



ベントナイトコロイドに収着した Sr の岩石亀裂中での移行挙動

久野 義夫 油井 三和

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

Transport Behavior of Sr Sorbed on Bentonite Colloids through Fractured Rock

Yoshio KUNO Mikazu YUI

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

緩衝材に起因するベントナイトコロイドが核種移行に及ぼす影響については、地層処分システムの性能評価において、まだ十分に検討されていない。本研究では、亀裂を有する花崗岩中での、コロイド（ベントナイト）と共存した溶質（Sr）の移行挙動を調べ、解析モデルの妥当性を検討した。また Sr、コロイド及び花崗岩での相互作用については、補足の収着試験で確認した。コロイド自体は遅延せずに移行するが、コロイドと共存した Sr は亀裂表面に収着することによって遅延した。この際、亀裂内で Sr の再分配が起きることが考えられた。また移行試験結果との比較より、解析モデルに基づいた計算結果について適用性を確認した。

The effect of bentonite colloids generated from the buffer material on radionuclide transport has still not been sufficiently evaluated in the performance assessment of the geological disposal system. The transport behavior of solutes (Sr) with colloids (bentonite) through fractured granite was investigated and the validity of analytical model was evaluated. Additional sorption tests were also conducted to examine the interactions among Sr, bentonite colloids and granite. Although bentonite colloids themselves migrated fast without retardation, Sr transport with colloids was retarded by the sorption of Sr onto the fracture surface. Redistribution of Sr may have occurred in the fracture. Calculated results based on the analytical model were found to be appropriate in comparison with the experimental results of transport tests.

キーワード

地層処分，緩衝材，ベントナイトコロイド，Sr，亀裂性花崗岩，移行，解析モデル

Geological Disposal, Buffer Material, Bentonite Colloid, Sr, Fractured Granite, Transport, Analytical Model

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいて、ガラス固化体から漏えいした核種は溶存化学種として移行するほかに、一部はコロイド粒子に収着したり、あるいは自らコロイドを形成して

移行することが懸念されている¹⁾。しかし 処分システムの緩衝材として用いることが検討されているベントナイトは微細な間隙構造を有するので、コロイド領域の大きさの粒子を物理的にろ過することが期待されている²⁾。したがって、ガラス固化体やオーバーバックに起因して生成するコロイドに漏えい核種が収着してコロイドを形成したり、あるいは漏えい核種自体が凝集してコロイドを形成しても、その外側を取り巻く緩衝材のろ過効果によって、緩衝材内部を移行しないものと考えられる。難溶性の放射性元素については、このような緩衝材の特性によって、溶解度制限の濃度において、溶存核種だけが緩衝材から漏えいするもの



久野 義夫

処分バリア性能研究グループ所属
地層処分におけるコロイド影響評価に関する研究開発に従事



油井 三和

処分バリア性能研究グループリーダー
処分技術，地球化学，核種移行研究総括

と評価される。

一方、天然の地下水中には無機系や有機系の種々のコロイド粒子が存在していると考えられ^{3,4)}、また緩衝材に用いられるベントナイトは微粒子で構成されているので、地下水水質やその流れの影響によって緩衝材外周が浸食されて⁵⁾、ベントナイトのコロイドが流出することが懸念されている。このような地下水中に天然に存在するコロイドや、あるいは緩衝材から発生するコロイドが、緩衝材から漏洩した核種を収着することによって、疑似的なコロイドを形成することが考えられる。

核種については地質媒体中の亀裂を移行する際に、亀裂の表面やそこに充てんされている鉱物に収着したり、あるいは岩石基質中の微細な間隙に拡散する、マトリクス拡散と呼ばれる移行の遅延作用が期待されている。一方、コロイドについては岩石と同様に一般に負に帯電すること、及び粒子の大きさの影響によって、マトリクス拡散は起こりにくいことが考えられる。したがって核種が疑似的なコロイドを形成し、コロイドとしての移行挙動を示した場合は、核種本来の遅延作用が阻害される可能性がある。このようにコロイドが核種の移行を助長する媒体として作用することが、核種移行の性能評価の上で懸念されている⁶⁾。

コロイドへの核種の収着を瞬時・可逆であると仮定した簡略なモデルでは、コロイドによる亀裂性媒体中での核種移行に及ぼす影響は、コロイド濃度 (kg / m^3) と、コロイドへの核種の分配係数 $K_c (\text{m}^3 / \text{kg})$ に依存することが感度解析より示されており⁷⁾、また $K_c \ll 1$ のような条件では、コロイドの存在が核種移行に顕著な影響を及ぼさないことがモデル解析から指摘されている⁸⁾。

亀裂性の岩石中でのコロイドの移行挙動を確認した試験例としては、花崗岩岩体の亀裂中でのシリカや合成ラテックスコロイドの移行挙動を調べた研究⁹⁾、凝灰岩の亀裂へラテックスコロイドを送液した研究¹⁰⁾ 及び模擬亀裂を有する花崗岩カラムにラテックスコロイドを流した研究¹¹⁾ などが行われている。しかし試験結果は、岩石への非収着性のトレーサイオンよりもコロイドの方が早く移行する例もあれば、逆にコロイドが亀裂表面に付着することによって、移行が遅延されるケースも確認されている。これはコロイドの移行がマトリクス拡散の有無だけではなく、コロイド濃度やその

表面帯電特性、溶液の流速や塩濃度、そして亀裂幅や岩石表面の形状など、様々な要因の影響を受けるためと考えられる。またこのような亀裂中でのコロイドの移行が、核種の移行挙動に及ぼす影響を試験から確認した例は見られず、したがってコロイド影響評価モデルの妥当性については十分な検討が行われていない。

本研究では、イオンとコロイドが共存する溶液を模擬亀裂を有する岩石中に送液する試験を実施し、イオンの移行挙動にコロイドが及ぼす影響を確認した。また、コロイド表面、岩石亀裂表面への核種の可逆的な分配を考慮した、簡便なモデルによる影響評価の妥当性についても検討したので、ここに報告する。

2. 研究の方法

2.1 方法の概要

本研究では、イオンとしてSrを、またコロイドとして処分環境の地下水中に天然に存在するとともに、緩衝材からの生成が懸念されているベントナイト(主成分:モンモリロナイト)のコロイドを選定した。さらに岩石として天然に産出する花崗岩を用い、人工的な模擬亀裂を設けてカラム試験に使用した。Srに関してはベントナイトや花崗岩に対して可逆収着することが報告されており¹²⁾⁻¹⁴⁾、可逆収着を仮定したモデルの妥当性を確認するのに適していると判断した。

Sr、ベントナイトコロイド及び花崗岩の、それぞれの相互作用(収着挙動)を確認するために、バッチ式収着試験を行うとともに、コロイド溶液、Sr溶液及びコロイドと共存したSr溶液を用いてカラム試験を実施することにより、コロイドがイオンの移行挙動に及ぼす影響を調べた。

2.2 試験溶液

(1) ベントナイトコロイド溶液の調製

ベントナイトとしては、モンモリロナイトの純度が高い(99%以上)、クニピアF(クニミネ工業製)を用いた。これを蒸留水に $0.01 \text{ g} / \text{ l}$ の割合で分散させ、孔径 $0.8 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで過したものを、ベントナイトのコロイド溶液とした。

ベントナイト中の主成分であるモンモリロナイトは、



で表される一定の組成を有するので、このうちのAlの濃度を誘導結合プラズマ-質量分析法(ICP-MS)で測定することによってコロイド濃度を求めた。なお、ベントナイトコロイドが分散する溶液を限外ろ過(分画分子量(MWCO):10,000)することにより、イオンとして溶存するAlの濃度も測定し、バックグラウンドとして差し引いた。コロイド中のAl濃度は740 µg/l(2.7E-5 mol/l)であり、経時変化は起こらなかった。これより、ベントナイトコロイドの濃度を、6 mg/lとして算出した。

(2) Sr溶液の調製

市販のヨウ化ストロンチウム(SrI₂)を蒸留水に溶解し、1.1E-3 mol/l(Sr:100mg/l)の標準溶液を調製した。この際、試験に供するSr溶液については、(1)のベントナイトコロイド溶液と同等の液性を有することが適当と考えられる。そのため、上述(1)の濃度で分散するベントナイトコロイド溶液を、限外ろ過(MWCO:10,000)することによってろ液(Sr:0.2 µg/l含有)を得て、標準溶液1 mlをこのろ液で1000 mlに希釈(Sr:100 µg/l)して用いた。また、花崗岩から溶出するバックグラウンドのSrの影響を無視し得るよう、放射性トレーサとしてSr 90を1 MBq/lの濃度で添加した。

(3) コロイドが共存するSr溶液の調製

(2)で調製したSrの標準溶液1 mlを、(1)で調製したベントナイトコロイド溶液により1000 mlに希釈し、コロイドが共存するSr溶液を調製した。また、この溶液にトレーサとしてSr 90を1 MBq/lの濃度で添加した。

2.3 バッチ式収着試験

Sr、ベントナイトコロイド及び花崗岩の間での相互作用をバッチ式収着試験によって確認した。

(1) コロイドの岩石への収着試験

ベントナイトコロイドの花崗岩への収着挙動を、バッチ式収着試験により確認した。後述のカラム試験における、模擬亀裂を有する岩石カラムの亀裂表面と同等となるように、表面を平滑処理したブロック状の花崗岩を、岩石試料として使用した。なお、本研究で用いる花崗岩は、全て岩手県釜石鉱山において採取した岩石試料であり、主要な構成鉱物として石英、斜長石及び黒雲母を、また微量鉱物としてカリ長石、角閃石及び緑泥石を含んでいる¹⁵⁾。試験方法を以下に記す。

- 1) 2.2の方法で調製したベントナイトコロイド溶液500 mlに、表面を研磨紙(#200)で研磨した2 cm角の花崗岩ブロックを浸漬させた。容器としては、ポリエチレン製容器を用いた。
- 2) 所定の期間(1, 3, 5及び7日)ごとに、溶液を3 mlづつ採取し、限外ろ過(MWCO:10,000)によってろ別されるコロイド成分としてのAl濃度をICP-MSで測定した。
- 3) また、ベントナイトコロイド溶液と同液性において、花崗岩のブロックから溶出するAl濃度を確認するためのブランク試験を実施した。ベントナイトコロイドを限外ろ過(MWCO:10,000)したろ液中のAlイオン濃度をまず確認し、さらにこのろ液に花崗岩ブロックを浸漬したときのAlの溶出濃度を測定した。

(2) イオンの岩石への収着試験

Srの花崗岩への収着挙動について、バッチ式収着試験により確認した。試験方法を以下に記す。

- 1) 2.2の方法で調製したSr溶液(Sr 90添加溶液)500 mlに、表面を研磨紙(#200)で研磨した2 cm角の花崗岩ブロックを浸漬させた。容器としては、ポリエチレン製容器を用いた。
- 2) 所定の期間(1, 3, 5及び7日)ごとに、溶液を1 mlづつ採取し、Sr 90の放射能濃度を液体シンチレーションカウンタを用いて測定した。なお、放射平衡に達するよう一定時間経過させてから、試料の測定を行った。
- 3) 別途、Srの容器への収着についても、ブランク試験により確認した。

(3) イオンのコロイドへの収着試験及び岩石添加の影響確認試験

Srのベントナイトコロイドへの収着挙動について、バッチ式収着試験により確認した。この溶液はコロイドが共存するSrの溶液であり、コロイドがイオンの移行挙動に及ぼす影響を確認するカラム試験で送液する試験溶液である。そこでカラム試験において、この溶液が岩石亀裂表面と接触する状態を想定するため、収着平衡に達したSr/コロイド共存溶液に、さらにブロック状の花崗岩を添加した。Srのコロイド及び岩石への収着挙動を確認することにより、液相、コロイド相及び岩石相の3相間における、Srの再分配について評価を行った。試験方法を以下に記す。

- 1) 2.2の方法で調製したベントナイトコロイドが共存するSr溶液(Sr 90添加溶液)500 mlを試

験に用いた。

- 2) 所定の期間(1, 3, 5及び7日)ごとに溶液を1 ml採取し, Sr 90の放射能濃度を液体シンチレーションカウンタで測定した。同様に限外ろ過(MWCO: 10,000)後のろ液についても測定した。
- 3) 別途, Srの容器への収着についても, ブランク試験により確認した。
- 4) Srのベントナイトコロイドへの収着挙動を確認した後, さらにこの系へ表面を研磨紙(#200)で研磨した2 cm角の花崗岩ブロックを浸漬させた。
- 5) 試験溶液を採取し, 限外ろ過(MWCO: 10,000)の有無により, 液相中及びコロイド相に収着したSr 90の放射能濃度を測定した。岩石を添加したことによる岩石相への収着も考慮したSrの再分配について確認した。

なお, これらのバッチ式収着試験の試験条件をまとめて表1に示す。

2.4 花崗岩を固相媒体として用いたカラム試験

模擬亀裂を有する花崗岩に, Srやベントナイトコロイドを送液するカラム試験を実施した。なお, 収着試験で用いたブロック状の花崗岩と同様に, カラム試験で用いた花崗岩の亀裂表面も研磨紙(#200)で平滑処理を施し, 亀裂幅0.5mmの平行平板と見なせる模擬亀裂を作製した。カラムの長さとして, 20mm及び40mmの2種類を準備した。

カラム試験装置の概略図を図1に示す。貯槽の

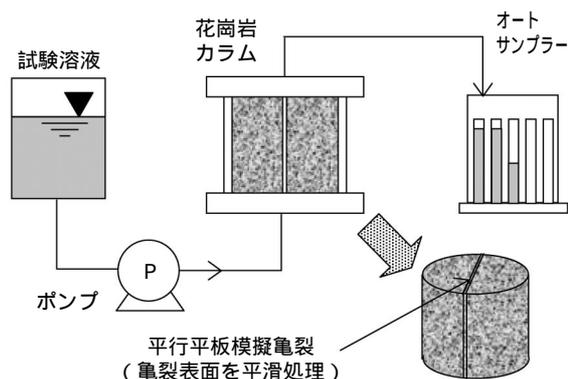


図1 カラム試験装置の概略図

試験条件

ベントナイトコロイド溶液: 濃度 6 mg/l (Al濃度 740 µg/l)
Sr溶液: 非放射性Sr濃度 100 µg/l, 放射性Sr 90 1 MBq/l 添加
花崗岩: 20mm x L20mm及びL40mm, 亀裂幅0.5mm(亀裂表面研磨処理)
流速: 6 mm/min

試験溶液をポンプによりカラムに送液し, 流出液をオートサンプラーで分取した。それぞれの分取された流出液について, ベントナイトコロイドないしSrの濃度測定を実施した。試験における流速は6 mm/minで一定とし, 以下の3種類のカラム試験を実施した。

(1) コロイド溶液を用いたカラム試験

ベントナイトコロイドの移行挙動を確認するため, コロイド溶液(単体)を用いたカラム試験を実施した。試験方法を以下に記す。

- 1) 2.2の方法で調製したベントナイトコロイド溶液を花崗岩カラムに送液した。
- 2) 経時的に流出液をサンプリングし, 限外ろ過(MWCO: 10,000)によつてろ別されたコロイド中のAl濃度をICP-MSで確認した。

(2) Sr溶液を用いたカラム試験

コロイドの共存による移行挙動の変化を調べるために, コロイドが存在しないSr(単体)の移行挙動をレファレンスケースとして確認した。試験方法を以下に記す。

- 1) 2.2の方法で調製したSr溶液(Sr 90添加溶液)を花崗岩カラムに送液した。
- 2) 経時的に流出液をサンプリングし, 溶液中のSr 90の放射能濃度を液体シンチレーションカウンタを用いて測定した。

(3) コロイドが共存するSr溶液を用いたカラム試験
コロイドが共存するSr溶液を送液することにより, コロイドがSrの移行に及ぼす影響について検討した。なお本研究では, 後述する影響評価モデ

表1 収着試験の試験条件

項目	試験条件
コロイド	ベントナイト(クニミネ工業製;クニピアF)分散溶液をメンブランフィルター(0.8µm)でろ過処理して使用 濃度; 6 mg/l (Al濃度; 740 µg/l 相当)
イオン	非放射性Sr濃度; 100 µg/l (Sr _{tot} として使用) (放射性Sr 90; 1 MBq/l 添加)
岩石	花崗岩(釜石鉱山で採取) 2 cm角ブロック状試料として使用(表面を研磨紙で研磨)
試験期間	1週間
分析手法	ベントナイトコロイド; AlをICP-MSで測定 Sr; Sr 90を液体シンチレーションカウンタで測定 (コロイド相としての濃度は限外ろ過による濃度の差から評価)

ルの妥当性を検討することも目的としているので、モデルの評価条件と整合するように、あらかじめベントナイトコロイドのみが存在する溶液を送液し、カラム出口でのコロイド濃度が入口での濃度と等しくなったのを確認してから、コロイドが共存するSr溶液の送液を行った。試験方法を以下に記す。

- 1) 2.2の方法で調製したベントナイトコロイドが共存するSr溶液 (Sr 90添加溶液) を花崗岩カラムに送液した。
- 2) 経時的に流出液をサンプリングし、分取した溶液中のSr 90の放射能濃度を、液体シンチレーションカウンタを用いて測定した。

3. 試験結果

3.1 バッチ式収着試験結果

図2～4に、各バッチ式収着試験の結果を示す。またこの試験結果に基づき、分配係数については以下の式より算出した。

$$K_a = \frac{C_0 - C}{C} \frac{V}{S} \quad \dots(1)$$

ここで、 C_0 [cpm/ml] ないし [mg/l]; ブランク試験における溶液中のSrないしコロイドの濃度、 C [cpm/ml] ないし [mg/l]; 収着試験における溶液中のSrないしコロイドの濃度、 V [m³]; 液量、及び S [m²]; 岩石相ないしコロイド相の表面積を表す。

なお分配係数としては、一般に固相を質量として固液比を定義する K_d を用いるが、固相の粒径すなわち比表面積に分配係数 K_d が依存することが考えられる。本研究で用いたベントナイト及びブロック状の花崗岩は、いずれも表面積の推定が可能であることから、分配係数を表面分配係数 K_a として換算した。

(1) コロイドの岩石への収着試験結果

ベントナイトコロイドの花崗岩への収着挙動を、岩石への収着量の経時変化として図2に示す。ここでは、コロイド濃度測定の際に指標としたベントナイトコロイド中のAlの濃度によって経時変化を図示している。なお、ベントナイトコロイド溶液を限外ろ過 (MWCO: 10,000) したる液中のAlイオン濃度 (1 µg/l)、及びこのろ液に花崗岩ブロックから溶出されるAlの濃度 (2 µg/l) については、バックグラウンドとして差し引いた。ブランク試料については、調製時のコロイド濃度

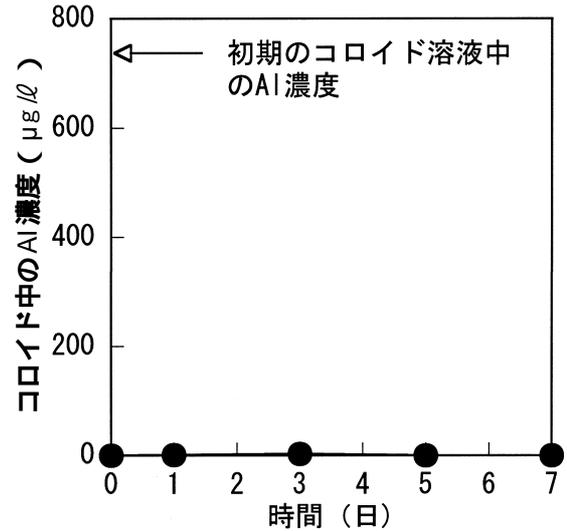


図2 コロイドの岩石への収着量の経時変化

- ・ベントナイトコロイド中のAlの濃度をコロイド濃度の指標とした。
- ・試験開始時のコロイド濃度に対し、岩石へ収着されたコロイドの量を表示した。

(Al濃度: 740 µg/l) を保持し、また一方、花崗岩試料を浸漬したバッチ試料についても、このAl濃度を保持して、経時変化は見られなかった。両者のコロイド濃度が同値であったことから、図2のようにベントナイトコロイドは岩石試料に対して収着しないものと判断した。よってベントナイトコロイドのブロック状花崗岩の表面への分配係数を、 $K_a = 0 \text{ m}^3 / \text{m}^2$ として評価した。

(2) イオンの岩石への収着試験結果

Srの花崗岩への収着挙動を、Sr 90の岩石への収着量の経時変化として図3に示す。

ブランク試料では、Srは調製時の濃度 (Sr 90濃度: 約 $5.7 \times 10^4 \text{ cpm/ml}$) のまま一定であったので、容器への収着はないと判断した。一方、花崗岩を浸漬した試料は、溶存するSr濃度の経時的な減少が確認され、図3のように岩石表面への収着が確認された。今回の試験系では、2～3日で平衡状態に達することが認められた。ブロック状の花崗岩の幾何学的表面積 ($2.4 \times 10^3 \text{ m}^2$) に基づいて算出される表面分配係数は、 $K_a = 1.1 \times 10^3 \text{ m}^3 / \text{m}^2$ であった。

(3) イオンのコロイドへの収着試験結果及び岩石添加の影響確認試験結果

Srのベントナイトコロイドへの収着挙動を、収着量の経時変化として図4に示す。上述したように、ブランク試験より容器への収着の影響はない

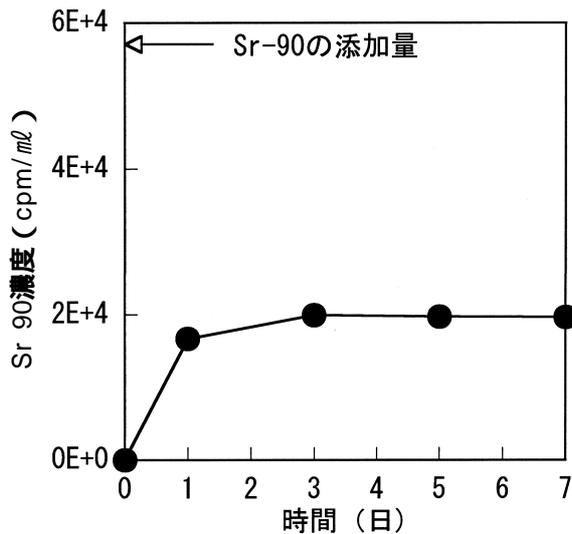


図3 Srの岩石への収着量の経時変化

- ・ Sr-90の濃度を表示した。
- ・ 試験開始時のSrの添加量に対し、岩石へ収着されたSrの量を表示した。

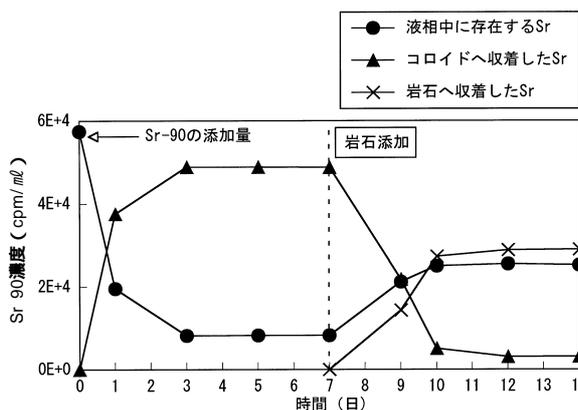


図4 Srのコロイドへの収着量の経時変化及び岩石添加による脱離挙動

- ・ Sr-90の濃度で表示した。
- ・ 収着試験の終了後(7日目)、岩石試料を添加して脱離挙動を確認した。
- ・ 試験開始時のSrの添加量に対し、コロイドへ収着したSr及び岩石へ収着したSrの量を表示した。

ものと考えられる。ベントナイトコロイドが共存した試料では、液相中に存在するSr濃度が初期の添加量から減少し、コロイド表面に収着するのが確認された。今回の試験系では、2～3日で収着は平衡状態に達することが認められた。ベントナイト粒子の比表面積が、 $8E+5\text{m}^2/\text{kg}$ ¹⁶⁾と測定されていることより、Srのベントナイトコロイドへの表面分配係数は、 $K_a = 1.2E-3\text{m}^3/\text{m}^2$ と求められた。

またコロイドと共存するSr溶液が、カラム試験において岩石亀裂表面と接触する状態を想定し、

このSr / コロイド共存溶液に、さらにブロック状の花崗岩を添加した試験についても、Srの濃度変化を図4に示す。花崗岩を共存溶液に添加したことにより、コロイドへのSrの収着量は著しく減少し、そのかわりに新たに花崗岩へのSrの収着が確認された。またこの変化に伴い、液相中にフリーに存在するSrについても、その濃度が増加する傾向が認められた。これらの変化は、今回の試験系では2～3日で平衡状態に達し、コロイドのほかにさらに花崗岩が共存する状態では、 $K_a = 2.5E-5\text{m}^3/\text{m}^2$ として求められた。

3.2 カラム試験の結果

表面を平滑処理した模擬亀裂を有する花崗岩に、ベントナイトコロイド溶液、Sr溶液及びベントナイトコロイドが共存したSr溶液をそれぞれ送液した。長さ20mm及び40mmの模擬亀裂を用いたカラム試験での破過曲線を、それぞれ図5及び図6に示す。

いずれの試験でも、ベントナイトコロイドとSrの破過曲線を比較すると、ベントナイトコロイドの破過の方が速いことがわかる。ブロック状の花崗岩を収着媒体に用いたバッチ式収着試験では、ベントナイトコロイドは花崗岩表面にほとんど収着しないのに対し、Srは収着性を有していることが確認された。したがって、Srに関しては岩石の亀裂表面に収着することによる、移行の遅延が期待されるが、本カラム試験結果はそれを裏付けていると考えられる。

また、ベントナイトコロイドが共存する状態でのSrの破過挙動は、Sr単体でのそれと比較して差異がないことが分かる。バッチ式収着試験の結果から、Srはベントナイトコロイドへの収着性を有することが確認されているが、本カラム試験の結果から判断すると、Srは共存するベントナイトコロイドの影響を受けず、遅延しながら移行したものと考えられる。

4. 考察

4.1 液相、コロイド相及び岩石相でのSrの分配

図4のバッチ式収着試験の結果から、花崗岩が系に加わることにより、コロイドに収着していたSrの一部が見掛け上脱離し、その分だけ岩石相及び液相に分配されることが確認された。このようにSrのベントナイトコロイドへの分配係数が減少

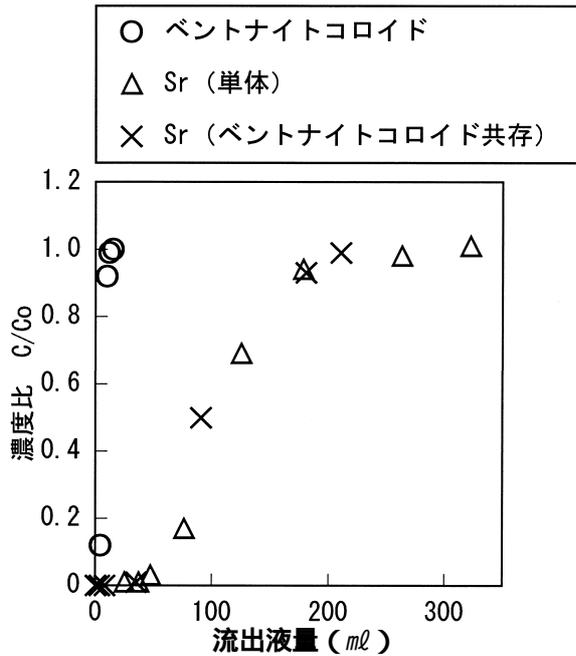


図5 長さ20mmの岩石カラムを用いたときの破過曲線

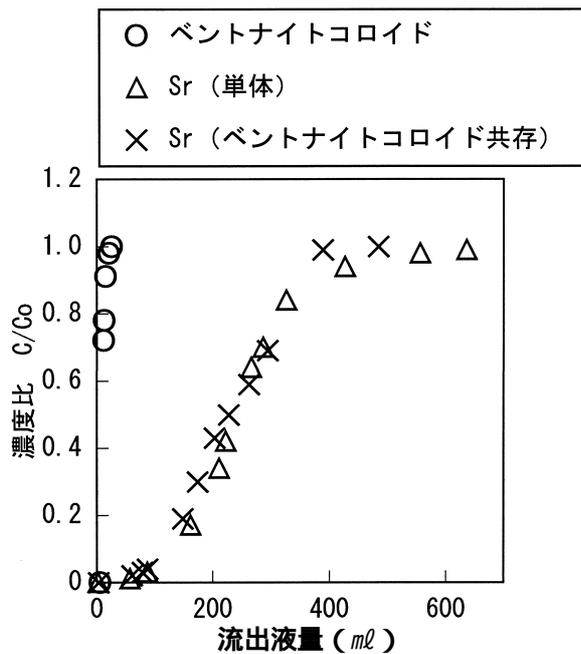


図6 長さ40mmの岩石カラムを用いたときの破過曲線

した理由については、花崗岩の溶出による液組成の変化の影響などが推測されるが、詳細な現象の解明が今後必要とされる。またこの結果は、液相及びコロイド相の2相の系で取得される核種の分配係数は、岩石相も系に存在する亀裂中での核種の分配を模擬できない可能性を示唆しており、今後、コロイド影響評価のための分配係数の取得のためには、3相（液相、コロイド相、岩石相）を

考慮しての評価が必要であると考えられる。

これらの結果より、カラム試験においてSrの移行に及ぼすコロイドの影響が確認されなかった要因として、疑似的なコロイドが亀裂中を移行するのに伴い、順次Srの再分配によるコロイドからの脱離が起こり、亀裂表面への収着及びそれによる遅延が発生したものと推測される。このように本試験結果に基づけば、Srのようにコロイドへの収着及び脱離が可逆性を有する核種に関しては、岩石表面への再分配が起こり、コロイドが共存しても必ずしも核種の移行に助長などの影響を及ぼさないことが考えられる。

4.2 モデルによるコロイドの影響評価

(1) 影響評価モデル

今回の試験ではSrの花崗岩への収着(再分配)が確認されたので、コロイドが共存する状態での亀裂岩石中での核種の移行挙動について、核種のコロイドへの収着だけではなく岩石亀裂への収着も考慮できる簡易なモデルとしてHwangらのモデル¹⁷⁾を用いてカラム試験の結果を評価することとした。このモデルによるコロイドの影響評価として、これまでに予備的な試解析を実施し⁷⁾、また天然バリアにおける核種移行評価においても、このモデルをより保守的に簡略化することによって、コロイド影響評価を検討^{8) 9)}している。

モデルの概念図を図7に示す。このモデルでは、コロイドが常に一定の濃度で存在する地下水の流れの中に、人工バリアから漏れ出した核種が混入してコロイドへ収着する状況を想定している。岩石中に一定の開口幅を持つ平行平板状の単一亀裂を想定し、核種及びコロイドは移流・分散の支配を受けながら移行する。また、コロイド-核種-岩石の相互作用として、亀裂表面へのコロイドの収着を Ka_1 、亀裂表面への核種の収着を Ka_2 及びコロイド表面への核種の収着を Ka_3 として、線形の瞬時可逆収着を仮定した各分配係数を想定する。核種については岩石マトリクスの間隙水中での拡散係数 D_p を考慮する。ここでは、核種は岩石内の微細な間隙構造を、濃度勾配により亀裂表面とは垂直の方向に無限に拡散するものと仮定している。

なお、コロイドはその大きさや電気的な斥力の影響によって、このような微細な間隙には拡散しにくいことが考えられるので、モデル上はコロイ

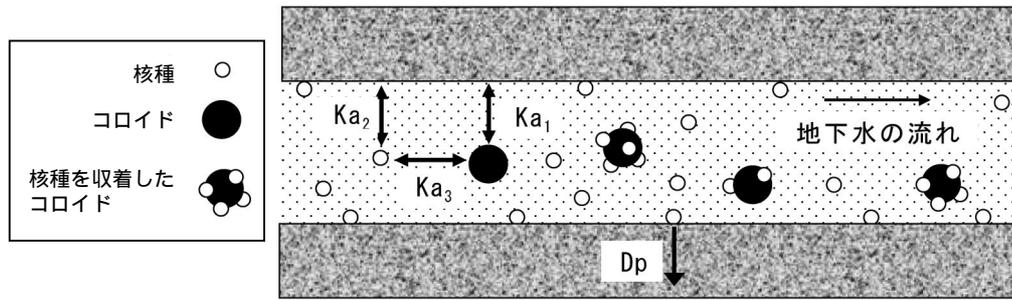


図7 コロイド共存下での亀裂中の核種移行の概念モデル

Ka_1 : コロイドの亀裂表面への吸着
 Ka_2 : 核種の亀裂表面への吸着
 Ka_3 : 核種のコロイド表面への吸着
 D_p : 核種のマトリクス拡散

ドに関しては、マトリクス拡散による遅延は起こらないものとして評価する。また、コロイドの移行過程で発生すると考えられる、亀裂の形状に起因するコロイドの物理的な捕捉現象等も考慮しない。

上述の簡略化されたモデルからは、亀裂中をコロイドに吸着して移行する核種の濃度 C_1 について、以下の解析解が導出されており、この式からカラム試験におけるベントナイトコロイドが共存した場合の Sr の移行挙動について予測を行った。

$$C_1 = \frac{2Ka_3C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{R/D_1}}}^{\infty} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x^2 \varepsilon_p \sqrt{D_p R_p}}{8D\varepsilon_1 \eta^2 b \sqrt{t - Rx^2/(4D\eta^2)} Ka_3} \right\} \\ \cdot \exp \left\{ - \left(\eta - \frac{xv}{4D\eta} \right)^2 \right\} \exp \left(- \frac{\sqrt{v^2 + 4R\lambda D} - v}{2D} x \right) d\eta \dots (2)$$

ここで、コロイドに吸着したときの見掛け上の核種の遅延係数 R 、流速 v 、分散係数 D は次式で表される。

$$R = \xi_1 \left(1 + \frac{Ka_1}{b} \right) + \left(1 + \frac{Ka_2}{b} \right) \frac{1}{Ka_3}$$

$$v = v_1 \left(\xi_1 + \frac{v_2}{Ka_3 v_1} \right)$$

$$D = D_1 \left(\xi_1 + \frac{D_2}{D_1 Ka_3} \right) \dots (3)$$

以下に (2), (3) 式での解析に使用する、各パラメータを示す。

C_0 [mol/m³]; 亀裂入口での核種濃度

X [m]; 移行距離

T [hr]; 時間

ε_p []; 亀裂中の地下水の体積分率

ε_p []; 岩石の間隙率

ε_p []; 地下水中のコロイドの体積比

v_1 [m/hr]; コロイドの流速

v_2 [m/hr]; 地下水流速

D_1 [m²/hr]; コロイドの分散係数

D_2 [m²/hr]; 核種の分散係数

D_p [m²/hr]; 核種のマトリクス拡散係数

R_p []; 核種の岩石マトリクスでの遅延係数

b [m]; 亀裂の1/2幅

Ka_1 [m³/m²]; 岩石へのコロイドの吸着

Ka_2 [m³/m²]; 岩石への核種の吸着

Ka_3 [m³/m²]; コロイドへの核種の吸着

[]; 核種の崩壊定数

本研究において、トレーサとして用いた放射性核種の Sr 90 の半減期 (約29年) は、カラム試験の期間 (約1週間) と比較して極めて長いので、崩壊による核種の減衰の影響は解析では考慮しなかった。また上述のバッチ試験の結果より (図3), Sr の花崗岩への経時的な吸着量の変化は約3日間で定常状態に達しており、今回のカラム試験のような1週間程度の試験期間では、本モデルで想定したような岩石基質内へ進入する拡散は顕著に起きていないものと判断した。そこでモデルの妥当性確認を目的とする本解析では、核種のマトリクス拡散については考慮せず、亀裂表面への核種の分配係数で遅延効果を考慮するものとした。

(2) 影響評価モデルの妥当性の確認

ベントナイトコロイドが共存した状態での Sr の花崗岩亀裂中での移行挙動について、モデルを用いた予測解析を行った。表2に、計算の際に使用した各パラメータの設定値を示す。コロイド、イオン及び岩石の相互作用として、本モデルでは分配係数 $Ka_1 \sim Ka_3$ を与えている。そこで移行試験の予測解析にあたっては、上述したバッチ式吸着試

験の結果から、コロイドの岩石への分配係数として、 $Ka_1 = 0 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ を設定した。

イオンの岩石への分配係数 (Ka_2) については、バッチ式収着試験のほかにSr溶液(単体)で実施したカラム試験における破過曲線から、遅延の程度を求めることによっても算出できる。このカラム試験結果にフィッティングすることより算出される表面分配係数は $Ka = 3.6E 5 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ であり、Srの花崗岩表面への収着挙動を確認するために実施した、バッチ式収着試験での結果 ($Ka = 1.1E 1 \text{ m}^3 / \text{m}^3$) と著しい相違が見られた。バッチ式収着試験は分配平衡に達するまでの十分な時間を考慮した静的な系での試験であるのに対し、カラム試験は流れのある動的な系での試験であるので、イオンの分配が静的な系における平衡状態には達していない可能性がある。本解析では、同一の条件で行われたカラム試験から導出された値の方をイオンの岩石への見掛け上の分配係数 ($Ka_2 = 3.6E 5 \text{ m}^3 / \text{m}^3$) として用いることにした。

一方、上述のバッチ式収着試験の結果から、イオンのコロイドへの分配係数 (Ka_3) については、調製当初のSr / コロイド共存溶液の段階では、 $Ka = 1.2E 3 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ と求められた。これはコロイド濃度が $6E 3 \text{ kg} / \text{m}^3$ 及びコロイドへのイオンの分配係数 K_c が $9.9E+2 \text{ m}^3 / \text{kg}$ に相当することより、 $K_c > 1$ と見積られ、既存の報告によるとコロイドによってイオンの移行が助長される状態であると判断される⁸⁾。しかしながら収着試験の結果から、花

崗岩と接触することにより、Srに関してはベントナイトコロイドへの収着量が減少することが確認された。岩石亀裂内でのSrの移行挙動を予測するためには、岩石が共存する状態での分配係数を用いることが望ましいと判断されるので、本解析では $Ka_3 = 2.5E 5 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ として設定した。

その他のパラメータである水の流速やコロイド濃度に関しては、カラム試験の条件に基づいて設定した。

図8に、20mm及び40mmの長さのカラムを用いて実施した、ベントナイトコロイドが共存したときのSrの破過曲線(実験値)と、それぞれの長さを設定条件として計算を行った解析結果を図示する。なおここでのSr濃度は、亀裂中をコロイドに収着して移行するSrの濃度 C_1 と、亀裂中をコロイドに収着せずに溶存イオンとして移行するSrの濃度 C_2 (液相とコロイド相におけるSrの分配係数から算出)との和を、カラム流入部での濃度 C_0 に対し比較している ($(C_1 + C_2) / C_0$)。

図8より、本モデルから計算されるコロイドが共存する場合のSrの破過曲線は、カラム試験の結果に比較的良好に一致することが確認された。これより、コロイド、イオン及び岩石間での相互作用を考慮する本モデルでの予測解析について、本試験条件での適用性が確認された。

コロイドが核種移行に及ぼす影響の確認、現象解明及びそれをモデルによって評価していくためには、今後さらに以下のような検討が必要である。

表2 移行試験の予測解析のための各パラメータの設定値

表記	パラメータ	設定値	備考
Ka_1	岩石へのコロイドの収着	$0 \text{ m}^3 / \text{m}^3$	バッチ試験より収着しないことを確認
Ka_2	岩石への核種の収着	$3.6E 5 \text{ m}^3 / \text{m}^3$	Sr溶液(単体)でのカラム試験の結果から導出される値を採用
Ka_3	コロイドへの核種の収着	$2.5E 5 \text{ m}^3 / \text{m}^3$	バッチ試験結果(限外る過による収着量の評価)
D_1	コロイドの分散係数	$7.0E 4 \text{ m}^2 / \text{hr}$ ($L = 2E 2 \text{ m}$) $1.4E 3 \text{ m}^2 / \text{hr}$ ($L = 4E 2 \text{ m}$)	$D_1 = De_1 + v_1 v_1$ より算出 De (コロイドの拡散係数) = $3.7E 9 \text{ m}^2 / \text{hr}$ (コロイドの分散長) = $0.1L$ (L (長さ) = $2E 2 \text{ m}$ 又は $4E 2 \text{ m}$)
D_2	核種の分散係数	$7.0E 4 \text{ m}^2 / \text{hr}$ ($L = 2E 2 \text{ m}$) $1.4E 3 \text{ m}^2 / \text{hr}$ ($L = 4E 2 \text{ m}$)	$D_2 = De_2 + v_2 v_2$ より算出 De (イオンの拡散係数) = $6.5E 7 \text{ m}^2 / \text{hr}$ (イオンの分散長) = $0.1L$ (L (長さ) = $2E 2 \text{ m}$ 又は $4E 2 \text{ m}$)
v_1	亀裂中の水の体積分率	0.99	
b	亀裂の1/2幅	$2.5E 4 \text{ m}$	模擬亀裂の開口幅の半分
v_1	コロイドの流速	$3.6E 1 \text{ m} / \text{hr}$	試験流速
v_2	地下水流速	$3.6E 1 \text{ m} / \text{hr}$	試験流速
v_1	地下水中的コロイドの体積比	2.2E 6	コロイド濃度

核種の崩壊による減衰及び核種のマトリクス拡散については考慮しない。

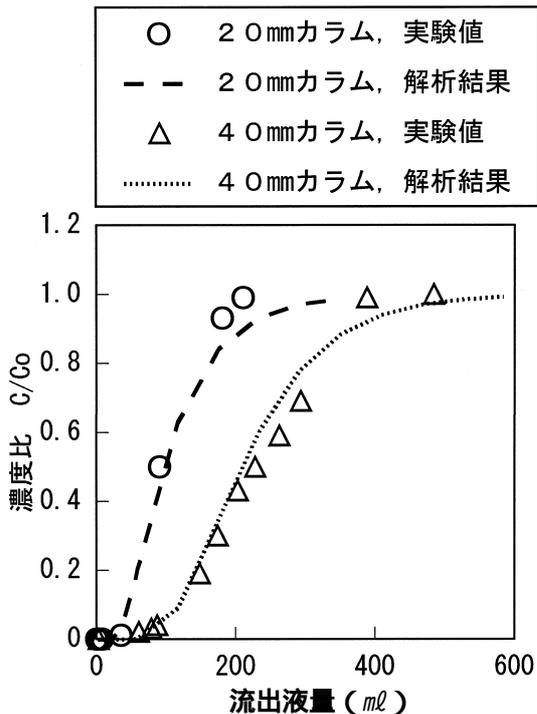


図8 コロイドが共存したときのSrの破過挙動 (カラム試験結果と解析結果との比較)

今回の研究では、バッチ式収着試験とカラム試験の結果に、十分な整合性が見られなかった。カラム試験におけるイオンの固相への収着は、流速や液固比に依存すると考えられるので、それらの影響を把握するための試験を実施することが重要である。

コロイドへのイオンの分配係数 K_{a3} が核種移行に及ぼすコロイドの影響を評価する上で重要なパラメータであると考えられる。しかしながら、 K_{a3} に関しては岩石が共存することによる核種の再分配の影響を受ける可能性が指摘された。今後、信頼性の高い予測評価を実施するためには、3相が共存する状態での核種の収着挙動の解明を行うことが必要である。

今回の試験では、数cm程度の長さの岩石カラムを用いたが、移行距離が増加するとコロイドによる核種移行への影響が明瞭に発現する可能性がある。スケール効果を考慮した影響評価を行う必要がある。

コロイドへの核種の収着が不可逆的、すなわちコロイドに収着した核種が容易に脱離しないような挙動をとる場合は、今回のバッチ式収着試験で確認されたような、液相、コロイド相及び岩石相での核種の再分配が起こらないことが

考えられる。この場合、核種はコロイドに収着したまま、コロイドとしての移行挙動を示す恐れがある。よって、コロイドへの核種の収着挙動を評価する際には、その脱離性についても確認するとともに、コロイドへの収着の不可逆性が核種の移行挙動に及ぼす影響を検討する必要がある。

5. 結論

イオンとしてSr、コロイドとしてベントナイトコロイドを用い、平行平板状の単一模擬亀裂を有する花崗岩に試験溶液を送液するカラム試験を実施した。また、Sr、ベントナイトコロイド及び花崗岩の間の相互作用については、バッチ式収着試験によって確認した。

収着試験より、ベントナイトコロイドは花崗岩表面に収着しないが、Srは収着性を有することが確認された。ベントナイトコロイドと共存したSrについては、岩石が添加されることによりコロイドからの脱離が起こり、液相、コロイド相及び岩石相の間でSrが再分配されることが確認された。

花崗岩亀裂に送液するカラム試験では、ベントナイトコロイドは速やかに移行し破過するが、Srは亀裂表面への収着に伴う移行の遅延が確認された。一方、ベントナイトコロイドと共存したSrについては、コロイドの移行挙動に支配されことなく、Sr溶液(単体)と同様の破過挙動を示した。これはコロイドから岩石亀裂表面にSrが再分配され、移行が遅延したものと考えられる。このように、Srのようなコロイドへの可逆性収着核種に関しては、亀裂中の移行過程で生じる再分配(分配係数の変化)により、コロイドが存在しても核種が有する遅延効果が期待できることが示唆された。

またカラム試験の結果は、イオン、コロイド及び岩石間での相互作用を想定した簡略な核種移行モデルでの評価結果とおおよそ一致し、このモデルに基づく予測解析の本試験条件での適用性が確認された。

6. おわりに

本報告ではこれまで実施されていない、コロイドと核種が共存した状態での移行挙動の解明やモデル評価の妥当性について、第2次取りまとめ以後の研究を報告した。今後、放射性廃棄物の地層処分における地下水コロイドの影響評価に関する

信頼性向上のために、以下のような研究開発を実施していく予定である。

6.1 地下水中のコロイドの特性評価

コロイドに関する影響評価を実施するためには、地下水中に存在するコロイドの種類や存在量、コロイドとしての分散安定性などの特性を評価する必要がある。地下環境を想定した事例調査を含め、特性データの蓄積、整備を行っていく。

6.2 核種のコロイドへの収着挙動の評価

今回報告したように、核種移行に及ぼすコロイドの影響は、核種のコロイドへの収着挙動に依存すると考えられる。収着の可逆、不可逆性の評価を含めた、より詳細な現象の解明が必要とされる。

6.3 影響評価モデルの開発

今回の研究では簡略なモデルにより、核種移行に及ぼすコロイドの影響について評価したが、今後、亀裂性の媒体だけではなく、堆積岩で代表されるような多孔質性の媒体についても対処し得る影響評価モデルを構築していく必要がある。

謝辞

本研究において、試験については三菱マテリアル株式会社に委託して実施した。本報告の作成にあたり、多大な御助力をいただいた三菱マテリアル株式会社、上田真三氏、黒澤進氏、林賢一氏に、心から謝意を表します。

参考文献

- 1) A. Avogadro, G. De Marsily: "The role of colloids in nuclear waste disposal", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.26, p.495-505 (1984).
- 2) S. Kurosawa, M. Yui et al.: "Experimental study of colloid filtration by compacted bentonite", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.465, p.963-970 (1997).
- 3) J. McCarthy, C. Degueldre: "Sampling and characterisation of colloids in ground-water for studying their role in contaminant transport", In characterisation of Environmental Particles, (eds J. Buffer and H. P. van Leeuwen) IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series Vol.II (Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc.) (1993).
- 4) C. Degueldre, I. Triay et al.: "Groundwater colloid properties: a global approach", Appl. Geochem., Vol.15, p.1043-1051 (2000).
- 5) 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).
- 6) サイクル機構: "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 - 分冊3", JNC TN1400 99-023 (1999)
- 7) 久野義夫, 油井三和, 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 99-02X (1999)
- 8) Nagra: "Kristallin-I Safety assessment report", Nagra Technical report 93-22.
- 9) P. Vilks, D. B. Bachinski: "Colloid and suspended particle migration experiments in a granite fracture", J. Contaminant Hydrol., Vol.21, p.269-279 (1996).
- 10) P. W. Reimus, B. A. Robinson et al.: "Simultaneous transport of synthetic colloids and a nonsorbing solute through single saturated natural fractures", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.353, p.363-370 (1995).
- 11) H. Chinju, Y. Kuno et al.: "Deposition behavior of polystyrene latex particles on solid surfaces during migration through an artificial fracture in a granite rock sample", J. Nucl. Sci. Technol., Vol.38, No.6, p.439-443 (2001).
- 12) T. Tanaka, K. Sriyotha et al.: "Sorption mechanism of radioactive nuclides in sedimentary rocks", International conference on nuclear fuel reprocessing and waste management, RECOD'91, p.14-18 (1991).
- 13) J. Byegard, G. Skarnemark et al.: "The use of some ion-exchange sorbing tracer cations in in-situ experiments in high saline groundwaters", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.353, p.1077-1084 (1995).
- 14) L. Ningping, F. V. M. Caroline: "Sorption-desorption behavior of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids", Appl. Geochem., Vol.16, p.1653-1662 (2001).
- 15) H. Osawa, H. Sasamoto et al.: "Development of a conceptual flow-path model of nuclide migration in crystalline rock - A case study at the Kamaishi in-situ test site, Japan -", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 353, p.1267-1273 (1995).
- 16) 日本粘土学会編: "粘土ハンドブック(第2版)", p.132 (1987)
- 17) Y. Hwang, P. L. Chambre, et al.: "Analytic studies of colloid transport in fractured porous media", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.176, p.599-605 (1990).