

113 年用過核子燃料最終處置環境 之膠體影響管制技術研究

期末報告

受委託單位：國立清華大學 原子科學技術發展中心

研究主持人：蔡世欽

共同主持人：田能全、李傳斌

研究助理：邱惠敏

研究期程：中華民國 113 年 5 月至 113 年 12 月

研究經費：新臺幣 77 萬 8 千 8 百元

行政院核能安全委員會委託研究

中華民國 113 年 12 月

（本報告內容純係作者個人之觀點，不應引申為本機關之意見）

(本頁留白)

摘要

膠體(colloid)是指粒徑介於1 nm 到1000 nm 的分子或分子聚集體，具有高比表面積，極易形成移動性膠體。若核種被移動性膠體吸附，則很容易進入地質圈中的主要導水裂隙帶中伴隨著地下水的移動而傳播，大幅增加核種遷移的能力。

本報告依計畫書內容提出。報告內容，第一章：前言，本章概述處置環境存在之膠體對於處置安全影響；第二章：用過核子燃料最終處置環境之膠體影響文獻蒐集及研閱，本章說明文獻蒐集的內容，並就合約指定蒐集的報告提出研閱心得；第三章：用過核子燃料最終處置環境之膠體影響關鍵要項研析成果說明，本章就計畫書中所提之9項關鍵要項，分節依序說明研析結果；第四章：膠體吸附核種試驗及試驗結果，本章說明實驗實施內容及實驗結果。實驗結果顯示，膠體對銻核種有極高的吸附現象，地下水的離子強度對膠體的穩定度及吸附性具有重要影響。第五章：膠體影響管制要項建議，本章依照膠體的存在性、穩定性、核種吸附性、核種吸附不可逆性，以及核種移動性等五項特性提出審查建議續膠體/核種吸附試驗的規劃及實施，以及我國用過核子燃料最終處置環境之膠體影響管制要項之初步構想；第六章：結論與建議。最後為參考文獻。

本研究之執行成果，預期可以協助核安會建立膠體對於處置安全的管制要點，強化核安會在高放處置安全管制的量能。

關鍵字： 膠體 傳輸 放射性核種 用過核子燃料 處置。

Abstract

A colloid refers to molecular or molecular aggregates with particle sizes ranging from 1 nm to 1000 nm. These particles have a high specific surface area and can easily form mobile colloids. If radionuclides are adsorbed by mobile colloids, they can be readily transported into the primary groundwater flow features within the geosphere, migrating along with groundwater and significantly facilitating the mobility of radionuclides.

This report is prepared according to the proposal of project plan. The content is organized as follows:

Chapter 1: Introduction - This chapter provides an overview of the impact of colloids present in disposal environments onto disposal safety.

Chapter 2: Literature Review on the Impact of Colloids in the Final Disposal Environment of Spent Nuclear Fuel - This chapter discusses the collected literature, detailing the contract-specified reports and presenting key findings from the review.

Chapter 3: Analysis of Key Factors Regarding Colloidal Impacts in the Final Disposal Environment of Spent Nuclear Fuel - This chapter elaborates on the analysis results for nine key factors specified in the project, organized into sections.

Chapter 4: Experimental and Results for Nuclide Adsorbed on Colloid - This chapter describes the experimental procedures and findings. The results indicate that colloids exhibit a strong adsorption effect on cesium nuclides, and groundwater ionic strength significantly influences colloid stability and adsorption properties.

Chapter 5: Recommendations on the Regulations of Colloid Impact Based on five characteristics (colloid existence, stability, radionuclide adsorption, adsorption irreversibility, and radionuclide mobility), this chapter proposes review suggestions

for further colloid/radionuclide adsorption experiments and preliminary concepts for regulating the impact of colloids in the final disposal environment for spent nuclear fuel in Taiwan.

Finally, Chapter 6: Conclusions and Recommendations and References are provided.

The outcomes of this study are expected to assist the Nuclear Safety Commission in establishing regulatory guidelines on the impact of colloids on disposal safety, thereby enhancing its capacity for regulating high-level radioactive waste disposal safety.

Keywords : colloid transport radionuclide spent nuclear fuel disposal

目錄

摘要	I
Abstract	II
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
1. 前言	1
2. 用過核子燃料最終處置環境之膠體影響文獻蒐集	3
2.1. SKB TR-05-20 Äspö Hard Rock Laboratory 膠體調查技術報告.....	3
2.1.1. 室內試驗	4
2.1.2. 現地量測	5
2.2. SSM 2014：29 技術報告	14
2.3. Posiva Working Report 2006-15 技術報告	16
2.3.1. 膠體採樣技術	17
2.3.2. 膠體特性分析技術	17
2.4. Posiva Working Report 2023-07 技術報告	19
3. 用過核子燃料最終處置環境之膠體影響關鍵要項研析	22
3.1. 地下水中之膠體分析	23
3.2. 膨潤土膠體產生	25
3.3. 膠體穩定度分析	25
3.4. 膠體核種吸附特性	27
3.5. 吸附不可逆特性分析	31
3.6. 核種吸附競爭特性	32
3.7. 膠體平流傳輸特性	33
3.8. 膠體岩石之間的交互作用分析	37
3.9. 膠體岩石基質擴散分析	39
4. 膠體/核種吸附試驗規劃與實施	42

4.1. 實驗規劃.....	42
4.2. 膠體成分分析實施及結果.....	42
4.3. 膠體穩定性測試實施及結果.....	43
4.4. 膠體鑑定實施及結果.....	44
4.5. 膠體吸附特性實驗及結果.....	47
4.5.1. 吸附批次實驗實施.....	47
4.5.2. 吸附批次實驗結果.....	52
5. 用過核子燃料最終處置環境之膠體影響管制要項建議.....	56
5.1. 膠體存在性.....	58
5.2. 膠體穩定性.....	59
5.3. 膠體核種吸附性.....	59
5.4. 膠體核種吸附不可逆性.....	61
5.5. 膠體移動性.....	61
6. 結論與建議.....	63
7. 參考文獻.....	64

表目錄

表 3.6-1 分別在單一及共存的系統下，Cd(II) 和 Pb(II) 離子的 Langmuir 模式參數擬合結果	33
--	----

圖目錄

圖 2.1-1 水的鹽度影響膠體的穩定性測試.....	6
圖 2.1-2 MX-80 材料加入 NaCl 濃度為：0.0001M，0.001M，0.01M.....	7
圖 2.1-3 MX-Na 材料加入 NaCl 濃度為：0.0001M，0.001M，0.01M.....	8
圖 2.1-4 MX-Ca 材料加入 NaCl 濃度為：0.0001M，0.001M，0.01M.....	9
圖 2.1-5 MX-Na 材料加入 CaCl ₂ 濃度為：0.0001M，0.001M，0.01M.....	10
圖 2.1-6 分析溶液/分散膠體與測得的氯化物濃度與電導度關係.....	11
圖 2.1-7 分析溶液/分散膠體與測得的氯化物濃度與 pH 關係.....	11
圖 2.1-8 不同溫度下 MX-Na 膠體濃度與 pH 關係.....	12
圖 2.1-9 不同溫度下 MX-80 膠體濃度與 pH 關係.....	12
圖 2.1-10 沿著 Äspö HRL 隧道的 8 個鑽孔取樣膠體.....	13
圖 2.1-11 雷射誘導穿透線上檢測的設備(LIBD)照片.....	13
圖 2.1-12 天然膠體濃度對鹽度關係(以氯離子濃度代表鹽度).....	14
圖 2.3-1 被動式地下水採樣器設計.....	17
圖 2.3-2 現場跨孔示踪劑試驗示意圖.....	19
圖 2.4-1 ONKALO 地下水站的位置.....	20
圖 2.4-2 ONKALO 過去 10 年來的調查結果彙整.....	21
圖 3.1-1 裂隙中核種及膠體與近場遠場環境交互作用.....	23
圖 3.4-1 土壤膠體的電荷分布模式.....	28
圖 3.4-2 高廟子膨潤土吸附銻跟鈷之動力學實驗結果及模式參數擬合.....	30
圖 3.4-3 高廟子膨潤土吸附銻跟鈷之熱力學實驗結果及模式參數擬合.....	31
圖 3.4-4 Grimsel Test Site 計畫之管柱實驗設計.....	36
圖 3.4-5 Grimsel Test Site 計畫之管柱實驗結果.....	36
圖 3.4-6 花崗岩樣與 Au 膠體接觸之表面 μ -PIXE 分析.....	38
圖 3.4-7 含 Eu 膠體在花崗岩裂擴散之 RBS 分析能譜.....	41
圖 4.2-1 MX-80 膨潤土的 XRD 圖.....	43
圖 4.3-1 MX-80 膨潤土的穩定性測試結果.....	44
圖 4.4-1 MX-80 膨潤土膠體的粒徑分佈分析結果.....	45
圖 4.4-2 MX-80 膨潤土的界面電位分析結果.....	46
圖 4.4-3 MX-80 膨潤土的 SEM 分析結果.....	46
圖 4.5-1 為本實驗所使用之 AA.....	50
圖 4.5-2 為本實驗 AA 分析參考之檢量線.....	51
圖 4.5-3 為本實驗所使用之 ICP-OES.....	51
圖 4.5-4 為本實驗 ICP-OES 分析參考之檢量線.....	52
圖 4.5-5 膠體吸附銻的動力學實驗結果.....	53
圖 4.5-6 膠體吸附銻的等溫吸附實驗及線性模式擬合結果.....	54
圖 4.5-7 膠體吸附銻的等溫吸附實驗及 Langmuir 模式擬合結果.....	55

圖 4.5-8 膠體吸附銫的等溫吸附實驗及 Freundlich 模式擬合結果	55
圖 5.1-1 膠體對用過核子燃料最終處置的安全評估重要意義之達成要素	57

1. 前言

目前世界各先進國家對用過核子燃料(SNF) 均採深層地質處置(deep geological disposal), 及多重障壁(multiple barriers) 的設計概念來規劃最終處置設施, 包括用過核子燃料本身的包封、廢棄物罐、周圍的緩衝回填材料、處置場之工程結構體、處置場所在之母岩、及介於處置場母岩與人類生活環境間之圍岩等。

近年來的研究指出, 地下水中移動性膠體, 對核種遷移會造成重要的影響。膠體(colloid)是指粒徑介於1 nm 到1000 nm 的分子或分子聚集體, 具有高比表面積, 極易形成移動性膠體。若核種被移動性膠體吸附, 則很容易進入地質圈中的主要導水裂隙帶(Main Water Conducting Features, MWCF) 中伴隨著地下水的移動而傳播, 大幅增加核種遷移的能力, 此現象稱為膠體促進傳輸(colloid-facilitated transport)。因此瞭解膠體的來源、尺寸、濃度、以及在地下水環境中的各種可能發生的遷移/遲滯機制都需要進一步完整的解析, 以正確進行安全評估程序, 從處置設施長期安全評估來看是非常重要的課題(施宇鴻, 2017; 董瑞安, 2000; 黑澤進, 2007)。

基於上述之考量, 本研究承核安會之委託, 進行處置環境存在之膠體對於處置安全影響之管制進行研究。研究工作包括以下四項:

1. 用過核子燃料最終處置環境之膠體影響文獻蒐集
2. 用過核子燃料最終處置環境之膠體影響關鍵要項研析成果說明
3. 規劃與進行用過核子燃料最終處置環境之膠體影響評估試驗及試驗結果說明
4. 提出我國用過核子燃料最終處置環境之膠體影響管制要項建議

本報告依上述計畫書內容提出。報告章節及內容如下：

第一章：前言，本章概述處置環境存在之膠體對於處置安全影響；

第二章：用過核子燃料最終處置環境之膠體影響文獻蒐集及研閱，本章說明文獻蒐集的內容，並就合約指定蒐集的報告提出研閱心得；

第三章：用過核子燃料最終處置環境之膠體影響關鍵要項研析成果說明，本章就計畫書中所提之9項關鍵要項，分節依序說明研析結果；

第四章：膠體影響評估試驗及試驗結果，本章說明實驗實施內容及實驗結果。

第五章：膠體影響管制要項建議，本章依照膠體的存在性、穩定性、核種吸附性、核種吸附不可逆性，以及核種移動性等五項特性提出審查建議。最後是參考文獻。

2. 用過核子燃料最終處置環境之膠體影響文獻蒐集

本計畫首先蒐集招標規範中指定閱讀4篇技術報告，這些報告是國際已申請高放處置設施建造執照之瑞典及芬蘭，其所發布之膠體相關研究成果。四篇報告名稱如下：

1. SKB, The colloid investigations conducted at the Äspö Hard Rock Laboratory during 2000–2004, Technical Report TR-05-20, 2005.
2. SSM, Independent Modelling of Radionuclide Transport, Evaluation of Colloid Transport Modelling–Main Review Phase, report number 2014-29, 2014.
3. POSIVA, Sampling and Analysis of Groundwater Colloids–a literature review, Working Report 2006-15, 2006.
4. POSIVA, Follow-up Study of the Colloidal Material in Groundwater from ONKALO, 2023.

本報告蒐集後進行研析，並在此章中分節說明研析結果。

2.1. SKB TR-05-20 Äspö Hard Rock Laboratory 膠體調查技術報告

SKB TR-05-20 報告全名為：The colloid investigations conducted at the Äspö Hard Rock Laboratory during 2000–2004。Äspö Hard Rock Laboratory (Äspö HRL) 位於瑞典東南部，是一個地下研究設施，專門研究花崗岩體地質和水文地質條件。這對於理解放射性廢棄物地下處置設施的長期行為至關重要。該實驗室由瑞典核燃料和廢物管理公司（SKB）負責營運。Äspö HRL 的主要目的是進行各種地下研究和測試，以評估和開發安全和可行的放射性廢棄物處置技術。該實驗室位於花崗岩層中，設有多個隧道和測試場地，允許研究人員進行現場實驗，測試和驗證各種地質和工程障壁的性能。

2000年瑞典Äspö HRL開始針對膠體提出研究計畫，其目的在了解膨潤土成為地下水膠體之來源，探討Äspö HRL 地下水背景膠體濃度，也針對天然地下水濃度中膠體形成和遷移的可能性進行了深入研究。計畫的目標包括：

1. 膠體的穩定性及遷移特性
2. 量測Äspö HRL周邊地區的地下水的膠體濃度
3. 膨潤土作為膠體來源的作用
4. 膠體增強核種傳輸的潛力

根據上述之目標，此膠體調查計畫分別於室內及現場實施膠體調查工作，其內容如下：

1. 室內試驗：於實驗室內配置不同離子強度的水溶液，在控制變因(用量、溫度、pH等)下觀察膠體的穩定性。
2. 現地量測：於Äspö HRL地區進行鑽孔並分析地下水中的天然膠體含量

2.1.1. 室內試驗

於20°C下將膨潤土分散在離子強度為0.01 M, 0.1 M及1 M三種條件的溶液中，1.5周後觀察期沉降程度，判斷膠體穩定性，如圖2.1-1。實驗發現：0.01M的環境下膠體最為穩定沒有沉澱；1M的溶液中的膠體於實驗時間內幾乎沉澱無法維持穩定。膨潤土膠體穩定性與溶液的離子強度密切相關，在低鹽度的水中表現較穩定。

進一步長時間在背景電解質NaClO₄和CaCl₂於0, 0.001, 0.01, 0.1和1 M的濃度下，不同類型膨潤土(原始MX-80，Na轉化型和Ca轉化型膨潤土)和其用量的影響，溫度(20和60°C)和pH等實驗條件進行觀察。

首先，膨潤土膠體在不同濃度NaCl溶液中的沉降過程，在不同時間間隔後拍攝的結果如圖2.1-2、圖2.1-3及圖2.1-4。由上述實驗

可得膠體的聚集和膠凝現象隨著離子強度及沉澱時間的增加而增加，溶液中的膠體穩定性主要受控於離子強度。

膨潤土膠體在不同濃度CaCl₂溶液中的沉降過程，在不同時間間隔後拍攝的結果如圖2.1-5所示，溶液中增加Ca²⁺離子濃度會降低膨潤土中蒙脫石結構之間的距離，導致膠體的穩定性降低。

待沉澱21天後，取出上部30 ml溶液並進行相對分析，分析溶液/分散膠體，測得的氯化物濃度與電導度及pH值關係如圖2.1-6及圖2.1-7所示。利用動態光散射儀PCS (PSC, Photon Correlation Spectroscopy)分析7至21天的膠體樣品，在溶液中測定膠體粒徑分佈。測試結果，膠體的平均顆粒尺寸在50 nm至500 nm的範圍內。膠體溫度與pH值實驗測試，在20°C和60 °C的溫度下如圖2.1-8及圖2.1-9所示，在60°C時，膠體濃度略高於20°C，但其趨勢是相同的；膠體濃度在pH值7.8至8.4時最低，而在較低和較高的pH值時膠體濃度較高。

2.1.2. 現地量測

現地量測是從ÄspöHRL 隧道進行8個不同的鑽孔(圖2.1-10)，測得水樣之總溶解固體(TDS, Total Dissolved Solids)，範圍為286 mg/L至21760 mg/L。膠體含量分析所用之檢測儀器，為德國INE開發的改進的雷射誘導穿透線上檢測的設備 (LIBD, Laser-Induced Breakdown-Detection)(圖2.1-11)。此設備裝載於車上，可以在不同鑽孔間移動線上測量膠體的含量。此外，與傳統的標準光散射設備相比，此設備的分辨率更高，可進行較低濃度的膠體含量檢測。

測量的結果(如圖2.1-12)顯示：在低含鹽量的地下水和具有高腐植酸有機物水域，膠體穩定性和濃度會增加。地下水中膠體與地層深度及鹽度有關，地層越深及鹽度越高，膠體濃度降低。此結果與室內實驗結果是一致的。

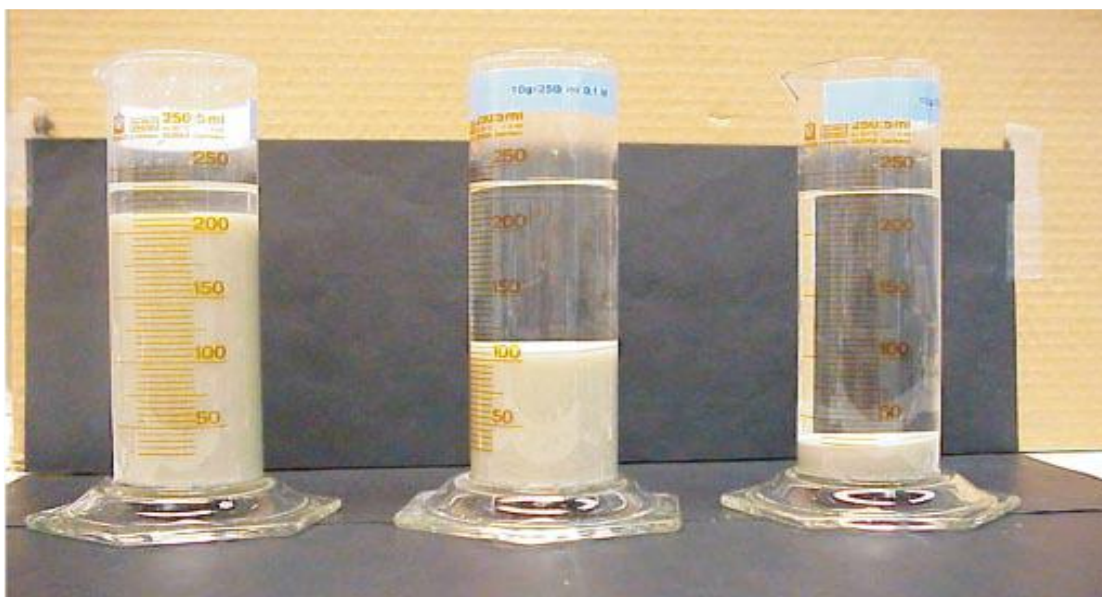


圖 2.1-1 水的鹽度影響膠體的穩定性測試。離子濃度由左至右分別為：0.01 M, 0.1 M及1 M

MX80 original material

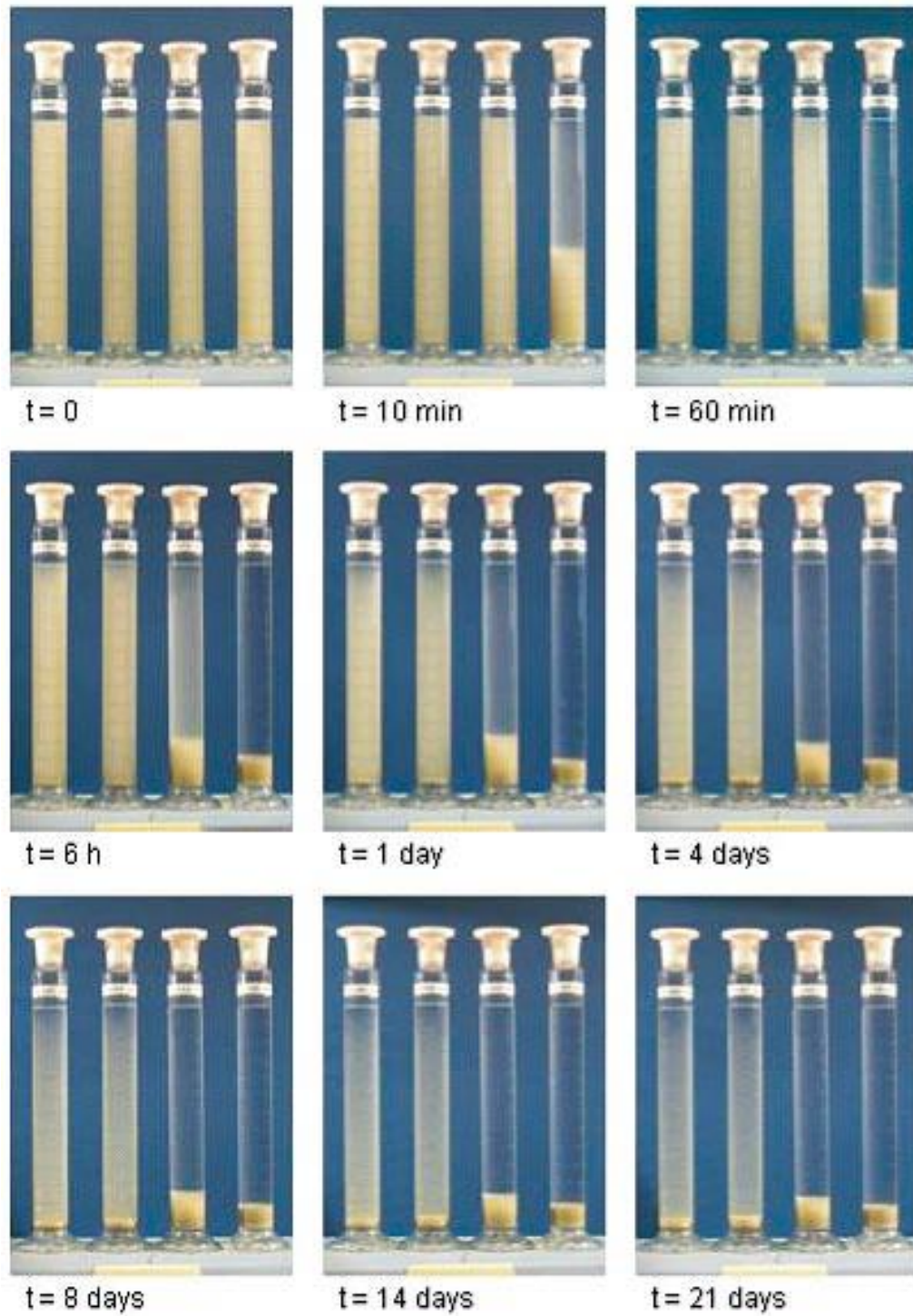


圖 2.1-2 MX-80材料加入NaCl濃度為：0.0001M，0.001M，0.01M和0.1M。各圖之NaCl濃度由左至右分別為：0.0001M，0.001M，0.01M及0.1M

Na converted material

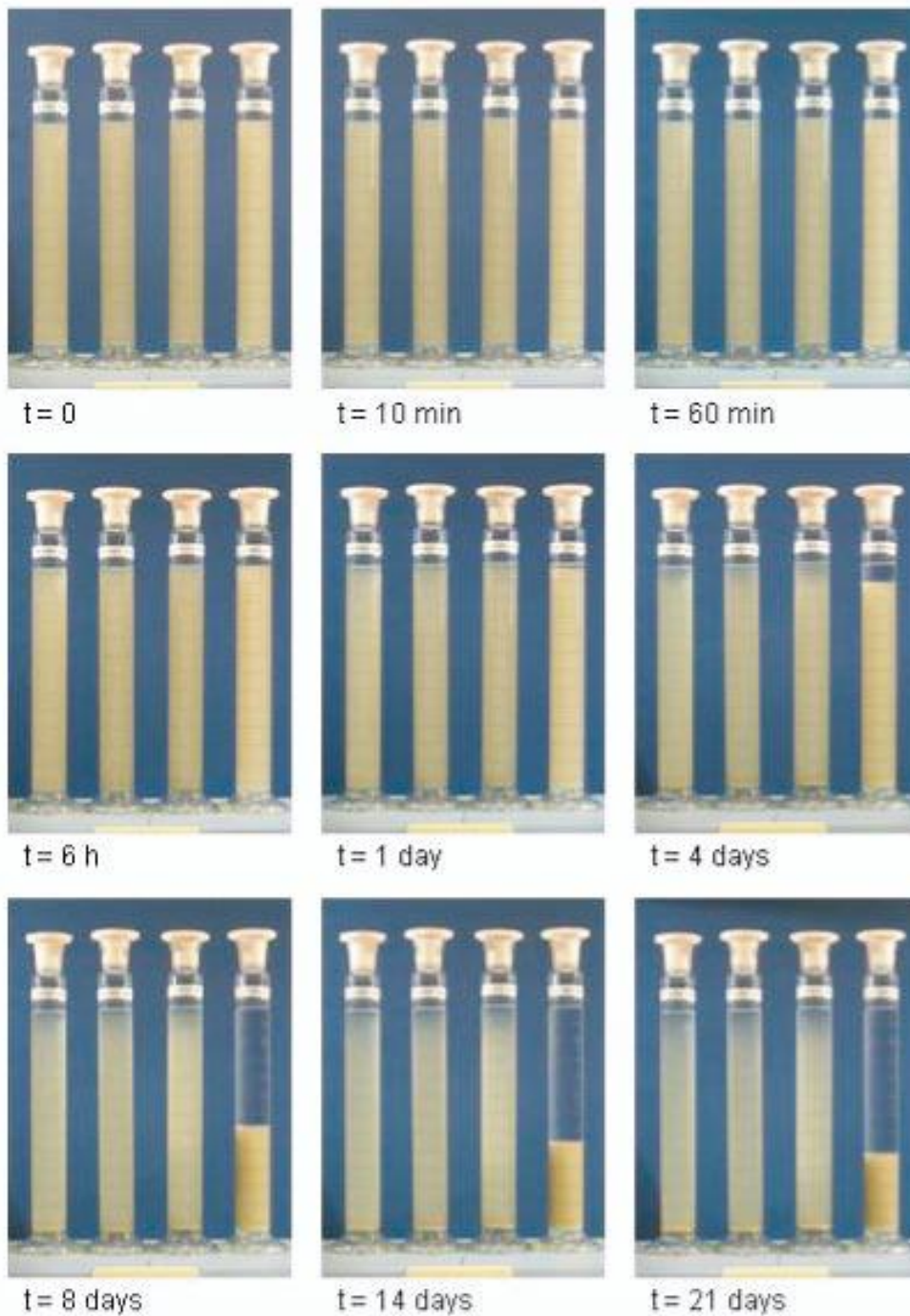


圖 2.1-3 MX-Na材料加入NaCl濃度為：0.0001M，0.001M，0.01M和0.1M。各圖之NaCl濃度由左至右分別為：0.0001M，0.001M，0.01M及0.1M

Ca converted material

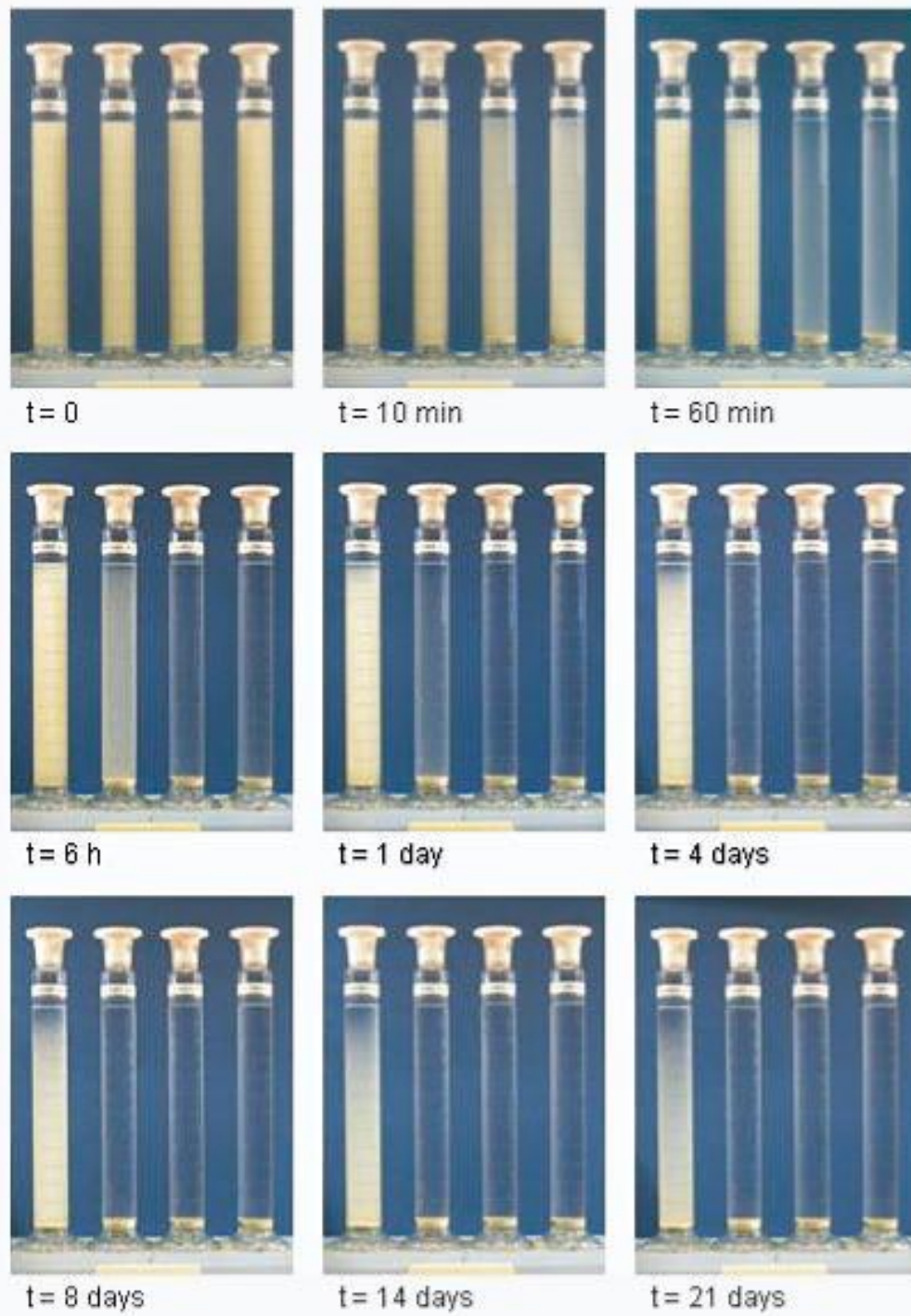


圖 2.1-4 MX-Ca材料加入NaCl濃度為：0.0001M，0.001M，0.01M和0.1M。各圖之NaCl濃度由左至右分別為：0.0001M，0.001M，0.01M及0.1M

Na converted material CaCl_2 solution



t= 0



t= 1 min



t= 3 min



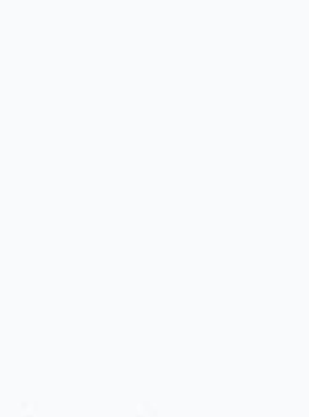
t= 10 min



t= 60 min



t= 5760



t= 11520



t= 20160



t= 21 days

圖 2.1-5 MX-Na材料加入 CaCl_2 濃度為：0.0001M，0.001M，0.01M和0.1M。各圖之 CaCl_2 濃度由左至右分別為：0.0001M，0.001M，0.01M及0.1M

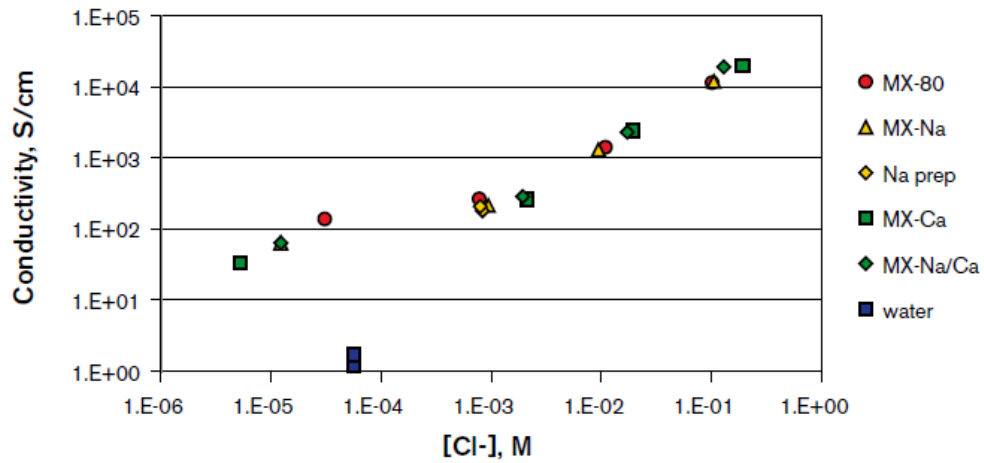


圖 2.1-6 分析溶液/分散膠體與測得的氯化物濃度與電導度關係
資料來源：SKB(2005，p38)

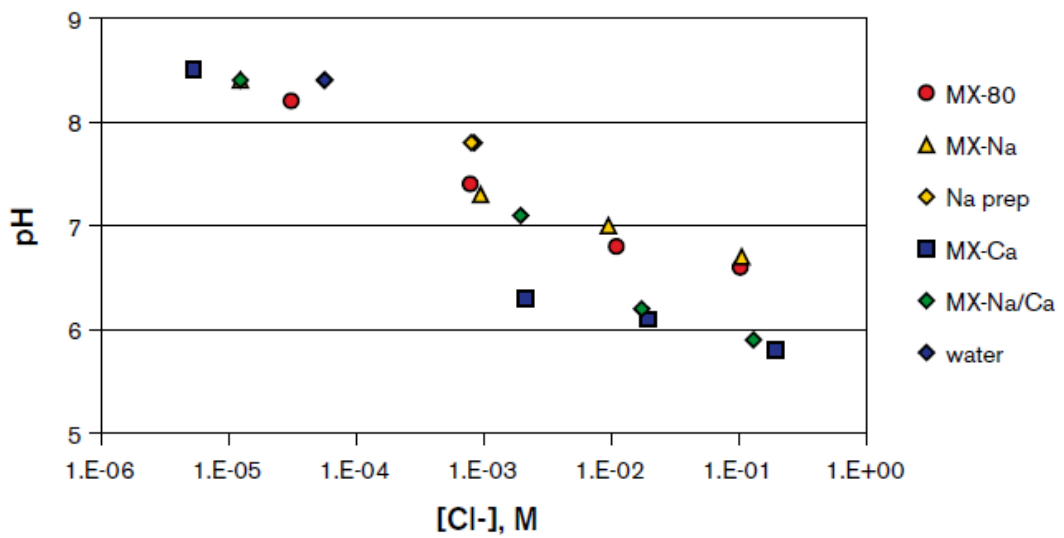


圖 2.1-7 分析溶液/分散膠體與測得的氯化物濃度與pH關係

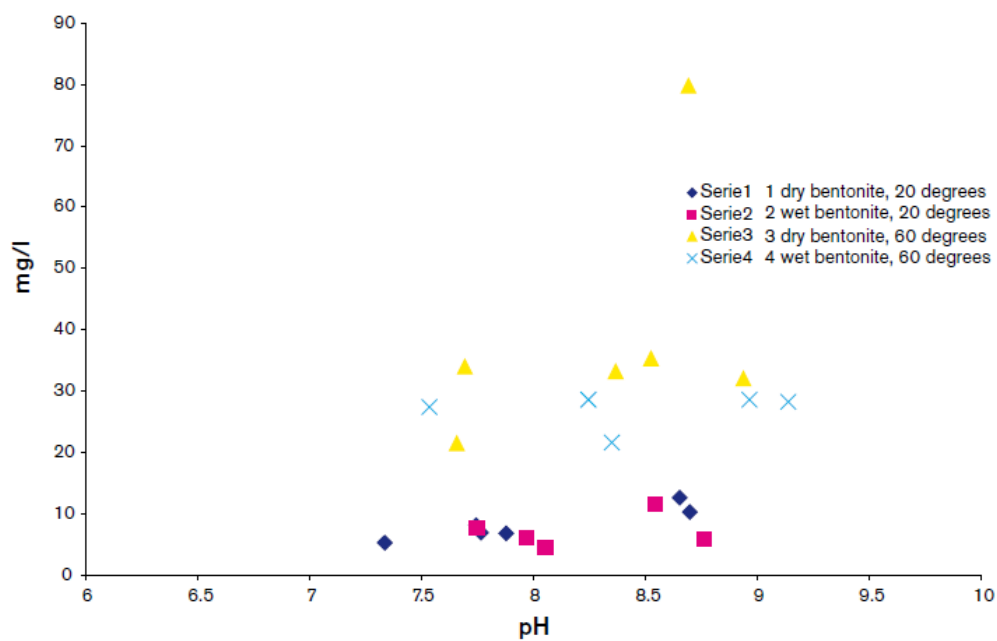


圖 2.1-8 不同溫度下MX-Na膠體濃度與pH關係

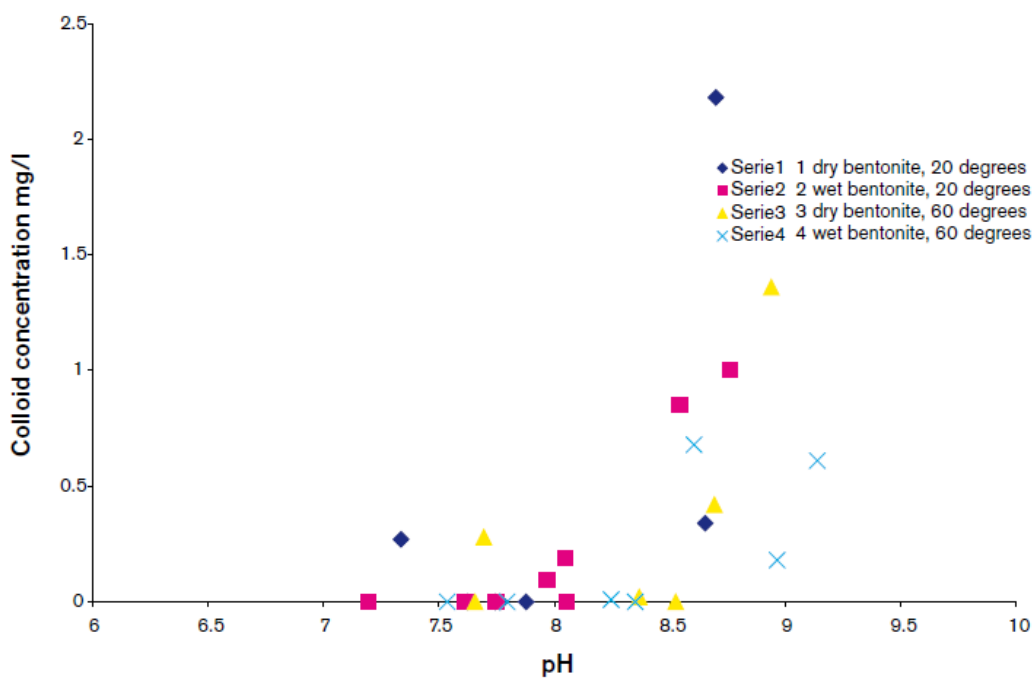


圖 2.1-9 不同溫度下MX-80膠體濃度與pH關係

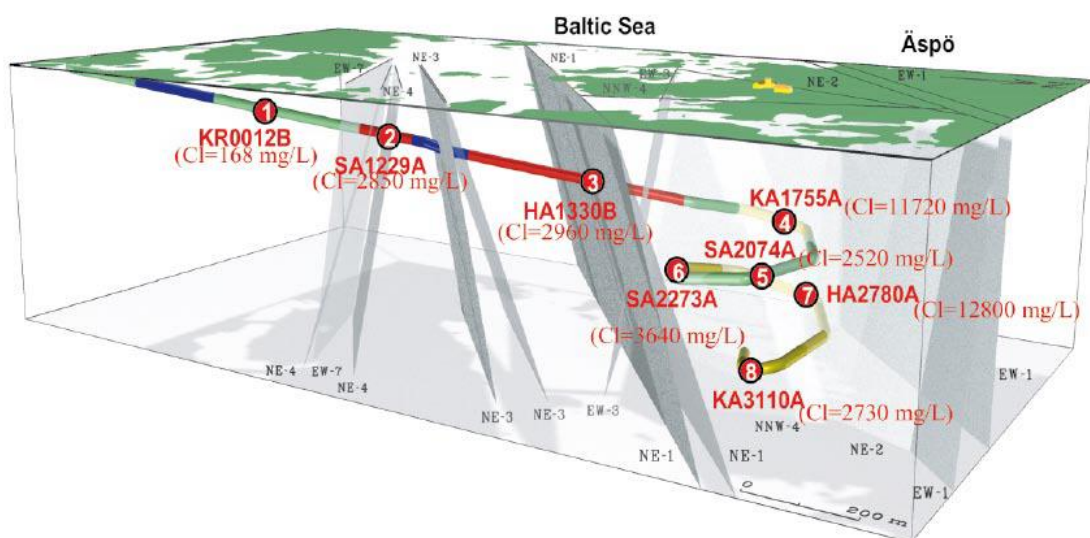


圖 2.1-10 沿著 Äspö HRL隧道的8個鑽孔取樣膠體



圖 2.1-11 雷射誘導穿透線上檢測的設備(LIBD)照片

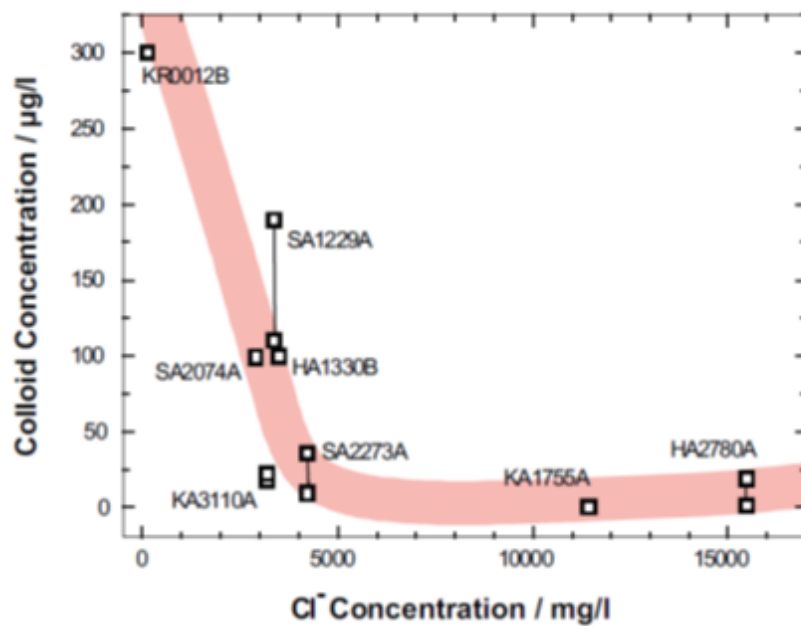


圖 2.1-12 天然膠體濃度對鹽度關係(以氯離子濃度代表鹽度)

2.2. SSM 2014：29 技術報告

SSM 2014：29 報告全名為：Independent Modelling of Radionuclide Transport, Evaluation of Colloid Transport Modelling—Main Review Phase。本報告是由瑞典的審查單位SSM所提出，旨在對於Forsmark 場址提出的安全評估報告(SR-SITE Report)提出審查意見。審查的過程是透過獨立的替代模式，來進行處置設施封閉後的安全評估，以檢查膠體傳輸是否會造成顯著的輻射影響。該專案的總體目標是：提出Forsmark處置設施關閉後(Post-closure)安全分析報告(SR-Site Report)之審查意見，以供執行單位SKB參考依循。

本報告的核心部分是第二章，包括對SKB分析結果的討論、SSM的獨立評估目標，以及獨立評估結果與討論。此報告的評估情節為SKB所假想的兩種主要失效情節，分別為廢棄物罐腐蝕以及剪力效應導致的廢棄物罐失效。

根據SKB的考量，膠體是直徑為奈米至微米級的顆粒，分散並懸浮在地下水等流體中。膠體能否分散和懸浮主要是由地下水中的

離子電荷所控制。例如，溶液中存在高濃度鹽的情況下，靜電力變得不平衡，膠體懸浮液變得不穩定，膠體顆粒容易絮凝(flocculation，即膠體聚集沉澱不再懸浮)。放射性核種可能是膠體顆粒結構的一部分（此類膠體稱為真膠體，即直接由放射性核種形成之膠體），或者溶液中的放射性核種可以吸附在膠體上，此時膠體就成為放射性核種傳輸的載體。地下水中膠體攜帶的放射性核種會經由地下水平流延散(advection-dispersion)作用往生物圈傳輸。因此，相較於在溶液中遷移的放射性核種，透過膠體傳輸的放射性核種可以更快到達生物圈。另一方面，絮凝、過濾和沉澱等現象可能會延遲或阻止吸附核種的膠體進入生物圈。廢棄物罐失效後，假定地下水接觸廢棄物，導致溶解使放射性核種進入溶液中。放射性核種的生成物種，其溶解度可以限制放射性核種釋放到地下水。然而廢棄物罐內膠體的存在會增加水中放射性核種的總濃度，超出溶解度限制。

根據上述SKB的評估設定，SSM在此技術報告中對以下幾項工作進行評論及確認：

1. 放射性核種附著在黏土膠體上的行為可以用平衡線性吸附（可逆吸附）模型進行評估
2. 確認SKB的功能評估中，需要額外考慮的膠體來源(此處是指廢棄物罐內可能形成的膠體)
3. 膠體輔助放射性核種傳輸對廢棄物罐腐蝕失效的影響
4. 剪力載重導致廢棄物罐失效後，膠體輔助放射性核種傳輸的影響評估

對於第1項，SSM的評論是：地質圈的遷移時間尺度長達數百年或更長時間，因此以平衡線性吸附（可逆吸附，即 K_d 模式）模式進行核種吸附於膠體之吸附是合理的。而且SKB提供的保守論點也很有說服力，因為若是以不可逆吸附模式則會增強黏土膠體吸附作用，導致評估結果不夠保守。因此，將放射性核種在黏土膠體上的吸附用可逆平衡線性吸附模式是合理的。

對於第2項，SKB的評估報告中認為，廢棄物罐內可能形成的膠體源自：(i) 用過核子燃料中氧化鈾的溶解或化學變化，(ii) 鋁合金護套的腐蝕，以及 (iii) 廢棄物罐鑄鐵的腐蝕。SSM的評論是：鋁合金護套的腐蝕速度在還原態地下水環境非常緩慢，並且鋁膠體在與腐蝕產物接觸時是不穩定；而鑄鐵腐蝕產物相對量十分豐富，會形成類似緩衝材料的作用，吸附核種吸附後會延遲核種的釋放，甚至可以將核種永久固定。因此，SSM的評論是：廢棄物罐內可能形成的膠體中唯一值得考慮的是鈾膠體。

承接第2點結論，對於第3項，當廢棄物罐腐蝕失效，用過核子燃料中氧化鈾溶解生鈾膠體。此鈾膠體傳輸至遠場中與黏土膠體作用同時需綜合考量。SSM以獨立評估程式計算後發現：綜合膠體效應後劑量值反而降低。這是因為 SKB 劑量估計以 Ra-226 為主，鈾膠體的傳輸反而減少 吸附於黏土膠體的Ra-226 的來源。因此SKB的評估結果還是相對保守。

同樣承接第2點結論，當剪力載重導致廢棄物罐失效後，鈾膠體傳輸至遠場中與黏土膠體作用同時需綜合考量。SSM以獨立評估程式計算後發現：膠體傳輸在剪力情節對於劑量的影響核種不到10%(與不考慮膠體作用消比較)，這點與SKB的結果以及美國NRC對於猶卡山(Yucca Mountain)處置計畫的評估結果都是一致的

2.3. Posiva Working Report 2006-15 技術報告

Posiva Working Report 2006-15報告全名為：Sampling and Analysis of Groundwater Colloids— a literature review。本報告為文獻回顧報告，重點在於探討地下水環境中膠體的各種現象。由於化學多樣性和小尺寸，因此膠體在水域生態系統中可以做為物質的轉移劑、載體或阻斷劑。此報告探討的膠體包括無機和有機膠體的形成和研究；微生物膠體則不在本報告的討論範圍內。此報告研究的重點是膠體的形成及其結構，以及膠體採樣和分析技術。以下針對採樣及分析技術進行說明：

2.3.1. 膠體採樣技術

地下水採樣方法和所使用的抽水率取決於地層含水層特性。在低滲透率的裂隙岩層中，因補給量太小而無法進行主動取樣，一般是以被動法來進行地下水採樣。Weisbrod 等人於1996年提出一種地下水採樣的被動方法(圖2.3-1)。它是一個多層次的採樣器(Multi-Layer Sampler, MLS)。採樣器由一系列縱橫交錯的透析(dialysis)單元(cell)組成，這些透析單元由大孔徑濾膜覆蓋並密封隔開。該膜與含水層中的移動膠體和液相處於動態平衡，膠體則以延散或平流的機制通過覆蓋透析單元的濾膜與含水層透析分離。一般會將此採樣器浸入地下水中數週，以達到平衡。MLS回收後，以聚四氟乙烯內襯和 PVC 蓋將透析單元密封，在保持原始地下水狀況下將該單元運送到實驗室進行分析。

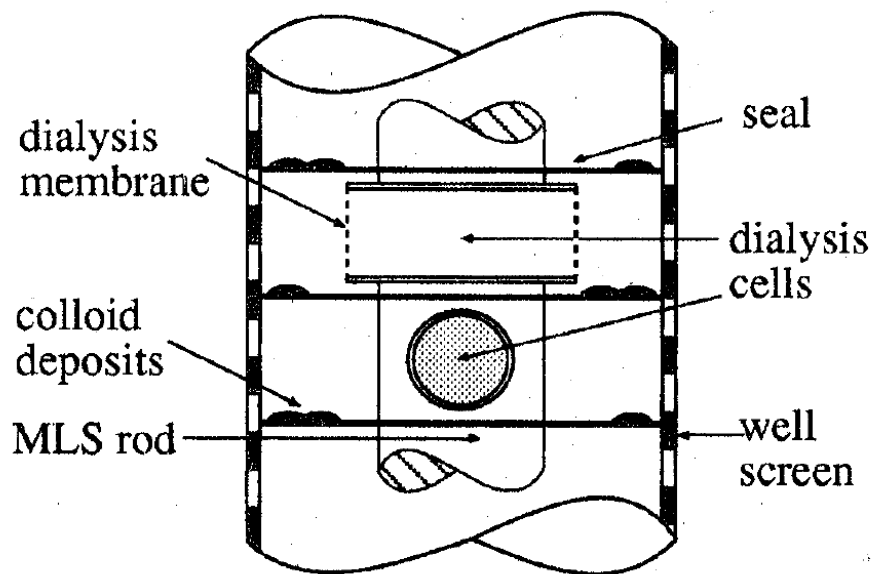


圖 2.3-1 被動式地下水採樣器設計

2.3.2. 膠體特性分析技術

本報告中回顧膠體特性的分析技術主要如下：

1. 膠體顆粒大小分析技術：

主要有雷射光散射 (LLS)系統以及雷射誘導穿透偵測 (LIBD) 系統兩種，可以量測膠體的粒徑大小範圍及分布。

2. 膠體元素及礦物相分析：

一般用電應耦合電漿-原子發射光譜 (ICP-AES)分析膠體的元素濃度。膠體表面形貌可以用掃描式電子顯微鏡 (SEM)來觀察，並結合能量散射X射線譜 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 後同時進行元素分析。另一方面，應用原子力顯微鏡 (AFM) 可以精細觀察膠體的形貌到埃 (Angstrom) 等級。而膠體的礦物相可以用X射線繞射分析 (XRD) 來進行分析。

3. 膠體穩定度分析(批次濁度法，batch turbidity method)：

該方法應用起來相對簡單。將一系列黏土或膠體分散體批次放入小瓶中。每個小瓶都有不同的電解質濃度。經過預定時段後測量濁度(turbidity)，並在懸浮液的濁度顯著降低時測量此時的膠體濃度，稱之為臨界凝結濃度(Critical Coagulation Concentration, CCC)。透過此方法確定的 CCC 值取決於初始膠體濃度、允許凝固的時間以及用於確定何時發生凝固的標準。批次濁度研究中使用的初始膠體濃度在 100 至 1000 mg/L 之間變化，高於一般地下系統中膠體濃度(通常低於 10 mg/L)。不同研究單位使用的穩定時間也從 3小時到 7天甚至 15個月不等。至於混凝標準範圍從濁度降低 95 % 到50 % 以及目視檢查濁度都有。另一種較為明確的CCC 定量方法是以雷射光散射 (LLS)系統動態量測懸浮液中形成聚集的過程。此方法可以在低膠體濃度下實施。在該方法中，將膠體懸浮液調節至所需的電解質濃度並立即以光散射進行分析。光散射技術是基於膠體是球形和單一分散的假設。

4. 膠體傳輸特性分析(現場跨孔示踪劑試驗)：

此方法是在現場兩個鑽孔之間進行跨孔示踪劑試驗，如圖 2.3-2。將已知濃度的標誌膠體透過注入孔(injection borehole)入岩層裂隙，與現場地下水膠體混和。地下水從另一個鑽孔進行抽水分析。膠體的傳輸可過分析來評估注射點下游的膠體濃度。

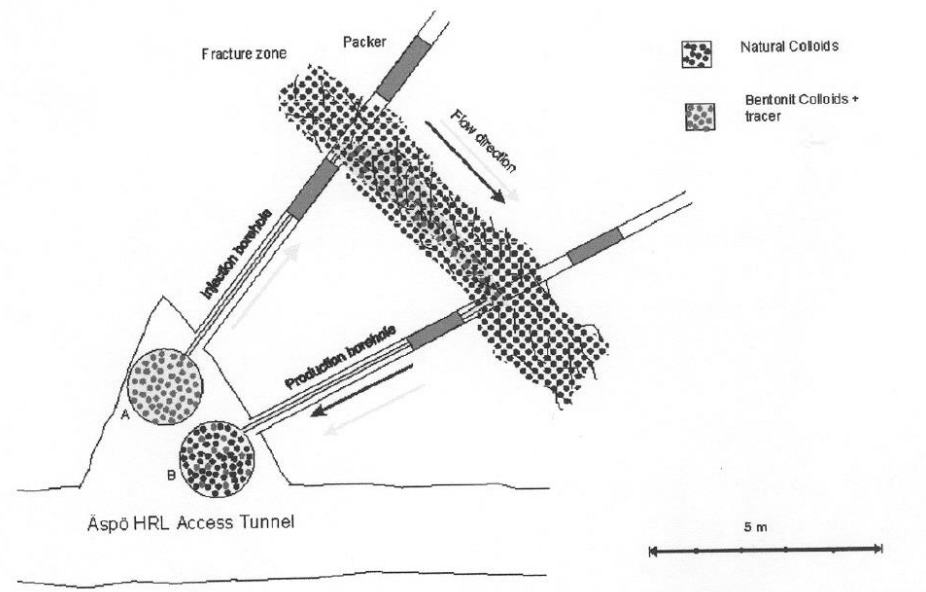


圖 2.3-2 現場跨孔示踪劑試驗示意圖

2.4. Posiva Working Report 2023-07 技術報告

Posiva Working Report 2023-07報告全名為：Follow-up Study of the Colloidal Material in Groundwater from ONKALO。芬蘭在2000年即選定在Olkiluoto電廠建造用過核子燃料最終處置設施。為了詳細的現地調查和環境影響評估，並在Olkiluoto 建設一個先期地下實驗設施命名為ONKALO。ONKALO設施關於膠體的研究項目包括有：地下水膠體取樣及特性分析，以及矽膠體對核種吸附的影響。此報告為POSIVA對此膠體特性調查後續研究所提出的最新2023年報告。

ONKALO實驗室的地下水取樣站分別為：ONK-PVA5(L1深度27-40.10公尺)、ONK-PVA10(深度8-20公尺)和ONK-PVA11(L3深度:11至14公尺)，圖2.4-1顯示了ONKALO地下水站的位置。

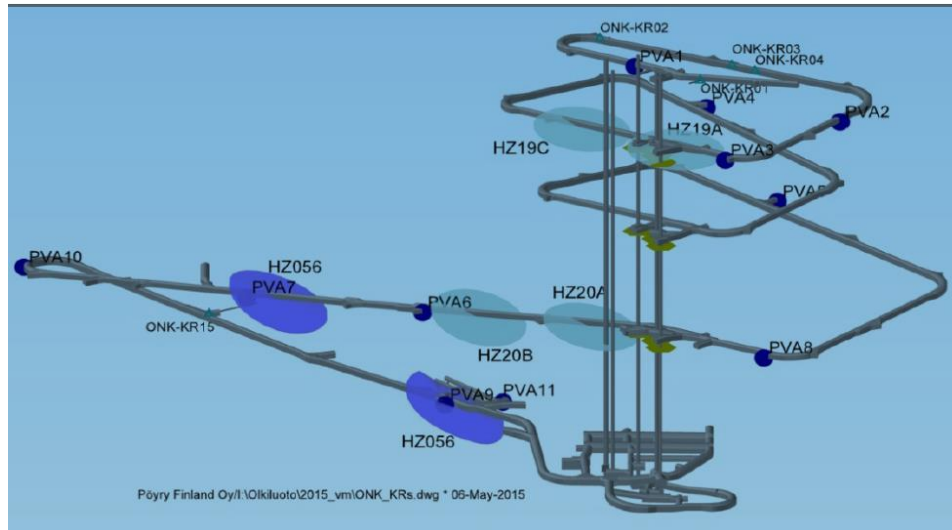


圖 2.4-1 ONKALO地下水站的位置

本報告的主要內容是分析膠體的濃度分析，並與以往的结果比較。膠體濃度是經由濾紙(filters-0.05 um)中取出膠體，然後透過掃描電子顯微鏡(SEM)圖像，以單粒子計數分析法(Single Particle Analysis Method)確定膠體數量。膠體顆粒計算和粒徑分布是使用圖像分析程式，ImageJ，來進行分析。過去研究的結果顯示：與2013年相比，2017年研究發現膠體的顆粒度增加，這是因為SEM的解析度增強因而觀察到更高的計算顆粒數多年來由於SEM的解析度增強方法的增強有望提高结果的可靠性。2020年開始，所提供的SEM照片改為TIFF文件格式，而不是JPEG，而使圖像更加詳細，計算基礎更加準確。

2023年的報告中以顆粒濃度(Particle Concentration)以及質量濃度彙整過去10年來的調查結果(圖2.4-2)。總體而言，3個地下水站中，ONK-PVA11的顆粒和質量濃度最高，ONK-5次之，ONK-10最低。至少從2017年起，這一直是反覆出現。2017年，ONK-PVA5比ONK-PVA10具有更高的顆粒濃度和質量濃度。2020年ONK-PVA5

顆粒濃度較高，但質量濃度與ONK-PVA10相等。2022年，ONK-PVA5的兩個濃度再次高於ONK-PVA10。ONK-PVA11站是2017年以來所有地下水站中顆粒濃度最高的站，也是2020年以來質量濃度最高的。在2017年、2020年和2022年的研究中，粒徑小於1 μ m等級內的顆粒濃度，ONK-PVA11分別比ONK-PVA5高1.1、1.4和1.9倍，質量濃度分別高0.96、2.3和2.5倍。

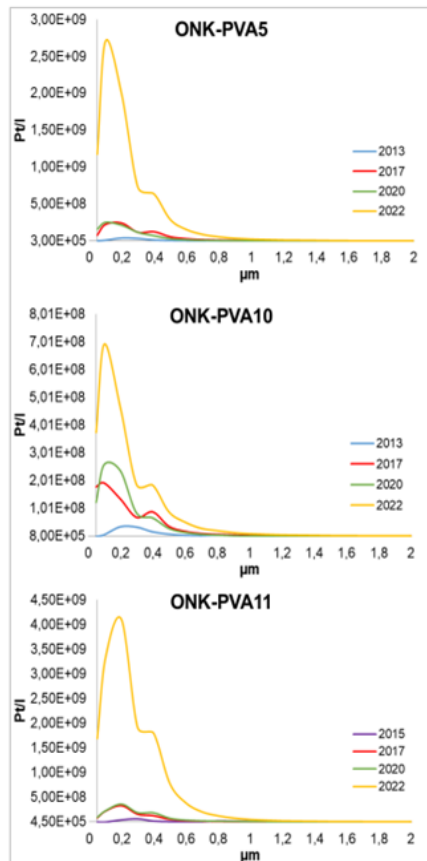


Figure 7. Colloid particle concentration in groundwater of ONK-PVA5, ONK-PVA10 and ONK-PVA11 during the years 2013–2022.

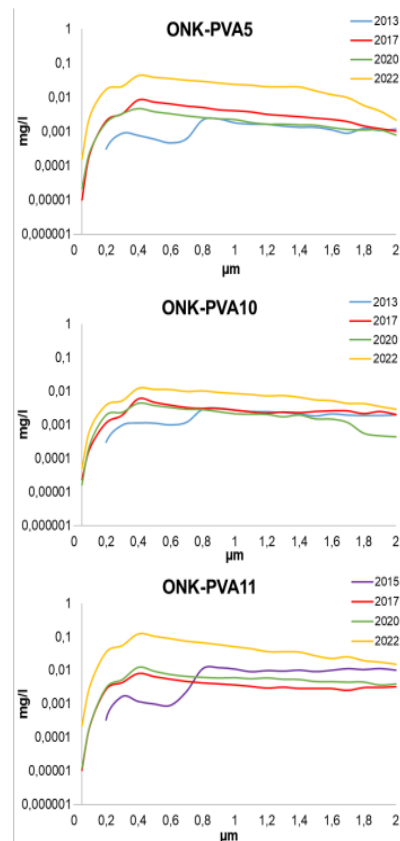


Figure 8. Colloid mass concentration in groundwater of ONK-PVA5, ONK-PVA10 and ONK-PVA11 during the years 2013–2022.

圖 2.4-2 ONKALO過去10年來的調查結果彙整

3. 用過核子燃料最終處置環境之膠體影響關鍵要項研析

用過核子燃料最終處置環境之膠體影響可由圖 3.1- 1 表示。膠體自產生，經由近場及遠場地下水環境，最終傳輸至生物圈，有以下數項影響核種傳輸的重要因素，謹逐項簡述如下：

1. 地下水中之膠體分析：分析入侵處置設施之地下水中是否已存在有膠體，並分析其濃度。
2. 膨潤土膠體產生：分析近場膨潤土是否產生膠體，並分析其濃度。
3. 膠體穩定度分析：分析膠體是否足夠穩定，可以傳輸至遠場地下水環境。
4. 膠體核種吸附特性：分析膠體吸附核種的特性，包括吸附動力學及等溫吸附等。
5. 吸附不可逆特性分析：分析膠體吸附核種的吸/脫附特性，探討其吸附是屬於可逆或不可逆作用。
6. 核種吸附競爭特性：分析地下水中的陰陽離子是否與核種產生競爭吸附，並探討其影響程度。
7. 膠體平流傳輸特性：分析膠體在遠場地下水流中的傳輸特性，主要探討流速對傳輸特性的影響。
8. 膠體岩石之間的交互作用分析：分析膠體是否被岩石表面吸附，或是在岩石表面產生沉澱或礦化等作用
9. 膠體岩石基質擴散分析：分析膠體是否由岩石表面裂隙擴散至岩體內部，這是遲滯膠體傳輸速率很重要的作用。

本報告從蒐集資料中進行研讀並進行說明分析，於以下各節逐項說明。

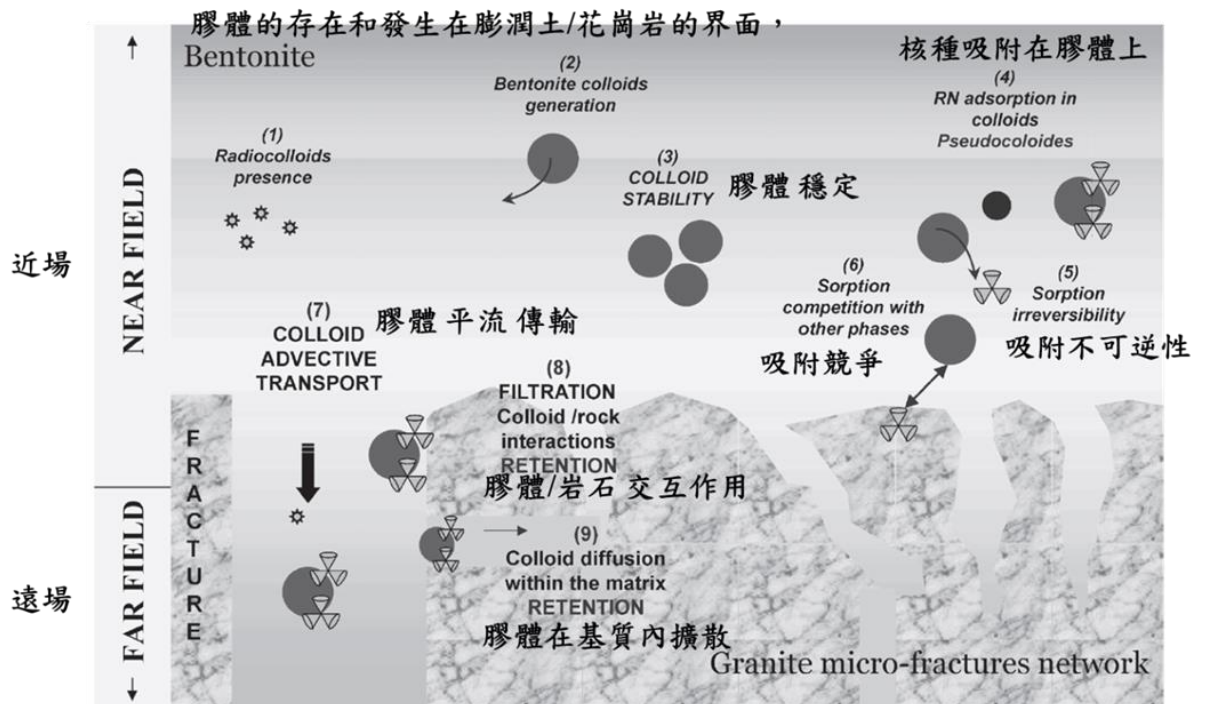


圖 3.1-1 裂隙中核種及膠體與近場遠場環境交互作用

3.1. 地下水中之膠體分析

膠體(colloid)一詞最初由 T. Graham 於 1861 年提出，表示液體中任何材料的懸浮液，可以維持長時間穩定呈現懸浮狀態而不會分離(Posiva, 2006)。因此膠體系統為包含連續相(continuous phase，即水溶液)及分散相(dispersed phase，即膠體顆粒)共存系統。而膠體顆粒大小範圍，本報告所參考的大部分文獻均定義為 10^{-9} 至 10^{-6} m，其他如Posiva 2006-15報告則為： 10^{-8} 至 10^{-6} m的顆粒，因此本報告採用前者之定義。

地下水中膠體的來源包含以下幾種：

1. 地質介質中的無機膠體：(1)黏土礦物：地下水流經含有黏土礦物的地層時，會攜帶黏土礦物中的膠體顆粒。這些顆粒主要包括蒙脫石、高嶺石和伊利石等，它們具有高比表面積和反應活性，容易在水中形成穩定的懸浮體系。(2) 金屬氧化物和氫氧化物：地下水中的鐵、鋁、錳等金屬離子可以形

成膠體狀的氧化物或氫氧化物，這些顆粒也具有很高的反應活性。

2. 天然有機膠體：土壤和沉積物中自然存在的有機物質，如腐植酸，可以在地下水中形成有機膠體。這些有機膠體具有高分子量和複雜的結構，能夠吸附和攜帶重金屬和放射性核種。
3. 微生物膠體：地下水中的微生物，如細菌和真菌，會分泌黏多糖等生物聚合物，形成生物膠體。這些生物膠體顆粒可以吸附重金屬和放射性核種，影響它們在地下水中的遷移。

此外，根據文獻(Kim,1991)的研究，鈾系放射性核種在水溶液中水解過程在特定條件下也有生成膠體的可能性。

Kim主要研究鈾系膠體的生成，總結和討論了在地下水中鈾系膠體生成調查方面的進展情況，以及與了解鈾系元素在天然含水層系統中的遷移行為有關的具體實例。因為膠體通常是物種聚集溶解在過飽和狀態，或者通過均相成核和晶體生長過程中產生。這個過程依賴於離子的水解傾向，這在很大程度上是由有效電荷離子的約束。因此，鈾系元素(An)離子水解的趨勢如下 $An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO^{2+}$ ，而鈾系膠體形成的可能性也與水解趨勢相同。在下文中，描述鈾系離子的各自化合價的形成膠體行為如下：

An(IV): An^{4+} 在水溶液中最不穩定，在pH=1時容易產生膠體。

An(VI): AnO_2^{2+} 水解傾向強勁，很容易產生膠體。

An(III): An^{3+} 會形成膠體已經通過實驗證實，產生的膠體在pH>6時，會轉成 $An(OH)_3$ 產生沉澱或溶解。

An(V): AnO^{2+} 這是最穩定的核種離子水解型態。因為具有低的有效電荷，直至pH= 10不被水解，膠體不易產生。

由Kim等人研究報告結果，在模擬的深地層處置設施條件(pH、離子強度、氧化還原條件、陽離子濃度、鈾系元素濃度)下，研究了Am、Pu、U、Th 等膠體的生成，用離心、電遷移、通過孔膜的擴散實驗證明在濃度為 10^{-7} 至 10^{-11} mol/L及pH 7至9 條件下，Am

和Pu形成了半徑大於20 nm 的膠體。所以核種本身在水溶液中水解過程在特定條件下也有生成膠體的可能性。

關於地下水中的膠體分析之實驗結果，由文獻(SKB, 2005)可以歸納出以下幾點結論：

1. 地下水中膠體與地層深度及鹽度有關，地層越深及鹽度越高，膠體濃度降低。
2. 在低含鹽量的地下水和具有高腐植酸的有機物水域膠體穩定性和濃度會增加。
3. 無機膠體是方解石，二氧化矽，氫氧化鐵和黏土顆粒組成。膠體粒徑分布介於50 nm至220 nm。
4. 地下水中有機膠體指的是微生物和有機物，測得有機膠體粒徑範圍在0.2 μ m到數個 μ m之間。
5. 地下水中的有機膠體具有許多不同官能基如磷酸鹽(phosphates)、胺(amines)、羥基(hydroxyl-)和羧基(carboxyl-)，這些官能基使其成能吸附放射性核種。

3.2. 膨潤土膠體產生

深層地質處置設施環境可能生成膠體的材料，除了上述天然環境中產生的有機膠體、無機膠體、微生物膠體等，還有現場施工材料及工程障壁緩衝材料所使用的膨潤土。當膨潤土受到地下水長時間的侵蝕後，會膨脹並分散成小顆粒型態而形成膠體。根據SKB (SKB, 2011)研究結果顯示：SKB以Forsmark場址為研究對象發現，膨潤土在孔隙水溶液的陽離子離子強度<4 mM易形成膠體。膠體若維持其穩定性，則膠體促進傳輸的現象就會發生。

3.3. 膠體穩定度分析

SKB的穩定度分析研究分為室內及現場兩個部分。室內試驗首先是研究膨潤土膠體與不同溶液接觸下的穩定性。因為只有穩定性的膠體才可能自膨潤土屏障中釋放出來進入生物圈造成輻射衝擊。報告中將膨潤土分散在不同鹽度的溶液中，研究其沉降程度。測試結果顯示：膨潤土膠體穩定性與溶液的離子強度密切相關，膨潤土膠體在離子強度(0.1~1M)的水溶液中，一星期即沉降無法保持穩定；反之在離子強度(0~0.01M)的水溶液時，可以保持穩定幾乎沒有沉降。

若背景電解質 NaClO_4 和 CaCl_2 在0, 0.001, 0.01, 0.1和1 M濃度下，不同型式膨潤土(MX-80, Na型和Ca型膨潤土)其用量的影響，實驗變因包括溫度(20和60 °C)和pH等。測試結果顯示：(1)溶液中增加 Ca^{2+} 離子濃度會降低膨潤土中蒙脫石結構之間的距離，導致膠體的穩定性降低。(2)在60°C時，膠體濃度略高於20°C。(3)膠體濃度在pH值7.8至8.4時最低，而在較低和較高的pH值下膠體濃度較高。

現地量測測量的結果顯示：在低含鹽量的地下水和具有高腐植酸有機物水域，膠體穩定性和濃度會增加。地下水中膠體與地層深度及鹽度有關，地層越深及鹽度越高，膠體濃度降低。

SKB關於膠體穩定性的研究整理出以下幾點結論(SKB, 2005):

1. 在膠體溶液pH值緩衝區(8左右)範圍內，膨潤土膠體的穩定性與地下水離子強度有密切關係。
2. 地下水中的天然膠體成分包括無機膠體(黏土礦物，方解石，氫氧化鐵)、有機膠體及微生物膠體。
3. 微生物膠體含量非常少，但粒徑大；有機膠體顆粒小，但於淺水區數量多
4. 微生物膠體的含量隨著有機碳的成分增加而增多

5. 地下水中膠體與地層深度及鹽度有關，地層越深及鹽度越高，膠體濃度降低。
6. 在Äspö測得膠體濃度含量小於300 ppb。
7. 在處置場等級的膠體含量小於50 ppb的膨潤土膠體在Äspö和Olkiluoto的岩體深層地下水中是處於不穩定的狀態。
8. 現地採樣鑽孔中獲得的地下水變化充分反映了整個Äspö HRL 隧道沿線的自然地下水變化。

3.4. 膠體核種吸附特性

膠體因為粒徑很小介於 10^{-9} 至 10^{-6} m之間，因此往往具有很大的比表面積及陽離子交換容量（Cation Exchange Capacity, CEC），這使得膠體在水中擁有很好的吸附能力，除此之外膠體表面的官能基是膠體能吸附水體中水分子及其他離子性物質的主要原因，這些官能基包括氨基(-NH₂)、羧基(-COOH)、醛基(-CHO)、氫氧基(-OH)、磺酸基(-SO₃H)等，在正常水體的酸鹼值pH 5.5至8.5狀態下，這些官能基會解離形成帶負電的離子基，因此膠體表面多帶負電荷，也因此極易吸附帶正電的離子團或重金屬離子，如圖3.4-1(楊悅鎖，2017)。

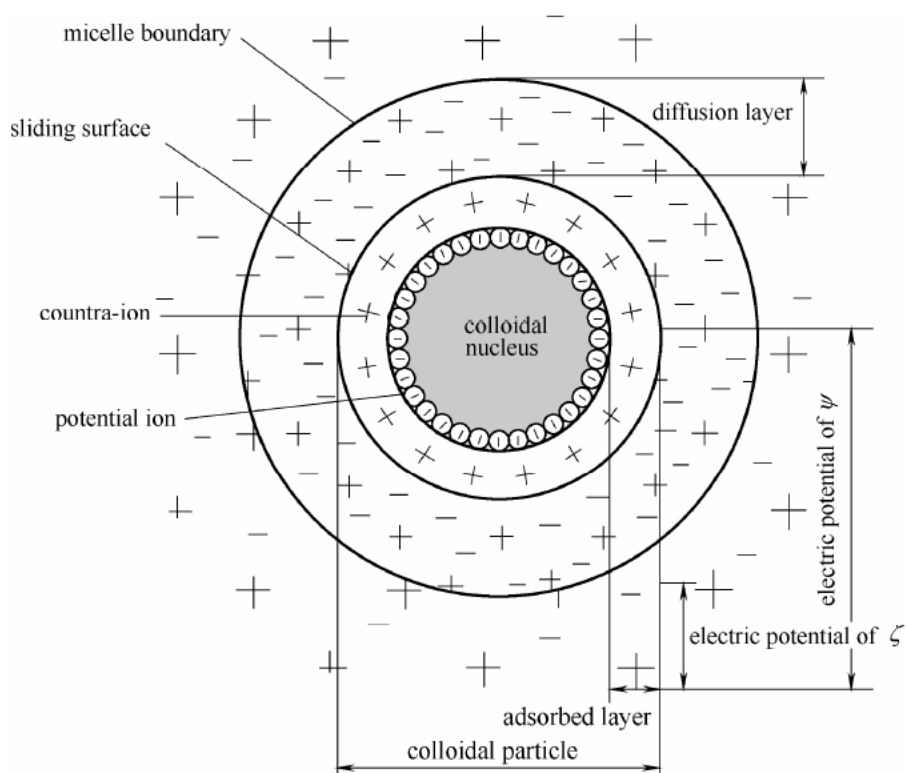


圖 3.4-1 土壤膠體的電荷分布模式

膠體吸附核種的特性，主要由其吸附核種的分配係數 (Distribution coefficient, K_d) 來決定

分配係數 (Distribution coefficient, K_d) 的定義為：核種在固相中的濃度 (g/mL) 與在液相中的濃度比值，其公式如下：

$$K_d = \frac{C_i - C}{C} \times \frac{V}{M} \quad (3.4.1)$$

其中

C_i ：初始量測濃度 (g/mL)

C ：平衡後濃度 (g/mL)

V ：液相體積 (mL)

M ：膠體質量 (g)

完整批次實驗包括吸附動力學及熱力學 (Adsorption Isotherm, 吸附等溫) 的實驗及 K_d 值擬合。吸附動力學是描述吸附量隨時間變化

的行為，實驗結果同時也獲得吸附達平衡時所需時間，此時間可以作為後續等溫吸附熱力學實驗的平衡時間條件。吸附等溫線是用來描述放射性核種在膠體顆粒上的吸附行為，常用的有：線性、Langmuir及Freundlich等。這些模型幫助理解吸附過程的平衡特性，有助於理解吸附過程的速度和機制(薛珮彤，2024)。

1. Freundlich 吸附模式：Freundlich 等溫吸附模式是 H. Freundlich 在 20 年代研究非線性吸附現象時發現的。發現之初只視為一個經驗公式，但隨著時代的進步，Freundlich 吸附模式被廣泛應用，因此許多研究者開始自統計學或熱力學的角度賦予其理論的架構。基本上許多稀釋溶液的吸附行為均可由 Freundlich 經驗式來解析。Freundlich 經驗式如下所示：

$$S = K_F C^n \quad (3.4.2)$$

此處 K_F 及 n 是經驗常數。若將式(5)取對數-對數繪圖，則由直線斜率及截距可求出此二參數。

2. Langmuir 模式：由理想氣體推導而得。假設膠體表面為能量均質、所有吸附點位性質完全等效，吸附分子為單層吸附 (monolayer)、不影響其餘吸附點位之吸附效應且不脫附、膠體自身分子間沒有交互作用。水相之 Langmuir 等溫吸附方程式如下：

$$q_e = q_m \left(\frac{KC_e}{1+KC_e} \right) \quad (3.4.3)$$

其中， q_e 為特定核種濃度下之平衡吸附量 (mg/g)， q_m 為飽和吸附量 (mg/g)， C_e 為特定核種濃度下之平衡吸附濃度 (mg/L)、 K 為吸附平衡常數 (L/mg) 表示吸附能量強度。

以文獻的研究結果為例(Wang, 2022)。該文獻是以高廟子膨潤土為實驗對象，進行鈷跟銫核種的吸附行為研究，動力學的實驗結

果及模式參數擬合如圖 3.4-2，熱力學實驗結果及參數擬合如圖 3.4-3。

此外，該研究成果也發現：膠體吸附以對 Cs(I) 和 Co(II) 而言，在膠體的吸附速度很快，Cs(I) 在數分鐘即達成平衡；Co(II) 在 2 小時內達成吸附平衡。平衡吸附容量分別為 31.78 和 88.24 mg/g。溶液的 pH 值為對 Co(II) 的吸附影響較大。Langmuir 等溫線模型擬合結果顯示吸附為單層反應。

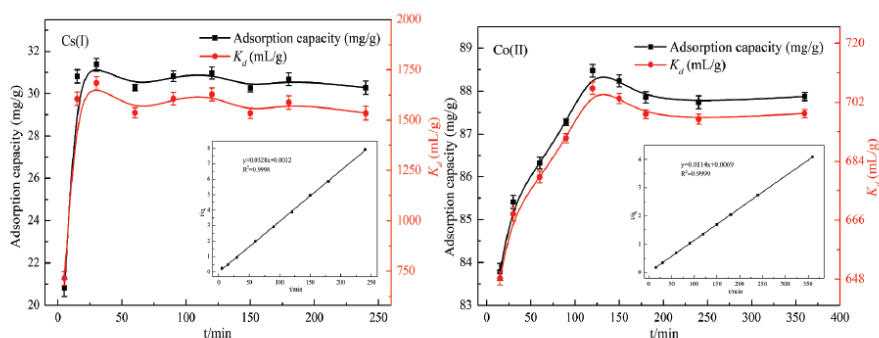


Fig. 6. Effect of time on adsorption Cs(I) and Co(II) [$C_{Cs(I),initial} = 50$ mg/L, $C_{Co(II),initial} = 200$ mg/L, pH = 6.4 ± 0.1 , $V_T = 8$ mL, $T = 25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$].

圖 3.4-2 高廟子膨潤土吸附銫跟鈷之動力學實驗結果及模式參數擬合

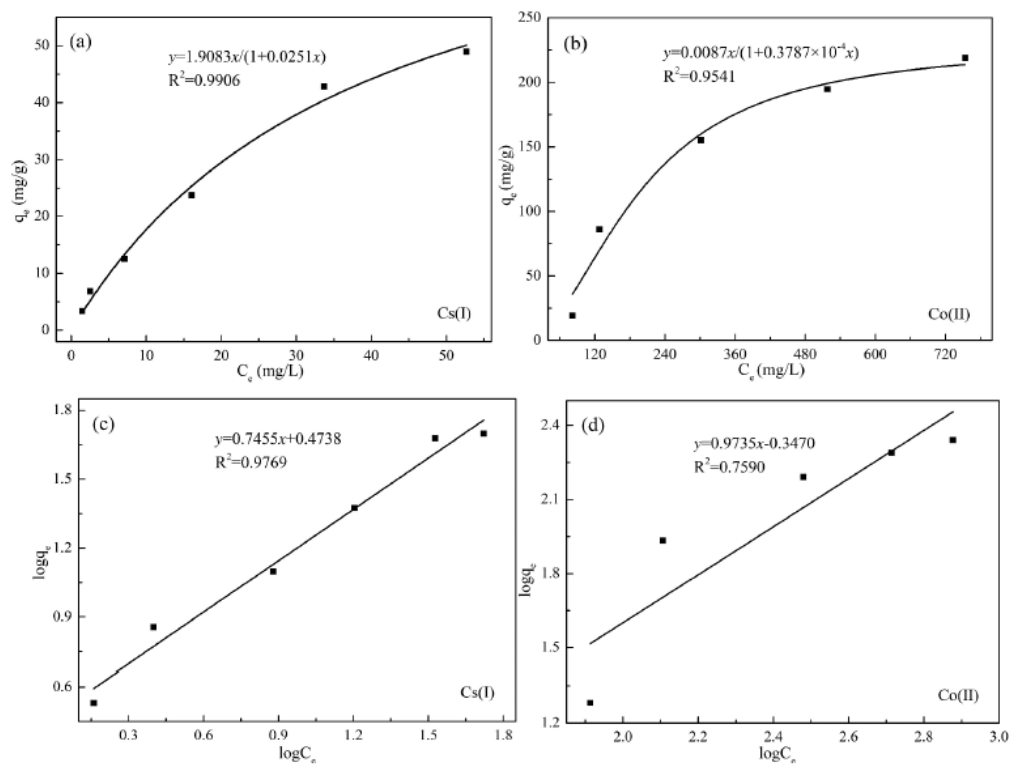


Fig. 9. Fitting curves of the (a) and (b) Langmuir isothermal model and (c) and (d) Freundlich isothermal model on adsorption Cs(I) and Co(II).

圖 3.4-3 高廟子膨潤土吸附鉯跟鈷之熱力學實驗結果及模式參數擬合

3.5. 吸附不可逆特性分析

膠體吸附作用是指核種附著在膠體表面的現象。依鍵結方式可分為物理或化學吸附。物理吸附為膠體與溶液表面透過凡得瓦力 (Van der Waals force) 結合，無電子轉移，一般為可逆(reversible)反應。吸附熱小 (≤ 20 kJ/mole) 且速率快，短時間內可達吸附平衡，但受溫度影響大，當溫度升高時不利於物理吸附進行。化學吸附為吸附質與吸附劑表面有電子轉移發生，形成化學鍵結，吸附熱較大 (≥ 40 kJ/mole)，反應速率慢且具不可逆性(irreversible) (薛珮彤，2024)。

一般而言，要將吸附反應機制釐清屬於可逆或不可逆是非常困難的。因此根據瑞典SSM對於SKB提出的SR-SITE安全評估報告的審查意見及建議，認為以平衡線性吸附（可逆吸附，即Kd模式）模式進行核種吸附於膠體之吸附是保守且合理的。因為若是以不可逆吸附模式，則核種吸附於膠體後就不會脫附，導致若膠體不穩定沉澱後，膠體促進傳輸的機制就隨之消失，這樣的評估結果不夠保守。若採用可逆的平衡線性吸附模式，則核種與膠體是處於吸脫附平衡的狀態，若膠體不穩定沉澱，核種可以脫附出來再吸附於其他膠體上，因此膠體促進傳輸現象可以持續發展，此結果較為保守且合理。

3.6. 核種吸附競爭特性

競爭性吸附是指在溶液中存在多種離子或分子時，這些離子或分子競爭吸附在同一吸附劑（如膠體顆粒）上的過程。競爭性吸附對於放射性核種被膠體吸附有著顯著影響，主要表現在以下幾個方面：

1. 吸附位點的競爭：膠體表面通常存在有限的吸附位點，當溶液中存在多種離子或分子時，它們會競爭這些位點。例如，一價鈉離子(Na^+)或鉀離子(K^+)會與銫-137競爭；二價鈣離子(Ca^{2+})、鎂離子(Mg^{2+})陽離子會與放射性核種銥-90競爭吸附位點，從而影響放射性核種的吸附量。
2. 電荷中和效應：溶液中的其他離子會影響膠體顆粒表面的電荷分布。例如，正電荷的金屬離子可能中和膠體顆粒表面的負電荷，從而減少對正電荷放射性核種的吸附能力。
3. 配位錯合物(complex)形成：溶液中的某些陰離子（如磷酸根、碳酸根）可能與放射性核種形成穩定的配位錯合物。這些錯合物可能會讓核種更難吸附到膠體顆粒表面。

4. pH值和離子強度的影響：溶液的pH值和離子強度會影響競爭性吸附的程度。高pH值通常會增加陰離子的濃度，從而影響陽離子的吸附。而高離子強度則可能增加離子間的競爭，減少放射性核種的吸附量。
5. 動力學影響：競爭性吸附還會影響吸附動力學。多種離子同時存在時，放射性核種的吸附速率可能會降低，達到平衡所需的時間可能會延長。
6. 吸附等溫特性的影響：競爭性吸附會改變吸附等溫線的形狀和參數。例如，Langmuir等溫線中的最大吸附容量（ Q_{max} ）和Freundlich吸附平衡常數（ K_L ）都可能因競爭性吸附而改變，從而影響對放射性核種吸附行為的預測。以文獻(Khorshidi, 2017)的結果為例，該研究是水溶液中Cd(II) 和 Pb(II) 離子在赤鐵礦中的競爭吸附。由表3.6-1的研究結果顯示：與單一存在系統相比，Cd(II) 和 Pb(II) 離子在共存的系統下，Langmuir模式最大吸附容量（ Q_{max} ）均大幅降低。

表 3.6-1 分別在單一及共存的系統下，Cd(II) 和 Pb(II) 離子的 Langmuir 模式參數擬合結果

Table 13
Single and binary system adsorption parameters

System	Metal ion (+interferent)	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Q_{max} (mg/g)	Q'_e/Q_e	R^2
a) Pb as primary metal ion					
Single	Pb	15.95	Langmuir model 47.619	–	0.769
Binary	Pb-Cd	14.798	17.86	0.92	0.989
b) Cd as primary metal ion					
Single	Cd	7.74	Langmuir model 13.699	–	0.474
Binary	Cd-Pb	1.664	1.887	0.21	0.976

3.7. 膠體平流傳輸特性

根據目前的研究(Schafer,2012；Dittrich, 2015；田能全, 2003)顯示：對於吸附性很強的放射性核種，如鈾系核種(TRU)，當它們從高放射性廢棄物處置設施釋放出來後，因為工程障壁及天然障壁提供的圍阻及隔離作用，預計運輸至人類生活圈時，其輻射衝擊已經降低至可以忽略的程度。因此目前各種的評估顯示：除非是透過膠體促進傳輸，否則高吸附性核種在處置設施安全評估中的劑量估計是可以忽略不計。

根據圖3.1，膠體促進傳輸是膠體隨著地下水的移動而發生，此稱為平流傳輸(Advective Transport)，此時的膠體稱為移動性(mobile)膠體。若膠體因為與岩石介質(包括裂隙中的衍生礦物)表面產生交互作用，或是膠體沿著岩石表面裂隙往岩石內部擴散，此稱其為基質擴散(matrix diffusion)。此時的膠體就屬於非移動性膠體(immobile)。因此，這兩種現象都會對膠體促進傳輸產生阻滯(retardation)的作用。這兩個現象本報告於以下3.8及3.9節分析，本節中則專門討論膠體平流傳輸特性。

根據文獻(Dittrich, 2015)的研究，為了符合質量守恆，移動性膠體的傳輸須與非移動性膠體作用同時解析，公式如下。移動性膠體的傳輸以一維平流延散方程式(Advection-dispersion equation)來予以分析；非移動性膠體作用則考慮膠體與岩層表面之間的可逆性過濾、非可逆性過濾，及核種自膠體脫附等。

$$\text{Mobile:} \quad \frac{\partial C_{col}}{\partial t} + v_f \frac{\partial C_{col}}{\partial x} - D_c \frac{\partial^2 C_{col}}{\partial x^2} + k_{fc} C_{col} - k_{rc} S_{col} + k_{fcl} C_{col} - P_{col} = 0 \quad (3-5)$$

$$\text{Immobile:} \quad \frac{\partial S_{col}}{\partial t} - k_{fc} C_{col} + k_{rc} S_{col} - k_{fcl} C_{col} = 0 \quad (3-6)$$

若核種為TRU核種時，需考慮傳輸過程中核種產生一系列衰變的作用，此將使的模式及解析更為複雜。文獻(田能全, 2003)則建立系列衰變放射性核種與膠體於單一裂隙多孔性介質中傳輸之研究。該研究提出以下三種模式進行分析：（1）兩衰變系列核種

於單一裂縫多孔性介質的線性動態吸附模式；(2) 膠體存在時，兩衰變系列核種於單一裂縫多孔性介質的線性平衡吸附模式；(3) 膠體存在時，單一核種與兩衰變系列核種於單一裂縫多孔性介質的非線性動態吸附模式。

以上是膠體平流傳輸的模式研析結果。在實驗方面，膠體促進傳輸的特性參數可以透過實驗室內的管柱實驗(column experiment)來獲得。圖3.4-4為文獻(Dittrich, 2015)的實驗設計。該文獻為瑞士 Grimsel Test Site (GTS)研究計畫的一部分，此計畫是採用GTS場址的裂隙帶地下水(Shear Zone Ground water, SZW)及該裂隙的衍生礦物(Fracture Filling Material, FFM)。

管柱是由通過150–355 μm 篩網的FFM物填充，溶液為吸附銫的膨潤土膨潤土懸浮液。管柱長1.5公分，直徑0.95公分，材料為Teflon。管子內部開口覆蓋75 μm 的篩網以避免管柱材料流失，同時也提供最小的水流阻力。

該設計使用三通旋塞閥，因此可以在三根管柱之間切換懸浮液或溶液。溶液流動方向向上，以幫助保持飽和度並最大限度地減少柱中聚集氣泡的可能性。

實驗結果可以由圖3.4-5中的突破曲線(Break-Through Curve, BTC)來分析。該圖分上下兩部分，上圖是常態座標，下圖是半對數座標，其目的是讓實驗結果的變異性不顯著。由於管柱中溶液為銫離子溶液及膨潤土膠體懸浮液混合共存，銫同時會吸附於膠體及衍生礦物材料，因此BTC曲線的結果是相當複雜。因此，研究中首先單純銫離子進行實驗，結果示如紅色圓點符號；接著單純用含銫膠體懸浮液，結果示如黑色方形符號；最後才將銫離子溶液及膨潤土膠體懸浮液混合，結果示如藍色打叉符號。除了實驗外，該研究也提出銫在膠體及衍生礦物兩種不同的吸附模式進行擬合，結果示如各對應顏色的實線。此結果除了驗證實驗及模式的一致之外，銫離子溶液及膨潤土膠體懸浮液混合條件的BTC曲線，其最大 C/C_0 值只達到0.7，顯示膠體跟衍生礦物對銫傳輸過程同時存在的競爭性。

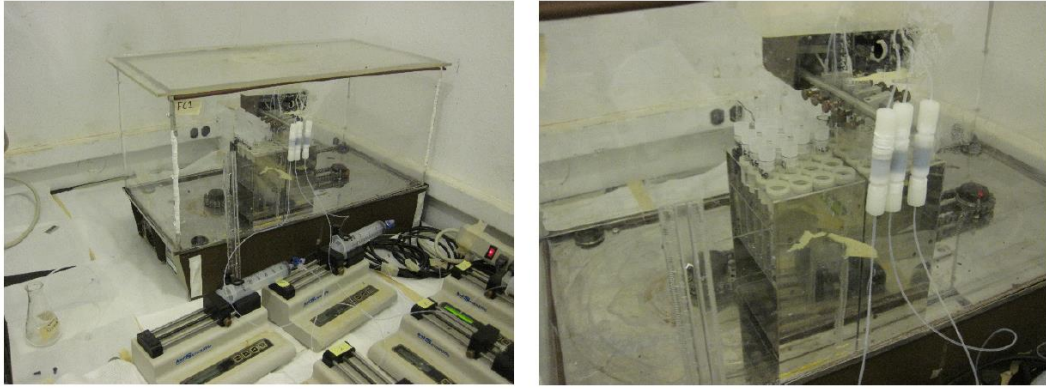


圖 3.4-4 Grimsel Test Site計畫之管柱實驗設計

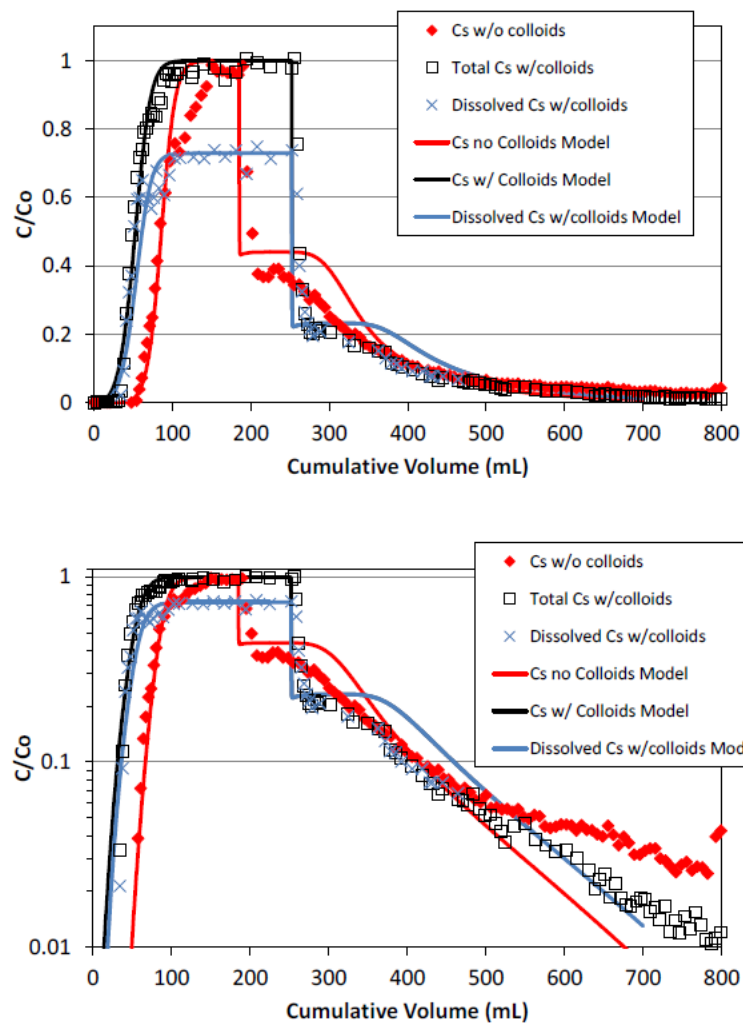


圖 3.4-5 Grimsel Test Site計畫之管柱實驗結果(上圖是常態座標，下圖是半對數座標)

3.8. 膠體岩石之間的交互作用分析

由3.7節中提到：若膠體因為與岩石介質(包括裂隙中的衍生礦物)表面產生交互作用，此時的膠體就屬於非移動性膠體。這些作用會對膠體促進傳輸產生阻滯(retardation)的影響。根據Schäfer(Schäfer, 2012)及Alonso(Alonso, 2004)等的研究，這些作用主要原理來自膠體顆粒和岩體表面電荷產生的物理作用以及學反應，幾種可能的機制分述如下：

1. 吸附/脫附作用：膠體顆粒可以吸附在岩體表面，這主要通過靜電相互作用、凡德瓦力。吸附作用可以改變岩體表面的化學性質和電荷分布，進而影響水溶液中的離子和分子的行為。而當環境條件的變化（如pH、離子強度、溫度等）導致吸附條件時，膠體也會再由岩體表面脫附，釋放已吸附的污染物。若是衍生礦物，其表面的官能團、表面電荷和粗糙度都會提供更多的脫/附機制影響
2. 沉澱與礦化反應：膠體顆粒可以作為結晶核，促進礦物的沉澱和礦化。特別是鐵氧化物膠體可以促進鐵礦物的沉澱。
3. 過濾作用：岩體中的孔隙結構可以對膠體顆粒進行過濾和截留，減少其遷移距離。孔隙大小和結構對膠體顆粒的過濾效應具有重要影響。
4. 表面改性：膠體顆粒的存在可以改變岩體表面的化學性質，增加或減少表面的反應性。例如，膠體顆粒可以覆蓋在岩體表面，阻止或促進某些化學反應的進行。
5. 反應性變化：膠體顆粒與岩體表面的相互作用可以改變表面的反應性，影響礦物的風化、溶解和其他化學反應過程。
6. 有機物質：溶液中的有機物質可以與膠體顆粒和岩體表面形成複雜的化學結合，影響其交互作用。

此外，pH和離子強度：溶液的pH值和離子強度對膠體顆粒與岩體的交互作用有顯著影響。這些因素會影響膠體顆粒和岩體表面的電荷分布和化學反應活性。

由於岩體表面的電荷分布及溶液的pH值是影響膠體顆粒與岩石表面作用的重要因素，Alosnso(Alonso, 2004)等的研究中，提出以 μ -Particle Induced X-ray Emission (μ -PIXE)這項新穎技術來分析岩體表面的電荷分布。PIXE這項技術是以加速器將質子加速至2MeV後撞擊吸附膠體的岩石試樣，撞擊後會產生X射線，收集和分析這些X射線的能譜，可以確定樣品中存在的元素類型和濃度。每種元素的特定X射線能量是獨特的，因此能夠通過能譜來識別和定量不同元素。 μ -PIXE則是使用微束技術，將質子束聚焦到幾微米甚至更小的點上。這種聚焦使得可以對樣品的微小區域進行分析。 μ -PIXE能夠提供高分辨率的元素成像，這對於研究樣品的微結構和微區域成分分布。

該研究的結果可以圖3.4-6為例。花崗岩試樣在與含奈米膠體浸泡後，以 μ -PIXE進行分析與膠體接觸前後，花崗岩試樣的表面元素分布，溶液的pH值為3，較白色的區域表示奈米金膠體的含量。圖上顯示：浸泡溶液之後奈米金明顯出現於岩石表面，而Fe、Si、Ti、K、Ca等元素的成相位置也都有不同比例的奈米金與表面發生各種作用而沉積。若將這些圖像的亮點予以量化處理，可以進一步提供更多交互作用的佐證。

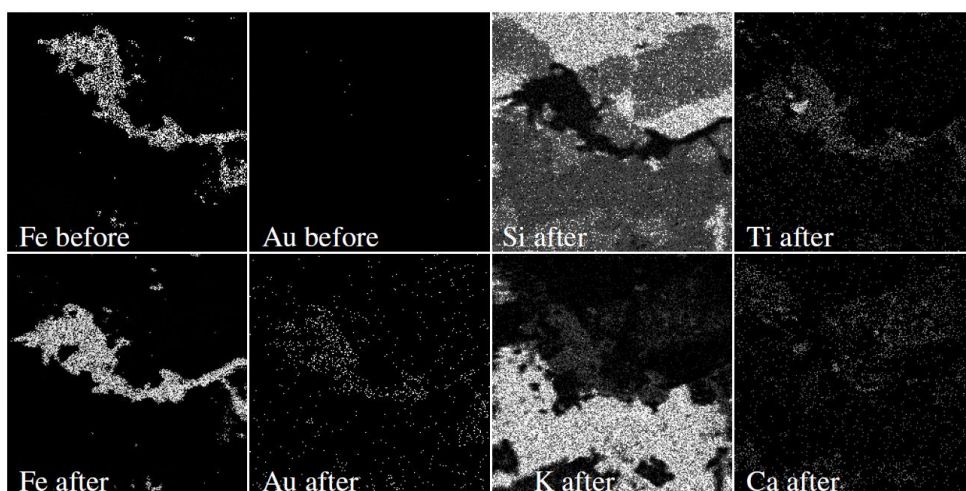


圖 3.4-6 花崗岩樣與Au膠體接觸之表面 μ -PIXE分析

3.9. 膠體岩石基質擴散分析

由3.7節中提到：若膠體可能經由岩石表面微細裂隙，擴散至岩體內部中，此即基質擴散(Matrix Diffusion)作用，此時的膠體就屬於非移動性膠體。基質擴散同時也會對膠體促進傳輸產生阻滯(retardation)的影響(Neretnieks, 1990)。

當膠體顆粒隨著流體流經裂隙時，部分顆粒會因為濃度梯度而擴散進入裂隙壁的基質中。這一過程受擴散係數和裂隙與基質界面的特性影響。一旦進入基質，膠體顆粒會在基質中繼續擴散。基質中的孔隙結構和顆粒的表面性質（如吸附性）會影響擴散速率和距離。

影響基質擴散的因素如下：

1. 膠體的粒徑和形狀：較小的膠體顆粒更容易進入和擴散至基質中。
2. 基質的孔隙結構：基質的孔徑分佈和連通性決定了擴散的通道和阻力。
3. 化學相互作用：膠體顆粒與基質表面的吸附和脫附過程會影響擴散動力學。膠體顆粒的表面電荷、化學組成和環境溶液的化學特性（如pH值和離子強度）都會影響這些相互作用。

從安全評估的角度，要評估基質擴散對整體核種遷移的影響，核種在岩體的擴散係數及擴散距離是兩項重要的評估參數。其中，核種在岩體的擴散非常緩慢，因此無法用一般傳統方法量測擴散係數。Alonso(Alonso, 2007)等的研究中，提出以拉塞福回向散射(Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS)技術進行膠體在岩基擴散的縱深分析，以探討膠體的岩基擴散相關參數。此外，由於直接以TRU核種進行實驗非常困難，該研究也以化學性質相似的鎔(Eu)元素來模擬鈾系核種。

RBS的原理說明如下。一束能量為 2MeV 能量的阿伐粒子由加速器垂直轟擊待測靶材的表面；另在與入射阿伐粒子呈 θ 夾角 (一般設定在 160°) 方向之處，安裝有矽晶面障式偵測器 (silicon surface barrier detector)，用以收集經由靶材背射而來的阿伐粒子，然後再將該訊號依序傳送至放大器 (amplifier)、多頻道分析儀 (multiple channel analyzer，簡稱 MCA)、與個人電腦 (personal computer) 進行能譜分析工作。由於花崗岩的主要化學組成是 K, Na, Mg, Ca, Fe，大致分布於能譜頻道 700 以下，而鎔(Eu)原子序相對上述岩石的主要成分元素高出許多，因此可適用於 RBS 分析。

此研究的RBS能譜分析結果如圖3.4-7所示。左邊為單純Eu(III)離子的RBS能譜，右邊為Eu(III)離子吸附於膨潤土膠體的RBS能譜。對於花崗岩的K, Na, Mg, Ca, Fe元素，其回向散射量低幾乎是落在背景範圍，然有有吸附Eu後，不管是吸附Eu離子或是吸附含Eu的膠體，RBS的peak就明顯出現。

研究結果顯示：Eu離子在岩體的擴散係數經由能譜分析推算約為 $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ，而含Eu的膠體在岩體的擴散係數約為 $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ，比離子的擴散低3個級數，顯示膠體的基質擴散對於膠體的平流傳輸遲滯效應不顯著。Eu離子的數值與其他研究結果大致吻合，然膠體的擴散係數因為過於稀少，目前還沒有可供比較驗證的結果。因此在有更多的佐證出現之前，基質擴散的效應仍不應忽略。

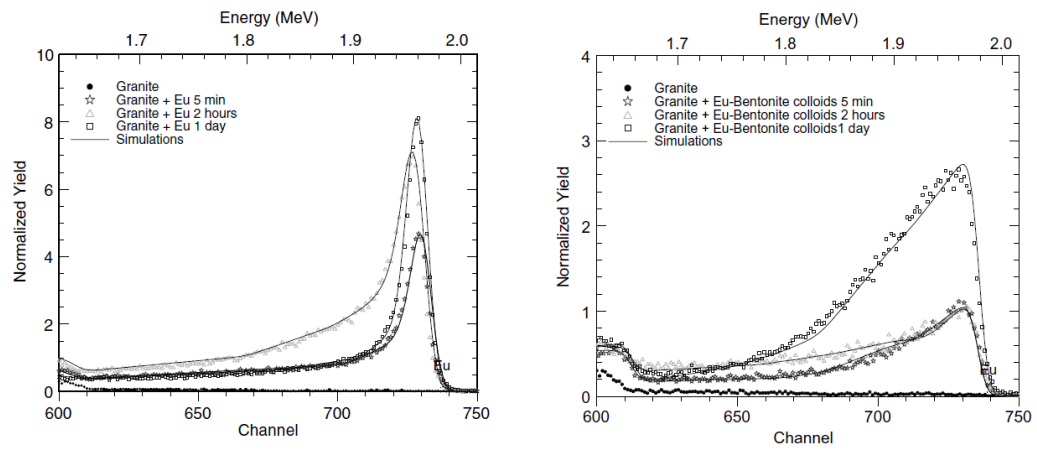


圖 3.4-7 含Eu膠體在花崗岩裂擴散之RBS分析能譜。左邊為單純Eu(III)離子，右邊為Eu(III)離子吸附於膨潤土膠體

4. 膠體/核種吸附試驗規劃與實施

4.1. 實驗規劃

根據計畫書之規劃，本期計畫是在實驗室進行膠體/核種吸附試驗，以作為技術驗證。採用的膠體及核種條件如下：

1. 模擬核種：銫(Cs)
2. 模擬地下水：以去離子水(DIW)及合成地下水(GW)進行模擬
3. 膠體：MX-80膨潤土無機膠體

根據上述之實驗條件，以批次法進行實驗，實驗規劃如下：

1. 膠體成分分析：分析膠體元素及礦物成分等基本性質。
2. 膠體穩定性測試：將MX-80膨潤土與溶液以0.4 g/100 ml配置，充分混合均勻，置入量筒管柱中靜置，觀察不同時間下比較膠體穩定性。再取出上澄液配置膠體溶液。
3. 膠體鑑定分析：確認有膠體產生後，針對不同膠體進行膠體粒徑、表面結構、形貌鑑定。
4. 膠體吸附特性實驗：使用上述膠體溶液，添加銫作為模擬核種進行核種批次吸附實驗，由分配係數Kd，確認膠體吸附核種的特性。

以下逐項說明試驗的實施結果。

4.2. 膠體成分分析實施及結果

本研究以XRD進行MX-80膠體的元素及礦物組成分析。元素分析結果顯示，其化學組成含有：58.89% SiO₂、15.06% Al₂O₃、1.59% MgO、3.13% Fe₂O₃、2.20% Na₂O、1.70% CaO、0.59% K₂O、0.20% TiO₂、0.08% MnO、0.07% P₂O₅，質量流失(LOI)約 14.32%。礦物分析是通過XRD方法，在Cu靶對應的X射線($\lambda=0.15418\text{ nm}$)管下，

在40 kV和40 mA的操作參數下測定膨潤土的礦物組成。2 θ 掃描速率在5至80°範圍內以1°/ min的速度進行，通過與JCPD標準比較來確定結晶型態。分析結果如圖 4.2-1。圖中顯示MX-80膨潤土主要由蒙脫石組成（標記為Mo）。其他峰表示對應於白雲母（Mu）、石膏（G）、石英（Q）、斜長型長鈣石（A）及其他雜質。

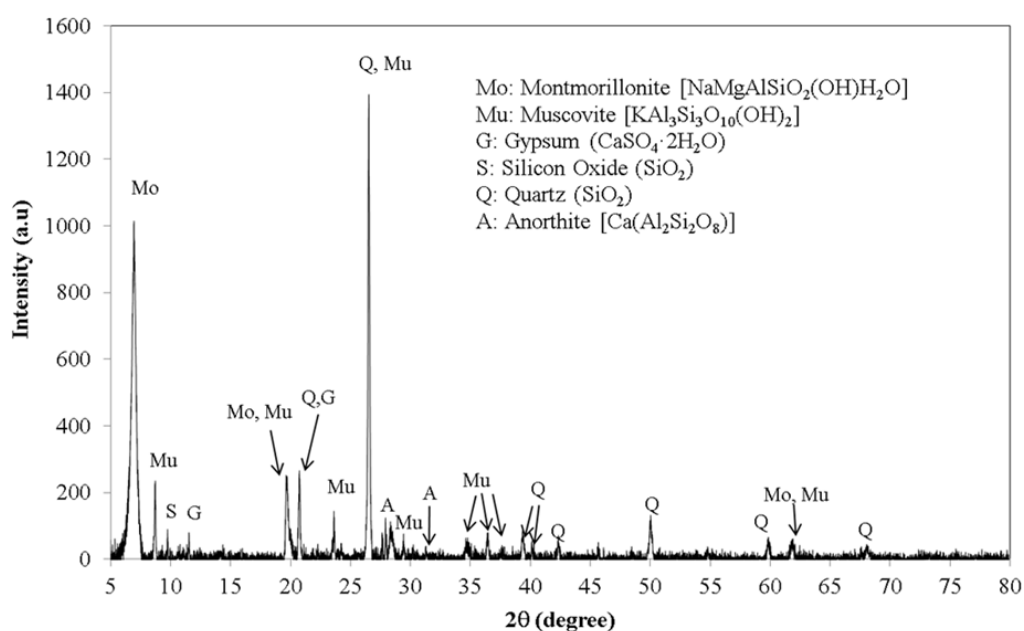


圖 4.2-1 MX-80膨潤土的XRD圖

4.3. 膠體穩定性測試實施及結果

為了瞭解水溶液離子對膠體穩定度的影響，本計畫將MX-80膨潤土分別與去離子水、合成地下水(約0.005 M)，以及不同NaCl溶液(0.0001 M、0.001 M、0.01 M以及0.1 M四種)，共計六種條件下，以0.4 g/100 ml配置，充分混合均勻，置入量筒管柱中靜置，觀察不同時間下比較膠體穩定性(22天)，結果如圖4.3-1所示。

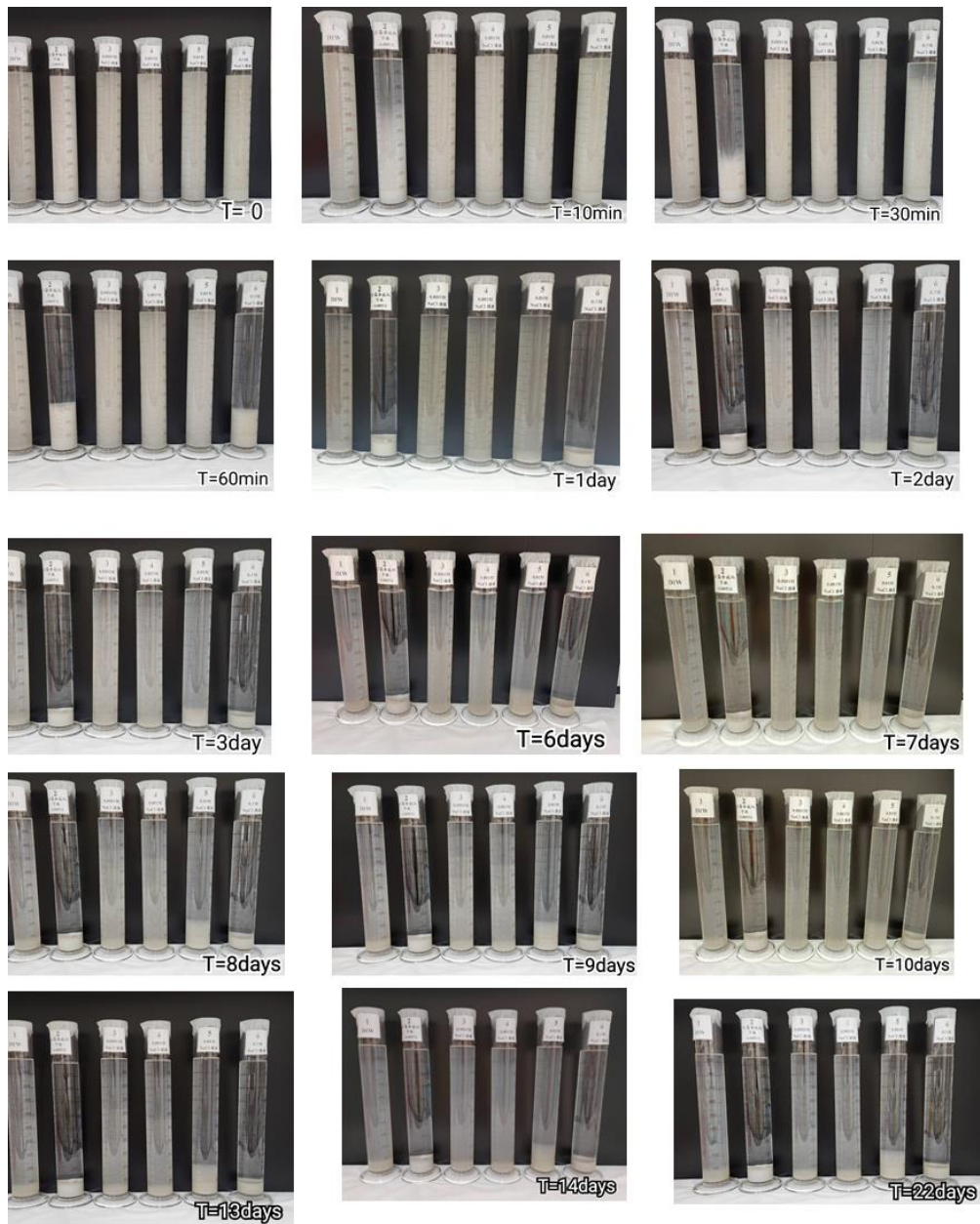


圖 4.3-1 MX-80膨潤土的穩定性測試結果

實驗室測試結果顯示，膨潤土膠體穩定性與溶液的離子強度密切相關，在去離子水中，膠體表現較穩定。隨著離子強度增加，膠體無法維持穩定而開始產生沉澱。離子強度越高，膠體沉澱速度就加快。觀察至22天時幾乎所有溶液的膠體都有大幅的沉澱產生。

4.4. 膠體鑑定實施及結果

本研究委託雲林科技大學以雷射粒徑分析儀(廠牌NanoPlus，型號 NanoPlus-3)，分析膠體的粒徑分布及界面電位(Zeta Potential)，結果如圖4.4-1及圖4.4-2。

圖4.4-1粒徑分布結果顯示：DIW的情況，膠體一開始的平均粒徑約為548 nm，22天之後變為54 nm，約為起始情況的1/10，顯示在DIW下，較大顆粒的膠體無法維持長期穩定而沉澱。而GW的情況，膠體一開始的平均粒徑約為2748 nm，22天之後變為1 nm左右，約為起始情況的1/3000，顯示在GW下，一開始的膠體即是以較大顆粒的型態呈現，而且在22天後粒徑大幅降低為1 nm，膠體幾乎近於完全沉澱狀態。此結果也與穩定性測試的觀察結果吻合。

圖4.4-2介面電位結果顯示：22天後在DIW中的膠體呈現較高的負電位值(-47.51 mV)，而GW的殘餘膠體呈現的負電位僅為-0.22 mV。依照第三章文獻研析結果，膠體的表面負電荷影響其吸附能力，負電位越高其核種吸附效果越好。

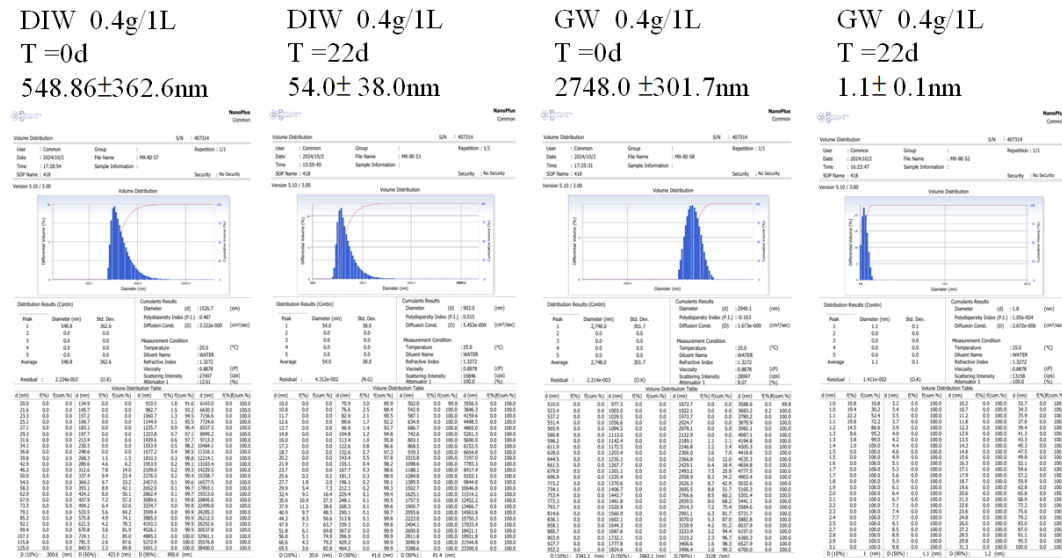
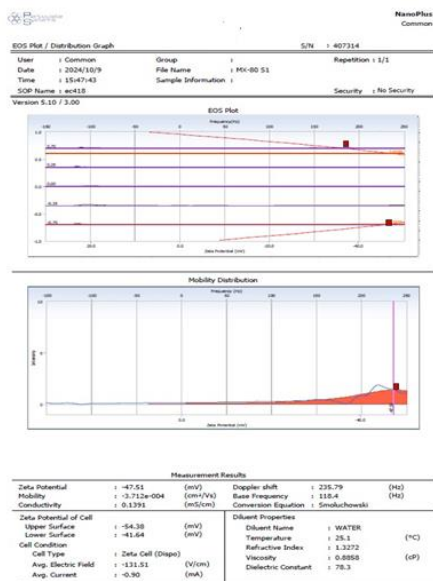


圖 4.4-1 MX-80膨潤土膠體的粒徑分佈分析結果

DIW 0.4g/1L
T =22d
Zeta Potential -47.51 (mV)



GW 0.4g/1L
T =22d
Zeta Potential -0.22 (mV)

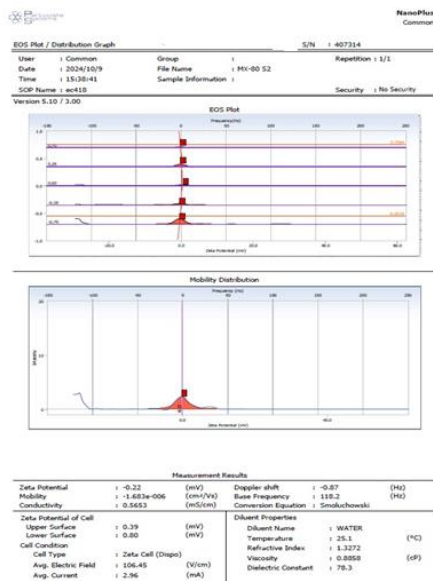


圖 4.4-2 MX-80膨潤土的界面電位分析結果

本報告同時以掃描式電子顯微鏡(SEM)分析膠體之表面結構及形貌鑑定，如圖4.4-3。該圖顯示：膨潤土膠體顆粒的表面不太光滑，顯示出較粗糙的微觀結構，有利於吸附不同的離子或分子。此外，由於膨潤土是氧化矽與氧化鋁的黏土礦物，在膠體狀態下，它的顆粒會形成細小不規則的片狀或層狀形態，這些片層之間的空隙使其具有良好的吸附性和擴散性。

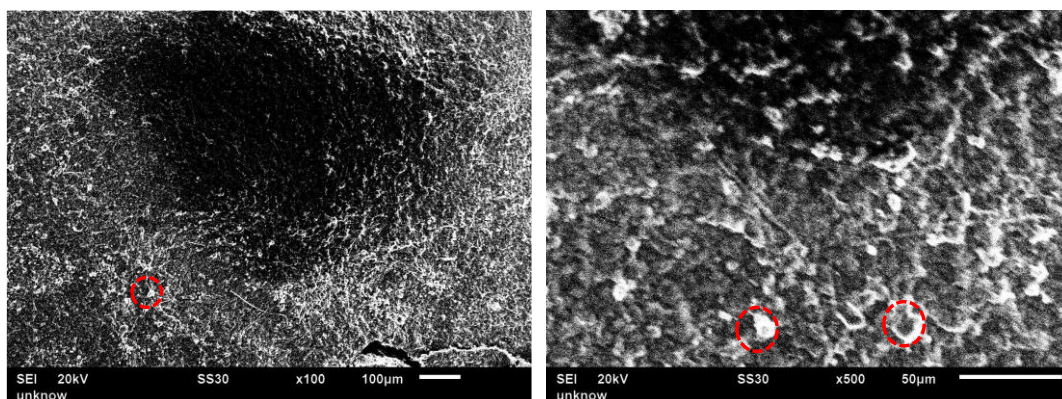


圖 4.4-3 MX-80膨潤土的SEM分析結果

4.5. 膠體吸附特性實驗及結果

在膠體/核種吸附試驗方面，計劃書規劃以批次(batch)實驗對放射性核種對膠體的吸附進行吸附動力學及等溫吸附等分析，獲得其吸附分配係數 K_d ，以確認膠體吸附核種的特性。以下分述實驗內容及成果。

4.5.1. 吸附批次實驗實施

本研究依照吸附實驗標準操作程序書(國原院，2023)實施。

1. 吸附動力學實驗實施

將硝酸銫溶解於去離子水中，加入膨潤土膠體溶液(比例為0.5g/L)，配置銫濃度為20 ppm(約 $1.5 \times 10^{-4}M$)。取該溶液49mL放入容量為50 mL的PE離心管中，並記錄其初始pH、Eh值及溫度。接著將PE離心管放入震盪器內，30分鐘後，量測並記錄實驗後pH、Eh值及溫度，並取上澄液3 mL，以原子吸收光譜(AA)分析銫的濃度。取樣時間：0.5, 1, 2, 4, 6, 24, 48, 96, 168共計9個時間點。

另外，每批次實驗的膠體如何定量，是本次實驗需解決的問題。根據參考文獻(Li, 2022)，可以量測膠體溶液中鋁(Al)的量來推算，推算公式如下：

$$\text{Colloid (ppm)} = 12.83 \times \text{Al (ppm)} + 0.026 \quad (4.5.1)$$

分配係數(Distribution coefficient, K_d)為銫核種在固相中的濃度(g/mL)與在液相中的濃度比值，其公式如下：

$$K_d = \frac{C_i - C}{C} \times \frac{V}{M} \quad (4.5.2)$$

其中

C_i ：初始量測濃度 (g/mL)

C ：平衡後濃度 (g/mL)

V ：液相體積 (mL)

M：材料質量 (g)

2. 等溫吸附實驗實施

以先前動力學的實驗所得到的吸附平衡時間為實驗基礎，配置 0.01, 0.02, 0.04, 0.2, 1.0 mM 等不同鉍濃度載體溶液進行實驗，探討不同濃度之下的吸附結果。實驗結果以固相吸附濃度(mM/L)為橫軸，材料比吸附量(mM/g)為縱軸，可以繪出等溫吸附曲線，並探討其等溫吸附模式。

一般常見的等溫吸附模式有三種如下：

(1) 線性吸附模式 (Linear Model)：

線性等溫吸附(linear sorption isotherm)是基於下列二項假設：(1)原先存在於液相中之核種濃度很低；(2)反應平衡在短時間之內完成。在此二項假設條件之下，介質吸附核種之濃度與反應後液相中核種之平衡濃度有線性關係。可以下式表示：

$$S=K_aC \quad (4.5.3)$$

式中，

S：介質中核濃度(mol/g)

C：液相中核種之平衡濃度

K_a ：平衡時之吸附係數(adsorption coefficient，mL/g)

在此情況下， K_a 就等於批次實驗所獲得的 K_d 。

(2) Langmuir 吸附模式：

此係由 I. Langmuir 提出，用以解釋固體介質吸附氣體分子之行為。其基本假設有二：(1)在固體表面上能進行的吸附是有限的，每一個吸附位置只能吸附一個氣體分子；(2)吸附位置均勻分布在固體表面，亦即其吸附之活化能變化是一個常數。由此假設可以推論出：(a)最大吸附量

($S_{\max}$)出現在所有吸附反應位置完全占滿時；(b)由於其活化能變化為定值，所以吸附無選擇性。Langmuir模式一般表示如下：

$$S = \frac{K_L b C}{1 + K_L C} \quad (4.5.4)$$

式中，

C：液相核種濃度(mol/L)

b：固相最大核種吸附量(mol/g)

S：固相吸附量(mol/g)

K_L ：Langmuir係數(ml/mol)

式(3)可改寫為式(4)，以便利數據處理：

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{K_L b} + \frac{C}{b} \quad (4.5.4)$$

當以C/S與C作圖可繪出一條直線，直線斜率為1/b及，截距為1/ $K_L b$ ， K_L 則是斜率及截距的商。

(3) Freundlich 吸附模式：

Freundlich等溫吸附模式是H.Freundlich在20年代研究非線性吸附現象時發現的。發現之初只視為一個經驗公式，但隨著時代的進步，Freundlich吸附模式被廣泛應用，因此許多研究者開始自統計學或熱力學的角度賦予其理論的架構。基本上許多稀釋溶液的吸附行為均可由Freundlich經驗式來解析。Freundlich經驗式如下所示：

$$S = K_F C^n \quad (4.5.5)$$

此處 K_F 及 n 是經驗常數。若將式(4.5.5)取對數-對數繪圖，則由直線斜率及截距可求出此二參數。

3. 分析儀器

將吸附動力實驗與吸附平衡實驗完成之試樣經離心分層後，收集接觸溶液以原子吸收光譜儀(AA)進行銫(Cs)元素之定量分析，藉此推算膠體對銫的吸附量。

圖 4.5-1 本實驗所使用之 AA，型號為 Thermo iCE 3000 Series AAS，每次上機分析前均會以標準溶液進行校正並繪出檢量線，如圖 4.5-2。

將吸附動力實驗與吸附平衡實驗完成之試樣經離心分層後，收集接觸溶液以 ICP-OES 進行 Si 元素之定量，藉此推算所含膠體量。

圖 4.5-3 為本實驗所使用之 ICP-OES，型號為 Agilent 700 Series，每次上機分析前均會以標準溶液進行校正並繪出檢量線，如圖 4.5-4。



圖 4.5-1 為本實驗所使用之 AA

Operator Name: ice3000
Results File: G:\SOLAARM\DATA\20240510-Ni (NEW).slr

Report Date: 2020/10/11 12:23:12

Solution Results - Cs

$Y = 0.00679x - 0.0027$
Fit: 0.9971
Characteristic Conc: 0.6478

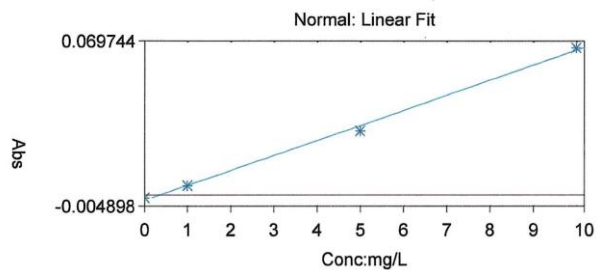


圖 4.5-2 為本實驗AA分析參考之檢量線



圖 4.5-3 為本實驗所使用之ICP-OES

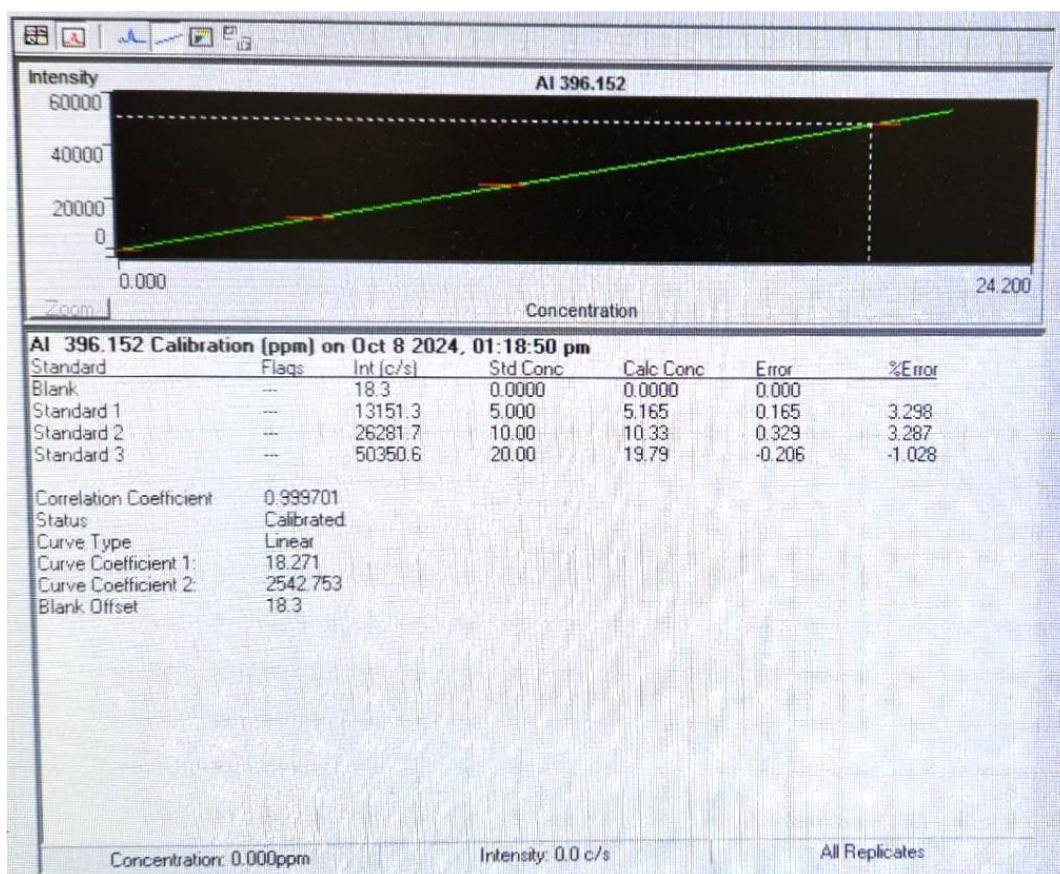


圖 4.5-4 為本實驗ICP-OES分析參考之檢量線

4.5.2. 吸附批次實驗結果

1. 吸附動力學實驗結果

膠體吸附銫的動力學實驗結果如圖4.5-5。該圖左邊是以吸附率(%)對吸附時間作圖，右邊是以分布量(mL/g)對吸附時間作圖。分布量 (distribution ratio) 的單位與分配係數 (distribution coefficient, K_d)一致，依照定義，當吸附作用達到平衡時達，此時的吸附量即是 K_d 。

圖4.5-5 (左)顯示：在DIW中，膠體在吸附反應初期非常快速的吸附銫核種，約24小時後部分銫又自膠體脫附回到溶液，然後7天後吸脫附反應逐漸達到平衡；而在GW中，同樣膠體在吸附反應初期非常快速的吸附銫核種，然因GW中膠體量小於DIW導致其吸附率相較於DIW偏低。隨吸附時間增加膠體呈現不穩定狀態而逐漸絮

凝沉澱，導致溶液中膠體量非常少因而對鉍吸附率降至幾乎為零。圖4.5-5 (右)則將縱座標改為分布量，則可以較清楚鑑別DIW及GW中膠體對鉍的吸附效果。吸附前24小時鉍的分布量高達 $10^4 \sim 10^6$ (mL/g)，而因為GW中的膠體量低於DIW中，導致對鉍的分布量上，GW大於DIW。隨吸附時間增加，DIW中的鉍分布量達到穩定約為 10^4 (mL/g)，而GW中膠體量大幅減少因而顯示無吸附分布量，直到第168小時才又量測到有鉍的吸附分布。此結果也同時驗證膠體在GW中穩定度低於DIW。

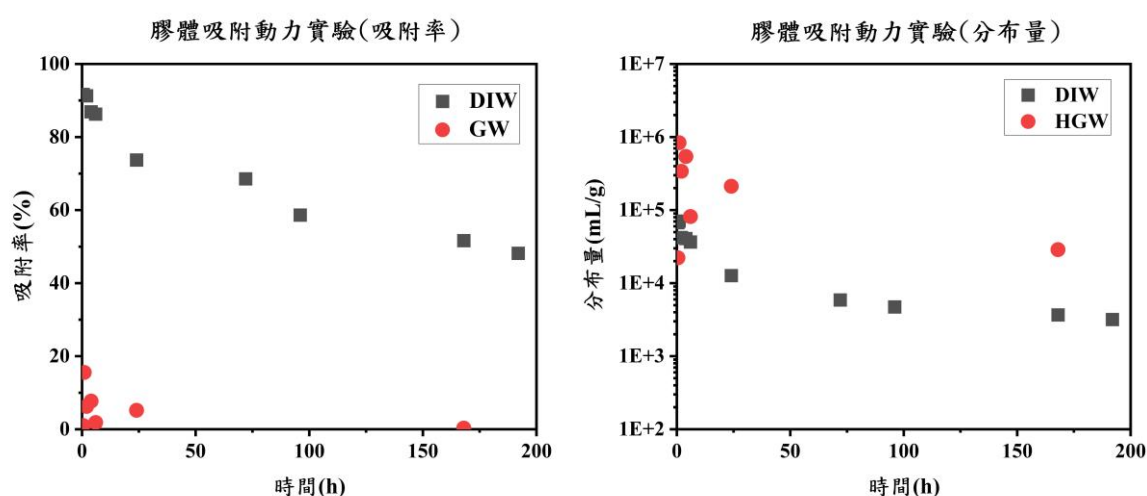


圖 4.5-5 膠體吸附鉍的動力學實驗結果。左邊為吸附率(%)對吸附震盪時間作圖，右邊為分布量(mL/g) 對吸附震盪時間作圖

2. 等溫吸附(熱力學)實驗結果

根據上述動力學的實驗結果，本實驗以24小時作為吸附平衡時間，以此進行膠體吸附鉍的等溫吸附(熱力學)實驗。實驗結果分別以線性(linear)、Langmuir，及Freundlich吸附模式來進行擬合，結果如圖4.5-6~圖4.5-8所示。

圖4.5-6~圖4.5-8為DIW中膠體對鉍的三種等溫吸附模式擬合結果。首先，圖4.5-6為線性模式擬合，其 R^2 值為0.99顯示高度線性關係。由此迴歸直線斜率可以得到鉍在膠體的 K_d 值約9500 mL/g，與動力學實驗的趨勢估計 10^4 (mL/g)相吻合。圖4.5-7為Langmuir模

式擬合，此擬合結果可以推估鉍在DIW膠體中最大的飽和吸附量， S ，超過5000 m mole/g。圖4.5-8為Freundlich模式擬合，此模式可將線性模式延伸至非線性的高濃度區進行擬合。擬合結果顯示： n 值為0.97非常接近1，顯示此範圍內之濃度仍屬低濃度區，線性及Freundlich兩模式一致，而 K_F 值為3.99，經對數還原後值為 $10^{3.99}$ ，接近 10^4 ，此值也與線性模式 K_d 值9500 mL/g 一致。

另一方面，鉍在GW中的等溫吸附實驗結果，因為在不同濃度鉍溶液中的膠體仍然出現不穩定的絮凝沉澱，導致GW中膠體量大減少因而顯示無吸附分布量，所以無法進行等溫吸附的模式擬合。因此本研究建議以DIW中9500 mL/g為膠體對鉍的 K_d 參考值。

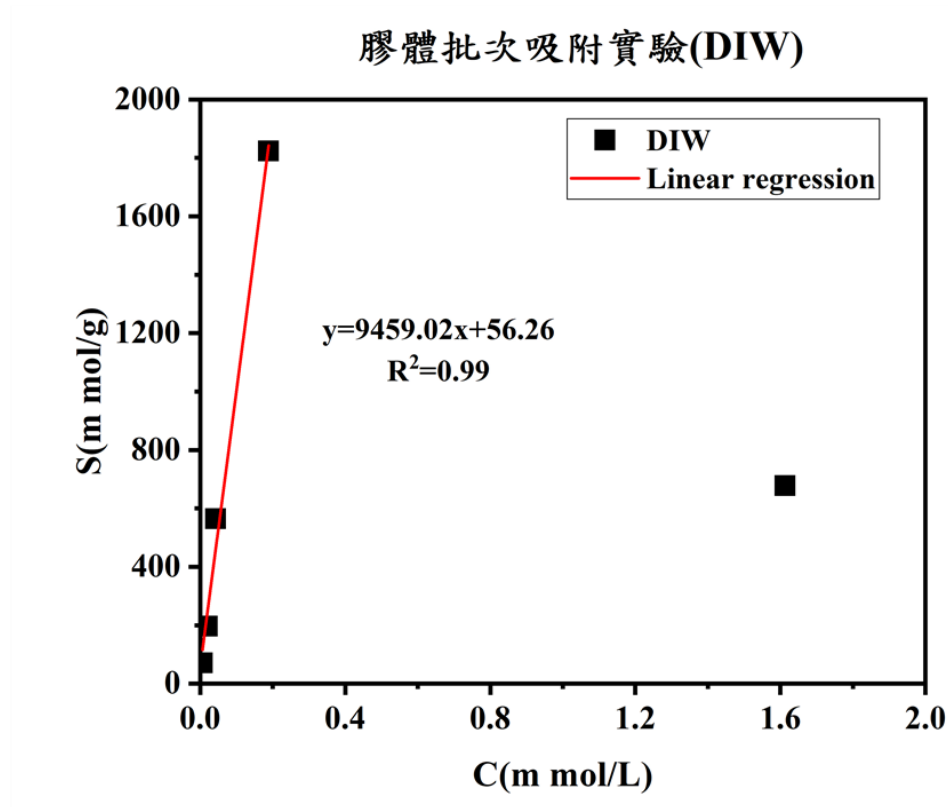


圖 4.5-6 膠體吸附鉍的等溫吸附實驗及線性模式擬合結果

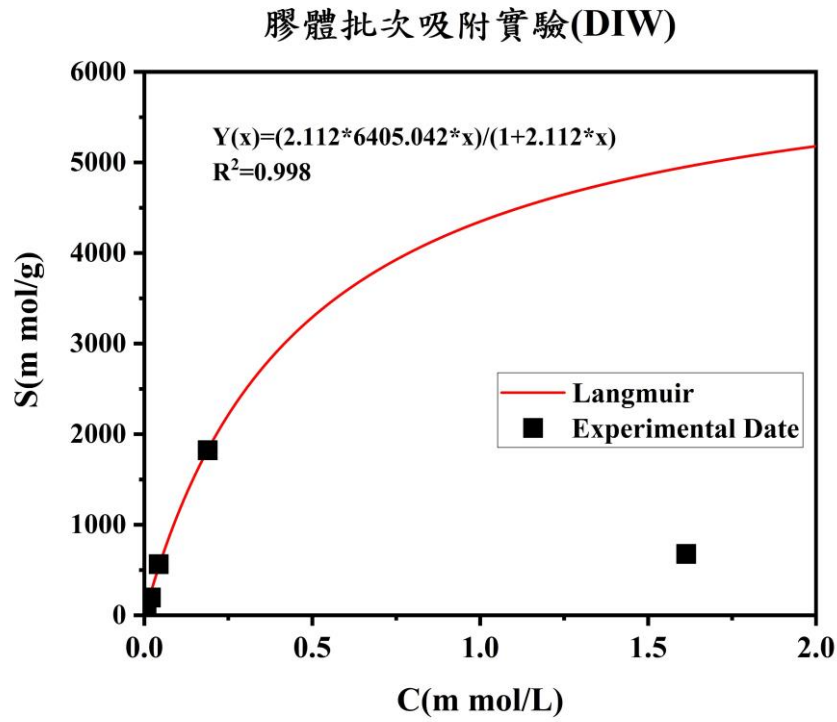


圖 4.5-7 膠體吸附鉍的等溫吸附實驗及Langmuir模式擬合結果

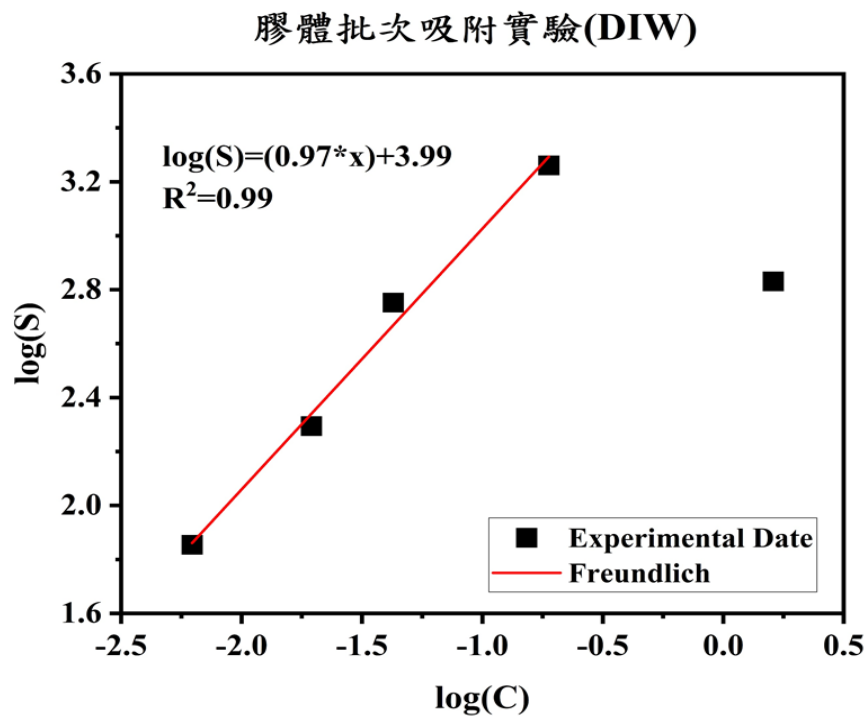


圖 4.5-8 膠體吸附鉍的等溫吸附實驗及Freundlich模式擬合結果

5. 用過核子燃料最終處置環境之膠體影響管制要項建議

目前世界各先進國家對用過核子燃料(SNF) 大多採深層地質處置(deep geological disposal)來保障民眾的長期輻射安全。深層地質處置係採用「多重障壁」的概念，利用深部岩層的隔離阻絕特性，將用過核子燃料埋存在深約300 m至1,000 m的地下岩層中，再配合廢棄物罐(canister)、緩衝材料及回填材料(buffer material and backfilled material)等工程障壁(Engineered Barrier)設施，藉由人工與天然障壁所形成的多重障壁系統，可有效使可能釋出而遷移的核種受到隔離與阻絕，以換取足夠的時間，讓用過核子燃料的輻射強度在影響人類生活環境之前，已衰減至法令規定所容許的限值。我國法規限值依據2013年1月18日修正發布之「高放射性廢棄物最終處置及其設施安全管理規則」，其中第9條規定高放處置設施之設計，應確保其輻射影響對設施外一般人所造成之個人年有效劑量不得超過0.25 mSv。第10條規定高放處置設施之設計，應確保其輻射影響對設施外關鍵群體中個人所造成之個人年風險，不得超過一百萬分之一。

由於膠體可以攜帶吸附在其表面的放射性核種，通過地下水進行遷移。這可能加速某些核種的傳播，特別是在膠體穩定的條件下，它們可能遠超過單純的溶解核種所能達到的傳輸距離。因此，膠體對用過核子燃料最終處置的安全性具有重要意義。

膠體對用過核子燃料最終處置的安全是否具有重要意義，可以由圖5.1-1來說明(Valtteri, 2017)。首先，膠體必須存在於地下水中為基本要素。其次，膠體必須具備移動性；接著，膠體須具備穩定性才能影響最終處置安全的評估。此外，它們還必須具有吸附放射性核種的能力，才能作為核種遷移的載體(carrier)。最後，吸附作用必須是不可逆的，如此放射性核種才能與其吸附膠體穩定結合，隨著地下水流快速往生物圈遷移。

以上所述之特性都是膠體影響處置安全之管制基本要項，經整理如下：

1. 膠體存在性
2. 膠體移動性
3. 膠體穩定性
4. 膠體核種吸附性
5. 膠體核種吸附不可逆性

本研究透過文獻蒐集研析，再加上膠體吸附實驗與分析，初步對上述特性研擬管制建議方案，以做為管制單位技術審查的參考依據。雖然根據Valtteri的報告，膠體須「同時依序」具備這五項性質，才會對核種遷移及處置安全造成顯著的影響，然而從保守的角度，建議應該個別逐一審查每項特性的影響。此外根據第三章文獻研析結果，建議在審查順序上，第二點膠體移動性調整至第五點。上述各管制要項之建議方案謹分述如下：

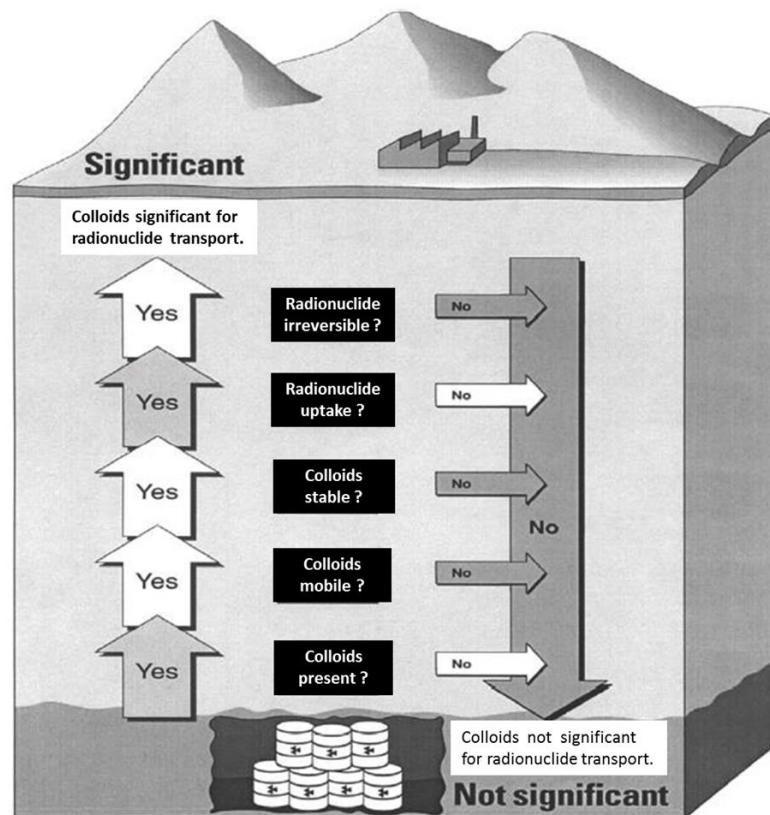


圖 5.1-1 膠體對用過核子燃料最終處置的安全評估重要意義之達成要素(Valtteri, 2017)

5.1. 膠體存在性

說明

膠體可能的來源包含：自然地下水環境中存在的膠體(包括：無機膠體、有機膠體及微生物膠體)，工程障壁緩衝材料產生的膨潤土膠體，以及放射性核種自己形成膠體顆粒結構(此類膠體稱為真膠體)等三種。前兩種膠體，溶液中的放射性核種可以吸附在膠體上，此時膠體就成為放射性核種傳輸的載體。真膠體則是放射性核種本身就是以膠體結構存在。

綜合文獻研析的結果顯示：

1. 天然無機膠體粒徑分布介於50 nm至220 nm；天然有機膠體(有機物和微生物)，膠體粒徑範圍在0.2 μ m到數個 μ m之間。有機膠體具有許多不同官能基如磷酸鹽(phosphates)、胺(amines)、羥基(hydroxyl-)和羧基(carboxyl-)，這些官能基使其成能吸附放射性核種。
2. SKB以Forsmark場址為研究對象發現，膨潤土在孔隙水溶液的陽離子離子強度<4 mM易形成膠體。
3. 地下水濃度為 10^{-7} 至 10^{-11} mol/L及pH 7至9 條件下，Am和Pu等TRU核種有可能形成半徑大於20 nm 的真膠體

審查建議

由上述說明，在膠體存在性方面，審查安全評估報告時須注意以下幾點：

1. 地下水的水化學特性。包括：溶解固體、pH值、陰陽離子濃度、離子強度、有機物質、氧化還原條件、微生物活動及流速等特性，對膠體的形成有重要影響。
2. 地下水中膠體的測量。包括膠體的量、粒徑分佈、表面界面電位。如果為有機膠體須分析其官能基型態。
3. 確認該地下水化學條件是否容易形成膨潤土膠體

5.2. 膠體穩定性

說明

膠體的穩定性是指它們是否能在地下水中長期保持懸浮，而不聚集或沉降。地下水中的下述關鍵特性會顯著影響膠體的穩定性：

1. pH值

地下水的pH值直接影響膠體顆粒的表面電荷和化學狀態。當pH值變化時，膠體顆粒的表面電荷也會改變。

2. 離子強度

離子強度是地下水中各種離子的濃度總和。高離子強度環境會壓縮膠體顆粒的雙電層，使顆粒之間的靜電排斥力減弱。

3. 地下水中的有機物質

地下水中含有的有機物質（如腐殖質、腐殖酸）可以附著於膠體顆粒表面，形成一層保護膜，並增加膠體的穩定性。

4. 氧化還原條件

地下水的氧化還原（redox）條件決定了某些金屬離子的存在形式（如鐵的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 狀態），影響膠體的形成與穩定性。

5. 溫度

溫度影響膠體顆粒的布朗運動和化學反應速率。

審查建議

由上述說明，在膠體穩定性方面，審查安全評估報告時須注意的是：根據本研究的穩定性分析發現，這些特性以pH值及離子強度尤為重要。pH值小於4的酸性環境及pH值大於10的鹼性環境膠體的穩定性較高。地下水強度越低，膠體容易穩定存在。如果地下水陽離子離子強度低於4 mM更須特別注意，因其易形成膨潤土膠體。

5.3. 膠體核種吸附性

說明

膠體對放射性核種的吸附性在核廢料處置的安全評估中具有關鍵影響。膠體吸附會加速核種的遷移，增加難遷移核種的移動性，因此在安全評估中，需綜合考慮地下水化學環境、膠體性質及不同核種的化學特性，以確認放射性核種在處置場吸附於膠體的各種行為及結果。

膠體對核種的吸附特性一般都在實驗室以批次法進行實驗，獲得其吸附核種的分配係數 K_d 值來決定。

陰、陽離子型的放射性核種對膠體的吸附性有不同的表現。陽離子型核種（如鈾（ UO_2^{2+} ）、釷（ Th^{4+} ）、銫（ Cs^+ ）等）通常帶正電荷，容易被膠體的負電荷表面吸附。膠體顆粒（如黏土礦物、氧化鐵）表面通常帶有負電荷，在pH值較高的環境中尤為明顯，這使得陽離子型核種在這些膠體上有較高的吸附性。本研究以銫離子進行膠體吸附實驗也驗證了膠體對其之高吸附性。陰離子型核種（如碘（ I^- ）、錳酸鹽（ MnO_4^- ）等）通常帶負電荷，與膠體表面的負電荷產生排斥，因此不易被大多數天然膠體（如二氧化矽或黏土）吸附。在pH值較低的情況下，某些膠體（如金屬氧化物）表面帶正電，這樣可能增加陰離子核種的吸附性，但整體而言，陰離子核種的吸附性普遍較低。

審查建議

由上述說明，在膠體吸附性方面，審查安全評估報告時須注意以下幾點：

1. 確認外釋核種名稱、活度，以及其化合物型態。如果是陽離子型態，則屬於膠體易吸附核種，須了解其核種吸附特性
2. 審查核種吸附特性時，首要是分配係數 K_d 值。由於 K_d 值是跟環境特性相關的重要參數，因此審查時須詳細檢視獲得 K_d 值方法，儘可能要求安全報告中須進行本土相關實驗以獲得 K_d 值。
3. K_d 值的分析過程中須審閱其各項實驗條件，尤其是水溶液離子強度。

5.4. 膠體核種吸附不可逆性

說明

膠體吸附放射性核種的可逆性與不可逆性作用對放射性核種的遷移和最終處置系統的安全性評估具有重要影響。可逆吸附和不可逆吸附的不同行為會直接影響膠體是否以及如何攜帶放射性核種在處置場中遷移，進而影響其釋放到環境中的風險。

在可逆吸附情況下，放射性核種的釋放是動態的，吸附作用無法完全限制其遷移。隨著地下水條件變化，放射性核種可能在不同位置釋放，造成污染範圍擴大。這意味著需要在安全評估中考慮膠體吸附的可逆性對放射性核種傳輸的加速效果，並考慮其可能對不同屏障系統的穿透風險。

另一方面，不可逆吸附意味著膠體可能成為長期的放射性核種“儲存”體，限制其短期釋放。然而，如果這些膠體顆粒隨地下水遷移到新的位置或穿透了處置屏障，則會把放射性核種帶到遠處的環境中。因此，雖然不可逆吸附可以降低放射性核種的即時釋放風險，但在處置場地周圍的長期安全評估中仍需考慮這些膠體顆粒的潛在遷移路徑。

審查建議

由上述說明，審查安全評估報告時須注意評估模式中所採用的膠體吸附核種模式屬於可逆或不可逆。若核種是以可逆性吸附模式來評估，則其影響結果較為顯著，屬於保守的評估結果。此建議也與瑞典SSM 2014：29報告的審查建議吻合。

5.5. 膠體移動性

說明

最後，當吸附核種的膠體跟隨地下水移動，其直接影響放射性核種在地下環境中的遷移和擴散範圍，對處置場的長期安全評估具

有深遠的意義。此時膠體能攜帶吸附的放射性核種在地下水中移動，使核種穿透地質屏障到達生態敏感區域，此稱為膠體促進傳輸(colloid-facilitated transport)。

膠體促進傳輸是膠體隨著地下水的移動而發生，此稱為平流傳輸(Advective Transport)，此時的膠體稱為移動性(mobile)膠體。若膠體因為與岩石介質(包括裂隙中的衍生礦物)表面產生交互作用，或是膠體沿著岩石表面裂隙往岩石內部擴散，此稱其為基質擴散(matrix diffusion)。此時的膠體就屬於非移動性膠體(immobile)。因此，這兩種現象都會對膠體促進傳輸產生阻滯(retardation)的作用。

在實驗方面，膠體促進傳輸的特性參數可以透過實驗室內的管柱實驗(column experiment)來獲得。此實驗在實驗室大致設計為一維平流延散之管柱(column)實驗，流入端固定濃度 C_0 ，然後在不同時間收集流出端的濃度 C ，然後繪製 C/C_0 vs. 時間曲線(稱為Break-Through Curve, BTC, 破出曲線)，由曲線及模式擬合，得到核種遷移的遲滯因數(Rd)

審查建議

由上述說明，在膠體移動性方面，審查安全評估報告時須注意以下幾點：

1. 審查膠體各項特性，確認其屬於移動性膠體。
2. 審查膠體移動特性時，首要是其遲滯因數Rd值。由於Rd值是跟環境特性相關的重要參數，因此審查時須詳細檢視獲得Rd值方法，儘可能要求申請人須進行本土相關實驗以獲得Rd值。
3. 膠體與岩石介質表面產生交互作用，或是基質擴散(matrix diffusion)作用，都是對膠體促進傳輸產生阻滯的效應。如果安全報告中有提出這兩項作用的量化數據，應加以審查以確認其對安全評估之影響。

6. 結論與建議

本研究是膠體對於處置安全影響之管制研究。研究內容包括文獻研析，以及膠體對銫核種的吸附實驗及模式擬合等。本研究並針對膠體存在性、膠體移動性、膠體穩定性、膠體核種吸附性，以及膠體核種吸附不可逆性等重點整理出膠體影響處置安全之管制基本要項。以下，是這些管制要項中重要的量化標準建議，提供管制單位參考。

1. 地下水強度越低，膠體容易穩定存在，因此對於處置安全的影響較為顯著。地下水陽離子離子強度低於4 mM更須特別注意，因其易形成膨潤土膠體。
2. 核種若容易被膠體吸附，則膠體促進傳輸效應影響處置安全就越顯著。本研究以銫核種進行實驗，其吸附 K_d 值相當高，約為 10^4 (mL/g)，因此可以判斷對銫核種而言，其膠體促進傳輸效應十分顯著。本研究建議對於其他核種，可以降低一個數量級做為管制標準，即 K_d 值為 10^3 mL/g以上的核種均屬於膠體促進傳輸效應十分顯著，應列為管制要項。
3. 膠體/核種的遲滯因數 R_d 值是審查膠體是否促進核種傳輸的重要評估參數。如果沒有相關數據，則應保守假設其 R_d 值為1(即忽略表面交互作用及基質擴散等遲滯效應，膠體流速與地下水流速相同)。

7. 參考文獻

1. 田能全，放射性核種與膠體於單一裂縫多孔性介質中傳輸之研究，國立清華大學博士論文，2003。
2. 施宇鴻，膠體於工程障壁及岩體裂隙之傳輸行為評估研究報告(初版)，SNFD-05-IPR-001-02，2017。
3. 董瑞安，移動性膠體對鋇及銫在土壤及地下水中遷移影響之研究，行政院原子能委員會委託計畫報告，計畫編號892001INER010，2000。
4. 國原院，核種吸附試驗程序，PMQ2023351201(01版)，2023。
5. 楊悅鎖、王園園、宋曉明、於彤、楊新瑤，土壤和地下水環境中膠體與污染物共遷移研究進展，化工學報，第68卷第1期，第23-36頁，2017。
6. 薛珮彤，天然沸石吸附鈷、銫核種之固化處理研究，國立清華大學碩士論文，2024。
7. 黒澤進，高レベル放射性廃棄物地層処分環境におけるコロイド挙動に関する研究，東京大學博士論文，2007。
8. Alonso, U. et al, Experimental study of colloid interactions with rock surfaces, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 824, 2004.
9. Alonso, U. et al, Bentonite colloid diffusion through the host rock of a deep geological repository, Physics and Chemistry of the Earth 32 , 469–476, 2007.
10. Dittrich, T. M. and Reimus, P.W., Laboratory investigation of colloid-facilitated transport of cesium by bentonite colloids in a crystalline rock system, NAB 15-09, Los Alamos National Laboratory, 2015.
11. Khorshidi, Competitive adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solution onto Iranian hematite (Sangan mine):

- optimum condition and adsorption isotherm study, *Desalination and Water Treatment*, 58, 106–119, 2017.
12. Kim, J.I., Actinide Colloid Generation in Groundwater, *Radiochimica Acta* , Vol. 52, pp.71-78., 1991.
 13. Li, Y., Bentonite colloids immobilization and release in quartz column and its influence on selenite migration, *Science of the Total Environment*, 820, 152833, 2022.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152833>
 14. Neretnieks, G., Solute transport in fractured rock — Applications to radionuclide waste repositories, SKB Report 90-38, 1990.
 15. POSIVA, Sampling and Analysis of Groundwater Colloids—a literature review, Working Report 2006-15, 2006.
 16. POSIVA, Follow-up Study of the Colloidal Material in Groundwater from ONKALO, 2023.
 17. Ryan, J. N., & Elimelech, M., Colloid Mobilization and Transport in Groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 1-56, 1996.
 18. Schäfer T., Huber F., Seher H., Missana T., Alonso U., Kumke M., Eidner S., Claret F., Enzmann F., Nanoparticles and their influence on radionuclide mobility in deep geological formations, *Appl. Geochem.* , Vol.27, pp. 390-403,2012,.
 19. SKB, The colloid investigations conducted at the Äspö Hard Rock Laboratory during 2000–2004, Technical Report TR-05-20, 2005.
 20. SKB, Long-term safety for the final repository for spent nuclear fuel at Forsmark Main report of the SR-Site project Volume II, TR 11-1, 2011.
 21. SSM, Independent Modelling of Radionuclide Transport, Evaluation of Colloid Transport Modelling–Main Review Phase, report number 2014-29, 2014
 22. Valtteri, S., Effect of clay colloids on radionuclide

migration, University of Helsinki Master's thesis, pp.1-120, 2017.

23. Wang, Y., et al, Adsorption Properties of Cs(I) and Co(II) on GMZ Bentonite Colloids, NUCLEAR TECHNOLOGY, 208, 1894–1907, 2022.