

## ベントナイト中における Am のコロイド形成†

長崎晋也 ††

田中 知 ††

鈴木篤之 ††

## 1. 序

水溶液中において溶解した Am はコロイド粒子を形成することが知られている [1~5]。水溶液中におけるコロイドは以下の2つの種類に分類することができる。第2は、真性コロイドである。これは加水分解を起こした Am イオンが凝集することによって形成される。第2は、擬似コロイドである。これは、Am イオンが共存する他のコロイド粒子に吸着することで形成される。加水分解反応を起こしやすい金属イオンは一般に真性コロイドあるいは擬似コロイドを形成しやすい。このことは同時に、すべてのアクチニドイオンにもあてはまる。最もコロイド形成を起こしやすいアクチニドイオンは、3価と4価であり、6価のアクチニドイオンがこれ続き、5価が最もコロイドを形成しにくい。

Na 型ベントナイトは、高レベル放射性廃棄物地層処分実施時の人工バリア候補材の1つである。侵入した地下水がオーバーバックを腐食し、ガラス固化体に接するとガラス内の核種が地下水中に溶出し始め、その結果、拡散による核種の移行が発生する。

アクチニド元素や主要な核分裂生成物を考慮した高レベル放射性廃棄物地層処分システムの性能評価によれば、アクチニド元素の中でも特に Am に関しては、人工バリア中における吸着・遅延の効果が大きいことが示されている [6]。

ベントナイト中における核種の拡散挙動を解明するために、今日まで多くの研究が行われてきており、各核種ごとに実効拡散係数や見かけの拡散係数などが報告されている [7~16]。また最近、見かけの拡散係数が、ベントナイトの密度やベントナイトの空隙水中の化学的条件に強く依存することから、ポアの構造や空隙水化学条件を含めたシステムチックな研究が実施されるとともに、Np

や Am に関してはその陰イオンの大きさと拡散係数の関係の考察が行われた [16]。

しかし、これまでのベントナイト中における核種の移行に関する研究では、その対象がイオン種に限定されていることが多い。ベントナイトをはじめとする粘土鉱物は、水と接触した時コロイド粒子を放出する可能性がある [17]。上述したように、Am は共存するコロイド粒子と擬似コロイドを形成しやすく、また空隙水中の化学条件では Am 自体が加水分解してコロイド化する可能性もある。また、イオン種のような溶存種は熱力学的データなどによって正確にその溶液中の挙動が記述されるが、一方コロイド粒子ならびにコロイド粒子を含む系は必ずしも熱力学的な取り扱いができず、熱力学的に予測される溶解度や吸着挙動を示さない [18]。従って、ベントナイト中における核種の移行を考察する場合、どのようなイオン形態 (speciation) として存在し、それらがどのような拡散挙動を示すかを解明することが重要であることはもちろんであるが、それと同時にコロイドを形成し得る核種に関しては、そのコロイド形成挙動についても詳細に検討しておく必要があると考えられる。

そこで本研究では、人工バリア中における吸着・遅延挙動が重要視される Am に関して、人工バリア材の1つであるベントナイト中におけるコロイド形成について検討するとともに、ベントナイトへの吸着挙動について検討することとした。但し、本研究では、ベントナイトとしてクニミネ工業 (株) 製の Na 型ベントナイト (クニゲル V1) を用いた。

## 2. 実験方法

すべて実験は、N<sub>2</sub>雰囲気グローブボックス中 25℃ において実施するとともに、コロイド溶液の保存は光の照射が遮断される場所で行った。

## 2.1 ベントナイト空隙水化学的条件の測定と結果

コロイド粒子形成に対して影響を及ぼす因子の中で主要な事項は、(i) pH、(ii) 酸化還元電位、(iii) 炭酸イオ

† Colloid Formation of Americium in Bentonite, by Shinya Nagasaki, Satoru Tanaka, and Atsuyuki Suzuki

†† 東京大学工学部システム量子工学科 Dept. of Quantum Eng. and Systems Sci., The Univ. of Tokyo

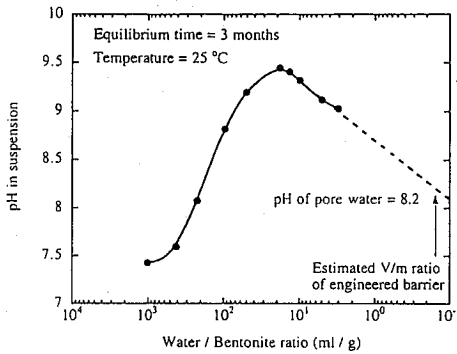


図1 ベントナイト空隙水 pH の V/m 比依存性

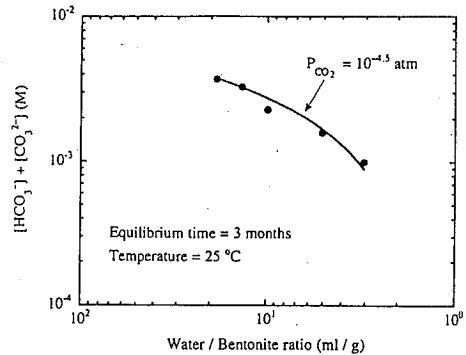


図2 ベントナイト空隙水炭酸濃度の V/m 比依存性

濃度、(iv) 共存する陽イオンの種類と濃度、(v) イオン強度である。対象となる高レベル放射性廃棄物地層処分条件では還元性雰囲気が達成されていると考え、また対象核種の Am が通常の酸化還元電位ではすべて 3 価であること、実験がすべて  $N_2$  雰囲気下還元性雰囲気中で Fe(II) の Fe(III) への酸化およびそれともなう沈殿が有意には起こらない条件で行われたことから、本研究では酸化還元電位に関しては特別調整は行わなかった。また、共存する陽イオンに関しては今回は検討の対象外とし、イオン強度は平衡論などから理論的に評価している文献値 ( $I = 0.16 \text{ M}$ ) [6] に近い値として  $I = 0.1 \text{ M}$  を使用することとした。本研究では、上記因子中、pH ならびに炭酸イオン濃度について実験的に空隙水中条件を評価するとともに、理論的計算値との比較を行った。

pH および炭酸濃度は、実験条件の中で固液比  $V/m$  ( $\text{ml/g}$ ) (添加水体积とベントナイト質量との比) に依存する。そこで、2 度蒸留した蒸留水を一定量ポリプロピレン容器に入れ、Na 型ベントナイト (クニゲル V1、以降ベントナイトと呼ぶ) を添加した。このとき  $V/m$  比は、3 ~ 1000 の間で変化させた。蒸留水とベントナイトを接触させた後、 $N_2$  雰囲気グローブボックス中で静置させ、一定期間経過後、遠心分離しその上澄み液の pH 値を pH 電極を用いて測定した。また同時に、当該上澄み液中の炭酸濃度を炭酸濃度測定用電極を用いて測定した。

ベントナイトと蒸留水を接触させてから 3 カ月後に測定した pH ならびに炭酸濃度の  $V/m$  比依存性をそれぞれ図 1、図 2 に示す。図 1 より、pH は  $V/m$  が減少するに従って、いったん増加した後  $V/m = 10 \text{ ml/g}$  程度からは逆に  $V/m$  比の減少に従い減少することがわかった。この傾向は、これまでに報告されているものと定性的に

一致する。特に  $V/m = 10 \text{ ml/g}$  以下で pH が減少傾向を示している原因は、ベントナイトから溶出する Na イオンがベントナイト量の増加にともなって増加するため溶液中の  $H^+$  (プロトン) がベントナイトとイオン交換する反応が阻害され、結果として  $H^+$  濃度が減少しないためであると考えられることができる。ベントナイトを用いた実験では、ベントナイトの膨潤性から、 $V/m$  比の小さい領域での実験は困難である。しかし、図 1 に明らかのように実験条件の  $V/m$  比と実際の系における  $V/m$  比が異なると pH 条件が異なることとなるため、実際の系における  $V/m$  比での pH 値を知る必要が生じる。ここでは、実際の人工バリア中における  $V/m$  比を  $V/m = 0.13 \text{ ml/g}$  と評価し、大江ら [19] の手法と同様に  $V/m$  に対する pH 値を外挿して実人工バリア条件での pH 値を評価した。その結果、 $\text{pH} = 8.2$  が得られた。この値は、降水系低 pH 型地下水 ( $\text{pH} = 5.8$ ) を考えた場合の平衡論に基づく計算結果 ( $\text{pH} = 8.1$ ) [20] と近い値となった。一方、同時に測定した炭酸濃度の  $V/m$  比依存性から得られる炭酸濃度は、平衡論に基づく計算結果と比較して 1 桁程度小さいことがわかったが、現時点ではその理由は明確にはされていない。ここで得られた炭酸濃度に対して、平衡  $\text{CO}_2$  分圧を評価した結果、 $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5} \text{ atm}$  とした場合よく一致することがわかった。その計算結果を図 2 に実線で示す。

以降の本研究では、ベントナイト空隙水中の pH は  $\text{pH} = 8.2$ 、炭酸濃度は  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5} \text{ atm}$  の  $\text{CO}_2$  と平衡、イオン強度は  $I = 0.1 \text{ M}$  として実験を行った。

## 2.2 Am 真性コロイド形成

空隙水条件に近い条件における Am の真性コロイド形

成を検討した。Amersham より購入した Am-241 溶液 (1N 硝酸溶液) に対して、0.2M CMPO-1.4M TBP-n-ドデカン溶液を抽出剤として、また 0.05M 硝酸溶液を逆抽出時の水相側溶液として使用し、2度の抽出および逆抽出操作を繰り返し Am 溶液の精製を行った。この操作により、Am-241 と放射平衡にある Np-237 ならびのその娘核種はすべて分離された。また、購入時に硝酸溶液中に不純物として混入している可能性のある鉄などの金属もまたこの操作で分離される。

2度蒸留操作を加えた蒸留水を、使用の直前にポアサイズ 2 nm のウルトラフィルタで限外濾過した後、ポリプロピレン容器に入れ、これに上述のように精製した Am 溶液を直前に 2 nm ウルトラフィルタで限外濾過して添加し、炭酸フリーの硝酸あるいは水酸化ナトリウムで pH を調整した。この時、イオン強度が 0.1 M になるように  $\text{NaClO}_4$  を添加するとともに調整後の pH 条件に対して  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5}$  atm と平衡になるように炭酸濃度を  $\text{NaHCO}_3$  で調整した。Am 濃度は、 $1 \times 10^{-9}$  M と  $1 \times 10^{-10}$  M であった。この濃度は、Am の溶解度限界以下である [21]。

溶液条件を調整後、ポアサイズ 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルタと 2 nm のウルトラフィルタを用いて Am の粒径の pH 依存性 (pH = 3~10) ならびに時間依存性 (調整後 3 時間~6 か月) を測定した。本研究では粒径が 0.45  $\mu\text{m}$  以上の粒子を coarse particle (粗粒子)、0.45  $\mu\text{m}$ ~2 nm の粒子を fine particle (colloid) (コロイド粒子)、2 nm 以下を molecular (溶存種) と定義する。濾過にさいしてのフィルタへの吸着は実験を行う際に留意した [22]。濾過液中ならびにフィルタ上の Am 濃度は、Ge 半導体検出器および  $2\pi$  ガスフロカウンタにより測定し、濾過前後でのマスバランスの確認も行った。

### 2.3 ベントナイト平衡水中における Am のコロイド形成

2度蒸留操作を加えた蒸留水とベントナイトとを、 $V/m = 5.0$  ml/g となるようにポリプロピレン容器に入れ、3 カ月間  $\text{N}_2$  雰囲気中で静置し、その後遠心分離して上澄み液を採取した。この上澄み液を、濾過操作を加えない (NF)、0.45  $\mu\text{m}$  のフィルタで濾過 (F)、2 nm のウルトラフィルタで限外濾過 (UF) した 3 つに分類した。

この 3 種類のベントナイト平衡水をポリプロピレン容器に入れ、精製し限外濾過した Am 溶液を添加し、pH = 8.2、炭酸濃度をこの pH において  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5}$  atm と平衡な濃度 ( $1.4 \times 10^{-4}$  M) になるように調整し

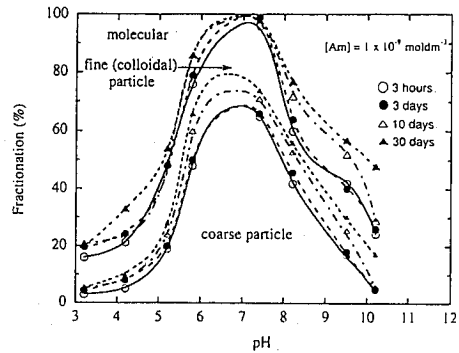


図3 蒸留水中の Am 粒径分布 ( $[\text{Am}] = 1 \times 10^{-9}$  M)

た。Am 濃度は、 $1 \times 10^{-9}$  M であった。

ベントナイト平衡水中における Am のコロイド形成の時間依存性ならびに平衡水の性状依存性を、ポアサイズ 1.0  $\mu\text{m}$ 、0.45  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$  のフィルタと 2 nm のウルトラフィルタを用いて測定した。Am 濃度測定方法や、その他の留意点は真性コロイド測定時と同様である。

### 2.4 ベントナイトへの Am の吸着

2度蒸留操作を加えた蒸留水とベントナイトをポリプロピレン容器に入れ、これに精製し限外濾過した Am 溶液を添加し、pH = 8.2 に調整した。この時  $V/m$  比は、 $V/m = 5 \sim 100$  ml/g で変化させた。Am 濃度は、 $1 \times 10^{-9}$  M とした。Am 添加後、 $\text{N}_2$  雰囲気中で容器を 2 週間静置させ、その後遠心分離し上澄み液中の Am 濃度を濾過操作なし、およびポアサイズ 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルタと 2 nm のウルトラフィルタを用いた固液分離操作後に測定し、それぞれの場合の吸着分配係数を求めた。Am 濃度測定ならびに濾過にともなう留意点は上記と同様である。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Am 真性コロイド形成

図 3 に、Am 濃度  $1 \times 10^{-9}$  M での溶液条件調整後 3 時間、3 日、10 日および 30 日後における Am の粒径分布の pH 依存性を示す。また、調整後 30 日ならびに 6 か月後の粒径分布の Am 濃度依存性を表 1 に示す。

pH = 7 付近において coarse particle ならび fine particle の割合が最大となり、その前後ではそれらの割合は減少することがわかった。また、pH が酸性側領域では、経過時間による粒子の割合の変化は比較的小さい、すな

表 1 蒸留水中 Am 粒径分布の pH、Am 濃度、経過時間依存性

pH	3.2	4.2	5.2	5.8	7.4	8.2	9.5	10.2	
[Am] = $1 \times 10^{-9}$ moldm <sup>-3</sup>									
30 days	c	5.6 ± 0.1	9.7 ± 0.2	23.0 ± 0.6	74.8 ± 2	75.5 ± 2	55.0 ± 1	30.3 ± 0.9	17.3 ± 0.5
	f	14.7 ± 0.4	23.3 ± 0.6	25.7 ± 0.7	17.1 ± 0.5	24.3 ± 0.7	21.1 ± 0.6	26.7 ± 0.8	30.6 ± 0.9
	m	79.7 ± 2	67.0 ± 2	51.3 ± 1	8.1 ± 0.2	0.2 ± 0.01	23.9 ± 0.7	43.0 ± 1	52.1 ± 1
6 months	c	6.9 ± 0.2	9.7 ± 0.2	24.1 ± 0.7	73.9 ± 2	76.1 ± 2	64.3 ± 1	48.3 ± 1	45.2 ± 1
	f	14.8 ± 0.4	23.5 ± 0.7	25.9 ± 0.7	18.2 ± 0.5	23.7 ± 0.7	25.2 ± 0.7	28.3 ± 0.8	25.7 ± 0.7
	m	78.3 ± 2	66.8 ± 2	50.0 ± 1	7.9 ± 0.2	0.2 ± 0.01	10.5 ± 0.3	23.4 ± 0.7	29.1 ± 0.8
[Am] = $1 \times 10^{-10}$ moldm <sup>-3</sup>									
30 days	c	5.8 ± 0.1	10.4 ± 0.3	22.2 ± 0.6	72.2 ± 2	73.2 ± 2	49.6 ± 1	21.2 ± 0.6	11.0 ± 0.3
	f	15.7 ± 0.4	22.6 ± 0.6	24.4 ± 0.7	19.1 ± 0.5	21.7 ± 0.6	21.3 ± 0.6	27.4 ± 0.8	28.7 ± 0.8
	m	78.5 ± 2	67.0 ± 2	53.4 ± 1	8.7 ± 0.2	5.1 ± 0.1	29.1 ± 0.8	51.4 ± 1	60.3 ± 1
6 months	c	7.0 ± 0.2	12.2 ± 0.3	24.3 ± 0.7	73.0 ± 2	74.8 ± 2	63.5 ± 1	47.9 ± 1	44.8 ± 1
	f	15.7 ± 0.4	24.3 ± 0.7	26.1 ± 0.7	19.7 ± 0.5	22.8 ± 0.6	24.8 ± 0.7	28.5 ± 0.8	25.8 ± 0.7
	m	77.3 ± 2	63.5 ± 1	49.6 ± 1	7.3 ± 0.2	2.4 ± 0.07	11.7 ± 0.3	23.6 ± 0.7	29.4 ± 0.8

わちこの領域では粒子形成時間が短い、つまり早期に粒径平衡に達することが示された。一方、中性領域からアルカリ領域にかけては 30 日程度の経過時間では、時間とともに粒子の割合が増加し続けていることがわかる。但し、中性付近では、30 日後には粒径平衡にはほぼ達していると考えられた。Am 濃度の差による粒子形成速度は初期には違いは見られるが 6 か月後にはその差は小さく、粒径分布は両者でほぼ等しい。このことは、本研究条件で Am が真性コロイドを形成していることを示している。図 4 に、炭酸濃度およびイオン強度が本研究で評価されたベントナイト空隙水中の化学的条件を満たす場合の Am の speciation の pH 依存性を示す。これによれば、Am は pH < 7 では Am<sup>3+</sup> という形態で存在し、pH = 5 からはその 1 次の加水分解生成物である AmOH<sup>2+</sup> が生成しはじめ、pH = 7~8.5 の領域で支配的な核種となることがわかる。また、pH = 7 付近から Am の 2 次の加水分解生成物 Am(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> とともに 1 個の炭酸イオンとの錯体 Am(CO<sub>3</sub>)<sup>+</sup> が生成しその量は無視し得なくなる。pH = 9 以上では、複数の炭酸イオンと結合した負に帯電した炭酸錯体 (Am(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>、Am(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup>) が支配的になる。ここで計算により評価された Am の speciation と実験から求められた Am の粒径ならびに粒径の時間変化とを比較する。その結果、Am<sup>3+</sup> が支配的な pH 領域で

は数時間から数日で粒径分布平衡に達するとともに、その大部分が molecular として存在することがわかった。また、1 次の加水分解生成物の生成とともに molecular の割合が急速に減少し、80%程度が coarse particle としてまた残り 20%程度が fine particle として存在するようになることがわかった。すなわち、加水分解反応の進行にともなう Am 粒径の大粒径化が示されたことになる。また、1 次の加水分解生成物であればその粒径分布は 1 か月程度で平衡に達した。一般に、加水分解が進むにつれコロイド化が進むと考えられるが、ベントナイト空隙水のように炭酸イオンが共存する場合、2 次の加水分解生成物 Am(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> の生成にもかかわらず、炭酸錯体の形成により molecular の割合の増加、ならびに coarse particle および fine particle の割合の減少が確認されとともに、炭酸錯体が粒径を変化 (本研究の場合粒径の増大) させる場合、その変化の速度は加水分解生成物に比べて遅いこともわかった。

### 3.2 Am/ベントナイト系における Am コロイドの形成

図 5 に、ベントナイトと平衡にした蒸留水をポアサイズ 2 nm のウルトラフィルタで限外濾過した場合 (UF)、ポアサイズ 0.45 μm のフィルタで濾過した場合 (F) お

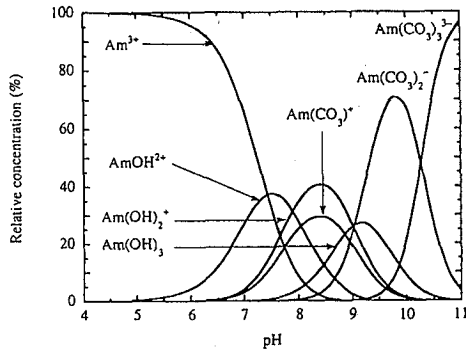


図4 Am speciation の pH 依存性

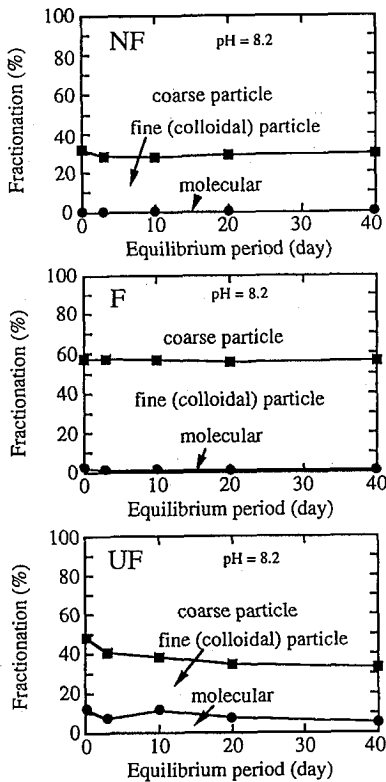


図5 ベントナイト平衡水中 Am 粒径分布

よび上澄み液を何ら操作を加えることなく使用した場合 (NF) の、各溶液中における Am の粒径分布の時間変化を示す。

UF に関しては、実験開始後 40 日経過してもまだ粒

径分布の変化が有意に継続している。その変化の仕方は、 $1.0 \mu\text{m}$  以下の粒径を有する粒子の減少とそれともなう  $1.0 \mu\text{m}$  以上の粒径を有する粒子の増加である。そして、 $1.0 \mu\text{m}$  以上の粒径を持つ粒子は実験開始直後には 40 日経過後には約 60% にまで増加している。そして約 65% が coarse particle として存在している。一方、fine particle や molecular として存在する割合もそれぞれ 30%、5% となることわかる。

F に関しては、実験開始後 10 日程度で粒径分布は平衡に達していることがわかる。また、その粒径も  $1.0 \mu\text{m}$  以上の粒子の割合が 40% 程度であり  $0.45 \mu\text{m}$  以上の粒子も含めて coarse particle の割合は 45% 程度と、UF を使用した系に比較して coarse particle の存在割合が減少している。UF との比較において特徴的な結果は、F を使用した場合 fine particle の占める割合が 50% 以上あることと、molecular として存在する割合が 2~3% にすぎない点である。

NF に関しても、その粒径分布が 10 日程度で平衡に達していることが示された。NF を使用した場合、 $1.0 \mu\text{m}$  以上の粒径を有する粒子ならびに  $0.45 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の粒径の粒子ともに 70% 程度存在する。すなわち UF の場合同様 coarse particle が支配的に存在することになる。その一方で、NF を使用した場合には、Am は molecular としてはほとんど存在し得ないことが示された。

このように平衡水の事前処理の方法により Am のコロイド形成挙動に違いが生じることは、ベントナイト共存系における吸着実験や溶解度測定実験を行う場合の溶液処理に留意を要することを示している。またこのことは、実際の人工バリア中における Am の挙動は、そこでの空隙水の平衡状態に強く依存し、一意的に決定され得ない可能性があることを示唆している。

粒径分布平衡に達するまでに要する時間の相違 (真性コロイドでは 40 日経過後も平衡に達しないが、F や NF を使用した場合には 10 日で平衡に達する)、最終的な粒径分布の違い、ならびに 3.3 節で後述する吸着比の  $V/m$  比依存性から、ベントナイトと平衡にした蒸留水中では、Am は擬似コロイドを形成していると考えられる。この場合、擬似コロイドを形成させるコロイド粒子としては、クニゲル V1 中に含まれるケイ酸コロイドまたは Fe(II) のコロイドであると推定される。

ベントナイト空隙水中の Am の大部分が coarse particle または fine particle として存在し molecular の割合が小さいということは、ベントナイト中の挙動が粒子によって決定されることを示しているとともに、溶解度

や吸着がコロイドの影響を強く受けることを考えると、溶解度積によって決定されるだけの濃度のイオンが単純に拡散すると考えることは必ずしも正確に現象を把握しているとはいえない可能性があることを示していると考えられる。

### 3.3 Am のベントナイトへの吸着

ベントナイト/水系に Am が共存するような場合、Am は擬似コロイドを形成する可能性がある。従って Am-ベントナイト-水系では、molecular 成分の Am、fine particle を形成する Am、coarse particle を形成する Am ならびにベントナイト固相の間での平衡関係を考える必要がある。今、coarse particle は沈降しやすくベントナイト固相と同一に取り扱うことが合理的であると仮定する。このため、本系では molecular species、fine particle、coarse particle の3者間の可逆吸着平衡を仮定した。つまり、

1. molecular species の coarse particle への吸着
2. molecular species の fine particle への吸着
3. fine particle の coarse particle への吸着

の3種類の吸着挙動を考えることとする。

そこで、

1. molecular species の coarse particle への吸着分配係数:  $K_d(1)$
2. molecular species の fine particle への吸着分配係数:  $K_d(2)$
3. fine particle の coarse particle への吸着分配係数:  $K_d(3)$

とおく。また、

- coarse particle の質量 (固相の質量と考える):  $m$
- fine particle の質量:  $m_f$

とする。ここで1つのパラメータ“ $f$ ”を導入し濾過効率とし、すべての particle がフィルタによって濾過される(フィルタ上にトラップされる)場合は  $f = 1$ 、すべての particle がフィルタを通過する場合は  $f = 0$  であると定義する。

以上のパラメータを用いることにより実験によって測定される実際の吸着分配係数  $K_d(\text{obs})$  は以下の式によって表記される [23]。

$$K_d(\text{obs}) = \frac{K_d(1) + \frac{K_d(2) \frac{m_f}{m} (f \frac{V}{m} + K_d(3))}{\frac{V}{m} + K_d(3)}}{1 + \frac{K_d(2) \frac{m_f}{m} (1-f)}{\frac{V}{m} + K_d(3)}} \quad (1)$$

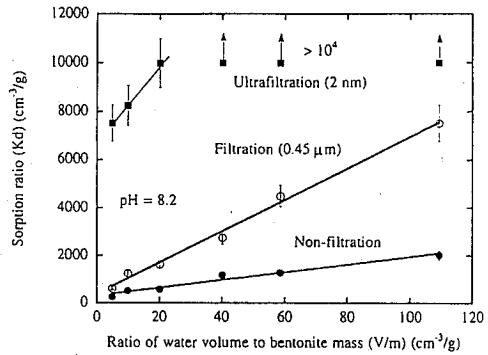


図6 Am 吸着分配比の  $V/m$  比依存性

従って、実験によって実測される吸着分配係数  $K_d(\text{obs})$  は、溶液体積  $V$  と固相質量  $m$  との比  $V/m$  と濾過係数  $f$  に強く依存することが予測される。

今、

$$\frac{V}{m} \gg K_d(3), \quad K_d(2) \frac{m_f}{m} \gg \frac{V}{m} \quad (2)$$

という関係が成立するとし、定義より  $0 < f < 1$  であるから上式は

$$K_d(\text{obs}) = \frac{K_d(1) + K_d(2) \frac{m_f}{m} f}{K_d(2) \frac{m_f}{m} (1-f)} \cdot \frac{V}{m} \quad (3)$$

と変形することができる。

すなわち、対象核種が擬似コロイドを形成する系では、実測される吸着分配係数  $K_d(\text{obs})$  は、 $V/m$  比に比例すると考えられる。

図6に、 $\text{pH} = 8.2$  におけるベントナイトへの吸着実験の結果を示す。図中には、固液分離方法として、遠心分離後に上澄み液を採取して求めた分配係数 (Non-filtration)、遠心分離後ポアサイズ  $0.45 \mu\text{m}$  のフィルタで固液分離して求めた分配係数 (Filtration) および遠心分離後ポアサイズ  $2 \text{ nm}$  のウルトラフィルタで固液分離して求めた分配係数 (Ultrafiltration) の3種類の固液比  $V/m$  依存性が示されている。上式の分配係数式から予測される通り、 $K_d(\text{obs})$  は分離方法によらず  $V/m$  比に対して直線関係があることが示された。但し、限外濾過法によって求められた分配係数に関しては、 $V/m > 40 \text{ ml/g}$  では  $K_d(\text{obs}) > 10^3 \text{ (ml/g)}$  となるため直線関係の確認はなされていない。また、 $f$  の定義より限外濾過法を適用した場合高い濾過効率を得られると考えられ

( $f - 1$ )、上式より  $V/m$  に対して勾配の大きな直線関係が予測される。逆に、濾過しない場合は小さい濾過効率となると考えられ ( $f = 0$ )、上式より  $V/m$  に対して小さい勾配の直線が得られることが予測される。上式から予測されるこの傾向は、図 6 の実験結果と一致する。

以上の結果は、Am がベントナイトと共存する水溶液中で擬似コロイドとして存在することを裏付けるものであり、また上で展開したコロイドを含む系における吸着分配係数式の考え方が正しいことを示している。

また実測される吸着分配係数が固液比に非常に強く依存するというこれらの結果は、Am の移行を決定する  $K_d$  値を実験において決定することがむづかしいということを示している。実際の人工バリア内の  $V/m$  比は非常に小さいと考えられ、本研究で行った最小の  $V/m = 5 \text{ ml/g}$  で得られた分配係数より小さいことが予測される。つまり、バッチ実験をどのような  $V/m$  比のもとで行うことが妥当であるか決定することが困難であることが指摘される。さらに、実バリア内における空隙の大きさは様々であり、そのような空隙中での濾過効率がどの程度であるかを決定することも困難であることも考慮に入れる必要があると言わざるを得ない。

#### 4. 結論

ベントナイト/水系における Am のコロイド形成ならびに吸着挙動を検討した結果、以下の結論が得られた。

1. Am 真性コロイドは、Am の加水分解反応の進行にとまない形成され、 $\text{pH} = 7$  付近で coarse particle, fine particle とともに存在割合が最大となる。その後、炭酸錯体の形成によりその割合は減少する。Am<sup>3+</sup> のコロイド形成速度は速く、AmOH<sup>2+</sup> では 30 日程度で粒径平衡に達する。炭酸錯体が支配的な pH 領域では、粒径分布平衡に達する速度は遅い。
2. Am がベントナイトと共存する場合、ケイ酸コロイドあるいは Fe(II) コロイドとの間の擬似コロイドとして存在すると考えられる。
3. Am のベントナイトへの吸着分配係数は、固液比に対して直線関係があることが示された。これは、Am が擬似コロイドを形成すると考えてイオン-コロイド-固相間の吸着平衡関係から予測される分配係数と固液比の関係と一致する。このことは、固液比に対する適切な実験条件の設定など、バッチ実験などによる分配係数の測定の問題を示している。

#### 5. 謝辞

本研究は、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である。

#### 6. 参考文献

- [1] Olofsson, U., et al.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, **6**, 191 (1982).
- [2] Olofsson, U., et al.: KBR TR 83-08 (1983).
- [3] Olofsson, U., et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **50**, 729 (1985).
- [4] Tsvetaeva, N. E., et al.: *Radiokhimiya*, **28**, 129 (1986).
- [5] Kim, J. I., et al.: EUR-11037, 289 (1987).
- [6] 安、他: 1992 年日本原子力学会秋の大会要旨, K35 ~ 37 (1992).
- [7] Eriksen, T., et al.: KBS TR 81-06 (1981).
- [8] Torstentfelt, B., et al.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, **6**, 295 (1982).
- [9] Torstentfelt, B., et al.: *ibid.*, **11**, 659 (1982).
- [10] Nowak, E. J.: *ibid.*, **15**, 735 (1983).
- [11] Muurinen, A., et al.: *ibid.*, **50**, 617 (1985).
- [12] Torstentfelt, B., and B. Allard: KBS TR 86-14 (1986).
- [13] Christiansen, B., and B. Torstentfelt: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 219 (1988).
- [14] Muurinen, A., et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **127**, 743 (1989).
- [15] Hoh, Y. C., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**, 131 (1992).
- [16] Sato, H., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**, 873 (1992).
- [17] Dent, A. J., et al.: *J. Colloid Interface Sci.*, **150**, 45 (1992).
- [18] Kim, J. I.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 71 (1991).
- [19] 大江、他: 日本原子力学会誌, **35**, 64 (1993).
- [20] 動燃事業団: PNC TN 1410 92-081 (1992).
- [21] Felmy, A. R., et al.: *Radiochim. Acta*, **50**, 193 (1990).
- [22] Nitsche, H.: *ibid.*, **52/53**, 3 (1991).
- [23] Lieser, K. H., and R. Hill: *ibid.*, **56**, 141 (1992).