

JNC TN8410 2002 - 010

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

(技術報告)

2002年11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写・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大字村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術開発部 技術協力課

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)
2002

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
(技術報告)

黒澤進*, 吉川英樹*, 油井三和*

要旨

放射性廃棄物地層処分の安全性評価のためには、地層処分環境下での核種移行に及ぼすコロイドの影響を評価することが必要である。本稿では、放射性廃棄物処分の安全評価におけるコロイドの生成、核種移行に及ぼすコロイドの影響、移行モデルに関して近年の研究を調査した結果をまとめた。

- (1) 核種による真性コロイドは放射性廃棄物の溶出液中で生成する可能性があるが、ベントナイト系緩衝材で移行を抑制することができる。
- (2) 核種移行に及ぼすフミン物質(有機物)、微生物の影響評価も必要であり、安全評価の観点からはコロイドと同様に有機物、微生物と核種の相互作用に関する研究が課題である。
- (3) ベントナイトおよびセメントからのコロイドの生成についても検討されているが、核種移行に及ぼすこれらコロイドの影響をより評価するためには、それら材料の変質も考慮したコロイド生成に関するデータが不十分である。
- (4) コロイドが共存する場合の核種移行を評価するためには、核種 - コロイド - 岩盤の 3 相間の相互作用(収着の可逆 / 不可逆性)に関するモデル化や水理場に関するモデル化が重要である。また、地下水コロイドの特性評価に関する研究が必要である。

*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

Effect of Colloids on Radionuclide Migration Assessment
for Radioactive Waste Geological Disposal
(Technical Document)

KUROSAWA Susumu*, YOSHIKAWA Hideki* and YUI Mikazu*

ABSTRACT

It is necessary to evaluate the effect of colloids on radionuclide transport in geologic environments relevant to safety assessment of radioactive waste geological disposal. This report summarizes the recent researches from the viewpoint of colloids generation in radioactive waste disposal system, effect of the colloids on the radionuclide transport, and transport model development.

- (1) The colloid of radionuclide could be generated by the waste dissolution. It is possible to be filtered by the engineered barrier system.
- (2) The effect of humic substance and biological colloids on radionuclide migration should be estimated, thus the researches on the interaction of organic matter, microbe and radionuclide are required.
- (3) Colloid generation from bentonite and cement material has been investigated, however the data in due consideration of the alteration are not sufficient, especially for discussion on the effect of these colloids on radionuclide transport.
- (4) To simulate the radionuclide migration behavior under existence of colloids, the modeling of the interaction among three phases (radionuclide-colloid-rock) is important.

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

目 次

1. はじめに	1
2. 処分環境下で存在するコロイドの種類	2
2.1 真性コロイド	2
2.2 地下水コロイド	3
2.3 処分場構成材を起源とするコロイド	5
2.4 擬似コロイド	5
3. コロイドの核種移行挙動への影響	9
3.1 真性コロイド	9
3.2 地下水コロイド	11
3.3 処分場構成材を起源とするコロイド	13
3.4 擬似コロイド	19
4. コロイドの影響を考慮した核種移行評価	20
4.1 コロイドの安定性	20
4.2 擬似コロイドの形成	22
4.3 HDC(Hydrodynamic Chromatography)効果	23
4.4 岩盤中のコロイドのろ過効果	24
4.5 イオン - コロイド - 固相の 3 相系での相互作用	25
5. おわりに	28
参考文献	30

目 次

図-1	アルミナコロイドへの Th()、Am()および Np()の収着実験の結果	6
図-2	Gorleben 地下水中の重金属イオン(Z>3)濃度と DOC(主としてフミン物質)の関係	7
図-3	フミン物質への収着の反応例	8
図-4	放射性廃棄物の地層処分システムにおける核種移行の概念図	9
図-5	ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験概略図	10
図-6	ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験結果	10
図-7	地下水中のコロイド成分濃度の測定結果	12
図-8	地下水中のコロイドと Am-241 の収着試験の結果	13
図-9	ベントナイト系緩衝材の岩盤亀裂部への侵入の概念図	14
図-10	地下水によるベントナイト系緩衝材侵食の概念図	14
図-11	ポゾラン材料高含有 OPC セメント浸漬液中で生成した コロイド粒子の元素組成	17
図-12	ポゾラン材料高含有 OPC セメント浸漬液中で生成した コロイドの粒径分布	18
図-13	DLVO 理論に基づくコロイド粒子間に働くエネルギー曲線の例	21
図-14	HDC 効果による平行平板中の地下水流速の概念図	23
図-15	石英充填カラムでコロイドを共存した場合の核種の破過曲線	25
図-16	イオン - コロイド - 固相間の相互作用を考慮した 核種移行評価モデルの概念図	26
図-17	単一亀裂におけるベントナイトコロイド共存系での Sr の移行	26

表 目 次

表-1 Gorleben 地下水の組成	7
表-2 Na 型ベントナイトの降伏値と粒子間剪断に必要な地下水流速	15

1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分研究開発の安全評価(核種移行評価)では、レファレンスケースとして、核種は地下水中に溶質として溶解し、移流・拡散により移行するものとして評価されている。

しかし、ガラス固化体の溶解にともない溶出する核種は、加水分解反応等により真性コロイドを形成したり、オーバーパックの腐食生成物やベントナイト系緩衝材から生成するコロイド、地下水中に天然に存在する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。近年の研究では、地下水中に溶解した核種イオンがコロイド化した場合、地下水中での核種の移行は溶質の場合の移行特性とは異なり、コロイドの移行特性に伴って促進されることが観測された例もある[1-5]。したがって、地層処分システムにおける核種移行評価に関しては、コロイドの存在が大きく関与すると考えられ、コロイドの影響を考慮した評価が必要である。

そこで、本稿では、処分環境下で存在するコロイドの特徴や地層中におけるコロイドの移行特性、核種移行への影響に関する知見の整理[6]に加えて、最近の実験報告をまとめ、核種移行評価におけるコロイドの影響評価の取扱いを検討した。また、今後どのような研究が必要であるかについても検討を行った。

2. 処分環境下で存在するコロイドの種類

IUPAC(国際純正および応用化学連合)によると、コロイドとは 10 nm ~ 1000 nm(1 μm)の範囲の微粒子と定義されており、またこの粒径を超える微粒子は分散し難い(不安定で沈降しやすい)ことが知られる。本報告では、地層処分システムの核種移行評価において考慮すべきコロイドの大きさもこれに準拠し、処分環境下で存在する上記粒径範囲のコロイドの種類を、

- (1) 真性コロイド
- (2) 地下水コロイド
- (3) 処分場構成材を起源とするコロイド
- (4) 擬似コロイド

に分類し、以下にその生成挙動や特徴を記述する。

2.1 真性コロイド

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

コロイドは、一般的に過飽和状態で溶解する化学種の凝集、あるいは均質的な核生成と結晶成長のプロセスによって生成する。このプロセスは、イオンの加水分解傾向に依存し、主としてイオンの実効電荷に支配される。したがって、アクチニド(An)元素の場合の加水分解傾向は、 $An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO_2^+$ の順であることから、アクチニドイオンが真性コロイドを生成する相対的傾向もそれと同様である。以下に、各価のアクチニドイオンのコロイド生成挙動を記述する[7, 8]。

- 1) An(IV): An^{4+} は水溶液中で最も不安定であり、 $\text{pH} = 1$ においても容易にコロイドを生成する。
- 2) An(VI): AnO_2^{2+} も加水分解傾向が強いことから、コロイドを生成し易い。既往の研究では、水溶液中で AnO_2^{2+} の水酸化物が重合することが報告されている。
- 3) An(III): An^{3+} のコロイド生成については、 Am^{3+} のコロイド生成が実験により確認されている。その実験では、 $\text{pH} > 6$ で、 $\text{Am}(\text{OH})_3$ の沈澱の溶解においてコロイドが生成することが確認されている。
- 4) An(V): AnO_2^+ は、核種イオンの中で加水分解に対して最も安定である。低い実効電荷のため、 $\text{pH} = 10$ までは加水分解されず、コロイドは生成しないものと考えられる。

また、国内の研究例として、古屋らによるガラス固化体からの核種の浸出挙動に関する研究では、ガラスマトリクスの溶解は共存物質(マグネタイト、ベントナイト)の影響により促進され、その結果 Pu や Np についてはコロイド生成量が増加することが報告される[9]。核分裂生成物については、核種移行評価上、支配核種に挙げられる Cs および Tc は[10]、これら元素を含む模擬ガラス固化体の浸出試験の結果においてコロイドを生成し難いことが Kohara ら[11]、Avogadro ら[12]により確認されている。

2.2 地下水コロイド

地下水コロイドは、無機コロイド、有機コロイドおよび生体コロイド(主として微生物などを指す)に分けられる。既往の報告に基づけば、無機および有機コロイドは比較的粒径が小さく($< 450 \text{ nm}$)、生体コロイドは粒径が比較的大きい($> 450 \text{ nm}$)とされる[13, 14]。以下に、その大略を記述する。

- 1) 無機コロイド[15-18]: 地下水中での無機コロイドの例としては、シリカ、水酸化鉄、水酸化アルミニウム等が挙げられる。これらコロイドの生成は、地下水中での地質媒体の溶解、加水分解プロセスや、地下水の水理学的な条件の変化による地質媒体からの粒子の放出、細分が主要なプロセスと考えられる。コロイドの安定性については地下水の液性に依存するが、シリカコロイドについては多くの地下水条件下で安定に分散する。

- 2) 有機コロイド[19, 20]: 地下水中の有機高分子は、地層中および地下水中における生物学的起源の物質の変質あるいは続成作用により生成する。続成作用の中間段階での物質は、親水性の官能基-COO⁻、-NH₂、-RNH₂、-RS⁻、-ROH、-RO⁻を含み、水溶液中で高分子電解質として存在する。それらの多くはフミン酸およびフルボ酸等のフミン物質に分類され、金属イオンの多くと錯形成またはイオン交換により結合すると考えられる。また、核種の真性コロイドも脱水反応によりフミン物質に収着され、生成したフミンコロイドは、その化学的特性から無機コロイドより水溶液中で安定に分散するものと考えられる。

- 3) 生体コロイド[21, 22]: 生体コロイドとは、地層中および地下水中に生息する微生物あるいは細胞の一部が集合したものを指す。地下深部環境で耐性を有する微生物、すなわち処分システムの核種移行評価において考慮すべき微生物の種類としては、硫酸塩還元菌、鉄酸化細菌およびメタン生成菌、また地下水の化学的性質の変化に起因して活性化する硫黄酸化細菌等が主にあげられる。これら微生物の存在と活動は、地下の地球化学プロセスと密接に関係して、地下深部の酸化還元環境に何らかの影響を与えているものと推察される。また、微生物の代謝作用により細胞外に放出された有機酸や特殊な配位化合物、および微生物が死滅してその分解により作られる有機物は核種を収着して移行することが

考えられる。一方、核種が微生物の細胞表面に結合または細胞内に取り込まれることによって捕捉される場合は、微生物細胞により直接還元あるいは酸化され沈澱すると考えられる。

2.3 処分場構成材を起源とするコロイド

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

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

2.4 擬似コロイド

一般にコロイドは比表面積が大きく、その表面は化学的に活性であることから、イオンを収着しやすいことが知られている。したがって、核種イオンは、前述した地下水中に存在するコロイドや処分場構成材を起源に生成するコロイドに収着されて、放射性的擬似コロイドを生成すると考えられる。

Rightetto らは[25]、無機系コロイドとしてアルミナコロイドを用いて、pH を変化させたと

きの Th(IV)、Np(V)および Am(III)の収着性に関する実験結果を図-1 のように報告している。その結果から、 An^{3+} 、 An^{4+} の酸化状態の核種イオンは酸性、中性の pH 領域で収着されていることがわかる。 AnO_2^+ イオンについてもアルカリ性の pH 領域(pH > 8)において収着されており、アクチノイドイオンがアルミナコロイドに収着されて放射性的の擬似コロイドが生成することが認められる。

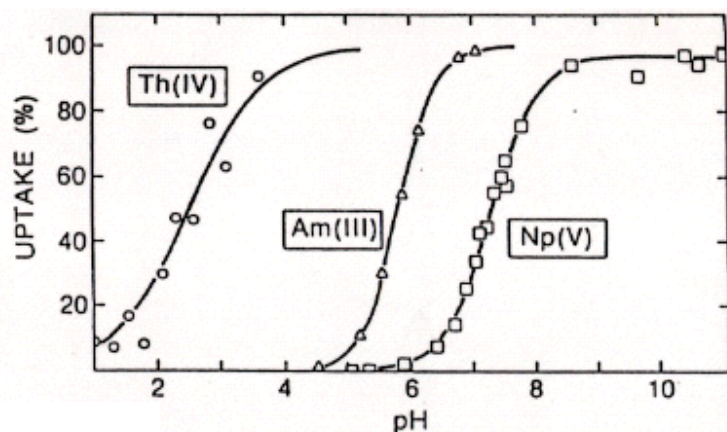


図-1 アルミナコロイドへの Th()、Am()および Np()の収着実験の結果^[25]

また、Gorleben(ドイツ)における 3ヶ所の地下水組成の測定結果[7]を図-2 および表-1 に示す。これらの地下水における、溶存有機酸素(DOC)は、フミン酸やフルボ酸から構成されている。その結果から、DOC 濃度が高い濃度の地下水では金属イオン濃度が高く、DOC 濃度と金属イオン濃度が比例していることが認められる。このことは、有機系コロイドであるフミン酸やフルボ酸は多くの金属イオンと錯体反応やイオン交換によって結合し、地下水中に存在していることを示すものと考えられる。すなわち、アクチノイドイオンも有機系コロイドに収着されて放射性的の擬似コロイドを生成すると考えられる。また、フミン酸は図-3 に示す脱水反応をとめないながら真性コロイドと結合することが報告されている。図中の Q と R は真性コロイドとフミン酸の核であり、このように生成したフミンコロイドは、その化学的特性から無機コロイドより地下水中で安定であると考えられる。

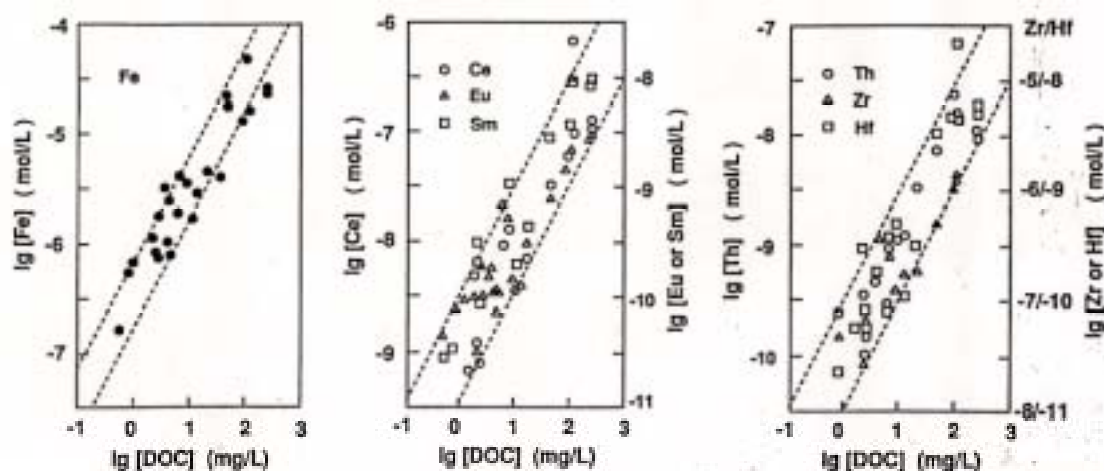
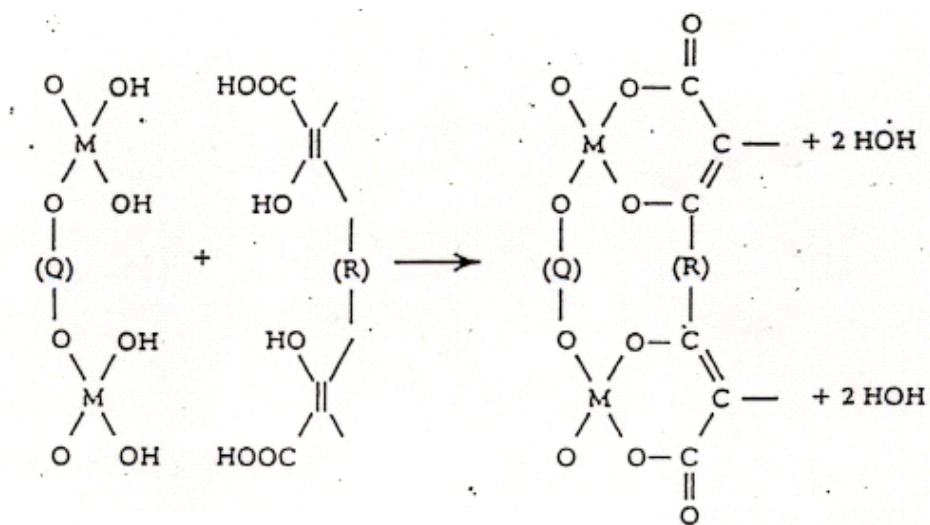


図-2 Gorleben 地下水中の重金属イオン(Z>3)濃度とDOC(主としてフミン物質)の関係^[7]

表-1 Gorleben 地下水の組成^[7]

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



Q: 多核金属水酸化物の核
 R: フミン物質の核

図-3 フミン物質への収着の反応例^[7]

3. コロイドの核種移行挙動への影響

図-4 に、放射性廃棄物の地層処分システムにおける核種移行の概念図を示す。ここでは、図-4 に基づき、処分環境下で存在することが想定される既述のコロイド種について、核種移行への影響を検討した。

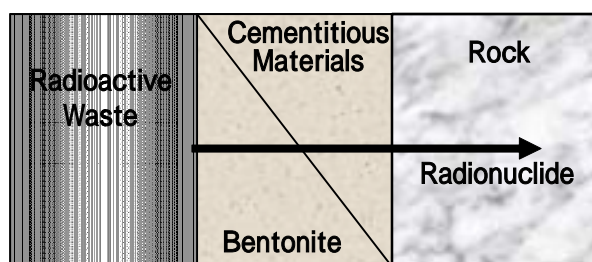


図-4 放射性廃棄物の地層処分システムにおける核種移行の概念図

3.1 真性コロイド

核種イオンが真性コロイドを生成する可能性は、放射性廃棄物処分場から放出された後の核種の地球化学的環境を考慮した場合、小さいとする報告がある[26]。また、放射性廃棄物処分システムにおける人工バリア材としてのベントナイト系緩衝材は、その粒子間隙が微小であることから、コロイドを物理的にろ過することが期待されている。

Kurosawa らは、ケイ砂 - ベントナイトの混合比および圧縮密度をパラメータとして、コロイドのろ過性に関して直接実験により評価を行っている[27, 28]。実験は、図-5 に示すようにカラム試験により実施された。結果を図-6 に示す。この結果に基づけば、ベントナイトにケイ砂を混合させた場合でも、実質的にベントナイトを 800 kg/m^3 以上の乾燥密度で含有させてベントナイト系緩衝材を施工すれば、コロイドをろ過し得ると考えられる。

ただし、ベントナイト系緩衝材は、後述するように、長期的にはセメント系構築物から浸出するアルカリ性成分により化学的に変質して、間隙構造が変化する懸念がある。近年、変質したベントナイト系緩衝材のコロイドのろ過効果について研究が始まったが、その報告では、スメクタイト含有量が著しく減少するような変質が起こる場合には、コロイドの

ろ過効果が低下することが示されている[29]。そのため、今後は、実際の処分環境下における緩衝材の長期的な変質挙動を明らかにし、その条件でコロイドに対してろ過効果を担保できるか否かの評価が不可欠であると考えられる。

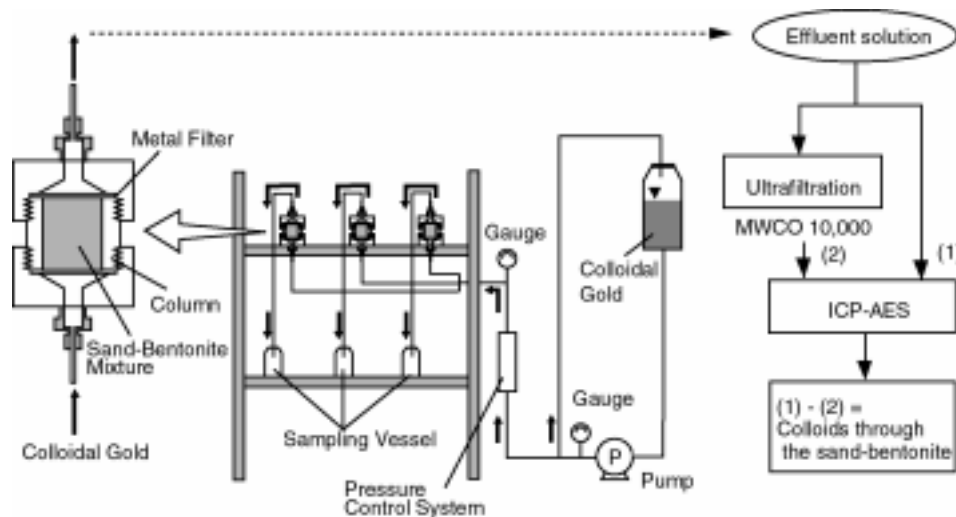


図-5 ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験概略図^[27, 28]

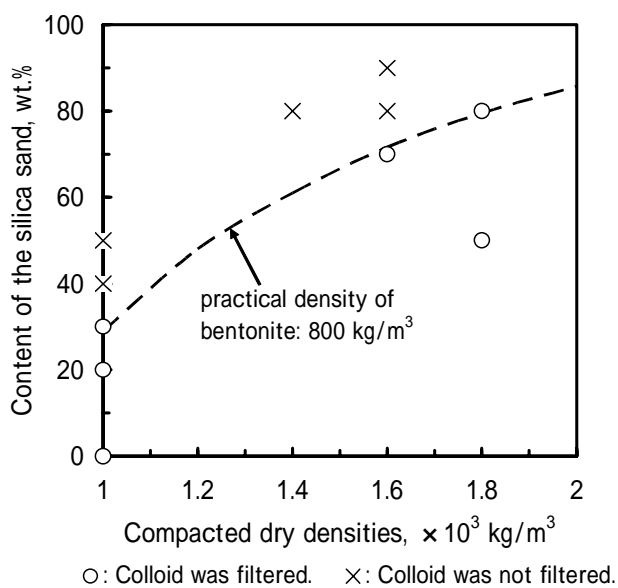


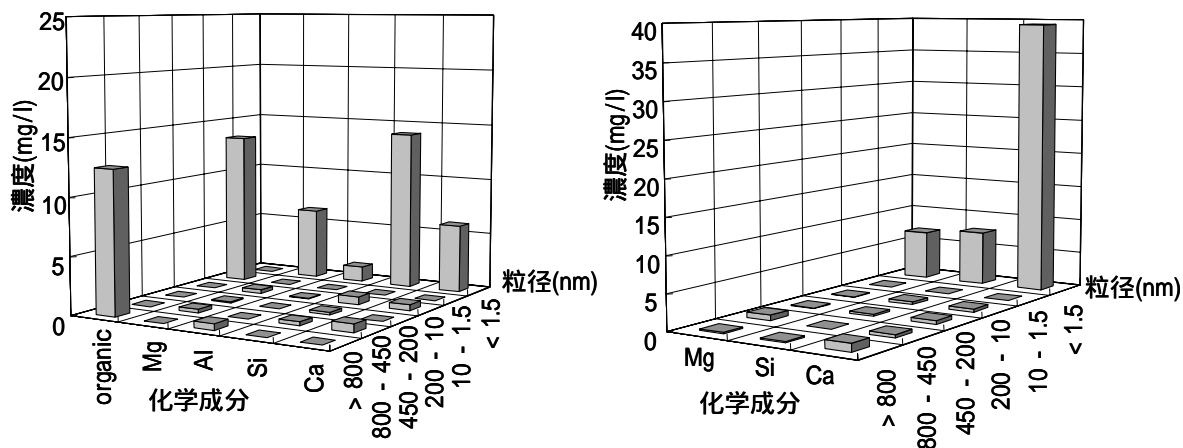
図-6 ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験結果^[28]

3.2 地下水コロイド

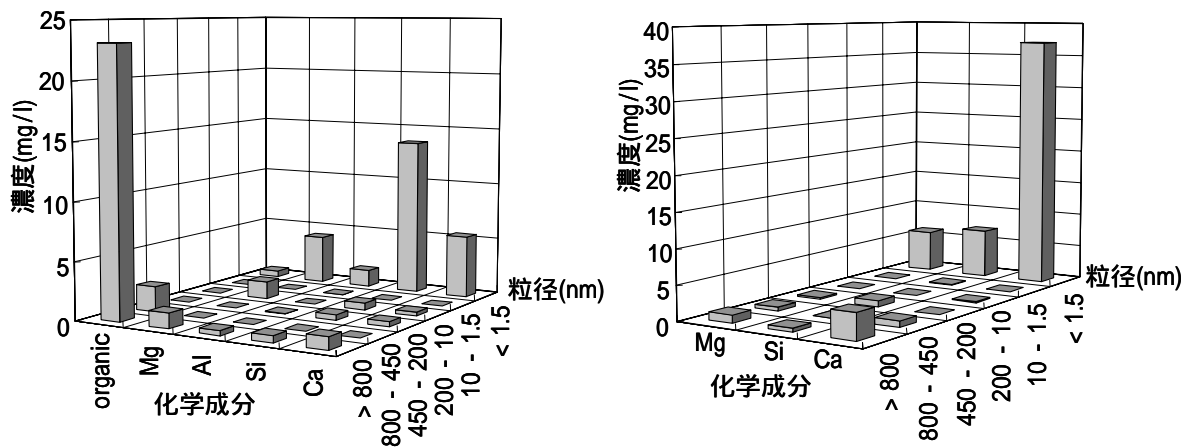
地層処分システムにおける核種移行評価に際し、核種イオンは地下水中のコロイドに収着され擬似コロイドを形成して移行する可能性がある。このため、地下水コロイドの種類、濃度、安定性等の特性評価や核種との相互作用に関する評価が必要である。

原位置試験場をもつ海外においては、1990年頃から地下水コロイドの特性評価等が実施されている[18]。国内では、最近、現存する坑道を利用して坑道湧水中のコロイドに関する特性評価が行われており、Kunoら[30]、黒澤ら[31]によりその結果が報告される。図-7(a)には、黒澤らが実施した地下水を分画処理した際の成分濃度の測定結果を示す。その結果では、一般的にコロイドとして定義される粒径($> 1 \text{ nm}$)を有する無機物および有機物が定量されている。

また、核種の収着性に関する試験も行われ、図-8に示すように核種はコロイドに有意に収着することが認められた。ただし、各粒径範囲の成分濃度は、図-7(b)に示したように経時的に変化することが認められた。このことは、核種移行評価において地下水コロイドの影響評価が必要不可欠であることを示唆するものであるとともに、in-situにおける地下水でのコロイドの特性をどのように評価を行うか、またその特性を維持した状態で核種との相互作用等についてどのように評価を行うか、その技術の開発が重要であると考えられる。



(a) 採取直後に分画処理した地下水中のコロイド成分濃度



(b) 採取1週間後に分画処理した地下水中のコロイド成分濃度

図-7 地下水中的コロイド成分濃度の測定結果^[31]

左図: 古期堆積岩系地下水、右図: 塩基性火山岩系地下水

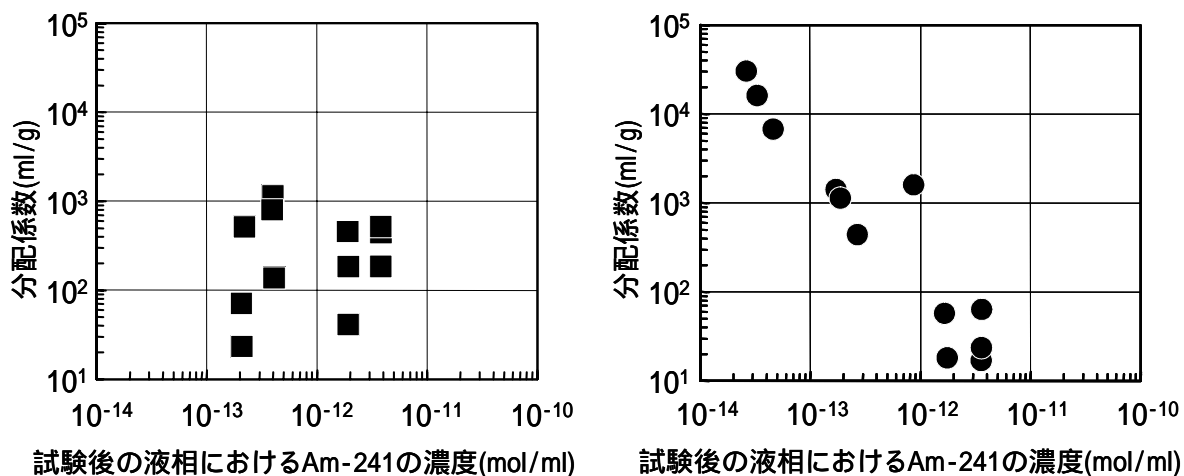


図-8 地下水中コロイドと Am-241 の収着試験の結果^[31]

左図: 古期堆積岩系地下水、右図: 塩基性火山岩系地下水

3.3 処分場構成材を起源とするコロイド

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

(1) ベントナイト系緩衝材起源のコロイド

ベントナイト系緩衝材が地下水流れ場に置かれたとき、ベントナイトは膨潤して、図-9 に示すように岩盤中に侵入してその先端はゲル化する。この際、一定以上の外力(こ

ここでは地下水の流れ)が加わると、図-10 に示すようにベントナイトの粒子間力が剪断され、ゲルが崩壊して粒子が地下水中に分散する。ベントナイトコロイドの発生は、このようなゲル崩壊に起因するものと考えられ、ベントナイトコロイドが発生(粒子間力が剪断)する地下水流速について実験、検討が行われた[32, 33]。

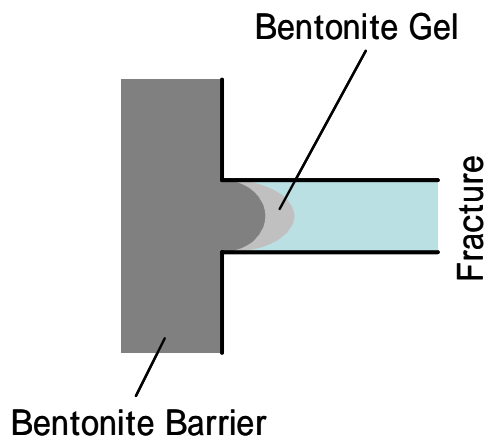


図-9 ベントナイト系緩衝材の岩盤亀裂部への侵入の概念図^[32]

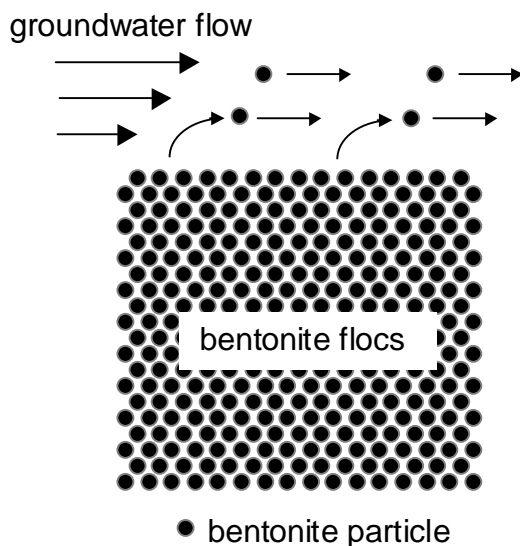


図-10 地下水によるベントナイト系緩衝材侵食の概念図^[32]

実験は、粘土分散系の降伏値¹が粒子間結合力と等価とされることから、粘性測定法によりベントナイト分散系の流動曲線を測定して降伏値(=粒子間結合力)を求めて、Stokes 式をもとに粒子間結合力を剪断するのに必要な地下水流速が推算された。流動曲線の測定は、コロイドが発生する地下水流速を、地下水の液性と関係づけて評価するため、ベントナイトを分散させる溶液の pH、イオン強度をパラメータに行われた。また、ベントナイトを Ca(OH)₂ 飽和水溶液に分散させた際の降伏値の測定も行われ、ベントナイト系緩衝材がセメント系構築物からのアルカリ性成分の溶出にともない変質した場合のコロイド発生のしやすさについても評価が行われた。

表-2 には、Na 型ベントナイトの流動曲線の測定結果から求めた降伏値、またその値をもとに Stokes 式をもとに推算した粒子間力剪断に必要な地下水流速の値を示す。その結果、ベントナイトの粒子間結合が剪断され、地下水中にベントナイトコロイドが発生(分散)するには、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ m/s の地下水流速が必要であることが予測された[33]。また、地下水流速をパラメータにベントナイト系緩衝材の侵食を直接評価した実験(BENTFLOW)[34]でも、ベントナイトは 10^{-5} m/s 以上の地下水流速において侵食が起り得ることが確認された。

表-2 Na 型ベントナイトの降伏値と粒子間力剪断に必要な地下水流速^[33]

clay	water content %	solution		f N	U m/s
		pH	NaCl mol/l		
Na-bentonite (Kunigel-V1)	700	6	0.01	5.5×10^{-13}	4.4×10^{-4}
			0.1	4.4×10^{-13}	3.6×10^{-4}
			0.5	3.2×10^{-13}	2.6×10^{-4}
		9	0.01	5.4×10^{-13}	4.4×10^{-4}
			0.1	2.8×10^{-13}	2.3×10^{-4}
			0.5	2.6×10^{-13}	2.1×10^{-4}
	12	0.01	1.1×10^{-13}	8.9×10^{-5}	
		0.1	1.1×10^{-13}	8.9×10^{-5}	
		0.5	7.9×10^{-14}	6.4×10^{-5}	
	Ca(OH) ₂ saturated solution			5.2×10^{-14}	4.2×10^{-5}

τ_f : 降伏値

U : 粒子間力剪断に必要な地下水流速、stokes 式 $\tau_f = 6\pi\eta aU$ より算出
(η : 地下水の粘性、 a : ベントナイト粒子の粒径 150nm)

¹ 物質に外力が作用するときには、変形あるいは流動が発生する。この場合、変形なり流動する前に、一部の外力があらかじめ消費されることがしばしば起こる。この変形なり流動なりが発生する前に消費される一部の力(応力)のことを降伏値とよぶ。

これに対して、日本の地下深部の地下水流速については、一般的に 10^{-5} m/s より小さいことが報告されていることから[35]、処分場環境の地下水流速のもとでは、ベントナイトコロイドは地下水中に分散し難いものと考えられる。

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

(2) セメント系構築物起源のコロイド

処分場の坑道の支保工材としては、セメント系材料の使用が考えられている。Ramsey[36]や Wieland[37]らは、セメント系材料溶解系の特徴であるアルカリ性溶液中で、セメントの主成分であるカルシウムやシリカがコロイドを形成する可能性を指摘している。

国内の検討例としては、藤田ら[38]や岩井田ら[39]の研究がある。藤田らの実験では、ポゾラン材料高含有 OPC セメントおよび高炉スラグ混合セメント(普通ポルトランド / 高炉スラグ = 1 / 9)の水和物が用いられ、最長で 8 ヶ月の浸出試験によりコロイド生成の有無が評価された。その結果を図-11 に示すが、ポゾラン材料高含有 OPC セメント水和物から、Si-Al-Ca を主成分とするコロイドの生成が認められる。生成したコロイドの粒径、濃度は、図-12 に示すように浸出試験における固液比によって異なり、固液比が高い場合にはコロイドの粒径は増大し、濃度は減少した。それについては、試料浸漬液中に浸出した Ca 濃度に依存した粒子凝集が影響していると考えられる。一方、岩井田らの実験では、セメント水和物として純薬合成したカルシウム・シリケート水和物(C-S-H)や ettringite($3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)等を用いて 3 ヶ月の浸出試験が行われた。その結果、浸出液中にはシリカコロイドやアルミナコロイドはほとんど存在していないことが確認され、藤田らのセメント系材料からのコロイド発生に関する見解とは異なったものになっている。したがって、セメント系構築物を起源としたコロイ

ド生成の有無については、さらに研究が必要であると考えられる。

また、Karlund[40]は、セメントと接触したベントナイトは化学的、鉱物学的に変質することを報告しており、この場合、既述したようにベントナイト系緩衝材中の間隙構造が変化して、コロイドのろ過効果を維持できなくなる可能性が懸念される。したがって、ベントナイト系緩衝材はセメントとの接触により変質することから、コロイドを介した核種移行への影響評価が重要な課題と考えられる。

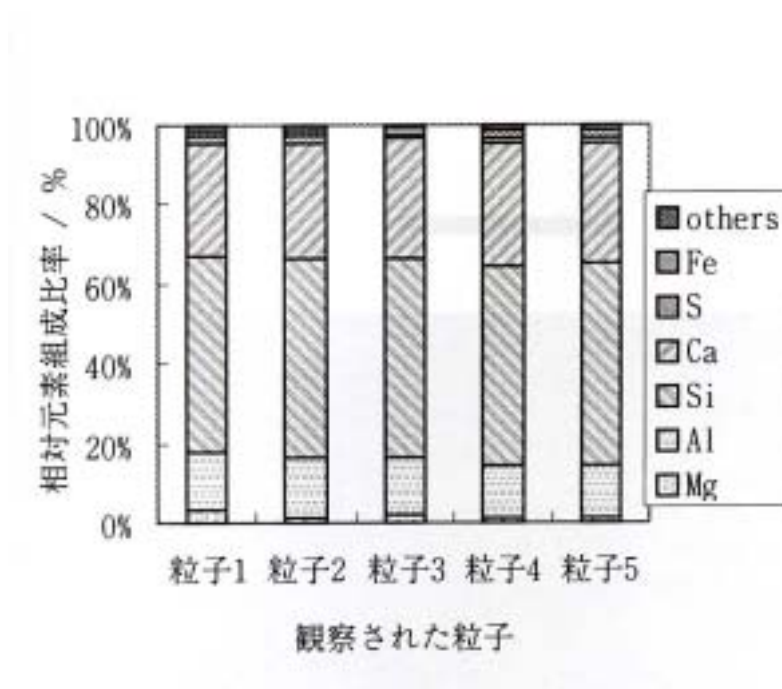


図-11 ポゾラン材料高含有 OPC セメント浸漬液中で生成したコロイド粒子の元素組成^[38]
(固液比 1:50、常温、浸漬期間 8 ヶ月)

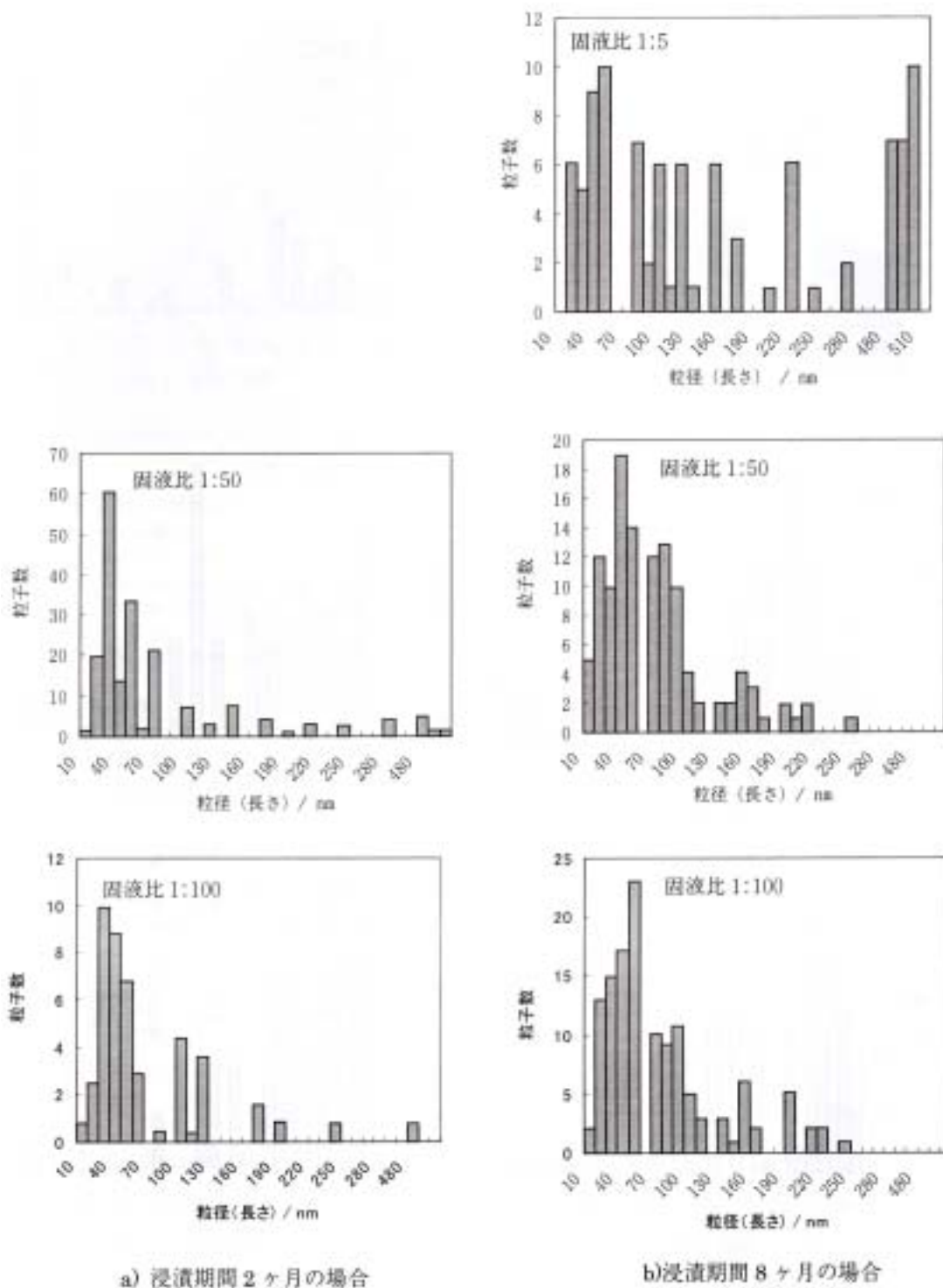


図-12 ポズラン材料高含有 OPC セメント浸漬液(常温)中で生成したコロイドの粒径分布^[38]

3.4 擬似コロイド

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

しかし、近年の多くの研究結果から、天然バリア中での核種移行評価においてコロイドの影響を無視した評価は不十分であることが実証されてきている。例えば、コロイドが存在しない条件で行った核種の移行実験では、Pu や Am は数 mm しか移動しないにも関わらず、Los Alamos 国立研究所(アメリカ)ではそれらがコロイド化することにより 30 m も移行していることが観測された[1]。また、ネバダの核実験サイト(アメリカ)の周辺では、 ^{106}Ru は ^3H に比べて数万倍も地層に収着され易いにも関わらず、コロイド化した ^{106}Ru が実験サイトの 91 m 下流で ^3H と同時に観測された[2]。これらの結果は、地層中での核種移行評価を行うにあたって、コロイドの影響を考慮する必要があることを示唆するものと考えられる。

4. コロイドの影響を考慮した核種移行評価

核種イオンが擬似コロイドを形成した場合、核種イオンはコロイドの移行特性に支配されて地層中を移行する。したがって、コロイドが共存する場合の核種の移行を定量的に説明するため、多くの実験が行われてきている。その結果、コロイドの影響を考慮した核種移行評価に関しては、

- (1) コロイドの安定性
- (2) 擬似コロイドの形成
- (2) Hydrodynamic Chromatography(HDC)効果
- (3) 岩盤中のコロイドのろ過効果
- (4) イオン - コロイド - 地層(固相)の3相系での相互作用

等が重要なキーワードになると考えられる。

4.1 コロイドの安定性

核種移行に及ぼすコロイドの影響を評価するにあたっては、先ずコロイドが地下水中で安定に分散し得るか否かを評価する必要がある。

コロイドの安定性については、コロイド表面が pH に依存して溶液中の H^+ および OH^- が吸脱着することで正負何れかに帯電していることから、一般的には DLVO 理論[41]に基づき、次式のように帯電した粒子間の静電的斥力(電気二重層の相互作用) V_R と、van der Waals 力の働きによる引力 V_A のエネルギーの和により決定される。

$$V_T = V_R + V_A = \frac{64nkT\gamma^2}{\kappa} \exp(-2\kappa H) - \frac{A}{48\pi H^2}$$

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

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 : 粒子間距離(m)、 A : Hamaker 定数(J)、 z : 対イオンの価数、 e : 電気素量(C)、 ψ : コロイド粒子の表面電位(V)および ε : 媒体の誘電率(F/m)である。

図-13 には、上式により得られるコロイド粒子間に働くエネルギーの典型的なエネルギー曲線を示す。この曲線は、一つのコロイド粒子を原点に置き、もう一つの粒子を無限遠方から距離 H まで近づけるのに必要な仕事量を表す。この際、エネルギー曲線に(a)のように極大 V_{T-max} が存在しこれが十分に高ければ($V_{T-max} > 15kT$)、粒子接近に対する障壁になることからコロイドは凝集し難いと考えられる。これに対して、曲線(b)や(c)のように $V_T = 0$ の場合は、Brown 運動による衝突でコロイドは凝集すると考えられる。ここで、粒子間エネルギー V_T は、上式からわかるようにコロイドの表面電位や対イオン濃度に依存することから、コロイドの表面電位を電位ゼロ付近にするようなpHや対イオン濃度が高い地下水の化学条件の下では、エネルギー曲線は(b)および(c)のような曲線を取りコロイドは凝集する。逆に、コロイドが安定に分散し得る(a)のようなエネルギー曲線をとる地下水の化学条件も存在する。

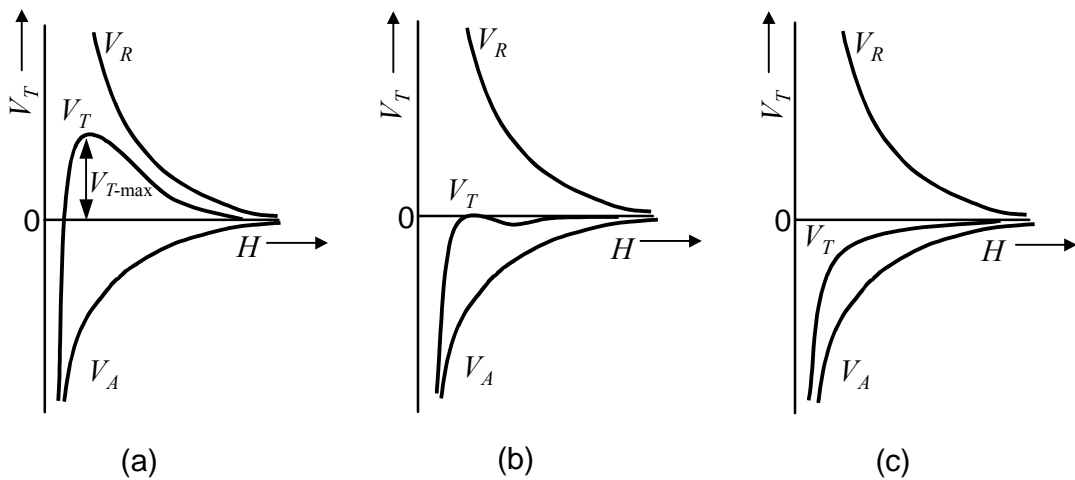


図-13 DLVO 理論に基づくコロイド粒子間に働くエネルギー曲線の例^[41]

したがって、核種移行に及ぼすコロイド影響評価に際してその前提となるコロイドの安定性を評価するにあたっては、DLVO 理論に基づき、放射性廃棄物処分候補地の個々の地下

水のコロイドについて安定性を評価するか、あるいはコロイドの影響を考慮した核種移行モデルに組み込んで評価するか検討が必要であると考えられる。ただし、シリカコロイドについては DLVO 理論で予測されるコロイドの安定性挙動とは異なることの報告もあることから、in-situ におけるコロイドの安定性評価における DLVO 理論の適用性について実験を通して検討することも必要である。

4.2 擬似コロイドの形成

核種移行におけるコロイドの影響を評価するにあたっては、擬似コロイドの形成をどのように定量的に扱うかが課題となる。既往の研究では、コロイドと核種の収着性について分配係数を設定して核種移行を評価する報告[42-44]等がある。しかし、擬似コロイドの形成は、核種イオンとコロイドの収着反応の可逆・不可逆性、コロイドと核種の岩石表面への収着の競合、地下水中に天然に存在するイオンとの収着の競合の影響等、定量的評価を行うにあたっては、それらの不均一性をどのように考慮すべきか問題を抱えている。

フミン物質については、表面錯体反応を考慮して擬似コロイドの形成を定量的に評価する報告がある[45, 46]。ただし、フミン物質と核種イオンの結合は、核種イオンの酸化状態や競合イオン(Ca、Mg 等)の有無に強く依存することなども報告されている[19, 47-49]。さらに、フミン物質は Pu、Np 等の高酸化状態のイオンに対して強い還元性を示して核種イオンの化学状態に変化を与えるなど、核種の収着性を定量的に評価するにあたっては、上記同様にそれらの不均一性をどのように考慮すべきか問題を抱えている。

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

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

4.3 HDC(Hydrodynamic Chromatography)効果

地下水流路を平行平板と仮定すると、地下水の流速は、図-14 に示すように放物線状の流速分布をとるため、地下水中のコロイドは流路の壁との静電的な相互作用により流れる位置を変えると考えられる。例えば、コロイドと流路の壁とが同電荷で帯電している場合、斥力によりコロイドは放物線的な地下水流速の中心部に寄せられ、コロイドの移行速度は地下水流の平均速度よりも大きくなる。一方、電解質濃度が高い地下水では、van der Waals 引力が斥力よりも作用することから、コロイドは流路の壁に寄せられて地下水流より遅延される可能性がある。このようなコロイドの移行挙動は、HDC 理論により説明されている [50]。

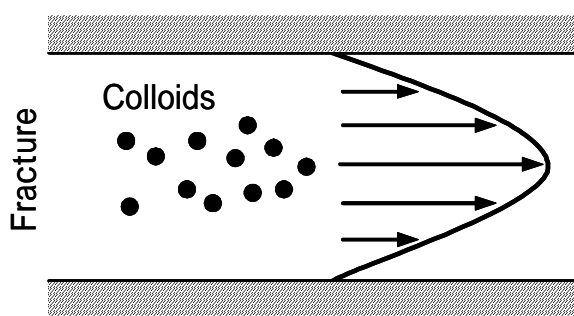


図-14 HDC 効果による平行平板中の地下水流速の概念図

しかし、黒澤らが実施したカラム中でのコロイド移行実験[51]では、地下水流路は屈曲しており放物線的な地下水流れができ難いことから、コロイドは HDC 理論で一般的に予測されるような移行挙動(コロイド移行速度 > 地下水流速)を取り難いことが示されている。また、その報告の中では、HDC 理論に基づき、地下水流速、コロイド粒径、地下水中の電解質濃度等をパラメータにコロイドの移行速度に関する感度解析が行われている。その結果に基づけば、コロイドは地下水流速の平均値と比較して速く移行する場合もあるものの、1.1 倍を超えることはないことが示されている。このことから、擬似コロイドの移行を評価

するにあたって、HDC 理論を考慮することの優先性は高くないものと考えられる。

4.4 岩盤中のコロイドのろ過効果

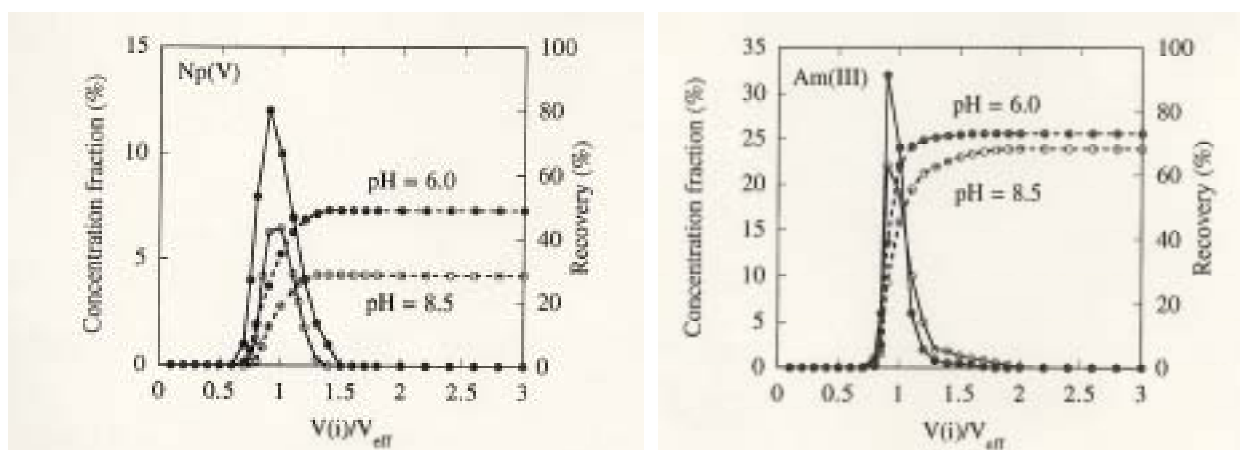
地質媒体のコロイドのろ過性については、媒体中の間隙(物質移行経路)の化学的、物理的性状により、次の二つに分けられる[52-55]。

- 1) 化学的ろ過効果: 媒体中の間隙壁とコロイド表面の電荷が異なる場合、静電的な作用(引力)によりコロイドの移行は遅延される。
- 2) 物理的ろ過効果: 媒体中の間隙径がコロイドの径より狭隘な場合、コロイドは物理的な排斥によつてろ過される。

1)の化学的コロイドろ過効果については、固相(岩盤)のコロイドの捕捉現象の一つとして考えられ、近年、コロイド移行に関する可視化実験を通して、現象解明やモデル化が行われている[56]。また、コロイドの影響を考慮した核種移行解析では、後述のイオン - コロイド - 固相間の相互作用に位置付けて、分配係数設定モデルにより評価する研究も見られる[43]。

一方、2)の物理的コロイドろ過効果に関しては、コロイドの移行を抑止できるメカニズムとして考えられる。これについては、図-15 に示すように、Nagasaki らが行った石英充填カラム中の Np(V) および Am(III) の移行実験の結果[57, 58]からも、コロイドが共存する場合にはカラム内でろ過され、回収率は Np(V) について 30 ~ 50%、 Am(III) については 70% と未破過分が確認されている。しかしながら、地質媒体中での物質移行に関与する間隙径は不均一性を有する。また、核種とコロイドの収着作用の可逆性を勘案すると、核種はろ過されたコロイドから脱離して再移行することから、それらの現象を普遍化して評価することは定式化を複雑にすると考えられる。

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



$v(i)$: the eluted volume, v_{eff} : the effective pore volume of the column

図-15 石英充填カラムでのコロイドを共存した場合の核種の破過曲線^[58]

4.5 イオン - コロイド - 固相の3相系での相互作用

既往の研究では、無機系コロイドのみの移行性について評価した報告が多く見られる。それらの報告では、DLVO 理論[41]や吸着理論[59]に基づきコロイド - 固相間の相互作用について評価され、地層中でのコロイドの移行がシミュレーションされている。しかしながら、核種移行評価の観点からは、図-16 に示すように、核種イオン - コロイド - 固相の3相系での物質移行を考える必要があり、3相間の化学的相互作用(分配係数)を考慮したモデルが提案されている[43, 60]。

「第2次取りまとめ」において実施した核種移行に及ぼすコロイドの影響評価においては、核種の移流・分散式に核種イオン - コロイド - 固相の3相間の化学的相互作用(瞬時可逆吸着)を考慮した分配係数設定モデル[43]が採用された。その解析結果では、コロイドの影響により核種移行が助長されることがあっても、核種移行評価のレファレンスケースと比較して数倍程度であることが予測された。採用されたモデルの妥当性については、吸着反応が可逆的であることが知られるイオン(Sr)を使用し、無機系コロイド(ベントナイトコロイド)と共存させた単一亀裂中での移行実験により検討が行われ、図-17 に示すように、コロイドが共存する場合の核種移行を良好に再現できることが確認されている[61]。

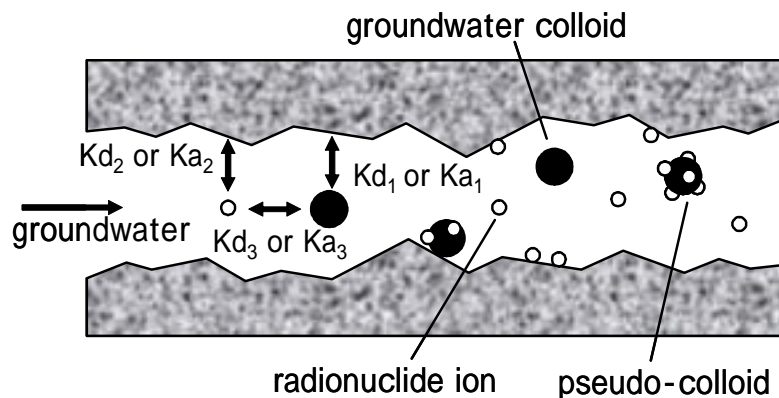


図-16 イオン - コロイド - 固相間の相互作用を考慮した核種移行評価モデルの概念図^[43]

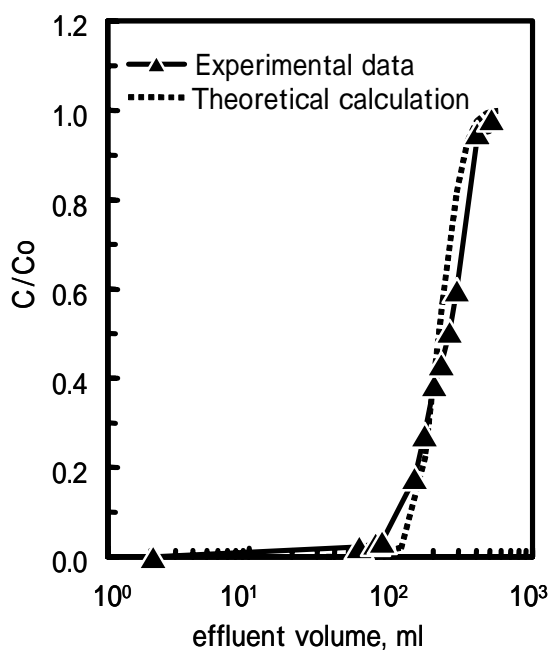


図-17 単一亀裂(20^wx40^Lx0.5^t)におけるベントナイトコロイド共存系での Sr の移行^[61]

ただし、上記評価では、核種イオン - コロイド - 固相間の相互作用(収着反応)は、瞬時平衡/可逆であることが前提である。しかしながら、放射性廃棄物の地層処分システムの核種移行評価における対象核種においては、収着反応が不可逆である核種も確認されている。

したがって、核種移行評価に及ぼすコロイドの影響評価に関して、信頼性を向上させるにあたっては、収着反応の不可逆性についても考慮する必要がある。また、有機系コロイドの移行を支配するプロセスは、無機系コロイドの移行プロセスとはメカニズム的に異なる可能性がある。このため、コロイドの影響を考慮した核種移行評価を行うにあたっては、処分環境下で存在し得るコロイド相(有機物コロイドおよび生体コロイドも含めて) - 液相 - 岩石表面の 3 相系での核種イオン分配性に関する検討の充実が必要であると考えられ、これらを体系的に評価するための核種移行モデルの定式化はさらに複雑になる。

また、岩盤中の狭隘な経路による物理的な過効果に関しては、前述したように、核種を収着したコロイドすなわち擬似コロイドの移行抑止メカニズムとして期待できる。しかしながら、その過効果は不均一性を有することから、モデルによる核種移行評価において、過効果をどのように普遍化して扱うか、さらには地層の水理学的不均一性をどのように定量的にモデルの中に取り込んでいくかが今後の重要な課題である。

5. おわりに

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

- (1) 地層処分システム環境下では、核種の真性コロイド、および核種が地下水コロイド、処分場構成材を起源とするコロイド等に収着されて形成する擬似コロイドが存在する。
- (2) 真性コロイドはその生成の可能性が小さく、核種移行への影響が小さいと考えられる。また、ベントナイト系緩衝材の工学的な施工対策により過可能なことから、緩衝材の外側には漏洩しないと考えられる。ただし、ベントナイト系緩衝材は、長期的にはセメント系構築物から浸出するアルカリ性成分により化学的に変質して、間隙構造が変化する懸念があることから、今後は、変質したベントナイト系緩衝材に対するコロイドろ過効果に関する評価が必要不可欠であると考えられる。
- (3) 地下水中の有機物コロイドおよび生体コロイドは、核種移行に影響を与えるとともに、微生物の存在と活動は、地下水の地球化学プロセスと密接に関係して、地下深部の酸化還元環境に影響を与えると推察される。したがって、今後は、核種との相互作用や処分環境下で活動可能な微生物の同定に関する研究が必要不可欠であると考えられる。
- (4) 処分場構成材を起源とするコロイドのうち、オーバーパック材料の腐食に起因して生成するコロイドは、ベントナイト系緩衝材の内側で生成することから、緩衝材のコロイドろ過効果により移行抑制されて核種の移行挙動には影響を与えないと考えられる。ただし、このことはベントナイト系緩衝材がコロイドろ過効果を有することが前提であることから、上述したように、ベントナイト系緩衝材が変質した際のコロイドのろ過性に関する評価が不可欠であると考えられる。
- (5) ベントナイト系緩衝材の地下水侵食にともない生成すると考えられる粘土系コロイドは、地下深部の地下水流速がきわめて小さく粒子間力が剪断されにくいことから、地下水中に分散し難く核種の移行媒体にはならないと考えられる。ただし、ベントナイト系緩衝材起源のコロイドの核種移行への影響をより明確にするためには、ベントナイト中の随伴鉱物、有機物およびセメントの影響による変質鉱物を対象としたコロイド発生に関する検討が必要と考えられる。

- (6) セメント系構築物を起源としたコロイドが生成するか否かについては、研究者により知見が異なる。また、ベントナイト系緩衝材はセメントとの接触により変質して間隙構造が変化する可能性がある。このことから、今後は、セメント系構築物を起源として生成するコロイドに関する十分な研究と核種移行への影響評価が重要な課題と考えられる。
- (7) 地下水コロイドは核種を容易に収着して擬似コロイドを形成するため、天然バリア中での核種移行評価に関しては、擬似コロイドの影響を考慮する必要がある。また、この際の評価にあたっては、核種のコロイドの収着の可逆、不可逆性を確認することが重要である。
- (8) 擬似コロイドの移行を評価するにあたっては、HDC 理論を考慮することの優先性は高くないものと考えられる。
- (9) コロイドの影響を考慮した核種移行評価においては、収着反応が可逆的(瞬時平衡)な核種については、コロイド表面 - 核種イオン - 岩石表面の 3 相間の分配係数設定モデルにより定量的評価が行い得るものと考えられる。ただし、コロイドの影響評価に関して信頼性を向上させるにあたっては、収着反応の不可逆性についても考慮する必要がある。有機系コロイドについては、その移行を支配するプロセスは無機系コロイドの移行プロセスとはメカニズム的に異なる可能性があり、今後は、処分環境下で存在し得るコロイド(有機物コロイドおよび生体コロイドも含めて) - 核種イオン - 岩石表面の間の相互作用に関する検討の充実(データ取得等)が必要であると考えられる。また、岩盤中の狭隘な経路による物理的なる過効果を核種移行評価モデルにおいてどのように普遍化して扱うか、さらには地層の水理学的不均一性をどのように定量的にモデルの中に取り込んでいくかが今後の重要な課題である。

参考文献

- [1] W. R. Penrose, et al. :“ Mobility of Plutonium and Americium through a Shallow Aquifer in a Semiarid Region ” , *Environmental Science and Technology*, **24**, 228(1990).
- [2] D. G. Coles, et al. :“ Migration of Ruthenium-106 in a Nevada Test Site Aquifer ” , *Science*, **215**, 1235(1982).
- [3] J. N. Ryan and M. Elimelech :“ Colloid Mobilization and Transport in Groundwater ” , *Colloid and Surface A*, **107**, 1(1996).
- [4] J. K. Bates, et al. :“ Colloid Formation during Waste Form Reaction: Implications for Nuclear Waste Disposal ” , *Science*, **256**, 649(1992).
- [5] A. B. Kersting, et al. :“ Migration of Plutonium in Groundwater at the Nevada Test Site ” , *Nature*, **397**, 56(1999).
- [6] 長崎晋也 :“ 土のコロイド現象の基礎と応用: 地層中におけるコロイドの形成とその移動特性 ” , *農業土木学会誌*, **66**, 1261(1998).
- [7] J. I. Kim :“ Actinide Colloid Generation in Groundwater ” , *Radiochimica Acta*, **52/53**, 71(1991).
- [8] U. Olofsson, et al. :“ Generation and Transport Properties of Colloidal Tri- and Tetravalent Actinide Species in Geologic Environments ” , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **26**, 859(1984).
- [9] 古屋廣高, 他 :“ 処分環境下における高レベル放射性廃棄物固化体の長期浸出挙動に関する研究 ” , *原研施設利用共同研究成果報告書*, **28**, 240(1999).
- [10] 核燃料サイクル開発機構 :“ わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性: 地層処分研究開発第2次取りまとめ ” , *JNC TN1400 99-020*, (1999).
- [11] Y. Kohara, et al. :“ Particle Size Distribution of Colloids Released in Leachate from Fully Radioactive Waste Glass ” , *Journal of Nuclear Science and Technology*, **34**, 1107(1997).
- [12] A. Avogadro and F. Lanza :“ Relationship Between Glass Leaching Mechanism and Geological Transport of Radionuclide ” , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **11**, 103(1982).
- [13] 菅野卓治 :“ 地層中の放射性核種移行におけるコロイドの挙動 ” , *日本原子力学会誌*, **36**, 279(1994).
- [14] N. Miekeley, et al. :“ Chemical and Physical Characterization of Suspended Particles and Colloids in Water from the Osami Mine and Morro do Ferro Analogue Study Site, Pocos de Caldas, Brazil ” , *Journal of Geochemical Exploration*, **45**, 409(1992).
- [15] U. Frick, et al. :“ The Radionuclide Migration Experiment Overview of Investigations 1985-1990 ” , *Nagra Technical Report 91-04*, (1992).
- [16] S. A. Short, et al. :“ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ Activity Ratios in the Colloidal Phases of Aquifers in Lateritic Weathered Zones ” , *Geochimica Cosmochimica Acta*, **53**, 2555(1988).

- [17]C. Degueldre, et al. :“ Colloids in Water from Subsurface Fracture in Granitic Rock ” , *Geochimica Cosmochimica Acta*, **53**, 630(1988).
- [18]C. Degueldre, et al. :“ Colloidal Properties in Granitic Groundwater System I: Sampling and Characterization ” , *Applied. Geochemistry.*, **11**, 677(1996).
- [19]J. I. Kim, et al. :“ Characterization of Humic and Fulvic Acids from Gorleben Groundwater ” , *Fres. J. Anal. Chem.*, **338**, 245(1990).
- [20]菅野卓治 :“ フミン物質の性質と核種移行への影響 ” , *放射性廃棄物研究*, **1**, 131(1995).
- [21]J. B. Gillow, et al. :“ Actinide Biocolloid Formation in Brine by Halophilic Bacteria ” , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **556**, 1133(1999).
- [22]吉川英樹, 黒澤進 :“ 地層処分におけるコロイドおよび微生物の影響評価 ” , *PNC TN8410 96-231*, (1996).
- [23]A. Avogadro and G. De. Marsily :“ The Role of Colloids in Nuclear Waste Disposal ” , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **26**, 495(1984).
- [24]J. D. F. Ramsay :“ The Role of Colloids in the Release of Radionuclides from Nuclear Waste ” , *Radiochim. Acta*, **44/45**, 119(1988).
- [25]L. Righetto, et al. :“ Surface Interactions of Actinides with Alumina Colloids ” , *Radiochim. Acta*, **44/45**, 73(1998).
- [26]V. Moulin, et al. :“ Role of Colloids and Humic Substances in the Transport of Radioelements through the Geosphere ” , *Applied Geochemistry suppl. issue*, **1**, 179(1992).
- [27]S. Kurosawa, et al. :“ Experimental Study of Colloid Filtration by Compacted Bentonite ” , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **465**, 963(1997).
- [28]S. Kurosawa, et al. : Colloid Filtration by Sand-bentonite Buffer Materials, *Radioactive Waste Management and Environmental Remediation-ASME*, Nagoya, Japan, **H-11**, (1999).
- [29]黒澤進, 他 :“ 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 ” , *日本原子力学会和文論文誌*, **1**, 244(2002).
- [30]Y. Kuno, et al. :“ Natural Colloids in Groundwater from a Bentonite Mine ” , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, (Accepted).
- [31]黒澤進, 他 : 地下水中の天然コロイドの特性評価, 日本原子力学会「2002 秋の大会」予稿集, **F68**(2002).
- [32]R. Pusch :“ Piping and Erosion Phenomena in Soft Clay Gels ” , *SKB Technical Report 87-09*, (1987).
- [33]S. Kurosawa, et al. :“ Erosion Properties and Dispersion- Flocculation Behavior of Bentonite Particles ” , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **556**, 679(1999).
- [34]菅野毅, 松本一浩 :“ ベントナイト緩衝材の流出特性の評価(I) ” , *PNC TN8410 97-313*, 1997.

- [35]柳澤孝一, 他 : “ 我が国における地盤の透水性に関する調査・研究(その 1) ”, *PNC TN7410 92-015*, 1992.
- [36]J. D. F. Ramsay, et al. : “ Physical Characteristics and Sorption Behavior of Colloids Generated from Cementitious System ”, *Radiochimica Acta*, **44/45**, 119(1985).
- [37]E. Wieland, et al. : “ Waste Management R+D: Progress Report September 1995 to August 1996 ”, *PSI Report AN-44-96-08*, (1996).
- [38]藤田智成, 他 : “ 放射性廃棄物処分の性能評価に与えるコロイドの影響: セメント水和物からのコロイドの発生とその特性評価 ”, 電力中央研究所報告 *U99057*, (2000).
- [39]岩井田武志, 他 : “ セメントからのコロイドの放出 ”, 原子力バックエンド研究, **6**, 83(1999).
- [40]O. Karnland : “ Cement/Bentonite interaction: Results from 16 Month Laboratory Test ”, *SKB Technical Report 97-32*, (1997).
- [41]H. R. Kruyt : *Colloid Science, 1st ed.*, Elsevier Publishers, New York, 271(1952).
- [42]B. Saetmark and Y. Albinsson : “ Sorption of Fission Products on Colloids Made of Naturally Occurring Minerals and the Stability of These Colloids ”, *Radiochimica Acta*, **58/59**, 155(1992).
- [43]Y. Hwang, et al. : “ Analytic Studies of Colloid Transport in Fractured Porous Media ”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **176**, 599(1990).
- [44]久野義夫, 他 : “ 亀裂岩石中におけるコロイドに助長された核種移行の評価 ”, *JNC TN8400 99-022*, (1999).
- [45]Y. Sakamoto, et al. : “ Influence of Humic Acid on Sorption of Neptunium(V) on to Soil ”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **353**, 997(1995).
- [46]N. Labonne, et al. : “ Actinide Sorption on to Silica in the Presence of Humic Substance: Proposal of Retention Mechanisms ”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **257**, 307(1992).
- [47]Y. Niitsu, et al. : “ Effect of Humic Acid on the Sorption of Neptunium(V) on Kaolinite ”, *Journal of Nuclear Materials*, **248**, 328(1997).
- [48]V. Moulin, et al. : “ Actinide Speciation in the Presence of Humic Substances in Natural Water Conditions ”, *Radiochim. Acta*, **58/59**, 179(1992).
- [49]G. R. Choppin, et al. : “ Humics and Radionuclide Migration ”, *Radiochim. Acta*, **44/45**, 23(1988).
- [50]D. C. Prieve and P. M. Hoysan : “ Role of Colloidal Forces in Hydrodynamic Chromatography ”, *Journal of Colloid Interface Science.*, **64**, 201(1978).
- [51]黒澤進, 他 : “ 地層中のコロイド移行速度に関する実験および解析: ガラスビーズを充填したカラム中のコロイド移行 ”, *PNC TN8410 97-125*, (1997).
- [52]S. Nagasaki, et al. : “ Impact of Pseudocolloid formation on Migration of Nuclide within Fractures ”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **31**, 623(1994).

- [53]R. W. Harvey and S. P. Garabedian :“ Use of Colloid Filtration Theory in Modeling Movement of Bacteria through a Contaminated Sandy Aquifer ”, *Environmental Science and Technology*, **25**, 178(1991).
- [54]K. M. Yao, et al.: “ Water and Waste Water Filtration: Concept and Applications ”, *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 1105(1971).
- [55]A. Saltelli, et al. :“ Americium Filtration in glauconitic sand columns ”, *Radioactive Waste Management*, **67**, 245(1984).
- [56]鎮守浩史：コロイドの付着における物質移動係数の評価手法, 日本原子力学会「2002 春の年会」予稿集, **M31**(2002).
- [57]S. Nagasaki, et al. :“ Sorption of Neptunium on Bentonite and its Migration in Geosphere ”, *Colloids and Surface A*, **155**, 137(1999).
- [58]S. Tanaka and S. Nagasaki :“ Impact of Colloid Generation on Actinide Migration in High-level Radioactive Waste Disposal: Overview and Laboratory Analysis ”, *Nuclear Technology*, **118**, 58(1997).
- [59]J. Y. Chung and K. J. Lee :“ Formation and Transport of Radioactive Colloids in Porous Media ”, *Waste Management*, **13**, 599(1993).
- [60]P. A. Smith and C. Degueudre:“ Colloid-Facilitated Transport of Radionuclides through Fractured Media ”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **13**, 143(1993).
- [61]黒澤進, 他：ベントナイトコロイドに収着された Sr の岩石亀裂中の移行, 日本原子力学会「2000 秋の大会」予稿集, **K43**(2000).