

微小経路内でのアクチニドコロイドの移行に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1992年3月



東京大学工学部原子力工学科

原子力化学工学研究室

本資料についての問合せは下記に願います。 注)

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

微小経路内でのアクチニドコロイドの移行に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1992年3月

東京大学工学部原子力工学科

原子力化学工学研究室

1992年3月

微小経路内でのアクチニドコロイドの 移行に関する研究¹

鈴木篤之、長崎晋也

要旨

高レベル放射性廃棄物処分システムの性能評価を実施する場合、人工バリア中あるいは天然バリア中におけるアクチニド元素の移行挙動の把握が重要となる。近年、特にコロイドを形成したアクチニド元素の挙動の重要性が指摘されてきているが、その挙動に関する知見は十分には得られていない。本研究では、酸化性雰囲気のもと鉄真性コロイドおよびネプツニウム擬似コロイドの石英充填カラム内の移行挙動を検討した。その結果、コロイドの移行成分は、溶離液と同じ速度で移行する成分、遅延する成分、溶離液より速く移行する成分に分けられることがわかった。またそれぞれの移行メカニズムに関する定性的な解釈を加えることができた。

¹ 本報告書は、東京大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

PNC TJ1602 92-001

March, 1992

Study on Migration of Actinide Colloids through Minute Paths²

Atsuyuki Suzuki and Shinya Nagasaki

ABSTRACT

For the safety assessment of high level waste disposal system, it is important to understand the migration behaviors of actinides in the near- or far-field.

Although the importance of migration of actinides which form the colloids has been pointed out recently, the migration behaviors of colloids are not fully understood.

In this study, the migration behaviors of colloids were investigated experimentally by column method. In the experiments, quartz powder was used as the solid. Ferric hydrous oxide colloids were prepared as the real colloids and neptunium(V) formed Np(V)-Fe(III) pseudocolloids by sorption. Some fractions of the colloids eluted with the eluting solution. Also observed were strongly retarded fractions. Non-negligible fractions were found to migrate faster than the eluting solution. These migration characteristics were qualitatively understood in this work.

²Work performed by the Faculty of Engineering, the University of Tokyo under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

目 次

第1章 緒言	1
1.1 研究目的	2
1.2 研究内容	2
1.3 研究スケジュール	3
第2章 コロイドに関する知見整理	4
2.1 Npコロイド形成	4
2.2 コロイドの移行挙動	6
2.3 モデル	8
第3章 コロイド移行挙動に関する実験的検討	1 3
3.1 実験方法	1 3
3.1.1 コロイド形成と粒径分布測定	1 3
3.1.2 カラム実験	1 4
3.1.3 バッチ実験	1 6
3.2 結果と考察	1 6
3.2.1 コロイド粒径分布	1 6
3.2.2 Fe真性コロイド移行挙動	1 8
3.2.3 Np擬似コロイド移行挙動	2 0
3.2.4 バッチ実験による分配比	2 6
3.2.5 コロイド特異移行に関する理論的考察	2 8
第4章 結言	3 0
参考文献	3 2
図表	3 5

表・図目次

表 1 使用石英粉末仕様	3 5
表 2 Fe(III)真性コロイド、Np(V)-Fe(III)擬似コロイド粒径分布	3 6
図 1 Np(IV)コロイドの粒径分布とモデルとの比較	3 7
図 2 Np(IV)の濾過率と沈殿割合	3 8
図 3 Am、Pu、Npの遠心分離による分離成分のpH、イオン強度依存性	3 9
図 4 Np(V)吸着分配比に対する遠心分離回転数の影響	4 0
図 5 Np(V)溶液の限外濾過率と遠心分離率	4 1
図 6 石英カラムからのNp(V)溶離曲線	4 2
図 7 Np(V)のアルミナコロイドへの吸着	4 3
図 8 Fe(III)を含むNp(V)溶液の限外濾過率と遠心分離率	4 4
図 9 NpO ₂ OHコロイドのフィルトレーションによる遅延	4 5
図 1 0 溶離液中に含まれるNpO ₂ OH-SiO ₂ コロイドの割合	4 6
図 1 1 Np-フミン酸コロイドの溶離曲線	4 7
図 1 2 Np擬似コロイド溶離曲線と溶離液中のコロイド粒径分布	4 8
図 1 3 固相-液相-コロイド3相系相境界の概念図	4 9
図 1 4 Fracture中のコロイド移行	5 0
図 1 5 Fracture中の擬似コロイドとsoluteの濃度	5 1
図 1 6 擬似コロイドを形成する核種濃度と溶液中の核種濃度の比kd _s によるsoluteの濃度変化	5 2
図 1 7 溶解反応を考慮した真性コロイドとsoluteの濃度	5 3
図 1 8 Glauconitic sandカラム内のAmコロイドの濃度分布	5 4
図 1 9 Population balance methodologyによるAmコロイドの濃度分布	5 5

図2 0	Bromideトレーサに対するMicrosphereとバクテリアの溶離曲線	5 6
図2 1	カラム法での実験体系	5 7
図2 2	Fe真性コロイド溶離曲線 (pH=6.0)	5 8
図2 3	Fe真性コロイド溶離曲線 (pH=9.5)	5 9
図2 4	HTO, NpO ₂ ⁺ , Np擬似コロイド溶離曲線 (pH=6.0)	6 0
図2 5	Np擬似コロイド溶離曲線と溶離液中のコロイド粒径分布(pH=6.0)	6 1
図2 6	HTO, NpO ₂ CO ₃ , Np擬似コロイド溶離曲線 (pH=9.5)	6 2
図2 7	Np擬似コロイド溶離曲線と溶離液中のコロイド粒径分布(pH=9.5)	6 3
図2 8	Np擬似コロイド再平衡現象	6 4
図2 9	Np分配比のコロイド粒径依存性	6 5
図3 0	Npの見かけの分配比のV/m比依存性	6 6
図3 1	コロイド流速と溶離液流速の比の実験値と計算値	6 7

第1章

緒言

高レベル廃棄物の地層処分に関する性能評価を実施するためには、地下環境中におけるアクチニド元素の移行挙動を解明することが重要である。地層中における超ウラン元素の移行挙動は、加水分解反応、無機・有機の配位子との錯体形成反応、酸化還元反応、溶解、吸着、拡散、コロイド形成等の物理的、化学的、地球化学的、生物的プロセスによって支配される。

石英充填カラム中におけるNp(V)の移行には、コロイド粒子の影響が大きいことが示されており [1]、また、近年コロイドの移行に関する研究が数多く行われてきている [2-6]。これらの研究では、コロイドが形成されることによる吸着割合や溶解度への影響が報告されており、また、比較的粒径が大きいコロイドが地下水の流れから分離される size filtration が、遅延現象に重要な影響を及ぼすことが示されている。従って、コロイドを含まない実験条件において評価

された熱力学的データを使用することでは、アクチニド元素の遅延現象を正確に予測することができない可能性がある。例えば、コロイドを形成したアクチニド核種が、予測されるよりも遠距離まで移行した例が報告されている [7]。さらに、コロイドサイズの有機分子やバクテリアが、優先的な流路の中を地下水の流速と異なった、より速い速度で移行する現象も見られている [2、3]。しかし、コロイド形成の影響や速い移行現象など、地層中におけるアクチニド核種の移行挙動はまだ十分には解明されていない。

1.1 研究目的

地下水コロイドとして鉄(III)の真性コロイドを、また擬似コロイドとして、鉄真性コロイドに吸着したNp(V) 擬似コロイドを用いて、石英粉末充填カラム中における移行挙動を検討し、コロイド形成の移行挙動への影響を調べることとした。

1.2 研究内容

本研究の内容は、以下のとおりである。

1. コロイドの形成、移行に関する既往の研究に関する調査・整理
2. Fe(III)真性コロイドの移行に関する実験的検討
3. Np(V)擬似コロイドの移行に関する実験的検討

1.3 研究スケジュール

本研究は、以下のスケジュールにて実施した。

1. 平成3年8月～9月

近年実施されてきたコロイド、特にNpのコロイドを中心にその形成、移行に関する研究の調査を行ない、実験及びモデル的に解明された現象を整理する。

2. 平成3年9月～11月

Fe(III)真性コロイドの石英充填カラム中の移行挙動を検討し、コロイド形成の影響を明かにする。

3. 平成3年12月～平成4年2月

Np(V)擬似コロイドの石英充填カラム中の移行挙動をNpイオンの移行挙動と比較検討し、コロイド形成の影響を明かにする。

4. 平成4年3月

上記の研究成果をまとめ、報告書を作成する。

第2章

コロイドに関する知見整理

2.1 Npコロイド形成

コロイド形成とそれが移行現象に及ぼす影響は、解明されなければならない主要な命題の1つである。Kim [8]、Ramsayら [9]、Lieser [5、10]によつてなされたレビューがこの命題に対する一般的な知見を与えてゐる。Kimによれば、考慮されるべきコロイドは次の3種類に分類される。つまり（1）地下水コロイド、（2）真性コロイド、（3）擬似コロイドである。

真性コロイドは、加水分解を起こしたアクチニドイオンが凝集することによって形成される。アクチニドイオンの加水分解反応の起りやすさは、 $\text{An}^{4+} > \text{AnO}_2^{2+} > \text{An}^{3+} > \text{AnO}_2^+$ の順番であると言われてゐる。従つて、Np(IV)が真性コロイドを容易に形成しやすいと考えられる。

森山ら [11] は、pH=9.0、Eh=-100 mVに調整された0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液中におけるNp(IV)のコロイドの挙動について検討した。そして、そこで得られた

コロイドの粒径分布を、polymer model と flocculation model によって解析的に予測することに成功している。各モデルごとの粒径分布と実測された粒径分布とを図1に示す。また、Np(IV)の不溶性核種あるいはコロイドの存在については、板垣ら [12] によって図2に示すように遠心分離法や限外濾過法を用いることで明らかにされた。また、そのNp(IV)コロイドの存在については、トレーサレベルの濃度においても報告されている [13]。さらに、ある条件では、Np(IV)コロイドは有機物のようなコロイド状の粒子と結合して存在していると考えられる。

Np(VI)のコロイドに関する研究は、ほとんどなされてきていない。これは、放射線環境場であることを除いたとき、実環境条件のもとでは、NpはNp(VI)として安定に存在することができないことに基づいている。

一方、Np(V)に関しては、最近までその形成を証明する実験的証拠は示されなかつた (Lieser ら [13]、Olofsson ら [14] (図3)、Torstenfelt [15] (図4))。ただ、高pH領域においてコロイド形成あるいは凝集の可能性が報告されただけであった [16]。このコロイド形成の可能性は、板垣ら [12] によつても示されている。板垣らは、図5に示すように NpO_2OH が支配核種となるpH領域において、Npが遠心分離や限外濾過に sensitive であることを報告している。さらに中山らによる石英充填カラムを用いたカラム実験によってNp(V)のコロイド的挙動が報告されている [17]。中山らによれば、図6の溶離曲線で遅延することなくHTOとともに溶離するNpはコロイド的であり、遅延する成分は非コロイド的であると報告されている。

Np(V)擬似コロイドに関しては、その形成の可能性が指摘されるとともに、その形成によって移行挙動が影響を受けると考えられている。

Righetto ら [18] は、Np(V)のAl₂O₃への吸着量のpH依存性を検討している。それによれば、pH=8 でほぼ100%のNpの吸着が示されており（図7）、この時の擬似コロイドの形成が可逆的であることも同時に示されている [8]。Np-Fe(III)擬似コロイドの形成に関しては、図8に示すように、Fe濃度の増加とともにFeへ吸着されるNpが増加することが板垣らによって報告された [12]。後述するように、本研究において同じ擬似コロイドについて得られたところによれば、ある粒径分布を示すFe(III)真性コロイドへNp(V)を吸着させた場合、その生成したNp(V)擬似コロイドの粒径分布は当初のFe(III)真性コロイドの粒径分布とは必ずしも一致せず、Npのコロイドへの吸着が単に比表面積だけで決定されるものではなく、pH条件やイオン強度条件等に強く影響されることが示されている。また、Np-Si擬似コロイドの形成についても、中山 [17]、田中ら [1] によって研究されている。図9に擬似コロイドが形成されることによりフィルトレーションが発生しNp(V)が遅延している様子を、また、図10に溶離したNp中のコロイド成分の割合を示す。

以上の無機系の真性コロイドとの擬似コロイド形成のほかに、有機系コロイドとの擬似コロイド形成も報告されている [19]。図11にNpがフミン酸とコロイドを形成した場合の溶離曲線を示す。ここではコロイド形成による遅延の減少が報告されている。

2.2 コロイドの移行挙動

真性コロイド、擬似コロイドにかかわりなく、Npコロイドの移行挙動に関する研究はあまり実施されてきていない。Np(V)に関しては、NpO₂⁺はイオン交換

反応により遅延する傾向を示すが、Np(V)がコロイドを形成した場合、その遅延が減少することが報告されている [17]。いくつかの研究では、 NpO_2OH が支配核種となるpH領域で、 NpO_2OH が溶解シリカと結合して形成された擬似コロイド、あるいは NpO_2OH の凝集により形成されたコロイドが filtration 効果を示すことが報告されている [1, 17]。フミン酸と結合したNpの移行を考える場合、fracture network 中にトラップされた成分と、固相との間に相互作用を及ぼさないで自由に移行できる成分を考えることでその挙動が説明されている [18]。

このような遅延現象ばかりではなく、移行するコロイドのある成分は、bulk water より速く移行する可能性がある。この現象は、hydrodynamic fractionation、表面エネルギー、tubular pinch effect 等で説明されるかもしれない。

擬似コロイドの移行においては、そのコロイドの安定性もまた重要である。このことは、本研究及び田中ら [1] によって報告されているように、石英充填カラム内を移行中に擬似コロイドからNpが脱着し、その後石英に吸着するような現象によって示されている（図12）。この種のコロイドの不安定性については、フィールド中におけるCoの移行挙動においても観測されている [20]。そこでは、Coの移行挙動が、移行中における有機物からのCoの脱着とそれに引き続いて起こる地層媒体への吸着によって説明されている。これらの研究を受けて、本研究では、カラム実験で得られたコロイドの粒径分布、充填石英の粒径、溶離液流速等の影響を考察しNp擬似コロイドの移行メカニズムに関する定性的な解釈が与えられている。

一般的に、コロイドの移行挙動については、数多くのプロセスが含まれていることからあまりよく解明されていない。しかし、その移行挙動は、存在化学形、粒径分布、表面電荷と密接な関係を有していると考えられる。Ramsay [9] は、

コロイドの遅延メカニズムについて以下の3項目を提唱している。つまり、(1)保持サイトへの粒子の結合、(2)dead end poreへの粒子の侵入、(3)ファンデルワールス力、静電気力、化学的相互作用等の様々な反応である。

Kim [8] は、コロイドの移行挙動を3相からなる概念を導入することで検討している(図13)。その3相とは、(1)熱力学的に記述されるイオン、分子、ポリマーから構成される真のアクチニド溶液、(2)固溶体相と考えることのできる、可移行性・非移行性の両方の成分から構成されるコロイド、(3)非移行性の固相である。この概念によれば、アクチニドイオンは、非移行性の固相や地下水コロイドと反応し擬似コロイドを形成する。そして、このように形成された擬似コロイドもまた非移行性の固相と相互作用すると考えることができる。しかし、このモデルにはコロイドの形成やコロイド間の相互作用が考慮されていない。さらに、この概念を構築する各相の考え方は極めて有効であると思われるが、実際上この境界を決定することは困難である。つまりこのことは、コロイドの研究の困難さを示すものであり、カラム法とバッチ法とをうまく組み合わせることにより、アクチニドコロイドの移行挙動や地層中での相互作用を解明していくことが望まれる。

2.3 モデル

コロイドの移行挙動を示すモデルの開発も実験とともにに行なわれてきた[21-26]。それらは、実験結果を十分に説明するまでには至ってはいないが、モデル化の上で重要なプロセスは示されていると思われる。モデルの開発は、実験的研究と組み合わせることで、移行メカニズムを明らかにし、また移行挙動を予

測することにも寄与するものとなる。

以下に、提案してきたモデルをいくつか挙げる。

Hwang ら [21] は、図 1 4 で示される亀裂中でのコロイド移行を 2 種類の相互作用、つまり（1）非放射性コロイドと溶質成分とが結合して擬似コロイドを形成する反応、及び（2）放射性コロイドの溶解反応、を考慮することによって移行モデルを構築した。その解析結果を図 1 5、1 6、1 7 に示す。図 1 5 は、擬似コロイドの場合の solute と擬似コロイドの濃度分布を示しており、図 1 6 より移行性のコロイドへの吸着が増加するほど核種の移行が増加することが示されている。一方、図 1 7 より、溶解がない場合 solute の移行距離はコロイドより短いが、コロイドの溶解を考慮した場合、solute はコロイドと同じ距離だけ移行することが示されている。しかし、彼らのモデルには、コロイドのフィルトレーション効果は含まれていない。

Saltelli ら [22] は、Am コロイドのフィルトレーション効果を記述するためにフィルトレーション係数を導入した。彼らのモデルでは、1 次反応のフィルトレーションが仮定されている。そして Pe 数を考慮することで、分散の影響は含まれていない。また、コロイドサイズの分布として、log-uniform 型と log-normal 型が仮定されている。そして、コロイドの速い移行成分を説明するために、簡単なラングミュラー型の吸着等温線による飽和メカニズムを提案している（図 1 8）。彼らのモデルでは、多分散系のコロイドの移流、フィルトレーション、吸着が考慮されている一方、コロイドの溶解や擬似コロイドの不安定性は考慮されていない。しかしこのモデルは、安定な真性コロイドの移行を記述する典型的なモデルの 1 つであると考えることができる。

Travis ら [23] は、粒子の成長、捕獲、移流による移行を考慮した

population balance methodology により、多分散系のコロイドの移行モデルを提案した（図 19）。このモデルでは、kinetic データを適切に評価する必要があるが、コロイドの成長、崩壊を考える上で有用であると思われる。

Vilks ら [24] は、核種移行に及ぼす粒子の影響を研究した。そして、岩石及びコロイドへのアクチニド核種の吸着をモデル化した。コロイドへの吸着では、可逆的プロセスと非可逆的プロセスとを考察している。このモデルは、擬似コロイドの不安定性の取り扱いに関する 1 方策を示していると考えられる。

Ivanovich [27] によれば、コロイドの挙動をモデル化する場合に重要となる因子は、（1）粒径分布、（2）電荷、（3）単位体積あたりの粒子数、（4）化学的組成と存在化学形、（5）放射性核種の負荷であると述べられている。

コロイドの移行挙動をさらに詳細に解明するためには、実験的研究とモデル化の研究との組合せが必要であると考えられる。移行挙動をモデル化するためには、次の 3 相を取り扱う必要がある [28]。つまり、（1）岩石、（2）地下水／空隙水、（3）コロイドである。この 3 相系では、以下の 3 通りのプロセスがコロイド移行の基本的なプロセスを構築していると考えられている。すなわち、（1）アクチニド元素の地下水コロイドへの吸着とそれからの脱着、（2）地層媒体中を移行する間に発生するコロイドと岩石との間の様々な相互作用、（3）移行とともに変化するコロイドの粒径分布である。

アクチニド元素と地下水コロイドとの相互作用を評価するためには、表面の疎水性、表面負荷、表面電荷密度といった表面のキャラクタリゼーションを pH、Eh、イオン強度、化学組成の関数として与える必要がある。これにより、アクチニドのコロイドへの吸着データを表面錯体モデル等の比較的簡易なモデルで記述することができるようになる。

地層媒体移行中のコロイドと岩石との間の相互作用は、次の 2 種類に分けて考えることができる。 (i) 吸着やフィルトレーションによる遅延、 (ii) 地下水の平均流速よりも速い速度で移行する現象。イオン交換、ファンデルワールス力や表面錯体形成とともに保持が吸着の主要なプロセスであると考えられる。これらは、コロイドと固相の表面のキャラクタリゼーションにより定量的に評価することができる。コロイドの粒径分布と流路幅の分布とが重要な因子となるフィルトレーションは、いくつかのフィルトレーションモデルにより記述されることになる。しかし、現在までに提唱されているモデルは、実際の地層処分という観点からは、媒体の大きさ、地下水流速、不均一性等、その適用範囲から大きく逸脱したものとなっているため、妥当性に関するさらに多くの研究が必要となると考えられる [29]。従って、より妥当なモデルは、現在までに提唱されているフィルトレーションモデルに、粒径分布、地下水流速、表面の不均一性の考慮を加えることにより構築されるべきである。さらにこれらの研究では、コロイドの沈積とともに透水性の変化についても考慮されなければならない。

このような遅延プロセスとともに、 bulk water より速くコロイドが移行する現象が観測されている [2, 3] (図 20)。このプロセスは、実験的に確認されており、コロイドが優先的な経路を選択的に移行することなどがその原因として考えられているとともに、 hydrodynamic chromatography (HDC) 現象として説明されることもある [30]。HDC モデルは、電気 2 重層力とファンデルワールス力の作用に基づくものとして考えられており、イオン強度や粒子が移行する際の充填物の粒径依存性が評価されている。またこの概念の一環として、逆に実験結果から粒径分布を評価するという数学的モデルも提案されている。しかし、これらの HDC モデルでは、単に電気 2 重層力とファンデルワールス力のみを考慮

しており、溶離液の平均流速の違いによる分離に関しては十分ではない。この流速の違いによる分離能の違いを説明するためには、capillary hydrodynamic fractionation という概念が有効かもしれない [31]。この概念における分離メカニズムは放物線型の流速分布に基づくものであり、tubular pinch effect やブラウン運動を行ないながら並進する粒子への壁効果を導入することで記述される。

移行中に発生する分離や凝集、フィルトレーション、吸着、溶解によるコロイド粒径分布の変化も重要な因子である。しかし、今までこれらに関する研究はほとんど実施されておらず、実験的にもまた理論的にも解明されなければならない主要な課題の一つとして残っている。

第3章

コロイド移行挙動に関する実験的検討

実験はすべて、大気開放系、酸化性雰囲気において実施した。

3.1 実験方法

3.1.1 コロイド作成と粒径分布測定

0.1 M FeCl_3 と 0.01 M HCl を含む溶液を、100°Cで1日間維持することにより、Fe(III)の水酸化物粒子（以降これをFe真性コロイドと考える）を作成した [32]。その後、この溶液を室温まで冷却した。Fe真性コロイドを含むこの溶液は、ポリプロピレン容器に保管した。溶液は、NaOH により $\text{pH}=6.0, 9.5$ に調整された。また、Fe濃度は、 6×10^{-4} mol/l に調整した。

Np-237 溶液としては、LMRI（フランス）より 1M HNO_3 溶液を購入した。

4価、6価のNpと娘核種のPa-233は、CMPO
(*n*-octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide)を用いた溶媒抽出法により分離した。最終的なNpの原子価状態が5価であることは、分光分析法により確認された。

Np(V)イオンをFe真性コロイドへ吸着させて、pH=6.0、9.5のNp擬似コロイドを作成した。この擬似コロイド溶液もまた、ポリプロピレン容器中に保管した。Fe真性コロイドや他の配位子を含まないNp(V)溶液中では、Np(V)は、pH=6.0でNpO₂⁺として、またpH=9.5では少量のNpO₂OH、NpO₂⁺とともにNpO₂CO₃⁻が支配核種として存在していると考えられる。Npの濃度は1×10⁻⁶Mであった。このNp濃度が溶解度以下であることは、2nmポアサイズフィルターを用いた限外濾過によって実験的に確認されるとともに、報告されているデータ[33]からも確認された。

作成したFe真性コロイドとNp擬似コロイドの粒径分布を、粒径が平衡に達したことを確認した後、濾過法により測定した。この時使用したフィルターのポアサイズは、0.8μm、0.45μm、0.1μm、2nmであった。本研究では、2nmのフィルターで濾過されなかった成分は溶質であるとみなした。濾過を行なう際のコロイドや溶質のフィルターへの吸着を評価するために、1度濾過した濾液を、ただちに同じポアサイズのフィルターで再度濾過して吸着量を評価した。濾過実験では、FeとNpのマスバランスを確認した。

Fe濃度は原子吸光法により、またNp濃度は、2πガスフローカウンタあるいはNaIシンチレーションカウンタにより測定した。

3.1.2 カラム実験

図21に移行実験の実験装置の概要を示す。使用したカラムの体系は、長さ150 mm 直径 5 mm であった。本研究では、カラム充填固相として2種類の石英粉末を使用し、その平均直径は 30 μm と 8 μm であった。また、それらの石英粉末の、比表面積、ミクロポアの比表面積、ミクロポアの平均直径を測定した。測定結果を表1に示す。ここで、比表面積は BET法により、また、残りの2つは水銀ポロシメータにより測定した。

各実験に先立ちカラム内を、実験対象となる Fe真性コロイド溶液あるいは Np擬似コロイド溶液の pH、イオン強度と同じ条件の溶離液で平衡にした。カラム内の平衡が達成された後、コロイド溶液 100 μm をカラム入口に注入し、溶離液をポンプで送入して溶離曲線を測定した。なお、本実験では、コロイド溶液の注入の直前に溶液を 0.8 μm のフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いた。これは、コロイド粒径の不純物のカラム内混入を防ぐためにボアサイズ 1.0 μm のフィルターをカラム入り口にセットしたためである。

使用した溶離液の pH、イオン強度は、実験対象のコロイド溶液の pH、イオン強度の条件と同じものとした。溶離液の速度は、カラム内で 1.5 cm/h あるいは 7.5 cm/h とした。カラム内の実効的な空隙率を測定するために、HTO 溶液を用いた溶離実験も合わせて実施した。その結果得られた空隙率は、0.38 であった。

本研究では、Fe真性コロイド、Npイオン（コロイドを含まない系、pH=6.0 で NpO_2^+ 、pH=9.5 では $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ ）、Np擬似コロイドの溶離特性を pH=6.0、9.5 で測定した。また、コロイドの移行に及ぼす重力の効果を確認するために、カラム内の移行方向を上端から下端、並びに下端から上端とした実験を行なった。溶離液は、連続的にフラクションコレクタでサンプリングし、溶離液中に含まれる

Fe 濃度や Np 濃度を測定した。溶離液中に含まれるコロイドの粒径分布についても濾過法により測定した。ここで使用したフィルターのポアサイズは上述したものと同様であった。

カラム移行中のコロイド粒径の再平衡挙動を検討するために、粒径分布平衡に達した Np 擬似コロイドを 0.8 μm のフィルターで濾過し、その後のコロイド粒径分布の時間変化を測定した。

3.1.3 バッチ実験

Np 擬似コロイドの吸着に関するバッチ実験を、pH=6.0 で行なった。粒径 30 μm の石英粉末のある一定量を、ポリプロピレン容器へ入れ、これへ Np 擬似コロイド溶液を添加した。容器は十分にシールされ、室温中に静置された。ある接触時間の後、pH を測定し上澄み液を分取して吸着に対するコロイド粒径依存性を検討した。使用したフィルターのポアサイズは、1.0 μm、0.8 μm、0.45 μm、0.1 μm、2 nm であった。バッチ実験では、コロイド溶液体積と石英粉末質量との比 (V / m) は、1.0、2.0、5.0 (ml/g) とした。本実験条件では、ポリプロピレン容器の壁面への吸着量は少なく無視した。

3.2 結果と考察

3.2.1 コロイド粒径分布

本研究で作成した Fe 真性コロイドの化学形は、FeOOH であると考えられ、本研究条件で作成した当該コロイドの p.z.c. は 7.4 であると報告されている。従って、pH < 7.4 では Fe 真性コロイドは正に帯電し、pH > 7.4 では負に帯電していると考えられる。Fe 真性コロイドの粒径分布の測定結果を表 2 (a) に示す。pH = 6.0 では、Fe 真性コロイドは 0.8 μm 以上の粒径を持つ成分が支配的であることがわかった。一方、pH = 9.5 では、0.1 ~ 0.45 μm の成分が支配的であり、pH = 6.0 と比較して小さな粒子で構成されていくことがわかった。pH による粒径分布の違いが生じる理由に関しては、現在のところ明らかにはできていない。しかし、Matijevic ら [32] は、本研究の場合と同様な方法で作成した Fe コロイドについて、1 ~ 2 μm のコロイドの存在を明らかにするとともに、その長さや幅が pH が大きくなるにつれて短く、より規則的になる傾向を示したと報告しており、本研究での結果と、傾向としては矛盾していないものと思われる。

Np 模似コロイドの粒径分布の測定結果を表 2 (b) に示す。本実験条件では、pH = 6.0、9.5 とともに 0.8 μm 以上の成分と 2 nm 以下の成分が支配的であることがわかった。従って、Np 模似コロイドの粒径分布と Fe 真性コロイドの粒径分布とは同じ分布を示していないことがわかった。pH = 6.0 では、溶質として存在する約 30% の Np に関しては、 NpO_2^+ の水酸化鉄への吸着能の弱さに基づくものと考えることで説明される。他の粒径に関しては、Fe 真性コロイドの存在量と表面積分布により説明可能であろう。一方、pH = 9.5 については、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ が固相と強く相互作用しないため [34] 28% が溶質として存在している。しかし、Fe 真性コロイドが数% しか存在していない 0.8 μm 以上の成分が約 50% 存在している。石英中の $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ の移行実験から、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ が石英コロイドと大粒径模似コロイドを形成することが観測されており、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ が他の真性コロイドと

擬似コロイド化しやすい可能性があることと、Np擬似コロイド形成時に $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ を含む電解質溶液をFe真性コロイドへ添加しており、イオン強度の増加によってコロイド粒径が大粒径側へシフトしたと考えられる。しかし、擬似コロイド形成に関してはまだ十分には解明されておらず、擬似コロイド形成のメカニズムや安定性に関する研究の必要性が指摘される。

3.2.2 Fe真性コロイド移行挙動

pH=6.0、9.5におけるFe真性コロイドの溶離曲線を、それぞれ図22、図23に示す。溶離液中のコロイドの粒径分布についても、各図の中に併記されている。これらの図の中のStep number 1は、注入試料中の粒径分布を示している。そして、Step number 2~5は、溶離曲線の下部に記された部分に相当する。

Fe真性コロイドの溶離曲線のピークの位置は、HTOのピーク位置とほぼ一致している。このことは、Fe真性コロイドの大部分がカラム内をHTOとともに移行することを示している。

遅延成分は、pH=6.0、9.5ともに観測された。pH=6.0では、 $0.45\mu\text{m}$ 以上の成分、 $2\text{ nm} \sim 0.45\mu\text{m}$ の成分、並びに溶質成分がこの遅延現象を支配していることがわかった。図22のstep number 4から、80%のFeが $2\text{ nm} \sim 0.45\mu\text{m}$ のコロイド成分であることがわかる。step number 5では、溶質成分の存在割合が最初の注入試料中の割合より増加していた。このことから、Feの遅延は以下の3つのメカニズム（1）Fe溶質の吸着、（2）小粒径コロイドと石英との相互作用、（3）フィルトレーションによるものと考えられた。

仮にFe溶質が正に帯電しているならば、負に帯電する石英にクーロン相互作

用により吸着することができる。また仮に帶電していないならば、ファンデルワールス相互作用によって吸着することができる。

擬似コロイドの特性は、吸着している核種の特性より母体となる真性コロイドの特性に強く依存する。そしてまた、コロイド粒径はコロイドの特性を特徴付ける重要な因子の1つである。Fe真性コロイドとNp擬似コロイドが同様な吸着挙動を示すと仮定するならば、Npの吸着実験の結果から（図29参照）、コロイドの粒径が小さいほどコロイドと石英との相互作用はより強く発生すると考えられる。このことはまた、コロイドの粒径が小さいほど遅延が大きいことを意味している。しかし、大粒径のコロイド ($0.45 \mu\text{m} <$) が大きく遅延する成分中に多く存在していた。従って、この成分に関しては、フィルトレーションに基づくものであると考えられた。以上の考察から、図22中のstep number 4は小粒径コロイドと石英との相互作用により、step number 5は吸着とフィルトレーションにより遅延していると考えられた。

pH=9.5では、Fe溶質が遅延成分中に検出されなかった。この理由として、負に帶電したFe溶質が同じく負に帶電した石英にクーロン相互作用的にもファンデルワールス相互作用的にも起こりにくいことが考えられる。このpHでも小粒径コロイドと石英との間に強い相互作用が作用すると仮定すれば、遅延成分が小粒径コロイドに支配される現象が説明される。また遅延成分の溶離液中に含まれるコロイドの粒径は、カラム内での滞留時間の増加とともに大きくなる傾向が示された。従って、このpHでは、遅延のメカニズムとしては、フィルトレーションと小粒径コロイドと石英間の相互作用が挙げられる。これらの考察から、図23中のstep number 4は小粒径コロイドと石英との相互作用により、またstep number 5はこの相互作用とフィルトレーションにより遅延していると考えられ

た。

一方、これらの実験結果から、 $\text{pH}=6.0$ 、 9.5 ともにHTOよりも速くカラムから溶離するFe成分の存在が確認された。 $\text{pH}=6.0$ では、 $0.45 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有するコロイドの存在割合が注入試料中の割合より若干増加していることがわかった。 $\text{pH}=9.5$ ではその割合が大幅に増加していた。 pH 条件に依存しているが、大粒径のコロイド ($0.45 \mu\text{m} <$) が速い移行現象を支配していると考えられた。 $\text{pH}=9.5$ では、 $0.45 \mu\text{m}$ 以上のコロイドのほかに $2 \text{ nm} \sim 0.1 \mu\text{m}$ のコロイドも多く存在した。これは、小粒径コロイドは固相と相互作用しやすい傾向を有する一方で、クーロン力により石英表面から排斥される傾向も有しているからだと考えられる。速く移行する成分の全注入量に対する割合は、 $\text{pH}=9.5$ の方が $\text{pH}=6.0$ より大きい。この理由の1つとしては、 $\text{pH}=9.5$ ではFe真性コロイド、Fe溶質とともに静電気的に強く排斥され、石英表面と接触しにくくなっていることが挙げられる。このことから、コロイドの速い移行現象は、大粒径のコロイドと pH 条件、つまりコロイドと石英粉末の表面電荷の関係に影響を受けることがわかる。

3.2.3 Np擬似コロイド移行挙動

$\text{pH}=6.0$ におけるHTO、 NpO_2^+ 、Np擬似コロイドの溶離曲線を図24に示す。Np擬似コロイドの溶離液中に存在するコロイドの粒径分布を、図25にその溶離曲線とともに示す。Np擬似コロイドの溶離ピークはHTOのピークと NpO_2^+ のピークとの間に位置した。このピーク位置の違いは以下の理由による。 NpO_2^+ はイオン交換反応により遅延する。従って、注入試料中に含まれる NpO_2^+ がこのメカニズムによって遅延するならば、擬似コロイドの実験で得られたピーク位置で

Np溶質は溶離しない。しかし、実際には40%のNpがここで溶質として溶離している。従って、Np擬似コロイドの溶離ピーク位置に存在するNp溶質は、移行中にFe真性コロイドより脱着して生成し、その後石英に吸着し溶離したためHTOよりは遅れて、しかし NpO_2^+ よりは速く移行したものであると考えられた。これに加えて、小粒径コロイド（2 nm～0.1 μm）の存在も有意である。小粒径コロイドは相互作用を起こしやすいため、ピーク位置で観測された小粒径コロイドは、石英に吸着していたNpが石英から脱着し、カラム内を移行していたコロイドへ吸着して溶離したものだと考えられた。

図24に示すように、 NpO_2^+ の実験ではテイリング現象はほとんど観測されなかったが、擬似コロイドの実験では大きな遅延が見られた。そして、擬似コロイドの実験での遅延成分中には、Np溶質が存在することがわかった。イオンの他に、小粒径コロイドと注入試料中に存在しなかった大粒径コロイドも存在した。このことは、遅延のメカニズムとして次の3つのメカニズムの可能性を示している。つまり、（1）擬似コロイドが移行中にフィルトレーションや吸着によりトラップされて、トラップされている間にNp溶質がコロイドから脱着、その後Np溶質が石英に吸着して遅延するメカニズム。（2）粒径が小さいほどコロイドは石英と相互作用を起こしやすいために、小粒径コロイドが遅延するというメカニズム。（3）移行中にコロイド粒径が成長し、フィルトレーションにより遅延するメカニズムである。

粒径が8 μmの石英粉末を使用したときの結果を図12に示す。遅延成分が大幅に増加していることがわかった。溶離液中のコロイドの粒径分布から、step number 5における遅延メカニズムはフィルトレーションであると考えられた。step number 6では、0.1～0.45 μmのコロイドが支配的であった。この現象は、

それより速く溶離している成分中 (step number 4) に多く含まれる2 nm~0.45 μm のコロイドと比較した場合、石英との相互作用が弱いため遅延しにくいという考察と矛盾する。従って、step number 6 の主要な遅延メカニズムは、小粒径コロイドと石英との相互作用ではなく、むしろフィルトレーションでトラップされている大きなコロイドから小粒径コロイドが分離したものであると考えられる。

図25と図12から、30 μm 石英と8 μm 石英に対するpH=6.0での分配比 (K_d) を評価したところ、0.018 ml/g、0.082 ml/gをそれぞれ得た。石英粒径の減少により吸着量とともにフィルトレーションも増加したことによる K_d の増加であると考えられる。このことは、静的な吸着実験からではフィルトレーション効果が評価できないため、動的実験を通してコロイドの吸着とフィルトレーションの寄与を評価する必要があることを示している。

図26に示すように、pH=9.5での $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ の溶離曲線には、2つのピークが現われた。第1のピークはHTOと同じ位置に見られ、もう一方のピークは遅延した位置に見られる。第1ピークでは、80%以上のNpが溶質として存在している。従って、第1ピークは、Np溶質が石英と同様に負に帯電しているために相互作用を起こしにくいことを示している。また第2ピークでは、60%のNpがコロイドとして存在している。従って、第2ピークは、Np溶質がコロイド粒径のシリカと結合してコロイド化することにより遅延したことを示していると考えられる。

一方、Np擬似コロイドの実験結果から、ピークはHTOと同じ位置に見られるが $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ で見られた第2ピークは見られなかった。またテイリングに関しては同様であった。図27に、溶離曲線とともに溶離液中のコロイド粒径分布を示す。この粒径分布から、わずかに遅延している成分中では比較的大きなコロイド

が支配的であり、さらに遅延している成分中では、 $0.8 \mu\text{m}$ 以上のコロイドが約70%存在することがわかった。これらのことから、遅延挙動はフィルトレーションに基づくと考えられた。一方、このような大きなコロイドの他にNp溶質が非常に遅延した成分中に観測された。静電気的な理由から、Np溶質が石英へ吸着したとは考えにくい。従って、ここでのNp溶質はフィルトレーションでトラップされた後、Np擬似コロイドからNp溶質が脱着した結果であると考えられる。Np溶質の脱着はNp擬似コロイドの不安定性を意味する。つまり、フィルトレーションとともにコロイドの安定性が遅延現象に重要な役割を果たしていることがわかる。このことは、Np擬似コロイドの溶離曲線とFe真性コロイドの溶離曲線の形状が異なることからも示される。Np擬似コロイドでは、Fe真性コロイドで見られる明瞭な遅延成分が見られない。つまり、はじめFe真性コロイドに吸着していたNp溶質が脱着したこと意味している。さらに、移行中におけるコロイドの凝集や石英粒子との結合もコロイドの移行に重要な影響を及ぼしている。

図24と図26に見るよう、pH=6.0、9.5のいづれの場合もHTOが溶離するよりも速く溶離するNp擬似コロイドの成分が存在する。これらの成分中では、大きな粒径を有するコロイドが支配的であった。また、充填石英の粒径が小さくなると、速く溶離する成分も増加していることがわかった。つまり、大粒径コロイドは一般的に、フィルトレーションで遅延すると考えられるが、そのうちのある量は速く移行することになる。これは、平均流路幅が減少することにより、大粒径コロイドに対する実効的空隙率が減少するためこれが速く移行するものと考えられる。Giddingsら[35]は、gel chromatographyによる粒径別分離を報告している。これによれば、まず粒径の大きな分子から溶離しはじめ、次第に粒

径の小さな分子が溶離されてきている。従って、コロイドの一部がHTOより速く溶離する原因としては、次のようなことが考えられる。つまり、（1）大粒径のコロイドは、フィルトレーションされるような流路幅の小さな経路からは排斥され、HTOより速い速度で大きな流路を選択的に流れることができる。（2）大きなコロイドに対する実効的空隙率は、小さなものに比べて小さい。従って、大粒径のコロイドの速度は有意に増加し得る。（3）ある種のクロマトグラフ的現象に基づくというものである。

速い移行に対する流速の影響も調べた。その結果、流速の増加とともに速く移行する成分の割合は増加することが示された。1.5 cm/h から 7.5 cm/h へ流速を増加させた結果、速く移行する成分の全注入量に対する割合は、3倍になった。この流速の影響は、以下の原因が考察される。つまり、（1）流速の増加にともない軸方向の分散が増加したこと。（2）本実験条件では、Re数が小さいため、流速の増加にともないコロイドに作用する radial lift force が増加し、コロイドの平均流速が増加したこと [36]。（3）流速の増加にともない、実験カラム内の圧力勾配が増加し、それまで容易に相互作用やフィルトレーション起こしていた幅の小さな流路が、その流路を閉じたり、あるいはさらに流路幅を減少させ、その結果、コロイドが幅の大きな流路を流れる可能性が増加したこと [37] である。

コロイドの移行に対する重力の効果もまた実験的に考察した。その結果、本実験条件では、重力の影響は無視できると考えられた。

本研究で観測された、コロイドの一部が速く移行し、またそれが粒径の大きなコロイドにより支配されているという現象は、他の研究においても報告されている。

Small [30] は、直径数100オングストロームから数マイクロメータの粒子の相互分離に成功し、これを hydrodynamic chromatography と名付けた。但し、この理論を本研究のような充填カラム内の移行挙動に適用する場合、充填材への吸着やカラム内の流路の閉塞等の点が考慮されないこと等が不十分である。Silebi ら [31] は、サブミクロメータの粒子の分離に関して報告している。この分離メカニズムは、溶離液の放物線型流速分布に基づくもので、capillary hydrodynamic fractionation と名付けられた。pH=6.0 の結果にこの概念を適用すると、溶離液の流速や石英粒径の影響について定性的な説明を与えることができる。pH=9.5 の結果にもこの概念を適用することは可能である。しかし、アルカリ溶液中では、シリカの溶解やコロイドの再平衡、凝集等が複雑に発生するために、現象を説明することは容易ではない。アルカリ溶液中でのコロイド形成、安定性、凝集、移行挙動は今後さらに研究を必要とする分野であり、本研究では pH=9.5 に関してはバッチ実験を通しての議論を行なわなかった。

シリカの溶解が無視できる pH=6.0 では、Np擬似コロイドの挙動をバッチ実験によっても検討するとともに、カラム法の結果との比較を行なった。その中で、pH=6.0 での Np 擬似コロイドの再平衡現象の結果を、図 28 に示す。この図では、0.8 μm 以上の成分を濾過し、その後の粒径分布の時間変化を示している。観測を開始して 24 時間後にはほぼ平衡状態に達しているが、本研究で速い移行を示すコロイドが溶離するのに必要な時間程度では、再平衡は有意ではないことがわかった。従って、遅延に関しては凝集等の再平衡現象の影響は大きいと考えられたが、速い移行現象に関しては、それが注入試料中に最初から存在したコロイドによって支配され、再平衡の影響は小さいと考えられた。

3.2.4 バッチ実験による分配比

図29に、pH=6.0で30 μm石英に対するNp分配比のNp擬似コロイド粒径依存性を示す ($V/m=5.0 \text{ ml/g}$)。粒径の増加とともに吸着が減少することがわかった。このことは、表面エネルギー的な概念で説明されると考えられる。つまり、粒子の粒径が減少するにつれ、その表面エネルギーは増加するため、粒子と石英との相互作用は増加すると考えられる。換言すれば、表面エネルギーの概念は、粒径が減少すれば遅延が増加することを示している。このような概念に関する研究としては、Brennerら [38] による理論的な研究や Harveyら [3] による実験的研究がある。これらの研究から、コロイドの大きさ、つまり表面エネルギーがコロイドの移行特性に影響を及ぼしていると考えられた。また、図29から、0.45 μm以上のコロイドの濃度が実験時間とともに増加し、10日後には初期濃度より大きくなっていることがわかった。この現象に関する明確な理由付けは現時点ではなされていないが、1つの説明としては、バッチ実験での振とうに伴い石英粉末から0.45 μm以上の粒子が溶液中に放出され、それにNpが吸着したと考えることができる。このことはまた、放出された石英粒子に吸着したNpは、固相の石英へは吸着しない可能性も示しており、大粒径のコロイドの吸着への寄与は小さいと考えることができる。また、これらの実験結果は、大粒径コロイドが速い移行現象を支配することとも一致する。

図25の溶離液中のコロイド粒径分布と図29の吸着の粒径依存性から、0.45 μm以上のコロイドの石英への吸着の寄与は小さいと考えられた。そこで、見かけの分配比 $R_s (\text{ml/g})$ を

$$R_s = (\text{石英へ吸着したNp} - 0.45 \mu\text{m以上のコロイドと結合したNp}) / (\text{石英})$$

英へ吸着していないNp + 0.45 μm以上のコロイドと結合したNp)

と定義した。この見かけの分配比は0.45 μmのフィルターによる濾過により求めた。図30に、 R_s と V/m との関係を示す。 R_s の値は、 V/m が増加すると減少することがわかった。これは、溶液単位体積あたりの石英粉末表面積が V/m が増加するにつれ減少するため、石英へイオン交換により吸着するNp溶質の吸着量が減少すること、並びに、 V/m の増加とともに石英粉末から放出される小粒径の石英粒子(<0.45 μm)の量が増え、これに吸着するNpの量が増加し、石英粉末へ吸着するNpが減少することに基づくと考えられる。図30に示される直線関係が、 $V/m=1.0$ 以下においても成立すると仮定すれば、カラム実験での条件 $V/m=0.23$ では、見かけの分配比は約0.5 ml/gと評価される。一方、溶離曲線から評価した分配比は既述したように、0.018 ml/gであった。カラム法により求めた分配比とバッチ法により評価した見かけの分配比とは、正確には異なるものであり、定量的に比較することは難しい。しかし、filtrationの効果を考えた場合、カラム法から求めた分配比はバッチ法から評価した分配比より大きくなると考えられる。ところが、実験結果はこの逆であった。この理由の1つとして、バッチ法では、コロイドのブラウン運動が radial lift force より大きく、石英に吸着しやすいためであることが考えられる[36]。以上の考察から、バッチ法により評価されたデータだけでコロイドの遅延現象を予測する場合、遅延を過大評価する可能性があり、また、filtration等の移行中の動的効果が考慮されないことが予測される。従って、地球化学的移行挙動を正確に解明するためには、バッチ法等の静的実験と動的実験を的確に組み合わせる必要があることがわかる。

3.4.5 コロイド特異移行に関する理論的考察

Fe真性コロイド、Np擬似コロイドの移行挙動の関する以上の実験的検討から、特にその遅延挙動に関しては、吸着、粒径依存の相互作用、フィルトレーション、安定性が複雑に影響を及ぼすことがわかった。従って、これらをこの時点で理論的に取り扱うことは難しい。

一方、コロイドの移行挙動の中で、bulk waterより速く移行する現象に関してはすでに述べたように理論的に説明される可能性がある。Small [30] による latex 粒子の latex 粒子充填カラム内の特異移行に関する実験的研究の後、この体系でのいくつかの理論的考察が試みられた [39-42]。

本研究でも、コロイドの移行モデルを考察するにあたりその第1ステップとして、安定な球型コロイドが平行平板亀裂中を移行する事象を対象として理論的な検討を行なった。

本研究の結果より、コロイドの移行への重力の影響は無視できることがわかった。また、流速の影響は大きいがここでは簡単のため流速の効果は考慮しなかった。その結果、移行するコロイドに作用するポテンシャルは、電気 2 重層からのポテンシャルとファンデルワールスによるポテンシャルになる。

球と平板間の電気 2 重層からのポテンシャル [43] は、

$$W_{DL} = 16\epsilon a(kT/e)^2 \tanh(e\Phi_1/4kT) \tanh(e\Phi_2/4kT) e^{-\kappa h}$$

で表され、ファンデルワールスからのポテンシャル [44] は、

$$W_{VDW} = -A/12(1/x + 1/(x+1) + 2\ln(x/(x+1)))$$

である。

$$W(h) = W_{DL} + W_{Vdw}$$

として

$$(t_M - t) / t_M = \alpha \{ R + \int_0^{\infty} (1 - e^{-W(h)/kT}) dh \}$$

から計算される。

ここで、 A :Hamaker定数、 e :電気素量、 h :壁とコロイドとの距離、 k :ボルツマン定数、 R :コロイド半径、 T :絶対温度、 x : $h/2R$ 、 α :hydraulic半径、 ϵ :電解質の誘電率、 κ :デバイ半径の逆数、 $\Phi 1$ 、 $\Phi 2$:コロイドと壁の表面電位、 t_M 、 t :bulk waterとコロイドのカラム内滞留時間である。

図3.1に、Hamaker定数と表面電位をパラメータとしてSmallの実験結果にフィッティングさせた結果を示す。低イオン強度での一致性が悪いが十分再現できていると考えられる。すなわち、対象となる地下水条件でのコロイドの表面電位と岩石の表面電位、及びHamaker定数が評価されれば、速く移行するコロイドの流速（bulk waterに対する流速比）が予測されることになる。

第4章 結言

カラム法により、Fe(III)真性コロイドとNp(V)擬似コロイドの移行挙動に関して実験的に検討し、以下の結言を得た。

(1) Fe真性コロイドとNp擬似コロイドの遅延現象を検討した結果、コロイドは以下のメカニズムの組み合わせにより遅延することがわかった。

pH=6.0 では、(i)吸着、(ii)小粒径コロイドと石英との相互作用（表面エネルギー）、(iii)フィルトレーション。一方、pH =9.5 では、(i)表面エネルギーによる相互作用、(ii)フィルトレーション。

(2) コロイドの一部はHTOより速く移行し、この現象は主に、大粒径のコロイドにより支配される。この現象は、capillary hydrodynamic fractionation と表面エネルギーの概念により定性的に説明されると考えられる。

(3) Fe真性コロイドからのNp溶質の吸脱着や凝集現象が遅延現象に対して重要な役割を果たす。つまり、擬似コロイドの安定性が、コロイドの遅延現象において重要であることが示された。

(4) コロイドの移行挙動に関して、静的実験を通して評価された熱力学的データだけでは、流れの影響やフィルトレーション等が十分に予測できない可能性がある。従って、静的実験とともに動的実験により地球化学的挙動を解明する必要性がある。

(5) 電気2重層とファンデルワールスに基づくポテンシャルの計算からコロイドの特異移行が理論的に説明可能であることがわかった。

参考文献

1. S. Tanaka, S. Nagasaki, H. Itagaki, M. Yamawaki : High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management, Vol. 2, 375 (1989).
2. C. E. Enfield, G. Bengtsson : Ground Water, 26, 64 (1988).
3. R. W. Harvey, L. H. George, R. L. Smith, D. R. LeBlanc : Environ. Sci. Technol., 23, 51 (1989).
4. K. H. Lieser, Th. Steinkopff : Radiochim. Acta 48, 79 (1989).
5. K. H. Lieser, A. Ament, R. Hill, R. N. Singh, U. Stingl, B. Thybusch : Radiochim. Acta, 49, 83 (1990).
6. S. Nagasaki, S. Tanaka, A. Suzuki : Proc. Migration 91, 82 (1991).
7. D. M. Nelson, K. A. Orlandini : Argonne National Laboratory Report : ANL 86-15 (1986), p.3/8-3/12.
8. J. I. Kim : Radiochim. Acta, 52/53, 71 (1991).
9. J. D. F. Ramsay : Radiochim. Acta, 44/45, 165 (1988).
10. K. H. Lieser, B. Gleitsmann, S. Peschke, Th. Steinkopff : Radiochim. Acta, 40, 39 (1989).
11. H. Moriyama, M. I. Pratopo, K. Higashi : The Science of Total Environment, 83, 227 (1989).
12. H. Itagaki, S. Tanaka, M. Yamawaki : Radiochim. Acta, 52/53, 91 (1991).
13. K. H. Lieser, U. Muhlenweg : Radiochim. Acta, 44/45, 129 (1988).
14. V. Olofsson, B. Allard, M. Bengtsson, B. Torstenfelt, K. Anderson : SKBF/KBS Technical Report (TR-83-08) (1983).

15. B. Torstenfelt, R. S. Rundberg, A. J. Mitchell : Radiochim. Acta, 44/45, 111(1988).
16. V. Olofsson, B. Allard, B. Torstenfelt, K. Anderson : Sci. Basis Radioactive Waste Management-V, 755 (1982).
17. S. Nakayama, H. Arimoto, N. Yamada, H. Moriyama, K. Higashi : Radiochim. Acta, 44/45, 179 (1988).
18. L. Righetto, G. Bidoglio, B. Marchandalli, I. R. Bellobono : Radiochim. Acta, 44/45, 73 (1988).
19. M. G. Gutierrez, G. Bidoglio, A. Avogadro, E. Mingarro, M. D. D'Alessandro : Radiochim. Acta, 52/53, 213 (1991).
20. P. Warwick, A. Hall, P. Shaw : Radiochim. Acta, 52/53, 465 (1991).
21. Y. Hwang, P. L. Chambre, W. W. L. Lee, T. H. Pigford : Mat. Res. Soc. Sym. Proc., Vol. 176, 599 (1990).
22. A. Saltelli, A. Avogadro, G. Bidoglio : Nucl. Tech., 67, 245 (1984).
23. B. J. Travis, H. E. Nuttall : Mat. Res. Soc. Sym. Proc., Vol. 50, 737 (1985).
24. P. Vilks, D. B. Bachinski, T. T. Vandergraaf : Proc. 3rd Inter. Sym. on Advanced Nucl. Energy Res., March 13-15, Mito, Japan (1991).
25. A. Avogadro, G. De. Marsily : Mat. Res. Soc. Sym. Proc., Vol. 26, 495 (1984).
26. E. J. Bonano, W. E. Beyeler : SAND-84-0810C (1984).
27. M. Ivanovich : Radiochim. Acta, 52/53, 257 (1991).
28. J. I. Kim, G. Buckau, H. Rommel, B. Sohnius : Mat. Res. Soc. Sym. Proc., Vol. 127, 849 (1989).
29. J. F. McCarthy, F. J. Wobber : DOE/EK-0384 (1988).
30. H. Small : J. Colloid Interface Sci., 48, 147 (1974).

31. C. A. Silebi, J. G. Dosramos : *J. Colloid Interface Sci.*, 130, 14 (1989).
32. E. Matijevic, P. Scheiner : *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 509 (1978).
33. CH. Lierse, W. Treiber, J. I. Kim : *Radiochim. Acta*, 38, 27 (1985).
34. K. H. Lieser, U. Muhlenweg : *Radiochim. Acta*, 43, 27 (1988).
35. J. C. Giddings, K. L. Mallik : *Anal. Chem.*, 38, 997 (1966).
36. G. Segre, A. Silberberg : *J. Fluid Mech.*, 14, 136 (1962).
37. Y. W. Tsang, C. F. Tsang : *Water Resour. Res.*, 23, 467 (1987).
38. H. Brenner, L. J. Gaydos : *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 312 (1977).
39. R. F. Stoisits, G. W. Poehlein, J. W. Vanderhoff : *J. Colloid Interface Sci.*, 57, 337 (1976).
40. D. C. Prive, P. M. Hoysan : *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 201 (1978).
41. B. A. Buffham : *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 154 (1978).
42. C. A. Silebi, A. J. McHugh : *AIChE Journal*, 24, 204 (1978).
43. G. M. Bell, S. Levine, L. N. McCartney : *J. Colloid Interface Sci.*, 33, 335 (1970).
44. H. C. Hamaker : *Physica IV*, 10, 1058 (1937).

表 1 使用石英粉末仕様

	Particle Size (μm)	Specific Surface Area * (m^2/g)	Specific Surface Area of Micropore** (m^2/g)	Average Diameter of Micropore (μm)
Sample 1	30	0.92	0.90	2.37
Sample 2	8	2.50	2.22	0.723

* Specific surface area of quartz measured by BET method

** Specific surface area of all micropores in quartz measured by mercury porosimetry

表2 Fe(III)真性コロイド、Np(V)-Fe(III)擬似コロイド粒径分布

(a) Fe(III) real colloid

pH	<2nm	2nm-0.1μm	0.1-0.45μm	0.45-0.8μm	0.8μm <
6.0	0.2 (%)	1.9	1.4	1.2	95.3
9.5	1.0 (%)	11.8	74.4	6.8	6.0

$$([Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} M)$$

(b) Np fractionation in Np(V) - Fe(III) pseudocolloid

pH	<2nm	2nm-0.1μm	0.1-0.45μm	0.45-0.8μm	0.8μm <
6.0	32.6 (%)	12.3	5.5	9.7	39.9
9.5	27.9 (%)	3.0	9.7	9.1	50.3

$$([Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} M, [Np(V)] = 1 \times 10^{-6} M)$$

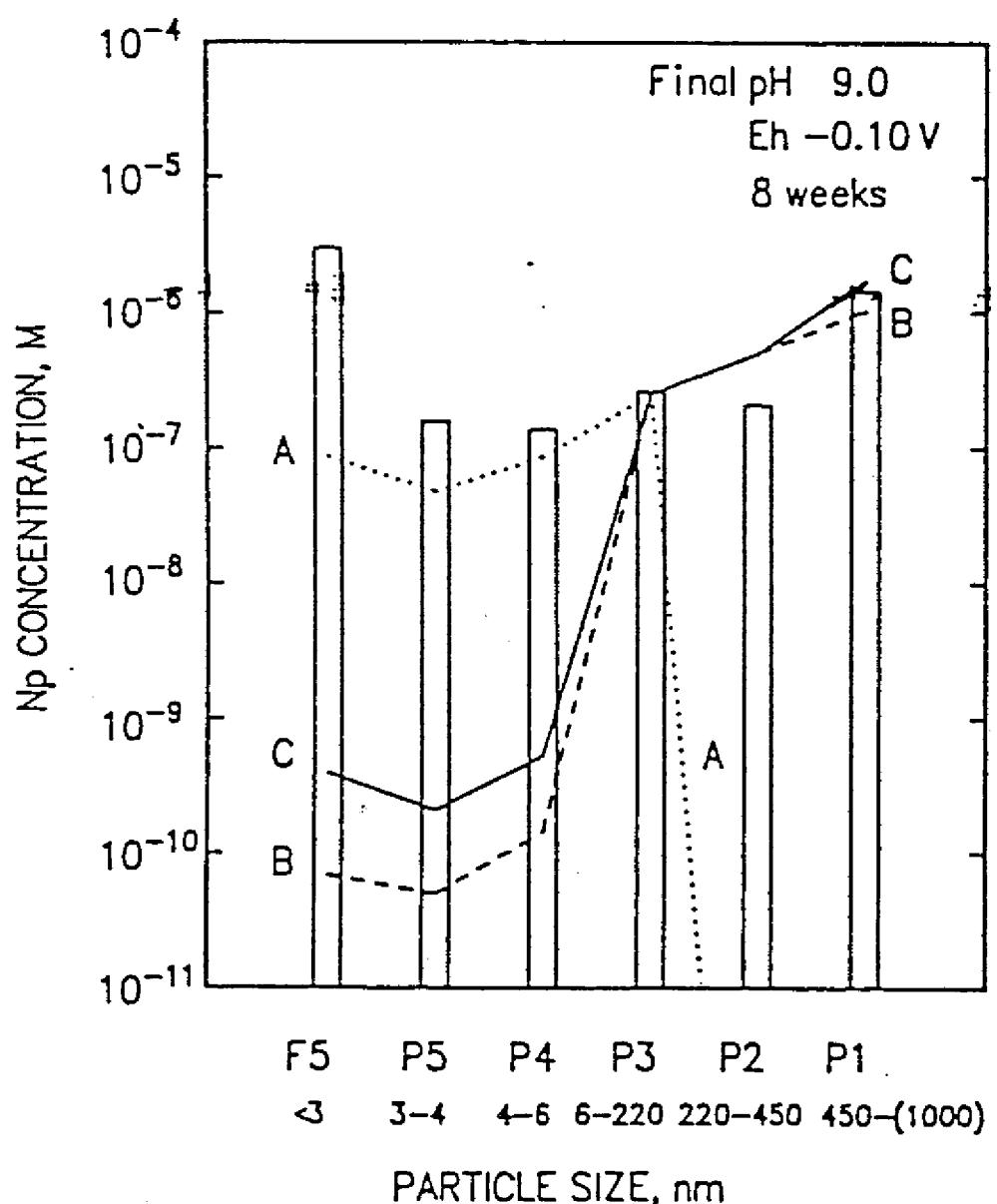


図 1 Np(IV)コロイドの粒径分布とモデルとの比較

A : Polymer model ($1-P = 0.1$), B : Polymer model ($1-P = 0.001$)
C : Flocculation model

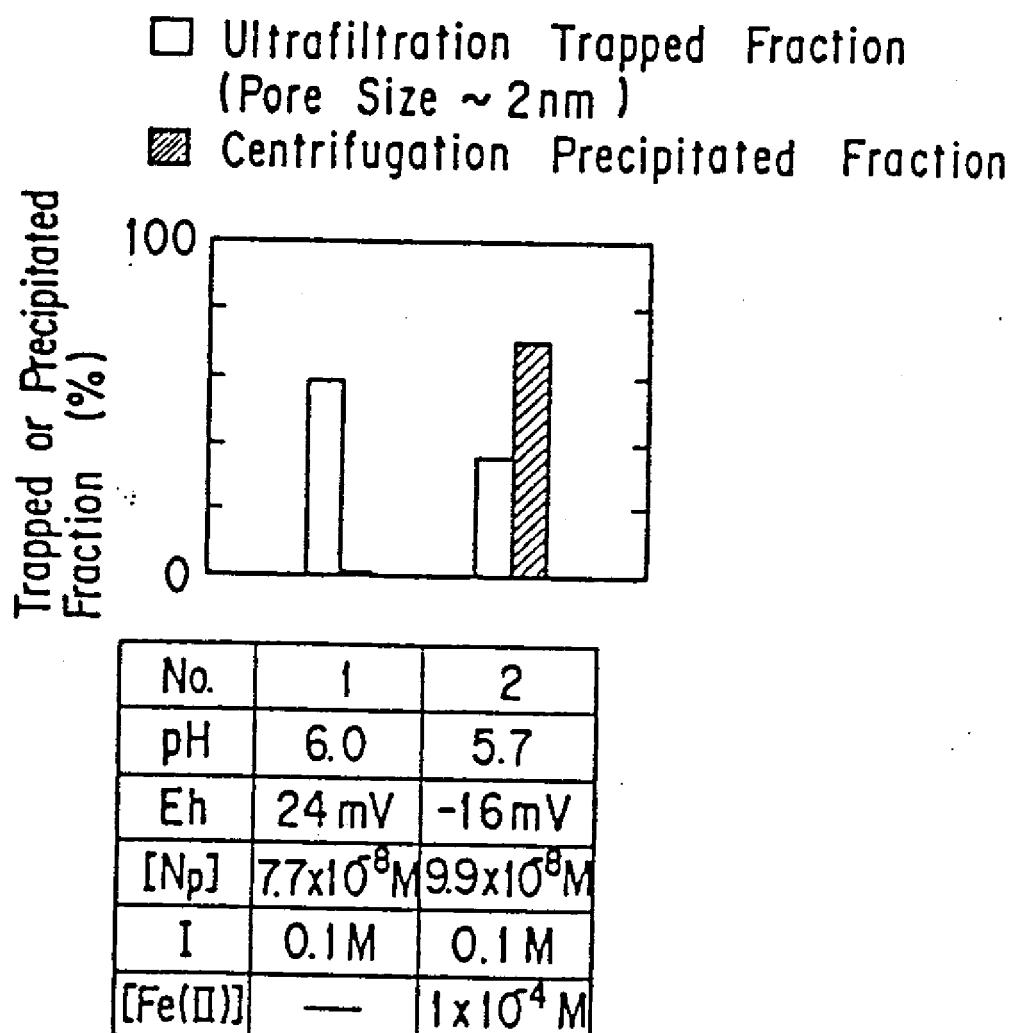


図 2 Np(IV)の濾過率と沈殿割合

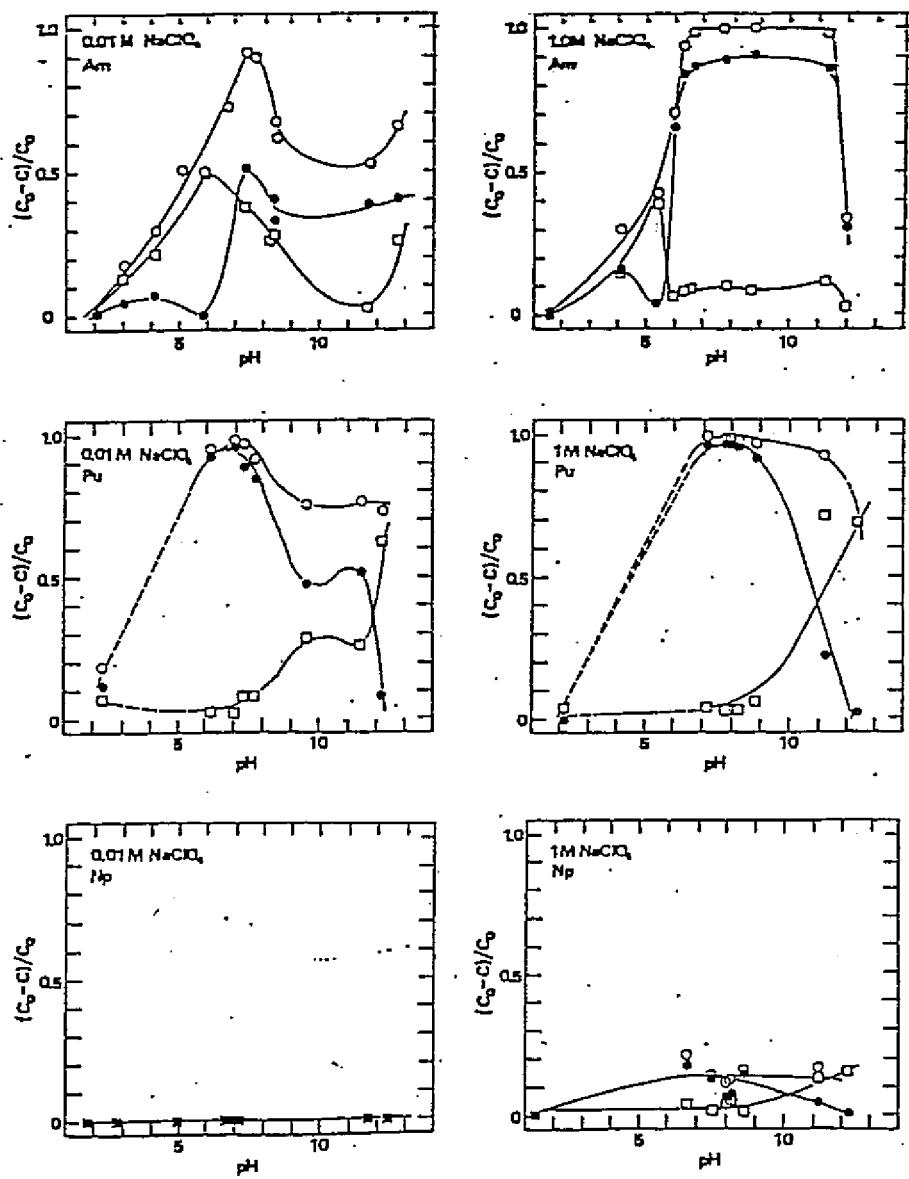


図 3 Am、Pu、Np の遠心分離による分離成分のpH、イオン強度依存性

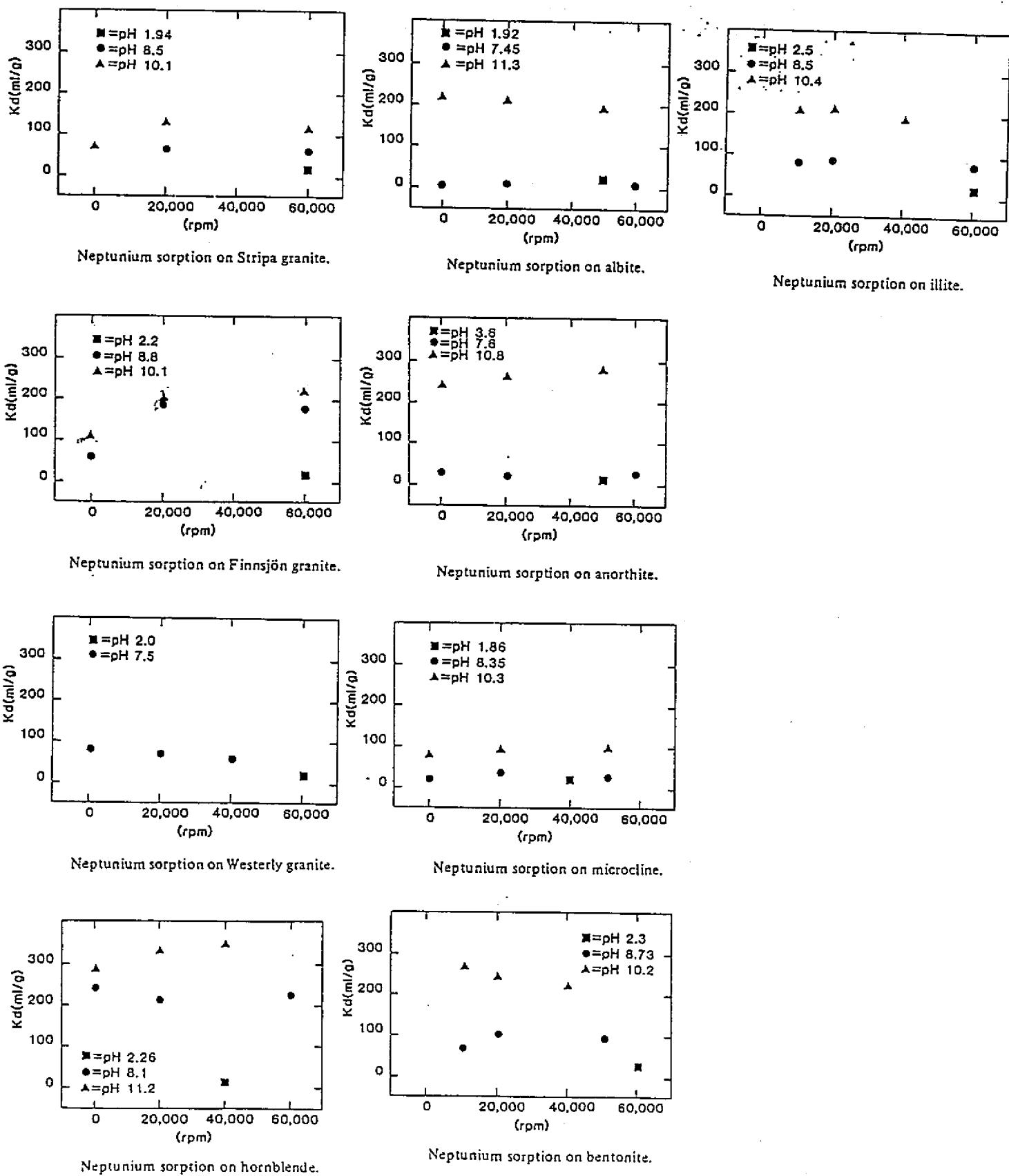


図 4 Np(V)吸着分配比に対する遠心分離回転数の影響

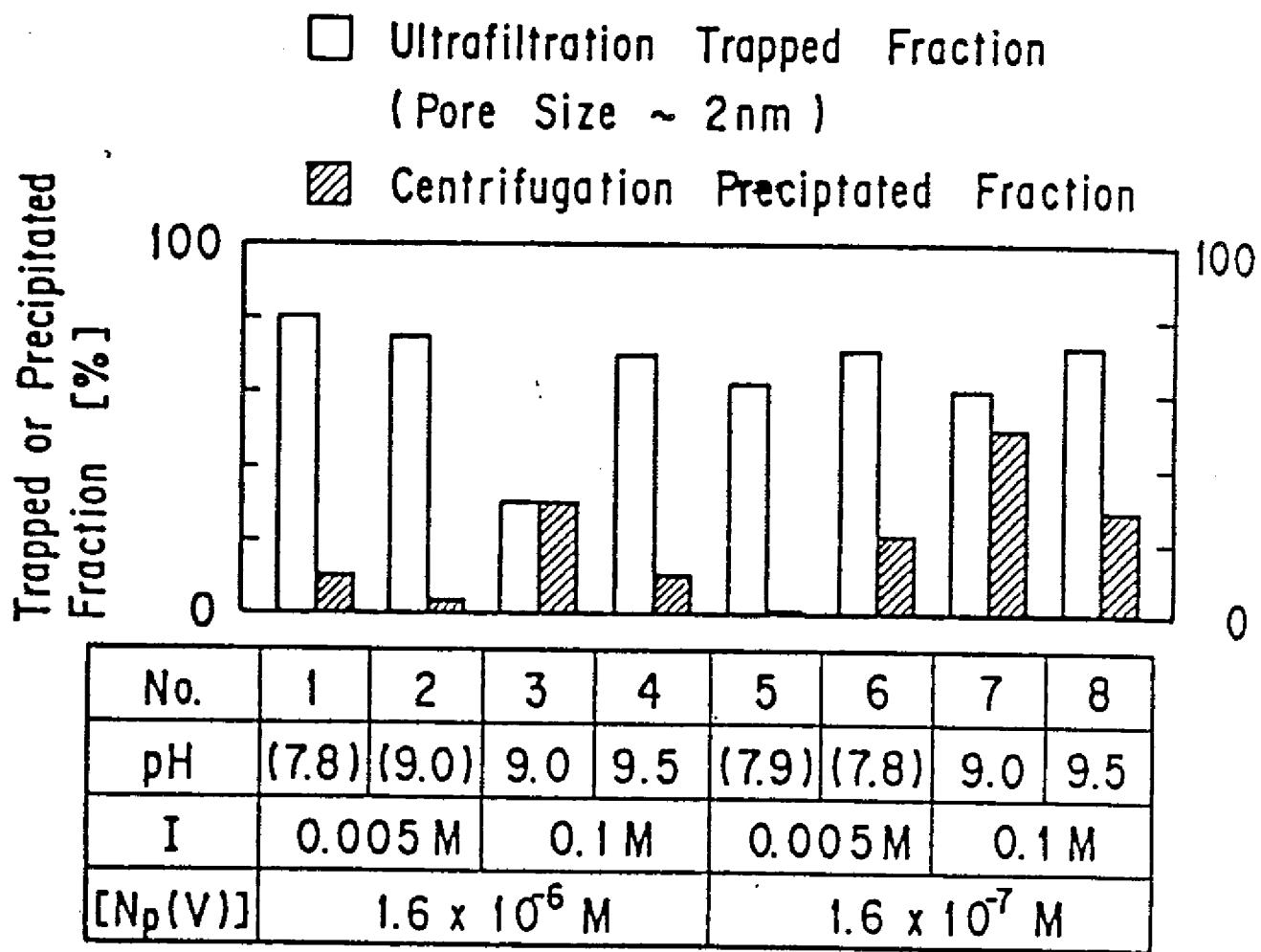


図 5 Np(V)溶液の限外濾過率と遠心分離率

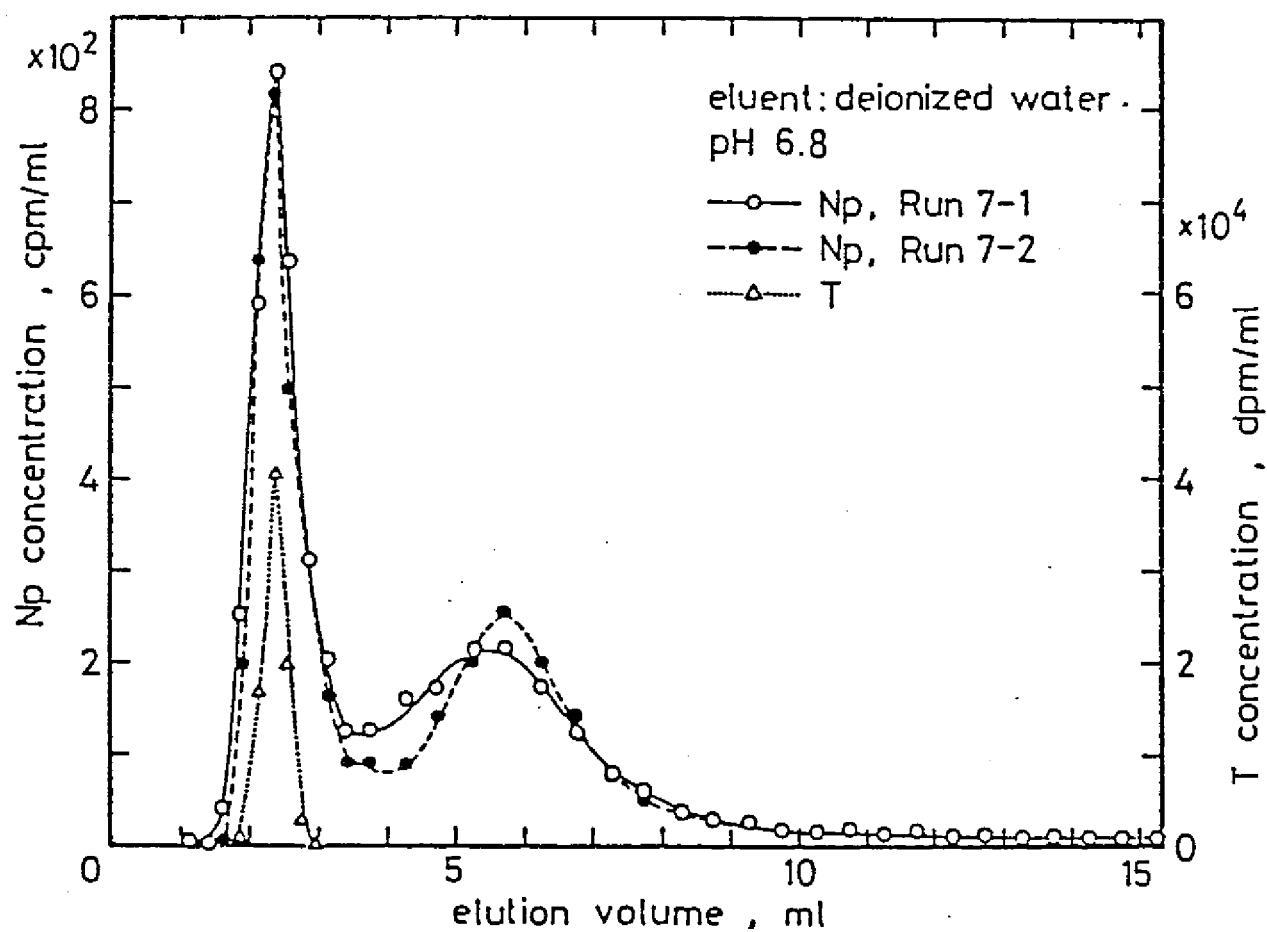


図 6 石英カラムからのNp(V)溶離曲線

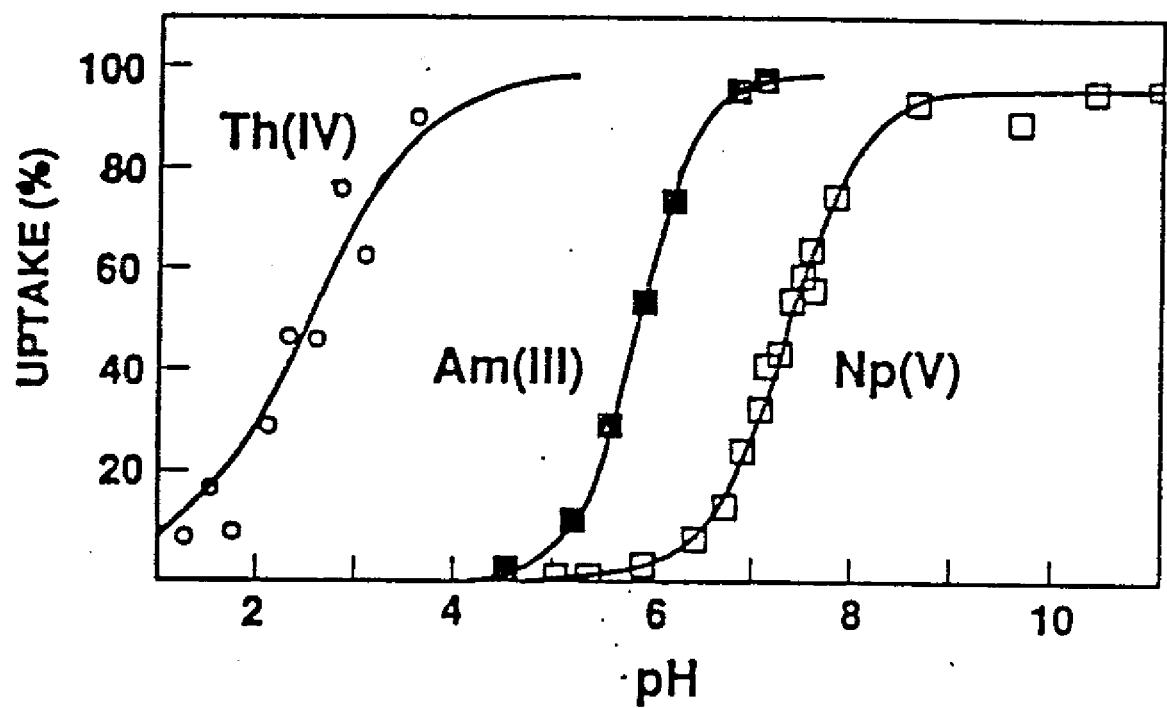


図 7 Np(V)のアルミナコロイドへの吸着

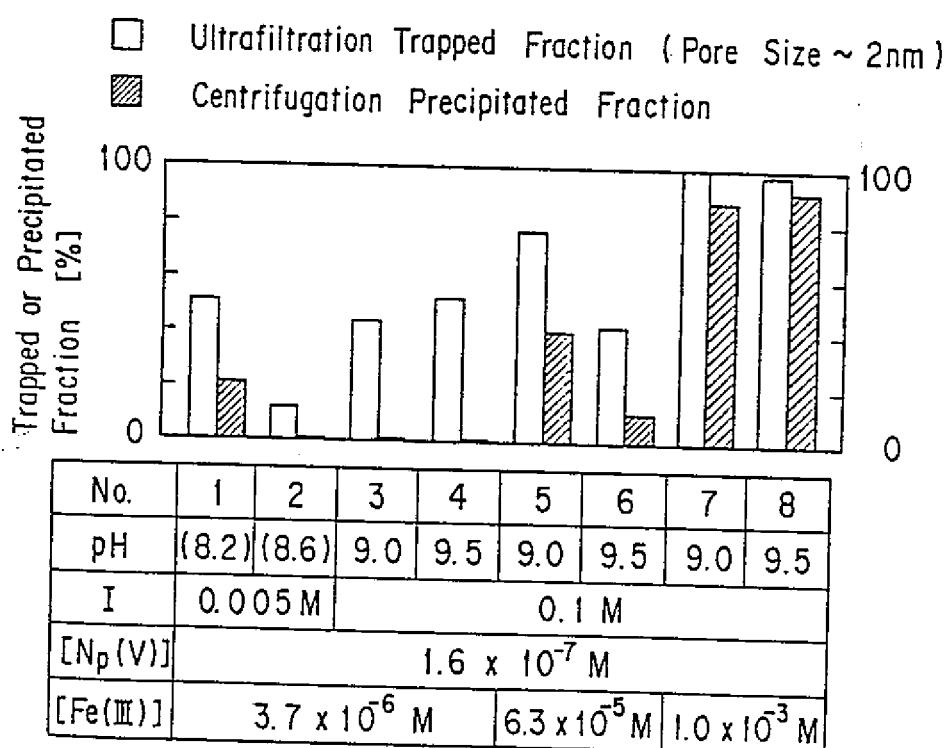


図 8 Fe(III)を含むNp(V)溶液中の限外濾過分離率と遠心分離分離率

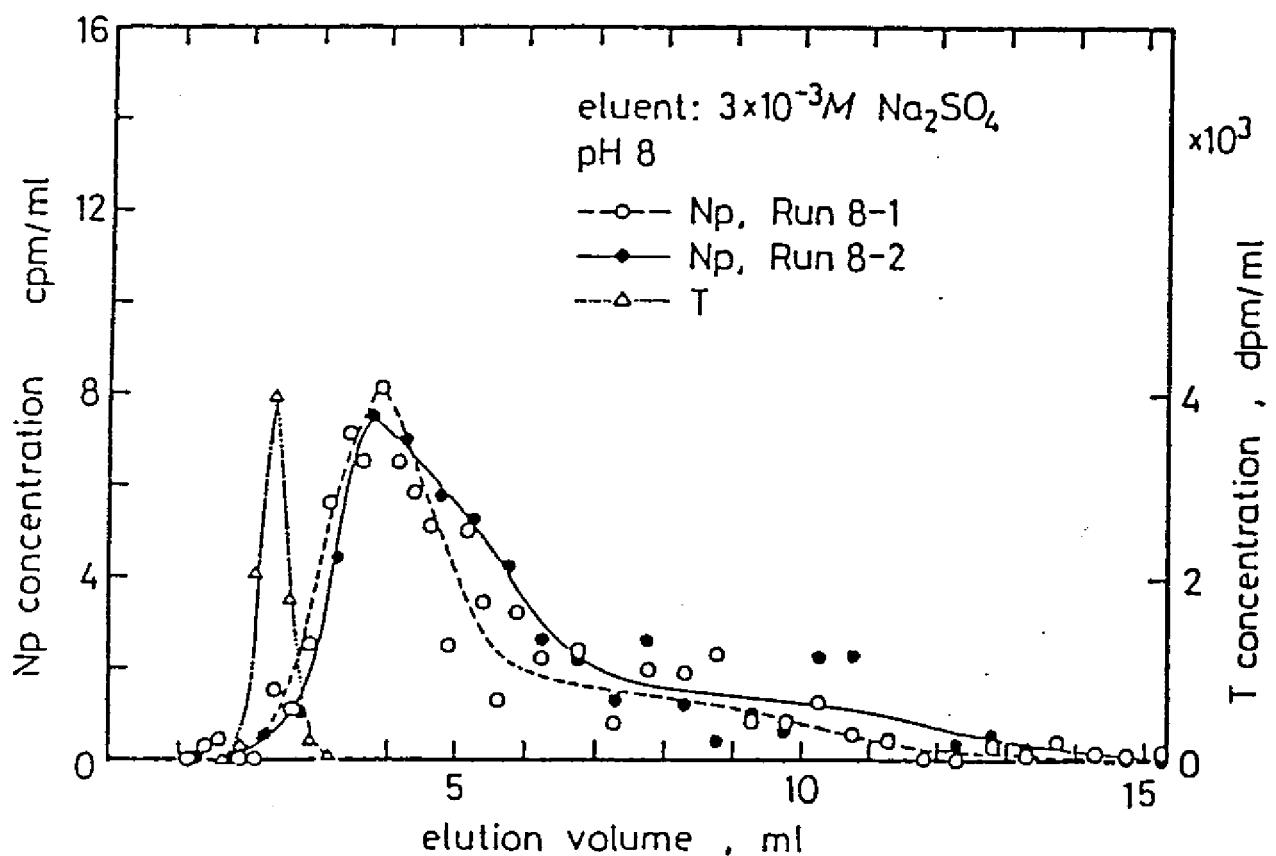


図 9 NpO_2OH コロイドのフィルトレーションによる遅延

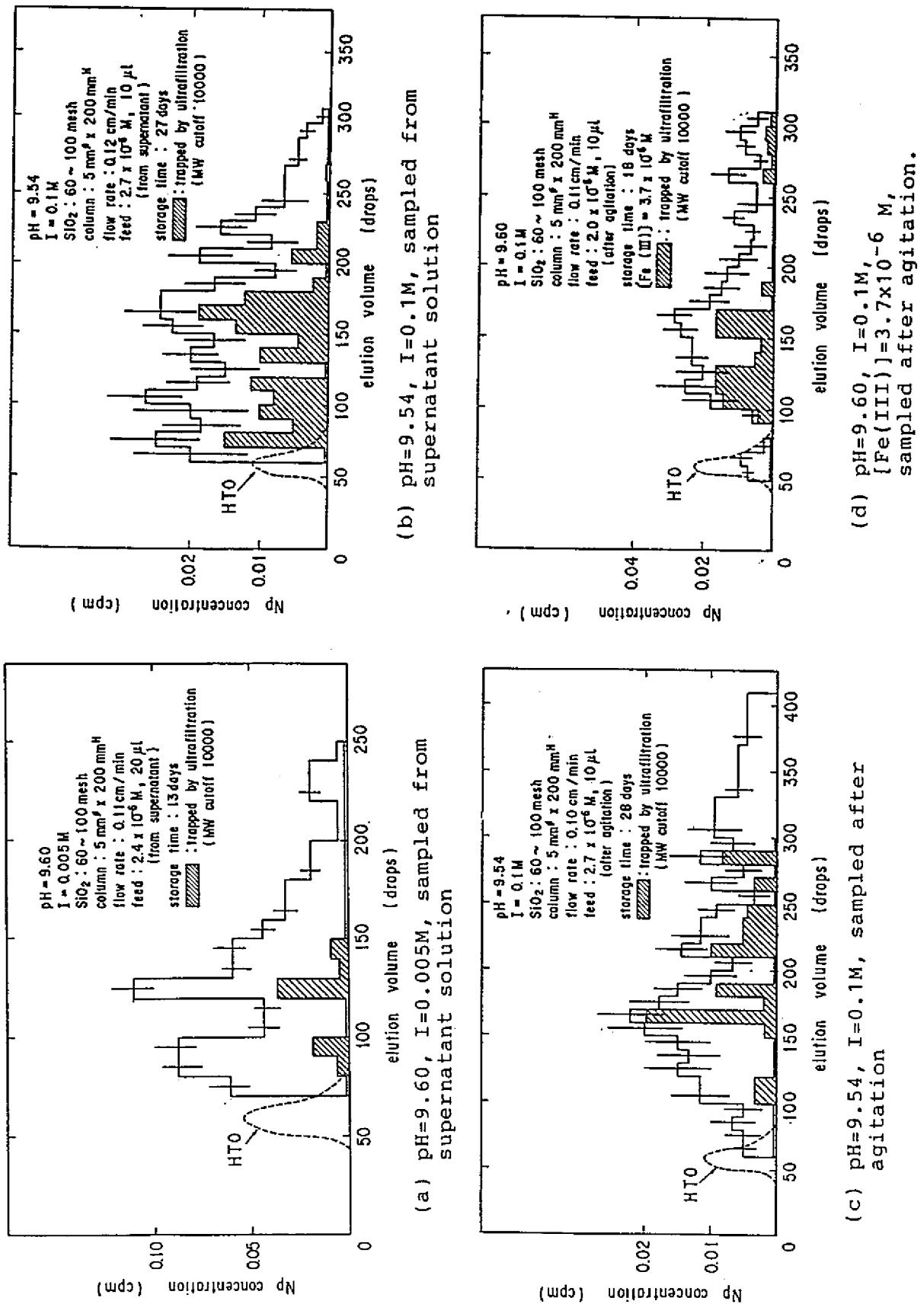


図10 溶離液中に含まれるNpO₂OH-SiO₂コロイドの割合

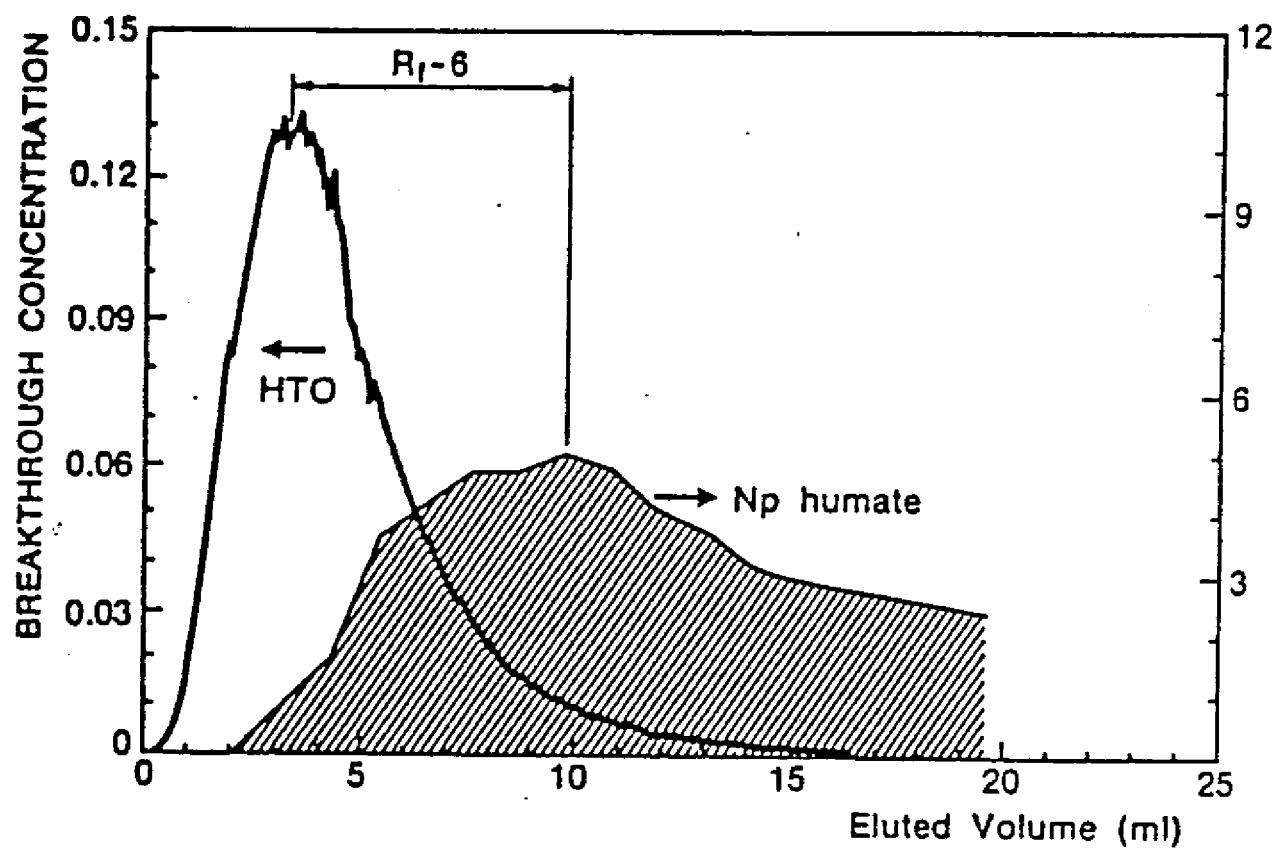


図11 Np-フミン酸コロイドの溶離曲線

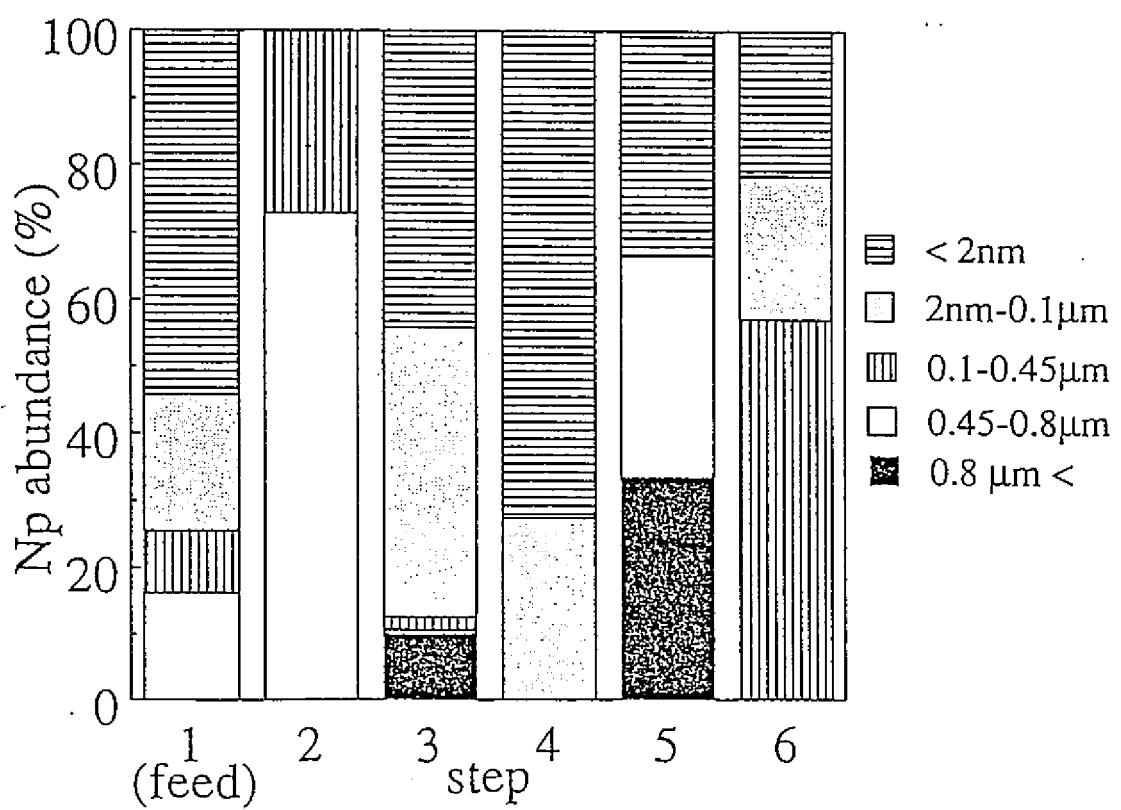
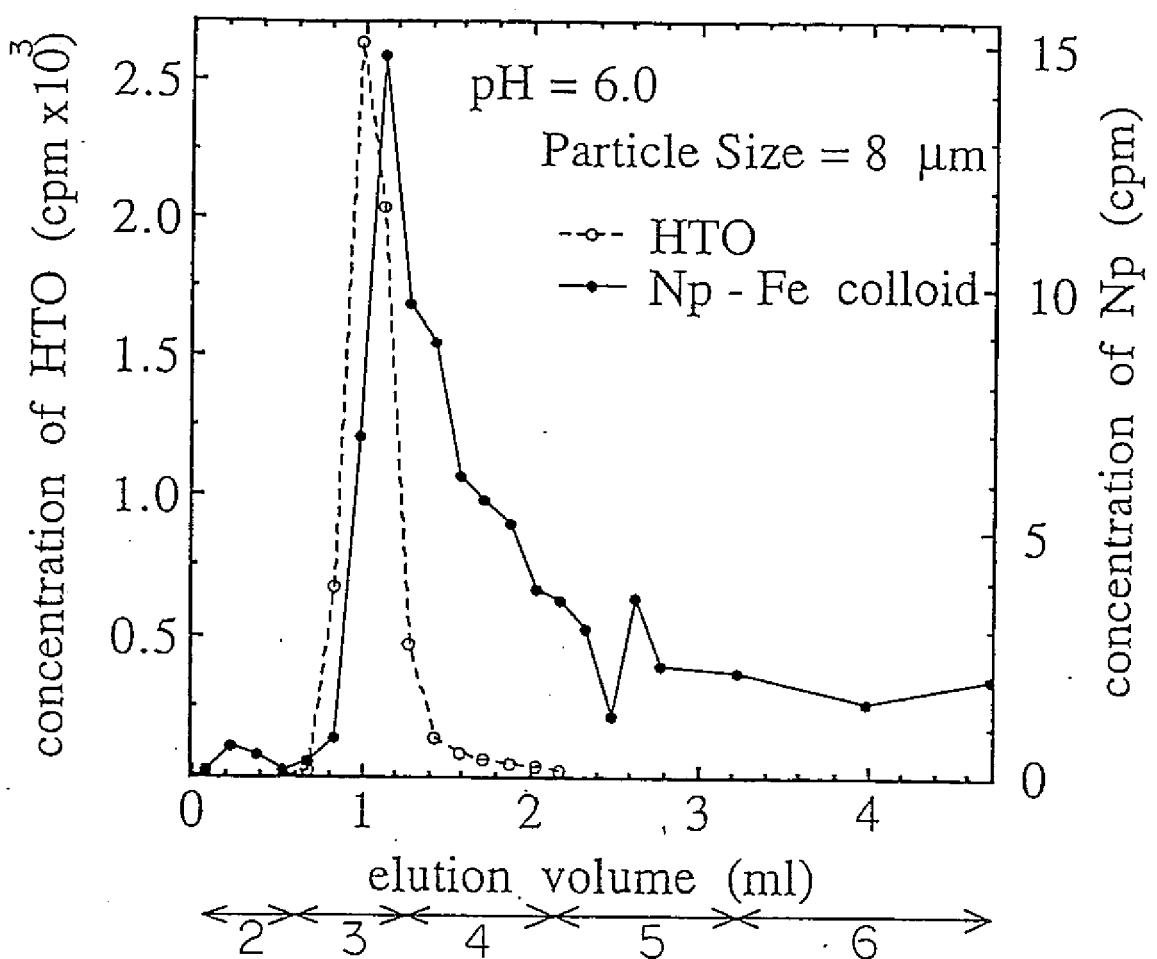


図1.2 Np擬似コロイド溶離曲線と溶離液中のコロイド粒径分布

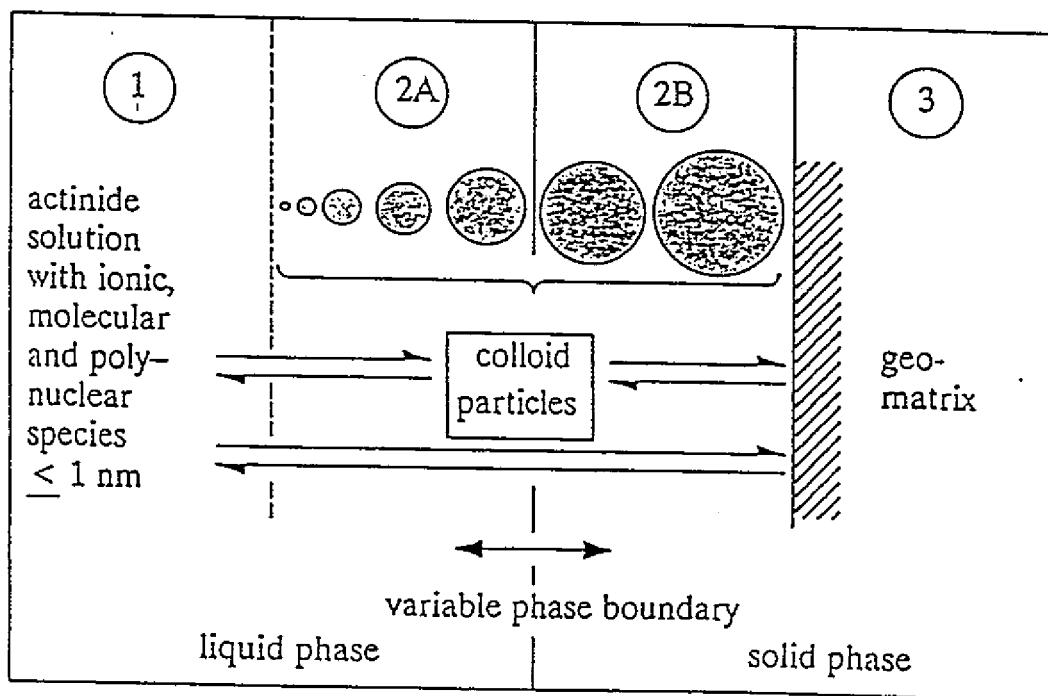


図13 固相－液相－コロイド 3相系相境界の概念図

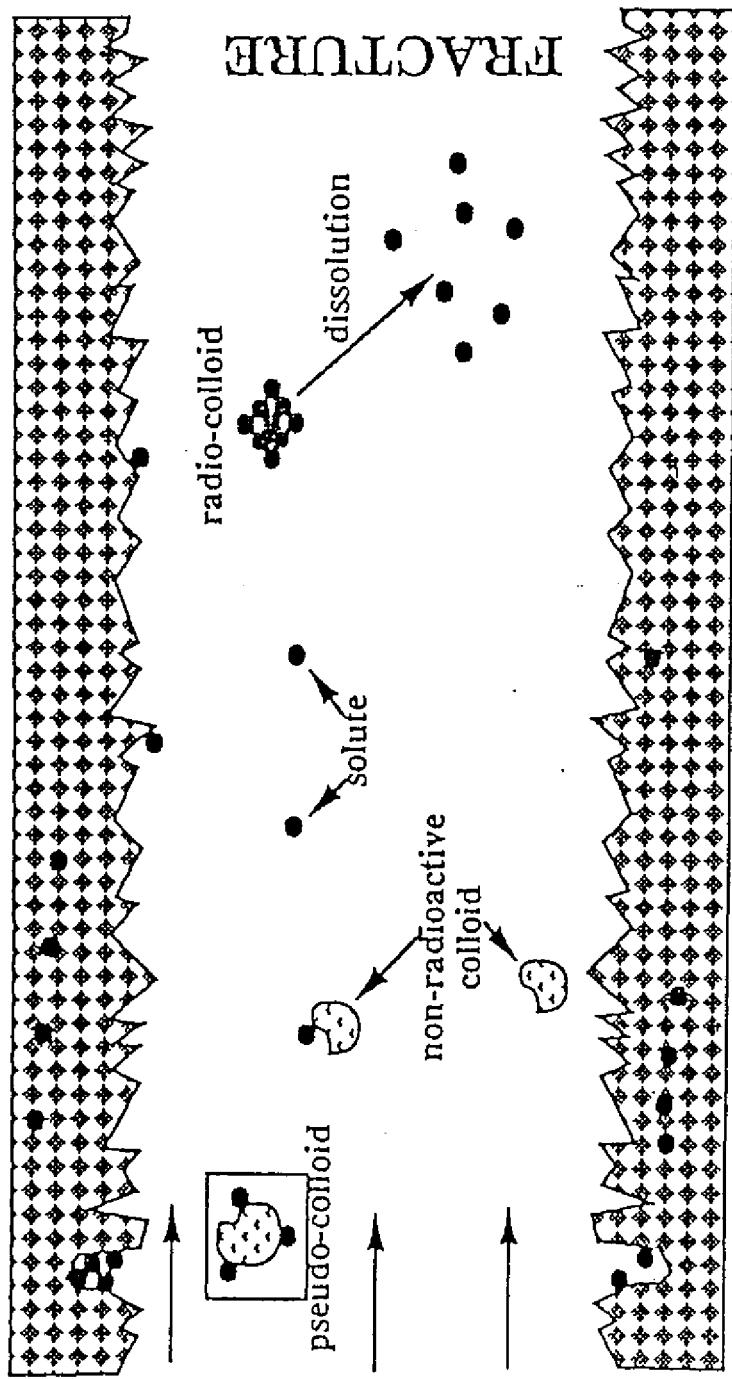


図14 Fracture中のコロイド移行

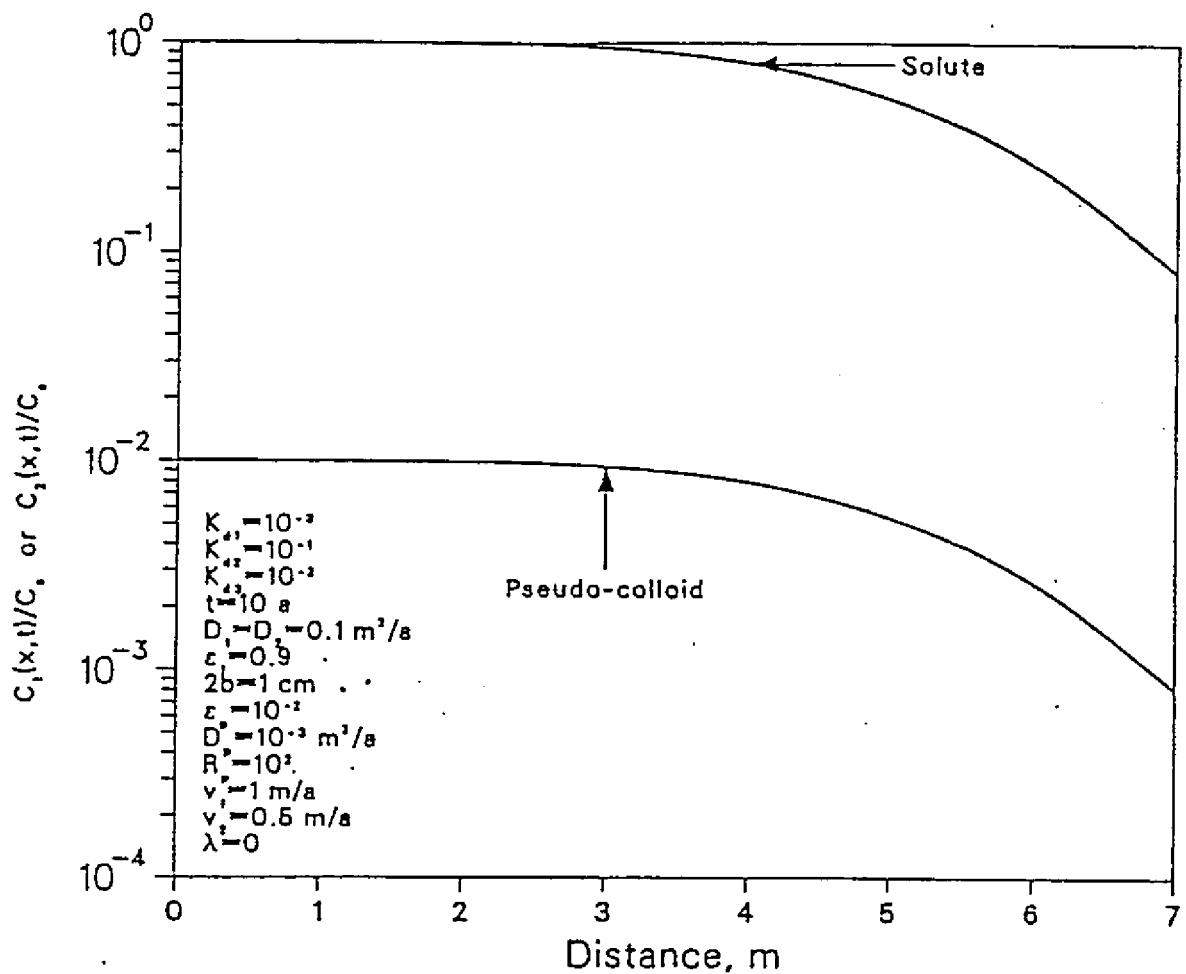


図 15 Fracture中の擬似コロイドとsoluteの濃度

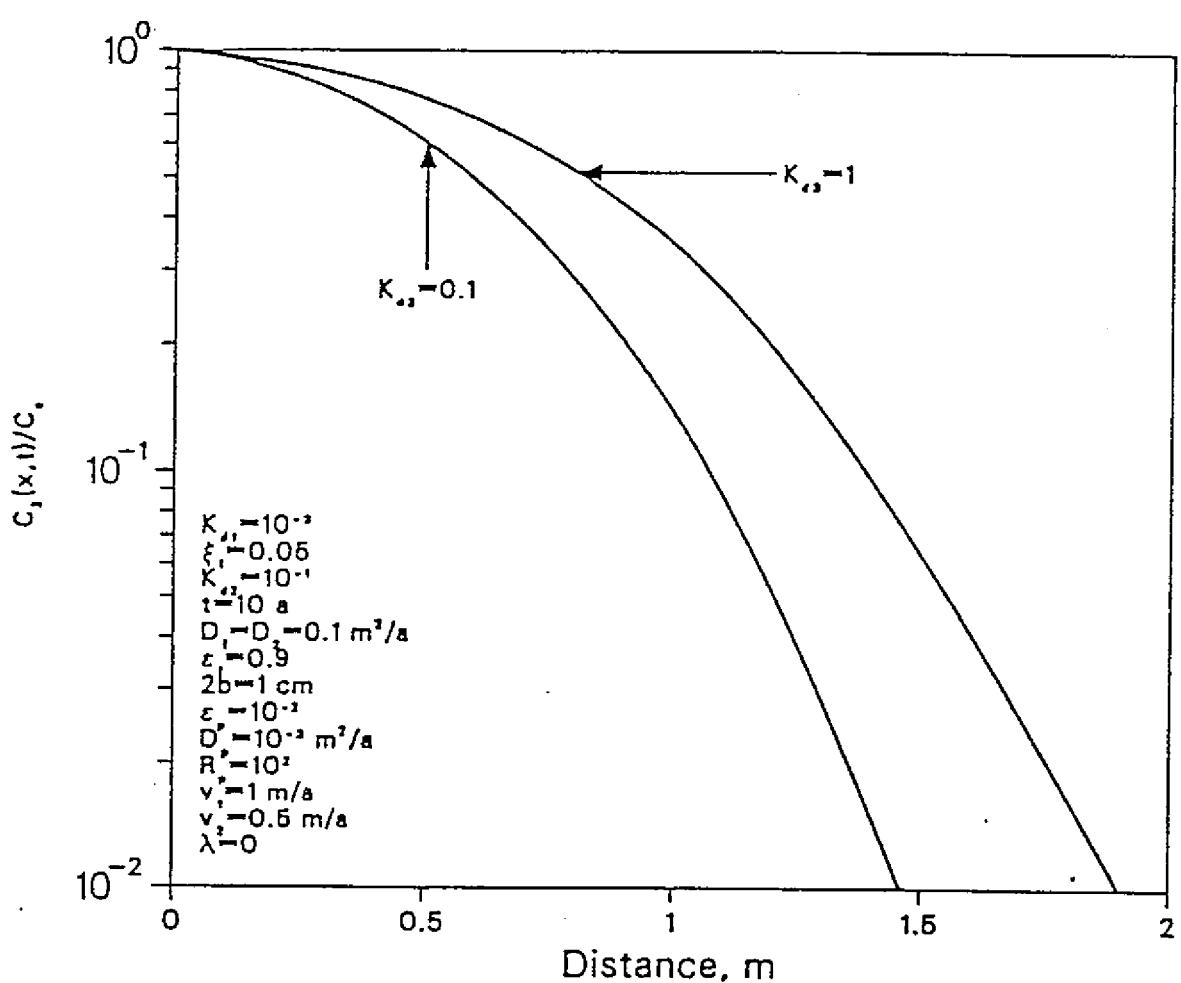


図16 擬似コロイドを形成する核種濃度と溶液中の核種濃度の比 kd_3 による
soluteの濃度変化

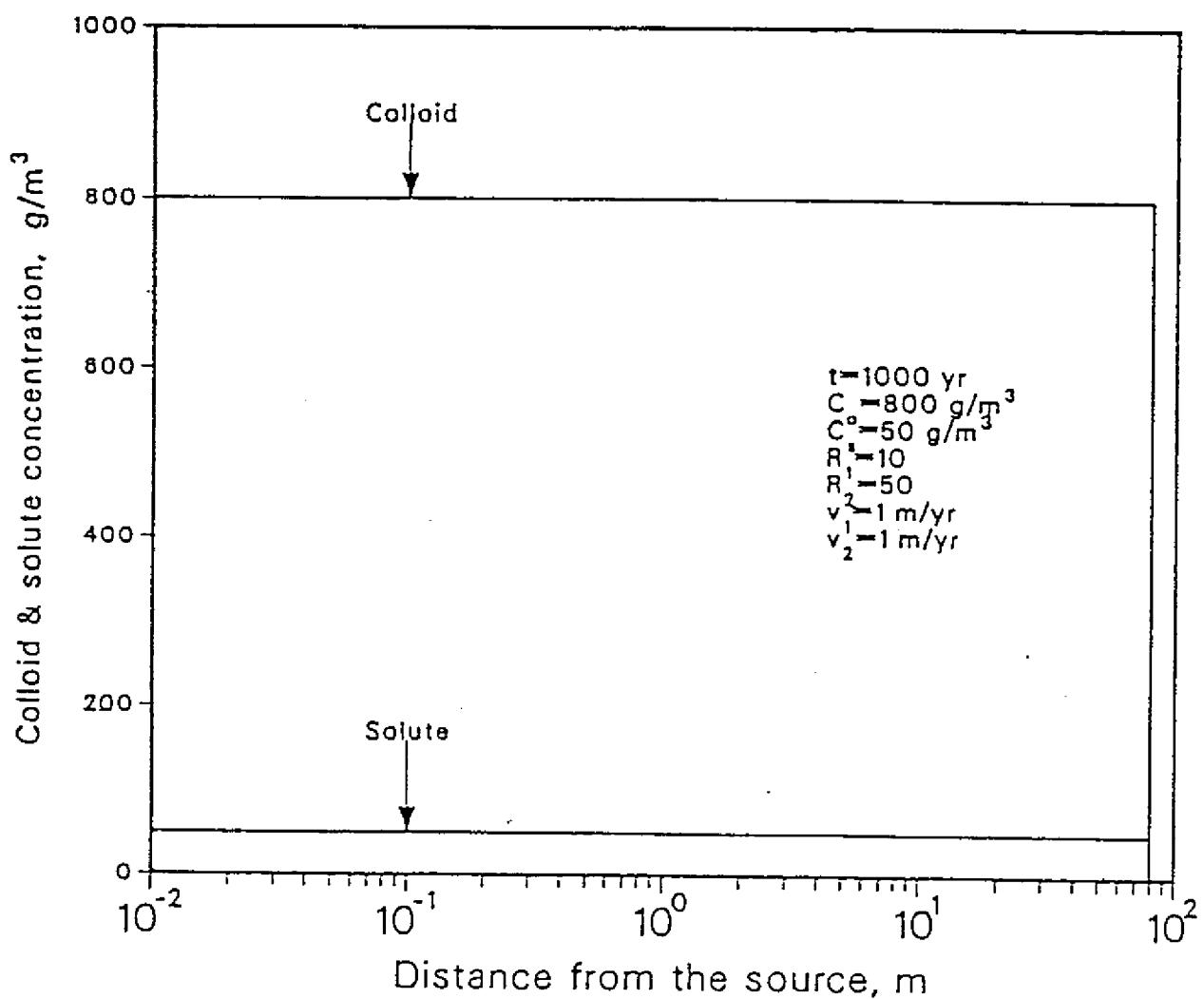


図 1.7 溶解反応を考慮した真性コロイドとsoluteの濃度

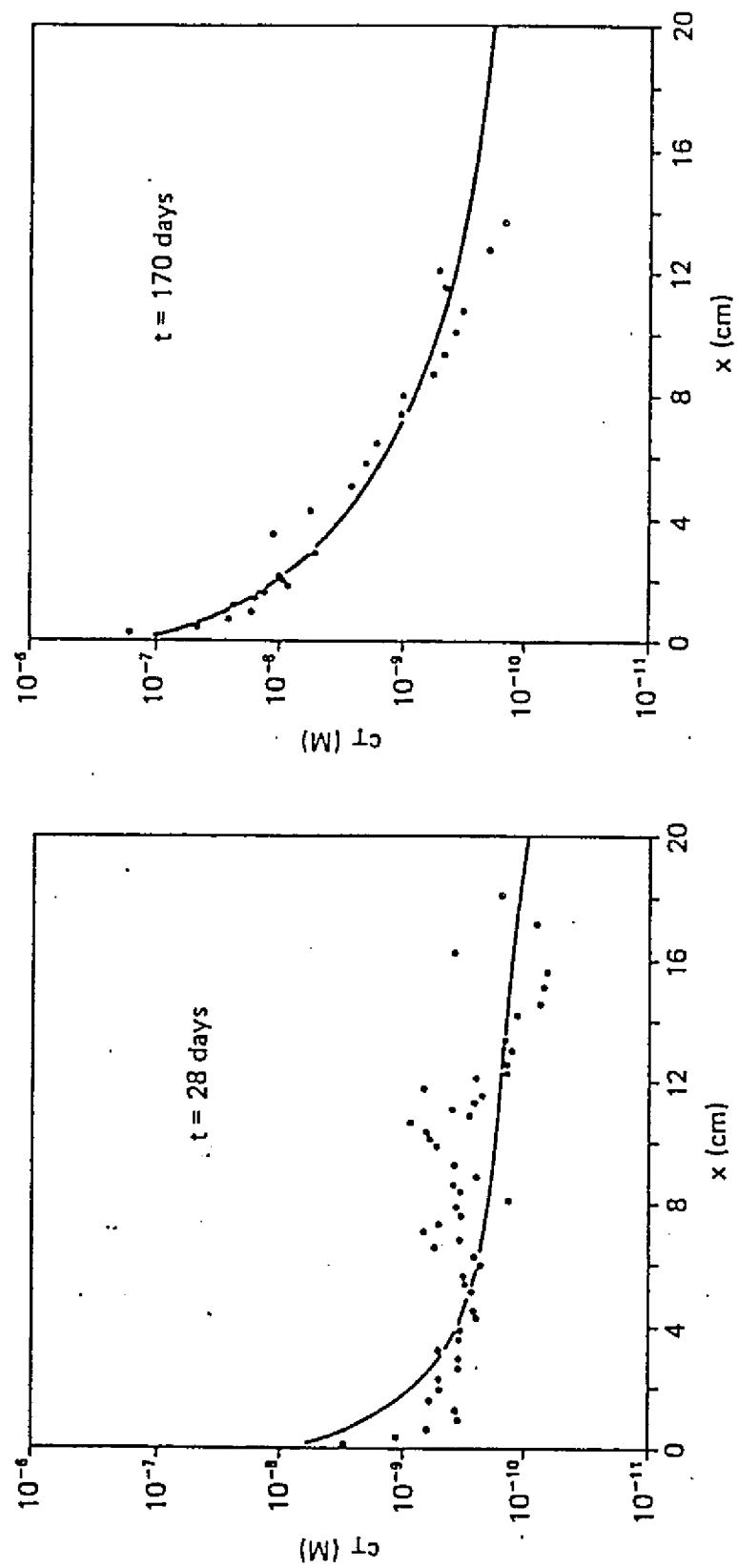


図 18 Glauconitic sand カラム内の Am-241 の濃度分布

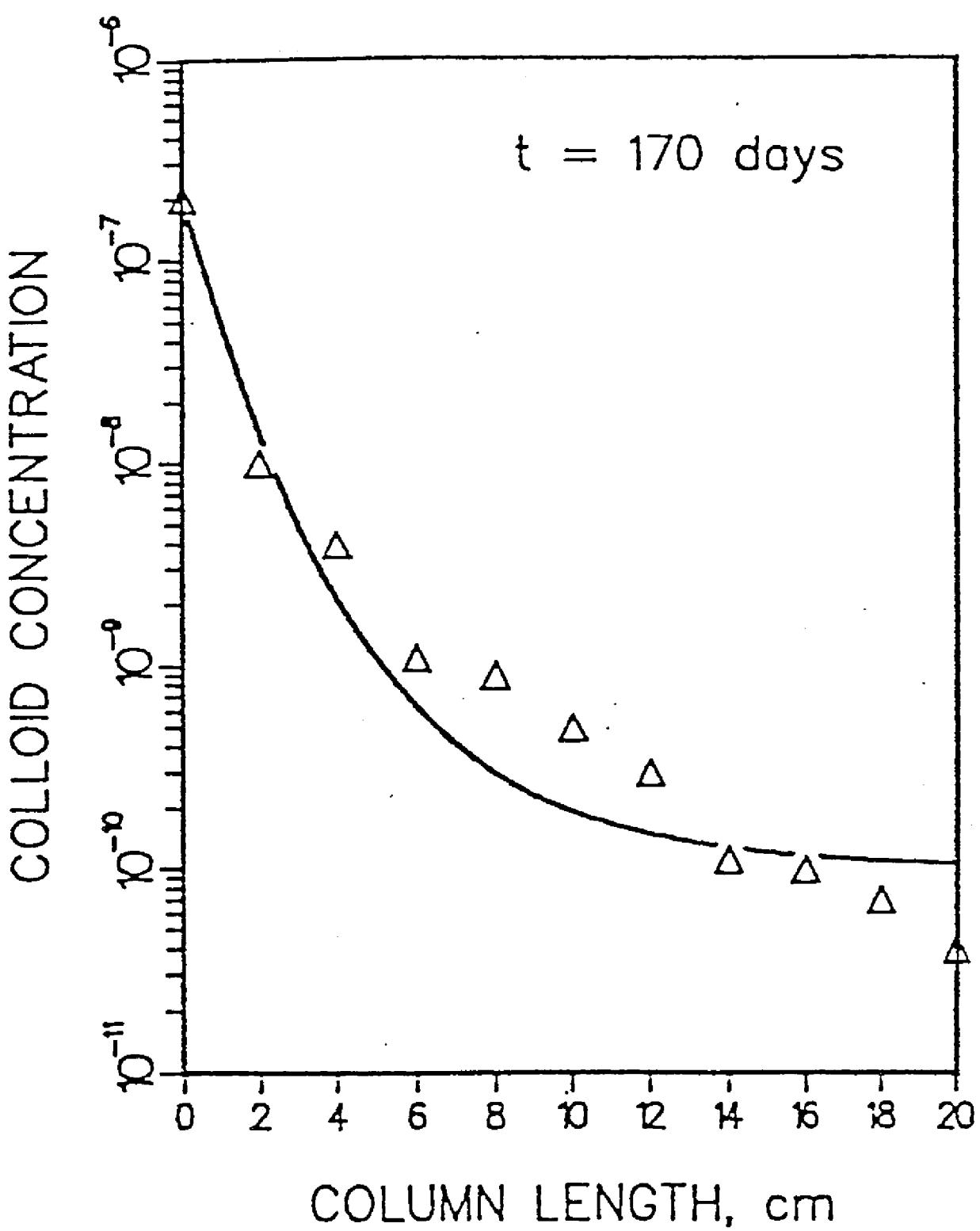


図 1.9 Population balance methodology による Amコロイドの濃度分布

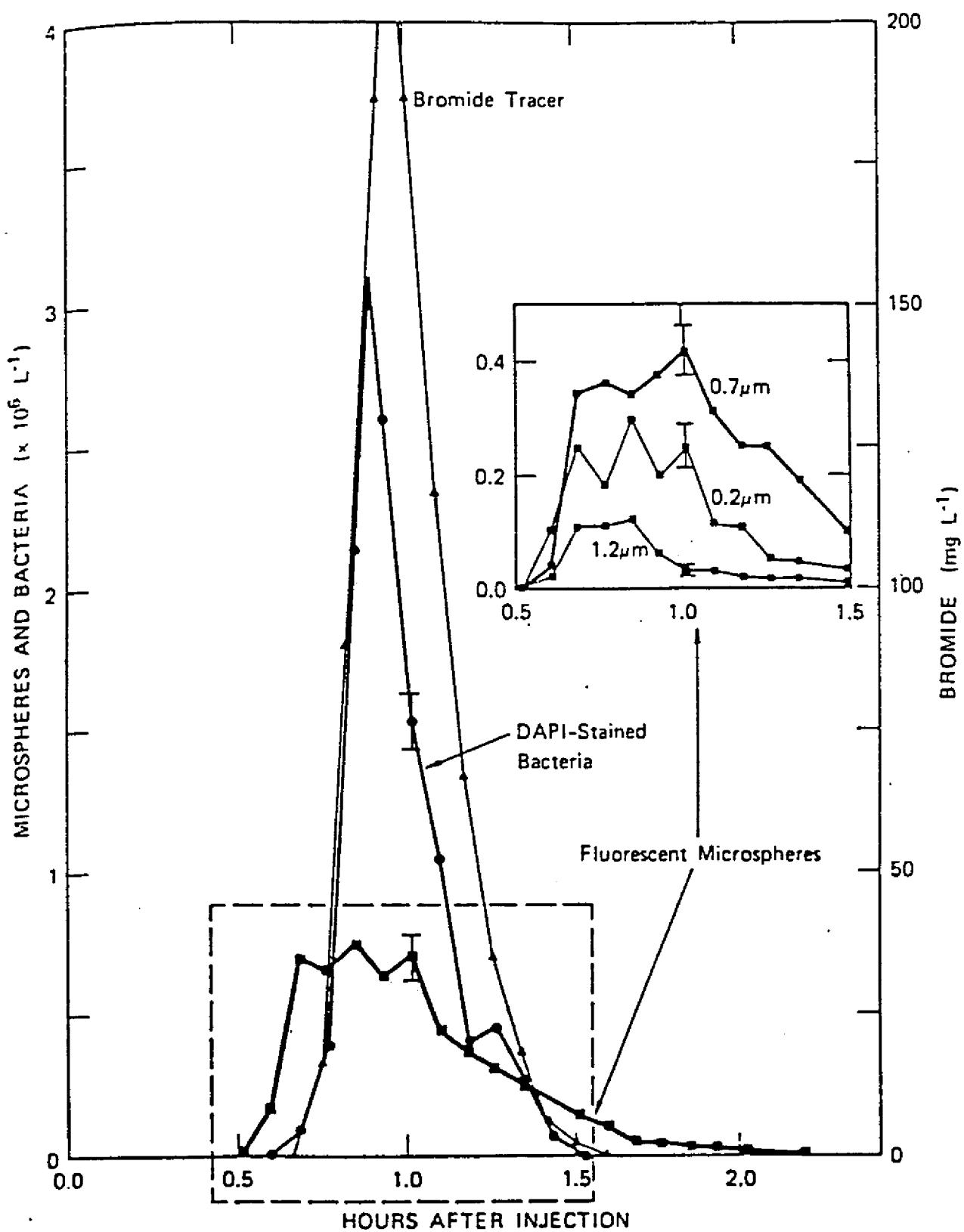


図20 Bromideトレーサに対するMicrosphereとバクテリアの溶離曲線

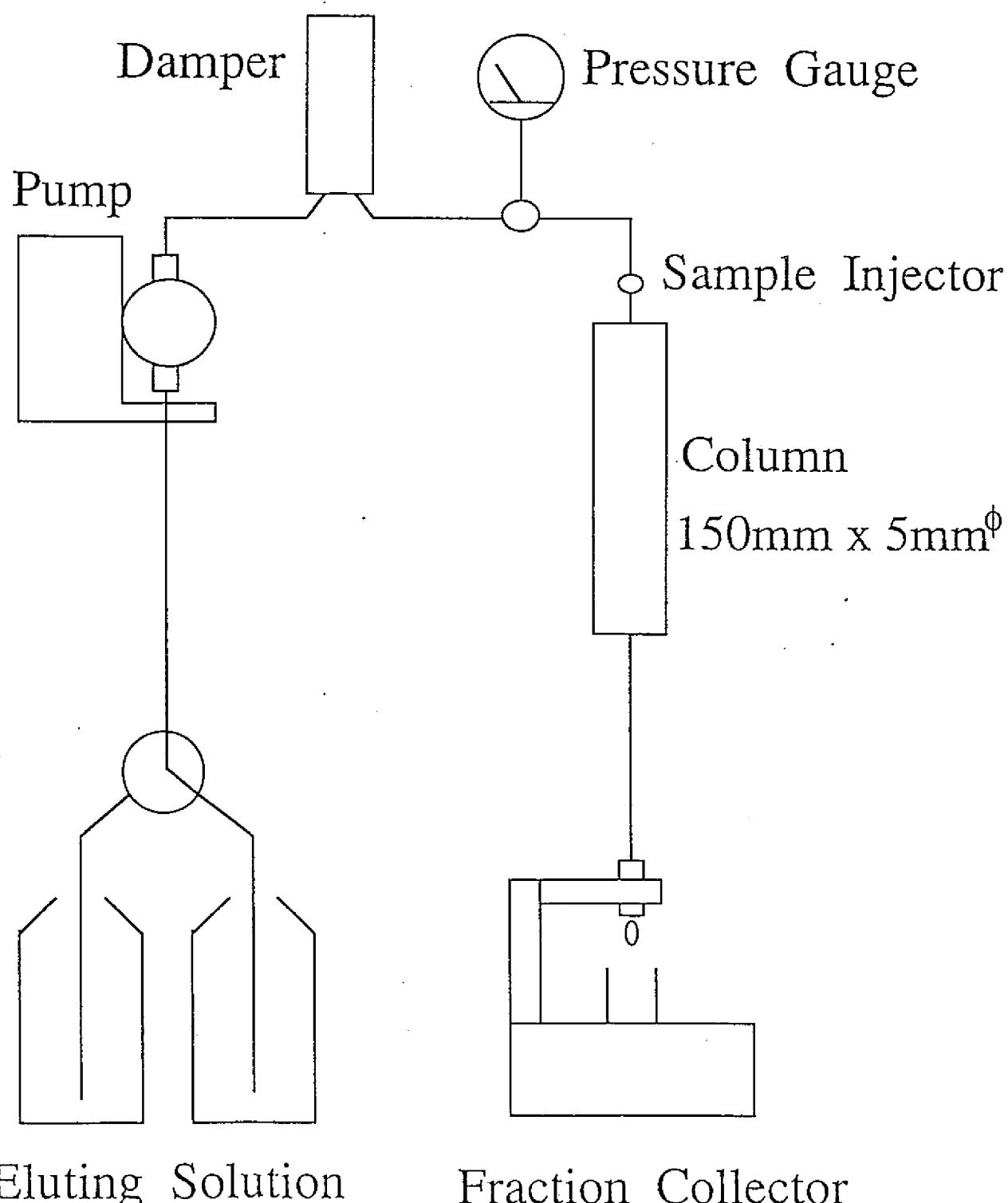


図21 カラム法での実験装置

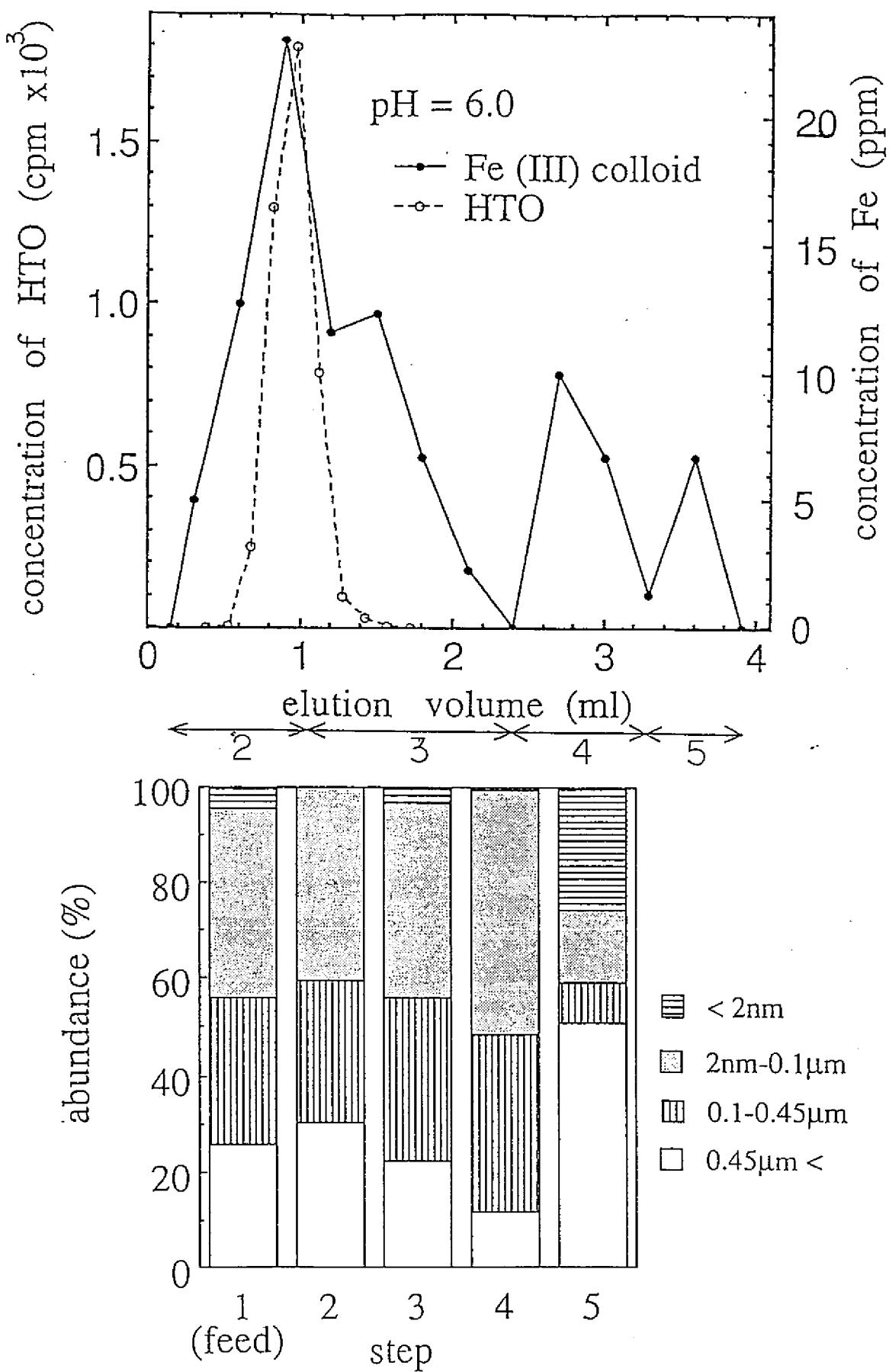


図 2.2 Fe 真性コロイド溶離曲線 (pH=6.0)

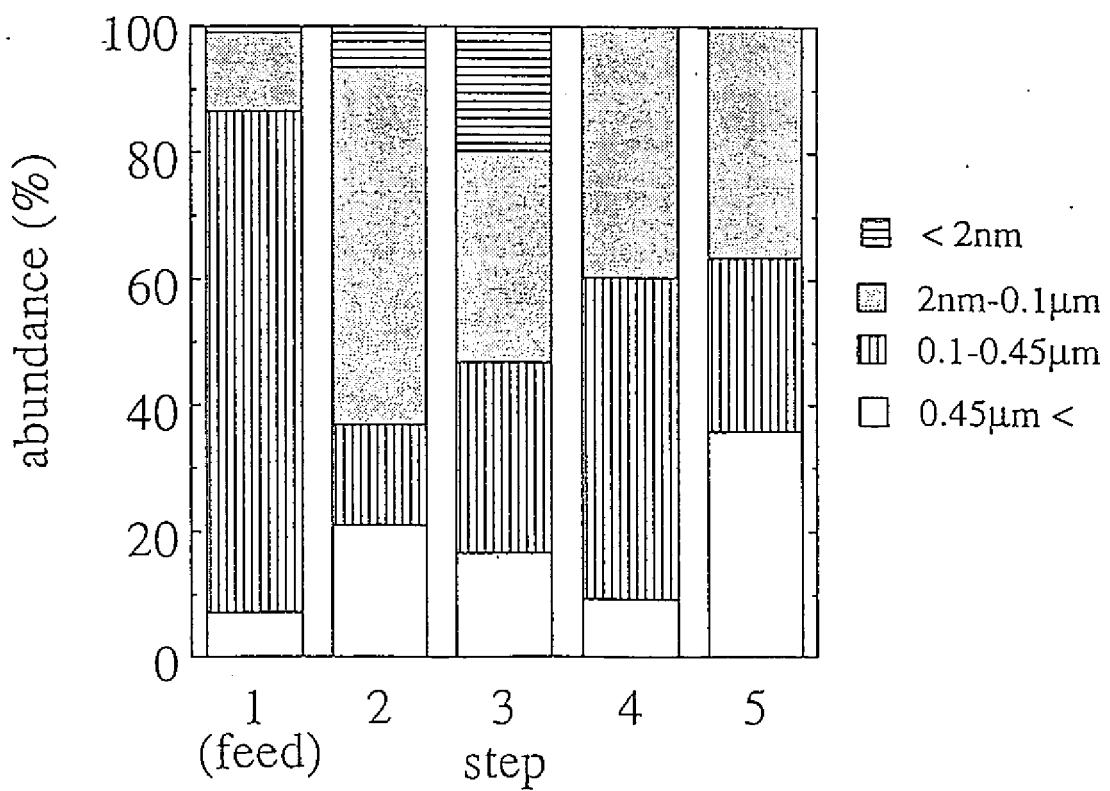
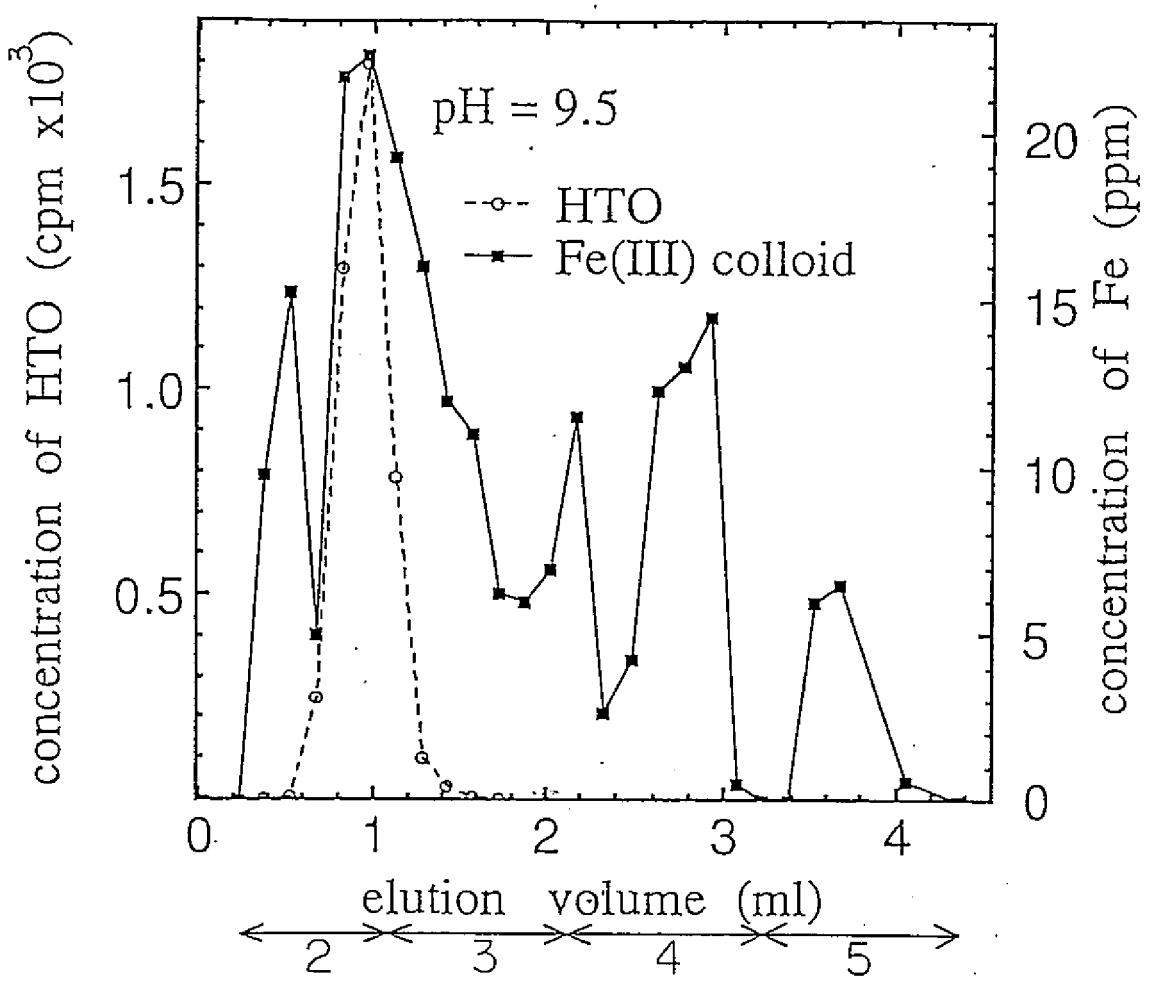


図 2.3 Fe真性コロイド溶離曲線 (pH=9.5)

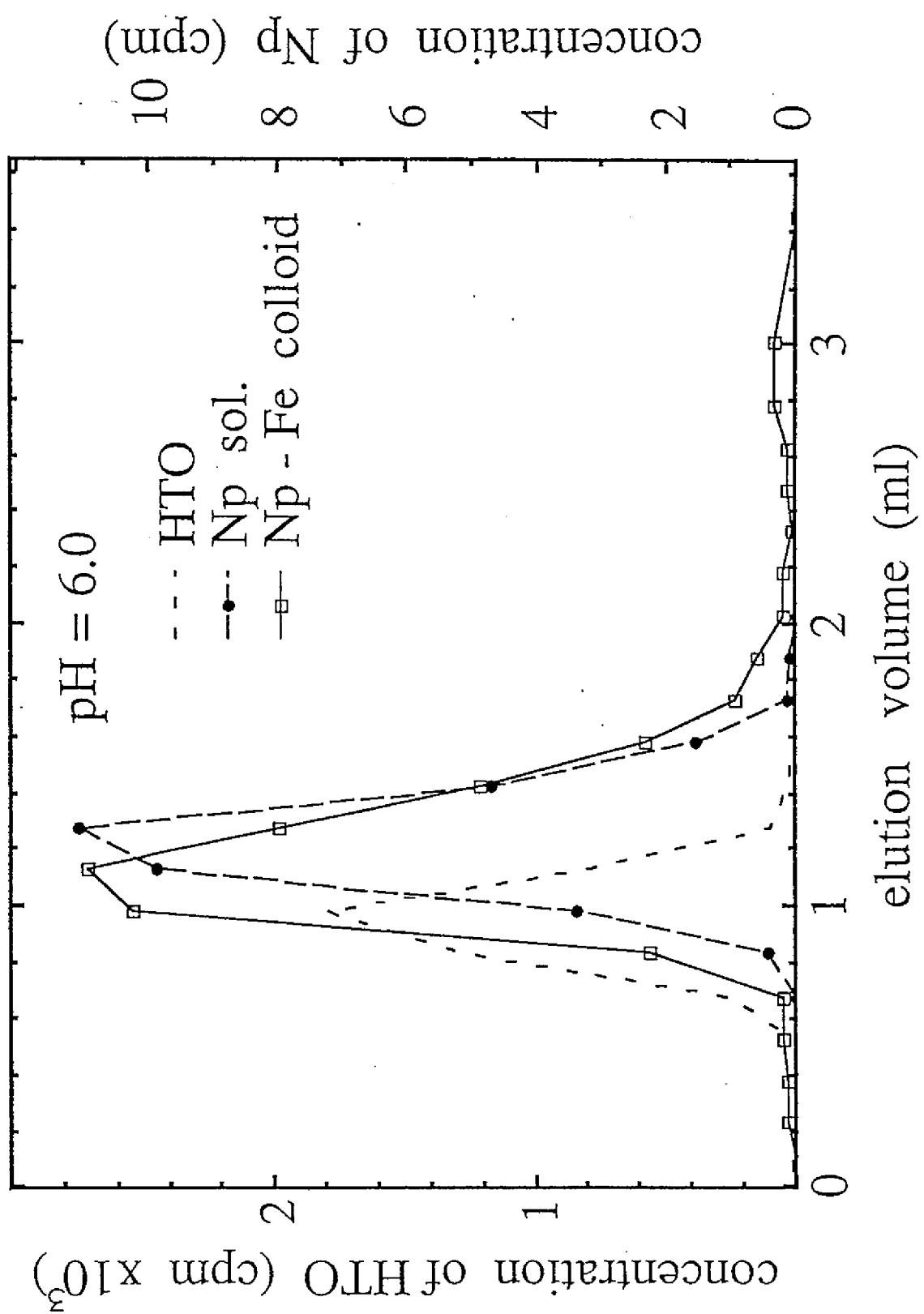


図24 HTO, NpO_2^+ , Np凝集コロイド溶離曲線($\text{pH}=6.0$)

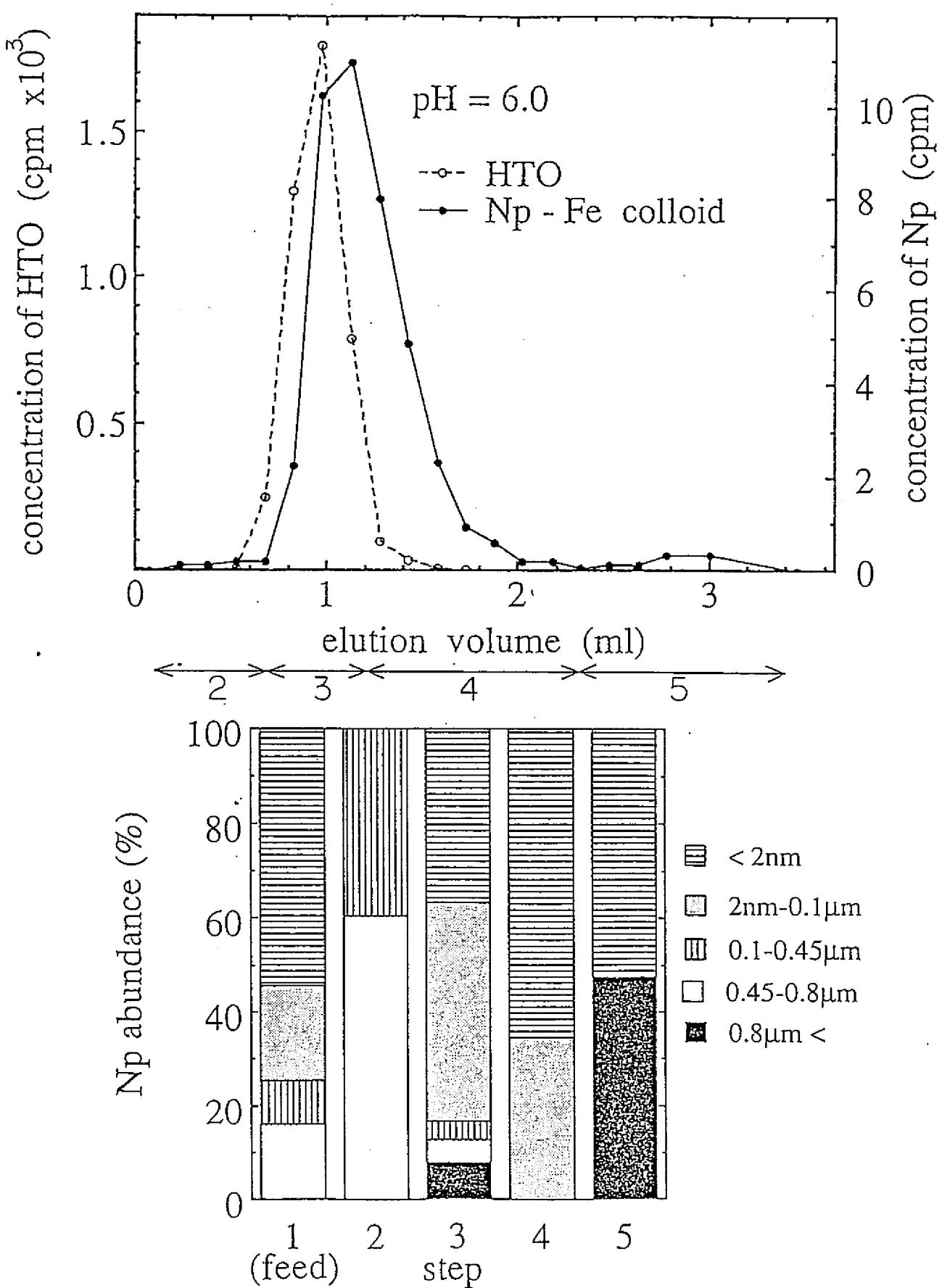


図 2-5 Np擬似コロイド溶離曲線と溶離液中のコロイド粒径分布 (pH=6.0)

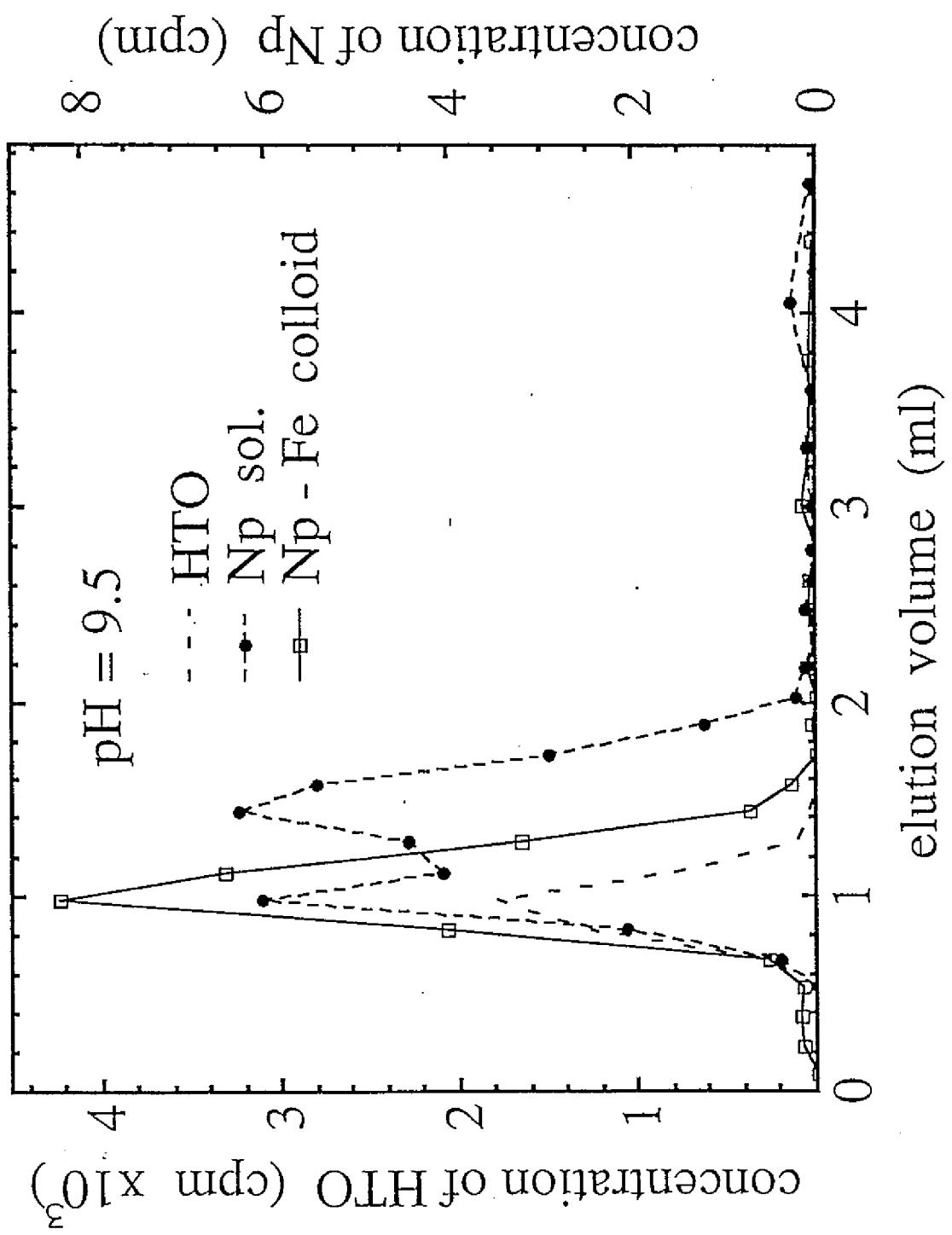


図2-6 HTO, NpO₂CO₃, Np擬似コロイド溶離曲線 (pH=9.5)

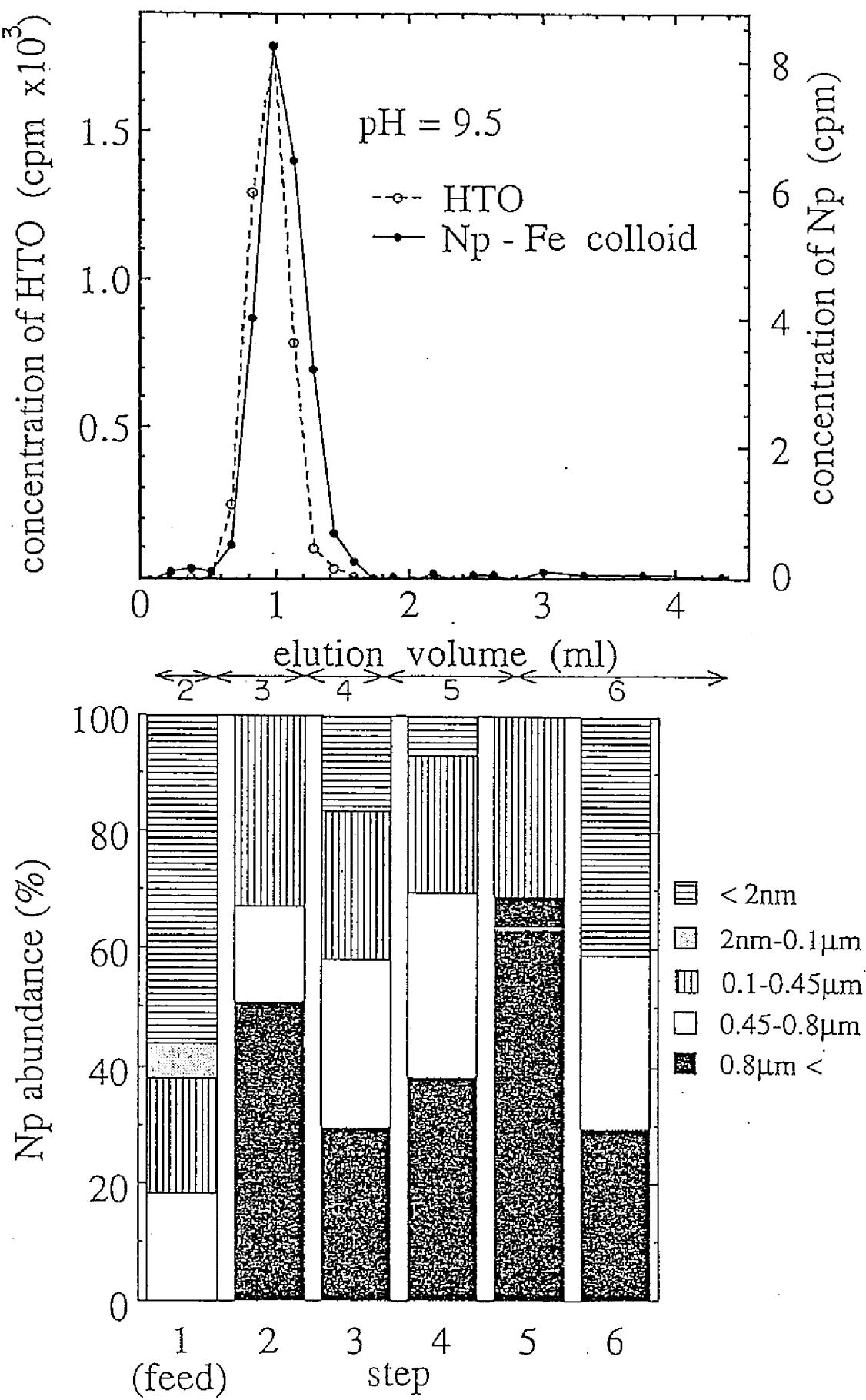


図27 Np擬似コロイド溶離曲線と溶離液中のコロイド粒径分布 (pH=9.5)

pH = 6.0

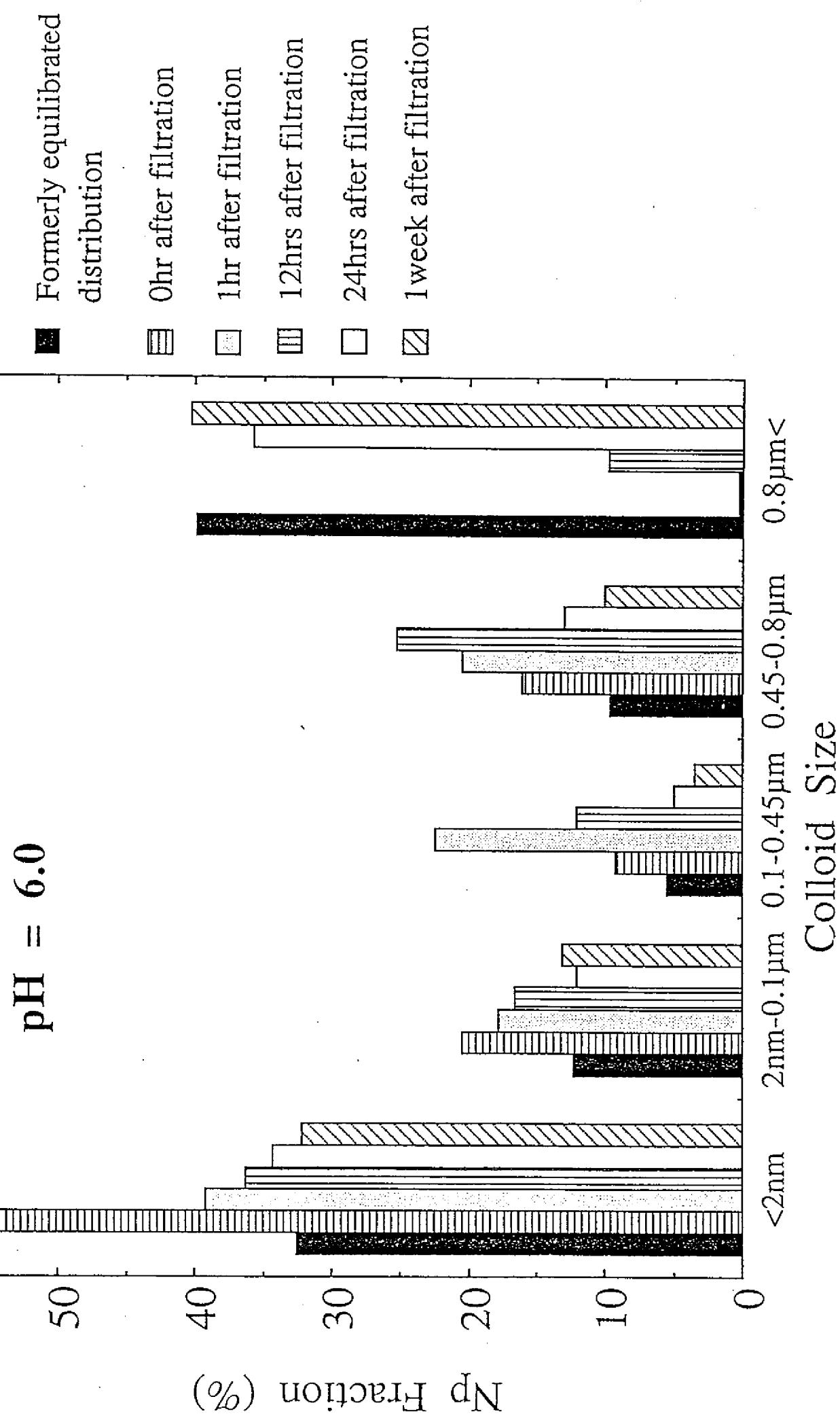


図28 Np擬似コロイド再平衡現象

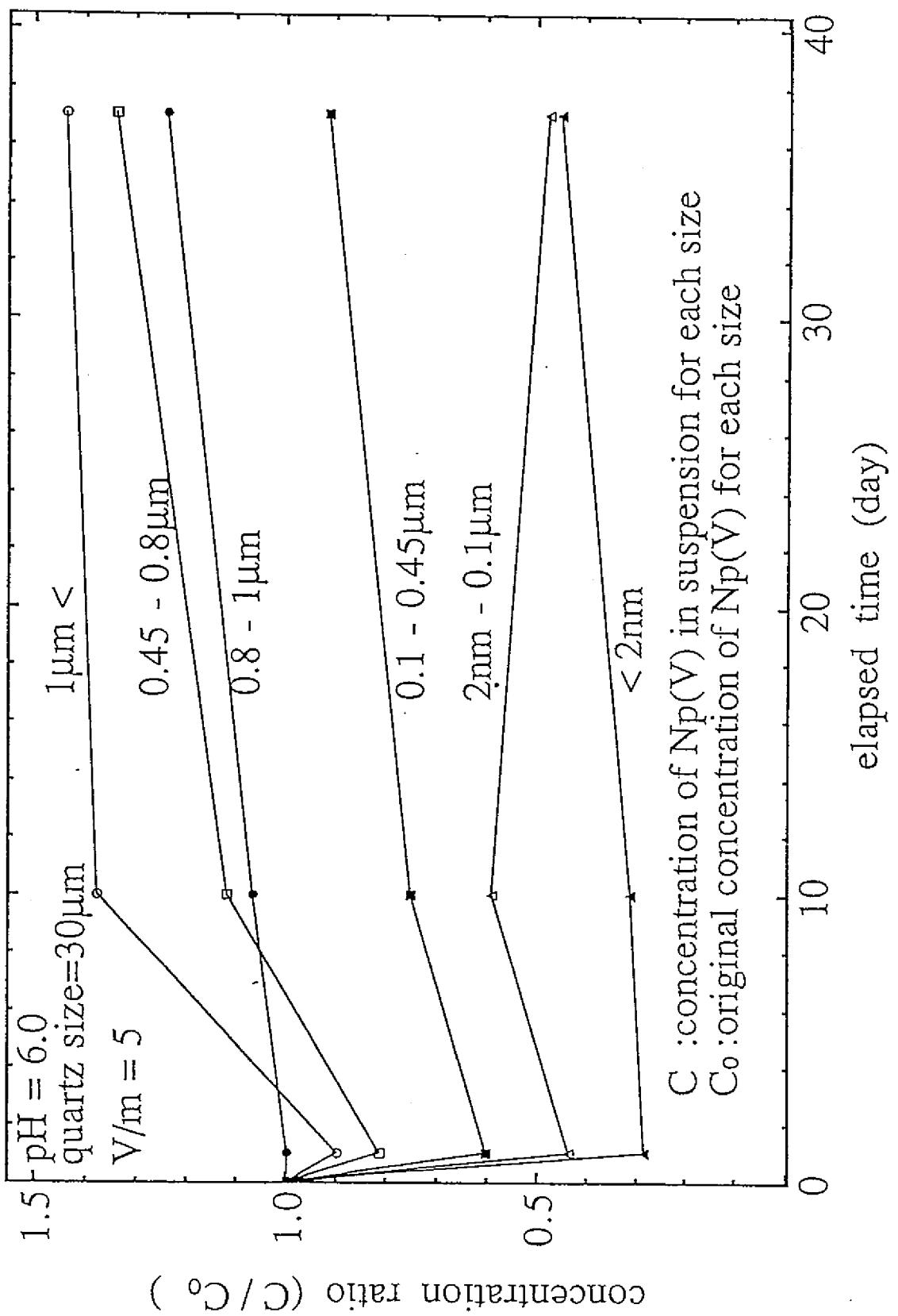


図 2 9 Np分配比の擬似コロイド粒径依存性

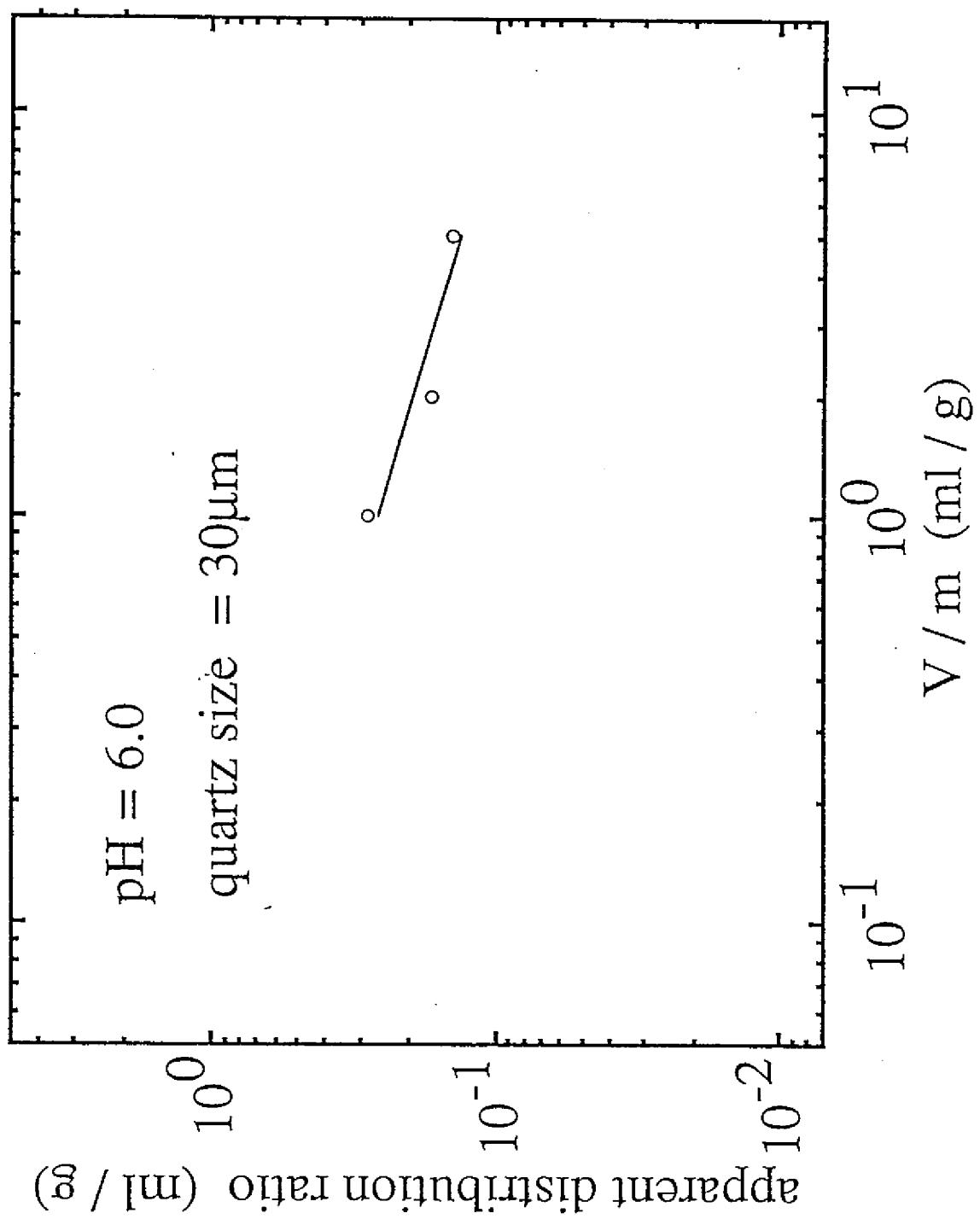
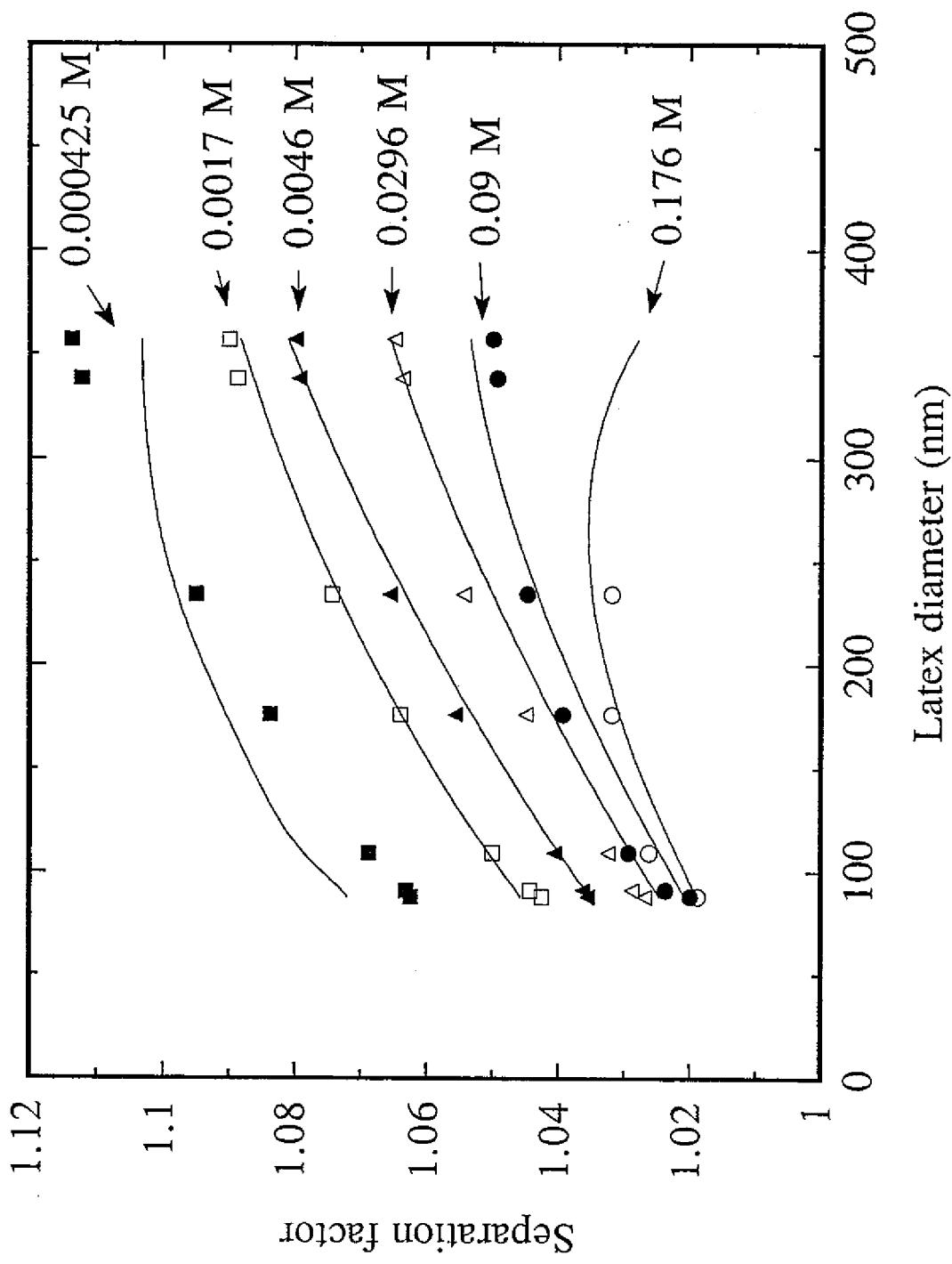


図30 Np見かけの分配比のV/m(保存性)



Comparison of separation factor between experiment and calculation

図 3.1 コロイド流速と溶離液流速の比の実験値と計算値