

PNC ZJ1602 96-003

限定資料

## 狭隘経路内における微粒子の移行に関する研究 (IV)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
ㄗ	J1602 96-003	1996.3.18
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1996年3月

東京大学大学院工学系研究科

システム量子工学専攻

田中 知

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないように特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。(注)

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

限定資料

PNC ZJ1602 96-003

1996年3月

## 狭隘経路内における微粒子の移行に関する研究 (IV)<sup>1</sup>

田中 知<sup>\*</sup>

協力研究者

長崎 晋也<sup>\*</sup>

### 要 旨

圧密ベントナイト（充填密度  $1.0 \text{ g/cm}^3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ ）中のコロイド粒子の拡散挙動を、Through-diffusion 法により観測した。用いたコロイド粒子はラテックス粒子と原子炉弥生で放射化させた Eu を吸着させたベントナイトからの放出粒子である。ラテックス粒子は、その実効拡散係数から予測される時間では拡散が確認されなかった。Eu-粘土系コロイドにおいても、充填密度が小さい場合であっても拡散は確認されていない。コロイド粒子は圧密ベントナイト中を拡散できない可能性が強いことが示唆された。また、単分散金コロイド粒子の石英への吸着を検討し、低温領域では物理吸着が支配的であるが、温度の上昇につれて化学吸着が支配的になることが観測された。これらの界面現象を解明するために、光学的手法による実験の準備を行っている。

---

<sup>1</sup>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内容結果である。

契約番号：070 D 0221

事業団担当部課室および担当者：東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室  
石川 博久

※：東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

## Transport of Fine Particle in Narrow Paths (IV)

Satoru Tanaka※

### Abstract

Diffusion behavior of colloidal particles in compacted bentonite (dry density = 1.0 g/cm<sup>3</sup> ~ 1.8 g/cm<sup>3</sup>) was investigated by Through-diffusion method. The colloidal particles used were the spherical latex particles, and the colloids released from bentonite which were bearing radioactivated Eu by YAYOL. We could not observe the breakthrough of latex particles within the time predicted from the effective diffusion coefficient. The breakthrough of Eu-bearing clay colloids was not also observed, even for loosely compacted bentonite. These results suggest that colloids can not migrate through bentonite. Furthermore, sorption of gold colloids onto quartz was studied by batch experiments. It was found that the physical sorption was dominant in low temperature and the chemical sorption became to be dominant with increasing the temperature. We are now developing the experimental technique with laser for elucidating the solid-liquid interface phenomena.

---

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

PNC Liaison: Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development

Division, Tokai Work, Hirohisa Ishikawa

※: The Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

## 目 次

1. 緒言	1
1. 1 序	1
1. 2 研究の目的	2
1. 3 研究内容	2
1. 4 研究スケジュール	3
2. 圧密ベントナイト中のコロイド粒子の拡散	4
2. 1 序	4
2. 2 実験方法	6
2. 3 結果と考察	8
参考文献	10
3. 金コロイドの石英への吸着挙動	11
3. 1 序	11
3. 2 実験試料調整	12
3. 3 バッチ実験方法と結果	14
3. 4 カラム実験方法と結果	16
3. 5 結論	18
参考文献	19
図表	
4. 固液界面現象への光学的手法の適用	35
4. 1 序	35
4. 2 検討方針と結果	37
図表	

# 1. 緒言

## 1. 1 序

高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価を行うためには、Pu や Np、Am、Cm といったアクチノイド元素や、 $^{99}\text{Tc}$ 、 $^{135}\text{Cs}$ 、 $^{129}\text{I}$  などの核分裂生成物の人工バリアならびに天然バリア内での移行挙動の解明が重要である。特に近年、これらの核種がイオンとしてのみ存在するのではなく、コロイドとして存在する場合の核種移行挙動への影響の重要性が指摘されるようになってきた。しかし、これまでに行われてきた性能評価研究の多くは、その中にコロイドの影響を考慮しないものが多かった。実際の地下水中には、種類や濃度、粒径分布には違いはあっても必ず地下水コロイドが存在している。コロイドは、その比表面積が大きく、また表面活性度が非常に高いために、アクチノイドイオンのように高い電荷を有するイオンを容易にその表面に吸着させて、擬似コロイドを形成することが知られている。また、5価を除くアクチノイドイオンが加水分解反応を起こしやすいことから、地下水の化学条件によっては、アクチノイドの真性コロイドが形成される場合もある。地下水におけるコロイド粒子の移行挙動とイオンの移行挙動とは異なっていることが予想されており、今後特にコロイド粒子の移行挙動に関する基礎的な知見を収集し、その移行メカニズムを解明していく必要があると考えられる。

また、これまで実施されてきた放射性廃棄物地層処分性能評価研究においては、コロイドによる核種移行への影響を考慮した研究でも、天然バリア中における影響、例えば吸着の減少、マトリックス拡散無視、フィルトレーションやイオン排斥による遅延、地下水の平均流速よりも速い速度での移行などの観点からであって、人工バリア内におけるコロイドの移行は無視されてきている。しかし、人工バリア内における移行・拡散経路は必ずしも確定されたものではなく、また人工バリアと天然バリアとの境界に存在すると予想される掘削影響領域内の亀裂（影響を受けていない母岩中の亀裂よりも亀裂幅

が広がっている可能性もある) 内には、ベントナイトの膨潤によって初期の人工バリアの密度とは異なった密度でベントナイトが充填される可能性がある。人工バリア内あるいは掘削影響領域における核種移行に及ぼすコロイド粒子の影響を考える場合には、地下水によって周辺から持ち込まれた地下水コロイドや腐食によって生成したコロイドばかりではなく、ベントナイト自体から放出されたコロイド粒子の存在も重要となると考えられる。

## 1. 2 研究の目的

人工バリアや掘削影響領域のようにベントナイトが充填されている可能性のある領域を、コロイド粒子が拡散移行できるかどうかを実験的に明らかにすることを目的とする。

また、単分散コロイド粒子と岩石・鉱物との相互作用を検討し、そのメカニズムを解明するための基礎データを取得する。

## 1. 3 研究内容

本研究内容は以下の通りである。

- (1) 圧密ベントナイト中をコロイド粒子が移行できるかどうかを、ベントナイトの圧密条件を変化させて検討する。用いたコロイド粒子はラテックス粒子、ならびに放射性のEuをベントナイト放出コロイドに吸着させてコロイド粒子である。
- (2) 単分散のコロイド粒子として、金コロイドを採用し、その生成、安定性、石英への吸着挙動を測定し、吸着メカニズム解明のための基礎データとする。
- (3) コロイドと固相との相互作用解明のための光学的手法として、レーザラマン分

光法とレーザ誘起光音響分光法を取り上げ、その準備を行う。

#### 1. 4 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7年8月 ～ 平成8年2月

圧密ベントナイト中におけるコロイド粒子の拡散

(2) 平成7年8月 ～ 平成7年12月

金コロイドの石英への吸着実験

(3) 平成7年12月 ～ 平成8年2月

光学的実験法の準備

(4) 平成8年3月

以上の研究成果をまとめ、報告書を作成



## 2. 圧密ベントナイト中のコロイド粒子の拡散

### 2. 1 序

ベントナイト系材料間隙中をコロイド粒子が拡散・移行できるか否かに関しては、その実験の困難さから直接的に確認された例はなく、解析にあたっては多くの場合、コロイドは移行し得ないと仮定して計算が行われてきた。例えば、Kristallin-I レポートでは、想定されているような圧密ベントナイト中をコロイドは移行できないとして処分システムの評価研究が行われている。その一方で、ベントナイトの層間は高々 10 数 Å であり、この中をコロイド粒子が移行・拡散することは考えにくいだが、ベントナイト粒子間には 0.1 μm のオーダの空隙があるとも考えられている。この程度の空隙があれば、コロイド粒子は移行できる可能性は否定できない。

最近、黒澤らが金コロイド分散系を利用して圧縮ベントナイト中のコロイド移行実験を試みている。金コロイドは比較的容易に粒径のそろった、しかも小粒径の試料を生成しやすい。黒澤ら [1] は直径 15 nm 程度の単分散金コロイドを用いて乾燥密度 1.0 g/cm<sup>3</sup> に圧縮したクニゲル V 1 中の移行試験を行った。クニゲル V 1 中の実測間隙体積と間隙径分布からは、もし一様な貫通孔として間隙が存在するならばコロイドは十分に移行し得ると考えられたが、その研究結果からはベントナイト中のコロイドの移行を示す証拠は得られていない。この理由としては、圧縮ベントナイト中の間隙構造が一様ではなく、コロイドが移行できない微細経路が存在しているためと考えられる。この結果は、ベントナイトの有する濾過効果によってコロイドの移行が阻止されることを示唆している。しかし、実験的にベントナイト中の拡散移行を検討した例は黒澤らの研究が最初であり、また試験期間も実験室実験の持つ制限から必ずしも長時間とは言えない可能性もある。

そこで本章では、平成 6 年度に引き続き、動力炉・核燃料開発事業団殿より借用した Through-diffusion セル、ならびに簡易なセルを用いて、圧密したベントナイト中をコロ

イド粒子が拡散し移行できるものか否かを検討した。ベントナイトとしてはクニゲルV 1を用い、充填密度条件（乾燥：以下同様）は  $1.0 \text{ g/cm}^3$  と  $1.8 \text{ g/cm}^3$  とした。また、拡散させるコロイド粒子には、直径 40 nm のラテックス粒子、ならびにベントナイトから放出された  $0.45 \mu\text{m}$  以下の粒径を有する粘土系コロイド粒子に Eu を吸着させた擬似コロイドを用いた。

## 2. 2 実験方法

### (1) ラテックス粒子の拡散

圧密されたクニゲルV1中のコロイド粒子の拡散移行挙動を検討するために、動力炉・核燃料開発事業団殿より借用した Through-diffusion セルを用いて測定を行った。使用したコロイド粒径粒子は、日科機製のキャリブレーション用ラテックス球形粒子である。ラテックス粒子の直径は、ベントナイトの粒子間よりも小さい40 nmであった。本研究で使用したラテックス粒子の表面電位に関しては（但し pH=6 において）、平成4年度の報告書に記載されている。Through-diffusion セルの試料室に、圧密したクニゲルV1（充填密度：1.0 g/cm<sup>3</sup>、1.8 g/cm<sup>3</sup>；直径2 cm；厚さ5 mm）をセットした後、0.0035 M（イオン強度  $I = 3 \times 10^{-4}$  Mに相当）のラウリル酸ナトリウム溶液（SLS）[2]で Through-diffusion セル全体を満たした。

クニゲルV1を、SLS 溶液で十分に湿潤させた後、クニゲルV1に吸収されて減少した分の SLS 溶液を補充した。拡散セルの一方にラテックス粒子を添加し、ラテックスの添加されたセルともう一方のセルともに、セル内での濃度勾配の形成を防止するためにマグネチックスターラで攪拌した。

ラテックス粒子を添加しなかった側のセルからある期間ごとに一定量（1 ml）の SLS 溶液のサンプルをサンプリングした。サンプリングした溶液中のラテックス粒子濃度を分光分析により測定し、クニゲルV1中の拡散現象を観測した。なお、充填密度 1.8 g/cm<sup>3</sup>の実験は平成6年度の実験の継続である。

また、充填密度 1.0 g/cm<sup>3</sup>では HTO の拡散現象を確認してからコロイドの実験を行った。

### (2) ベントナイトからの放出粒子の拡散

動力炉・核燃料開発事業団殿より借用した Through-diffusion セルを参考に、クニゲルV1の直径2 cm、厚さ5 mmの試料がセットできる簡易セル（拡散セルの体積を小さく

した形) を作成し、充填密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.2 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.8 \text{ g/cm}^3$  の試料をセットした。

ベントナイトからの放出粒子を確認するために、クニゲルV1 試料を高速中性子源炉「弥生」で 1000 ~ 1500 Wh 照射し、照射後に純水中に添加して液相中へ放出される成分の確認を行った。その結果、単純にクニゲルV1 を照射した場合、固相中および液相中では  $^{47}\text{Ca}$ 、 $^{24}\text{Na}$ 、 $^{28}\text{Al}$  が主な放射化成分であることがわかったが、これらは半減期が短く拡散元素のマーカには不適である。そこで、安定元素の Eu をクニゲルV1 試料中に添加したものを「弥生」で照射し、純水に添加した。この上澄み液を採取してポアサイズ  $0.45 \mu\text{m}$  のフィルターで濾過し、濾液をさらにポアサイズ  $2 \text{ nm}$  の限外フィルターで限外濾過してフィルター上の成分を再度純水で洗い出した溶液を Eu-粘土系コロイド粒子溶液として使用した。洗い出した溶液を再度限外濾過した場合には、ほぼ 100 % の Eu が濾過されたため、Eu は粒径  $0.45 \mu\text{m} \sim 2 \text{ nm}$  の範囲に存在すると考えられた。このコロイド溶液を拡散セルに添加して、以下 (1) と同様に拡散現象を観測した。但し、Eu 濃度は Ge 半導体検出器を用いて行った。

また、Eu-粘土系コロイドからの Eu の脱離の有無を確認するために、コロイド溶液をクニゲルV1 と接触させて、上澄み液中の Eu 濃度変化を測定した。この結果、上澄み溶液中の Eu 濃度は、6 カ月後に約 10 % 減少したことがわかった。このことは、ベントナイト中を Eu-粘土系コロイドが拡散する際には、ある程度イオンとしての拡散と重なって観測されることを示しており、拡散セル中の濃度測定だけでなく、粒径分布の確認も必要であることを示している。このため、サンプリングした溶液中の Eu の分画も予定した。

## 2. 3 結果と考察

### (1) ラテックス粒子の拡散

Stokes-Einstein 関係式から評価した粒径 40 nm のラテックス粒子の自由水中拡散係数  $D(\text{latex})$  は、 $D(\text{latex}) = 1.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  である。この時、長さ 5 mm を拡散移行するのに要する時間は 13 日である。充填密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  のクニゲル V 1 の形状因子は、HTO の拡散実験より  $FF = D(\text{クニゲル V 1})/D(\text{自由水}) = 2.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} / 2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} [3] = 0.11$  であった。従って、充填密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  の実験においてはラテックス粒子が拡散しえるものであるならば、120 日後にはラテックス粒子の拡散が観測されるはずである。充填密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  の実験ではそれ以上の期間が必要となるが、THO による拡散実験を行わなかったため形状因子が評価できておらず、このため 300 日間にわたって拡散実験を継続した。

平成 6 年度からの継続実験であった充填密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  の実験では、300 日間実験を継続した結果、ラテックス粒子の破過は観測されなかった。

一方、充填密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  の実験においては、200 日以上拡散実験を継続した結果、 $1.8 \text{ g/cm}^3$  の実験と同様にラテックス粒子の破過は観測されなかった。

ラテックス粒子は、クニゲル V 1 と共存するような pH、イオン強度条件においては表面はマイナスに帯電している。一方、クニゲル V 1 の主要構成物であるスメクタイトも表面（層間も端面も）はマイナスに帯電しているとともに、主要な共存鉱物の石英の表面もマイナスに帯電している。このため、ラテックス粒子がクニゲル V 1 の表面に単純なメカニズムで吸着し遅延することは考えにくい。むしろ、拡散移行経路として層間が支配的であるのか、あるいは粒子間が支配的であるのかは現時点では定かではないが、圧密されたクニゲル V 1 中の拡散移行経路が屈曲しているため、ラテックス粒子がフィルトレーションなどの効果によってクニゲル V 1 中に保持され、移行できなくなっているものと推測される。

## (2) ベントナイトからの放出粒子の拡散

充填密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.2 \text{ g/cm}^3$  の試料に関しては、100 日間拡散実験を継続中であり、充填密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  の試料に関しては、30 日間継続中である。

Eu-粘土系コロイド粒子の粒径分布は測定していない。粒径 40 nm 以下のコロイド粒子が存在する場合には、充填密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.2 \text{ g/cm}^3$  の試料においてコロイド粒子の破過が観測される可能性があるが、100 日経過した段階では Eu の破過は観測されておらず、コロイドとしてもイオンとしてもクニゲル V 1 中に保持されていることがわかった。充填密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  の試料に関しても、Eu の破過は観測されていない。

Eu が吸着している親コロイドは、クニゲル V 1 自体から放出されたコロイド粒子であり、このため人工バリア内のクニゲル V 1 空隙水中に存在しえるコロイド粒子であると言えることができる。このコロイド粒子が、クニゲル V 1 中を容易には拡散移行しないことが明らかとされた場合、人工バリア内のコロイドの移行は地下水中より持ち込まれる地下水コロイドを想定することになる。性能評価の対象となる地下水コロイドの粒径分布が主に 40 nm 以上であったり、コロイド表面がプラスに帯電している場合には、ベントナイトの充填密度が  $1.0 \text{ g/cm}^3$  よりも大きい状態の人工バリア内のコロイドの拡散移行は無視して良い可能性が強い。

今後は、実験を継続するとともに、コロイドあるいはイオンの Eu が破過し始めた後に、クニゲル V 1 試料をセクションングして Eu のクニゲル V 1 内の分布を測定する。これにより、もちろんイオン状の Eu の影響はあるが、コロイドがどの程度拡散移行できるかの知見も得られるものと期待される。

## 参考文献

- [1] 黒澤進、吉川英樹、油井三和、放射性廃棄物研究、Vol. 1、177 (1995).
- [2] Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A., J.Nucl.Sci.Technol., Vol. 30, 1136 (1993).
- [3] 化学工学便覧（第4版）、丸善、1982.

### 3. 金コロイドの石英への吸着挙動

#### 3. 1 序

高レベル放射性廃棄物廃棄物の地層処分の性能評価を行う場合、従来のイオンと固相との相互作用ばかりではなく、イオン-コロイド-固相の3相間の相互作用を考慮に入れた実験的研究や解析的研究の成果が反映されなければならない。これまで行われてきたコロイド共存系での研究においては、コロイド粒子は吸着しない、あるいは吸着してもマトリックス拡散をしないなどの仮定のもとで研究が行われることが多かったが、実際の固相表面におけるコロイド粒子の相互作用に関する知見は必ずしも十分とは言えない。

そこで本研究では、コロイドの岩石への吸着作用についての知見を得るとともに、将来の光学的手法による固液界面現象解明のための基礎的知見を取得するために、金コロイド分散系を用いて石英砂(海砂)への吸着挙動を、バッチ法、カラム法による実験により調べた。あわせて金コロイドの安定性も調べた。



### 3. 2 実験試料調整

アクチニドコロイドの吸着挙動を評価するにあたっては、まず試験に供するための模擬コロイドの作製が必要となる。菅野[27]によれば地下水のコロイドは粒径 50 nm 以下が支配的であると報告されていることから、本試験では、上記目的を達成するための試料として金コロイドを選定した。

金コロイドの作製手法は、数多く報告されており、文献[2]に詳しい。作製手法の違いは主として、粒径の違いや、粒径分布の違いに帰結するが、場合によってはコロイドの形状にも影響を及ぼす。本研究では、球形で、比較的均一で小さな粒径を持つコロイドが必要とされるため、Chowら[3]の手法を用いることとした。

本実験では、クエン酸ナトリウム( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )溶液を用いて塩化金酸( $\text{HAuCl}_4$ )溶液を還元し、金コロイドを得た。コロイドを作製する際には、対象とする上記の溶液に不純物が混ざっていないことが要求される。そのため、本実験に使用した溶液は、すべてミリポア純水装置(Milli-RO5 plus)およびミリポア超純水装置(Milli-Q plus)より精製された超純水を用いた。また、実験に使用した器具はすべて、0.1N硝酸溶液に3時間浸した後、上記の純水装置より精製された純水で3回洗浄した上、超純水装置により精製された超純水で2回洗浄した。

金コロイドの大きさは、 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ の濃度および温度によって大きく異なってくる。本研究では、 $50^\circ\text{C}$ において900mlの $2.4 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{HAuCl}_4$ に5mlの0.295M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ を加えて行なった。この条件で行なった場合、粒径20nm近くの一様な大きさのコロイドを得ることができる[2][3]。

$\text{HAuCl}_4$ に $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ を加えると、塩化金酸の黄金色が直ちに消え、無色透明の液体となる。続いて不透明な黒から、紫、青そして最後には赤(ワインレッド)となる。図3-1に、その様子を模式的に記した。また吸光度の変化を実測した結果を図3-2に示す。

このような溶液(コロイド分散系)の色の変化は、金コロイドの粒子の大きさの変化によって起こるものである。したがって、金コロイドの粒子の安定性は、その分散系の

吸光波長を経時的に調べることでおおむね把握することができる。さらに、コロイド分散系の吸収ピーク波長と、コロイド粒子の大きさの関係は、Mieによって理論曲線が与えられている[4]。Chowらは、この理論曲線と実験データとの比較を行ない、おおむね一致を見た[3]。図3-3に、Mieの理論曲線と実データの比較を記した。本研究においても、コロイド分散系の吸光波長を測定することで、図3-3の理論曲線を元に、金コロイドの粒径を知ることができる。

試験に供した石英砂(海砂)は、米山薬品によって提供されたもので、20~30meshのものである。これは、粒径にして約500 $\mu\text{m}$ ~700 $\mu\text{m}$ に相当する。石英砂は、 $1.0 \times 10^{-4}\text{N}$ の $\text{HNO}_3$ 溶液によって3回洗浄した後、 $1.0 \times 10^{-4}\text{N}$   $\text{HNO}_3$ 溶液に16~20時間浸漬し、さらにその後超純水で3回洗浄したものを試験に供した。

本研究で作成した金コロイド分散系について、その安定性を調べた。図3-4~6は、金コロイドの安定性を実験的に測定した結果である。上で述べた方法で作製した金コロイドに、塩酸(HCl)か水酸化ナトリウム(NaOH)溶液を加えてpHを調整し、塩化ナトリウム(NaCl)を加えてイオン強度を調整して、任意のpHおよびイオン強度とした。pHはORIONのpHメーター(Model 720A)を用いて測定し、イオン強度は計算により求めた。pH、イオン強度の他に、異なるコロイド濃度における安定性についても調べるために、作成したコロイド分散溶液を超純水で希釈した。金コロイドの大きさは、 $\text{HAuCl}_4$ の初期濃度を変えると変化してしまう。したがって、同じ大きさで、異なる濃度のコロイド分散系を得るためには、コロイドを精製した後に、水で希釈する必要がある。コロイドの大きさは水で希釈しても変化しないことが知られている[5]。

このようにして、コロイド分散系の吸光ピークを、溶液状態を色々と変化させながら測定し、その安定性を調べた。これらのグラフを比較すると、金コロイドの安定性は、イオン強度やコロイド分散濃度には大きくよらず、pHには大きく依存することが分かる。これは、pHの変化はゼータ電位の変化に起因するからである。

### 3. 3 バッチ実験方法と結果

バッチ実験の手順を図3-7に示す。

実験はすべて、雰囲気制御は行わず、大気開放系で行った。パイレックスチューブに石英砂1.00gを採った。その中に前節において説明した手法でpHの調整を行なった金コロイド分散系を加え、恒温振盪器において温度を一定に保ちながら、振盪した。振盪後、液相のpHを測定し、遠心分離(3000G, 30分)により固液を分離した後、上澄み液中の元素濃度を分光器(島津製作所 UV3100PC)により測定した。濃度分析に先立ち、検量線を作成し、それに基づいて濃度評価を行なった。また、吸着実験と同一条件で固相を入れないブランク試験も行ない、沈澱量、および壁への吸着量を評価し、必要に応じて吸着量から差し引く補正を行なった。

本研究では、Ryanら[6]と同様の評価手法を用いることとし、コロイドのprimary minimumにおける濃度 $C_{min}(gm^{-3})$ を、吸着の評価量とした。ここで、体積( $m^3$ )は、石英の表面積( $m^2$ )とコロイドの直径(m)の積として求められ、石英表面をコロイドが単層で覆った場合の占有体積を表す。実験は、温度、時間およびpHをパラメータとして行なった。

まず、pHおよび温度をパラメータとして行なった実験結果(振盪時間、1週間)を図3-8および図3-9に示す。

本研究において示される実験結果は、pHが高い場合、金コロイドと石英の間には急速に物理吸着の影響が現れることを示していると考えられる。吸着の時間依存性を調べると、図3-10に30℃の時、図3-11に50℃の時のバッチ実験結果を示す。同じpHでは温度が50℃の方が吸着量が多く、さらに30℃では吸着量は時間に対して全く依存性がなく、瞬時に吸着がおきていると見られるのに対し、50℃では吸着速度が遅い。これは、50℃では化学吸着が起こり、活性化エネルギーを要することによると考えられる。バッチ実験の結果より示されたことは、金コロイドと石英の界面での相互作用が、DLVO理論[7]で説明されるような物理的な引力、斥力のみではなく、化学的結合力的によっても大きく影響され、物理吸着のみを考慮したものに較べて、吸着量が数倍以上にも

変わってくることである。高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価解析にあたって、現在アクチニドコロイドの亀裂媒体内の吸着も検討に加える方向にあるが、数学的なモデルによる物理的相互作用のみを対象とした解析だけではなく、模擬物質に依らない実測による化学的データを解析に加える必要があることが、本研究により示された。さらに、地層処分の対象となる地下数キロの岩盤中においては、地温が高いことも予測され、温度の影響についても検討に加える必要がある。

### 3. 4 カラム実験方法と結果

本研究では、吸着実験としてカラム実験も行なった。図3-12にカラム実験の模式図を示す。

内径2 cm、長さ20 cmの円柱形のカラム内に市販されている培養土(粒径1~3.5mm)を詰め、その上から金コロイド分散溶液を流し込み、カラム下部より流出する溶液の特性を調べた。培養土は実験前に、メッシュにかけて、粒径1mm以下の粒子を除去した。そして、 $1.0 \times 10^{-4} \text{N}$ の硝酸溶液で洗浄し、さらに純水で3回洗浄した。実験は、コロイドの大きさ、およびコロイドの濃度を変えて行なった。そして、カラムを移行する前後でコロイド分散溶液の安定性がどのように変化するかを調べた。表3-1に結果を示す。

コロイド安定性の試験は、安定・不安定の基準が難しい。本研究では、分光器を用いて吸光ピークを測定し、小さな吸収ピークの変化からも凝集の傾向をとらえ、沈澱が開始するまで分散溶液を無塵環境下で保管した。

表3-1を見ると、粒子の大きさが同じ場合、コロイドの濃度の高い方が凝集しやすいことが示されている。コロイドの一部はカラムを移行することによって、土壤に吸着する。しかし、カラム内の移行によって凝集した、濃度の高いコロイド分散系も、凝集したコロイドがカラム下部より流出していることから、凝集の原因は吸着ではなく、イオン強度の変化にあると考えられる。コロイドの濃度が高い方が凝集しやすいのは、粒子が多い方が、コロイド・コロイド間のホモ凝集のみを考えた場合でも、粒子間距離が小さいため凝集が起こりやすいことが考えられる。ヘテロ凝集も同様の理由で、粒子が多い方が起こりやすいと考えられる。カラムを移行中に起こる凝集は、主としてヘテロ凝集によると考えられる。コロイド濃度が高い試料の、カラム移行前後の吸光スペクトルの変化を図3-13に示す。カラムを移行した直後から吸光ピークが消失し、散乱によりバックグラウンドが高くなっているが、それも4時間経過すると黒色沈澱として沈澱し、液相側は無色透明な液体となる。

一方、コロイドの濃度が同じでも、コロイドの大きさが異なると、凝集速度は異なり、

粒径の大きい方が速い。これは、同じ手法で作られた金コロイドについて、そのコロイドが安定に存在し得る粒径は、ほぼ同じであることから、粒径が大きいコロイドの方が不安定であり、従って凝集しやすいということに起因すると考えられる。さらに、大きいコロイドの方がヘテロ凝集による凝集が起こりやすい。図3-14に、コロイド粒子が大きい場合のカラム実験前後の吸収スペクトルの変化を示す。金コロイドのピークが減少し、カラム内の土に吸着した様子が現れている。コロイド粒径がカラム内の移行によって成長している様子も吸収ピークの移動から観測される。

土壌を移行するコロイド分散溶液の一部は、土壌そのものに吸着するものと考えられる。その際には粒径が大きいほど吸着しやすいと考えられる。吸着せずに移行したコロイドも、コロイド自体に他のイオンやコロイドが吸着し、粒径が大きくなっているものと考えられる。その結果、分散溶液の色が変化する。

### 3. 5 結論

本研究では、コロイドの岩石への吸着作用についての知見を得るために、金コロイド分散系を用いて石英砂(海砂)への吸着挙動を、バッチ法、カラム法による実験による実験により調べた。バッチ実験の結果、温度が低いと、pHが高い方が吸着量が少ないが、温度が高いと、pHが低い方が吸着量が少ないことが分かった。その理由は、常温以上の領域においては、pHの高い領域において化学吸着の影響が顕著に現れ、吸着量が急速に増加することによる。カラム実験の結果、コロイド分散溶液をカラム内の土壤の中を移行させると、土壤に吸着すると同時に粒径が成長し、ヘテロ凝集することが実験的に確認された。

## 参考文献

- [1] 菅野卓治: 日本原子力学会誌, 36, 279, (1994).
- [2] J.Turkevich *et al.*: Trans.Faraday Soc.11, 55, (1991).
- [3] M.K.Chow and C.F.Zukoski: J.Colloid Interface Sci., 165, 97, (1994).
- [4] G.Mie: Ann. Phys., 25, 377, (1908).
- [5] K.Kim *et al.*: J. Colloid Interface Sci., 166, 462, (1994).
- [6] J.N.Ryan and P.M.Gschwend: J. Colloid Interface Sci., 164, 21, (1994).
- [7] E.J.W.Verway and J.Th.G.Overbeek: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, (1948).



表3-1 カラム実験の前後における金コロイドの安定性

$$\frac{\text{上段:溶液のpH}}{\text{下段:吸収ピーク}}$$

	移行前	移行直後	3日後	7日後	10日後
蒸留水	6.18	6.02	6.10	6.05	6.15
	—	—	—	—	—
コロイド 大・薄	6.73	7.27	7.33	7.50	7.52
	526.2	526.5	527.0	527.5	—
コロイド 小・薄	4.10	6.79	6.76	6.72	6.73
	523.0	523.2	523.5	523.1	523.8
コロイド 小・濃	3.58	7.31	7.47	7.62	7.77
	523.0	—	—	—	—

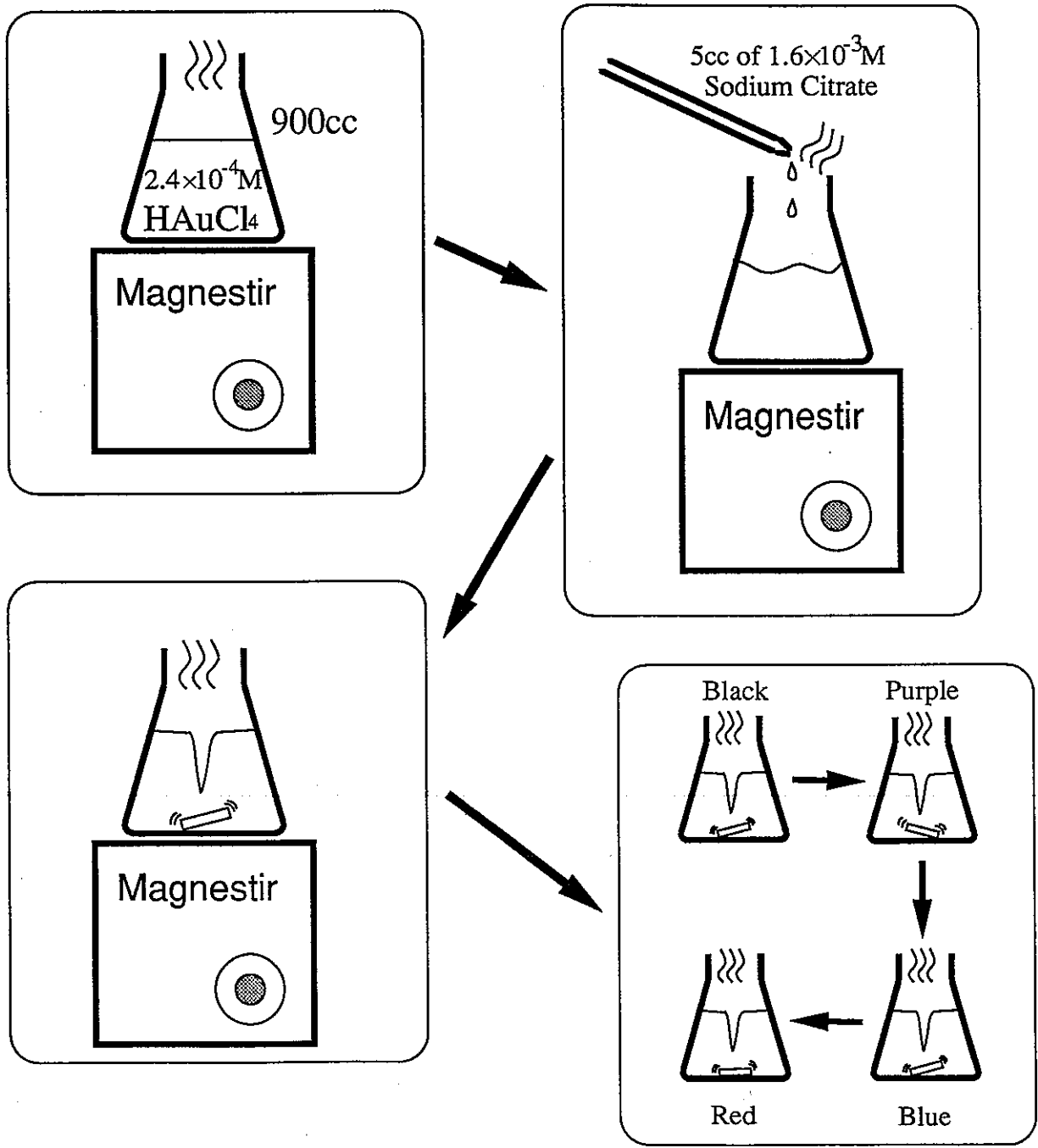


図3-1 金コロイド作成方法

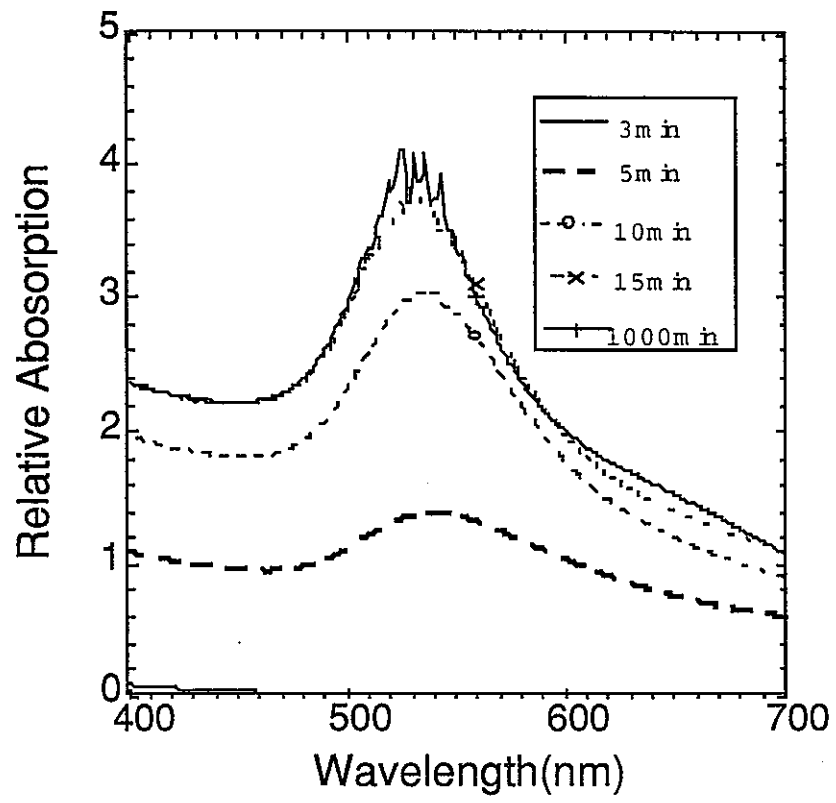


図3-2 金コロイドのスペクトル

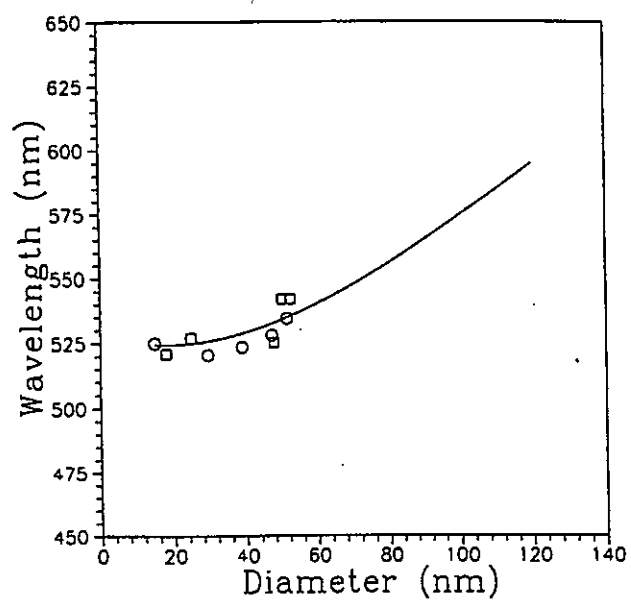


図3-3 Mie理論による粒径とスペクトル吸収波長

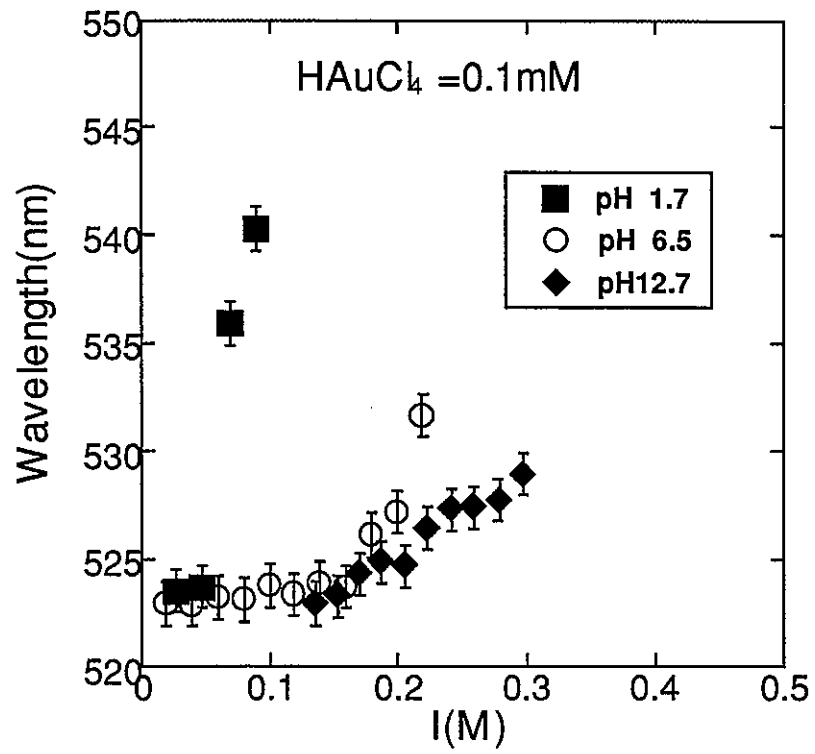


図3-4 金コロイドの安定性 (HAuCl<sub>4</sub> = 0.1 mM)

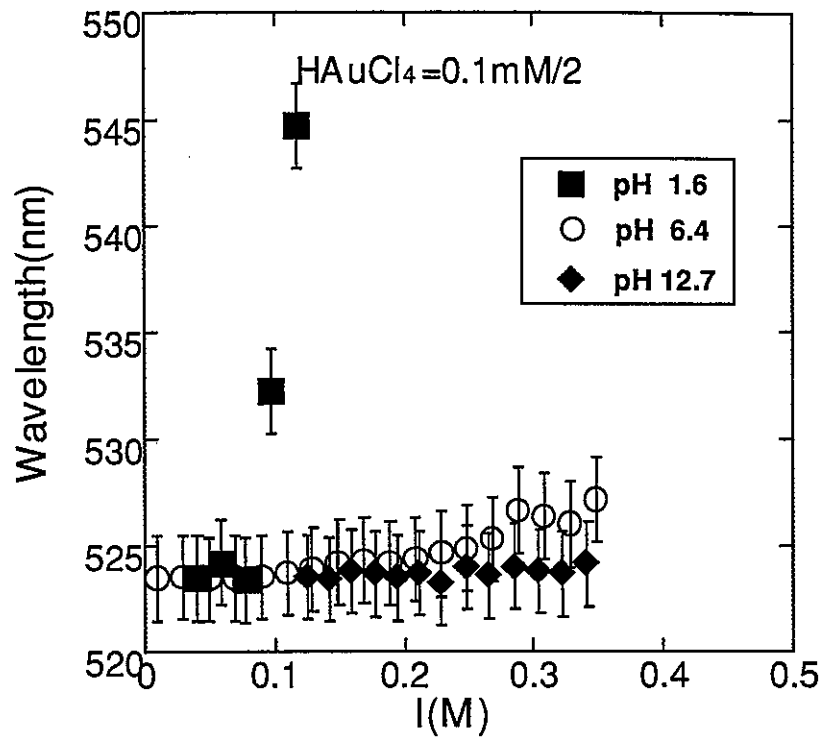


図 3-5 金コロイドの安定性 (HAuCl<sub>4</sub> = 0.05 mM)

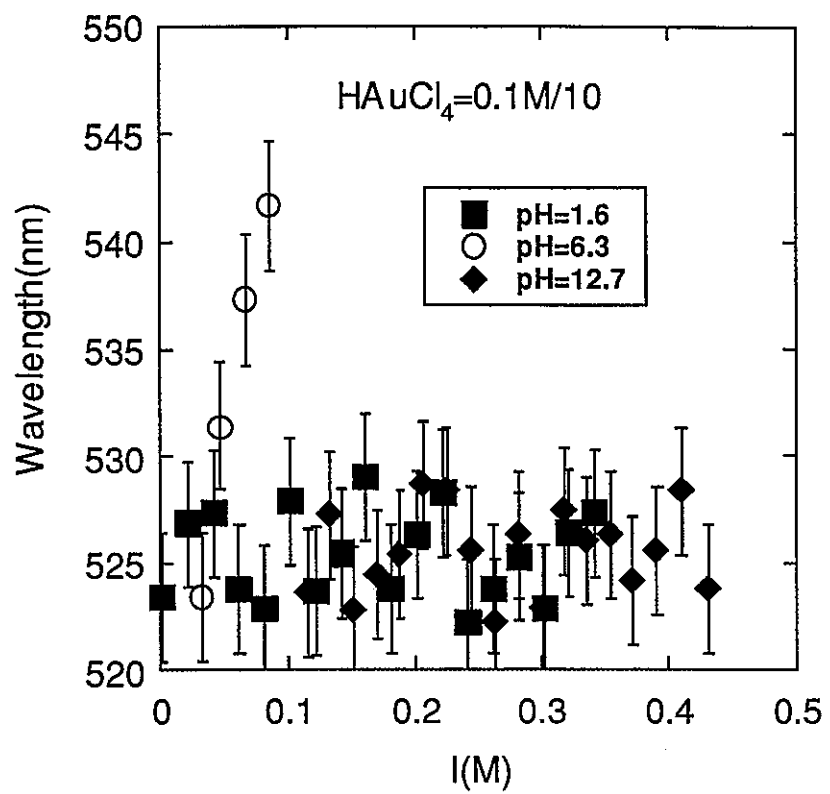


図3-6 金コロイドの安定性 (HAuCl<sub>4</sub> = 0.01 mM)

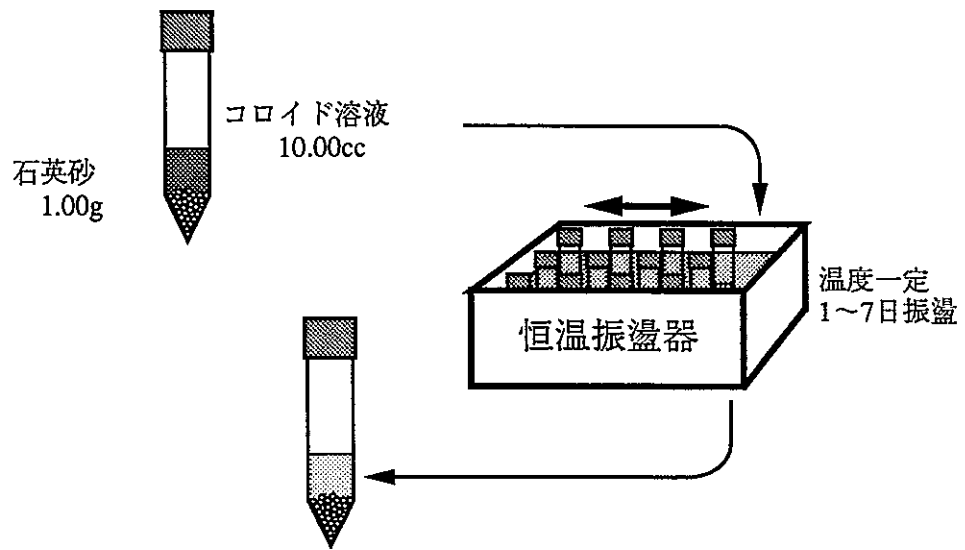


図3-7 金コロイド吸着バッチ実験方法



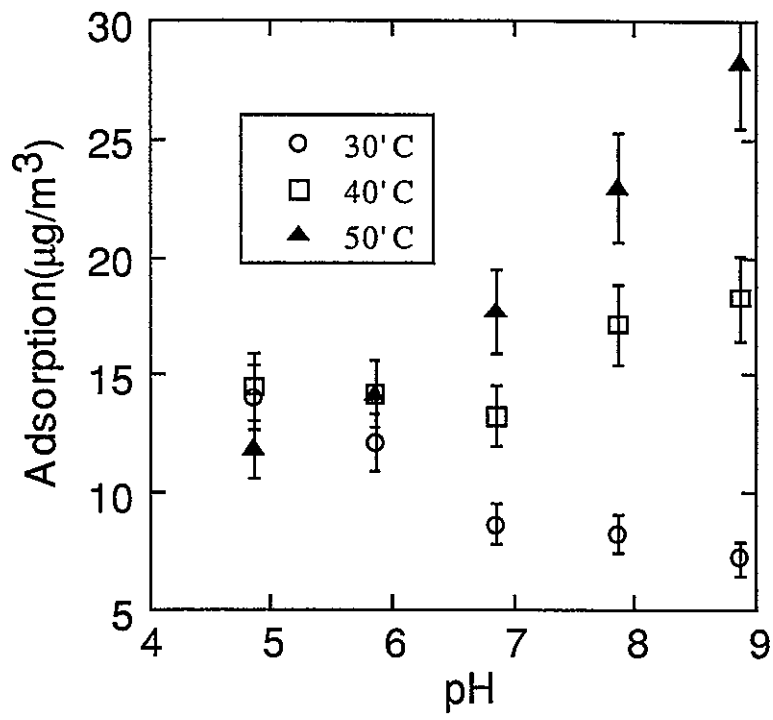


図3-8 金コロイド吸着量のpH依存性

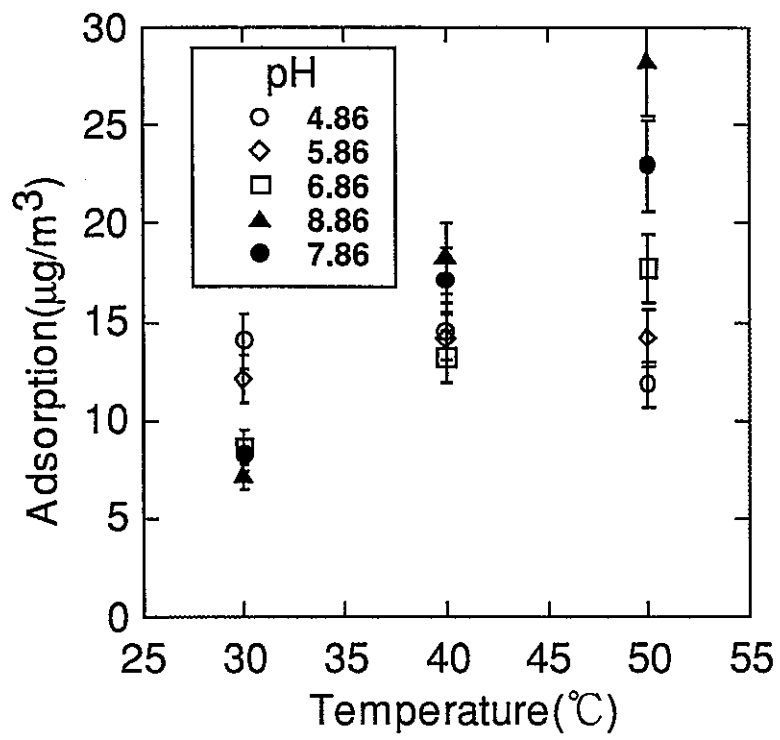


図3-9 金コロイド吸着量の温度依存性

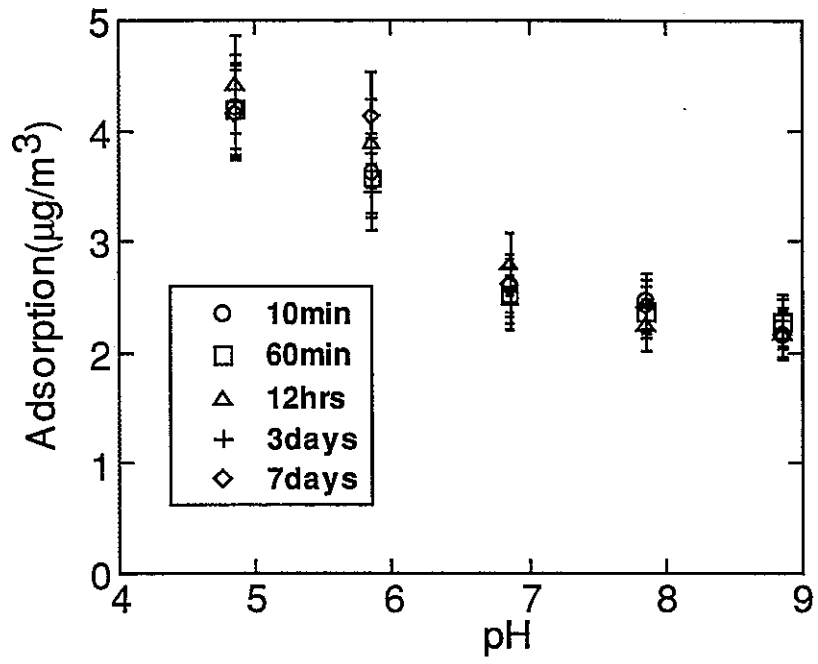


図3-10 金コロイド吸着のkinetics (30 °C)

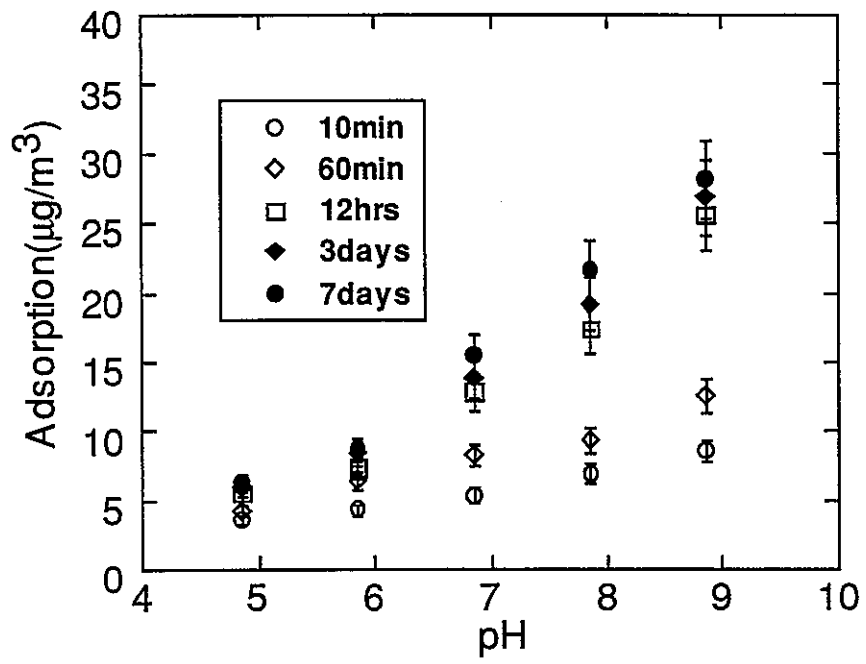


図3-1-1 金コロイド吸着のkinetics (50 °C)

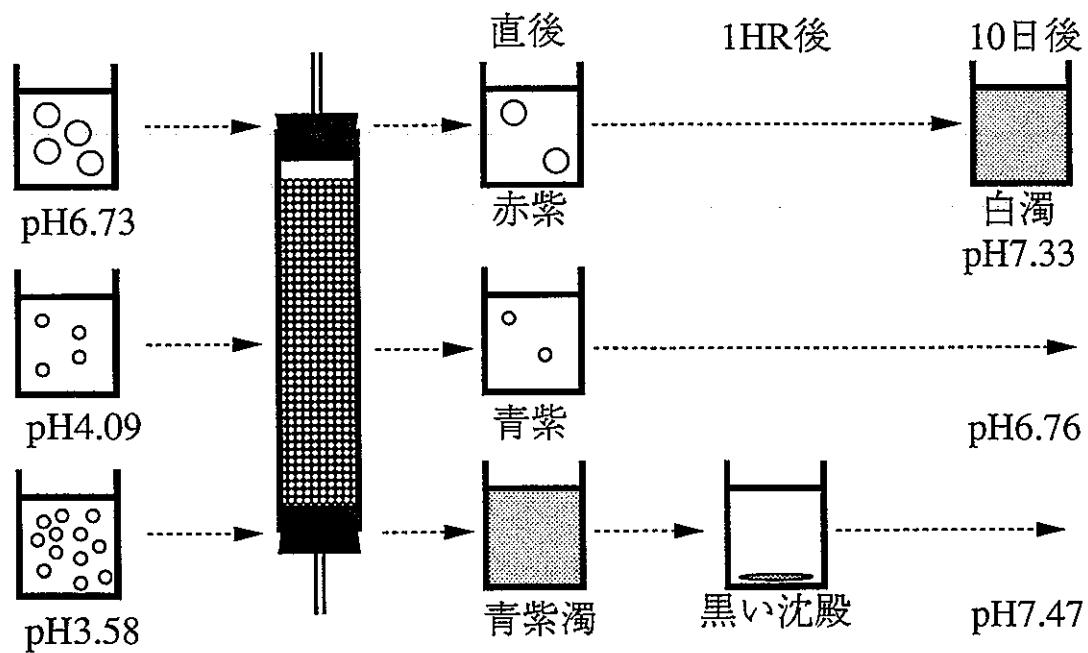
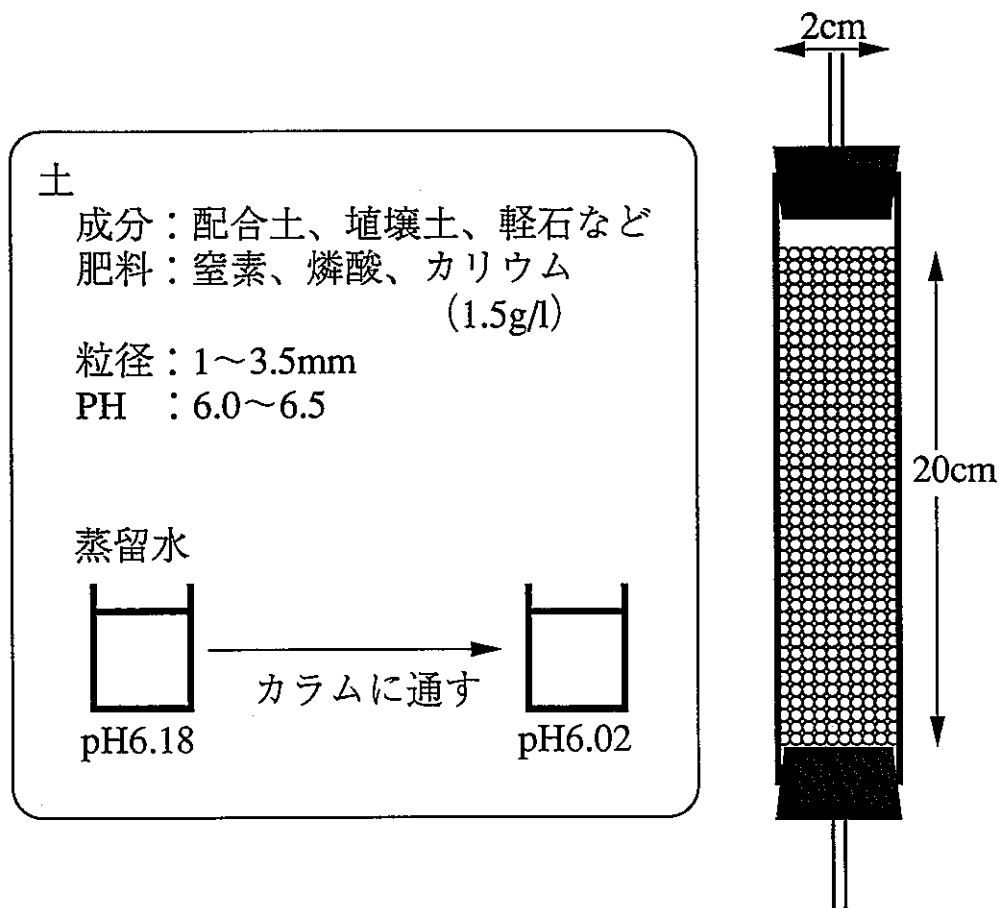


図3-12 カラム実験方法

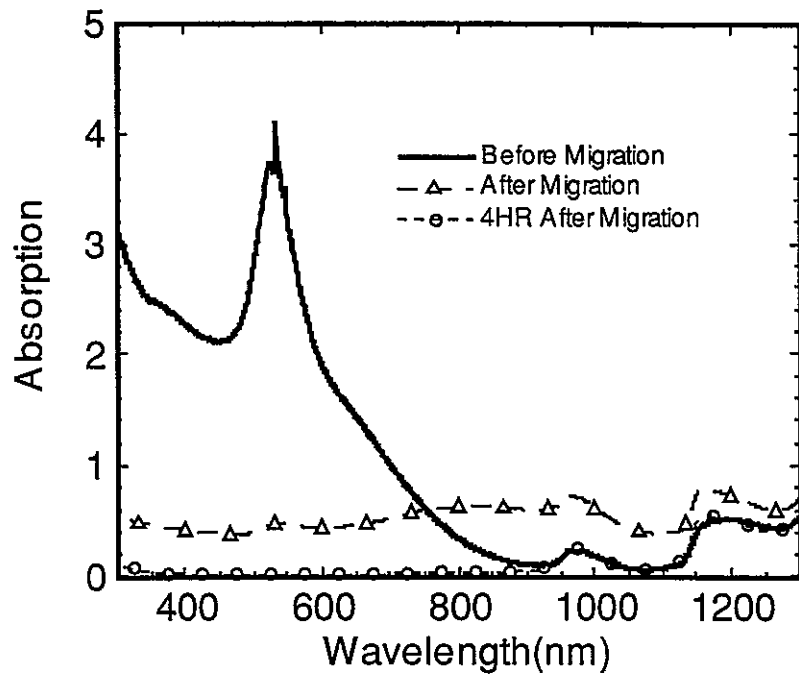


図3-13 カラム実験前後の金コロイドの吸収スペクトル (小粒径)

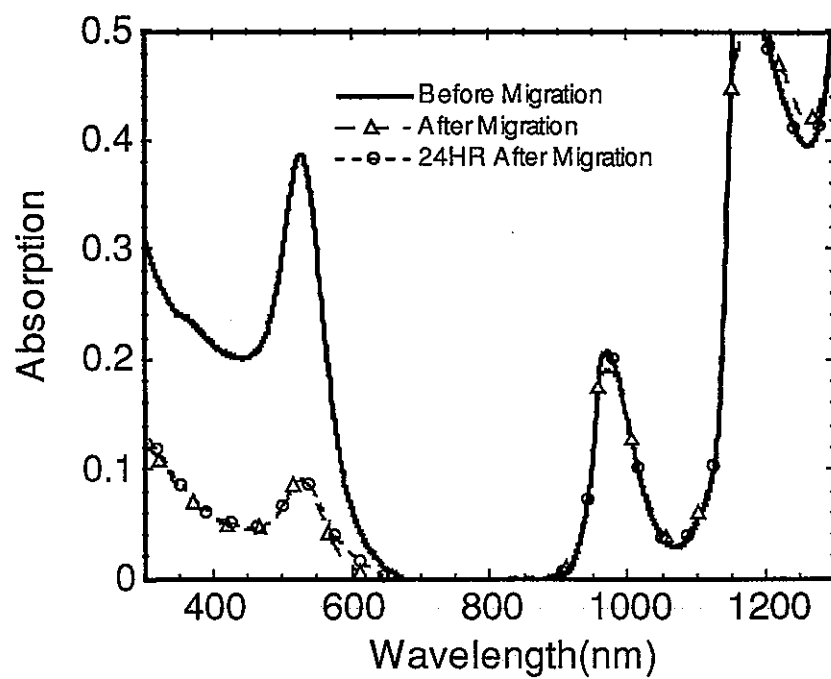


図3-14 カラム実験前後の金コロイドの吸収スペクトル (大粒径)

## 4. 固液界面現象への光学的手法の適用

### 4. 1 序

これまで行われてきた地層処分の安全評価に関する研究の大部分は、地下水中に溶解した放射性元素が、人工バリア構成材（オーバーパックの腐食生成物や緩衝材など）あるいは天然バリアである地層中の岩石や鉱物と接触することで、その中のどれだけの割合が緩衝材や岩石・鉱物などに吸着するかをマクロ量の変化として捉え、吸着割合あるいは吸着分配比という形で定量化するものであった。また実験を通して得られた吸着割合や吸着分配比に対しては、マクロな観点から系全体を平均化して熱力学的・平衡論的に取り扱うイオン交換反応モデルや表面錯体反応モデルが適用されてきた。

しかし近年、例えば人工バリアに注目すれば、以下のような地層処分に特異的な環境条件ゆえ、これまでの熱力学的・平衡論的取り扱いでは人工バリア緩衝材の有力候補材であるベントナイトと放射性元素との相互作用に関して、正確な現象の解釈や将来予測ができない可能性が考えられるようになってきた。つまり、(i) 溶存元素イオンはベントナイト層間において相互作用すると考えられるが、ベントナイト層間（約9Å）には水分子は高々3層しか存在し得ない。そのような超微細構造内での挙動が、連続媒体を前提として構築されている現在の熱力学的・平衡論的取り扱いで正確に解釈できるかどうか疑問である、(ii) ベントナイトは深部地層中において高圧密状態で使用されるため固液比が非常に大きい系である。このような高固液比条件では溶存元素イオンと固体表面との相互作用が極めて大きくなるが、現在の熱力学的・平衡論的取り扱いでは希薄溶液系が基本となっており固体との相互作用が必ずしも十分に考慮されていない、(iii) ベントナイトの主要構成鉱物であるスメクタイトからは陽イオン、陰イオンが溶出するため高イオン強度条件となる一方、スメクタイトの高いイオン交換能が微細空隙内の層間水の化学状態を大きく左右する、などである。また、天然バリアにおいてもバリアを構成



する岩石・鉱物中に、酸化還元反応に寄与する元素（Fe(II)やMnO<sub>2</sub>など）が含まれている場合には、バルクの地下水化学条件から予測される酸化状態とは異なった酸化還元反応を伴う吸着現象が観測されている。このほか、核種が吸着したのち鉱物中へ取り込まれたり、共存する地下水コロイド表面に吸着して擬似コロイドを形成する現象、沈殿し時間とともにアモルファス構造から結晶構造へと変化する現象なども核種移行挙動予測のためには解明すべき重要な研究課題である。

これらの挙動は、地下水と岩石・鉱物・ベントナイトなどの固相との間の固液界面において生じる化学現象である。地下環境中における核種の化学挙動を解明し、それを定量的に予測するためには、マクロな現象理解だけにとどまらず、ミクロな観点から固液界面現象を理解する必要があると考えられる。

固液界面現象をミクロな観点から研究する手法としては、電気化学走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡による直接観察や、広域X線吸収微細構造解析法、X線吸収端微細構造解析法、赤外分光法、ラマン分光法、光音響分光法など光学的手法による平均的なミクロ現象の観察などが挙げられる。

本研究は、光学的手法による固液界面現象の測定を行い、イオンやコロイドが固相表面とどのような吸着構造、電子構造をして相互作用を起こしているかというメカニズムを解明することを目的としている。そこで本年度は、このための準備として、レーザラマン分光法とレーザ誘起光音響分光法により固液界面現象が測定できるかどうかの検討を行った。

## 4. 2 検討方針と結果

### (1) レーザラマン分光

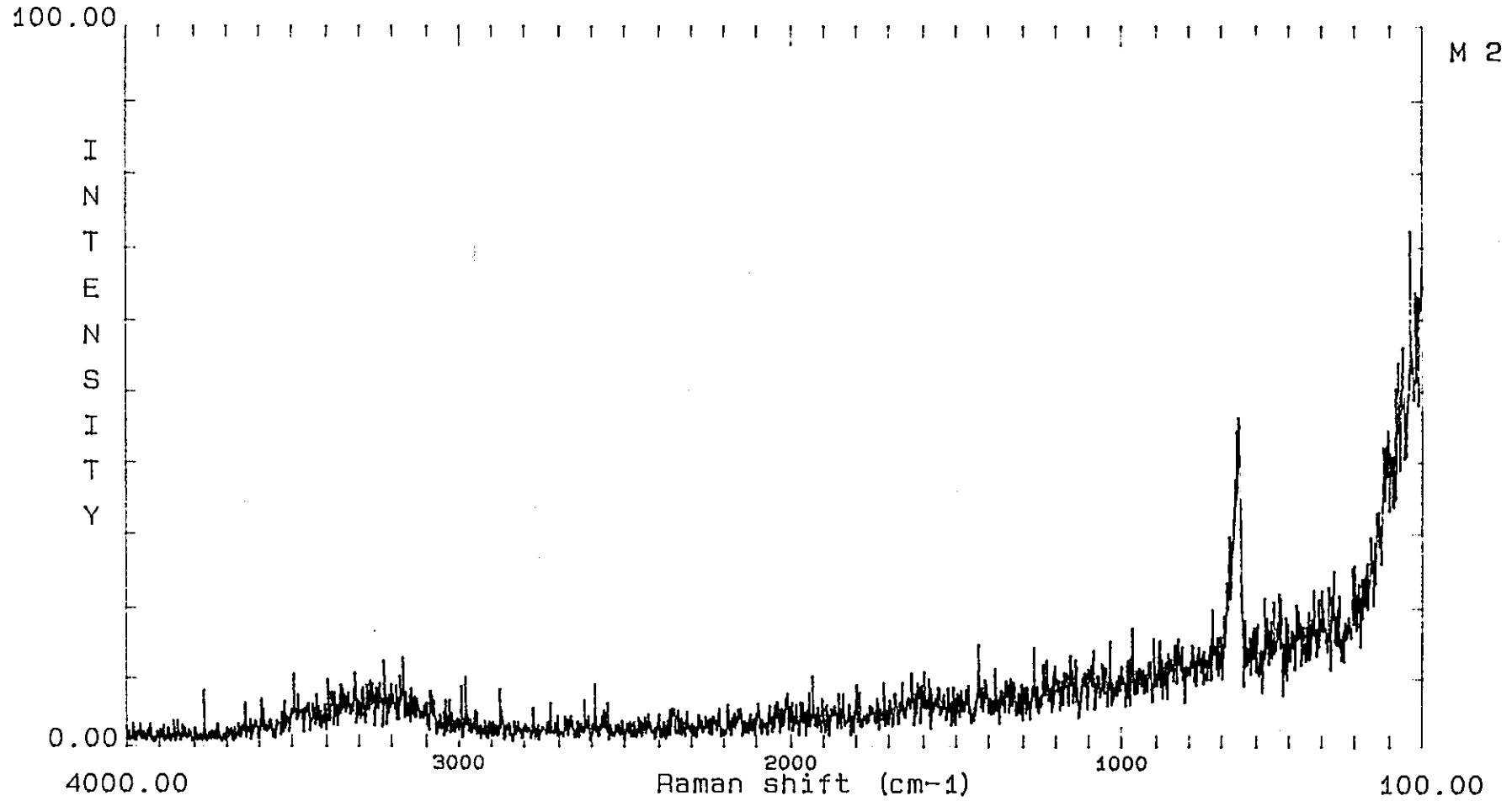
地層中の主要な構成鉱物である石英は赤外域に強い吸収を示す反面、ラマンスペクトルにはほとんど特性バンドを示さない。従って、ラマンスペクトルを観測することによって、石英表面の固液界面における化学結合や性質を直接明らかにすることができる。

本研究では、第3章で作成しその吸着挙動をマクロな観点から観察した金コロイドについて、石英表面における吸着挙動がレーザラマン分光法で観測できないかどうかを検討した。ラマン分光装置は、電力中央研究所殿が所有するNR-1800（日本分光）を用いた。図4-1に溶液中の金コロイドに対するラマンスペクトルを、また図4-2に石英表面にレーザを照射させた時のラマンスペクトルを示す。ともに $500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ のラマンシフト領域に金コロイド起源と考えられるピークが観測されている。図4-1の $3200 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ のピークは水によるピークであり、図4-2に見られないのはレーザの行路長の違いによるものではないかと推測する。図4-1には大きなレイリー散乱線が見られているが図4-2には観測されず、また金コロイドのピークもピーク高さやシフト量にも若干の違いが見られるようである。実験は1回だけであり、必ずしも固液界面測定に適した形で行ったものではないため、この2つのスペクトルから議論はできないが、ラマン分光により固液界面現象に関する知見が得られる可能性があるかと判断され、今後照射部の設計を含めて研究の発展を図らねばならない。

### (2) レーザ誘起光音響分光法

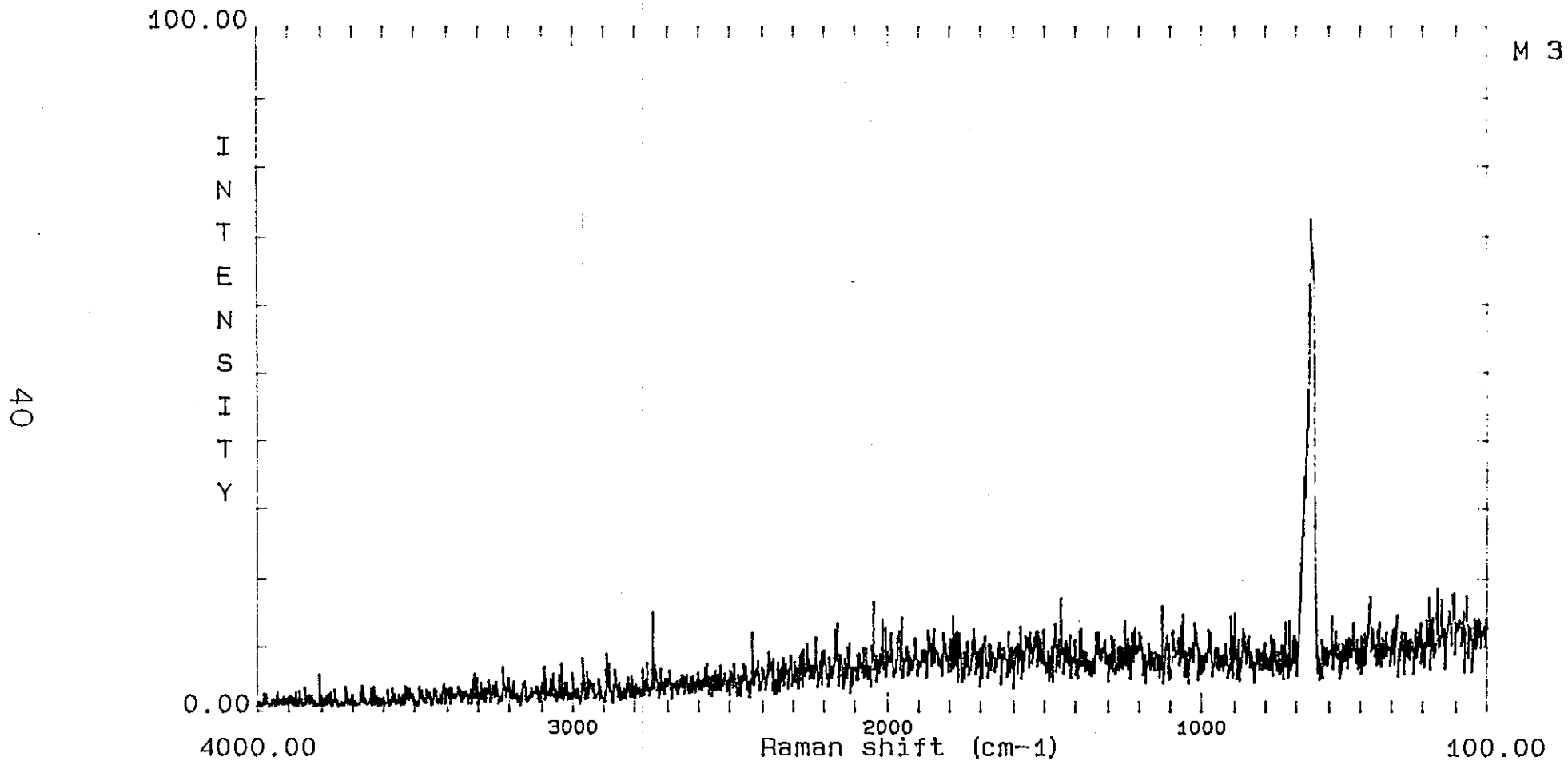
レーザ誘起光音響分光により固液界面現象を測定するために、現在そのシステムの作成を行っているところである。まずシステムを構成するために、レーザにはArイオンレーザを用い、Arイオンレーザの波長域に吸収を有する $\text{Nd}^{3+}$ 溶液と金コロイド溶液を用いて濃度と音響信号強度の比例関係を求めているところである。現在、S/N比の向上を図る方法を検討しているところであり、具体的な光音響信号の取得には至っていない。

今後の方針としては、まず  $\text{Nd}^{3+}$  溶液と金コロイド溶液を用い溶液系での光音響信号の取得をもってシステムの大筋の完成と考え、その後、ランタニドイオンやコロイドを固相に吸着させた系と固相のない系との信号の強度や波長、形状の違いを細かく検討して、固液界面現象に関する知見を取得することを考えている。



Date	Filename	Ent. slit	600 um
95-07-17	Sample name	Sensitivity	1.0 (nA/FS) x 1
Operator	Laser	Scan speed	300.0 cm-1/min
	Monochromator	Accumulations	3
			514.54 nm
			F.single

図4-1 金コロイド溶液のラマンスペクトル



Date	Filename	Ent. slit	600	um
95-07-17	Sample name	Sensitivity	1.0	(nA/FS) x 1
Operator	Laser	Scan speed	300.0	cm-1/min
	Monochromator	F.single	3	

図 4 - 2 石英固相共存下での金コロイド溶液のラマンスペクトル