

## 放射性廃棄物地層処分の核種移行評価におけるコロイドの影響

黒澤進\* 上田真三\* 久野義夫\*\* 油井三和\*\* 長崎晋也\*\*\*

放射性廃棄物地層処分の安全性評価のためには、地層処分環境下での核種移行に及ぼすコロイドの影響を評価することが必要である。本稿では、放射性廃棄物処分系におけるコロイドの生成、核種移行に及ぼすコロイドの影響、移行モデルに関して近年の研究をまとめた。核種コロイドは放射性廃棄物の溶出液に含有されるが、ベントナイト系緩衝材で移行を抑制することができる。核種移行に及ぼすフミン、微生物のコロイドの影響についても評価が必要であり、有機物、微生物および核種の相互作用に関する研究が課題である。ベントナイトおよびセメントからのコロイドの生成についても検討されたが、核種移行において議論するためにはデータが不十分である。コロイドが共存する場合の核種移行を予測するためには、核種-コロイド-岩盤の3相間の平衡に関するモデル化が重要である。

**Keywords:** 放射性廃棄物処分, コロイド, コロイド移行, 核種移行

It is necessary to evaluate the influence of colloids on radionuclide transport in geologic environments relevant to safety assessment of radioactive waste geological disposal. This report summarizes the recent researches from the viewpoint of colloids generation in radioactive waste disposal system, influence of the colloids on the radionuclide transport and transport model. The colloid of radionuclide could be originated in the waste dissolution. It could be retained in the engineered barrier system. The influence of humic and biological colloids on radionuclide migration should be estimated, thus the researches on the interaction of organic matter, microbe and radionuclide are required. Colloid generation from bentonite and cement material has been investigated, however the data are not sufficient to discuss the significance in radionuclide transport. To simulate the radionuclide migration behavior under existence of colloids, the modeling of the equilibrium among three phases (radionuclide-colloid-rock) is important.

**Keywords:** radioactive waste disposal, colloids, colloid transport, radionuclide migration

## 1 はじめに

放射性廃棄物の地層処分システムにおける安全性評価(核種移行評価)では、核種は地下水中にイオンとして溶解し、移流・拡散により移行するものとして評価されている。しかし、実際の処分環境下では、①核種イオンの加水分解等により生成する真性コロイド、②地質媒体が地下水に溶解するプロセスにより生成する地下水コロイド、③処分場構成材と地下水との接触に起因して生成するコロイド、および④核種イオンおよび核種の真性コロイドが上記②および③のコロイドに収着して形成する擬似コロイドが存在すると考えられる。また、近年の研究では、地下水中に溶解した核種イオンがコロイド化した場合、地下水中での核種の移行はイオンの場合の移行特性とは異なり、コロイドの移行特性に伴って促進されることが観測された例もある[1-5]。したがって、地層中における物質移行にはコロイドの存在が大きく関与すると考えられ、地層処分システムにおける核種移行評価に関しては、コロイドの影響を考慮した評価が必要である。

そこで、著者らは、処分環境下で存在するコロイドの特徴や地層中におけるコロイドの移行特性について、核種

移行への影響評価の観点から、これまでに得られている知見[6]および最近の実験報告をまとめるとともに、今後どのような研究が必要であるか検討を行った。

## 2 処分環境下で存在するコロイドの種類

地層処分システム環境下で存在すると考えられるコロイドの種類を、①真性コロイド、②地下水コロイド、③処分場構成材を起源とするコロイド、および④擬似コロイドに分類し、以下にその生成挙動や特徴を記述する。

## 2.1 真性コロイド

核種の真性コロイド生成に関する研究は、Kimにより体系的に取りまとめられている[7]。ここでは、そのKimの報告を中心に、またこれまでに国内で得られている知見を紹介する。

コロイドは、一般的に過飽和状態で溶解する化学種の凝集、あるいは均質的な核生成と結晶成長のプロセスによって生成する。このプロセスは、イオンの加水分解傾向に依存する。例えば、アクチニド(An)元素の場合の加水分解傾向は、 $An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO_2^+$ の順であることから、アクチニドイオンが真性コロイドを生成する相対的傾向もそれと同様である。また、アクチニドイオンのコロイド生成挙動については、次のことが確認されている[7,8]。

- ① An(IV):  $An^{4+}$ は水溶液中で最も不安定であり、 $pH = 1$ においても容易にコロイドを生成する。
- ② An(VI):  $AnO_2^{2+}$ も加水分解傾向が強いことから、コロイドを生成し易い。既往の研究では、水溶液中で $AnO_2^{2+}$ の水酸化物が重合することが報告されている。
- ③ An(III):  $An^{3+}$ のコロイド生成については、 $Am^{3+}$ のコロイド生成が実験により確認されている。その実験では、

Influence of colloids on radionuclide migration assessment for radioactive waste geological disposal, by Susumu Kurosawa (skurosaw@mnc.co.jp), Shinzo Ueta, Yoshio Kuno, Mikazu Yui and Shinya Nagasaki

\*三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター Naka Research Center, Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation

〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山 1002-14

\*\*核燃料サイクル開発機構 東海事業所 Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

\*\*\*東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境学専攻 Department of Environmental Studies, The Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

pH > 6 で,  $\text{Am}(\text{OH})_3$  の沈澱の溶解においてコロイドが生成することが確認されている。

- ④  $\text{An}(\text{V})$ :  $\text{AnO}_2^+$  は, 核種イオンの中で加水分解に対して最も安定である。低い実効電荷のため, pH = 10 まで加水分解されず, コロイドは生成しないものと考えられる。

また, 国内の研究例として, 古屋らによるガラス固化体からの核種の浸出挙動に関する研究では, ガラスマトリクスの溶解は共存物質(マグネタイト, ベントナイト)の影響により促進され, コロイドとして浸出する Pu や Np の量が増加することが報告される[9]。

一方, 核分裂生成物元素については, 核種移行評価上, 支配核種に挙げられる Cs および Tc[10]は, これら元素を含む模擬ガラス固化体の浸出試験の結果においてコロイドを生成し難いことが確認されている[11,12]。

## 2.2 地下水コロイド

地下水コロイドは, 無機コロイド, 有機コロイドおよび生体コロイド(主として微生物)に分けられる。無機および有機コロイドは比較的粒径が小さく(< 450 nm), 生体コロイドは粒径が比較的大きい(> 450 nm)とされる[13,14]。以下に, その大略を記述する。

- ① 無機コロイド[15-18]: 地下水での無機コロイドの例としては, シリカ, 水酸化鉄, 水酸化アルミニウム等が挙げられる。これらコロイドの生成は, 地下水での地質媒体の溶解, 加水分解プロセスや, 地下水の水力学的な条件の変化による地質媒体からの粒子の放出, 細分が主要なプロセスと考えられる。コロイドの安定性については地下水の液性に依存するが, シリカコロイドについては一般的な地下水中で安定に長時間分散することができる。
- ② 有機コロイド[19,20]: 地下水での有機高分子は, 地層中および地下水における生物学的起源の物質の変質あるいは続成作用により生成する。続成作用の中間段階での物質は, 親水性の官能基-COO<sup>-</sup>, -NH<sub>2</sub>, -RNH, -RS<sup>-</sup>, -ROH, -RO<sup>-</sup>を含み, 水溶液中で高分子電解質として存在する。それらの多くはフミン酸およびフルボ酸等のフミン物質に分類され, 金属イオンの多くは, 錯形成またはイオン交換によりフミン物質と結合すると考えられる。また, 核種の真性コロイドも脱水反応によりフミン物質に吸着され, 生成したフミンコロイドは, その化学的特性から無機コロイドより水溶液中で安定に分散するものと考えられる。
- ③ 生体コロイド[21,22]: 生体コロイドとは, 地層中および地下水中に生息する微生物あるいは細胞の一部が集合したものを指す。処分システムの核種移行評価において考慮すべき微生物の種類としては, オーバーパ

ック材料の腐食に起因して活性化する硫酸塩還元菌, 鉄酸化細菌およびメタン生成菌, また地下水の化学的性質の変化に起因して活性化する硫黄酸化細菌等が主にあげられる。これら微生物の存在と活動は, 地下の地球化学プロセスと密接に関係して, 地下深部の酸化還元環境に何らかの影響を与えているものと推察される。また, 微生物の代謝作用により細胞外に放出された有機酸や特殊な配位化合物, および微生物が死滅してその分解により作られる有機錯体は核種を吸着して移行することが考えられる。一方, 核種が微生物の細胞表面に結合または細胞内に取り込まれることによって捕捉される場合は, 微生物細胞により直接還元あるいは酸化され沈澱すると考えられる。

## 2.3 処分場構成材を起源とするコロイド

放射性廃棄物の地層処分システムにおける核種移行評価へのコロイドの影響を検討するにあたり, 処分場構成材に起因するコロイドの生成の可能性として, 以下のものが挙げられる[23,24]。

- ① オーバーパック材料の腐食: 溶解度の低い鉄酸化物, 鉄水酸化物の形の腐食生成物の生成に起因して, 鉄酸化物, 鉄水酸化物コロイドが生成する。
- ② ベントナイト系緩衝材の浸食および変質: 地下水との接触によるベントナイト系緩衝材の浸食および長期的変質に起因して, ベントナイト粒子の地下水への分散, および随伴鉱物, 変質鉱物を起源としたコロイドが生成する。
- ③ セメント系構築物の地下水接触: 可溶性のケイ酸塩が重合してコロイドを生成する。また, その他のセメント添加物も溶解しやすいならば, コロイド生成に寄与する可能性がある。

## 2.4 擬似コロイド

一般にコロイドは比表面積が大きく, その表面は化学的に活性であることから, イオンを吸着し易いことが知られている。

Righetto ら[25]は, 無機系コロイドとしてアルミナコロイドを用いて, pH を変化させたときの Th(IV), Np(V)および Am(III)の吸着性に関する実験結果を Fig.1 のように報告している。その結果から,  $\text{An}^{3+}$ ,  $\text{An}^{4+}$ の酸化状態の核種イオンは酸性, 中性の pH 領域で吸着されていることがわかる。  $\text{AnO}_2^+$ イオンについてもアルカリ性の pH 領域(pH > 8)においても吸着されており, アクチニドイオンがアルミナコロイドへ強い結合性を有することがわかる。

また, (ドイツ)Gorleben における 3ヶ所の地下水組成の測定結果[7]を Table 1 に示すが, その結果から, 溶存有機酸素(DOC)濃度が高い濃度の地下水中では金属イオン濃

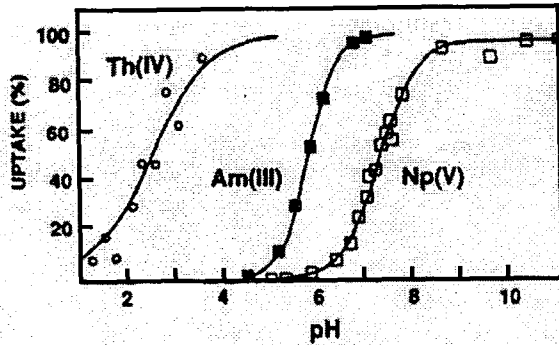


Fig. 1 Sorption of actinide ions on alumina colloids in 0.1M NaClO<sub>4</sub> as a function of pH, 10 ppm alumina colloids for Th and Am and 100 ppm for Np[25]

Table1 Major ions and trace elements in Gorleben groundwater with different DOC concentration[7]

element	Gohy-73 (pH=7.8)	Gohy-1012 (pH=8.2)	Gohy-1011 (pH=7.9)
DOC(mg C/l)	97.3	7.8	<0.5
major ions(mol/l)			
Na <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> )	25.3	10.9	0.8
Ca <sup>2+</sup> (10 <sup>-4</sup> )	2.6	2.6	16.5
Mg <sup>2+</sup> (10 <sup>-5</sup> )	10.5	6.2	2.2
Cl <sup>-</sup> (10 <sup>-3</sup> )	8.2	9.4	1.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (10 <sup>-5</sup> )	96.8	<0.5	2.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (10 <sup>-5</sup> )	0.3	18.4	60.4
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (10 <sup>-4</sup> )	2.6	6.0	2.7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (10 <sup>-3</sup> )	16.3	3.3	1.4
trace element(mol/l)			
Ba (10 <sup>-8</sup> )	37.0	7.0	54.4
Cr (10 <sup>-8</sup> )	39.1	4.2	0.23
Ce (10 <sup>-8</sup> )	70.4	3.2	—
Eu (10 <sup>-9</sup> )	10.9	1.8	0.05
Fe (10 <sup>-6</sup> )	48.6	3.7	0.16
Hf (10 <sup>-9</sup> )	6.2	0.4	—
La (10 <sup>-8</sup> )	26.3	1.6	0.04
Nd (10 <sup>-8</sup> )	27.0	2.3	—
Sm (10 <sup>-9</sup> )	45.0	4.2	0.24
Sr (10 <sup>-7</sup> )	20.7	8.4	15.8
Th (10 <sup>-9</sup> )	105.0	3.2	2.4
U (10 <sup>-9</sup> )	11.0	5.5	—
Zr (10 <sup>-9</sup> )	128.0	12.0	—

度が高く、定性的には DOC 濃度と金属イオン濃度が比例しているように見て取れる。このことは、多くの金属イオンがフミン酸やフルボ酸と錯体反応やイオン交換によって結合していることと関係している[6].

### 3 コロイドの核種移行挙動への影響

Figure. 2 に、放射性廃棄物の地層処分システムにおける核種移行の概念図を示す。ここでは、処分環境下で存在することが想定される既述のコロイド種について、Fig. 2 に示した核種移行への影響を検討した。

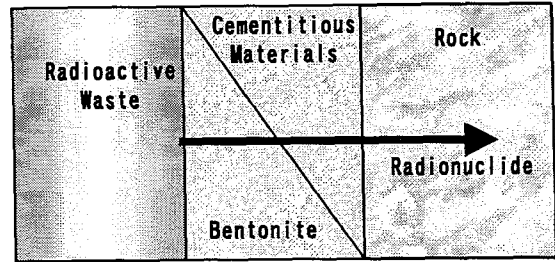


Fig. 2 Schematic figure of radionuclide transport in the geological disposal system

### 3.1 真性コロイド

核種イオンが真性コロイドを生成するプロセスは、放射性廃棄物処分場から放出された核種の地球化学的環境を考慮した場合、真性コロイドはその生成の可能性が小さく[26]、核種移行への影響は小さいと考えられる。

また、放射性廃棄物処分システムにおける人工バリア材としてのベントナイト系緩衝材は、その粒子間隙が微小構造であることから、コロイドを物理的にろ過することが期待されている。Fig. 3 には、Kurosawa らが実施したケイ砂を混合するベントナイト系緩衝材のコロイドろ過実験の結果を示す[27,28]。この結果では、ベントナイトにケイ砂を混合させた場合でも、実質的にベントナイトを 800 kg/m<sup>3</sup> 以上の乾燥密度で含有させてベントナイト系緩衝材を施工すれば、コロイドをろ過し得ることが示されている。

ただし、ベントナイト系緩衝材は、後述するように、長期的にはセメント系構築物から浸出するアルカリ性成分により化学的に変質して、間隙構造が変化する懸念がある。そのため、今後は、変質したベントナイト系緩衝材がコロイドに対してろ過効果を担保できるか否かの評価が不可欠であると考えられる。また、既述したように、ガラス固化体からの核種の浸出挙動に関する研究では、共存物

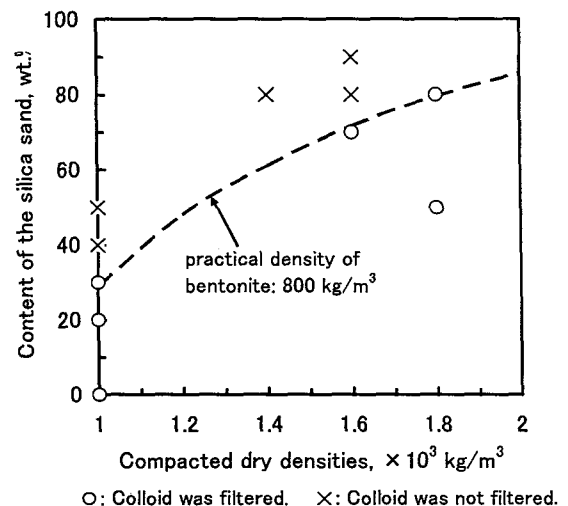


Fig. 3 The relation between the possibility of colloid filtration and practical density of bentonite[28]

質の影響によりガラスマトリクスは溶解促進され、その結果コロイドとして浸出する Pu や Np の量が増加することが報告されていることから[9]、真性コロイドの生成については核種の溶解挙動への寄与も勘案して研究を行う必要があると考えられる。

### 3.2 地下水コロイド

一般にコロイドの安定性は、競合イオンの種類(価数)、濃度、pH 等の液組成に依存すると考えられることから、地下水の化学的性質と関連づけて、地下水コロイドの種類、濃度、安定性等の特性評価が行われている[19]。また、核種移行評価の観点からは、地下水コロイドは容易に核種イオンを収着し、擬似コロイドを形成することが報告されている。そこで、地下水コロイドの核種移行挙動への影響については、後述の擬似コロイドの項で検討を行った。

### 3.3 処分場構成材を起源とするコロイド

処分場構成材からは、オーバーパック材料の腐食、ベントナイト系緩衝材の浸食および変質、セメント系構築物の地下水接触に起因してコロイドが生成することが考えられる。このうち、オーバーパック材料の腐食により生成する鉄酸化物または鉄水酸化物を起源とするコロイドは、真性コロイドと同様にベントナイト系緩衝材の内側で生成することから、緩衝材のコロイドろ過効果により移行抑制され、核種移行挙動への影響は無視できるものと考えられる。そこで、ここでは、ベントナイト系緩衝材の浸食および変質、セメント系構築物の地下水接触に起因して生成するコロイドの核種移行挙動への影響について検討を行った。

#### 3.3.1 ベントナイト系緩衝材起源のコロイド

ベントナイト系緩衝材が地下水流れ場に置かれたとき、ベントナイトは膨潤して岩盤中に侵入し、その先端はゲル化する。この際、一定以上の外力(ここでは地下水の流れ)が加わると、Fig. 4 に示すようにベントナイトの粒子間力が剪断され、ゲルが崩壊して粒子が地下水中に分散する。ベントナイトコロイドの発生は、このようなゲル崩壊に起因するものと考えられ、ベントナイトコロイドが発生(粒子間力が剪断)する地下水流速について実験、検討が行われた[29,30]。その結果、ベントナイトの粒子間結合が剪断され、地下水中にベントナイトコロイドが発生(分散)するには、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$  m/s の地下水流速が必要であることが予測された[30]。また、地下水流速をパラメータにベントナイト系緩衝材の浸食性を直接評価した実験でも、浸食には  $10^{-5}$  m/s 以上の地下水流速が必要であることが確認された[31]。

これに対して、日本の地下深部の地下水流速については、一般的に  $10^{-5}$  m/s より小さいことが報告されているこ

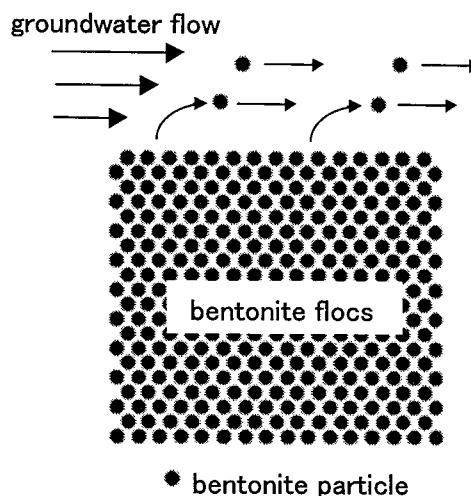


Fig.4 Typical erosion pattern caused by groundwater[29]

とから[32]、処分場環境の地下水流速のもとでは、ベントナイトコロイドは地下水中に分散し難いものと考えられる。

ただし、地下水の水理特性は不均一性を有するため、ベントナイト系緩衝材の浸食に伴うコロイドの発生に関する評価は、上記のような一般的検討に加えて、今後は原位置における地下水の水理的および化学的特性データを数多く取得し、コロイド発生に関する検討の充実が必要と考えられる。また、上記ベントナイトコロイド発生に関する実験、検討は、膨潤してゲル化したモンモリロナイト(ベントナイトの主成分)に着目したものである。このため、核種移行挙動に与えるベントナイト系緩衝材起源のコロイドの影響を明確にするためには、ベントナイト中の随伴鉱物、有機物およびセメントの影響による変質鉱物を対象としたコロイド発生に関する検討も必要と考えられる。

#### 3.3.2 セメント系構築物起源のコロイド

処分場を支保するにあたっては、セメント系材料の使用が考えられている。Ramsey[33]や Wielandら[34]は、セメント系材料溶解系の特徴であるアルカリ性溶液中で、セメントの主成分であるカルシウムやシリカがコロイドを形成する可能性を指摘している。

国内の検討例としては、藤田ら[35]や岩井田ら[36]の研究がある。藤田らの実験では、ポゾラン材料高含有 OPC セメントおよび高炉スラグ混合セメント(普通ポルトランド / 高炉スラグ=1 / 9)の水和物が用いられ、最長で8ヶ月の浸出試験によりコロイド生成の有無が評価された。その結果、ポゾラン材料高含有 OPC セメント水と物から、Si-Al-Ca を主成分とするコロイドが生成することが確認された。生成したコロイドの粒径、濃度は、浸出試験における固液比によって異なり、固液比が高い場合にはコロイドの粒径は増大し、濃度は減少した。それについては、試料浸漬液中に浸出した Ca 濃度に依存した粒子凝集が影響

していると考えられる。一方、岩井田らの実験では、セメント水和物として純薬合成したカルシウム・シリケート水和物(C-S-H)や ettringite( $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )等を用いて3ヶ月の浸出試験が行われた。その結果、浸出液中にはシリカコロイドやアルミナコロイドはほとんど存在していないことが確認され、藤田らのセメント系材料からのコロイド発生に関する見解とは異なったものになっている。したがって、セメント系構築物を起源としたコロイド生成の有無については、さらに研究が必要であると考えられる。

また、Karland[37]は、セメントと接触したベントナイトは化学的、鉱物学的に変質することを報告しており、この場合、既述したようにベントナイト系緩衝材中の間隙構造が変化して、コロイドのろ過効果を維持できなくなる可能性が懸念される。したがって、ベントナイト系緩衝材はセメントとの接触により変質することから、コロイドを介した核種移行への影響評価が重要な課題と考えられる。

### 3.4 擬似コロイド[6]

核種イオンは、地下水中で地下水イオン(無機物系、有機物系コロイド)に容易に収着し擬似コロイドを形成するが、これまで地層中における核種移行評価においては、コロイドの影響については考慮されないことが多かった。これは、地下水中に存在するコロイドについては、その特性がサイト固有であるため、天然バリア中でのコロイドの濃度や粒径分布、反応の活性度、移行挙動に関する知見が十分でなかったことに起因する。

しかし、近年の多くの研究結果から、天然バリア中での核種移行評価においてコロイドの影響を無視した評価は不十分であることが実証されてきている。例えば、コロイドが存在しない条件で行った核種の移行実験では、PuやAmは数mmしか移動しないにも関わらず、(アメリカ)Los Alamos 国立研究所ではそれらがコロイド化することにより30mも移行していることが観測された[1]。また、(アメリカ)ネバダの核実験サイトの周辺では、Ruは $^3\text{H}$ に比べて数万倍も地層に収着され易いにも関わらず、コロイド化したRuが実験サイトの91m下流で $^3\text{H}$ と同時に観測された[2]。これらの結果は、地層中での核種移行評価を行うにあたって、コロイドの影響を考慮する必要があることを示唆するものと考えられる。

## 4 コロイドの影響を考慮した核種移行評価モデル

核種イオンが擬似コロイドを形成した場合、核種イオンはコロイドの移行特性に支配されて地層中を移行する。したがって、コロイドが共存する場合の核種の移行を定量的に解明するため、多くの実験が行われてきている。その結

果、コロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルを構築するにあたっては、①擬似コロイドの形成、②Hydrodynamic Chromatography(HDC)効果、③岩盤中の狭隙移行経路によるコロイドのろ過効果、および④イオン-コロイド-地層(固相)の3相系での相互作用等が重要なキーワードになると考えられる。

### 4.1 擬似コロイドの形成

核種移行におけるコロイドの影響をモデル評価するにあたっては、擬似コロイドの形成をどのように定量的に扱うかが課題となる。既往の研究では、表面錯体反応モデル[38,39]を用いて擬似コロイドの形成を定量的に評価する報告や、コロイドと核種の収着性について分配係数を設定して核種移行を評価する報告[40-42]等がある。しかし、擬似コロイドの形成は、核種イオンとコロイドの収着反応の可逆・不可逆性、コロイドと核種の岩石表面への収着の競合、地下水中に天然に存在するイオンとの収着の競合の影響等、モデルにより定量的評価を行うにあたっては、それらの不均一性をどのように考慮すべきか問題を抱える。

フミン物質については、核種イオンの酸化状態にも依存するが、比較的強い相互作用を有する。既往の研究では、フミン物質は、競合イオン(Ca, Mg等)がない場合、核種イオンのうちAmと優先的に結合するなどのことも報告されている[19,43-45]。さらに、フミン物質は、Pu, Np等の高酸化状態のイオンに対して強い還元性を示すことから、核種イオンの化学状態に変化を与える。このため、フミン物質が存在する場合には、コロイドと核種の収着性にも影響を与えることが考えられる。

また、微生物が核種を収着するにあたっては、核種と間の電気的親和力や化学結合、細胞内への蓄積等、種々のメカニズムの影響も介在すると考えられ、微生物の核種の収着性を定量的に評価するにあたっては、地下環境下でのそのメカニズム解明が必要である。

したがって、擬似コロイドの形成を考慮するにあたっては不均一性の影響が大きく、核種移行評価上、普遍的モデルを構築するにあたっては、上述したように解明すべき問題が種々ある。このため、核種移行評価を行なううえでは、処分環境下での擬似コロイドの形成を包括して、コロイドの分散状態を想定した系での分配係数(実測データ)を取得して評価することも評価手法の一つとして考えられる。ただし、分配係数設定モデルを導入して核種移行評価を行なうにあたっては、核種のコロイドへの収着の可逆、不可逆性を確認することが重要である。

### 4.2 HDC 効果

HDC効果とは、Fig. 5に示すように地下水流が放物線の流れを有するとき、コロイドと岩表面が同符号で帯電す

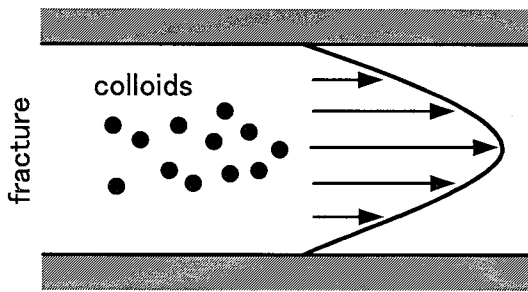


Fig.5 Schematic figure of colloids immersed in Poiseuille flow of aqueous carrier solution through a cylindrical fracture

る場合には、コロイドは静電的な反発力により地下水流の中央部に集まり、地下水の平均流速よりもコロイドの平均流速が大きくなるといった効果を指す[46]。しかし、黒澤らが実施したガラスビーズを充填したカラム中でのコロイド移行実験[47]では、地下水流路は屈曲しており放物線的地下水流れができ難いことから、コロイドはHDC理論で一般的に予測されるような移行挙動(コロイド移行速度 > 地下水流速)を取り難いことが示されている。また、その報告の中では、HDC理論に基づき、地下水流速、コロイド粒径、地下水中の電解質濃度等をパラメータにコロイドの移行速度に関する感度解析が行われている。その結果では、コロイドは地下水流速の平均値と比較して速く移行する場合もあるものの、1.1倍を超えることはほとんどないことが示されている。このことから、擬似コロイドの移行を評価するにあたっては、HDC理論を考慮することの優先性は高くないものと考えられる。

#### 4.3 岩盤中の狭隙経路によるコロイドのろ過効果

地質媒体によるコロイドのろ過性については、媒体中の間隙(物質移行経路)の化学的、物理的性状により、次の二つに分けられる[48-51]。

- ① 化学的ろ過効果: 媒体中の間隙壁とコロイドの表面の電荷が同符号の場合、静電的な反発作用(排斥)によりコロイドの移行は遅延される。
- ② 物理的ろ過効果: 媒体中の間隙径がコロイドの径より狭隘な場合、コロイドは物理的な排斥メカニズムによつてろ過される。

ただし、①のコロイドろ過効果は、地下水流速の大きさによっては期待できない。一方、②のコロイドろ過効果に関しては、核種を収着したコロイドすなわち擬似コロイドの移行を抑止できるメカニズムとして考えられる。これについては、Nagasaki らが行った石英充填カラム中のNp(V)およびAm(III)の移行実験の結果[52,53]からも、コロイドが共存する場合にはNp(V)およびAm(III)はカラム内でろ過され、未破過成分が多くなることが確認されている。

しかし、地質媒体の物質移行に関与する間隙径は、不均一性を有する。また、核種とコロイドの相互作用の可逆性等も勘案すると、地質媒体によるコロイドのろ過性を普遍化して評価することは難しいと考えられる。

したがって、核種移行評価において地質媒体によるコロイドのろ過効果を考慮するためには、地質の物質移行経路に関わる特性(間隙、亀裂幅、二次鉱物)の調査と、既述したように核種とろ過されたコロイドの相互作用の可逆、不可逆に関する評価が課題であると考えられる。

#### 4.4 イオン-コロイド-固相の3相系での相互作用

既往の研究では、無機系コロイドのみの移行性について評価した報告が多く見られる。それらの報告では、DLVO理論[54]や吸着理論[55]に基づきコロイド-固相間の相互作用について評価され、地層中でのコロイドの移行がシミュレーションされている。しかしながら、核種移行評価の観点からは、Fig. 6に示すように、核種イオン-コロイド-固相の3相系での物質移行を考える必要があり、3相間の化学的相互作用(分配係数)を考慮したモデルが提案されている[41,56]。このモデルの妥当性については、単一亀裂を用いてのイオンおよび無機系コロイドの移行実験により検討が行われ、Fig. 7に示すように、コロイドが共存する場合の核種移行を良好に再現できることが確認されている[57]。ただし、上記評価は、核種イオン-コロイド-固相間の相互作用が可逆反応であることが前提である。したがって、実際の地層中での移行現象の定式化はさらに複雑になる。例えば、有機系コロイドの移行を支配するプロセスは、無機系コロイドの移行プロセスとはメカニズム的に異なる可能性がある。このため、コロイドの影響を考慮した核種移行評価を行うにあたっては、処分環境下で存在し得るコロイド相(有機物コロイドおよび生体コロイドも含めて)-液相-岩石表面の3相系での核種イオン分配性に関する検討の充実が必要であると考えられる。

また、岩盤中の狭隘な経路による物理的ろ過効果は、核種を収着したコロイドすなわち擬似コロイドの移行抑

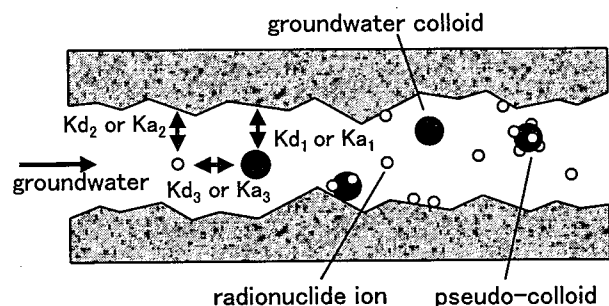


Fig.6 Colloids and radionuclide ions transport through a fracture in a rock,  $Kd_1/Ka_1$  the colloid sorption on the rock,  $Kd_2/Ka_2$  the radionuclide ion sorption on the rock and  $Kd_3/Ka_3$  the radionuclide ion sorption on the colloids

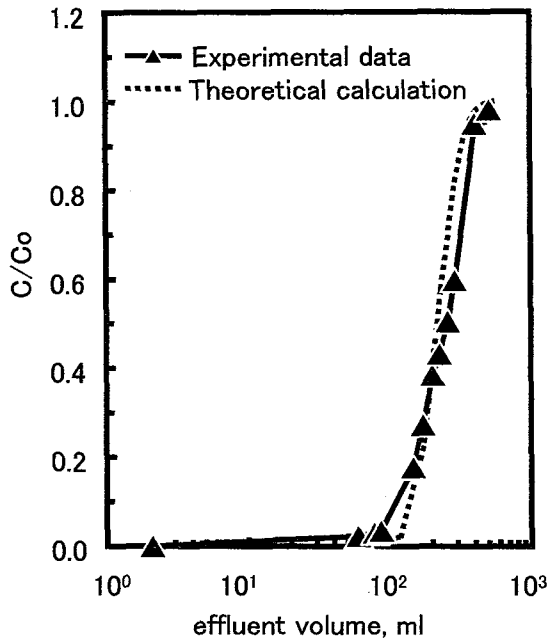


Fig. 7 Comparison of experimental and theoretical breakthrough curves of strontium ions with bentonite colloids through fractured granite rock, fracture dimension  $20^W \times 40^L \times 0.5^t$  mm[57]

止メカニズムとして期待できる。しかしながら、そのろ過効果は不均一性を有することから、モデルによる核種移行評価において、ろ過効果をどのように普遍化して扱うか、さらには地層の物理的不均一性をどのように定量的にモデルの中に取り込んでいくかが今後の重要な課題である。

## 5 まとめと今後の課題

放射性廃棄物の地層処分システムにおける核種移行評価へのコロイドの影響について調査、検討を行った。以下に、現状の知見に基づき結果をまとめる。

- (1) 地層処分システム環境下では、核種の真性コロイド、地下水コロイド、処分場構成材を起源とするコロイドおよび核種が地下水コロイド等に収着されて形成する擬似コロイドが存在する。
- (2) 真性コロイドはその生成の可能性が小さく、核種移行への影響が小さいと考えられる。また、ベントナイト系緩衝材の工学的な施工対策によりろ過可能なことから、緩衝材の外側には漏洩しないと考えられる。ただし、ガラス固化体からの核種の浸出は共存物質の影響により促進され、その結果コロイドとして浸出するPuやNpの量は増加することの報告もあることから、真性コロイドについてはガラス固化体からの核種の溶解挙動について研究を行う必要があると考えられる。また、ベントナイト系緩衝材は、長期的にはセメント系構築物から浸出するアルカリ性成分により化学的に変質して、間隙構造が変化する

懸念があることから、今後は、変質したベントナイト系緩衝材に対するコロイドろ過効果に関する評価が必要不可欠であると考えられる。

- (3) 地下水中有機物コロイドおよび生体コロイドは、核種移行に影響を与えると同時に、微生物の存在と活動は、地下水の地球化学プロセスと密接に関係して、地下深部の酸化還元環境に影響を与えると推察される。したがって、今後は、核種との相互作用や処分環境下で活動可能な微生物の同定に関する研究が必要不可欠であると考えられる。
- (4) 処分場構成材を起源とするコロイドのうち、オーバーパック材料の腐食に起因して生成するコロイドは、ベントナイト系緩衝材の内側で生成することから、緩衝材のコロイドろ過効果により移行抑制されて核種の移行挙動には影響を与えないと考えられる。ただし、このことはベントナイト系緩衝材がコロイドろ過効果を有することが前提であることから、上述したように、ベントナイト系緩衝材が変質した際のコロイドのろ過性に関する評価が不可欠であると考えられる。
- (5) ベントナイト系緩衝材の地下水浸食にともない生成すると考えられる粘土系コロイドは、地下深部の地下水流速がきわめて小さく粒子間力が剪断されにくいことから、地下水中に分散し難く核種の移行媒体にはならないと考えられる。ただし、ベントナイト系緩衝材起源のコロイドの核種移行への影響をより明確にするためには、ベントナイト中の随伴鉱物、有機物およびセメントの影響による変質鉱物を対象としたコロイド発生に関する検討が必要と考えられる。
- (6) セメント系構築物を起源としたコロイドが生成するか否かについては、研究者により知見が異なる。また、ベントナイト系緩衝材はセメントとの接触により変質して間隙構造が変化する可能性がある。このことから、今後は、セメント系構築物を起源として生成するコロイドに関する十分な研究と核種移行への影響評価が重要な課題と考えられる。
- (7) 地下水コロイドは核種を容易に収着して擬似コロイドを形成するため、天然バリア中での核種移行評価に関しては、擬似コロイドの影響を考慮する必要がある。また、この際の評価にあたっては、核種のコロイドの収着の可逆、不可逆性を確認することが重要である。
- (8) 擬似コロイドの移行を評価するにあたっては、HDC理論を考慮することの優先性は高くないものと考えられる。
- (9) コロイドの影響を考慮した核種移行評価においては、

無機系コロイドを取り扱う場合、コロイド表面-地下水-岩石表面の3相間での核種イオンの分配性を考慮したモデルより定量的評価が行い得るものと考えられる。有機系コロイドについては、その移行を支配するプロセスは無機系コロイドの移行プロセスとはメカニズム的に異なる可能性があり、今後は、処分環境下で存在し得るコロイド(有機物コロイドおよび生体コロイドも含めて)-核種イオン-岩石表面の間の相互作用に関する検討の充実(データ取得等)が必要であると考えられる。また、岩盤中の狭隘な経路による物理的なる過効果を核種移行評価モデルにおいてどのように普遍化して扱うか、さらには地層の物理的不均一性をどのように定量的にモデルの中に取り込んでいくかが今後の重要な課題である。

#### 参考文献

- [1] Penrose, W. R., *et al.*: Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a Semiarid Region. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 228-234 (1990).
- [2] Coles, D. G., *et al.*: Migration of ruthenium-106 in a Nevada test site aquifer. *Science* **215**, 1235-1237 (1982).
- [3] Ryan, J. N., Elimelech, M.: Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloid and Surface A* **107**, 1-56 (1996).
- [4] Bates, J. K., *et al.*: Colloid Formation during waste form reaction: implications for nuclear waste disposal. *Science* **256**, 649-651 (1992).
- [5] Kersting, A. B., *et al.*: Migration of plutonium in groundwater at the Nevada test site. *Nature* **397**, 56-59 (1999).
- [6] 長崎晋也: 土のコロイド現象の基礎と応用: 地層中におけるコロイドの形成とその移動特性. *農土誌* **66**, 1261-1269 (1998).
- [7] Kim, J. I.: Actinide colloid generation in groundwater. *Radiochimica Acta* **52/53**, 71-81 (1991).
- [8] Olofsson, U., *et al.*: Generation and transport properties of colloidal tri- and tetravalent actinide species in geologic environments. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **26**, pp.859-866 (1984).
- [9] 古屋廣高 他: 処分環境下における高レベル放射性廃棄物固化体の長期浸出挙動に関する研究. 原研施設利用共同研究成果報告書. **28**, pp.240-251 (1999).
- [10] 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: 地層処分研究開発第2次取りまとめ. *JNC TN1400 99-020*, (1999).
- [11] Kohara, Y., *et al.*: Particle size distribution of colloids released in leachate from fully radioactive waste glass. *J. Nucl. Sci. Technol.* **34**, 1107-1109 (1997).
- [12] Avogadro, A., Lanza, F.: relationship between glass leaching mechanism and geological transport of radionuclide. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **11**, pp.103-112 (1982).
- [13] 菅野卓治: 地層中の放射性核種移行におけるコロイドの挙動. *原子力誌* **36**, 279-284 (1994).
- [14] Miekeley, N., *et al.*: Chemical and physical characterization of suspended particles and colloids in water from the Osami Mine and Morro do Ferro analogue study site, Pocos de Caldas, Brazil. *J. of Geochemical Exploration* **45**, 409-437 (1992).
- [15] Frick, U., *et al.*: The radionuclide migration experiment overview of investigations 1985-1990. *Nagra Technical Report 91-04* (1992).
- [16] Short, S. A., *et al.*:  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones. *Geochimica Cosmochimica Acta* **53**, 2555-2563 (1988).
- [17] Degueldre, C., *et al.*: Colloids in water from subsurface fracture in granitic rock. *Geochimica Cosmochimica Acta* **53**, 603-610 (1988).
- [18] Degueldre, C., *et al.*: Colloidal properties in granitic groundwater system I: Sampling and characterization. *Appl. Geochem.* **11**, 677-695 (1996).
- [19] Kim, J. I., *et al.*: Characterization of humic and fulvic acids from gorleben groundwater. *Fres. J. Anal. Chem.* **338**, 245-252 (1990).
- [20] 菅野卓治: フミン物質の性質と核種移行への影響. *放射性廃棄物研究* **1**, 131-162 (1995).
- [21] Gillow, J. B., *et al.*: Actinide biocolloid formation in brine by halophilic bacteria. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **556**, pp.1133-1140 (1999).
- [22] 吉川英樹, 黒澤進: 地層処分におけるコロイドおよび微生物の影響評価. *PNC TN8410 96-231* (1996).
- [23] Avogadro, A., Marsily, G. De.: The role of colloids in nuclear waste disposal. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **26**, pp.495-505 (1984).
- [24] Ramsay, J. D. F.: The role of colloids in the release of radionuclides from nuclear waste. *Radiochim. Acta* **44/45**, 165-170 (1988).
- [25] Righetto, L., *et al.*: Surface interactions of actinides with alumina colloids. *Radiochim. Acta* **44/45**, 73-75(1998).
- [26] Moulin, V., *et al.*: Role of colloids and humic substances in the transport of radioelements through the geosphere. *Applied Geochemistry suppl. issue* **1**, 179-186 (1992).
- [27] Kurosawa, S., *et al.*: Experimental study of colloid filtration by compacted bentonite. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **465**, pp.963-970 (1997).
- [28] Kurosawa, S., *et al.*: Colloid filtration by sand-bentonite buffer materials. *Radioactive Waste Management and Environmental Remediation-ASME*, Nagoya, Japan, **H-11** (1999).
- [29] Pusch, R.: Piping and erosion phenomena in soft clay gels.



- SKB Technical Report 87-09 (1987).
- [30] Kurosawa, S., *et al.*: Erosion properties and dispersion-flocculation behavior of bentonite particles. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **556**, pp.679-686 (1999).
- [31] 菅野毅, 松本一浩: ベントナイト緩衝材の流出特性の評価(I). *PNC TN8410 97-313* (1997).
- [32] 柳澤孝一 他: 我が国における地盤の透水性に関する調査・研究(その1). *PNC TN7410 92-015* (1992).
- [33] Ramsay, J. D. F., *et al.*: Physical characteristics and sorption behavior of colloids generated from cementitious system. *Radiochimica Acta* **44/45**, 119-124 (1985).
- [34] Wieland, E., *et al.*: Waste management R+D: progress report September 1995 to August 1996. *PSI Report AN-44-96-08* (1996).
- [35] 藤田智成 他: 放射性廃棄物処分の性能評価に与えるコロイドの影響: セメント水和物からのコロイドの発生とその特性評価. 電力中央研究所報告 U99057 (2000).
- [36] 岩井田武志 他: セメントからのコロイドの放出. 原子力バックエンド研究 **6**, 83-89 (1999).
- [37] Karnland, O.: Cement/Bentonite interaction: Results from 16 Month Laboratory Test. *SKB Technical Report 97-32* (1997).
- [38] Sakamoto, Y., *et al.*: Influence of humic acid on sorption of neptunium(V) onto soil. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **353**, pp.997-1004 (1995).
- [39] Labonne, N., *et al.*: Actinide sorption on to silica in the presence of humic substance: Proposal of retention mechanisms. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **257**, pp.307-314 (1992).
- [40] Saetmark, B., Albinsson Y.: Sorption of fission products on colloids made of naturally occurring minerals and the stability of these colloids. *Radiochimica Acta* **58/59**, 155-161 (1992).
- [41] Hwang, Y., *et al.*: Analytic studies of colloid transport in fractured porous Media. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **176** pp.599-605 (1990).
- [42] 久野義夫 他: 亀裂岩石中におけるコロイドに助長された核種移行の評価. *JNC TN8400 99-022* (1999).
- [43] Niitsu, Y., *et al.*: Effect of humic acid on the sorption of neptunium(V) on kaolinite. *J. Nucl. Mat.*, **248**, 328-332 (1997).
- [44] Moulin, V., *et al.*: Actinide speciation in the presence of humic substances in natural water conditions. *Radiochim. Acta* **58/59**, 179-190 (1992).
- [45] Choppin, G. R., *et al.*: Humics and radionuclide migration. *Radiochim. Acta* **44/45**, 23-28 (1988).
- [46] Prieve, D. C., Hoysan, P. M.: Role of colloidal forces in hydrodynamic chromatography. *J. Colloid Interface Sci.* **64**, 201-213 (1978).
- [47] 黒澤進 他: 地層中のコロイド移行速度に関する実験および解析: ガラスビーズを充填したカラム中のコロイド移行. *PNC PN8410 97-125*, (1997).
- [48] Nagasaki, S., *et al.*: Impact of pseudocolloid formation on migration of nuclide within fractures. *J. Nucl. Sci. Technol.* **31**, 623-625 (1994).
- [49] Harvey, R. W., Garabedian, S. P.: Use of colloid filtration theory in modeling movement of bacteria through a contaminated sandy aquifer. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 178-185 (1991).
- [50] Yao, K. M., *et al.*: Water and waste water filtration: concept and applications. *Environ. Sci. Technol.* **5**, 1105-1112 (1971).
- [51] Saltelli, A., *et al.*: Americium filtration in glauconitic sand columns. *Radioactive Waste Management* **67**, 245-254 (1984).
- [52] Nagasaki, S., *et al.*: Sorption of neptunium on bentonite and its migration in geosphere. *Colloids and Surface A* **155**, 137-143 (1999).
- [53] Tanaka, S., Nagasaki, S.: Impact of colloid generation on actinide migration in high-level radioactive waste disposal: overview and laboratory analysis. *Nucl. Technol* **118**, 58-68 (1997).
- [54] Kruyt, H. R.: *Colloid Science, 1st ed.*, Elsevier publishers, New York, 271 (1952).
- [55] Chung, J. Y., Lee, K. J.: Formation and transport of radioactive colloids in porous media. *Waste Management* **13**, 599-611 (1993).
- [56] Smith, P. A., Degueudre, C.: Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media. *J. Contam. Hydrol.* **13**, 143-166 (1993).
- [57] 黒澤進 他: ベントナイトコロイドに収着されたSrの岩石亀裂中の移行. 原子力学会「2000 秋の大会」予稿集, K43(2000).