

高レベル放射性廃棄物地層処分システムにおける
核種移行評価に及ぼすコロイド影響に関する研究
－第2次取りまとめ以降の検討－

(研究報告)

2005年3月

核燃料サイクル開発機構

東海事業所

本資料の全部または一部を複製・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電 話：029-282-1122 (代表)
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2005

高レベル放射性廃棄物地層処分システムにおける 核種移行評価に及ぼすコロイド影響に関する研究

－第2次取りまとめ以降の検討－

(研究報告)

黒澤 進^{*1}

要旨

本報告では、放射性廃棄物の地層処分の環境を人工バリア、天然バリアおよびその境界部に区分して、そこに生成あるいは元々存在するコロイド等の核種移行に及ぼす影響に関して、第2次取りまとめ以降の検討結果を示した。

^{*1} 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

A Study on Effects of Colloids on Radionuclide Migration
in High-Level Radioactive Waste Geological Disposal System
- The examinations after publication of the H12 report -

(Technical Document)

Susumu Kurosawa^{*1}

ABSTRACT

This paper presents the examinations that were performed after publication of the H12 report to evaluate the effects of colloids in the engineered barrier, the natural barrier and these boundaries on the performance assessment of radioactive waste geological disposal system.

^{*1} Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

目 次

1. 序論.....	1
2. 人工バリア中の核種移行に及ぼすコロイドの影響.....	2
2.1 緒言.....	2
2.2 緩衝材中のコロイド移行に関する実験.....	2
2.3 緩衝材中のコロイドの移行経路.....	4
2.4 モンモリロナイト粒子間の外部間隙の大きさに関する推定.....	5
2.5 コロイド濾過効果を考慮したベントナイト系緩衝材の仕様.....	8
2.6 結言.....	8
3. 掘削影響領域での核種移行に及ぼすコロイドの影響.....	9
3.1 緒言.....	9
3.2 ベントナイト粒子の熱運動による易動性.....	9
3.3 ベントナイト粒子の凝集するイオン濃度.....	12
3.4 結言.....	14
4. 天然バリア中の核種移行に及ぼすコロイドの影響.....	15
4.1 緒言.....	15
4.2 解析モデル.....	15
4.3 核種および地下水コロイドの収着データ.....	19
4.4 天然バリア中の核種移行に及ぼすコロイドの影響に関する考察.....	20
4.6 結言.....	23
5. 結論.....	24
5.1 検討結果の総括.....	24
5.2 今後の課題.....	24
参考文献.....	26

表目次

表 2-1	コロイド移行実験に供したベントナイト系緩衝材の飽和含水量.....	5
表 4-1	COLFRAC による性能評価体系でのコロイドの影響を考慮した Am の移行解析で設定したパラメータ値.....	21

目次

図 2-1 緩衝材中のコロイド移行実験の概略図.....	3
図 2-2 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.....	4
図 2-3 緩衝材中のコロイドの移行経路の模式図.....	5
図 2-4 ベントナイト系緩衝材の間隙構造モデル.....	7
図 3-1 ベントナイト粒子の粒子間ポテンシャル曲線.....	11
図 3-2 分子運動論に基づくモンモリロナイト粒子の速度分布.....	11
図 3-3 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.....	14
図 4-1 COLFRAC における核種およびコロイド移行の概念図.....	17
図 4-2 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	19
図 4-3 Am の地下水中コロイドへの収着量変化.....	20
図 4-4 現行の性能評価体系に基づくコロイドの影響を考慮した Am の移行解析結果.....	22
図 4-5 地下水流速 500m/year と設定した場合のコロイドの影響を考慮した Am の移行解析結果.....	23

1. 序論

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの基本シナリオに基づく性能評価(核種移行解析)に関しては、まず人工バリア中では、ガラス固化体は地下水と接触することにより溶解し、核種はガラス固化体近傍の仮想的な領域に溶出して緩衝材へと移行することが想定される。緩衝材中では、核種は収着、沈澱および崩壊をとめ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想定される。この際、現行の基本シナリオにおける人工バリア中の核種移行評価は、溶質(イオン形態)で存在する核種のみが対象とされている。しかしながら、ガラス固化体から溶出した核種は、真性コロイドを生成あるいは擬似コロイドを形成する可能性があり、緩衝材中の核種移行評価に関しては、イオンの移行と併せてコロイドの移行に関しても評価することが必要と考えられる。また、緩衝材の外側に到達したイオン形態の核種は、掘削領域を通過する地下水と瞬時に混合して、岩盤中(天然バリア)に流入するものとして評価されるが、この際、掘削影響領域ではベントナイト系緩衝材を起源に有してコロイドが生成し、それらが核種の移行媒体となる可能性が考えられる。天然バリア中の核種移行評価に関しては、現行の基本シナリオに基づく評価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、そのコロイドの影響は具体的な地質環境条件に依存するものとして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、近年のフィールドにおける核種移行に関する研究では、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、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は、地層処分システムの安全性評価において喫緊の課題であると考えられる。

したがって、地層処分システムの安全性評価の結果が信頼性をもって受け入れられるためには、人工バリアおよび天然バリア中の核種移行に及ぼす真性コロイドや擬似コロイドの影響に関して実験や理論的な知見を示し、現行の基本シナリオならびにそのシナリオに基づく性能評価結果の妥当性を示すことが必要と考えられる。そこで、本研究では、高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価において、現行の基本シナリオの妥当性ならびに核種移行評価の信頼性を評価することを目的に、現行の評価体系に従って地層処分システムを人工バリアと天然バリアに区分けし、核種移行に及ぼすコロイドの影響を評価した。この際、地層処分システムの性能評価では、人工バリア中の核種移行評価に関しては掘削影響領域の評価も含まれる。しかし、本研究では、核種移行に及ぼすコロイドの影響評価を行うにあたっては、便宜上、人工バリア中の核種移行評価体系を緩衝材領域と掘削影響領域とに分けて取り扱った。

2. 人工バリア中の核種移行に及ぼすコロイドの影響

2.1 緒言

現行の基本シナリオに基づく人工バリア中の核種移行評価では、ガラス固化体近傍あるいは緩衝材中での核種の濃度は溶解度制限固相^{†2-1}を仮定してその溶解度により制限されるものとし、また沈澱固相が形成する場合には溶解度を維持するために再溶解が起こるものとして評価される。すなわち、溶質(イオンの形態)で存在する放射性核種のみ対象として評価されている。

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)は加水分解反応により真性コロイドを生成することが報告されている(Kim, 1991a)。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、処分環境下ではこれらを起源に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、ガラス固化体から溶出した核種はそれらコロイド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、現行の基本シナリオでは、生成した核種のコロイドは緩衝材により濾過されるものと考え、人工バリア中の核種移行評価ではコロイドの影響は評価されていない。緩衝材がコロイドを濾過する理由としては、緩衝材中の微細な間隙構造とコロイド粒子の大小関係に規定され、コロイドが物理的に移行することが阻まれるためと考えられている(McKinley, 1985)。しかし、緩衝材中の間隙構造は、ベントナイトとケイ砂の混合比や地下水中のイオン濃度に依存する膨潤性などにきわめて強く依存すると考えられ、緩衝材がコロイド濾過効果を有するか否かについては直接実験に基づき評価が行われてきた。

本章では、それら既往の緩衝材試料に対するコロイド溶液の通液実験の結果をもとに、緩衝材のコロイド濾過効果について知見を整理するとともに、緩衝材試料中の間隙の大きさを推定してコロイド粒子との大小関係を考察した。

2.2 緩衝材中のコロイド移行に関する実験

図 2-1 に、著者が行った緩衝材中のコロイド移行に関する実験の方法を示す。この実験では、ベントナイト系緩衝材の試料に対し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(コロイド粒径 15 nm)に換えてコロイドの移行を評価した。また、緩衝材試料が海水系地下水により浸潤した際の試料中のコロイドの移行に関しても、供試料に対して 3.5 wt.%の NaCl 溶液を透水させて、透過水量が定常に達したのち、透水液をこの際は 3.5 wt.%の NaCl を含有させた Au コロイド分散溶液に換え

^{†2-1} 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。

てコロイドの移行を評価した。緩衝材試料中をコロイドが移行したか否かに関しては、図 2-1 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^{†2-2}(孔径約 1.5 nm(Kim et al., 1991b))の限外濾過を行ったものを行わないものに分け、両液中の Au の濃度差から評価した。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、両液の分析結果は異なり容易に判別可能となる。

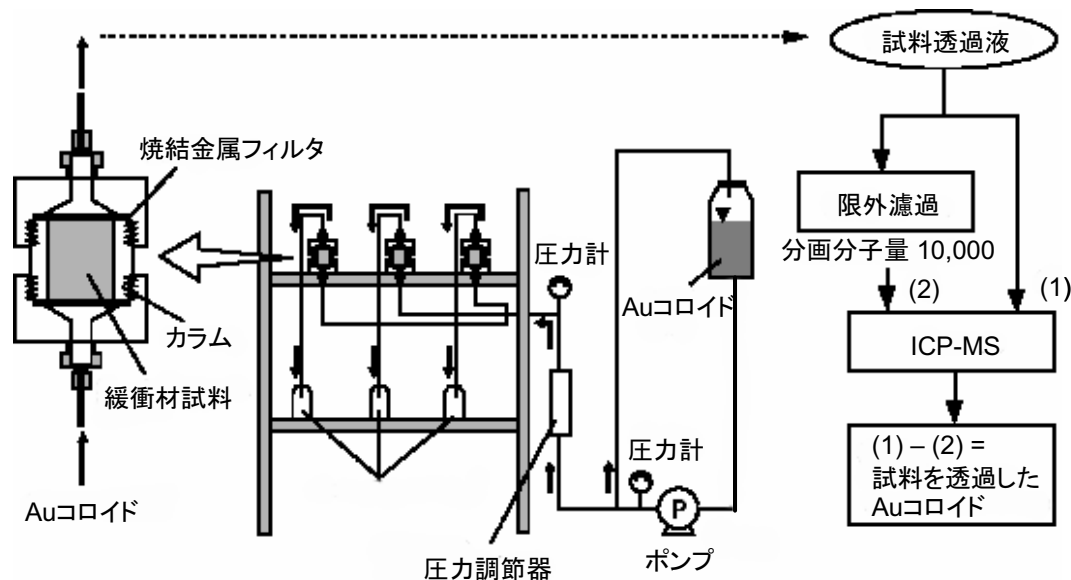


図 2-1 緩衝材中のコロイド移行実験の概略図

図 2-2 には、上記方法に従って実施した実験の結果を示す。その結果から、ベントナイトとケイ砂を混合する緩衝材試料中の Au コロイドの移行に関しては、ベントナイトの有効粘土密度 ρ_e ^{†2-3}が 800 kg/m³ 以上である場合に、Au コロイド(15 nm)が濾過されることが示唆される。有効粘土密度は次式により得られる。

$$\rho_e = \frac{M_b}{V_b + V_a} = \frac{\rho_d(100 - R_s)}{100 - \rho_d \cdot R_s / \rho_s} \tag{式 2-1}$$

ここで、 M_b : ベントナイトの乾燥質量(kg)、 V_b : ベントナイトの体積(m³)、 V_a : 間隙の体積(m³)、 ρ_d : ケイ砂混合体の乾燥密度(kg/m³)、 R_s : ケイ砂混合割合(wt.%)、 ρ_s : ケイ砂の密度(kg/m³)である。

^{†2-2} 一般にコロイドの粒径は 1~1000 nm と定義され、分画分子量 10,000 の孔径を有する限外濾過フィルタはコロイド粒子の分離・濾過操作に多く用いられている。

^{†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。

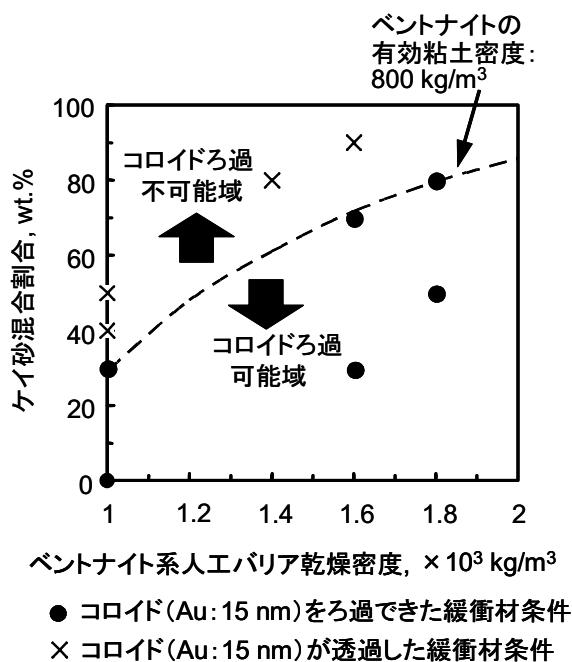


図 2-2 コロイド濾過効果に及ぼす緩衝材乾燥密度とケイ砂混合割合の関係

2.3 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成分であるモンモリロナイトの粒子の層間、②モンモリロナイトの粒子-粒子間の間隙、および③モンモリロナイト粒子-ケイ砂や他のベントナイトが含有する鉱物粒子間の間隙がある。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、一般的に①を内部間隙、②および③を外部間隙と定義される。これらの間隙は、それぞれ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る。ただし、物質の移行をイオンやコロイドのように大ききで分類した場合、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約 0.9 nm(水分子 3 層分)程度と推定されており、実験に供した Au コロイドが 15 nm であったことから、Au コロイドは内部間隙中を移行し得ないと考えられる。

また、上述した 2 つの外部間隙のうち、③のモンモリロナイト粒子とケイ砂などの粒子間の外部間隙に関しても、モンモリロナイトが含水して塑性変形することよりこの間隙はシールされ、コロイドの移行経路には成りにくいと考えられる。Na 型ベントナイトは、含水量が 18.4 % (塑性限界) ~ 419.2 % (液性限界) の範囲で塑性を示すことが報告される(前田ほか, 1998)。表 2-1 には、図 2-2 に示した実験の結果に関して、実験に供したベントナイト系緩衝材試料の飽和浸潤時の含水量を示す。供試料の含水量は約 26 ~ 255 % と見積もられ、この含水量条件ではベントナイト(モンモリロナイト)は塑性を示すことから、モンモリロナイト粒子-ケイ砂間の外部間隙はシールされ物質の移行経路には成りにくいことが推測される。したがって、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 2-3 に示すように、上述した②のモンモリロナイトの粒子-粒子間の外部間隙が対象と考えられる。

そこで、次項では、コロイドを濾過することが可能であることが示されたベントナイト系緩衝材の試料条件(ベントナイトの有効粘土密度 $>800 \text{ kg/m}^3$)に関して、モンモリロナイトの粒子-粒子間の外部間隙を推定してコロイド粒子との大小関係について検討した。

表 2-1 コロイド移行実験に供したベントナイト系緩衝材の飽和含水量(%)

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	—

含水量記載のある試料が実験に供された試料

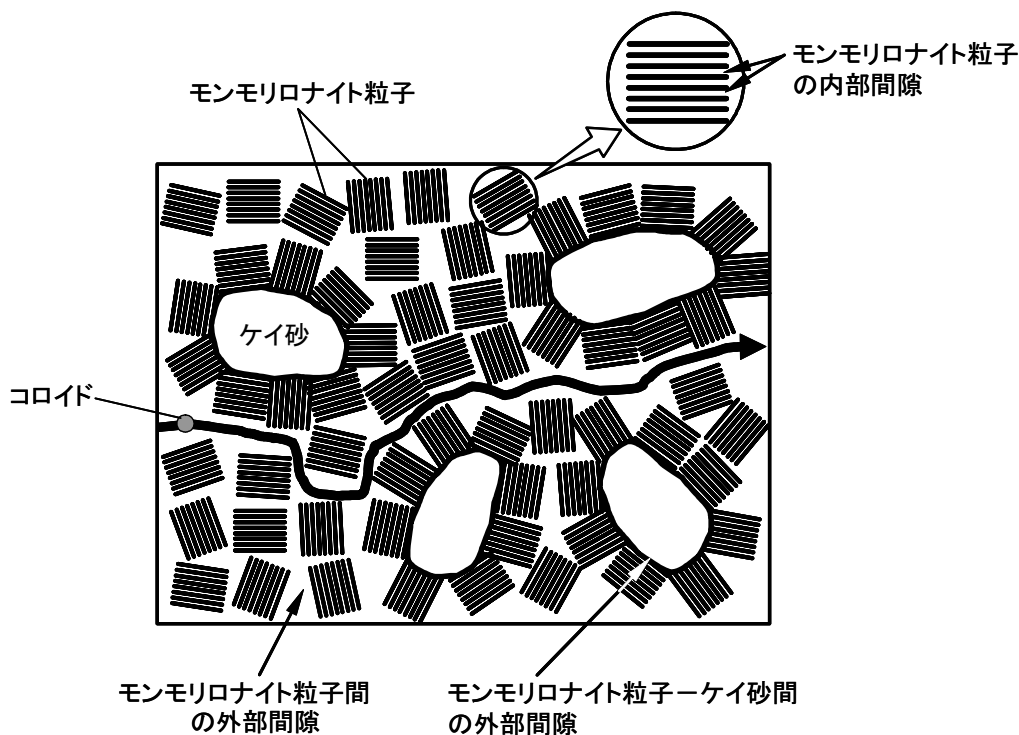


図 2-3 緩衝材中のコロイドの移行経路の模式図

2.4 モンモリロナイト粒子間の外部間隙の大きさに関する推定

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 分析の結果から、モンモリロナイト粒子の集合体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)。モデル化においては、①含水飽和状態でのモンモリロナイト粒子の基本単位は粒子の積層体であり、②モンモリロナイトの粒子-粒子間の外部間隙は積層体-積層体間の間隙で構成されるものと考えられる。これに関しては、ベントナイト系緩衝材試料を含水飽和した後のモンモリロナイト粒子で明瞭な団粒構造が観察されなかったことから裏付けられる。

市川ほか(1999)や鈴木ほか(2001)は、図 2-4 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 nm、鉛直方向の高さを h nm とし、この h について、積層体中の粒子の積層数を n 、X 線回折分析により決定される底面間隔 $d_{(001)}$ より次式のように表す。

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

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 2-4 に示したように、粒子の端面-端面間と底面-底面間があり、その大きさをそれぞれ d nm、 L nm、モンモリロナイト粒子の単層厚さを δ nm とし、この構造の乾燥密度 ρ_{dry} を次式により表す。

$$\rho_{dry} = \frac{n\delta\rho_{clay}}{(1+\lambda)^2(h+L)} \quad \text{式 2-3}$$

ここで、 ρ_{clay} : モンモリロナイトの真密度である。また、ここでは $\lambda = d/a$ というパラメータが導入される。式 2-3 を L について整理し、式 2-2 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、次式のように粒子積層数 n との関係式を得る(鈴木ほか, 2001)。

$$L = n\delta \left(\frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{clay}}{\rho_{dry}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n - 1) \quad \text{式 2-4}$$

そこで、既往の実験において粒径が 15 nm の Au コロイドが濾過される境界条件として示された有効粘土密度 800 kg/m^3 を有するベントナイト系緩衝材に関して、上記外部間隙 L を式 2-4 により算出した。計算においてパラメータ λ については、例として、 $\lambda = 0.01$ ($a = 100 \text{ nm}$ 、 $d = 1 \text{ nm}$) および $\lambda = 0.02$ ($a = 100 \text{ nm}$ 、 $d = 2 \text{ nm}$) を設定した。この際、積層体の水平方向の広がりには $10 \text{ }\mu\text{m}$ 近くにも達する粒子が観察される場合もあるが、ここでは鈴木ほか(2001)のベントナイトの微細構造の推定に基づき、 $a = 100 \text{ nm}$ と設定した。

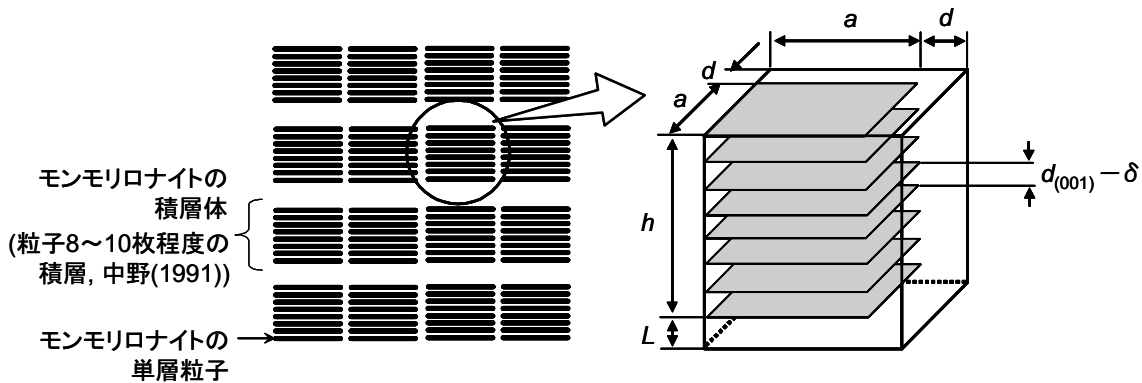


図 2-4 ベントナイト系緩衝材の間隙構造モデル(鈴木ほか, 2001 を修正)

その結果、外部間隙 L については、 $L=14 \text{ nm}$ ($\lambda=0.01$ のとき) または $L=13 \text{ nm}$ ($\lambda=0.02$ のとき) の値を得た。一方、実験に供した Au コロイドの粒径は 15 nm であることから、ベントナイト系緩衝材のコロイドの濾過効果に関しては、ベントナイト粒子間の外部間隙とコロイド粒子との大小関係の相関性が認められる。ただし、ベントナイト系緩衝材中のモンモリロナイトの粒子-粒子の外部間隙を、モンモリロナイトが均質に配列するものと仮定して求めることに関しては、緩衝材中の間隙構造は不均質であるため、実際とは異なることも考えられるが、最近、Ichikawa et al.(2002)により、上述したように、モンモリロナイトが均質な構造をとることを前提に外部間隙 d を求めて、分子動力学によりベントナイト系緩衝材の透水係数や物質の拡散係数などを計算シミュレーションした結果は実験結果と比較的整合することが報告されている。このことから、実際の間隙とその推定においては両者の値が近いことが示唆される。また、Kozaki et al.(2001)も、ベントナイト系緩衝材試料を含水膨潤させて、それを乾燥させて EGMG 吸着法および BET 吸着法に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、その結果から間隙の大きさを見積もっている。その報告では、モンモリロナイト密度が 800 kg/m^3 の試料が含水した際の外部間隙は $2.6\sim 27 \text{ nm}$ と見積もっており、本検討において式 2-4 より求めた外部間隙はその範囲の値である。これらの結果から、式 2-4 より外部間隙の見積もりは妥当であるものと考えられる。

また、ベントナイト系緩衝材については、人工海水などイオン濃度が高い溶液により浸潤する場合には、透水性が増大することが報告される(核燃料サイクル開発機構, 1999)。このことは、イオン濃度によりベントナイトの膨潤性に違いが生じて、緩衝材中の間隙構造が変化するためとの推測もあるが、最近の分子動力学に基づく透水性や物質移行に関するシミュレーションに関する研究では、間隙水の粘性の違いに起因することが報告される (Ichikawa et al., 2002)。また、鈴木(2002)においても、ベントナイトの間隙径はイオン濃度が増大しても変化することは認められないことが報告される。これらのことから、ベントナイト緩衝材が降水系または海水系地下水により浸潤する場合、間隙構造に大きな差異はないものと考えられることから、本実験および検討において得られたコロイド濾過効果に関する知見は、両環境において適用するものと考えられる。

2.5 コロイド濾過効果を考慮したベントナイト系緩衝材の仕様

上述の考察をもとに、粒子の大きさが1~1000 nmと定義されるコロイドのうち、最小粒子(1 nm)までを濾過することが可能なベントナイト系緩衝材の仕様を検討した。モンモリロナイトの積層体が均質に配列することを仮定した場合、外部間隙の大きさ L に関しては、次式(式 2-4 参照)が報告される(市川ほか, 1999 : 鈴木ほか, 2001)。

$$L = n\delta \left(\frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{clay}}{\rho_{dry}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n-1)$$

ここで、 n : 積層体中の粒子の積層数、 δ : モンモリロナイト粒子の単層厚さ、 ρ_{clay} : モンモリロナイトの真密度、 ρ_{dry} : 緩衝材の有効粘土密度、 $d_{(001)}$: モンモリロナイトの底面間隔である。また、ここでは $\lambda=d/a$ というパラメータが導入され、 d : モンモリロナイト粒子の端面-端面間の距離、 a : 積層体の水平方向の一辺の大きさである。

その結果、外部間隙の大きさ L を1 nm以下として、最小の大きさに定義される1 nmのコロイド粒子までを濾過するためには、緩衝材の有効粘土密度 ρ_{dry} は1500 kg/m³以上とする必要があることが見積もられた。これに対して、現在、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は、乾燥密度1600 kg/m³、ケイ砂30 wt.%混合であり(核燃料サイクル開発機構, 1999)、この場合の緩衝材中のベントナイトの有効粘土密度は約1400 kg/m³と見積もられる(式 2-1 参照)。したがって、人工バリア中における核種移行評価の観点から、緩衝材に十分なコロイド濾過効果を期待するための緩衝材の仕様に関して有益な知見が得られた。本検討に基づけば、緩衝材の有効粘土密度を1500 kg/m³以上とすることにより、現行の処分システムの性能評価において溶質として存在する放射性核種のみ(溶解度制限)を対象とした人工バリア中の核種移行評価に関しては、より大きな信頼が得られるものと考えられる。

2.6 結言

本章における検討では、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果は、緩衝材が含水膨潤した場合のベントナイト(モンモリロナイト)の粒子-粒子間の外部間隙の大きさとコロイド粒子の大小関係において、物理的に移行が阻まれることにより生じることを推定した。ただし、緩衝材中のモンモリロナイトの粒子-粒子間の外部間隙の大きさは、緩衝材中のベントナイトの有効粘土密度に依存するため、緩衝材にコロイド濾過効果を付与するためには、ベントナイトに関する適切な有効粘土密度を選定する必要があると考えられる。

3. 掘削影響領域での核種移行に及ぼすコロイドの影響

3.1 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価において、人工バリア中の核種移行評価に及ぼすコロイドの影響に関しては、大別してベントナイト系緩衝材の内側と外側の2つの側面において評価が必要であることは既述した。前章の検討では、緩衝材の内側すなわち廃棄体側については、ベントナイト系緩衝材中をコロイドの移行を実験的および理論的に評価し、工学的対策により、ベントナイト系緩衝材中のコロイドの移行性を理論的に評価し、工学的対策によりコロイドは緩衝材中を物理的に移行し得なくすることが可能であることの知見を示した。

一方、緩衝材の外側は岩盤領域であるが、緩衝材周辺の岩盤は処分場坑道や処分孔の掘削の影響により、岩盤の破壊、変形など力学特性の変化や透水係数などの水理特性が変化することが考えられる。このような掘削影響を受けた岩盤領域(掘削影響領域)は、緩衝材と接する領域であり、地層処分システムの性能評価においてはこの領域までを人工バリアに含めて核種移行評価が行われている(核燃料サイクル開発機構, 1999)。掘削影響領域における現行の核種移行評価に関しては、緩衝材の外側に到達したイオン形態の核種は掘削領域を通過する地下水と瞬時に混合して、周辺の地層中(天然バリア)に流入するものとして評価される。しかし、掘削影響領域においては、ベントナイト系緩衝材を起源とするコロイドが生成する懸念がある。掘削影響領域におけるベントナイト系緩衝材からのコロイドの生成に関しては、一つの成因として掘削領域の水理場における緩衝材の浸食が考えられるが、既往の研究によれば、浸食に起因したベントナイト系緩衝材からのコロイド生成の可能性は、地下深部の地下水流速の大きさに規定されてきわめて低いとの知見が得られている。

ただし、ベントナイト系緩衝材を起源に有するコロイド生成のメカニズムに関しては、モンモリロナイトの粒子の浸食以外にも、モンモリロナイトの微粒子の熱運動など、運動力学的な議論としての微粒子の移動現象(易動性)がコロイド生成の原動力となる可能性もある。そこで、本章では、モンモリロナイトの熱運動について、ゲル状態の粒子群の各粒子が不規則に変位することにより広がっていくことを想定して、地下水中への粒子の分散性について検討した。

3.2 ベントナイト粒子の熱運動による易動性

本検討では、ゲル状態にあるモンモリロナイトの粒子群での各粒子の熱運動を取り上げ、運動力学的な議論としての微粒子の移動現象(易動性)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3-1式で表され、コロイド粒子の場合、DLVO理論に基づき計算される粒子間ポテンシャル曲線における第2極小でのポテンシャルが、その運動エネルギー E に相当するものと考えられている(例えば、北原・古澤, 1995)。

$$E = \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle \quad \text{式 3-1}$$

ここで、 m : 粒子の質量(kg)、 u : 粒子の速度(m/s)である($\langle \rangle$ 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、熱運動する質量 m の粒子に関して、 $u \sim u+du$ の範囲の速度をもつ粒子の割合 dn は、次に示す Boltzmann 分布式で表される(例えば、Barrow・藤代, 1990)。

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

ここで、 k : Boltzmann 定数、 T : 絶対温度である。

そこで本検討では、DLVO 理論に基づき、モンモリロナイトの粒子間ポテンシャル曲線から第2極小でのポテンシャル V_T を求め、そのポテンシャルすなわち運動エネルギー E とつり合う粒子の速度 u を式 3-1 より計算した。続いて、式 3-2 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 3-1 に、DLVO 理論による評価において得られたモンモリロナイトの粒子間ポテンシャル曲線を示す。その結果では、モンモリロナイトの粒子間ポテンシャル曲線では粒子の中心間距離 h が 13.5 nm の位置に第2極小が示されており、第2極小での粒子間結合のポテンシャル V_T を位置微分($dV_T(J)/dh(\text{nm})$)して $V_T = 6.4 \times 10^{-24}$ J ($= 4.0 \times 10^{-5}$ eV) を導出し、式 3-1 の計算ではこの値を粒子の運動エネルギー E とて与えた。熱運動する粒子の質量 m については、モンモリロナイトの単位層1枚を考え、粒子の大きさを $1 \text{ nm} \times 100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ($1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$) と仮定し、モンモリロナイトの真密度 ρ_{clay} (2.88 g/cm^3) を乗じて $m = 2.88 \times 10^{-17} \text{ g}$ ($2.88 \times 10^{-20} \text{ kg}$) の値を与えた。その結果、上記運動エネルギー $E = 6.4 \times 10^{-24}$ J ($= 4.0 \times 10^{-5}$ eV) とつり合うモンモリロナイト粒子の速度 u は、 $u = 6.65 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ であることが見積もられた。この結果をもとに、式 3-2 により、 $u > 6.65 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ の速度を有する粒子の存在割合 n すなわち Boltzmann 分布を計算した。

図 3-2 には、計算した Boltzmann 分布を示す。それからわかるように、質量 $m = 2.88 \times 10^{-20} \text{ kg}$ のモンモリロナイト粒子の単位層については、そのほとんど(100%)が $u > 6.65 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ の速度を有しており、粒子は熱運動が原動力となって易動することが考えられる。したがって、上記粒子間に働く熱力学な議論のみに基づけば、ベントナイト系緩衝材が処分環境下に置かれた場合、亀裂に侵入したベントナイト(モンモリロナイト)は先端部でのゲル状態の粒子は、熱運動によって地下水中に分散することが考えられる。

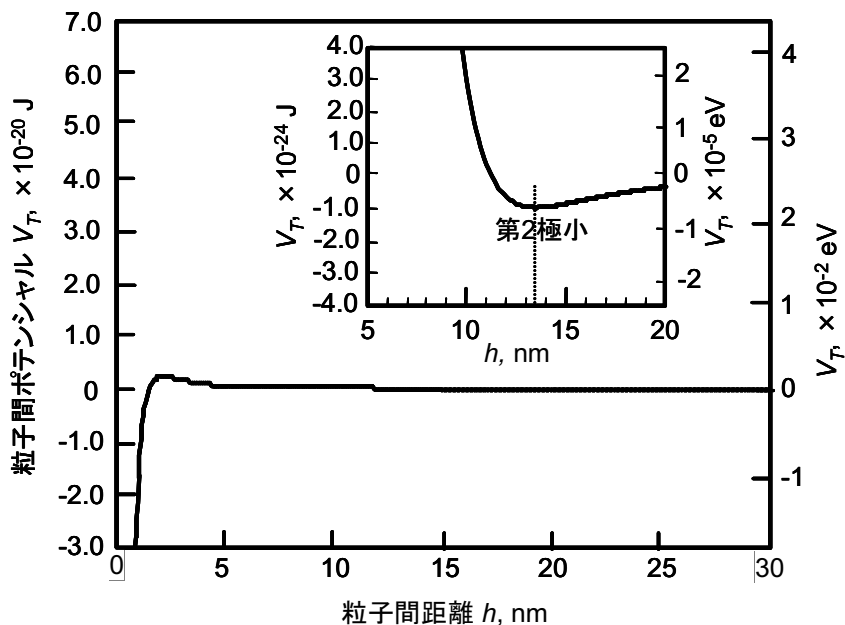


図 3-1 ベントナイト粒子の粒子間ポテンシャル曲線

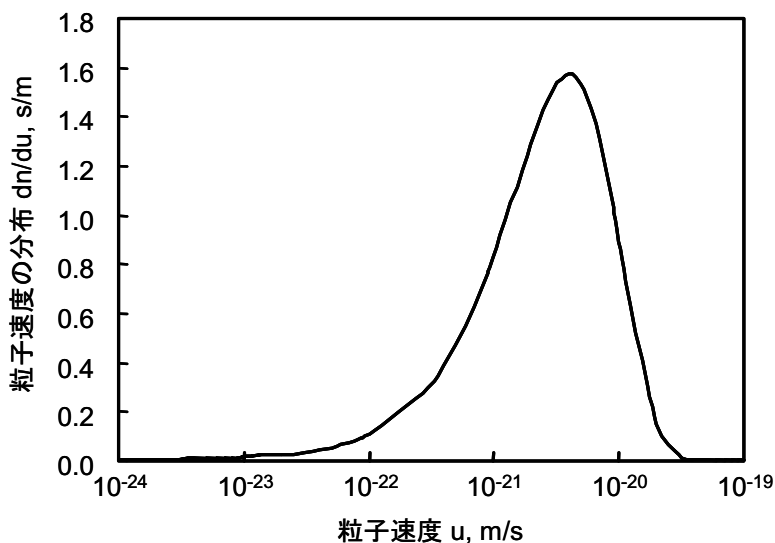


図 3-2 分子運動論に基づくモンモリロナイト粒子の速度分布

ただし、本検討において、上述した熱運動のエネルギーと同程度とされる DLVO 理論で予測した第 2 極小での粒子間ポテンシャルは、粒子の外圍溶液中のイオン濃度を 1×10^{-3} mol/l と希薄な条件を設定することにより見積もった。しかし、イオン濃度が高い場合にはこの第 2 極小は消滅して、粒子同士はきわめて接近した位置すなわち第 1 極小で不可逆的に凝集する(例えば、北原・古澤, 1995)。本検討では、モンモリロナイト粒子の粒子間ポテンシャル曲線を計算するにあたって、イオン濃度を 2×10^{-3} mol/l に設定した場合には第 2 極

小は消滅した。そこで、以下の検討では、DLVO 理論によるモンモリロナイト粒子の粒子間ポテンシャルの計算において、第 2 極小が消滅して粒子が凝集する臨界のイオン濃度について議論した。

3.3 ベントナイト粒子の凝集するイオン濃度

前項の検討では、ゲル状態にあるベントナイト(モンモリロナイト)粒子は、外圍溶液中のイオン濃度が希薄な場合、DLVO 理論による予測では熱運動のエネルギーと同程度の粒子間のポテンシャル(第 2 極小)が示され、モンモリロナイト粒子は熱運動によって地下水中に分散する可能性があることが示唆された。ただし、この第 2 極小については、粒子の外圍溶液中のイオン濃度が高くなるにつれて消滅する。本検討では、モンモリロナイト粒子の粒子間ポテンシャルの計算において、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最大イオン濃度(臨界凝集濃度 C_f)について推定した。ここで、臨界凝集濃度 C_f については、粒子間のポテンシャル曲線において $V_{T-max}=0$ を満足するイオン濃度でもある。したがって、臨界凝集濃度 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。

$$V_T = 0 \quad , \quad \frac{dV_T}{dh} = 0 \quad \text{式 3-3}$$

したがって、DLVO 理論において示される電気二重層による斥力 V_R (式 3-4)、van der Waals 力による粒子間引力 V_A (式 3-5)に式 3-3 の条件を適用すると、イオン濃度 n は式 3-6 で表される。

$$V_R = \left(\frac{64nkT}{\kappa} \right) \gamma^2 \exp(-2\kappa h) \quad \text{式 3-4}$$

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_0/2kT) - 1}{\exp(ze\psi_0/2kT) + 1} \quad , \quad \kappa = \sqrt{\frac{8\pi n z^2 e^2}{\epsilon kT}} \quad \text{式 3-4'}$$

ここで、 n : バルクの対イオン濃度(ions/m³)、 k : Boltzmann 定数(J/K)、 T : 絶対温度(K)、 h : 板状粒子の粒子間距離(m)、 z : 対イオンの価数、 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。この際、 $1/\kappa$ を電気二重層の厚さ(m)と呼んで二重層効果の目安としている。

また、van der Waals 力による板状粒子の粒子間引力 $V_A(J)$ は、

$$V_A = -\frac{A}{48\pi} \left[\frac{1}{\left(\frac{h}{2}\right)^2} + \frac{1}{\left(\frac{h}{2} + \delta\right)^2} - \frac{2}{\left(\frac{h}{2} + \frac{\delta}{2}\right)^2} \right] \quad \text{式 3-5}$$

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

$$n = \frac{2^{11} 3^2}{\pi \exp(4)} \frac{\epsilon^3 k^5 T^5}{e^6} \frac{\gamma^4}{A^2} \frac{1}{z^6} \quad \text{式 3-6}$$

ここで、 $T=298$ K、 $\epsilon=78.5$ として上式を整理すると、コロイド粒子の臨界凝集濃度 C_f (mol/l) は次式のように表される。

$$C_f = 8 \times 10^{-25} \frac{\gamma^4}{A^2 z^6} \quad \text{式 3-7}$$

これからわかるように、臨界凝集濃度 C_f は γ (式 3-4 参照) の 4 乗に比例し、また対イオンの電荷数 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、ベントナイト(モンモリロナイト)粒子の臨界凝集濃度 C_f を粒子のゼータ電位 ψ_0 と対イオンの電荷数 z と関係付けて評価した。

その結果を図 3-3 に示す。ここで、Na 型ベントナイト(クニゲル V1)を pH6~12 およびイオン濃度 0.01~0.5 mol/l の溶液に分散させた場合、モンモリロナイトの微粒子のゼータ電位 ψ_0 は、-50~-30 mV であった。また、Ca 型ベントナイト(クニボンド)を上記と同様の溶液に 1 g/500 ml の割合で分散させた場合、形成したゲル化粒子のゼータ電位 ψ_0 は-35~-15 mV であった。図 3-4 に示した結果に基づけば、粒子のゼータ電位 ψ_0 が-50~-15 mV の範囲にある場合、その粒子の臨界凝集濃度は、競合する対イオンが 1 価の場合には約 6×10^3 mol/l、2 価の場合には約 8×10^4 mol/l であることが推測される。粘土粒子の凝集に関しては、van Olphen(1977)や Oster et al.(1980)により、対イオンの濃度が凝集濃度よりも高い場合にはコロイドは不可逆的に凝集して沈降することが認められている。

一方、上記結果に対して、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、地下水中には Na^+ および K^+ は 10^3 mol/l オーダで、また Ca^{2+} も 10^4 mol/l オーダ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, 1999)。その他にも Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} などのイオンも一般的に含まれていることを勘案すると、ベントナイトコロイドに対する競合イオン濃度は凝集濃度以上であるものと推測される。

したがって、DLVO 理論に基づけば、地下水のイオン強度のもとでのモンモリロナイトの粒子間ポテンシャルは大きく、熱運動に起因してモンモリロナイト粒子が地下水中へ分散する可能性は低いものと考えられる。

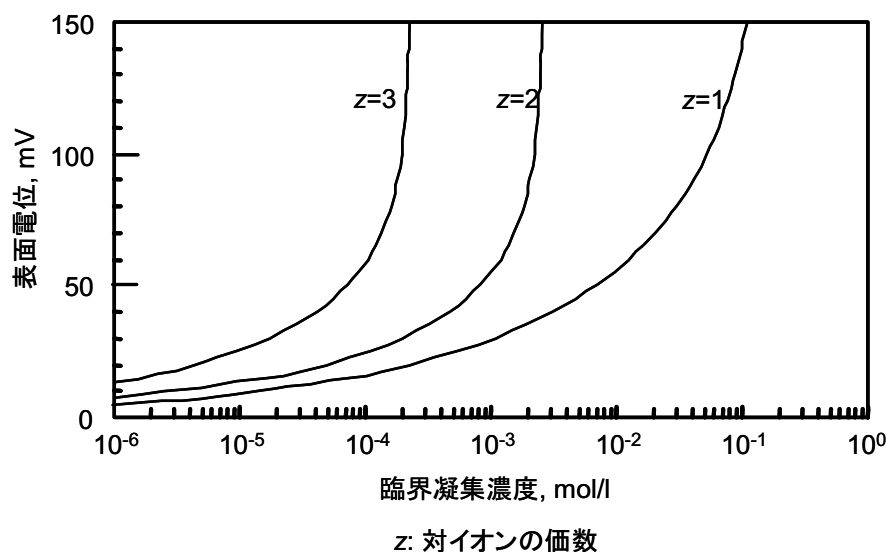


図 3-3 モンモリロナイト粒子の表面電位(ゼータ電位)と臨界凝集濃度の関係

3.4 結言

本章では、ゲル状態にあるモンモリロナイト粒子の熱運動を取り上げ、分子運動論を適用して凝集構造にある粒子群からの粒子の分散を検討した。その結果、ゲル状態にあるモンモリロナイト粒子はほとんどが熱運動によって地下水中に分散することが予測された。ただし、DLVO 理論に基づけば、モンモリロナイト粒子は、粒子の外圍溶液中の対イオンの濃度が 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 オーダで不可逆的な凝集傾向を示すものと考えられる。したがって、地下水のイオン強度のもとではモンモリロナイト粒子は熱運動によっては易動しないものと推測される。

4. 天然バリア中の核種移行に及ぼすコロイドの影響

4.1 緒言

地下水中には元々コロイドが存在する。これに対して、第2次取りまとめの基本シナリオにおける天然バリア中の核種移行評価では、イオン形態の核種の移行のみ評価され、コロイドの影響については評価されていない(核燃料サイクル機構, 1999)。その理由として、コロイドの影響評価は具体的な地質環境条件での研究に依存するとの考えにより、現状では十分な知見が得られていないことなどが挙げられる。しかし、実験室における研究では、アクチノイドイオンがコロイドに収着して擬似コロイドを形成する場合には、核種の移行はイオン形態の場合と比べて促進されることが確認されている。Nagasaki et al.(1994)は、石英充填カラム中の Np イオンの移行に及ぼす Fe コロイドの影響を評価した。その結果では、Fe コロイド存在のもとでの Np の移行は、Np が Fe コロイドに収着して擬似コロイドを形成したことによって移行促進することが認められている。コロイドが共存する場合に核種の移行が促進されることに関しては、Gutierrez et al.(1991 : 1992)による花崗岩を充填したカラムを使った核種の移行実験でも認められている。また、フィールドにおける核種移行に関する研究でも、イオン形態での核種の移行予測に対して、核種がコロイド化したことにより移行促進されたことが観測されている。米国の Los Alamos 国立研究所では、Pu や Am がコロイド化したことにより、それらはイオンの場合には数 mm しか移動しないにもかかわらず、30 m も移行したことが観測された(Penrose et al., 1990)。ネバダ州の核実験場でも、実験場から 1.3 km 離れた井戸から Pu が検出されたことに関して、Pu はイオンの場合は地層に収着されやすく移行しにくいものと考えられてきたが、コロイド化したことにより移行が促進されたとみている(Kersting et al., 1999)。

このため、近年では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多く提案されている。それらのモデルでは、地下水中での核種の擬似コロイド形成を、核種とコロイドの瞬時平衡収着を前提として分配係数を設定して評価される。しかし、核種とコロイドの収着に関しては、核種とコロイドの性質に依存して、収着反応が平衡に達するまで時間など様々であることが考えられる。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おり、その収着を瞬時平衡または収着反応速度を扱うことのどちらを基調として評価するかによって、核種移行に関する評価結果は有意に異なる可能性もあると考えられる。本章では、コロイドの影響を考慮した天然バリア中での核種移行評価を第2次取りまとめの性能評価体系(核種移行距離: 100 m、評価期間: 10^7 年)のもとで行い、評価上、核種-コロイドの収着反応速度を取り扱うか否かにより結果が有意に異なる特異的な処分環境条件を議論する。

4.2 解析モデル

本検討では、核種とコロイドの2次元の移流・分散と、核種とコロイドの収着反応に関

して瞬時平衡および速度論の両方を扱うことが可能な数値解析モデル COLFRAC(Ibaraki and Sudicky, 1995a : Ibaraki and Sudicky, 1995b)を用いた。

COLFRAC に関しては、コード開発者の Ibaraki et al.によれば、亀裂中における核種とコロイドの移行は、**図 4-1** に示すように、移流・分散、亀裂表面への収着が考慮される。また、核種の移行に関してのみ岩石基質部への拡散、収着が考慮され、以下の支配方程式が用いられている(Ibaraki and Sudicky, 1995a)。

岩石基質部中での核種の濃度 C は、

$$\theta R \frac{\partial C}{\partial t} + q_i \frac{\partial C}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \theta \tau D_d \frac{\partial C}{\partial x_j} + \theta R \lambda_d C = 0 \quad \text{式 4-1}$$

$$q_i = -K_{ij} \frac{\partial h}{\partial x_j} \quad \text{式 4-2}$$

ここで、 θ : 岩石基質部の間隙率、 R : 遅延係数、 q_i : 岩石基質部の地下水流速、 τD_d : 実効拡散係数、 λ_d : 崩壊定数、 K_{ij} : 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、

$$2b \left(\frac{\partial C_f}{\partial t} + q_f \frac{\partial C_f}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_f \frac{\partial C_f}{\partial x} + \lambda_d C_f + \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_m} \right) \\ + 2 \left(\frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_s} + \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_\sigma} \right) \quad \text{式 4-3}$$

ここで、 b : 亀裂の 1/2 幅、 q_f : 亀裂中の地下水流速、 D_f : 核種の分散係数、 $R_{C_f-S_m}$: 移動性コロイドに収着した核種量、 $R_{C_f-S_s}$: 亀裂表面に収着した核種量、 $R_{C_f-S_\sigma}$: 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、

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

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、

$$2b \left(\frac{1}{b} \frac{\partial S_\sigma}{\partial t} + \frac{1}{b} \lambda_d S_\sigma - \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial t} R_{Cf-S_\sigma} - \lambda q_m S_m \right) = 0 \quad \text{式 4-5}$$

ここで、 λ : コロイドの濾過係数、 q_m : 亀裂中のコロイドの速度、 S_m : 地下水中を移動するコロイドに収着した核種総量である。

地下水中を移動するコロイドに収着した核種総量 S_m は、

$$2b \left(\frac{\partial S_m}{\partial t} + q_m \frac{\partial S_m}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_m \frac{\partial S_m}{\partial x} + \lambda_d S_m - \frac{\partial}{\partial t} R_{Cf-S_m} + \lambda q_m S_m \right) = 0 \quad \text{式 4-6}$$

ここで、 D_m : コロイドの分散係数である。なお、核種およびコロイドの分散係数 D_f および D_m は、一般的に次のように表される。

$$D_f = \alpha^*_l \times q_f + D_d \quad \text{式 4-7}$$

$$D_m = \alpha_{lc} \times q_m + D_{dm} \quad \text{式 4-8}$$

ここで、 α^*_l 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_{dm} : 核種およびコロイドの自由水中の拡散係数である。

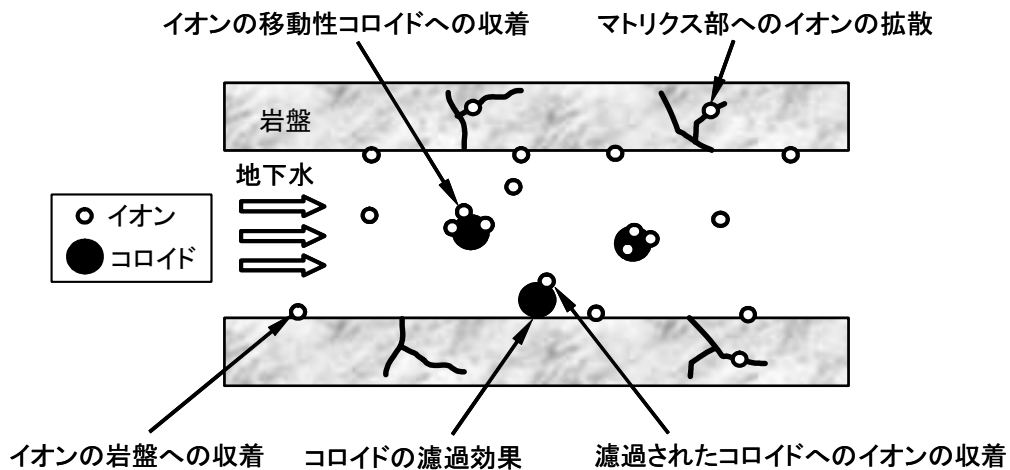


図 4-1 COLFRAC における核種およびコロイド移行の概念図

また、COLFRAC では、核種のコロイドおよび亀裂表面への収着量は、次の式 4-9 および式 4-10 に示すように、平衡論あるいは速度論の式が取り扱われる。

平衡論—Henry 型は、

$$S_m = Kd_m \times C_f \quad \text{式 4-9a}$$

$$S_\sigma = Kd_\sigma \times C_f \quad \text{式 4-9b}$$

$$S_s = Ka_s \times C_f \quad \text{式 4-9c}$$

ここで、 Kd_m : 核種－移動性コロイドの分配係数、 Kd_σ : 核種－亀裂表面で濾過されたコロイドの分配係数、 Ka_s : 核種－亀裂表面の分配係数である。

速度論－Henry 型は、

$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = Ks_m (Kd_m \times C_f - S_m) \quad \text{式 4-10a}$$

$$\frac{\partial S_\sigma}{\partial t} = Ks_\sigma (Kd_\sigma \times C_f - S_\sigma) \quad \text{式 4-10b}$$

$$\frac{\partial S_s}{\partial t} = Ks_s (Ka_s \times C_f - S_s) \quad \text{式 4-10c}$$

ここで、 Ks_m : 核種－移動性コロイドの収着の反応速度係数、 Ks_σ : 核種－亀裂表面で濾過されたコロイドの収着の反応速度係数、 Ks_s : 核種－亀裂表面の収着の反応速度係数である。

なお、COLFRAC の計算では、式 4-10 については、

$$\frac{\partial S}{\partial t} = Ks \times Kd \times C_f - Ks \times S \quad \text{または} \quad \frac{\partial S}{\partial t} = Ks \times Ka \times C_f - Ks \times S \quad \text{式 4-11a}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha \times C_f - \beta \times S \quad \text{式 4-11b}$$

ここで、 α : 収着反応の進行方向(収着時)の係数、 β : 反応の逆方向(脱着時)の係数であり、 $\alpha = Ks \times Kd$ または $\alpha = Ks \times Ka$ 、 $\beta = Ks$ で整理される。したがって、COLFRAC の計算では、収着実験において一般的に取得される収着時の速度係数 Ks_1 および Ks_2 は α として扱い($Ks_1 = Ks \times Kd$ または $Ks_2 = Ks \times Ka$)、脱着時の速度係数 $\beta (= Ks)$ は Ks_1 / Kd または Ks_2 / Ka より算出して、核種移行挙動に及ぼす核種－コロイドおよび核種－亀裂表面の収着反応速度の影響を評価する。

本検討では、核種の地下水コロイドへの収着性に関して、式 4-9 および式 4-10 による評

価を行い、核種移行に及ぼす核種-コロイドの収着反応速度の影響を検討した。

4.3 核種および地下水コロイドの収着データ

NAGRA・グリムゼル原位置試験場で実施された核種およびコロイドの移行遅延に関するCRR実験(例えば、Möri et al., 2003)では、この際の核種移行挙動について解析、評価するために、室内実験において核種の地下水コロイドへの収着性が評価された。図4-2には、グリムゼル地下水にAm(III)を添加した際、遠心分離処理の有無に分けてその濃度変化を経時的に測定した結果を示す(Geckeis and Missana, 2003)。ここで、遠心分離処理を行った試料の時間経過にともなう核種の濃度減少は、固相(地下水中的コロイド相)に収着した核種が分離されたことによることを示す。そこで、Am(III)の地下水中的コロイドへの収着(分配)について、遠心分離処理した試料の液相中Am(III)の濃度が定常に達したと見てとれる336時間(2週間)後の値から分配係数 K_d を算出した。グリムゼル原位置試験場においては、地下水中には1~1000 nmのコロイドが0.1 ppmの濃度で存在することが報告されている。したがって、Am(III)の地下水中的コロイドへの分配係数に関しては、次式により $K_d=6.4 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ の値を得た。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_E)}{C_E} \times \frac{V}{M} \quad \text{式 4-12}$$

ここで、 C_0 : 地下水中的核種の初期濃度、 C_E : 収着実験平衡後の地下水中的核種濃度、 V : 地下水の体積、 M : 地下水中的コロイドの質量である。

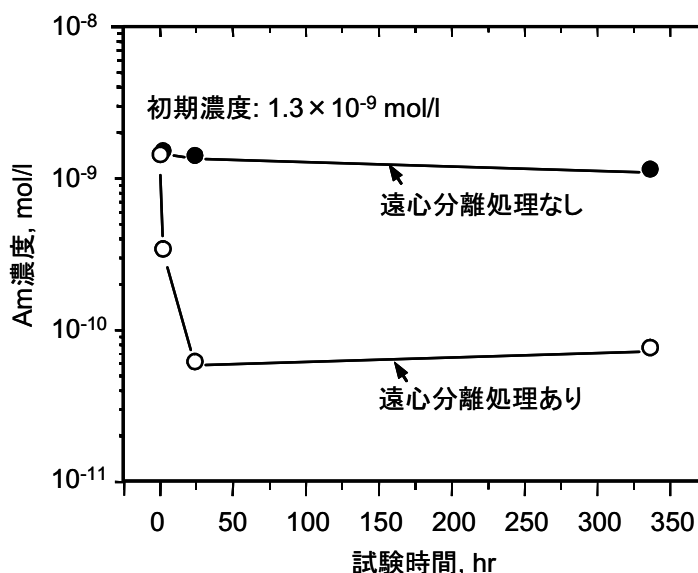


図4-2 グリムゼル地下水にAmを添加した際の液相中Am濃度の変化 (Geckeis and Missana, 2003)

また、図4-3には、図4-2の結果を地下水コロイドへのAm(III)の収着量の変化としてデータを見直した際の結果を示す。本検討では、この収着量変化をもとに、次式から収着反

応に関する反応速度定数 K_s を見積もった。

$$\frac{dS}{dt} = K_s(K_d \times C - S) \quad \text{式 4-13}$$

ここで、 S : 核種のコロイドへの収着量および C : 地下水中のフリーの核種濃度である。なお、本検討では、実験結果の解析を行うにあたって収着反応に関する速度論の適用性検討を目的とすることから、上式のようなまずは単純な速度式(一次の速度式)の適用を試みた。

その結果、Am(III)–地下水コロイドの収着に関する反応速度定数については、 $K_s = 1.2 \times 10^5 \text{ hr}^{-1} (2.9 \times 10^6 \text{ day}^{-1})$ と考えられることから(黒澤ほか, 2004)、後述の解析では、天然バリア中の核種移行に及ぼす核種–地下水コロイドの収着反応速度の影響を考察した。

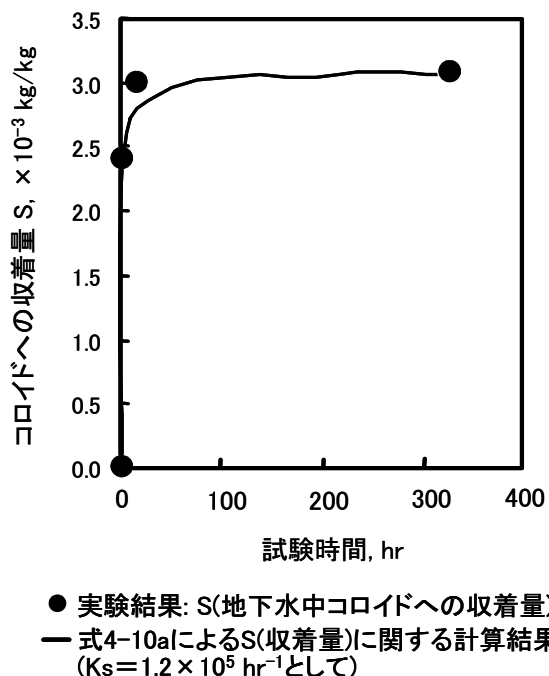


図 4-3 Am の地下水コロイドへの収着量変化

4.4 天然バリア中の核種移行に及ぼすコロイドの影響に関する考察

天然バリア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を、COLFRAC (Ibaraki and Sudicky, 1995a, 1995b)を用いて、第2次取りまとめの性能評価体系(移行距離 100 m、評価期間 10^7 年)のもとで解析を行った。地下水中のコロイド濃度に関しては、グリムゼル地下水中のコロイド濃度を参照し、解析のレファレンスケースとして 0.1 ppm(Möri et al., 2003)の値を設定するとともに、その 10 倍(1 ppm)および 100 倍(10 ppm)にも設定してそれぞれのケースについて解析を実施した。評価対象核種は、前述したように、Am(III)–地下水コロイドに関しては分配係数および収着反応速度についてデータを得ていることから、Am を例にとり解析した。この際、Am の濃度は、ガラス固化体 1 本を対象とした人工バリアからの核種移行率を参考に(核燃料サイクル開発機構, 1999)、初期濃度(移行距離 0 m 地点

の核種濃度)として 1×10^{-12} mol/l の値を設定した。この他、解析に必要なパラメータについては、第2次取りまとめの性能評価(核燃料サイクル開発機構, 1999)に基づき表 4-1 に示すように設定した。

表 4-1 COLFRAC による性能評価体系でのコロイドの影響を考慮した Am の移行解析で設定したパラメータ値

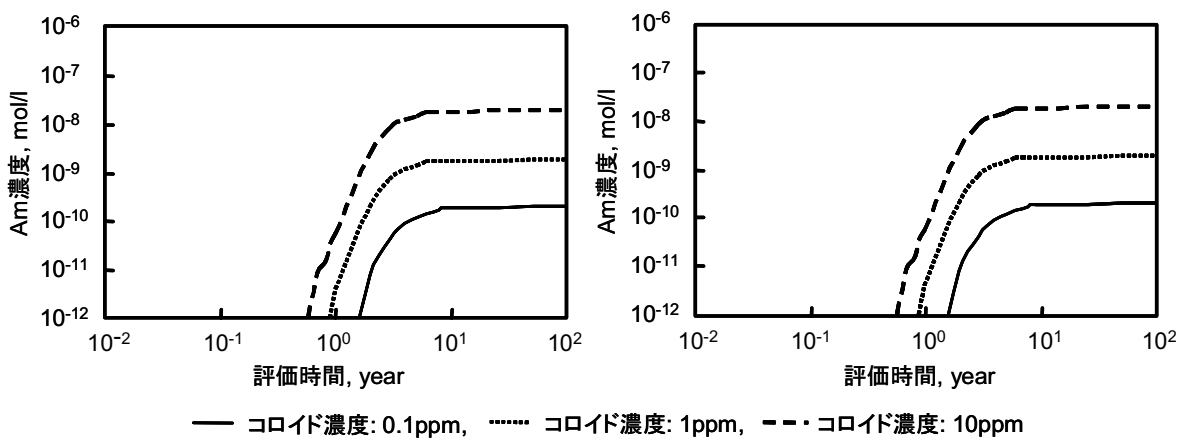
パラメータ	記号	設定値
岩石基質部の空隙率	θ	2 %
岩石基質部の透水係数	K	3.1×10^{-3} m/year
岩石の乾燥密度	ρ	2640 kg/m^3
岩石基質部での核種の遅延係数	R	$R = 1 + \rho K d_0 / \theta$ より $K d_0 = 1.2 \text{ m}^3/\text{kg}$ (Geckeis and Missana, 2003)
岩石基質部での核種の実効拡散係数	τD_d	$9.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{year}$
亀裂幅	$2b$	$6 \times 10^{-4} \text{ m}$ $2b = 2 \times T^{0.5}$ T (透水量係数): 10^{-7} m/s
地下水の流速	q_f	50 m/year
コロイドの流速	q_m	50 m/year
核種の分散長	$\alpha^* l$	10 m 移行距離 100m \times 0.1
核種の自由水中の拡散係数	D_d	$3.2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{year}$ (日本化学会編, 1993)
崩壊定数	λ_d	0.0 yr^{-1}
コロイドの分散長	α_{lc}	10 m 移行距離 100m \times 0.1
コロイドの自由水中の拡散係数	D_{dm}	$2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{year}$ (黒澤ほか, 2004)
核種の亀裂表面への分配係数	$K a_s$	$6.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2$ (Geckeis and Missana, 2003)
核種の移動性コロイドへの分配係数	$K d_m$	$6.4 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ (4.3 項参照)
核種の濾過されたコロイドへの分配係数	$K d_\sigma$	$6.4 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ (4.3 項参照)
核種の移動性コロイドへの収着速度係数	α_m	$1.1 \times 10^9 \text{ year}^{-1}$ (4.3 項参照)
核種の濾過されたコロイドへの収着速度係数	α_σ	$1.1 \times 10^9 \text{ year}^{-1}$ (4.3 項参照)
核種の移動性コロイドからの脱着速度係数	β_m	$1.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3/\text{year}$ (式 4-11 より)
核種の濾過されたコロイドからの脱着速度係数	β_σ	$1.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3/\text{year}$ (式 4-11 より)
コロイドの濾過係数	λ	0.0 m^{-1}

図 4-4(a)および(b)に、コロイド濃度を 0.1、1、10 ppm に設定して、Am(III)–地下水コロイドの収着を瞬時平衡および収着反応速度を仮定して解析した結果を示す。その結果、現行の性能評価体系の解析条件のもとでは、上記いずれのコロイド濃度の場合でも、核種–コロイドの収着に関して瞬時平衡および収着反応速度を仮定して解析した結果に差異はないことが示された。このことは、第2次取りまとめの性能評価の体系が核種移行距離 100 m、評価期間 10^7 年を対象としていることから、この体系下では核種移行に与える核種–コロイドの収着反応速度の影響は特段問題にならないことを示唆するものと考えられる。むしろ、本解析を通しては、地下水中に元々コロイドが 0.1 ppm 程度存在することを仮定した解析結果と比較して、コロイド濃度に依存して核種移行が促進されることをあらためて示

したことにより、ベントナイト系緩衝材からのコロイドの生成や、また地下水中コロイドの濃度が高いことなどを考慮した場合には、核種の移行は有意に促進される可能性のあることが示唆された。

また、**図 4-5(a)**および**(b)**には、表 4-1 に示した第 2 次取りまとめの性能評価体系の設定に対して地下水流速を 1 桁上げて 500 m/year と設定して、Am(III)–地下水コロイドの収着を瞬時平衡および収着反応速度を仮定して解析した結果を示す。その結果、上記地下水流速のもとでは、Am(III)–コロイドの収着を瞬時平衡であることを仮定した解析結果と比較して、Am(III)のコロイドへの収着に関して収着速度>脱着速度であることを考慮した解析の結果は、核種移行が促進されることが示された。このことは、高レベル放射性廃棄物の地層処分の環境として、地下水流速の速い場所を選定した場合には、コロイドの影響を考慮した核種移行評価において、評価時間に対して核種–コロイドの収着反応速度の影響が有意となることから、評価上、核種–コロイドの収着反応速度を導入することが重要となることを示唆する。なお、本検討の結果に基づけば、NAGRA・グリムゼル岩盤試験場で行われた CRR 実験は、地下水流速が 39 m/day(1.4×10^4 m/year)ときわめて速い実験環境であった。このため、CRR 実験では、コロイドに収着した Am(III)などは亀裂を破過するまでの時間と収着反応速度との不均衡により、脱着して亀裂表面に収着されるよりも、コロイドに収着した状態で移行促進された可能性が大きいことが考えられる。

したがって、本検討結果を踏まえると、天然バリア中の核種移行はとくにコロイド濃度に依存して核種移行は促進されると考えられ、掘削影響領域においてベントナイトコロイドの生成を考慮するか否かは重要な問題である。また、地下水流速が速い場合には、核種移行評価の結果は核種–コロイドの収着反応速度を考慮するか否かにより有意に異なることが示されたことから、この場合には必要な評価パラメータとなる。ただし、処分場環境において、第 2 次取りまとめの性能評価体系で想定するような地下水流速の遅い条件の場合には、核種移行評価上その影響は無視できるほど小さいものと考えられる。



(a) Am(III)–コロイドの収着反応: 瞬時平衡評価 (b) Am(III)–コロイドの収着反応: 速度論評価
 図 4-4 現行の性能評価体系に基づくコロイドの影響を考慮した Am の移行解析結果

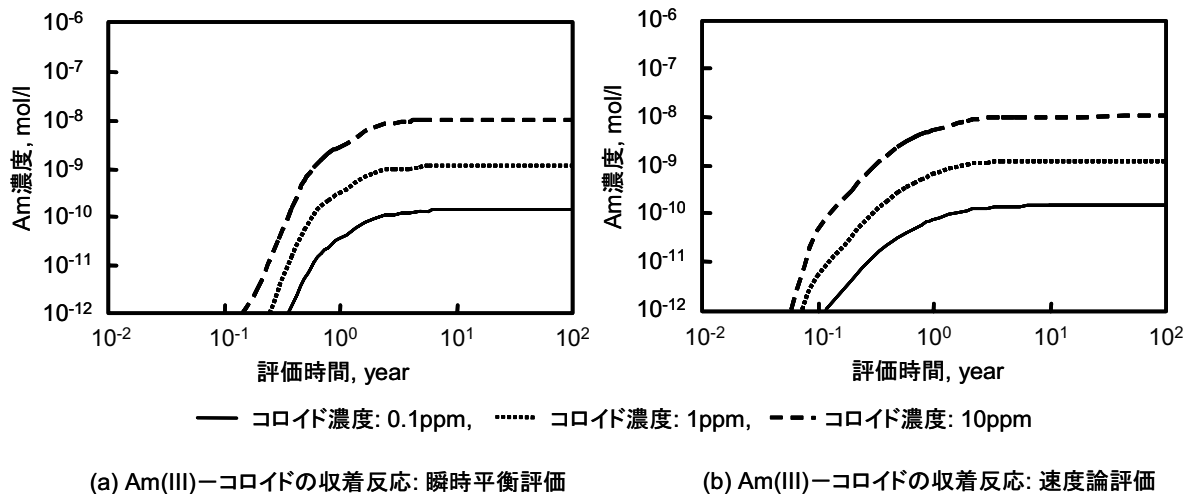


図 4-5 地下水流速 500m/year と設定した場合のコロイドの影響を考慮した Am の移行解析結果

4.6 結言

本章では、天然バリア中の核種移行に及ぼすコロイドの影響に関して、NAGRA・CRR 実験により得られた核種-地下水コロイドの収着データをもとに、モデル解析を行った。その結果、第 2 次取りまとめの性能評価体系で想定する処分環境の下では、核種移行に与える核種-コロイドの収着反応速度の影響は特段問題にならないことが示された。しかし、処分環境における地下水流速が第 2 次取りまとめの性能評価体系で設定される地下水流速 (50 m/year) と比較して 1 桁以上大きくなるような環境では、解析評価上、核種のコロイドへの収着反応速度を考慮することが必要となることが示された。また、本解析を通しては、コロイドの濃度に依存して核種移行は著しく促進されることが示され、天然バリア中の核種移行評価に関しては、処分環境に存在するコロイドの濃度を把握し、評価することが必要である。とくに、掘削影響領域においてベントナイトコロイドの生成を考慮するか否かは、性能評価(核種移行評価)において重要な問題となる可能性があり、前章(第 3 章)検討の意義が大きいと考えられる。

5. 結論

5.1 検討結果の総括

本研究では、高レベル放射性廃棄物の地層処分システムに関する第2次取りまとめの性能評価の信頼性を評価することを目的として、地層処分システムを人工バリア、掘削影響領域および天然バリアに区分けして、そこに生成あるいは元々存在するコロイドの核種移行に及ぼす影響を評価、検討した。得られた成果は次のとおりである。

第2章では、ベントナイト系緩衝材のコロイド濾過効果は、緩衝材が含水膨潤した場合のベントナイト(モンモリロナイト)の粒子-粒子間の外部間隙の大きさとコロイド粒子の大小関係において、物理的に移行が阻まれることにより生じることを示した。この際、緩衝材中のモンモリロナイトの粒子-粒子間の外部間隙の大きさは、緩衝材中のベントナイトの有効粘土密度に依存するため、緩衝材にコロイド濾過効果を付与するためには、ベントナイトに関する適切な有効粘土密度を選定する必要があることを示した。

第3章では、ベントナイト粒子の熱運動について検討し、その熱運動による粒子の地下水中への分散を考察した。その結果、ゲル状態にあるモンモリロナイトは、一般的な地下水のイオン濃度(強度)のもとでは凝集性が高く、熱運動により分散する可能性は低いことが見積もられた。

第4章では、コロイドの影響を考慮して天然バリア中での核種移行評価を第2次取りまとめの性能評価の条件(核種移行距離: 100 m、評価期間: 10^7 年)のもとで行い、評価上、核種-コロイドの収着反応速度を取り扱うか否かにより結果が有意に異なる特異的な処分環境条件を議論した。その結果、第2次取りまとめの性能評価で想定する処分環境の下では、核種移行に与える核種-コロイドの収着反応速度の影響は特段問題にならないことが示された。ただし、地下水流速が第2次取りまとめの性能評価で設定される地下水流速(50 m/year)と比較して1桁以上大きくなるような環境では、解析評価上、核種のコロイドへの収着反応速度を考慮することが必要となることが明らかにされた。また、コロイドの濃度に依存して核種移行は著しく促進されることが示され、天然バリア中の核種移行評価に関しては、処分環境に存在するコロイドの濃度を把握し、評価することが必要である。とくに、掘削影響領域においてベントナイトコロイドの生成を考慮するか否かは、性能評価(核種移行評価)において重要な問題となる可能性があることを示し得た意義が大きい。

5.2 今後の課題

本研究に関連した課題として、以下のことが挙げられる。

第2章では、ベントナイト系緩衝材は工学的対策により、コロイドを十分に濾過し得ることを示した。ただし、高レベル放射性廃棄物の地層処分では、処分場の支保工材としてセメント系材料を用いることも検討されている。この場合、ベントナイト系緩衝材はセメントから浸出するアルカリ性成分により化学的に変質して、間隙構造が変化する懸念がある。このため、処分環境下でどの程度の高アルカリ性条件がどの程度の期間維持されるか

という問題と、長期にわたるベントナイト系緩衝材の変質の速度論的影響を明らかにし、コロイド濾過効果について追加検討を行う必要がある。

第3章では、得られたベントナイトコロイド生成に関する知見は、ゲル化したモンモリロナイト(ベントナイトの主成分)に着目したものである。したがって、ベントナイト系緩衝材を起源とするコロイドの発生に関しては、ベントナイト中の随伴鉱物なども対象とした検討も今後必要であると考えられる。

第4章では、天然バリア中の核種移行は地下水中的コロイド濃度に依存して促進されることが示された。今後は、このことを踏まえ、地下水中に存在するコロイド種と放射性核種の収着データ(分配係数)の取得ならびにそのデータベース化が必要と考えられる。また、第3章の検討では、ベントナイト粒子の熱運動に起因したコロイドの生成を理論的に評価し、生成の可能性は低いことが見積もられた。しかしながら、理論的検討に関しては、理論の適用限界や妥当性を考慮した結果の取扱いが重要であり、天然バリア中においてベントナイトコロイドが核種の移行媒体になる可能性を考慮するか否かについては、今後実験に基づく検討が必要と考えられる。

参考文献

- Barrow, G.M.[著], 藤代亮一[訳] バーロー物理化学(上)第5版, 東京化学同人. (1990):
- Geckeis, H. and Missana, T. (Eds.)(2003): “The CRR Final Project Report Series: 2 - Results of the Supporting Laboratory Programme”, Nagra Technical Report NTB 03-02.
- Gutierrez, M.G., Bidoglio, G., Avogadro, A., Mingarro, E. and 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, and 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.
- Ibaraki, M. and 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. and 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. and 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.
- Kersting, A.B., Efurud, D.W., Finnegan, D.L., Rokop, D.J., Smith, D.K. and Thompson, J.L.(1999): “Migration of Plutonium in Groundwater at the Nevada Test Site”, *Nature*, Vol.397, pp.56-59.
- Kim, J.I.(1991a): “Actinide Colloid Generation in Groundwater”, *Radiochimica Acta.*, Vol.52/53, pp.71-81.
- Kim, J.I., Buckau, G., Klenze, R., Rhee, D.S. and Wimmer, H.(1991b): “Characterization and Complexation of Humic Acid”, CEC Report EUR-13181.
- Kozaki, T., Inada, K., Sato, S. and Ohashi, H.(2001): “Diffusion Mechanism of Chloride Ions in Sodium Montmorillonite”, *J. Contam. Hydrol.*, Vol.47, pp.159-170.
- McKinley, I.G.(1985): “The Geochemistry of the Near-Field”, Nagra Technical Report NTB 84-48.

Möri, A., Alexander, W.R., Geckeis, H., Hauser, W., Schäfer, T., Eikenberg, J., Fierz, Th., Degueldre, C. and 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. and Susuki, A.(1994): “Influence of Fe(III) Colloids on Np(V) Migration through Quartz-Packed Column”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.31, pp.143-150.

Oster, J.D., Shainberg, I. and Wood, J.D.(1980): “Flocculation Value and Gel Structure of Sodium/ Calcium Montmorillonite and Illite Suspensions”, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, Vol.44, pp.955-959.

Penrose, W.R., Polzer, W.L., Essington, E.H., Nelson, D.M. and 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.

Rigetto, L., Bidoglio, G., Marcandalli, B. and Bellobono, R.(1988): “Surface Interactions of Actinides with Alumina”, *Radiochim. Acta.*, Vol.44/45, pp.73-75.

van Olphen, H.(1977): “An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed”, John Wiley & Sons, New York.

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.

核燃料サイクル開発機構(1999): “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 ー地層処分研究開発第2次取りまとめー 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.

北原文雄, 古澤邦夫(1995): 分散・乳化系の化学, 工学図書.

黒澤進, 茨木希, James, S., 油井三和, Alexander, R.(2004): “グリムゼル岩盤試験場におけるコロイドと核種の移行遅延実験に関する解析”, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN8400 2004-016.

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.

日本化学会編(1993): 化学便覧基礎編Ⅱ改訂4版, 丸善.

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.