

ニアフィールドにおけるアクチノイドコロイドの移行[†]長崎 晋也^{††}

1995年より行われてきた核燃料サイクル開発機構殿からの委託研究におけるコロイド形成とコロイド移行に関する研究成果を紹介するとともに、今後のコロイド研究の方向性の例を述べる

Keywords: 地下水コロイド, コロイドの安定性, フィルトレーション, 移動の促進, ブロッキング

Research activities on colloid generation and colloid formation in the University of Tokyo, which have been performed under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute from 1995, are introduced and the some examples for research direction on colloid science in the field of waste disposal are described.

Keywords: groundwater colloid, stability of colloid, filtration, facilitated transport, blocking

1 はじめに

天然の地下水でコロイド粒子を含まないものは存在しない。地下水中に含まれるコロイド粒子の化学組成、幾何学的構造や形態、粒径は、帯水層の地球化学的な条件に大きく依存している。同様に、地下水中のコロイド粒子の濃度も条件によって $10^8 \sim 10^{17}$ (個/dm³) と大きく変化する。

一般にコロイド粒子は比表面積が大きくその表面は化学的に活性であるため、表面錯体反応やイオン交換反応により、高い電荷 ($Z \geq 2$) を有するイオンを吸着しやすいことが知られている。地下水中のイオンがコロイド粒子と結合し擬似コロイド化した場合、イオンはコロイド粒子の移動にともなって地下水中を移動することになるため、イオンの移動特性は著しく変化する。このため、帯水層中でのイオンの移動が際立って促進される場合がしばしば観測される。また、溶解度の小さい物質はそれ自身がコロイド粒子を形成する傾向を有するため、この場合にも形成されたコロイド粒子の移動特性がその物質の移動特性を決定する。

このように、地層中における物質移動にはコロイドの存在が大きく関与しており、存在するコロイド粒子にはどのようなものがあるのか、注目する物質はコロイド化するかなどを把握した上で、そのコロイド粒子がどのような移動特性を示すのかを評価することが重要である。このような観点から、著者らの研究グループは核燃料サイクル開発機構殿のご好意により、5年間にわたってニアフィールド領域におけるアクチノイドのコロイド形成とその移行挙動に関する研究を実施してきた。本報では、この5年間における研究成果のなかでコロイド形成と移行に関する研究成果を簡単に紹介するとともに、コロイド形成・移行に関する今後の研究課題例を紹介したい。

とくに著者らは、コロイド形成に関しては、アクチノイド擬似コロイド形成時において母体となる地下水コロイド表面の不均質性に着目した研究を、またコロイド移行に関しては、コロイド粒子が電荷を有することによる影響や擬似コロイド形成による移行挙動への影響を中心に研究を行ってきたので、それらを紹介する。

2 コロイド形成における表面不均質性の影響

2.1 表面がアモルファス状の第二鉄酸化物微粒子と NpO_2^+ の相互作用[1]

純薬合成して作成したアモルファス状の第二鉄酸化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 微粒子 (粒径は約 100 nm, 空隙率 0.5) に対する NpO_2^+ の吸着プロセスを評価した。吸着プロセスの評価にあたっては、25°Cにおける吸着量のイオン強度依存性ならびに接触時間依存性をまず評価した。その結果を Fig.1 ならびに Fig.2 に示す。Fig.1 より、 NpO_2^+ がアモルファス状 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 微粒子に吸着する場合、吸着量の pH 依存性がイオン強度に依存しないことがわかる。 NpO_2^+ の吸着においてイオン強度依存性が見られないことは、天然のヘマタイトやマグネタイト、石英への吸着においても同様に観測されている[2,3]。これらのことは、 NpO_2^+ は多くの場合、酸化物に対していわゆる内圏型吸着をすることを示唆していると言える。アクチノイドイオンの鉱物への吸着挙動に関して、表面錯体モデルの適用が行われているが、内圏型であるのか外圏型であるのかといった基礎データは、モデルの信頼性の向上に資することができる。Fig.2 は、 NpO_2^+ のアモルファス状 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 微粒子への吸着が、接触後わずか 1 時間で見かけ上平衡に達することを示している。この結果は、空隙率 0.5 のアモルファス層の外表面にまず NpO_2^+ が吸着し、そこで見かけ上吸着が平衡になっているように見えているものと考えられた。これは、バルク中の NpO_2^+ 濃度が吸着にともない減少することで、バルクから外表面への拡散の駆動力が接触後に急速に減少するためである。

[†] Migration Behavior of Actinide Colloid in Near-Field, by Shinya Nagasaki (nagasaki@k.u-tokyo.ac.jp)

^{††} 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻, Department of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

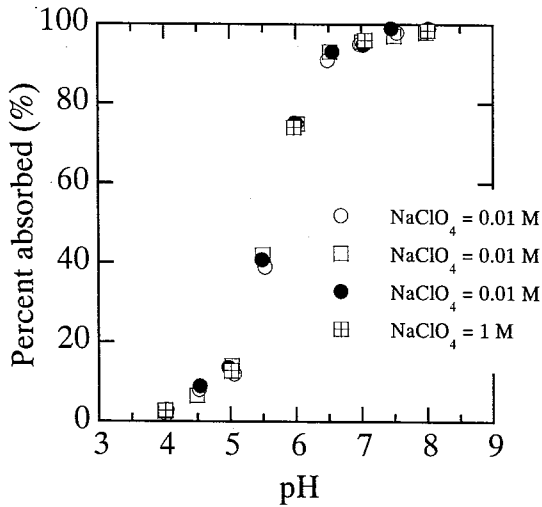


Fig.1 Dependence of sorption of NpO_2^+ on pH and ionic strength

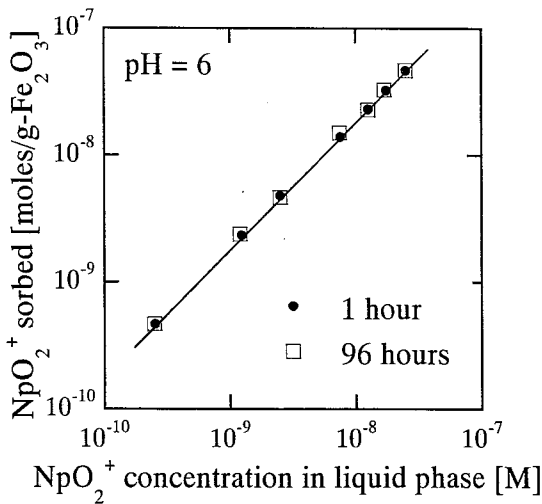


Fig.2 Isotherm of NpO_2^+ sorption at 1 and 96 hours

このことを実証するために、バルク中の NpO_2^+ 濃度を常に一定にすることで、バルクから外表面への吸着駆動力を維持した場合の吸着量の変化を測定した。結果を Fig.3 に示す。Fig.3 では、2000 時間後の吸着量を 100 % として各時間の吸着量を規格化している。 NpO_2^+ がアモルファス状 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 微粒子に接触した後も、バルクからの NpO_2^+ の供給が継続され、外表面濃度とアモルファス状 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 微粒子内部の濃度の差を駆動力としての微粒子内への拡散現象が発生し、吸着量が増加していくものと考えられた。この仮定に基づいて評価したモデル計算を Fig.3 の実線として示す。実験結果とモデル計算

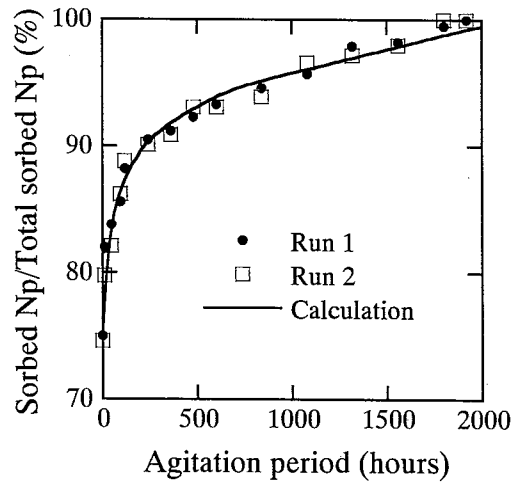


Fig.3 Fractionation of NpO_2^+ sorbed at constant boundary concentration. Solid line represent the model calculation.

結果が良い一致を示すことから、アモルファス状の微粒子に対し、 NpO_2^+ はまず外表面に速い速度で吸着し、その後徐々に微粒子内部に向かって拡散・浸入し相互作用すると考えられた。

この実験結果は、コロイド粒子の表面はマクロな観点からは均質なものとして扱うことができ、一般的なバッチ法によって吸着量変化がなくなった時点で吸着平衡とみなしてきているが、現実にはアモルファス層の微細な空隙構造やそこでの濃度勾配などの影響を強く受けつつ相互作用プロセスが進展していくことを示している。

2.2 表面が不均質な粘土系コロイド粒子と NpO_2^+ の相互作用[4.5]

空隙構造などの不均質性ととも吸着サイトの不均質性を表現する方法として、スペクトルで吸着平衡定数や吸着速度定数を表す方法を紹介する。ここでは、層間への吸着の有無が明確になるという観点もあり、粘土系コロイド粒子として Na 型モンモリロナイトからの放出微粒子と Na 型イライトからの放出微粒子を取りあげ、それらへの NpO_2^+ の吸着現象を検討した。バッチ法により吸着等温線を求め、Langmuir 型吸着等温線によりフィッティングを試みたが、フィッティングできなかった。Langmuir 型吸着等温線は、均質表面であることや、吸着分子がほかの吸着分子や吸着サイトに何ら影響を及ぼさないことなどが前提であり、このことはモンモリロナイトもイライトもともに表面は均質ではないことを示唆している。表面の吸着サイトが均質であるならば、吸着平衡定数 K は一意に決定される。これに対し、吸着サ

イトは不均質であり、したがって吸着平衡定数も分布を持つと考え、 K に対する確率密度関数という形で与えるものが affinity spectrum である。Fig.4 に、Na 型モンモリロナイトに対する affinity spectrum を示す。均質な吸着サイトを有する表面に対しては δ 関数で示されることになるが、Fig.4 に示されるように Na 型モンモリロナイトの表面の不均質性は強く、この不均質性を考慮した相互作用メカニズムの解明が今後必要になる。

また、吸着平衡定数 K の代わりに、速度定数 k に対する確率密度関数として与えたものが kinetic spectrum である。Fig.5 には、Na 型モンモリロナイトへの NpO_2^+ の吸着速度を対象とした kinetic spectra を、また Fig.6 にはイライトへの kinetic spectra を、それぞれ温度の影響とともに示す。モンモリロナイトの場合、2 つのピークが観測されているが、速い吸着プロセスはモンモリロナイトの外表面への吸着を、また遅いプロセスはモンモリロナイト層間への吸着をそれぞれ示していると考えられる。Fig.6 より、層間への吸着が起こらないイライトの場合、速い吸着プロセスのみ観測されており、その速度定数は概ねモンモリロナイトへの速い吸着の速度定数とも一致していることから、この考えは正しいものと考えている。

これらの実験結果は、地下水コロイド表面の吸着サイトは均質ではなく不均質系として取り扱う必要があることを示している。とくに、アクチノイド元素の濃度が小さい場合、より吸着力の強いサイトから優先的に相互作用するものと考えられ、そのときの擬似コロイド形成力は平均的な値として考えている現在の吸着平衡定数からの予測を上回る可能性があることを示唆している。

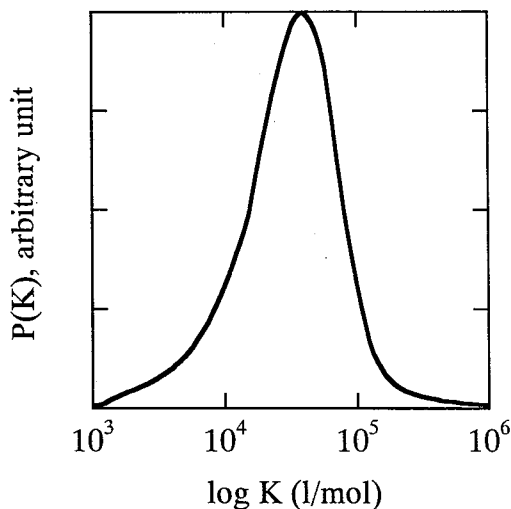


Fig. 4 Affinity spectrum of NpO_2^+ on Na-montmorillonite

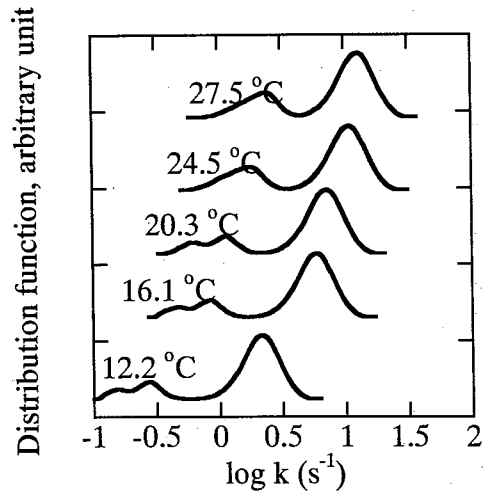


Fig. 5 Kinetic spectra of NpO_2^+ on Na-montmorillonite

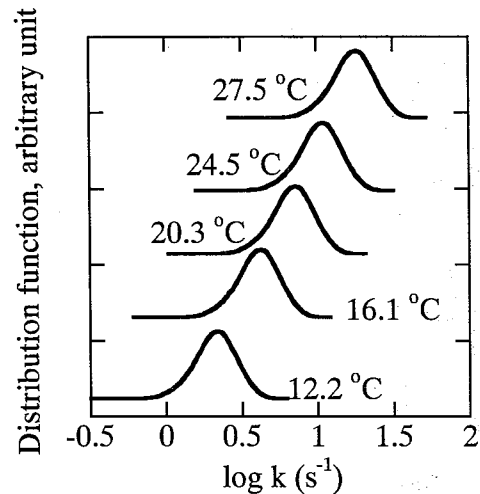


Fig. 6 Kinetic spectra of NpO_2^+ on Na-illite

3 コロイドの移行挙動

3.1 コロイド拡散への表面電位・電荷の影響[6,7]

コロイド粒子の拡散に関しては、自由水中の拡散係数として Stokes-Einstein 式によりその拡散係数の予測が行われ、多くの場合、実験結果と良い一致を与えている。しかし、Stokes-Einstein 式は、コロイド粒子の有する表面電位や電荷の影響は考慮されていない。現実の地下水中のコロイド粒子は、表面電位や電荷を有するために安定に分散し存在することができているわけで、電位や電荷が拡散に及ぼす影響がもし有意であるのであれば、考慮しなければならない。著者らの研究グループは、電荷を有する単分散コロイド粒子が、同じ符号に帯電した壁近傍を拡散するときの電荷・電位の影響をモンテカルロ

計算により評価した。その 1 例を Fig.7 に示す。表面電位は、コロイドも壁もともに -50 mV とし、ka をパラメータとした計算結果である。図中の k は電気 2 重層の厚さ (デバイ長) の逆数、a はコロイド粒子の半径である。ka が小さいほど粒径に比べて電気 2 重層の厚さが厚いことを示す。Fig.7 より、表面電荷が大きいほど (ka が小さい)、非帯電粒子の場合 (ka = 100 とほぼ一致) に比べて拡散移行距離 (拡散距離の 2 次モーメントとして縦軸に示される) が大きくなる様子がわかる。一方、表面電荷は一定で表面電位が変化する場合も評価したところ、同様に拡散移行距離の増加が確認された。

しかし、現実には地下水コロイドは電荷・電位を有するが単分散・単一組成ではない。そこで、2 種類の帯電コロイド粒子が共存する場合にはどのようなことになるかについて自由水中を対象に評価した。その結果が、Fig.8 である。ここでは簡単のため、2 種類のコロイドの電位は異なるが粒径は同じとした。その結果、拡散係数の減少が見られた。これは、2 種類の帯電粒子が共存する場合には、その間で電粘性効果が働き拡散が束縛されたためであると考えられた。まだ、帯電した壁近傍での評価は行っていないが、実験などもあわせてより現実に近い系でのコロイド粒子の移行を解明する必要がある。また、このような電荷・電位の影響を評価する場合には、表面の不均質性も寄与してくるものと考えられるが、ここではそこまでには至っていない。

3.2 コロイド粒子の有無による核種移行挙動への影響[8,9]

アクチニドイオンが擬似コロイド化することで、その移行挙動に具体的にどのような影響が及ぼされるのか

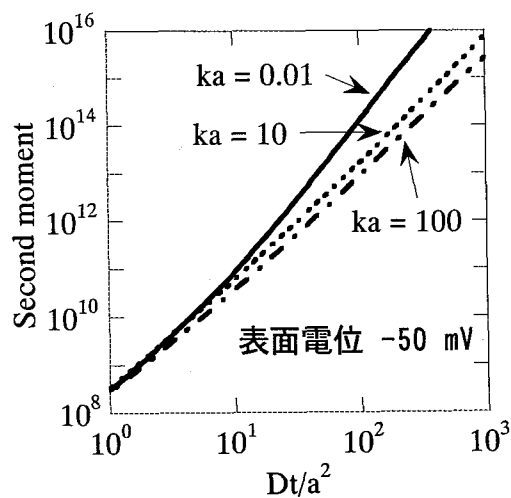


Fig.7 Effect of surface charge of colloid on diffusion

について検討するために、モンモリロナイト系コロイド粒子と結合した Np(V) とイオン性の Np(V) の移行挙動について、石英粉末を充填したカラムを用いて実験を行った。Fig.9 に、pH = 6 と 8.5 における破過曲線を示す。横軸は、HTO の破過に要する溶離体積を V_{eff} とし、それに対する割合で示している。モンモリロナイト系コロイド粒子と共存させずにイオンとしてカラム実験を行った場合、どちらの pH 条件でも $V(i)/V_{eff} = 3$ までの範囲では Np の破過は観測されなかった。このことは、Np は擬似コロイドを形成することでイオンよりも速く移行する

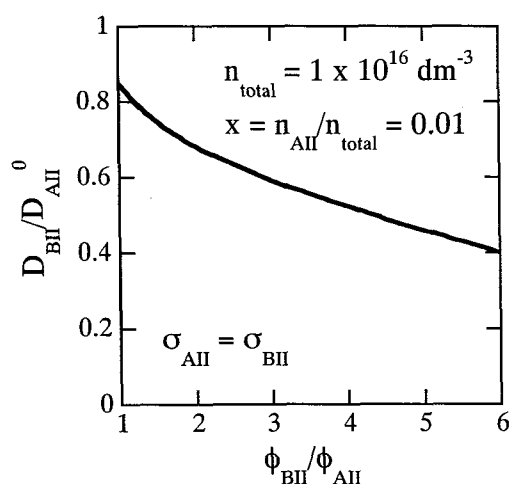


Fig.8 Dependence of diffusion coefficient on surface charge in binary charged colloidal system

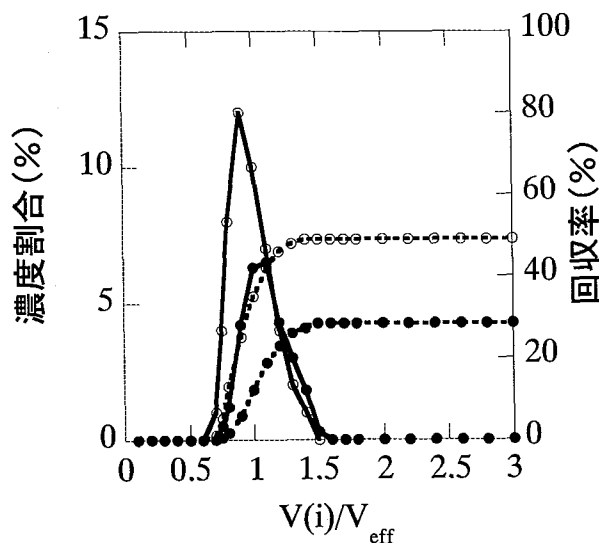


Fig.9 Migration of Np in the presence and absence of montmorillonite colloids. ○: pH = 6.0; ●: pH = 8.5.

成分を有することを示している。また、 $\text{pH} = 6$ では擬似コロイドの破過曲線のピークが、 $V(i)/V_{\text{eff}} = 1$ よりも若干小さいところに現れることもわかった。これは、hydrodynamic chromatography や size exclusion chromatography の効果によるものと考えられた。擬似コロイド系において、回収率が 100 %に至らない理由は、擬似コロイドがカラム内でフィルトレーションされた結果であると考えている。

この実験結果は、一般的な移流・拡散方程式で記述することはできない。擬似コロイドの形成・安定性、擬似コロイドと固相との相互作用（そこにも当然不均質性の議論が出てくる）などの定量的なモデル化とともに、イオン-コロイド系での移行モデルの構築が今後の主要な研究課題になると考えられる。

4 今後のコロイド研究の1方向性

著者らのこれまでの研究結果から、今後重要になると考えられるコロイド研究課題例として、以下の3例を挙げたい。ただし、3例とも独立したものではなく、互いに密接に関連し合ったものである。

(1) コロイド表面の不均質性を考慮した擬似コロイド形成の解明

コロイド表面はとくに結合の手が余っていることから表面活性であり、さらには吸着サイト密度は場所によって異なり、このため各吸着サイト周辺の静電的環境も相互に異なる。また欠陥などの存在により構造的にも同じ化学的環境下の吸着サイトというものは少ないと考えられる。アクチノイド元素のように溶解度が小さく、共存するコロイド表面の吸着サイト密度数と比較してその割合が小さい場合には、吸着結合力の強いサイトに優先的に結合すると考えられる。また、吸着結合力の強いサイトが表面のある部分に偏在している場合、先に吸着してうるイオンが後に続くイオンの吸着挙動に影響を及ぼすこともあり、このようなときにも不均質性は重要な影響を及ぼす。既存の吸着モデルや吸着平衡定数の考え方は、吸着結合力の強いサイトも弱いサイトも一緒にして平均化したものであって、現実の擬似コロイド形成を過小評価する恐れがある。また、XAFSのように検出限界濃度が高い分析手法で確定されたとする吸着構造はあくまで平均化された吸着構造であって、現実の希薄濃度領域での吸着構造を反映しているかどうかは明確ではない。そしてその平均化された構造に基づく吸着モデルの議論は、廃棄物処分の安全評価の信頼性をどこまで保証しえるのかは不明である。

さらに、表面の不均質性を考慮した相互作用の研究は、廃棄物処分の安全評価にとどまらず、不均質場での電子や中間レベルのエネルギーの授受をとまなう固液界面

現象として学術的にも今後展開が待たれる領域でもある。

(2) コロイドの in-situ 測定技術の確立

いくらコロイドが重要であって考慮しなければならぬと言っても、対象となる地下水中のコロイドの濃度（密度）、組成、粒径分布、表面電位などの表面特性などが不明では、現実の処分場選定・安全評価に支障をきたす。地下水中のコロイド分析は、サンプリングして地上で濾過ほかの手法により分離、種々の分析機器によりキャラクターゼーションが行われている。しかし、地上へのサンプリングにあたって、炭酸ガスなどによる汚染の可能性は否定できず、また圧力変化にともなって実際の地下水条件と異なったものとなっている可能性もある。さらには、濾過操作によって液相に圧力が加えられる場合、コロイド粒径に変化が起きる場合があることも良く知られた事実である。このため、in-situ で地下水中のコロイドを分析する技術の開発が望まれる。in-situ の測定方法の一つとして、レーザブレイクダウン分光法 (LIBS) の結果を Fig.10 に示す[10]。共存する Eu イオンの妨害を受けずに、 TiO_2 微粒子に結合して擬似コロイド化している Eu のみが検出されている。母体となる TiO_2 微粒子に関しても、プラズマ発光のレーザ強度依存性などから、いくつかの情報を引き出すことができている。LIBS は、多分散系への応用などに技術課題があり、また必要とするエネルギーも大きいため in-situ 技術とするには多くのブレイクスルーが求められるが、散乱以外の光学的手法は有望なのではないだろうか。

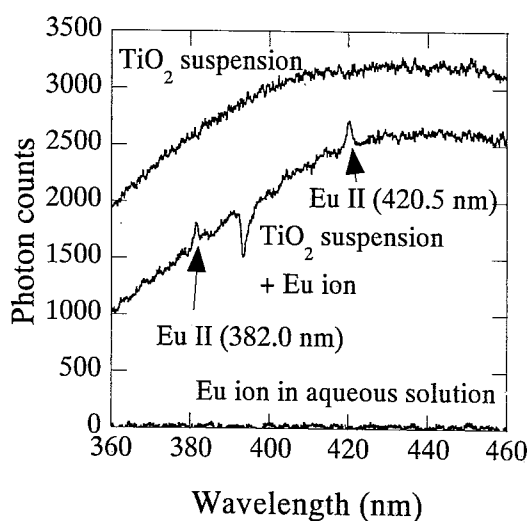


Fig.10 LIBS spectra from Eu ion sorbed on TiO_2 particles

(3) コロイドの移行のモデル化

安全評価の信頼性向上のためには、コロイドの移行に関する定量的評価モデルの構築が必要であろう。水理自体に関しては、亀裂ネットワークモデルなど多くのモデルの提案が行われているが、コロイドの移動にはブラウン運動や流線に沿わない慣性力による運動など、既存の流体モデルだけでは説明できない流れ場でのモデルを検討する必要がある。また、真性コロイドや擬似コロイドの形成、その安定性（非平衡、速度論の考慮などが求められる）に関する実験と理論による知見の蓄積、地層中で適用できるフィルトレーションモデルの構築、粒子輸送のサイズ効果の取り込み、など多くの研究も不可欠であろう。これらの研究においては、当然上述した表面の不均質性の効果なども取り込まなければならない。そして、構築されるモデルの原位置での検証も求められるようになる。

原子力分野で開発されるコロイド移行モデルは、他の分野にも貢献できる。例えば、内陸に設置されている焼却炉から発生する不揮発性・難溶解性の固体であるダイオキシンは、わずかに溶解し有機系のコロイドと結合することで環境中を容易に移行し、海に至って魚介類を介し我々日本人の体内に取り込まれるという仮定も、Fig.11 のように著者らが以前に開発した簡易なモデル[11]から予想することはできる（日本人の場合、沿岸の魚介類からの経口摂取が最大であると言われている）。

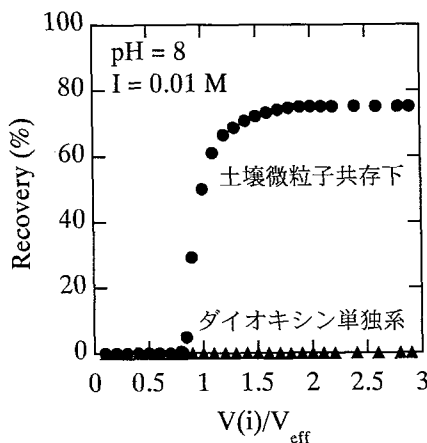


Fig.11 Application example for dioxine migration

謝辞

本研究は、核燃料サイクル開発機構殿のご好意による5年間の委託研究により実施されたものである。

参考文献

- [1] Nagasaki, S., Tanaka, S., Todoriki, M., Suzuki, A.: Two sorption processes of NpO_2^+ within amorphous hydrous ferric oxide. *J. Alloy Comp.*, **271-273**, 252-256 (1998).
- [2] Tanaka, S., Nagasaki, S., Itagaki, H., Yamawaki, M.: Speciation and retardation phenomena of neptunium in underground environments. *High Level Radioact. Waste Spent Fuel Manag.*, **II**, 375-381 (1989).
- [3] Nakata, K., Fukuda, T., Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Sorption of neptunium on iron-containing minerals. *Czechoslovak J. Phys.*, **49**, 159-166 (1999).
- [4] Nagasaki, S., Tanaka, S., Todoriki, M., Suzuki, A.: Sorption equilibrium and kinetics of NpO_2^+ onto illite. *Radiochim. Acta* **82**, 263-267 (1998).
- [5] Nagasaki, S., Tanaka, S.: Sorption equilibrium and kinetics of NpO_2^+ on dispersed particles of Na-montmorillonite. *Radiochim. Acta* (in press).
- [6] Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Facilitated transport of charged colloids in geologic media. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 353)* (Murakami, T. and Ewing, R. C. ed.), Kyoto, Japan, October 23-27, 1994, pp.157-164 (1995).
- [7] Nagasaki, S., Tanaka, S., Todoriki, M., Suzuki, A.: Diffusion of binary suspensions of charged colloids. *J. Contaminant Hydrol.*, **35**, 277-284 (1998).
- [8] Tanaka, S., Nagasaki, S.: Impact of colloid generation on actinide migration in high-level radioactive waste disposal: Overview and laboratory analysis. *Nucl. Technol.*, **118**, 58-68 (1997).
- [9] Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Influence of pseudocolloid formation of neptunium on its migration in Geosphere. *Colloids Surfaces A*, **155**, 137-143 (1999).
- [10] Hotokezaka, H., Tanaka, S., Suzuki, A., Nagasaki, S.: Speciation analysis on europium(III) using laser-induced breakdown spectroscopy. submitted to *Radiochim. Acta*.
- [11] Nagasaki, S., Nakatsuka, T., Tanaka, S., Suzuki, A.: Impact of pseudocolloid formation on migration of nuclides within fractures, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **31**, 623-625 (1994).