系の天然水フルボ酸は分画分子サイズ 30 k–10 kDa で Pu および Am との選択的な錯形成が認められた。以上の結果より、Pu および Am の錯形成は腐植物質の分子サイズの割合とそれぞれの分子サイズフラクションの構造・官能基特性等に支配されていることが明らかとなった。（長尾）

3.6 広島大学

広島大学では、腐植物質に代表される天然高分子有機物と微量元素の相互作用について研究を継続している。とくに近年では、有機物と元素の相互作用について、REE パターンや XAFS 法などを用いて新たな知見を得ることを目的に研究を行っている。

3.6.1 REE パターンを用いた腐植物質の REE 結合サイトの解析

REE と腐植物質の相互作用の解明は、3 価のアクチノイド元素が地下環境に存在した場合の腐植物質の影響について直接的な情報を与える。そこで、全 REE と腐植物質の錯生成定数を決定し、そのパターンの原子番号依存性（＝イオン半径依存性）から、腐植物質中の陽イオンの結合サイトの情報を得た。その結果、[REE]/[腐植物質]比が小さい場合、量が少なく結合が強い多座の結合サイトと REE が錯生成するが、[REE]/[腐植物質]比が大きい場合、配位数が小さく弱い結合サイトに REE が結合することが推定された [73-75]。このことは、[REE]/[腐植物質]比に伴い錯生成定数や結合サイトが変化することを意味し、地下環境での REE と他の競合イオンの総濃度と腐植物質の濃度比が、金属イオンと腐植物質の結合サイトや安定性を支配することを示している。また、類似の手法を用いて、REE とバクテリアとの相互作用に関する研究も進めた。

3.6.2 腐植物質中の Fe の存在状態

3.6.1 と関連して、Fe は(水)酸化物ではなくイオンとして存在した場合、腐植物質と安定な錯体を生成するため、腐植物質中の Fe の状態は、他の微量元素と腐植物質の錯生成を記述する上で重要である。1 例として、国際腐植物

質学会が頒布する Suwannee 川河川水のフミン酸とフルボ酸に含まれる Fe の状態を XAFS 法で調べた結果、Fe は(水)酸化鉄の状態ではなくカルボン酸錯体として存在していることがわかった[76]。この錯体状態で存在している Fe は、腐植物質とその他の微量元素との錯体の安定性を減少させる効果を持ち、その程度を錯生成モデル (Windermere Humic Aqueous Model : WHAM) [77]で定量化した。

3.6.3 地層中での I の有機化-無機化反応

TRU 廃棄物の処分において重要になる I の地層中での挙動を水-土壌・堆積物系で調べ、固相中の I の化学種 (有機態、無機態) を XAFS 法で決定した。その結果、酸化的環境で無機 I は、バクテリアなどの関与により、腐植物質などの高分子有機物に共有結合で取り込まれる一方、還元的环境では有機 I から無機 I が脱離・溶解する反応が支配的となることがわかった[78,79]。(高橋)

3.7 筑波大学

有機無機複合体の形成がコロイド促進型の汚染物質移動に関わる観点としては、1)化学物質の界面相への濃縮、2)キャリアとしてのコロイド粒子の表面改質に伴うコロイド安定性の変化、さらに3)マトリクス界面の濡れ性の変化に伴う選択流路の形成などによる水移動機構の変化、の3点の理解が重要である。

3.7.1 コロイド粒子安定性への寄与

環境中におけるさまざまな化学物質の動態に関わる腐植物質の機能を整理し解析していくうえでの着目すべき点は、腐植物質が界面活性剤の機能と高分子電解質の性質を内在する分子構造を有していることである。両者に共通する学術上の問題は、疎水性相互作用と荷電の効果によってもたらされると推測される変化について、明確な熱力学的な解法が見つかっていない点である。

腐植物質の収着によりコロイド粒子は、静電的な効果の増強と立体的障害によって分散し易くなる。この事実は、海水環境下でも有機物が多いと沈殿が生じにくいことなどから指摘されていたが、最近の原子間力顕微鏡 (AFM) の測定結果[80]から決定的なものとなった。一方、同じ腐植物質分子が同時に2個以上のコロイド粒子に収着する場合もあり、このとき粘土粒子は互いに架橋しあって凝集する。このような凝集分散挙動は、コロイドとともに底泥や浮遊懸濁態の移動に直接関わる因子と考えられる。

3.7.2 マトリクス界面の濡れ性の変化

森林土など有機物の多い土壌では、顕著な撥水性が出現しフィンガー流が生じることが報告されている[81]。撥水性の出現は、フミン酸が有する界面活性剤の機能によって疎水基を気相側へ向けた収着形態によって、土壌細孔に多くの空気を保持する結果になり、そのことによって接触角がより疎水性側にシフトすることとして理解できる[82]。フィンガー流の形成は土壌マトリクス内部の水理学的な条件の質的变化を意味し、コロイドの輸送の観点からは無視できない要素である。

3.7.3 コロイド促進型輸送のモデル実験

以上によって、有機物の収着とそれに伴うコロイド界面化学的な協同現象、さらに誘発されるコロイド粒子の凝集

分散挙動は地層中の汚染物質の輸送の支配因子であることが示された。しかし、その挙動がコロイド粒子同士の相互作用、さらには腐植物質の収着効果によって流体力学的な因子とともにどのようにして出現しているかは明らかではない。このような観点から筑波大学では、流体力学的な場におけるさまざまなコロイド界面現象の解析に取り組んでいる。コロイド促進型の汚染物質移動と直接的に関係のある問題として、山下はフミン酸の溶解析出とコロイド粒子の安定性は本質的に同じであることを示し[83]、白鳥は標準砂を充填したカラムへのカオリナイトの通過特性が、腐植物質の共存によって沈着されにくく、また剥離されやすくなることを示した[84]。また、日下はカラム実験では解析できないコロイド粒子の沈着と剥離の素過程が、マイクロ流体技術の適用によって追跡できることを示した[85]。(足立)

3.8 産業技術総合研究所

核種移行に深部地下水環境の天然無機・有機物コロイドが影響を与える可能性を踏まえて、立地調査の一貫としてのコロイド調査手法の妥当性の検証および地下水移行シナリオにコロイドを考慮するか否かの判断基準の明確化が、安全規制支援研究に求められている。

産業技術総合研究所・深部地質環境研究コアが取り組んでいる研究課題として、地下原位置での無機・有機物コロイドの存在の有無および化学形態の把握に資する分析手法の有効性や定量性の検討、および、概要調査時に想定される地表からのロングレンジの掘削調査、または精密調査時に想定される坑道からのショートレンジの水平掘削調査における人為的擾乱が原位置コロイド特性に及ぼす影響評価が挙げられる。これらの課題の一部は、原子力機構・瑞浪超深地層研究所との共同研究の一環として実施されており、平成 22 年度はコロイド・有機物・微生物を対象としたショートレンジの水平掘削調査を深度 300 m 研究アクセス坑道と 100 m 計測横坑で実施した。具体的には、

- 1) 高圧状態を維持した限外ろ過によるサイズ分画を行った原液とろ液の微量元素分析によるコロイドの化学組成と相関する元素の特定 [49]
- 2) ろ過膜上に捕集されたコロイドのナノ二次イオン質量分析計 (NanoSIMS) ・高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) ・AFMを用いたナノメータースケールにおける元素マッピングと鉱物学的解析 [86]
- 3) 地下水中の腐植物質を対象とした三次元蛍光分光光度測定・高速液体サイズ排除クロマトグラフィー分析 (HPSEC) [5] ・熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析 (Py-GC MS) を瑞浪超深地層研究所で採取された地下水を対象に行っている。

上記の取り組みに加えて、限外ろ過膜の超薄片を収束イオンビーム法 (FIB) により作成し、ろ過膜上に捕集されたコロイドの NanoSIMS による化学・鉱物組成の測定結果 (Fig.3) に基づき有機・無機コロイドを定量する試み[87]や、核種-コロイド錯体の安定度定数の室内試験に必要な量のコロイドを、坑道の採水装置を用いて分離精製する手法の検討を行っている。(鈴木、渡部)

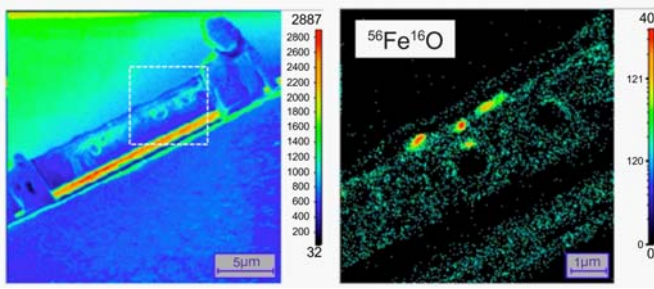


Fig. 3 NanoSIMS mapping of total ions (left) and $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ (right) from a focused ion beam milled membrane filter (10000Da) with groundwater colloids [87]. A dotted square in the left panel was analyzed for $^{56}\text{Fe}^{18}\text{O}$.

4 地下水コロイド研究の今後の展開

4.1 コロイド評価の体系化

3章で紹介したように、コロイドに関する研究は、大学ならびに研究機関において基礎基盤が蓄積されているとともに、地下研究施設を活用した知見の収集が進められつつある。これらの知見を放射性廃棄物処分の安全評価に集約させていくためには、コロイド評価の全体像を把握したうえで、反映先を明確にした取り組みが効果的である。

10万年以上にも及ぶ処分システムの安全評価においては、対象とする時間スケールでコロイドの生成や核種移行への影響は異なる。また、処分システムにおけるコロイドの生成、核種移行への影響は、対象とする領域および地質、地下水の性質等でも異なる。したがって、コロイドの影響評価のための研究は、時間スケールと対象とする領域の雰囲気や状態を反映したものである必要がある。

時間スケールと対象領域に応じてポイントとなるコロイド研究課題の関与をFig.4に整理した。処分場閉鎖後、初期に期待されたような処分場領域の冠水・膨潤等が達成され、健全な人工バリアが成立した場合、緩衝材領域でベントナイト起源のコロイドが生成する。その後、オーバーパックの腐食に伴い、鉄起源のコロイドが生成する。数千年から数万年のオーダーでは、オーバーパック腐食の進展に伴い、ガラス固化体と地下水が接触し、シリカベースのコロイドが生成する。ここまでは、バリア材を起源とするコロイドの生成が評価事象となる。ガラス固化体と地下水が接触すると同時に放射性核種が地下水へ溶解し、真性コロイド、擬似コロイドを形成する。擬似コロイドは、ベントナイト - CSH - Fe - シリカ・コロイドと放射性核種との複合的相互作用によって生成するため、この段階ではコロイドと放射性核種の反応が主な評価事象となる。また、同時に人工バリア領域での放射性核種コロイドの拡散、起着、フィルトレーション現象の発現、とくに緩衝材によるフィルトレーションが重要な評価事象である。さらに、数万年以降、期待される緩衝材のバリア機能が消失した場合、天然起源のコロイドが人工バリア領域に侵入するため、天然起源のコロイドの関与が主な評価事象となる。

このように、コロイド評価は、どの時間スケールとどの

領域を対象とするかで、評価対象とすべきコロイドや条件を絞り込むことが可能である。一方、コロイドの環境動態を実験室で理解するには、フィールドとの空間スケールの違い、時間スケール、境界設定、雰囲気の違いなどの制約のために限界がある。(田中、新堀)

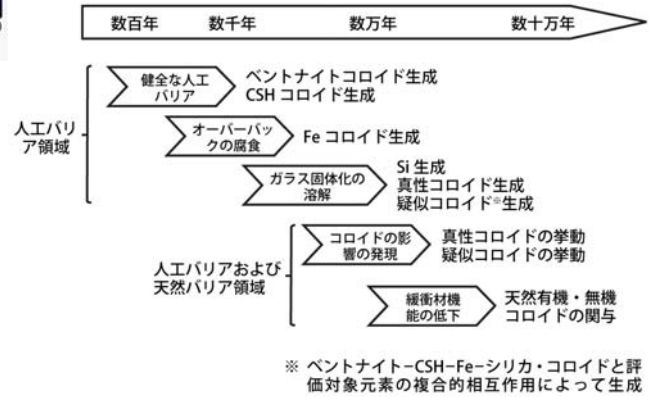


Fig. 4 Colloid evaluation concept for geological disposal.

4.2 フィールド調査-実験室研究の連携

多くの地下水コロイド研究では、実験室において合成されたコロイド、あるいは、天然環境から回収されたコロイドを物理・化学的操作によって精製したものが用いられてきた。このようなコロイド研究の目的は、十分にキャラクタライズされ、かつ、均質なコロイドを用いて、核種の到着やコロイドの凝集・分散、移行等の重要な素過程に関するメカニズムの解明やモデルの構築・高度化を進めることである。この点において、複雑な天然環境でのコロイドのふるまいを理解可能な程度まで分解するという還元論的なアプローチに立脚していると言える。しかし、実環境では、種類(有機、無機;結晶性、非晶質)、形状(繊維状、粒子状、シート状)、活性な(表面)官能基の種類と量など、さまざまな点において多様なコロイドが共存している[88]。また、ある特定のコロイドに分類されたとしても、腐植物質のように、構成粒子のサイズや構造に幅がある、つまり、不均質であることも挙げられる[89]。このような不均質性は異種コロイドの複合体に対しても当てはまり、実際に、環境中から採取された無機(鉱物)コロイドの表面が腐植物質のような有機コロイドで覆われていることが知られている[90]。

このように多様かつ不均質なコロイドが核種の移行に与える影響を理解、モデル化するうえで、上述の還元論的アプローチのみでは限界もある。つまり、合成や精製されたコロイドでは、天然の場におけるコロイドの凝集・分散状態や他のコロイドやイオン、分子との相互作用などの情報が失われてしまい、そのような情報が素過程の単純な線形和では表し得ないことが想定される[52]。したがって、実験室における“モデル”コロイドを用いた研究と並行して、天然環境におけるコロイドの状態をできるだけ保持した研究を行い、観察された特性および主要プロセスと室内試験結果を比較検証するといった逆方向のアプローチも同時に求められる。

放射性廃棄物の地層処分の対象となる地下300 m以深のコロイドを採取するためには、地表からボーリングを行うか、あるいは、前述した原子力機構で現在進められている瑞浪と幌延地域の地下研究施設（URL）を利用できる[91-93]。いずれの場合も、コロイドの凝集・分散状態の変化や収着質の脱離、新たなコロイドの生成といった試料採取自体に起因する二次的影響を排除するために、可能な限り試料の物理的（温度、圧力）、化学的条件（pH、Eh）を保持したサンプリングを行うことが不可欠である。換言すれば、サンプリングの柔軟性、原位置での分析・試験の可能性の点から、今後、我が国における深部地下水コロイド研究のハブ拠点としてURLが果たす役割が重要となってくる。瑞浪と幌延地域のURLでは、前述のように原位置の高水圧条件を利用した限外ろ過手法や化学条件を維持した試料採取方法などの開発が進められているが、今後、原位置試験による核種のアナログ元素を使用したコロイドの元素担持（擬似コロイド生成）・輸送能力の直接的観察や室内実験で取得されたパラメータの検証といった試験研究を、組織間で相互補完しながら連携して行うことでコロイド研究を効果的に展開していくことが可能になる。（斉藤、濱、岩月）

4.3 ネットワーク構築の必要性

これまで述べてきたように、コロイド研究においてはさまざまな観点からの研究が必要不可欠である。そのため、原子力機構と東京大学、金沢大学、あるいは電力中央研究所との共同研究等、ある程度の連携研究は進んでいる。今後はそれぞれの研究機関の研究を相互に尊重しつつも、原子力機構、大学および民間企業間のさらなる共同研究等を通じて、次の点についての意見交換が必要と考える。

- 1) 処分の性能評価に資する知見としてのレビュー
- 2) 理解が不十分あるいは適切でない現象の洗い出し
- 3) 今後の研究の方向の取りまとめ

連携研究『地層処分の実力を示す』ネットワーク』は、その意見交換の場として具体化されたものである。なお、このネットワークでは自立的に外部資金を獲得しながらも、研究施設や設備を原則として相互に無償利用できる。

当ネットワークにおけるこれまでのコロイドに関する意見交換では、固相、核種および腐植物質などの三元系における検討、とくに腐植物質等の有機コロイドと核種との相互作用に及ぼす核種濃度や共存イオンの影響、サイト決定後におけるサンプリングの範囲はどの程度の規模で行うかなどに課題があるとの指摘がなされている。その中で、核種（金属イオン）濃度の影響については、実験系では高い濃度での実験が多く、不均一な有機系コロイドでは金属イオン濃度が高くなるほど錯生成が弱くなる傾向もある。また、4.1で述べたように、処分システムという人工構築物由来のコロイドやその問題になる時間枠の明確化と共有、さらに4.2で述べた自然界からの知見が重要であり、これらの意見・情報の共有化が当ネットワークを通じてなされ、個々の研究にフィードバックされている。（新堀、長尾）

5 まとめ

我が国におけるコロイド研究は、知見の共有化と研究の効率性という観点においては、これまで専門家集団としてのネットワークが十分に活用されているとはいえなかった。本総説では、コロイド研究について科学的基盤の充実と多角的見地からの知見の活用を図るため、各機関における取り組みと知見の共有化の現状を再確認するとともに、我が国におけるコロイド研究の方向性について共通認識の明確化を図った。これにより、専門家集団としての科学的基盤の構築と知見の信頼性向上を効率的に進められることが今後期待できる。

地層処分の実現に向けて、研究実施者は、処分事業者側や安全規制側に対し必要な研究課題や基盤研究成果を事業の進展に応じて提示していくことが重要である。他方、成果の利用者である処分事業者側や安全規制側には、基盤研究成果を活用し、安全評価の考え方や手法、知見の取捨選択の判断、安全理論の構築を整備していくことを期待する。これらの需給関係を効率的に進めるためには、今後より広範囲のネットワークにおける認識の共有化が必要である。

本総説を取りまとめるにあたって行ってきた、関係者間での意見交換や方向性の整理を通じて、個々の知見を補完、統合化する技術も必要であることがわかる。また、地層処分の実現には科学的・技術的背景などの透明性や追跡性が求められ、コロイドに関する先端科学的な知見も、ステークホルダをはじめ非専門家に伝わる形に整理されなければならない。その意味での実効的なネットワークのあるべき姿もさらに議論していくことが求められる。（田中、新堀、長尾）

謝辞

本総説は、『地層処分の実力を示す』ネットワーク』のコロイド関係のサブグループが、地下水コロイド研究の現状の理解と実質的な連携を目指して取りまとめたものである。本総説の作成には、関係各位のご理解とご支援なしでは成り立たなかった。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] Backhus, D. A. et al.: Sampling colloids and colloid-associated contaminants in groundwater. *Ground Water* **31**, 466-479 (1993).
- [2] Vilks, P., Bachinski, D. B.: Characterization of organics in Whiteshell Research area groundwater and the implications for radionuclide transport. *Appl. Geochem.* **11**, 387-402 (1996).
- [3] Buckau, G. et al.: Origin and mobility of humic colloids on the Gorleben aquifer system. *Appl. Geochem.* **15**, 171-179 (1999).
- [4] Kuno, Y. et al.: Natural colloids in groundwater from a

- bentonite mine- Correlation between colloid generation and groundwater chemistry-. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **713**, 841-848 (2002).
- [5] 長尾誠也 他: 岐阜県東濃地域の地下水から分離精製した溶存腐植物質の特性. 原子力バックエンド研究 **15**, 77-86 (2009).
- [6] Plaschke, M. et al.: Size characterization of bentonite colloids by different method. *Anal. Chem.* **73**, 4338-4347 (2001).
- [7] 松本一浩 他: 緩衝材の浸食現象評価-ベントナイトコロイドの生成挙動-. JAEA-Research 2008-097 (2009).
- [8] Ryan, J. N., Elimelech, M.: Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surf. A* **107**, 1-56 (1996).
- [9] McCarthy, J. F., Zachara, J. M.: Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 496-502 (1989).
- [10] Kersting, A. B. et al.: Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature* **397**, 56-59 (1999).
- [11] Gustavson, K. E., Harkin, J. M.: Comparison of sampling techniques and evaluation of semipermeable membrane devices (SPMDs) for monitoring polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4445-4451 (2000).
- [12] Sakamoto, Y. et al.: The migration behavior of Np(V) in sandy soil and granite media in the presence of humic substances. *Radiochim. Acta* **88**, 651-656 (2000).
- [13] Kurosawa, S., Ueta, S.: Effects of colloids on radionuclide migration for performance assessment of HLW disposal in Japan. *Pure Appl. Chem.* **73**, 2027-2037 (2001).
- [14] Nagao, S. et al.: Molecular size distribution of Pu in the presence of humic substances in river and groundwaters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **273**, 135-139 (2007).
- [15] Niibori, Y. et al.: An experimental approach on the effect of rock alteration on sorption behavior. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **932**, 951-958 (2006).
- [16] Kirishima, A. et al.: Simplified modeling of the complexation of humic substance for equilibrium calculations. *J. Nucl. Sci. Technol.* **47**, 1044-1054 (2010).
- [17] 放射性廃棄物処分安全研究のためのネットワーク実行委員会: 「放射性廃棄物処分安全研究のためのネットワーク」第2回情報交換会講演資料等. JAEA-Conf 2007-009 (2007).
- [18] Lead, J. R., Wilkinson, K. J.: Environmental colloids and particles: Current knowledge and future developments. In: *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, Volume 10 (eds K. J. Wilkinson et al.), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp.1-15 (2007).
- [19] 中垣正幸: 表面状態とコロイド状態, 現代物理化学講座9, 東京化学同人(1968).
- [20] Bitea, C. et al.: Study of the generation and stability of thorium(IV) colloids by LIBD combined with ultrafiltration. *Colloids Surf., A* **217**, 63-70 (2003).
- [21] Sasaki, T. et al.: Solubility measurement of zirconium(IV) hydrous oxide. *Radiochim. Acta* **4**, 489-494 (2006).
- [22] Marley, N. A. et al.: Evidence of radionuclide transport and mobilization in a shallow, sandy aquifer. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2456-2461 (1993).
- [23] Caro, F., Mankarios, G.: Pre-assessment of the speciation of ^{60}Co , ^{125}Sb , ^{137}Cs and ^{241}Am in a contaminated aquifer. *J. Environ. Radioactivity* **77**, 29-46 (2004).
- [24] Moulin, V., Ouzounian, G.: Role of colloids and humic substances in the transport of radioelements through the geosphere. *Appl. Geochem.* **1**, 179-186 (1992).
- [25] Moulin, V., Moulin, C.: Fate of actinides in the presence of humic substances under conditions relevant to nuclear disposal. *Appl. Geochem.* **10**, 573-580 (1995).
- [26] Nagao, S. et al.: Migration behavior of Eu(III) in sandy soil in the presence of dissolved organic materials. *Radiochim. Acta* **82**, 205-211 (1998).
- [27] Yamaguchi, T. et al.: Diffusive transport of neptunium and plutonium through compacted sand-bentonite mixtures under anaerobic conditions. *Radiochim. Acta* **95**, 115-125 (2007).
- [28] Iijima, K., et al.: Sorption behavior of americium onto bentonite colloid. *Radiochim. Acta* **96**, 721-730 (2008).
- [29] Buck, E.C., Bates, J.K.: Microanalysis of colloids and suspended particles from nuclear waste glass alteration. *Appl. Geochem.* **14**, 635-653 (1999).
- [30] Ramsay, J. D. F. et al.: Physical characteristics and sorption behavior of colloids generated from cementitious systems. *Radiochim. Acta* **44/45**, 119-124 (1988).
- [31] Fujita, T. et al.: Observation and characterization of colloids derived from leached cement hydrates. *J. Contam. Hydrol.* **61**, 3-16 (2003).
- [32] Niibori, Y. et al.: Dependence of the dynamic behavior of supersaturated silicic acid on the surface area of the solid phase. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1124**, 319-324 (2009).
- [33] Niibori, Y. et al.: A calculation of spatial range of colloidal silicic acid deposited downstream from the alkali front. *J. Power and Energy Systems* **6**, 140-150 (2012).
- [34] Tanaka, T., Mukai, M.: Numerical simulation on the influence of humic complexation on the migration of radionuclide through porous media - A consideration on sensitivity of the analytical parameters. *Humic Substances Res.* **5/6**, 35-44 (2009).
- [35] Terashima, M. et al.: Structural characteristics of deep groundwater humic substances in Horonobe Area, Hokkaido, Japan. *Proceedings of the 15th Meeting of the International Humic Substances Society*, Volume 3, Tenerife, Spain, June 27-July 2, pp.24-27 (2010).
- [36] 飯島和毅 他: Np(IV)とフミン酸の錯生成挙動. JNC TN8400 2004-005 (2004).
- [37] 寺島元基 他: 北海道幌延地域の深部地下水から分

- 離・精製した溶存腐植物質に対する Eu(III)の結合性. 日本腐植物質学会第 25 回講演会要旨集, 兵庫県立大学, 11 月 25-26 日, p.7-8 (2009).
- [38] Kitamura, A. et al.: JAEA thermodynamic database for performance assessment of geological disposal of high-level radioactive and TRU wastes. JAEA-Data/Code 2009-024 (2010).
- [39] Seida, Y. et al.: Influence of humic acid on Se and Th sorption on sedimentary rock. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1124**, 567-572 (2009).
- [40] Iijima, K. et al.: Diffusion behavior of humic acid in compacted bentonite: Effect of ionic strength, dry density and molecular weight of humic acid. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1124**, 263-270 (2009).
- [41] 黒澤進 他: コロイドプローブ原子間力顕微鏡による NaCl 水溶液中のモンモリロナイト粒子の相互作用力の測定. 日本原子力学会和文論文誌 **5**, 251-256 (2006).
- [42] 久野義夫 他: 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. 原子力バックエンド研究 **15**, 117-129 (2009).
- [43] Iijima, K. et al.: Reversibility and modeling of adsorption behavior of cesium ions on colloidal montmorillonite particles. *Appl. Clay Sci.* **49**, 262-268 (2008).
- [44] Iijima, K. et al.: Sorption behavior of americium onto bentonite colloid. *Radiochim. Acta* **96**, 721-730 (2008).
- [45] Kuno, Y., Sasamoto, H.: Migration behavior of bentonite colloids through a fractured rock. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1124**, 581-586 (2009).
- [46] 久野義夫, 笹本広: 岩石亀裂中でのコロイドに助長された核種移行に関する解析検討. JAEA-Research 2009-071 (2010).
- [47] 久野義夫, 笹本広: 地下水中のコロイドの特性評価に及ぼす水質擾乱影響の予察的検討. JAEA-Research 2008-016 (2008).
- [48] Asai, D. et al.: Development of new ultra-filtration techniques maintaining in-situ hydrochemical conditions for colloidal study. *Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management*, Volume 2, ICEM2010-40074, pp. 213-220 (2010).
- [49] Kozai, N. et al.: Characterization of saline groundwater at Horonobe, Hokkaido, Japan by SEC-UV-ICP-MS: Speciation of uranium and iodine. *Water Res.* **47**, 1570-1584 (2013)
- [50] Saito, T. et al.: Application of parallel factor analysis for time-resolved laser fluorescence spectroscopy: Implication for metal speciation study. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5055-060 (2010).
- [51] Hattori, T. et al.: The structure of monomeric and dimeric uranyl adsorption complexes on gibbsite: A combined DFT and EXAFS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5975-5988 (2009).
- [52] Saito, T. et al.: Analysis of copper binding in the ternary system Cu²⁺/humic acid/goethite at neutral to acidic pH. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4886-4893 (2005).
- [53] Saito, T. et al.: Adsorption of humic acid on goethite: Isotherms, charge adjustments, and potential profiles. *Langmuir* **20**, 689-700 (2004).
- [54] 山本昌寿 他: 流動場分画法を用いた核種-フミン酸の相互作用に関する研究. 日本原子力学会2010年春の年会要旨集, 茨城大学, 3月22-24日, p.420 (2010).
- [55] Sasaki, T. et al.: Solubility measurement of zirconium(IV) hydrous oxide. *Radiochim. Acta* **4**, 489-494 (2006).
- [56] Moriyama, H. et al.: Systematics of Hydrolysis Constants of Tetravalent Actinide Ions. *J. Nucl. Sci. Technol.* **42**, 626-635 (2005).
- [57] Moriyama, H. et al.: Systematics of polymeric hydrolysis constants of actinide ions. *J. Alloy. Comp.* **408**, 1302-1304 (2005).
- [58] Sasaki, T. et al.: Detection of polynuclear zirconium hydroxide species in aqueous solution by desktop ESI-MS. *J. Nucl. Sci. Technol.* **47**, 1211-1218 (2010).
- [59] Sasaki, T. et al.: Complex formation and solubility of Pu(IV) with malonic and succinic acids. *Radiochim. Acta* **97**, 193-197 (2009).
- [60] Kobayashi, T.: Zirconium Solubility in Ternary Aqueous System of Zr(IV)-OH-carboxylates. *J. Nucl. Sci. Technol.* **46**, 142-148 (2009).
- [61] Kubota, T. et al.: A study of the interaction of neptunium (V) with polyacrylic acid by solvent extraction. *Radiochim. Acta* **83**, 15-20 (1998).
- [62] Tochiyama, O. et al.: Complex formation of Np(V) with humic acid and polyacrylic acid. *Radiochim. Acta* **88**, 547-552 (2000).
- [63] Kirishima, A. et al.: Complex formation of calcium with humic acid and polyacrylic acid. *Radiochim. Acta* **90**, 555-561 (2002).
- [64] Tochiyama, O. et al.: Modeling of the complex formation of metal ions with humic acids. *Radiochim. Acta* **92**, 559-565 (2004).
- [65] Kirishima, A. et al.: Determination of the phenolic-group capacities of humic substances by non-aqueous titration technique. *Talanta* **79**, 446-453 (2009).
- [66] 電気事業連合会: TRU 廃棄物処分技術検討書 一第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ一. JNC TY1400 2005-013 FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005).
- [67] Iler, R.: Coagulation of colloidal silica by calcium ions, mechanism, and effect of particle size. *J. Colloid Interface Sci.* **53**, 476-488 (1975).
- [68] Chida, T. et al.: Deposition rates of polysilicic acid with up to 10⁻³ M calcium ions. *Appl. Geochem.* **22**, 2810-2816 (2007).
- [69] Nagao, S. et al.: Characteristics of humic substances in a saline groundwater in Boso Peninsula, Japan. *Entering the Third Millenium with a Common Approach to Humic*

- Substances and Organic Matter in Water, Soil and Sediments*. Volume 2, Toulouse, France, July 24-28, pp.1141-1146 (2000).
- [70] Nagao, S. et al.: Characteristics of humic substances in the Kuji River waters as determined by high-performance size exclusion chromatography with fluorescence detection. *Water Res.* **37**, 4159-4170 (2003).
- [71] 長尾誠也 他: 新第三系ウラン鉱微地における地下水溶存有機物の蛍光特性. 原子力バックエンド研究 **15**, 69-76 (2009).
- [72] Nagao, S. et al.: Association of Am with humic substances isolated from river waters with different water quality. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **255**, 459-464 (2003).
- [73] Yamamoto, Y. et al.: Systematic change in relative stabilities of REE-humic complexes at various metal loading levels. *Geochem. J.* **44**, 39-63 (2010).
- [74] Takahashi, Y. et al.: A rare earth element signature of bacteria in natural waters? *Chem. Geol.* **244**, 569-583 (2007).
- [75] Takahashi, Y. et al.: EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacterial cell surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5443-5462 (2010).
- [76] Yamamoto, Y. et al.: Speciation of iron in humic substances by X-ray absorption fine structure and its effect on the complexation between humic substances and trace metal ions. *Chem. Lett.* **38**, 278-279 (2009).
- [77] Tipping, E., Hurley, M. A.: A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3627-3641 (1992).
- [78] Shimamoto, Y. S., Takahashi, Y.: Superiority of K-edge XANES over L_{III}-edge XANES in the speciation of iodine in natural soils. *Anal. Sci.* **24**, 405-409 (2008).
- [79] Shimamoto, Y. S. et al: Formation of organic iodine supplied as iodide in a soil-water system in Chiba, Japan. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2086-2091 (2011).
- [80] Luke. M. M. et al.: Forces between colloid particles in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3303-3308 (2003).
- [81] 小林正弘: 撥水性が森林土壌中の水の移動と貯留に及ぼす影響に関する研究. 東京大学学位論文 (2007).
- [82] 足立泰久, 熊谷光弘: イモゴライト膜の作成とフミン酸吸着による撥水性の出現. 日本腐植物質学会第26回講演会要旨集, 筑波大学, 11月29-30日, p.37-38 (2010).
- [83] 山下祐司: ガラスビーズおよび鹿沼土を充填したカラムを通過するモデルコロイド粒子の移動特性. 筑波大学学位論文 (2008).
- [84] 白鳥克哉: 腐植粘土複合体の表面荷電特性と土壌中での移動特性に関する研究. 筑波大学学位論文 (2011).
- [85] 日下靖: マイクロ流体技術を用いた単一円柱コレクターに対するコロイド沈着現象の解析. 筑波大学学位論文 (2011).
- [86] Suzuki, Y. et al.: Nanometer-size products of uranium bioreduction. *Nature* **419**, 134 (2002).
- [87] 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア: 地質処分に係る地質情報データの整備. 平成22年度事業報告書(2010).
- [88] Lead, J. R., Wilkinson, K. J.: Aquatic colloids and nanoparticles: Current knowledge and future trends. *Environ. Chem.* **3**, 159-171 (2006).
- [89] Buffle, J.: *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*. Ellis Horwood, Chichester (1985).
- [90] Tipping, E., Cooke, D.: The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite in freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 75-80 (1982).
- [91] 日本原子力研究開発機構: 高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する知識基盤の構築—平成17年取りまとめ—分冊1 深地層の科学的研究, JNC TN1400 2005-014 (2005).
- [92] 太田久仁雄 他: 幌延深地層研究計画における地上からの調査研究段階(第1段階)研究成果報告書 分冊「深地層の科学的研究」, JAEA-Research 2007-044 (2007).
- [93] 三枝博光 他: 超深地層研究所計画における地表からの調査予測研究段階(第1段階)研究成果報告書, JAEA-Research 2007-043 (2007).