

高レベル放射性廃棄物地層処分環境での
コロイド挙動に関する研究

黒 澤 進

東京大学審査学位論文
論文博士（工学）

高レベル放射性廃棄物地層処分環境での
コロイド挙動に関する研究

2007年

黒澤進

目次

第1章 序論	1
1.1 原子力利用と高レベル放射性廃棄物対策	1
1.1.1 放射性廃棄物の発生	1
1.1.2 高レベル放射性廃棄物の発生状況	1
1.1.3 高レベル放射性廃棄物の特徴	2
1.1.4 高レベル放射性廃棄物の処分の必要性	2
1.1.5 地層処分の選択	3
1.1.6 地層処分の概念	3
1.2 地層処分システムの安全評価	4
1.2.1 安全評価の考え方	4
1.2.2 安全評価対象核種	5
1.2.3 安全評価モデル	5
(1) 人工バリア中の核種移行評価の考え方	5
(2) 天然バリア中の核種移行評価の考え方	6
1.3 安全評価結果の信頼性	7
1.4 コロイドの生成と移行に関する既往研究	8
1.4.1 コロイドの定義と分類	8
1.4.2 コロイドの生成に関する研究	8
1.4.3 コロイドの移行に関する研究	10
1.5 本研究の目的および構成	12
第2章 ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果	21
2.1 緒言	21
2.2 緩衝材中のコロイド透過実験	22
2.2.1 緩衝材中のコロイド透過実験の方法	22
(1) Na型ベントナイト系緩衝材試料	22
(2) コロイド試験溶液	23
(3) コロイド透過実験に関する手順	25
2.2.2 緩衝材中のコロイド透過実験の結果	26
(1) Na型ベントナイト系緩衝材のコロイドの透過と濾過	26
(2) 緩衝材試料のコロイド濾過に関する電顕観察	27
2.3 緩衝材のコロイド濾過効果に関する長期的評価	28
2.3.1 緩衝材特性の変化	28
2.3.2 Ca型化したベントナイト系緩衝材中のコロイド透過実験	28
(1) Ca型化ベントナイトの作製	28
(2) Ca型化ベントナイト系緩衝材中のコロイド透過実験の 方法および結果	29

2.4	緩衝材のコロイド濾過効果に関する考察	30
2.4.1	ベントナイト系緩衝材中の間隙構造に起因したコロイド濾過効果	30
(1)	ベントナイト系緩衝材中のコロイドの移行経路	30
(2)	コロイドの移行経路となる間隙サイズの推定	31
2.4.2	緩衝材中でのコロイドの凝集および収着	34
(1)	緩衝材間隙水中でのコロイドの凝集	34
(2)	緩衝材へのコロイドの収着	35
2.5	結言	37
第3章	モンモリロナイト粒子の流動性	59
3.1	緒言	59
3.2	塑性状態にあるNa型モンモリロナイトの流動	60
3.2.1	塑性流動に関する評価方法	60
(1)	供試料	60
(2)	流動曲線の測定	60
3.2.2	Na型モンモリロナイトの塑性流動の発現	61
(1)	Na型モンモリロナイトの流動曲線の測定結果と降伏値	61
(2)	Na型モンモリロナイトの塑性流動の発現に関する考察	62
3.3	ゲル状態にあるNa型モンモリロナイト粒子の流動	64
3.3.1	Na型モンモリロナイトゲルの粒子間結合	64
(1)	DLVO理論による粒子間結合の評価	64
(2)	Na型モンモリロナイトゲルの粒子間の 相互作用ポテンシャル曲線	66
3.3.2	Na型モンモリロナイトゲルの粒子間の剪断応力	67
3.3.3	Na型モンモリロナイトゲルの流動に関する考察	69
3.4	変質した緩衝材からのモンモリロナイトの分散	71
3.4.1	Ca型化モンモリロナイトの流動に関する評価方法	71
3.4.2	Ca型化モンモリロナイトの流動に関する評価結果および考察	72
3.5	Na型モンモリロナイトゲルの熱運動に関する検討	73
3.6	結言	75
第4章	核種のコロイドへの収着に関する分配係数設定モデルの妥当性	95
4.1	緒言	95
4.2	分配係数の概念	96
4.2.1	収着分配現象	96
4.2.2	分配係数の定義	99
4.3	核種のコロイドへの分配係数設定モデルのカラム実験系への適応	101
4.3.1	カラム実験の方法	101
(1)	供試材	101
(2)	単一亀裂中の核種およびコロイド移行実験	102
(3)	バッチ式収着実験	103

4.3.2	カラム実験の結果	103
(1)	単一亀裂中の核種およびコロイド移行実験の結果	103
(2)	バッチ式収着実験の結果	104
4.3.3	カラム実験に関するモデル解析	105
(1)	モデル	105
(2)	亀裂内でのコロイドの濾過現象の取り扱い	108
(3)	カラム実験に関する解析結果	110
4.4	フィールド実験系へのモデルの適応	111
4.4.1	グリムゼル岩盤実験場での CRR 実験	111
4.4.2	CRR 実験に関するモデル解析	112
(1)	核種のコロイドへの収着分配現象に関する実験データ	113
(2)	解析におけるフィールドの水理特性の取扱い	113
(3)	コロイドの移行パラメータの設定	113
(4)	CRR 実験の解析結果	115
4.5	結言	115
第 5 章	高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価に係わるコロイド影響	130
5.1	緒言	130
5.2	コロイド最小粒子の濾過に必要な緩衝材中のモンモリロナイト部分密度	130
5.3	地下水中でのモンモリロナイト粒子の凝集	132
5.4	コロイドの影響を考慮した天然バリア中の核種移行評価	134
5.4.1	評価パラメータ	134
(1)	解析対象とする核種と岩種	134
(2)	コロイド濃度	135
(3)	核種の遅延係数	135
(4)	核種のコロイドへの分配係数	135
(5)	地下水流速およびコロイド流速と濾過係数	136
5.4.2	天然バリア中の核種移行に関する解析結果	137
(1)	基本ケースとしてのコロイドの影響を考慮しない核種移行の 解析結果	137
(2)	コロイドの影響を考慮した核種移行の解析結果	137
5.5	結言	140
第 6 章	結論	150
6.1	本研究の総括	150
6.2	今後の課題	152
謝辞		153

参考文献-----155

学位论文関連研究業績-----166

表目次

表 1-1	人工バリアと天然バリア中の核種移行評価において考慮する 放射性核種-----	16
表 2-1	クニゲル V1 の鉱物組成-----	39
表 2-2	3 号および 5 号ケイ砂の粒径と化学組成-----	39
表 2-3	コロイド透過実験に供したベントナイト系緩衝材の試料条件-----	40
表 2-4	Au コロイド分散溶液中のコロイド濃度およびコロイドの物性値-----	40
表 2-5	蒸留水／ベントナイトの浸漬液中の主な溶出イオン濃度-----	40
表 2-6	10 wt.% C ₂ H ₅ OH／ベントナイトの浸漬液中の主な溶出イオン濃度-----	41
表 2-7	コロイド透過実験に供したベントナイト系緩衝材の飽和含水比-----	41
表 2-8	メチレンブルー吸着法により測定したモンモリロナイトの含有率-----	41
表 2-9	コロイド分散溶液中の競合イオン濃度と コロイド粒子の電気二重層厚さの関係-----	42
表 2-10	処分後 1,000 以降でのベントナイト系緩衝材の間隙水の組成-----	42
表 3-1	モンモリロナイトの流動曲線の測定条件-----	77
表 3-2	Na 型モンモリロナイトの降伏値-----	77
表 3-3	土質材料の許容掃流応力と最大許容流速-----	78
表 3-4	モンモリロナイトゲルの粒子間の相互作用ポテンシャル計算での Na ⁺ イオン濃度の設定-----	78
表 3-5	モンモリロナイト粒子の物性値-----	79
表 3-6	モンモリロナイトの粒子間剪断応力とつり合う流速計算における 各パラメータ値-----	79
表 3-7	ベントナイトの化学的特性-----	80
表 3-8	含水比にともなうベントナイトの物理的状态の変化-----	80
表 3-9	変質ベントナイトの流動曲線の測定条件-----	81
表 3-10	クニボンドの降伏値-----	81
表 3-11	モンモリロナイトの単層粒子の熱運動に関する計算パラメータと 計算結果-----	82
表 4-1	COLFRAC コードによる人工亀裂中の 核種およびコロイド移行実験の解析で設定したパラメータ値-----	117
表 4-2	CRR 実験で亀裂に注入した核種の放射能、濃度、回収率 および溶解度-----	118
表 4-3	COLFRAC コードによる CRR 実験の解析で設定した 透水性亀裂の水理特性-----	118
表 4-4	COLFRAC コードによる CRR 実験の解析で設定したパラメータ値-----	119

表 5-1	高レベル放射性廃棄物の地層処分における 評価対象放射性元素の花崗岩への分配係数-----	142
表 5-2	コロイドの影響を考慮した核種移行解析で設定したパラメータ値-----	143
表 5-3	^{79}Se 、 ^{135}Cs および ^{237}Np の半減期-----	143

図目次

図 1-1	核燃料サイクルと廃棄物の発生	17
図 1-2	ガラス固化体 1 本あたりの放射能の時間変化の計算例	17
図 1-3	わが国の高レベル放射性廃棄物処分の概念図	18
図 1-4	「基本シナリオ」に基づく核種移行の概念図	18
図 1-5	人工バリア中の核種移行に関するプロセス	19
図 1-6	天然バリア中の核種移行モデルの概念図	19
図 1-7	HDC 現象によるコロイド粒子の移行促進のメカニズムの模式図	20
図 2-1	モンモリロナイトの結晶構造	43
図 2-2	緩衝材溶出イオンが競合する際の Au コロイドの分散状態	43
図 2-3	Au コロイドの可視吸収スペクトルの変化	44
図 2-4	緩衝材溶出イオンと NaCl (3.5 wt.%) が競合する際の Au コロイドの分散状態	44
図 2-5	緩衝材溶出イオンと NaCl (3.5 wt.%) が競合する際の Au コロイドの粒径分布	45
図 2-6	Au コロイドとモンモリロナイト粒子の収着に関する TEM 観察結果	45
図 2-7	ベントナイト試料の浸潤後の X 線回折線	46
図 2-8	緩衝材中のコロイド透過実験の概略図	46
図 2-9	蒸留水浸潤後の緩衝材中のコロイド透過実験の結果	47
図 2-10	3.5 wt.% NaCl 水溶液浸潤後の緩衝材中のコロイド透過実験の結果	49
図 2-11	コロイド濾過効果に及ぼす緩衝材乾燥密度とケイ砂混合割合の関係	49
図 2-12	コロイド透過が認められなかった緩衝材試料の EPMA 観察結果	50
図 2-13	コロイド透過が認められた緩衝材試料の EPMA 観察結果	50
図 2-14	Ca(OH) ₂ 処理前後でのベントナイト系緩衝材の X 線回折線	51
図 2-15	Ca 型化したベントナイト系緩衝材の透水性	51
図 2-16	Ca 型化したベントナイト系緩衝材のコロイド透過実験の結果	52
図 2-17	Ca 型化したベントナイト系緩衝材の コロイド透過実験後の EPMA 観察結果	52
図 2-18	ベントナイト系緩衝材中のコロイドの移行経路の模式図	53
図 2-19	ベントナイト系緩衝材の間隙構造モデル	54
図 2-20	緩衝材の間隙構造の構造均質化モデルに基づくモンモリロナイトの 外部間隙の大きさの推定結果	55
図 2-21	モンモリロナイト積層数と構造変数を変化させたときの モンモリロナイトの部分密度と粒子間の外部間隙の関係	56
図 2-22	DLVO 理論に基づくコロイド粒子間に働く 相互作用ポテンシャル曲線の例	57
図 2-23	相互作用ポテンシャル曲線と電気二重層厚さの関係	57
図 2-24	モンモリロナイト粒子と球状または板状のコロイド粒子間の 相互作用の評価において設定した幾何学的関係	58
図 2-25	コロイド粒子とバルクのベントナイト間に働く 相互作用ポテンシャル	58

図 3-1	ベントナイトの周辺岩盤亀裂への侵入の模式図	83
図 3-2	地下水流れによる粒子の流動に関する概念図	83
図 3-3	熱運動による粒子の地下水への分散に関する概念図	84
図 3-4	粘土に関する流動曲線の例	84
図 3-5	含水比にともなう粘土の降伏値の変化	85
図 3-6	含水比にともなう Na 型モンモリロナイトの流動曲線の変化	85
図 3-7	Na 型モンモリロナイト(含水比 700 %)の流動曲線	86
図 3-8	pH およびイオン濃度の変化にともなう Na 型モンモリロナイトの降伏値	86
図 3-9	ベントナイト(モンモリロナイト)の粒子凝集	87
図 3-10	モンモリロナイトの粒子間結合の剪断の模式図	87
図 3-11	モンモリロナイト粒子の結合様式	88
図 3-12	モンモリロナイト粒子の粒径分布の測定結果	88
図 3-13	モンモリロナイト粒子の面-面間の相互作用ポテンシャル曲線	89
図 3-14	モンモリロナイト粒子の面-端間の相互作用ポテンシャル曲線	89
図 3-15	Hamaker 定数によるモンモリロナイト粒子の面-面間の 相互作用ポテンシャル曲線の変化	90
図 3-16	粒子の凝集構造の模式図	90
図 3-17	Stokes 抵抗法則の板状粒子への適用に関する概念図	91
図 3-18	モンモリロナイト粒子の大きさに依存した 粒子間剪断応力とつり合う流体の流速	91
図 3-19	ベントナイトの最大膨潤圧の比較	92
図 3-20	クニボンド(含水比 550 %)の流動曲線	92
図 3-21	pH およびイオン濃度の変化にともなうクニボンドの降伏値	93
図 3-22	クニボンドの粒子間の相互作用ポテンシャル曲線	93
図 3-23	分子運動論に基づくモンモリロナイト粒子の速度分布	94
図 4-1	単一亀裂における核種およびコロイドの移行実験の概略図	120
図 4-2	バッチ式収着実験の概略図	120
図 4-3	単一亀裂中の核種およびコロイド移行実験の結果	121
図 4-4	Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着実験の結果	121
図 4-5	Cs の花崗閃緑岩への収着実験の結果	122
図 4-6	COLFRAC コードで取り扱う核種およびコロイド移行の概念図	122
図 4-7	モンモリロナイトコロイドと花崗閃緑岩間の 相互作用ポテンシャル曲線	123
図 4-8	モンモリロナイトコロイドの濾過係数を扱った場合の解析結果	123
図 4-9	Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着分配に関して 瞬時平衡を扱った場合の Cs の移行解析結果	124
図 4-10	Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着分配に関して 速度論を扱った場合の Cs の移行解析結果	124
図 4-11	CRR 実験の概略図	125
図 4-12	CRR 実験における核種の移行結果	125
図 4-13	CRR 実験におけるベントナイトコロイドの移行結果	126

図 4-14	グリムゼル地下水に Am を添加した際の液相中 Am 濃度の変化	126
図 4-15	Am の地下水中コロイドへの収着現象の経時変化	127
図 4-16	CRR 実験の解析のために設定した亀裂水理特性に関する概念図	127
図 4-17	設定した亀裂特性値に基づく ^{131}I の移行に関する解析結果	128
図 4-18	コロイドの流速を地下水の平均流速の 1.4 倍に設定した場合の ベントナイトコロイドの移行に関する解析結果	128
図 4-19	CRR 実験における Am の移行に関する解析結果	129
図 5-1	モンモリロナイト粒子の表面電位(ゼータ電位)と 臨界凝集濃度の関係	144
図 5-2	コロイドの影響を考慮しない天然バリア中の核種移行に関する 解析結果	145
図 5-3	コロイド濃度 0.1 mg/l およびコロイドへの分配係数 $10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ を 設定した天然バリア中の核種移行に関する解析結果	146
図 5-4	コロイド濃度 0.1 mg/l およびコロイドへの分配係数 $10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ を 設定した天然バリア中の核種移行に関する解析結果	147
図 5-5	コロイド濃度 1 mg/l およびコロイドへの分配係数 $10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ を 設定した天然バリア中の核種移行に関する解析結果	148
図 5-6	コロイド濃度 1 mg/l およびコロイドへの分配係数 $10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ を 設定した天然バリア中の核種移行に関する解析結果	149

第 1 章 序論

1.1 原子力利用と高レベル放射性廃棄物対策

1.1.1 放射性廃棄物の発生

わが国の原子力発電は、1963年に最初の発電に成功して以来、国内の電力需要の約3分の1をまかなう主要なエネルギー源として国民生活を支えている。そして、現在、原子力発電によるエネルギー生産にともなって発生する放射性廃棄物の処分対策は、現代社会が避けることのできない課題として、関係者による積極的な取り組みが進められている。

放射性廃棄物は、図 1-1 に示すように、原子力発電所をはじめ核燃料サイクルの各工程で発生する。その中で主なものは、原子力発電所で発生する低レベル放射性廃棄物と、再処理工場で発生する高レベル放射性廃棄物である。原子力発電所の操業にともない発生する低レベル放射性廃棄物には、濃縮廃液、可燃性および不燃性雑固体、廃樹脂、スラッジなどがあり、その放射能レベルは α 核種濃度でおよそ $10^{-2} \sim 10^0$ GBq/t、 β および γ 核種濃度でおよそ $10^1 \sim 10^4$ GBq/t のものが多い(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)。また、わが国では原子力利用にあたり、限りある資源をより有効に利用するという観点から、原子力発電後の使用済燃料は化学的に処理(再処理)し、原子炉内で未使用の U や生成した Pu を回収して、再び燃料として有効に利用することを基本方針としてきている(原子力委員会, 1994)。再処理工程では、使用済燃料を酸で溶かし、化学的操作によって U や Pu を回収した結果、使用済燃料中の放射性物質の大部分を含む放射能レベルの高い廃液が残る。このような液体状態にある廃棄物は、長期にわたる貯蔵や処分には適さないことから、廃液をガラス原料と混ぜて高温で熔融した後、ステンレス鋼製の容器(キャニスタ)に注入して物理的および化学的に安定なガラス固化体の状態にする。これを高レベル放射性廃棄物と呼び、放射能レベルは α 核種濃度でおよそ 10^5 GBq/t、 β および γ 核種濃度でおよそ 10^7 GBq/t を有する(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)。

わが国では、人口 100 万人あたりが 1 年間に使用する電力を供給可能な 100 万 kW の原子力発電所を 1 年間運転した場合、原子力発電所より発生する低レベル放射性廃棄物は 200 l ドラム缶で約 800 本、高レベル放射性廃棄物は 100 l のキャニスタに固化されたガラス固化体で約 30 本(約 500 kg/本)が発生すると推算される。この他、核燃料サイクルの工程からは、U や TRU(transuranium: 超ウラン)元素を含む雑固体廃棄物なども発生するが、本論文では、以下、高レベル放射性廃棄物に着目して議論する。

なお、諸外国の中には原子力エネルギー政策の違いにより再処理を行わない国もあり、それらの国では使用済燃料そのものが高レベル放射性廃棄物となる。

1.1.2 高レベル放射性廃棄物の発生状況

2005 年末までの原子力発電の運転により生じた使用済燃料を全て再処理することにより発生するガラス固化体(高レベル放射性廃棄物)の量は、約 19,300 本相当と見込まれている。このうち、既に再処理されて国内に貯蔵されているガラス固化体の量は、2006 年 3 月現在、1,398 本(青森県六ヶ所村に 1,180 本、茨城県東海村に 218 本)である(原子力発電環境

整備機構, 2006)。

また、2010年以降の高レベル放射性廃棄物の量を2009年の見込み量である1,400本と同程度という前提をおいた場合、今後、原子力発電の運転により生じる使用済燃料を再処理して発生する高レベル放射性廃棄物の総量は、2013年頃には約3万本に達し、2020年頃には約40,000本に達するものと見込まれている(通商産業省, 2000a)。

1.1.3 高レベル放射性廃棄物の特徴

高レベル放射性廃棄物の特徴は、放射能が高く、その放射能による危険性が長期にわたることである。高レベル放射性廃棄物に含まれる放射性物質は、核分裂生成物とアクチノイドなどの放射性核種とに大別される。核分裂生成物(^{137}Cs や ^{90}Sr など)の多くは、半減期が比較的短く、 β 線や γ 線を放出する。これらはまた、ガラス固化体が初期に有する高い放射能や発熱の主な原因でもある。一方、アクチノイドに分類される放射性核種(^{232}Th や ^{237}Np など)の多くは、半減期が長く、長期間にわたって α 線を放出する。

これらのことから、高レベル放射性廃棄物の特徴は、図1-2に示すように、ガラス固化されたからの数百年間は核分裂生成物からの放射能が支配的であるが、これらの核分裂生成物が崩壊していくにつれて放射能は減衰し、1,000年後には放射能レベルは固化時の数千分の1に低下する。しかし、これ以降についても、半減期の長いアクチノイドやいくつかの種類核分裂生成物の放射能は減衰しつつも長期にわたって残存することが報告される(例えば、動力炉・核燃料開発事業団, 1992)。

1.1.4 高レベル放射性廃棄物の処分の必要性

わが国では、既にガラス固化体は、日本原燃株式会社の高レベル放射性廃棄物貯蔵施設(青森県六ヶ所村)や日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所(茨城県東海村)において、原子炉規制法に従い安全に貯蔵されている。また、ガラス固化体と同程度に高い放射能をもつ使用済燃料についても、再処理委託のためフランス原子燃料サイクル会社(AREVA)やイギリス原子力グループ・セラフィールド社(BNGS)に送られているものを除き、発生箇所である原子力発電所の構内で安全に貯蔵され、周辺環境への影響がないことがモニタリングなどにより常時監視、確認されている。この限りでは、わが国の高レベル放射性廃棄物は現在人間の生活環境から遮断された場所で安全に管理されており、今後についても、安全に管理することは制度的にも技術的にも可能であると考えられる。

しかしながら、高レベル放射性廃棄物の放射能は千年を超える長期間にわたって減衰しつつも残存する。このため、モニタリングなどによって人間が常時直接関与するような管理をきわめて長期間にわたって続けることは、将来の社会が受容し、技術的にもそれが可能であるという確かな見通しを保証することは困難である。また、現在の社会制度等が今後も恒久的に維持される保証もなく、何らかの理由で能動的な管理が途絶えた場合、貯蔵による安全の確保は困難となる。そうである以上、高レベル放射性廃棄物については、長期にわたる人間の直接的な管理の継続を前提とせず安全性が保てるような対策を検討する必要がある、原子力発電の利用を選択してその恩恵を受けている現世代の責任と考えられる。

以上のことから、高レベル放射性廃棄物の長期的な対策としては、人間の直接的な管理の継続を前提とする地表(付近)の施設内貯蔵によって、人間環境から遮断する対策ではな

く、廃棄物を物理的に人間環境から遠ざけることにより、将来にわたり人間環境に影響を与えることなく、かつ制度的な管理の継続を必要としない処分による隔離が最も有効であると考えられている。このような認識は、これまでに国際的な場においても議論され、定着している(OECD/NEA, 1995)。

1.1.5 地層処分の選択

高レベル放射性廃棄物を処分し、人間環境への有意な影響がないように永久隔離するためには、まず意識、無意識を問わず、人間が容易に接近できない場所が適しているといえる。このような観点から、処分方法については、これまでに宇宙処分、氷床処分、海洋底下処分、深部地層への処分などが検討された(例えば、OECD/NEA, 1977)。その結果、多くの研究を通じて、①長期にわたる安全性を評価できる見通しがあること、②自国の領土内において実現可能であること、③処分の実施に際しては現有の技術が利用できるなどの知見を得て、多くの国において地層処分の方法が最も適切な処分方法であることの認識に至った(例えば、OECD/NEA, 1984)。今日では、それぞれの国情に適した地層処分の研究開発が行われている。

わが国においては、1984年に、原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会において、それまでに実施された高レベル放射性廃棄物の処理処分方策の検討状況の整理と中間的な取りまとめが行われた。その結果、高レベル放射性廃棄物は、「安定な形態に固化し、処分に適する状態になるまで冷却のため貯蔵を行い、その後地層に処分すること」というわが国の基本的考え方が示された。この考え方は、1987年から原子力開発利用長期計画の基本的な方針として位置付けられている(原子力委員会, 1987)。

1.1.6 地層処分の概念

高レベル放射性廃棄物に代表される超寿命放射性廃棄物の地層処分に関する検討は、1950年代にアメリカにおいて開始された(例えば、NRC, 1957)。ここで念頭に置かれていた地層処分の概念は、地層処分にとって都合の良い特性(低透水性、高可塑性、高熱伝導性)を有している特定の地層中に廃棄物を埋設しようというもので、処分の安全確保を天然の地質環境のみに依存した方法であった。

1970年代中頃以降になると、世界的に、原子力発電の継続的な利用は、高レベル放射性廃棄物の処分の見通しとともに議論されるようになり、地層処分に関する本格的かつ組織的な研究開発が行われるようになった。これらの研究開発により、地層処分の安全性は、天然の地質環境のみに依存するものではなく、地質環境が本来有する隔離機能にいくつかの工学的対策(何重ものバリア)を組み合わせ、それらの複合および相乗作用によって放射性廃棄物の隔離機能を高めようとする考え方、すなわち多重バリアシステム概念が形成された(例えば、IAEA, 1989)。

多重バリアシステムでは、このうち工学的に施される対策が人工バリアである。わが国の場合、人工バリアには安定な形態をもつガラス固化体、ガラス固化体を格納する容器(オーバーパック)、地下に埋設する際にオーバーパックと地層の間に充填される緩衝材が含まれる。また、地層は放射性核種の隔離、保持、移行遅延機能を備える天然バリアとして期待される。図 1-3 に、わが国において考えられている高レベル放射性廃棄物地層処分の概念例を示す。高レベル放射性廃棄物の処分は、ガラス固化後に固化体が有する発熱に対し

て30～50年の冷却貯蔵した後、安定な地下深部(地下300m以深)に搬入、埋設し、人工バリアと天然バリアとを組み合わせた多重バリアシステムにより、高レベル放射性廃棄物を物理的に生活環境から隔離し、その中の放射能やそれからの放射線が人間とその生活環境に影響を及ぼさないようにすることを基本としている(通商産業省, 2000b)。

1.2 地層処分システムの安全評価

1.2.1 安全評価の考え方

地層処分の長期的な安全確保にあたっては、多重バリアシステムの性能が長期にわたって確保され、人間とその生活環境に対して放射能や放射線の影響が及ぶ恐れが少ないことを確認しておくことが重要である。そのためには、十分に信頼できる手法を使い、多重バリアシステムから構成される地層処分システムの安全性を評価することが必要となる。

安全性の評価では、処分した高レベル放射性廃棄物が人間環境へ地下水を介して影響を及ぼすことを想定した『地下水シナリオ』と、処分した高レベル放射性廃棄物が天然現象や人間活動に起因して人間の生活環境に到達する可能性を想定した『接近シナリオ』の2つのシナリオ^{†1-1}に大別し、評価方法およびその結果の取り扱いなどを検討することが必要であるとされている(核燃料サイクル開発機構, 1999a)。

このうち『地下水シナリオ』は、十分な時間経過の後に放射性核種が地下水に溶出し、人工バリアを経由して、緩慢な地下水の移動にともなって天然バリアさらには生物圏まで輸送されて人間が被曝するまでの過程が議論の対象となる。『地下水シナリオ』は、さらに「基本シナリオ」と「変動シナリオ」とに分けて考えられている。「基本シナリオ」は、地層処分システムの安全評価^{†1-2}(性能評価^{†1-3})の結果を比較するうえでの基準を与えることを目的としており、地層処分システムの安全機能が期待通りに働くことを想定し、人工バリアの性能評価は選定された処分サイトにおいて現在の地質環境が継続すると仮定して行われている。「変動シナリオ」は、地質環境の変動、将来の人間活動、工学的対策の初期欠陥の影響を考慮するシナリオである。ただし、適切な処分サイトの選定とそのサイトに応じた工学的対策が適切に施されていれば、地層処分システムに有意な影響を及ぼすような地質環境の変動、将来の人間活動、工学的対策に関わる初期欠陥が発生することは考えにくいとされる。

一方、『接近シナリオ』は、放射性核種が地下水による輸送プロセスを経ずに、何らかの原因で直接人間環境に接近するプロセスを記述するものであり、「天然事象シナリオ」と

^{†1-1} 放射性廃棄物が人間環境に及ぼす影響を評価する観点から、地層処分システムの処分直後の状態をもとに、長期間のうちにその状態を変化させる可能性のある一連の現象を想定し、これらを組み合わせて地層処分システムの長期挙動を描いたもの。シナリオ作成の目的は、地層処分システムの長期挙動を時系列的に記述することにより、地層処分システムの性能を解析するための道筋を規定し、その解析に必要なモデル開発やデータ収集の枠組みを与えるためである(専門部会報告書から引用)。

^{†1-2} 地層処分システムが安全上受け入れられるものか否かを判断するため、システムの将来挙動の予測を踏まえた人間とその生活環境への影響に関する解析結果を放射線の影響を表す適切な指標(線量)を用いて示し、安全基準と比較すること(専門部会報告書から引用)。

^{†1-3} 地層処分システム全体、あるいはその要素である個別システムが有する機能について解析した結果を適切な基準と比較して、その性能について判断を行うこと。解析の対象が地層処分システム全体で、比較の基準が安全性に関するものである場合には、性能評価は安全評価と同義である(専門部会報告書から引用)。

「人間侵入シナリオ」とに分けて考えられる。「天然事象シナリオ」は、火山活動、断層活動、隆起あるいは浸食活動などにより、人間の生活環境と高レベル放射性廃棄物が接近することを考えるシナリオである。「人間侵入シナリオ」は、資源探査のためのボーリング掘削作業などにより、人間と高レベル放射性廃棄物が接触することを考えるシナリオである。ただし、処分サイトの選定に際して、上記のような天然事象が起こり得る可能性のある場所や、経済的に重要な鉱物資源の鉱床などのある場所を避けることによって、「天然事象シナリオ」および「人間侵入シナリオ」に基づく事象発生の可能性は著しく低くなると考えられる。

したがって、高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価は、多重バリアシステムの安全機能が期待通りに働くことを想定し、地下水による放射性核種の移行の可能性(時間的推移)を評価する『地下水シナリオ』のうち「基本シナリオ」を前提とする評価が基本となっている。

1.2.2 安全評価対象核種

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価で考慮する核種の設定にあたっては、ガラス固化体から溶出する核種が瞬時に帯水層に運ばれると仮定してその濃度を求め、その値が現在の原子力施設に対して規制で定められている“周辺監視区域外の水中濃度限度”(科学技術庁, 1988)の1,000分の1を超える核種が抽出された(石原ほか, 1999)。そして、このうち人工バリアおよび天然バリアでの核種移行に関する評価では、表 1-1 に示すように、半減期が1年以上の放射性核種が対象となっている。

1.2.3 安全評価モデル

図 1-4 に、「基本シナリオ」に基づく核種移行の概念図を示す。高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価では、「基本シナリオ」に関連する現象をモデル^{†1-4}化して評価(解析)を行う。解析に際しては、モデルで取り扱うパラメータは現実的な範囲で保守性^{†1-5}を失わないようにデータを設定する。地層処分システムの性能評価では、「基本シナリオ」に基づき構築したモデルによる解析の結果を“レファレンスケース”とし、モデルやデータを変更した場合の解析の結果と対比して、多重バリアシステムの性能の変動などが検討される。以下に、レファレンスケースの解析で用いるモデルとデータについて、人工バリアと天然バリアとに分けてその概念を述べる。

(1) 人工バリア中の核種移行評価の考え方

人工バリア中の核種移行評価のためのモデルは、図 1-5 にも示すように、次の各プロセスから構成される。

^{†1-4} 現実の体系およびその体系内での現象の起こり方を、解析的または数学的に表現あるいは定量化すること(IAEA 放射性廃棄物管理用語集から引用)。

^{†1-5} 地層処分システムの性能評価または安全評価を行う際、安全性に対する判断をより厳しく行うように、解析の前提条件や使用データをより安全側に見積もること。モデルの前提や使用するデータをより安全側に見積もることにより、安全性に関する判断を厳しく行えるような性格を保つことをいう(核燃料サイクル開発機構, 1999a)。

① ガラス固化体：

ガラス固化体中の核種は、ガラスの溶解とそれにもなう核種の調和溶解によりガラス固化体近傍の仮想的な領域に溶出する。

② 固化体近傍の仮想的な領域：

モデル評価上設定した仮想的な領域。ガラス固化体から溶出した核種はいったんこの領域に溶出し、沈澱すると仮定して、再溶解により緩衝材中へと移行する。ただし、表 1-1 に示した安全評価の対象核種(元素)のうち、可溶性である Cs を除き、各元素の溶解度は緩衝材間隙水の環境条件で適切と考えられる溶解度制限固相^{†1-6}を選定し、溶解度を設定する。Cs に関しては、上記①に従う溶出量が緩衝材中へと移行する。

③ 緩衝材領域：

核種は緩衝材中で沈澱／再溶解、収着をともないながら拡散により移行し、緩衝材外側の掘削影響領域^{†1-7}へ移行する。

④ 掘削影響領域：

緩衝材と周辺岩盤(天然バリア)の境界に達した核種は、掘削影響領域を通過する地下水と瞬時混合し、天然バリア中へと移行する。

上記各プロセスでは、核種の放射性崩壊(複数崩壊連鎖を含む)をとみなう。また、モデル解析に必要なデータ(例えば、溶解度、収着(分配係数)^{†1-8}など)については、地層処分システムで想定される地下の還元条件や緩衝材中の環境などを考慮して、適切に制御された実験から得られた結果をデータベース化し、その中から個々のデータが設定される。

(2) 天然バリア中の核種移行評価の考え方

天然バリア中の核種移行に関しては、図 1-6 に示すように、岩石基質部への拡散を考慮した 1 次元平行平板モデルにより評価される。1 次元平行平板モデルは、花崗岩のように岩石基質部の透水性が小さく、亀裂内の流れが支配的な地層中の核種移行を評価するモデ

^{†1-6} ある溶液条件において、元素の飽和濃度(溶解度)を制限する固相のこと(核燃料サイクル開発機構, 1999a)。

^{†1-7} 処分場地下空洞の掘削にともなう周辺岩盤の力学的性質、水理的性質が変化する領域。一般に、掘削影響領域の幅や透水性は、岩盤の諸特性(応力状態、岩盤物性、亀裂特性)および掘削方法などの影響を受ける。既往の機械掘削およびトンネルボーリングマシン掘削時の測定データに基づけば、日本各地のトンネルでは、掘削影響領域の幅は 0.5 m 以下と報告されている(桜井, 1983)。スウェーデンのハードロック研究所では、掘削影響領域の幅はわずか 0.03 m で、透水性の増加は認められていない(Emsley et al., 1997)。また、スイスのグリムゼル岩盤実験場では、掘削影響領域の幅は 1 m 以下で、透水性の増加は約 1 桁と報告されている(Frieg et al., 1996)。現在の地層処分システムの性能評価では、これらの知見に基づき、掘削影響領域の幅は 0.5 m、透水性の増加は 1 桁と設定している(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。

^{†1-8} 収着の用語は、固体の空孔の中あるいは表面で起こる反応をいう広義の用語である。それを使うにあたっては、吸収と吸着の反応の間の技術的区別の問題は除かれている。吸収は主として固体の空孔内で起こり、固体の吸収能力はその体積に比例するような反応を一般的に示すのに用いられる。吸着は、固体表面で起こる反応を示すものであって、固体の吸着能力はその有効表面積に比例する。後者の過程の一例はイオン交換であり、そこでは固体の表面にある荷電位置を占めたイオンが溶液中のイオンにより交換されるものである。分配係数は、特定の化学種の平衡 2 相間の分配の定量的尺度。環境研究において、その値は、土壌あるいは埋め戻し材が核種の移行をどのくらい遅らせるかを予測するのに用いられる(IAEA 放射性廃棄物管理用語集から引用)。

ルとして、諸外国の地層処分に関する安全評価においても用いられている(例えば、SKB, 1992; Nagra, 1994)。1次元平行平板モデルでは、岩石基質部内での地下水の流れは無視し、核種の移行は亀裂内での移流・分散、亀裂から岩石基質部への拡散、および岩石基質部内の鉱物粒子表面への収着を考慮して評価する。

天然バリア中の核種移行評価に必要なデータとして、亀裂パラメータ(透水量係数、開口幅)、核種移行パラメータ(岩石の密度や間隙率、核種の分散長、岩石基質部への核種の拡散深さ、拡散係数および分配係数など)に関するデータは、既往の文献、室内実験およびフィールド実験などに基づき設定される。

1.3 安全評価結果の信頼性

地層処分システムの安全評価において、評価結果が妥当なものとして受け入れられるためには、その評価シナリオにおいて考慮すべきプロセスが不足なくモデルの中で定義されているか、個々のモデルおよびデータは十分に妥当性が確認されているかを示すことが必要である。ここではその観点から、人工バリア中および天然バリア中の核種移行評価のシナリオおよびモデルの信頼性について検討した。

この結果、例えば、ガラス固化体中に存在する核種の放射線によるバリア性能の低下(放射線損傷)、還元環境下でのオーバーパックの腐食にともない発生する水素ガスによる緩衝材間隙水の排出や透気など、これらの影響は人工バリア中の核種の移行率を変化させる可能性がある。しかし、これらのプロセスは、現在の基本シナリオにおける評価では、工学的対策により地層処分システムの安全機能は期待通りに働くものとして考慮されていない。

また、地下水中には有機物、微生物およびコロイドが存在する。したがって、核種はそれらと相互作用を起こした場合には、地層への収着や移行挙動に影響を与える懸念がある。しかし、人工バリア中の核種移行評価に関しては、ベントナイト^{†1-9}と呼ばれる粘土系材料を用いて緩衝材を施工、設置したときには、この緩衝材の間隙構造はきわめて微細であると推測されることから、有機物、微生物およびコロイドは濾過されて、これらの核種移行への影響は低いと考えられている(McKinley, 1985)。また、実際の処分環境下でベントナイト系緩衝材が設置された場合、地下水の流速によってはベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトが流動性(レオロジー)を示して、地下水中にそれら粒子が分散する可能性がある。この場合、核種はモンモリロナイト粒子に収着して移行する懸念がある。しかし、現在の安全評価の基本シナリオでは、地下深部での地下水流速はきわめて遅いことから、流動の発現は起こりにくいものと考えられている(Pusch, 1983; 核燃料サイクル開発機構, 1999d)。さらに、天然バリア中の核種移行評価に関して、有機物、微生物およびコロイドの核種移行への影響は、具体的な地質環境条件に依存するとの考えのもと、十分な知見が得られていない。このため、基本シナリオに基づく現在の天然バリア中のレファレンスケースの解析では、有機物、微生物およびコロイドの影響については考慮されていない(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。

しかしながら、アメリカの Sandia 国立研究所で行った実験によれば、放射性廃棄物の処

^{†1-9} モンモリロナイト鉱物を主成分とする粘土の一種。水を吸収して膨潤する性質およびイオン交換性をもつ。ベントナイトの膨潤により緩衝材の透水性は低下し、ガラス固化体に地下水が接触するのを抑制する。また、ガラス固化体に地下水が接触して放射性核種が溶出しても、緩衝材の透水性が低いことから放射性核種の移行が遅延し、イオン交換性により放射性核種が緩衝材に吸着される。高レベル放射性廃棄物の地層処分では、緩衝材の原料として用いられる。

分場敷地の埋め戻し材にベントナイトを混合した試料では、コロイドが透過したことが報告されている(Nowak, 1984)。また、スイス放射性廃棄物管理共同組合(NAGRA)のもつグリムゼル岩盤実験場における最近のフィールド実験では、ベントナイト系緩衝材からのモンモリロナイト粒子の流動、分散を考慮した核種移行実験が行われている(Möri et al., 2003)。アメリカの Los Alamos 国立研究所では、Pu や Am は、イオンの場合には地層に収着されやすく数 mm しか移動しないにもかかわらず、コロイド化したことにより地層中を 30 m も移行したことが観測されている(Penrose et al., 1990)。ネバダ州の核実験場でも、Pu が実験場から 1.3 km 離れた井戸から検出されたことに関して、コロイド化したことによって移行が促進され、遠方まで運ばれたとみている(Kersting et al., 1999)。

したがって、これらの既往の研究を踏まえると、わが国の高レベル放射性廃棄物の地層処分における核種移行評価のシナリオに関して、コロイドは有意に影響しないものとした考え方は、実験および理論的な検討に基づく裏付けが十分ではなく、諸外国における見解や知見と整合していないものと考えられる。

1.4 コロイドの生成と移行に関する既往研究

1.4.1 コロイドの定義と分類

IUPAC(国際純正および応用化学連合)によると、コロイドとは大きさが 10~1000 nm の範囲の微粒子が溶媒中に分散する状態をいい、コロイド分散系ともいう。ただし、粒子の大きさの範囲は、実際にはいくぶん広げて用いられることが多く(例えば、北原・古澤, 1990)、高レベル放射性廃棄物の地層処分研究では最小の大きさを 1 nm に設定して、処分環境下で存在することが想定されるコロイド種の核種移行への影響を広く評価している(例えば、核燃料サイクル開発機構, 1999a)。

コロイドの種類に関しては、分子量の大きい有機高分子物質が溶媒に溶けたもの、例えば、タンパク質やゴムなどが溶けた溶液も、大きさが上記コロイドの範疇に入ることから、分散している粒子は分子状態であるものの一種のコロイドとして分類されている。これらは、一般には分子コロイドと呼ばれ、溶媒と粒子の親和性が強く熱力学的に安定な分散系であり、親液コロイドという。この際、溶媒が水の場合は親水コロイドという。これに対して、粒子が相として定義される場合は、熱力学的には不安定で親和性が乏しく、これを疎液コロイドまたは疎水コロイドという。狭義には、この疎液(水)コロイドに関してコロイドという。コロイドは粒子の相と溶媒の組み合わせによって、サスペンション(粒子: 固相、溶媒: 液体)、エマルション(粒子: 液相、溶媒: 液体)、エーロゾル(粒子: 固相または液相、溶媒: 気体)に分類されている。

高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する研究においては、上述した一般的なコロイドの定義を踏まえて、親水コロイド種を有機系コロイド、疎水コロイド種を無機系コロイドに大別して、地層中の核種移行に及ぼすコロイドの影響を議論することが多い。なお、この際の無機系コロイドに関しては、粒子は固相、溶媒は地下水であることから、サスペンションに限定される。

1.4.2 コロイドの生成に関する研究

コロイドの生成に関する研究は、コロイド科学の基礎的研究としてはもちろんのこと、

塗料、顔料、触媒などへのコロイド粒子の利用において工業的にも研究されてきた。その結果、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(核粒子)の生成とそれに続く粒子成長のプロセスによって生成することが明らかとなっている(例えば、北原・古澤, 1990)。近年、工業的に多く利用される Au や Pt などの金属コロイド、TiO₂ や SiO₂ などの酸化物コロイドや FeOOH などの水酸化物コロイド、BaSO₄ や AgI などのイオン性結晶粒子のコロイドの調整法も、上記粒子成長のプロセスが応用利用されている。例えば、金属酸化物または金属水酸化物のコロイドの調整法は、加水分解反応により核粒子を誘起させると、それに続いて核粒子の上に溶質が析出してコロイドと成ることから、工業的にはこのような化学的な反応操作が直接利用されている(例えば、Penners and Koopal, 1986)。

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究の分野では、アクチノイド(An)がコロイドを生成した場合、イオンの状態で期待される収着のプロセスによる核種移行抑制(遅延)が起こりにくくなる可能性もあり、An のコロイド生成に関する研究が行われた(例えば、Kim, 1991)。この結果、An のコロイド生成のしやすさは、An イオンの加水分解傾向に依存し、An⁴⁺>AnO₂²⁺>An³⁺>AnO₂⁺の加水分解傾向の順でコロイドを生成しやすいことが実験により確認されている。また、Pirlet(2001)は、実ガラス固化体を用いた核種の浸出実験において、Pu や Am が真性コロイドを生成することを報告している。一方、核分裂生成物元素については、例えば、Cs および Tc 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、コロイドを生成しにくいことが確認されている(Avogadro and Lanza, 1982 : Kohara et al., 1997)。

また、地層処分の環境下では、オーバーパック材料の腐食に起因して、金属酸化物、金属水酸化物コロイドが生成したり、ベントナイト系緩衝材が地下水の流速によって流動が生じる場合には、これに起因してコロイド範疇の粘土(モンモリロナイト)粒子が地下水中に分散したりすることが懸念される。また、地下水中には、上述したように有機系および無機系のコロイドが元々存在する(例えば、Degueldre et al., 1996)。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、イオンを収着しやすいと考えられる。アルミナコロイドを用いた An イオンの収着実験の結果では、An(IV)は酸性、An(III)は中性、An(V)はアルカリ性の pH 域で、コロイドに有意に収着することが示されている(Righetto et al., 1988)。したがって、ガラス固化体から溶出した核種については、上述したように自らコロイドを生成する以外にも、非放射性のコロイド種に収着して擬似的にコロイドを形成すると考えられる。

高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する研究の分野では、イオン形態の核種が加水分解反応等に起因して自らコロイドを生成した場合、それを真性コロイドと称し、また非放射性のコロイド種に収着して擬似的にコロイドを形成した場合は、それを擬似コロイドと称して分類している。なお、非放射性コロイドとして地下水中に存在する有機系および無機系コロイドについては、次のようなものが挙げられる。

① 有機系コロイド：

地下水中の有機系コロイドとしては、フミン酸やフルボ酸が代表例として挙げられている。フミン酸やフルボ酸は、動植物の腐植物質であり、地下水ごとに構造や分子量が異なる複雑な分子構造をしており、定まった構造をもたない。これらは、ある程度のプロトン交換容量を有するカルボキシル基あるいはフェノール基を介して金属イオンと結合しやすいことが知られている(Kim et al., 1990 : 菅野, 1995)。地層処分研究では、有機系コロイドとしてはこれらフミン物質を指して、核種との

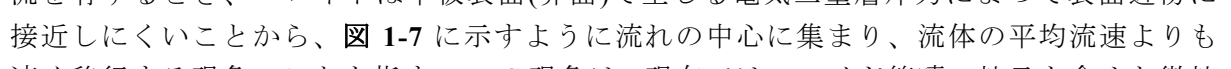
結合に関して研究が行われている(例えば、Saito et al., 2005)。

② 無機系コロイド：

地下水中の無機系コロイドの例としては、地層中の鉱物や岩石成分を起源とする Fe、Al、Si などの酸化物あるいは水酸化物のコロイドが挙げられている。これらコロイドの生成については、地下水中的での地質媒体の溶解およびそれに続く加水分解反応が主要なプロセスと考えられている(例えば、Degueldre et al., 1996)。また、地下水の水力学的な条件の変化による地質媒体からの微小粒子の放出なども、生成プロセスとして考えられる。この他、地下水中には粘土系コロイドも地層起源のものとして存在する。粘土コロイドは、上記無機系コロイド種が疎水性を示すのに対して、わずかに親水性を示す傾向がある(日本粘土学会編, 1987)。しかし、多くの点で疎水コロイドのような挙動をとることから、地層処分研究では無機系コロイドに含めて議論されている。なお、粘土系コロイドに関しては、地下水中に元々存在するコロイドとは別に、前述したように、地層処分環境下では地下水流の大きさによりベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトが流動し、それら粒子が分散する懸念がある。しかし、モンモリロナイトの流動性を評価した Pusch(1983)の実験結果を参照すると、地下深部の地下水流速ほどの大きさの外力では流動は起こりにくいものと考えられるなど、緩衝材を起源に有するモンモリロナイト粒子に関しては、核種の移行媒体となる可能性は低いことが推測されている(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。

この他、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して、生体コロイドという場合がある。しかし、生体コロイドは上述したコロイド種と比較してきわめて大きく(>450 nm)、地下水中のコロイドに関して論じる場合にはこれを除外して考えるのが一般的である(菅野, 1994)。

1.4.3 コロイドの移行に関する研究

コロイドの移行挙動に関する研究としては、古くは Small(1974)によって Hydrodynamic Chromatography(HDC)現象が観測された。この現象は、平行平板中の水の流れが Poiseuille 流を有するとき、コロイドは平板表面(界面)で生じる電気二重層斥力によって表面近傍に接近しにくいことから、 図 1-7 に示すように流れの中心に集まり、流体の平均流速よりも速く移行する現象のことを指す。HDC 現象は、現在ではコロイド範疇の粒子を含めた微粒子の分離操作など、工業的に広く応用利用されている(例えば、Williams et al., 2002)。

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究では、核種が真性コロイドを生成あるいは擬似コロイドを形成した場合、地層中での核種の移行は遅延されにくくなる可能性が考えられる。このため、コロイド状態での核種の移行に関する研究が多くの研究者によって行われている。その結果、例えば上記 HDC 現象に関しては、平行平板中でのコロイドの移行現象に限らず、地層中の複雑な移行経路の中でも生じる可能性を示唆する実験結果が得られている。Nagasaki et al.(1993)は、ラテックスコロイドを用いて石英充填カラム中での移行を評価し、コロイドが分散媒(溶媒)の平均流速よりも速く移行したことを示している。また、Nagasaki et al.(1994a)は、石英充填カラム中の Np イオンの移行を Fe コロイド存在のもとで評価した。この結果、Np イオンは Fe コロイドに収着して擬似コロイドを形成し、HDC 現象によって上記同様に分散媒(溶媒)の平均流速よりも速く移行したことを示している。ま

た、HDC 現象によらなくても、コロイドが存在することによって核種の移行が促進されることは、花崗岩を充填したカラム中の核種およびコロイドの移行実験でも認められている (Gutierrez et al., 1991 : 1992)。フィールドにおける実験でも、前述したように、イオン形態での核種の移行予測に対して、コロイドの影響により核種の移行が促進されたことが観測されている(例えば、Penrose et al., 1990 : Kersting et al., 1999)。その一方、Saltelli et al.(1984)の行った砂充填カラム中のコロイド移行実験では、コロイドの一部はカラム内で濾過され、破過しないことが確認されている。Nakayama et al.,(1988)、Tanaka et al.(1989)および Tanaka and Nagasaki(1996)の報告などでも、核種が真性コロイドを生成あるいは擬似コロイドを形成した場合、核種はカラム中で濾過されたことが示されている。近年では、コロイドが岩石亀裂中を移行する過程での濾過性に関してその現象解明のため、亀裂表面でのコロイド粒子の付着挙動に関する観察なども行われている(例えば、Chinju, et al., 2001a)。

地層処分研究における核種移行評価、すなわち物質移行評価の観点からは、地層中でのコロイドの移行や、コロイドの影響を考慮した核種の移行に関して、これらを定量的に評価するモデルの開発も行われている。岩盤中でのコロイドの HDC 現象の評価に関しては、コロイドと岩石表面間の電気二重層斥力および van der Waals 引力を考慮した評価モデルが提案されている(例えば、Nagasaki et al., 1993)。また、Saltelli et al.(1984)や Travis and Nuttall (1985)により、近年では Chinju, et al. (2001b)により、コロイドが濾過される現象を考慮したコロイド移行評価モデルも報告されている。ただし、これらのモデルは、コロイドの移行評価のみに着目している。核種移行に及ぼすコロイドの影響、すなわちイオン形態での核種と核種を収着したコロイド(擬似コロイド)の移行を併せて評価するモデルに関しては、Hwang et al.(1990)、Grindrod and Worth(1990)や Smith(1993)により提案されている。また、Nagasaki et al.(1994b)は、擬似コロイドが岩石亀裂中を移行する過程で濾過される現象もさらに考慮した評価モデルを報告している。上記モデルに関しては、核種のコロイドへの収着現象(擬似コロイドの形成)を、核種の地下水とコロイドとの間の分配係数(以下、簡単にコロイドへの分配係数と略記する)を設定することによって評価している。評価に際しては、核種のコロイドへの収着分配は可逆かつ瞬時平衡を仮定している。この考え方は、諸外国でもコロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルの開発において、代表的な概念となっている。ただし、収着反応に関しては、核種によっては不可逆である可能性もある。また、実験室における研究では、核種とコロイド間の収着反応は迅速あるいは緩慢であることが確認されている(Missana and Geckeis)。したがって、収着反応を瞬時平衡または速度論を扱い評価するかにより、コロイドの影響を考慮した核種移行に関する評価結果は有意に異なることが考えられる。このため、分配係数を設定するモデルに関しては、直接実験に基づきその妥当性を確認するとともに、核種のコロイドへの収着分配を瞬時平衡または速度論を扱い評価するかの検討も必要と考えられる。

以上、地層中での核種およびコロイドの移行に関する実験やモデル開発は、地層処分の研究においては天然バリア側に着目したものである。

人工バリア側に着目すると、アメリカの Sandia 国立研究所で行った実験では、前述したように、放射性廃棄物の処分場敷地の埋め戻し材にベントナイトを混合した試料中をコロイドが透過したことが報告されている(Nowak, 1984)。これに対して、ベントナイト材を圧縮し高密度で含有する緩衝材を施工した場合には、緩衝材は微細な間隙構造を有し、これによりコロイドは濾過されるものと考えられている(McKinley, 1985)。しかし、ベントナイト緩衝材のコロイド濾過効果に関しては、直接実験に基づき評価された例は未だない。これらのことから、高レベル放射性廃棄物の地層処分環境でのコロイドの挙動に関しては、

実験的および理論的に十分に解明されていないと考えられる。

1.5 本研究の目的および構成

高レベル放射性廃棄物の地層処分環境下では、アクチノイドイオンは加水分解により真性コロイドを生成しやすいとともに、非放射性のコロイドにも収着して擬似コロイドを形成しやすいと考えられる(Kim, 1991 : Righetto et al., 1988)。Pirlet(2001)は、実ガラス固化体を用いた核種の浸出実験において、Pu や Am が真性コロイドを生成することを報告している。しかしながら、高レベル放射性廃棄物の地層処分の基本シナリオに基づく安全評価では、人工バリア中の核種移行評価は溶質(イオン形態)で存在する核種の移行のみ評価している。この理由は、緩衝材は微細な間隙構造を有することからコロイドは濾過され、核種移行への有意な影響はないものと考えられていることによる(McKinley, 1985)。しかし、緩衝材がコロイド濾過効果を有するかに関して直接実験により明らかにされた例はない。

また、緩衝材の外側に到達したイオン形態の核種は、掘削影響領域を通過する地下水と瞬時に混合し、岩盤中(天然バリア)に流入するものとして評価されている。この際、緩衝材外側では、地下水流の大きさによってはベントナイト系緩衝材が流動を生じて、コロイド範疇の微粒子が地下水中に分散して核種の移行媒体となることが懸念されるが、地下深部の地下水の流速はきわめて遅いことから、処分環境下ではベントナイトの流動は起こりにくいと考えられている(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。しかし、粒子の流動性(レオロジー)に関しては、上記流体力学的な相互作用とともに、コロイド化学的な相互作用についても評価する必要があることの報告もみられる(例えば、大坪, 2003)。したがって、ベントナイト緩衝材の流動に関しては、ベントナイトの主要な粘土鉱物であるモンモリロナイトを塑性状態^{†1-10}およびゲル状態^{†1-11}に分けて、流動の発現を明らかにすることが必要と考えられる。

さらに、天然バリア中での核種移行評価に関しては、地下水中には元々コロイドが存在するにもかかわらず、レファレンスケースの解析では考慮されていない。しかしながら、近年の実験室やフィールドでの核種移行に関する実験では、コロイドの影響により核種の移行が促進されることが観測されており、地層中の核種移行評価に関してはコロイドの影響を考慮することが必要であると考えられる。

このように、高レベル放射性廃棄物の地層処分環境でのコロイドの挙動に関しては、実験的および理論的にも十分に検討されていないと考えられる。そこで、本研究では、とくに定性的な予測にとどまっている高レベル放射性廃棄物の地層処分環境でのコロイドの挙動として、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果に関するメカニズムの解明や、ベン

^{†1-10} 粘土の物理的状态は含水比に応じて変化する。粘土は、高い含水比ではコロイド分散系としてニュートン流動を示す。含水比が低下するにつれて非ニュートン流動に変化し、ペースト状になる。さらに含水比が低下すると塑性を示すようになる。塑性状態では、粘土は成形可能であり、外力に応じて任意の形状をとる。このように、粘土は含水比によって異なった物理的状态をとり、それに対応して抵抗の大きさも変形する(日本粘土学会編, 1987)。

^{†1-11} 粘土の大きさに関して一義的に決まった値はないが、土壌学には 2 μm 以下、土質工学では 5 μm 以下の粒子を粘土と呼ぶ。こられの値は、コロイド科学で対象としている粒子(1 μm 以下)と同じオーダーの大きさにあり、また界面化学的活性の高いことから、粘土粒子をコロイドとみなして議論することが多い(日本粘土学会編, 1987)。ここでは、モンモリロナイト粒子をコロイドとしてみなし、そのコロイドの粒子濃度がコロイド分散系と比較した場合には高く、かつ流動性を失っている状態(北原・古澤, 1995)についてゲルという。

トナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイト粒子の流体力学的相互作用とコロイド化学的相互作用による流動の発現を明らかにするとともに、地層中の物質移行評価(核種移行評価)の観点から、核種のコロイドへの収着現象を分配係数により評価することの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行評価における分配係数設定モデルの適応性を確認することを目的とした。この目的達成のため、種々の実験による評価や、コロイド科学の基礎理論である DLVO 理論^{†1-12}を適用した理論的評価を実施するとともに、核種のコロイドへの収着現象を分配係数により評価することの考え方の前提として、収着現象が Henry 則に従い説明し得るかなどを評価した。そして、本研究では、得られた知見を高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価に反映させ、地層処分環境下での核種移行に関するコロイド影響を総合的に考察して安全評価上の指針をまとめた。

なお、DLVO 理論に関しては、表面力測定装置(Surface Force Apparatus: SFA)に代表される水溶液中での微粒子間の相互作用ポテンシャルの直接測定法が開発されて以来、コロイドの種類によっては水和力や疎水力などの DLVO 理論では説明できない非 DLVO 力の存在が確認されている。この場合、粒子がきわめて近接する距離での相互作用ポテンシャルは、DLVO 理論による予測と実測値が外れるものの、コロイドの粒子間距離が 2 nm 以上においては一致することが報告されている(例えば、Israelachvili ほか, 1996)。このことから、本研究では、地層処分環境下で存在することが想定されるコロイド種の粒子間凝集や固相媒体(人工バリアや天然バリア)への収着に関する相互作用ポテンシャルの評価については、上述のように DLVO 理論が適用できる条件のもとで評価した。ただし、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイト粒子の凝集、分散に関する相互作用ポテンシャルを評価するにあたっては、DLVO 理論が十分に適用できるものとして評価を行った。この理由として、サポー石やヘクトライトなどの粘土鉱物について粒子間の相互作用ポテンシャルを直接測定した結果によれば、そのポテンシャルは粒子間距離が 2 nm 以下においても DLVO 理論により予測される相互作用ポテンシャルと同じ傾向を示すことが報告されている(Nishimura et al., 2002)。また、モンモリロナイト単層粒子間の相互作用ポテンシャルについても、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)を応用利用して直接測定が行われた。その結果、モンモリロナイトの粒子同士が比較的離れている距離(>10 nm)では、粒子間には電気二重層斥力が支配的に作用し、近接するにつれて van der Waals 引力が卓越して凝集(結合)することが観られ、DLVO 理論による予測と同じ傾向を示す相互作用ポテンシャルが確認された(日本原子力研究開発機構, 2007)。これらの結果に基づき、本研究では、モンモリロナイト粒子の凝集、分散に関する相互作用ポテンシャルを評価するにあたっては、DLVO 理論は十分適用できるものとして評価を行った。

各章における研究内容は以下の通りである。

第 2 章では、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果のメカニズムとして考えられる知見を示した。ベントナイト系緩衝材の間隙構造はきわめて微細であり、コロイド範疇の大きさの物質はその間隙との大小関係において物理的に移行することが阻まれ、濾過されると考えられている。このため、人工バリア中の核種移行に関する評価では、コロイドの影響は考慮されていない。しかしながら、緩衝材がコロイド濾過効果を有することを実際に確認した例は未だなく、直接実験に基づく検討やそのメカニズムに関する検討が必要と考えられる。本章研究では、透水試験法を利用して緩衝材試料に対するコロイドの透過実

^{†1-12} コロイド粒子間の静電的相互作用に関して、旧ソ連の Derjaguin-Landau の研究グループと、オランダの Verwey-Overbeek の研究グループによって、それぞれ独立に研究が進められ、それらを合わせて DLVO 理論として完成された(例えば、北原・古澤, 1995)。

験を行い、緩衝材のコロイド濾過効果を直接実験により評価した。この際の実験では、緩衝材の候補材料としては Na 型ベントナイトが有力視されていることから、Na 型ベントナイトを供した。ただし、処分環境下では、Na 型ベントナイトはイオン交換により長期的には Ca 型化が生じる可能性があることから、人工的に Ca 型化させた緩衝材試料も用意してコロイド分散溶液を通液する実験も行った。また、緩衝材中の微細構造に関して、構造均質化モデルを適用して試料の間隙の大きさを推定し、コロイド粒子との大小関係を対比して、濾過効果が働くメカニズムとしての物理的効果を考察した。さらに、DLVO 理論を適用して、緩衝材の間隙水中でのコロイド凝集を評価するとともに、ベントナイト材へのコロイドの収着のされやすさを評価し、緩衝材のコロイド濾過効果のメカニズムを体系的に考察した。

第 3 章では、地下水流によりベントナイト系緩衝材の流動が発現する条件を明らかにした。地層処分研究における核種移行評価では、緩衝材の外側に到達した核種は、掘削影響領域を通過する地下水と瞬時に混合し、その全量が岩盤(天然バリア)中に流入するものとして評価されている。この際、コロイドの影響については考慮されていない。しかしながら、掘削影響領域では、緩衝材の原料であるベントナイト材が地下水の流速によって流動を生じた場合、コロイド範疇の粘土微粒子が地下水中に分散して、核種の移行媒体となる可能性が考えられる。また、ベントナイト系緩衝材を起源に有する粘土微粒子の分散のメカニズムとしては、上記ベントナイト材の流動以外にも、コロイド範疇の微粒子は熱運動によっても分散する可能性が考えられる。本章研究では、粘土微粒子の流動、熱運動に関して、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトに着目して評価した。この際、モンモリロナイトは塑性状態およびゲル状態に分けて、すなわちモンモリロナイトの流体力学的相互作用とコロイド化学的相互作用に分けて粒子間の抵抗力(粒子間の剪断応力)を評価し、その剪断応力とつり合うように作用する地下水流速を評価した。そして、地下深部で推測される地下水流速と対比して、モンモリロナイト粒子の流動の発現を検討した。この際、剪断応力に関する評価では、Na 型モンモリロナイトについて評価するとともに、Na 型モンモリロナイトがイオン交換によって Ca 型化した場合についても評価した。また、ゲル状態にあるモンモリロナイト粒子に関しては、Maxwell-Boltzmann の分布式を適用して粒子の熱運動について計算し、その結果に基づき粒子間結合の剪断のされやすさを検討した。これらの結果から、ベントナイト系緩衝材を起源としたモンモリロナイト粒子の処分環境下での流動性、熱運動による地下水への分散性を体系的に考察した。

第 4 章では、地層中の物質移行評価の観点から、核種のコロイドへの収着現象を分配係数により評価することの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行モデルとしての核種のコロイドへの分配係数設定モデルの適応性を明らかにした。現在、地層処分研究における天然バリア中の核種移行評価では、地下水中には元々コロイドが存在するにもかかわらず、イオン形態の核種の移行のみが評価され、コロイドの影響は評価されていない。しかし、近年の多くの研究結果から、地層中での物質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。また、これにより核種移行に及ぼすコロイドの影響、すなわちイオン形態の核種と擬似コロイドの移行を評価するモデルが提案されている。それらのモデルでは、核種のコロイドへの収着(擬似コロイド形成)は、分配係数を設定することにより評価される。この際、核種のコロイドへの収着反応は、可逆かつ瞬時平衡を仮定している。しかし、収着反応に関しては、核種によって不可逆である可能性や、また平衡に達するまでの時間は様々である。本章研究では、コロイドの影響を考慮した核種移行評価に関して、核種のコロイドへの収着すなわち擬似コロイド形成

を分配現象(分配係数)により評価することの概念の妥当性、ならびにモデルの適応性を、実験室やフィールドにおける核種およびコロイドの移行実験の解析を通して検討した。また、核種のコロイドへの分配係数を設定するモデル解析において、分配現象を瞬時平衡または速度論を扱うことによる解析結果への応答を考察した。この際、速度論に関する評価は、Henry 則に従い収着分配現象における反応速度定数を導出し、その値をモデル解析において取り扱うことによって分配係数設定モデルの妥当性について議論した。

そして、第5章では、第2章から第4章までの研究から得られた知見に基づき、コロイド濾過効果を十分に確保できる緩衝材の仕様の検討、ならびに掘削影響領域および天然バリア中の核種移行評価におけるコロイドの影響など総合的に考察した。まず、緩衝材の仕様に関しては、コロイドとして定義される最小粒子に至って十分な濾過効果を確保するのに必要なベントナイト系緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度を検討した。また、掘削影響領域において擾乱などの影響によってモンモリロナイト粒子が分散した場合の安全評価上の考察として、DLVO 理論を適用して地下水中での粒子凝集を評価し、核種の移行媒体となる可能性を検討した。さらに、天然バリア中の核種移行に及ぼす地下水中のコロイドの濃度、核種のコロイドへの分配係数の影響を感度解析した。そして、ここでは安全評価上の指針として、核種のコロイドへの収着比を定義して、核種移行に係わるコロイドの影響を考察した。

第6章では、本研究で得られた成果と今後の課題をまとめて結論とした。

表 1-1 人工バリアと天然バリア中の核種移行評価において考慮する
放射性核種(核燃料サイクル開発機構, 1999a)

放射化または核分裂生成物	$^{151}\text{Sm}, ^{135}\text{Cs}, ^{126}\text{Sn}, ^{107}\text{Pd}, ^{99}\text{Tc}, ^{94}\text{Nb}, ^{93}\text{Zr} \rightarrow ^{93\text{m}}\text{Nb}, ^{79}\text{Se}$
4N 系列	$^{240}\text{Pu} \rightarrow ^{236}\text{U} \rightarrow ^{232}\text{Th}$
4N+1 系列	$^{245}\text{Cm} \rightarrow ^{241}\text{Pu} \rightarrow ^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np} \rightarrow ^{233}\text{U} \rightarrow ^{229}\text{Th}$
4N+2 系列	$^{246}\text{Cm} \rightarrow ^{242}\text{Pu} \rightarrow ^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$ $^{242\text{m}}\text{Am} \rightarrow ^{238}\text{Pu} \xrightarrow{\quad} \uparrow$
4N+3 系列	$^{243}\text{Am} \rightarrow ^{239}\text{Pu} \rightarrow ^{235}\text{U} \rightarrow ^{231}\text{Pa} \rightarrow ^{227}\text{Ac}$

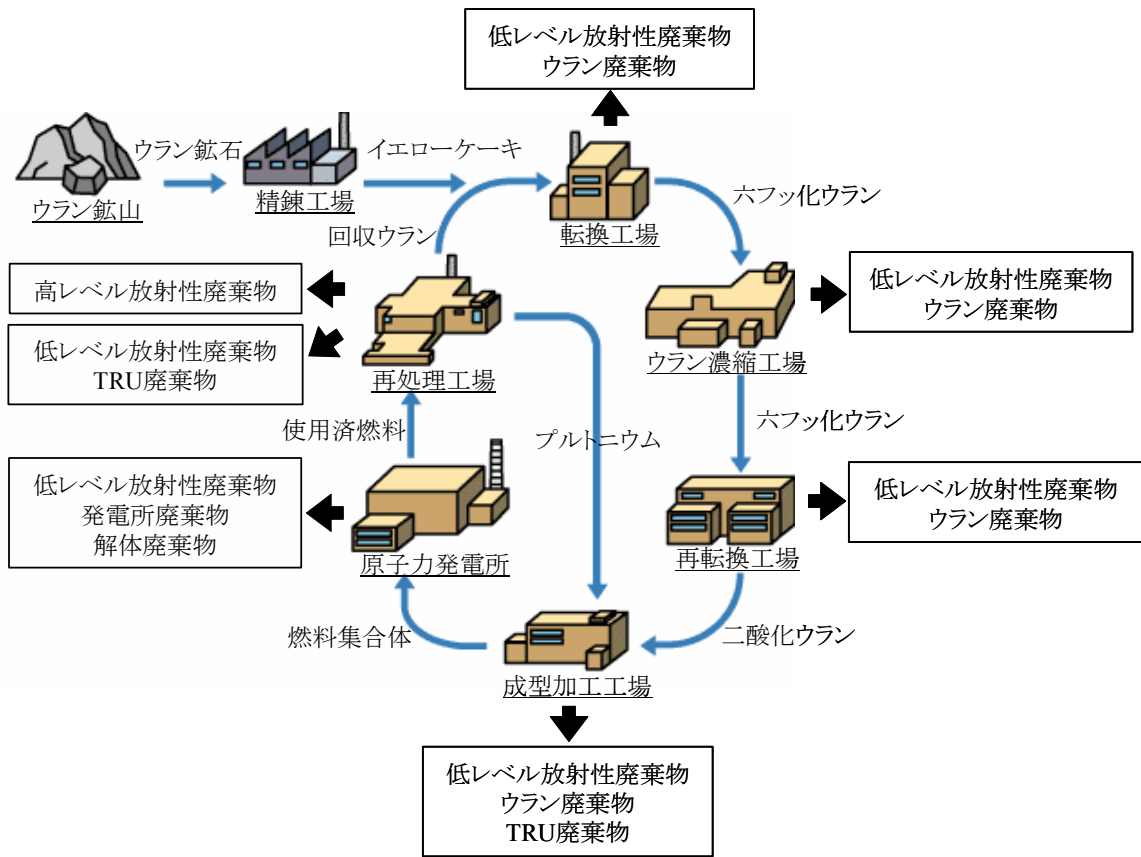


図 1-1 核燃料サイクルと廃棄物の発生(長崎・田中, 1999 を修正)

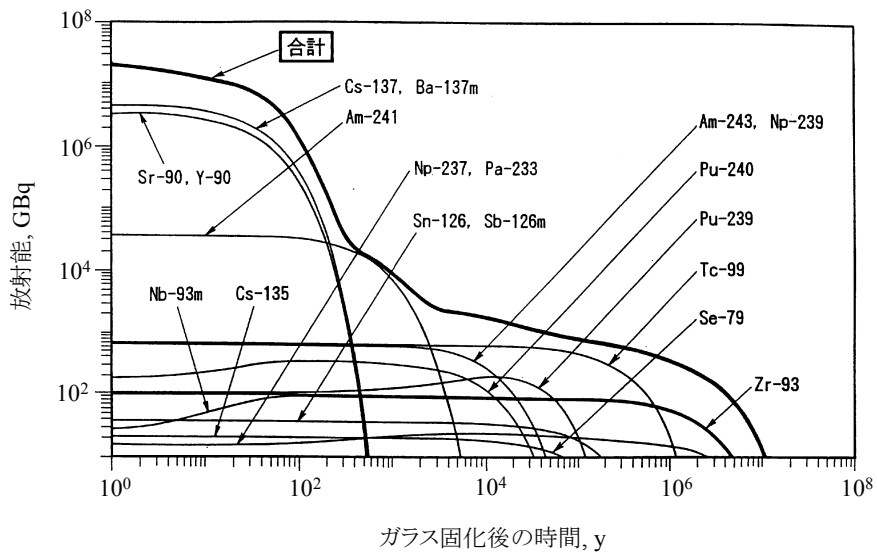


図 1-2 ガラス固化体 1 本あたりの放射能の時間変化の計算例 (動力炉・核燃料開発事業団, 1992)

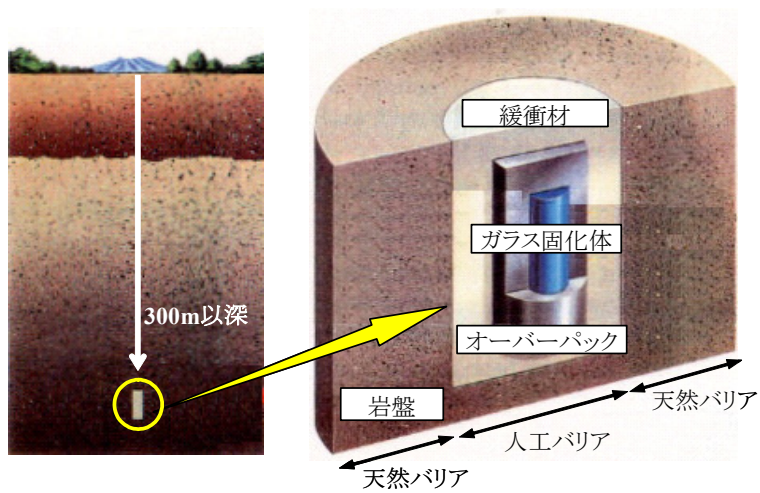


図 1-3 わが国の高レベル放射性廃棄物処分の概念図
(動力炉・核燃料開発事業団, 1992 を修正)

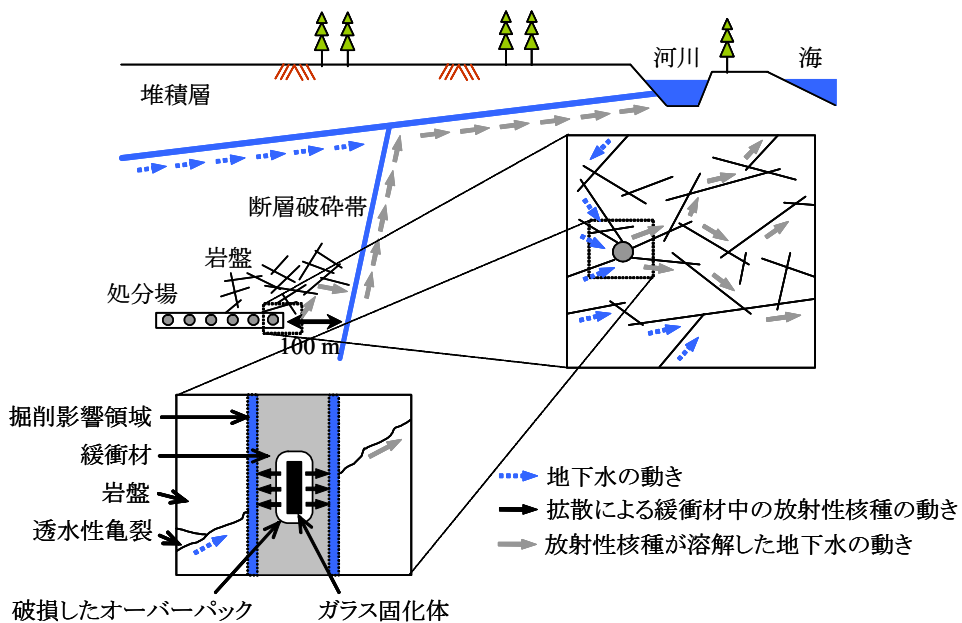


図 1-4 「基本シナリオ」に基づく核種移行の概念図
(核燃料サイクル開発機構, 1999a を修正)

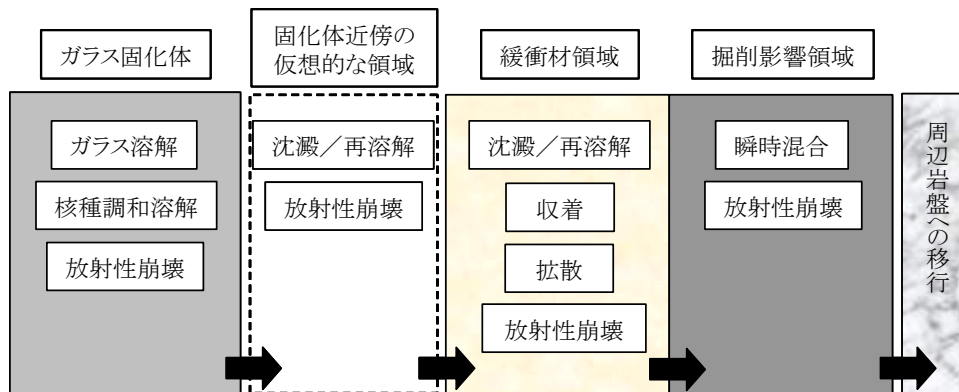


図 1-5 人工バリア中の核種移行に関するプロセス
(核燃料サイクル開発機構, 1999a を修正)

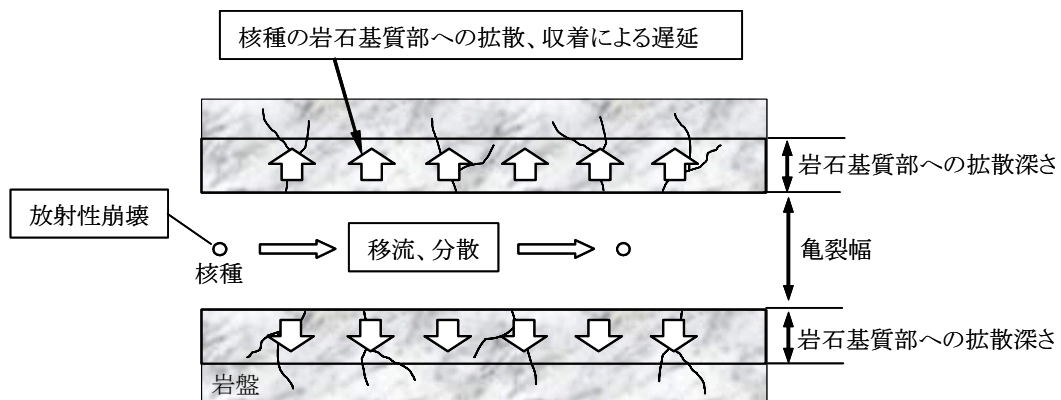


図 1-6 天然バリア中の核種移行モデルの概念図
(核燃料サイクル開発機構, 1999a を修正)

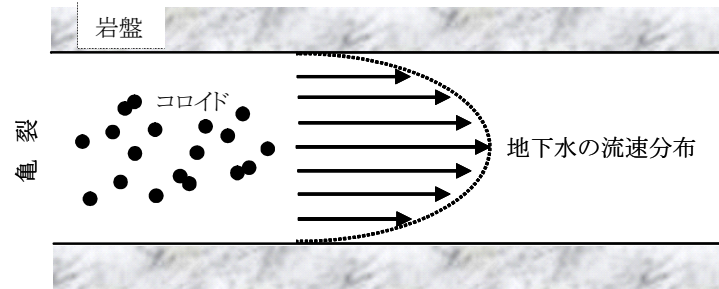


図 1-7 HDC 現象によるコロイド粒子の移行促進のメカニズムの模式図
(Prieve and Hoysan, 1978 を修正)

第2章 ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果

2.1 緒言

人工バリア中の核種移行に関する評価は、ガラス固化体から溶出した核種の緩衝材中での移行、および緩衝材外側(掘削影響領域)に到達した核種の周辺岩盤(天然バリア)への移行を評価する。地層処分研究での安全評価の基本シナリオに基づけば、オーバーパックは処分後 1,000 年で破損するものと仮定されている。オーバーパックの破損後は、直ちに地下水(緩衝材間隙水)がガラス固化体と接触し、核種がガラスの溶解にともないガラス固化体近傍の仮想的な領域(ガラスの溶解をモデルとして取り込むための仮想領域)に溶出し、緩衝材へと移行する。緩衝材中では、核種は、収着、沈澱、沈澱固相の再溶解、および崩壊をとまなないながら拡散により移行し、緩衝材外側の掘削領域へと移行することが評価される(図 1-5 参照)。この際、ガラス固化体近傍あるいは緩衝材中での核種の濃度は、ガラス固化体を起源とする同位体の存在比に応じて分配された溶解度により制限される。溶解度に関しては、可溶性である Cs を除き、各放射性元素とも緩衝材間隙水の環境条件で適切と考えられる溶解度制限固相を選定し、溶解度が計算される。また、沈澱した固相が存在する場合、溶解度を維持するために再溶解が起こる。これからわかるように、現在の基本シナリオに基づく人工バリア中の核種移行評価は、溶質(イオンの形態)で存在する核種の移行のみ評価されている。

しかしながら、ガラス固化体から溶出した核種、とくにアクチノイドイオンは加水分解反応に起因して真性コロイドを生成することが報告されている(Kim, 1991)。また、オーバーパック材料の腐食にともない金属酸化物あるいは金属水酸化物の形の腐食生成物が生成するが、これらを起源に有するコロイドが生成する可能性がある。Rigetto et al.(1988)によれば、核種はコロイドに収着しやすいことが報告されており、上記腐食生成物を起源にコロイドが生成する場合には、ガラス固化体から溶出した核種はそれらに収着して擬似コロイドを形成することが考えられる。したがって、緩衝材中の核種移行評価に関しては、イオン形態の核種の移行と併せて、核種の真性コロイドや擬似コロイドの移行についても評価することが必要と考えられる。これに対して、核種の真性コロイドや擬似コロイドは、緩衝材の微細な間隙構造により濾過^{†2-1}されるものと考え、現在の人工バリア中の核種移行評価ではコロイドの移行は評価されていない(核燃料サイクル開発機構, 1999a)。緩衝材が微細な間隙構造を有すると考えられる理由としては、次のことが挙げられる。緩衝材はその原料にベントナイトを用いることが考えられおり、オーバーパック破損時すなわち処分

^{†2-1} 濾過現象は、移動相となる粒子と不動相の固相媒体を構成する粒子との大小関係により、次のように三種類に大別される(McDowell-Boyer et al., 1986)。まず、固相媒体を構成する粒子に比べて同等かそれ以上の大きさをもつ粒子は、固相表面に向かう流れ場中を移行するとき、固相媒体の空隙中に侵入できないため、媒体の表面で移行を停止する。これは「表面濾過現象」と呼ばれる。移行する粒子の大きさが固相媒体中に侵入できる場合でも、固相媒体中に粒子の大きさより小さな流路が存在する場合には閉塞して移行が停止する。これは「閉塞濾過現象」と呼ばれる。また、移行する粒子の大きさが固相媒体を構成する粒子と比べて千分の一程度以下である場合には、固相媒体の間隙中を移行する粒子が、その粒子と固相媒体を構成する粒子との間に働く相互作用(一般的には電気二重層斥力や van der Waals 引力など)により、その固相媒体の粒子表面上で移行を停止する現象が観られる。これは「深層濾過現象」と呼ばれる。本章研究で着目しているベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果は、上記濾過現象のうち表面濾過現象、閉塞濾過現象である。

後 1,000 年の間には、ベントナイトは地下水により飽和浸潤していると考えられる。ベントナイトが浸潤した場合、ベントナイトの主要成分であるモンモリロナイト(粘土鉱物の一種)は膨潤性を示す。処分環境下では、ベントナイトは処分孔の大きさや岩盤の地圧等によって体積が拘束されることから、膨潤応力が発生して、これにより緩衝材中の間隙は圧縮され狭隘なものになることが推測される。このため、コロイド粒子は緩衝材中の間隙との大小関係において物理的に移行することが阻まれて、濾過されるものと考えられている(McKinley, 1985)。

しかし、ここで粘土鉱物であるモンモリロナイトの膨潤性は周辺水の競合イオン濃度や pH に影響を受け、とくにイオン濃度が高い場合には膨潤量は減少することが知られている(日本粘土学会編, 1987)。また、緩衝材に関しては熱伝導性等の向上や施工性、および経済性を目的として、緩衝材の原料にはベントナイトの他にケイ砂を混合して用いることが考えられている(核燃料サイクル開発機構, 1999a)。したがって、緩衝材の間隙構造は、地下水中のイオン濃度に依存するとともに、ケイ砂の混合割合によっても変化すると考えられ、緩衝材がコロイド濾過効果を有するかに関しては、直接実験に基づく検討やそのメカニズムの解明が必要と考えられる。

本章では、透水試験法を利用して、緩衝材試料に対してコロイドが分散する試験溶液を通液する実験を実施した。実験は、緩衝材原料であるベントナイトとケイ砂の混合率、それら材料を絞め固めて緩衝材試料とするときの試料乾燥密度、および試験溶液のイオン濃度をパラメータに実施した。この際の実験では、緩衝材の候補材料としては Na 型ベントナイトが有力視されていることから、Na 型ベントナイトを供した。ただし、処分環境下では、Na 型ベントナイトはイオン交換により長期的^{†2-2}には Ca 型化が生じる可能性があることから、Ca 型化した緩衝材試料を作製してコロイド分散溶液を通液する実験も行った。緩衝材においてコロイド濾過効果が働くことの確認は、緩衝材を透過した試験溶液中のコロイド濃度を測定するとともに、実験後の緩衝材試料について電子顕微鏡観察を行い、試料中のコロイドの濃度分布を観ることによって評価した。また、緩衝材試料中の間隙の大きさを構造均質化モデルにより理論的に推定し、コロイド粒子との大小関係について考察した。さらに、本章では第 1 章で述べたように DLVO 理論(例えば、Kruyt, 1963)の適用範囲において、緩衝材の間隙水中でのコロイドの凝集を評価するとともに、ベントナイトへの収着のされやすさを評価して、緩衝材のコロイド濾過効果のメカニズムを体系的に考察した。

2.2 緩衝材中のコロイド透過実験

2.2.1 緩衝材中のコロイド透過実験の方法

(1) Na 型ベントナイト系緩衝材試料

本実験では、ベントナイトとしては国産製品として主要な山形県月布産の Na 型ベントナイト(クニゲル V1[®]、クミネ工業(株)製)を供した。ベントナイトは、粘土鉱物であるモンモリロナイトを主成分とする粘土材の一種である。図 2-1 にモンモリロナイトの結晶構造を示すが、層間に交換性陽イオンを有しており、そのイオンの種類により Na 型や Ca 型などに区別される。わが国では、緩衝材の原料としては Na 型ベントナイトが有力視され

^{†2-2} 放射性廃棄物管理においては、行政的管理が続くと期待できる期間を超える時間をさす(IAEA 放射性廃棄物管理用語集から引用)。

ており、クニゲル V1 は地層処分研究において Na 型ベントナイトの標準的試料として用いられている。表 2-1 に、クニゲル V1 の鉱物組成を示す。また、緩衝材については、熱伝導性等の向上や施工性、および経済性を目的として、ベントナイトにケイ砂を混合することも考えられている。このため、本実験では、市販の 3 号および 5 号ケイ砂を用いて、クニゲル V1 と混合したのも試料として供した。表 2-2 に、3 号および 5 号ケイ砂の粒径および化学組成を示す。

上記試料は、内寸法 $\phi 50 \text{ mm} \times \text{H}5 \text{ mm}$ または $\phi 20 \text{ mm} \times \text{H}10 \text{ mm}$ のステンレス鋼製のセルに乾燥密度 $1000 \sim 1800 \text{ kg/m}^3$ で充填し、蒸留水により飽和浸潤させたのち実験に供した。また、試料の一部は 3.5 wt.% の NaCl 水溶液により飽和浸潤させた。試料を蒸留水または NaCl 溶液により飽和浸潤させた理由は、ガラス固化体から核種が溶出し、核種が真性コロイドを生成あるいは擬似コロイドを形成することによりこれらの緩衝材中の移行評価が必要となるのは、処分後 1,000 年を経過(オーバーパックが破損)してからである。したがって、この時点では緩衝材は地下水により飽和浸潤していることが推測され、その地下水質はわが国の場合、降水系および海水系地下水に大別されることから、ここではベントナイト系緩衝材がそれら地下水により浸潤することを模擬した。

表 2-3 には、本実験に供したベントナイト系緩衝材の試料条件をまとめて示す。なお、高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアの基本設計において、ベントナイト系緩衝材の仕様に関しては、現在、乾燥密度 1600 kg/m^3 、ケイ砂を 30 wt. % 混合することが検討されている。

(2) コロイド試験溶液

ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果に関しては、緩衝材が微細な間隙構造を有することから、コロイドの表面濾過または閉塞濾過がそのメカニズムと考えられる(注釈^{†2-1}参照)。本実験では、これら緩衝材のコロイド濾過効果を確認するため、緩衝材中の間隙とコロイド粒子の大小関係について評価することとした。このため、実験に供するコロイドに関しては、緩衝材の間隙中に侵入できるか、また侵入した場合でも、緩衝材中にコロイドの大きさより狭隘な間隙が存在してコロイドが濾過されるかを確認しやすいよう、最小かつ単分散粒子であり、また粒子間凝集が起こりにくいことを理由に、既往の研究をもとに Au コロイドを選定して供した。

Au コロイド分散溶液は、Ogino et al.(1994)の報告に基づき、 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の塩化金酸(HAuCl_4)水溶液 94 ml に、1 wt.% のクエン酸ナトリウム($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$)水溶液 5 ml を加えて調整した。調整した Au コロイド分散溶液には、コロイドの粒子間凝集を抑えるため、分散剤として非イオン性界面活性剤(polyoxyethylen hydrogenated castor oil)を 0.5 wt.% およびエタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)を 10 wt.% となるよう添加した。表 2-4 には、調整した Au コロイド分散溶液中のコロイド濃度およびその他の物性値を示す。

なお、ガラス固化体の溶解にともない溶出する核種が真性コロイドを生成または擬似コロイドを形成した場合、それらコロイドは静電的な相互作用によりベントナイトへ収着したり、緩衝材の間隙水中の競合イオンの影響により凝集して粒子サイズが大きくなり、緩衝材の間隙中を移行することが抑制される可能性がある。それについては、2.4.2 項にて DLVO 理論に基づき考察する。ここでは、真性コロイドや擬似コロイドの静電的な相互作用によらない緩衝材のコロイド移行抑制として、緩衝材中の間隙とコロイドの大小関係によるコロイド濾過効果を直接実験により評価することを目的として、後述のように、きわめて粒子径が小さく単分散であり、緩衝材の間隙中を移行する過程でも凝集する可能性は

低いと考えられる Ogino et al.(1994)の報告する Au コロイドを供することとした。

(a) 供試コロイドの凝集性

緩衝材のコロイド濾過効果が、緩衝材中の間隙とコロイドの大小関係によることを評価する場合、供試コロイドが緩衝材試料中を移行する過程で大きさが変化するか否か、その評価は必要不可欠である。そこで、Au コロイド分散溶液には、ベントナイト緩衝材から溶出するイオンとして、主に溶出することが報告される Na^+ 、 SO_4^{2-} および HCO_3^- (油井ほか, 1994)を加えて、この際の粒子凝集を透過型電子顕微鏡(TEM) (日本電子(株)製 JEM- 2000EX 型)を用いて観察した。表 2-5 に、ベントナイトを蒸留水に浸漬させた場合の Na^+ 、 SO_4^{2-} および HCO_3^- の溶出濃度、および pH についての例を示す。ここでは、Au コロイド分散溶液中の Na^+ 、 SO_4^{2-} および HCO_3^- の濃度および pH を、表 2-5 に示した液固比 0.3 ml/g での値を参照して調整し、この際のコロイド凝集を TEM 観察した。イオン濃度および pH の調整は、市販の NaOH、 Na_2SO_4 および NaHCO_3 の特級試薬(関東化学(株)製)を用いて行った。なお、ここで調整したイオン濃度は、ベントナイトを圧縮成型した供試料中での間隙水の高イオン濃度を十分に模擬しているものと考えられる。その理由として、0.3 ml/g の液固比はベントナイトの含水比に換算すると 30 %であり、この含水比の値は、後述するようにベントナイトを高密度で圧縮した供試料の飽和含水比に近く(表 2-7 参照)、模擬条件として適当と考えた。また、本実験では、緩衝材が海水系地下水により浸潤したときのコロイドの濾過効果に関しても評価することから、ここでは NaOH、 Na_2SO_4 および NaHCO_3 を添加した Au コロイド分散溶液には、さらに NaCl(特級試薬、関東化学(株)製)を 3.5 wt.% 添加し、この際のコロイド凝集を TEM 観察した。また、Au コロイド分散溶液は、Au コロイドの粒径に依存して赤や紫、青色を呈する。このことから、分散溶液の光の吸収波長を経時的に測定することにより、粒子間凝集にともなう粒径の変化が評価できるものと考えられる(化学ハンドブック編纂委員会, 1978)。そこで、 Na^+ 、 SO_4^{2-} および HCO_3^- のイオンを加えた後の Au コロイド分散溶液については、光の吸収波長も経時的に測定し、Au コロイドの凝集に関する時間変化を評価した。測定は、可視紫外分光光度計(日本分光工業(株)製 UVIDEC-660 型)を用いて行った。

図 2-2 および図 2-3 には、その TEM 観察の結果および可視吸収スペクトルの経時変化を示す。それらの結果から、実験に供する Au コロイドは、ベントナイト系緩衝材から溶出する Na^+ 、 SO_4^{2-} および HCO_3^- などのイオンが競合した場合でも、15 nm の粒径をもって単分散状態を維持していることが認められた。さらに NaCl を 3.5 wt.% 添加した場合の Au コロイドの凝集性に関しては、図 2-4 にその TEM 像を、また図 2-5 に粒径分布の測定結果を示す。この結果、粒子の凝集はわずかに観られるものの、粒径は 15~50 nm のものが 80 % と多く、NaCl が 3.5 wt.% の濃度で競合する場合でも凝集しにくいことが認められた。図 2-5 に示した粒径分布は、孔径が 100 および 50 nm のメンブランフィルタによる濾過と、分画分子量 300,000(孔径約 15 nm)および 10,000(孔径約 1.5 nm)の限外濾過を行い、それら濾液中の Au 濃度を誘導結合プラズマ(ICP)質量分析(横河アナリティカルシステムズ(株)製 HP4500 型、定量下限 5×10^{-10} mol/l)により測定して求めた。

これらの結果から、本実験において準備した Ogino et al.(1994)の Au コロイドは、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果の評価に際して、分散剤の保護効果により粒子間凝集を抑制できるものと考えられる。また、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- および NaCl を添加した後の Au コロイドの表面(ゼータ)電位は -6.9~-6.7 mV と測定され、分散剤の保護効果により添加前とほぼ同じ値を示した。したがって、ベントナイト粒子の表面も負に帯電(pH4~10)

する(日本粘土学会編, 1987)ことを勘案すると、Au コロイドは静電的相互作用によりベントナイトには収着されにくいと考えられる。図 2-6 には、本実験に供するため準備した Au コロイド分散溶液にベントナイトの粉末を分散させ、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイト粒子と Au コロイドの収着の様子を TEM により直接観察した結果を示す。その結果、Au コロイドはモンモリロナイト粒子にほとんど収着しないことを確認した。

(b) 緩衝材特性に及ぼす分散剤の影響

実験に供する Au コロイド分散溶液には、上述したように、コロイド凝集を抑制する目的から、分散剤として主に C_2H_5OH を 10 wt.% 添加した。このため、緩衝材特性に及ぼす C_2H_5OH の影響を化学的および力学的な観点から評価した。

表 2-6 に、ベントナイトを 10 wt.% の C_2H_5OH 溶液に液固比 1 ml/g および 2 ml/g の割合で浸漬させ、溶出したイオンの濃度およびその際の pH を測定した結果を示す。この結果は、表 2-5 に示したベントナイトを蒸留水中に浸漬させた場合の結果とほぼ同様の値であり、 C_2H_5OH が 10 wt.% ほどの濃度ではベントナイト成分の溶出特性に変化はなく、ベントナイト-水反応(油井ほか, 1994)が支配的であると考えられる。

また、10 wt.% の C_2H_5OH 溶液によりベントナイト試料が浸潤した場合の間隙構造の変化を評価することを目的として、試料の膨潤圧測定を行った。さらに、CuK α 線を用いた X 線回折(XRD)分析(理学電機(株)製 RINT2000 型)により、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトの底面間隔の変化を評価した。膨潤圧の測定に際しては、内寸法 ϕ 10 mm \times H10 mm のステンレス鋼製のセルに、ベントナイトを乾燥密度 1800 kg/m³ となるように充填した試料を供した。XRD 分析に際しては、モンモリロナイトの底面間隔の変化を容易に確認できるよう、内寸法 ϕ 20 mm \times H20 mm のステンレス鋼製のセルに、ベントナイトを乾燥密度 1000 kg/m³ の低密度で充填した試料を供した。この結果、上記ベントナイト試料が 10 wt.% の C_2H_5OH 溶液で浸潤した場合の膨潤圧は、2.4 MPa で定常に達することを確認した。また、図 2-7 には上記試料の X 線回折線を示すが、モンモリロナイトの 001 反射のピーク位置(底面間隔)は 1.8 nm($2\theta=4.6^\circ$)であることが示された。これらベントナイト試料の膨潤圧およびモンモリロナイトの底面間隔に関する値は、ベントナイト試料を蒸留水で浸潤させた場合とほぼ同じ値であった。

したがって、Au コロイド分散溶液にはコロイドの粒子間凝集を抑えるために 10 wt.% の C_2H_5OH を添加したが、これによるベントナイト系緩衝材の化学的および力学的特性への影響は認められず、緩衝材試料の間隙構造はとくに変化しないものと考えられる。

(3) コロイド透過実験に関する手順

図 2-8 に、透水試験法を利用したベントナイト系緩衝材中のコロイド移行に関する実験の方法を示す。透水試験法は、土中での水の移動のしやすさ、すなわち透水係数を測定するための試験方法である。本実験ではこの方法を利用し、さきに蒸留水で飽和浸潤させたベントナイト系緩衝材試料に対して、ここでは 8 kgf/cm² の水圧をかけて蒸留水を透水させ透過水量が定常に達したのち、透水液を蒸留水から Au コロイド分散溶液に換えてコロイドの透過性を評価した。また、緩衝材試料が海水系地下水により浸潤した場合のコロイドの透過を評価する実験は、さきに 3.5 wt.% の NaCl 水溶液で飽和させた供試料に対して、8 kgf/cm² の水圧をかけて同濃度の NaCl 溶液を透水させ透過水量が定常に達したのち、ここではその透水液を 3.5 wt.% の NaCl を含有させた Au コロイド分散溶液に換えてコロイドの透過性を評価した。この際、モンモリロナイトなどの粘土種の多くは、高い含水比では希

薄な粘土粒子分散系(コロイド)としてニュートン流動を示す。含水比が低下するにつれて非ニュートン流動に変化し、ペースト状となる。さらに含水比が低下するにつれて、塑性状態、半固体状態と変化し、最後は固体状態にある。このように、粘土は含水比に応じて異なった物理的状态(コンシステンシー)をとる。液性から塑性の状態に、塑性から半固体状態に、半固体から固体の状態に変化する限界の含水比をそれぞれ液性限界、塑性限界、収縮限界といい、Na型ベントナイトに関しては、含水比が18%(塑性限界)~700%(液性限界)の範囲で塑性を示すことが報告されている(前田ほか, 1998: 日本粘土学会編, 1987)。本実験に供したベントナイト系緩衝材試料は、表 2-7 に示すように試料が飽和浸潤した場合、すなわち試料中の間隙が全て水で置換された場合の含水比は36~255%ほどである。したがって、コロイド透過実験に供したベントナイト系緩衝材試料は塑性状態にあると推測される。

ベントナイト系緩衝材試料中をコロイドが透過したか否かについては、図 2-8 に示したように、試料透過液を定期的に採取して、分画分子量 10,000(孔径約 1.5 nm(Kim et al., 1991); コロイドの粒径は1~1000 nmと定義される)の限外濾過を行ったものを行わないものに分け、両溶液中の Au の濃度差より評価した。ここで、試料中をコロイドが透過している場合、限外濾過操作によりコロイドは濾過されるため、両溶液の分析結果は異なることから容易に判断可能となる。Au の濃度分析は、ICP 質量分析により行った。

また、実験後は、ベントナイト系緩衝材試料中でのコロイドの透過性を直接観察するため、電子線マイクロアナライザ(EPMA)(日本電子(株)製 JXA-8600M 型)を用いて、コロイド分散液の透過方向に沿った試料断面での Au の深さ方向の分布を観察した。

なお、高レベル放射性廃棄物は地下 300~1000 m に処分されると考えられ、このときの温度勾配 3 °C /100 m(核燃料サイクル開発機構, 1999b)を考慮すると、ベントナイト系緩衝材は実際の地層処分環境では 45 °C (3 °C /100 m×1000 m+地表温度 15 °C)ほどの環境に置かれることが推測される。本実験は室温のもとで実施したが、DLVO 理論(例えば、Kruyt, 1963, 詳細は 2.4.2 項および 3.3.1 項にて後述する)により分散媒温度が室温および 45 °C でのコロイド粒子間の相互作用ポテンシャル曲線を計算した結果に基づけば、得られたポテンシャル曲線はとくに差異がないことが示された。また、圧力に関して、本実験ではベントナイト系緩衝材試料に 8 kgf/cm² の透水圧でコロイド分散溶液を透水した。これに対して、処分環境において生じるベントナイト系緩衝材の間隙水圧を直接評価した例はみられないものの、圧密非排水三軸クリープ試験の結果では、緩衝材の間隙水圧は最大で約 0.8 MPa(= 8.16 kgf/cm²)に達することが報告されている(核燃料サイクル開発機構, 1999c)。したがって、本実験条件は、処分環境下でのベントナイト系緩衝材中のコロイドの移行を評価し得るものと考えられる。

2.2.2 緩衝材中のコロイド透過実験の結果

(1) Na 型ベントナイト系緩衝材のコロイドの透過と濾過

図 2-9 および図 2-10 に、表 2-3 に示したベントナイト系緩衝材試料に対して、Au コロイド分散溶液を透水させた際のコロイド透過割合 C/C_0 を示す。ここで、 C_0 はコロイド分散溶液中のコロイド濃度、 C は試料透過液中のコロイド濃度である。ベントナイト系緩衝材試料のコロイドの透過性は、この結果からわかるように、ケイ砂を多く含有する緩衝材試料において、Au コロイドの透過割合は $C/C_0 < 0.1$ と低いもののコロイドが透過したことが認められた。図中には Au コロイド分散溶液の透過水量を併せて示したが、透過水量は一

定しており、ベントナイト系緩衝材試料が飽和浸潤した状態においてコロイド透過実験が行われたことがわかる。

図 2-11 には、図 2-9 および図 2-10 に示した実験結果をもとに、緩衝材試料のコロイド濾過の可否を、試料の乾燥密度とケイ砂の混合割合の関係から整理した。この結果、Au コロイドが濾過されたベントナイトとケイ砂を混合する緩衝材試料は、試料中のベントナイトの有効粘土密度 $\rho_{\text{bent}}^{\dagger 2-3}$ が 800 kg/m^3 以上の場合であることが示された。ベントナイトの有効粘土密度 ρ_{bent} は、次式により計算される。

$$\rho_{\text{bent}} = \frac{M_{\text{bent}}}{V_{\text{bent}} + V_{\text{void}}} = \frac{\rho_{\text{bsmix}}(100 - R_{\text{sand}})}{100 - \rho_{\text{bsmix}} \left(\frac{R_{\text{sand}}}{\rho_{\text{sand}}} \right)} \quad (2-1)$$

ここで、 M_{bent} : ベントナイトの乾燥質量(kg)、 V_{bent} : ベントナイトの体積(m^3)、 V_{void} : 間隙の体積(m^3)、 ρ_{bsmix} : ケイ砂混合体の乾燥密度(kg/m^3)、 R_{sand} : ケイ砂混合割合(wt.%)、 ρ_{sand} : ケイ砂の密度(2640 kg/m^3 (核燃料サイクル開発機構, 1999c))である。

また、ベントナイトの有効粘土密度 ρ_{bent} に関しては、ベントナイト中のモンモリロナイト成分に着目すると、次式から緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度 ρ_{pmont} の値を得る。

$$\rho_{\text{pmont}} = \frac{M_{\text{mont}}}{V_{\text{unit}} - V_{\text{others}}} = \frac{f_{\text{m}} \rho_{\text{bent}}}{1 - \frac{(1 - f_{\text{m}}) \rho_{\text{bent}}}{\rho_{\text{others}}}} \quad (2-2)$$

ここで、 M_{mont} : モンモリロナイトの乾燥質量(kg)、 V_{unit} : ベントナイトの単位体積(1 m^3)、 V_{others} : ベントナイト中のその他随伴鉱物の体積(m^3)、 f_{m} : ベントナイトのモンモリロナイトの含有率、 ρ_{others} : ベントナイト中のその他随伴鉱物の密度(2700 kg/m^3 (Kuroda et al., 1997))である。本計算では、ベントナイトのモンモリロナイトの含有率 f_{m} は、クニゲル V1 におけるモンモリロナイト含有率として $f_{\text{m}}=0.5$ (表 2-1 参照)を与えた。この結果、緩衝材中のベントナイトの有効粘土密度 ρ_{bent} が 800 kg/m^3 の場合、モンモリロナイトの部分密度は $\rho_{\text{pmont}}=500 \text{ kg/m}^3$ であると算定された。

したがって、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果は、ベントナイト含有量、すなわちベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトの部分密度に依存した膨潤応力によって間隙構造が圧縮され、コロイドの移行経路が狭隘化することによって発現する可能性が高いと考えられる。なお、ベントナイトのモンモリロナイト含有率は、国内外のベントナイトの鉱床ごとや、製品としての精製度などによっても異なる。このため、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果に関しては、2.4 項にて構造均質化モデルを適用し、緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度に着目して考察した。

(2) 緩衝材試料のコロイド濾過に関する電顕観察

図 2-12 に、Au コロイドの透過が認められなかったベントナイト系緩衝材試料について、

^{†2-3} 単位体積あたりに含まれるベントナイト分の重量をそれ自身の体積で割ることにより得られる純粋なベントナイト分の密度。ケイ砂の混合比率を変えたベントナイト混合材料の特性を把握するときの指標の一つ。

EPMA により、コロイド分散溶液を透水した試料表面から鉛直深さ方向に Au の濃度プロファイルを観察した結果を示す。その結果、Au は試料の表面層のみで観察され、コロイドは濾過されたことにより試料中を移行していないことが見てとれる。これに対して、**図 2-13** に、Au コロイドの透過が認められたケイ砂を多く含んだベントナイト系緩衝材試料について、試料中の Au の濃度プロファイル EPMA により観察した結果を示す。この結果では、試料の表面層から数百 μm 深い位置でも Au の分布が高いことが観られ、コロイドが試料表面層で濾過されずに試料中を移行していることが見てとれる。

2.3 緩衝材のコロイド濾過効果に関する長期的評価

2.3.1 緩衝材特性の変化

緩衝材の候補材料として、Na 型ベントナイトが有力視されていることは前述した。Na 型ベントナイトは天然環境において遙か昔より存在しているものであるが、温度や地下水組成などの環境条件によっては、イライト化やシリカセメンテーションなどの鉱物学的な変化や、イオン型の変化が生じる可能性がある。ただし、イライト化については、天然の事例調査において、100 $^{\circ}\text{C}$ 付近の温度が長期間続いた場合では起きていないことが報告される(Kamei et al., 1992)。シリカセメンテーションについても、天然の事例調査(Pusch and Karnland, 1988)や室内実験(Pusch et al., 1991)などの結果から、100 $^{\circ}\text{C}$ を超えない条件では実質的にその影響はないものと考えられる。これらのことから、高レベル放射性廃棄物の地層処分では、緩衝材温度が 100 $^{\circ}\text{C}$ を超えないようにガラス固化体の処分レイアウトが検討されており(核燃料サイクル開発機構, 1999a)、ベントナイトのイライト化やシリカセメンテーションは生じないものと考えられる。

イオン型の変化については、**図 2-1** に示したように、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間に介在する Na^+ が、地下水中に存在する Ca^{2+} や、ベントナイトの随伴鉱物である方解石(CaCO_3)の溶解などによる Ca^{2+} とイオン交換して、Ca 型化が生じる可能性がある。この Na 型ベントナイトの Ca 型への変化は、緩衝材の化学的および力学的特性に影響を与えることが懸念されることから、Na 型ベントナイトを人工的に Ca 型化させた試料を用いて、特性や物質移行の変化に関して評価されている。その結果、Na 型ベントナイトが Ca 型化した場合、核種の拡散係数については、その値がオーダーで変わるほどではないものの、透水係数については、緩衝材中のベントナイトの有効粘土密度が 1600 kg/m^3 以下の場合、密度の低下につれて透水係数の増加が顕著であることが示されている(三原, 2000)。また、膨潤量についても 6 分の 1 程度に低下することが報告されている(青柳ほか, 1999)。したがって、ベントナイトのイオン型が Na 型から Ca 型化することによる緩衝材の透水係数の増加は、膨潤量の低下による間隙の増大と関係している可能性も考えられることから、Na 型ベントナイトが Ca 型化した場合の緩衝材のコロイド濾過効果についても評価した。

2.3.2 Ca 型化したベントナイト系緩衝材中のコロイド透過実験

(1) Ca 型化ベントナイトの作製

本実験では、人工バリアの基本設計において検討されている緩衝材の仕様を参考に、ベントナイトとケイ砂を 7:3 の重量比で混合し、それを乾燥密度 1600 kg/m^3 の条件で内寸法

φ20 mm×^H10 mm のステンレス鋼製のセルに充填したものを用意した。この際、ベントナイト材には Na 型ベントナイト(クニゲル V1[®]、クニミネ工業(株)製)を用い、次の手順により Na 型ベントナイトを Ca 型化させた。まず、試料を充填したセルは飽和 Ca(OH)₂ 溶液(pH = 12.4)を入れたビーカー中に浸漬して、試料を浸潤させた。飽和浸潤させた後は、そのセルをテフロン製容器に移して、飽和 Ca(OH)₂ 溶液をあらたに 40 ml 加えて密封し(液固比 8 ml/g: セル内には 5 g の試料が充填される)、これをステンレス鋼製の耐圧容器に入れ、試料の Ca 型化を加速するため耐圧容器ごと 200 °C の恒温槽に入れて 1 ヶ月加温処理した。

加温処理した試料は、セルごと後述する実験に供するとともに、一部はセルから取り出して、試料の表面部分と中央部分について XRD 分析とメチレンブルー吸着量の測定を行った。XRD 分析は、試料を乾燥させてメノウ乳鉢で粉碎し、それを供した。メチレンブルー吸着量の測定は、試料中に残存するスメクタイト含有率を定量するために行ったものであり、日本ベントナイト工業会標準試験方法(JBAS-107-91)のピロリン酸ナトリウム法を適用した。

図 2-14 に、Ca(OH)₂ 溶液で処理したベントナイト系緩衝材試料の表面部分と中央部分の XRD による回折線を示す。モンモリロナイトの底面間隔が、飽和 Ca(OH)₂ 溶液で処理前の試料では約 1.2 nm(2θ = 7.0 ~ 7.5 °)であるのに対して、処理後は約 1.5 nm(2θ = 5.7 ~ 6.0 °)と低角側にシフトし、またそのピーク幅が広がる傾向がみられた。Sato et al.(1992)によれば、相対湿度 20 ~ 50 % の条件のもとでは、Ca 型モンモリロナイトの底面間隔は Na 型と比較して広く、1.4 ~ 1.5 nm の底面間隔を示すことが報告されている。上記 XRD による試料の回折線の測定では、測定時の相対湿度を正確に把握していないが、ほぼ同じ条件で XRD 分析に供した処理前のモンモリロナイトの底面間隔とは異なっている。したがって、この底面間隔の変化は、層間の Na⁺ が Ca²⁺ と交換したことを示唆するものと考えられる。なお、飽和 Ca(OH)₂ 溶液で処理後の緩衝材試料は、XRD の回折線から、試料表面部分で同定不能のピークが一点認められるものの、加温処理による組成変化(例えば、鉱物生成)は起きていないことが認められる。

また、表 2-8 に、飽和 Ca(OH)₂ 溶液で処理した試料中のモンモリロナイト含有率を、メチレンブルー吸着法により測定した結果を示す。表中には、処理前のベントナイト系緩衝材試料のメチレンブルー吸着量の測定結果も併せて示した。モンモリロナイトの含有率については、モンモリロナイトを高純度(>99 %)で含有するクニピア F[®](クニミネ工業(株)製)について測定したメチレンブルー吸着量の結果(138 mmol/l)を 100 % として換算した。その結果、飽和 Ca(OH)₂ 溶液により処理した試料のモンモリロナイトの含有率は、試料の表面部分では 33 wt.%、中央部分では 32 wt.% と換算され、処理前後においてモンモリロナイトの含有率は変化していないことがわかる。この結果は、Na 型ベントナイトを飽和 Ca(OH)₂ 溶液中に浸漬させて加温処理した場合に、モンモリロナイトの組成変化(鉱物変化)までは起きていないこと示した XRD 分析の結果を定量的に裏付けるものであり、良好に Ca 型化したベントナイト系緩衝材試料が得られたことを示すものである。

(2) Ca 型化ベントナイト系緩衝材中のコロイド透過実験の方法および結果

Na 型ベントナイトを用いた緩衝材試料(乾燥密度 1600 kg/m³、ケイ砂 30 wt.% 混合)を Ca 型化した場合のコロイド透過実験を、Au コロイド分散溶液を試験溶液とした透水試験法により実施した(2.2.1 項参照)。本実験では、Na 型ベントナイトの緩衝材試料の Ca 型化は、飽和 Ca(OH)₂ 溶液で浸漬処理(200 °C)して得たことから、緩衝材の間隙水は Ca(OH)₂ 濃度が高く、高アルカリ性であると考えられる。このため、本実験は、供試料に対して 8 kgf/cm²

の水圧をかけて蒸留水を透水させ、透過水中の Ca^{2+} 濃度および pH が低下し、これら値が透過水量とともに定常に達したのち、透水液を蒸留水からコロイド分散溶液に切り換えた。また、コロイド透過実験のあとは、コロイドの試料中の移行性を EPMA により観察した。

図 2-15 に、Ca 型化したベントナイト系緩衝材試料に対して蒸留水を透水させた際の透過水量の経時変化を示す。試料は透水開始から一定の透過水量を示しており、この際の透水係数 K_t を Darcy 則に従い、 $Q = K_t A p / t$ の関係式から導出した。その結果、透水係数については、 $K_t = 1.3 \times 10^{-12}$ m/s の値が得られた。ここで、 Q ：試料の透過水量 (3.3×10^{-12} m³/s)、 A ：試料断面積 (3.14×10^{-4} m²)、 p ：水頭差 (80 mH₂O) および t ：試料厚さ (1×10^{-2} m) である。得られた上記透水係数は、Na 型ベントナイト系緩衝材試料の透水係数 $K_t = 5 \times 10^{-13}$ m/s (核燃料サイクル開発機構, 1999c) と比較すると、1 桁ほど大きい値である。図 2-16 に、試験溶液を蒸留水から Au コロイド分散溶液に換えたのち、緩衝材試料の Au コロイドの透過割合を測定した結果を示す。その結果、Au コロイドは、Ca 型化したベントナイト系緩衝材試料中を透過しないことが示された。また、図 2-17 には、実験後の緩衝材試料について、EPMA により、Au コロイド分散溶液を透水した試料表面から鉛直深さ方向に Au の濃度プロファイルを観察した結果を示す。Au は試料表面層でのみ観察され、Au コロイドが濾過されたことによりベントナイト中を移行していないことが見てとれる。

したがって、実際の処分環境下では、Na 型ベントナイトは長期的には地下水中の Ca^{2+} とのイオン交換により Ca 型化することの可能性も考えられるが、本実験結果に基づけば、現在の人工バリアの基本設計で検討されているベントナイト系緩衝材の仕様であれば、コロイド濾過効果は維持されるものと考えられる。

2.4 緩衝材のコロイド濾過効果に関する考察

2.4.1 ベントナイト系緩衝材中の間隙構造に起因したコロイド濾過効果

(1) ベントナイト系緩衝材中のコロイドの移行経路

ベントナイト系緩衝材中の間隙に関しては、①ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイト粒子の層間、②モンモリロナイトの粒子-粒子間の間隙、③モンモリロナイト粒子-ケイ砂間の間隙、④モンモリロナイト粒子-ベントナイトの随伴鉱物として石英などの鉱物粒子との間隙が考えられる。これら間隙に関しては、モンモリロナイト粒子に着目して、①を内部間隙、②～④を外部間隙と定義する。これらの間隙は、ベントナイト系緩衝材中の物質の移行経路として考えられが、物質の移行をイオンやコロイドのように大きさで区切った場合、内部間隙がコロイドの移行経路になることは考えにくい。その理由として、モンモリロナイト粒子の内部間隙は、ベントナイトを乾燥密度 1000 kg/m³ の比較的低密度でセルに充填して飽和含水させた場合でも、モンモリロナイトの底面間隔は 1.8 nm であることが XRD 分析から示されている(図 2-7 参照)。この結果に基づけば、モンモリロナイトの層間(内部間隙)は約 0.9 nm(水分子 3 層分)程度と推定される。一方、本実験に供した Au コロイドの粒径は 15 nm ほどであったことから、Au コロイドは内部間隙中を移行(侵入)し得ないと考えられる。このことから、緩衝材中のコロイドの移行経路としては、上記②～④のモンモリロナイト粒子の外部間隙が対象となると考えられる。なお、本実験に供したベントナイト系緩衝材試料は、表 2-7 に示したように試料が飽和浸潤した場合の含水比は 36～255 %ほどである。したがって、この含水比条件ではモンモリロナイト粒子は塑性状態にあることから(前田ほか, 1998：日本粘土学会編, 1987)、上記③および④の外

部間隙は、モンモリロナイト粒子がケイ砂や石英などの鉱物粒子の形状に沿って変形して、密接しているものと考えられる。ただし、物質移行評価上、この間隙中をマイクロ粒子は十分に移行し得るものと考えられ、②のモンモリロナイト粒子間の間隙と区別なく取り扱われている(Fuji et al., 2005)。この他、ベントナイト系緩衝材中の間隙に関しては、上述した①～④の間隙以外にも、⑤ケイ砂-ケイ砂間の間隙も存在する。ケイ砂の大きさは、表 2-2 に示したように、3号ケイ砂で 0.9～1.2 mm、5号ケイ砂で 0.1～0.9 mm であることから、緩衝材中でのこのケイ砂間の間隙は、コロイド範疇の粒子と対比して大きいことが想定される。しかし、ケイ砂はベントナイトと混合して用いられることから、ケイ砂混合割合のきわめて高い緩衝材試料を除けば、ケイ砂間の間隙が試料中を貫通していることは考えにくく、連続したコロイドの移行経路となることは考えにくい。

よって、ベントナイト系緩衝材中のコロイドの移行経路としては、図 2-18 に示すように、上述した②～④の外部間隙が対象と考えられる。そこで、後述の検討では、実験において Au コロイドを濾過することが可能であったベントナイト系緩衝材の試料条件(モンモリロナイトの部分密度 $\rho_{\text{pmont}} > 500 \text{ kg/m}^3$)に関して、モンモリロナイトの外部間隙の大きさを推定し、コロイド粒子(粒径 15 nm)との大小関係について評価した。

(2) コロイドの移行経路となる間隙サイズの推定

近年、モンモリロナイト粒子の電子顕微鏡観察や含水飽和状態での XRD 分析の結果などに基づき、ベントナイト系緩衝材の微細構造がモデル化されている(市川ほか, 1999; 鈴木ほか, 2001)。ここでいう微細構造とは、緩衝材中のモンモリロナイト粒子の内部間隙や外部間隙の形状やサイズ、空間分布のことである。本検討では、モンモリロナイト粒子集合体の構造均質化モデル(鈴木ほか, 2001)を用いて、緩衝材中のモンモリロナイト粒子の部分密度とこの際の粒子間の外部間隙サイズの評価し、この結果から本実験における緩衝材試料のコロイド濾過効果の発現について考察した。

鈴木ほか(2001)のモデルでは、図 2-19 に示すように、均質な構造をもつモンモリロナイトの積層体が 3次元に配列するとして、外部間隙の大きさを求めている。その報告では、積層体の水平方向の一辺の大きさを $a \text{ nm}$ 、鉛直方向の高さを $h \text{ nm}$ とし、この h については次式より表される。

$$h = n\delta + (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (2-3)$$

ここで、 n : 積層体中の粒子の積層数、 δ : モンモリロナイトの単層粒子の厚さ(1 nm)、 $d_{(001)}$: XRD 分析により決定されるモンモリロナイト粒子の底面間隔である。また、モンモリロナイトの粒子-粒子間の外部間隙については、図 2-19 に示したように、粒子の端-端間と底面-底面間がある。その大きさをそれぞれ $d \text{ nm}$ 、 $L \text{ nm}$ とすると、この構造体の乾燥密度 ρ_{dry} は次式より表される。

$$\rho_{\text{dry}} = \frac{n\delta \rho_{\text{pmont}}}{(1+\lambda)^2 (h+L)} \quad (2-4)$$

ここで、 ρ_{pmont} : モンモリロナイトの部分密度((2-2)式参照)である。また、ここでは $\lambda = d/a$ という構造変数が導入される。(2-4)式を L について整理し、(2-3)式を代入すると、そのモ

ンモリロナイト粒子の積層体の底面－底面間の外部間隙 L に関しては、次式のような粒子積層数 n との関係式を得る(鈴木ほか, 2001)。

$$L = n\delta \left(\frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{\text{mmont}}}{\rho_{\text{pmont}}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (2-5)$$

ここで、 ρ_{mmont} : モンモリロナイトの真密度(2800 kg/m³(日本粘土学会編, 1987))である。最近では、このモンモリロナイト粒子集合体の構造均質化モデルは、ケイ砂を混合するベントナイト試料に関しても適用され、モンモリロナイト粒子積層体の底面とケイ砂間の外部間隙も L として同様に扱い、物質の拡散係数の予測が行われている(Fujii et al., 2005)。その結果、計算による予測値と実験結果は比較的一致することが示されている。

そこで、Au コロイドを濾過した緩衝材試料の境界条件として、モンモリロナイトの部分密度 $\rho_{\text{pmont}} = 500 \text{ kg/m}^3$ である緩衝材中のモンモリロナイト粒子間の外部間隙 L を、(2-5)式より計算した。計算において、積層体中の粒子の積層数は、 $n = 5 \sim 10$ (Pusch et al., 1990)を設定して計算した。構造変数については、 $\lambda = 0.01 \sim 0.1$ で設定した。その理由として、積層体の水平方向の大きさ a に関しては、電子顕微鏡を用いた観察では $1 \mu\text{m}$ を超える場合も観られるが、ここでは鈴木ほか(2001)のベントナイトの微細構造モデルを参照し、 $a = 100 \text{ nm}$ とおき、モンモリロナイト粒子の端－端間の間隙を $d = 1 \sim 10 \text{ nm}$ と仮定したことによる。また、モンモリロナイトの部分密度 $\rho_{\text{pmont}} = 500 \text{ kg/m}^3$ のときの粒子の底面間隔は、XRD 分析による回折線測定の結果を参照し(鈴木, 2002)、 $d_{(001)} = 1.8 \text{ nm}$ を設定した。

図 2-20 に、モンモリロナイトの部分密度が $\rho_{\text{pmont}} = 500 \text{ kg/m}^3$ のときのベントナイト系緩衝材中のモンモリロナイト粒子間の外部間隙 L を、積層体中の粒子の積層数 n および構造変数 λ の値をパラメータに計算した結果を示す。この結果、 $n = 5$ 、 $\lambda = 0.05$ および 0.1 のとき、外部間隙に関しては、実験に供した Au コロイドの粒径 15 nm よりも小さい $L < 15 \text{ nm}$ の値が得られた。これに対して、 $n = 5$ 、 $\lambda = 0.05$ および 0.1 のときでも、モンモリロナイトの部分密度 ρ_{pmont} が 490 kg/m^3 の場合には、粒子間の外部間隙は $L > 15 \text{ nm}$ であった。これら結果は、ベントナイト系緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度が $\rho_{\text{pmont}} \geq 500 \text{ kg/m}^3$ のとき、Au コロイドに対して濾過効果を有する理由として、モンモリロナイト粒子間の外部間隙とコロイド粒子の大小関係による可能性を裏付けるものと考えられる。

ただし、構造均質化モデルによる緩衝材中のモンモリロナイト粒子間の外部間隙サイズ L の計算は、積層体中の粒子の積層数 n や構造変数 $\lambda (= d/a)$ のパラメータの値によって差異がある(図 2-20 参照)。

そこで、緩衝材中のモンモリロナイトの底面間隔とモンモリロナイト部分密度依存性に関する XRD の分析結果をもとに、積層数 n と構造変数 λ の最適値について考察した。Kozaki et al.(1998)によれば、含水飽和したモンモリロナイトの底面間隔を XRD 分析により測定したところ、乾燥密度 $1000 \sim 1300 \text{ kg/m}^3$ で成形した緩衝材中のモンモリロナイトの底面間隔 $d_{(001)}$ は 1.88 nm であるが、 $1400 \sim 1500 \text{ kg/m}^3$ では 1.88 nm と 1.56 nm に相当するピークが共存し、 1600 kg/m^3 以上では 1.56 nm のピークのみが測定されている。このような乾燥密度の増加による積層体の底面間隔の段階的な減少は、外部間隙率の減少にともないモンモリロナイトの積層体同士が接触して、内部間隙が圧縮されるためと考えられている(鈴木, 2002)。また、積層体の底面間隔が 1.88 nm 、 1.56 nm の値をとることは、モンモリロナイトの水和挙動と関連があると考えられている。Mooney et al.(1952)によれば、モンモリロナイ

トの底面間隔は相対湿度が高くなるにつれて、1.24 nm、1.56 nm、1.88 nm の順に段階的に増加しており、このことは水和層が 1、2、3 層の順に増加していることを示唆する。このことから、乾燥密度が $1000 \sim 1300 \text{ kg/m}^3$ において 1.88 nm の底面間隔をもつ積層体は 3 水和層に相当し、 $1400 \sim 1500 \text{ kg/m}^3$ において 1.88 nm と 1.56 nm の底面間隔をもつ積層体の存在は 2 および 3 水和層が混在し、 1600 kg/m^3 以上では積層体は 2 水和層に相当していることがわかる。したがって、モンモリロナイトの部分密度の増加による積層体間の外部間隙の減少は、モンモリロナイト粒子の内部間隙および積層体間の外部間隙への水の侵入(含水)を起りにくくし、より高密度になるにつれてモンモリロナイト粒子の内部間隙と外部間隙に存在する水分子はやがて同数となると考えられる。

そこで、構造均質化モデルにより、外部間隙 L が層間距離 $d_{(001)} - \delta = 0.88 \text{ nm}$ および 0.56 nm と等価になるモンモリロナイトの部分密度 ρ_{pmont} を、積層数 n と構造変数 λ をパラメータに評価した。図 2-21 には、モンモリロナイト積層数を $n=5$ および 10 としたときの外部間隙 L とモンモリロナイトの部分密度 ρ_{pmont} の関係を、構造変数 λ を 0.01 、 0.05 および 0.1 としそれぞれ計算した結果を示す。その結果から、 $n=5$ および $\lambda=0.05$ の場合、モンモリロナイトの部分密度が $\rho_{\text{pmont}} = 1350 \text{ kg/m}^3$ のとき $L = 0.89 \text{ nm}$ 、 $\rho_{\text{pmont}} = 1400 \text{ kg/m}^3$ のとき $L = 0.56 \text{ nm}$ であり、XRD 分析の結果を良好に再現し得ることがわかる。これに対して、 $\lambda = 0.05$ の値であっても、 $n=10$ のときは XRD 分析の結果を再現できないことがわかる。このことから、構造均質化モデルを適用して、Au コロイド粒子(15 nm)を濾過するのに必要なモンモリロナイト部分密度とこのときの外部間隙サイズの関係について評価した結果は(図 2-20 参照)、モンモリロナイト積層数 $n=5$ 、構造変数 $\lambda=0.05$ を与えたときの予測結果が妥当であると考えられる。

ただし、実際の緩衝材中の間隙構造は不均質性を有する。このため、構造均質化モデルで設定するパラメータのうち、とくに構造変数 $\lambda (=d/a)$ の値は実際には 1 つの値ではなく、粒子の端-端間の距離 d と積層体の水平方向の一辺の大きさ a の幾通りもの組み合わせをもつ。一方、本検討では、ベントナイト系緩衝材中の間隙構造を、簡単な平行平板の構造体に置換した構造均質化モデルにより扱った(図 2-19 参照)。モデルの妥当性に関して、Ichikawa et al.(2002)は、このモデルと分子動力学法を適用して緩衝材の透水係数や物質の拡散係数などを計算し、計算値と実験値は整合することを報告している。また、Kozaki et al.(2001)は、ベントナイト系緩衝材試料を含水膨潤させ、それを乾燥させて EGME (Ethyleneglycolmonoglylether)法および BET 吸着法より試料の内部間隙および外部間隙の比表面積を測定して、その結果をもとにそれぞれの間隙の大きさを評価した。その報告では、モンモリロナイトの部分密度が 500 kg/m^3 の緩衝材試料が含水した際の外部間隙は $2.6 \sim 27 \text{ nm}$ と推定しており、構造均質化モデルにより推定した外部間隙 $L=14 \text{ nm}$ ($n=5$ 、 $\lambda=0.05$ のとき、図 2-20 参照)はこの範囲内である。これら Ichikawa et al.(2002)および Kozaki et al.(2001)らの研究の結果は、ベントナイト系緩衝材中の間隙構造を予測するにあたって、構造均質化モデルが十分適用できることを裏付けるものと考えられる。

なお、緩衝材中の間隙構造は塩濃度に依存し、これにより透水係数は変化することなどが推測されている(核燃料サイクル開発機構, 1999c)。しかし、最近の分子動力学法に基づく透水性や物質移行に関するシミュレーションでは、塩濃度による透水性の変化は間隙水の粘性の違いに起因することが報告されている(Ichikawa et al., 2002)。また、鈴木(2002)により測定されたモンモリロナイト粒子の底面間隔の NaCl 濃度依存性でも、底面間隔の変化は見られていない。このことなどから、ベントナイト緩衝材は降水系または海水系地下水により浸潤する場合でも、間隙構造に大きな差異はないものと考えられる。したがって、

ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果は、モンモリロナイト粒子間の外部間隙とコロイド粒子の大小関係によって働くことの可能性に関する考察は、緩衝材が降水系または海水系地下水環境に置かれた場合でも適用できるものと考えられる。

2.4.2 緩衝材中でのコロイドの凝集および収着

上述したように、緩衝材中の間隙構造は実際には不均質性を有することから、ここではコロイド科学の基礎理論である DLVO 理論を適用して、緩衝材の間隙水中でのコロイドの凝集と、ベントナイトへの収着のされやすさを併せて評価し、緩衝材のコロイド濾過効果を体系的に考察することとした。ただし、コロイド粒子間の相互作用ポテンシャルに関しては、第 1 章で述べたように直接測定法が開発されて以来、コロイド種によっては、粒子がきわめて近接する距離 $h \leq 2 \text{ nm}$ では DLVO 理論では説明できない相互作用(水和力や疎水力など)が存在することから、DLVO 理論によるコロイド粒子間の相互作用ポテンシャルの予測から外れることが報告されている(例えば、Israelachvili ほか, 1996)。このため、本検討は緩衝材中の間隙構造が不均質である場合の評価として、コロイドの粒子間距離 $h > 2 \text{ nm}$ を確保できるような間隙中でのコロイドの凝集、ベントナイトへの収着のされやすさについて DLVO 理論を適用して評価した。

(1) 緩衝材間隙水中でのコロイドの凝集

コロイド粒子は、水中では pH に依存して H^+ または OH^- が吸脱着することで、正負いずれかに帯電している。コロイド粒子の凝集については、一般に DLVO 理論(例えば、Kruyt, 1963)に基づき、粒子間に働く電気二重層斥力ポテンシャル V_R と van der Waals 引力ポテンシャル V_A の相互作用 $V_T (= V_R + V_A)$ の大きさから推測することができる。

粒子間に作用する電気二重層斥力ポテンシャル $V_R(J)$ は、コロイド粒子が球状である場合には、

$$V_R = \frac{\varepsilon a \psi_0^2 (1+a)}{h+2a} \ln \left\{ 1 + \frac{a}{h+2a} \exp(-\kappa h) \right\} \quad (2-6)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi n z^2 e^2}{\varepsilon k T}} \quad (2-7)$$

ここで、 ε : 媒体の誘電率(F/m)、 a : コロイド粒子の半径(m)、 ψ_0 : コロイド粒子の表面電位(V)、 h : コロイド粒子間距離(m)、 κ : 電気二重層厚さの逆数(1/m)、 n : バルク水(周辺水)中の競合イオン濃度(ions/m³)、 z : イオンの価数、 e : 電気素量(C)、 k : Boltzmann 定数(J/K)、 T : 絶対温度(K)である。

球状粒子間に作用する van der Waals 引力ポテンシャル $V_A(J)$ は、

$$V_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2+4}{s^2} \right), \quad s = \frac{h}{a} + 2a \quad (2-8)$$

ここで、 A : Hamaker 定数(J)である。

また、コロイド粒子が板状のとき、粒子間に作用する電気二重層斥力ポテンシャル $V_R(J)$ および van der Waals 引力ポテンシャル $V_A(J)$ を表す式に関しては、次章(第3章)において 3-1 式~3-5 式に示す。これらの式より決定される粒子間に働く相互作用ポテンシャル曲線 V_T は、コロイド粒子が球状または板状の場合でも、**図 2-22** に示すように(a)~(c)の何れかの形をとる。この曲線は、1つのコロイド粒子を原点に置き、もう1つの粒子が無限遠方から距離 h まで近づくのに必要なポテンシャルを表す。この際、相互作用ポテンシャル曲線 V_T に関しては、**図 2-22(a)**のように $V_{T-max} > 15kT$ の場合には、このポテンシャルの高さが粒子接近に対する障壁になって、コロイドは凝集しにくいと考えられる。これに対して、曲線(b)や(c)のように $V_T \leq 0$ の場合は、Brown 運動による衝突でもコロイドは容易に凝集すると考えられる。

図 2-23 には、コロイド粒子が球状の場合の粒子間に働く相互作用ポテンシャル V_T とコロイド表面の電気二重層厚さ $1/\kappa$ の関係を示す。それからわかるように、相互作用ポテンシャルは、 $1/\kappa \leq 3 \text{ nm}$ の場合には、粒子が近接する距離では $V_T < 0$ を示すことから、粒子の凝集化が予測される。また、コロイド粒子が板状の場合には、粒子間に働く相互作用ポテンシャルは、 $1/\kappa \leq 30 \text{ nm}$ において $V_T < 0$ を示し、粒子の凝集化が予測される(Kruyt, 1963)。電気二重層厚さ $1/\kappa$ の値は、**表 2-9** に示すように、競合するイオン濃度に依存する。**表 2-10** には、オーバーパックが破損すると仮定されている処分後 1,000 年以降の降水系地下水下のベントナイト系緩衝材の間隙水組成を示す。イオン濃度としては Na^+ が高く、 $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ であることが予測される(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。この濃度のもとでコロイドが存在する場合、**表 2-9** に基づけば、表面の電気二重層厚さ $1/\kappa$ は 3 nm ほどであり、コロイド粒子が球状の場合には、上述したように粒子が近接する距離では $V_T < 0$ であることが予測され、コロイドは凝集しやすいと推測される。また、電気二重層厚さ $1/\kappa$ は、競合するイオン濃度が 10^{-4} mol/l のとき 30 nm と予測され、コロイド粒子が板状の場合には、上記 Na^+ 濃度と比較して 2 桁低い場合でも凝集しやすいと推測される。

したがって、本検討の結果に基づけば、緩衝材中の間隙がコロイド粒子と比べて大きい場合であっても、コロイドは緩衝材中の間隙水中では凝集しやすく、粒子の大きさが増大する傾向にあることから、濾過効果(閉塞濾過現象)により間隙中を透過しにくいものと考えられる。

(2) 緩衝材へのコロイドの収着

前項(1)のコロイド凝集に関する検討では、コロイド粒子は同種であり、表面電位や粒径が等しい場合の相互作用ポテンシャルを評価する DLVO 理論における理論式を適用した。本検討では、緩衝材に主に含有されるモンモリロナイトに着目し、コロイドのモンモリロナイトへの収着を、次式に示す DLVO 理論での異種球状粒子間の相互作用ポテンシャルを予測する理論式を適用して評価した。ただし、モンモリロナイト粒子の形状に関しては板状であることが知られる。また、アクチノイドがコロイドを形成した場合、その形状は球状または板状であると考えられる。しかし、ここでは、緩衝材中のモンモリロナイト粒子の表面の大きさを、コロイド粒子と比較してマクロ的にバルクの表面として見なし、幾何学的関係を **図 2-24** に示すようにモンモリロナイト \gg コロイドと設定することによって、異種球状粒子間の式を適用してモンモリロナイト粒子と球状または板状のコロイド粒子間の相互作用ポテンシャルを評価することとした。

異種球状粒子間に作用する電気二重層斥力ポテンシャル $V_R(J)$ は、

$$V_R = \frac{\varepsilon a_1 a_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[\frac{2\psi_1\psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right\} + \ln \{1 - \exp(-2\kappa h)\} \right] \quad (2-9)$$

ここで、 ε : 媒体の誘電率(F/m)、 a_1 : コロイド粒子 1 の粒子半径(m)、 a_2 : コロイド粒子 2 の粒子半径(m)、 ψ_1 : コロイド粒子 1 の表面電位(V)、 ψ_2 : コロイド粒子 2 の表面電位(V)、 κ : 電気二重層厚さの逆数(1/m)、 h : 粒子間の距離(m)である。

異種球状粒子間に作用する van der Waals 引力ポテンシャル $V_A(J)$ は、

$$V_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right\} \quad (2-10)$$

ここで、 R : 各粒子の中心間距離($R = h + a_1 + a_2$)である。Hamaker 定数 A については、異種の物質間の場合は次のよう導出される。

$$A = (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_3})(\sqrt{A_2} - \sqrt{A_3}) \quad (2-11)$$

ここで、 A_1 、 A_2 および A_3 : コロイド粒子 1、コロイド粒子 2 および媒質液体の Hamaker 定数である。

計算にあたっては、(2-9)式および(2-10)式からわかるように、コロイド粒子およびモンモリロナイト粒子の表面電位や粒径など、両者の固有の物性値を与える必要がある。本検討では、核種の真性コロイドまたは擬似コロイドの表面電位や粒径を普遍的に評価することを目的に、コロイド粒子の表面電位 ψ_1 については、報告される無機系コロイド種の表面電位(ゼータ電位)を参照して(日本化学会編, 2004)、 $\psi_1 = -70 \sim +20$ mV の範囲で値を与えた。モンモリロナイト粒子の表面電位 ψ_2 は、Kuno et al.(2002)の報告する実測値を参照して、 $\psi_2 = -40$ mV の値を与えた。粒径については、本検討ではバルクとしてのベントナイト材(モンモリロナイト)へのコロイド粒子の収着を評価できるよう、コロイド粒子に関してはその大きさがコロイドの範疇として定義される最小の粒径 1 nm を仮定し、一方、モンモリロナイト粒子に関しては 1 μm を仮定して、粒子半径 a_1 および a_2 の値を各々与えた。また、Hamaker 定数に関しても、核種の真性コロイドや擬似コロイドに関して測定された報告はない。他の無機系コロイド種の Hamaker 定数を参照すると、 $5 \times 10^{-20} \sim 25 \times 10^{-20}$ J の範囲で値が多く報告されていることから(Visser, 1972)、ここではその中間の値として $A_1 = 15 \times 10^{-20}$ J を与えた。また、モンモリロナイト粒子に関する実測された例がないことから、モンモリロナイトの代表的な構造式($\text{Na, Ca}_{0.5}$)_{0.33}($\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}$) $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ を参照して、 SiO_2 についての報告値 $A_2 = 8.6 \times 10^{-20}$ J (Visser, 1972)を与えた。媒質液体に関しては、水の値としての $A_3 = 3.7 \times 10^{-20}$ J(Visser, 1972)を与えた。この結果、(2-11)式により、Hamaker 定数に関しては $A = 2 \times 10^{-20}$ J を得たことから、本検討においてはこの値を用いるとともに、その 1/10 倍および 10 倍の値($A = 2 \times 10^{-21}$ J および $A = 2 \times 10^{-19}$)も設定し、評価の普遍化をはかることとした。この他、コロイド粒子に対する競合イオン濃度 n およびイオン価数 z は、表 2-10 に示したベントナイト系緩衝材の間隙水中の Na^+ 濃度 2.8×10^{-2} mol/l を参照し、 $n = 1.7 \times 10^{25}$

ions/m³、 $z=1$ の値を設定した。

図 2-25 に、異種球状粒子間の相互作用ポテンシャルを導出する理論式(2-9)~(2-11)式により、コロイド粒子とモンモリロナイト粒子間の相互作用ポテンシャル曲線を計算した結果を示す。その結果、コロイド粒子は、緩衝材間隙水中で Na⁺が 2.8×10^{-2} mol/l の濃度で競合し、粒子の表面電位が $\psi_1 = -70 \sim +20$ mV のとき、Hamaker 定数の設定値により相互作用ポテンシャル(V_T)曲線の形は変化するもののいずれも $V_T < 0$ であった。このことから、コロイド粒子はモンモリロナイトに収着されやすいことが示唆される。したがって、ベントナイト系緩衝材に関しては、緩衝材中の間隙構造が不均質でありコロイド粒子よりも大きな間隙が存在する場合でも、本検討の結果に基づけば、コロイドは間隙水中ではモンモリロナイトに収着されやすく、間隙中を移行しにくいものと考えられる。

なお、DLVO 理論による粒子間に働く相互作用ポテンシャル V_T の計算では、コロイド粒子の物性値が上記表面電位(-70~+20 mV)や Hamaker 定数($2 \times 10^{-21} \sim 2 \times 10^{-19}$ J)の範囲のとき、競合イオン濃度が 2×10^{-3} mol/l($z=1$)より低い場合には、電気二重層斥力が van der Waals 引力を越えて作用することが予測された。一方、前述したように緩衝材の間隙水組成は、緩衝材が降水系地下水下に置かれた場合でも、オーバーパックが破損すると仮定されている処分後 1,000 年以降において、例えば Na⁺濃度は 2.8×10^{-2} mol/l と予測される(核燃料サイクル開発機構, 1999c)。このことから、核種が真性コロイドを生成あるいは擬似コロイドを形成した場合でも、それらコロイドはモンモリロナイトへ収着されて間隙中を移行しにくく、濾過効果は十分期待できるものと考えられる。

2.5 結言

本章では、透水試験法を利用して、ベントナイトとケイ砂を混合した緩衝材の模擬試料に対して粒径 15 nm の Au コロイドの透過実験を行い、コロイド濾過効果を直接評価した。実験では、Na 型ベントナイトおよびそれを Ca 型化したベントナイトの試料について評価した。また、緩衝材中の微細構造に関して構造均質化モデルを適用して、試料の間隙の大きさを推定し、Au コロイドの大きさと対比して濾過効果が働く緩衝材試料条件を考察した。また、コロイド科学の基礎理論である DLVO 理論により、緩衝材の間隙水中での核種の真性コロイドや擬似コロイドの凝集、またベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトへの収着についても評価し、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果のメカニズムを体系的に考察した。本章における研究によって得られた結論は以下の通りである。

- (1) Na 型ベントナイト系緩衝材の Au コロイド(15 nm)に対する濾過効果は、緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度が 500 kg/m^3 以上の場合に発現することを確認した。また、現在の人工バリアの基本設計で検討されている仕様を参考に、Na 型ベントナイトとケイ砂を 7:3 の重量比で混合して乾燥密度 1600 kg/m^3 で圧縮した試料を Ca 型化した場合の評価でも、Au コロイドに対する濾過効果は維持されることを確認した。
- (2) 緩衝材中の微細構造に関して構造均質化モデルを適用して間隙の大きさを推定した結果、モンモリロナイトの部分密度が 500 kg/m^3 のとき、間隙のサイズは 14 nm ほどであることが算定された。これにより、Au コロイド(15 nm)の濾過効果は、緩衝材の間隙とコロイドの大小関係に従う物理的效果により働く可能性が大きいことの知見が得られた。なお、高レベル放射性廃棄物の地層処分研究ではコロイドの最小の大きさを 1 nm に設定している。このことから、緩衝材の間隙とコロイドの大小関係において、1 nm の大きさのコロイド粒子に至って濾過効果を確保するのに必要な緩衝材中

のモンモリロナイトの部分密度については、第5章研究の中で評価した。

- (3) DLVO 理論に基づけば、核種の真性コロイドおよび擬似コロイドは、緩衝材の間隙水組成(イオン濃度)のもとでは凝集しやすいこと、モンモリロナイトに収着しやすいことが予測された。したがって、緩衝材の間隙構造は実際には不均質性を有するが、コロイド範疇の粒子と比べて大きな間隙が存在した場合でも、コロイドは間隙水中では凝集して粒子サイズが増大しやすいこと、またモンモリロナイトに収着しやすいことから、コロイドは緩衝材の間隙中を物理的要因のみならず化学的作用によっても移行しにくいことの知見を得た。

表 2-1 クニゲル V1 の鉱物組成(Ishikawa et al., 1990)

構成鉱物	含有量(wt.%)
モンモリロナイト	46～49
石英／玉随	29～38
長石類	2.6～5.5
方解石	2.1～2.5
方沸石	3～3.5
苦灰石	2～2.8
黄鉄鉱	0.5～0.7
有機物	0.31～0.34

表 2-2 3号および5号ケイ砂の粒径と化学組成

	3号ケイ砂	5号ケイ砂
平均粒径 ¹⁾ (mm)	0.9～1.2	0.1～0.9
成分 ²⁾ (wt. %)		
SiO ₂	94.6	99.78
Al ₂ O ₃	3.32	0.05
Fe ₂ O ₃	0.13	0.01
TiO ₂	—	0.03
MgO	—	<0.01
Na ₂ O	—	0.01
K ₂ O	—	0.01

¹⁾: 鈴木ほか(1992)

²⁾: 核燃料サイクル開発機構(1999c)

表 2-3 コロイド透過実験に供したベントナイト系緩衝材の試料条件

ベントナイト系緩衝材 乾燥密度(kg/m ³)	ケイ砂混合割合(wt.%)						
	0	30	40	50	70	80	90
1000	○	○	○	○	—	—	—
1400	—	—	—	—	—	○	—
1600	—	◎	—	—	○	—	○
1800	—	—	—	◎	—	○	—

○: 蒸留水浸潤後にコロイド移行実験に供した試料

◎: 3.5 wt.% NaCl 水溶液浸潤後にコロイド移行実験に供した試料

—: コロイド移行実験未実施の試料

表 2-4 Au コロイド分散溶液中のコロイド濃度およびコロイドの物性値

特性	特性値	測定方法
コロイド濃度	100 ppm	ICP 質量分析
分散溶液の pH	6.6	ガラス電極 pH 計
表面(ゼータ)電位	-6.9~-6.7 mV	電気泳動法
コロイド粒径	15 nm	透過型電子顕微鏡

表 2-5 蒸留水/ベントナイトの浸漬液中の主な溶出イオン濃度(mol/l)

液固比(ml/g)	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH
0.3	3.8×10 ⁻¹	2.0×10 ⁻¹	3.4×10 ⁻³	10.1
1.0	7.4×10 ⁻²	3.3×10 ⁻²	5.6×10 ⁻³	9.7

表 2-6 10 wt.% C₂H₅OH/ベントナイトの浸漬液中の主な溶出イオン濃度(mol/l)

液固比(ml/g)	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH
1.0	7.2×10 ⁻¹	3.2×10 ⁻¹	5.6×10 ⁻³	10.6
2.0	7.4×10 ⁻²	3.4×10 ⁻²	5.9×10 ⁻³	10.4

表 2-7 コロイド透過実験に供したベントナイト系緩衝材の飽和含水比(%)

ベントナイト系緩衝材 乾燥密度(kg/m ³)	ケイ砂混合割合(wt.%)						
	0	30	40	50	70	80	90
1000	63	90	105	126	—	—	—
1400	—	—	—	—	—	172	—
1600	—	36	—	—	85	—	255
1800	—	—	—	37	—	93	—

—: コロイド移行実験未実施の試料

表 2-8 メチレンブルー吸着法により測定したモンモリロナイトの含有率

試料	メチレンブルー吸着量 (mmol/100g)	モンモリロナイト 含有率(wt.%)	
Ca(OH) ₂ 処理したベントナイト系 緩衝材(ケイ砂 30 wt.%混合)	表面部	46	33
	中心部	44	32
Na 型ベントナイト系緩衝材 (ケイ砂 30 wt.%混合)		46	34
Na 型ベントナイト(クニゲル V1)		66	48
3 号ケイ砂		0	—
5 号ケイ砂		0	—

表 2-9 コロイド分散溶液中の競合イオン濃度とコロイド粒子の電気二重層厚さの関係

競合イオン濃度 (mol/l)	電気二重層厚さ $1/\kappa(\text{nm})$	
	$z=1$ の場合	$z=2$ の場合
10^{-5}	96.1	55.7
10^{-4}	30.4	17.6
10^{-3}	9.61	5.57
10^{-2}	3.04	1.76
10^{-1}	0.96	0.56

$z=1$: 1 価イオン、 $z=2$: 2 価イオン

表 2-10 処分後 1,000 以降でのベントナイト系緩衝材の間隙水の組成
(核燃料サイクル開発機構, 1999d)

組成	濃度(mol/l)
Na	2.8×10^{-2}
Ca	5.3×10^{-5}
K	1.2×10^{-4}
Mg	4.2×10^{-6}
Fe	2.0×10^{-9}
Al	3.4×10^{-7}
C	1.6×10^{-2}
S	1.1×10^{-4}
B	2.9×10^{-4}
P	2.9×10^{-6}
F	5.4×10^{-5}
N	2.3×10^{-5}
Cl	1.5×10^{-5}
Si	3.4×10^{-4}

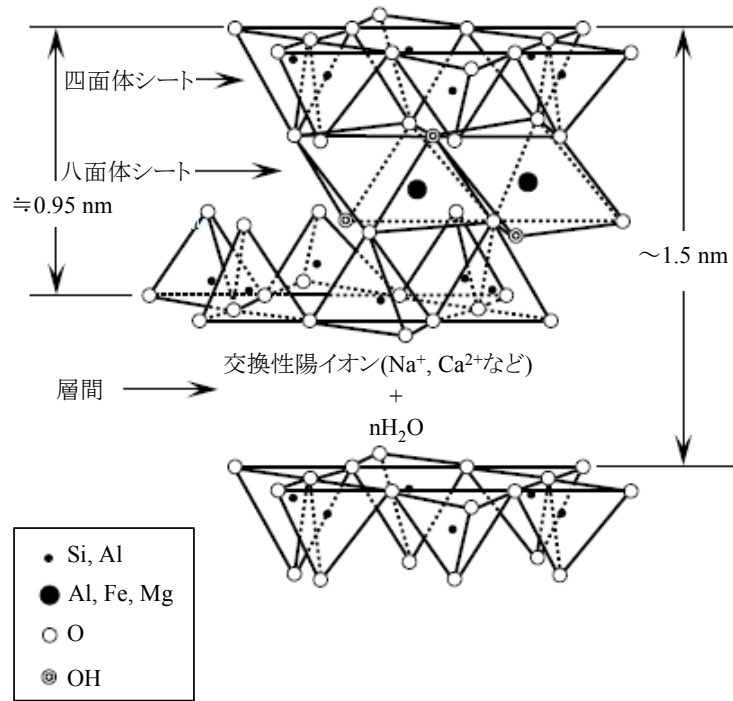


図 2-1 モンモリロナイトの結晶構造(Grim, 1968)

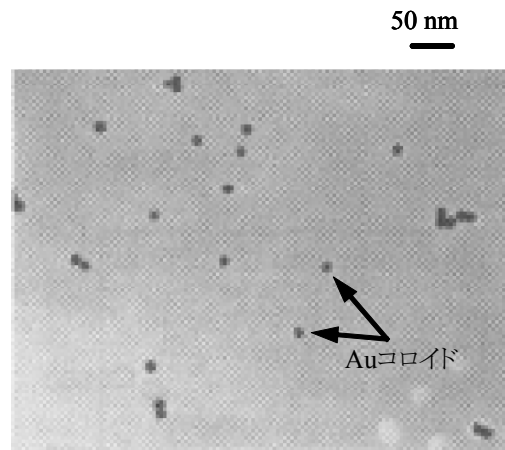
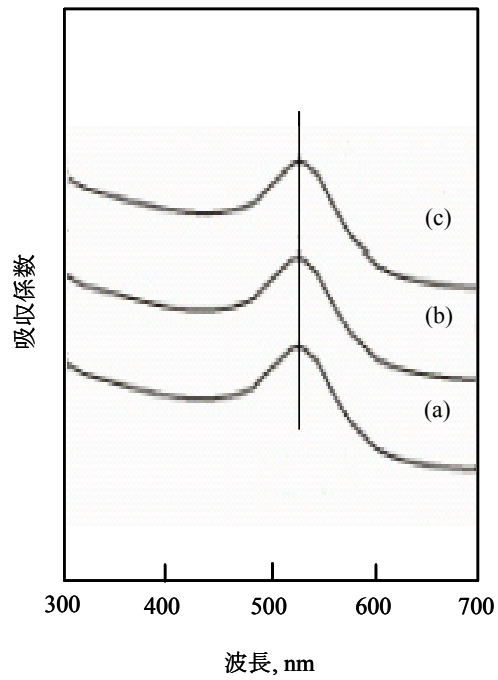


図 2-2 緩衝材溶出イオンが競合する際の Au コロイドの分散状態



- (a) Auコロイド分散溶液の作製直後
- (b) 緩衝材溶出イオンを競合させた直後
- (c) 競合後さらに60日経過後

図 2-3 Au コロイドの可視吸収スペクトルの変化

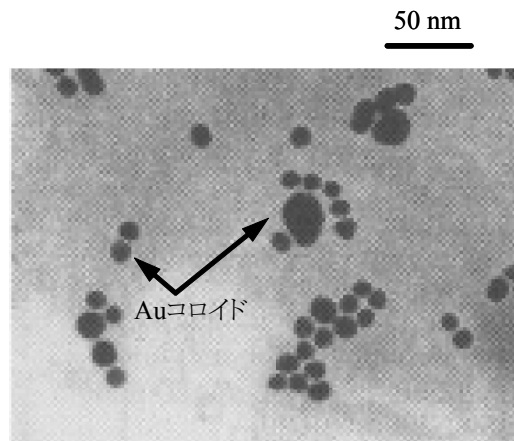


図 2-4 緩衝材溶出イオンと NaCl (3.5 wt.%)が競合する際の Au コロイドの分散状態

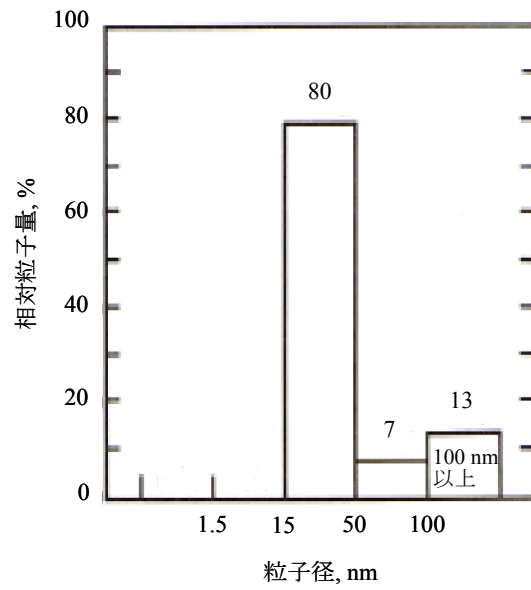


図 2-5 緩衝材溶出イオンと NaCl (3.5 wt.%)が競合する際の Au コロイドの粒径分布

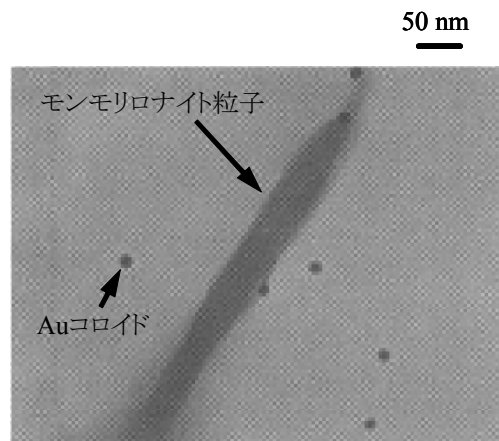


図 2-6 Au コロイドとモンモリロナイト粒子の取着に関する TEM 観察結果

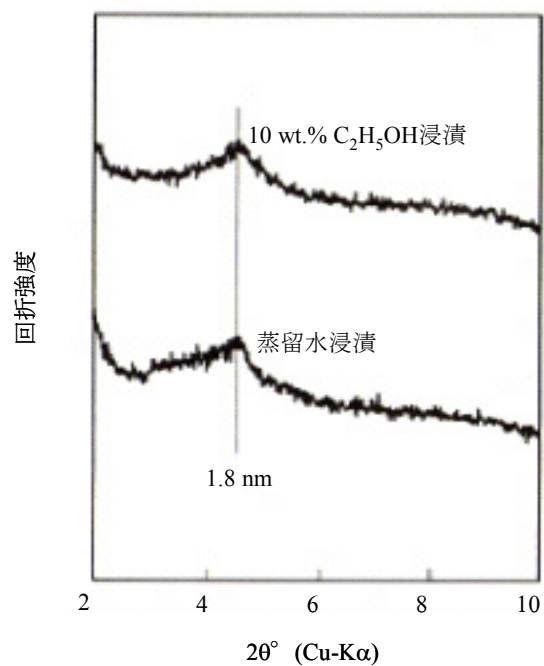


図 2-7 ベントナイト試料の浸潤後の X 線回折線

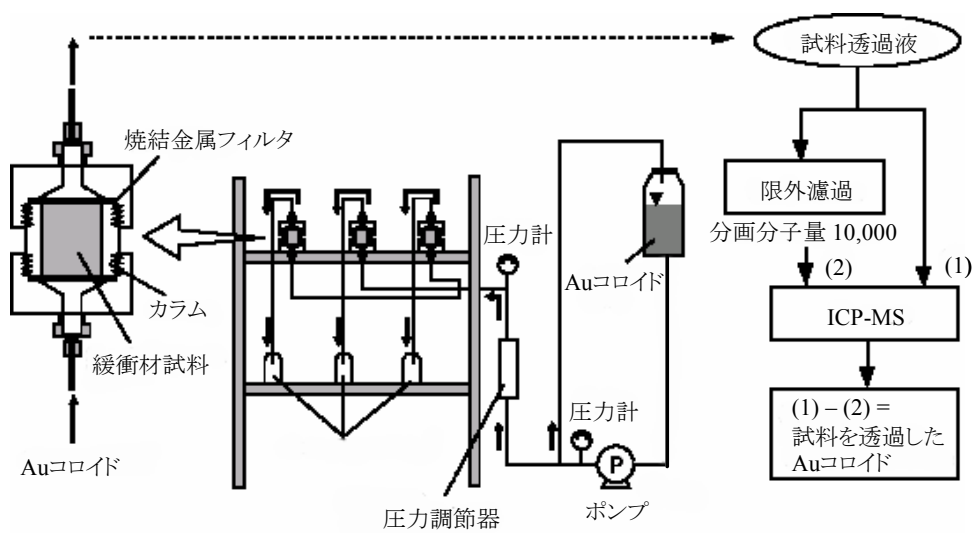
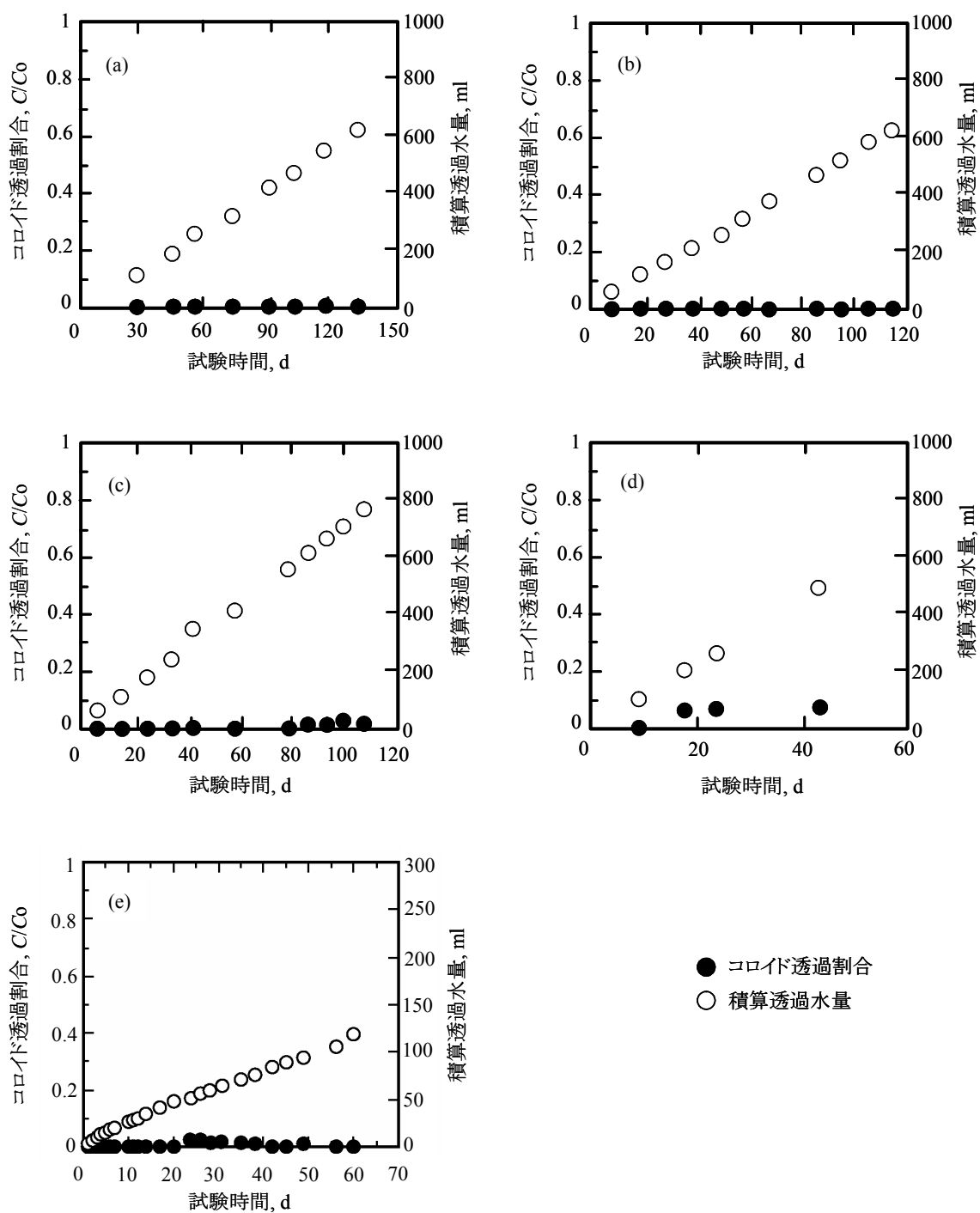
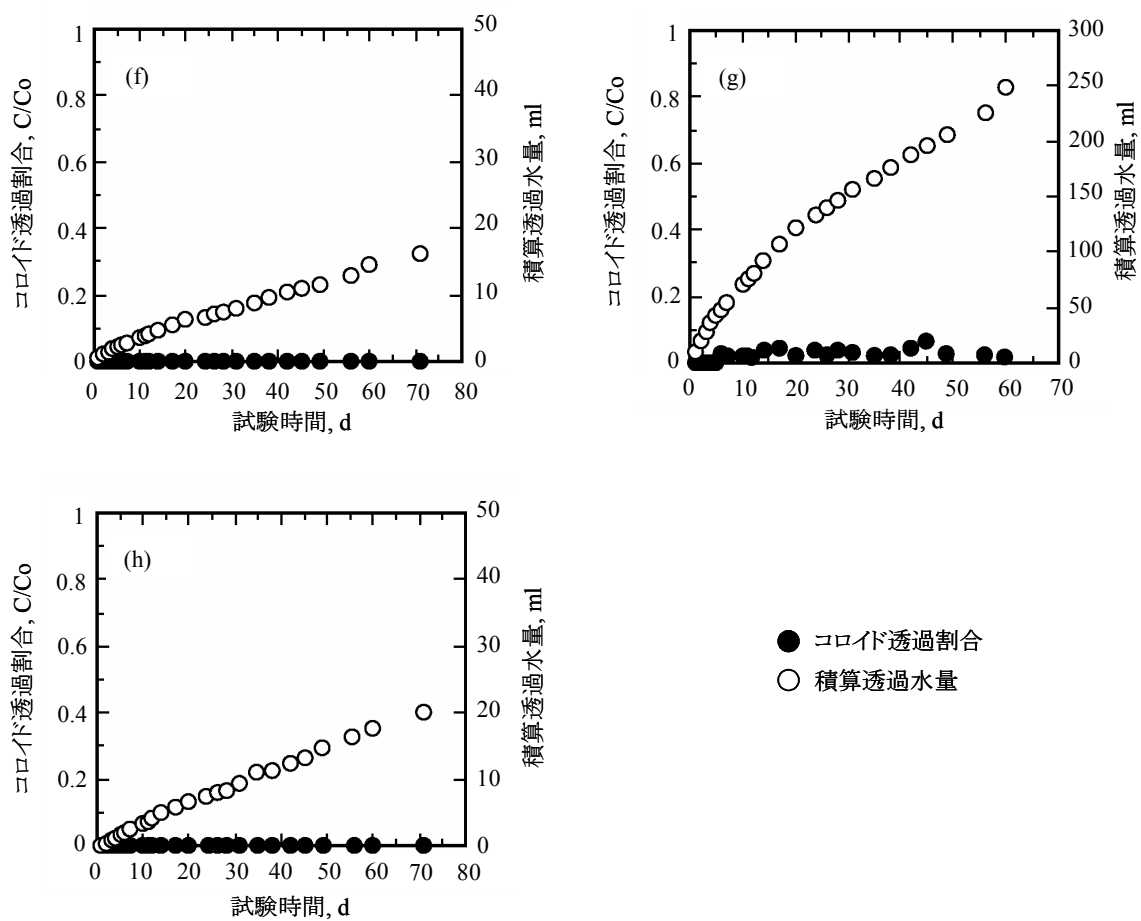


図 2-8 緩衝材中のコロイド透過実験の概略図



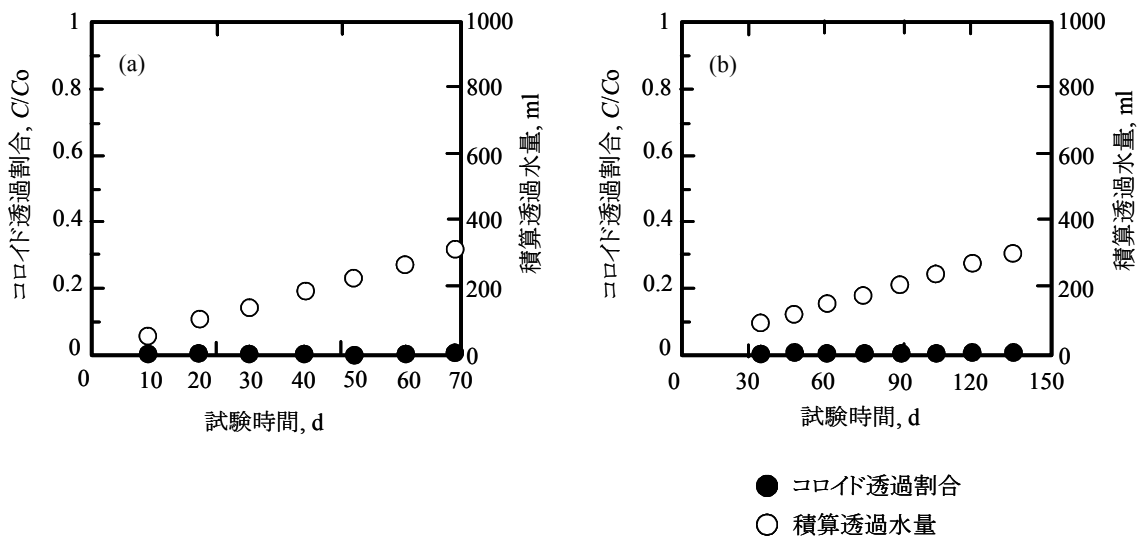
(a) ベントナイト100 wt.%-乾燥密度1000 kg/m³, (b) ケイ砂30 wt.%混合-乾燥密度1000 kg/m³,
(c) ケイ砂40 wt.%混合-乾燥密度1000 kg/m³, (d) ケイ砂50 wt.%混合-乾燥密度1000 kg/m³,
(e) ケイ砂80 wt.%混合-乾燥密度1400 kg/m³

図 2-9 蒸留水浸潤後の緩衝材中のコロイド透過実験の結果(1/2)



(f) ケイ砂70 wt.%混合—乾燥密度1600 kg/m³, (g) ケイ砂90 wt.%混合—乾燥密度1600 kg/m³,
 (h) ケイ砂80 wt.%混合—乾燥密度1800 kg/m³

図 2-9 蒸留水浸潤後の緩衝材中のコロイド透過実験の結果(2/2)



(a) ケイ砂30 wt.%混合－乾燥密度 1600 kg/m^3 , (b) ケイ砂50 wt.%混合－乾燥密度 1800 kg/m^3

図 2-10 3.5 wt.% NaCl 水溶液浸潤後の緩衝材中のコロイド透過実験の結果

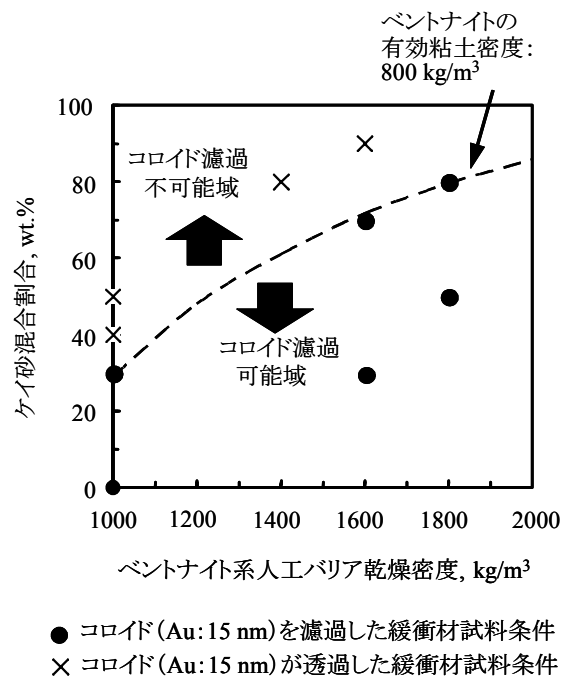


図 2-11 コロイド濾過効果に及ぼす緩衝材乾燥密度とケイ砂混合割合の関係

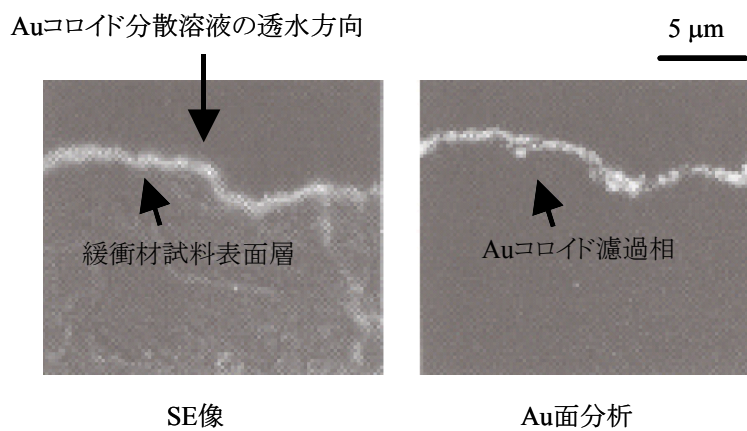


図 2-12 コロイド透過が認められなかった緩衝材試料の EPMA 観察結果

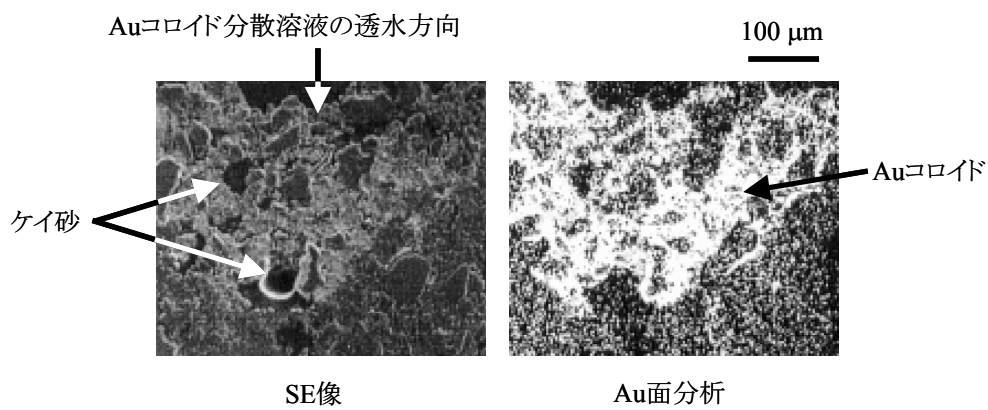


図 2-13 コロイド透過が認められた緩衝材試料の EPMA 観察結果

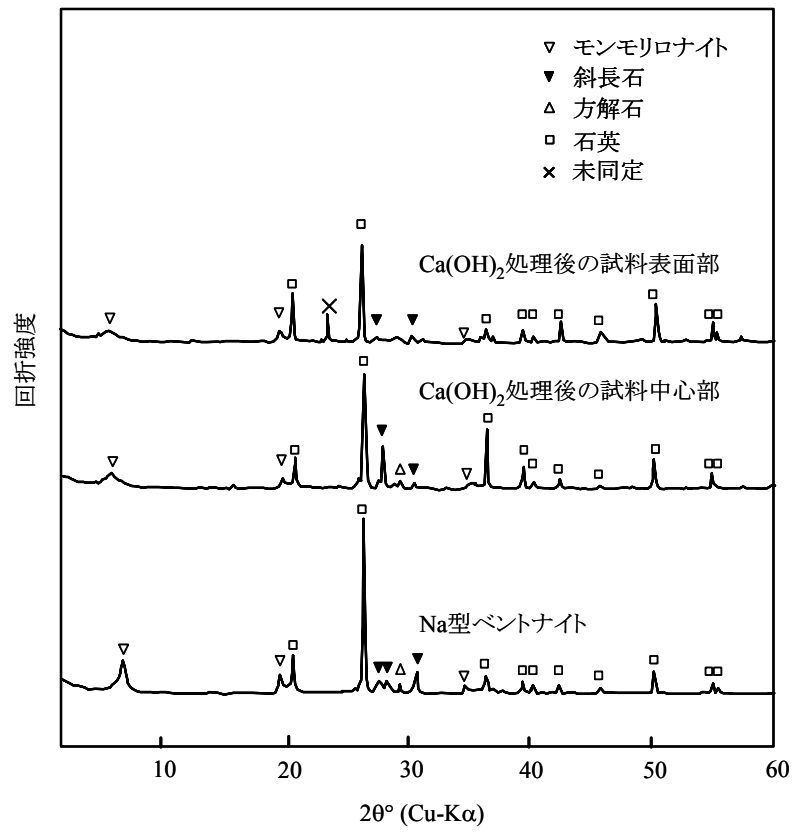


図 2-14 Ca(OH)₂ 処理前後でのベントナイト系緩衝材の X 線回折線

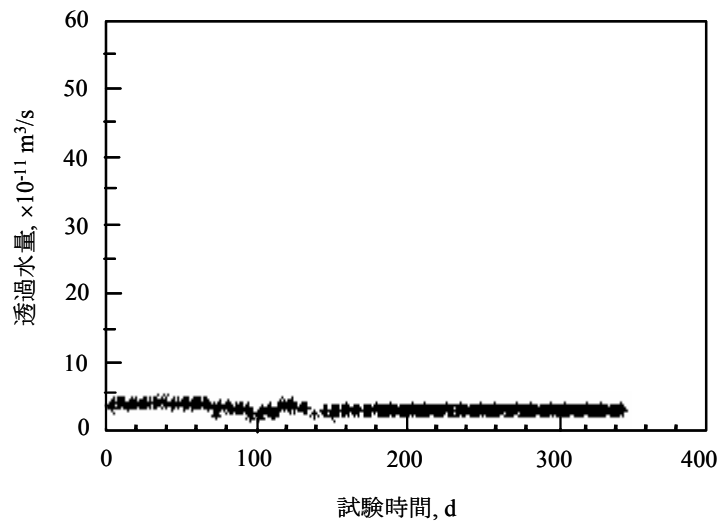


図 2-15 Ca 型化したベントナイト系緩衝材の透水性

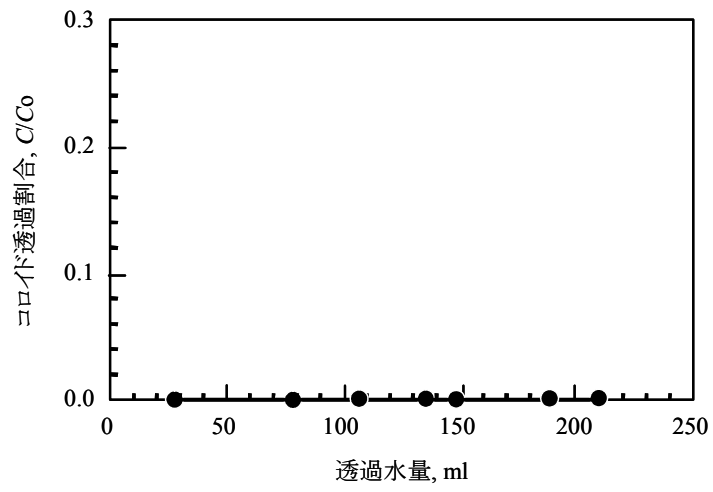


図 2-16 Ca 型化したベントナイト系緩衝材のコロイド透過実験の結果

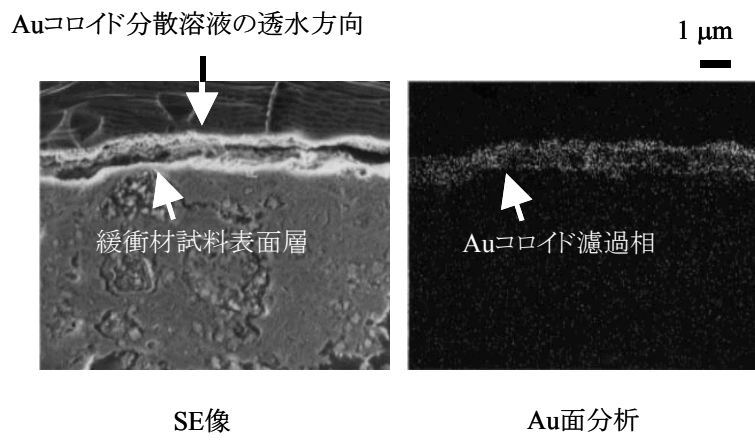


図 2-17 Ca 型化したベントナイト系緩衝材のコロイド透過実験後の EPMA 観察結果

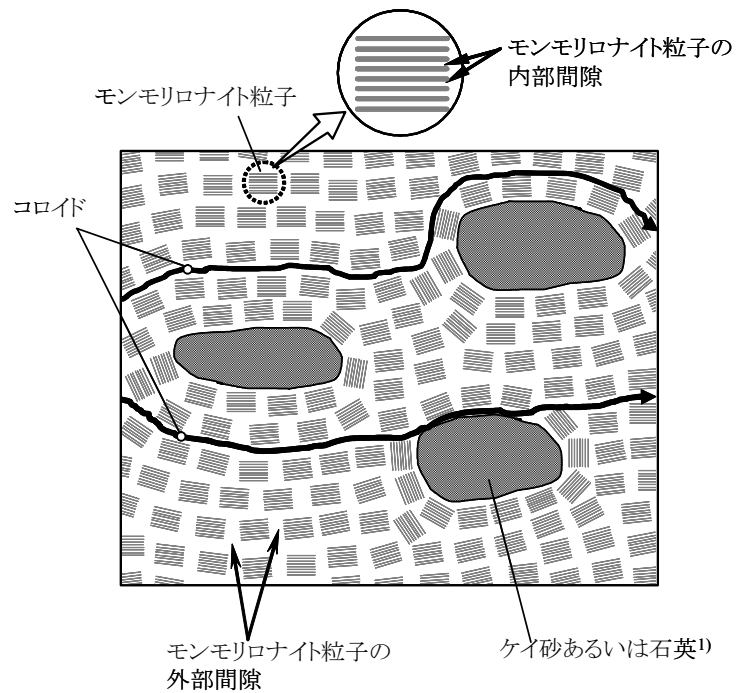


図 2-18 ベントナイト系緩衝材中のコロイドの移行経路の模式図(佐藤, 2002 を修正)

- ¹⁾: ベントナイト系緩衝材は、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイト、その他の随伴鉱物、およびケイ砂から成る。ベントナイトの随伴鉱物に関しては、石英以外の鉱物の含有量は少なく(表 2-1 参照)、その石英の大きさは 0.1 mm ほどである(伊藤ほか, 1993)。また、ケイ砂の大きさは 0.1~1.2 mm である(表 2-2 参照)。したがって、石英ならびにケイ砂は、モンモリロナイト粒子と比較して大きいことから、本検討では石英およびケイ砂はマクロ粒子として同様に取り扱い(佐藤, 2002:Fujii et al., 2005)、考察した。

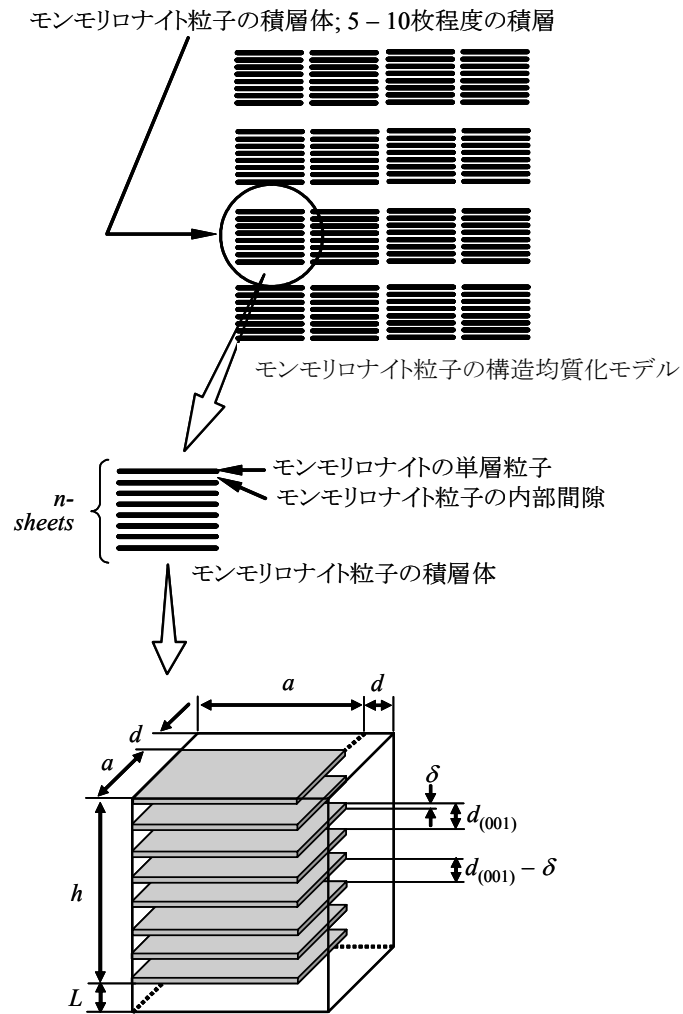


図 2-19 ベントナイト系緩衝材の間隙構造モデル(鈴木ほか, 2001 を修正)

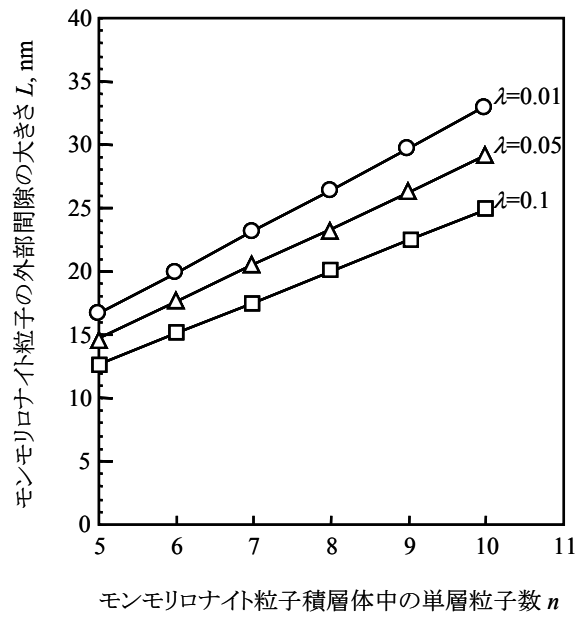


図 2-20 緩衝材の間隙構造の構造均質化モデルに基づく
モンモリロナイトの外部間隙の大きさの推定結果

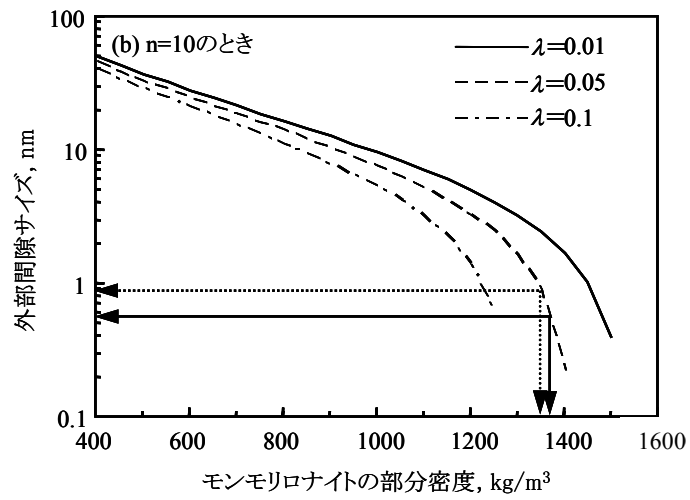
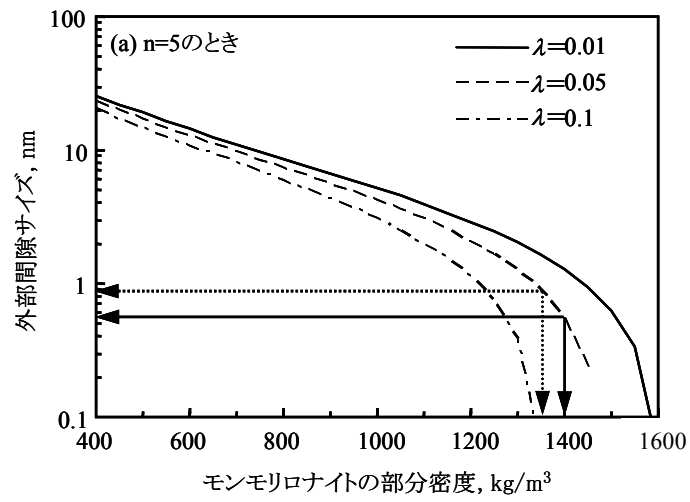


図 2-21 モンモリロナイト積層数と構造変数を変化させたときのモンモリロナイトの部分密度と粒子間の外部間隙の関係

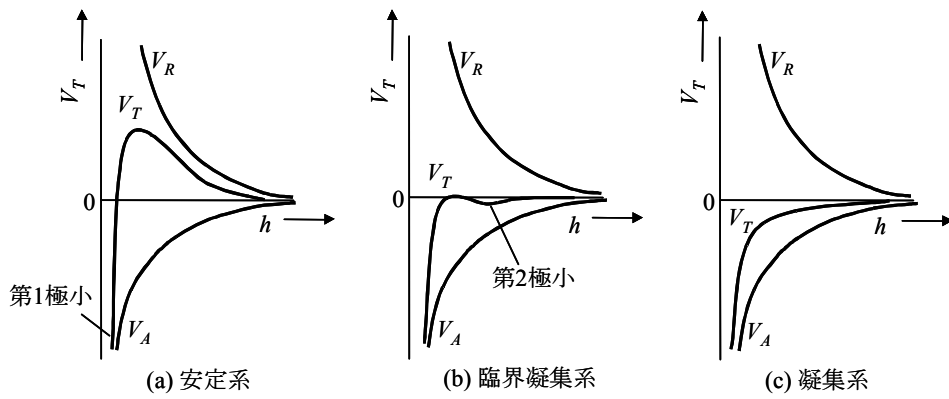


図 2-22 DLVO 理論に基づくコロイド粒子間に働く相互作用ポテンシャル曲線の例 (北原・古澤, 1995)

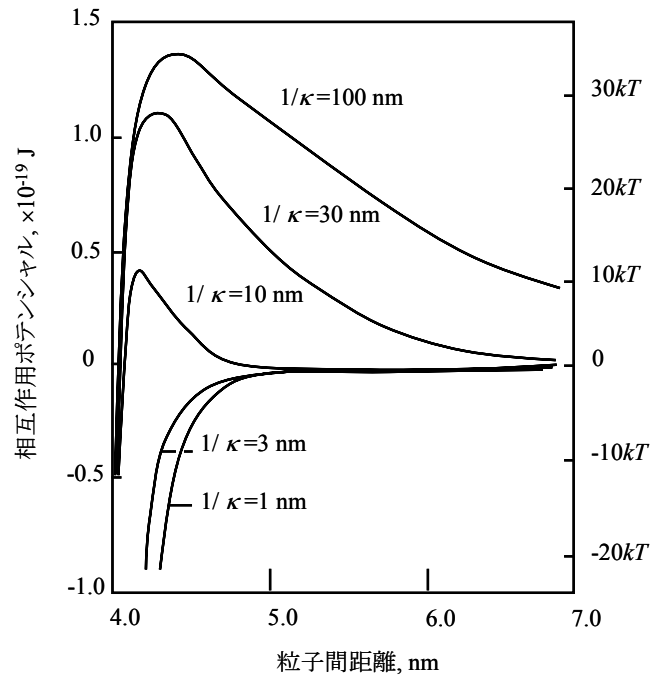


図 2-23 相互作用ポテンシャル曲線と電気二重層厚さの関係 ($a=100 \text{ nm}$ 、 $T=298 \text{ K}$ 、 $A=10^{-19} \text{ J}$ 、 $\psi_0=-30 \text{ mV}$)

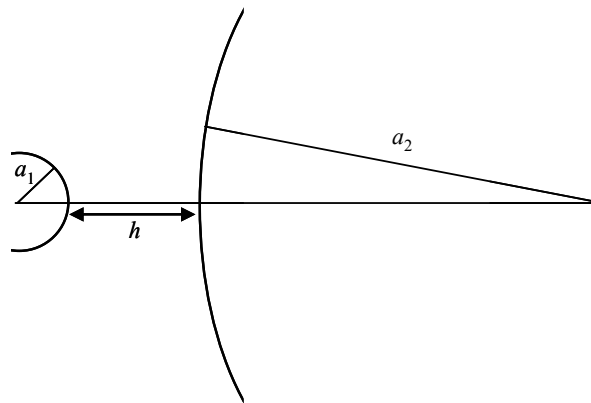


図 2-24 モンモリロナイト粒子と球状または板状のコロイド粒子間の相互作用の評価において設定した幾何学的関係

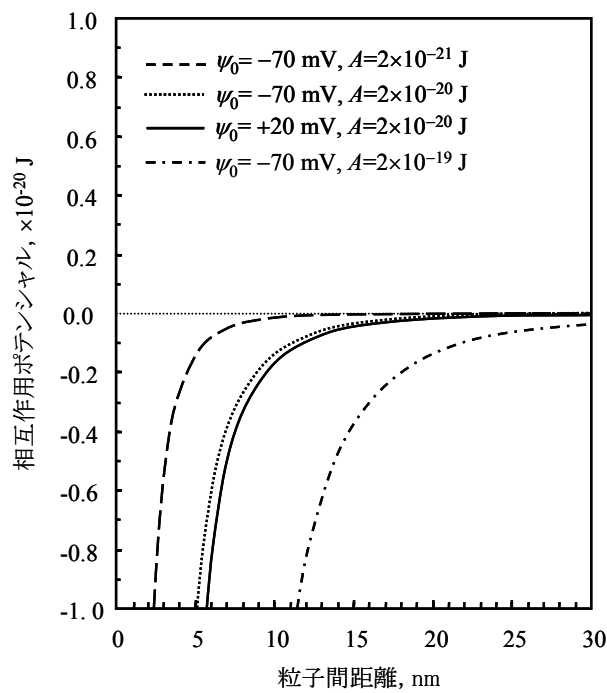


図 2-25 コロイド粒子とバルクのベントナイト間に働く相互作用ポテンシャル

第3章 モンモリロナイト粒子の流動性

3.1 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究における安全評価では、人工バリア中の核種移行評価は、大別して、ガラス固化体から溶出した核種のベントナイト系緩衝材中の移行と、その外側(掘削影響領域(注釈^{†1-7} 参照))に到達した核種の周辺岩盤(天然バリア)への移行を評価する。ベントナイト系緩衝材中の核種移行評価に関しては、溶解度制限設定(溶解度モデル)に基づき溶質(イオン形態)の移行のみが評価されている。この際、ガラス固化体から溶出する核種は真性コロイドを生成または擬似コロイドを形成すると考えられるが、これらコロイドはベントナイト系緩衝材の有する微細な間隙構造によって濾過され、核種移行への有意な影響は与えないものと考えられている。しかし、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果に関して直接確認された例はないことから、前章では緩衝材のコロイドの濾過性を実験的および理論的に評価し、濾過効果に関する物理的および化学的なメカニズムについての知見を得た。

また、ベントナイト系緩衝材の外側は岩盤領域であるが、緩衝材と岩盤の境界域すなわち処分場坑道や処分孔の掘削の影響を受ける掘削影響領域についても、人工バリア側の評価体系に含めて評価されている。掘削影響領域に関しては、ベントナイト系緩衝材が地下水と接触すると、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトは含水して膨潤することにより長期的にはシールされると考えられる(核燃料サイクル開発機構, 1999c)。さらに、モンモリロナイトは含水比が増加するにつれて塑性を示すことから(例えば、日本粘土学会編, 1987)、周辺岩盤の亀裂中に塑性変形して侵入することが考えられる。図 3-1 に、それらの概念図を示す。地層処分研究の安全評価(核種移行評価)に関する現在の評価では、緩衝材の外側に到達したイオン形態の核種は、この掘削影響領域を通過する地下水と瞬時に混合して天然バリアに流入するものとして評価されている。しかし、掘削影響領域では、図 3-2 に示すように、塑性状態にあるモンモリロナイトは地下水流の作用を受けて流動する可能性があり、それに起因してモンモリロナイト粒子が地下水中に分散する懸念がある。これに対して、現在の基本シナリオを前提とする評価では、地下深部の地下水流速はきわめて遅いことから、処分環境下ではモンモリロナイトの塑性流動は起こりにくいと考えられているもの(核燃料サイクル開発機構, 1999d)、塑性流動が発現する条件(ここでは、地下水流速に関する閾値)について定量的な知見はほとんど得られていない。また、亀裂に侵入したモンモリロナイトの先端は含水比が高く、ゲル状態にあると考えられることから(Pusch, 1983 : Pusch et al., 1987)、モンモリロナイトの流動に関しては、塑性状態にあるモンモリロナイトの流体力学的相互作用と、ゲル状態でのコロイド化学的相互作用に着目し、各々の状態での流動の発現を明らかにすることが必要と考えられる。さらに、ゲル状態にあるモンモリロナイト粒子が地下水中に分散するメカニズムに関しては、流動場で起こる上記動的な作用以外にも、図 3-3 に示すように、モンモリロナイト粒子の熱運動による地下水への分散性についても評価が必要と考えられる。

本章では、モンモリロナイト粒子が塑性状態およびゲル状態といった物理的状态での流動性に関する知見を得ることを目的とし、流動曲線の測定や DLVO 理論を適用して、それぞれの状態でのモンモリロナイトの粒子間の抵抗(粒子間の剪断応力)を評価した。そし

て、その剪断応力とつり合うように作用する地下水流速を評価し、地下深部の地下水について推定される流速と対比して、処分環境下でのモンモリロナイト粒子の流体力学的相互作用、コロイド化学的相互作用による流動の発現を検討した。この際の評価では、緩衝材の候補材料である Na 型ベントナイトに着目して、Na 型モンモリロナイトについて評価するとともに、モンモリロナイトが地下水中の Ca^{2+} とイオン交換によって Ca 型化した場合についても評価した。また、ゲル状態にあるモンモリロナイト粒子に関しては、Maxwell-Boltzmann の分布式を適用して、モンモリロナイト粒子の熱運動による地下水への分散性を評価した。なお、DLVO 理論に関しては、第 1 章で述べたように、表面力測定装置(SFA)などにより水溶液中での微粒子間の相互作用ポテンシャルを直接測定した結果では、コロイド種によって水和力や疎水力などの存在が確認され、粒子がきわめて近接する距離(2 nm 以下)での相互作用ポテンシャルの測定結果は、DLVO 理論による予測から外れることが報告されている(Israelachvili ほか, 1996)。ただし、サポー石やヘクトライトなどの粘土鉱物に関して粒子間の相互作用ポテンシャルを直接測定した結果では、DLVO 理論により予測される粒子間の相互作用ポテンシャルと同じ傾向を示すことが報告されている(Nishimura et al., 2002)。また、原子間力顕微鏡(AFM)を応用利用してモンモリロナイト単層粒子間の相互作用ポテンシャルについても直接測定が行われており、この結果でも、DLVO 理論による予測と同じ傾向を示す相互作用ポテンシャルが観察されている(日本原子力研究開発機構, 2007)。本章研究では、これらの結果に基づき、モンモリロナイト粒子の挙動を予測するにあたっては DLVO 理論が十分適用できるものとして、モンモリロナイトゲルの粒子間の剪断応力に関する評価を行った。

3.2 塑性流動にある Na 型モンモリロナイトの流動

3.2.1 塑性流動に関する評価方法

(1) 供試料

本検討では、ベントナイトを用いて、その主要粘土鉱物であるモンモリロナイトに関する流動性を評価した。ベントナイトには、わが国の地層処分研究において標準的緩衝材の原料として用いられているクニゲル VI[®](クニミネ工業(株)製)を用いた。クニゲル VI は、表 2-1 に示したように、Na 型モンモリロナイトを約 50 wt.%の割合で含有する。

(2) 流動曲線の測定

粘土の流動性については、一般的に剪断応力と剪断速度の関係によってみることができ、その関係は流動曲線として表される(日本粘土学会編, 1987)。図 3-4 には、モンモリロナイトなどの粘土材が示す典型的な流動曲線の例を示す。①はニュートン流動を示し、希薄な粘土コロイド分散系においてみられる。それ以外の流動は、非ニュートン流動と呼ばれる。非ニュートン流動のうち、②に示したような流動曲線の型は擬塑性流動と呼ばれ、凝集した粘土コロイド分散系でみられる。また、③および④の流動曲線の型は塑性流動と呼ばれ、塑性状態にある粘土においてみられる。塑性流動に関しては、図 3-4 からわかるように、剪断応力がある限界値に達するまで流動は起こらない。この剪断応力の限界値を降伏値 τ_0 という。塑性流動のうち、曲線③を理想塑性流動と呼び、曲線④をビンガム塑性流動あるいは単にビンガム流動と呼ぶ。塑性状態にある粘土の多くはビンガム型の流動曲線を示し、この場合の τ_0 をビンガム降伏値ともいう(日本粘土学会編, 1987)。

本検討では、回転粘度計を用いて、塑性状態にあるモンモリロナイトの剪断応力 τ と剪断速度 $\dot{\gamma}$ の関係について流動曲線を測定し、図 3-4 に示したように、その流動曲線の直線部分を $\dot{\gamma}=0$ すなわち応力軸 τ を切る点まで外挿して降伏値 τ_0 (N/m²)を求めた。回転粘度計は B 型回転粘度計(東京計器(株)製 BL 型)を使用した。この際、粘土が塑性流動を発現する降伏値 τ_0 に関しては、粘土が分散する溶液の pH やイオン濃度に依存することが知られる(例えば、Kruyt, 1963 : 日本粘土学会編, 1987)。本検討では、モンモリロナイトが塑性流動を発現する降伏値 τ_0 を地下水の pH やイオン濃度と関係付けて評価するため、モンモリロナイトを分散させる溶液の pH、イオン濃度をパラメータに流動曲線を測定した。この際、粘土の降伏値 τ_0 に関しては、図 3-5 に示すように、含水比に応じて差異を生じる。含水比がきわめて高い場合は、粘土は非塑性流動(ニュートン流動または擬塑性流動)を示すことを上述したが、塑性状態にあっても含水比が高い場合には、降伏値は低く、流動しやすい状態にある。ここでは、塑性状態にあるモンモリロナイトに関する流動のしやすさを評価することを目的として、塑性流動しやすい含水比条件で降伏値を求め、地下水流速と対比して流体力学的相互作用による流動の発現を評価することとした。

このため、本検討では予めベントナイトを蒸留水に分散させ、ベントナイト中の粘土鉱物であるモンモリロナイトの流動曲線を測定し、モンモリロナイトが非塑性流動から塑性流動に移る含水比を評価した。そして、その含水比を基本条件として、モンモリロナイト分散系の pH およびイオン濃度をパラメータに流動曲線を測定した。モンモリロナイト分散系の pH およびイオン濃度の調整は、HCl または NaOH、および NaCl の特級試薬(関東化学(株)製)を用いて行った。表 3-1 に、本実験においてモンモリロナイトが分散する溶液の pH およびイオン濃度の条件をまとめて示す。図 3-6 に、Na 型ベントナイトを蒸留水に分散させた試料について測定した含水比ごとのモンモリロナイトの流動曲線を示す。その結果、モンモリロナイトの流動曲線は、ベントナイトの含水比において 700 %を境に非塑性流動から塑性流動の型に変化することを確認した。この値は既往の報告と一致するものであった(日本粘土学会編, 1987)。そこで、後述の実験では、表 3-1 に示した pH およびイオン濃度の溶液を用い、含水比 700 %の Na 型ベントナイトのペースト状試料を調整してモンモリロナイトの流動曲線を測定し、モンモリロナイトの降伏値 τ_0 を求めた。この際、回転粘度計によるモンモリロナイトの流動曲線の測定は、試料を調整したのち素早く行った。その理由としては、高含水比のペースト状ベントナイト試料は、モンモリロナイト粒子が沈降することによって試料状態がしだいに不均質化すること、またベントナイトの化学的緩衝により分散溶液の pH がしだいに変化することに配慮した。分散系試料の温度は、測定中は 20±2 °C であった。

3.2.2 Na 型モンモリロナイトの塑性流動の発現

(1) Na 型モンモリロナイトの流動曲線の測定結果と降伏値

図 3-7 に、pH およびイオン濃度をパラメータとした溶液を用い、含水比 700 %の Na 型ベントナイト(クニゲル V1)のペースト状試料を調整し、モンモリロナイトの流動曲線について測定した結果を示す。表 3-2 には、その流動曲線から求めた Na 型モンモリロナイトの降伏値 τ_0 を示すが、得られた値は 4.5~31.5 N/m²の範囲であった。また、図 3-8 には、Na 型モンモリロナイトの降伏値 τ_0 を、pH およびイオン濃度と相対させてプロットした結果を示す。その結果、Na 型モンモリロナイトの降伏値 τ_0 は、供試料調整に用いた溶液の pH およびイオン濃度が高くなるにつれて低下し、本実験の中ではとくにイオン濃度 0.5

mol/l で著しい低下がみられた。

その理由としては次のことが考えられる。一般的に板状である粘土粒子は、端(edge)の部分については粒子分散系の pH に応じて正電荷や負電荷を生じ、一方、面(face)表面は同形置換^{†3-1}によって負電荷を生じている(例えば、足立・岩田, 2003)。粒子分散系の pH が酸性の場合は、 H^+ の影響により“端”は正に帯電して、負に帯電する“面”と静電引力により結合する。pH が高くなるにつれて、端の電荷は OH^- の影響によって負へと変わることから、“端”-“面”の結合は斥力が生じる。したがって、モンモリロナイトの流動曲線の測定結果において、供試料調整に用いた溶液の pH が高くなるにつれて降伏値 τ_0 が低下したことは、相対的に端-面間の結合の数が低下したことに帰せて解釈できるものと考えられる。また、イオン濃度が高くなるにつれて降伏値 τ_0 が低下したことは、モンモリロナイト粒子の凝集挙動に関係しているものと考えられる。モンモリロナイト粒子の凝集については、**図 3-9** に示すように、いくつかモンモリロナイト粒子の積層体が集まって団粒を成すような多凝集(結合)と、その団粒同士の単凝集(結合)が想定される(Pusch, 1987)。イオン濃度の増加は、団粒内の積層体粒子の結合を高め、これに対して団粒同士の単結合個所の結合力は相対して弱くなると考えられる。このため、**図 3-10** に示すように単結合の箇所は剪断されやすく(Pusch, 1987)、降伏値 τ_0 が低下したと推測される。

したがって、モンモリロナイトの降伏値の変化は、コロイド科学の基礎理論である DLVO 理論(例えば、Kruyt, 1963)に基づき、粒子間に作用する静電的斥力や引力の大きさを pH やイオン濃度の関係と対応させて考えると解釈しやすい。粘土の化学的性質は、多くの点でこれまでも DLVO 理論を適用して検討されてきたが(日本粘土学会編, 1987)、本実験の結果が示すところとして、モンモリロナイトの塑性流動のしやすさも DLVO 理論により概ね定性的な解釈ができるものと考えられる。

(2) Na 型モンモリロナイトの塑性流動の発現に関する考察

塑性状態にあるモンモリロナイト粒子の流動は、降伏値(剪断応力)と粒子に作用する力のつり合いにおいて、降伏値を超える流体が作用する場合に発現すると考えられる。水理学や土質工学の分野では、流水によって水路を構成する土質材料に働く剪断応力を掃流応力と呼び、土質工学の分野においては様々な土質材料の掃流応力の最大値(許容掃流応力)が水路の設計、安定性評価の観点から評価されている。**表 3-3** に、土質工学の分野において得られている種々の土質材料に関する許容掃流応力を示す(土質工学ハンドブック改訂編集委員会, 1988)。また、**表 3-3** には許容掃流応力と併せて最大許容流速についても示す。これは、流動場における掃流応力に対して作用する流水の力のつり合いにおいて、土質材料の流動が発現しない流水の最大平均流速である。それからわかるように、粘土材が水路面である場合、許容掃流応力は 3.23 N/m^2 であり、その応力に等しい流水の最大許容流速は 1.0 m/s とされる。

本実験の結果に基づけば、塑性状態にある Na 型モンモリロナイトについて測定した流動曲線より求めた降伏値は、**表 3-2** に示したように、供試料を調整した溶液の pH が 6~9、イオン濃度が 0.5 mol/l 以下の場合には、 $15\sim 31 \text{ N/m}^2$ ほどであった。この値は、上述した

^{†3-1} 同形置換とは結晶がつくられる際に本来結晶に組み込まれる元素が、何らかの理由で大きさの近い元素で置き換えられる現象をいう。モンモリロナイトの結晶を例にとると(**図 2-1** 参照)、 $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ 同形置換が知られ、本来+3の電荷があるべきところに+2しかないので、周囲の O^{2-} や OH^- の負電荷が完全に中和されず、その差-1の負電荷が発生する。このように生じた電荷は、溶液の pH やイオン組成が変化しても不変で、永久電荷と呼ばれる。

土質工学の分野で報告される粘土の許容掃流応力よりも5～10倍ほど高い値である。したがって、この応力を超えてNa型モンモリロナイトの流動が発現するには、上記土質工学分野の知見に基づけば、1.0 m/s以上の流速を有する流水が必要であると推測される。また、供試料を調整した溶液のpHが12のときには(イオン濃度が0.5 mol/l以下)、塑性状態にあるNa型モンモリロナイトの降伏値は4～6 N/m²ほどであり、この値は上述した粘土材の許容掃流応力とほぼ等しい。この場合、流動が発現する流水の最大許容流速は、1.0 m/s程度であると考えられる。

これに対して、わが国の深部地下水の流速は、10⁻¹²～10⁻⁹ m/s オーダと推測される。この値は、わが国の地下深部の動水勾配、岩盤の透水係数について調べた結果に基づき算定した。動水勾配は、地下深部にいくにつれて小さくなる傾向にあり、深度500 m以深の動水勾配は0.02～0.03の範囲であることなどが報告される(柳澤ほか, 1992: 核燃料サイクル開発機構, 1999b)。岩盤の透水係数については、ダムやトンネルの土木工事を行うために調査されたデータがあり、10⁻⁷ m/sのオーダの数値が多く報告される(梅田ほか, 1995)。また、地下深部岩盤の透水係数に関しても測定されており、岩手県釜石鉱山での花崗岩の透水係数は10⁻⁹～10⁻⁷ m/s オーダの範囲であることが報告されるとともに、岐阜県東濃地域の新第三紀堆積岩(砂岩、凝灰岩、泥岩など)については10⁻¹⁰～10⁻⁸ m/s オーダでデータが報告される(核燃料サイクル開発機構, 1999b)。これらの地下深部の動水勾配および岩盤の透水係数に関する文献データ、原位置での測定結果を参考にすれば、わが国の深部地下水流速はDarcy則(地下水流速=透水係数×動水勾配)から10⁻¹²～10⁻⁹ m/sのオーダと推測される。したがって、わが国の地下深部の地下水流速は、塑性状態にあるNa型モンモリロナイトに関して流動が発現する流水の最大許容流速と比較してきわめて遅い流速であり、処分環境下においてはモンモリロナイトの塑性流動が生じる可能性は低いと考えられる。

なお、わが国の地下深部の地下水流動に関しては、断層近くや、活断層の影響、火山活動の影響などによって地下水の量や流速が変化することが考えられる。ただし、高レベル放射性廃棄物の地層処分のサイトに関しては、処分施設の建設・施工性と性能維持の観点から、サイトの地質構造、地下水の流動特性、岩盤の力学的特性などの設置環境が要件となる(核燃料サイクル開発機構, 1999a)。とくに大規模な断層破砕帯などについては、地下坑道建設の障害となる要素であり、避けることが必要となる。また、地下水の流動特性は、オーバーパックの腐食や核種の溶解および移行を支配する重要な要素であり、動水勾配や透水性が低く、人工バリア中に浸透する地下水の量や速度が小さいことが好まし条件となる。逆に、地下水の動きが速く、緩衝材の著しい流出などが想定されるような場所は、処分場の設置環境としては適切ではない。地質環境の長期安定性に関する観点からは、活断層の影響、火山活動の影響などによって処分システムの性能が損なわれるような場所でないことが重要であり、この要件を満たす場所として、主要な活断層から十分に離すこと、火山が分布する地域から十分に離すことが必要である(核燃料サイクル開発機構, 1999a)。これらの要件は、国際機関のガイドライン(例えば、IAEA, 1985: 1994)でも、地層処分システムが成立する要件として提示されている。したがって、このような処分施設の設置環境として考慮すべき地質環境条件のもとにベントナイト系緩衝材が設置されれば、モンモリロナイトの塑性流動が発現するような地下水流動が生じる可能性はきわめて低いものと考えられる。

3.3 ゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子の流動

3.3.1 Na 型モンモリロナイトゲルの粒子間結合

(1) DLVO 理論による粒子間結合の評価

本検討では、ゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子に関して、前述した降伏値(剪断応力)に相当する粒子間ポテンシャル(結合力)を評価し、この結合力とつり合うように作用する流体の流速を評価することを目的とする。ゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子の粒子間ポテンシャルに関する評価は、DLVO 理論(例えば、Kruyt, 1963)を適用して行った。

DLVO 理論に基づけば、水溶液中での微粒子間の相互作用ポテンシャルは、電気二重層斥力ポテンシャル(V_R)と van der Waals 引力ポテンシャル(V_A)の和で扱われ、両者の相互関係が理論の基盤をなしており、図 2-22 に示したように、粒子同士が近接した位置では van der Waals 引力が優勢となって粒子は凝集すると推測される。粒子同士が近接した位置でのポテンシャルの谷は第 1 極小と呼ばれ、第 1 極小での粒子間の結合は安定であることが報告される(北原・古澤, 1995; Israelachvili ほか, 1996)。また、粒子同士は粒子表面に形成される電気二重層の重なり合う範囲(位置)でも、電気二重層斥力と van der Waals 引力とが均衡して弱い結合が生じると推測される。この弱いポテンシャルの谷は第 2 極小と呼ばれる。コロイド分散系において競合するイオンの濃度が高い場合、コロイド粒子の表面に形成する電気二重層の厚さが減少して斥力が低下し、van der Waals 引力が卓越するため、第 2 極小に関しては消滅する。この場合、コロイド粒子は第 1 極小で強い凝集傾向を示して安定となるため、このときの流動性に関する評価は、前述したように塑性流動に関する評価すなわち流体力学的相互作用に基づく評価のものと考えられる。イオン濃度が低い場合には、電気二重層斥力が増加し、van der Waals 引力と均衡して第 2 極小での弱い粒子間結合を生じることから、このときの流動性に関する評価はコロイド化学的相互作用に基づく評価のものと考えられる。そこで、本検討では、Na 型モンモリロナイト分散系において競合するイオン濃度をパラメータとして、粒子間に働く相互作用ポテンシャル曲線を計算し、第 2 極小が生じる場合の粒子間ポテンシャルの大きさ(結合力)を評価した。

Na 型モンモリロナイトの粒子間の相互作用ポテンシャル $V_T(V_T=V_R+V_A)$ 曲線を計算するにあたっては、モンモリロナイト粒子の形状は板状であることから(例えば、日本粘土学会編, 1987)、電気二重層斥力ポテンシャル V_R と van der Waals 引力ポテンシャル V_A の導出式は、板状粒子系での式(例えば、北原・古澤, 1995)を適用した。この際、粒子の結合様式については、図 3-11 に示すように、粒子の“面”-“面”および“面”-“端”の二つがあることが想定される。本検討では、面-面間および面-端間の粒子間の相互作用ポテンシャル曲線をそれぞれ計算した。

板状粒子の面-面間で作用する電気二重層斥力ポテンシャル $V_R(\text{J/m}^2)$ は、

$$V_R(2h) = \left(\frac{64nkT}{\kappa} \right) \gamma^2 \exp(-2\kappa h) \quad (3-1)$$

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_0/2kT) - 1}{\exp(ze\psi_0/2kT) + 1}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{8\pi n z^2 e^2}{\epsilon kT}} \quad (3-2)$$

ここで、 n ：粒子分散系の競合イオン濃度(ions/m³)、 k ：Boltzmann 定数(J/K)、 T ：絶対温度(K)、 κ ：拡散電気二重層の厚さの逆数(m⁻¹)、 h ：板状粒子の粒子間距離(m)、 z ：イオンの価数、 e ：電気素量(C)、 ψ_0 ：コロイド粒子の表面電位(V)、 ε ：媒体の誘電率(F/m)である。

また、板状粒子の面－面間で作用する van der Waals 引力ポテンシャル V_A (J/m²)は、

$$V_A(2h) = -\frac{A}{48\pi} \left\{ \frac{1}{\left(\frac{h}{2}\right)^2} + \frac{1}{\left(\frac{h}{2} + \delta\right)^2} - \frac{2}{\left(\frac{h}{2} + \frac{\delta}{2}\right)^2} \right\} \quad (3-3)$$

ここで、 A ：Hamaker 定数(J)、 δ ：板状粒子の厚さ(m)である。

一方、モンモリロナイト粒子の面－端間の相互作用ポテンシャルの評価に関しては、モンモリロナイト粒子の表面電位は面と端で異なることから、電位の異なる板状粒子間の電位分布(Poisson-Boltzmann 式)を考慮した電気二重層斥力ポテンシャル V_R (J/m²)を表す次式を適用した^{†3-2}。

$$V_R(2h) = \frac{\varepsilon\kappa}{8\pi} \left\{ (\psi_1^2 + \psi_2^2) (1 - \coth 2\kappa h) + 2\psi_1\psi_2 \operatorname{cosech} 2\kappa h \right\} \quad (3-4)$$

$$\coth 2\kappa h = \frac{\cosh 2\kappa h}{\sinh 2\kappa h} = \frac{e^{2\kappa h} + e^{-2\kappa h}}{e^{2\kappa h} - e^{-2\kappa h}}, \quad \operatorname{cosech} 2\kappa h = \frac{1}{\sinh 2\kappa h} = \frac{2}{e^{2\kappa h} - e^{-2\kappa h}} \quad (3-5)$$

ここで、 ψ_1 ：板状コロイド粒子 1 の表面電位(V)、 ψ_2 ：板状コロイド粒子 2 の表面電位(V)である。また、電位の異なる非対称の板状粒子間に作用する van der Waals 引力ポテンシャル V_A (J/m²)を表す式は、(3-3)式の形で表される。

相互作用ポテンシャル曲線の計算において、粒子間に作用する電気二重層斥力ポテンシャルを計算するにあたっては、上述した式からわかるように、コロイド粒子の競合イオンの価数や濃度を与える。この他、コロイド粒子の表面電位(ゼータ電位)や粒子の厚さに関するコロイド粒子固有の物性値についても与える。このため、本計算では、モンモリロナイト粒子の電荷に関しては、粒子の“面”の方が“端”と比較して面積率がきわめて高いことから粒子面の電荷が支配的であり、この粒子面は同形置換によって負電荷を生じていることや(注釈^{†3-1}参照)、またわが国の地下水の水質は深度とともにとくに Na⁺に富むこと(核燃料サイクル開発機構, 1999b)を勘案して、粒子の競合イオンに関するパラメータの設定は Na⁺についての値を与えることとした。ただし、濃度については、現時点では処分サイトが未定であり、地下水条件を特定できない。本検討では、表 3-4 に示すように、希薄な濃度条件を与えるとともに、地層処分システムの性能評価(核燃料サイクル開発機構, 1999d)を参照し、降水系地下水および海水系地下水での Na⁺濃度の代表値として考えられる値を

^{†3-2} 板状粒子に関して、表面電位の異なる面－端間の相互作用ポテンシャルを評価するにあたっては、Poisson-Boltzmann 式を 2 次元に展開して電気二重層斥力ポテンシャル分布を解くことが James and Williams(1985)により提案される。ただし、本検討では、面－端間の電気二重層斥力ポテンシャルの評価は、きわめて近接する距離間について着目していることから、ポテンシャル分布を 2 次元で評価することの影響は小さいと考えられ、(3-4)式を適用して評価した。

与えて計算した。Na型モンモリロナイト粒子の表面電位に関しては、Kuno et al.(2002)により評価された報告値を参照した。その報告に基づけば、粒子の面のゼータ電位が pH=4~11 の範囲で測定されており、約-40 mV とほぼ一定であった。このため、本計算では、 ψ_0 (または ψ_1)=-40 mV の値を与えた。また、粒子の端の表面電位は理論計算から求めており、pH6 で約+10 mV、pH9 で約-40 mV、pH12 では約-50 mV と算定している。そこで、モンモリロナイト粒子の面-端間の相互作用ポテンシャル曲線の計算に際しては、粒子の端の表面電位を ψ_2 =-40 mV の値に与えることとした。この理由としては、わが国の地下水の化学的特性を調べた結果では、pH は約 7~10 の範囲が最も多いことによる(核燃料サイクル開発機構, 1999b)。

また、モンモリロナイトの粒子間に作用する van der Waals 引力ポテンシャルを計算するにあたっては、Hamaker 定数を与える必要である。しかし、モンモリロナイト粒子の Hamaker 定数に関しては未だ直接的な報告例がない。このため、本検討では、Na型モンモリロナイトの代表的な構造式(Na, Ca_{0.5})_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si₄O₁₀(OH)₂ を参照して、SiO₂/水系(0.9×10⁻²⁰ J)、Al(OH)₃/水系(3.6×10⁻²⁰ J)および SiO₂-Al(OH)₃/水系(4.1×10⁻²⁰ J)に関する各 Hamaker 定数(Visser, 1972)を与えた計算を行い、評価の普遍化をはかることとした。なお、本検討では、DLVO 理論((3-1)式~(3-5)式)により得られる粒子間の相互作用ポテンシャル(J/m²)の値は、モンモリロナイトの単層粒子(ラメラ層)の大きさを 600 nm×600 nm、厚さ(δ)を 1 nm に規定して、図 3-11 に示したように、モンモリロナイト粒子の積層体または単層粒子の面-面間、面-端間の粒子間ポテンシャル V_T (J)に換算して評価した。モンモリロナイトの単層粒子の大きさを上記のように規定するにあたっては、モンモリロナイト粒子の分散溶液について粒子の粒径分布を測定した。この際、モンモリロナイト粒子としてはクニピア F[®](モンモリロナイト含有率>99%、クニピアクニミネ工業(株)製)を用い、10 mmol/l の NaCl 水溶液(予め HCl および NaOH により pH を 6、9、10 に調整)に 10 mg/l の割合で分散させ、このときの粒径分布をレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製 SALD-200J)により測定した。その結果、図 3-12 に示すように、粒子の大きさは 600 nm 程度以上のもの認められたが、ここでは粒子が分散しやすい条件として粒子間ポテンシャルを小さく見積もり得るよう、測定結果の最小サイズを参照して規定した。また、モンモリロナイト粒子の厚さ δ は、電子顕微鏡による観察から単層粒子(ラメラ層)については約 1 nm であることが知られており(例えば、足立・岩田, 2003)、ここでは 1 nm の値を与えた。

表 3-5 に、Na型モンモリロナイトの粒子間の相互作用ポテンシャルを計算するにあたって設定した各パラメータの値をまとめて示す。

(2) Na型モンモリロナイトゲルの粒子間の相互作用ポテンシャル曲線

図 3-13 に、Na型モンモリロナイト粒子の“面”-“面”間の相互作用ポテンシャル曲線を計算した結果を示す。この際の計算では、Hamaker 定数をまずは $A=0.9 \times 10^{-20}$ J(SiO₂/水系)の値を与えた。その結果、Na型モンモリロナイト粒子の面-面間の相互作用ポテンシャル曲線に関しては、Na⁺濃度が 5×10^{-4} mol/l および 1×10^{-3} mol/l の比較的希薄な条件のみ第 2 極小が示された。この結果に基づけば、競合イオンとして Na⁺濃度が 5×10^{-4} mol/l の場合には、面-面間の距離 $h=34.3$ nm の位置で浅い第 2 極小のポテンシャルの谷が示された。また、 1×10^{-3} mol/l の場合には、距離 $h=18.0$ nm の位置で比較的深い第 2 極小のポテンシャルの谷が示され、Na型モンモリロナイト粒子は上記距離を介して電気二重層斥力と van der Waals 引力が均衡して弱い結合を有すると推測される。一方、降水系地下水および海水系地下水の Na⁺濃度の代表値として、 3.6×10^{-3} mol/l および 6.2×10^{-1} mol/l の値(核燃料サイク

ル開発機構, 1999d)を与えた計算では、第2極小は消滅して第1極小のみ示された。このことは、上記のような降水系および海水系地下水のもとでは、モンモリロナイト粒子は強い凝集傾向を示して安定であることを示唆する。ここで、 Na^+ 濃度が高くなるにつれて、第2極小ポテンシャルが出現する粒子間距離が短くなり、ポテンシャルの谷が深くなること、そしてより濃度が高くなると第2極小が消滅することは、粒子表面での電気二重層の厚さが減少して斥力が低下することによって、粒子間には van der Waals 引力が卓越してくることに対応している。なお、上記相互作用ポテンシャル曲線の計算は、モンモリロナイト粒子の厚さを $\delta=1\text{ nm}$ に設定した結果であり、 $\delta\geq 2\text{ nm}$ を設定した場合には、第2極小は消滅する結果が得られた。このことは、Na型モンモリロナイト粒子は単層粒子(ラメラ層: $\delta=1\text{ nm}$)では分散するが、2層以上($\delta\geq 2\text{ nm}$)では分散しにくいことを示唆するものと考えられる。

図 3-14 には、Na型モンモリロナイト粒子の結合様式として“面”-“端”間を想定し、相互作用ポテンシャル曲線を計算した結果を示す。この際の計算では、粒子の厚さ $\delta=5\text{ nm}$ を与えた。この理由として、モンモリロナイトの単層粒子($\delta=1\text{ nm}$)が面-端間で剪断される場合、先に単層粒子の面-面間が剪断される必要があり、これらの評価については上述した。したがって、Na型モンモリロナイト粒子の面-端間の結合の剪断に関して、“粒子の積層体ごとの端”と“面”が剪断される場合であると考えられ、ここでは粒子の厚さすなわち積層体の厚さを $\delta=5\text{ nm}$ (単層粒子5層分を仮定(Pusch, 1990))として与えた。その結果、粒子間の相互作用ポテンシャル曲線には第2極小は出現せず、第1極小のみが示された。このことから、ゲル状態にあるモンモリロナイト粒子の面-端間に働く相互作用は van der Waals 引力が卓越しており、面-端間の凝集は安定なものと考えられる。

以上をまとめると、本検討では、モンモリロナイト粒子が面-面間および面-端間で凝集(結合)するときの粒子間ポテンシャルは、単層粒子(ラメラ層)では第2極小の出現が示されるものの、積層体に関しては第2極小が消滅することが示された。このことは、Na型モンモリロナイトが単層粒子に近い状態にまで分かれて分散挙動をとること示す実験結果と一致するものである(日本粘土学会編, 1987; 渡辺, 1991)。

なお、図 3-15 には、モンモリロナイト粒子の面-面間の相互作用ポテンシャル曲線に関して、さき与えた Hamaker 定数 $A=0.9\times 10^{-20}\text{ J}$ ($\text{SiO}_2/\text{水系}$)の値を、 $A=3.6\times 10^{-20}\text{ J}$ ($\text{Al}(\text{OH})_3/\text{水系}$)および $A=4.1\times 10^{-20}\text{ J}$ ($\text{SiO}_2\text{-Al}(\text{OH})_3/\text{水系}$)の値に替えて再計算した結果を示す。この際の計算では、粒子分散系の競合イオン濃度および粒子の表面電位は、図 3-13 に示したポテンシャル曲線において第2極小が示されたときの設定と同様に、 Na^+ 濃度を $5\times 10^{-4}\text{ mol/l}$ 、粒子の表面電位を $\psi_0=-40\text{ mV}$ とした。その結果、上記 Hamaker 定数を与えた場合の再計算では、得られたポテンシャル曲線は第1極小のみ示され、粒子の分散性は低いことが示唆された。

したがって、粒子間ポテンシャル(結合力)を剪断する地下水流の大きさを評価するにあたっては、ゲル状態にあるモンモリロナイト粒子の流動が発現する地下水流速の閾値を評価することが有意であることから、後述の評価では、 $A=0.9\times 10^{-20}\text{ J}$ を与え第2極小が示されたモンモリロナイト粒子の面-面間の相互作用ポテンシャル曲線を例にとり、評価を行った。

3.3.2 Na型モンモリロナイトゲルの粒子間の剪断応力

ゲルのような凝集構造をとる粒子に関して、粒子間力が剪断されて構造が破壊する臨界は、熱運動による構造破壊と等しいことが報告されている(Goodwin and Hughes, 1992)。そ

の報告では、半径 $a(\text{m})$ の粒子が剪断速度 $\gamma(\text{s}^{-1})$ の剪断を受ける場合、剪断による粒子の移動速度と熱運動による粒子の移動速度の比(ペクレ数: Pe)は、次式で表されることを示している。

$$Pe = \frac{6\pi\eta_0 a^3 \gamma}{kT} \quad (3-6)$$

ここで、 η_0 : 粒子分散系の基準となる溶媒の粘性率(Ns/m^2)、 k : Boltzmann 定数(J/K)、 T : 絶対温度(K)である。したがって、ゲル状態にある粒子の臨界剪断応力 τ_c は、熱運動による粒子の拡散速度と剪断による粒子の移動速度が等しい $Pe=1$ のときの剪断力であることがわかる。また、 $\tau_c = \eta_0 \gamma$ であることから(日本粘土学会編, 1987)、臨界剪断応力 $\tau_c(\text{N/m}^2)$ については次式で表される。

$$\tau_c = \frac{kT}{6\pi a^3} \quad (3-7)$$

しかし、中村・館(1997)は、凝集構造にある粒子間の臨界剪断応力 τ_c は、単一の粒子半径 a では表せないことを示している。その理由として、ゲル状態にある粒子は、**図 3-16** に示すように三次元的に結合して網目構造を形成し、このときの粒子は粒子間距離 $h(\text{m})$ を保って熱運動している。このことから、臨界剪断応力 τ_c は次式で表す方が実験結果と一致することを示している。

$$\tau_c = \frac{kT}{6\pi h^3} \quad (3-8)$$

そこで、本検討では、(3-8)式よりゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子間の臨界剪断応力 τ_c を評価した。ゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子の粒子間距離 h は、**図 3-13** に示したように、DLVO 理論により計算した相互作用ポテンシャル曲線において、第 2 極小で粒子が結合するときの粒子間距離 h を与えた。そのポテンシャル曲線(**図 3-13** 参照)に基づけば、競合イオンとして Na^+ 濃度が $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の場合には、粒子の面-面間の距離が $h=34.3 \text{ nm}$ の位置で第 2 極小のポテンシャルの谷が示された。また、 Na^+ 濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合には、 $h=18.0 \text{ nm}$ の位置で第 2 極小のポテンシャルの谷が示された。したがって、(3-8)式による計算から、モンモリロナイトゲルの粒子間の臨界剪断応力に関しては、 $\tau_c=5.4 \text{ N/m}^2$ ($h=34.3 \text{ nm}$ のとき)、 $\tau_c=37.4 \text{ N/m}^2$ ($h=18.0 \text{ nm}$ のとき)の値を導出した。

なお、ここで得られた臨界剪断応力 τ_c の値と、Na 型モンモリロナイトの流動曲線から得られた降伏値 τ_0 を比較すると、降伏値の測定は Na^+ 濃度が 10 倍~100 倍ほど高い条件で行われているにもかかわらず、ほぼ同じ値である(**表 3-2** 参照)。このことは、既述したように、イオン濃度の増加は、団粒内の積層体粒子の結合を高め、これに対して団粒同士の単結合個所の結合は相対して弱く、流動曲線の測定に基づく剪断応力の評価は単結合個所の剪断応力が評価されたと推測される(3.2 項参照)。このため、 τ_c と τ_0 に関してはほぼ同じ値が得られたものと考えられる。

3.3.3 Na 型モンモリロナイトゲルの流動に関する考察

ゲルのような凝集構造をとる粒子の構造破壊の臨界は、熱運動によるものと考えられる (Goodwin and Hughes, 1992)。その一方、処分環境下では、ゲルの熱運動による構造破壊とは別に、粒子間の臨界剪断応力 τ_c とその粒子間に作用する流体のつり合いにおいて、臨界剪断応力 τ_c を超える地下水の流れがある場合には、モンモリロナイトゲルの流動が発現すると考えられる。ここでは、次の(3-9)式に示す Stokes の抵抗法則に基づき、粘性流体中でモンモリロナイトゲルが受ける抵抗力、すなわち粒子間の臨界剪断応力 τ_c とつり合う流体の流速を計算した。そして、その流速を地下深部において推測される地下水流速と対比して、処分環境下でのモンモリロナイトゲルの流動の発現性に関して評価した。

$$\tau_c = 6\pi\eta aU \quad (3-9)$$

ここで、 η : 地下水の粘性率(Ns/m²)、 a : 球状粒子の半径(m)、 U : 流体の流速(m/s)である。なお、Stokes の抵抗法則は球状粒子に対して適用されるものである。

そこで、本検討では、Stokes の抵抗法則に関しては、図 3-17 に示すように板状粒子について近似して適用した。まず、板状粒子と球状粒子の表面積を等価においた場合に相当する粒子半径 a の値を導出した。この際、球状粒子と板状粒子では静電ポテンシャル分布が異なるなど、等価とおくことについて厳密には議論が残るところであるが、ここでは球表面の粘性応力について板状粒子の表面の粘性応力(足立・岩田, 2003)の増加を考慮し、後述のように板状粒子表面の粘性率 η を導出し、Stokes の抵抗法則を適用してモンモリロナイト粒子が流体中で受ける臨界剪断応力 τ_c とつり合う流速 U を計算した。なお、(3-9)式の Stokes の抵抗法則を適用して流体の流速 U を計算するにあたっては、(3-8)式で求めた臨界剪断応力 τ_c (N/m²)の値に関して、単層粒子あたりの応力 N (ニュートン)に換算する必要がある。このことは、Stokes の抵抗法則は、粒子 1 個が受ける抵抗を評価することによる。そこで、ここでは前述したように、モンモリロナイトの単層粒子の大きさを 600 nm×600 nm、厚さ(δ)1 nm に規定したことに基づき、臨界剪断応力 τ_c (N/m²)の値を、図 3-11 に示したように粒子が面一面間(600×600 nm²)で結合する場合の単層粒子間の剪断応力(N/sheet)に換算した。この結果、モンモリロナイト粒子の面一面間の臨界剪断応力 $\tau_c=5.4$ N/m²(Na⁺: 5×10⁻⁴ mol/l のとき)および $\tau_c=37.4$ N/m² (Na⁺: 1×10⁻³ mol/l のとき)の値は、単層粒子あたりの臨界剪断応力として、それぞれ $\tau_c=2.0\times 10^{-12}$ N/sheet および $\tau_c=1.4\times 10^{-11}$ N/sheet の値を得た。表 3-6 には、上述した各計算で得られた各パラメータの値をまとめて示す。

また、Stokes の抵抗法則をモンモリロナイト粒子のような板状粒子に適用させるにあたっては、上述したように、板状粒子の表面での粘性応力の増加を考慮する必要がある。このため、(3-9)式の Stokes の抵抗法則で与える流体の粘性率 η については、次に示す Einstein 粘度式(例えば、足立・岩田, 2003)を用いて、粒子の側からみた粒子近傍の粘度を考慮した値、すなわちゲル状態にあるモンモリロナイト粒子の粘性率を与えた。

$$\eta = \eta_0(1 + [\eta]\phi) \quad (3-10)$$

ここで、 η_0 : 基準となる流体の粘性率(Ns/m²)、 $[\eta]$: 固有粘度(粒子の側からみた粒子近傍

の粘度)、 ϕ : 流体中での粒子の固相率である。[η]については、粒子の形状によって変化が大きいことが知られており、モンモリロナイト粒子のような板状粒子に関しては次の理論式から導出される(足立・岩田, 2003)。

$$[\eta] = \frac{16f}{15 \tan^{-1}(f)} \quad (f > 1 \text{ のとき}) \quad (3-11)$$

ここで、 f : 板状粒子の長さ l と粒子の厚さ δ の軸比(l/δ)である。本検討では、モンモリロナイト粒子が単層粒子($\delta=1 \text{ nm}$)として剪断される場合について評価することから、 $f=600$ ($=600 \text{ nm}/1 \text{ nm}$)を与えて固有粘度[η]を計算した。その結果、モンモリロナイト粒子の固有粘度は[η]=407.9 の値を得た。基準となる流体の粘性率は、 $\eta_0=1.002 \times 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ (20 °Cでの水の粘性率(日本化学会編, 2004))とした。また、流体中での粒子の固相率 ϕ に関しては、 $\phi=0.07$ を与えた。この理由として、Na型ベントナイト系緩衝材が水と接触して側面がゲル化したとき、そのゲル状態部分の粒子密度は 200 kg/m^3 程度であることが報告される(松本・棚井, 2004)。ここでは、Na型モンモリロナイト粒子の真密度は 2800 kg/m^3 であること(例えば、日本粘土学会編, 1987)、また Na型モンモリロナイト粒子がゲル状態である場合の粒子密度を 200 kg/m^3 に仮定して固相率を得た。そして、これらのパラメータ設定に基づき、(3-10)式の Einstein 粘度式よりゲル状態にある Na型モンモリロナイト粒子の粘性率 η を計算し、 $\eta=3.0 \times 10^{-2} \text{ Ns/m}^2$ の値を得た。

以上の結果をもとに、Stokes の抵抗法則(3-9)式により Na型モンモリロナイトの粒子間の臨界剪断応力 τ_c に等しく作用する流体の流速 U を計算した。その結果、 $U=1.5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ (Na^+ : $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のとき)および $U=1.0 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ (Na^+ : $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のとき)の値を得た。表 3-6 には、上述した(3-9)式~(3-11)式の計算において設定した各パラメータの値と併せて、Na型モンモリロナイト粒子の臨界剪断応力 τ_c の値を示した。

なお、上述の計算は、モンモリロナイト粒子について粒子の面の大きさを $600 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$ 、厚さを 1 nm の板状粒子に規定した際の結果である。しかし、モンモリロナイト粒子は、粒子の厚さは 1 nm ほどで一定であるが(例えば、足立・岩田, 2003)、粒子面の大きさについては、図 3-12 に示したように 600 nm より大きな粒子も認められる。そこで、ゲル状態にある Na型モンモリロナイト粒子の面一面結合の臨界剪断応力 $\tau_c=5.4 \text{ N/m}^2$ (Na^+ : $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のとき)および $\tau_c=37.4 \text{ N/m}^2$ (Na^+ : $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のとき)の値については、粒子の長さ l をパラメータ(粒子幅は 600 nm 一定)にして、単層粒子あたりの剪断応力の値($\tau_c \text{ N/sheet}$)を再換算した。そして、(3-9)式~(3-11)式から、その剪断応力 $\tau_c(\text{N/sheet})$ とつり合うように作用する流体の流速を再計算した。図 3-18 にこの際の計算結果を示すが、モンモリロナイト粒子が大きくなるにつれて、粒子間の剪断応力とつり合うよう作用する流体の速度は小さくなる傾向が示された。このことは、モンモリロナイト粒子のような板状粒子は、粒子が大きくなるにつれて、粒子近傍での粘性率 η が増加することが影響する。そして、上述した計算の結果においては、Na型モンモリロナイト粒子が $600 \text{ nm} \times 1,000 \text{ nm}$ の大きさの場合には、その粒子間の剪断応力とつり合う流体の速度は、 $U=1.1 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ (Na^+ : $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のとき)および $U=7.9 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ (Na^+ : $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のとき)であると推定された。

これに対して、わが国の地下深部の地下水流速は、3.2.2(2)項で述べたように文献データや原位置での測定結果を参考にすれば、平均的な場の評価値としては $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ m/s}$ のオーダーであり、上記値と比較して十分に流速は小さいことが推測される。したがって、処分環境下においては、Na型モンモリロナイト粒子がゲル状態にある場合でも、地下水の流動

に起因した粒子の流動の発現は起こりにくいものと推測される。

なお、松本・棚井(2005)は、緩衝材中の Na 型モンモリロナイトの亀裂中への侵入挙動を、蒸留水を用いて、その静水場および流水場で実験的に評価している。その結果では、 10^{-6} ~ 10^{-5} m/s の流水を与えた場合に、亀裂に侵入した Na 型モンモリロナイト粒子は流動することが確認されている。この実験結果は、上述した本検討の結果と比較すると、1 桁低い流速条件においてモンモリロナイト粒子の流動が発現することを示している。しかし、DLVO 理論に基づく本検討の結果は、 Na^+ が 5×10^{-4} mol/l と 1×10^{-3} mol/l のわずかな濃度の差においても、モンモリロナイト粒子の流動が発現する流速に関しては 1 桁ほど違う算定結果が得られており、イオン濃度に対する応答が顕著であることがわかる。したがって、松本・棚井の実験結果が示す Na 型モンモリロナイト粒子の流動が発現する流速条件の 1 桁の違いは、イオン濃度の違いに起因するものであると推測され、評価条件の違いを考慮すれば両者の結果は比較的整合しているものと考えられる。

3.4 変質した緩衝材からのモンモリロナイトの分散

3.4.1 Ca 型化モンモリロナイトの流動に関する評価方法

緩衝材の候補材料としては、Na 型ベントナイトが有力視されていることは既述した。Na 型ベントナイトは天然環境において遙か昔から存在しているものであるが、処分環境下では、長期的には地下水中に存在する Ca^{2+} とのイオン交換によって Ca 型化が生じる可能性もある。この場合、緩衝材の化学的および力学的特性が変化することが懸念されることから、ベントナイト系緩衝材が Ca 型化した場合のモンモリロナイト粒子の流動性を検討した。

本検討では、ベントナイト系緩衝材が Ca 型化した試料として、Ca 型ベントナイト(クニボンド[®]、クニミネ工業(株)製)を用いた。Ca 型ベントナイトに関しては、表 3-7 および図 3-19 に示すように、Na 型ベントナイトが Ca 型化したベントナイトと比較すると、化学的特性や力学的特性は異なる。ただし、本検討において着目すべき流動特性に関係する含水比に応じた物理的状態(コンシステンシー)は、表 3-8 に示すように、Na 型ベントナイトが Ca 型化した試料と Ca 型ベントナイトではとくに大きな違いは認められない。このことから、本検討では Ca 型ベントナイトを用いた。Ca 型ベントナイトの粒子の流動性に関する評価方法は、3.2 項および 3.3 項と同様に、ベントナイトを塑性状態およびゲル状態に分けて粒子間の剪断応力を評価した。そして、その応力とつり合うように作用する流体の流速を見積もり、地下深部の地下水流速と対比することにより、処分環境下で緩衝材が Ca 型化したときのモンモリロナイト粒子の流動の発現を評価した。なお、上記 3 種類のベントナイトの表記に関しては明解さを記すため、Na 型ベントナイトは“クニゲル V1”、Na 型ベントナイトのイオン交換による Ca 型化に関しては“Ca 型化クニゲル V1”、また Ca 型ベントナイトについては“クニボンド”と記述する。

塑性状態にあるクニボンドの剪断応力すなわち降伏値 τ_0 を評価するため、流動曲線を測定するにあたっては、表 3-9 に示すように、クニボンドを分散させる溶液の pH およびイオン濃度をパラメータに行った。この際、粘土の降伏値 τ_0 は、pH やイオン濃度以外に含水比にも依存する。このため、本検討では、クニボンドを蒸留水に分散させ、予め流動性が液性または擬塑性流動から塑性流動に移る最小の含水比を評価した。その結果、クニボンドの流動性は、550 % の含水比を境に非塑性流動から塑性流動に移ることを確認した。そ

ここで、クニボンドについては、表 3-9 に示した pH およびイオン濃度の溶液を用いて、含水比 550 % のペースト状の試料を調整し、流動曲線を測定することにより降伏値を求めた。流動曲線の測定は B 型回転粘度計を用いて行った。

また、ゲル状態にあるクニボンドの粒子間の剪断応力(臨界剪断応力) τ_c については、DLVO 理論((3-1)式~(3-5)式)による粒子間の相互作用ポテンシャル曲線の計算から、第 2 極小で結合する粒子間距離 h を評価し、この h の値を(3-8)式に与えて臨界剪断応力 τ_c を評価することとした。粒子間の相互作用ポテンシャル曲線を計算するにあたっては、粒子の表面電位(ゼータ電位)を与える必要があり、クニボンド粒子のゼータ電位 ψ_0 (または ψ_1) を測定した。測定に際しては、表 3-4 に示したように粒子の競合イオン濃度を Na^+ により調整した溶液に、クニボンドを 1 g/500 ml の割合で分散、静置させ、形成したゲル状態の粒子について測定を行った。 Na^+ 濃度は、市販の NaCl 特級試薬(関東化学(株)製)を用いた。その結果、クニボンド粒子のゼータ電位 ψ_0 (または ψ_1) は、pH や Na^+ 濃度にとくに依存せず、約 -35 mV とほぼ一定の値を示した。ただし、この測定された値は、粘土粒子のような板状粒子では、粒子の“面”の方が“端”と比較して面積率がきわめて高いことから、面のゼータ電位を代表する値であると考えられる。一方、粒子の端のゼータ電位について特化した測定は困難であるため、ここでは Na 型モンモリロナイト粒子に関して報告される端のゼータ電位の値を参照し(Kuno et al., 2002)、 $\psi_2 = -40$ mV の値を設定した(3.3.1(1)項参照)。また、Hamaker 定数に関しては、クニゲル V1 の粒子間の相互作用ポテンシャル曲線の計算で第 2 極小が示された結果(図 3-13)を参照して、 $A = 0.9 \times 10^{-20}$ J(SiO_2 /水系)(Visser, 1972)の値を与えた。

3.4.2 Ca 型化モンモリロナイトの流動に関する評価結果および考察

図 3-20 に、pH およびイオン濃度をパラメータとした溶液を用いて試料調整したクニボンドについて、流動曲線を測定した結果を示す。表 3-10 に、その流動曲線から求めた降伏値 τ_0 を示す。それからわかるように、クニボンドの降伏値 τ_0 は、供試料調整に用いた溶液の pH が 6~9、イオン濃度が 0.5 mol/l 以下の条件において、pH=6、イオン濃度が 0.01 mol/l のときは 15 N/m² であるが、それ以外は数 N/m² の値であった。この値は、クニゲル V1 に関して得られた降伏値と比較すると(表 3-2 参照)、クニボンドの方が小さい。このことは、Na 型ベントナイトがイオン交換により変質して Ca 型化した場合には、塑性状態にあるモンモリロナイト粒子が流動しやすくなることを示唆する。3.2.2(2)項では、土質工学の分野では様々な土質材料について、許容掃流応力(許容剪断応力)とその応力に等しい流水の最大許容流速が評価されていることを述べた。その評価結果に基づけば、粘土材に関する許容掃流応力は 3.23 N/m² であり、それに対する最大許容流速は 1.0 m/s であることが示されている(表 3-3 参照)。本検討では、塑性状態にあるクニボンドの降伏値(剪断応力)を求めたが、その値(表 3-10 参照)は、土質工学の分野で示される粘土材の許容掃流応力(許容剪断応力)とほぼ等価であった。したがって、1.0 m/s 以上の流速を有する流体がある場合、塑性状態にあるクニボンドについては流動が発現するものと考えられる。しかし、これに対してわが国の地下深部の地下水流速の平均的な場の評価値としては、既述したように 10^{-12} ~ 10^{-9} m/s と推測され、上述した塑性状態にあるクニボンドについて流動が発現する流体の流速(1.0 m/s)と比較してきわめて遅いものである。したがって、Na 型ベントナイトが Ca^{2+} とのイオン交換によりベントナイトのイオン型が Ca 型化した場合、変質する前と比較して塑性流動しやすくなるものの、地下深部の地下水流速のもとで流動は発現しにくいと考

えられる。なお、**図 3-21**には、得られた降伏値 τ_0 を、供試料調整に用いた溶液の pH およびイオン濃度と対比して示す。それからわかるように、クニボンドの降伏値 τ_0 は pH やイオン濃度の増加とともに低下する傾向にある。これに関しては、クニゲル V1 と同様に、DLVO 理論に基づく pH やイオン濃度と相互作用ポテンシャルの大きさの関係に従う定性的な理解と整合するものと考えられる(3.2.2(1)項参照)。

また、ゲル状態にあるクニボンドの粒子間の相互作用ポテンシャル曲線に関しては、粒子間の結合様式を**図 3-11**に示したように、面-面および面-端の二つの結合様式を想定し、それぞれについて計算した。ただし、Ca 型ベントナイトは Na 型ベントナイトと比較して、粒子層間の結合が強く、単層粒子では分散しにくいことが報告される(例えば、日本粘土学会編, 1987)。そこで、ここでは粒子が面-面および面-端のいずれの様式で結合する場合でも、積層体(単層粒子 5 層分、(Pusch, 1990))ごと粒子が剪断されることを評価するため、粒子厚さ $\delta=5$ nm として相互作用ポテンシャル曲線を計算した。この際、粒子の競合イオン濃度は、表 3-4 に示した Na^+ 濃度 5×10^{-4} mol/l $\sim 6.2 \times 10^{-1}$ mol/l の値を設定した。**図 3-22**には、計算したクニボンドの粒子間の相互作用ポテンシャル曲線を示す。その結果、得られたポテンシャル曲線に関しては、 Na^+ が 5×10^{-4} mol/l や 1×10^{-3} mol/l といった希薄な濃度条件でも第 2 極小は出現せず、第 1 極小のみ示された。したがって、この結果に基づけば、Na 型モンモリロナイトが Ca 型化した場合、ゲル状態にある粒子はイオン濃度が希薄な場合でも安定であると示唆されることから、ゲルの崩壊に帰す流動は起こりにくいものと考えられる。

3.5 Na 型モンモリロナイトゲルの熱運動に関する検討

3.3 項では、DLVO 理論によりゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子の相互作用ポテンシャルを計算し、第 2 極小で粒子が結合する場合の剪断応力を評価した。そして、その剪断応力とつり合う流体の流速を評価し、これと対比して地下深部の地下水流速は遅いことから、処分環境下でゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子の流動の発現は起こりにくいことを示した。ただし、この第 2 極小での粒子間の相互作用ポテンシャルは熱運動エネルギー(kT : k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度)と同程度であることから(北原・古澤, 1995: Goodwin and Hughes, 1992)、第 2 極小での粒子間の結合は、静水場においても熱運動によって剪断される可能性がある。そこで、本検討では、ゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子の熱運動に起因した粒子の地下水中への分散のしやすさを評価した。

分子運動論に基づけば、粒子の平均運動(熱運動)エネルギー E は次の(3-12)式で表され、上述したように、DLVO 理論により計算される粒子間の第 2 極小ポテンシャルに相当する(例えば、北原・古澤, 1995)。

$$E = \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle \quad (3-12)$$

ここで、 m : 粒子の質量(kg)、 u : 粒子の速度(m/s)であり、 $\langle \rangle$ は平均を表す。この際、平均 2 乗速度を与える意味については、粒子が熱運動する場合、粒子の速度は単一ではなく種々の速度をもつことによる。分子運動論に基づけば、質量 m の粒子に関して、 $u \sim u + du$ の範囲の速度をもって熱運動する粒子の割合 dn は、次に示す Maxwell-Boltzmann 分布式で表される(例えば、Barrow・藤代, 1990)。Maxwell-Boltzmann 分布式は、記述の式からわか

るように、温度のみの関数である。このことは、分子・粒子の速度分布は液体中および気体中でも同じであることを意味する。したがって、ここでは地下水中でゲル状態にあるモンモリロナイト粒子の熱運動に関しても、次の Maxwell-Boltzmann 分布式に従うものとして評価を行った。

$$\frac{dn}{du} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1.5} \exp\left(\frac{-0.5mu^2}{kT} \right) u^2 \quad (3-13)$$

本検討では、図 3-13 に示したモンモリロナイト粒子の第 2 極小ポテンシャル V_T をもとに、そのポテンシャルすなわち熱運動エネルギー E とつり合う粒子の速度 u を、(3-12)式より計算した。そして、(3-13)式を適用して、 u 以上の速度をもって熱運動する粒子の存在割合を評価した。

図 3-13 に示した Na 型モンモリロナイトの粒子間の相互作用ポテンシャル曲線では、 Na^+ が 5×10^{-4} mol/l および 1×10^{-3} mol/l の濃度条件で第 2 極小が示される。この結果に基づけば、Na 型モンモリロナイトの単層粒子の結合は、面-面間の粒子間距離が $h = 34.3$ nm (Na^+ : 5×10^{-4} mol/l のとき) および $h = 18.0$ nm (Na^+ : 1×10^{-3} mol/l のとき) の位置で熱運動エネルギーと均衡していると推測される。第 2 極小におけるポテンシャルの谷は Na^+ 濃度に依存して深くなり、 5×10^{-4} mol/l の場合には $V_T = 2.7 \times 10^{-21}$ J ($= 1.7 \times 10^{-2}$ eV)、 1×10^{-3} mol/l の場合には $V_T = 2.4 \times 10^{-20}$ J ($= 1.5 \times 10^{-1}$ eV) と推定される。したがって、これらの値を粒子の熱運動エネルギー E として設定し、このエネルギーとつり合う粒子の速度 u を(3-12)式より計算した。そして、上述したように(3-13)式を適用して、 u 以上の速度をもって熱運動するゲル状態にあるモンモリロナイト粒子の存在割合を計算した。この際、粒子の質量については、 $m = 1.0 \times 10^{-15}$ g (1.0×10^{-18} kg) の値を与えた。この理由として、モンモリロナイト粒子の相互作用ポテンシャル曲線の計算では、単層粒子(粒子厚さ $\delta = 1$ nm)の評価においてのみ、粒子間の熱運動エネルギーと均衡する第 2 極小が示された。また、モンモリロナイト粒子の粒径分布測定の結果に基づけば(図 3-12 参照)、粒子の大きさは 600 nm 以上のものも認められるが、ここでは粒子の熱運動のしやすさを評価することを目的に、最小サイズを参照してモンモリロナイト粒子の大きさを $600 \text{ nm} \times 600 \text{ nm} \times (\delta) 1 \text{ nm}$ ($3.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$) と仮定した。本検討では、このモンモリロナイト粒子の大きさの規定をもとに、モンモリロナイトの真密度 2.8 g/cm^3 (日本粘土学会編, 1987) を乗じて、粒子の質量 m を設定した。

表 3-11 に、Na 型モンモリロナイトの単層粒子が面-面で結合する場合、粒子間の相互作用ポテンシャルと等価とされる熱運動エネルギー E とつり合う粒子の速度 u を計算した結果を示す。それからわかるように、Na 型モンモリロナイトの単層粒子が第 2 極小で結合する粒子間の相互作用ポテンシャル $V_T = 2.7 \times 10^{-21}$ J、 $V_T = 2.4 \times 10^{-20}$ J とつり合う粒子速度は、 $u = 7.3 \times 10^{-2}$ m/s ($V_T = 2.7 \times 10^{-21}$ J のとき) および $u = 2.2 \times 10^{-1}$ m/s ($V_T = 2.4 \times 10^{-20}$ J のとき) と算定された。図 3-23 には、その粒子速度 u を超える速度を有する粒子の存在割合 n 、すなわち Maxwell-Boltzmann 分布を計算した結果を示す。その結果から、Na 型モンモリロナイト粒子の単層粒子が面-面間で結合する場合、粒子分散系の Na^+ 濃度が 5×10^{-4} mol/l の条件では、ゲル状態にある粒子の約 73% は熱運動により粒子間結合が剪断され、地下水中に分散しやすいことが示唆された。ただし、わが国の地下深部の地下水質に関する事例調査によれば、イオン濃度が低い例であっても Na^+ は 10^{-3} mol/l オーダで含まれていることが報告されることから(核燃料サイクル開発機構, 1999b)、 Na^+ 濃度が 5×10^{-4} mol/l といった希薄

な地下水条件は天然には存在しない可能性が高いと考えられる。これに対して、 Na^+ 濃度が 1×10^{-3} mol/l の条件では、ゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子の約 99 %は、逆に熱運動しにくいものと推定された。したがって、Maxwell-Boltzmann 分布式を適用した本検討の結果に基づけば、ゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子は、 Na^+ など 1×10^{-3} mol 以上の濃度で含有する一般的な深部地下水のもとでは、熱運動によって分散する可能性はきわめて低いものと推測される。

3.6 結言

本章では、流動曲線を測定や DLVO 理論を適用して、塑性状態およびゲル状態にあるモンモリロナイトの流体力学的相互作用、コロイド化学的相互作用による粒子間の剪断応力を評価した。この際の評価では、Na 型モンモリロナイト、ならびにモンモリロナイトがイオン交換によって Ca 型化した場合について評価した。そして、その剪断応力とつり合うように作用する流体の流速を評価し、地下深部で推測される地下水流速と対比して、処分環境下でのモンモリロナイト粒子の流動の発現を検討した。また、ゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子に関しては、Maxwell-Boltzmann の分布式を適用して、熱運動によって粒子間結合が剪断されて地下水中に分散する可能性についても評価した。本章における研究によって得られた結論は以下の通りである。

- (1) 塑性状態にある Na 型モンモリロナイトの剪断応力は、モンモリロナイト分散系の pH や Na^+ 濃度が高くなるにつれて小さくなり、本検討では約 30 N/m^2 から約 5 N/m^2 に低下した。また、Na 型モンモリロナイトが Ca 型化した場合には、剪断応力はより低下し、約 15 N/m^2 から約 2 N/m^2 であった。一方、土質工学の分野では、粘土の許容剪断応力(掃流応力)は 3 N/m^2 であり、この場合の最大許容流速は 1 m/s であることが報告されている。したがって、塑性状態にある Na 型モンモリロナイトおよび Ca 型化したモンモリロナイトの流体力学的相互作用による流動の発現は、 1 m/s もしくはそれより速い地下水流速によって発現すると推測される。これに対して、わが国の地下深部の地下水流速の平均的な場の値は $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ m/s}$ であることが推測されることから、処分環境下では、塑性状態にあるベントナイトからのモンモリロナイト粒子の流動の発現は起こりにくいと考えられることの知見を得た。
- (2) ゲル状態にある Na 型モンモリロナイトの粒子間結合に対する剪断応力は、競合イオンとして Na^+ 濃度が 1×10^{-3} mol/l 以下の希薄な場合、単層粒子(ラメラ層)あたり 10^{-11} N/sheet のオーダーもしくはそれ以下であることが推定された。また、この剪断応力とつり合う地下水流速は、 10^{-4} m/s のオーダーもしくはそれ以下であることが算定された。ただし、地下深部の地下水流速の平均的な場の値は、上述したように $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ m/s}$ であると推測されることから、処分環境下でゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子のコロイド化学的相互作用による流動の発現は起こりにくいと考えられる。なお、 Na^+ 濃度が 3.6×10^{-3} mol/l 以上の場合には、粒子間の凝集は安定であることが示され、ゲル構造が破壊されることにより粒子が流動する可能性は低いものと考えられる。Na 型モンモリロナイトが Ca 型化した場合には、 Na^+ 濃度が 1×10^{-3} mol/l 以下の希薄な条件でも粒子間の凝集は安定であることが示され、上記同様にゲル構造が破壊されることにより粒子が流動する可能性は低いものと考えられることの知見を得た。
- (3) ゲル状態にある Na 型モンモリロナイト粒子の熱運動に起因した地下水中への分散

のしやすさについては、競合イオンとして Na^+ 濃度が $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の条件では、粒子は熱運動により地下水中に分散する可能性があることが推測された。ただし、 Na^+ 濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合には、粒子は熱運動しにくいことが推測された(ゲル状態にある粒子の1%は熱運動により地下水へ分散する可能性がある)。これに対して、わが国の地下深部の地下水水質に関しては、 Na^+ 濃度は希薄な場合でも $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以上で含まれることが報告されている。したがって、処分環境下でゲル状態にあるモンモリロナイト粒子は、熱運動によって地下水へ分散する可能性は低いと考えられることの知見を得た。

表 3-1 モンモリロナイトの流動曲線の測定条件

ベントナイト種	粘土分散系溶液		実験 No.
	pH	イオン濃度(mol/l)	
Na 型ベントナイト (クニゲル V1 [®])	6	0.01、0.1 および 0.5	N1、N2 および N3
	9	0.01、0.1 および 0.5	N4、N5 および N6
	12	0.01、0.1 および 0.5	N7、N8 および N9

表 3-2 Na 型モンモリロナイトの降伏値

ベントナイト分散系溶液		降伏値 τ_0 (N/m ²)
pH	イオン濃度(mol/l)	
6	0.01	31.5
	0.1	25.5
	0.5	18.0
9	0.01	31.0
	0.1	16.0
	0.5	15.0
12	0.01	6.1
	0.1	6.0
	0.5	4.5

表 3-3 土質材料の許容掃流応力と最大許容流速
(土質工学ハンドブック改訂編集委員会, 1988)

材料	許容掃流応力	最大許容流速
	N/m ²	m/s
砂質土	1.27	0.45
砂質ローム	2.35	0.60
ローム	3.14	0.70
粘土ローム	5.29	0.90
粘土	3.23	1.00
砂混じり粘土	14.7	1.20
頁岩および硬質地層	32.3	1.80
細かい砂利	3.63	0.75
小石に均質ローム混合	17.6	1.10
小石に均質シルト混合	20.6	1.20
大きい砂利	14.7	1.20
小石および礫	44.1	1.50

表 3-4 モンモリロナイトゲルの粒子間の相互作用ポテンシャル計算での
Na⁺イオン濃度の設定

	ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4
mol/l	5×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	3.6×10 ⁻³ ¹⁾	6.2×10 ⁻¹ ²⁾

¹⁾: 地層処分システムの性能評価で設定される降水系地下水の代表値(核燃料サイクル開発機構, 1999d)を参照

²⁾: 地層処分システムの性能評価で設定される海水系地下水の代表値(核燃料サイクル開発機構, 1999d)を参照

表 3-5 モンモリロナイト粒子の物性値

物性	データ	出典
表面(ゼータ)電位	-40 mV (粒子の面のゼータ電位) -40 mV (粒子の端のゼータ電位)	Kuno et al., 2002
Hamaker 定数	0.9×10^{-20} J (SiO ₂ /水系) 3.6×10^{-20} J (Al(OH) ₃ /水系) 4.1×10^{-20} J (SiO ₂ -Al(OH) ₃ /水系)	Visser, 1972
粒子の厚さ	1 nm	足立・岩田, 2003

表 3-6 モンモリロナイトの粒子間剪断応力とつり合う流速計算における各パラメータ値

パラメータ	設定値	
Na ⁺ 濃度	5×10^{-4} mol/l	1×10^{-3} mol/l
第 2 極小における粒子間距離	34.3 nm	18.0 nm
粒子間結合の剪断応力 τ_c	5.4 N/m ²	37.4 N/m ²
単層粒子あたりの剪断応力 τ_c	2.0×10^{-12} N/sheet	1.4×10^{-11} N/sheet
粒子の軸比 f	600	
モンモリロナイト粒子の固有粘度 $[\eta]$	407.9	
モンモリロナイトゲルの固相率 ϕ	0.07	
モンモリロナイト粒子の粘性率 η	3.0×10^{-2} Ns/m ²	
粒子 ¹⁾ を球状に仮定したときの半径 a の推算値	170 nm	
剪断応力につり合う流体の流速 U	1.5×10^{-5} m/s	1.0×10^{-4} m/s

1): モンモリロナイト粒子 600 nm×600 nm×1 nm を仮定

表 3-7 ベントナイトの化学的特性(前田ほか, 1998)

	クニゲル V1	Ca 型化 クニゲル V1	クニボンド
pH	10.1	9.4	9.5
陽イオン交換容量(meq/100g)	59.9	60.8	86.5
浸出陽イオン量 (meq/100g)	Na ⁺	53.9	18.1
	K ⁺	1.4	2.4
	Ca ²⁺	48.5	74.2
	Mg ²⁺	7.4	8.1
主要鉱物組成(%)	モンモリロナイト	50	— ¹⁾
	石英	35	— ¹⁾

¹⁾: Ca 型化クニゲル V1 に対して具体的に数値は得られていないが、X 線回折分析の結果からクニゲル V1 と比較して変化が少ないことが確認されている。

表 3-8 含水比にともなうベントナイトの物理的状態の変化

ベントナイト	液性限界 ^{†3-3}	塑性限界 ^{†3-4}	塑性指数 ^{†3-5}
クニゲル V1 (2.70 g/cm ³) ¹⁾	419.2 %	18.4 %	400.8 %
Ca 型化クニゲル V1 (2.70 g/cm ³) ¹⁾	121.0 %	23.9 %	97.1 %
クニボンド (2.64 g/cm ³) ¹⁾	144.5 %	63.9 %	80.6 %

¹⁾: 各ベントナイト種の粒子真密度

^{†3-3} 土や粘土のコンシステンシーを表す指標の一つであり、土や粘土が液体状から塑性状に移る境界の含水比をいう。

^{†3-4} 塑性状にある土や粘土が、含水比が低下することによって固体状に移る境界の含水比をいう。

^{†3-5} 液性限界から塑性限界を引いた値を塑性指数といい、塑性を示す含水比の範囲を示す。

表 3-9 変質ベントナイトの流動曲線の測定条件

ベントナイト種	粘土分散系溶液		実験 No.
	pH	イオン濃度(mol/l)	
Ca 型ベントナイト (クニボンド®)	6	0.01、0.1 および 0.5	C1、C2 および C3
	9	0.01、0.1 および 0.5	C4、C5 および C6
	12	0.01、0.1 および 0.5	C7、C8 および C9

表 3-10 クニボンドの降伏値

pH	ベントナイト分散系溶液		降伏値 τ_0 (N/m ²)
	pH	イオン濃度(mol/l)	
6		0.01	15.0
		0.1	4.9
		0.5	7.5
9		0.01	6.0
		0.1	5.0
		0.5	3.0
12		0.01	1.8
		0.1	1.9
		0.5	1.8

表 3-11 モンモリロナイトの単層粒子の熱運動に関する計算パラメータと計算結果

パラメータ	設定値および計算結果	
Na ⁺ 濃度	5×10 ⁻⁴ mol/l	1×10 ⁻³ mol/l
第2極小での粒子間ポテンシャル V_T	2.7×10 ⁻²¹ J	2.4×10 ⁻²⁰ J
質量 m	1.0×10 ⁻¹⁸ kg	
粒子間ポテンシャルと つり合う粒子速度 u	7.3×10 ⁻² m/s	2.2×10 ⁻¹ m/s
u 以上の速度で熱運動する 粒子の割合 n	73 %	1 %

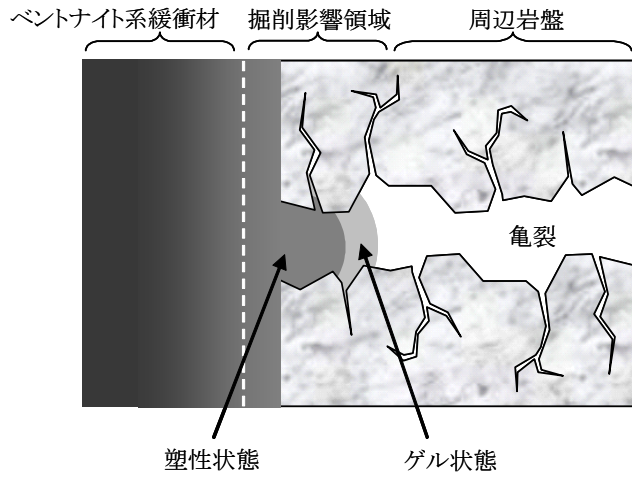


図 3-1 ベントナイトの周辺岩盤亀裂への侵入の模式図(Pusch, 1983 を修正)

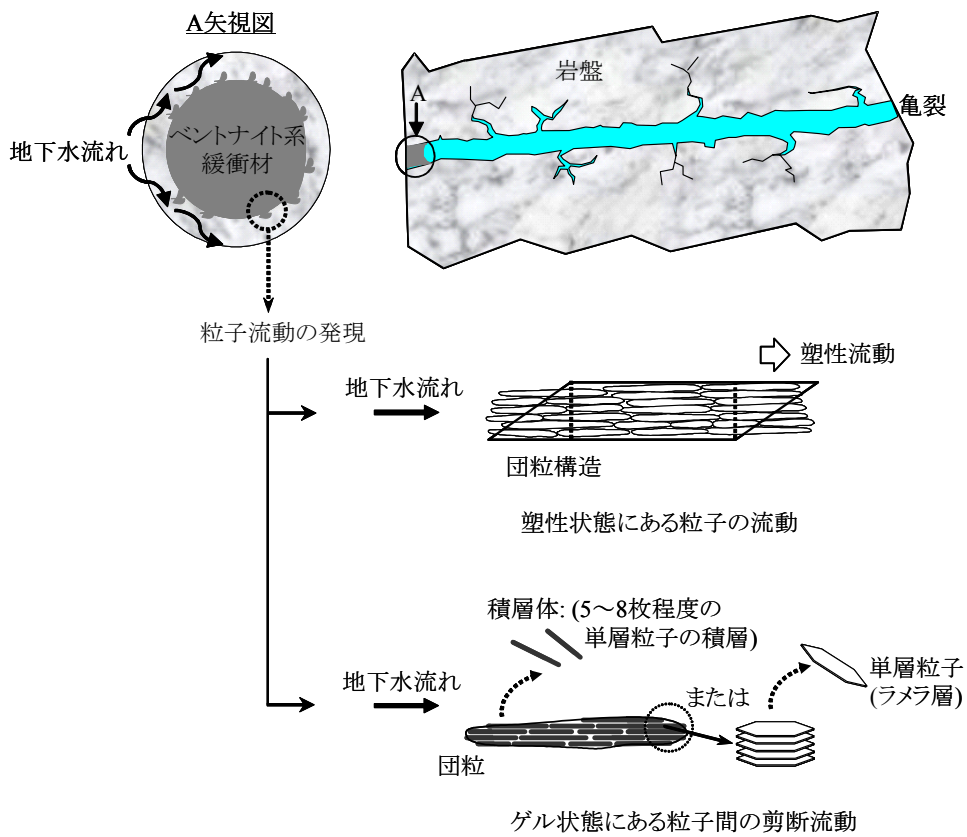


図 3-2 地下水流れによる粒子の流動に関する概念図

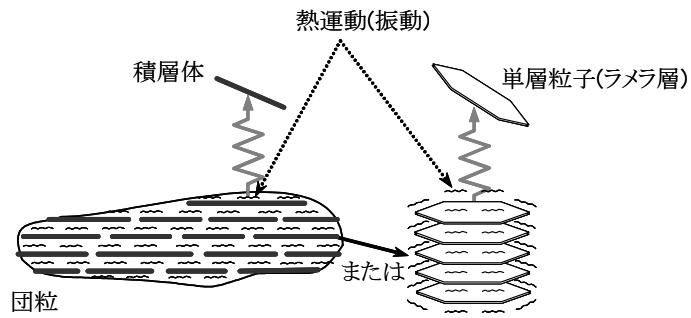
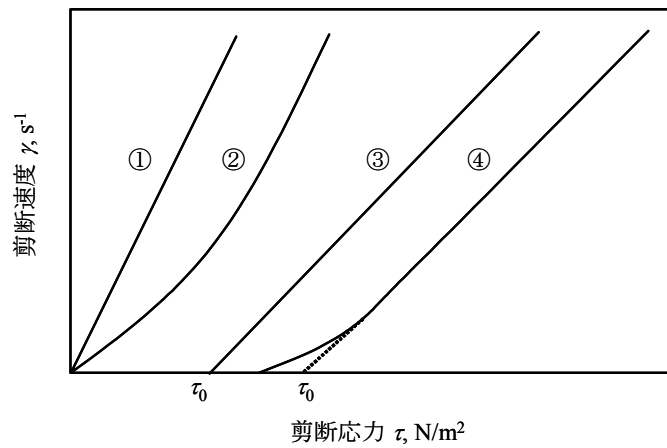


図 3-3 熱運動による粒子の地下水への分散に関する概念図



①: ニュートン流動, ②: 擬塑性流動, ③: 理想塑性流動, ④: ビンガム塑性流動

図 3-4 粘土に関する流動曲線の例(日本粘土学会編, 1987)

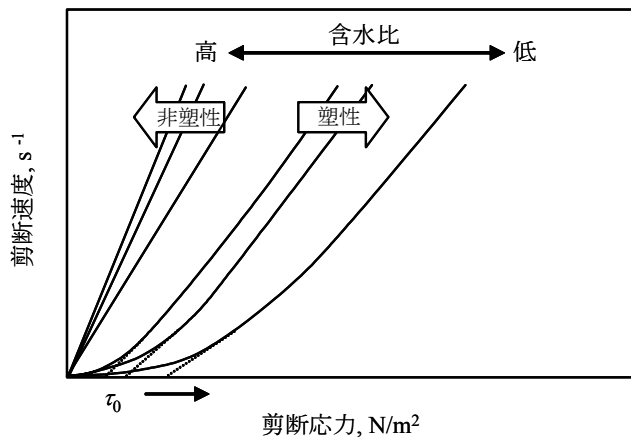


図 3-5 含水比にともなう粘土の降伏値の変化

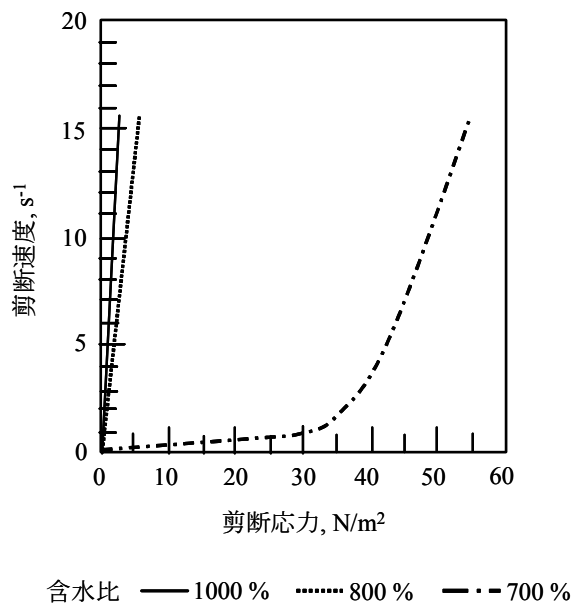
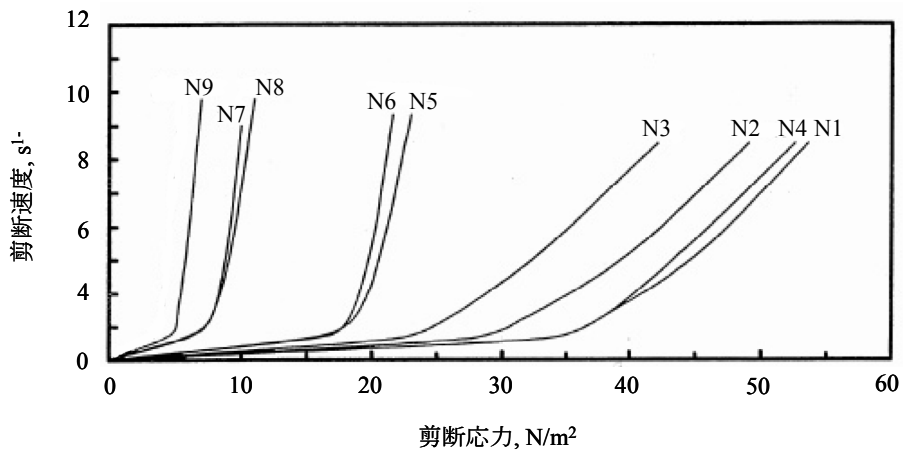


図 3-6 含水比にともなう Na 型モンモリロナイトの流動曲線の変化



N1: pH 6, 0.01 mol/l, N2: pH 6, 0.1 mol/l, N3: pH 6, 0.5 mol/l
 N4: pH 9, 0.01 mol/l, N5: pH 9, 0.1 mol/l, N6: pH 9, 0.5 mol/l
 N7: pH 12, 0.01 mol/l, N8: pH 12, 0.1 mol/l, N9: pH 12, 0.5 mol/l

図 3-7 Na 型モンモリロナイト(含水比 700%)の流動曲線

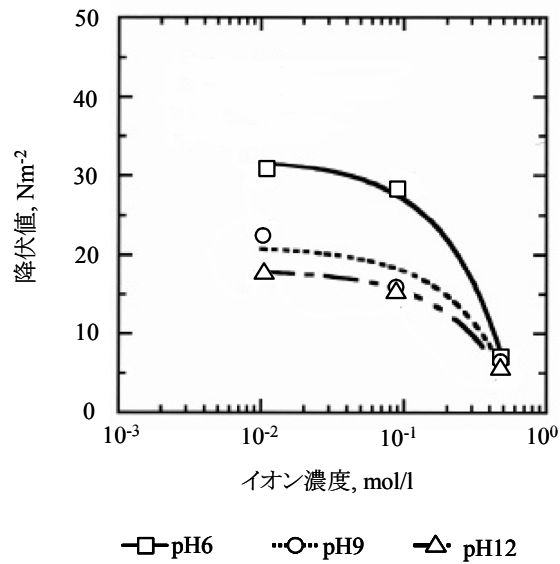


図 3-8 pH およびイオン濃度の変化にともなう Na 型モンモリロナイトの降伏値

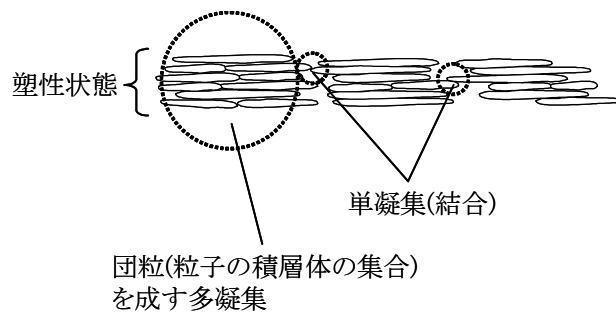


図 3-9 ベントナイト(モンモリロナイト)の粒子凝集

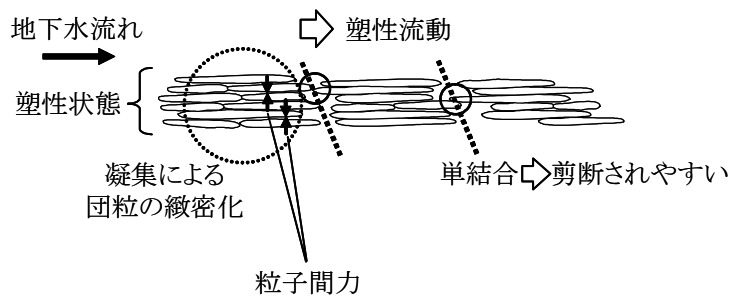


図 3-10 モンモリロナイトの粒子間結合の剪断の模式図

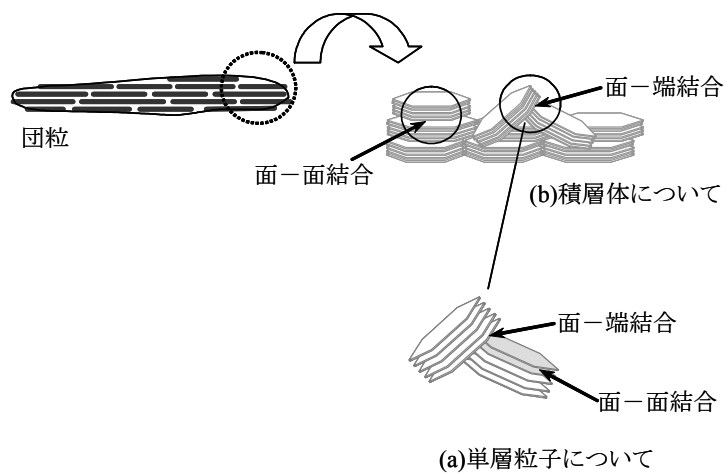


図 3-11 モンモリロナイト粒子の結合様式

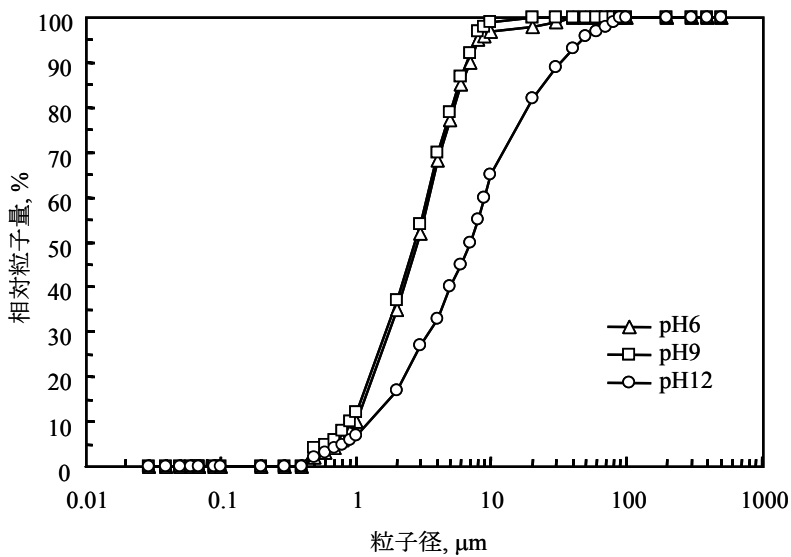


図 3-12 モンモリロナイト粒子の粒径分布の測定結果
(粒子分散溶液 NaCl 濃度: 10 mmol/l)

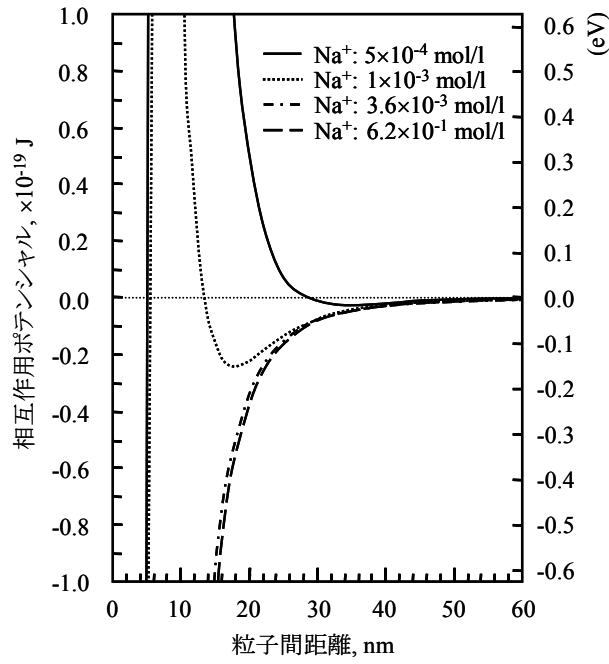


図 3-13 モンモリロナイト粒子の面-面間の相互作用ポテンシャル曲線

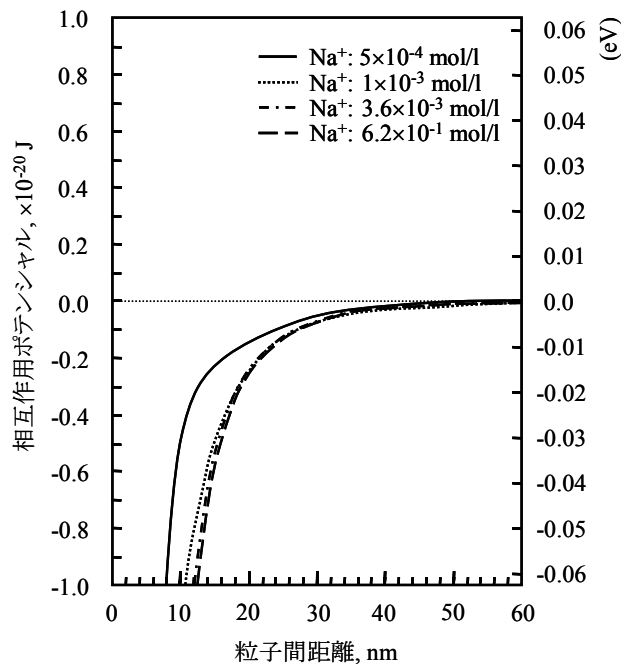


図 3-14 モンモリロナイト粒子の面-端間の相互作用ポテンシャル曲線

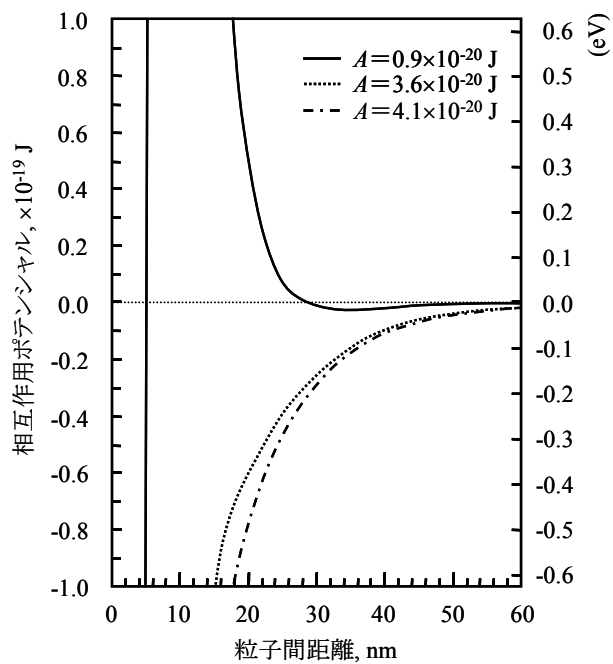


図 3-15 Hamaker 定数によるモンモリロナイト粒子の面-面間の相互作用ポテンシャル曲線の変化

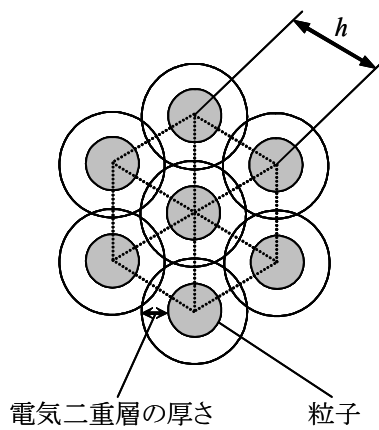


図 3-16 粒子の凝集構造の模式図(中村・館, 1997)

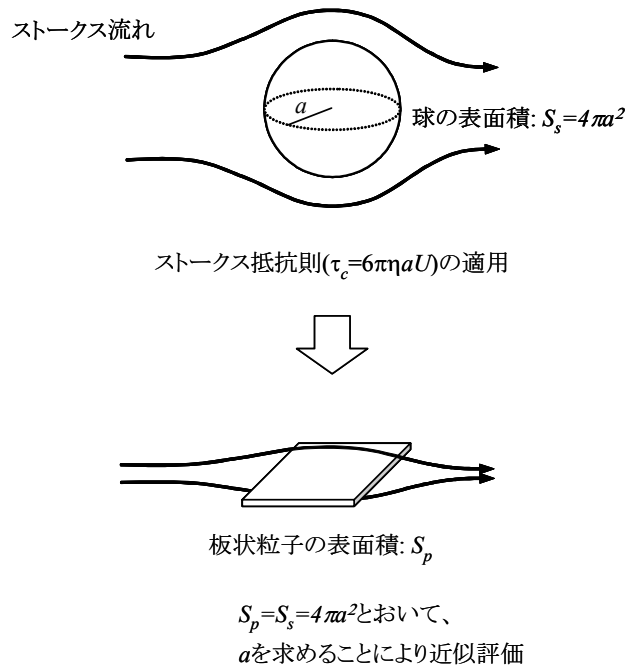


図 3-17 Stokes 抵抗法則の板状粒子への適用に関する概念図

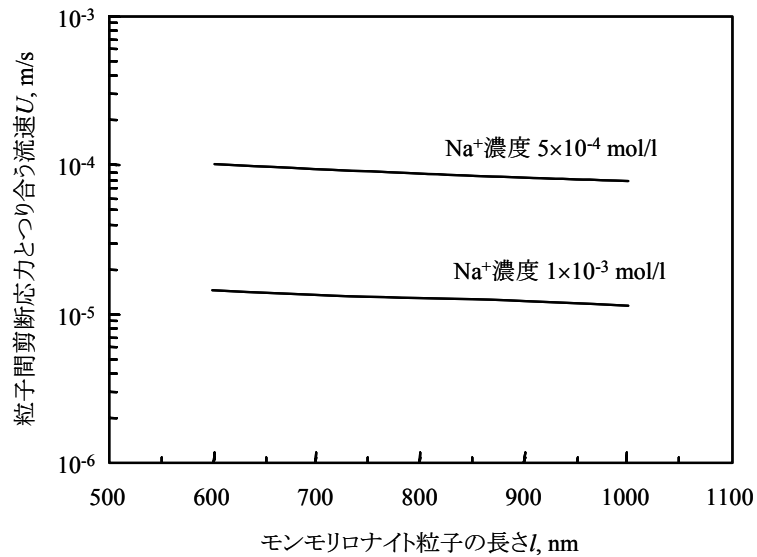


図 3-18 モンモリロナイト粒子の大きさに依存した粒子間剪断応力とつり合う流体の流速

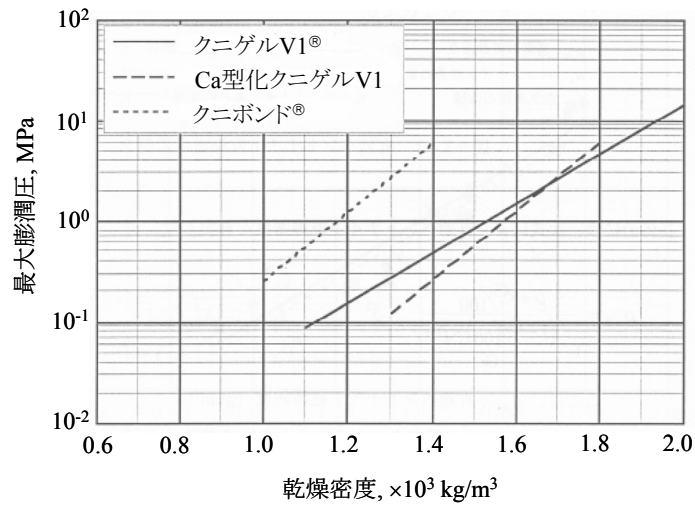


図 3-19 ベントナイトの最大膨潤圧の比較(前田ほか, 1998)

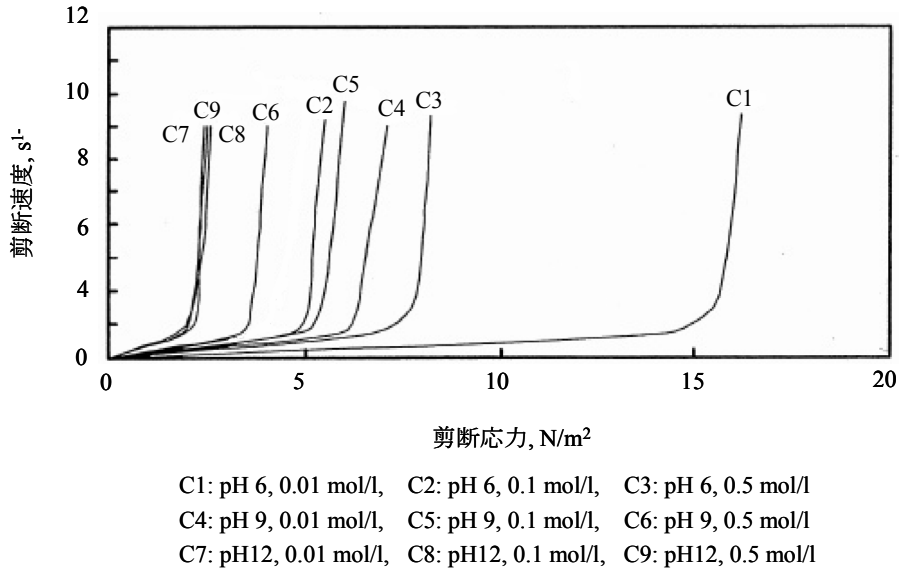


図 3-20 クニボンド(含水比 550%)の流動曲線

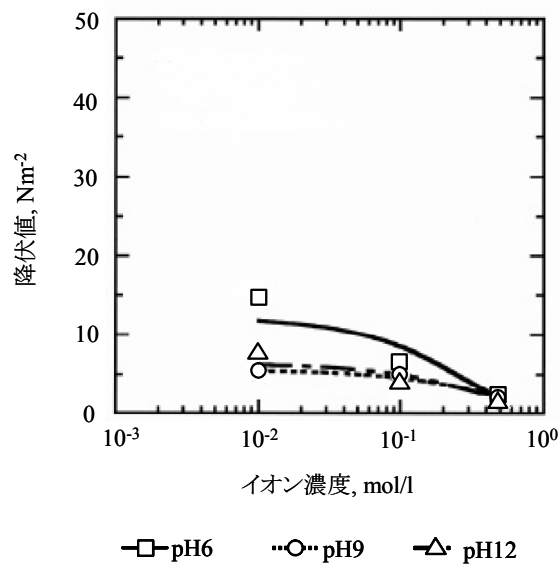


図 3-21 pH およびイオン濃度の変化にともなうクニボンドの降伏値

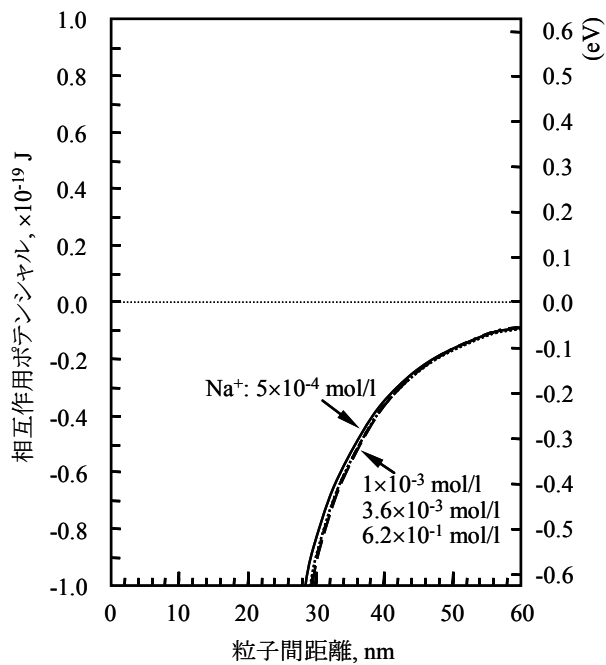


図 3-22 クニボンドの粒子間の相互作用ポテンシャル曲線

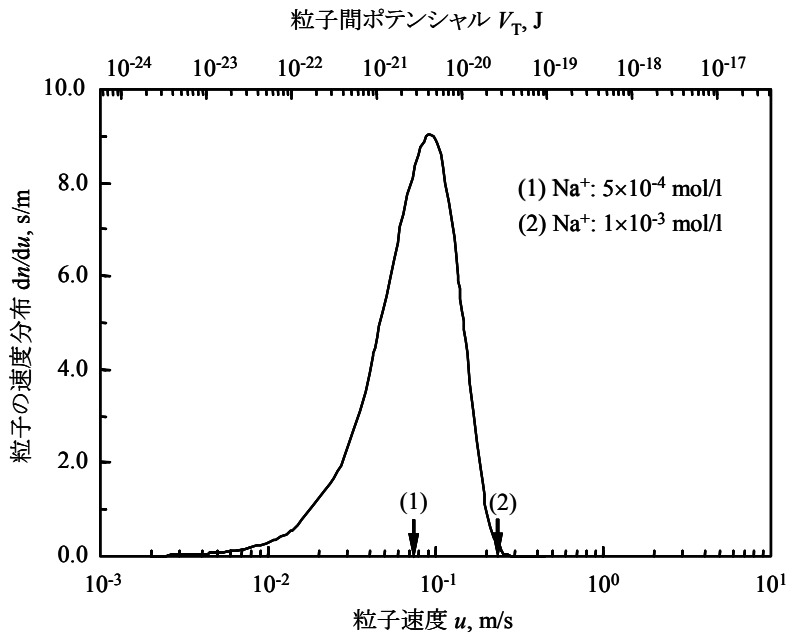


図 3-23 分子運動論に基づくモンモリロナイト粒子の速度分布

第4章 核種のコロイドへの収着に関する分配係数設定モデルの妥当性

4.1 緒言

第2章および第3章では、高レベル放射性廃棄物の地層処分環境におけるコロイドの挙動に関して、人工バリア側に着目して未だ明確な知見が得られていないベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果と、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトの流動性および熱運動について検討した。第2章では、ベントナイト系緩衝材中の間隙構造はモンモリロナイトの部分密度に依存して狭隘化することから、これによりコロイドが物理的に濾過されることを示した。また、コロイド粒子は緩衝材の間隙水組成(イオン濃度)のもとでは凝集しやすく、かつモンモリロナイトにも収着しやすいことを示した。第3章では、ベントナイト系緩衝材中の主要なモンモリロナイトは、地下深部の地下水流速のもとでは、流体力学的相互作用やコロイド化学的相互作用による流動の発現は起こりにくいことを示した。また、わが国の一般的な地下深部の地下水組成のもとではゲル状態にあるモンモリロナイトの粒子は安定であり、熱運動に起因して粒子が地下水中に分散する可能性も低いことを示した。

一方、地層処分の環境として天然バリア側に着目すると、地下水中にコロイドは存在するにもかかわらず、安全評価のレファレンスケースの解析ではイオン形態の核種の移行のみが評価され(核燃料サイクル機構, 1999d)、コロイドの影響については考慮されていない。しかし、実験室やフィールドにおける研究では、核種がコロイドに収着して擬似コロイドを形成した場合、その移行はイオン形態のときと比較して促進されることが観測されている(例えば、Nagasaki et al., 1994b : Kersting et al., 1999)。移行が促進される理由として、核種がイオン形態の場合には、亀裂表面から岩石基質部へ拡散し、基質部内の鉱物粒子に収着するなど移行遅延を受けるが、コロイドに収着した場合には、コロイド自体の大きさや、一般に岩石表面と同じ負電荷を有することなどから、岩石基質内への拡散が起こりにくくなるためと考えられる。また、HDC現象(Small, 1974)として、コロイドは亀裂中の流体の流速分布のうち速い流れを有する中心部に集まりやすいことに起因し(図 1-7 参照)、地下水の平均流速よりも速く移行することなどの影響も考えられる。その一方、コロイドは岩石亀裂内で化学的な影響によって深層濾過され(注釈^{†2-1}参照)、移行が抑制されるといった現象も確認されている(例えば、Chinju et al., 2001a)。

したがって、天然バリア中での核種移行評価に関しては、イオン形態での核種の移行と併せて、核種を収着したコロイド(擬似コロイド)の移行を評価することが必要であると考えられる。イオン形態の核種と核種を収着したコロイドの移行を併せて評価するモデルに関しては、Hwang et al.(1990)、Grindrod and Worth (1990)、Smith(1993)などが報告している。また、Nagasaki et al.(1994a)は、核種を収着したコロイドが岩石亀裂中を移行する過程で濾過効果を受けることをさらに考慮したモデルを提案している。これらのモデルでは、核種のコロイドへの収着現象に関して分配係数を設定することによって評価している。評価に際しては、核種のコロイドへの収着現象は可逆かつ瞬時平衡を仮定している。この考え方は、現在、諸外国でもコロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルの開発において代表的な概念となっている。しかし、核種のコロイドへの収着現象を分配係数により普遍的に評価が行い得るかについては、直接実験に基づき確認された例はほとんどない。また、上

記モデルでは、核種のコロイドへの収着による分配現象は瞬時平衡であることを仮定しているが、近年、実験室における研究では、核種のコロイドへの収着は、核種によって迅速あるいは緩慢に起こることが確認されている(Missana and Geckeis)。したがって、収着反応を瞬時平衡または速度論を扱い評価するかにより、コロイドの影響を考慮した核種移行に関する評価結果は有意に異なることが考えられる。このため、分配係数を設定するモデルに関しては、直接実験に基づきその妥当性を確認するとともに、核種のコロイドへの収着分配を瞬時平衡または速度論を扱い評価するかの検討も必要と考えられる。

本章では、地層中の物質移行評価の観点から、コロイドの影響を考慮した核種移行評価に関して、核種のコロイドへの収着すなわち擬似コロイド形成を分配現象(分配係数)により評価することの妥当性、ならびにモデルの適応性を評価した。このため、まずは分配係数の概念および適用範囲を精査した。そして、実験室やフィールドにおける核種およびコロイドの移行実験を例に、核種のコロイドへの収着実験より得られた分配係数を設定した解析を通し、分配係数設定の妥当性ならびにモデルの適応性について検討した。解析においては、分配現象を瞬時平衡または速度論を扱うことによる解析結果への応答も考察した。この際、速度論に関する評価は、Henry 則に従い収着分配現象における反応速度定数を導出し、その値をモデル解析において取り扱うことによって分配係数設定モデルの妥当性について議論した。

4.2 分配係数の概念

高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する研究では、地下水中に溶出した核種の移行は、地下水による移流・分散と、核種の濃度勾配による拡散を合わせ、ベントナイト系緩衝材や天然バリア(岩石など)に収脱着することを評価する。核種の移行は、この収脱着現象により、地下水の移行速度と比較して遅延を受けると考えられている。モデル評価上、収脱着現象に関しては、地下水-固相(緩衝材および岩石)への分配としてとらえ、分配平衡が瞬時かつ可逆的に起こり、収着量は飽和しないと仮定し、その平衡を表す収着平衡分配係数(K_d)を用いて核種移行が評価される。この考え方を、分配係数設定モデルと呼ぶ。しかし、実際の核種の収着現象に関しては、緩衝材や岩石の表面は物理的および化学的に不均質であり、この界面で起こる収着反応は不均一反応であると考えられる。このため、分配係数設定モデルによる収着現象の記述や解釈の妥当性、実験により測定された分配係数値の信頼性、分配係数設定モデルに基づく核種移行評価のフィールド実験への適用性などについて、これまで多くの議論がなされている(OECD/NEA, 1992)。したがって、コロイドの影響を考慮した核種移行に関しても、核種のコロイドへの収着現象を分配係数設定モデルにより評価するにあたっては、その適応性を示すことが重要と考えられる。

4.2.1 収着分配現象(朽山ほか, 1998)

地層中の粘土、酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機物、またそれらのコロイドなどは、金属イオンやその他の溶質を収着する能力を有している。収着とは、固液界面近傍に溶質が蓄積する現象を指し、この蓄積が二次元的領域すなわち面に対して起こる場合には吸着(adsorption)、三次元的領域すなわち体積領域に対して起こる場合には吸収(absorption)と呼ばれる。多くの場合は、そのいずれかを特定できないため、両者を含む収着(sorption)という用語が用いられる(Stumm and Morgan, 1996)。溶質が地層中を移行する際には、様々な収

着現象が遅延効果を与えると考えられるが、地層の複雑さや不均質性から考えて、それぞれを区別して遅延効果を評価することは非常に困難である。そこで、Burkholder et al.(1976)は、次のような現象をまとめて収着とし、その相互作用の強さの程度を経験的平衡定数として収着分配係数を用いて表すことを提案した。

- ① 吸着:
固相表面において起こる注目物質の蓄積
- ② イオン交換:
注目イオンが収着して、他のイオンがそれと等しい電荷量だけ脱着する反応
- ③ 濾過:
媒体を通過するときに起こる注目物質の界面への蓄積
- ④ 沈澱の生成と溶解:
注目物質を含む塩の固相としての析出および溶解
- ⑤ 鉱化作用:
析出した沈澱の結晶化

実際には、上記のうち、濾過は溶液の移行にともなって起こる動的現象であり、沈澱や鉱化では固体相が新たに生成する。一方、収着分配係数の考え方は、反応前後で変化しない固液界面近傍への溶質の分配平衡を基礎としている。したがって、上記のうち③～⑤は収着分配とは別に扱うべき現象と考えられるため、①および②に記した現象を収着分配係数を用いて表すこととしている。

①および②の現象は、次のような相互作用により起こると考えられる(Stumm and Morgan, 1996)。

- (i) 表面錯生成:
固体表面の原子または原子団と溶質との間の配位結合形成
- (ii) 電氣的相互作用:
固体表面の電荷の影響による界面近傍へのイオンの分布(電気二重層へのイオンの取り込み)
- (iii) 物理吸着:
固体表面と溶質との間の双極子間相互作用などの van der Waals 力、水素結合形成、疎水性分子の水からの排除効果などによって起こる界面近傍の蓄積

すなわち、固体表面には結合不飽和な原子や原子団または過剰電荷があり、これにより溶質は界面近傍に蓄積すると考えられる。

収着をもたらす原子、原子団および表面電荷を収着サイトと呼び、これを \bar{S} で表すと、溶質に関する副反応がない場合の収着反応は、次のように表すことができる。



または



ここで、上バーはその化学種が界面近傍にあることを示している。(4-1)式は、上記(i)や(iii)

の相互作用に対応しており、(4-2)式は(ii)に対応している。(4-2)式の破線は、収着種は表面の収着サイトと個別の結合をするのではなく、クーロン力により束縛されていることを表す。したがって、この式は表面荷電により形成されている電気二重層に収着したイオンMが取り込まれることにより、それまで電気二重層にあった他のイオンAが溶液中に放出されること、いわゆるイオン交換反応が起きていることを示す。

ここで、イオン交換反応にともなう自由エネルギーの変化が、反応の進行度によらず一定であると仮定すると、この反応平衡には質量作用則が適用できて、平衡組成を次のように平衡定数を用いて表すことができる。

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \frac{[\overline{SM}]}{[\overline{S}][M]} \quad (4-3)$$

$$[\overline{S}]_T = [\overline{SM}] + [\overline{S}] \quad (4-4)$$

または、

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \frac{[\overline{S--M}][A]}{[\overline{S--A}][M]} \quad (4-5)$$

$$[\overline{S}]_T = [\overline{S--M}] + [\overline{S--A}] \quad (4-6)$$

ここで、上バーが付いているものは、界面近傍領域におけるその化学種の密度を表しており、 $[\overline{S}]_T$ は単位界面近傍領域あたりの総収着容量を表している。すなわち、これらの式では、界面近傍領域にある化学種の活量はその領域における化学種の密度に比例することを仮定している。界面近傍への溶質の蓄積を(4-3)式および(4-5)式により表すモデルはそれぞれ、Langmuir型吸着モデルまたはイオン交換モデルと呼ばれている。収着の ΔG^0 が一定にならない原因としては、収着媒体が不均質で異なる種類の収着サイトから成っていることや、隣り合う収着サイト同士の相互作用などのため、収着が反応の進行につれて起こりにくくなること、あるいは表面の電荷密度が反応進行とともに変化して、これが ΔG^0 に寄与することが挙げられ、収着の ΔG^0 が正規分布(すなわちKが対数正規分布)しているモデルはFreundlich型吸着モデルと呼ばれる。このような場合も、限られた進行度の範囲では ΔG^0 を近似的に一定とみなして、収着を(4-3)式または(4-5)式で表すことができると考えられる。このような場合には、注目している化学種の界面近傍領域における密度と溶液中の濃度の比は、次式のように表される。

$$K_d^* = \frac{[\overline{SM}]}{[M]} = K[\overline{S}] = K([\overline{S}]_T - [\overline{SM}]) \quad (4-7)$$

または

$$K_d^* = \frac{[\overline{S--M}]}{[M]} = K \frac{[\overline{S--M}]}{[A]} = K \frac{([\overline{S}]_T - [\overline{S--M}])}{[A]} \quad (4-8)$$

$[\overline{S}]_T$ や $[A]$ は pH やその他の溶液条件により変化し、 $[\overline{S}]$ や $[\overline{S--M}]$ は反応の進行度により変化するので、 K_d^* は定数ではない。しかし、溶液条件が一定で、大過剰の収着サイトに対してごく微量の溶質が収着する場合には、 $[\overline{S}]$ や $[\overline{S--M}]$ は $[\overline{S}]_T$ にほぼ等しく、 $[A]$ もほぼ一定であるので、 K_d^* は条件によりほぼ一定となる係数とみなすことができる。この場合には、溶質は大過剰に収着サイトを含む媒体に溶け込むと考えていることになり、 K_d^* は溶液との間の溶質の分配平衡を表す係数となる。これは丁度、液体に対する気体の溶解量と圧力との関係を表した Henry 則(例えば、Mantell, 1951)と同じ関係を与えるので、この型の収着は Henry 型の収着と呼び、この場合の K_d^* を収着分配係数と呼んでいる。すなわち、収着分配係数の概念は、次のような仮定を含んでいる。

- (a) 収着の反応自由エネルギーは一定である。
- (b) 収着サイトは大過剰にあり、サイトの飽和の影響はない。
- (c) 収着時の溶液条件は一定とする。
- (d) 収着反応は(4-1)式または(4-2)式のいずれかにより表される(上述した(i)~(iii)のいずれかの収着機構が支配的に起こっている)。

また、質量作用則の適用においては、界面近傍領域における化学種の密度が定義でき、活量はこれに比例するとしたので、次のような仮定がなされることになる。

4.2.2 分配係数の定義(析山ほか, 1998)

収着に関する相互作用は、固体と水の接触により固体表面や近接している水の構造に変化がないならば、前述した(i)や(iii)のように固体表面そのもので起こるか、(ii)のように固体表面から原子やイオンの大きさの数倍程度以下(数 nm 以下)の領域で起こると考えられる。しかし、実際には、固体と水が接触してできる界面近傍の領域は、固体表面の水の親和性および固体構造の柔軟性に従って、二次元(面)的領域になったり、三次元(体積)的になったりする。すなわち、固体骨格が水を浸透させず容易に変形しない構造を有している場合には、界面近傍領域は、微小クラックの内壁面や微粒子表面などの固体表面に接する層領域になる(核種の岩石への収着はこの例に含まれる)。これに対して、固体骨格が親水性の網目状や層状の隙間をもち、可変可能な構造を有している場合には、これらの網目間や層間に水が固体骨格を変形させながら浸透する。どの程度の水が浸透できるかは、固体骨格の親水性と網目骨格や層状構造の柔軟性(膨潤性)のバランスで決まる。この領域の水は膨潤圧の影響を受けて、バルクの水相とは異なる性質をもつことになり、水と固体骨格が均一に混ざり合ったゲル相が形成されると考えられる。このような場合の収着は、バルクの水相とゲル相の間の分配となる(ベントナイト系緩衝材の間隙中の核種の収着は、この例に含まれる)。

このように、収着の起こる場である界面の面積あるいは界面近傍の領域の体積を特定することは困難であるが、いずれの場合においても、物理的性状(微粒子のサイズ、微小クラ

ックの大きさと分布、網目や層の間隔など)が一定の均一な固体については、バルク溶液がアクセスできる界面の面積または界面近傍領域の体積は固体の質量に比例すると考えられる。そこで、収着現象を観測する際には、界面近傍領域における化学種の密度の代わりに、界面近傍に蓄積した物質質量を固体質量で割った見かけの濃度 S_M を用い、これを固相濃度と呼んでいる。

$$\text{固相濃度} = \frac{\text{界面近傍に蓄積した溶質の量}}{\text{界面を与えた固体の質量}} \quad (\text{mol/kg}) \quad (4-9)$$

この固相濃度(見かけの密度 S_M)は、その化学種の界面近傍領域における密度($\overline{[SM]}$ や $\overline{[S--M]}$)に比例すると考えることができ、界面の活量の代わりに用いることができる。一方、バルク溶液中の注目溶質の濃度 C_M は、溶液の条件が一定であれば、その溶質の特定の化学種の濃度(M)に比例する。この場合の比例係数は、酸化還元や錯生成などの副反応により決まる。したがって、注目溶質の分配比は次式に示すように、(4-7)式および(4-8)式の K_d^* と比例関係にあり、条件により一定とみなすことができる。

$$K_d = \frac{S_M}{C_M} [(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) = \text{m}^3/\text{kg}] \quad (4-10)$$

これが一般に用いられている収着分配係数の定義である。

固相濃度の定義において注意すべき点は、この定義は、収着物質が固体中に均一に溶解していることを表しているものではなく、固体質量と界面の面積または界面近傍領域の体積との比が一定であることを前提としてなされている点である。一方、実際に収着媒体となる固体は、化学式のみでその性質が表されるものではなく、地層処分の性能評価の観点からは、ベントナイト(モンモリロナイト)や岩石、さらにはコロイド粒子のような物理的性状をも問題とする物体である。一般に固体の物理的性状の変化は、固体の質量と界面の面積または界面近傍領域の体積との比の変化にともなうので、これは直接分配係数 K_d の値の変化につながる。したがって、収着分配係数の概念には、前述した(a)~(d)の仮定の他に、さらに固相濃度に関して以下のような仮定も含んでいる。

- (e) 界面およびその近傍の物理的および化学的性質は時間とともに変化しない。
- (f) 界面の面積または界面近傍領域の体積と固体の質量との間には比例関係があり、この比は一定である。

(e)の仮定は、結晶化(鉱化)のように長期にわたって起こる固体そのものの変化は、(4-10)式で表されるように分配により一定の係数を与えられるとする収着分配係数の概念で取り扱える範囲を超えていることを意味している。

このように、地層処分研究では、分配係数の定義や適応性に関して議論されてきた。その結果、核種移行に関する予測評価において、核種のベントナイト(モンモリロナイト)や岩石への収着分配平衡の可逆性、即時性(瞬時平衡)の仮定がどの程度の時間範囲で問題になるかを知る必要があるが、地層処分の安全評価は超長期に及ぶことから特段に問題にな

ることではないと考え、収着分配係数 K_d を設定したモデルの適用は妥当であると考えられている(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。一方、コロイドの影響を考慮した天然バリア中の核種移行評価に関しては、核種のコロイドへの分配係数を設定するモデルが報告されているが、このモデルの適用性についてはまだ評価されていない。本検討では、後述のように、実験室やフィールドにおける核種およびコロイドの移行実験を例に、核種のコロイドへの収着実験より得られた分配係数を設定した解析評価を行い、コロイドの影響を考慮した核種移行評価に関して分配係数設定モデルの妥当性ならびに適応性を検討した。

4.3 核種のコロイドへの分配係数設定モデルのカラム実験系への適応

核種およびコロイドの移行実験ならびに分配係数の測定を行い、この際の移行実験の結果を分配係数を設定することにより解析し、核種のコロイドへの分配係数設定モデルの適応性を評価した。実験では、地下水中のコロイドに関してはシリカや粘土類が主であることから(Degueldre et al., 1996)、粘土系コロイドを取り扱うこととして、ここでは市販のベントナイトの粉末を用いて調製した粘土コロイドを供した。ただし、ベントナイトに関しては不純物を多く含むため、本実験では不純物の影響を除外して評価を行いやすいよう、ベントナイトの主要成分であるモンモリロナイト($\text{Na, Ca}_{1/2}$)_{0.33}($\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}$) $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ を高純度(>99%)で含有するクニミネ工業(株)製クニピア F[®]を用いることとした。クニピア F を使用することに関しては、第3章では処分環境下ではモンモリロナイト粒子の流動の発現は起こりにくいことを示したが、地層処分研究の観点からは、核種を収着したモンモリロナイト粒子の移行挙動に関する知見を得ることは、安全評価の議論の備えとして意義を有するものと考えられる。また、核種のトレーサとしては Cs を供した。この選定理由は、Cs は粘土鉱物への収着が特異収着であることが報告されており(西牧, 1977)、収着現象を分配係数設定モデルにより普遍的に評価し得るかの検討には適しているものと考えた。よって、本検討では、モンモリロナイト粒子(コロイドととして)および Cs を用いて、核種およびコロイドの移行実験を行った。実験系に関しては、単一亀裂を加工した岩石を充填するカラムを用いた。分配係数の測定は、バッチ式収着実験より行った。このときの収着実験では、核種のコロイドへの収着分配現象に関する反応速度定数についても評価した。

4.3.1 カラム実験の方法

(1) 供試材

(a) コロイド

本実験では、モンモリロナイトコロイドは、クニピア F を蒸留水に 10 mg/l の割合で分散させ供試料とした。分散液の pH は 7.4 であった。この際、クニピア F(モンモリロナイトコロイド)に関する上記分散濃度に関しては、分散濃度が高い場合には粒子が凝集しやすいことや、後述の移行実験における ICP 質量分析法によるモンモリロナイト粒子(コロイド)の濃度分析下限を勘案した事前の検討により決定した。

(b) トレーサ

核種のコロイドとしての Cs に関しては、CsCl(純正化学(株)製特級試薬)を用いて、試験溶液中の Cs 濃度を 7.5×10^{-7} mol/l (= 100 $\mu\text{g/l}$) に調製したものを供した。この際の Cs の濃

度条件は、モンモリロナイトコロイドの分散溶液に Cs を加えた際のコロイドの凝集性、また上記同様に、ICP 質量分析法の分析下限を勘案した事前の検討に基づき決定した。

(c) 岩石

わが国の地質環境として岩種の情報を整理すると、結晶質岩と堆積岩とに大別される。本実験では、岩石試料としては結晶質岩を取り扱うこととし、花崗閃緑岩を用いた。花崗閃緑岩は、単一亀裂を加工または粉砕し、後述の各実験に供した。

(2) 単一亀裂中の核種およびコロイド移行実験

(a) 試験溶液の調製

本実験では、コロイドが共存しない系での核種の移行挙動を基本ケースとして評価するため、モンモリロナイトコロイドを含有せず、Cs のみが溶存する試験溶液を用意した。この際、試験溶液を用意するにあたっては、基本ケースの実験はモンモリロナイトコロイドを共存する場合の Cs の移行実験との比較を目的とするため、試験溶液の液相組成に関しては両実験を通して同じである必要がある。このため、コロイドを含有せずに Cs のみ溶存する試験溶液は、前述のよう用意したモンモリロナイトコロイドの分散溶液を限外濾過(分画分子量 10,000、孔径約 1.5 nm)して、コロイド粒子(固相)を除去した溶液に CsCl (Cs 濃度 100 $\mu\text{g/l}$)を加えて調製した。調製した試験溶液の pH は 7.4 であった。

他方、コロイドが共存する系での Cs の移行を評価するための試験溶液としては、モンモリロナイトコロイドが分散する溶液に Cs を 100 $\mu\text{g/l}$ の濃度となるよう加えて用意した。なお、ここで調製した試験溶液を移行試験に供するにあたっては、Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着分配が平衡に達するのに必要な 7 日間を経過したのち移行実験に供した。7 日間の時間の設定は、後述の Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着実験の結果を参照した。この試験溶液の pH は 7.4 であった。

また、本実験では、コロイドのみ(Cs が溶存しない試験溶液)の移行に関しても比較、評価するため、前述のよう調製したモンモリロナイトコロイドの分散溶液(10 mg/l)は、試験溶液として直接(濾過処理なしで)移行実験に供した。

(b) 移行実験

図 4-1 に、移行実験の概略図を示す。実験では、直径 6 cm×長さ 5 cm の花崗閃緑岩のコア試料を半円柱状になるように切断し、切断面の両端を幅 0.5 cm×厚さ 0.05 cm のアクリル製スペーサを介して合わせることにより、平行平板状の亀裂(長さ 5 cm×幅 5 cm×隙間 0.05 cm)を作製した。岩石試料の切断面とスペーサの間はアクリル接着剤を塗布して接合し、カラム内に充填して固定した。

そして、上述した①Cs のみ溶存する試験溶液、②モンモリロナイトコロイドのみ分散する試験溶液、③モンモリロナイトコロイド共存系で Cs が溶存する試験溶液の 3 種類の試験溶液を、上記カラムに対して通液する実験を行った。カラムは各試験溶液の通液ごとで交換した。試験溶液の通液は、チューブポンプを用いて 5 cm/h の流速で行った。亀裂を透過した試験溶液(透過液)はオートサンプラーで 90 分毎に採取した。この際、透過液の pH は、亀裂を通液させる前の試験溶液の pH ととくに変化がないことを確認した。採取した透過液に関しては、Cs と、モンモリロナイトコロイドの成分として Al に着目して濃度測定を行い、Cs およびコロイドの移行割合(濃度比)の変化を評価した。Cs および Al の濃度測定は、ICP 質量分析(横河アナリティカルシステムズ(株)製、HP4500 型)により行った。

この際、Al の濃度に関しては、カラム透過液を限外濾過(分画分子量 10,000)の有無に分けて測定し、この濃度の差分がモンモリロナイトコロイド相に相当するものとして透過性を評価した。また、Cs の濃度測定にあたっては、岩石試料からの溶出など実験系でのバックグラウンドとしての濃度は検出下限値 7.5×10^{-10} mol/l (0.1 $\mu\text{g/l}$) 以下であることを確認した。

(3) バッチ式収着実験

本実験では、上述した移行実験の解析評価に与えるデータとして、Cs のモンモリロナイトコロイドへの分配係数および Cs の花崗閃緑岩への分配係数を取得するため、図 4-2 に示すようにバッチ式収着実験を実施した。試験溶液は、移行実験における試験溶液と同様のものを用意した。試験容器はポリエチレン製容器を用いた。

Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着実験は、調製したモンモリロナイトコロイド (10 mg/l) の分散溶液 250 ml に、Cs を 100 $\mu\text{g/l}$ の濃度となるよう加えて実験試料とした。実験試料は、振とうは行わずに静置して 1、3、5、7 時間後および 1、3、5、7 日後に採取し、Cs 濃度を限外濾過(分画分子量 10,000)の有無に分けて測定を行い、その差分から Cs のモンモリロナイトコロイドへの分配係数を評価した。この際、Cs 濃度の測定は、測定ごと実験試料の 1 ml を供した。なお、本実験では、Cs およびモンモリロナイトコロイドの容器壁への収着量についてはブランク実験を実施し、除算して評価した。

また、Cs の花崗閃緑岩への収着実験も、移行実験と同様に、モンモリロナイトコロイドが分散する溶液を限外濾過(分画分子量 10,000)し、コロイド粒子を除去した溶液を母液として用意した。そして、この溶液 250 ml に粉碎した花崗閃緑岩を 25 g、Cs を 100 $\mu\text{g/l}$ の濃度となるよう加えて実験試料とした。pH は 7.4 であった。実験試料は、振とうは行わずに静置し、上記 Cs のモンモリロナイトへの分配実験と同様の時間経過後に採取し、液相中の Cs 濃度を測定して Cs の花崗閃緑岩への分配係数を評価した。この際、Cs の濃度測定は、測定ごと実験試料の 1 ml を供した。なお、本実験では、粉碎花崗閃緑岩の試料は粒径を 425~710 μm に分級したものをを用いた。

4.3.2 カラム実験の結果

(1) 単一亀裂中の核種およびコロイド移行実験の結果

図 4-3 に、①Cs のみ溶存する試験溶液、②モンモリロナイトコロイドのみ分散する試験溶液、③モンモリロナイトコロイド共存系で Cs が溶存する試験溶液を、前述したカラムに対して通液した際の破過曲線を示す。図中の C/C_0 について、 C_0 は亀裂入口濃度、 C は亀裂出口濃度であり、Cs およびモンモリロナイトコロイド相として Al の濃度比すなわち移行割合を示す。その結果から、モンモリロナイトコロイドについては、Al の濃度分析を最初に行った時点で、既に移行割合は 0.5 程度にも達していた。その破過曲線から移行挙動を推測すると、モンモリロナイトコロイドの移行は遅延されることなく、試験溶液(分散媒)の流速(5 cm/h)と同じ移行速度により亀裂を破過したと考えられる。ただし、その移行割合 C/C_0 は 1 に達しないことから、モンモリロナイトコロイドは亀裂内で収着あるいは濾過^{†4-1}

^{†4-1} 濾過現象は、注釈^{†2-1}で既述したように、「表面濾過現象」、「閉塞濾過現象」および「深層濾過現象」の三種類に大別される(McDowell-Boyer et al., 1986)。本実験では、固相媒体の間隙中を移行する粒子が、固相媒体を構成する粒子との間に働く相互作用(一般的には電気二重層斥力や van der Waals 引力など)により、その固相媒体の粒子表面上で移行が停止したと考えられることから、ここでは「深層濾過現象」が生じたものと考えられる。

され滞留したことが示唆される。

Cs については、Cs のみ溶存する場合には、その破過曲線からモンモリロナイトの場合の結果と比較して移行遅延を受けていることが認められる。また、この際の Cs の移行割合 C/C_0 については1に達している。他方、モンモリロナイトコロイドが共存する場合には、Cs はコロイドに収着することによって移行が促進されたことが認められる。また、この際の Cs の移行割合 C/C_0 は1に達していないことから、モンモリロナイトコロイドが亀裂内で滞留することに起因して、コロイドに収着した Cs も亀裂内で滞留したことが示唆される。

なお、モンモリロナイトコロイドの移行挙動として観られた亀裂内での上記滞留現象に関しては、これが亀裂表面における収着によるものか、あるいは亀裂表面の不均質性に起因した濾過(捕捉)なのかなど、この考察については後述する。

(2) バッチ式収着実験の結果

図 4-4 に、Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着実験における Cs の液相中濃度の変化およびコロイド(固相)への収着量の変化を示す。また、図 4-5 に、Cs の花崗閃緑岩への収着実験における Cs の液相中濃度の変化を示す。ここでは、それら収着実験の結果から、Cs の収着分配が平衡に達したと見てとれる7日目のデータをもとに、核種のコロイドへの分配係数 $K_{d-c}(m^3/kg)$ および核種の花崗閃緑岩への分配係数 $K_{d-r}(m^3/kg)$ を算出した。それら分配係数は次式より算出した。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{M} \quad (4-11)$$

ここで、 C_0 : 実験試料溶液中の核種の初期濃度、 C_e : 収着分配平衡後の実験試料溶液中の核種濃度、 V : 実験試料溶液の体積、 M : コロイドまたは岩石試料の質量である。その結果、Cs のモンモリロナイトコロイドへの分配係数 K_{d-c} および花崗閃緑岩への分配係数 K_{d-r} は、それぞれ $K_{d-c} = 1.5 \times 10^2 m^3/kg$ 、 $K_{d-r} = 4.0 \times 10^{-2} m^3/kg$ の値を得た。

また、本検討では、後述のように、核種のコロイドへの収着分配について瞬時平衡を仮定した解析と、速度論を扱う解析の両方を実施する。そのため、図 4-4 に示した結果から、Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着分配に関する反応速度定数 K_{s-c} を求めた。反応速度定数 K_{s-c} を求めるにあたっては、1 次の反応速度式を用いることとした。その1 次の反応速度式については、後述の解析モデルにおける核種のコロイドへの収着に関する反応速度定数 $K_{s-c}(T^{-1})$ の取り扱いや、また Henry 則(例えば、Mantell, 1951)に従う分配係数設定モデルの考え方を考慮して次式を適用した。

$$\frac{dS_c}{dt} = K_{s-c}(K_{d-c} \times C - S_c) \quad (4-12)$$

ここで、 S_c : Cs がモンモリロナイトコロイドへ収着した分配量、 C : Cs の液相への分配量である。その結果、Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着分配に関する反応速度定数は、 $K_{s-c} = 5.0 \times 10^2 d^{-1}$ の値を得た。

なお、反応速度定数を1次式または2次式より求めるかについては、収着機構と照らして議論する場合にはきわめて重要である。その一方、物質移行モデルの構築を目的として、

イオン種などの固相への収着に関して速度論を扱い評価することの検討が行われている。例えば、ケイ砂を充填したカラム中の NpO_2^+ の移行実験の結果などは、 NpO_2^+ のケイ砂への収着反応速度を 1 次の反応速度式より求めてモデル解析した場合でも良好に説明できることが示されている(長崎・田中, 2004)。そこで、ここでは核種のコロイドへの収着反応に関して速度論を取り扱った場合の解析結果の応答を検討することを主眼に、(4-12)式の 1 次の反応速度式を用いることとした。

4.3.3 カラム実験に関するモデル解析

(1) モデル

本検討では、核種およびコロイドの移行実験の解析評価を通して、核種のコロイドへの収着現象を分配係数設定モデルにより普遍的に評価が行い得るかを評価する。この際、核種のコロイドへの収着分配は瞬時平衡または速度論を扱い評価する。このため、本検討では、核種のコロイドへの収着分配に関して瞬時平衡と速度論の両方を扱い解析が可能な計算コード COLFRAC(Ibaraki and Sudicky, 1995a : 1995b)を利用することとした。COLFRAC に関しては、図 4-6 に示すように、亀裂中での核種およびコロイドの移流・分散とともに、核種の亀裂表面への収着と岩石基質部への拡散、核種のコロイドへの収着、コロイドの亀裂表面での濾過が解析評価される。以下に COLFRAC コードにおけるコロイドの影響を考慮した核種移行評価での支配方程式を示す(Ibaraki and Sudicky, 1995a : 1995b)。

亀裂中のコロイドの移行に関しては、

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(M + \frac{\sigma}{b} \right) + q_c \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_c \frac{\partial M}{\partial x} = 0 \quad (4-13)$$

ここで、 M ：移動性コロイドの濃度、 σ ：亀裂表面で濾過されたコロイド濃度、 b ：亀裂の 1/2 幅、 q_c ：亀裂中のコロイドの速度、 D_c ：コロイドの分散係数である。

一方、核種の移行に関して、岩石基質部中での核種の濃度 C_{mr} は、

$$\theta_{mr} R_{mr} \frac{\partial C_{mr}}{\partial t} + q_{mr} \frac{\partial C_{mr}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \theta_{mr} \tau D_{mr} \frac{\partial C_{mr}}{\partial x_j} + \theta_{mr} R_{mr} \lambda_d C_{mr} = 0 \quad (4-14)$$

$$q_{mr} = -K_{t-mr} \frac{\partial h}{\partial x_j} \quad (4-15)$$

ここで、 θ_{mr} ：岩石基質部の間隙率、 R_{mr} ：核種の岩石基質部での遅延係数、 q_{mr} ：岩石基質部の地下水流速、 τD_{mr} ：核種の岩石基質部での実効拡散係数、 λ_d ：崩壊定数、 K_{t-mr} ：岩石基質部の透水係数、 h ：水頭である。

亀裂における地下水(流)中の核種の濃度 C_f は、

$$2b \left(\frac{\partial C_f}{\partial t} + q_f \frac{\partial C_f}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_f \frac{\partial C_f}{\partial x} + \lambda_d C_f + \frac{\partial}{\partial t} R_{c-sm} \right) + 2 \left(\frac{\partial}{\partial t} R_{c-ss} + \frac{\partial}{\partial t} R_{c-s\sigma} \right) = 0 \quad (4-16)$$

ここで、 q_f ：亀裂中の地下水流速、 D_f ：核種の分散係数、 R_{c-S_m} ：移動性コロイドに収着した核種量、 R_{c-S_s} ：亀裂表面に収着した核種量、 R_{c-S_σ} ：亀裂表面で濾過されたコロイドに収着した核種量である。

亀裂表面に収着した核種総量 S_s は、

$$2b \left(\frac{1}{b} \frac{\partial S_s}{\partial t} + \frac{1}{b} \lambda_d S_s - \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial t} R_{c-S_s} \right) = 0 \quad (4-17)$$

亀裂表面において濾過されたコロイドに収着した核種総量 S_σ は、

$$2b \left(\frac{1}{b} \frac{\partial S_\sigma}{\partial t} + \frac{1}{b} \lambda_d S_\sigma - \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial t} R_{c-S_\sigma} - \lambda_c q_c S_m \right) = 0 \quad (4-18)$$

ここで、 λ_c ：コロイドの濾過係数、 S_m ：亀裂中を移動するコロイドに収着した核種総量である。

亀裂中を移動するコロイドに収着した核種総量 S_m は、

$$2b \left(\frac{\partial S_m}{\partial t} + q_c \frac{\partial S_m}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_c \frac{\partial S_m}{\partial x} + \lambda_d S_m - \frac{\partial}{\partial t} R_{c-S_m} + \lambda_c q_c S_m \right) = 0 \quad (4-19)$$

なお、核種の分散係数 D_f 、コロイドの分散係数 D_c は、一般的に次のように表される。

$$D_f = \alpha^*_1 \times q_f + D_d \quad (4-20)$$

$$D_c = \alpha_{lc} \times q_c + D_{dc} \quad (4-21)$$

ここで、 α^*_1 および α_{lc} ：核種およびコロイドの縦分散長、 D_d および D_{dc} ：核種およびコロイドの自由水中の拡散係数である。

また、COLFRAC の計算では、核種のコロイドへの収着量および亀裂表面への収着量は、次の(4-22)式および(4-23)式に示す Henry 則(例えば、Mantell, 1952)に従う瞬時平衡を扱う式および速度論を扱う吸着等温式より評価される。

瞬時平衡を扱う式は、

$$S_m = K_{d-m} \times C_f \quad (4-22a)$$

$$S_\sigma = K_{d-\sigma} \times C_f \quad (4-22b)$$

$$S_s = K_{a-s} \times C_f \quad (4-22c)$$

ここで、 K_{d-m} ：核種の移動性コロイドへの分配係数、 $K_{d-\sigma}$ ：核種の亀裂表面で濾過されたコロイドへの分配係数、 K_{a-s} ：核種の亀裂表面への分配係数である。

速度論を扱う式は、

$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = K_{s-m}(K_{d-m} \times C_f - S_m) \quad (4-23a)$$

$$\frac{\partial S_\sigma}{\partial t} = K_{s-\sigma}(K_{d-\sigma} \times C_f - S_\sigma) \quad (4-23b)$$

$$\frac{\partial S_s}{\partial t} = K_{s-s}(K_{a-s} \times C_f - S_s) \quad (4-23c)$$

ここで、 K_{s-m} ：核種の移動性コロイドへの収着分配に関する反応速度定数、 $K_{s-\sigma}$ ：核種の亀裂表面で濾過されたコロイドへの収着分配に関する反応速度定数、 K_{s-s} ：核種の亀裂表面への収着分配に関する反応速度定数である。

また、COLFRAC の計算では、(4-23)式に関しては次のように展開され、収着反応が進行して平衡に達する反応速度定数 α を、 $\alpha = K_s \times K_d$ または $\alpha = K_s \times K_a$ で表す。また、これとは逆方向すなわち脱着における反応速度定数 β を $\beta = K_s$ で表す。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_s \times K_d \times C_f - K_s \times S \quad \text{または} \quad \frac{\partial S}{\partial t} = K_s \times K_a \times C_f - K_s \times S \quad (4-24a)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha \times C_f - \beta \times S \quad (4-24b)$$

したがって、モンモリロナイトコロイドが共存する場合の Cs の移行実験の解析では、実施した収着実験において取得した核種のコロイドへの収着分配に関する反応速度定数 $K_{s-c} = 5.0 \times 10^2 \text{ d}^{-1}$ は、収着反応の進行方向の反応定数 α として扱う。一方、逆方向(脱着)の反応速度定数 β は、(4-24)式の $\alpha (= K_{s-c}) = K_s \times K_d$ 、 $\beta = K_s$ の関係から $\beta = K_{s-c}/K_d$ であることから、ここでは $\beta = 3.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ d})$ を与えた。 β を計算から与えた理由としては、前述の収着実験では脱着に関する反応速度定数も評価するため、収着分配平衡に達した試験試料に対して半透膜(コロジオン膜)を用いて浸透を行ったが、Cs のコロジオン膜への収着が大きく、モンモリロナイトコロイドから脱着を評価できなかった。そこで、分配係数設定モデルでの概念では、既述したように、収着分配現象は Henry 則に従うことを仮定しており、実験の解析においては、速度論を扱う Henry 型の吸着等温式(4-23)式をもとに上記のよう脱着に関する反応速度定数 β を求めて扱うことにより、分配係数設定モデルの妥当性を評価することとした。

なお、岩石亀裂中の核種移行評価では、核種の亀裂表面および岩石基質部での移行遅延は、次式のように表される。

$$R_s = 1 + \frac{K_{a-s}}{b} \quad (4-25)$$

$$R_{mr} = 1 + \frac{\rho_{mr} K_{d-mr}}{\theta_{mr}} \quad (4-26)$$

ここで、 R_s ：核種の亀裂表面での遅延係数、 R_{mr} ：核種の岩石基質部での遅延係数、 ρ_{mr} ：岩石基質部の乾燥密度、 K_{d-mr} ：核種の岩石基質部の岩石鉱物への分配係数である。ただし、核種移行に関する解析では、核種の亀裂表面での遅延係数 R_s 、核種の岩石基質部での遅延係数 R_{mr} を併せて考慮することは、核種の亀裂中の移行遅延を過度に見積もることが報告される(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。したがって、本検討では、核種の亀裂表面への分配係数は $K_{a-s}=0 \text{ m}^3/\text{m}^2$ として $R_s=1$ を設定し、核種の亀裂表面での移行遅延は考慮しないこととした。

(2) 亀裂内でのコロイドの濾過現象の取り扱い

実施した単一亀裂中での Cs およびモンモリロナイトコロイドの移行実験では、コロイドは亀裂内で収着あるいは濾過(捕捉)されることが認められ、これに起因して、コロイドを共存したときの Cs の移行も亀裂内で滞留することが認められた(図 4-3 参照)。コロイドが移行過程で濾過される現象に関しては、例えば、Saltelli et al.(1984)、Tanaka and Nagasaki (1996)の研究において確認されている。また、鎮守(2002)は、ラテックスコロイドを用いて花崗岩亀裂中の移行実験を実施し、コロイドの濾過現象を、DLVO 理論より予測したコロイドと岩石の間の相互作用ポテンシャルをもとに考察した。その結果、ラテックスコロイドの競合イオン濃度(Na^+)が 10^{-3} mol/l のとき、コロイドと花崗閃緑岩の間の相互作用ポテンシャルは van der Waals 引力が支配的に作用することが予測された。一方、実験でも、上記イオン濃度のもとでは、亀裂入口に対してその出口では、4 割ほどの濃度比でしかラテックスコロイドの破過が認められず、コロイドの濾過現象は van der Waals 引力に起因したコロイドと亀裂表面の静電的相互作用によることを考察している。

そこで、本検討でも DLVO 理論によりモンモリロナイトコロイドと花崗閃緑岩の間の相互作用ポテンシャルを計算し、モンモリロナイトコロイドの亀裂内での滞留が、静電的相互作用に起因した濾過現象であるかを考察した。DLVO 理論の適用に際しては、既述したように、コロイド種によっては粒子がきわめて近接する距離 $h \leq 2 \text{ nm}$ では DLVO 理論によっては説明できない水和力や疎水力などが存在することから、DLVO 理論による予測は実態から外れることが報告されている(例えば、Israelachvili ほか, 1996)。そこで、ここではモンモリロナイトコロイドが亀裂(幅 0.05 cm)の中央部から花崗閃緑岩の表面(ただし、表面から $>2 \text{ nm}$)に接近するときの相互作用ポテンシャルを DLVO 理論により評価し、モンモリロナイトコロイドと花崗閃緑岩間の静電的相互作用を考察した。

モンモリロナイトコロイドと花崗閃緑岩間の相互作用ポテンシャルを計算するにあたっては、花崗閃緑岩の亀裂表面を平板粒子の表面と仮定し、第 3 章で示したヘテロ系板状粒子間の相互作用ポテンシャル $V_T(=V_R+V_A)$ を評価する式を適用した(3.3.1(1)項参照)。ヘテロ系板状粒子間の電気二重層斥力ポテンシャル $V_R(\text{J}/\text{m}^2)$ は、次式より計算した。

$$V_R(2h) = \frac{\varepsilon K}{8\pi} \left\{ (\psi_1^2 + \psi_2^2) (1 - \coth 2\kappa h) + 2\psi_1\psi_2 \operatorname{cosech} 2\kappa h \right\} \quad (4-27)$$

$$\coth 2\kappa h = \frac{\cosh 2\kappa h}{\sinh 2\kappa h} = \frac{e^{2\kappa h} + e^{-2\kappa h}}{e^{2\kappa h} - e^{-2\kappa h}}, \quad \operatorname{cosech} 2\kappa h = \frac{1}{\sinh 2\kappa h} = \frac{2}{e^{2\kappa h} - e^{-2\kappa h}} \quad (4-28)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi n z^2 e^2}{\epsilon k T}} \quad (4-29)$$

ここで、 ϵ : 媒体の誘電率(F/m)、 κ : 拡散電気二重層の厚さの逆数(m^{-1})、 ψ_1 : 板状コロイド粒子 1 の表面電位(V)、 ψ_2 : 板状コロイド粒子 2 の表面電位(V)、 h : 板状粒子の粒子間距離(m)、 n : 粒子分散系の競合イオン濃度(ions/ m^3)、 z : イオンの価数、 e : 電気素量(C)、 k : Boltzmann 定数(J/K)、 T : 絶対温度(K)である。

計算に際して、モンモリロナイトコロイドの表面電位 ψ_1 は、第 3 章での設定と同様に $\psi_1 = -40$ mV の値を与えた(表 3-5 参照)。一方、花崗閃緑岩の表面電位 ψ_2 は、流動電位法(フランス CAD 社製、ZetaCAD 型)により測定し、その結果から $\psi_2 = -35$ mV の値を与えた。この際の測定では、モンモリロナイトコロイドの移行実験に供した試験溶液の条件を参照して、モンモリロナイトを 99 %以上で含有する精製ベントナイト(クニピア F)を 10 mg/l の割合で蒸留水に分散させた溶液を調製し、それからモンモリロナイト粒子(コロイド相)を除去した溶液を使用した。上記花崗閃緑岩の表面電位の値は、この溶液と接液させた際の表面電位の測定値である。また、上式の計算では κ (電気二重層厚さの逆数)を与えるが、この κ の計算では、モンモリロナイトコロイドが分散する場合の競合イオンの濃度、価数を設定する。ここでは、移行実験に供したモンモリロナイトコロイド分散溶液中の主要なイオンについては Na^+ とし、濃度については 5×10^{-6} mol/l に設定した。この理由は、クニピア F を蒸留水中に分散させた場合、 Na^+ が主要な可溶性成分であることが報告されることによる。また、濃度に関しては、クニピア F を 2 g/l の割合で蒸留水に分散させた場合、 Na^+ は約 1×10^{-3} mol/l の濃度で溶出することが報告されており(飯島ほか, 2004)、この結果から、クニピア F を 10 mg/l の割合で分散させた場合の Na^+ の溶出濃度を換算した。

また、ヘテロ粒子間の van der Waals 引力ポテンシャル $V_A(\text{J}/\text{m}^2)$ は、次式より計算した。

$$V_A(2h) = -\frac{A}{48\pi} \left\{ \frac{1}{\left(\frac{h}{2}\right)^2} + \frac{1}{\left(\frac{h}{2} + \delta\right)^2} - \frac{2}{\left(\frac{h}{2} + \frac{\delta}{2}\right)^2} \right\} \quad (4-30)$$

ここで、 A : Hamaker 定数(J)、 δ : 板状粒子の厚さ(m)である。モンモリロナイトコロイドの Hamaker 定数については、第 3 章研究を参照して、 $A = 0.9 \times 10^{-20}$ J (SiO_2 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ /水系)の値を与えた(表 3-5 参照)。

図 4-7 に、上述した設定に従いモンモリロナイトコロイドと花崗閃緑岩の間の相互作用ポテンシャル V_T を計算した結果を示す。その結果、モンモリロナイトコロイドが花崗閃緑岩の表面に接近するにつれて、両者の間には van der Waals 引力よりも電気二重層斥力が卓越することが示された。しかし、Cs およびモンモリロナイトコロイドの移行実験では、モンモリロナイトコロイドは移行過程で亀裂内に濾過されている。Chinju et al.(2001a)によれば、亀裂表面の形状的不均質性の程度が大きい領域に、コロイド粒子は密集して収着する様子を電顕観察している。その報告では、濾過現象(ここでは深層濾過現象)の要因として、亀裂表面の局所的な表面電位の不均質個所や、亀裂表面に収着したコロイド粒子そのものが表面形状の不均質性を発生させ、それらが静電的な強収着サイトになっていること

を考察している。したがって、本実験で観られたコロイドの亀裂内での滞留現象も、亀裂表面の形状が不均質であり、表面電位が一様ではなく、電気二重層斥力よりも van der Waals 引力が大きく作用している亀裂表面の局所的な場所が存在し、コロイドが濾過(補足)された可能性が考えられる。しかしながら、このようなコロイド濾過効果を理論的に評価することに関しては、実施した文献調査においてその報告例は見られなかった。

そこで、後述の解析では、モンモリロナイトコロイドが亀裂内で濾過された割合を、実験系に合わせた濾過係数として扱い評価することとした。このため、モンモリロナイトコロイドのみの移行実験の結果について、コロイド濾過係数 λ_c をパラメータとして、COLFRAC コードによりコロイドのみの移行解析の結果が適合するよう感度解析を行い、濾過係数 λ_c を求めた。その結果、モンモリロナイトコロイドの移行実験の結果と解析の結果は、**図 4-8**に示すように、コロイドの濾過係数 $\lambda_c=30 \text{ m}^{-1}$ を与えた場合に最も良好な一致を示した。したがって、後述のモンモリロナイトコロイド共存系での Cs の移行実験に関する解析では、コロイドの濾過係数を $\lambda_c=30 \text{ m}^{-1}$ に設定して解析を行った。

(3) カラム実験に関する解析結果

図 4-9に、モンモリロナイトコロイド共存下での Cs の移行実験に関して、Cs のモンモリロナイトコロイドへの分配係数を与え、COLFRAC コードにより解析した結果を示す。この際の解析では、Cs のコロイドへの収着分配については瞬時平衡を仮定した。また、**図 4-10**には、Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着分配に関して速度論を扱い、収着の進行方向の反応速度定数 α およびその逆方向(脱着)の反応速度定数 β を与えて解析した結果を示す。**図 4-9**および**図 4-10**中には、解析結果との比較のため、実験結果を併せて示した。**表 4-1**には、COLFRAC コードによる核種移行解析において設定した各パラメータ(Ibaraki and Sudicky, 1995a)の値をまとめて示す。

図 4-9について実験と解析の結果を比較すると、実験結果として見られた Cs の移行(破過)は、Cs のコロイドへの収着分配を瞬時平衡と仮定した解析結果よりも遅延されていることが示される。これに対して、**図 4-10**に示した Cs のコロイドへの収着分配を速度論を扱い解析した場合、瞬時平衡を仮定した解析結果よりも移行遅延される結果が得られ、実験結果と一致することが示された。この理由としては、収着分配に関して速度論を扱った場合、Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着分配は、収着よりも脱着が速いことが評価され、分配を瞬時平衡と仮定した場合よりも、脱着した Cs が岩石基質部へ拡散、収着されて遅延効果を受けることが解析されたためと考えられる。この解析では、前述したように、移行実験系に即した条件のもとで収着実験を実施し、Cs のコロイドへの収着分配現象は Henry 則に従うものとして、Henry 型の吸着等温式を適用して収着反応における進行方向の反応速度定数 α およびその逆方向(脱着)の反応速度定数 β を求めた((4-23)式および(4-24)式参照)。得られた α および β の値は、移行実験の系における Cs のモンモリロナイトコロイドへの収脱着に関する反応速度を良好に表し得ていると考えられる。

したがって、本検討に基づけば、Cs のコロイドへの収着現象は特異的であることの報告があるものの、この際の収着分配現象は Henry 則に従うことが認められた。このことから、コロイドの影響を考慮した核種移行評価において、核種のコロイドへの収着現象(擬似コロイドの形成)を分配係数により評価することは妥当であると考えられる。ただし、コロイドの影響を考慮した核種移行評価において分配係数設定モデルの適用が普遍的であることを示すためには、より多くの実験解析を通しての評価が必要と考えられる。このため、本検討では、後述するようにフィールド実験の解析を通して、核種のコロイドへの収着現象を

分配係数によって評価することの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルとしての分配係数設定モデルの適応性をさらに検討した。

4.4 フィールド実験系へのモデルの適応

スイス放射性廃棄物管理共同組合(NAGRA)のもつグリムゼル岩盤実験場において、1998～2003年の間、NAGRA、フランス放射性廃棄物管理機関(ANDRA)、スペイン放射性廃棄物管理公社(ENRESA)、カールスルーエ研究センター／核廃棄物技術研究所(FZK／INE、ドイツ)、アメリカ・エネルギー省／サンディア国立研究所(US DOE／SNL)および核燃料サイクル開発機構(JNC、現日本原子力研究開発機構)の国際共同研究プロジェクトとして、コロイドと核種の移行遅延実験(Colloid and Radionuclide Retardation Experiment: 以下、CRR 実験)が実施された。ここでは、核種のコロイドへの収着現象を分配係数によって評価することの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルとしての分配係数設定モデルの適応性を、フィールド実験(CRR 実験)の解析を通して評価した。解析に際しては、前項同様に、核種のコロイドへの収着分配に関して、瞬時平衡または速度論を扱った。

4.4.1 グリムゼル岩盤実験場での CRR 実験(Möri, 2004 : Möri, et al., 2003)

グリムゼル岩盤実験場は、スイス中央アルプスの標高約 1,730 m、地表からの深度約 450 m の花崗岩体中の地下実験場であり、これまでに、高レベル放射性廃棄物の地層処分に関連する様々な研究が行われている(Frick, et al., 1992 : Smith, et al., 2001)。

CRR 実験に関しては、**図 4-11** 示すように、地下実験場の研究用トンネルを横切る透水性の花崗岩の亀裂に向かって試錐孔を掘削して、この亀裂を利用して核種およびコロイドの移行実験が実施された(Möri, et al., 2003)。NAGRA の行った実験対象亀裂の水理および地下水化学に関する評価では、亀裂の幅員は 1～30 cm であり、地下水はその亀裂の中を 1～6 チャンネルの水路(幅 0.1～4 mm)をもって流れる(Missana and Geckeis)。試錐孔を掘削した際に採取した岩石コアの透水係数は、バルク部で約 10^{-9} ～ 10^{-10} m/s、岩石基質部では約 10^{-11} ～ 10^{-12} m/s である(Möri, 2001)。グリムゼル岩盤実験場の地下水は $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}-\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ 系の地下水であり、 $\text{pH}=9.6$ 、 $\text{Eh}<-300\text{mV}$ 、電気伝導率 103 $\mu\text{S}/\text{cm}$ およびイオン強度 1.2×10^{-3} M であることが報告されている(Missana and Geckeis)。また、地下水中には 1～1000 nm の粒径を有するシリカおよび粘土系コロイドが約 0.1 mg/l の濃度で存在することも報告されている(Missana and Geckeis : Degueldre, et al., 1989)。

CRR 実験は、試験溶液 100 ml を 2 孔間のフローフィールドにおいて一方から注入し、他方から回収する手法で行われた。この実験では、CRR 実験の原位置での環境(pH および Eh)を維持したグリムゼル地下水に ^{131}I 、 ^{85}Sr 、 ^{232}Th 、 ^{238}U 、 ^{237}Np 、 ^{242}Pu 、 ^{243}Am の核種を添加した試験溶液が用意され、亀裂に注入された。**表 4-2** に、その試験溶液中での核種の放射能およびその濃度を示す。また、**表 4-2** 中には、上記核種の CRR 実験での回収率を示すとともに、原位置の pH および Eh に基づきその地下水中での溶解度制限固相を推定し、核種の溶解度を計算した結果を示した(Möri, et al., 2003)。

CRR 実験での核種の移行評価は、試錐孔から回収する地下水に含まれる核種の放射能または濃度を経時的に測定することより行われた。核種の放射能、濃度の測定は、 α および γ スペクトロメトリ、ICP 質量分析より行われた。**図 4-12** に、**表 4-2** に示した核種の移行実験の結果(破過曲線)を示す。図中の C/M_0 については、 M_0 は亀裂に注入した試験溶液中の

核種の総量、 C は抽出口から回収した地下水中の核種濃度で規定した核種の移行割合を示す。CRR 実験の結果に関しては、NAGRA の公開技術資料(Möri, 2004)およびコロイド研究に関する論文誌 *Colloid and Surface A*(Möri et al., 2003)において報告されている。その報告では、岩石に対して非収着性である ^{131}I の破過曲線を基本ケースとして、他核種の破過曲線を対比して移行挙動を考察している。例えば、図 4-12 に示した ^{242}Pu および ^{243}Am の移行などは、両者はイオン形態の場合は岩石に収着して移行遅延されるものと考えられるが、ここでは破過曲線のピーク到達時間が ^{131}I と比較して速く、地下水中に存在するコロイドの影響により移行促進されたと推測している(Möri, 2004)。Pu の移行遅延が観られなかった理由としては、CRR 実験で用意した試験溶液中の Pu 濃度は溶解度以上であったことから(表 4-2 参照)、溶解度を越えた分の Pu が実験系内を固相(真性コロイド)として移行したことの影響が考えられる。この他、CRR 実験に供したアクチノイド系核種は、イオン形態の場合には岩石に収着されることが知られるものの(核燃料サイクル開発機構, 1999d)、それら核種に関しても移行遅延が観られていない。このことに関しても、実験に供した試験溶液中の核種の濃度は、Am を除いて溶解度以上であったため、真性コロイドとして移行して遅延効果を受けなかった可能性が考えられる。

また、CRR 実験では、上記実験とは別に、ベントナイトコロイドの移行実験も行われた。この目的は、高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する研究開発を進めているヨーロッパの国々でも、地下水の流れによりベントナイト系緩衝材が流動してベントナイトコロイドが地下水中に分散することを懸念していることによる。実験は、ベントナイトコロイドを 20 mg/l の濃度で分散させた試験溶液 100 ml を、図 4-11 に示したように、2 孔間のフローフィールドの一方から注入して他方から回収する方法で行われた。回収した地下水中のベントナイトコロイド濃度は、LIBD(Laser Induced Breakdown Detection)より測定された。この際の実験では、 ^{131}I も表 4-2 に示した濃度とほぼ同濃度でコロイド分散溶液に添加しており、ベントナイトコロイドの移行挙動を ^{131}I と対比して評価している。図 4-13 に、この移行実験におけるベントナイトコロイドおよび ^{131}I の破過曲線を示す。その結果、ベントナイトコロイドは、図 4-12 に示した Am や Pu の移行と同様に、岩石に対して非収着性である ^{131}I の破過曲線よりもピーク到達時間が速いことが示されている。また、この際の実験では、ベントナイトコロイドは亀裂内で濾過されることなく 100 %回収されており、 ^{131}I についてもほぼ 100 %回収されたことが報告されている(Möri, 2004)。

4.4.2 CRR 実験に関するモデル解析

CRR 実験の解析は、前項(4.3 項)と同様に、核種のコロイドへの収着分配に関して瞬時平衡および速度論の両方を扱い解析することが可能な COLFRAC 計算コード(Ibaraki and Sudicky, 1995a : Ibaraki and Sudicky, 1995b)を用いて行った。なお、本検討では Am のみを解析評価した。その理由として、CRR 実験では、前述したように実験に供した試験溶液中の核種濃度は、Am を除いては溶解度以上の濃度であったと考えられる。したがって、溶解度を越えた分の核種については、実験系内を固相(真性コロイド)として移行した可能性がある。本検討では、コロイドの影響を考慮した核種移行に関して、分配係数設定モデルによる解析の適応性を評価することを目的とするため、Am の実験結果のみ着目して解析を行った。

(1) 核種のコロイドへの収着分配現象に関する実験データ

CRR 実験では、核種移行に関する解析評価のため、室内実験として核種の花崗閃緑岩への収着実験が実施され、Am の花崗閃緑岩への分配係数 K_{d-r} として $1.3 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg}$ の値が報告されている(Missana and Geckeis)。また、Am の地下水中コロイドへの収着分配についても評価されている。この際の評価では、採取したグリムゼル地下水に Am を $1.3 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ 添加して、液相中の Am 濃度の経時変化を遠心分離処理の有無に分けて測定し、この際に生じた濃度差分が固相(コロイド相)に収着された Am として評価している(Missana and Geckeis)。図 4-14 にその結果を示す。本検討では、この結果から、Am の地下水中コロイドへの収着分配が平衡に達したと見てとれる 336 時間(2 週間)後のデータをもとに、(4-11)式より分配係数 K_{d-c} を算定した。その結果、 $K_{d-c} = 6.4 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ の値を得た。また、図 4-15 には、図 4-14 に示した結果に関して、地下水中コロイド(0.1 mg/l)に収着分配した Am の分配量変化としてデータを見直した結果を示す。そして、図 4-15 に示したデータをもとに、(4-12)式から Am の地下水コロイドへの収着分配に関する反応速度定数 K_{s-c} を計算した。その結果、 $K_{s-c} = 1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1} (2.9 \times 10^6 \text{ d}^{-1})$ の値を得た。

(2) 解析におけるフィールドの水理特性の取扱い

CRR 実験のように、実際の亀裂を利用した核種移行実験を解析する場合、亀裂中の水理場をどのように設定するかも解析上の重要な検討の一つと考えられる。既往のフィールド実験の解析では、水理場に関しては単一亀裂を重ね合わせるにより評価されることが多い(例えば、Hadermann and Heer, 1996)。

COLFRAC コードを利用した解析では、亀裂ネットワークを考慮することが可能である。本解析では、図 4-16 に示すように、花崗岩亀裂内の地下水流として、縦方向および横方向の水理場を考慮する亀裂ネットワークを設定した。また、地下水の速い水路(チャンネル)と遅い水路を設定することにより、亀裂内での地下水流動の不均一性を模擬した。ここで水路の設定など、解析上の亀裂の水理特性に関するパラメータの値は、基本ケースとして非収着性 ^{131}I の破過曲線の解析を通して、実験と解析の結果が一致するようその値を設定していった。図 4-17 および表 4-3 に、その ^{131}I の実験結果に対して最も良好に一致したと考えられる解析結果と、その解析において設定した亀裂に関するパラメータ値を示す。なお、表 4-3 に示したパラメータ値のうち下線付きの値は、実験対象亀裂の水理特性として NAGRA で調査された際の報告値(Missana and Geckeis : Móri, 2001)を引用した。

(3) コロイドの移行パラメータの設定

CRR 実験では、前項(4.3 項)の単一亀裂中のモンモリロナイトコロイドの移行実験と比較して、実験対象亀裂は実際のフィールドにおける透水性亀裂を利用しており、コロイドはその亀裂形状の不均質性によって濾過されやすいものと推測される。また、CRR 実験では、地下水中のイオン強度は $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ であり(Missana and Geckeis)、一方の単一亀裂中の移行実験におけるコロイドの競合イオン濃度(Na^+ : $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$)と比較すると、CRR 実験の方が静電的相互作用により亀裂表面にコロイドが収着されやすいことも推測される。しかし、CRR 実験ではベントナイトコロイドは 100 %で回収されている。この理由として、CRR 実験では、試験溶液の亀裂中の流速の速いことが挙げられる。試験溶液の流速条件に関しては、単一亀裂中でのコロイド移行実験では 5 cm/h であった。これに対して CRR 実験では、基本ケースとしての ^{131}I の破過曲線におけるピーク到達時間から推定して、流速は約 150 cm/h であると考えられ、前者と比較してきわめて速いことがわかる。鎮守(2002)によれば、

亀裂中のコロイドの移行は、コロイド分散溶液の流速が速いほど、コロイドは亀裂内で捕捉されないで破過することが報告されている。その報告では、コロイド分散溶液を約 70 cm/h 以上の流速で移行させた場合には、コロイドの濾過現象が観られなくなったことが示されている。したがって、CRR 実験では、試験溶液の亀裂中の流速は約 150 cm/h と上記流速と比較して 2 倍ほども速く、このためコロイドの濾過現象が観られなかったことが考えられる。そこで、後述の CRR 実験の解析では、コロイド濾過効果は $\lambda_c=0 \text{ m}^{-1}$ に設定した。

また、CRR 実験では、ベントナイトコロイドの破過曲線のピーク到達時間は、非収着性の ^{131}I よりも速いことが認められる。これについて、 ^{131}I すなわち溶媒の移行よりもコロイドの移行が促進される要因としては、HDC 現象が考えられる。HDC 現象に関しては、コロイド粒子と亀裂の表面間で生じる電気二重層斥力と van der Waals 引力の相互作用において、斥力が引力を超えて作用する場合、コロイド粒子は亀裂の表面近傍から排斥されて流体流れの中心流に集まり、これによって流体の平均流速よりも速く移行する現象をいう (Small, 1974)。Prieve and Hoysan(1978)は、コロイド粒子が HDC 現象により移行するとき、その移行速度が流体の平均流速と比較して何倍になるかを、コロイド粒子と亀裂幅のサイズ比や、両者間で生じる電気二重層斥力と van der Waals 引力の相互作用を考慮して理論的に評価を行った。この報告を参照すれば、CRR 実験系のように、地下水中のイオン強度が $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 、地下水中のコロイドの大きさが 1~1000 nm(4.4.1 項参照)、また地下水の流路として亀裂幅が 0.7~1.1 mm(前項(2)参照)のような場においては、コロイド粒子は地下水の平均流速と比較して 1.1 倍を超える可能性は低いと推測される。コロイド粒子が亀裂中を地下水の平均流速よりも速く移行する現象としては、HDC 現象以外にも、コロイド粒子は大きさを有していることから、実際の亀裂の場では狭隘な移行経路(地下水やイオンは移行できる)からサイズ排斥され、大きな移行経路のみを選択的に移行することなどの影響も考えられる(足立・岩田、2003; Sirivithayapakorn and Keller, 2003)。Sirivithayapakorn and Keller (2003)によれば、コロイド粒子がサイズ排斥を受けて選択的に大きな移行経路のみを移行した場合、コロイドの移行速度は地下水の平均流速と比較して、最大では 5.5 倍も速くなることを報告している。したがって、フィールドにおけるコロイドの移行を解析するにあたっては、コロイド粒子が亀裂中を地下水の平均流速よりも速く移行する現象の機構を明らかにし、モデル化することが必要であると考えられる。しかしながら、現在のところ、HDC 現象については、上述したように Prieve and Hoysan(1978)による理論的な検討はあるものの、サイズ排斥についても考慮してコロイドの移行速度を定量的に評価するモデルは報告されていない。このため、本検討では、フィールドにおける CRR 実験において、コロイドの移行速度が地下水の平均流速と比較して何倍程度になっているか、ベントナイトコロイドの破過曲線の解析を通して検討した。その結果、CRR 実験でのコロイドの移行速度については、地下水の平均流速の 1.4 倍に設定して解析したとき、**図 4-18** に示すように、解析と実験の結果は良好に一致することが示された。そこで、後述の解析では、コロイド流速 q_c は地下水流速 q_f の 1.4 倍に設定することとした。

なお、CRR 実験では、コロイドが地下水の平均流速と比較して移行促進された理由として、HDC 現象によりサイズ排斥によって大きな移行経路を選択的に移行したことによる可能性が示唆された。したがって、地層中の物質移行評価の観点からコロイドの影響を考慮した核種の移行をより理論的に評価するにあたっては、コロイドのサイズ排斥の効果に関するモデル化が今後必要であると考えられる。

(4) CRR 実験の解析結果

COLFRAC を用いた CRR 実験の解析は、表 4-3 に示したように亀裂の水理特性に関するパラメータを設定するとともに、前述したようにコロイドの移行パラメータを設定した。その他、解析上設定が必要な核種移行パラメータに関しては(Ibaraki and Sudicky, 1995a)、表 4-4 に示すように設定した。また、本解析では、前項(4.3 項)の単一亀裂中の核種およびコロイド移行実験の解析と同様に、核種の亀裂表面への分配は考慮せず、亀裂表面での遅延係数は $R_s=1$ を与え、核種の岩石基質部での遅延係数のみを扱った。

図 4-19 に、Am の移行に関して、Am の地下水中コロイドへの分配係数 $K_{d,c}=6.4 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ を与え、この際の収着分配を瞬時平衡および速度論を扱い解析した結果を示す。図 4-19 中には、それら解析結果との比較のため実験結果も併せて示した。速度論を扱った解析では、収着の進行方向の反応速度定数 α およびその逆方向(脱着)の反応速度定数 β を与えるが、 α については、Am の地下水中コロイドへの収着実験により得られた反応速度定数 $K_{s,c}$ の値 $2.9 \times 10^6 \text{ d}^{-1}$ を与えた。一方、逆方向(脱着)の反応速度定数 β については、(4-24)式に従い、 $\alpha(=K_{s,c})=K_s \times K_d$ と $\beta=K_s$ の関係から、 $\beta=K_{s,c}/K_d=4.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ d})$ の値を与えた。ここで、 β を計算より与えた理由は、Am の地下水中コロイドへの収着実験では脱着に関する評価は行われていない(Missana and Geckeis)。そこで、本解析でも 4.3 項と同様に、分配係数設定モデルでは収着分配現象は Henry 則(例えば、Mantell, 1951)に従うことを前提に、速度論を扱う Henry 型の吸着等温式(4-23)式をもとに上記のように脱着に関する反応速度定数 β を求め、この際の解析を通してモデルの適応性を評価した。

図 4-19 について実験と解析の結果を対比すると、Am の地下水コロイドへの収着分配を瞬時平衡と仮定した解析では、実験の結果よりも Am の移行は遅延を受けていることが評価された。これに対して、速度論を扱った解析では、瞬時平衡を仮定した解析結果よりも移行が促進される結果が得られ、実験結果と一致することが示された。このことは、収着分配に関して速度論を扱った場合、与えた α および β により Am の地下水中コロイドへの収着反応に関しては脱着が遅いことが評価され、瞬時平衡を仮定した評価よりも、コロイドに収着した Am が亀裂中で収着遅延を受けにくくなることが解析評価されたためと考えられる。したがって、本解析では、Am のコロイドへの収着現象は Henry 則に従うことを前提に、Henry 型の吸着等温式より収着の進行方向の反応速度定数 α およびその逆方向(脱着)の反応速度定数 β を求めて解析しており、実験結果と解析結果の一致は、核種のコロイドへの収着現象を分配係数によって評価することの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルとして分配係数設定モデルは十分適応できることを明らかにしたと考えられる。

なお、本解析では、実験室やフィールドにおける実験の予測評価においては、速度論を扱うことが必要であることが示されたが、地層処分の安全評価は超長期に及ぶことから、この場合は瞬時平衡の仮定も特段問題にはならないものと考えられる。これについては、第 5 章研究の中で評価した。

4.5 結言

本章では、Cs とモンモリロナイトコロイドの単一亀裂中の移行実験、および Am と地下水中コロイドのフィールドでの移行実験の解析を通して、核種のコロイドへの収着現象(擬似コロイドの形成)に関して分配係数により評価することの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルとして分配係数設定モデルの適応性を評価した。解析に

においては、核種のコロイドの収着分配現象は、瞬時平衡および速度論を扱い評価し、評価結果への応答を考察した。この際、速度論に関する評価は、Henry 則に従い収着分配現象における反応速度定数を導出し、その値をモデル解析において取り扱うことによって分配係数設定モデルの妥当性を評価した。本章における研究によって得られた結論は以下の通りである。

- (1) Cs およびモンモリロナイトコロイドの移行実験の結果は、収着実験により得られた分配係数および Henry 型吸着等温線式を適用して求めた反応速度定数を設定した解析の結果と一致を示した。このことは、Cs のコロイドへの収着現象は特異的であることの報告があるものの、この際の収着分配現象は Henry 則に従うこと示唆するものであり、核種のコロイドへの収着現象(擬似コロイド形成)は分配係数によって評価できることの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルとして分配係数設定モデルは十分適応できることを示し得たものと考えられる。
- (2) Am および地下水中コロイドの移行実験の結果に関しても、収着実験により得られた分配係数および Henry 型吸着等温線式を適用して求めた反応速度定数を設定した解析の結果と一致を示した。このことから、上記(1)と同様に、Am のコロイドへの収着現象も Henry 則に従うことが示唆され、核種のコロイドへの収着現象(擬似コロイド形成)は分配係数によって評価できることの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルとして分配係数設定モデルの適応性を示し得たものと考えられる。
- (3) 物質移行評価の観点から、本章研究ではカラム実験やフィールド実験の解析評価を通して、核種のコロイドへの収着現象は Henry 則に従うことを確認し、分配係数を設定することによって評価できることを示し得た意義はきわめて大きいと考えられる。

表 4-1 COLFRAC コードによる単一亀裂中の核種およびコロイド移行実験の解析で設定したパラメータ値

パラメータ	記号	設定値
岩石基質部の空隙率	θ_{mr}	2 % ¹⁾
岩石基質部の透水係数	K_{t-mr}	8.6×10^{-6} m/d
岩石基質部の乾燥密度	ρ_{mr}	2640 kg/m ³ ¹⁾
岩石基質部での核種の遅延係数	R_{mr}	5281 $R_{mr} = 1 + \rho_m K_{d-mr} / \theta_{mr}$ より (ここで、 $K_{d-mr} = K_{d-r} = 4.0 \times 10^{-2}$ m ³ /kg、 図 4-5 参照)
岩石基質部での核種の実効拡散係数	τD_{mr}	2.6×10^{-7} m ² /d ¹⁾
亀裂幅	$2b$	5×10^{-4} m
地下水の流速	q_f	1.2 m/d
コロイドの流速	q_c	1.2 m/d
核種の分散長	α_1^*	0.0 m
核種の自由水中の拡散係数	D_d	1.8×10^{-4} m ² /d (日本化学会編, 2004)
崩壊定数	λ_d	0.0 y ⁻¹
コロイドの分散長	α_{lc}	0.0 m
コロイドの自由水中の拡散係数	D_{dc}	3.3×10^{-7} m ² /d ²⁾
核種の亀裂表面への分配係数	K_{a-s}	0.0 m ³ /m ²
核種の移動性コロイドへの分配係数	K_{d-m}	1.5×10^2 m ³ /kg (ここで、 $K_{d-m} = K_{d-c}$ 、図 4-4 参照)
核種の濾過されたコロイドへの分配係数	$K_{d-\sigma}$	1.5×10^2 m ³ /kg (ここで、 $K_{d-\sigma} = K_{d-c}$ 、図 4-4 参照)
核種の移動性コロイドへの収着速度定数	α_m	5.0×10^2 d ⁻¹ (ここで、 $\alpha_m = K_{s-c}$ 、(4-24)式参照)
核種の濾過されたコロイドへの収着速度定数	α_σ	5.0×10^2 d ⁻¹ (ここで、 $\alpha_\sigma = K_{s-c}$ 、(4-24)式参照)
核種の移動性コロイドからの脱着速度定数	β_m	3.3 kg/(m ³ d) (ここで、 $\beta_m = K_{s-c} / K_{d-c}$ 、(4-24)式参照)
核種の濾過されたコロイドからの脱着速度定数	β_σ	3.3 kg/(m ³ d) (ここで、 $\beta_\sigma = K_{s-c} / K_{d-c}$ 、(4-24)式参照)
コロイドの濾過係数	λ_c	30 m ⁻¹

1): 岩石基質部の有効空隙率、乾燥密度、実効拡散係数の値が相関をもつよう設定(核燃料サイクル機構, 1999d)

2): Stokes-Einstein 式に基づき算出(ここでは、ベントナイトコロイドを粒径 100 nm を有する球状粒子と仮定)

表 4-2 CRR 実験で亀裂に注入した核種の放射能、濃度、回収率および溶解度(Möri, 2004)

注入核種			溶解度計算		
核種	放射能: M_0 (Bq)	濃度: C_0 (mol/l)	回収率 (%)	溶解度 (mol/l)	溶解度制限固相
^{131}I	7.46×10^4	1.24×10^{-12}	100	—	—
^{85}Sr	9.52×10^4	1.28×10^{-11}	87	—	—
^{232}Th	1.06×10^{-3}	1.12×10^{-8}	—	10^{-8}	$\text{Th}(\text{OH})_4$ (am)
^{238}U	2.82×10^{-1}	9.50×10^{-7}	62	10^{-8}	$\text{U}(\text{IV})$ (solid)
^{237}Np	5.82×10^2	9.44×10^{-7}	70	10^{-8}	$\text{Np}(\text{OH})_4$ (am)
^{242}Pu	3.50×10^1	9.94×10^{-9}	21	10^{-10}	$\text{Pu}(\text{OH})_4$ (am)
^{243}Am	1.06×10^3	5.93×10^{-9}	43	10^{-7}	AmOHCO_3 (am)

—: 計算値なし

(am): アモルファス相の略

表 4-3 COLFRAC コードによる CRR 実験の解析で設定した透水性亀裂の水力特性

地下水流の水力特性	破砕帯中の地下水の横方向の流れ場: <u>6 チャンネル</u> ¹⁾ 地下水流の速い亀裂: 2 チャンネル(亀裂幅 1.1 mm) 地下水流の遅い亀裂: 4 チャンネル(亀裂幅 0.7 mm)
	破砕帯中の地下水の縦方向の流れ場: 9 チャンネル(亀裂幅 1.0 mm)
岩石の有効間隙率	<u>0.4 %</u> ¹⁾
岩石の透水係数	亀裂部: 10^{-9} m/s ²⁾ 基質部: 10^{-11} m/s ²⁾

¹⁾: Missana and Geckeis

²⁾: Möri, 2001

表 4-4 COLFRAC コードによる CRR 実験の解析で設定したパラメータ値

パラメータ	記号	設定値
岩石基質部での核種の遅延係数	R_{mr}	300
岩石基質部での核種の実効拡散係数	τD_{mr}	$8.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{d}^{1)}$
地下水流速	q_f	39 m/d
コロイドの流速	q_c	$q_f \times 1$ および $q_f \times 1.4$
亀裂中での核種の分散係数	α_1^*	0.22 m
自由水中での核種の拡散係数	D_d	$1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{d}^{2)}$
核種の崩壊係数	λ_d	0.0 y^{-1}
亀裂中でのコロイドの分散係数	α_{lc}	0.22 m
自由水中でのコロイドの拡散係数	D_{dc}	$5.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{d}^{3)}$
核種の移動性コロイドへの分配係数	K_{d-m}	$6.4 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ (ここで、 $K_{d-m} = K_{d-c}$ 、図 4-14 参照)
核種の濾過されたコロイドへの分配係数	$K_{d-\sigma}$	$6.4 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ (ここで、 $K_{d-\sigma} = K_{d-c}$ 、図 4-14 参照)
核種の移動性コロイドへの収着速度定数	α_m	$2.9 \times 10^6 \text{ d}^{-1}$ (ここで、 $\alpha_m = K_{s-c}$ 、式 4-24 参照)
核種の濾過されたコロイドへの収着速度定数	α_σ	$2.9 \times 10^6 \text{ d}^{-1}$ (ここで、 $\alpha_\sigma = K_{s-c}$ 、式 4-24 参照)
核種の移動性コロイドからの脱着速度定数	β_m	$4.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ d})$ (ここで、 $\beta_m = K_{s-c}/K_{d-c}$ 、式 4-24 参照)
核種の濾過されたコロイドからの脱着速度定数	β_σ	$4.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ d})$ (ここで、 $\beta_\sigma = K_{s-c}/K_{d-c}$ 、式 4-24 参照)
コロイドの岩盤移行過程における濾過係数	λ_c	0.0 m^{-1}

¹⁾: 岩石基質部の有効間隙率、乾燥密度、実効拡散係数の値が相関をもつよう設定(核燃料サイクル構, 1999)

²⁾: U(VI)のデータを参照(Kosakowski and Smith, 2004)

³⁾: Stokes-Einstein 式に基づき算出(ここでは、コロイド粒子を粒径 100 nm を有する球状粒子と仮定)

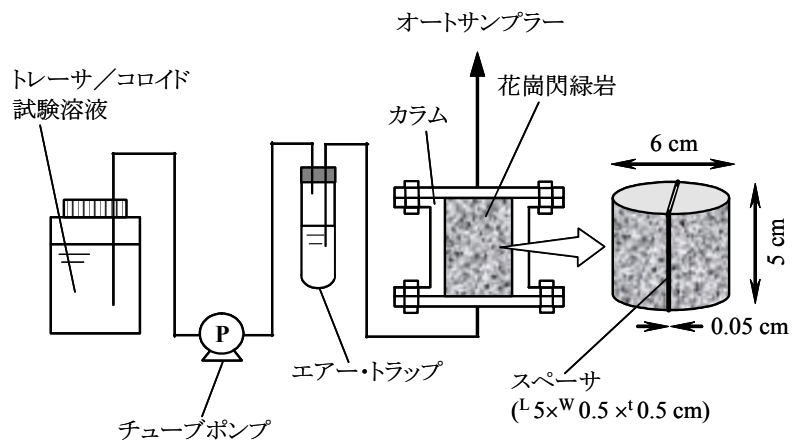
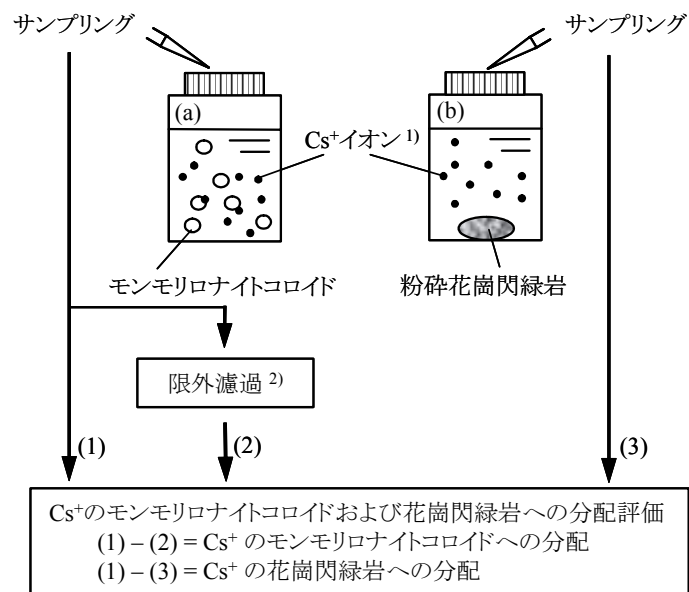


図 4-1 単一亀裂における核種およびコロイドの移行実験の概略図



1): Cs⁺イオン濃度 は(a)および(b)の試験試料とも同濃度
 2): フィルタ孔径、分画分子量10,000を使用

図 4-2 バッチ式収着実験の概略図

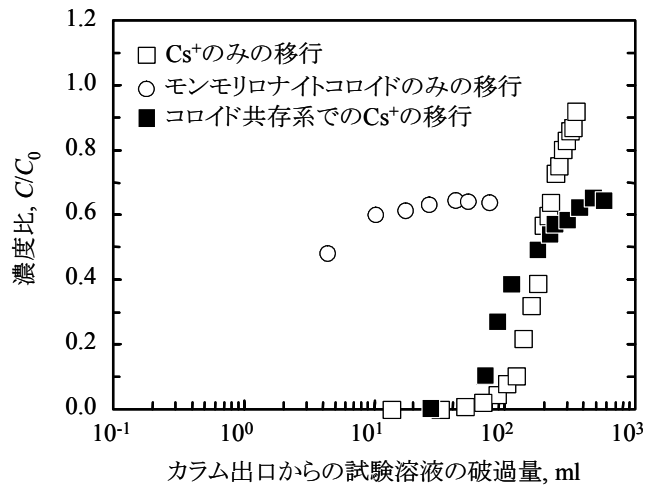
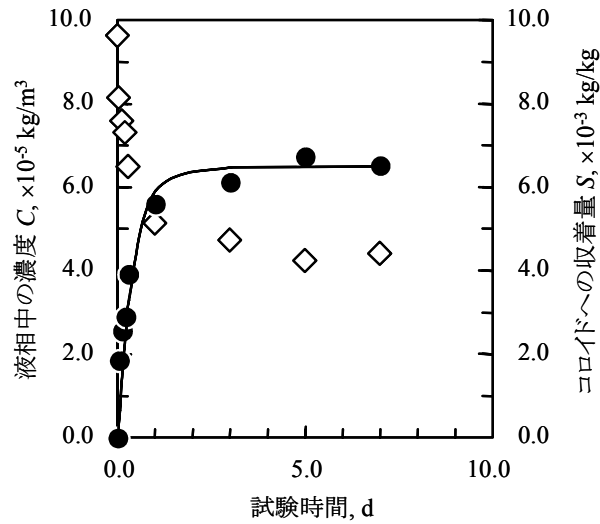


図 4-3 単一亀裂中の核種およびコロイド移行実験の結果



◇ 実験結果: C (液相中の濃度) ● 実験結果: S (コロイドへの分配量)
 — (4-12)式に基づく S (分配量)に関する計算結果($K_{s-c} = 5.0 \times 10^2 \text{ d}^{-1}$ として)

図 4-4 Cs のモンモリロナイトコロイドへの収着実験の結果

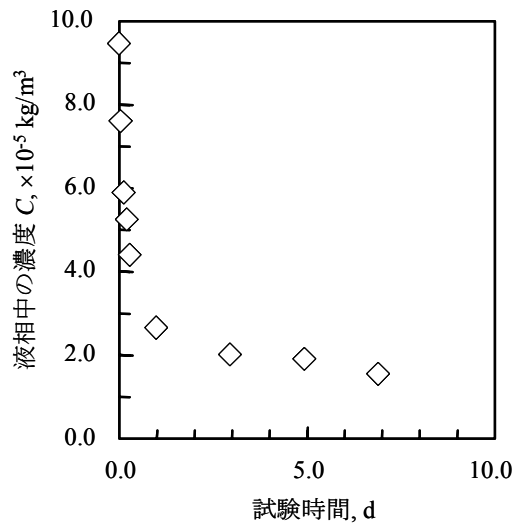


図 4-5 Cs の花崗閃緑岩への収着実験の結果

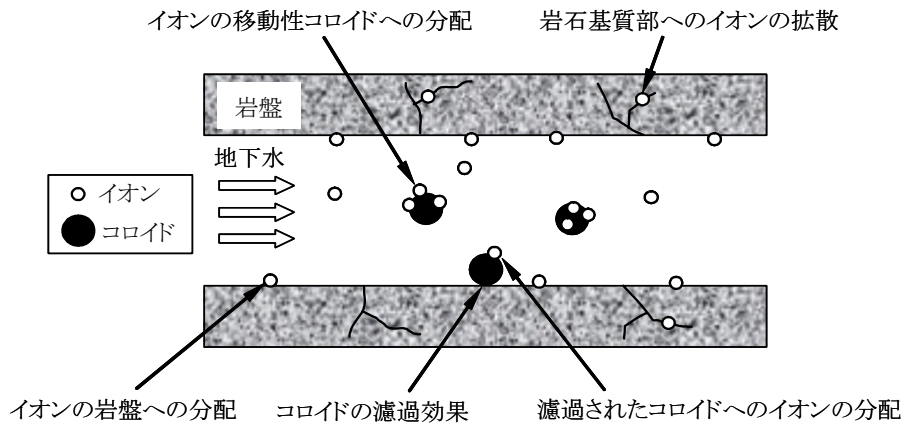


図 4-6 COLFRAC コードで取り扱う核種およびコロイド移行に関する概念

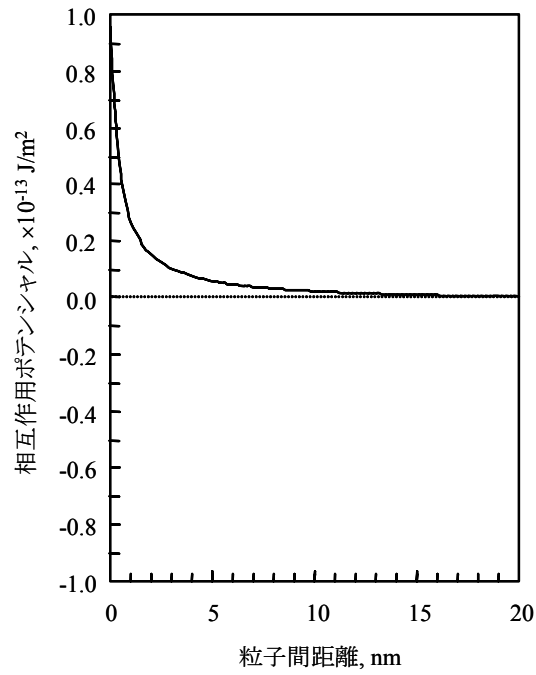
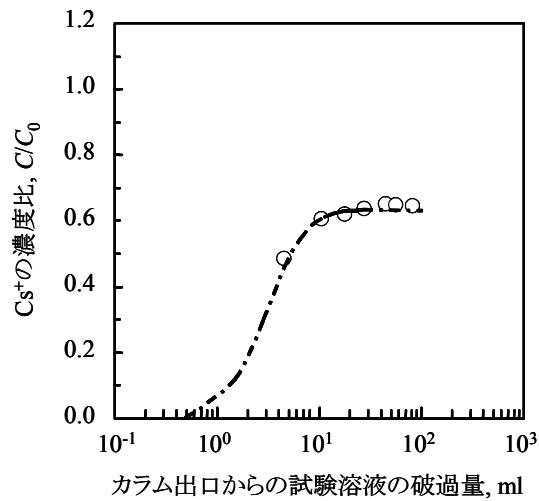


図 4-7 モンモリロナイトコロイドと花崗閃緑岩間の相互作用ポテンシャル曲線



- モンモリロナイトコロイド移行の実験結果
- 濾過係数 λ を扱ったコロイド移行の解析結果¹⁾
- 1): $\lambda_c = 30 \text{ m}^{-1}$ として解析

図 4-8 モンモリロナイトコロイドの濾過係数を扱った場合の解析結果

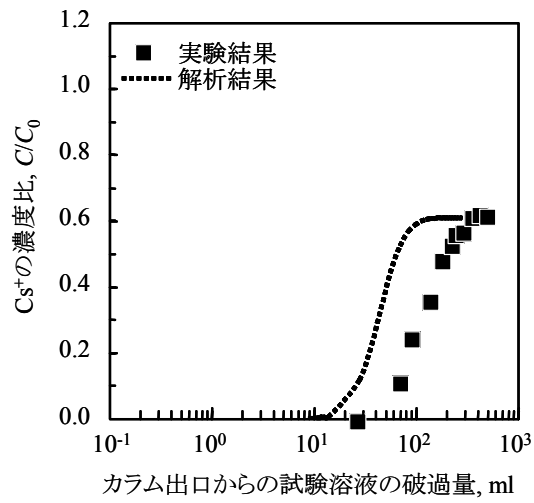


図 4-9 C_s のモンモリロナイトコロイドへの収着分配に関して瞬時平衡を扱った場合の C_s の移行解析結果

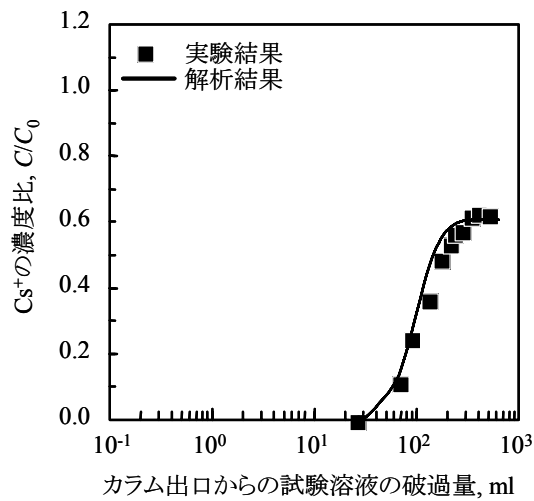


図 4-10 C_s のモンモリロナイトコロイドへの収着分配に関して速度論を扱った場合の C_s の移行解析結果

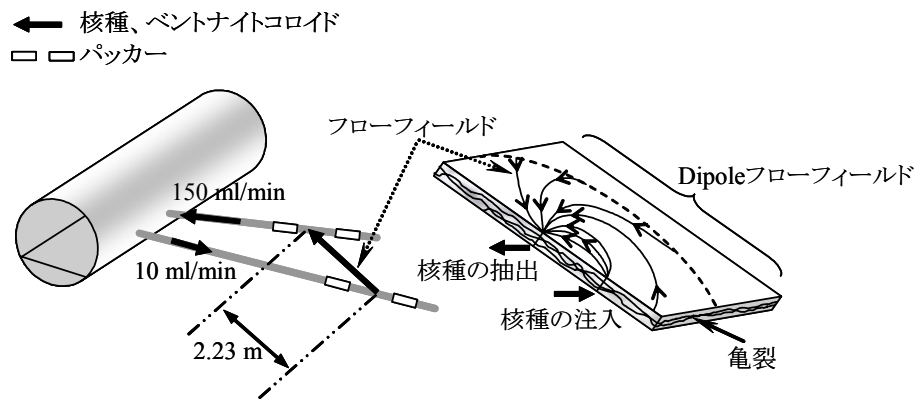


図 4-11 CRR 実験の概略図(Möri, 2004 を修正)

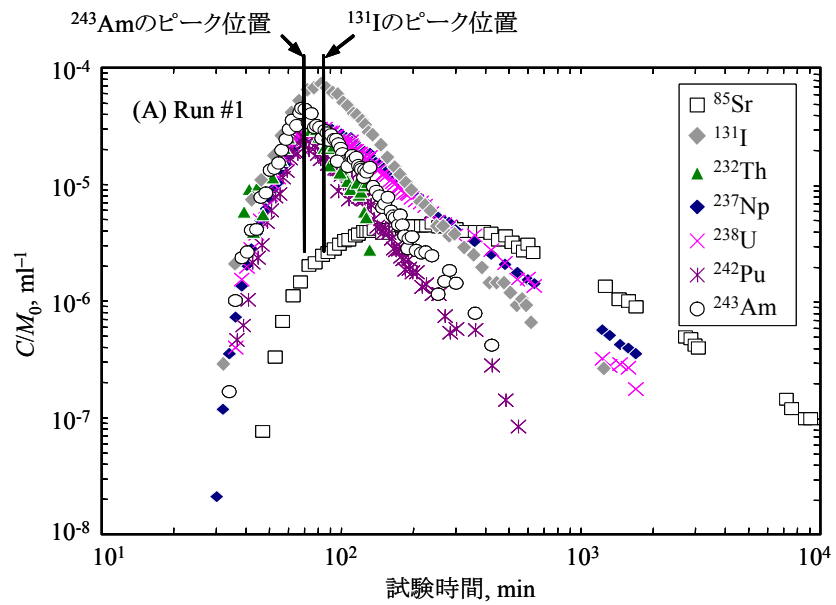


図 4-12 CRR 実験における核種の移行結果(Möri, 2004 を修正)

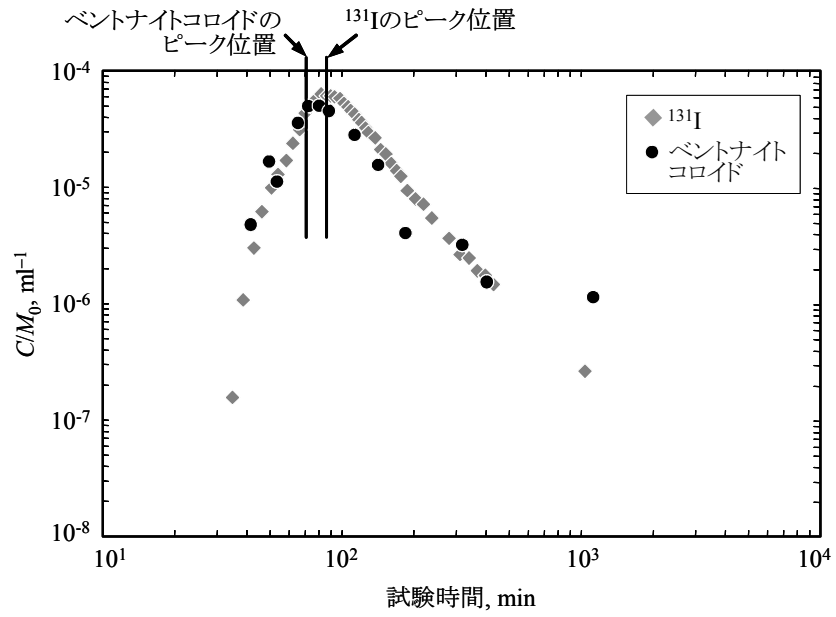


図 4-13 CRR 実験におけるベントナイトコロイドの移行結果(Möri, 2004 を修正)

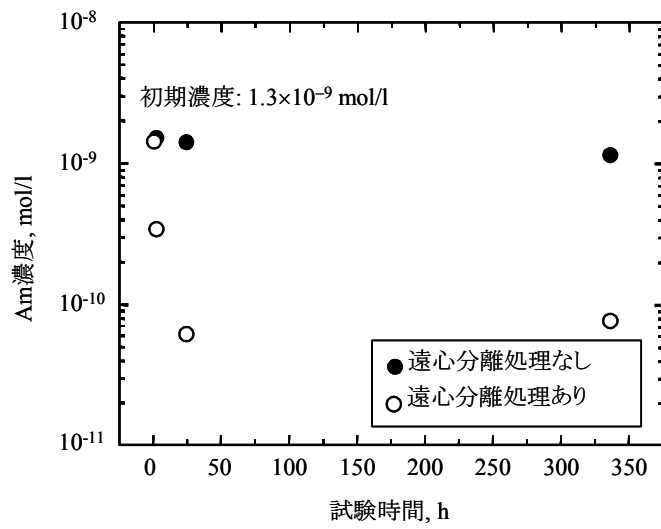
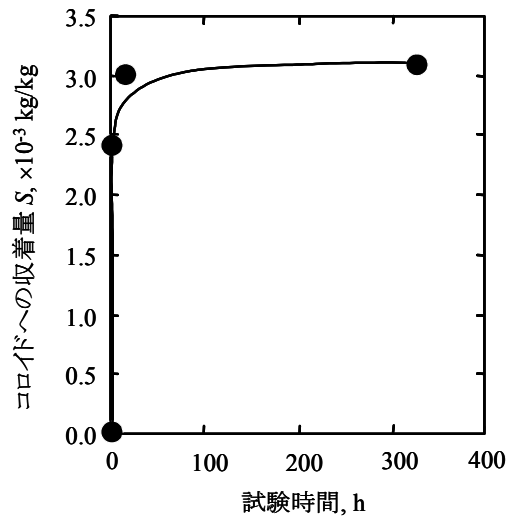


図 4-14 グリムゼル地下水に Am を添加した際の液相中 Am 濃度の変化 (Missana and Geckeis)



● 実験結果: S (地下水中コロイドへの分配量)
 — (4-12)式による S (分配量)に関する計算結果
 ($K_{s-c}=1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ として)

図 4-15 A_m の地下水中コロイドへの吸着現象の経時変化

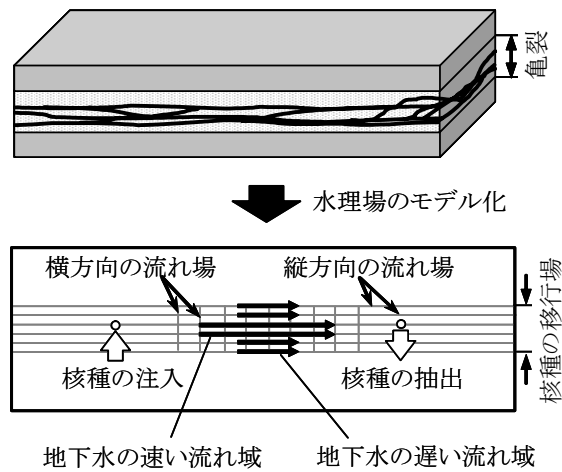


図 4-16 CRR 実験の解析のために設定した亀裂水理特性に関する概念図

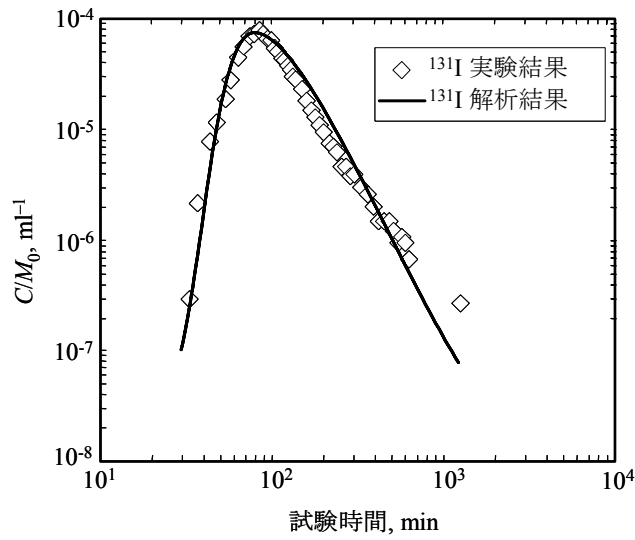
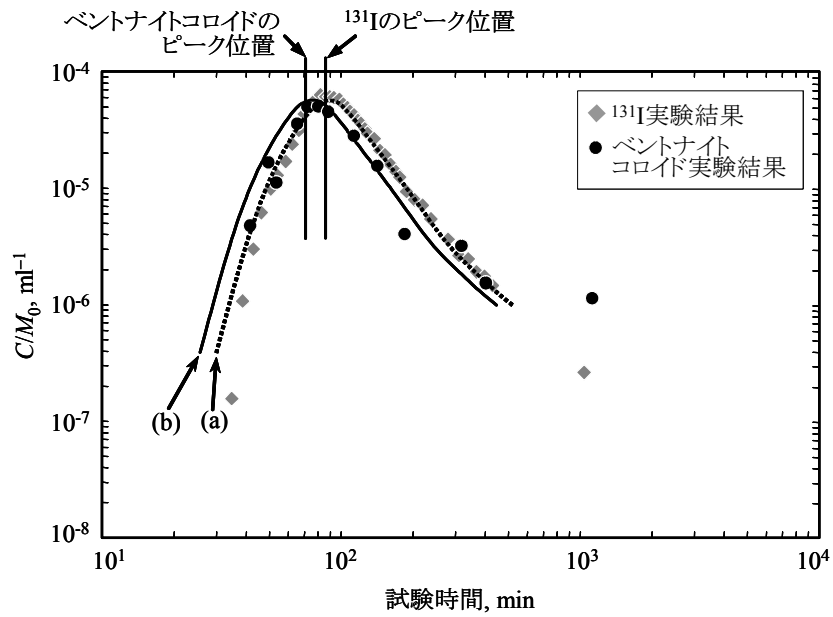
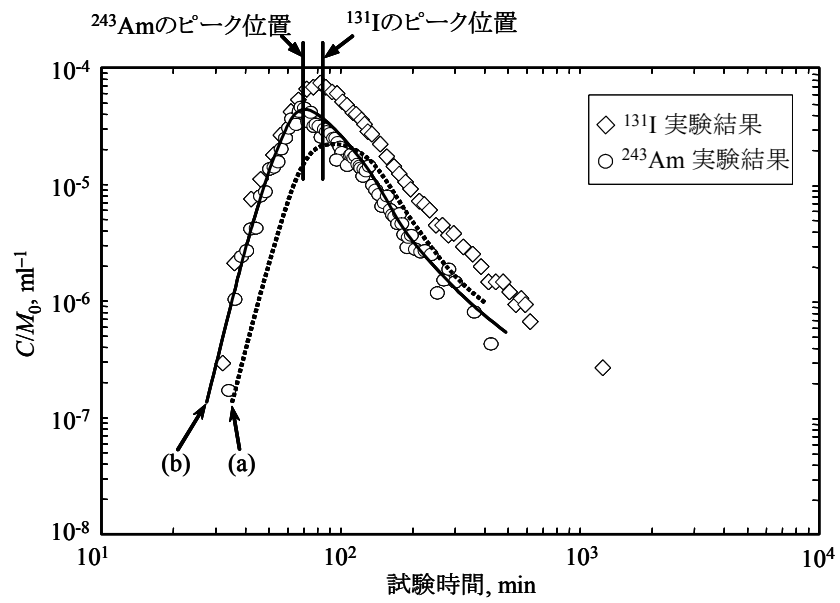


図 4-17 設定した亀裂特性値に基づく ^{131}I の移行に関する解析結果



- (a) コロイド流速 q_m : 地下水流速 $q_f \times 1$ 倍
- (b) コロイド流速 q_m : 地下水流速 $q_f \times 1.4$ 倍

図 4-18 コロイドの流速を地下水の平均流速の 1.4 倍に設定した場合のベントナイトコロイドの移行に関する解析結果



- (a) ^{243}Am の地下水コロイド中への分配を瞬時平衡と仮定した解析結果
- (b) ^{243}Am の地下水コロイド中への分配を速度論を考慮した解析結果

図 4-19 CRR 実験における Am の移行に関する解析結果

第 5 章 高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価に係わるコロイド影響

5.1 緒言

本研究では、第 2 章から第 4 章における研究を通して、高レベル放射性廃棄物の地層処分環境でのコロイドの挙動として、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果に関するメカニズムを解明するとともに、ベントナイト材の主要粘土鉱物であるモンモリロナイト粒子の流体力学的相互作用、コロイド化学的相互作用による流動の発現を定量的に明らかにした。また、地層中の物質移行評価の観点から、核種のコロイドへの収着現象を分配係数により評価することの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行モデルとしての核種のコロイドへの分配係数設定モデルの適応性を明らかにした。

本章では、第 2 章から第 4 章までの研究から得られた知見に基づき、コロイド濾過効果を確保できる緩衝材の仕様の検討を行うとともに、掘削影響領域および天然バリア中の核種移行評価におけるコロイドの影響を総合的に考察した。まず、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果に関しては、第 2 章研究においてベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイトの緩衝材中での部分密度に依存することを明らかにした。ここでは、緩衝材中の間隙構造に関して構造均質化モデルを適用して、コロイド範疇の粒子としては最小に定義される 1 nm の粒子に対しても、間隙の大きさとコロイド粒子の大小関係によって物理的に濾過効果を確保するのに必要な緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度を推定した。また、掘削影響領域におけるモンモリロナイト粒子の分散の可能性に関しては、第 3 章研究において、処分環境において推定される地下水の流速やイオン濃度のもとでは、ベントナイト系緩衝材からのモンモリロナイト粒子の流動の発現や、さらには熱運動に起因した粒子分散の可能性はきわめて低いと予測されることの知見を示した。ここでは、掘削影響領域において地下水流が万が一擾乱など生じることによってモンモリロナイト粒子が流動、分散した場合の安全評価上の考察として、DLVO 理論を適用してモンモリロナイト粒子が凝集する地下水中のイオン濃度を評価し、核種の移行媒体となる可能性を検討した。さらに、天然バリア中の核種移行評価に関しては、現在の基本シナリオにおけるレファレンスケースでの解析ではコロイドの影響は考慮されていない。ここでは、第 4 章研究において適応性が確認できた核種のコロイドへの収着現象(擬似コロイドの形成)について分配係数を設定して評価する核種移行モデルを用いて、天然バリア中の核種移行に及ぼす地下水中的コロイドの濃度、核種のコロイドへの分配係数の影響を感度解析した。そして、安全評価上の指針として、核種のコロイドへの収着比を定義し、核種移行に係わるコロイドの影響を考察した。

5.2 コロイド最小粒子の濾過に必要な緩衝材中のモンモリロナイト部分密度

第 2 章研究では、透水試験法を利用して、ベントナイト系緩衝材試料に対して金コロイド(粒径 15 nm)が分散する試験溶液を通液する実験を行った。この結果、金コロイドは、ベントナイト系緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度が 500 kg/m^3 以上の場合、緩衝材中を透過できずに濾過されることを示した。また、DLVO 理論に基づけば、コロイドはベントナイト系緩衝材中の間隙水組成のもとで凝集しやすいことや、ベントナイトの主要成分

であるモンモリロナイトにも収着されやすいことが予測され、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果に関してはこれらにも助勢されることを考察した。また、ベントナイト系緩衝材の間隙構造に関して構造均質化モデルを適用した評価では、緩衝材のコロイド濾過効果は、緩衝材の間隙とコロイドの大小関係に従い物理的に働く効果が大きいことの知見を得た。このときの結果では、モンモリロナイトの部分密度が 500 kg/m^3 の場合、緩衝材中のモンモリロナイト粒子間の外部間隙の大きさは $<15 \text{ nm}$ と見積もられ、Au コロイド (15 nm) が濾過されたことの実験結果を定量的に裏付けている。ベントナイト系緩衝材の間隙構造について構造均質化モデルを適用して推定することは、緩衝材の透水係数や物質の拡散係数など予測する計算科学の分野では既成となっている (Ichikawa et al., 2002)。最近では、ケイ砂を混合するベントナイト試料に関する構造均質化モデルを適用させて物質の拡散係数の予測が行われており (Fujii et al., 2005)、この際も理論値と実験結果は一致することが示されている。

そこで、本検討では、構造均質化モデルを適用して、コロイド範疇の粒子の大きさ ($1 \sim 1000 \text{ nm}$) としては最小の 1 nm のコロイドに対しても、間隙の大きさとコロイド粒子の大小関係によって物理的に濾過効果を確保できる緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度を推定した。ベントナイト系緩衝材中の間隙構造を構造均質化モデルを適用させて評価する場合、モンモリロナイト粒子間の外部間隙の大きさ L は、次式より見積もられる (鈴木ほか, 2002)。

$$L = n\delta \left(\frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{\text{mmont}}}{\rho_{\text{pmont}}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (5-1)$$

ここで、 n : 積層体中の粒子の積層数 (5)、 δ : モンモリロナイト粒子の単層厚さ (1 nm)、 λ : 間隙の構造パラメータ (0.05)、 ρ_{mmont} : モンモリロナイトの真密度 (2800 kg/m^3 (日本粘土学会編, 1987))、 ρ_{pmont} : モンモリロナイトの部分密度、 $d_{(001)}$: モンモリロナイトの底面間隔 (1.88 nm) である。

本検討では、モンモリロナイト粒子間の外部間隙 L を 1 nm と設定して、緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度 ρ_{pmont} を計算した。この結果、モンモリロナイト粒子間の外部間隙 $L=1 \text{ nm}$ を満足するのに必要な緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度については、 $\rho_{\text{pmont}}=1200 \text{ kg/m}^3$ の値を得た。現在、人工バリア中の核種移行評価に関しては、緩衝材がコロイド濾過効果を有することを前提として、溶解度制限設定に基づき溶質のみの移行が評価されている。したがって、ベントナイト系緩衝材が上記のようなモンモリロナイトの部分密度を採る場合、緩衝材中の核種移行に関する現在の評価結果はより信頼性をもって受け入れられるものと考えられる。

一方、人工バリアの基本設計において現在検討されているベントナイト系緩衝材の仕様は、乾燥密度 1600 kg/m^3 、ケイ砂 $30 \text{ wt.}\%$ 混合であり (核燃料サイクル開発機構, 1999c)、この緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度 ρ_{pmont} は約 900 kg/m^3 と見積もられる。この値は、緩衝材中のモンモリロナイト粒子間の外部間隙 L を 1 nm とするのに必要な上記モンモリロナイトの部分密度 ($\rho_{\text{pmont}}=1200 \text{ kg/m}^3$) と比較して、 75% ほどの値である。ただし、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果は、緩衝材中の間隙水中ではコロイド粒子は凝集しやすいこと、ベントナイトの主要成分であるモンモリロナイトに収着されやすいことなどにも助勢される。また、緩衝材中のモンモリロナイト粒子間の間隙は実際には不均質であり、コロイド範疇の大きさの粒子が移行する実効的な間隙構造 (経路) としては連続性を得

ない収斂した間隙の存在も考えられる。したがって、コロイド範疇の粒子としては最小の 1 nm の粒子に対する緩衝材の濾過効果は、モンモリロナイトの部分密度が必ずしも $\rho_{\text{pmont}} = 1200 \text{ kg/m}^3$ を満たさない場合でも、得られることの可能性はあるものと考えられる。

5.3 地下水中のモンモリロナイト粒子の凝集

第 3 章研究では、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイト粒子の流動性を評価し、推測されるわが国の地下深部の地下水流速($10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ m/s}$)のもとでは、流動の発現は起こりにくいことの知見を示した。しかし、掘削の影響などにより地下水流が擾乱した場合には、処分環境では緩衝材からモンモリロナイト粒子が流動し、分散することが懸念される。地下水中でモンモリロナイト粒子が安定に分散し得るかを明らかにすることは、掘削影響領域および天然バリア中の核種移行評価を行ううえでの道標としてきわめて重要と考えられる。本検討では、地下水中でのモンモリロナイト粒子の凝集性に関して評価し、核種移行への影響をより普遍的に考察した。

第 3 章において、ゲル状態にあるモンモリロナイトの粒子間に働く相互作用ポテンシャル曲線に関する評価では、粒子の競合イオンとして Na^+ が $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ および $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度の場合、第 2 極小ポテンシャルが示された(図 3-13 参照)。DLVO 理論によれば、コロイド粒子はこの第 2 極小ポテンシャルでは、電気二重層斥力ポテンシャル(V_R)と van der Waals 引力ポテンシャル(V_A)とが均衡して、弱い結合が生じると推測される。しかし、コロイド分散系において競合イオンの濃度が高い場合には、コロイド粒子の表面に形成する電気二重層の厚さが減少して斥力が低下し、van der Waals 引力が卓越することから、第 2 極小ポテンシャルは消滅する。この場合、コロイド粒子は第 1 極小で強い凝集性を示すと考えられる。そこで、本検討では、モンモリロナイトの粒子間に働く相互作用ポテンシャルの計算において、図 2-22 に示したように、第 2 極小が消滅する臨界凝集系のポテンシャル曲線を得るようなイオン濃度(臨界凝集濃度 C_{c-f})について評価した。

臨界凝集濃度 C_{c-f} は、図 2-22 に示した粒子間のポテンシャル曲線の例からわかるように、 $V_{T-\text{max}} = 0$ を満足するイオン濃度である。したがって、臨界凝集濃度 C_{c-f} は粒子間ポテンシャル V_T に対して次の条件を満足する。

$$V_T = 0 \quad , \quad \frac{dV_T}{dh} = 0 \quad (5-2)$$

ここでは、電気二重層斥力ポテンシャル V_R を(3-1)式、van der Waals 引力ポテンシャル V_A を(3-3)式を用いて、 $V_T = V_R + V_A$ に関して上記(5-2)式の条件を適用すると、臨界凝集濃度 C_{c-f} (mol/l) は次式で表される(例えば、北原・古澤, 1990)。

$$C_{c-f} = \frac{1.07 \times 10^5 \varepsilon^3 (kT)^5 \gamma^4}{6.03 \times 10^{23} A^2 e^6 z^6} \quad (5-3)$$

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_0 / 2kT) - 1}{\exp(ze\psi_0 / 2kT) + 1} \quad (5-4)$$

ここで、 ε : 媒体の誘電率(F/m)、 k : Boltzmann 定数(J/K)、 T : 絶対温度(K)、 A : Hamaker 定

数(J)、 e : 電気素量(C)、 z : イオンの価数、 ψ_0 : コロイド粒子の表面電位(V)である。

(5-3)式からわかるように、臨界凝集濃度 C_{c-f} は γ の 4 乗に比例し、また競合イオンの価数 z の 6 乗に逆比例しており、 γ および z に強く依存する性質を示す。ここで、 γ に関しては表面電位(ゼータ電位) ψ_0 の関数であることから、モンモリロナイト粒子の臨界凝集濃度 C_{c-f} を、粒子のゼータ電位 ψ_0 と競合イオンの価数 z の関係から評価した。

この結果を図 5-1 に示す。ここで、Na 型モンモリロナイト粒子のゼータ電位 ψ_0 は、pH = 4~11 において -40 mV とほぼ一定であることが報告されている(Kuno et al., 2002)。図 5-1 に示した結果に基づけば、粒子のゼータ電位 ψ_0 が -40 mV の場合、その粒子の臨界凝集濃度は、競合するイオンが 1 価の場合には約 3×10^{-3} mol/l、2 価の場合には約 5×10^{-4} mol/l であると推定される。また、Na 型モンモリロナイトが地下水中の Ca^{2+} などとイオン交換して長期的に Ca 型化した場合の粒子の臨界凝集濃度についても検討した。Ca 型モンモリロナイト粒子(クニボンド)の表面電位(ゼータ電位) ψ_0 については、第 3 章で述べたように、pH = 6~12 において -35 mV とほぼ一定であった(3.4 項参照)。図 5-1 に示した結果に基づけば、ゼータ電位 $\psi_0 = -35$ mV を有する粒子の臨界凝集濃度は、競合イオンが 1 価の場合は約 2×10^{-3} mol/l、2 価の場合には約 3×10^{-4} mol/l であることが推定される。ただし、Ca 型モンモリロナイトの粒子間に働く相互作用ポテンシャル曲線に関する計算では、図 3-22 に示したように、競合イオンが 1 価(Na^+)の場合、その濃度が 5×10^{-4} mol/l、 1×10^{-3} mol/l と上記濃度と比較して希薄な条件でも第 1 極小のみ示されており、粒子は凝集することが推測される。このことは、Ca 型モンモリロナイトの粒子間の相互作用ポテンシャル曲線の計算では、粒子の厚さを $\delta = 5$ nm に設定したことから、Na 型モンモリロナイトと比較して粒子の表面電位(ゼータ電位)はとくに変わらないものの、第 2 極小の出現はみられなかった。粒子の厚さを $\delta = 5$ nm に設定した理由は、Na 型モンモリロナイトは単層粒子(厚さ約 1 nm)で分散し得るのに対して、Ca 型モンモリロナイトは積層体で挙動することの報告を参照した(日本粘土学会編, 1987)。しかし、(5-3)式および(5-4)式では粒子の厚さ δ については考慮されていない。このため、図 5-1 に示した結果から Ca 型モンモリロナイト粒子の臨界凝集濃度を予測するにあたっては、単層粒子の凝集を予測するものとなる。したがって、Ca 型化したモンモリロナイト粒子が流動した場合、積層体構造が崩壊しない場合には分散しにくいと考えられるが、積層体構造が崩壊して単層粒子ごとで挙動する場合、その臨界凝集濃度は 2×10^{-3} mol/l ($z=1$)、 3×10^{-4} mol/l ($z=2$) であると推定される。

これに対して、地層処分研究において代表される降水系地下水での Na^+ 濃度は、 3.6×10^{-3} mol/l の値が示されている(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。この濃度は、上述した臨界凝集濃度よりわずかに高い濃度であり、この濃度のもとではモンモリロナイト粒子は凝集することが推測される。他方、イオン濃度が希薄な地下水の水質例としては、 Na^+ 濃度が 1×10^{-3} mol/l の地下水が報告されている(核燃料サイクル開発機構, 1999b)。ただし、わが国の地下深部の地下水水質に関する事例調査によれば、イオン濃度が低い例であっても、一般的に地下水中には、 Na^+ のほかに K^+ も 10^{-3} mol/l オーダーで、 Ca^{2+} の 2 価イオンも 10^{-4} mol/l オーダーで含まれていることが報告される(核燃料サイクル開発機構, 1999b)。また、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} などのイオンも含まれていることを勘案すると、モンモリロナイト粒子に対する競合イオン濃度は臨界凝集濃度以上であるものと推測される。したがって、DLVO 理論による臨界凝集濃度に関する評価結果に基づけば、モンモリロナイト粒子は地層処分環境では凝集しやすいと予測されることから、地下水流が擾乱など生じてベントナイト緩衝材が万が一流動した場合でも、モンモリロナイト粒子が核種の移行媒体になる可能性は低いものと推測される。

5.4 コロイドの影響を考慮した天然バリア中の核種移行評価

地層処分研究における安全評価(核種移行評価)に関しては、既述したように、地下水中には元々コロイドが存在するものの、天然バリア中の核種移行評価に関するレファレンスケースの解析ではコロイドの影響は考慮されていない。この理由は、コロイドの核種移行への影響は、具体的な地質環境に依存するとの考えのもと、十分な知見が得られていないことによる。しかし、最近では、地下水中的コロイド成分や濃度など、その調査研究が行われている。例えば、ヨーロッパ諸国(スイス、スウェーデン、フランスなど)の地下深部での地下水中的コロイドに関しては、地質環境にも依存するが、その成分は主にシリカや粘土類であり、濃度は0.1 mg/l程度から数 mg/lであることが報告されている(Degueldre et al., 1996)。

そこで、本検討では、天然バリア中の核種移行に応答するコロイドの影響を解析評価した。解析は、コロイドの影響を考慮した核種移行モデルとして、第4章研究において適応性を確認できた核種のコロイドへの分配係数設定モデルを用い、地下水中的コロイドの濃度、核種のコロイドへの分配係数の影響を感度解析した。この際、核種のコロイドへの収着(分配)現象の取り扱いに関しては、瞬時平衡および速度論を考慮した。

本検討では、処分場領域内の処分坑道から地下水下流側の断層までの移行距離を100 mと仮定し、この100 m地点での核種の移行率の時間変化を解析した。解析にあたっては、核種のコロイドへの収着分配現象に関して瞬時平衡と速度論の両方を扱い解析が可能な計算コードCOLFRAC(Ibaraki and Sudicky, 1995a : 1995b)を利用した。なお、この際の解析では、核種の崩壊による減衰は考慮したが、娘核種の寄与については考慮しなかった。

5.4.1 評価パラメータ

(1) 解析対象とする核種と岩種

本検討では、高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価において、表1-1に示した評価対象核種の中から ^{79}Se 、 ^{135}Cs および ^{237}Np を取り上げ、コロイドの影響を考慮した天然バリア中の解析評価を行った。この理由として、天然バリア中の核種移行評価に関するレファレンスケースの解析では、 ^{79}Se および ^{135}Cs は、表5-1に示すように岩石に対する分配係数が他の核種の比べて小さいこと、すなわち岩石への収着分配が小さいことから移行率が高いことが示されている(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。一方、崩壊系列核種に関しては、比較的分配係数が大きく、岩石への収着によって移行遅延を受けやすいことが示されている。そこで、本検討では、天然バリア中の核種移行に関するレファレンスケースの解析において、岩石への分配係数が小さいことから核種移行率の低減があまり期待できない ^{79}Se 、 ^{135}Cs を選定するとともに、分配係数が大きく移行遅延を受けやすいことが示される崩壊系列核種のうち長半減期を有する ^{237}Np を例に取り、核種移行に及ぼすコロイドの影響を解析評価した。

また、天然バリア中の核種移行評価に関する地質環境として、わが国の地質はその成因などにより様々な岩種が存在する。本検討では、既往の高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価の体系(核燃料サイクル開発機構, 1999d)を参照して花崗岩を取り上げ、花崗岩亀裂中での核種移行について評価した。

(2) コロイド濃度

地下水中のコロイド濃度は、地下深部の安定な地質環境であるほど、一般にその濃度は低い傾向にあることが報告される(Buffer and van Leeuwen, 1993)。海外の原位置実験場(スイス、グリムゼル岩盤実験場)におけるフィールド実験では、花崗岩層中の地下水を採取してコロイド濃度を分析したところ、その濃度は 0.1 mg/l ほどであったことが報告されている(Degueldre et al., 1996)。

本検討では、地質媒体として亀裂性花崗岩を想定することから、Degueldre et al.(1996)の調査事例を参照して、コロイド濃度としては 0.1 mg/l を設定するとともに、処分環境下で想定される濃度の幅として、その 10 倍の濃度である 1 mg/l を設定して、核種がコロイドに分配する際のコロイド濃度の影響を評価した。また、この際の解析では、コロイドの影響を考慮した核種移行に関する上記解析結果と比較のため、コロイドの影響を考慮しない解析評価も行った。

(3) 核種の遅延係数

核種の亀裂中の移行過程における遅延効果は、亀裂表面および岩石基質部への収着分配によるものが考えられ、解析評価上の遅延係数は次式から評価される(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。

$$R_s = 1 + \frac{K_{a-s}}{b} \quad (5-5)$$

$$R_{mr} = 1 + \frac{\rho_{mr} K_{d-m}}{\theta_{mr}} \quad (5-6)$$

ここで、 R_s : 核種の亀裂表面での遅延係数、 R_{mr} : 核種の岩石基質部での遅延係数、 K_{a-s} : 核種の亀裂表面への分配係数、 b : 亀裂の 1/2 幅、 ρ_{mr} : 岩石基質部の乾燥密度、 K_{d-m} : 核種の岩石基質部の岩石鉱物への分配係数、 θ_{mr} : 岩石基質部の間隙率である。

ただし、天然バリア中の核種移行に関する解析では、核種の亀裂表面での遅延および核種の岩石基質部での遅延を併せて考慮することは、核種の亀裂中の移行遅延を過度に見積もることから、核種の岩石基質部での遅延係数 R_{mr} のみが扱われる(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。そこで、本解析では、 ^{79}Se 、 ^{135}Cs および ^{237}Np の岩石基質部の岩石鉱物への分配係数 K_{d-m} に関しては、表 5-1 に示したように、核種移行に関するレファレンスケースの解析で設定された花崗岩への分配係数を与え(核燃料サイクル開発機構, 1999d)、核種の岩石基質部での遅延係数 R_{mr} のみ考慮した解析評価を行った。

(4) 核種のコロイドへの分配係数

核種の地下水中的コロイドへの分配係数に関しては、ほとんどデータが得られていないのが現状である。実験室やフィールドにおける核種およびコロイドの移行実験などでは、地下水中的コロイド種の模擬として、また緩衝材を起源に有してベントナイトコロイドが地下水中に分散する可能性を懸念して、ベントナイトコロイドが多く用いられている。これらの実験では、数種の核種についてはベントナイトコロイドへの分配係数が測定されている。その結果、核種のベントナイトコロイドへの分配係数は、岩石(例えば、花崗岩)への分配係数と比較して大きく、 $10^3 \sim 10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ オーダの値が報告されている(Missana and

Geckeis)。本検討では、地下水中に存在するコロイド種は主にシリカや粘土系コロイドであることの報告も勘案し(Degueldre et al., 1996)、解析では、核種の地下水中のコロイドへの分配係数 K_{d-c} に関して、上記ベントナイトコロイドに対する分配係数を参照して $K_{d-c} = 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ および $10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ の値を設定した。

(5) 地下水流速およびコロイド流速と濾過係数

地下深部の地下水流速に関しては、地下深部の動水勾配、岩盤の透水係数について調査した結果に基づけば、 $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ m/s}$ ($\cong 10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ m/y}$) であると推測されることは既述した(3.2.2(2)項参照)。しかし、本検討では、現在の地層処分の安全評価におけるレファレンスケースでの核種移行評価に対して、コロイドの影響を考慮した場合の評価結果を比較するため、ここではそのレファレンスケースの評価において設定されている釜石鉱山での調査結果(核燃料サイクル開発機構, 1999d)に基づく地下水流速を与えて解析を行った。

① 動水勾配：

核種移行に関するレファレンスケースの解析では、既往の文献より得られた地下水位データ(日比谷ほか, 1997)から算定された地下水面の勾配の分布を参照し、その分布で最も頻度の高い0.01の値が用いられている(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。そこで、本検討でもその値をもとに、動水勾配については0.01とした。

② 亀裂の透水量係数：

透水量係数に関しては、地下300 m以深の測定例はほとんどない。国内では、地下深部の岩盤中の透水量係数に関する測定データとして、釜石鉱山において深度約260 mで測定された亀裂の透水係数、亀裂長、亀裂の本数などをもとに求めた透水量係数が報告される(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。この報告に基づけば、透水量係数は $10^{-12} \sim 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲で分布している。ただし、一般的に岩盤の透水係数に関しては深度とともに減少し、深度300 mから700 mの間では最大で1桁ほど低下することが報告される(SKB, 1992)。そこで、本検討では、地下1,000 mでの処分場を想定して解析を実施することから、釜石鉱山の深度約260 mで得られた透水量係数分布に関しては1桁低減して、 $10^{-13} \sim 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ の値を設定した。

③ 亀裂の開口幅：

亀裂の透水量係数と開口幅には相関性があり、いくつかの経験則が報告されている(例えば、Witherspoon et al., 1980 : Tsang, 1992 : 内田ほか, 1995)。本検討では、核種移行評価に関する亀裂開口幅を設定するにあたり、釜石鉱山で実施された単一亀裂内のトレーサ試験の解析においてその適用性が確認された次式の経験則(動力炉・核燃料開発事業団, 1994)を用いて亀裂開口幅を決定した。

$$2b = 2.0 \times \sqrt{T} \quad (5-7)$$

ここで、 $2b$ ：亀裂開口幅(m)、 T ：亀裂の透水量係数(m^2/s)である。したがって、上記②項で設定した透水量係数 $T = 10^{-13} \sim 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ を上式に与えて得られた開口幅は、 $2b = 6 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-4} \text{ m}$ であった。

本解析では、上記データをもとに、次式(核燃料サイクル開発機構, 1999d)より地下水流速 $v(\text{m/s})$ を算定した。

$$v = \frac{T \times i}{2b} \quad (5-8)$$

ここで、 i : 動水勾配(0.01)である。この結果、地下水流速 v に関しては、 $1.6 \times 10^{-9} \sim 1.6 \times 10^{-6}$ m/s(0.05~50 m/y)の値を得た。

コロイドの流速に関しては、地下水流速の 1.4 倍の値を与えた。この理由として、第 4 章研究で述べたように、フィールド実験では、コロイドの移行は亀裂の場においてサイズ排斥と考えられる影響により、地下水の平均流速と比較して 1.4 倍ほど促進されたことが解析により示されたこと(4.4.2(3)参照)、また Grindrod(1993)によればコロイドが HDC 現象により移行するとき、とくに顕著な場合には流体の流速と比較して最大では 1.4 倍ほどになることを報告しており、ここではそれらのことを参照した。

コロイドの濾過現象に関しては、本解析ではコロイドの移行に関して上述したようにサイズ排斥や HDC 現象の影響を考慮することから、亀裂内でのコロイドの滞留は起こらないものと考え、濾過係数については $\lambda_c = 0 \text{ m}^{-1}$ を与えた。

表 5-2 に、上述した地下水流速やコロイド流速と併せて、天然バリア中の核種移行解析において設定した解析パラメータの値を示す。

5.4.2 天然バリア中の核種移行に関する解析結果

(1) 基本ケースとしてのコロイドの影響を考慮しない核種移行の解析結果

図 5-2 に、 ^{79}Se 、 ^{135}Cs および ^{237}Np について、これらは地下水中のコロイドに収着しないことを仮定して、地下水流速を 0.05、0.5、5 および 50 m/y に設定した場合の解析結果を示す。この際の解析では、亀裂入口での核種濃度を一定とした。すなわち、減衰した分の核種についても供給されることにより、見かけ上、亀裂入口における核種濃度の変化は起きないものとして扱い、移行評価距離 0 m(亀裂入口)での核種濃度を C_0 、移行評価距離 100 m 地点での核種濃度を C として、両者の比 C/C_0 (移行率)を示した。表 5-3 には、 ^{79}Se 、 ^{135}Cs および ^{237}Np の半減期を示す。本検討では、それら核種の半減期を参照し、地層処分 of 安全評価の観点から移行率の低減性を考察した。

^{79}Se および ^{135}Cs は、地下水流速が 50 m/y の場合、比較的早期に移行率のピークが示された。これは、表 5-1 に示したように岩石への分配係数が小さく、収着による移行遅延を受けにくいためである。ただし、地下水流速が 5 m/y 以下の場合には、 ^{79}Se および ^{135}Cs が評価距離に到達するには半減期と比べて長時間を要し、減衰することにより移行率が低減して、本解析における評価スケールには表れなかった。

一方、 ^{237}Np については、地下水流速が 50 m/y の場合であっても、岩石への分配係数が比較的大きいため、収着による移行遅延が大きい。そのため、評価距離に到達する時間は半減期と比べて長く、移行率は低減することが示された。

本検討では、これらの解析結果を基本ケースとして、コロイドの影響を考慮した場合の解析結果とを比較した。

(2) コロイドの影響を考慮した核種移行の解析結果

図 5-3 および図 5-4 に、地下水中の“コロイド濃度を 0.1 mg/l”として、 ^{79}Se 、 ^{135}Cs および ^{237}Np のコロイドへの分配係数 K_{d-c} については $10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ および $10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ を与えた解析の結果を示す。これらの結果は、亀裂入口におけるイオン形態としての核種と、コロイドに収

着した核種の全量を核種濃度 C_0 として扱い、移行率を示している。その結果、核種のコロイドへの分配係数として $K_{d-c}=10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ を与えた解析の結果は、図 5-2 に示した基本ケースと比較して、とくに差異がないことが示された。

これに対して、分配係数を $K_{d-c}=10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ と 1桁高い値を与えた解析の結果は、移行率が最大値に達する時間が早まり、これにともない核種の移行率が増加することが示された。 ^{79}Se では、地下水流速が 50 m/y の場合、移行率が最大値に達する時間は、基本ケースでは $2.7 \times 10^5 \text{ y}$ であったが $1.1 \times 10^5 \text{ y}$ に早まることが示された。それにともない、最大移行率の値も 4×10^{-2} から 2×10^{-1} に増加することが示された。地下水流速が 5 m/y の場合には、解析濃度範囲において、基本ケースでは表れていなかった ^{79}Se の移行が表れた。 ^{135}Cs についても、地下水流速 50 m/y の場合、移行率が最大値に達する時間は、基本ケースでは $2.8 \times 10^6 \text{ y}$ であったが $1.5 \times 10^6 \text{ y}$ に早まり、最大移行率の値も 3×10^{-1} から 5×10^{-1} に増加することが示された。また、 5 m/y の場合も移行率が最大値に達する時間は、基本ケースでは $>1.0 \times 10^7 \text{ y}$ と予測されたが $1.0 \times 10^7 \text{ y}$ に早まり、移行率も増加したことがわかる。このように、核種のコロイドへの分配係数が $K_{d-c}=10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ の場合には、核種の移行が促進されることが見られはじめ、これにともない評価距離までの移行時間が短くなるため、減衰されない分が移行率の増大に応答してくることがわかる。ただし、地下水流速が 0.5 m/y 以下になると、 ^{79}Se および ^{135}Cs とも評価距離に到達するには核種の半減期と比べて長時間を要するため、減衰して移行率が顕著に低減することから、図中(解析濃度範囲)にそれらの移行は表れなかった。

^{237}Np についても、地下水流速が 50 m/y の場合には、移行率が最大値に達する時間は、基本ケースでは $>1.0 \times 10^7 \text{ y}$ と予測されたが $1.0 \times 10^7 \text{ y}$ に早まり、移行率も増加することが示された。これに対して、地下水流速が 5 m/y では、 ^{237}Np のように岩石への分配係数が大きいものは、コロイド濃度が 0.1 mg/l 、分配係数 K_{d-c} が $10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ であれば、コロイドに収着されない分が岩石に収着して移行遅延を有意に受け、評価距離に到達するには半減期と比べて長時間を要するため、減衰することによりその移行は図中には表れなかった。

図 5-5 および図 5-6 には、“コロイド濃度を 1 mg/l ”として、上記同様に分配係数 K_{d-c} について $10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ および $10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ を与えた解析の結果を示す。その結果、図 5-5 に示した分配係数 $K_{d-c}=10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ を与えた解析の結果は、図 5-3 に示した同分配係数値を設定した結果と比較して、コロイド濃度が増加したことにより核種の固相(コロイド相)濃度((4-7)式参照)が増加し、これによって核種の移行が促進されることにともない移行率が増加することが示された。そして、この図 5-5 の結果($K_{d-c}=10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ の場合)は、図 5-4 に示した解析(コロイド濃度 $=0.1 \text{ mg/l}$ 、 $K_{d-c}=10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ の場合)と対比して、同じ結果となっていることがわかる。このことから、核種移行に及ぼすコロイドの影響は、「コロイド濃度」と「コロイドへの分配係数」の関係によって規格化した考察が行い得るものと考えられ、本検討では次のように表す「核種のコロイド収着比^{†5-1}」を定義して、核種移行に係わるコロイドの影響を考察した。

$$S_R = C_{\text{coll}} \times K_{d-c} \quad (5-9)$$

^{†5-1} 核種移行へのコロイドの影響は、「コロイド濃度」と「核種のコロイドへの分配係数」が影響することから、ここではそれを汎用的に表現するため、「コロイド収着比 $S_R = \text{コロイド濃度 } C_{\text{coll}} \times \text{核種のコロイドへの分配係数 } K_{d-c}$ 」を新たに定義して考察した。この際の考察は、核種のコロイドへの収着が可逆、瞬時平衡であることの前提条件のもとで成り立つと考えられる。

ここで、 S_R ：核種のコロイド収着比(-)、 C_{coll} ：コロイド濃度(kg/m³)、 K_{d-c} ：コロイドへの分配係数(m³/kg)である。

上記定義に基づけば、図 5-4 および図 5-5 に示した解析における核種のコロイド収着比 S_R は両者とも $S_R=1$ であり、解析の結果が同じとなっていることを裏付ける。

$$S_R = C_{coll} \times K_{d-c} = 0.1 \text{ mg/l} (10^{-4} \text{ kg/m}^3) \times 10^4 \text{ m}^3/\text{kg} = 1 \text{ (図 5-4 に示した解析)}$$

$$S_R = C_{coll} \times K_{d-c} = 1 \text{ mg/l} (10^{-3} \text{ kg/m}^3) \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg} = 1 \text{ (図 5-5 に示した解析)}$$

したがって、コロイド濃度が 1 mg/l、分配係数 K_{d-c} が 10³ m³/kg の場合(核種のコロイド収着比が $S_R=1$)の ⁷⁹Se、¹³⁵Cs および ²³⁷Np の移行に関しては、上述したコロイド濃度が 0.1 mg/l、分配係数 K_{d-c} が 10⁴ のときと同様に、岩石への分配係数が小さい ⁷⁹Se、¹³⁵Cs は、地下水流速が 5 m/y 以上の場合、コロイドの影響により移行が促進されて評価距離までの移行時間が短くなり、基本ケースと比較して減衰されない分が移行率の増大に応答してくる。ただし、地下水流速が 0.5 m/y 以下になると、⁷⁹Se および ¹³⁵Cs とも評価距離まで到達するには半減期と比べて長時間を要することから、減衰して移行率が低減する。岩石への分配係数が大きい ²³⁷Np の移行については、50 m/y の地下水流速ではコロイドの影響により移行が促進され、評価距離に到達するのに要する時間が短くなることから、減衰されない分が移行率の増大に応答するものの、5 m/y 以下になると、評価距離に到達するのに要する時間は半減期よりも十分に長く減衰することによって移行率は低減する。

一方、図 5-6 に示した分配係数 $K_{d-c}=10^4$ m³/kg を与えた解析、すなわちコロイド収着比 $S_R=10$ のときの解析の結果では、核種の固相(コロイド相)濃度が増加することから、核種の移行がより促進されることにもなって移行率がさらに増加することが示された。⁷⁹Se では、地下水流速が 50 m/y の場合、基本ケースでは移行率が最大に達する時間は 2.7×10^5 y にあったのに対して 3.1×10^4 y に早まり、それにもない移行率も 4×10^{-2} から 6×10^{-1} に増加した。地下水流速が 5 m/y の場合の移行率の増加はとくに顕著である。基本ケースでは ⁷⁹Se の移行は図中(解析濃度範囲)には表れず、またコロイド収着比 $S_R=1$ の条件ではわずかに表れた移行率のピーク(約 1×10^{-4})が、 $S_R=10$ の条件では 5×10^{-2} まで増加することが示された。¹³⁵Cs についても、地下水流速 50 m/y の場合、基本ケースでは 2.8×10^6 y であった移行率が最大に達する時間が 5.4×10^5 y へと早まり、移行率も 3×10^{-1} から 8×10^{-1} に増加した。地下水流速が 5 m/y の場合も同様に移行は促進することが認められ、また地下水流速が 0.5 m/y の場合でも、 $S_R=10$ では、 $S_R \leq 1$ のときには ¹³⁵Cs の移行は図中に表れていなかったが、同解析濃度範囲において ¹³⁵Cs の移行が示された。

²³⁷Np に関しても、50 m/y の地下水流速では、 $S_R=1$ のときと比較して、核種の移行は促進され移行率が約 2 桁増加することが示された。5 m/y の地下水流速条件では、 $S_R \leq 1$ のとき ²³⁷Np の移行は図中には表れなかったが、 $S_R=10$ では示された。

ただし、コロイド収着比が $S_R=10$ の場合でも、地下水流速が 0.5 m/y の場合には、¹³⁵Cs についてはその移行が図中に示されたものの、⁷⁹Se および ²³⁷Np については表れていない。このことは、0.5 m/y の地下水流速条件では、⁷⁹Se は半減期が短いと十分に減衰してしまうこと、また ²³⁷Np は岩石への分配係数が大きいことから収着により移行が遅延され、評価距離に到達するには半減期と比べて長時間を要し、減衰することから移行率が低減するため、図中に ⁷⁹Se および ²³⁷Np は表れなかったと考えられる。

以上、評価距離を 100m と設定した本解析結果に基づけば、核種のコロイド収着比 S_R が

1~10(コロイド濃度 0.1~1 mg/l、核種のコロイドへの分配係数 $10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$)程度するとき、地下水流速が 5 m/y 以上の環境では、コロイドは核種の移行を数倍~10 倍程度促進させる。その結果、核種は十分に減衰する以前に評価距離に到達することから、移行率は低減されにくいと考えられる。これに対して、地下水流速が 0.5 m/y 以下であれば、核種は評価距離まで到達するには半減期と比べ長時間を要し減衰するため、核種移行評価上、コロイドの影響は顕在化しないものと考えられる。また、本解析における地下水流速の設定は、前述したように、釜石鉱山での調査事例に基づくものであり、5 m/y 以上の流速はその調査のうち 20 %ほどの確率でみられた調査結果を反映した設定である。一方、5 m/y 未満の地下水流速は 80 %ほどであり、その調査での最頻値(約 40 %)は約 1 m/y の地下水流速である(核燃料サイクル開発機構, 1999d)。また、わが国の地層中の水理特性に関する多くの事例調査に基づけば、地下深部の地下水流速の平均的な場の評価値は $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ m/s}$ ($\cong 10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ m/y}$)であると推測される(3.2.2(2)項参照)。これらを勘案すると、核種のコロイド収着比 S_R が 1~10 ほどである場合でも、処分環境での核種の移行は遅く、数百 m 程度の地質媒体を移行するには核種の半減期と比べて長時間を要するものと考えられる。よって、安全評価の観点からは、コロイド挙動に関しては有意に影響しないものと考えられる。

なお、本解析では、核種のコロイドへの収着(分配)現象に関して、前章 CRR 実験の解析評価で、脱着速度が遅いことが示された A_m のコロイドへの収着に関する反応速度定数を設定した解析も実施した。表 5-2 には、その反応速度定数を上記解析パラメータと併せて示した。この結果、得られた解析結果は、図 5-3~図 5-6 に示した解析の結果と違いがないことが示された。このことは、高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する安全評価スケールは、実験室やフィールドにおける実験と比較して超長期に及ぶことから、この評価体系のもとでは、核種のコロイドへの収着分配現象に関する瞬時平衡の仮定は特段に問題にならないことを示唆するものと考えられる。

5.5 結言

本章では、第 2 章から第 4 章で得られた知見に基づき、コロイド濾過効果に着目した緩衝材の仕様の検討、ならびに掘削影響領域および天然バリア中の核種移行評価におけるコロイドの影響を総合的に考察した。本検討では、緩衝材中の間隙構造に関して構造均質化モデルを適用して、コロイド範疇の粒子としては最小に定義される 1 nm の粒子に対しても、間隙の大きさとコロイド粒子の大小関係によって物理的に濾過効果を確保するのに必要な緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度を推定した。また、掘削影響領域において地下水流が万が一擾乱など生じることによってモンモリロナイト粒子が流動、分散した場合の安全評価上の考察として、DLVO 理論を適用してモンモリロナイト粒子が凝集する地下水中のイオン濃度を評価し、核種の移行媒体となる可能性を検討した。さらに、核種のコロイドへの収着現象(擬似コロイドの形成)に関して分配係数を設定して評価する核種移行モデルを用いて、天然バリア中の核種移行に及ぼす地下水中的コロイドの濃度、核種のコロイドへの分配係数の影響を感度解析した。そして、ここでは安全評価上の指針として、核種のコロイドへの収着比を定義し、核種移行に係わるコロイドの影響を考察した。本章における研究によって得られた結論は以下の通りである。

- (1) 構造均質化モデルに基づけば、ベントナイト系緩衝材が 1 nm のコロイドに対しても物理的に濾過効果を確保できるのには、緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度は 1200 kg/m^3 ほど必要であると推定されることの知見を得た。したがって、人工バリ

ア中の核種移行評価に関しては、現在、緩衝材がコロイド濾過効果を有することを前提に溶解度制限設定に基づき溶質のみの移行が評価されるが、緩衝材が上記モンモリロナイトの部分密度を採る場合には、緩衝材中の核種移行に関する現在の評価結果はより信頼性をもって受け入れられるものと考えられる。

- (2) DLVO 理論に基づけば、モンモリロナイト粒子は、競合イオンの濃度が 1 価イオンの場合には 10^{-3} mol/l オーダで、2 価イオンの場合には 10^{-4} mol/l オーダで凝集すると予測されることの知見を得た。したがって、モンモリロナイト粒子は地層処分環境において想定される地下水水質(イオン濃度)の下では凝集しやすいと推測されることから、地下水流が万が一擾乱など生じて緩衝材が流動した場合でも、モンモリロナイト粒子が地下水中に安定に分散して核種の移行媒体になる可能性は低いものと予測される。
- (3) 核種が地下水中のコロイドに収着分配する場合、核種のコロイド収着比が 1~10(コロイド濃度 0.1~1 mg/l、核種のコロイドへの分配係数 10^4 m³/kg)程度のとき、地下水流速が 5 m/y 以上の環境では、コロイドが核種の移行速度を数倍~10 倍程度促進させる。その結果、核種が崩壊により減衰する以前に評価距離に到達してしまうため、核種の移行率は低減されにくくなることを示した。しかし、核種のコロイド収着比が 1~10 であっても、地下水流速が 0.5 m/y 以下であれば、核種は半減期と比べて移行時間に長時間を要し減衰するため、安全評価上、コロイドの影響は顕在化しないことを示した。したがって、わが国の地下深部の地下水流速の平均的な場の評価値は、多くの事例調査に基づけば 10^{-12} ~ 10^{-9} m/s($\cong 10^{-5}$ ~ 10^{-2} m/y)であると推測されることから、核種のコロイド収着比 S_R が 1~10 ほどである場合、核種の移行は遅く、減衰され、安全評価の観点からはコロイド挙動に関しては有意に影響しないものと考えられることの知見を得た。

表 5-1 高レベル放射性廃棄物の地層処分における評価対象放射性元素の花崗岩への分配係数(核燃料サイクル開発機構, 1999d)

評価対象となる放射性元素	分配係数(m ³ /kg)
Se	0.01
Zr	0.1
Nb	0.1
Tc	1
Pd	0.1
Sn	1
Cs	0.05
Sm	5
Pb	0.1
Ra	0.5
Ac	5
Th	1
Pa	1
U	1
Np	1
Pu	1
Am	5
Cm	5

表 5-2 コロイドの影響を考慮した核種移行解析で設定したパラメータ値

パラメータ	記号	設定値
岩石基質部の空隙率	θ_{mr}	2 % ¹⁾
岩石基質部の透水係数	K_{t-mr}	3.1×10^{-3} m/y
岩石基質部の乾燥密度	ρ_{mr}	2640 kg/m^3 ¹⁾
岩石基質部での核種の遅延係数	R_{mr}	$R_{mr} = 1 + \rho_{mr} K_{d-mr} / \theta_{mr}$ より (K_{d-mr} は表 5-1 参照)
岩石基質部での核種の実効拡散係数	τD_{mr}	$9.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{y}$ ¹⁾
亀裂幅	$2b$	$6 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-4}$ m
地下水の流速	q_f	0.05 ~ 50 m/y
コロイドの流速	q_c	$q_f \times 1.4$
核種の分散長	α_1^*	10 m (移行評価距離 100m \times 0.1)
核種の自由水中の拡散係数	D_d	$6.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{y}$ ²⁾
崩壊定数	λ_d	0.0 y^{-1}
コロイドの分散長	α_{1c}	10 m (移行評価距離 100 m \times 0.1)
コロイドの自由水中の拡散係数	D_{dc}	$1.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{y}$ ³⁾
核種のコロイドへの分配係数	K_{d-c}	$10^3, 10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$
核種のコロイドへの収着速度定数	α	1.4 y^{-1} (表 4-4 参照)
核種の移動性コロイドからの脱着速度定数	β	$9.0 \times 10^{-3} \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ y})$ (表 4-4 参照)
コロイドの濾過係数	λ_c	0.0 m^{-1}

¹⁾: 岩石基質部の有効空隙率、乾燥密度、実効拡散係数の値が相関をもつよう設定(核燃料サイクル機構, 1999d)

²⁾: U(VI)のデータを参照(Kosakowski and Smith, 2004).

³⁾: Stokes-Einstein 式に基づき算出(ここでは、コロイド粒子を粒径 100 nm を有する球状粒子と仮定)

表 5-3 ⁷⁹Se、¹³⁵Cs および ²³⁷Np の半減期(核燃料サイクル開発機構, 1999d)

核種	半減期(y)
⁷⁹ Se	6.50×10^4 y
¹³⁵ Cs	2.30×10^6 y
²³⁷ Np	2.14×10^6 y

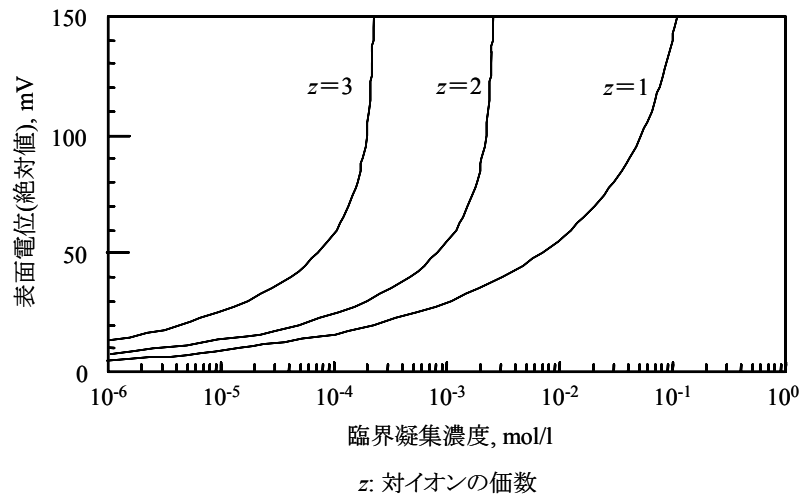


図 5-1 モンモリロナイト粒子の表面電位(ゼータ電位)と臨界凝集濃度の関係

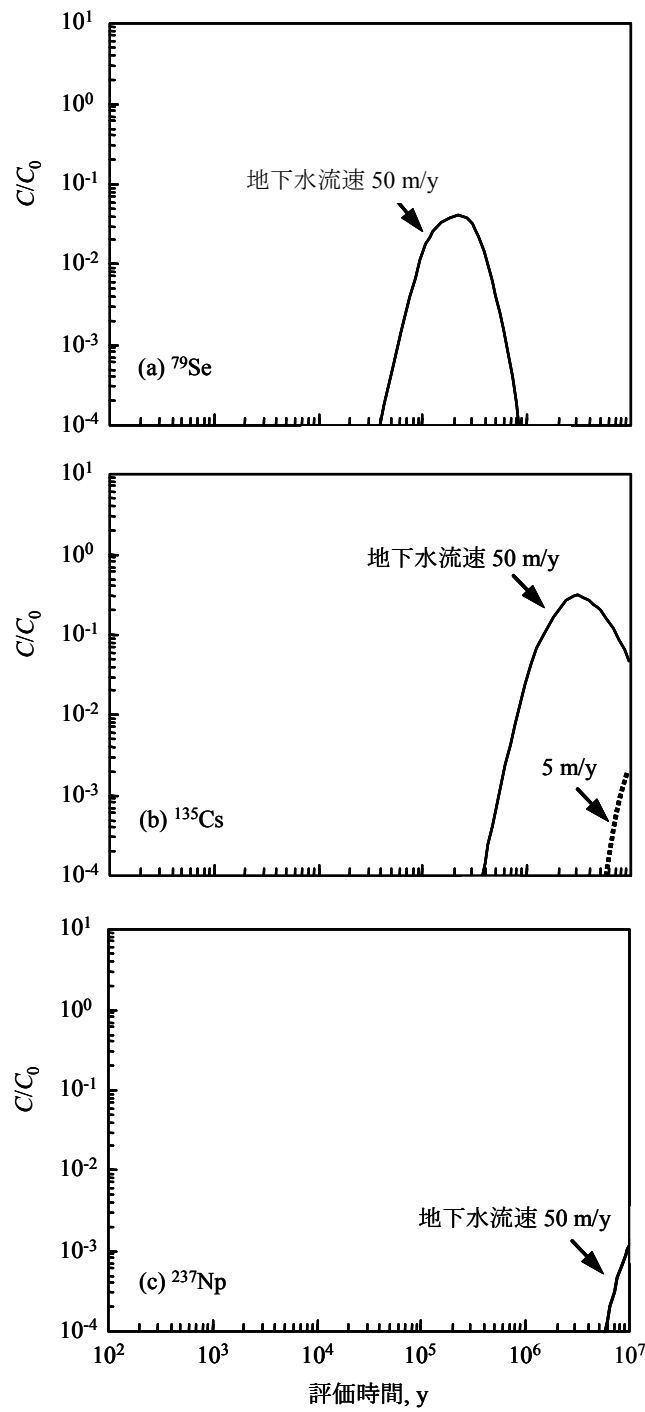


図 5-2 コロイドの影響を考慮しない天然バリア中の核種移行に関する解析結果

注) 遅延効果を受け、半減期を超えて到達したことにより移行率が顕著に低減された解析結果については、図中の評価スケールにおいて表れていない。

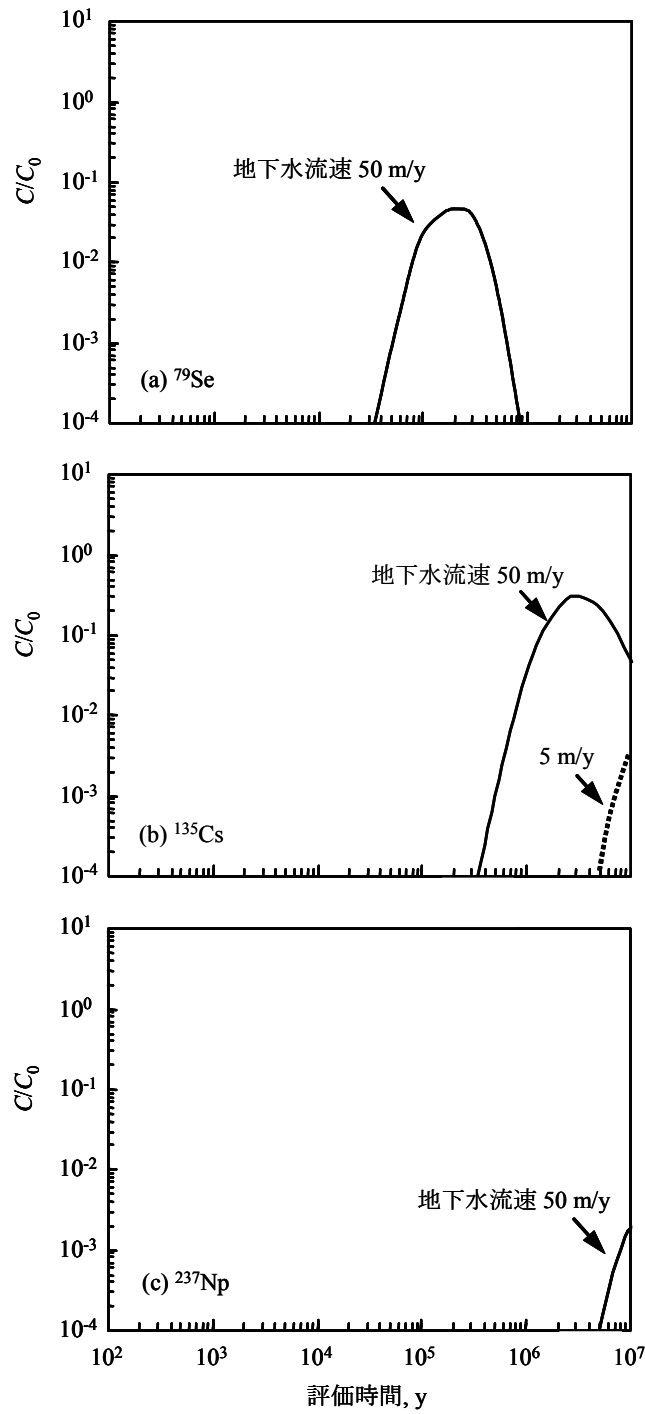


図 5-3 コロイド濃度 0.1 mg/l およびコロイドへの分配係数 $10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ を設定した天然バリア中の核種移行に関する解析結果

注) 遅延効果を受け、半減期を超えて到達したことにより移行率が顕著に低減された解析結果については、図中の評価スケールにおいて表れていない。

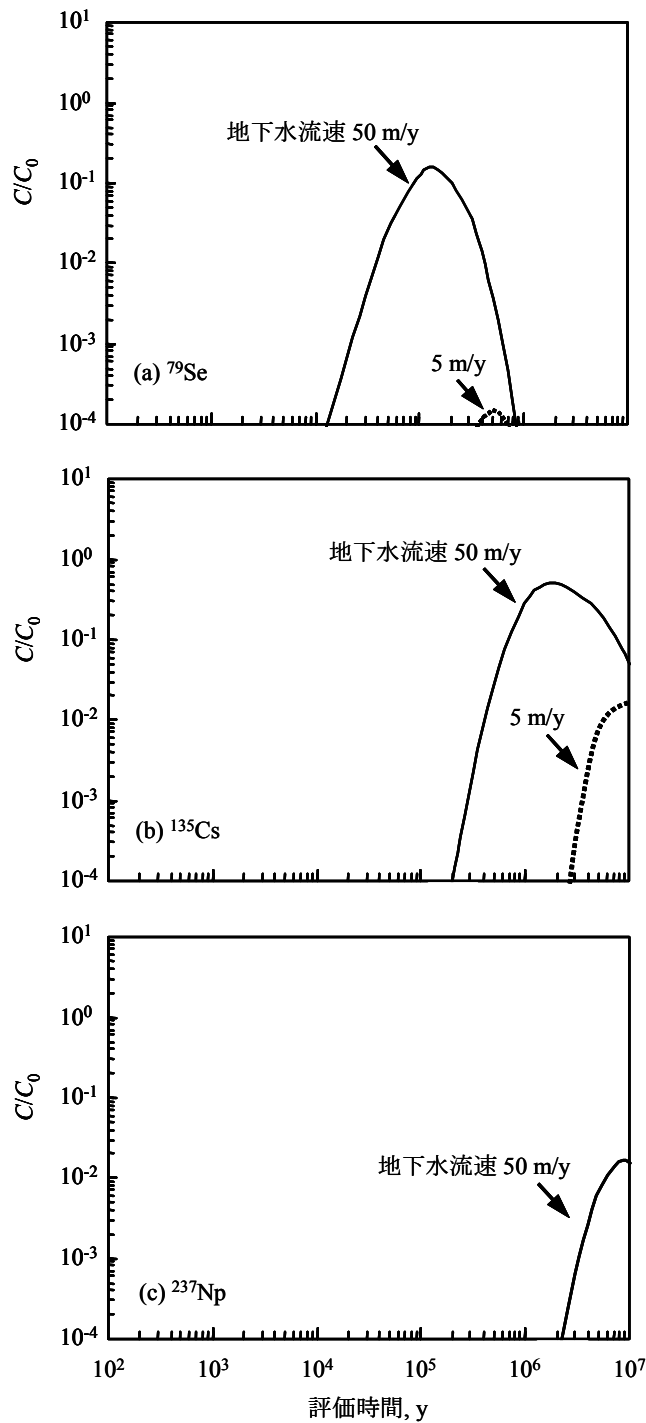


図 5-4 コロイド濃度 0.1 mg/l およびコロイドへの分配係数 $10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ を設定した天然バリア中の核種移行に関する解析結果

注) 遅延効果を受け、半減期を超えて到達したことにより移行率が顕著に低減された解析結果については、図中の評価スケールにおいて表れていない。

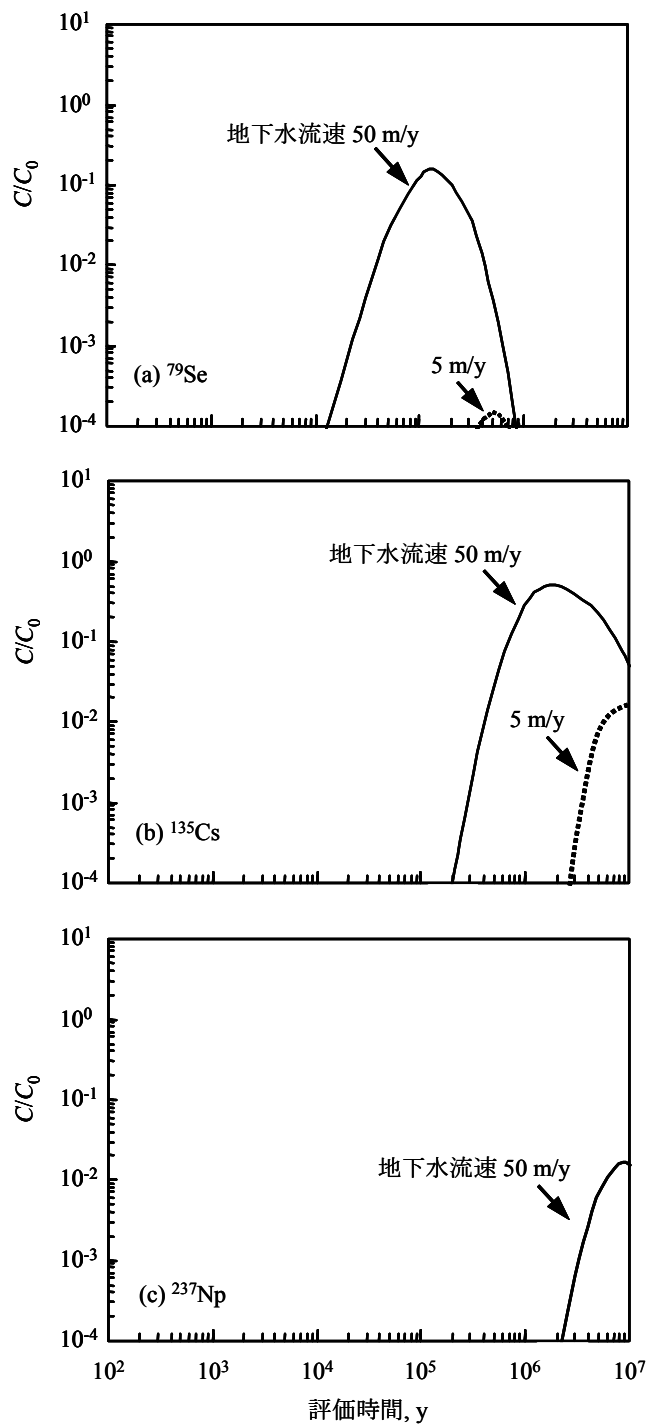


図 5-5 コロイド濃度 1 mg/l およびコロイドへの分配係数 $10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ を設定した天然バリア中の核種移行に関する解析結果

注) 遅延効果を受け、半減期を超えて到達したことにより移行率が顕著に低減された解析結果については、図中の評価スケールにおいて表れていない。

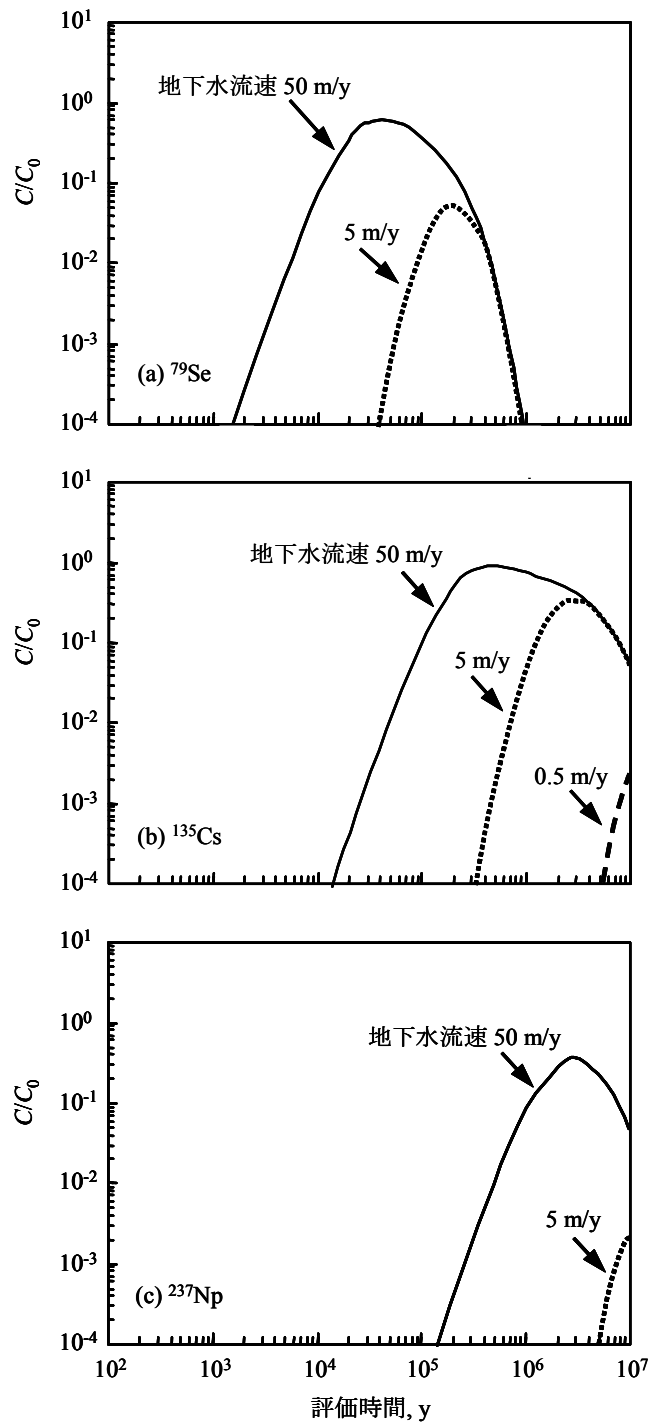


図 5-6 コロイド濃度 1 mg/l およびコロイドへの分配係数 $10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$ を設定した天然バリア中の核種移行に関する解析結果

注) 遅延効果を受け、半減期を超えて到達したことにより移行率が顕著に低減された解析結果については、図中の評価スケールにおいて表れていない。

第 6 章 結論

6.1 本研究の総括

本研究では、高レベル放射性廃棄物の地層処分環境でのコロイドの挙動に関して、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果に関するメカニズムの解明や、ベントナイトの主要粘土鉱物であるモンモリロナイト粒子の流体力学的相互作用とコロイド化学的相互作用による流動の発現を明らかにするとともに、地層中の物質移行評価(核種移行評価)の観点から、核種のコロイドへの収着現象を分配係数により評価することの妥当性、ならびにコロイドの影響を考慮した核種移行評価における分配係数設定モデルの適応性を確認することを目的とした。この目的達成のため、種々の実験による評価や、コロイド科学の基礎理論である DLVO 理論を適用した理論的評価を実施するとともに、核種のコロイドへの収着現象を分配係数により評価することの考え方の前提として、収着現象が Henry 則に従い説明し得るかなどを評価した。そして、本研究では、得られた知見を高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価に反映させ、地層処分環境下での核種移行に関するコロイド影響を総合的に考察して安全評価上の指針をまとめた。

本研究により得られた成果は次の通りである。

第 2 章では、透水試験法を利用して緩衝材に対するコロイドの透過実験を行い、コロイド濾過効果を実験により評価した。また、緩衝材中の微細構造に関して構造均質化モデルを適用して、間隙の大きさを推定した。さらに、DLVO 理論を適用して、緩衝材の間隙水中でのコロイドの凝集性、ベントナイト材へのコロイドの収着性を評価し、コロイド濾過効果のメカニズムを体系的に考察した。その結果、コロイド濾過効果は緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度に依存する間隙の大きさとコロイド粒子の大小関係に従う物理的効果によって起こる可能性が大きいことの知見を得た。また、緩衝材の間隙水組成のもとではコロイドは凝集しやすいこと、ベントナイト材に収着しやすいことが予測され、コロイドは緩衝材中を物理的要因のみならず化学的にも移行しにくいことの知見を得た。

第 3 章では、処分環境下でのモンモリロナイトの流動、熱運動に関して評価した。この際の評価では、塑性状態およびゲル状態にあるモンモリロナイトの流体力学的相互作用とコロイド化学的相互作用による粒子間の抵抗力(剪断応力)を評価し、その剪断応力とつり合うように作用する地下水流速を評価した。そして、地下深部で推測される地下水流速の平均的な場の評価値と対比して、モンモリロナイトの流動の発現を検討した。また、Maxwell-Boltzmann の分布式を適用してゲル状態にあるモンモリロナイト粒子の熱運動のしやすさについても評価し、処分環境下での流動性、分散性を体系的に考察した。その結果、塑性状態およびゲル状態にあるモンモリロナイト粒子間の剪断応力とつり合う流体の流速は、最も小さく評価された場合でも、地下深部で推測される地下水流速と比較して数桁以上大きな値であり、処分環境下では流動の発現は起こりにくいと考えられることの知見を得た。ゲル状態にあるモンモリロナイト粒子の熱運動に関して、地下深部の地下水水質のもとではゲルとして安定であることが推測されることから、熱運動によってゲル構造が破壊し、粒子が地下水に分散する可能性は低いと考えられることの知見を得た。

第 4 章では、地層中の物質移行評価の観点から、コロイドの影響を考慮した核種移行評価に関して、核種のコロイドへの収着を分配係数により評価することの妥当性、ならびに

分配係数設定モデルの適応性を、実験室やフィールドにおける核種およびコロイドの移行実験の解析を通して評価した。また、核種のコロイドへの分配係数を設定するモデル解析において、分配現象を瞬時平衡または速度論を扱うことによる解析結果への応答を考察した。この際、速度論に関する評価は、Henry 則に従い収着分配現象における反応速度定数を導出し、その値をモデル解析において取り扱うことよって分配係数設定モデルの妥当性、ならびにモデルの適応性について議論した。その結果、核種とコロイドの移行実験の結果は、収着実験により得られた分配係数および Henry 型吸着等温線式を適用して求めた反応速度定数を設定した解析の結果と一致することが示された。このことは、核種のコロイドへの収着すなわち擬似コロイド形成を分配現象(分配係数)により評価することの妥当性を示すとともに、物質移行評価の観点から、コロイドの影響を考慮した核種移行評価モデルとして分配係数設定モデルの適応性を明らかにしたと考えられる。

第5章では、第2章から第4章までの研究から得られた知見に基づき、コロイド濾過効果を十分に確保できる緩衝材の仕様の検討、および掘削影響領域や天然バリア中の核種移行評価におけるコロイドの影響を総合的に考察した。緩衝材の仕様に関しては、コロイドとして定義される最小粒子(1 nm)に至って十分な濾過効果を確保するのに必要な緩衝材中のモンモリロナイトの部分密度を検討した。また、掘削影響領域において擾乱などの影響によってモンモリロナイト粒子が分散した場合の安全評価上の考察として、DLVO 理論を適用して地下水中で凝集性を評価し、核種の移行媒体となる可能性を検討した。さらに、天然バリア中の核種移行評価に関して、安全評価上の指針として、核種のコロイドへの“収着比(=コロイド濃度×核種のコロイドへの分配係数)”を定義し、核種移行に係わるコロイドの影響を考察した。その結果、緩衝材が1 nmのコロイド粒子に至って濾過効果を十分に確保するには、モンモリロナイトの部分密度は1200 kg/m³ほど必要であることの知見を示した。また、モンモリロナイト粒子は地層処分環境では凝集しやすいことを予測し、地下水流が万が一擾乱など生じて緩衝材が流動した場合でも、モンモリロナイト粒子が核種の移行媒体になる可能性は低いと考えられることの知見を示した。さらに、天然バリア中の核種移行評価に関して、核種のコロイドへの収着比が1~10程度のとき、地下水流速が5 m/y 以上ではコロイドの影響による核種の移行促進は顕著であり、核種が減衰する以前に評価距離に到達することから核種の移行率は低減されにくくなることを示した。ただし、核種のコロイド収着比が1~10であっても、地下水流速が0.5 m/y 以下であれば、核種は半減期と比較して移行時間に長時間を要することから減衰し、コロイドの影響は顕在化しないことを示した。したがって、わが国の地下深部の地下水流速に関する平均的な場の評価値は、多くの事例調査に基づけば10⁻⁵~10⁻² m/y であると推測されることから、核種のコロイド収着比が1~10程度であれば、安全評価上、コロイドは有意に影響しないものと考えられることの知見を示した。

以上、本研究の結果を総括すると、緩衝材はモンモリロナイトの部分密度を1200 kg/m³ほど有する場合にはコロイド濾過効果を十分に確保できること、処分環境下ではモンモリロナイト粒子の流動は起こりにくいことを示した。また、地層中を核種が地下水中的コロイドに収着して移行する場合でも、わが国の深部地下水の流速は遅いことから、核種が評価距離に到達するには半減期と比べて長時間を要するため減衰し、コロイドの影響は顕在化しないことを示した。このように、本研究の実施は、高レベル放射性廃棄物の処分環境では、コロイドの挙動は有意な影響を与えるものではないとことを明らかにし、地層処分の安全評価(核種移行評価)におけるコロイドの影響評価に関して、きわめて重要な道標を示したものと考えられる。

6.2 今後の課題

本研究に関連した今後の課題として、以下のことが挙げられる。

(1) 塑性状態およびゲル状態にあるモンモリロナイト粒子の流動性

本研究では、塑性状態およびゲル状態にあるモンモリロナイト粒子間の剪断応力を評価し、その剪断応力とつり合うように作用する地下水流速を評価した。そして、処分環境下で想定される地下水流速の平均的な場の評価値と対比し、モンモリロナイト粒子の流動の発現性は低いと推測されることを示した。ただし、地下水流速が平均的に遅い場であっても、ミクロ的には小さな逸水性亀裂が存在している可能性が考えられ、この場合にはモンモリロナイト粒子の流動が生じる懸念がある。このため、処分環境下におけるモンモリロナイト粒子の流動に関しては、地下深部の逸水性亀裂の存在にともなう地下水流動の不均質性についても考慮した評価が必要であり、地層処分の性能評価(核種移行評価)の観点からも課題と考えられる。

(2) コロイドの影響を考慮した核種移行に関する評価

本研究では、Cs および Am を例に、これらのコロイドへの収着反応が Henry 則に従い説明可能なことから、分配係数設定モデルによる評価が適応できることを示した。しかし、分配係数設定モデルの適応が普遍的であることを示すうえでは、種々の核種を用いて、核種のコロイドへの収着反応が可逆的であり、分配係数により評価できることについてより多くの評価(例示)が必要と考えられる。また、コロイドの影響を考慮した天然バリア中の核種の移行に関しては、核種のコロイド収着比が 1 ~ 10 ほどであれば、わが国の地下深部の地下水流速は遅いことから、核種は半減期と比較して移行時間に長時間を要することから減衰し、安全評価上、コロイドの影響は顕在化しないことを示した。したがって、本研究(解析)の結果が、わが国の高レベル放射性廃棄物の地層処分の研究開発および事業化において認知されるためには、解析の前提条件の成立性の検討、すなわち原位置環境条件でのコロイド濃度に関する調査や、また核種のコロイドへの分配係数の値そのものに関するデータ取得などが必要である。

(3) DLVO 理論に関して

本研究では、処分環境下におけるコロイドの凝集、分散、収着挙動に関する理論的な評価に関して DLVO 理論を適用した。DLVO 理論に関する予測は、これまで微粒子分散系の挙動と定性的な一致を示し、様々な分野のコロイド研究においてコロイド挙動の予測評価に適用されている。その一方、1970 年半ば以降、表面力測定装置(SFA)や、原子間力顕微鏡(AFM)を応用利用した水溶液中での微粒子間の相互作用ポテンシャルの測定法が開発され、実測が行われている。その結果、コロイドの種類によって、DLVO 理論により予測される相互作用ポテンシャルと実測値とは、粒子間距離が 2 nm 以下の範囲において外れるものと、2 nm 以下においても良好に整合するものが報告されている。このため、本研究では既往の研究報告を参照し、評価するコロイド種ごと DLVO 理論の適用範囲を検討し、理論が十分に適用できる範囲において地層処分環境下に存在するコロイドの挙動を評価した。したがって、これらの結果が今後より信頼性をもって受け入れられるためには、地層処分環境下に存在するコロイド種に関して、相互作用ポテンシャルを直接測定して DLVO 理論の適用範囲をより一層確認することが望まれる。このことは、広義にわたるコロイド挙動に関する精緻な評価においても意義あることと考えられる。

謝辞

本学位論文は、著者が三菱マテリアル株式会社那珂エネルギー開発研究所に在勤した間にうちの5年間、および動力炉・核燃料開発事業団地層処分開発室、日本原子力研究開発機構地層処分基盤研究開発ユニット(旧 核燃料サイクル開発機構処分研究部)に出向し在勤した7年間、合わせて12年間(1994年～2006年)にわたって行った研究をまとめたものです。

東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻教授 田中知博士には、本学位論文の取りまとめにあたり多大な御指導、御鞭撻を賜るとともに叱咤激励を頂きました。田中先生より、実験結果に関する考察や理論に基づく評価結果の妥当性、適応範囲について真に探求する姿勢を御教授賜りましたことは、私の人生において貴重な経験であり、そしてこのことは誇りでもあります。ここに深甚なる謝意を表します。

東京大学大学院工学系研究科原子力専攻教授 長崎晋也博士には、本学位論文の執筆を始めるに際し格別な御高配を賜るとともに、終始丁寧な御指導、貴重な御意見、そして温かい励ましを数多く頂きました。本学位論文は、長崎先生のお力添えがなければ完成し得なかったものと思います。ここに心より感謝の意を表したいと存じます。

田中先生、長崎先生の厳しい御指導と心遣いに応えられるよう、今後は博士の称号に羞じないようにこれまで以上より高い目標をもって精進する所存です。

東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻教授 寺井隆幸博士、同大学大学院工学系研究科原子力専攻准教授 工藤久明博士、同大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻准教授 陳昱博士には、本学位論文の審査をお引き受け頂き、数多くの貴重な御意見を賜りました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

三菱マテリアル株式会社ならびに日本原子力研究開発機構の皆様には、本研究を一貫して進めるにあたって多大な御理解を賜りました。三菱マテリアル株式会社地下環境システム部長 上田真三氏、同社那珂エネルギー開発研究所長 室井正行氏には、本研究を開始した当初から今日に至るまで多くの御助言を頂くとともに、本論文の作成にあたり御支援を頂きました。日本原子力研究開発機構地層処分基盤研究開発ユニットリーダー 油井三和博士、同ユニット・グループリーダー 宮原要氏ならびに亀井玄人博士、同ユニット・サブグループリーダー 吉川英樹博士、同ユニット・チームリーダー 笹本広氏には、本研究を行う機会を与えて頂くとともに、本研究を遂行するにあたり多くのことを学ばせて頂きました。ここに記して感謝の意を表します。今後わが国の高レベル放射性廃棄物の地層処分のための研究、技術開発、事業化に貢献してまいりたいと思います。

各章の研究においては、多くの方々の助言を頂きました。三菱マテリアル株式会社地下環境システム部副技術主幹 加藤博康氏は、良き相談相手として、本研究全体を通して有意義な議論と多くの御協力、そして激励を頂きました。第2章研究では、日本原子力研究開発機構幌延深地層研究ユニット・サブグループリーダー 佐藤治夫博士、同機構地層処分基盤研究開発ユニット博士研究員(現 原子力環境整備促進・資金管理センター) 藤井直樹博士、産業創造研究所原子力化学工学センター(現 原子力発電環境整備機構) 鈴木覚博士に御助言を頂きました。第3章研究では、三菱マテリアル株式会社戦略事業開発室副技術主幹 千歳範壽博士、同社地下環境システム部 佐藤久夫博士、日本原子力研究開発機構地層処分基盤研究開発ユニット(現 文部科学省出向)チームリーダー 柴田雅博氏、検査開発株式会社東

海事業所 松本一浩氏に御助言を頂きました。第 4 章研究では、(アメリカ)Sandia 国立研究所地球水理学研究部 Scott C. James 博士、日本原子力研究開発機構地層処分基盤研究開発ユニット・チームリーダー 飯島和毅氏に御助言を頂きました。第 5 章研究では、三菱マテリアル株式会社(現 日本原子力研究開発機構出向)副技術主幹 久野義夫氏に御協力を頂きました。この他、三菱マテリアル株式会社地下環境システム部長補佐 辻本恵一氏、同社那珂エネルギー開発研究所 中澤俊之氏ならびに同研究所の方々には、多方面でお世話になりました。茨城工業高等専門学校物質工学科教授 蝦名不二夫博士には、多くの激励を賜りました。ここに記して謝意を表します。

以上のように、本学位論文は田中先生、長崎先生をはじめ、多くの方々の御指導、御支援のもとに完成しました。ここに記して、全ての方々に厚く御礼申し上げます。

最後に、本学位論文の取りまとめに掛けたこの 3 年間、家族として終始温かく見守ってくれた妻 美幸、子 圭貴に感謝致します。

－ 参考文献 －

- 青柳孝義, 三原守弘, 田中益弘, 奥津一夫(1999): “人工バリア材の体積変化に対するシステム健全性評価”, 核燃料サイクル機構技術資料, JNC TN8400 99-058.
- 足立泰久, 岩田進午(2003): 土のコロイド現象, 学会出版センター.
- Avogadro, A., Lanza, F.(1982): “Relationship between Glass Leaching Mechanism and Geological Transport of Radionuclide”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.11, pp.103-112.
- Barrow, G. M.[著], 藤代亮一[訳](1990): バーロー物理化学(上)第5版, 東京化学同人.
- Buffer, J., van Leeuwen, H. P.(1993): IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series Vol.2, Lewis Publishers, Chelsea.
- Burkholder, H. C., Cloninger, M. D., Baker, D. A., Janson, G.(1976): “Incentives for partitioning high-level waste”, Nucl. Technol., Vol.31, pp.202-217.
- 鎮守浩史(2002): “コロイドの移行過程における固相表面への付着現象”, 東京大学審査博士論文.
- Chinju, H., Kuno, Y., Nagasaki, S., Tanaka, S.(2001a): “Deposition Behavior of Polystyrene Latex Particles on Solid Surface during Migration through an Artificial Fracture in a Granite Rock Sample”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol.38, pp.439-443.
- Chinju, H., Nagasaki, S., Tanaka, S., Sakamoto, Y., Takabe, S., Ogawa, H.(2001b): “Effect of Flow Field on Colloid Deposition in Filtration Process of Polystyrene Latex Particles through Columns Packed with Glass Beads”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol.38, pp.645-654.
- Degueldre, C., Baeyens, B., Goelich, W., Riga, J., Verbist, J., Stadelmann, P.(1989): “Collids in Water from a Subsurface in Granitic Rock, Grimsel Test Site”, Switzerland Geochim. Cosmochim. Acta Vol.53, pp.603-610.
- Degueldre, C., Pfeiffer, H. -R., Alexander, W., Wernli, B., Bruetsch, R.(1996): “Colloid Properties in Granitic Groundwater Systems I: Sampling and Characterisation”, Appl. Geochem., Vol.11, pp.677-695.
- 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構(2005): “TRU 廃棄物処分技術検討書 ー第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー”, JNC TY1400 2005-013/FEPC TRU-TR2-2005-02.

動力炉・核燃料開発事業団(1992): “高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書－平成3年度－”, PNC TN1410 92-081.

動力炉・核燃料開発事業団(1994): “地層処分研究開発の現状(平成5年度)”, PNC TN1410 94-094.

土質工学ハンドブック改訂編集委員会(1988): 土質工学ハンドブック, 土質工学会.

Emsley, S., Olsson, O., Stenberg, L., Alheid, H. J., Falls, S.(1997): “TZEDEX – A Study of Damage and Disturbance from Tunnel Excavation by Blasting and Tunnel Boring”, SKB Technical Report 97-30.

Frick, U., Alexander, W. R., Baeyens, B., Bossart, P., Bradbury, M., Bühler, G. H., Eikenberg, J., Fierz, Th., Heer, W., Hoehn, E., McKinley, I. G., Smith, P. A.(1992): “The Radionuclide Migration Experiment - Overview of Investigation 1985-1990”, Nagra Technical Report NTB 91-04.

Frieg, B., Marschall, P., Blümling, P., Albert, W., Kull, H., Liedtke, L.(1996): “The Near- field Programme and the Tomography and Borehole Sealing Projects”, Nagra Bulletin, No.27, pp.18-42.

Fujii, N., Ichikawa, K., Shibata, M., Kawamura, K.(2005): “Diffusion Properties in Bentonite Buffer Material by Molecular Dynamics and Homogenization Analysis, -Modelling of 3 Dimensional Microscopic Structure”, Radioactive Waste Disposal 2005: Interaction between NBS and EBS, 2nd Japan-Korea Joint Workshop, Tokyo Institute of Technology, Japan.

原子力委員会(1987): “原子力開発長期計画(昭和62年)”.

原子力委員会(1994): “原子力の研究、開発および利用に関する長期計画(平成6年)”.

原子力発電環境整備機構(2006): 原子力発電環境整備機構(NUMO)ホームページ, <http://www.numo.or.jp/>.

Goodwin, J. W., Hughes, R. W.(1992): “The Dynamics and Phase of concentrated dispersions”, Adv. Colloid Interface Sci., Vol.42, pp.303-351.

Grim, R.E.(1968): Clay Mineralogy(2nd ed), McGraw-Hill Book Company.

Grindrod, P., Worth, D. J.(1990): “Radionuclides and Colloid Migration in Fractured Rock: Model Calculation”, SKI TR91-11, Swedish Nuclear Power Inspectorate.

Grindrod, P.(1993): “The Impact of Colloids on the Migration and Dispersal of Radionuclides within Fractured Rock”, J. Contam. Hydrol., Vol.13, pp.167-181.

- Gutierrez, M. G., Bidoglio, G., Avogadro, A., Mingarro, E., D'alessandro, M.(1991): "Experimental Investigations of Radionuclide Transport Through Vored Granite Samples", *Radiochim. Acta*, Vol.52/53, pp.213-217.
- Gutierrez, M. G., Bidoglio, G., Avogadro, A., De Llano, A. Y.(1992): "Studies on Hydro-Geochemical Controls of Neptunium and Selenium Migration in Granite Columns", *Radiochim. Acta*, Vol.58/59, pp.277-280.
- Hadermann, J., Heer, W.(1996): "The Grimsel (Switzerland) migration experiment: integrating field experiments, laboratory investigations and modeling", *J. Cont. Hydrol.*, Vol.21, pp.87-100.
- 日比谷啓介, 稲葉武史, 塩釜幸弘, 山本拓治, 升本一彦, 古市光昭(1997): "わが国の地下水流動特性に関する研究", 動力炉・核燃料開発事業団技術資料, PNC ZJ1100 97-005.
- Hwang, Y., Chambré, P. L., Lee, W. W. -L., Pigford, T. H.(1990): "Analytic Studies of Colloid Transport in Fractured Porous Media", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.176, pp.599-605.
- IAEA(1985): "Procedure and Data, Performance Assessment for Underground Radioactive Waste Disposal System", IAEA Safety Series No.68, Vienne, Austria.
- IAEA(1989): "Safety Principals and Technical Criteria for the Underground Disposal of High-Level Radioactive Wastes", IAEA Safety Series No.99, Vienne, Austria.
- IAEA(1994): "Siting of Geological Disposal Facilities, A Safety Guide, A Publication within the RADWASS Programme", IAEA Safety Series No.111-G-4.1, Vienne, Austria.
- Ibaraki, M., Sudicky, E. A.(1995a): "Colloid-Facilitated Contaminant Transport in Discretely Fractured Media, 1. Numerical Formulation and Sensitivity Analysis", *Water Resour. Res.*, Vol.31, pp.2945-2960.
- Ibaraki, M., Sudicky, E. A.(1995b): "Colloid-Facilitated Contaminant Transport in Discretely Fractured Media, 2. Fracture Network Example", *Water Resour. Res.*, Vol.31, pp.2961-2969.
- Ichikawa, Y., Kawamura, K., Fujii, N., Nattavut, T.(2002): "Molecular Dynamics and Multiscale Homogenization Analysis of Seepage/Diffusion Problem in Bentonite Clay", *Int. J. Numer. Meth. Engng.*, Vol.54, pp.1717-1749.
- 市川康明, 河村雄行, 中野政詩, 北山一美(1999): "分子シミュレーション法と均質化法の結合解析 高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材挙動への適用", *日本原子力学会誌*, Vol.41, pp.88-97.
- 飯島和毅, 増田嗣也, 戸村努(2004): "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, No.23, pp.51-61.

石原義尚, 牧野仁史, 大井貴夫, 石黒勝彦, 宮原要, 梅木博之, 赤坂秀成, 藤原啓司(1999): “高レベル放射性廃棄物ガラス固化体のインベントリ評価”, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN8400 99-085.

Ishikawa, H., Amemiya, K., Yusa, Y., Sasaki, N.(1990): “Comparison of Fundamental Properties of Japanese Bentonite as Buffer Material for Waste Disposal”, Proc. of the 9th International Clay Conference, Sci. Géol. Mém., Vol.87, pp.107-115.

Israelachvili, J. N.[著], 近藤保[訳], 大島広行[訳](1996): 分子間力と表面力 -第2版-, 朝倉書店.

伊藤雅和, 岡本真由美, 柴田雅博, 佐々木康雄, 壇原徹, 鈴木啓三, 渡辺隆(1993): “ベントナイトの鉱物組成分析”, 動力炉・核燃料開発事業団技術資料, PNC TN8430 93-003.

James, A.E., Williams, D. J. A.(1985): “Numerical Solution of the Poisson-Boltzmann Equation,” J. Colloid Interface Sci., Vol.107, pp.44-59.

化学ハンドブック編纂委員会(1978): 化学ハンドブック, オーム社.

科学技術庁(1988): “試験研究の用に供する原子炉等の設置、運転等に関する規制等の規定に基づく線量当量限度等を定める件”, 科学技術庁告示第20号.

核燃料サイクル開発機構(1999a): “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- 総論レポート”, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-020.

核燃料サイクル開発機構(1999b): “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1 わが国の地質環境”, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-021.

核燃料サイクル開発機構(1999c): “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2 地層処分の工学技術”, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-022.

核燃料サイクル開発機構(1999d): “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 地層処分システムの安全評価”, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-023.

Kamei, G., Arai, T., Yusa, Y., Sasaki, N., Sakuramoto, Y.(1992): “Estimation of Illitization Rate of Smectite from the Thermal History of Murakami Deposit, Japan”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.176, pp.654-663.

- 菅野卓治(1994): “深地層中の核種移行におけるコロイドの挙動”, 日本原子力学会誌, Vol.36, pp.279-284.
- 菅野卓治(1995): “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, Vol.1, pp.131-162.
- Kersting, A. B., Efurud, D. W., Finnegan, D. L., Rokop, D. J., Smith, D. K., Thompson, J. L.(1999): “Migration of Plutonium in Groundwater at the Nevada Test Site”, *Nature*, Vol.397, pp.56-59.
- Kim, J. I.(1991): “Actinide Colloid Generation in Groundwater”, *Radiochimica Acta.*, Vol.52/53, pp.71-81.
- Kim, I. J., Buckau, G., Klenze, R., Rhee, D. S., Wimmer, H.(1991): “Characterization and Complexation of Humic Acid”, CEC Report EUR-13181.
- Kim, J. I., Buckau, G., Li, G. H., Duschner, H., Psarros, N.(1990): “Characterization of Humic and Fulvic Acids from Gorleben Groundwater”, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, Vol.338, pp.245-252.
- 北原文雄, 古澤邦夫(1990): 最新コロイド化学, 講談社.
- 北原文雄, 古澤邦夫(1995): 分散・乳化系の化学, 工学図書.
- Kohara, Y., Ashida, T., Yui, M.(1997): “Particle Size Distribution of Colloids Released in Leachate from Fully Radioactive Waste Glass”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.34, pp.1107-1109.
- Kosakowski, G., Smith, P.(Eds.)(2004): “Modelling the Transport of Solutes and Colloids in a Water-Conducting Shear Zone in the Grimsel Test Site”, NAGRA Technical Report NTB 04-01.
- Kozaki, T., Fujishima, S., Sato, S., Ohashi, H.(1998): “Self-diffusion of Sodium Ions in Compacted Sodium Montmorillonite”, *Nuclear Tech.*, Vol.121, pp.63-69.
- Kozaki, T., Inada, K., Sato, S., Ohashi, H.(2001): “Diffusion Mechanism of Chloride Ions in Sodium Montmorillonite”, *J. Contam. Hydrol.*, Vol.47, pp.159-170.
- Kruyt, H. R.(1963): *Colloid Science*(1st ed), Elsevier Publishers, New York.
- Kuno, Y., Kamei, G., Ohtani, H.(2002): “Natural Colloids in Groundwater from a Bentonite Mine – Correlation between Colloid Generation and Groundwater Chemistry”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.713, pp.841-848.

- Kuroda, Y., Idemitsu, K., Furuya, H., Inagaki, Y., Arima, T.(1997): “Diffusion of Technetium in Compacted Bentonites in the Reducing Condition with Corrosion Products of Iron”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.465, pp.909-916.
- 前田宗広, 棚井憲治, 伊藤勝, 三原守弘, 田中益弘(1998): “カルシウム型化およびカルシウム型ベントナイトの基本特性 –膨潤圧、透水係数、一軸圧縮強度および弾性係数–”, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN8410 98-021.
- Mantell, C. L.(1951): *Adsorption* 2nd ed., McGraw-Hill, New York.
- 松本一浩, 棚井憲治(2004): “緩衝材の流出／侵入特性” 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN8400 2003-035.
- 松本一浩, 棚井憲治(2005): “緩衝材の流出／侵入特性(II)” 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN8400 2004-026.
- McDowell-Boyer, L. M., Hunt, J. R., Sitar, N.(1986): “Particle Transport through Porous Media”, *Water Resour. Res.*, Vol.22, pp.1901-1921.
- McKinley, I. G.(1985): “The Geochemistry of the Near-Field”, Nagra Technical Report NTB 84-48.
- 三原守弘(2000): “ナトリウム型ベントナイトのカルシウム型化に伴う透水係数及び核種の実効拡散係数の変化”, *サイクル機構技報*, No.6, pp.61-68.
- Missana, T., Geckeis, H. (Eds): “The CRR Final Project Report Series: 2 - Results of the supporting laboratory programme”, Nagra Technical Report NTB 03-02, (in preparation).
- Mooney, R. W., Keenan, C., Wood, L. A.(1952): “Adsorption of Water Vapour by Montmorillonite, II: effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.18, pp.120-134.
- Möri, A. (Ed.)(2004): “The CRR Final Project Report Series: 1 - Description of the Field Phase-Methodologies and Raw Data”, Nagra Technical Report NTB 03-01.
- Möri, A.(2001): “Radionuclide Retardation Project at GTS - An Overview of Lessons Learned and Ongoing Experiments”, First TRUE Stage - Transport of Solutes in an Interpreted Single Fracture, Proceeding from the 4th International Seminar Äspö, SKB Technical Report TR-01-24, pp.181-202, Äspö, Sweden, September 9-11, 2000.
- Möri, A., Alexander, W. R., Geckeis, H., Hauser, W., Schäfer, T., Eikenberg, J., Fierz, Th., Degueldre, C., Missana, T.(2003): “The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured

- rock”, Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspect, Vol.217, pp.33-47.
- Nagasaki, S., Tanaka, S., Susuki, A.(1993): “Fast Transport of Colloidal Particles Through Quartz-Packed Column”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol.30, pp.1136-1144.
- Nagasaki, S., Tanaka, S., Susuki, A.(1994a): “Influence of Fe(III) Colloids on Np(V) Migration through Quartz-Packed Column”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol.31, pp.143-150.
- Nagasaki, S., Nakatsuka, T., Tanaka, S., Suzuki, A.(1994b): “Impact of Pseudocolloid formation on Migration of Nuclide within Fractures”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol.31, pp.623-625.
- 長崎晋也, 田中知(1999): “化学と放射性廃棄物処分”, 化学と工業, Vol.52, pp.607-612.
- 長崎晋也, 田中知(2004): “環境リスク評価のための重金属の地下水中輸送モデル—カラム実験による NpO_2^+ コロイドの輸送現象との比較—”, 環境プランニング学会論文集, Vol.1, pp.1/7-7/7.
- Nagra(1994): “Kristallin-I, Safety Assessment Report”, Nagra Technical Report NTB 93-22.
- 中村浩, 館和幸(1997): “カルボキシル基を含有するコア・シェル粒子分散系における擬塑性発現”, 日本レオロジー学会誌, Vol.25, pp.283-287.
- Nakayama, S., Arimoto, H., Yamada, N., Moriyama, H., Higashi, K.(1988): “Column Experiments on Migration Behaviour of Neptunium(V)”, Radiochim. Acta, Vol.44/45, pp.179-182.
- 日本原子力研究開発機構(2007): “核種移行に関する基盤データ構築手法の検討および個別モデルの高度化に関する研究(IV)”, 業務委託報告書.
- 日本化学会編(2004): 化学便覧基礎編 II 改訂 4 版, 丸善.
- 日本粘土学会編(1987): 粘土ハンドブック第二版, 技報堂出版.
- 西牧研壯(1977): “放射性廃棄物陸地保管を目的とした放射性核種の地中での挙動に関する工学的研究”, 京都大学原子炉実験所研究報告書.
- Nishimura, S., Kodama, M., Yao, K., Imai, Y., Tateyama, H.(2002): “Direct Surface Force Measurement for Synthetic Smectites using the Atomic Force Microscope”, Lmagmair, Vol.18, pp.4681-4688.
- Nowak, E. J.(1984): “Diffusion of Colloids and Other Waste Species in Brine-saturated Backfill Materials”, Mat. Res. Soc. Sym. Proc., Vol.26, pp.59-68.
- NRC(1957): “The Disposal of Radioactive Waste on Land”, National Academy of Sciences,

National Research Council NAS-51.

OECD/NEA(1977): “Objectives, Concepts and Strategies for the Management of Radioactive Waste Arising from Nuclear Power Programmes”, Report by a NEA Group of Experts.

OECD/NEA(1984): “Geological Disposal of Radioactive Waste”, An Overview of the Current Status of Understanding and Development.

OECD/NEA(1992): “Proc. of an NEA Workshop on Radionuclide Sorption from the Safety Perspective”.

OECD/NEA(1995): “The Environmental and Ethical Basis of Geological Disposal of Long-Lived Radionuclide Wastes”, A Collective Opinion of the Radioactive Waste Management Committee of the OECD Nuclear Energy Agency.

Ogino, K., Ohta, M., Matsui, J.(1994): “Application of Colloidal Gold to Cosmetics”, 18th Int. I.F.S.C. Congr., Italy, B109/2.62.

大坪泰文(2003): “サスペンションレオロジーの現状と将来展望”, 日本レオロジー学会誌, Vol.31, pp.15-22.

Penners, N. H. G., Koopal, L. K.(1986): “Preparation and Optical Properties of Homodisperse Haematite Hydrosols”, Colloids and Surfaces, Vol.19, pp.337-349.

Penrose, W. R., Polzer, W. L., Essington, E. H., Nelson, D. M., Orlandini, K. A.(1990): “Mobility of Plutonium and Americium through a Shallow Aquifer in a Semiarid Region”, Environ. Sci. Technol., Vol.24, pp.228-234.

Pirlet, V.(2001): “Overview of Actinides (Np, Pu, Am) and Tc Release from Waste Glasses: Influence of Solution Composition”, J. Nucl. Mat., Vol.298, pp.47-54.

Prieve, D. C., Hoysan, P. M.(1978): “Role of Colloidal Forces in Hydrodynamic Chromatography”, J. Colloid Interface Sci., Vol.64, pp.201-213.

Pusch, R.(1983): “Stability of Bentonite Gels in Crystalline Rock, - Physical Aspects -”, SKBF/KBS Teknisk Rapport 83-04.

Pusch, R., Erlström, M., Börgesson, L.(1987): “Piping and Erosion Phenomena in Soft Clay Gels”, SKB Technical Report 87-09.

Pusch, R., Karnland, O.(1988): “Geological Evidence of Smectite Longevity, The Sardinian and Gotland Cases”, SKB Technical Report 88-2.5.

- Pusch, R., Karnland, O., Hökmark, H.(1990): “GMM-a general microstructural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays”, SKB Technical Report 90-43.
- Pusch, R., Karnland, O., Hokmark, H., Sanden, T., Borgesson, L.(1991): “Final Report of the Rock Sealing Project - Sealing Properties and Longevity of Smectitic Clay Grout”, Stripa Project Technical Report 91-30.
- Righetto, L., Bidoglio, G., Marcandalli, B., Bellobono, R.(1988): “Surface Interactions of Actinides with Alumina”, *Radiochim. Acta.*, Vol.44/45, pp.73-75.
- Saito, T., Nagasaki, S., Tanaka, S., Koopal, L. K.(2005): “Electrostatic interaction models for ion binding to humic substances”, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol.265, pp.104-113.
- 桜井春輔(1983): “トンネル掘削に伴うゆるみ領域の研究”, *トンネルと地下*, Vol.14, No.1, pp.35-41.
- Saltelli, A., Avogadro, A., Bidoglio, G.(1984): “Americium Filtration in Glauconitic sand Columns”, *Nucl. Technol.*, Vol.67, pp.245-254.
- 佐藤治夫(2002): “圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向特性および核種拡散移行経路に及ぼす粘土鉱物含有率および圧縮成型方向の影響に関する基礎的研究”, *原子力バックエンド研究*, Vol.9, No.1, pp.49-60.
- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R.(1992): “Effects of Layer Charge, Charge Location, and Energy Charge on Expansion Properties of Dioctahedral Smectites”, *Clays Clay Miner.*, Vol.40, pp.103-113.
- Sirivithayapakorn, S., Keller, A. A.(2003): “Transport of Colloids in Saturated Porous Media: A pore scale observation of the size exclusion effect and colloid acceleration”, *Water Resour. Res.*, Vol.39, doi:10.1029/2002WR001583.
- SKB(1992): “SKB91 - Final Disposal of Spent Nuclear Fuel; Importance of the Bedrock for Safety”, SKB Technical Report 92-20.
- Small, H.(1974): “Hydrodynamic Chromatography, A Technique for Size Analysis of Colloidal Particles”, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.48, pp.147-161.
- Smith, P. A.(1993): “A Model for Colloid Facilitated Radionuclide Transport Through Fractured Media”, NAGRA Technical Report NTB 93-32.
- Smith, P. A., Alexander, W. R., Heer, W., Meier, P. M., Baeyens, B., Bradbury, M. H., Mazurek,

- M., McKinley, I. G.(2001): “The NAGRA-JNC In Situ Study of Safety Relevant Radionuclide Retardation in Fractured Crystalline Rock I: The Radionuclide Migration Experiment - Overview of Investigations 1990-1996”, Nagra Technical Report NTB 00-09.
- Stumm, W., Morgan, J. J.(1996): Aquatic Chemistry, 3rd edn., Wiley InterScience, New York.
- 鈴木英明, 柴田雅博, 山縣順二, 広瀬郁郎, 寺門一馬(1992): “緩衝材の特性試験(I)”, 動力炉・核燃料開発事業団技術資料, PNC TN8410 92-057.
- 鈴木覚(2002): “人工バリアにおける核種拡散過程に関する研究”, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN8400 2002-006.
- 鈴木覚, 藤島敦, 上野健一, 市川康明, 河村雄行, 藤井直樹, 柴田雅博, 佐藤治夫, 北山一美(2001): “圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化と MD-HA 結合解析法の拡散問題への適用”, 粘土科学, Vol.41, pp.43-57.
- Tanaka, S., Nagasaki, S., Itagaki, H., Yamawaki. M.(1989): “Speciation and Retardation Phenomena of Neptunium in Underground Environments”, Proc. 1989 Joint Int. Waste Managemrnt Conf., Vol.2, pp.375-381, Kyoto, Japan, October 23-25, 1989.
- Tanaka, S., Nagasaki, S.(1996): “Impact of Colloid Generation on Actinide Migration in High-Level Radioactive Waste Disposal: Overview and Laboratory Analysis”, Nucl. Technol., Vol.118, pp58-68, .
- 柄山修, 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, 三頭聰明, 山口徹治(1998): “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, Vol.5, No.1, pp.3-19.
- Travis, B. J., Nuttall, H. E.(1985): “Analysis of Colloid Transport”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.50, pp.737-745.
- Tsang, Y. W.(1992): “Usage of “equivalent apertures” for rock fractures as derived from hydraulic and tracer tests”, Water Resour. Res., Vol.28, pp.1451-1455.
- 通商産業省(2000a): “特定放射性廃棄物の最終処分に関する計画”, 通商産業省告示第 592号, 平成 12 年 10 月 2 日.
- 通商産業省(2000b): “特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針を定めた件”, 通商産業省告示第 591 号, 平成 12 年 10 月 2 日.
- 内田雅大, 野田兼司, 丸山誠, 須藤賢(1995): “亀裂性媒体水理試験装置による単一亀裂岩体の透水・トレーサ試験”, 第 26 回岩盤力学に関するシンポジウム, pp.156-160.

梅田浩司, 柳澤孝一, 米田茂夫(1995): “日本の地盤を対象とした透水係数データベースの作成”, 地下水学会誌, Vol.37, pp.69-77.

Visser, J.(1972): “On Hamaker Constants: A Comparison between Hamaker Constants and Lifshitz – van der Waals Constants”, Advan. Colloid Interface Sci., Vol.3, pp.331-363.

柳澤孝一, 今井久, 古屋和夫, 若松尚則, 梅田浩司(1992): “わが国を対象とした地下水流動解析(その 1), ー中部日本を対象とした地下水流動解析ー”, 動力炉・核燃料開発事業団技術資料, PNC TN7410 92-019.

油井三和, 佐々木康雄, 澁谷朝紀, 佐藤治夫(1994): “ベントナイトー水反応及びベントナイト中の核種移行挙動”, 放射性廃棄物研究, Vol.1, pp.33-42.

渡辺隆(1991): “スメクタイトの結晶化学”, スメクタイト研究会会報, Vol.1, No.2, pp.2-15.

Williams, A., Varela, E., Meehan, E., Tribe, K.,(2002) : “Characterisation of nanoparticulate systems by hydrodynamic chromatography”, International Journal of Pharmaceutics, Vol.242, Issues 1-2, pp.295-299.

Witherspoon, P. A., Wang, J. S. Y., Iwai, K., Gale, J.E.(1980): “Validity of cubic law for fluid flow in a deformable rock fracture”, Water Resour. Res., Vol.16, pp.1016-1024.

学位論文関連研究業績

【学術論文誌等発表】

- Kurosawa, S., Yui, M., Yoshikawa, H.: “Experimental Study of Colloid Filtration by Compacted Bentonite”, Mat. Res. Soc, Symp, Proc., Vol.465, pp.963-970, (1997). (第 2 章研究)
- Kurosawa, S., Kato, H., Ueta, S., Yokoyama, K., Fujihara, H.: “Erosion Properties and Dispersion-Flocculation Behavior of Bentonite Particles”, Mat. Res. Soc, Symp, Proc., Vol.556, pp.679-686, (1999). (第 3 章研究)
- Kurosawa, S., Ueta, S.: “Effect of Colloids on Radionuclide Migration for Performance Assessment of High-Level Radioactive Waste Disposal in Japan”, Pure Appl. Chem., Vol.73, No.12, pp.2027-2037, (2001). (第 5 章研究)
- Kurosawa, S., James, S. C., Ibaraki, M., Yui, M.: “Model Analysis on the Colloid and Radionuclide Retardation Experiment at the Grimsel Test Site”, J. Colloid. Interface Sci., Vol.298, pp.467-475, (2006). (第 4 章研究)
- Kurosawa, S., Tanaka, S., James, S. C., Yui, M.: “The Montmorillonite Partial Density of Bentonite Buffer for Colloid Filtration”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol.43, No.5, pp.605-609, (2006). (第 5 章研究)
- 黒澤進, 吉川英樹, 油井三和: “海水系地下水により浸潤した圧縮ベントナイト中でのコロイド移行”, 原子力誌, Vol.38, No.5, pp.378-381, (1996). (第 2 章研究)
- 黒澤進, 柴田雅博, 上田真三, 市毛悟, 林賢一, 油井三和: “高アルカリ性条件でのベントナイトの変質とコロイドろ過効果に及ぼす影響”, 原子力和文論文誌, Vol.1, No.2, pp.244-248, (2002). (第 2 章研究)
- 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核種移行評価におけるコロイドの影響”, 原子力バックエンド研究, Vol.8, No.2, pp.195-203, (2002). (第 5 章研究)
- 黒澤進, 茨木希, 油井三和, 上田真三, 吉川英樹: “核種移行に及ぼすコロイドへの核種収着速度の影響, - 実験と数値解析 -”, 原子力和文論文誌, Vol.3, No.3, pp.249-256, (2004). (第 4 章研究)
- 黒澤進, 長崎晋也, 田中知: “DLVO 理論に基づく地下水中でのモンモリロナイトゲルからの粒子の分散に関する評価”, 原子力和文論文誌, Vol.6, No.2, pp.205-213, (2007). (第 3 章研究)

【国際会議発表】

- Kurosawa, S., Yui, M., Yoshikawa, H.: “Experimental Study of Colloid Filtration by Compacted Bentonite”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX, Boston, USA, (1996). (第 2 章研究)
- Kurosawa, S., Kato, H., Ueta, S., Yokoyama, K., Fujihara, H.: “Erosion Properties and Dispersion-Flocculation Behavior of Bentonite Particles”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII, Boston, USA, (1998). (第 3 章研究)
- Kurosawa, S., Kato, H., Ueta, S., Yokoyama, K., Fujihara, H.: “Colloid Filtration by Sand-Bentonite Buffer Materials”, 7th Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environment Remediation, Nagoya, Japan, (1999). (第 2 章研究)
- Kurosawa, S., Ueta, S.: “Effect of Colloids on Radionuclide Migration in Engineered Barrier System and Fractured Rock System for Performance Assessment of High-Level Radioactive Waste Disposal in Japan”, IUPAC/ICSU Workshop on Electrochemistry and Interfacial Chemistry in Environmental Clean-Up and Green Chemical Processes, Coimbra, Portugal, (2000)(招待講演). (第 5 章研究)
- Kurosawa, S., Ibaraki, M., Yui, M., Ueta, S., Yoshikawa, H.: “Experimental and Numerical Studies on Colloid-Enhanced Radionuclide Transport, -The Effect of Kinetic Radionuclide Sorption onto Colloidal Particles -”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII, San Francisco, USA, (2004). (第 4 章研究)
- Kurosawa, S., Yoshikawa, H., Yui, M.: “Effects of Colloids and Microorganism on Radionuclide Migration in Fractured Rock”, International Symposium NUCEF2005, Ibaraki, Japan, (2005). (第 4 章研究)
- Kurosawa, S., Yui, M., Tanaka, S.: “The Effective Clay Density of Buffer for Colloid Filtration”, 13th International Clay Conference, Tokyo, Japan, (2005). (第 5 章研究)

【国内学会発表】

- 黒澤進, 吉川英樹, 油井三和: “圧縮ベントナイト中におけるコロイドの移行挙動”, 原子力学会「1995 秋の大会」予稿集, H65, (1995). (第 2 章研究)
- 黒澤進, 油井三和: “コロイド移行に及ぼすコロイド／固相間相互作用の影響”, 原子力学会「1997 春の年会」予稿集, L22, (1997). (第 4 章研究)
- 黒澤進, 久野義夫, 加藤博康, 上田真三, 油井三和: “ベントナイトコロイドの特性に基づ

くベントナイトの浸食に関する検討”，原子力学会「1998 春の年会」予稿集, L14, (1998). (第 3 章研究)

黒澤進, 加藤博康, 上田真三, 久野義夫, 油井三和, 石川博久: “亀裂媒体中での核種移行に及ぼすベントナイトコロイドの影響”, 原子力学会「1998 秋の大会」予稿集, M22, (1998). (第 4 章研究)

黒澤進, 林賢一, 加藤博康, 上田真三, 久野義夫, 油井三和: “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 年秋の大会」予稿集, K43, (2000). (第 4 章研究)

黒澤進, 油井三和, 久野義夫, 上田真三: “地下水中の天然コロイドの特性評価”, 原子力学会「2002 年秋の大会」予稿集, F68, (2002). (第 4 章研究)

黒澤進, 吉川英樹, 油井三和: “ベントナイトコロイド共存下での Cs⁺の岩石亀裂中の移行”, 原子力学会「2003 年秋の大会」予稿集, K55, (2003). (第 4 章研究)

黒澤進, 茨木希, 油井三和, Scott JAMES, 飯島和毅, Russell ALEXANDER “グリムゼル岩盤試験場における亀裂中の核種およびコロイドの移行, - モデル解析 -”, 原子力学会「2004 年春の年会」予稿集, H5, (2004). (第 4 章研究)

黒澤進, 三浦房恵, 辻本恵一, 油井三和: “岩盤亀裂中の核種移行に及ぼす核種-コロイドの収着反応速度の影響”, 原子力学会「2005 年春の年会」予稿集, M49, (2005). (第 4 章研究)

黒澤進, 油井三和, 上田真三: “モンモリロナイト粒子の分散性と核種移行への影響”, 原子力学会「2006 年秋の大会」予稿集, B32, (2006). (第 5 章研究)