

分置01

PNC ZJ 1602 97-001

限定資料

ニアフィールドにおけるアクチニドコロイドの移行に関する研究（Ⅱ）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

| 技 術 資 料 | | |
|---|-------------|---------|
| 開示区分 | レポ ー ト No. | 受 領 日 |
| Σ | J160297-001 | 9.4.28. |
| 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 | | |

1997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
鈴木研究室

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)

〒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

ニアフィールドにおけるアクチニドコロイドの移行に関する研究 (II)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1997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
鈴木研究室

ニアフィールドにおけるアクチニドコロイドの移行に関する研究(II)

鈴木篤之^{*}、長崎晋也^{*}

要 旨

日本産出の分散モンモリロナイト微粒子への Am^{3+} ならびにランタニドイオン (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) の吸着特性を測定した。吸着比の Na^+ 濃度依存性より、 Na^+ と Am^{3+} あるいは Ln^{3+} との吸着反応の化学両論関係は、イオン交換反応の理論と同様に 1:3 であることがわかった。また、吸着は水和自由エネルギーにより整理できることがわかった。 Na^+ と Ca^{2+} による吸着反応への競争の影響を検討し、選択係数ならびに Langmuir 型吸着等温線により議論した。

$\text{Am}(\text{III})$ および $\text{Np}(\text{V})$ の移行挙動をカラム実験により測定し、カオリナイトコロイド粒子との擬似コロイド形成による影響を検討した。カオリナイトコロイド粒子が移行可能な化学条件では、 Am も Np もともにある割合の成分がトリチウム水の移行速度と同程度の速度で移行することがわかった。また、コロイドの吸着・脱着挙動は、ファンデルワールスポテンシャルと電気二重層ポテンシャルを考慮することで予測できる可能性が示された。

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：080D0140

事業団担当部課室および担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ 原 啓二

※：東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

MIGRATION BEHAVIOR OF ACTINIDE COLOIDS IN NEAR-FIELD

Atsuyuki Suzuki[※]
Shinya Nagasaki[※]

Abstract

The affinity of the finely dispersed montmorillonite particles, which originate from Japan, for trace amounts of Am^{3+} and lanthanide ions (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) was investigated. It was found, from the dependency of sorption distribution ratio on Na^+ concentration, that the sorption reaction stoichiometry of Na^+ for Am^{3+} and Ln^{3+} was 1:3, which is close to the theoretical value for ion-exchange process in Na-montmorillonite - Am^{3+} / Ln^{3+} system. We found that the sorption distribution ratio of each ion depends on its hydration free energy in the high Na^+ concentration region. The competition for sorption sites with Na^+ and Ca^{2+} was studied and the sorption behavior was also discussed by selectivity coefficient and Langmuir isotherm.

Furthermore, we observed the migration of Am(III) and Np(V) by column experiments and studied the influence of actinide-kaolinite pseudocolloid generation on actinide migration. Under the chemical conditions where kaolinite colloids can migrate, the flow velocity of pseudocolloids of Am(III) and Np(V) is found to be comparable to or faster than that of HTO. The dependency of colloid sorption / desorption on pH and ionic strength is predicted by taking into account the van der Waals potential and the double layer potential.

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

PNC Liaison : Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project, Keiji Hara

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

目次

| | |
|--|----|
| 第1章 緒言 | 1 |
| 1-1 序 | 1 |
| 1-2 研究の目的 | 2 |
| 1-3 研究内容 | 3 |
| 1-4 研究スケジュール | 3 |
| 第2章 モンモリロナイト微粒子へのアメリカシウム、 ランタニドの吸着挙動 | 5 |
| 2-1 序 | 5 |
| 2-2 実験方法 | 8 |
| 2-2-1 試薬 | 8 |
| 2-2-2 吸着特性 | 9 |
| 2-2-3 ランタニドの吸着特性に及ぼす Na^+ と Ca^{2+} の影響 | 11 |
| 2-3 結果と考察 | 11 |
| 2-3-1 吸着特性 | 11 |
| 2-3-2 ランタニドの吸着特性に及ぼす Na^+ と Ca^{2+} の影響 | 14 |
| 2-4 結論 | 18 |
| 参考文献 | 19 |
| 図表 | 21 |
| 第3章 アクチニド移行におよぼすカオリナイト コロイド粒子の影響 | 32 |
| 3-1 序 | 32 |
| 3-2 実験方法 | 33 |
| 3-2-1 カオリナイトコロイド粒子の吸着/脱着 | 33 |
| 3-2-2 カオリナイトコロイド粒子共存系に おける Am(III) ならびに Np(V) の移行 挙動 | 35 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3-3 | 結果と考察 | 36 |
| 3-3-1 | カオリナイトコロイド粒子の吸着／脱着 | 36 |
| 3-3-2 | カオリナイトコロイド粒子共存系に おける Am(III) ならびに Np(V) の移行 挙動 | 40 |
| 3-4 | 結論 | 42 |
| | 参考文献 | 44 |
| | 図表 | 45 |

第1章 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実施するためには、人工バリアならびに天然バリアにおけるアクチノイド元素の地球化学的挙動を解明する必要がある。最近の地層処分システムの性能評価研究の結果では、ホウケイ酸ガラスによる固化体、炭素鋼オーバーパック、ベントナイトで満たされた緩衝材などから構成される多重の人工バリアシステムの外側境界において、放射線の毒性は年摂取限度を下回り、人工バリアを取り囲む母岩（天然バリア）へのほとんど全ての放射性核種の放出が抑制されることや、少なくとも100メートル程度の厚みの母岩であれば、放射性核種の減衰が期待でき、生物圏への放射線的影响は十分に低く抑えることができることになっている。

このような性能評価研究において、現時点ではまだコロイドの影響に関する評価は組み込まれていない。地下水中でコロイドが形成された場合、核種の移行距離がイオン種として評価したときに比べて大きくなる場合があることや、溶解度が熱力学的な予測よりも高くなることなどが報告されるようになり、コロイドの形成とその移行挙動の解明の重要性が認識されるようになってきた。

昨年度の委託研究において、人工バリア緩衝材の有力な候補材であるベントナイトが、処分場建設時に形成される掘削影響領域内に膨潤・侵入したときの影響を評価した。このような掘削影響領域においては、これまで想定されている岩盤母岩中の亀裂開口幅よりも大きな開口幅の亀裂が生じている可能性があり、従って、地下水コロイド（ベントナイトを構成する主成分のモンモリロナイトや同じ粘土鉱物のカオリナイトは無機系地下水コロイドの1種である）が侵入し放射性核種とともに移行する可能性が考えられる。

また、侵入したベントナイト自体からもコロイド粒径の粒子が放出されることから、放射性核種がそれと結合し擬似コロイドとして移行するシナリオも考えられる。

これらのことから、粘土系コロイド粒子と放射性核種とくに高い電荷を有するアクチニド核種との相互作用、ならびに相互作用を通して形成されたアクチニド擬似コロイドの移行挙動を解明することは、ニアフィールドとその極近傍、およびファーフィールド全体を通してのアクチニド核種移行挙動を理解する上で重要な研究課題であると位置付けられる。

1-2 研究の目的

ベントナイト、とくにその主成分であるモンモリロナイトから放出されるコロイド粒子とアクチニド核種（本研究では Am(III) ならびにその模擬物質としてランタニド(III) を使用）との相互作用を実験的に検討して、3価のアクチニド（ランタニド）核種を保持するモンモリロナイト擬似コロイド粒子形成メカニズムを明らかとするとともに、その整理方法に関する知見を得ることを目的とした。

また、カオリナイトコロイド粒子が共存することによるアクチニド核種（本研究では Am(III) ならびに Np(V) を使用）の移行挙動への影響を、カラム実験により明らかにするとともに、DLVO 理論がその移行挙動の予測にどこまで適用可能であるかの検討を行うことを目的とした。

1-3 研究内容

本研究の研究内容は以下の通りである。

- (1) モンモリロナイトコロイド粒子へのアメリカシウムおよびランタニドの吸着挙動をバッチ法により測定し、その吸着メカニズムを明らかとする。
- (2) モンモリロナイトコロイド粒子へのランタニドの吸着挙動におよぼす競争イオン（ナトリウムイオンとカルシウムイオン）の影響を観測し、3価のアクチニドあるいはランタニドの吸着挙動の整理方法を検討する。
- (3) アメリカシウム（3価）およびネプツニウム（5価）が、カオリナイトコロイド粒子と結合し擬似コロイド化することによって、それらの移行挙動がどのように変化するかをカラム法により測定するとともに、DLVO理論の適用を検討する。

1-4 研究スケジュール

本研究は以下のスケジュールにより実施した。

- (1) 平成8年 9月 ~ 平成8年12月
モンモリロナイトコロイド粒子へのアメリカシウムおよびランタニドの
吸着実験
- (2) 平成8年10月 ~ 平成9年 1月
競争イオンの影響評価

(3) 平成8年11月 ～ 平成9年 2月

カオリナイト擬似コロイド形成の影響評価

(4) 平成9年 3月

報告書作成

第2章 モンモリロナイト微粒子への

アメリシウム、ランタニドの吸着挙動

2-1 序

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価を行う際にあたり、近年人工バリアを構成する緩衝材（その主成分はモンモリロナイト）が人工バリアから流出し、人工バリアを取り囲む天然バリア内へ浸入する可能性があることが指摘されるようになってきた [1]。このとき、浸入したモンモリロナイトから地下水中に分散した微細なモンモリロナイト微粒子が放出されることが考えられる。この微細な分散モンモリロナイト微粒子はAmのような放射性同位元素の吸着現象に重要な役割を果たすことが考えられる [2, 3]。

安ら [4] による高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価研究によれば、人工バリア外側境界におけるアクチニドや核分裂生成物からのハザードは、特にガラス固化体の溶解速度が大きい場合に、Puばかりではなく Am や Cm によって支配されることが報告されている。Amのようなアクチニド元素は、微細な分散粒子や地下水コロイドに容易に吸着し、アクチニドを保持した粒子あるいはアクチニド擬似コロイドを形成することになる。従って、高レベル放射性廃棄物処分システムの性能評価にあたっては、Amを保持した微細な分散モンモリロナイト粒子の形成に関して十分な理解をすることが不可欠であると言える。

3価の陽イオンとバルク量のモンモリロナイト固相との間での吸着反応やイオン交換反応に関しては、数多くの研究がこれまで行われてきている。代表的な既往の研究例を

5つ以下に紹介する。

Fryssinger と Thomas [5] は、Arizona 州の Chambers で採掘されるモンモリロナイトを対象として、Cs ならびに 3 価の陽イオンである Y と Ce のイオン交換反応-吸着反応を様々な濃度と温度で研究している。この 2 種類の 3 価陽イオンの実験から得られた吸着等温線はお互いに非常に類似したものであり、また吸着した 3 価陽イオンの平均電荷がほぼ 3 であることが示されている。彼らはまた、イオン交換反応の熱力学データについても計算を行っている。

Bruque ら [6] は、Almeria の La Serrata Bed から採取されたモンモリロナイトとランタニド (Ln) を用いて、ランタニドによって陽イオン交換容量を完全に飽和させたランタニド・モンモリロナイトの作成方法を検討し、飽和に最も適した平衡条件を議論している。酸性のモンモリロナイト中での $\text{H}^+ - \text{Ln}^{3+}$ 交換速度と Ln^{3+} イオンの保持に及ぼす濃度と pH の影響を検討し、 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ の沈殿の可能性を指摘している。また、水和半径が小さいほど保持される割合が大きくなることも推論している。

McBride [7] は、Wyoming 州 Upton のモンモリロナイトを用いて、 $\text{Cd}^{2+} - \text{Na}^+$ 、 $\text{Cd}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+} - \text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+} - \text{Cs}^+$ 系を対象として、表面陽イオン組成とイオン強度を幅広い範囲に設定してそこでのイオン交換反応を検討している。その結果、交換反応に寄与するイオンの電荷がお互いに異なるときには、モンモリロナイトのタクトイド構造がイオンの選択性に影響を及ぼしている可能性があること、ならびに吸着イオンと脱着イオンとが異なる水和エネルギーと電荷を有するときには、質量作用則は余り適用できない可能性があることが指摘されている。

Miller ら [9] は、Wyoming 州 Upton のモンモリロナイトを用いて、吸着された Yb、Ho、Eu の層間からの拡散挙動を観測し、 $100\text{ }^\circ\text{C} \sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ におけるイオン交換されたモンモ

リロナイトの脱水和によって、イオンが表面酸素の6員環内への拡散が引き起こされること、しかしその後の8面体中のヴェイカンシーへの移行は少ないことを見出している。さらには、加水分解が陽イオン固定の一つのメカニズムである可能性を示す結果も報告している。

MacBride と Bloom [9] は、Wyoming 州 Upton の Ca 型モンモリロナイトを用いて、 Al^{3+} の吸着が Langmuir 型の吸着等温線で説明されること、そして高 pH 領域では Al^{3+} の加水分解反応と沈殿形成がイオン交換挙動を複雑にしていると指摘している。

このように、3価のランタニドイオンや Al^{3+} に関する研究は行われてきているが、3価のアクチニドイオンの吸着に関する有効な情報はまだ非常に少ないと言わざるえない。3価の Am に関しては、Degueldre ら [10] による吸着についての報告などが挙げられるだけである。さらに、モンモリロナイトの物理的、化学的、力学的特性はその起源に強く依存すると言われているにも関わらず、日本産出のモンモリロナイトに関しては3価の陽イオンの吸着に関するデータはまだ数が少ないと考えられる。また、微細な分散モンモリロナイト粒子は大きな比表面積を有しており、層間だけではなく表面のエッジ部分も陽イオンの吸着に寄与すると考えられることから、微細な分散モンモリロナイト粒子への陽イオンの吸着挙動は、バルクのモンモリロナイト固相への吸着挙動と異なる可能性もある。

従って本章では、微細な分散モンモリロナイト粒子への Am(III) イオン (Am^{3+}) ならびにランタニド(III)イオン (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) の吸着特性について検討するとともに、ランタニドイオンの吸着特性に及ぼす Na^+ と Ca^{2+} の影響を検討する。本研究では、山形県月布産出のモンモリロナイトを用いている。

後述するように、本研究では pH = 4 で実験を行っている。天然の地下水で見られる

pH 条件は pH = 6 ~ 10 であり、この実環境条件で分散モンモリロナイト微粒子への Am の吸着挙動を検討する必要があると考えられる。しかし、Am³⁺ や Ln³⁺ の加水分解反応や沈殿形成が伴うイオン交換反応を検討することは MacBride と Bloom も指摘しているように困難を伴う。本研究では、日本国産の分散モンモリロナイト微粒子への Am(III) や Ln(III) の吸着、擬似コロイド形成メカニズム解明のための第一歩として、加水分解反応が無視することができる pH = 4 で実験を行っている。さらに、モンモリロナイトの吸着-イオン交換特性を理解するために、Am³⁺ と Ln³⁺ の濃度をモンモリロナイトの陽イオン交換容量程度の高濃度に調整して使用している。

2-2 実験方法

2-2-1 試薬

Am-241 硝酸溶液は Amersham から購入した。Am 溶液中に含まれる不純物や娘核種である Np-237などを分離、除去するために、Am 溶液を CMPO (*n*-octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide) で繰り返し抽出・逆抽出を行った。Eu-152 塩酸溶液もまた Amersham から購入し、これはそのまま使用した。安定同位体としてのランタニド塩化物 (NdCl₃、EuCl₃、GdCl₃: 純度 99% 以上) は添川化学から入手した。本研究では、Nd と Gd に関しては放射性同位体の半減期が比較的短く吸着実験に適さないため、これらの実験では安定同位体のみを使用している。他の試薬は全て特級試薬である (和光化学)。蒸留水は2度の蒸留操作の後、使用の直前にポアサイズ 2 nm の限外濾過 (Molecut UFP1) を行ったものを使用した。

使用したモンモリロナイト (山形県月布産) は、日本地科学社から購入した。モンモ

リロナイト試料は、 Na^+ あるいは Ca^{2+} により飽和させ、Na型モンモリロナイトあるいはCa型モンモリロナイトとした。飽和方法は別に記載されている[11]。モンモリロナイトの陽イオン交換容量は、107.5 meq/100 gである。

2-2-2 吸着特性

蒸留水をポリプロピレン容器に加え、Na型モンモリロナイトを加えた（モンモリロナイト質量と水体积との比は0.5 g/ml）後、容器を1カ月間にわたって振とうした。遠心分離（3000 rpmで30分）を行った後、上澄み溶液から試料を採取し、ポアサイズ0.45 μm のメンブランフィルタ（ミリポア）で濾過を行った。本研究では、このようにして作成した濾液を分散モンモリロナイト微粒子（ $<0.45 \mu\text{m}$ ）溶液として使用した。0.45 μm のフィルタ上にトラップされたモンモリロナイトの質量と、ポリプロピレン容器内に残るモンモリロナイトの質量とを実測した結果、分散モンモリロナイト微粒子溶液中に含まれるモンモリロナイトの割合は、最初に加えたモンモリロナイトの1%であることがわかった。本研究では、使用したフィルタは上澄み溶液のpHと同じpHに調整した溶液で事前に十分に洗浄するとともに、Nitsche [12]によるプレコンディショニング方法を採用していることから、フィルタ上の表面活性剤（製作時に残留）の影響は無視できるものと考えられる。また、核種のフィルタへの吸着も無視できる。

Amやランタニドの加水分解を防止するために、HClを用いて濾液をpH=4に調整した後、25 mlの濾液をポリプロピレン容器に加え、少量のAm溶液あるいは NdCl_3 、 EuCl_3 、 GdCl_3 を添加した。Euを用いた実験では、トレーサ量のEu-152をスパイクした。本研究では、Amおよびランタニドの濃度は $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ とした。容器を密封し、吸着平衡にするために2週間の間ゆっくりと振盪した。吸着実験中は、pHとAmおよびランタニド濃度を1日に1回ずつ測定し、pHの変動や吸着平衡への到達度のチェックを行っ

た。pHの変動に関しては、加水分解が有意に起こり始める pH = 4.5 までシフトしたときに、HCl を添加して pH = 4 に調整した。最終的には、この pH の調整のために添加した HCl の容量は少なかったため (< 10 μ l)、Am やランタニドの濃度に影響はないものとして取り扱った。イオン強度に関しては、NaCl を用いて、NaCl 濃度を 0.04 M から 0.64 M の間で変化させた。

2 週間の振盪の後、容器を遠心分離した。各容器の上澄み溶液から液相試料を採取し、2 nm のポアサイズの限外フィルタを用いて限外濾過を行い、固液の分離を行った。Am-241 ならびに Eu-152 の試料については、上澄み溶液と限外濾過後の濾液中のガンマ線の強度を井戸型 Ge 半導体検出器で測定した。Am 試料に関しては、さらに 2π ガスフロー検出器による測定も行った。Nd と Gd ならびに Eu については、上澄み溶液中の濃度と限外濾過後の濾液中の濃度を、Arsenazo III [13] を発色試薬として UV-VIS-NIR 分光分析によって測定した。容器壁面への Am ならびにランタニドの吸着を調べ、無視できることを確認している。また、固液分離の前後におけるマスバランスもチェックし、実験結果に影響を及ぼすことはないことを確認している。また、NaCl 濃度 0.04 M ~ 0.64 M の範囲において、モンモリロナイト粒子が安定に溶液中で分散していることは、吸光度測定 [14] を行った結果、NaCl 濃度依存性がなく、時間変化もないことから確認している。

本実験は全て大気解放系において実施し、温度は 25 ± 0.5 °C で保持した。また、試料は全て暗室内に保管した。

2-2-3 ランタニドの吸着特性に及ぼす Na^+ と Ca^{2+} の影響

分散モンモリロナイト微粒子 ($<0.45 \mu\text{m}$) を含む溶液は、2-2-2 で記述した方法と同じ方法で作成された。分散 Na 型モンモリロナイト微粒子あるいは分散 Ca 型モンモリロナイト微粒子を含む溶液 5 ml をポロプロピレン容器に入れ、この溶液に NdCl_3 、 EuCl_3 、 GdCl_3 を添加した。2-2-2 同様に、Eu の実験においては Eu-152 のトレーサ量を添加した。溶液中のランタニドの濃度は、 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ から $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ の範囲で調整した。3 価のランタニドイオンの分散モンモリロナイト微粒子への吸着特性に及ぼす Na^+ と Ca^{2+} の影響を明らかにするために、Na 型モンモリロナイトを用いる実験には Na^+ (NaCl) を、一方 Ca 型モンモリロナイトを用いる実験には Ca^{2+} (CaCl_2) をそれぞれの溶液に添加した。 NaCl あるいは CaCl_2 の濃度は、0.01 M または 0.1 M とした。この後の実験方法は 2-2-2 と同様である。本研究では、ランタニドの吸着等温線を求めることで議論を行うこととした。

2-3 結果と考察

2-3-1 吸着特性

Am^{3+} および Ln^{3+} が、分散 Na 型モンモリロナイト微粒子にイオン交換反応に基づいて吸着するか否かを明らかにするために、 $\text{pH} = 4$ の NaCl 溶液中における分散 Na 型モンモリロナイト微粒子に対する Am^{3+} ならびに Ln^{3+} の吸着特性を測定した。本研究では、分散モンモリロナイト微粒子への吸着反応を次の式のように仮定した。



ここで、上線は吸着しているイオンを表すものとする。この式の意味するところは、もし Am^{3+} や Ln^{3+} の分散モンモリロナイト微粒子への吸着反応が、バルクのモンモリロナイト固相への吸着と同様にイオン交換に基づくものであれば、 m の値は3とならなければならないということである。この反応式の見かけの平衡定数、 K_{eq} 、は

$$K_{eq} = \frac{[\overline{\text{Am}^{3+}}(\text{or Ln}^{3+})][\text{Na}^+]^m}{[\text{Am}^{3+}(\text{or Ln}^{3+})][\text{Na}^+]^m} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $[]$ は濃度を表す。また、 Am^{3+} や Ln^{3+} の吸着比、 K_d [ml/g] は

$$K_d = \frac{[\overline{\text{Am}^{3+}}(\text{or Ln}^{3+})]}{[\text{Am}^{3+}(\text{or Ln}^{3+})]} \quad (2)$$

で与えられる。

本研究で使用した Am^{3+} や Ln^{3+} の濃度はトレーサレベルの濃度であるため、モンモリロナイト中の Na^+ の濃度は一定であると仮定しても合理的であり、モンモリロナイトの陽イオン交換容量、 CEC_0 、と等しいと考えることができる。従って、(1)式は以下のよう書き換えることができる。

$$\log K_d = -m \cdot \log [\text{Na}^+] + \log (K_{eq} \cdot \text{CEC}_0^m) \quad (3)$$

すなわち (3) 式は、 $\log K_d$ は $\log [Na^+]$ に直線的に比例するというを示しているわけである。Fig. 2-1 に、 K_d の変化を Na^+ 濃度の関数として示している。実験誤差は、図中のプロット点の範囲内に収まる。Fig. 2-1 より、 K_d の Na^+ 濃度依存性は見かけ上、2つの領域から構成されているように思われる。

第1の領域は、 Na^+ 濃度が比較的高い ($\log [NaCl] > -0.5$) 領域である。この領域における K_d 値は、 Na^+ 濃度に依存しないことがわかる。この理由は、次のように考えることができる。すなわち、 Na^+ 濃度が高いため Am^{3+} や Ln^{3+} の分散モンモリロナイト微粒子への吸着が阻害されており (Am^{3+} や Ln^{3+} が Na^+ との吸着の競争に負ける)、分散モンモリロナイト微粒子表面のエッジ部分のように、表面で負電荷が強く局在化している最も吸引力の強い吸着サイトでのみ Am^{3+} や Ln^{3+} の吸着が起こっていると考えることができる。これと同様な現象は、層状ケイ酸塩中の吸引力の強いサイトへの遷移金属イオンの吸着現象において観測されている [15]。表面におけるエッジ効果は、バルクの固相表面に比較して微細な分散粒子表面の方が顕著であると考えられる。 K_d の値自体は、 Am^{3+} と Ln^{3+} に対してそれぞれ異なっており、 $Gd^{3+} < Eu^{3+} < Am^{3+} < Nd^{3+}$ の順番に大きくなることがわかった。この順番は、各イオンの水和自由エネルギーの大きさの順番の逆になっている [16, 17]。すなわち、 Nd^{3+} の水和自由エネルギーがこれら4つのイオンの中で最も小さい。ところで、バルクのモンモリロナイト固相への金属陽イオン(I, II, III)の吸着力の大きさも、水和自由エネルギーが小さくなるに従って大きくなることがわかっている [6, 18]。このことは、バルクのモンモリロナイト固相だけではなく分散モンモリロナイト微粒子への3価の陽イオンの吸着特性は、ともに陽イオンの水和自由エネルギーに依存していることを示している。

第2の領域は、 Na^+ 濃度が比較的小さい ($\log [NaCl] < -0.5$) 領域である。この領域では、 $\log K_d$ は $\log [Na^+]$ が増加するに従って直線的に減少していることがわかる。この領域では、2つの吸着メカニズムに従って吸着が起こっているように考えられる。1つは、

上で述べたように吸引力の強いサイトへの吸着である。もう一方の吸着メカニズムがイオン交換であるか否かを確認するために、この第2領域における K_d の実測値から高 Na^+ 濃度の第1領域における K_d の実測値を差し引くという操作を行った。このようにして補正した K_d 値を Na^+ 濃度に対してプロットすると、以下のような勾配 m の値を評価することができた。すなわち、

$$m = 2.94 \text{ for } \text{Nd}^{3+}$$

$$m = 2.89 \text{ for } \text{Eu}^{3+}$$

$$m = 2.91 \text{ for } \text{Gd}^{3+}$$

$$m = 2.86 \text{ for } \text{Am}^{3+}$$

である。このことは、 Am^{3+} および Ln^{3+} の分散モンモリロナイト微粒子への吸着反応はイオン交換反応によるものであることを示しており、さらに、 Na^+ と Am^{3+} あるいは Ln^{3+} とのイオン交換反応の化学量論的な関係は理論値である 1 : 3 に近いことも示している。1例として、 Am^{3+} についての補正した K_d 値と Na^+ 濃度との関係を、Fig. 2-1 の図中に示した。

これらのことから、 Am^{3+} ならびに Ln^{3+} の分散モンモリロナイト微粒子への吸着挙動は、基本的にはバルクのモンモリロナイト固相への吸着挙動と同一であると考えることができる。

2-3-2 ランタニドの吸着特性に及ぼす Na^+ と Ca^{2+} の影響

Fig. 2-2 に、分散 Na 型モンモリロナイト微粒子および分散 Ca 型モンモリロナイト微粒子への Ln^{3+} の吸着等温線を示す。実験誤差は、図中のプロット点の範囲内に収まる。低 NaCl あるいは CaCl_2 濃度 (0.01 M) 条件では、被覆率 ($\theta = \text{吸着したランタニドの量} / \text{CEC}_0$) はランタニド濃度の増加にともない上昇し、吸着サイトが完全に飽和する

よりも以前にプラトーを示すようになることがわかった。この完全な飽和以前にプラトーが表れる理由は現時点では明らかにはできていない。しかし、2つの説明が可能である。一方の説明は、 Ln^{3+} のように水分子に大きく水和された3価の陽イオンの場合、モンモリロナイト中の吸着サイトの全てを完全にまた効率的に占有することは困難であるというものである。もう一方の説明は、以下のようなものである。1つの Na^+ が吸着する場合には吸着サイトは1つで充足する。しかし、3価の Ln^{3+} が吸着するためには隣り合った3つの吸着サイトが必要である。従って、これらの3つのサイトの幾何学的な配置関係が Ln^{3+} の吸着に適していない場合には、それらの吸着サイトは占有されないからである。このような完全な飽和が達成される以前にプラトーが表れるような吸着等温線は、分散したバーミキュライト粒子 ($<5\ \mu\text{m}$) と Ln^{3+} との系においても観測されている [19]。このような傾向は、分散粒子に高電荷を帯びた陽イオンが吸着する系において顕著であると考えられる。

高 NaCl あるいは CaCl_2 濃度 (0.1 M) 条件では、被覆率の上昇率は抑制されることがわかる。これは、 Na^+ あるいは Ca^{2+} 濃度が Ln^{3+} の吸着を阻害できるほどに高濃度であることに起因する。また、 Ln^{3+} による被覆率は Na^+ 系の場合よりも Ca^{2+} 系の方が強く抑制されることもわかる。この理由としては、モンモリロナイトと Ca^{2+} との結合力がモンモリロナイトと Na^+ との結合力よりも強く、従って Na^+ の方が Ca^{2+} よりも容易に Ln^{3+} とイオン交換を起こしやすい [20] ことが考えられる。さらに、分散モンモリロナイト微粒子の狭い層間を大きな水和半径を有する Ca^{2+} が大量に占有するために、分散モンモリロナイト微粒子の構造自体が変化してしまった可能性も考えられる。このため、0.1 M CaCl_2 - Ca型モンモリロナイト - Ln^{3+} 系における吸着等温線は、他の系における吸着等温線と全く異なった傾向を示すことになる。

分散モンモリロナイト微粒子中における Na^+ あるいは Ca^{2+} と Ln^{3+} との間のイオン交換反応は



と記述することができる。ここで、MはNaあるいはCaを表す。また、MがNaの場合には $n=1$ 、MがCaの場合には $n=2$ である。本研究では、上のイオン交換反応に対する選択係数、S、を

$$S = \frac{[\overline{Ln}][Na(Ca)]}{[Ln][Na(Ca)]} \quad (4)$$

と定義する。ここで、[] は [mEq/ml] あるいは [mEq/g] の単位で表される濃度を示す。Fig. 2-3 に、各実験系における選択係数の変化を被覆率の関数として示す。さらに、0.01 M および 0.1 M NaCl - Na 型モンモリロナイト系における Am^{3+} の選択係数の値を、Fig. 2-1 の K_d の値から評価し、Fig. 2-3 中に図示している。低被覆率 ($\theta < 50\%$) 領域においては、選択係数の値は、NaCl 濃度、 $CaCl_2$ 濃度、モンモリロナイトのタイプ (Na 型か Ca 型か) に依存することがわかる。しかし、各系においては、3 種類のランタニドそれぞれの選択係数の値はお互いに非常に近い値を示し、被覆率には依存しないことが示されている。0.01 M ならびに 0.1 M での Am^{3+} の選択係数 (評価値) もまた、それぞれの系における Ln^{3+} の選択係数の値と同程度の値を示すことがわかった。このことは、低被覆率領域においては、溶液中のイオン強度を決定する化学組成ならびに分散モンモリロナイト微粒子のタイプが決まれば、分散モンモリロナイト微粒子の 3 価のアクチニドとランタニドに対する選択係数の差異は元素間で非常に小さいことを意味している。

吸着実験結果に対して、以下に示される Langmuir 型の吸着式のフィッティングを行っ

た。

$$[\text{Ln}^{3+}] = K \cdot \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (5)$$

そのフィッティング結果を、Fig.2-4 に示す。全ての系において、直線の勾配はほぼ 1 である。このことは、 Ln^{3+} の分散モンモリロナイト微粒子への吸着は Langmuir 型の吸着であることを示しており、従って 2-3-1 で導かれたイオン交換反応に基づくという結論と一致する。バルクのモンモリロナイト固相への陽イオン(I, II)の吸着は、しばしば Langmuir 型吸着等温線で議論される [21 ならびにその中での引用文献] ため、本研究結果は、バルクのモンモリロナイト固相ばかりではなく分散モンモリロナイト微粒子への Ln^{3+} および陽イオン(I, II)の吸着反応は、ともにイオン交換反応に基づいており、その吸着挙動は Langmuir 型吸着等温線で整理されることを示唆している。

2-4 結論

本研究では、月布産出の分散 Na 型モンモリロナイト微粒子を用いて、 Am^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} の分散モンモリロナイト微粒子への吸着特性を検討するとともに、分散モンモリロナイト微粒子への吸着特性とバルクのモンモリロナイト固相への吸着特性との違いを検討した。その結果、以下の結論を得た。

(1) 低 Na^+ 濃度領域においては、 $\log K_d$ は $\log [\text{Na}^+]$ が増加するに従い直線的に減少する。このときの Na^+ と Am^{3+} および Ln^{3+} との間のイオン交換反応の化学両論関係は、Na 型モンモリロナイト- $\text{Am}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ 系におけるイオン交換反応に対する理論値 1 : 3 に

近い値を示す。一方、高 Na^+ 濃度領域においては、吸着比は Am^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} それぞれに固有でかつ一定である。そしてこの値の大きさは、 $\text{Gd}^{3+} < \text{Eu}^{3+} < \text{Am}^{3+} < \text{Nd}^{3+}$ の順番に増加する。この順番は水和自由エネルギーの大きさの順番の逆である。これらの結果は、分散モンモリロナイト微粒子への Am^{3+} と Ln^{3+} の吸着挙動は基本的にはバルクのモンモリロナイト固相への吸着挙動と同じであること、そして Am^{3+} と Ln^{3+} の分散モンモリロナイト微粒子への吸着挙動は、 Am^{3+} と Ln^{3+} のバルクのモンモリロナイト固相への吸着データやその他の環境因子（イオン強度など）に関する情報から予測することができることを示している。

(2) 分散モンモリロナイト微粒子への Ln^{3+} の吸着は、 NaCl または CaCl_2 濃度に強く依存する。 Ln^{3+} による被覆率は、高 CaCl_2 濃度の Ca 型モンモリロナイト- Ln^{3+} 系において強く抑制される。 Ln^{3+} に対する分散モンモリロナイト微粒子の選択係数は、 NaCl 濃度、 CaCl_2 濃度、モンモリロナイトのタイプに依存するが、低被覆率 ($\theta < 50\%$) 領域ではイオンの種類には依存しない。 Ln^{3+} の分散モンモリロナイト微粒子への吸着は Langmuir 型吸着等温線と一致する。このことは、 Ln^{3+} の分散モンモリロナイト微粒子への吸着が基本的にはイオン交換反応であることで説明される。

参考文献

- [1] T. Kanno and H. Wakamatsu: Experimental Study on Bentonite Gel Migration from a Deposition Hole. Proc.3th.Inter.Conf.Nucl.Fuel.Reprocessing Waste Management., 1005 (1991).
- [2] S. Nagasaki, S. Tanaka and A. Suzuki: Colloid Formation and Sorption of Americium in the Water/Bentonite System. Radiochim.Acta 66/67, 207 (1994).
- [3] S. Nagasaki, S. Tanaka and A. Suzuki,: Colloid Formation of Americium in Bentonite. Radioactive Waste Management 1, 91 (1994) (in Japanese).
- [4] J. Ahn, T. Ikeda, T. Ohe, T. Kanno, Y. Sakamoto, T. Chiba, M. Tsukamoto S. Nakayama, S. Nagasaki, K. Banno and T. Fujita: Quantitative Performance Allocation of Multi-Barrier System for High-Level Radioactive Waste Disposal. J.At.Energy Soc.Japan 37, 59 (1995) (in Japanese).
- [5] G. R. Fryisinger and H. C. Thomas: Adsorption Studies on Clay Minerals. VII. Yttrium-Cesium and Cerium(III)-Cesium on Montmorillonite. J.Phy.Chem. 64, 224 (1960).
- [6] S. Bruque, T. Mozas and A. Rodriguez,: Factors Influencing Retention of Lanthanide Ions by Montmorillonite. Clay Miner. 15, 413 (1980).
- [7] M. B. McBride: Interpretation of the Variability of Selectivity Coefficients for Exchange Unequal Charge on Smectites. Clays Clay Miner. 28, 225 (1980).
- [8] S. E. Miller, G. R. Heath and R. D. Gonzalez: Effects of Temperature on the Sorption of Lanthanides by Montmorillonite. Clays Clay Miner. 30, 111 (1982).
- [9] M. B. McBride and P. R. Bloom: Adsorption of Aluminium by a Smectite: II. An Al^{3+} - Ca^{2+} Exchange Model. Soil Sci.Soc.Am.J. 41, 1073 (1977).
- [10] C. Degueudre, H. J. Ulrich and H. Silby: Sorption of ^{241}Am onto Montmorillonite, Illite and Hematite Colloids. Radiochim.Acta 65, 173 (1994).
- [11] Handbook on Clay, 2nd ed., Gihohdoh, Tokyo 1987, (in Japanese) p.681.

- [12] H. Nitsche: Solubility Studies of Transuranium Elements for Nuclear Waste Disposal: Principles and Overview. *Radiochim. Acta* 52/53, 3 (1991).
- [13] V. G. Goryushina, S. B. Savvin and E.V. Romanova: Photometric Determination of Rare Earth in Ores in Arsenazo III. *Zh. Analit. Khim.* 18, 1340 (1963).
- [14] S. Nagasaki, S. Tanaka and A. Suzuki: Effect of pH and Ionic Strength on Release Behavior of Kaolinite Particles from Quartz. *Radioactive Waste Res.* 1, 163 (1995) (in Japanese).
- [15] K. G. Tiller and J. F. Hodgson: The Specific Sorption of Cobalt and Zinc by Layer Silicates. *Clays Clay Miner.* 11, 391 (1962).
- [16] E. N. Rizkalla and G. R. Choppin: Hydration and Hydrolysis of Lanthanides. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol.15* (K.A.Gschneidner, Jr. and L.Eyring, ed.). Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1991.
- [17] E. N. Rizkalla and G. R. Choppin: Lanthanides and Actinides Hydration and Hydrolysis. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol.15* (K.A.Gschneidner, Jr. and L.Eyring, ed.). Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1994.
- [18] *Handbook on Clay*, 2nd ed., Gihohdoh, Tokyo 1987, (in Japanese) p.122.
- [19] P. P. Olivera, C. E. Rodríguez and A. Rodríguez: Hydrolysis and Selective Sorption of Lanthanides in Vermiculite. *Solv. Extr. Ion Exch.* 5, 1151 (1987).
- [20] S. L. Swartzen-Allen and E. Matijevic: Surface and Colloid Chemistry of Clays. *Chem. Rev.* 74, 385 (1974).
- [21] S. Yamanaka: New Development of Interlayer Compounds. *Smectite* 2, 7 (1992) (in Japanese).

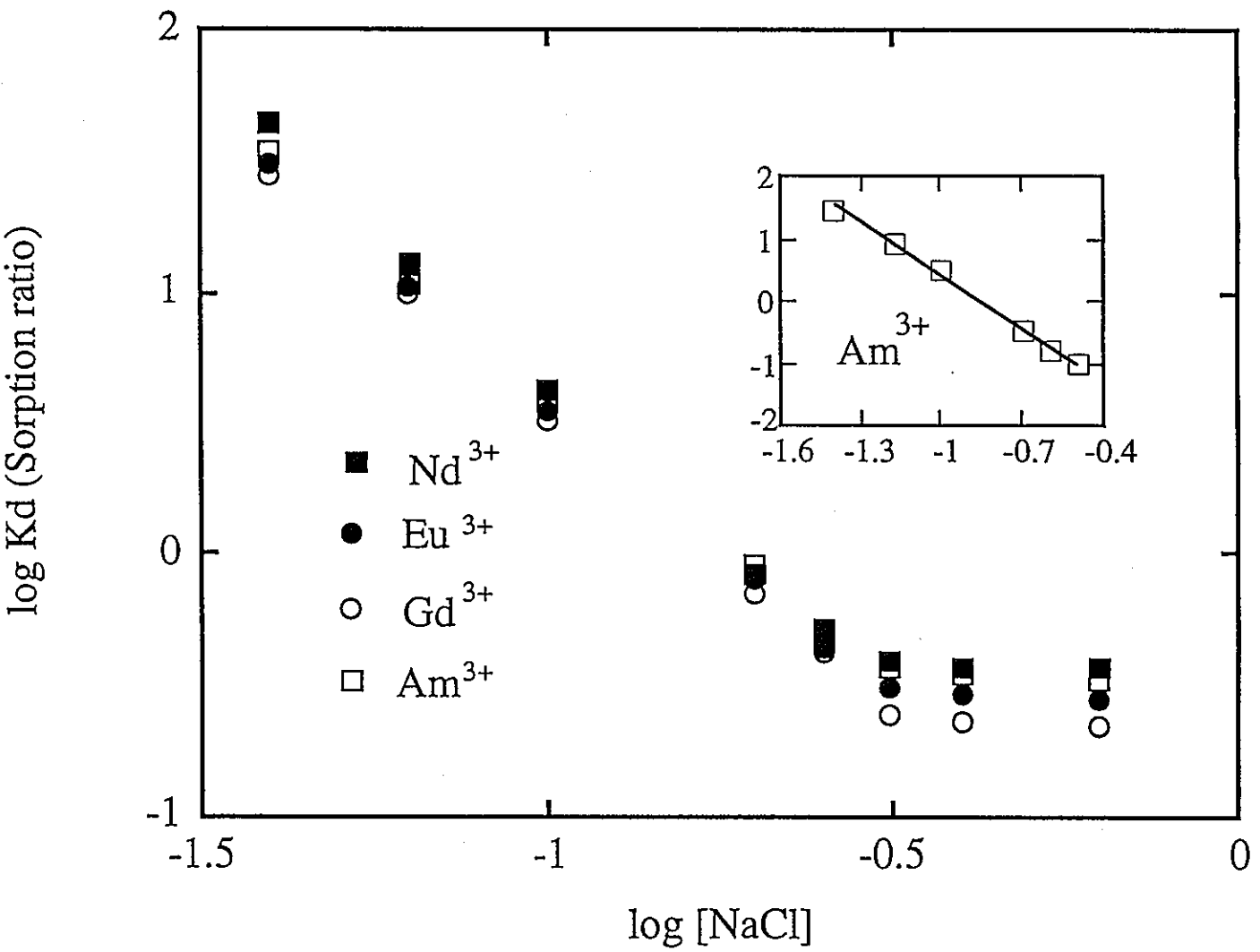


Fig. 2-1 Am^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} の吸着比の NaCl 濃度依存性
 図中に補正した Am^{3+} の吸着比の NaCl 濃度依存性を挿入

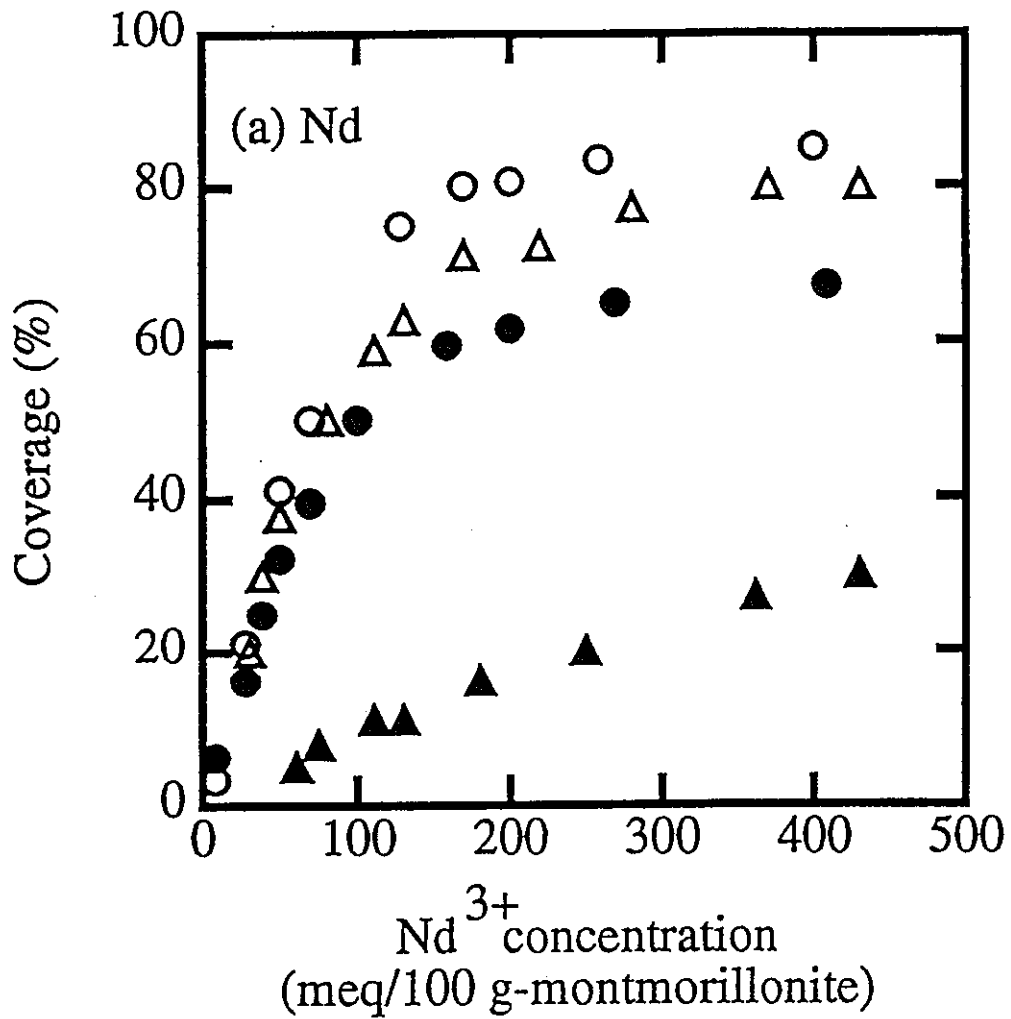


Fig. 2-2 Na 型および Ca 型モンモリロナイトへのランタニドの吸着等温線 (a) Nd³⁺
 ○: 0.01 M NaCl ; ●: 0.1 M NaCl ; △: 0.01 M CaCl₂ ; ▲: 0.1 M CaCl₂

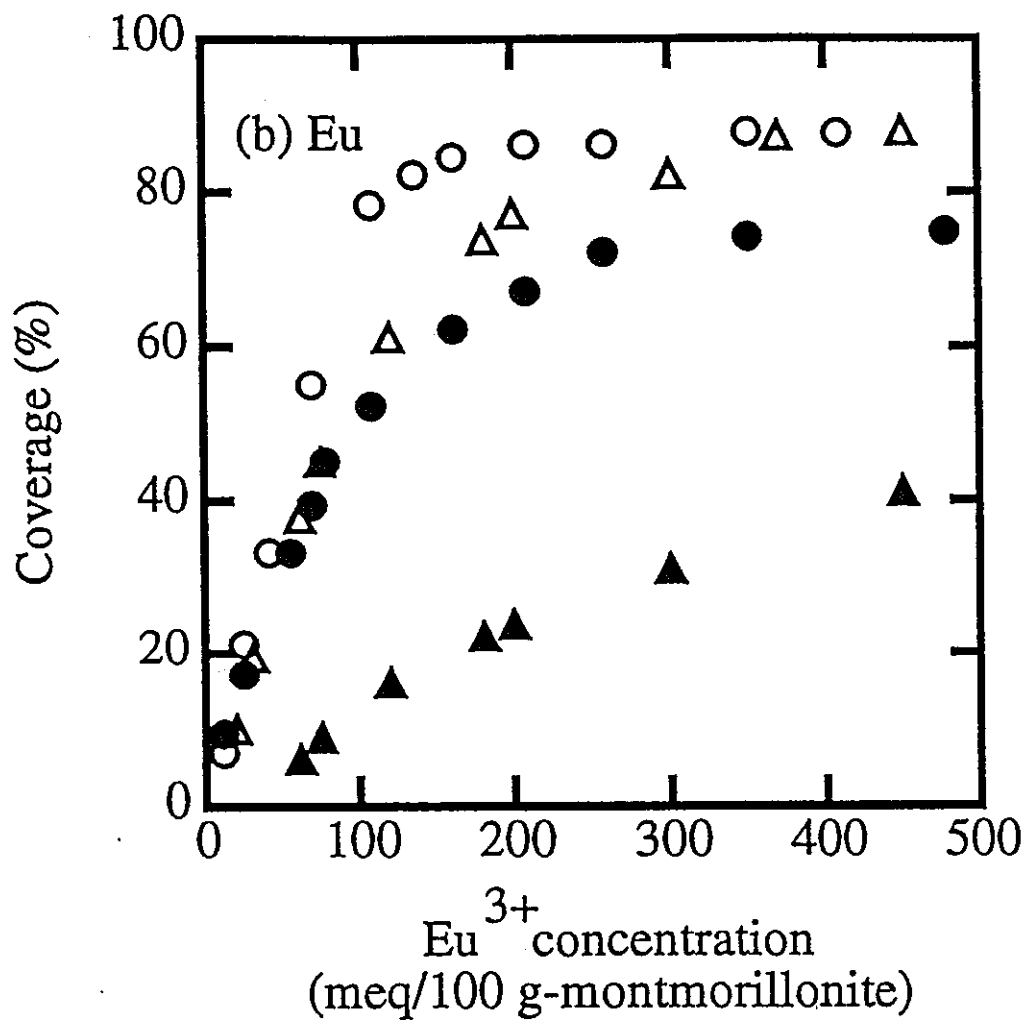


Fig. 2-2 Na型およびCa型モンモリロナイトへのランタニドの吸着等温線 (b) Eu^{3+}
 ○: 0.01 M NaCl ; ●: 0.1 M NaCl ; △: 0.01 M CaCl_2 ; ▲: 0.1 M CaCl_2

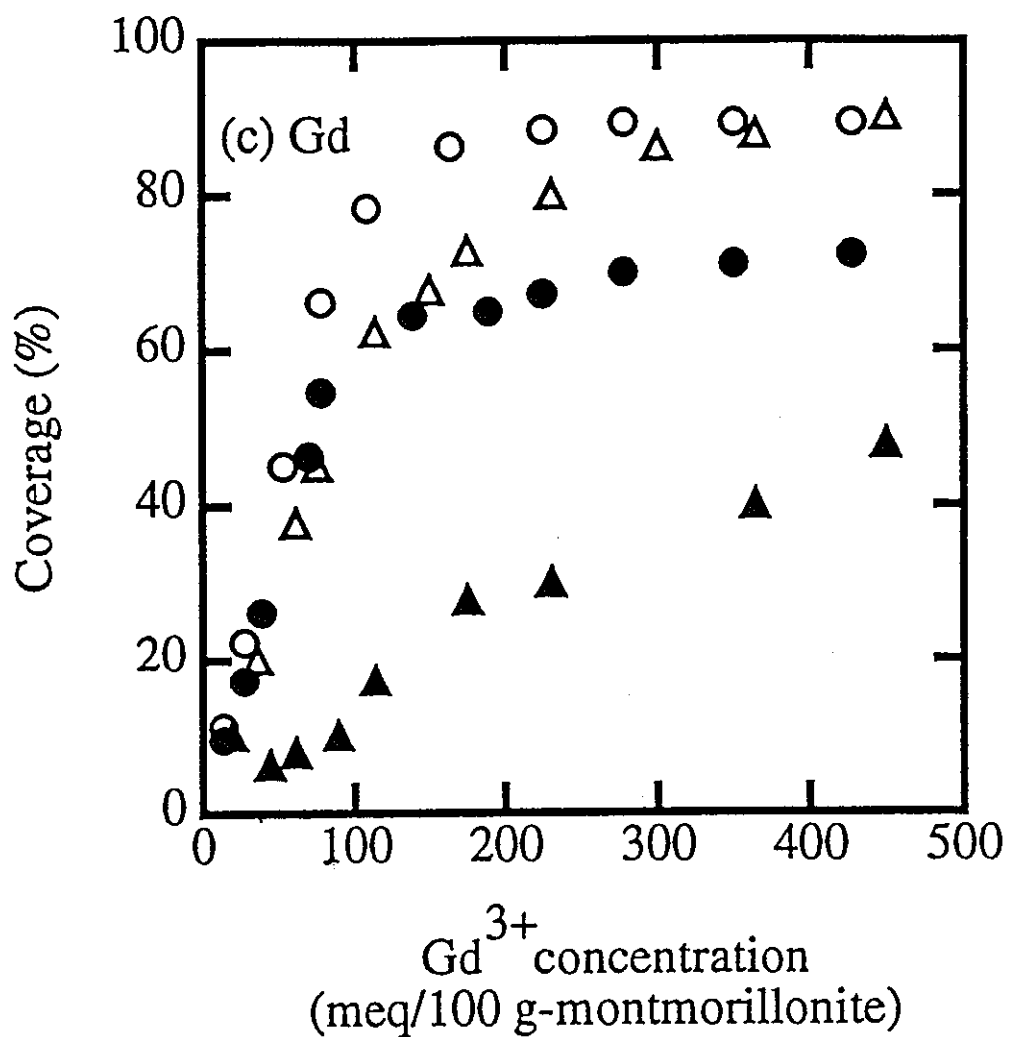


Fig. 2-2 Na 型および Ca 型モンモリロナイトへのランタニドの吸着等温線 (c) Gd³⁺
 ○: 0.01 M NaCl ; ●: 0.1 M NaCl ; △: 0.01 M CaCl₂ ; ▲: 0.1 M CaCl₂

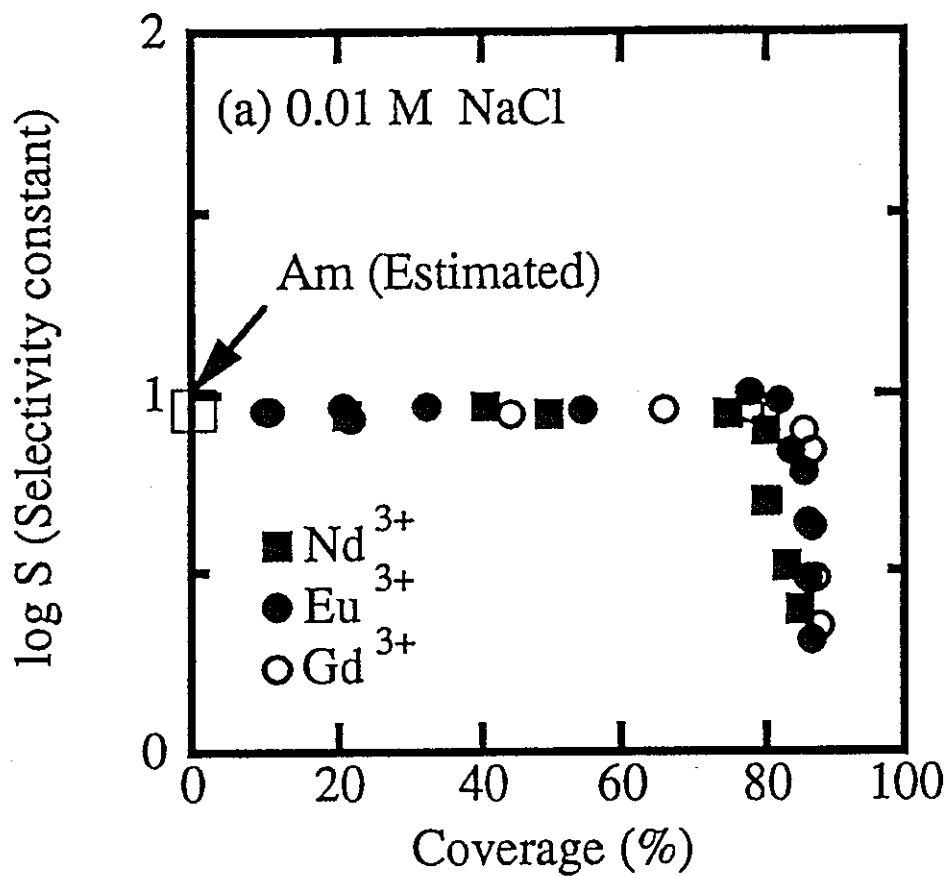


Fig. 2-3 ランタニドに対する選択係数の被覆率依存性 (a) 0.01 M NaCl Am^{3+} の評価値を含む

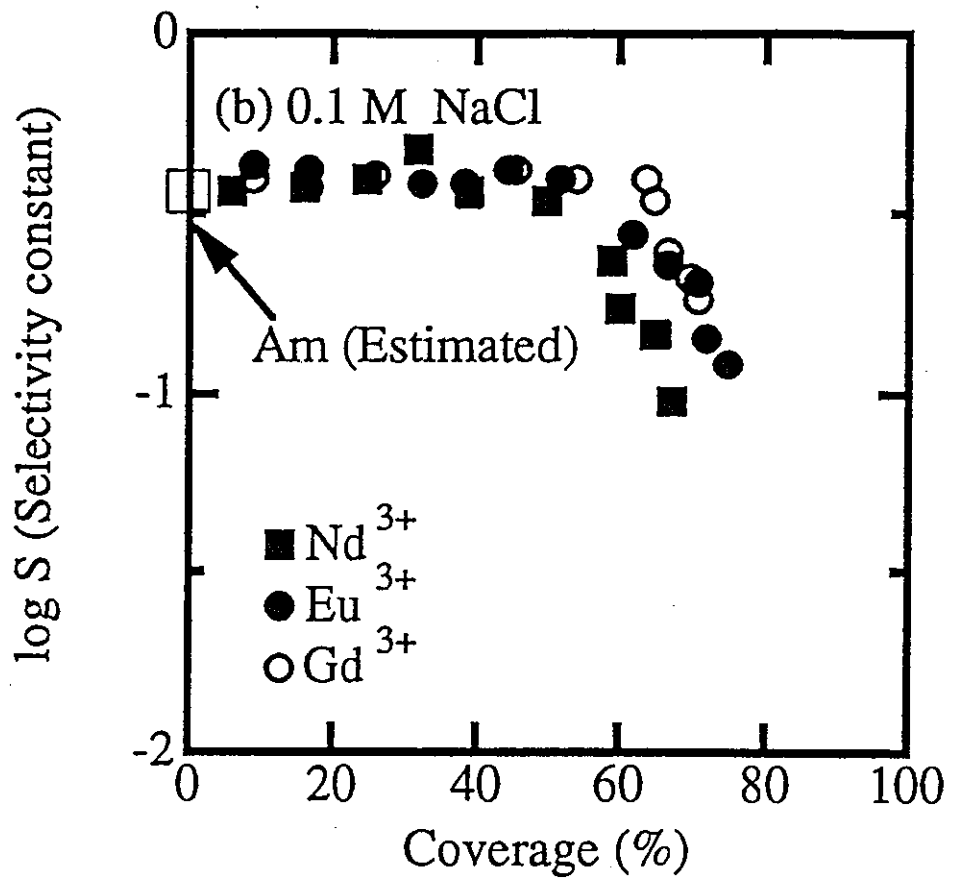


Fig. 2-3 ランタニドに対する選択係数の被覆率依存性 (b) 0.1 M NaCl
Am³⁺ の評価値を含む

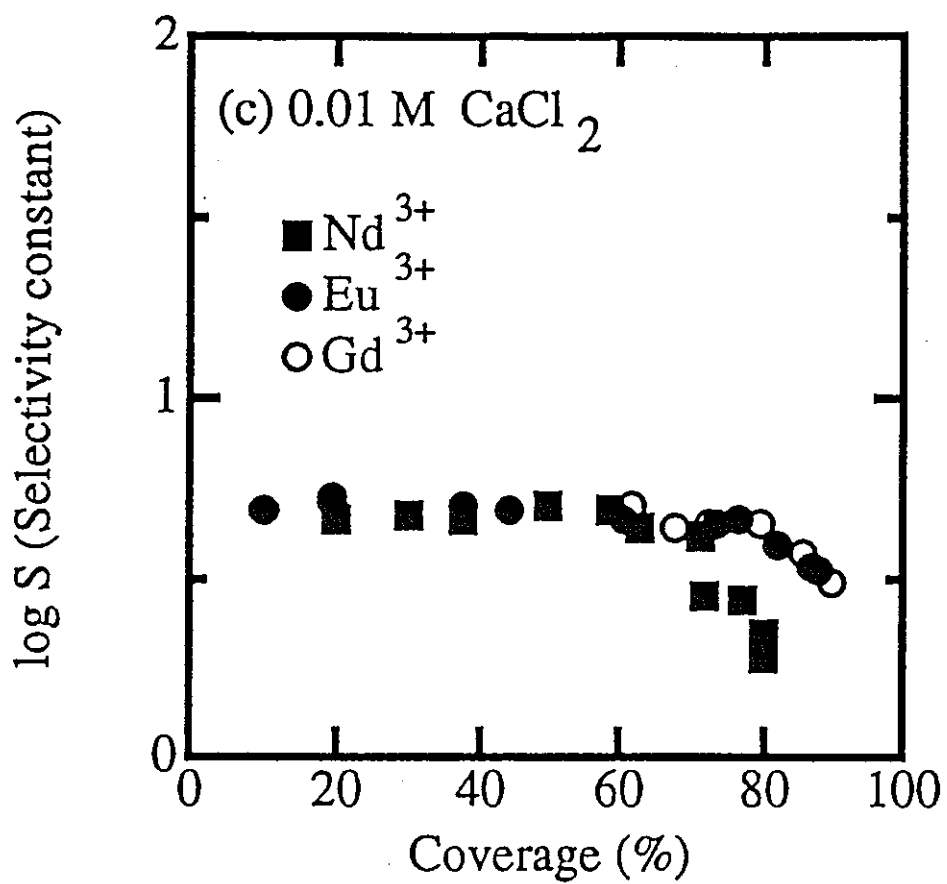


Fig. 2-3 ランタニドに対する選択係数の被覆率依存性 (c) 0.01 M CaCl_2

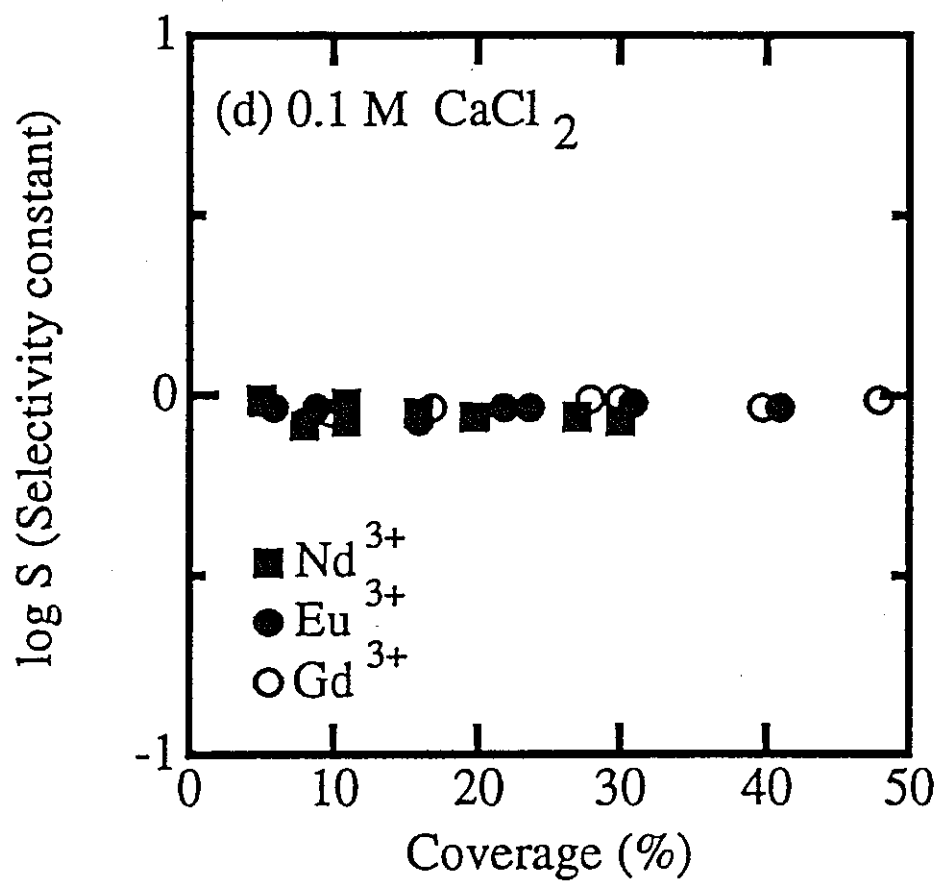


Fig. 2-3 ランタニドに対する選択係数の被覆率依存性 (d) 0.1 M CaCl₂

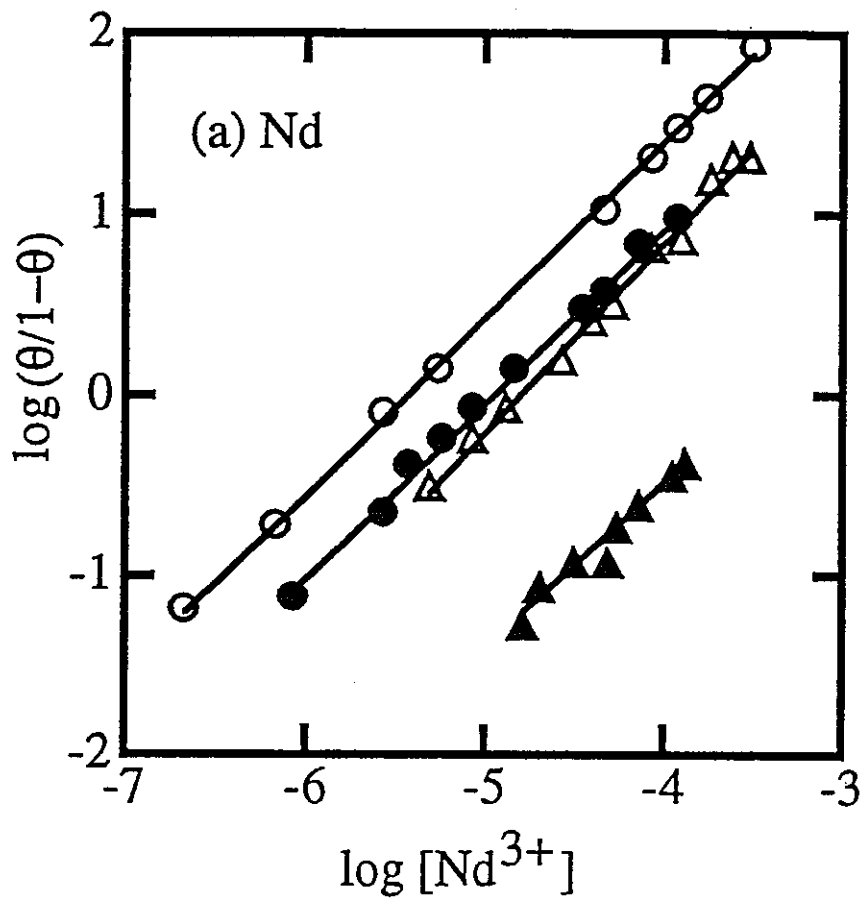


Fig. 2-4 ランタニドの吸着に対する Langmuir 等温線のフィッティング (a) Nd^{3+}
 ○: 0.01 M NaCl ; ●: 0.1 M NaCl ; △: 0.01 M CaCl_2 ; ▲: 0.1 M CaCl_2

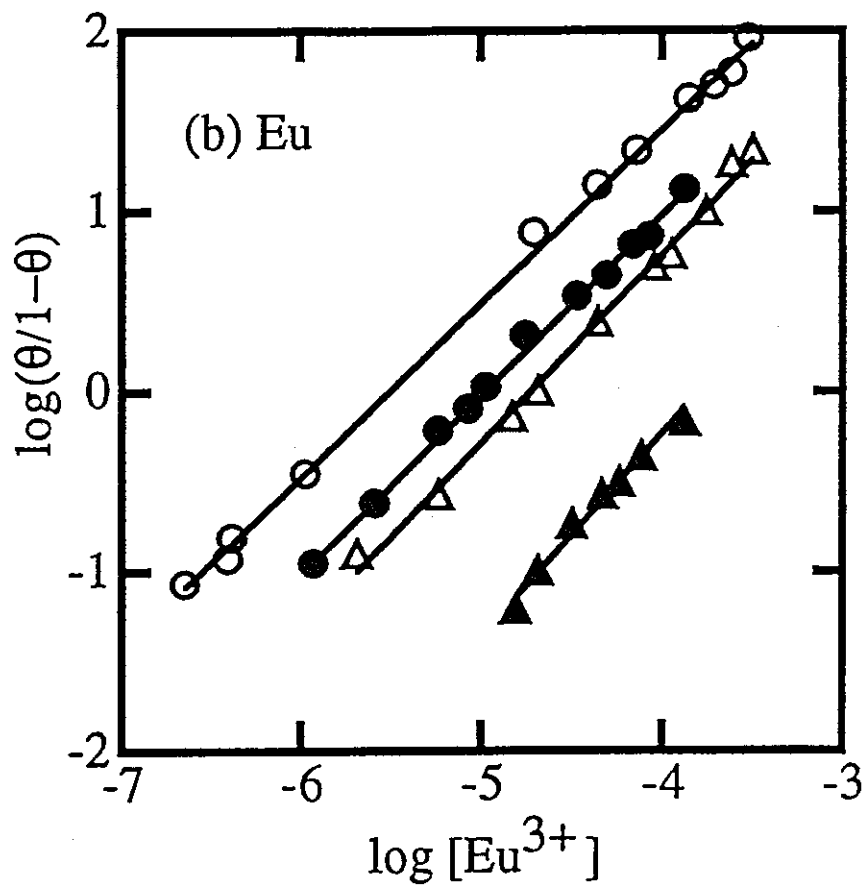


Fig. 2-4 ランタニドの吸着に対する Langmuir 等温線のフィッティング (b) Eu^{3+}
 ○: 0.01 M NaCl ; ●: 0.1 M NaCl ; △: 0.01 M CaCl_2 ; ▲: 0.1 M CaCl_2

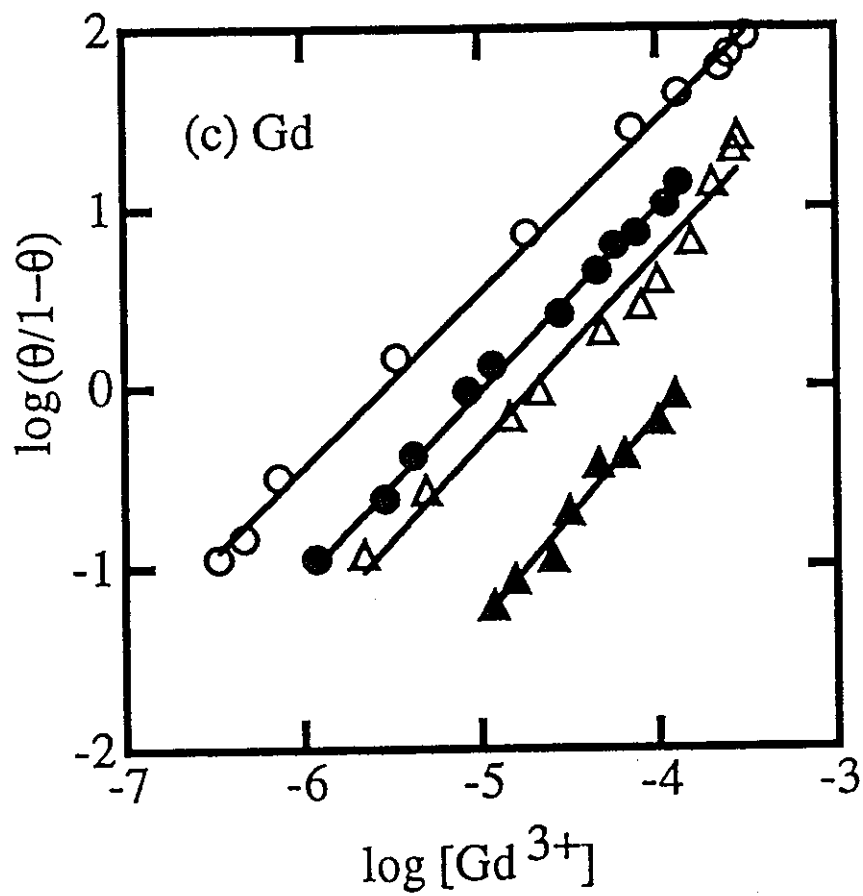


Fig. 2-4 ランタニドの吸着に対する Langmuir 等温線のフィッティング (c) Gd^{3+}
 ○: 0.01 M NaCl ; ●: 0.1 M NaCl ; △: 0.01 M CaCl_2 ; ▲: 0.1 M CaCl_2

第3章 アクチニド移行におよぼすカオリナイト

コロイド粒子の影響

3-1 序

地層中におけるアクチニド擬似コロイドの移行挙動を定量的に取り扱うことは、地下水コロイドの化学的特性とアクチニド擬似コロイドの安定性に関する詳細な知見に基づいた考察によってのみ可能となる。近年、地層中におけるアクチニド元素の移行を促進するという観点からのコロイドの役割に関する定量的な知見を得るために、これまで以上にますます多くの努力が支払われるようになってきた。実験室における研究としては、地下水コロイドが共存する系におけるアクチニド元素の移行挙動を解明するために、特にカラム法による研究が行われるようになってきている。

カオリナイトコロイド粒子は、天然に存在する典型的な無機系地下水コロイドの1種である。高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの安全評価においては、AmやNpといったアクチニド元素が、生物圏への潜在的な毒性（ハザード）を支配すると考えられる [1]。

本章では、カオリナイトコロイド粒子自体の移行挙動を明らかにするとともに（一部は動力炉・核燃料開発事業団委託研究成果報告書 PNC ZJ 1602 95-002 で報告済み）、カオリナイトコロイド粒子が共存する系における Am(III)-241 ならびに Np(V)-237 の移行挙動を、カラム法によって明らかにすることを目的とした。

3-2 実験方法

3-2-1 カオリナイトコロイド粒子の吸着/脱着

本研究は全て、大気解放系において実施した。Am-241 および Np-237 溶液を除く全ての試薬は特級試薬であり、精製などの操作は加えることなく購入した状態のまま使用した。蒸留水は、2度の蒸留操作を加えた蒸留水を Milli-Q (ミリポア) でさらに精製したものを使用した。

実験で使用したカラムは、内径が 5 mm、高さが 300 mm のガラスカラムであり、カラム内は直径 8 μm の石英粉末で充填されたものを使用した。石英粉末で充填されたカラム内の実効空隙率を評価するために、非吸着性のトレーサであるトリチウム水 (HTO) を注入しその破過曲線を求めた。破過曲線から評価されたカラム内の実効空隙率は、0.4 であった。カラムの温度は、 25 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ に制御した。実験に使用した石英粉末は、社団法人 日本粉体工業技術協会から購入した。購入した石英粉末は、pH を 6 あるいは 8.5 に調整した 0.5 M NaCl 溶液中に 1 年以上にわたって浸漬させた。この石英粉末の比表面積などは別途報告されている [2]。

日本地科学社から購入したカオリナイト試料を、HCl あるいは NaOH を用いて pH = 6 あるいは pH = 8.5 に調整した 0.5 M NaCl 溶液中に分散させた。この分散溶液中の上澄み溶液をサンプリングし、ポアサイズ 0.45 μm のメンブランフィルタで濾過を行った。このときの濾液を、カオリナイトコロイド粒子溶液 (直径 < 0.45 μm) とした。pH = 6 および pH = 8.5 どちらの場合においても、0.5 M NaCl 溶液中においてカオリナイトコロイド粒子は凝集し沈降することはなかった。

NaCl を用いてイオン強度を 0.5 M に調整し、さらに HCl あるいは NaOH を用いて pH を pH = 6 あるいは pH = 8.5 に調整した電解質溶液を作成した。カラム内の pH 雰囲気ならびにイオン強度雰囲気を事前に実験条件と平衡にさせるために、カオリナイトコロイド粒子溶液を加える前に、この電解質溶液を流速 1×10^4 cm/s でカラム内にプランジャーポンプを通して連続的に通水した。

このようにして、カラム内における前平衡を達成した後、カオリナイトコロイド粒子溶液（pH = 6 あるいは pH = 8.5、イオン強度はともに 0.5 M）を 3 日間にわたり連続的に注入した。これによって、カオリナイトコロイド粒子をカラム内の石英粉末表面に吸着させた。その後、カラム内の空隙空間中の液相中に残留するカオリナイトコロイド粒子を洗い出すために、再び pH は実験条件の pH と同一でイオン強度 0.5 M の電解質溶液を洗浄溶液としてカラム内に注入した。本実験条件においては、この洗浄操作によってカオリナイトコロイド粒子が放出されることはなかった。

石英粉末表面からのカオリナイトコロイド粒子放出（脱着）のイオン強度依存性を明らかにするために、カラムに通水する溶液を洗浄溶液から同一の pH 条件（pH = 6 あるいは pH = 8.5）の溶離液にバルブを瞬時に回転させることで急激に変更した。本研究では、使用した溶離液のイオン強度は NaCl を用いて 0 M から 0.1 M の範囲に調整した。溶離液の注入量としては、カラム内の実効空隙体積の 10 倍以上の量を注入することとした。

カラムから溶離する溶離液中に含まれるカオリナイトコロイド粒子の濃度は、UV-VIS-NIR 分光分析法（Shimadzu UV-3100PC）によって測定した。原理的には光の吸収ではなく散乱であると考えられる。本研究では、250 nm における溶液の吸光度を測定することで、溶離液中にカオリナイトコロイド粒子が存在するか否かを判定した。分光分析法によるカオリナイトコロイド粒子濃度の測定に関しては、別途に報告がなさ

れている [2]。

3-2-2 カオリナイトコロイド粒子共存系における Am(III) ならびに Np(V) の移行挙動

Am-241 の 0.5 M 硝酸溶液は、Amersham から購入した。この溶液を Am source solution と呼ぶことにする。Np-237 の 1 M 硝酸溶液は、LMRI から購入した。この溶液を Np source solution と呼ぶことにする。Am source solution および Np source solution を CMPO (n-octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide) 溶液と繰り返し混合することで、不純物や娘核種を除去した。この精製した溶液をそれぞれ Am stock solution ならびに Np stock solution と呼ぶこととする。

このようにして作成した各 stock solution をカオリナイトコロイド粒子溶液に添加し、1 カ月間平衡にさせておくことで、Am ならびに Np の試料溶液 (Am-カオリナイト擬似コロイド溶液ならびに Np-カオリナイト擬似コロイド溶液) を作成した。これまでの研究から、Am(III) および Np(V) のカオリナイトコロイド粒子への吸着反応は、2 日以内にほぼ吸着平衡に達することは確認している。試料溶液の pH は、HCl あるいは NaOH を用いて pH = 6 あるいは pH = 8.5 に調整した。またイオン強度は、NaCl を用いて 0.01 M あるいは 0.1 M に調整した。後述するように、イオン強度 0.1 M においてはカオリナイトコロイド粒子は石英粉末表面に吸着するが、イオン強度 0.01 M においてはカオリナイトコロイド粒子は石英粉末表面には吸着しない。アクチニドを用いた実験では、このようにカオリナイトコロイド粒子が吸着できるイオン強度条件とできないイオン強度条件の 2 種類の試料溶液を作成したことになる。試料溶液中の Am の濃度は 1×10^{-6} M であり、Np の濃度は 1×10^{-7} M であった。2 nm のポアサイズの限外フィルタによる限外濾過を行った結果、全ての試料溶液について同様に、Am の species は全てフィ

ルタによってトラップされ、一方 Np については試料溶液中の 75 % 以上の species がトラップされることがわかった。カオリナイトコロイド粒子を含まない Am 溶液と Np 溶液についても同様な限外濾過操作を行った結果、本実験条件では Am も Np もともに沈殿を形成していないことが確認された。

カオリナイトコロイド粒子だけの実験方法と同様に、カラム内に電解質溶液（pH = 6 あるいは pH = 8.5、イオン強度 0.01 M あるいは 0.1 M）を通水してカラム内の前平衡条件を達成させた後、Am あるいは Np の試料溶液 2 ml をカラム内にパルス状に注入した。注入後も電解質溶液を溶離液として通水を継続した。溶離液中に含まれる Am 濃度および Np 濃度は、アルファ線強度（ 2π ガスフローカウンタ）とガンマ線強度（Ge 半導体検出器）を測定することで求めた。

3-3 結果と考察

3-3-1 カオリナイトコロイド粒子の吸着／脱着

Table 3-1 に、カオリナイトコロイド粒子の吸着／脱着実験の実験結果をまとめて示している。表中の「○」と「×」はそれぞれ、カオリナイトコロイド粒子がその化学条件の溶離液中で検出された、されなかったことを表している。pH = 6 においては、カオリナイトコロイド粒子はイオン強度 0.03 M 以下の溶離液中で検出されている。一方、pH = 8.5 においては、カオリナイトコロイド粒子はイオン強度 0.07 M 以下の溶離液中で検出されている。これらのことは、カオリナイトコロイド粒子はある閾値のイオン強度よりも小さいイオン強度条件で石英表面から脱離を開始することを示唆しているものと考えられる。

カオリナイトコロイド粒子の吸着ならびに溶離におよぼす pH とイオン強度の影響を考察するために、粒子-壁相互作用の解析を試みた。カオリナイトコロイド粒子と石英粉末表面との間の相互作用を考える場合、両方の幾何学的な体系を考慮すると、2種類の相互作用、すなわち面-壁間ならびに端-壁間の相互作用が存在すると考えることができる。カオリナイトの形状を考慮すると、面は平板であり、端は円柱として考えることができる。従って、面-壁相互作用ならびに端-壁相互作用はそれぞれ、平板-平板相互作用ならびに円柱-平板相互作用として取り扱うことができる [3]。本研究では、カオリナイトコロイド粒子と石英粉末表面との間に作用する全相互作用ポテンシャルは、ファンデルワールスポテンシャルと電気2重層ポテンシャルの和で表されるものと仮定した。

平板-平板間の相互作用に関するファンデルワールスポテンシャルは、

$$(W_A)_{fw} = -\frac{A}{12\pi H^2}$$

で表される [4]。ここで、A は Hamaker 定数を表し、H はカオリナイトコロイド粒子表面と石英粉末表面との間の距離を表す。

円柱-平板間の相互作用に関するファンデルワールスポテンシャルは、

$$(W_A)_{ew} = -\frac{A}{6\pi b} \left[\frac{1}{(S^2 - 1)} + \frac{2}{(S^2 - 1)^{1.5}} \tanh^{-1} \sqrt{\frac{S+1}{S-1}} \right]$$

で表される [5]。ここで、b は円柱の半径を表し、S は $S = (H + b)/b$ という関係によっ

て表される値である。

表面電位が一定である場合、平板-平板間の電気2重層ポテンシャルは、

$$(W_R)_{fw} = \frac{\epsilon\kappa}{8\pi} [(\psi_w^2 + \psi_f^2)(1 - \coth kh) + 2\psi_w\psi_f \operatorname{cosech} kh]$$

で表される [6]。

一方、この場合の円柱-平板間の電気2重層ポテンシャルは、

$$(W_R)_{cw} = \frac{\epsilon L}{2\pi} (2\pi\kappa b)^{0.5} \psi_w\psi_e e^{-\kappa h} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2m+1)^{0.5}} - \frac{(\psi_w^2 + \psi_e^2) e^{-\kappa h}}{2\sqrt{2} \psi_w\psi_e (m+1)^{0.5}} \right] e^{-2m\kappa h}$$

と評価されている [5]。ここで、 κ はデバイ長の逆数、 ϵ は溶液の誘電率、 L は円柱の長さ、 h はカオリナイトコロイド粒子表面と石英粉末表面のスリップ面との間の距離を表す。 Ψ_r 、 Ψ_e 、 Ψ_w はそれぞれ、カオリナイトの面の表面電位、カオリナイトの端の表面電位、石英粉末の表面電位を表す。本研究では、表面電位をゼータ電位で近似するものとした。

カオリナイトコロイド粒子の面表面と端表面とは、異なったメカニズムによって帯電していることが知られている [7]。カオリナイトの面は、一定のマイナスの表面電位を有しており、実質的に接触溶液の pH には依存しない。一方、カオリナイトの端は、溶液と接触すると直ちに電位決定イオンである H^+ や OH^- と反応する。このため、端の表面電位は溶液の pH に依存することとなる。これまでの研究において、カオリナイトコ

ロイド粒子の面ならびに端における表面電位は、電気泳動法による移動度と Helmholtz-Smoluchowski の関係式から評価されており、また石英粉末の表面電位は流動電位法によって評価されている。

カオリナイトコロイド粒子と石英粉末という系における Hamaker 定数は、 $A = 1.74 \times 10^{-13}$ erg と評価されている [2]。この Hamaker 定数を用いることでファンデルワールスポテンシャルは計算することができる。また、電気2重層ポテンシャルを計算するにあたっては、以下の値を採用した [3]。すなわち、 $L = 7 \times 10^{-8}$ m、 $b = 3.5 \times 10^{-8}$ m、 $H = h + 8 \text{ \AA}$ とした。

Fig. 3-1 に、 $\text{pH} = 6$ における全相互作用ポテンシャルを、カオリナイトコロイド粒子表面と石英粉末表面との間の距離の関数として示す。この計算結果から、イオン強度が 0.035 M 以下になると、全相互作用ポテンシャルが斥力として作用するようになることがわかる。一方、イオン強度が 0.035 M 以上では、カオリナイトコロイド粒子と石英粉末間の相互作用は引力であり、カオリナイトコロイド粒子が石英粉末表面に吸着することが予想される。逆に、イオン強度が 0.035 M 以下では、カオリナイトコロイド粒子の脱着が起こると考えられる。

$\text{pH} = 8.5$ における全相互作用ポテンシャルを、Fig. 3-2 に示す。イオン強度が約 0.08 M 以下では、全相互作用ポテンシャルは斥力となる。イオン強度約 0.08 M 以下においては、カオリナイトコロイド粒子の吸着は期待できないことが計算上から予想されることになる。

カオリナイトコロイド粒子と石英粉末間の相互作用の幾何学的関係など計算を行う上ではいくつかの仮定を行った。また、カオリナイトコロイド粒子の表面電位や Hamaker 定数などのいくつかのパラメータには文献値を用いたことを考慮すれば、これらの計算

結果は実験結果と良く一致していると考えられる。このことは、コロイド粒子の吸着挙動ばかりではなく脱着挙動も、ファンデルワールスポテンシャルと電気2重層ポテンシャルを考慮することによって、ある程度は定量的に予測することができる可能性を示唆したものと考えられる。地層中におけるコロイド粒子の吸着、脱着、脱離挙動を定量的に予測するためには、今後さらにボルンポテンシャルやコロイド粒子の安定性、コロイド粒子に作用する hydrodynamic forceなどを考慮していく必要があると考えられる。

3-3-2 カオリナイトコロイド粒子共存系における Am(III) ならびに Np(V) の移行挙動

Fig. 3-3 に、イオン強度 0.01 M における Am-241 の破過曲線ならびに回収率曲線を示す。Fig. 3-3 では、溶離液中の Am 濃度はカラム内に注入した Am 濃度で規格化された値で表示されており、 $V(i)/V_{eff}$ の関数として示されている。ここで、 $V(i)$ は溶離してきた溶離液の体積を表しており、また V_{eff} はカラム内の実効空隙の体積を表している。従って、遅延係数は $V(i)/V_{eff}$ の値で示されることとなる。

pH = 6 ならびに pH = 8.5 の実験ともに、70 % 以上の Am がカラムから回収されたことがわかる。さらに、破過曲線のピーク位置より、0.01 M のイオン強度条件においては、Am 擬似コロイドのうちの移行可能成分はトリチウム水の速度とほぼ同じ速度でカラム内を移行したことが見てとれる。3-3-1 で議論されたように、カオリナイトコロイド粒子は 0.01 M のイオン強度条件では、石英粉末表面から脱着しカラムより溶出することが観測されている。そしてこの現象は、ファンデルワールスポテンシャルと電気2重層ポテンシャルを考慮することによって理論的に説明されることが予想される。

濾過法による分画によって決定した試料溶液中の Am 擬似コロイドの粒径分布ならびにカオリナイトコロイド粒子の粒径分布、さらには溶離液中の Am 擬似コロイドの粒径分布ならびにカオリナイトコロイド粒子の粒径分布を、Table 3-2 に示す。この表から、本カラム実験の間においては粒径分布に変化は有意には起こらなかったものと判断される。本実験結果から、Am はカオリナイトコロイド粒子に吸着することによって安定化され、石英粉末との相互作用が抑制されたものと考えられる。

一方、カオリナイトコロイド粒子を含まない Am 溶液による実験ならびにイオン強度 0.1 M における実験の結果、これらの条件では Am はカラムから溶出しないことがわかった。3-3-1 で議論したように、カオリナイトコロイド粒子はイオン強度 0.1 M の条件ではカラムから溶出しないことが実験的に確認されており、またファンデルワールスポテンシャルと電気二重層ポテンシャルを考慮した理論的考察からもこのことは支持されている。これらの実験結果から、イオン強度 0.1 M では Am はカオリナイトコロイド粒子に吸着したまま、カオリナイトコロイド粒子とともにカラム内に保持されていると考えられる。

Fig. 3-4 に、イオン強度 0.01 M における Np-237 の破過曲線ならびに回収率曲線を示す。pH = 6 においては、注入した Np の約 50 % がカラムから溶離していること、また pH = 8.5 においては、30 % が溶離していることがわかる。一方、カオリナイトコロイド粒子を含まない Np 溶液の実験ならびにイオン強度 0.1 M における実験の結果、Am の実験の場合と同様に Np のカラムからの溶出は認められなかった。

破過曲線のピーク位置より、Np 擬似コロイドも Am 擬似コロイド同様に、その移行可能成分はトリチウム水とほぼ同じ速度で、石英粉末との相互作用を受けることなくカラム内を移行していることがわかる。しかし、全回収率という観点から見ると、Np の回収率は Am の回収率に比較して小さい。この理由として、Table 3-2 に示されているよ

うに、粒径が2 nm以下の非コロイド粒子成分がAmに比べてNpの場合に大きな割合を占めているからではないかと考えられる。また、Amの破過曲線や遅延係数と比較して、Npの破過曲線は少しブロードに広がっており、また遅延係数もAmの値よりもわずかに小さいように思われる。この理由は現時点では明確にはなっておらず、今後の検討課題である。

アクチニド擬似コロイドの移行挙動の予測が現時点ではまだ十分に定量的に可能となっていない理由は、アクチニドの速い移行の促進を支配するメカニズムが十分に解明されていないためである。本研究結果は、アクチニドの移行挙動、とくにカオリナイトコロイド粒子が共存している系における速い移行挙動を解明し定量的に議論するための新しい知見を与えているものと考えられる。

3-4 結論

(1) カオリナイトコロイド粒子の吸着/脱着挙動のpHならびにイオン強度依存性を明らかにし、ファンデルワールスポテンシャルと電気2重層ポテンシャルとを考慮することで予測した。

(2) AmとNpは安定に分散した擬似コロイドを形成するときには、AmとNpのある成分はカラム内を遅延されることなく移行することが示された。これらの実験結果は、ファンデルワールスポテンシャルと電気2重層ポテンシャルを考慮することによって理論的に予測される結果と矛盾しない結果である。

AmならびにNpの擬似コロイドの移行可能成分の遅延係数は、約1あるいは1よりもわずかに小さいことがわかった。このことは、Am(III)擬似コロイドならびにNp(V)

擬似コロイドの移行速度が、トリチウム水の移行速度とほぼ同程度あるいはそれよりも速いことを意味している。

- [1] J.Ahn, T.Ikeda, T.Ohe, T.Kanno, Y.Sakamoto, T.Chiba, M.Tsukamoto, S.Nakayama, S.Nagasaki, K.Banno, and T.Fujita, "Quantitative Performance Allocation of Multi-Barrier System for High-Level Radioactive Waste Disposal," *J.At.Energy Soc.Japan*, 37, 1, 59 (1995).
- [2] S.Nagasaki, S.Tanaka, and A.Suzuki, "Effect of pH and Ionic Strength on Release Behavior of Kaolinite Particles from Quartz," *Radioactive Waste Res.*, 1, 2, 163 (1995) (in Japanese).
- [3] S.F.Kia, H.S.Fogler, and M.G.Reed, "Effect of pH on Colloidally Induced Fines Migration," *J.Colloid Interface Sci.*, 118, 158 (1987).
- [4] E.J.W.Verwey and J.Th.G.Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids," Elsevier, Amsterdam (1948).
- [5] A.E.James and D.J.A.Williams, "Particle Interactions and Rheological Effects in Kaolinite Suspensions," *Adv.Colloid Interface Sci.*, 17, 219 (1982).
- [6] R.Hogg, T.W.Healy, and D.W.Fuerstnau, "Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions," *Trans.Faraday Soc.*, 62, 1638 (1966).
- [7] S.L.Swartz-Allen and E.Matijević, "Surface and Colloid Chemistry of Clay," *Chem.Rev.*, 74, 385 (1974).

Table 3-1 カオリナイトコロイド粒子の石英粉末への吸着・脱着

| NaCl concentration (M) | pH | | | | | | | | |
|------------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.07 | 0.09 | 0.1 |
| 6.0 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × |
| 8.5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |

○ Elution of kaolinite was detected.

× Elution of kaolinite was not detected

Table 3-2 カオリナイトコロイド、Am 擬似コロイド、Np 擬似コロイドの
試料溶液ならびに溶離液中の粒径分布
イオン強度 0.01 M、(a) pH = 6 ; (b) pH = 8.5

| (a) pH = 6.0 | < 2 nm | 2 nm – 100 nm | 100 nm – 250 nm | 250 nm – 450 nm | 450 nm < |
|---------------------|--------|---------------|-----------------|-----------------|----------|
| Kaolinite in feed | ND | 2 | 5 | 93 | ND |
| Kaokinite in eluate | ND | 2 | 7 | 91 | ND |
| Am(III) in feed | ND | 4 | 11 | 85 | ND |
| Am(III) in eluate | ND | 7 | 12 | 81 | ND |
| Np(V) in feed | 14 | 2 | 4 | 80 | ND |
| Np(V) in eluate | ND | 2 | 5 | 93 | ND |

| (b) pH = 8.5 | < 2 nm | 2 nm – 100 nm | 100 nm – 250 nm | 250 nm – 450 nm | 450 nm < |
|---------------------|--------|---------------|-----------------|-----------------|----------|
| Kaolinite in feed | ND | 5 | 9 | 86 | ND |
| Kaokinite in eluate | ND | 7 | 8 | 85 | ND |
| Am(III) in feed | ND | 3 | 7 | 90 | ND |
| Am(III) in eluate | ND | 4 | 7 | 89 | ND |
| Np(V) in feed | 23 | 4 | 7 | 66 | ND |
| Np(V) in eluate | ND | 7 | 12 | 81 | ND |

ND: not detected

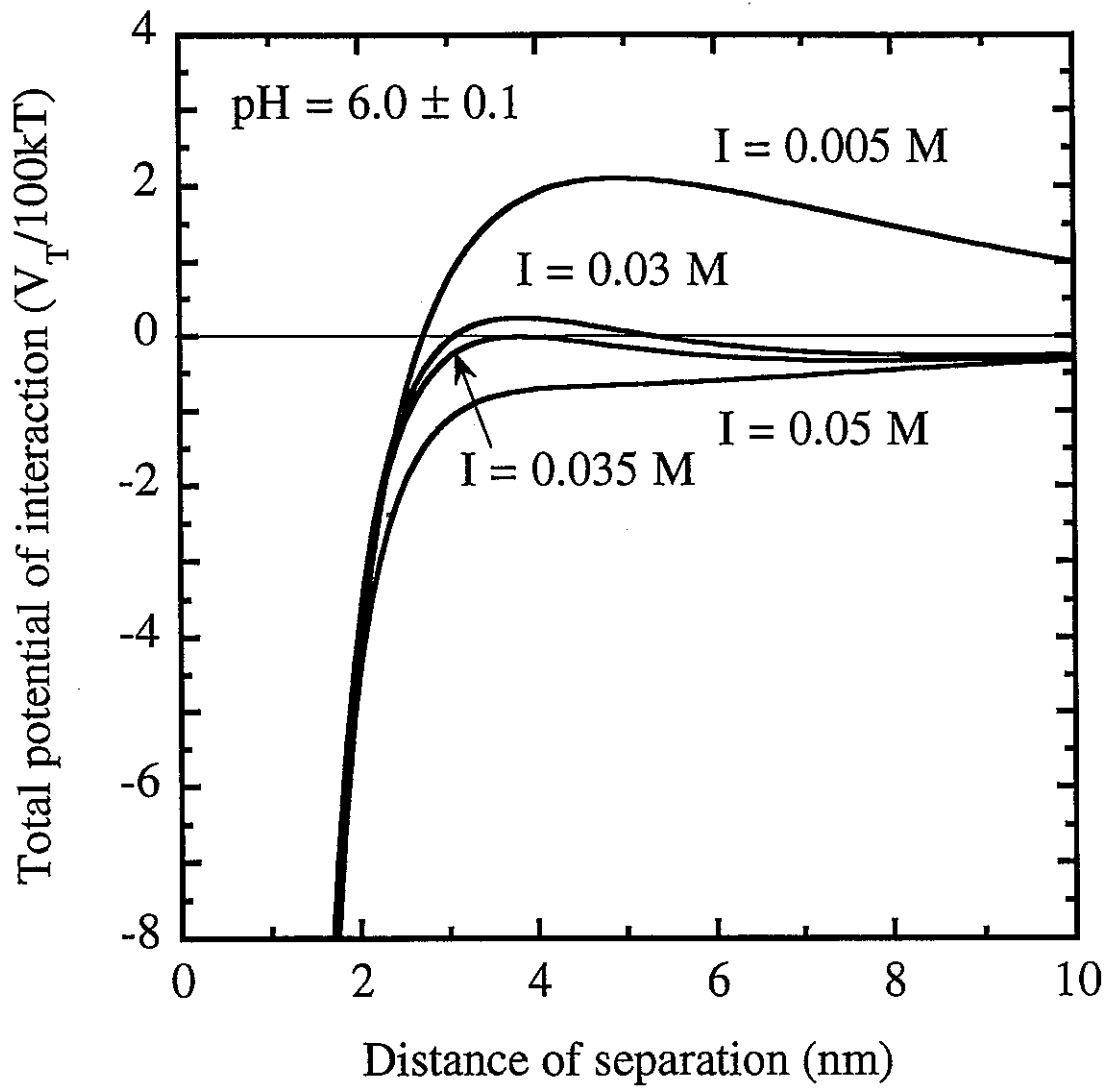


Fig. 3-1 $\text{pH} = 6$ における全相互作用ポテンシャル

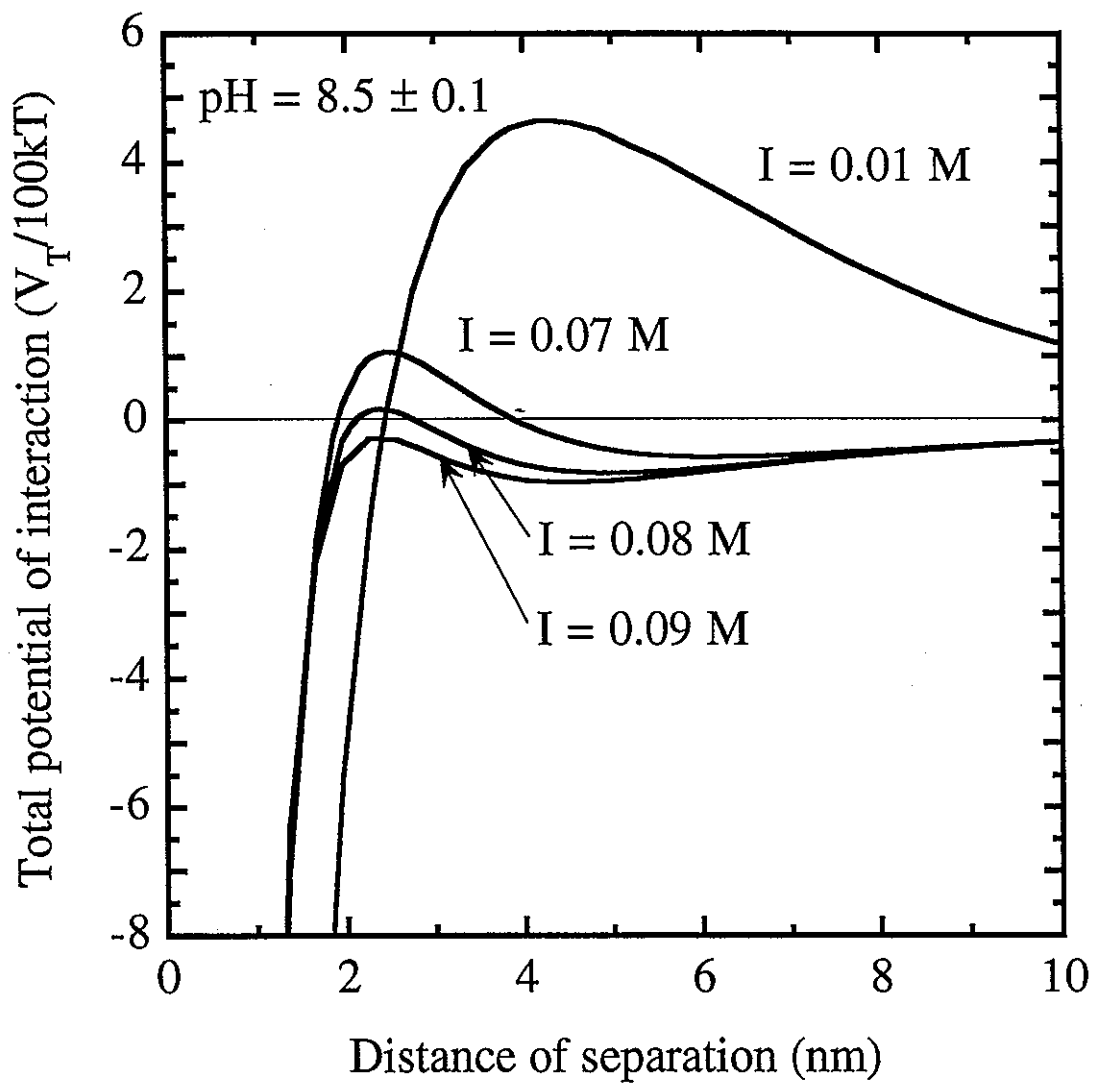


Fig. 3-2 pH = 8.5 における全相互作用ポテンシャル

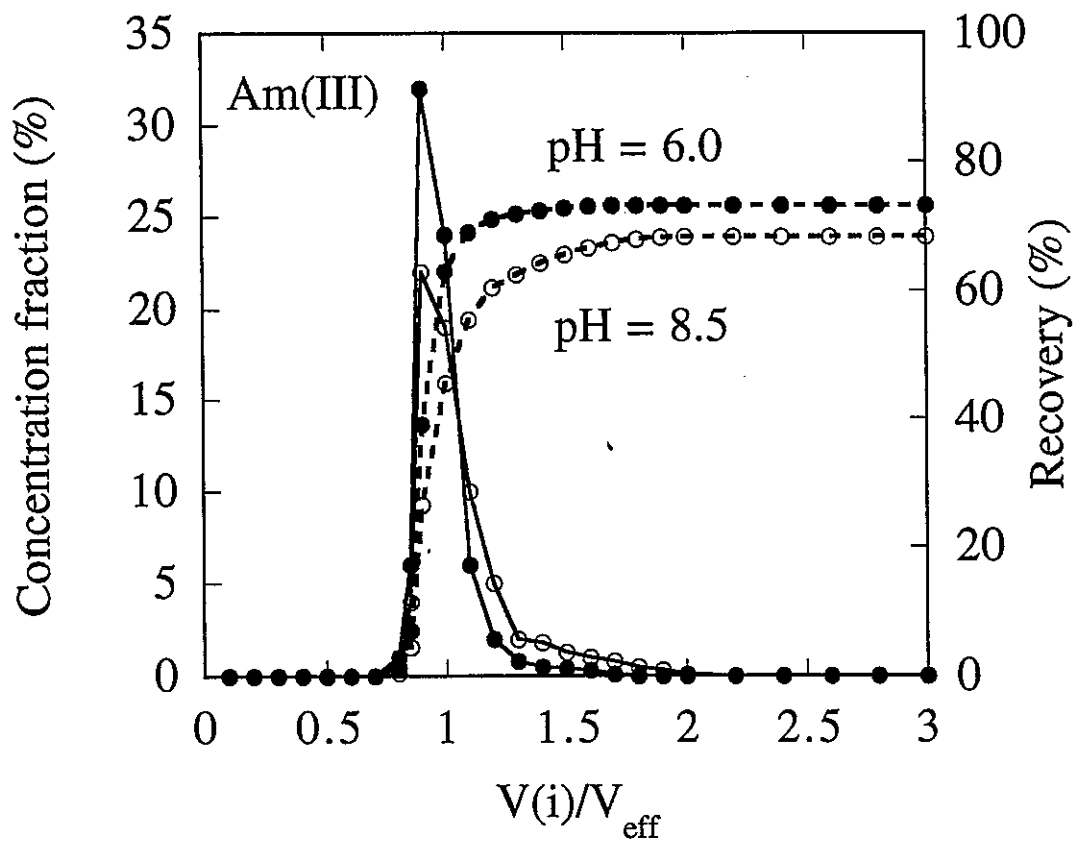


Fig. 3-3 イオン強度 0.01 M における Am の破過曲線と回収率曲線

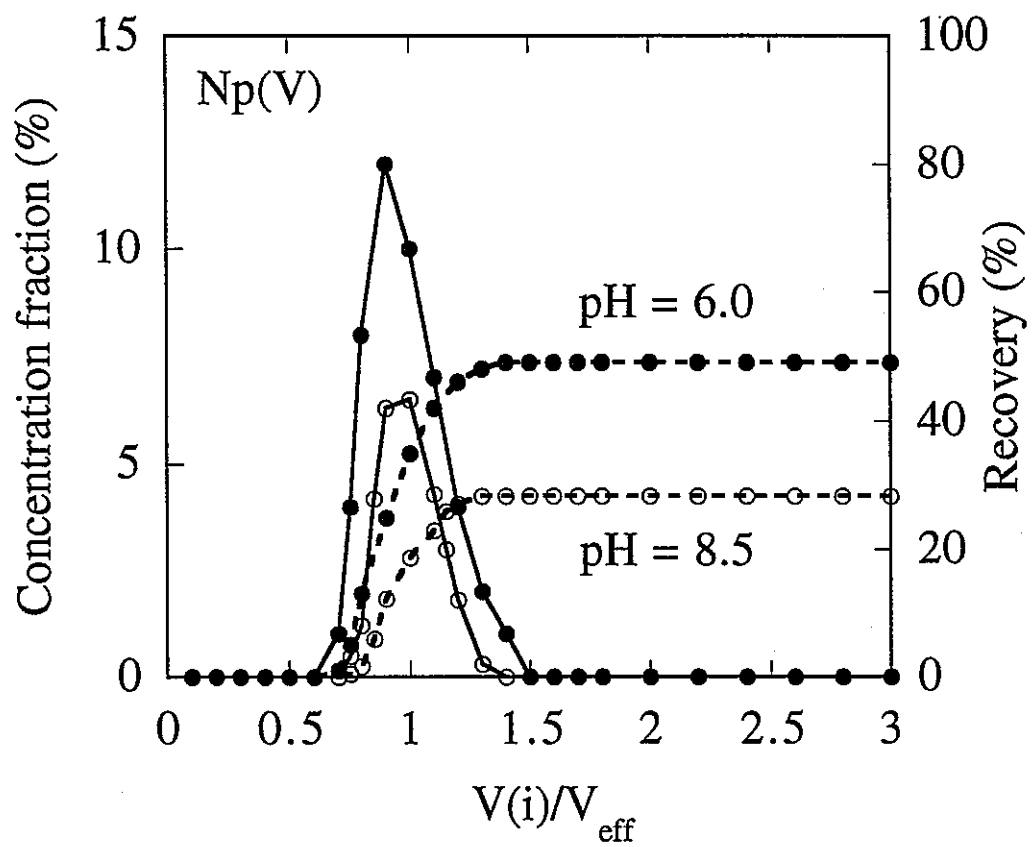


Fig. 3-4 イオン強度 0.01 M における Np の破過曲線よ回収率曲線