

JNC TY8400 2001-007

# 亀裂岩石中でのコロイドおよび溶質の移行研究

(先行基礎工学分野に関する研究協力 共同研究報告書)

2002 年 2 月

核燃料サイクル開発機構 東海事業所  
東京大学

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

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

亀裂岩石中でのコロイドおよび溶質の移行研究  
(先行基礎工学分野に関する研究協力 共同研究報告書)

久野義夫<sup>1)</sup>, 鎮守浩史<sup>1)</sup>, 亀井玄人<sup>1)</sup>

長崎晋也<sup>2)</sup>, 田中知<sup>2)</sup>

要旨

地下水中に存在するコロイドが、放射性廃棄物の処分場から漏洩する放射性核種の移行を助長することが懸念されている。しかしながら、コロイドが核種移行に及ぼす影響については、地層処分システムの性能評価において十分に考慮されていない。そこで、コロイド、溶質および亀裂性媒体の間の相互作用を考慮することにより、コロイドと溶質の移行挙動について解明した。

本研究では、以下のカラム試験やバッチ試験を実施した。

- コロイドの移行挙動を調べるために、アクリルおよび花崗岩で構成された平行平板亀裂を有する2種類のカラムを固相媒体として、ポリスチレンラテックスのコロイド溶液を送液する試験を行った。カラム試験後、亀裂表面に付着しているコロイドをSEMで観察した。
- コロイドが溶質の移行に及ぼす影響を確認するために、溶質(Cs)とコロイド(ベントナイト)を混合した溶液を、花崗岩で構成された平行平板亀裂に送液した。さらに、Cs、ベントナイトおよび粒状花崗岩の間の相互作用を確認するために、バッチ式収着試験も実施した。

これらの試験より、以下の結果が得られた。

- ラテックスコロイド溶液のイオン強度が増加するにつれて、また亀裂内での流速やコロイドの濃度が減少するにつれて、コロイド移行における遅延傾向が増加するのが確認された。アクリルおよび花崗岩のいずれの亀裂性媒体の場合でも、コロイドは亀裂の表面に均一に分散して付着するだけでなく、密集して付着した領域を形成するのも観察された。表面に付着したコロイドが、さらなるコロイドの付着を誘起するような現象が推察された。
- ベントナイトコロイド自体は遅延せずに速やかに破過するにもかかわらず、コロイドと共存したCsの移行は花崗岩表面へ収着することによって遅延された。よって、この系での試験では、コロイドは溶質の移行を助長する媒体とはならなかった。バッチ式収着試験より、粒状花崗岩を新たに添加することによって、ベントナイトコロイドに収着していたCsの一部は見かけ上脱離することが確認された。このように、Csは液相、コロイド相(ベントナイト)および固相(花崗岩)の間で再分配されることにより、コロイドに収着するCsの量は減少した。コロイドからの溶質の脱離が可能であり、十分な量の溶質を収着しない場合は、コロイドが存在しても溶質の移行に影響を及ぼさないことが確認された。

---

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

2)東京大学

**Experimental studies on transport behavior of colloids and solutes  
through a fractured rock**

Yoshio Kuno <sup>1)</sup>, Hirofumi Chinju <sup>1)</sup>, Gento Kamei <sup>1)</sup>  
Shinya Nagasaki <sup>2)</sup>, Satoru Tanaka <sup>2)</sup>

**ABSTRACT**

Groundwater colloids may enhance the transport of radionuclides from the radioactive waste repository. However, the effect of colloids on radionuclide transport has still not been sufficiently evaluated in the performance assessment of the geological disposal system. The authors, therefore, investigated the transport behavior of colloids and solutes considering the interactions among colloids, solutes and fractured media.

In this study, column and batch experiments were carried out as below.

- In order to investigate the transport behavior of colloids, the solution of polystyrene latex colloids was injected into two types of parallel plate fractures consisting of acrylic resin and granite rock, respectively. After the column experiments, colloids deposited on the fracture surfaces were observed by using SEM.
- Mixed solution of solutes (Cs) and colloids (bentonite) was injected into a parallel plate fracture consisting of granite to evaluate the effect of colloids on solute transport. Additional batch type sorption test was carried out to examine the interactions among Cs, bentonite, and granite grains.

The authors obtained the following results, respectively.

- The degree of latex colloid retardation tended to increase with increasing the ionic strength of solution, with decreasing the flow velocity within the fracture and with decreasing the concentration of colloids. The colloids deposited on the fracture surfaces not only in a dispersed way but also close to each other to form aggregates in both acrylic and granitic fracture cases. Deposited colloids on the surface may induce further colloid deposition.
- Although bentonite colloids themselves migrated fast without retardation, Cs

transport with colloids was retarded by the sorption of Cs onto granitic fracture surface. Colloids did not act as carriers for solutes in this case. It was clarified from the results of batch type sorption test that Cs sorbed on bentonite colloids was partially desorbed by adding granite grains. Since the Cs was redistributed among liquid, colloid (bentonite) and solid (granite) phases, the amount of Cs sorbed on bentonite colloids was reduced. It is concluded that the transport behavior of solutes through the fracture is not influenced by the presence of colloids when the solutes sorbed on the colloids can be desorbed and the amount of sorbed solutes is not significant.

- 
- 1) Barrier Performance Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
  - 2) University of Tokyo

目次

1.	はじめに	1
2.	人工模擬亀裂媒体中でのコロイドの移行挙動の解明	2
2.1	目的	2
2.2	試験方法	3
2.2.1	試験溶液の調製	
2.2.2	カラム装置の構成	
2.2.3	カラム試験の手順	
2.2.4	亀裂表面の観察試験	
2.3	結果と考察	6
2.3.1	コロイド移行へのイオン強度の影響	
2.3.2	コロイド移行への流速の影響	
2.3.3	コロイド移行へのコロイド濃度の影響	
2.3.4	コロイド移行への亀裂表面粗さの影響	
2.3.5	亀裂表面の観察結果	
2.4	本章のまとめ	12
3.	亀裂岩石中でのコロイドの移行挙動の解明	26
3.1	目的	26
3.2	試験方法	27
3.2.1	試験溶液の調整	
3.2.2	カラム装置の構成	
3.2.3	カラム試験の手順	
3.2.4	亀裂表面の観察試験	
3.3	結果と考察	29
3.3.1	破過曲線	
3.3.2	コロイド移行へのイオン強度の影響	
3.3.3	コロイド移行への流速の影響	
3.3.4	コロイド移行へのコロイド濃度の影響	
3.3.5	亀裂表面の観察結果	
3.4	本章のまとめ	34

4. 亀裂岩石中での溶質移行にコロイドが与える影響の検討	44
4.1 目的	44
4.2 試験方法	45
4.2.1 バッチ式収着試験	
4.2.2 ベントナイトコロイド単体でのカラム試験	
4.2.3 Cs 単体でのカラム試験	
4.2.4 ベントナイトコロイドを共存させたときの Cs のカラム試験	
4.3 結果と考察	50
4.3.1 バッチ式収着試験の結果	
4.3.2 ベントナイトコロイド単体でのカラム試験の結果	
4.3.3 Cs 単体でのカラム試験の結果	
4.3.4 ベントナイトコロイドを共存させたときの Cs のカラム試験の結果	
4.4 本章のまとめ	54
5. おわりに	59
参考文献	60

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいて、地層中に漏洩した核種はイオン形態として移行するほかに、一部は天然のコロイド粒子に収着したり、あるいは自らがコロイドを形成して、地層中を移行することが指摘されている[1]。地下水中には種々のコロイド粒子が存在することが報告されており[2, 3]、これらの地下水コロイドが核種を収着する場合は、核種移行はコロイドの移行の影響を受けることになる。コロイドと地層媒体との相互作用が十分保たれるならば、このようなコロイドを形成しても遅延効果は期待できると考えられるが、コロイドが岩石へ付着しない場合には\*、コロイドは核種の移行を助長する媒体として作用することが考えられる[4]。しかしながら、このような地層中でのコロイドの移行挙動に関する知見は十分に取得されていないので、処分システムの性能評価においても[5]、コロイドと岩石との相互作用は考慮されていないのが現状である。したがって、より信頼性のある核種移行評価を行うためには、コロイド自体の移行挙動を解明し、モデル開発に反映することが重要であると考えられる。

上記の観点から、本研究は以下の3項目の試験・検討から構成されている。

人工模擬亀裂媒体中でのコロイドの移行挙動の解明

亀裂岩石中でのコロイドの移行挙動の解明

亀裂岩石中での溶質移行にコロイドが与える影響の検討

では材質として均質な人工材料（アクリル樹脂）を用いて模擬亀裂を、では実際の天然岩石（花崗岩）を用いて模擬亀裂を作製し、これらの亀裂中でのコロイドの移行挙動および亀裂表面との相互作用について現象を解明することを目的とする。またでは、模擬亀裂岩石中でのコロイドと共存した溶質についての移行挙動を検討することを目的とする。

なお本報告書は、平成10年度から12年度までの試験期間で、東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 地層処分基盤研究施設（ENTRY）で実施された、先行基礎工学分野に関する研究協力課題「亀裂岩石中でのコロイドおよび溶質の移行研究」の成果をまとめたものである。

---

\* この報告書では、溶質（あるいは核種）がコロイドや岩石の表面近傍に蓄積される現象を収着、またコロイドが岩石の表面に接近し、コロイド 岩石間の相互作用によって捕捉される現象を付着と定義する。



## 2. 人工模擬亀裂媒体中でのコロイドの移行挙動の解明

### 2.1 目的

亀裂性媒体を想定し、この亀裂を流れる地下水中に存在するコロイドの移行挙動について解明する。コロイドと固相（ここでは亀裂表面）との相互作用は、固相表面の組成や形状、表面電荷などの不均一性の影響を受けることが指摘されており[6]、それに伴ってコロイドの移行挙動にも影響が生じると考えられる。そこで本研究では、まず亀裂性媒体として組成的あるいは形状的にも均一と見なせる人工材料を用いて模擬亀裂カラムを作製し、不均一性を極力排除した試験系でコロイドの移行挙動を調べた。

本試験では、亀裂性媒体の材料としてアクリル樹脂板を、またコロイドとしてはポリスチレンラテックスコロイドを用いた。このような平行平板と合成コロイドとの相互作用を確認する試験としては、フローセル中でのコロイドの付着頻度を求めた研究例が見られるが[7]、カラムからの破過曲線を測定したり、それと関連させて付着状態を観察することにより、コロイドの移行挙動を総括して評価した研究例は見られない。ここでは、溶液のイオン強度、流速、コロイド濃度および亀裂の表面粗さを変化させ、コロイドの移行挙動に及ぼす影響を確認するとともに、コロイドの亀裂表面での付着状態を走査型電子顕微鏡（SEM）によって確認することを目的とする。

## 2.2 試験方法

### 2.2.1 試験溶液の調製

送液するコロイド分散溶液には、分散安定性が高いこと、粒径が均一であることおよび形状が球形のため SEM による観察が容易であることを考慮して、市販の合成コロイドであるポリスチレンラテックスコロイド（粒径：309nm，日本合成ゴム製：STADDEX）を用いた。この粒子の表面にはサルフェート基が存在しており、したがって表面は負に帯電している（ゼータ電位：-50mV 程度）。ポリスチレンラテックスコロイドは、濃度を 5mg/L (3.0E+8 個/mL 相当)ないし 25mg/L(1.5E+9 個/mL 相当)に調製して用いた。コロイド溶液の調製には、蒸留水ないし 1E-3M NaNO<sub>3</sub> 水溶液を用いてイオン強度を調整した。

またコロイド溶液の送液とは別に、水の流れを模擬するためのトレーサー試験を実施した。この試験では、亀裂表面への非収着性のイオンである I<sup>-</sup> (1E-4M NaI 水溶液として使用) をトレーサーとして用いた。

### 2.2.2 カラム装置の構成

人工模擬亀裂媒体を用いたカラム試験の装置の構成を図 2.1 に示す。亀裂性媒体として、組成的かつ形状的にも均一であると見なせ、また表面観察や加工の利便を考慮してアクリル樹脂板を用いた。アクリル板の表面もポリスチレンラテックスコロイドと同様に、電気的には負に帯電しており（ゼータ電位：-25mV 程度）、したがって静電的な作用によってコロイドがアクリル板の表面に急速に付着することはないと考えられる。

アクリル板の表面の平滑状態を保持したまま、2枚のアクリル板の間に、厚さ 1mm のゴム板をスペーサーとして挟み固定した。スペーサー内部には、長さ 30cm および横幅 10cm の空間が設けられており、亀裂幅 1mm を想定した平行平板状の模擬亀裂を構成した。したがって、この亀裂の亀裂容積はほぼ 30mL と見なせる。このアクリルカラムを鉛直に固定し、下端と上端の中心部にそれぞれ 1ヶ所づつ、カラムへの流入口と流出口を設けた。

装置全体の構成は、試験溶液の貯蔵タンク、溶液を送液するチューブポンプ、アクリルカラム本体、流出液を採取するサンプルコレクターおよびそれらを連結するチューブ類から成る。チューブ内容積などのデッドボリュームはおよそ 1mL ほどであり、亀裂容積と比較して極力小さくなるようにレイアウトした。

亀裂表面の粗さをパラメーターにした試験では、平滑状態のアクリル板に対し、研磨紙（#60）を用いて研磨処理を行い、亀裂の両表面ともに磨ききずを設けた状態で試験を実施した。このアクリル板の亀裂表面の粗さについては、非接触 3次元形状測定装置（レーザー式変位測定装置，三鷹光器製）を用いて測定した。

### 2.2.3 カラム試験の手順

カラム装置を組立てた後、まずコロイドを含まない試験溶液（蒸留水ないし  $1\text{E-}3\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  水溶液）を送液して、アクリルカラムの内部に予め試験条件のイオン強度の溶液を充填した。その後、チューブポンプの吐出量を制御し、試験条件の送液量になるように調整した。試験流量は、 $5 \sim 7\text{mL/hr}$ （亀裂内に均一な流速を仮定した場合、流速  $5 \sim 7\text{cm/hr}$  相当）、および  $25\text{mL/hr}$ （同様に、 $25\text{cm/hr}$  相当）とした。流量調整後、貯蔵タンクの溶液をコロイド溶液に換えて、このときよりカラム試験を開始した。

カラムより流出してくる溶液は、経時的にサンプルコレクターに設置した試験管に採取した。流出液中のコロイドの濃度は、紫外可視吸収スペクトル分析（UV-VIS、日立製作所製：U-3300）で測定した。コロイドの測定に用いた波長は  $270\text{nm}$  とした。

また、水の流れを確認するトレーサー試験についても同様の手順で実施した。この試験では、 $1\text{E-}4\text{M}$   $\text{NaI}$  水溶液を  $6\text{mL/hr}$ （流速  $6\text{cm/hr}$  相当）の流量で送液した。I<sup>-</sup>の濃度も同様に UV-VIS で測定した。測定に用いた波長は  $226\text{nm}$  とした。

### 2.2.4 亀裂表面の観察試験

コロイドの破過挙動の確認試験とは別に、走査型電子顕微鏡（SEM、トプコン製：DS-130L）を用いて、アクリル板の亀裂表面へのコロイドの付着状態を観察するためのカラム試験を実施した。

この試験でのアクリルカラムの構成を図 2.2 に示す。破過挙動の確認試験と同寸法の平行平板状のカラムを作製したが、亀裂表面の粗さがコロイドの付着挙動に与える影響を比較するために、片方のアクリル板の表面のみ、研磨紙（#60）を用いて研磨処理を行った。ここでの処理の方法は 2.2.2 の手法と同様である。

カラム試験の手順と同様に、イオン強度を  $1\text{E-}3\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  水溶液で調整した、濃度  $25\text{mg/L}$  のポリスチレンラテックスコロイド溶液を、流量  $7\text{mL/hr}$ （流速  $7\text{cm/hr}$  相当）の条件で送液した。ただし、コロイドがカラムを破過する途中の段階で、平滑および磨ききずのある両表面への付着状態を調べるために、コロイドの送液量を制御した。付着初期の段階を調べる試験ではコロイドの送液量を約  $90\text{mL}$ （亀裂容積の 3 倍）とし、中期の段階を調べる試験では送液量を約  $300\text{mL}$ （亀裂容積の 10 倍）として、計 2 回のカラム試験を行った。

両者の試験とも、所定量のコロイドを送液した後、ポンプ流量を保持したまま、コロイドを含まない  $1\text{E-}3\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  水溶液を送液した。排出される溶液中のコロイド濃度が、UV-VIS において検出下限以下になったのを確認した後、同一のポンプ流量のまま、カラム内に残留している  $1\text{E-}3\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  水溶液についても排水した。これはコロイドが付着したときの模擬亀裂内の条件（流速、イオン強度）を極力擾乱させずに、亀裂に付着していない溶液中のコロイドを除去するための操作である。

2回のカラム試験ではともに、模擬亀裂内のコロイドを排出した後、カラムを分解し、観察表面を養生しながら、観察用試料(約15mm角)の切り出しを行った。切り出し位置は、平滑および磨ききずのあるアクリル板のいずれも、カラムの流入口および流出口近傍の2ヶ所とした。ここでは観察用試料の呼称を、S-1, S-2, R-1 および R-2 とした(図2.2参照)。

## 結果と考察

### 2.3.1 コロイド移行へのイオン強度の影響

図 2.3 に、送液するコロイド溶液の濃度を 25mg/L、流速を約 6cm/hr としたときの、異なるイオン強度におけるコロイドの破過曲線を示す。また、非収着性のトレーサーの移行挙動も図示する。

NaNO<sub>3</sub> が添加されていないコロイドは、I と同様の移行挙動を示した。両者とも亀裂容積とほぼ同量の溶液を送液した段階で、流出液と流入液の濃度比 ( $C/C_0$ ) がほぼ 1 に達しており、アクリル亀裂表面へのイオンの収着や、コロイドの付着はほとんど起きていないことがわかる。

一方、1E-3M NaNO<sub>3</sub> 水溶液としてイオン強度を調整したときの破過曲線は、 $C/C_0=0.6$  程度までは濃度が急激に増加するが、その後曲線の傾きは減少し、次第に  $C/C_0=1$  に近づく傾向を示している。この試験結果は、コロイドが  $C/C_0=1$  として完全に破過するまでに、一部はアクリル亀裂表面に付着して捕捉されたことを意味する。以下には、このコロイド移行のイオン強度依存性についての理論的考察を行う。

コロイド化学における D.L.V.O.理論[8, 9]によればコロイド系の安定性は、2つの表面が接近して、それらの電気二重層が重なる際に生じる静電的反発ポテンシャルと London-van der Waals 引力ポテンシャルの和から表される全ポテンシャルのエネルギー障壁によって規定される[10]。本試験で用いた、ポリスチレンラテックスコロイドおよびアクリル板の表面は、ともに負に帯電しており、静電的反発ポテンシャル(斥力)が作用している。溶液のイオン強度が増加すると、この電気二重層の厚さが減少し、静電的反発ポテンシャルも減少することになる。一方、London-van der Waals 引力ポテンシャルは、イオン強度の影響を受けないので、イオン強度の増加に伴い、両ポテンシャルエネルギーの和で表されるエネルギー障壁は減少するものと評価される。2つの表面の接近を妨げるエネルギー障壁が減少すると、コロイドがそれを乗り越える確率頻度が増加するために、結果的にコロイドは固相表面に付着しやすくなると説明される。以下において、コロイド固相表面間相互作用ポテンシャルを求めることにより、エネルギー障壁について議論する。

表面間距離が  $h$  である球状コロイド - 固相平面間では、コロイド - 固相表面間の相互作用ポテンシャルは、London-van der Waals 相互作用ポテンシャル  $f_V$  と電気二重層相互作用ポテンシャル  $f_E$  の和として、以下のように求められる[11, 12]。

$$f_V = -\frac{A}{6} \left[ \frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln \left( \frac{h}{h+2a} \right) \right] \quad (2.1)$$

$$f_E = \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r k T}{k^2} (\Phi_1^2 + \Phi_2^2) \left[ \frac{2\Phi_1 \Phi_2}{\Phi_1^2 + \Phi_2^2} \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-kh)}{1 - \exp(-kh)} \right\} + \ln \{ 1 - \exp(-2kh) \} \right] \quad (2.2)$$

$$k^2 = \frac{2e^2n}{ekT} \tag{2.3}$$

$$\Phi = \frac{ey}{kT} \tag{2.4}$$

ここで，

- A : ハマカー定数 [J]      a : コロイド半径 [m]
- h : コロイド - 固相表面間距離 [m]
- n : イオンの数密度 [m<sup>-3</sup>]      k : ボルツマン定数 1.381E-23 [J K<sup>-1</sup>]
- T : 温度 [K]      e : 電子電荷の絶対値 1.602E-19 [C]
- : 水の誘電率 [C<sup>2</sup> J<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>]      y : 表面電位 [V]
- 添字 1, 2 : コロイド , 固相

であり，添字の 1, 2 はそれぞれコロイドと固相表面を示している。

ここでハマカー定数には，水を媒質として隔てたアクリル - ポリスチレン間相互作用に対する値として，以下のように評価した値を用いた。ハマカー定数の理論的計算における微視的近似[13]で得られる，アクリル，ポリスチレン，水のそれぞれの真空中でのハマカー定数を A<sub>11</sub>, A<sub>22</sub>, A<sub>33</sub> とすると，水を媒質として隔てたアクリル - ポリスチレン間相互作用に対するハマカー定数は，

$$A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \tag{2.5}$$

と表される。これをもとにハマカー定数は 3.2E-20J とした。

イオン強度については，カラム試験を行った条件と同様とし（蒸留水をコロイドの溶媒とした場合については，イオン強度が 1E-7M であると仮定），表 2.1 に示したそれぞれのイオン強度におけるゼータ電位の実測値を表面電位の値として用いた。

表 2.1 コロイドとアクリルのゼータ電位

NaNO <sub>3</sub> 濃度	コロイド (mV)	アクリル (mV)
1E-3M	-47.1	-23.8
1E-7M	-55.8	-29.8

図 2.4 に，ポリスチレンラテックスコロイドとアクリル表面とを想定したポテンシャル曲線の計算結果を示す。この理論では，ポテンシャルの障壁が 15kT よりも大きい場合は，静水系でコロイドは安定に分散するとされている。今回の試験条件でのポテンシャル障壁はこの値よりも大きいので，コロイドは急速にアクリル表面に付着しないと解釈される。これは非収着性の I と同様に，亀裂表面に付着せずに速やかにコロイドの破過が始まるという試験結果とも整合すると考える。ただし，コロイドはブラウン運動をしているため，

広がりのある運動エネルギー分布を持っていることや、カラム試験は流水系の試験であり、移流の影響を受けることによって、一部のコロイドはポテンシャル障壁を越えて付着に寄与するものと考えられる。また  $\text{NaNO}_3$  の濃度が  $1\text{E-}7\text{M}$  から  $1\text{E-}3\text{M}$  に増加することを想定すると、ポテンシャル障壁は約  $150\text{kT}$  減少する。したがって、この理論からはイオン強度の増加により一部のコロイドはポテンシャル障壁を越えて、固相表面に付着しやすくなると解釈され、本試験においてイオン強度が大きい条件のとき、一部のコロイドがアクリル亀裂表面に付着した傾向を支持しているものと考えられる。

### 2.3.2 コロイド移行への流速の影響

図 2.5 に、送液するコロイド溶液の濃度を  $25\text{mg/L}$ 、溶液のイオン強度を  $1\text{E-}3\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  水溶液で調整したときの、異なる流速におけるコロイドの破過曲線を示す。また非収着性のトレーサーの移行挙動も図示する。

流速  $5\text{cm/hr}$  での試験結果は、図 2.3 でのイオン強度  $1\text{E-}3\text{M}$  のそれと同じである。亀裂内の平均流速を  $25\text{cm/hr}$  まで増加させたことにより、破過曲線は  $C/C_0=0.8$  程度まで急激に増加した。またその後の曲線の傾きが減少し、次第に  $C/C_0=1$  に近づく傾向はいずれの流速条件でも共通している。

両者の破過曲線より、流速を増加させたことにより、アクリル亀裂表面への付着量が減少したことが認められた。これはコロイドの固相への付着挙動に流速が影響していることを示しており、流速が大きい程、コロイドが付着しにくい（流速が大きい程、亀裂内でのコロイドの滞留時間が短くなる時間的影響）あるいはいったん付着したコロイドが脱離しやすくなることが推察される。

特に流速  $25\text{cm/hr}$  の試験結果では、亀裂容積の 2 倍に相当する流出量を境にして、破過曲線の傾きが明瞭に減少することが確認された。これより流出初期の  $C/C_0$  が急激に増加する段階と、その後続く比較的緩やかな  $C/C_0$  の増加の段階とでは、メカニズムの異なる付着プロセスが関与していることが推測される。したがって、コロイドの移行挙動を説明するためには、いくつかの段階的な付着プロセスを想定する必要があることが示唆された。

### 2.3.3 コロイド移行へのコロイド濃度の影響

図 2.6 に、送液する溶液のイオン強度を  $1\text{E-}3\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  水溶液で調整し、流速が約  $6\text{cm/hr}$  としたときの、異なるコロイド濃度における破過曲線を示す。また、非収着性のトレーサーの移行挙動も図示した。

コロイド濃度  $25\text{mg/L}$  での試験結果は、図 2.3 でのイオン強度  $1\text{E-}3\text{M}$  のそれと同じである。 $C/C_0=0.6$  程度までの破過曲線の急激な増加は、いずれのコロイド濃度の試験でも同様であるが、コロイド濃度を  $5\text{mg/L}$  まで減少させた場合は、その後の曲線の傾きはさらに緩やかになる傾向が確認された。その結果、亀裂容積の 15 倍に相当する流出量以降では、破過曲線は  $C/C_0=0.8$  近辺でほぼ定常化する傾向が見られた。

コロイドの付着可能な亀裂表面の容量（付着するサイトの数）は無限ではないと考えられるので、これらのサイトが全てコロイドで占有されたときに、流出液のコロイド濃度は

最終的には  $C/C_0 = 1$  に達すると考えられる。図 2.6 におけるコロイド濃度 25mg/L での試験結果はこれに該当すると考えられる。

一方、コロイド濃度 5mg/L での試験の場合は、カラムに流入しているコロイドに対して、常にほぼ一定量のコロイドがアクリル亀裂表面に付着していると考えられる。コロイド濃度が低い試験条件では同じ容量の溶液を送液しても、亀裂表面へ付着するコロイドの絶対数は減少すると考えられる。このようにコロイド濃度が低いときは、亀裂表面上の付着サイトがコロイドによって占有されにくいので、結果としてコロイドの付着が流出の後期まで持続し、破過曲線が  $C/C_0 = 1$  以下で推移することが推測される。

#### 2.3.4 コロイド移行への亀裂表面粗さの影響

球状のポリスチレンラテックスコロイド(粒径 309nm)の大きさと比較して、アクリル板の表面は凹凸はほとんど確認されず、ほぼ平らな平面であると見なせる。(後述の表面観察で詳述する。) しかしながら、実際の岩石中の亀裂はこのような平面状態を有しておらず、したがって形状的な不均一性がコロイド移行に及ぼす影響を確認することは重要であると考えられる。そこでここでは、アクリル板に研磨処理を施した磨ききずを設けた表面を試験に供し、形状的な不均一性がコロイドの移行に及ぼす影響について検討を行った。

表面粗さについて、3次元形状測定装置で評価した結果を表 2.2 に示す。これより、研磨処理を施したアクリル板については、平均しておおよそ 2  $\mu\text{m}$  程度の凹凸があると見なされる。

表 2.2 研磨処理したアクリル板の表面粗さ\*1

算術平均粗さ*2	(カットオフ値*3)	(評価長さ*4)
2.3 $\mu\text{m}$	2.5mm	22.5mm

\*1) JIS B 0601 に準拠して算出またカットオフ値と評価長さも併記する。

\*2) 評価対象とする全ての凹凸(変位)に対し算術平均を算出したもの。

\*3) 表面のうねり成分を除去するための波長を表すパラメータ。

\*4) 表面粗さの評価に用いる表面寸法。

図 2.7 に、コロイド濃度を 25mg/L、イオン強度を 1E-3M  $\text{NaNO}_3$  水溶液で調整したときのコロイドの破過曲線を示す。凡例における"Smooth"は両面とも平滑状態のカラムを、また"Rough"は両面とも研磨処理をしたカラムを使用したことを意味する。両者の試験では流速が多少異なるものの、破過曲線としては大きな相違は確認されない。

図 2.8 に、コロイド濃度を 5mg/L、イオン強度を 1E-3M  $\text{NaNO}_3$  水溶液で調整したときのコロイドの破過曲線を示す。凡例における"Smooth"と"Rough"は上記と同様である。いずれの試験でも、破過曲線は  $C/C_0 = 0.6$  程度までは急激に増加し、その後の曲線の傾きは緩



やかになる。その結果，亀裂容積のおおよそ5倍に相当する流出量以降では，破過曲線は  $C/C_0=0.6$  0.8 近辺で推移し，僅かずつしか  $C/C_0$  の増加は見られなかった。この現象も "Smooth"と"Rough"で同様であり，コロイド濃度が低いときの移行の遅延傾向（コロイド濃度依存性）は，凹凸を設けたカラムにおいても確認された。

しかしながら両者の破過曲線から判断すると，凹凸を設けたカラムの方が，コロイドの付着が多少起こりやすい傾向が認められる。これはコロイド濃度が高い図 2.7 の試験では認められなかった傾向である。2.3.3 の考察で言及したように，コロイド濃度が高い条件では，短期間でコロイドの付着し得るサイトが占有されてしまうので，亀裂表面の僅かな特性の相違に起因するコロイドの付着挙動の相違が発現しないことが考えられる。

このように，亀裂表面の粗さがコロイドの移行挙動に及ぼす影響については，コロイド濃度（あるいはイオン強度や流速といった他の試験条件にも依存して）によって，発現の程度が異なることが推察され，なお今後の検討を要する。しかしながら，図 2.7 および図 2.8 の結果から判断すると，今回試験条件として用いたコロイド濃度（5mg/L 25mg/L の範囲）では，ここで施した程度の表面形状の不均一性（数  $\mu\text{m}$  程度の凹凸が存在する）によって，コロイドの移行挙動に変化が生じないか（図 2.7），生じてもコロイドの付着量の相違として破過曲線上で  $C/C_0=0.1$  程度あること（図 2.8）が確認された。

### 2.3.5 亀裂表面の観察結果

亀裂表面を SEM で観察するために実施したカラム試験では，破過の途中段階でのコロイドの付着状態を調べるために，コロイド溶液を約 90mL（亀裂容積の約3倍）ないし約 300mL（亀裂容積の約10倍）を送液した。破過曲線を図 2.9 に示す。

凡例における "Smooth" は両面に平滑なアクリル板を用いたことを，また "Smooth+Rough" は平滑および研磨処理を施したアクリル板を，それぞれ片面に用いて試験したことを意味する。2.3.4 での試験・検討より，コロイド濃度を 25mg/L として設定した試験については，研磨処理を施したカラムはコロイド移行に影響を与えないことが確認されているので，両面に平滑なアクリル板を用いた試験結果も参照のため併記した（図 2.3 の破過曲線を引用）。これら3系列の試験は送液量は異なるものの，ほぼ同条件で試験を行っていると思なされる。また，凡例の "3 pore volumes" および "10 pore volumes" は，それぞれ送液したコロイド溶液の液量を表す。

図 2.2 に示すカラム構成で実施したアクリル表面の観察結果を図 2.10 図 2.13 に示す。図 2.10 には，亀裂容積の3倍相当のコロイド溶液を送液したときの，平滑なアクリル板の表面を（流入口近傍が S-1，流出口近傍が S-2），また図 2.11 には，同じ試験における研磨処理を施したアクリル板の表面を（流入口近傍が R-1，流出口近傍が R-2）それぞれ示す。一方，図 2.12 および図 2.13 は，それぞれ付着の中期の状態を確認するための亀裂容積の10倍に相当するコロイド溶液を送液した試験での観察結果である。

SEM による観察結果より、平滑なアクリル板の表面は球状のポリスチレンラテックスコロイド(粒径 309nm)の大きさと比較して、表面に凹凸は観察されず、コロイドに対しほぼ平滑であると見なされた。一方、研磨を施した表面は、磨ききずによる顕著な凹凸が観察された。3次元形状測定による算術平均値としての表面粗さは2  $\mu\text{m}$ 程度であったが、SEM で観察された凹凸は極めてばらついており、実際はそれよりも大きいものや小さいものも存在する、複雑で不均一な表面形状を有することが認められた。

初期の段階では、図 2.10 の S-2 の試料のように、一部コロイドの付着密度が比較的高い領域が見受けられたが、ほとんどのコロイドは表面に均一に分散して付着していた。また、平滑な表面と凹凸の表面とでは、明らかな付着量の相違は見られなかった。一方、中期の段階では、コロイドが均一に分散して付着している表面が観察される反面、図 2.12 の S-2 や図 2.13 の R-1 に見られるように、表面の粗さに係わらず密集して付着している状態も観察された。付着初期の段階では観察されなかった密集したコロイドが、中期の段階では確認されたことより、付着したコロイド自体がその後続くコロイドの付着を誘発するようなメカニズムも想定され得る。このようにアクリル板のような材質的に均質な媒体を用いても、コロイドが密集する付着性の強い領域を形成することが認められた。

以上の観察結果から、コロイドの大きさと比較して、はるかに大きな凹凸を有する亀裂表面の粗さについては、コロイドのアクリル亀裂表面への付着挙動に顕著な影響を及ぼさないことが確認された。ただし、コロイドと同程度の大きさの微細な凹凸の影響や、あるいは初期に付着したコロイド自体がその後のコロイドの付着に及ぼす影響なども考えられるので、コロイドの不均一な付着メカニズムの詳細な解明はなお検討を要する。

2.3.2 の考察で、試験条件によっては、ある流出量を境にしてコロイドの破過曲線の傾きが明瞭に変化し、流出初期の急激な  $C/C_0$  の増加の段階と、その後続く比較的緩やかな増加の段階とでは、付着のメカニズムが異なることが示唆されたが、SEM による観察結果はこの破過挙動に対する考察を支持するものである。すなわち、

破過曲線において、 $C/C_0$  が急激に増加する流出初期の段階では、コロイドはアクリル亀裂表面に、均一に分散して付着している。

その後、破過曲線の傾きが緩やかになる流出中期以降の段階では、コロイドがアクリル亀裂表面に分散して付着するだけでなく、一部は密集して付着した。この段階では、いくつかの付着のメカニズムが並立して進行していることも考えられ、結果として不均一な付着形態が観察された。

と考察される。

## 2.4 本章のまとめ

均質な人工材料（アクリル板）を用いて平行平板カラムを作製し，この模擬亀裂中でのポリスチレンラテックスコロイド（粒径 309nm）の移行挙動を調べた。コロイドの移行は，溶液のイオン強度，流速，コロイド濃度の影響を受け，試験条件によってはコロイドの亀裂表面への付着に起因する移行の遅延が確認された。また，数  $\mu\text{m}$  程度の凹凸を亀裂表面に設けることにより，形状的な不均一性がコロイドの移行に与える影響についても検討したが，ここで処理した程度の表面粗さでは移行挙動に大きな相違は見られなかった。

コロイドが破過する際の，アクリル亀裂表面でのコロイドの付着状態を SEM で観察した。 $C/C_0$  が急激に増加する流出初期の段階では，コロイドはアクリル亀裂表面に均一に分散した状態で付着し，その後，破過曲線の傾きが緩やかになる流出中期以降の段階では，一部のコロイドは密集した状態で付着することが観察された。これらのことより，コロイドの移行挙動においては，いくつかの段階的な付着プロセスを想定する必要があることが示唆された。

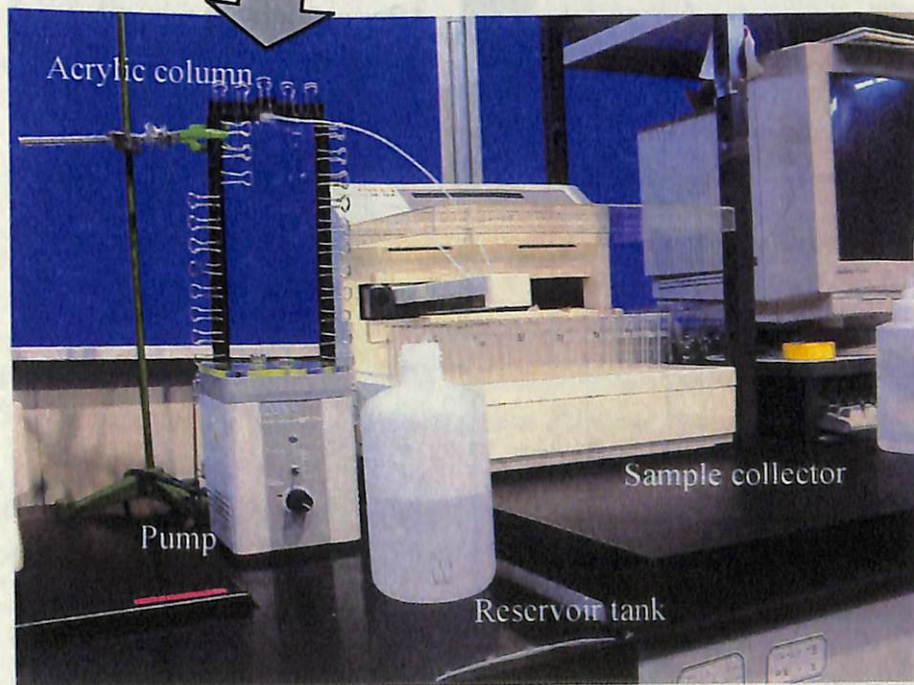
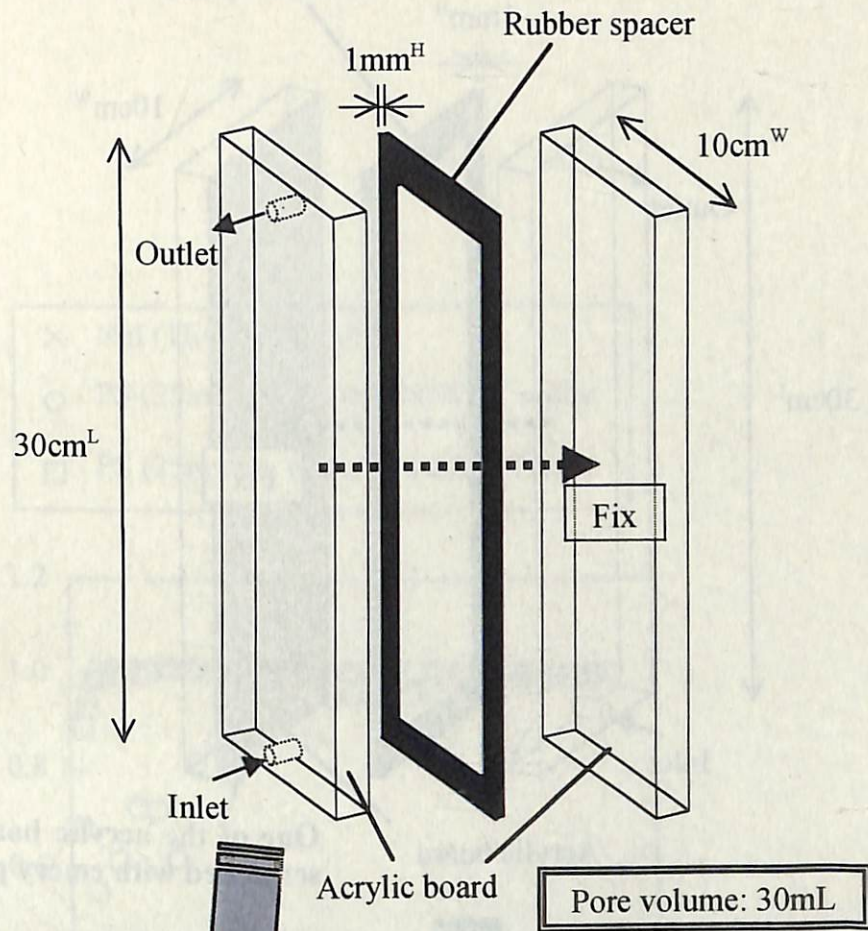


Figure 2.1 Experimental set-up of the acrylic column test

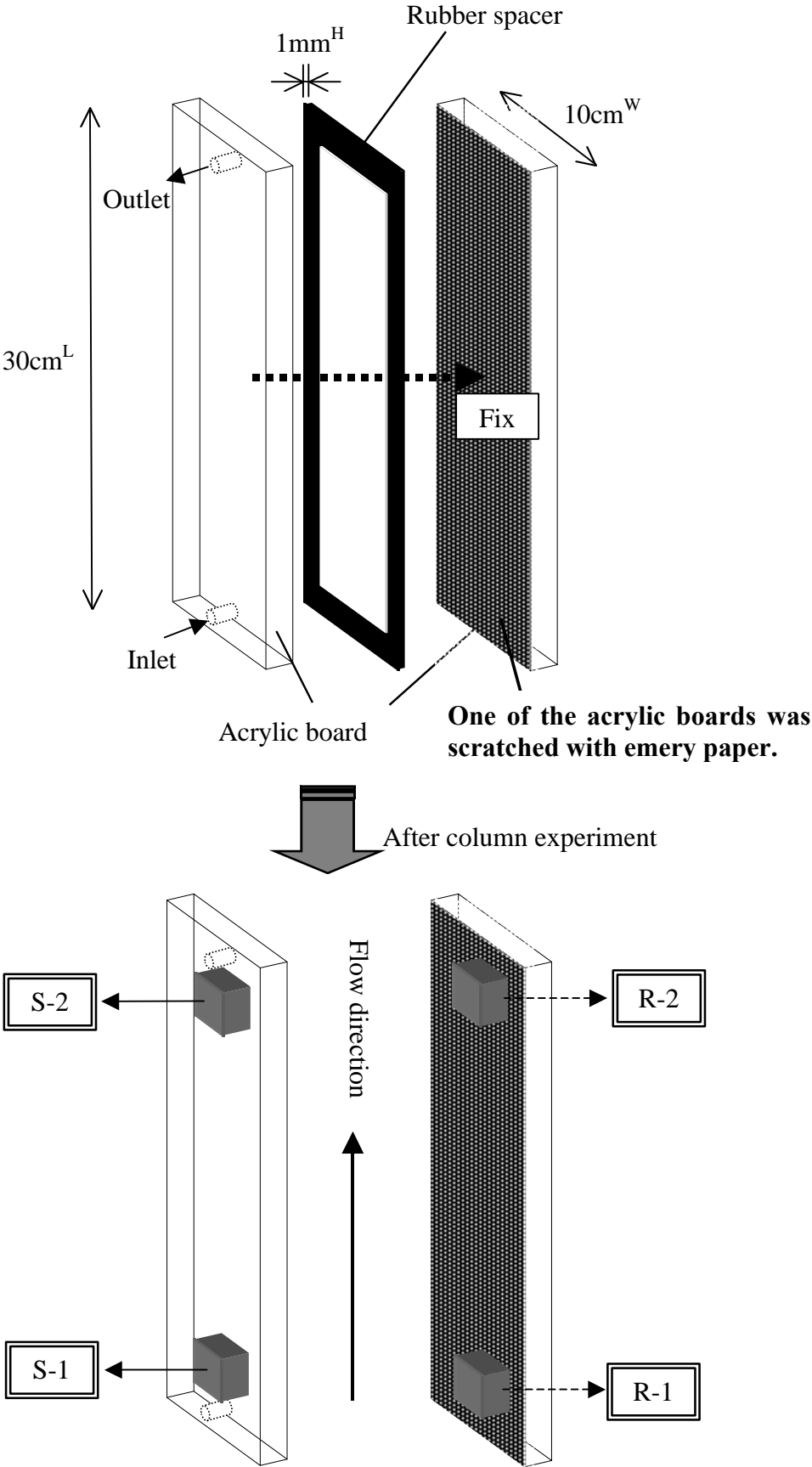


Figure 2.2 Experimental set-up of the acrylic column to observe the colloids deposited on the fracture surfaces

I	NaI (1E-4M), 6cm/hr
E	PS (25mg/L), 1E-3M NaNO <sub>3</sub> , 5cm/hr
G	PS (25mg/L), without NaNO <sub>3</sub> , 6cm/hr

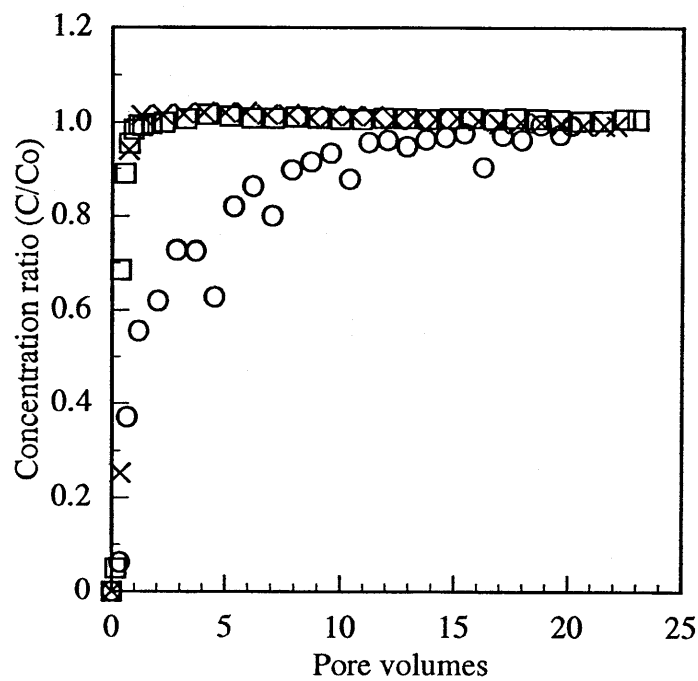


Figure 2.3 Breakthrough profiles of 309nm polystyrene latex colloids (PS) as a function of NaNO<sub>3</sub> concentration (Colloid conc.: 25mg/L)

Injection concentration (C<sub>0</sub>) : 25mg/L

Flow velocity : about 6cm/hr

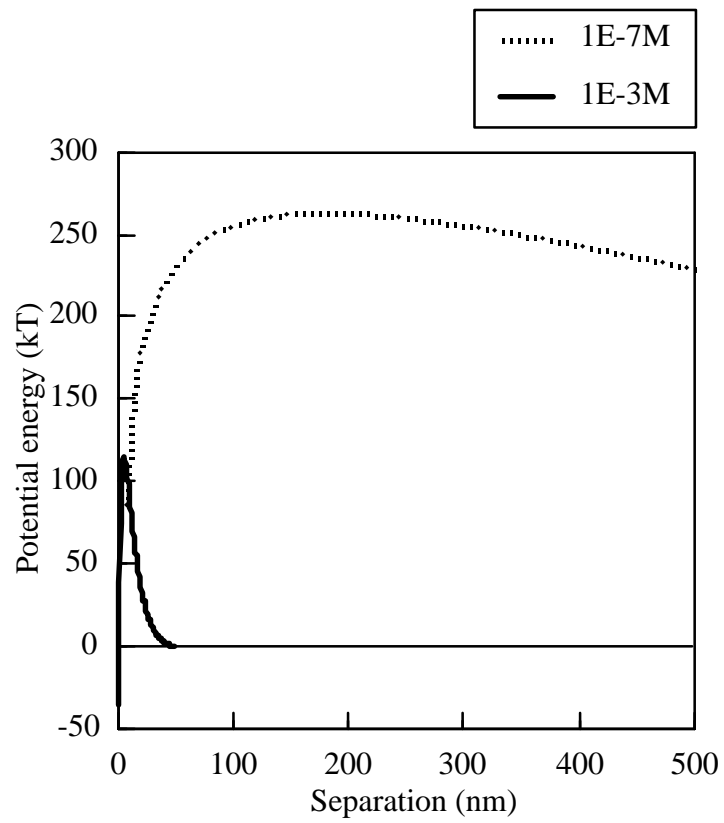


Figure 2.4 Interaction potential energy between the latex particle and the surface of acrylic fracture calculated by Eqs. (2.1) and (2.2)

I	NaI (1E-4M), 6cm/hr
E	PS (25mg/L), 1E-3M NaNO <sub>3</sub> , 5cm/hr
G	PS (25mg/L), 1E-3M NaNO <sub>3</sub> , 25cm/hr

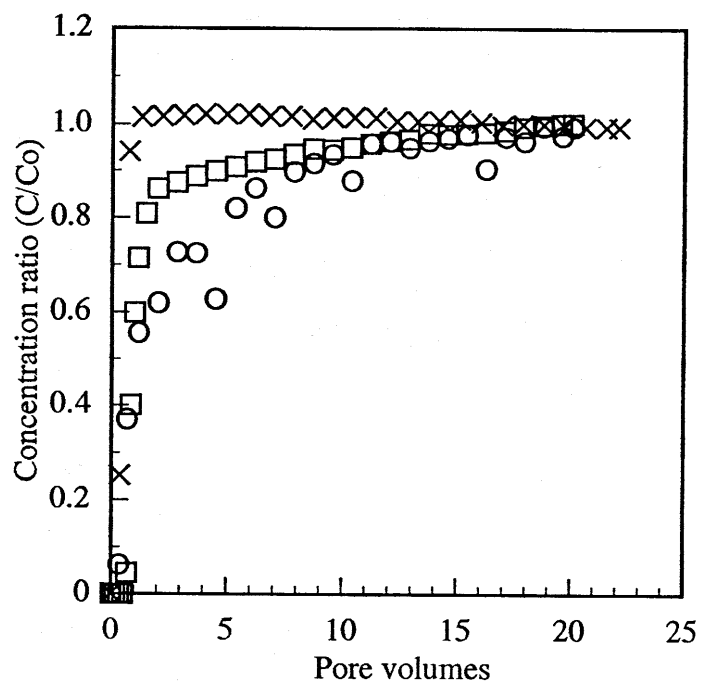


Figure 2.5 Breakthrough profiles of 309nm polystyrene latex colloids (PS) as a function of flow velocity

Injection concentration (C<sub>0</sub>) : 25mg/L  
 NaNO<sub>3</sub> concentration : 1E-3M



I	NaI (1E-4M), 6cm/hr
E	PS (25mg/L), 1E-3M NaNO <sub>3</sub> , 5cm/hr
G	PS (5mg/L), 1E-3M NaNO <sub>3</sub> , 6cm/hr

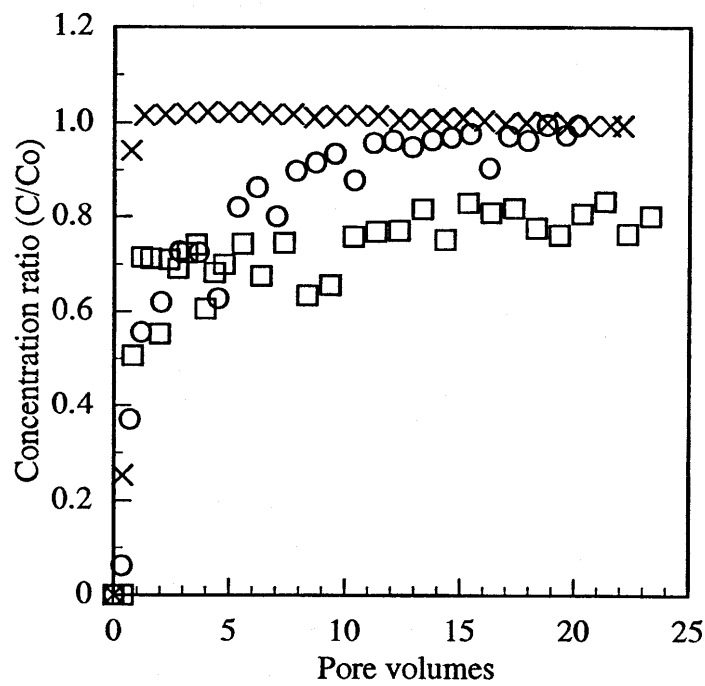


Figure 2.6 Breakthrough profiles of 309nm polystyrene latex colloids (PS) as a function of injection concentration (Co)

NaNO<sub>3</sub> concentration : 1E-3M

Flow velocity : about 6cm/hr

I	NaI (1E-4M), 6cm/hr, Smooth
E	PS (25mg/L), 1E-3M NaNO <sub>3</sub> , 5cm/hr, Smooth
G	PS (25mg/L), 1E-3M NaNO <sub>3</sub> , 7cm/hr, Rough(*)

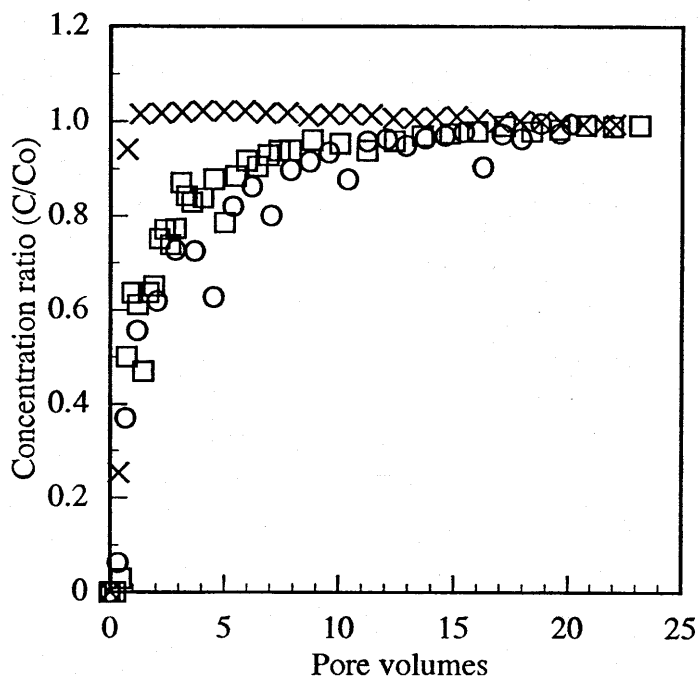


Figure 2.7 Breakthrough profiles of 309nm polystyrene latex colloids (PS) as a function of surface roughness of acrylic fracture (Colloid conc.: 25mg/L)

Injection concentration (C<sub>0</sub>) : 25mg/L  
 NaNO<sub>3</sub> concentration : 1E-3M

(\*) The surfaces of acrylic fracture were scratched with emery paper.  
 (Surface roughness: ave. 2E-6m)

I	NaI (1E-4M), 6cm/hr, Smooth
E	PS (5mg/L), 1E-3M NaNO <sub>3</sub> , 6cm/hr, Smooth
G	PS (5mg/L), 1E-3M NaNO <sub>3</sub> , 7cm/hr, Rough(*)

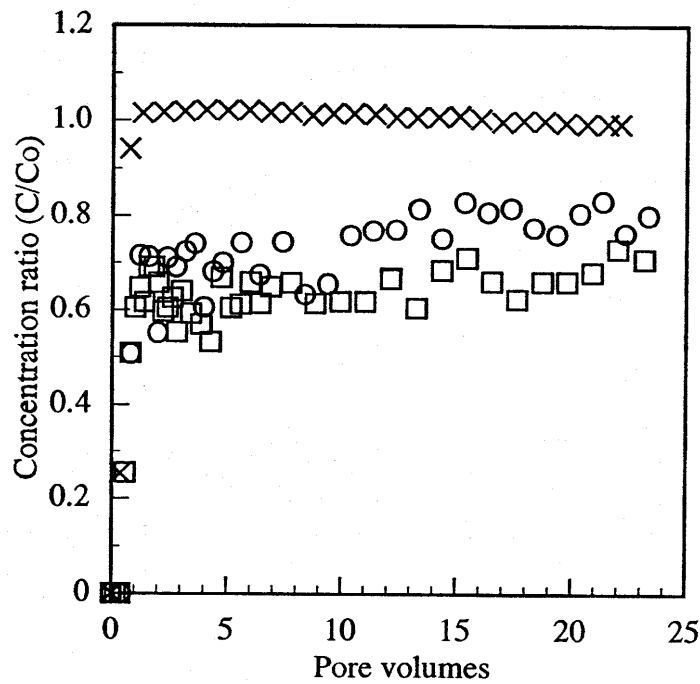


Figure 2.8 Breakthrough profiles of 309nm polystyrene latex colloids (PS) as a function of surface roughness of acrylic fracture (Colloid conc.: 5mg/L)

Injection concentration (Co) : 5mg/L  
 NaNO<sub>3</sub> concentration : 1E-3M

(\*) The surfaces of acrylic fracture were scratched with emery paper.  
 (Surface roughness: ave. 2E-6m)

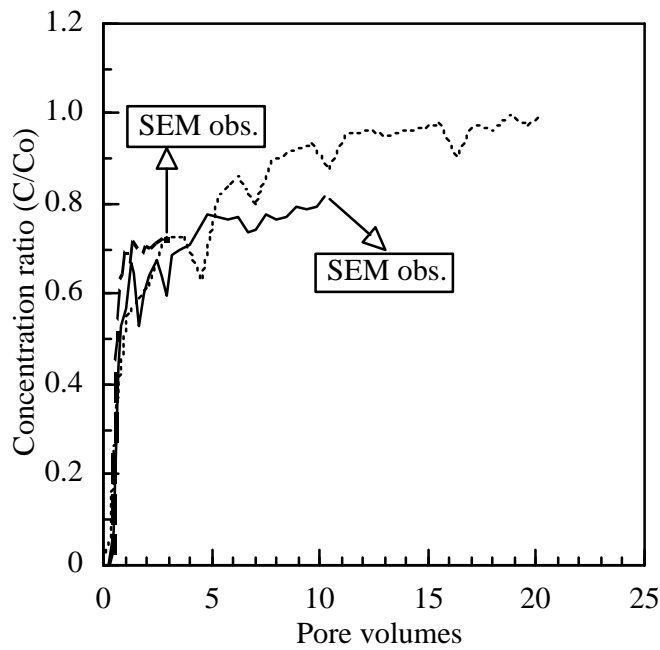
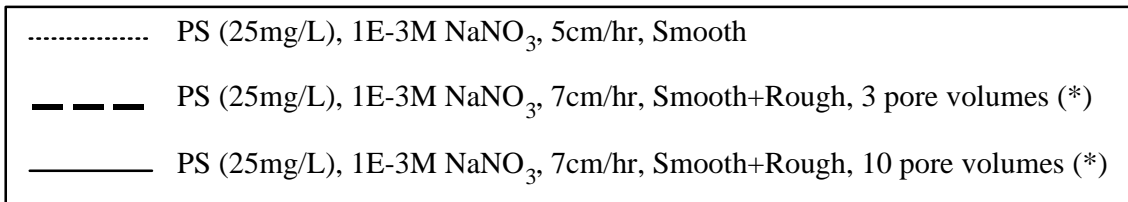
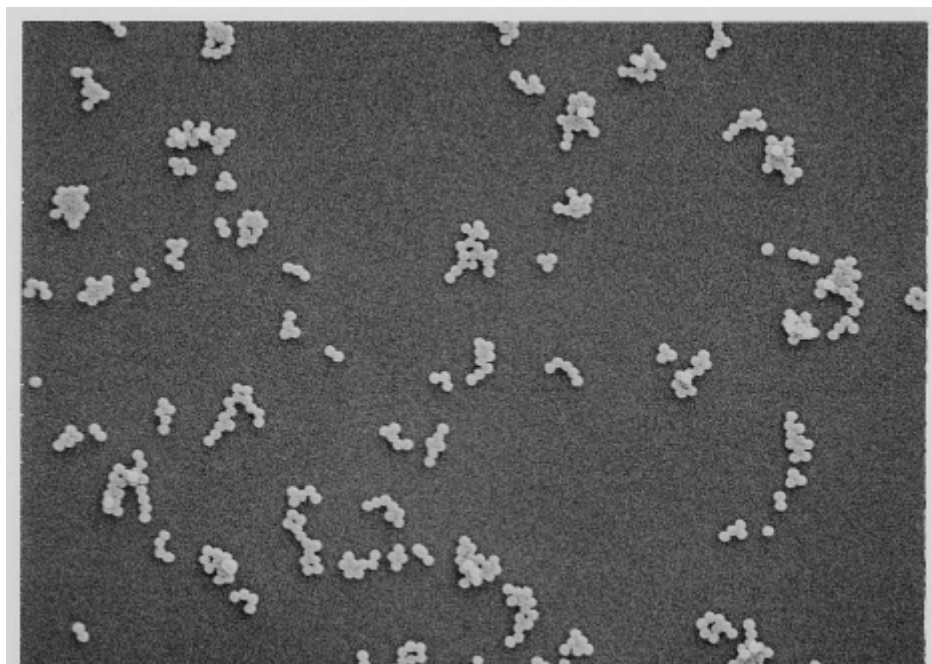


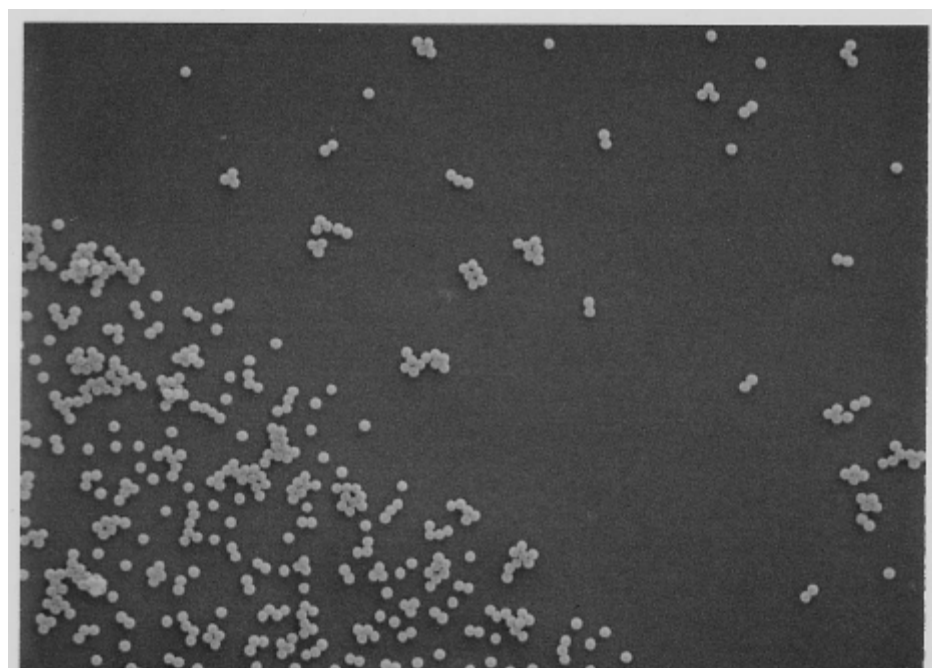
Figure 2.9 Column experiments with 309nm polystyrene latex colloids (PS) for observation of the fracture surfaces

(\*) Both smooth and rough surfaces of acrylic boards were used together. After transport experiments, the acrylic column was taken apart and the surfaces were observed by the SEM.



S-1 (Near the inlet)

— 2  $\mu$  m



S-2 (Near the outlet)

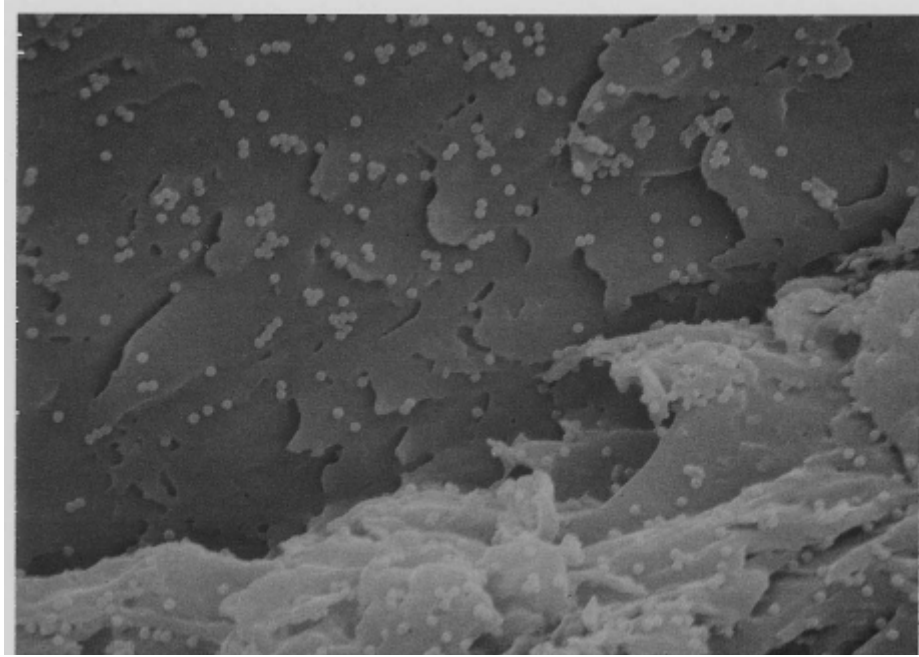
— 2  $\mu$  m

Figure 2.10 SEM images of polystyrene latex colloids on the smooth surface of acrylic fracture (Effluent volume: about 3 pore volumes)

Injection concentration of latex colloids : 25mg/L

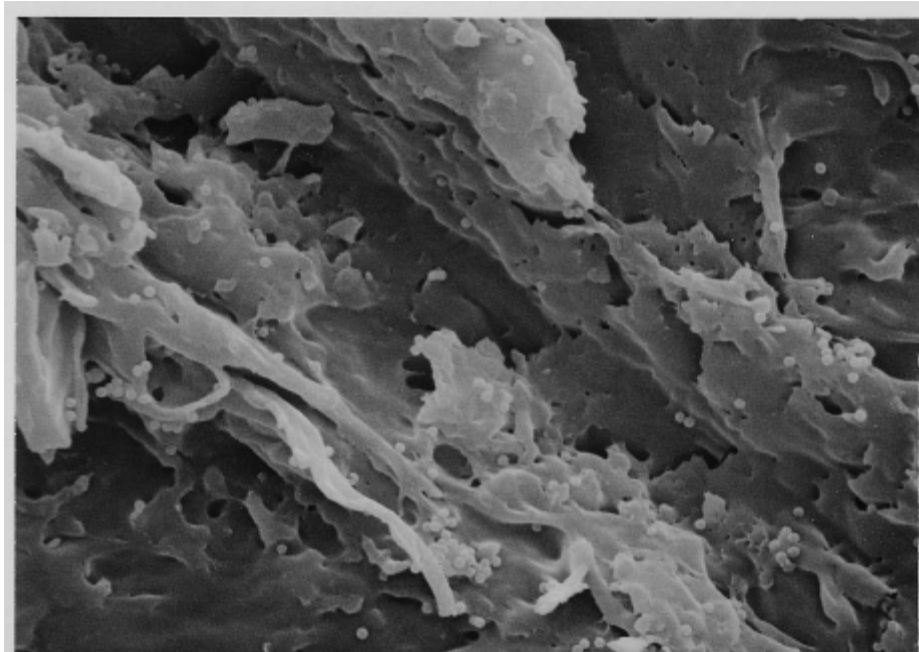
NaNO<sub>3</sub> concentration : 1E-3M

Flow velocity : 7cm/hr



— 2  $\mu$ m

R-1 (Near the inlet)



— 2  $\mu$ m

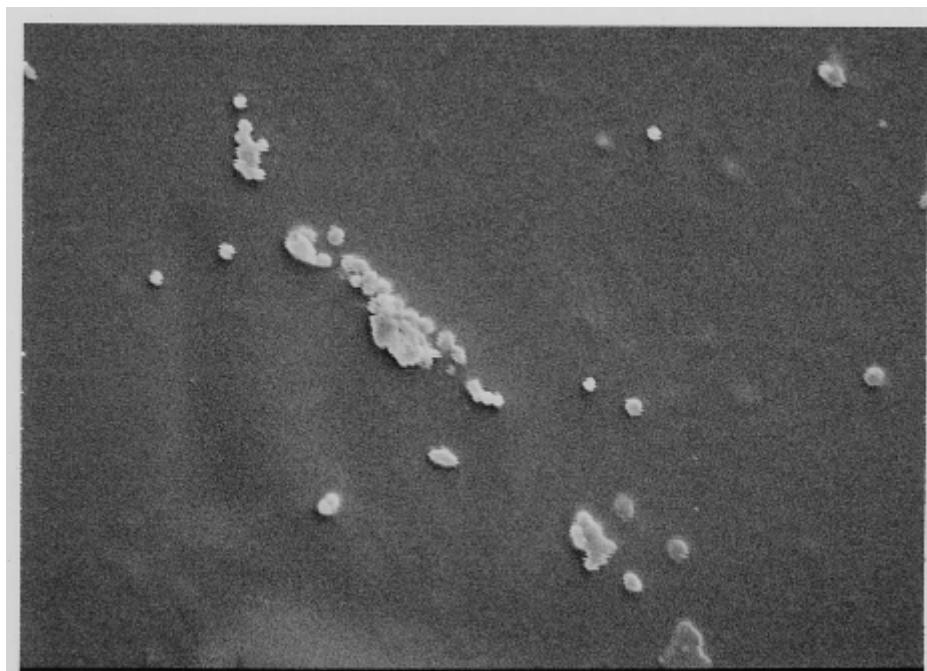
R-2 (Near the outlet)

Figure 2.11 SEM images of polystyrene latex colloids on the rough surface of acrylic fracture (Effluent volume: about 3 pore volumes)

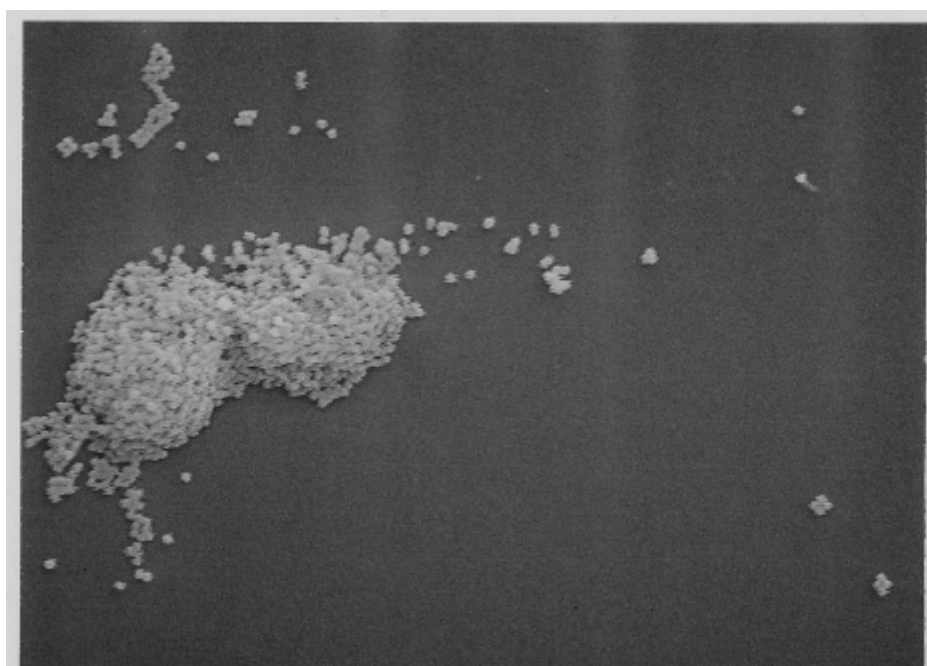
Injection concentration of latex colloids : 25mg/L

NaNO<sub>3</sub> concentration : 1E-3M

Flow velocity : 7cm/hr



S-1 (Near the inlet)



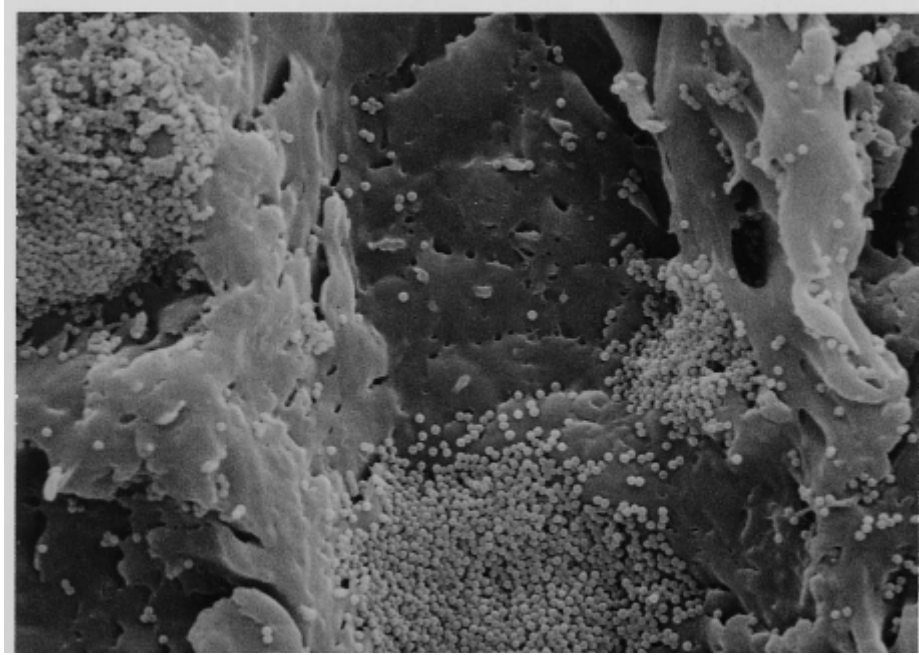
S-2 (Near the outlet)

Figure 2.12 SEM images of polystyrene latex colloids on the smooth surface of acrylic fracture (Effluent volume: about 10 pore volumes)

Injection concentration of latex colloids : 25mg/L

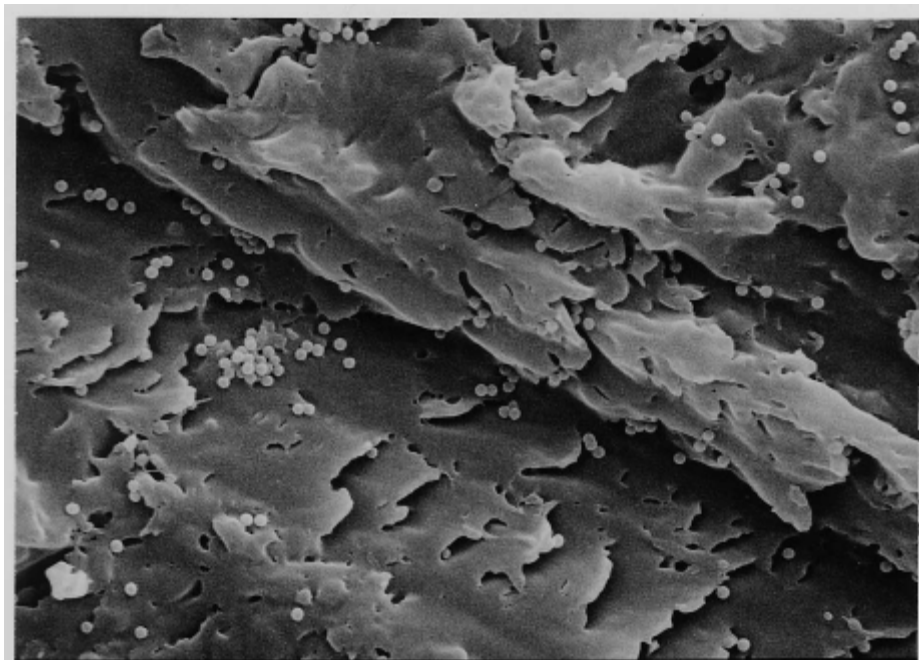
NaNO<sub>3</sub> concentration : 1E-3M

Flow velocity : 7cm/hr



— 2  $\mu$ m

R-1 (Near the inlet)



— 2  $\mu$ m

R-2 (Near the outlet)

Figure 2.13 SEM images of polystyrene latex colloids on the rough surface of acrylic fracture (Effluent volume: about 10 pore volumes)

Injection concentration of latex colloids : 25mg/L

NaNO<sub>3</sub> concentration : 1E-3M

Flow velocity : 7cm/hr



### 3. 亀裂岩石中でのコロイドの移行挙動の解明

#### 3.1 目的

本章では固相媒体として、実際の地下水環境下にある固相のように、表面の構成鉱物や表面形状の不均一性が大きく、高レベル放射性廃棄物処分場の母岩の候補の一つでもある花崗岩を用いた場合のコロイドの移行挙動を調べる。この岩石試料は、前章のカラム試験で用いたアクリル板の場合と同様の平行平板状模擬亀裂を有している。カラム試験とその後の模擬亀裂表面の SEM による観察を行い、溶液のイオン強度や流速、コロイド濃度といった要因をパラメーターとし、付着現象の解明を行う。

## 3.2 試験方法

### 3.2.1 試験溶液の調整

送液するコロイドとしては、前章の試験で用いたものと同様のポリスチレンラテックスコロイドを用いて、濃度も前章の試験と同様に 5mg/L (3.0E+8 個/mL 相当)ないし 25mg/L (1.5E+9 個/mL 相当)に調製して使用した。また、コロイド溶液の調製には、蒸留水ないし 1E-3, 1E-4, 1E-5M NaNO<sub>3</sub> 水溶液を用いてイオン強度を調整した。

水の流れを模擬するためのトレーサー試験についても前章と同様に、I<sup>-</sup> (1E-3M NaI 水溶液として使用) をトレーサーとして用いた。

### 3.2.2 カラム装置の構成

模擬亀裂を有する花崗岩充填カラムを用いたカラム試験の装置の構成を図 3.1 に示す。花崗岩は釜石鉱山産の栗橋花崗閃緑岩であり、直径 10cm、長さ 30cm および 15cm の円柱状のものである。本試験で用いた栗橋花崗閃緑岩については、鉱物組成として石英と斜長石を主要鉱物とし、他に黒雲母を含むことが報告されている[14]。

それぞれの岩体は縦方向に二等分割して、その切断面を研磨紙 (#200) を用いて研磨した。分割した岩体は、切断面間に厚さ 1mm のスペーサーを挟んでカラムに充填した。このようにしてカラムに充填した岩石試料には、前章のカラム試験で用いたアクリル板の場合と同様の平行平板状の模擬亀裂が存在することになる。

装置全体の構成は、試験溶液の貯蔵タンク、溶液を送液するチューブポンプ、花崗岩充填カラム本体、流出液のサンプルコレクターおよびそれらを連結するチューブ類から成る。デッドボリュームとして、チューブ内およびカラムの流入・流出口部でのフランジ内容積が存在し、これはおよそ 110mL 程度見積られる。破過曲線は積算流入量に対する流出液中濃度として表すが、送液を開始した初期段階ではこの容量に相当する未破過の過程が生じることが考えられる。

### 3.2.3 カラム試験の手順

以下のように、前章の試験と同様の手順によりカラム試験を行った。カラム装置を組立てた後、まずコロイドを含まない試験溶液 (蒸留水ないし 1E-3, 1E-4, 1E-5M NaNO<sub>3</sub> 水溶液) を送液して、花崗岩模擬亀裂の内部を予め試験条件のイオン強度の溶液で充填した。その後、チューブポンプの吐出量を制御して、試験条件の送液量になるように調整した。流量調整後、貯蔵タンクの溶液を 3.2.1 で調製したコロイド溶液に換えて、このときよりカラム試験を開始した。カラムからの流出液は前章の試験と同様に経時的に、サンプルコレクターの試験管で採取し、流出液中のコロイド濃度を UV-VIS により測定した。

コロイド溶液のイオン強度の影響を調べる試験では、流量を約 7mL/hr (亀裂内に均一な流速を仮定した場合、7cm/hr 相当) で一定として、溶媒が蒸留水ないし 1E-3, 1E-4, 1E-5M NaNO<sub>3</sub> 水溶液の場合について、長さが 30cm の岩体を充填した同一のカラムを使用した。なお、1E-3, 1E-4, 1E-5M NaNO<sub>3</sub> 水溶液を溶媒とした試験条件ではそれぞれ 2 回づつの試験を行った。

流速の影響を調べる試験では、イオン強度を 1E-4M で一定として、流量が約 8, 36, 70mL/hr (同様に 8, 36, 70cm/hr 相当) の場合について、長さが 30cm および 15cm の岩

体を充填したそれぞれ同一のカラムを使用した。

また、水の流れを確認するトレーサー試験についても前章の試験と同様に、 $1\text{E-}3\text{M}$  NaI 水溶液をコロイド溶液のイオン強度の影響を調べる試験では約  $7\text{mL/hr}$  の流量で、流速の影響を調べる試験では約  $8\text{mL/hr}$  あるいは約  $70\text{mL/hr}$  の流量で送液した。

以上の試験ではコロイド濃度は  $25\text{mg/L}$  としたが、コロイド濃度の影響を調べる試験では  $5\text{mg/L}$  の場合についてもカラム試験を行った。なお、イオン強度と流量はそれぞれ、 $1\text{E-}4\text{M}$  と約  $7\text{mL/hr}$  で一定として、長さが  $30\text{cm}$  の岩体を充填した同一のカラムを使用した。

それぞれの試験条件についてカラム試験を終了した後に、亀裂表面に付着したコロイドが後の試験結果に与える影響を極力排除するため、純水を高流量（カラム試験における流量の数十倍）でカラム内に送液した。このときの流出液中のコロイド濃度が UV-VIS において検出下限以下となり、後のコロイドの定量に影響を及ぼさないことを確認するとともに、繰り返し試験において再現性を有することより残留コロイドの影響がほとんど生じないことを確認した。

#### 3.2.4 亀裂表面の観察試験

前章の試験と同様に、コロイドの破過挙動の確認試験とは別に、岩体の模擬亀裂表面へのコロイドの付着状態を SEM により観察するためのカラム試験を実施した。このカラム試験では、未使用のカラムを用い、コロイド濃度を  $25\text{mg/L}$ 、イオン強度を  $1\text{E-}3\text{M}$ 、流量を約  $7\text{mL/hr}$  とした単一条件で実施した。コロイド溶液を  $540\text{mL}$  流入させた段階で、貯蔵タンクの溶液を  $1\text{E-}3\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  水溶液に換えて、同一のポンプ流量で送液した。以上の方法で行ったカラム試験後にカラムから岩体を取り出し、模擬亀裂表面部を、数 cm 角、数 cm の厚さで剥離させ、観察試料とした。

SEM による観察を行う際には SEM 装置に付設されたエネルギー分散型 X 線分析装置（EDX，PHILIPS 製：PV-9100）により観察領域の元素分析も行って、検出元素の種類から以下のように試料表面の構成鉱物を推定した。まず、ある領域において主に Si と O のみが検出された場合には、その領域の構成鉱物は石英と推定した。また、その他に Al が検出された場合には長石族の鉱物、さらに、これらの他に Fe や Mg が検出された上に層状構造が確認された場合には雲母族の鉱物と推定した。前述した岩石試料の鉱物組成の報告[14]を考慮すると、長石族と雲母族の鉱物はそれぞれ、斜長石と黒雲母である可能性が大きいと考えられるが、それぞれの族の中で、他の鉱物である可能性も残されている。本観察では、以上の簡便な手法で鉱物種の評価を行なったので、長石族および雲母族として推定される鉱物については、それぞれ長石、雲母と記述することとした。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 破過曲線

カラム試験結果を破過曲線として示す。図 3.2 は、コロイド溶液のイオン強度の影響を調べるために行った、流速が約 7cm/hr、カラム長さが 30cm の場合の結果であり、図 3.3、3.4 はそれぞれ、流速の影響を調べるために行った、イオン強度が 1E-4M、カラム長さが 30cm と 15cm の場合の結果である。以上は、コロイド濃度を 25mg/L とした場合の結果である。図 3.5 は、溶媒を純水とし、流速が約 7cm/hr、カラム長さが 30cm で、コロイド濃度が 5mg/L あるいは 25mg/L の場合の結果である。それぞれの図には非収着性のトレーサーの移行挙動も併せて示した。

これらの結果より同条件で繰り返し実施した試験について、おおよそ再現性が確認されたので、同一のカラムを使用したことによる残留コロイドの影響はほとんど生じていないものと考えられる。また、全てのコロイドの破過曲線は、 $C/C_0$  の単位送液量当たりの増加量によって、以下に述べるような三段階に分けられることが分かる。

図 3.2 に示した  $\text{NaNO}_3$  濃度が 0M あるいは 1E-5 M の場合には、次のように三段階に分けられる。まず  $C/C_0$  が 0.5 程度に増加するまでは、コロイドの破過曲線はトレーサーの破過曲線と同様の挙動を示した（第一段階）。続いてコロイドの破過曲線はトレーサーの破過曲線から離れ、送液量が約 600mL で  $C/C_0$  が 0.8 程度にまで増加した（第二段階）。送液量が約 600mL 以降では、 $C/C_0$  の単位送液量当たりの増加量が第二段階と比較すると小さくなった（第三段階）。第二段階と第三段階の境界については明確でないが、全ての試験条件における結果について同様の区分ができる。

このコロイドの付着挙動は、固相表面には付着性の強いサイトと弱いサイトが存在しているものと仮定し、コロイドがまず付着性の強いサイトに選択的に付着し、その後に残りの付着性の弱いサイトに付着するというブロッキング[15]の効果を考慮した、Song らのモデル[16, 17]による多孔質媒体中のコロイドの破過挙動の解析結果と類似している。本試験で用いた平行平板状亀裂を有する固相媒体と多孔質媒体では、固相の形状や大きさは異なる。しかし、両者共にコロイドの大きさに比べて空隙が十分大きいという条件であるために、球形のコロイドに対して付着の起きる個所近傍は局所的に平面とみなせる。このモデルの考え方は、この平面とみなせる固相表面に付着性の異なるサイトを想定したものであり、本試験の系のように、平行平板状亀裂における破過挙動についても、固相表面に同様の想定をすることにより、この考え方が当てはまると考えられる。このモデルでは、これらの付着性の異なるサイトでの付着をそれぞれ異なる付着率を用いて、移流拡散式中で考慮している。また、固相表面の付着性の違いは、表面電位の不均一性[16]、または、単一固相粒子周りの流れ場に対する位置関係[17]に起因すると仮定している。他にも固相表面の付着性の違いとして、固相表面の形状的不均一性による影響も指摘されている[18]。

固相の表面電位の不均一性は、複雑な鉱物組成や不純物の存在による巨視的な表面構成物質の違い[19, 20]や、結晶中のイオン配列における微視的な不完全性[21, 22]によるとされている。形状的不均一性については、固相表面にコロイドの大きさと同程度の凹凸が存在する場合には付着性が大きくなることが指摘されている[18]。固相、コロイドの全体に対する表面電位の値によると、D.L.V.O.理論[8, 9]から予測されるように、コロイド - 固

相表面間相互作用ポテンシャルには障壁が存在して、固相表面の大部分は付着性の弱いサイトであると考えられる。しかし、花崗岩のような不均一媒体の場合は、以上に述べた固相表面の不均一性のために、局所的に付着性の強いサイトも存在し得ると考えられる。以下にこの固相表面の不均一性を考慮して、三段階の破過の過程について述べる。

送液を開始した初期の段階では、デッドボリュームに相当する容量の未破過の過程（溶媒のみ流出する）が生じ、その後、トレーサーおよびコロイドのいずれの破過曲線も、 $C/C_0$  が急激に上昇する挙動を示している。この段階が第一段階である。第一段階は、固相表面に付着しなかったコロイドがバルクの溶液と同様に流出してくる過程であると考えられる。しかし一部のコロイドは、主に付着性の強いサイトへ付着することで、カラム内に保持されると考えられ、コロイドの破過曲線はトレーサーの破過曲線から離れる屈曲点を持つ。この屈曲点に達するまでの過程では、固相表面に付着したコロイドの数がまだ少ないことから、これらが後続のコロイドの付着へ及ぼす影響については無視できる（固相表面にコロイドが付着していない状態と見なせる）と考えられる[23]。

第二段階での  $C/C_0$  の上昇は、溶液中のコロイド濃度の増加に伴い、付着性の強いサイトがコロイドに占有されていく過程に帰着される。既往の研究においては、前述した固相表面の付着性の違いを考慮した Song らによるモデル[15, 16]によって、この第二段階に相当すると考えられる  $C/C_0$  の増加について説明されている。ただし、これらは固相表面での付着性の相違を仮定しており、解析結果に関する実験結果との定量的な比較は十分に検討されていない。本試験結果においても、固相表面の付着性の程度を評価することは難しいが、イオン強度の違いによる付着性の変化については考察することができる。これは、図 3.2 のコロイドの破過曲線における第二段階で、イオン強度が大きい条件では強付着性サイトの付着性の程度が増加する、あるいはそのようなサイトの数が増加すると考えることにより、 $C/C_0$  の単位送液量当たりの増加量が減少するという傾向を示すと説明される。

第三段階は、固相表面の大部分を占めると考えられる付着性の弱いサイトがコロイドに占有されていく過程と解釈できる。第二段階と比べて流出液中のコロイド濃度は大きい、付着性の弱いサイトは固相表面の大部分を占めていると考えられるため、送液量に対する  $C/C_0$  の単位送液量当たりの増加量は、第二段階よりさらに小さくなったと説明できる。

### 3.3.2 コロイド移行へのイオン強度の影響

図 3.2 に示したコロイドの破過曲線からは、同一の送液量においてイオン強度が大きい程、 $C/C_0$  が小さいことが分かる。この傾向は、前章と同様に D.L.V.O 理論[8, 9]から、コロイド - 固相表面間の電気二重層相互作用による反発力が高イオン強度においては減少するという理由により定性的に説明できると考えられる。ここでは、前章と同様にして、コロイド - 固相表面間の相互作用ポテンシャルを求め、この傾向について議論する。

この相互作用ポテンシャルを求めるにあたり、ハマカー定数は、水を媒質として隔てた石英 - ポリスチレン間相互作用に対する値として、前章と同様にして評価した値を用いた。石英は花崗岩を構成する鉱物の代表として選んだ。このように評価して求められた値は  $1.96E-20J$  であった。

表面電位については、表 3.1 に示したポリスチレンラテックスコロイドおよび粉碎した花崗岩試料のゼータ電位の実測値の内、 $NaNO_3$  水溶液濃度が、 $1E-4M$  と  $1E-5M$  の場合の値を用いた。固相粒子のゼータ電位の絶対値は、イオン強度の増加に伴い減少する傾向が示されている[17, 24]。しかし、本試験における測定結果では、 $NaNO_3$  水溶液濃度が

1E-3M の場合だけゼータ電位の絶対値が大きい。この原因は明らかではないが、ここでの電気二重層相互作用の計算には、1E-4M と 1E-5M の値が既往の研究[17, 24]で示されている傾向にあるためこれらを用いた。

表 3.1 コロイドと花崗岩試料のゼータ電位

NaNO <sub>3</sub> 濃度	コロイド (mV)	花崗岩 (mV)
1E-3M	- 47.1	- 35.6
1E-4M	- 50.3	- 20.4
1E-5M	- 50.6	- 21.2
0M	- 55.8	- 21.9

求めたコロイド - 固相表面間の相互作用ポテンシャルを図 3.6 に示した。イオン強度が 1E-4M と 1E-5M の場合について、相互作用ポテンシャルの障壁の大きさはそれぞれ 134kT と 140kT となった。この結果から 2.3.1 で述べたように、コロイドがこの障壁を越えて付着することは起きにくいと考えられるが、破過曲線や後に示す SEM による観察結果から明らかなように、実際にはコロイドの付着が起きていることが確認されている。ブラウン運動を行うコロイドは、広がりのある運動エネルギー分布を持つことや、移流の影響によって、一部のコロイドはポテンシャル障壁を越えて付着可能であると考えられる。また、相互作用ポテンシャルの評価においては、球と平板という均一な形状と、一様な表面電位の分布を仮定しているが、実際の系において固相表面は、コロイドの大きさから比べると、平板とみなせないような形状的に不均一な表面であり、表面鉱物や結晶構造が不均一であることから表面電位の分布も不均一であると考えられるため、3.3.1 に示したような既往の研究で指摘されているように、実際の相互作用ポテンシャルの障壁の大きさは、図 3.6 の結果より小さくなっていることも考えられる。

図 3.6 の結果によると、相互作用ポテンシャルの障壁の大きさは、イオン強度が 1E-4M の場合の方が 1E-5M の場合より 6 kT 小さい。この結果は、イオン強度の大きい場合の方が相互作用ポテンシャルの障壁を越えて固相表面に付着するコロイドの数が多いということを示しており、カラム試験結果における付着挙動のイオン強度依存性を説明していると考えられる。

### 3.3.3 コロイド移行への流速の影響

図 3.3, 3.4 に示したコロイドの破過曲線から、全体として同一の送液量において流速が大きい程、 $C/C_0$  が大きいことが分かる。このことは、前章のカラム試験で確認された傾向と同様であり、流速が大きい程コロイドが付着しにくい、あるいは付着したコロイドが脱離しやすくなるといった前章での推察が、本試験においても可能であると考えられる。

なお、図 3.3 と 3.4 との比較から、カラム長さの違いによるコロイドの破過曲線の違いは、顕著には認められないことが分かる。均一な固相媒体を想定した理想的な系では、同一の送液量において、カラム長さが長い程、コロイドが付着し得る固相表面のサイトが増えると考えられるため、 $C/C_0$  は小さくなることが予想される[15]。本試験においては、これらのカラムに充填された花崗岩が同一のものではないため、模擬亀裂表面の不均一性の

相違などの影響によって、このような傾向が認められなかったことが考えられる。

### 3.3.4 コロイド移行へのコロイド濃度の影響

図 3.5 に示したコロイドの破過曲線からは、コロイド濃度が 25mg/L の場合の方が 5mg/L の場合よりも、第一段階と第二段階の境界である屈曲点での  $C/C_0$  が大きいことが分かる。この傾向は、どちらのコロイド濃度においてもこの時点での  $C/C_0$  が 0.6 程度であった前章のカラム試験の場合とは異なっている。

第二段階以降の同一の送液量において、コロイド濃度が大きい方が  $C/C_0$  が大きいという結果は、前章で述べたように、亀裂表面に付着するコロイドの絶対数が、コロイド濃度が大きい方が多いと考えられることで説明されるが、コロイド濃度の違いに起因する屈曲点での  $C/C_0$  の違いについては、現段階で明確に説明をすることは難しい。固相の材質や表面形状の違いが付着メカニズムに何らかの影響を与えることによって、以上のような破過挙動の違いが認められた可能性が考えられるが、このことについては、今後もさらに検討すべきであると考えられる。

### 3.3.5 亀裂表面の観察結果

図 3.7, 3.8, 3.9 はそれぞれ、花崗岩試料表面の構成鉱物が、長石、石英、雲母と推定される領域についての SEM による観察結果である。いずれの鉱物にもコロイドの付着が認められることが分かる。図に示した領域以外についても、付着したコロイドの量が岩石表面の構成鉱物に依存している様子は、顕著には観察されなかった。これらの鉱物表面上の付着コロイドについては、コロイドと同程度の大きさを持つ岩石表面の形状的不均一性(凹凸)のある領域に存在していることが認められる。また、これらのコロイドはお互いに密集しており、密集状態として存在する領域と存在しない領域が認められる。以上のことから、このような岩石表面の形状的不均一部分が、強付着性サイトになっていると考えられる。また、液相中で分散しているコロイドが岩石表面に付着した際には密集するという状況から、コロイド同士の相互作用に関わらず、岩石表面の形状的不均一部分に到達したコロイドは付着しやすく、その一方で比較的均一な表面形状の位置に到達したコロイドは付着しにくいために、付着するコロイドについては密集したと推察される。ただし、観察領域において、均一な表面形状の個所と不均一な表面形状の個所との境界が明瞭ではないため、これらの個所における付着量の違いを明確に区別することは難しい。なお、これらの観察結果は破過挙動の第二段階が終了する程度と考えられるので、図に示した岩石表面の内、弱付着性サイトと考えられる付着コロイドの存在していない領域には、第三段階においてコロイドが付着することが推測される。

また、岩石表面の比較的平坦な個所にも密集した付着コロイドが観察されているのは、前章のカラム試験の場合と同様の結果である。これは表面電位の不均一性や、初期に付着したコロイドにより生じる形状的不均一性によって、その周囲に密集してコロイドが付着したこととして説明できると考えられる。

岩石表面の表面粗さについて、前章と同様にして三次元形状測定装置で評価した結果を表 3.2 に示す。この結果より、岩石表面の表面粗さは前章のカラム試験で用いた研磨処理をしたアクリル板とほぼ同程度であることが分かる。ただし、上述のように、固相表面の

強付着性サイトに関連していることが考えられるのは、コロイドと同程度の大きさの形状的不均一性を有する個所であり、コロイドよりもはるかに大きい凹凸については、コロイドの付着に顕著な影響を与えている様子は、SEM による観察でも認められなかった。これは、前章のアクリル板の場合と同様の結果である。

表 3.2 研磨処理した花崗岩表面の表面粗さ\*1

算術平均粗さ*2	(カットオフ値*3)	(評価長さ*4)
2.7 $\mu$ m	2.5mm	17.5mm

\*1) JIS B 0601 に準拠して算出および表示。

\*2) 評価対象とする全ての凹凸(変位)に対し算術平均を表したものの。

\*3) 表面のうねり成分を除去するための波長を表すパラメータ。

\*4) 表面粗さの評価に用いる表面の寸法。



### 3.4 本章のまとめ

平行平板状の模擬亀裂を有する花崗岩充填カラムを用いたカラム試験により、この模擬亀裂中でのポリスチレンラテックスコロイド（粒径309nm）の移行挙動を調べた。前章のアクリル板で作製した平行平板カラムを用いたカラム試験と同様に、コロイドの移行は、溶液のイオン強度、流速、コロイド濃度の影響を受けることが確認された。

コロイドの移行のイオン強度依存性については、D.L.V.O.理論に基づいたコロイド - 固相表面間相互作用ポテンシャルの評価を行い、その結果、イオン強度の増大による相互作用ポテンシャルの障壁の大きさの減少が示されたことから、付着挙動にイオン強度依存性による影響が生じたと考えられた。

コロイドの移行過程における模擬亀裂表面でのコロイドの付着状態をSEMで観察した。コロイドの付着量が岩石表面の構成鉱物に依存している様子は認められなかった。また、付着コロイドは、コロイドと同程度の大きさの岩石表面の形状的不均一性のある個所に、密集して存在している様子が観察された。

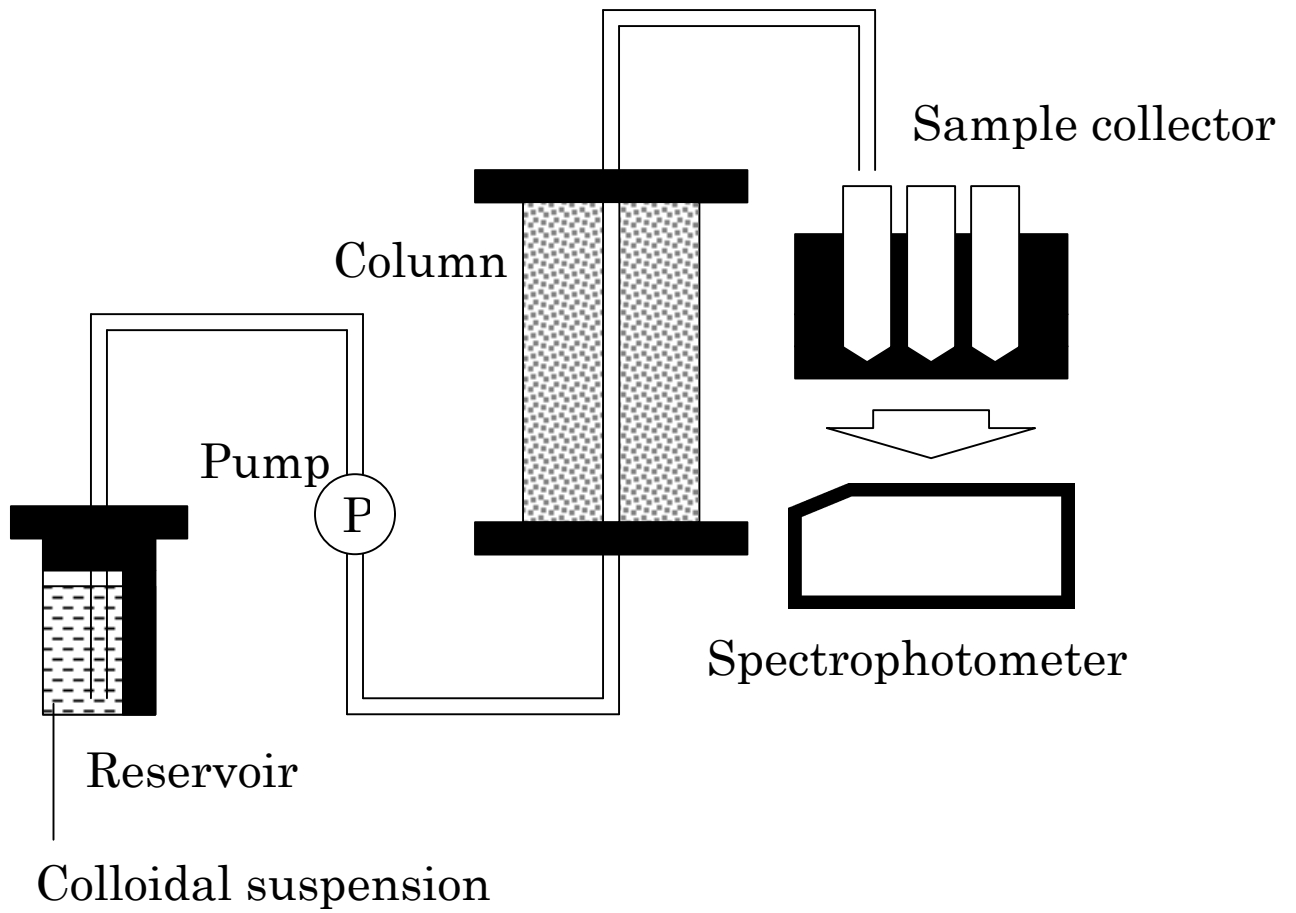


Figure 3.1 Experimental set-up of the granite column test

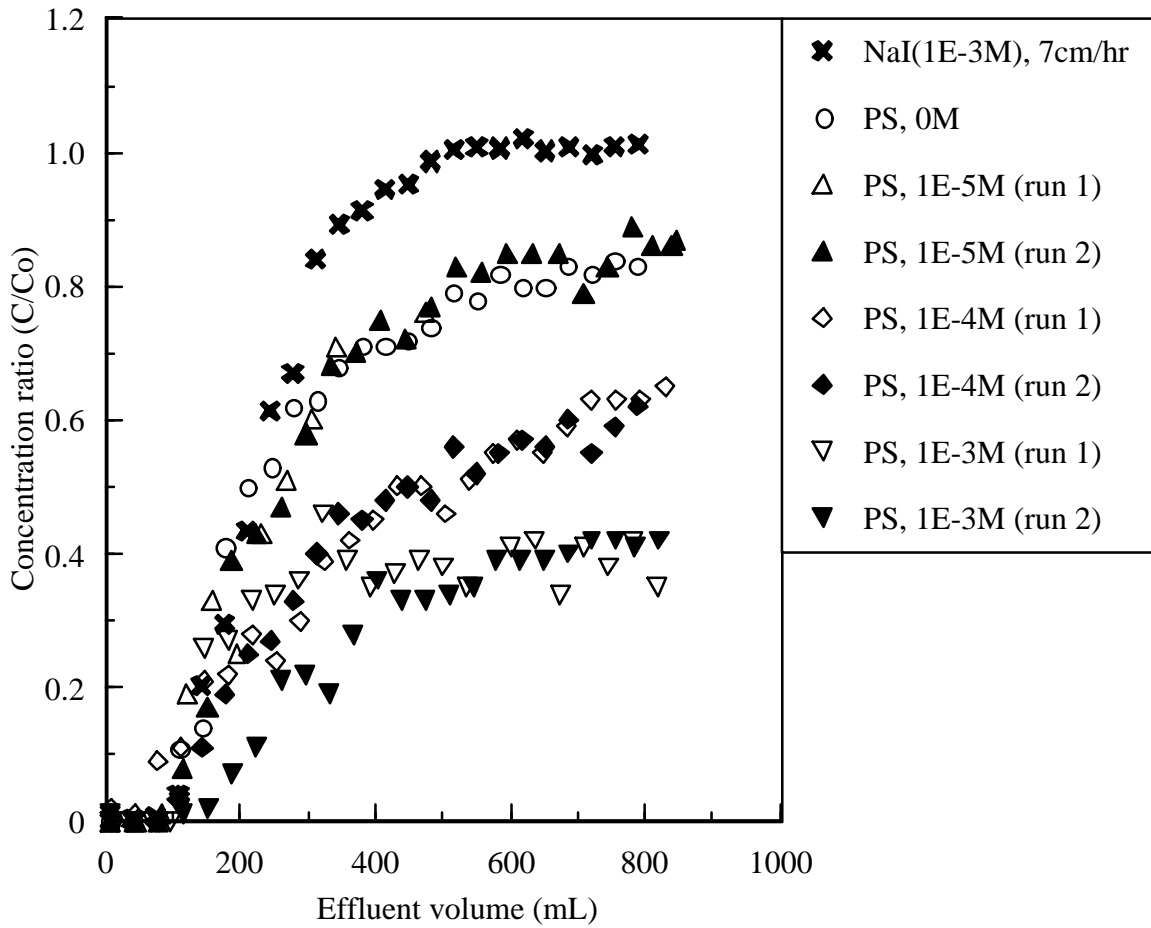


Figure 3.2 Breakthrough profiles of 309nm polystyrene latex colloids (PS) as a function of NaNO<sub>3</sub> concentration

Column length: 30cm

Injection concentration (C<sub>0</sub>): 25mg/L

Flow velocity: about 7cm/hr

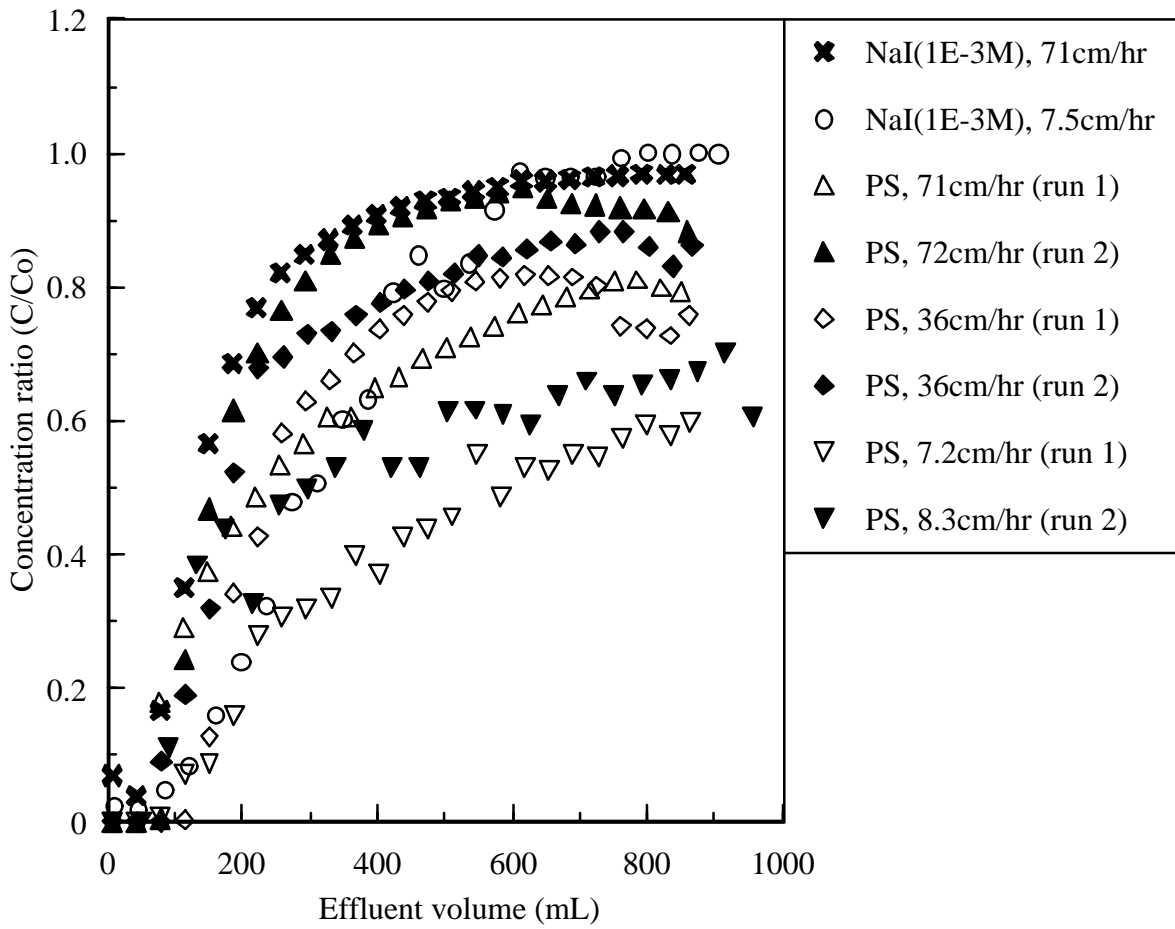


Figure 3.3 Breakthrough profiles of 309nm polystyrene latex colloids (PS) as a function of flow velocity

Column length: 30cm

Injection concentration (Co): 25mg/L

NaNO<sub>3</sub> concentration: 1E-4M

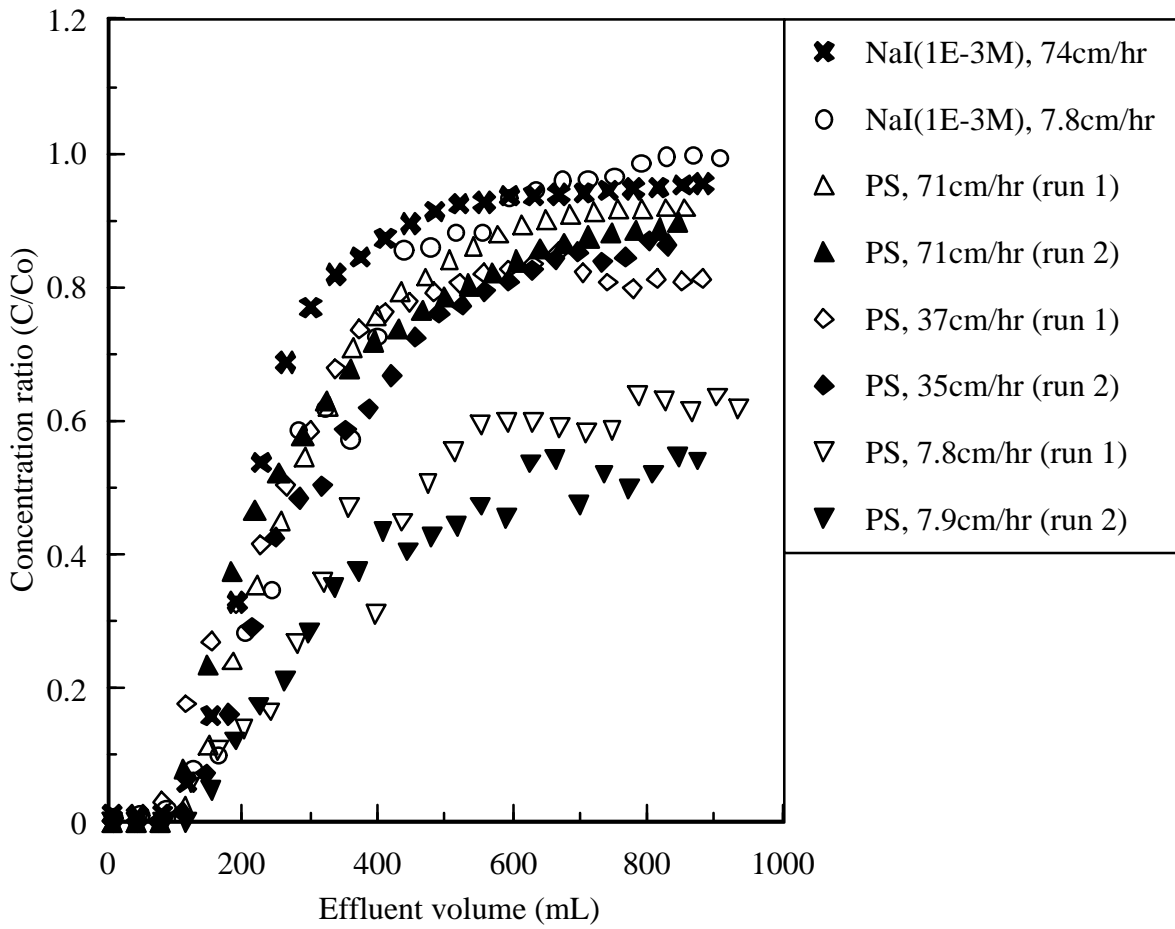


Figure 3.4 Breakthrough profiles of 309nm polystyrene latex colloids (PS) as a function of flow velocity

Column length: 15cm

Injection concentration (Co): 25mg/L

NaNO<sub>3</sub> concentration: 1E-4M

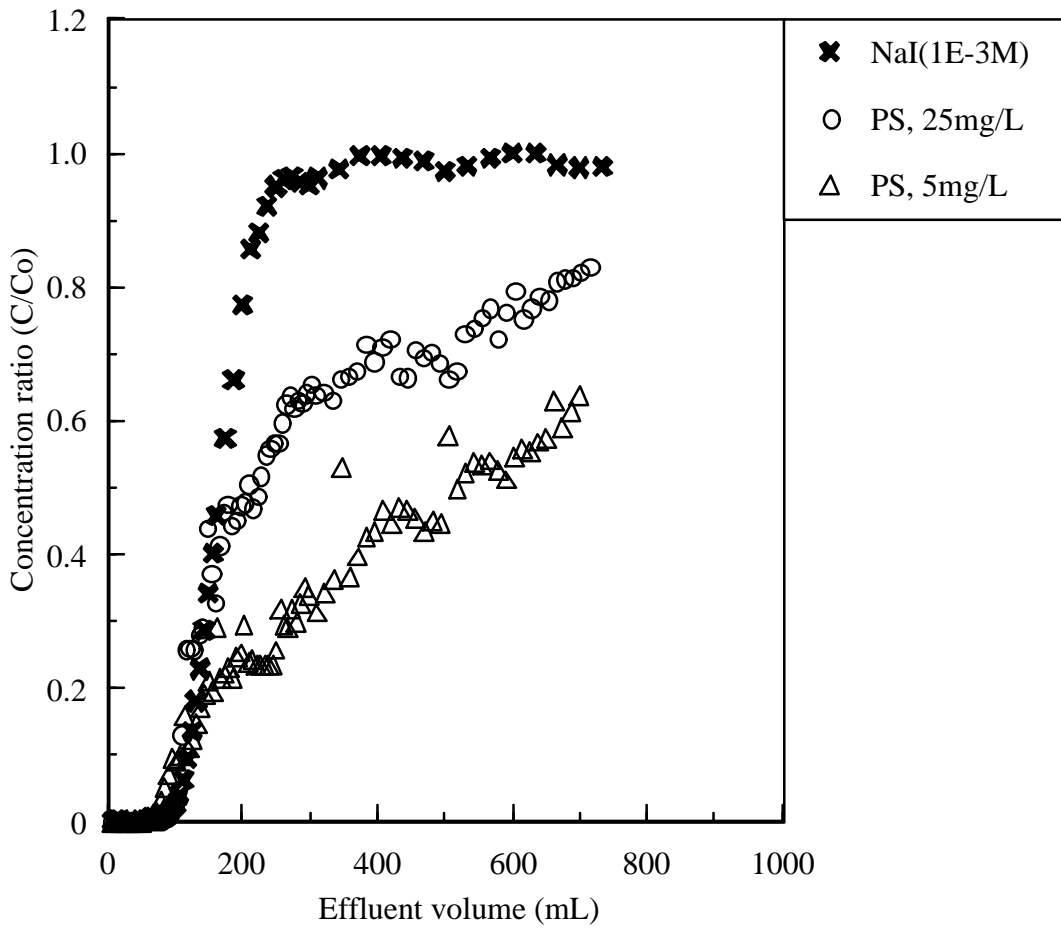


Figure 3.5 Breakthrough profiles of 309nm polystyrene latex colloids (PS) as a function of colloid concentration

Column length: 30cm

Flow velocity: 7cm/hr

NaNO<sub>3</sub> concentration: 0M

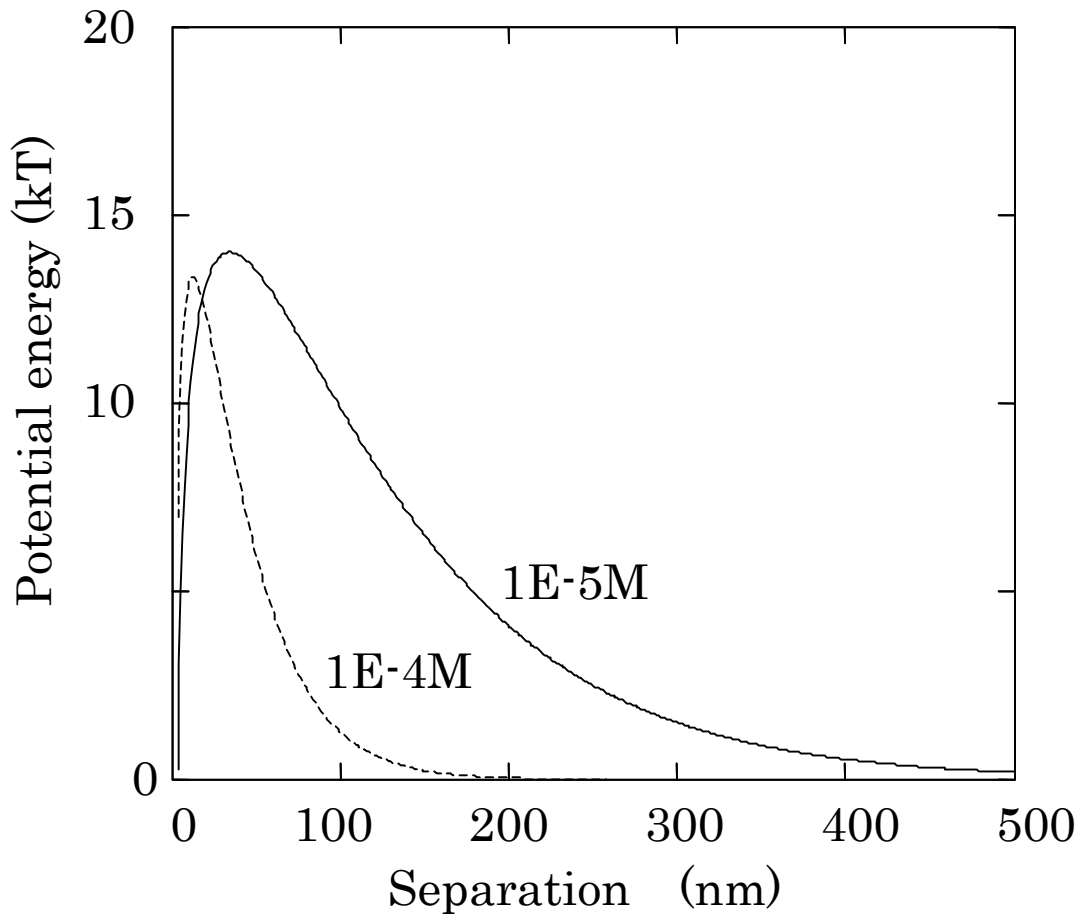
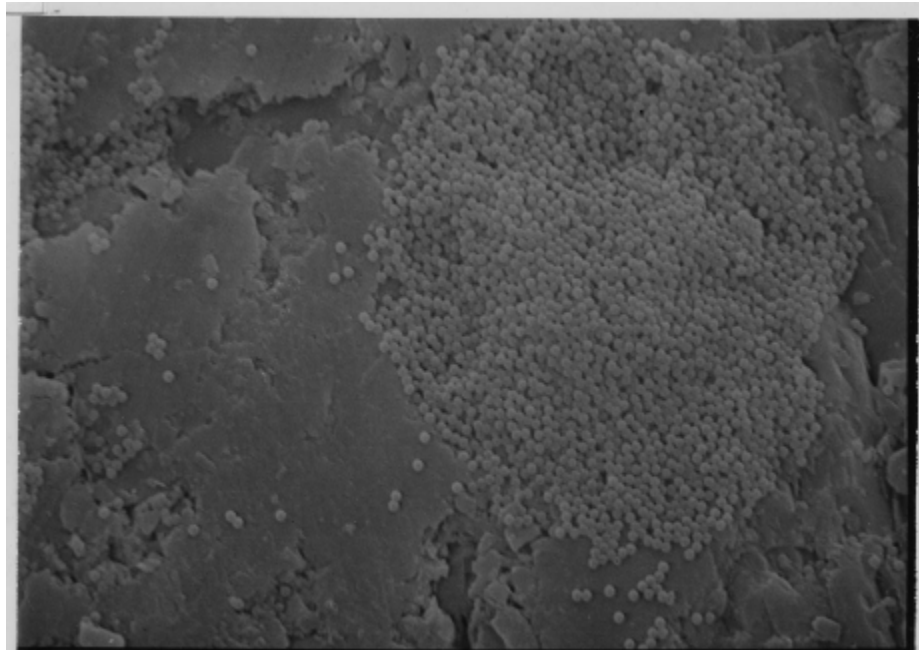


Figure 3.6 Interaction potential energy between the latex particle and the surface of granite (quartz) facture calculated by Eqs. (2.1) and (2.2)



— 2  $\mu$  m

Figure 3.7 SEM image of polystyrene latex colloids on the fracture surface (feldspar) after the column experiment



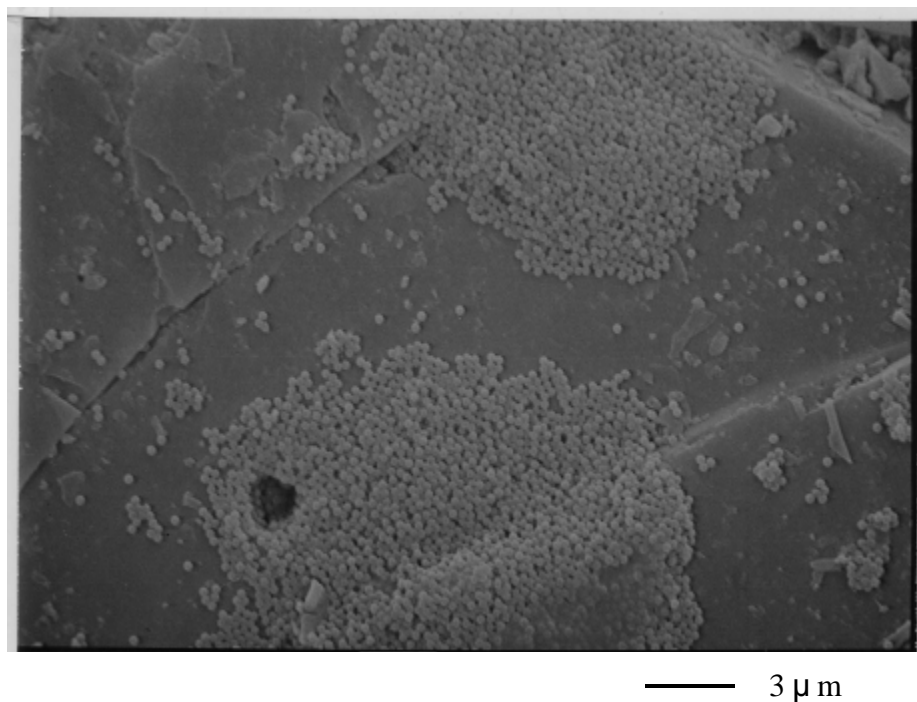
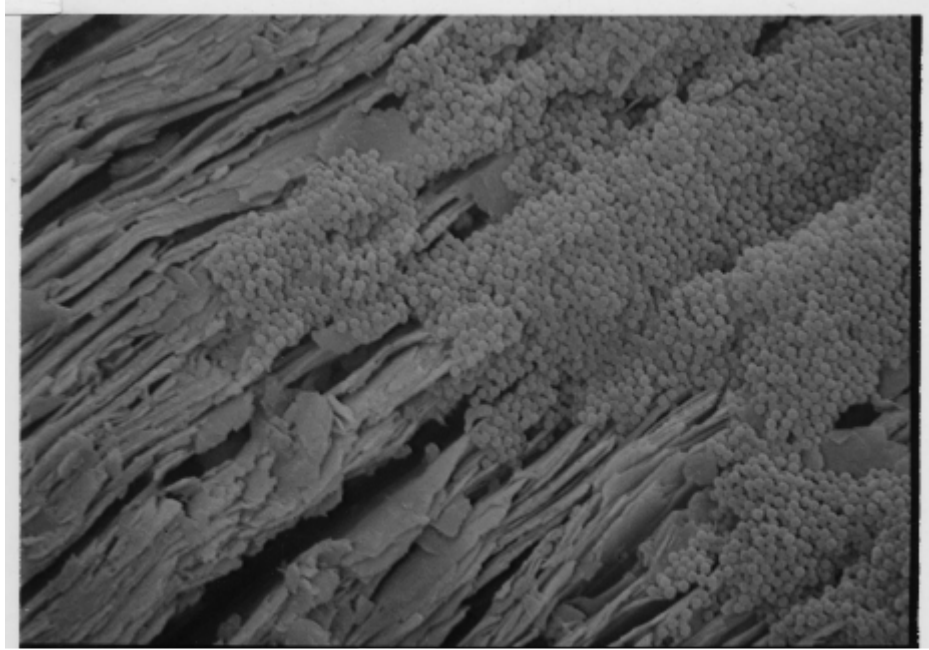


Figure 3.8 SEM image of polystyrene latex colloids on the fracture surface (quartz) after the column experiment



— 2  $\mu$  m

Figure 3.9 SEM image of polystyrene latex colloids on the fracture surface (mica) after the column experiment

## 4. 亀裂岩石中での溶質移行にコロイドが与える影響の検討

### 4.1 目的

前章までに模擬亀裂媒体を用いたカラム試験により、コロイドの移行挙動に関する基礎的な知見を取得した。コロイドと溶質が共存し、溶質が顕著にコロイドに収着した場合は、溶質の移行はコロイドの移行に支配されることが考えられる。亀裂岩石中での溶質の移行における、溶質の岩盤への収着やマトリクス拡散といった遅延効果を、コロイドが溶質を収着することにより阻害することが考えられる。この場合、コロイドと岩盤との相互作用が生じなければ、コロイドは溶質の移行を助長する媒体として作用することになる。このような地層中での溶質（核種）の移行をコロイドが助長するという現象については、核実験場での事例調査によって、その影響を危惧している報告例は見られるが[25]、コロイド溶質（核種）岩石の3相間の相互作用に関する実現象に基づいて、その影響を実験的に確認した例はほとんど見られない[26]。

本研究では、溶質とコロイドが共存した状態でバッチ式収着試験を行うことにより、溶質のコロイドへの収着挙動について検討するとともに、前章までの試験・検討を受けてカラム試験を実施することにより、コロイドが溶質の移行挙動に及ぼす影響を実験から確認することを目的とする。

模擬亀裂媒体としては、前章（第3章）と同様に花崗岩カラムを用いた。また、前章まで用いてきたポリスチレンラテックスコロイドについては、溶質をほとんど収着しないので、本試験の目的である、コロイドが溶質の移行挙動に及ぼす影響を検討するためのモデルコロイドとしては適さないと判断した。そこで本章の試験では、処分環境において天然の地下水中での存在や緩衝材からの発生が懸念されるとともに、溶質の収着特性などが十分に検討されているベントナイト（モンモリロナイト）のコロイドをモデルコロイドとして選定した。

## 4.2 試験方法

### 4.2.1 バッチ式収着試験

コロイド，溶質，岩石の3相間の相互作用を把握する予備試験として，バッチ式による溶質の収着試験を実施した。カラムによる移行試験を想定して，バッチ試験は以下の3段階のステップを検討した。

Step 1：溶質とコロイドが共存する状態で，コロイドへの溶質の収着量を評価する。カラムに送液する前の貯蔵溶液を想定する。

Step 2：Step 1に岩石を加えた状態であり，液相，コロイド相，固相（岩石相）への溶質の分配を評価する。試験溶液がカラムに送液され，岩石と接触している状態を想定する。

Step 3：Step 2から岩石を除去した（試験では，岩石を含まないバッチの上澄み液を分取する）状態であり，岩石が除去されたことによる，液相とコロイド相での溶質の再分配を評価する。カラムからの流出液を想定する。

ラテックスコロイドは溶質をほとんど収着しないので，本研究の試験目的には不適であると判断した。ここでは溶質の収着特性について多くの知見が得られおり，また処分環境において天然の地下水中や緩衝材からの発生が懸念されているベントナイト（モンモリロナイト）をモデルコロイドとして選定した。試料としては，クニピア F（クニミネ工業製）を用いた。これはコロイドとして分散するモンモリロナイトの純度が99%以上であり，微量の石英やカルサイトが随伴している[27]。（以下，特に断わりのない限り，クニピア Fのことをベントナイトと称する。）

溶質（カチオン）には，ベントナイトへの収着性を有すること，コロイドの分散安定性を低下させにくい1価のカチオンであること，および天然バリア中での核種移行の性能評価において支配核種として挙げられていること[5]から Cs を選択した（CsI として添加）。一方，固相には花崗岩を粉砕したもの（粒径2～4 mm 程度）を用いた。

蒸留水中のベントナイトコロイドは花崗岩に対して，ほとんど付着性を示さないことが実験的に確認されているので[26]，本試験ではコロイドの花崗岩への収着特性については評価しなかった。

図 4.1 に，バッチ式収着試験の手順を示す。以下，このフローに基づき試験手順を列記する。Cs のベントナイトへの収着は速やかに平衡に達すること[28]，および後述のカラム試験の期間が6日間であることより，収着試験における放置期間はいずれの段階も約1週間とした。

ポリ容器中の  $1E-4M$  CsI 溶液（Cs 13mg/L 相当）500mL に，ベントナイト 50mg を分散させ，ベントナイト濃度 100mg/L として調製した。

室温で1週間放置した。

一旦溶液を攪拌し，ベントナイトを均一に分散させた状態で試料溶液の一部（30mL）を分取した。分取した溶液と，限外ろ過（MWC0; 10,000）したろ液中の Cs 濃度を，それぞれ測定することにより，ベントナイトへの収着量を評価した。（前述の Step 1 に対応）

粒径2～4 mm 程度に粉砕し，微細な粒子を水洗によって除去した花崗岩粒 50g を，試験溶液に添加して軽く攪拌した。

室温で1週間放置した。

ベントナイトを均一に分散させた状態で試料溶液の一部（30mL）を分取した。分取した溶液については、限外ろ過（MWCO; 10,000）の有無による Cs 濃度の相違を確認することにより、同様にベントナイトへの収着量を評価した。また、コロイド相（ベントナイト）および液相以外に存在する Cs については固相（岩石相）に収着したものと見なして評価した。（前述の Step 2 に対応）

次の段階として、ベントナイトを均一に分散させた状態で、試料溶液の上澄み 200mL を分取した。花崗岩と試験溶液との接触を中止した。

室温で1週間放置した。

ベントナイトを均一に分散させた状態で試料溶液の一部（30mL）を分取した。分取した溶液については、同様にベントナイトへの収着量を評価した。（前述の Step 3 に対応）

この収着試験と並行して、ポリ容器への Cs の収着を調べるためのブランク試験も実施した。Cs の分析は原子吸光分析（AAS, 日立製作所製：Z-8100）で実施した。表 4.1 に、バッチ式収着試験の条件をまとめた。

表 4.1 バッチ式収着試験の条件

項目	試験条件
ベントナイト	クニピア F（クニミネ工業製） ：モンモリロナイト純度 99%以上[27]
溶質	Cs <sup>+</sup> (1E-4M CsI として添加)
岩石	花崗岩（釜石鉱山産出の栗橋花崗閃緑岩）[14] 主要鉱物：石英，斜長石，黒雲母 微量鉱物：カリ長石，角閃石，緑泥石 粒径を 2 4mm 程度に粉碎し，水洗後に使用。
液 / ベントナイト比	500mL/0.05g (=10,000 mL/g)
液 / 岩石比	470mL/50g (=9.4 mL/g)
温度	室温
Cs 濃度測定方法	原子吸光分析（AAS）

#### 4.2.2 ベントナイトコロイド単体でのカラム試験

前章（第3章）と同様の花崗岩充填カラム（長さ 15cm）を用いて、カラム試験を実施した。したがって、このカラムの内部には横幅 10cm，亀裂幅 1mm および長さ 15cm の模擬亀裂を想定することができる。本章の試験では、全てこの長さの花崗岩試料をカラム試験に用いた。

まず最初に、コロイド自体の移行挙動を調べるために、ベントナイトコロイド単体でのカラム試験を実施し、移行挙動を確認した。ベントナイトコロイド溶液の調製方法およびカラム試験方法について、試験手順を列記する。

ベントナイトを 0.1g/L の割合で蒸留水に加え、攪拌、分散させた。

約3週間静置後の上澄み液を採取し、これを試験溶液とした。

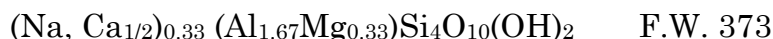
花崗岩模擬亀裂の内部を予め蒸留水で充填し、その後、チューブポンプの吐出量を制御して、流量を約 6mL/hr（亀裂内に均一な流速を仮定した場合，6cm/hr 相当）とした。

流量調整後，貯蔵タンクの溶液を で調製したベントナイトコロイド溶液に換えて，このときよりカラム試験を開始した。

カラムより流出してくる溶液は経時的にサンプルコレクターの試験管に採取した。

濃度測定の前には溶液をよく分散させた。濃度測定は，ベントナイトコロイド中の Al を誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES，パーキンエルマー社製：OPTIMA 3300XL) で分析した。

ここで用いたベントナイト (クニピア F) は，モンモリロナイト純度が高いので (99% 以上)，したがってその組成は以下の化学式で考えることができる[29]。



よって，Al 濃度を測定することによって，ベントナイトコロイドとしての濃度を算出した。

貯蔵タンク中のコロイド溶液の濃度も適宜確認した。

ベントナイトコロイドの移行試験の試験条件について，表 4.2 にまとめる。

表 4.2 ベントナイトコロイドの移行試験の条件

項目	試験条件
ベントナイトコロイド	クニピア F (クニミネ工業製，純度は表 4.1 に示す。) 調製時：0.1g/L の割合で蒸留水で攪拌 試験時：3 週間放置した上澄み液を使用
岩石	花崗岩 (釜石鉱山産出の栗橋花崗閃緑岩，構成鉱物は表 4.1 に示す。)
模擬亀裂寸法	10cm <sup>W</sup> × 15cm <sup>L</sup> × 1mm <sup>t</sup>
流量	6mL/hr (6cm/hr 相当)
温度	室温
Al 濃度測定方法	誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES)

#### 4.2.3 Cs 単体でのカラム試験

Cs の移行挙動に及ぼすベントナイトコロイドの影響を調べるためには，試験結果の比較のために，Cs 単体での移行挙動を確認する必要がある。ここでは，上記試験と同寸法の花崗岩カラムを用いて，1E-4M CsI 溶液の移行挙動を確認した。試験手順を以下に列記する。

1E-4M CsI 溶液 (Cs 13mg/L 相当) を調製し，試験溶液とした

花崗岩模擬亀裂の内部を予め蒸留水で充填し，その後，チューブポンプの吐出量を制御して，流量を約 7mL/hr (亀裂内に均一な流速を仮定した場合，7cm/hr 相当) とした。

流量調整後，貯蔵タンクの溶液を で調製した 1E-4M CsI 溶液に換えて，このときよりカラム試験を開始した。

カラムより流出してくる溶液は経時的にサンプルコレクターの試験管に採取した。

Cs の流出濃度を AAS で測定した。

Cs の移行試験の試験条件を，表 4.3 にまとめる。

表 4.3 Cs の移行試験の条件

項目	試験条件
溶質	Cs <sup>+</sup> 13mg/L 相当 1E-4M CsI 溶液として調製
岩石	花崗岩（釜石鉱山産出の栗橋花崗閃緑岩，構成鉱物は表 4.1 に示す。）
模擬亀裂寸法	10cm <sup>W</sup> × 15cm <sup>L</sup> × 1mm <sup>t</sup>
流量	7mL/hr （7cm/hr 相当）
温度	室温
Cs 濃度測定方法	原子吸光分析（AAS）

#### 4.2.4 ベントナイトコロイドを共存させたときの Cs のカラム試験

コロイドの存在が Cs の移行挙動に及ぼす影響を調べるために，ベントナイトコロイドと Cs が共存した状態でカラム試験を実施した。試験溶液の調製方法およびカラム試験方法について，試験手順を列記する。試験条件は基本的に，ベントナイトコロイド単体および Cs 単体でのカラム試験の条件を踏襲している。

ベントナイトを 0.1g/L の割合で 1E-4M CsI 水溶液に加え，分散させた。

約 3 週間静置後の上澄み液を採取し，これを試験溶液とした。

ベントナイトコロイド / Cs 共存溶液を，流量を約 7mL/hr（亀裂内に均一な流速を仮定した場合，7cm/hr 相当）で送液した。

カラムより流出してくる溶液を，経時的にサンプルコレクターの試験管に採取した。

濃度測定の前には溶液をよく分散させた。採取した溶液，および限外ろ過（MWCO; 10,000）したろ液中の Cs 濃度をそれぞれ AAS で測定することにより，コロイドに収着した Cs の量を評価した。また，コロイド濃度としてベントナイトコロイド中の Al の濃度も ICP-AES で分析した。

貯蔵タンク中のコロイド溶液の濃度も適宜確認した。

ベントナイトコロイドと Cs を共存させた移行試験の条件について 表 4.4 にまとめる。

表 4.4 ベントナイトコロイドを共存させたときの Cs のカラム試験の条件

項目	試験条件
ベントナイトコロイド	クニピア F (クニミネ工業製, 純度は表 4.1 に示す。) 調製時: 0.1g/L の割合で, 1E-4M CsI 溶液に添加 試験時: 3 週間放置した上澄み液を使用
溶質	Cs <sup>+</sup> (1E-4M CsI 溶液として調製)
岩石	花崗岩 (釜石鉱山産出の栗橋花崗閃緑岩, 構成鉱物は表 4.1 に示す。)
模擬亀裂寸法	10cm <sup>W</sup> × 15cm <sup>L</sup> × 1mm <sup>t</sup>
流量	7mL/hr (7cm/hr 相当)
温度	室温
Cs 濃度測定方法	原子吸光分析 (AAS)
Al 濃度測定方法	誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES)



## 4.3 結果と考察

## 4.3.1 バッチ式収着試験の結果

図 4.1 の Step1 3 の各段階における， $C_s$  の濃度の測定結果およびそれから算出されたコロイド相（ベントナイト）と固相（花崗岩）への分配係数（ $K_d$ ）を表 4.5 に示す。コロイド相および固相への分配係数は以下の式から算出した。

$$K_d(C) = \frac{C_{LC} - C_L}{C_L} \frac{V}{M_C} \quad (\text{Step 1, 2, 3}) \quad (4.1)$$

$$K_d(S) = \frac{C_0 - C_{LC}}{C_L} \frac{V}{M_S} \quad (\text{Step 2}) \quad (4.2)$$

ここで，4.1 式での  $K_d(C)$  [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ] は  $C_s$  のコロイド相への分配係数を表し，Step 1, 2 および 3 の各段階において適用した。 $C_{LC}$  [ $\text{mg}/\text{L}$ ] は平衡後の液相とコロイド相の和としての  $C_s$  濃度， $C_L$  [ $\text{mg}/\text{L}$ ] は限外ろ過後の液相中での  $C_s$  濃度， $V$  [ $\text{m}^3$ ] は液量， $M_C$  [ $\text{kg}$ ] はコロイド相の重量を表す。ブランク試験より  $C_s$  は試験容器へ収着しないことが確認されたので，4.1 式ではブランク濃度の代わりに液相とコロイド相との和の  $C_s$  濃度  $C_{LC}$  を用いている。

一方，4.2 式での  $K_d(S)$  [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ] は  $C_s$  の固相への分配係数を表し，花崗岩が添加されている Step 2 の段階で適用される。 $C_0$  [ $\text{mg}/\text{L}$ ] はブランク中の  $C_s$  濃度， $M_S$  [ $\text{kg}$ ] は固相の重量を表す。ここでは液相およびコロイド相以外に分配されている  $C_s$  は，固相に収着しているものとして評価した。

表 4.5 バッチ式収着試験結果

段階		Step 1	Step 2	Step 3
積算試験期間（週）		1	2	3
試料状態		$C_s$ +コロイド	花崗岩添加	花崗岩除去
$C_s$ 濃度 ( $\text{mg}/\text{L}$ )	ブランク試験： $C_0$	12.7	12.7	12.6
	限外ろ過前の溶液中の濃度： $C_{LC}$ (液相 + コロイド相中の濃度)	12.8	8.5	8.8
	限外ろ過後の液相中の濃度： $C_L$ (液相中の濃度)	3.8	5.1	5.1
	コロイド相中の濃度： $C_C$ ( $C_{LC} - C_L$ )	9.0	3.4	3.7
	固相中の濃度： $C_S$ ( $C_0 - C_{LC}$ )	-	4.2	-
分配係数 ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )	コロイド相への分配係数： $K_d(C)$	24	6.7	7.3
	固相への分配係数： $K_d(S)$	-	7.7E-3	-

ブランク試験から，この試験期間では  $C_s$  の試験容器への収着による濃度変化はほとんど確認されなかったこと，また Step 1 における限外ろ過前の溶液中の  $C_s$  濃度（液相とコロイド相の全体としての  $C_s$  濃度）が，ブランク試験のそれとほぼ一致していることより，ここでの分析方法で両相の  $C_s$  が定量的に評価できることが確認された。

図 4.2 に、各段階における 3 相への  $C_s$  の分配の割合をグラフで示す。ただし、ここの 3 相中での  $C_s$  は液相を基準とした濃度として比較している。1 週間放置した Step 1 の段階では、 $C_s$  は液相よりもコロイド相の方に多く分配され、イオンとして溶液中に溶解しているよりも、コロイドに収着している量の方が多いたことがわかる。しかしこれに粉碎した花崗岩を投入しさらに 1 週間放置すると、 $C_s$  はコロイド相から脱離することが確認された。その結果、 $C_s$  は 3 相間で再分配され、コロイド相中の  $C_s$  の収着量が半減するとともに、液相と固相中の  $C_s$  の濃度が増加した。その後、粉碎花崗岩との接触をやめ、もとの 2 相系に戻した Step 3 では、液相とコロイド相における  $C_s$  の分配にほとんど変化は見られなかった。

これよりコロイドと共存した  $C_s$  溶液を用いてカラム試験を実施した場合、岩石カラムに送液した段階で  $C_s$  の 3 相間での分配が行われ、液相とコロイド相での  $C_s$  の存在量が逆転し得ることが推測された。このことは液相とコロイド相の 2 相だけで評価した分配係数は、カラム内での  $C_s$  の分配を評価できないことを意味する。一方、Step 2 と Step 3 では、 $C_s$  のコロイドへの分配係数がほとんど変化しないので、カラムから流出した分析に供する溶液については、カラム内での  $C_s$  の分配をそのまま維持していると考えられる。このような溶質の特異的な収着・脱離挙動については  $S_r$  についても確認されているが[26]、詳細な現象の解明は今後検討する必要がある。

#### 4.3.2 ベントナイトコロイド単体でのカラム試験の結果

コロイド自体の移行挙動を調べるために、花崗岩充填カラムにベントナイトコロイドを単体で送液したカラム試験での破過曲線を図 4.3 に示す。(図中の × 印がベントナイトコロイドの破過曲線を表す。) 3 週間放置した上澄み液については、ベントナイトコロイドの濃度が試験期間中約 78mg/L で一定であったので、これを流入濃度  $C_0$  として濃度比  $C/C_0$  を求めた。蒸留水中に分散するベントナイトコロイドは花崗岩に対して付着性を示さないことが試験より確認されているが[26]、本試験結果でも蒸留水中に分散したベントナイトコロイドは比較的速やかに破過して、ほぼ  $C/C_0=1$  に達していることがわかる。

このコロイドの移行挙動は、前章(2, 3 章)で用いた亀裂表面への付着性を有するポリスチレンラテックスコロイドのそれとは明らかに異なっている。コロイドの組成(有機系あるいは無機系コロイド)や形状(球状あるいは板状コロイド)などの要因が影響することにより、亀裂中でのコロイドの移行挙動は顕著に相違することが推測された。

#### 4.3.3 $C_s$ 単体でのカラム試験の結果

花崗岩充填カラムに、コロイドを共存させずに  $C_s$  を単体で送液したカラム試験の破過曲線を同じく図 4.3 に示す。(図中の ○ 印が  $C_s$  の破過曲線を表す。)  $C_s$  のカラムへの流入濃度は試験期間を通じて 13mg/L で一定であったので、これを  $C_0$  として濃度比  $C/C_0$  を求めた。試験開始時の流出液は  $C/C_0=0$  であるので、花崗岩からの  $C_s$  の浸出の影響はないと見なせる。バッチ式の収着試験より、 $C_s$  は花崗岩への収着性を有することが確認されており、したがって、収着性のないベントナイトコロイドよりも、 $C_s$  の移行は遅延されることが確認された。

#### 4.3.4 ベントナイトコロイドを共存させたときの $C_s$ のカラム試験の結果

花崗岩充填カラムに、ベントナイトコロイドを共存させた  $C_s$  を送液したカラム試験での破過曲線を、同じく図 4.3 に示す。(図中の 印がベントナイトコロイドが共存したときの  $C_s$  の破過曲線を表す。) カラムに流入する  $C_s$  の濃度(液相とコロイド相との和としての  $C_s$  濃度)は、試験期間中約 10mg/L で一定であったので、これをカラムへの流入濃度  $C_0$  とし、また流出液についても液相とコロイド相に分配されている  $C_s$  の和の濃度を  $C$  とし、濃度比  $C/C_0$  を求めた。また、カラムに流入するコロイド濃度も、試験期間を通じて約 56mg/L で一定であった。ベントナイトコロイドを単体で用いたカラム試験では、上澄み液中のコロイドの濃度は 78mg/L であったが、本試験ではトレーサーとして  $CsI$  を添加したため、生成したコロイドの濃度は減少したと考えられる。

ベントナイトコロイドは比較的速やかに破過するのに対し、 $C_s$  は岩石への収着性を有するため、その移行は遅延されている。したがって、 $C_s$  がベントナイトコロイドと共存した場合は、 $C_s$  がベントナイトコロイドへ収着することにより、その移行が助長されることが予想された。破過曲線においては、流出の初期の段階(Effluent volume が 300mL 以下)において、コロイドが共存している系での  $C_s$  の移行の方が、わずかに助長されている傾向が見られる。その一方、破過の途中からは(Effluent volume が 400mL 以上)、コロイドが共存した系の方が若干  $C/C_0$  が小さい状態を維持している傾向があり、共存系の試験では、溶質として  $CsI$  を添加したことにより、イオン強度の影響によるコロイド移行の遅延が生じたことが考えられる。

しかしながら全体的な傾向としては、コロイドが共存しても  $C/C_0$  の差は 0.2 未満であり、 $C_s$  の移行挙動としては大きな変化は認められない。

これはコロイドが共存しても、必ずしも溶質の移行挙動はコロイドのそれに支配されないことを意味する。ベントナイトコロイド、 $C_s$  および粉碎花崗岩の 3 相系でのバッチ試験の結果では、コロイドと  $C_s$  が共存している溶液に対し、新たに岩石を加えたことによって、コロイド相中の  $C_s$  濃度が半減することが確認された。したがってカラム試験においても、ベントナイトコロイドに収着された  $C_s$  が、亀裂中を移行する過程でコロイドから一部が見掛け上脱離し、岩石亀裂表面への収着による遅延が生じたことが考えられる。このように、コロイドからの脱離が 3 相の存在において可能である溶質については、亀裂岩石中を移行する過程で岩石相や液相への再分配が発生し、イオンとしての遅延効果を促進する作用が生じることが示唆された。

既存の収着/脱離試験によると、 $C_s$  のベントナイトへの収着挙動として、 $C_s$  濃度が低いときには ( $< 1E-5M$ )、収着した  $C_s$  の脱離は起こりにくいことが報告されており(不可逆的な収着)[28]、上述の考察は矛盾している。しかしながら、 $C_s$  は花崗岩、特に花崗岩を構成している雲母に対して特異的に強く収着し、容易に脱離しないことも報告されている[30]。このように 3 相が共存した状態で、 $C_s$  が花崗岩の方へ不可逆的に強く収着する場合は、見かけ上ベントナイトからの  $C_s$  の脱離が促進されることも推察される。既存の報告は、いずれも収着媒体としてベントナイトないしは花崗岩を単体で用いたときの、 $C_s$  の不可逆的な収着挙動を確認したものであり、ベントナイトと花崗岩が共存した場合については、その収着性の強弱といった影響により、収着の可逆/不可逆性に関しても挙動が変化することが考えられる。またその他の要因として、花崗岩から浸出したイオンが  $C_s$  の収着性に与える影響なども考えられるので、詳細な現象の解明は今後さらに検討する必要がある。

図 4.4 にコロイドが共存した溶液で実施したカラム試験の流出液について、限外ろ過を実施することにより液相中およびコロイド相中での  $C_s$  濃度を測定し、両相を別々に評価したときの  $C_s$  の破過曲線を示す。カラムに流入する  $C_s$  の濃度については、図 4.3 と同様に  $C_0=10\text{mg/L}$  としている。

分取した各流出液において、常にコロイド相よりも液相の方へ  $C_s$  は多く分配されている。これはバッチ試験において、粉碎花崗岩を投入したことによりコロイド相よりも液相へ多くの  $C_s$  が分配され、またその後、花崗岩を取り除いても、両相への  $C_s$  の分配は維持された試験結果と、傾向としては一致している。

ただし、流出初期の段階（Effluent volume が 200mL 以下）では、コロイド相よりも液相の方へ  $C_s$  は多く分配されてはいるものの、その差はそれほど大きくない。この段階は速やかにカラムを通過してきた段階であり、 $C_s$  の 3 相での分配が十分に進行していない可能性がある。この流出初期の段階は、図 4.3 においては、コロイドの共存によって  $C_s$  の移行がわずかに助長された過程に相当し、コロイド相から脱離せずにカラムを通過した  $C_s$  が影響していることが推測される。このように溶質が分配平衡に達するのに時間を要する、すなわち岩石への付着性が小さい可動性のコロイドからの溶質の脱離が十分に発生しない段階では、コロイドが溶質の移行に影響を及ぼすことが考えられる。

一方、図 4.3 では、破過の途中の段階からは（Effluent volume が 400mL 以上）、コロイドが共存した状態の方が  $C/C_0$  が若干低くなる傾向が確認された。図 4.4 において、これに相当する段階では、コロイド相中の  $C_s$  の濃度増加が緩やかなことが認められる。蒸留水のような希薄な条件ではベントナイトコロイドは花崗岩に顕著な収着性を示さないことが確認されているが、本試験では溶質として  $1\text{E-}4\text{M}$  の  $C_s\text{I}$  を添加している。前章（第 2 章および第 3 章）で検討したラテックスコロイドについては、イオン強度の増加にともないコロイドが亀裂表面に付着しやすくなることが確認されており、ベントナイトコロイドについても一部は、移行の過程で花崗岩亀裂表面に付着した可能性が推測される。

また、亀裂性媒体中での溶質移行に及ぼすコロイドの影響について、コロイドへの溶質の収着を瞬時・可逆であると仮定した簡略なモデルでは、溶質の移行の助長はコロイド濃度 ( $\text{kg/m}^3$ ) と、コロイドへのイオンの分配係数  $K_C(\text{m}^3/\text{kg})$  に依存することが感度解析より示されており[4]、また  $K_C \ll 1$  のような条件では、コロイドの存在が核種移行に影響を与えないことが解析から指摘されている[31]。今回の試験では、ベントナイトコロイド濃度が  $5.6\text{E-}2(\text{kg/m}^3)$  であるので、コロイドへのイオンの分配係数  $K_C$  が  $18(\text{m}^3/\text{kg})$  より小さい場合には、コロイドによる影響が顕著に発現しないものと予測される。バッチ式収着試験の結果（表 4.5）では、コロイド相への  $C_s$  の分配係数  $K_C$  は粉碎花崗岩を添加することにより、 $24(\text{kg/m}^3)$  から  $7(\text{kg/m}^3)$  に減少しており、花崗岩が存在する模擬岩石カラムの亀裂中でも分配係数  $K_C$  が  $18(\text{m}^3/\text{kg})$  より小さいことが示唆され、溶質移行に影響を及ぼすのに十分な量の  $C_s$  がベントナイトコロイドに収着していなかったことが推測される。ベントナイトコロイドが溶質移行に影響を及ぼさない試験結果は、 $\text{Sr}$  を用いたカラム試験においても確認されている[26, 32]。

#### 4.4 本章のまとめ

本章では、液相、コロイド相および固相（岩石）の3相間でのCsの収着挙動をバッチ試験より確認し、また、コロイドとCsが共存した試験溶液を用いてカラム試験を実施することにより、コロイドがCsの移行挙動に及ぼす影響を試験から確認した。

バッチ試験では、ベントナイトコロイドと共存したCs溶液に粉碎花崗岩を投入すると、Csがコロイドから脱離し、コロイド相、液相および固相の間で再分配することが確認された。その際に、Csのコロイドへの分配は減少し、コロイドが核種移行に及ぼす影響としては軽減する方向に作用した。

ベントナイトコロイドおよびCsを単体で送液したカラム試験から、亀裂岩石中ではCsよりもベントナイトコロイドの方が速やかに移行することが確認された。これはCsが花崗岩に対して収着性を有することに起因する。また、Csにベントナイトコロイドを共存させてカラム試験を実施したところ、共存させなかったときと比較して、Csの移行挙動に顕著な変化は見られなかった。これはCsとベントナイトコロイドが共存する系に、さらに花崗岩が加わることによって、一部のCsがベントナイトコロイドから脱離し、コロイドへの収着量が見掛け上減少することに起因すると推察された。

これらの知見から、今後、さらに以下のような試験・検討を実施していくことが重要である。

コロイドが天然バリア中での核種移行に及ぼす影響評価において、Csの他にもTh, Np, UおよびSeなどが、性能評価上重要な核種として示されている[5]。また、天然の地下水中には粘土コロイドの他にも、シリカ、鉄水酸化物や炭酸塩等の無機物コロイドや、高分子のフミン物質のような有機物コロイドが確認されている[3]。したがって、このような評価上の重要性が高いと考えられる核種や、地下水中に存在すると想定されるコロイドを用い、地下環境を考慮した条件で核種の収着挙動などの現象を解明することが必要である。

本研究と異なり、コロイドから溶質が脱離しないような不可逆的な収着メカニズムが支配的である場合は、コロイドに収着した溶質は、地下水中で液相や固相（岩石）に分配されずに移行することが考えられる。この場合はコロイドは溶質の移行を助長する恐れがある。今後は可逆/不可逆プロセスを考慮して、コロイドへの溶質の収着挙動を解明していくことが必要である。

地下水中に存在すると想定される天然コロイドについて、岩石中での移行挙動を確認するとともに、岩石への付着の影響を定量的に評価することによって、性能評価モデルへ反映することが課題である。

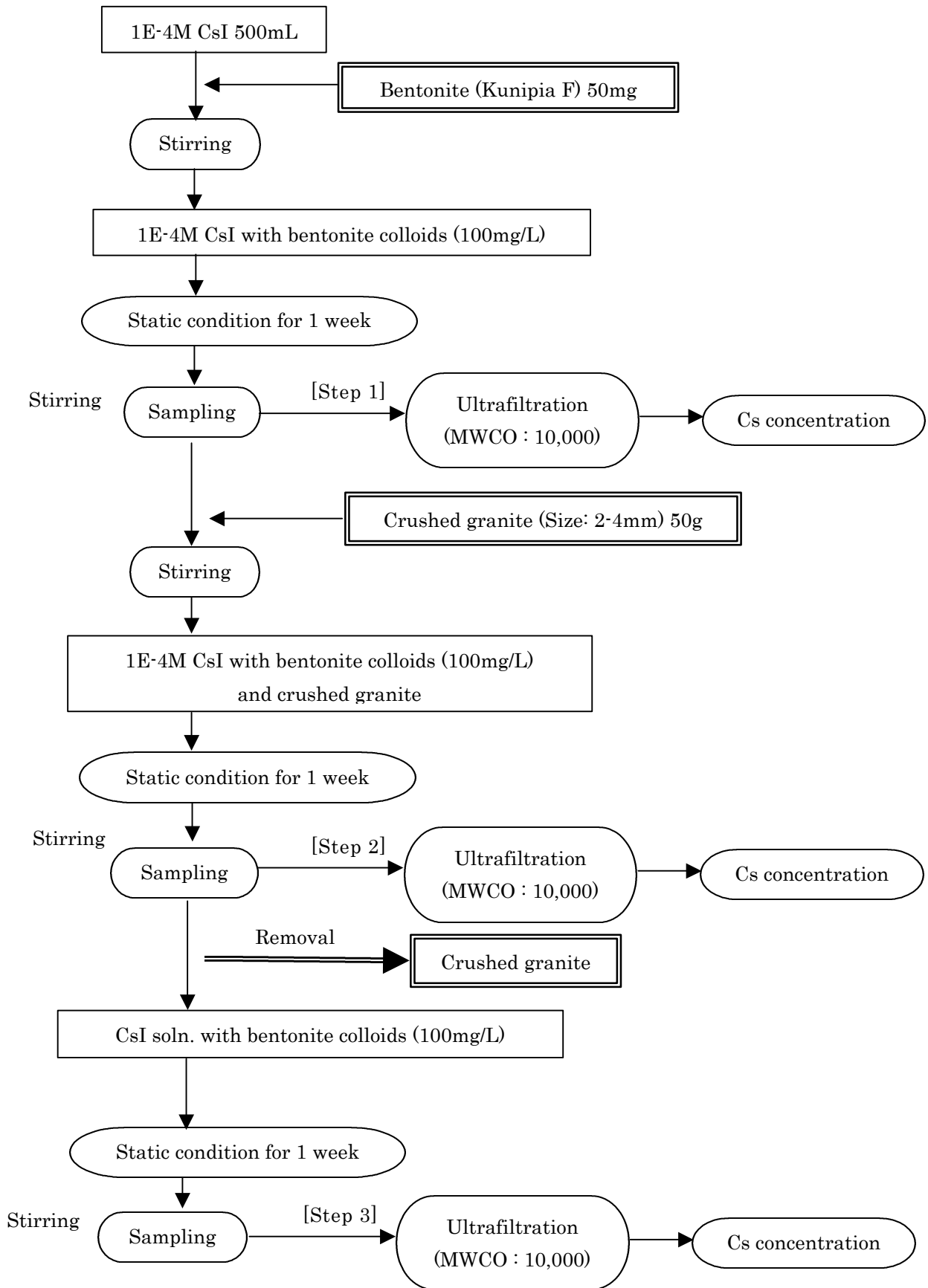


Figure 4.1 Experimental procedure of batch type sorption test

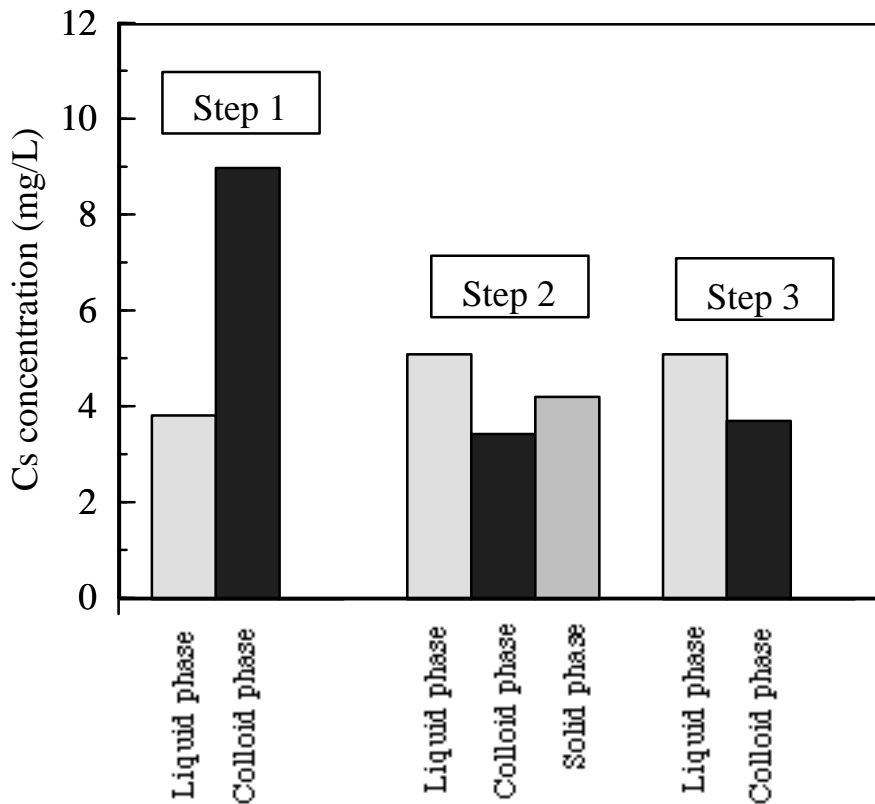


Figure 4.2 Distribution of Cs to liquid, colloid and solid phase (The Cs concentration of each phase is normalized by the solution volume.)

Liquid phase : dissolving Cs in the solution

Colloid phase : sorbed Cs onto the colloids

Solid phase : sorbed Cs onto the crushed rocks

Step 1 : 1E-4M CsI soln. with bentonite colloids (100mg/L)

Step 2 : Crushed granite rocks were added in the solution of Step 1.

Step 3 : Crushed granite rocks were removed from the solution of Step 2.

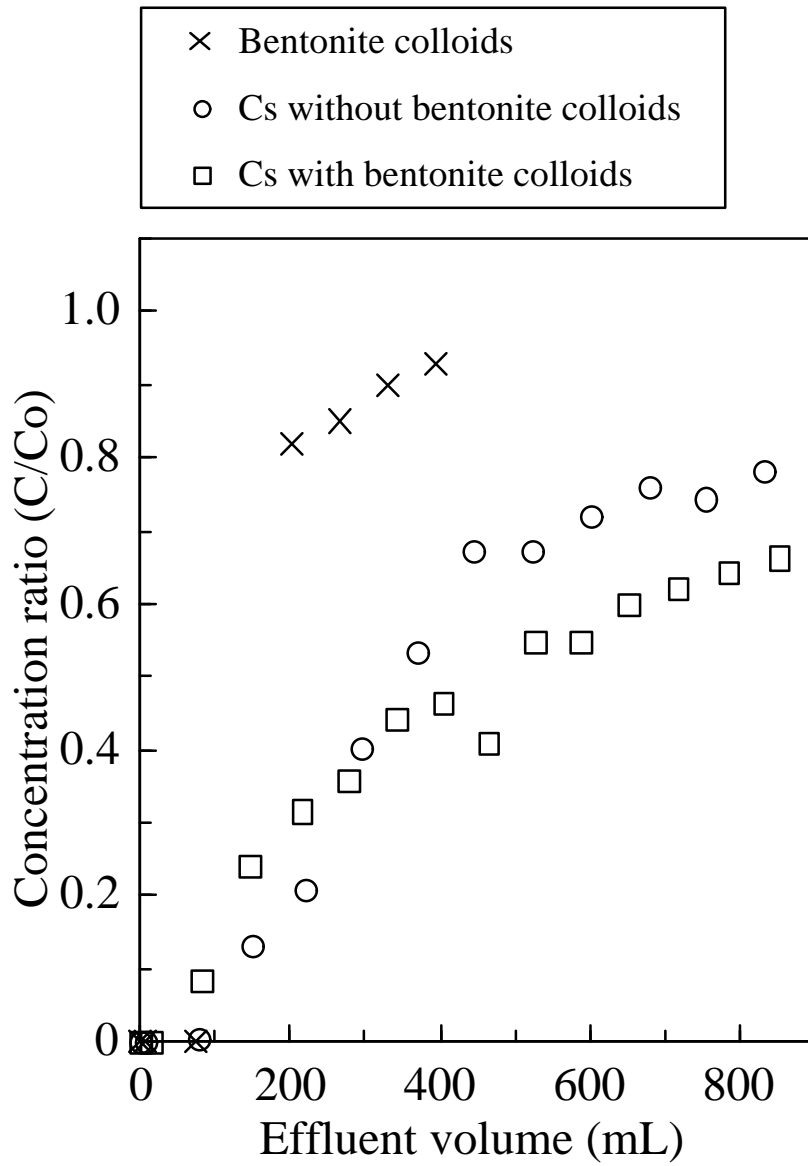


Figure 4.3 Breakthrough profiles of bentonite colloids and Cs with or without bentonite colloids



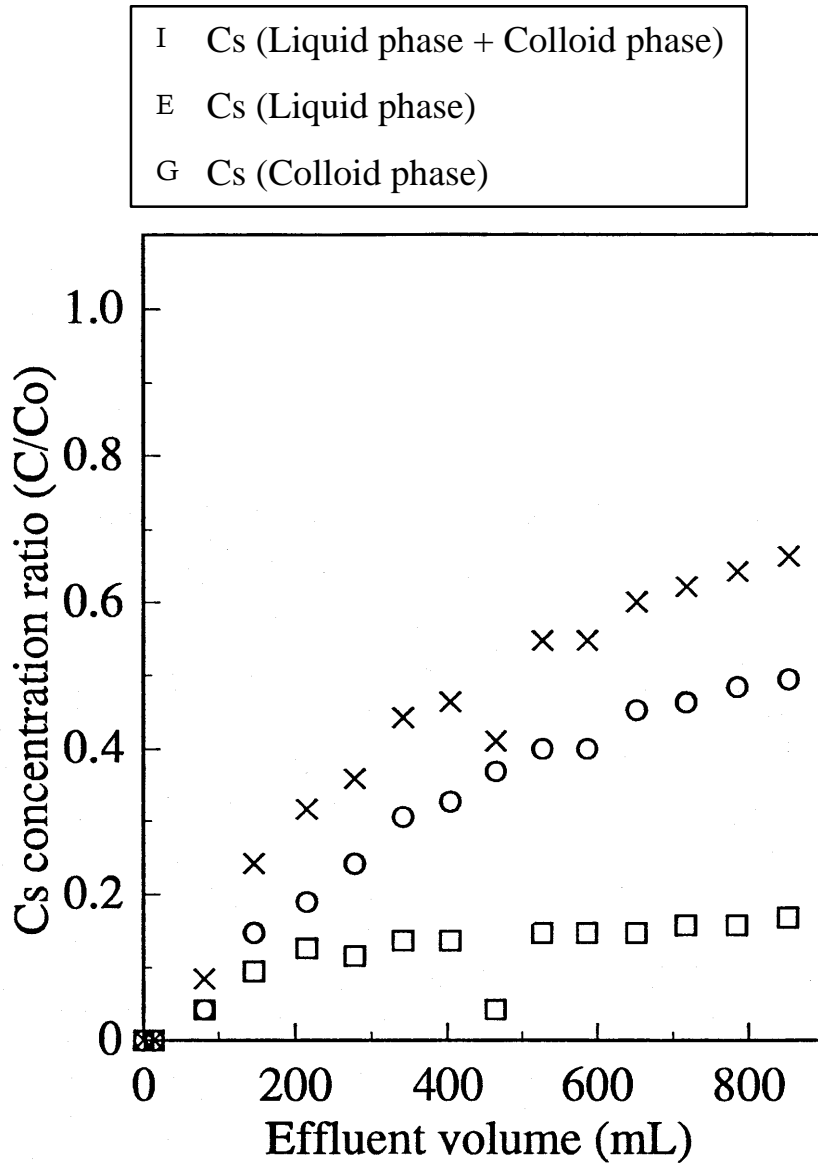


Figure 4.4 Breakthrough profiles of Cs in the liquid and colloidal phase

Liquid phase : dissolving Cs in the solution

Colloid phase : sorbed Cs onto the colloids

Liquid phase + Colloid phase : total amount of Cs in the solution

## 5 . おわりに

放射性廃棄物の地層処分の性能評価において、地下水中に存在するコロイドが放射性核種の移行を助長することが懸念されている。しかしながら、地質媒体中でのコロイドの移行挙動については、これまでに十分な研究がなされていないのが現状であり、天然バリア中での核種移行にコロイドが及ぼす影響の評価においても、コロイド自体の移行挙動については、移行メカニズムに基づく現象の考慮はされていない。したがって、コロイド、溶質、岩石間の相互作用の現象を理解し、コロイドの移行挙動やコロイドが核種移行に与える影響について検討することが重要である。

本研究では、まず亀裂性媒体中でのコロイドの移行挙動を調べるためのカラム試験を実施した。アクリル樹脂および花崗岩を用いて作製した平行平板状の模擬亀裂を有する2種類のカラムを亀裂性媒体として用い、ラテックス粒子をコロイド溶液として送液した。いずれのカラムでも、溶液のイオン強度、亀裂内流速およびコロイドの濃度の各因子の影響を受けながら、コロイドは亀裂表面に付着し、移行が遅延するのが確認された。基本的なコロイドの移行メカニズムは両者のカラムで共通していると考えられた。

カラム試験後の亀裂表面を SEM で観察したところ、ラテックスコロイドは均一に分散して弱く付着するだけでなく、密集して付着する付着性が強いと考えられる領域も確認された。このことから、亀裂性媒体中でのコロイドの移行においては、付着性の強い領域と弱い領域を考慮し、段階的な付着プロセスを想定する必要があると考えられた。

一方、溶質の移行にコロイドが及ぼす影響を確認するために、亀裂を有する花崗岩カラムにベントナイトコロイドを共存させた Cs 溶液を流入するカラム試験を実施した。ベントナイトコロイド自体は遅延せずに速やかに破過するにもかかわらず、コロイドと共存した Cs の移行は花崗岩へ収着することによって遅延することが確認された。バッチ式収着試験から、ベントナイトコロイドに収着している Cs は、花崗岩を加えることにより脱離し、その結果、液相、コロイド相および固相間で Cs は再分配することが確認された。このように岩石の介在によりコロイドからの溶質の脱離が可能である場合、またその結果、コロイド濃度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) とコロイドへのイオンの分配係数  $K_c(\text{m}^3/\text{kg})$  の積 ( $K_c$ ) が 1 よりも小さくなると推測された今回の試験の場合は、既存のモデル解析で示唆されているように、コロイドが存在しても必ずしも亀裂中での溶質の移行は助長されないことが確認された。

今後、天然のコロイドについての地質媒体中での移行挙動を確認するとともに、付着の影響を定量的に評価することによって、性能評価モデルの高度化に反映することが重要である。また、コロイドに収着した溶質が容易に脱離しないようなケースについては、コロイドは溶質の移行を助長する媒体となる恐れがあり、可逆/不可逆プロセス等の収着挙動を把握していくことが必要である。

参考文献

【第1章】

[1] Avogadro, A. and De Marsily, G.: "The role of colloids in nuclear waste disposal", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 26, Materials Research Society, pp. 495-505 (1984)

[2] McCarthy, J. and Degueldre, C.: Sampling and characterisation of colloids in ground-water for studying their role in contaminant transport, In characterisation of Environmental Particles, (eds. J. Buffer and H. P. van Leeuwen) IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series Vol. II, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI, (1993)

[3] Degueldre, C., et al.: "Groundwater colloid properties: a global approach", Appl. Geochem., Vol. 15, pp. 1043-1051 (2000)

[4] 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)

[5] 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 99-023 (1999)

【第2章】

[6] Marshall, J.K. and Kitchener, J. A.: "The deposition of colloidal particles on smooth solids", J. Colloid Interface Sci., Vol. 22, pp. 342-351 (1966)

[7] Sjollem, J. and Busscher, H. J.: "Deposition of polystyrene particles in a parallel plate flow cell. 1. The influence of collector surface properties on the experimental deposition rate", Colloids Surfaces, Vol. 47, pp. 323-336 (1990)

[8] Derjaguin, B. V., Landau L. D.: "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", Acta Physicochim., URRS 14, pp.633-662 (1941)

[9] Verwey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam (1948)

[10] 北原文雄, 古澤邦夫: 分散・乳化系の化学, 工学図書 (1991)

[11] Hamaker, H. C.: “The London-van der Waals attraction between spherical particles”, *Physica*, Vol. 4, pp. 1058-1072 (1937)

[12] Hogg, R. I., et al.: “Mutual coagulation of colloidal dispersions”, *Trans Faraday Soc.*, Vol. 62, pp. 1638-1651 (1966)

[13] Visser, J.: “On Hamaker constants: a comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 3, pp. 331-363 (1972)

### 【第3章】

[14] Osawa, H., et al.: “Development of a conceptual flow-path model of nuclide migration in crystalline rock – A case study at the Kamaishi in-situ test site, Japan”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 353, Materials Research Society, pp. 1267-1273 (1995)

[15] Johnson, P. R., Elimelech, M.: “Dynamics of colloid deposition in porous media: Blocking based on random sequential adsorption”, *Langmuir*, Vol. 11, pp. 801-812 (1995)

[16] Song, L., Elimelech, M.: “Transient deposition of colloidal particles in heterogeneous porous media”, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 167, pp. 301-313 (1994)

[17] Song, L., Elimelech, M.: “Dynamics of colloid deposition in porous media: modeling the role of retained particles”, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 73, pp. 49-63 (1993)

[18] Elimelech, M., O'Melia, C. R.: “Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of brownian particles with electrostatic energy barriers”, *Langmuir*, Vol. 6, pp. 1153-1163 (1990)

[19] Litton, G. M., Olson, T. M.: “Colloid deposition rates on silica bed media and artifacts related to collector surface preparation methods”, *Environ. Sci., Technol.*, Vol. 27, pp. 185-193 (1993)

[20] Dabros, T., van de Ven, T. G. M.: “A direct method for studying particle deposition onto solid surfaces”, *Colloid Polymer Sci.*, Vol. 261, pp. 694-704 (1983)

[21] Hiemstra, T., et al.: "Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (Hydr)oxides: a new approach. . Model description and evaluation of intrinsic reaction constants", J. Colloid Interface Sci., Vol. 133, pp. 91-104 (1989)

[22] Hiemstra, T., et al.: "Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (Hydr)oxides: a new approach. . Application to various important (hydr)oxides", J. Colloid Interface Sci., Vol. 133, pp.105-117 (1989)

[23] Ryan, J. N., Elimelech, M.: "Colloid mobilization and transport in groundwater", Colloids Surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 107, pp. 1-56 (1996)

[24] Liu, D., et al.: "Colloid deposition dynamics in flow through porous media: role of electrolyte concentration", Environ. Sci. Technol. Vol. 29, pp. 2963-2973 (1995)

#### 【第4章】

[25] Kersting, A. B., et al.: "Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site", Nature, Vol. 397, pp. 56-59 (1999)

[26] 上田真三，加藤博康，黒澤進，中澤俊之: 核種移行評価データの信頼性確認，JNC TJ8400 2000-002 (2000)

[27] クニミネ工業，クニピア製品カタログ

[28] Hsu, C. N. and Chang, K. P. : "Sorption and desorption behavior of cesium on soil components", Appl. Radiat. Isot. Vol.45, pp.433-437 (1994)

[29] 白水晴雄：粘土鉱物学 粘土科学の基礎，朝倉書店 (1988)

[30] Barney, G. S. and Anderson P. D. : "The kinetics and reversibility of radionuclide sorption reactions with rocks", RHO-ST-19 (1979)

[31] Nagra: "Kristallin-I Safety assessment report", Nagra Technical report 93-22 (1994)

[32] 久野義夫，油井三和： " ベントナイトコロイドに収着した Sr の岩石亀裂中での移行挙動 " ，サイクル機構技報, No. 13, pp. 53-63 (2001)