

Sorption Behavior of Cesium onto Bentonite Colloid

Kazuki IIJIMA Tsuguya MASUDA Tsutomu TOMURA*

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works * Inspection Development Corporation

ベントナイトコロイドは,地層処分において緩衝材として用いるベントナイトから生成し,核種を収着することにより,その移行を促進する可能性がある。そこで,ベントナイトコロイドに対する Csの収着及び脱離試験 を行い,分配係数及び収着の可逆性に関する知見を得るとともに,コロイドの形状を調べ,収着挙動に及ぼす影響を検討した。

Csの分配係数として,バッチ式収着試験では約20m³/kg,8.4×10⁻⁴mol/I NaCI溶液によるバッチ式脱離試 験では約30m³/kgの値が得られた。Cs濃度,収着及び脱離期間の依存性は認められず,収着したCsの20%程 度が脱離される段階では,収着は可逆的であった。コロイドの粒径分布は200nmより大きい粒子が大部分を占 め,コロイド断面のTEM観察から,結晶シートの積層数は,多いもので6~7層,少ないものでは2~3層と 薄いシート状の粒子であることが観察された。収着の分配係数は,粉末状ベントナイトに対するそれより大きな 値を示したが,この原因としては,溶液中の競合イオン,含まれるスメクタイトの性質,あるいは,収着サイト 密度の違いが考えられた。

It is considered that bentonite colloid might be generated from bentonite which will be used as buffer material in geological disposal system, and can facilitate the migration of radionuclides by means of sorption. In order to examine this characteristic, sorption and desorption experiments of Cs onto bentonite colloid were carried out to obtain its distribution coefficient (Kd) and information on the reversibility of its sorption. In addition, particle size distribution and shape of colloid were investigated and their effect on the sorption behavior was discussed.

Kds for Cs were around 20 m^3/kg for sorption and 30 m^3/kg for desorption, in which sorbed Cs was desorbed by $8.4x10^4$ mol/l of NaCl solution. These values did not show any dependencies on Cs concentration and duration of sorption and desorption. The first 20% of sorbed Cs was desorbed reversibly at least. Most of colloidal particles were larger than 200 nm and TEM micrographs showed they had only several sheets of the clay crystal. Obtained Kds for colloidal bentonite were larger than those for powdered bentonite. This can be caused by difference of competing ions in the solution, characteristics of contained smectite, or sorption site density.

キーワード

地層処分,緩衝材,ベントナイトコロイド,セシウム,収着,分配係数,脱離,イオン交換,選択係数,可逆性

Geological Disposal, Buffer Material, Bentonite Colloid, Cesium, Sorption, Distribution Coefficient, Desorption, Ion Exchange, Selectivity Coefficient, Reversibility

レスロックト 放射化学研究 副主任研究員 地震処分にあ 及び有機物の する研究開発



増田 嗣也 放射化学研究グループ所属 地層処分におけるコロイド の影響評価に関する研究開 発に従事



放射化学研究グループ所属 地層処分における放射性核 種の収着挙動に関する研究 開発に従事

努

戸村

サイクル機構技報 No.23 2004.6

51

1.はじめに

我が国の高レベル放射性廃棄物の地層処分シス テムにおいて,ガラス固化体中の放射性核種は, 地下水がガラス固化体に到達すると,地下水中に 溶解し,緩衝材であるベントナイト,さらに岩盤 を移行していくシナリオ(地下水シナリオ)が考 えられる¹⁾。放射性核種は、ベントナイト中では拡 散,岩盤中では拡散あるいは移流によって移行し ていくが,その際,ベントナイトや岩盤中の鉱物 の表面に物理的あるいは化学的に捕らえられる (収着)ため 移行が遅延されることが期待される。 また,岩石基質部への拡散(マトリクス拡散)に よっても,移行が遅延される可能性がある。

しかし,地下水中にコロイドが存在すると,核 種がこれに収着されることにより,岩盤への収着 量が低下し,その結果,核種の移行が促進される 可能性が指摘されている²⁾。また 破砕帯にベント ナイトコロイドとともに放射性核種を含むトレー サー溶液を流したグリムゼル試験場の原位置試験 では, 価のアメリシウム(Am), 価のプルト ニウム(Pu)及びセシウム(Cs)の一部は,コロ イドに随伴して移行するのが認められたとの報告 がある³⁾。したがって,コロイドが安定に存在しう る系においては,核種の移行挙動に及ぼす影響の 有無を,慎重に評価する必要がある。

地下水中に存在しうるコロイドとしては,フミ ン酸に代表される天然有機物コロイドや,岩石の 構成鉱物を起源とする無機コロイド等が考えられ る4)5)8)。また,地下水の浸食作用を受けることに より,緩衝材として用いている粘土の一種である ベントナイトから,ベントナイトコロイドが生成 する可能性も指摘されているひ。これについては、 緩衝材から地下水の浸食によりベントナイトコロ イドが生成する流速を見積もったところ,10°から 10⁴m/sという日本の地下深部に比べ速い流速が 必要であったとの報告がある。しかし,一方で水 がほとんど流れていない条件下でも,圧縮ベント ナイトと花崗岩の境界でゲル状のベントナイトが 形成され、その一部が遊離して境界付近の水中に ベントナイトコロイドとして存在しうることが示 されている⁹⁾。したがって、ベントナイトコロイド も,地下水中に存在しうるコロイドの一つと考え るべきである。

コロイドへの核種の収着量を示す分配係数は, 核種移行に及ぼすコロイドの影響を評価する際 に,特に重要なパラメータである¹⁰⁾。また,コロ イドへの収着が不可逆的であった場合,その核種 移行への影響はさらに大きくなることが指摘され ているいが、収着の不可逆性を調べるためには、 収着された核種が溶液中に再度溶解する(脱離)挙 動を調べる必要がある。しかし,粉末状ベントナ イト(後述のクニゲルV1®の場合,粒径60 µ m 以 下)に対する核種の収着挙動に関する報告に比べ ると,ベントナイトコロイド(粒径1 nm ~ 1 μ m)に対する核種の収着挙動に関する報告は少な く、特に、脱離挙動に関する報告は極めて限られ ている。Amの収着挙動について Degueldre らは, 炭酸イオン共存下では炭酸錯体生成がモンモリロ ナイトコロイドへの表面錯体生成と競合し,また 生成した水酸化錯体、炭酸錯体及び炭酸水素錯体 もコロイド表面に収着されることから、コロイド への収着挙動を表面錯体モデルにより説明でき た,と報告している¹²。Nagasakiらは,ベントナ イト平衡液中においてAm は何らかのコロイドと 結合した形で存在するとしている^{い)}。また,別報 において, Am 及び 価ランタニドのモンモリロ ナイトコロイドへの収着挙動は,親和性の観点か らは基本的に塊状のモンモリロナイトと同様であ ると報告している¹⁴)。Luらは, V価のPuのモンモ リロナイトコロイドへの収着速度と温度,イオン **強度及びコロイド濃度の影響を調べている[™]。そ** れによると, Puのコロイドへの収着量は, 20日後 まで増加が認められている。その一方,脱離挙動 を調べたところ 293日後でも20%程度しか脱離さ れなかった。このようにPuは,強い収着・遅い脱 離挙動を示し,分配係数は温度とともに増加し, イオン強度及びコロイド濃度の増加とともに減少 した,と報告している。また, Painter らは,スメ クタイトコロイド等へのPuの収着挙動を複数の 収着サイト(鉱物の表面で核種が収着される部分) への収着及び脱離速度により説明しており,スメ クタイトコロイドについては2種類の収着サイト を仮定したモデルの方が1種類のサイトのみを仮 定したモデルより実験結果とよく一致したが、モ ンモリロナイトコロイドについては両モデル間の 差はなかった、としている⁽⁰⁾。

性能評価上重要な元素の一つであるCsの収着 挙動についてSatmarkらは,分配係数に及ぼすpH の影響はないこと,pH 5 ~ 10の領域では分配係数 が1 m³/kg程度であることを報告している¹⁷。しか し,脱離挙動や粉末状ベントナイトとの比較を行った報告はなく,性能評価に適用しうる定量的な 収着挙動評価が必要である。

本報では、ベントナイトコロイドに対するCsの 収着及び脱離挙動について調べるとともに、ベン トナイトコロイドの形状を透過型電子顕微鏡(TEM) により観察し、その知見に基づいて、収着挙動へ の影響を考察したので報告する。

なお,緩衝材として用いられる粘土に関する用 語のうち,ベントナイト,スメクタイト及びモン モリロナイトについては,本報では次の意味に使 い分ける。

- ・ベントナイト:スメクタイトを主成分とする粘 土の総称。不純物を含む。
- ・スメクタイト:2:1型粘土鉱物のうち,層電荷(構造中の陽イオンが他の陽イオンに置換されることにより結晶層に生じる負の電荷)が02~06のもの。八面体シートの中心がアルミニウム(AI)の2八面体型スメクタイトと,中心がマグネシウム(Mg)の3八面体型スメクタイトがある。単位結晶構造を図1に示す。スメクタイトの場合,層間に交換性陽イオンが入ることにより,負電荷が解消され,層と層は層間の正電荷を仲介とする静電力で結合する。なお,



図1 スメクタイトの単位結晶構造 (Grim²⁷⁾による)

2:1型粘土鉱物とは,2枚の四面体シート(ケ イ素(Si)と酸素(O)からなるSiO四面体の 二次元的に連続した網状のつながり)が頂点を 向かい合わせて1枚の八面体シート(AIO八面 体の二次元的に連続した網状のつながり)をは さんで組み合う結晶構造の粘土鉱物を指す。

・モンモリロナイト: 2八面体型スメクタイトの
 一種で八面体シートのAIの一部がMgに置換されることによって,層電荷が生じたもの。

したがって,本報で対象とするコロイドは,ベ ントナイト(クニミネ工業(株)製クニピアF[®])か ら調製したコロイドという意味で,ベントナイト コロイドという用語に統一した。

- 2.実験
- 2.1 収着試験

収着試験条件を表1に示す。

(1) ベントナイトコロイド溶液の調製

ベントナイトは,クニミネ工業製のクニピアF[®] を用いた。小田らがモデル計算に当たり,実験デー タ等に基づき設定したクニピアF[®]の主な特性値 を表2に示す⁽⁸⁾。なお A.1においてクニゲルV1[®]に 対するCsの収着挙動と比較を行ったため,その特 性値についても併せて示した。クニピアF[®]は,ス メクタイト含有量が99%,交換性陽イオンが存在 しうる収着サイト量を示す陽イオン交換容量(CEC) は約115meq/gで,その多くをNaが占めているの が特徴である。収着試験に用いるベントナイト溶 液を調製する際には,ある程度の濃度を持った塩 溶液を用いることが望ましい。これは,ベントナ イト溶液にCsを添加した際にイオン強度が変化

表1 収着試験条件

項目	条件
試験方法	バッチ式収着試験
ベントナイト	クニミネ工業製クニピアF [®]
コロイド溶液 調 製 方 法	10 ⁴ mol/I NaCI溶液にクニピアF [®] を 2 g/Iの濃度で分散させ、1ヶ月静置後、 上澄み液を800 nm メンブランフィル ターでろ過して調製
コロイド濃度	1 .02 g/l
Cs 濃 度	1 ×10 ⁻⁴ ~1 ×10 ⁻⁹ mol/((11点)
濃度測定方法	スペクトル測定
Csトレーサー	Cs-137 : 1 kBq/ml
雰 囲 気	大気雰囲気
温 度	室温(20~25)
繰り返し測定数	2

研究報告

表2 ベントナイトの主要特性¹⁵⁾

項目	クニピア F®	クニゲルV1 [®]
スメクタイト含有率 (wt%)	99	48
陽イオン交換容量 (CEC)(meq/100g)	115 .0	60 .1
初期交換性陽イオン (meq/100g)	Na : 103 89 Ca : 9 76 K : 1 23 Mg : 0 .12	Na :51 45 Ca :7 41 K :0 57 Mg :0 66
可 溶 性 不 純 物 (mol/g)	Na₂SO₄ : 4 .17 × 10⁵ NaCl:1 .54 × 10⁵	CaSO ₄ : 1 .79 × 10 ⁻⁵ CaCl ₂ :6 .14 × 10 ⁻⁷

し,凝集によってコロイド濃度が低下することを 防ぐためである。久野らはコロイドの安定性に及 ぼす溶液中イオン濃度について検討し、ナトリウ ム (Na) 濃度については, 10³mol/I以上になると コロイドの凝集が顕著になるとしている¹⁹⁾。そこ で、ここでは、コロイドが安定に存在しうる濃度 と考えられる 3 × 10⁴mol/Ⅰの塩化ナトリウム (NaCl)溶液を用いることとした。この溶液中に, クニピアF[®]を2g/Iの固液比で分散させたものを 1ヶ月静置し 上澄み液をADVANTEC製の800nm メンブランフィルターでろ過して調製した。収着 試験溶液中のコロイド濃度は,33で述べるよう に,スメクタイトの組成に基づき,AI及びSi濃度 からコロイド濃度を見積もることが可能である。 23に示すように 誘導結合プラズマ発光分光分析 法 (ICP AES) によりそれらの濃度を測定したと ころ,コロイド濃度は1.02g/Iであった。 (2) Cs 測定方法及び初期濃度設定

Cs濃度測定方法としては,Cs 137をトレーサー として添加し 娘核種のBa 137mの 放射能をGe 半導体検出器で測定する 線スペクトル測定法を 用いた。Csトレーサーを含む溶液300µ lをろ紙に しみ込ませ,その放射能を30分間測定した。

初期Cs濃度の設定においては,高濃度側ではイ オン強度が高くなることにより起こるコロイドの 凝集を避けること,低濃度側では高い信頼性で濃 度を測定できることが条件となる。これらを考慮 して,初期Cs濃度は1×10⁴~1×10⁹mol/1とし, この間で11点の濃度を設定した。なお,1× 10⁹mol/1以上の濃度の場合は,所定の濃度の非放 射性Csを添加し,さらに1kBq/mlの濃度となる ようCs 137を添加した。

(3) 試験手順

試験は、バッチ式試験法で行った。30mlのポリ

エチレン容器に,コロイド溶液27mlを入れ,さら に所定の10倍濃度に調整したCs溶液3mlを添加 した。これを90rpmで振とうし,所定の期間毎に 試料を採取した。まず,300µlを採取し全Cs濃度 を,350µlをMillipore製の分画分子量(ろ過でき る粒子の分子量の下限)10,000の限外ろ過(UF)フ ィルターでろ過,そのろ液300µlを採取してコロ イドに収着していないCs濃度を測定した。濃度測 定結果から,(1)式に基づきペントナイトコロイ ドへのCsの分配係数を算出した。

Kd - 単位重量当	当たりの固相への	Cs収着量(mol/kg)
Ku - 溶液中の固	相に収着していな	cいCs濃度(mol/m ³)
$=\frac{(Cs)}{[Cs]_F}=\frac{[Cs]_T}{[Cs]_F}$	$\frac{-[Cs]_F}{Cs]_F} \frac{1}{C_{col}}$	(1)

ここで,

Kd (m³/kg) :分配係数

- [Cs](mol/l):溶液中全Cs濃度
- [Cs](mol/l):溶液中のコロイドに収着して いないCs濃度

C...(kg/m³):溶液中のコロイド濃度

である。また, さらに1 5mlを採取し, 次に述べる脱離試験に用いた。なお,一つのCs濃度水準について, 繰り返し測定数は2とした。

2.2 脱離試験

脱離試験条件を表3に示す。

(1) 脱離液の設定

脱離液は,脱離中に凝集や溶解によってコロイ ド濃度が変化しないように,ベントナイトコロイ ド溶液と同じ組成で,コロイドを含まない溶液を 用いるのが望ましい。そこで,コロイド溶液を分 画分子量10,000のUFフィルターでろ過し,ろ液中 のNa,カリウム(K),Mg及びカルシウム(Ca)濃 度をICP AESで分析したところ 8 A×10⁴mol/Iの Naが認められたが,その他の元素は検出限界以下

表3 脱離試験条件

項目	条件			
試験方法	バッチ式収着試験			
脱離液	8 <i>A</i> × 10 ^{-₄} mol/l NaCl 溶液			
コロイド濃度	収着試験の1/10			
Cs 濃 度 収着試験の初期Cs濃度 1 × 10 ⁴ ~1 × 10 ⁹ mol/l(6点)				
濃度測定方法	スペクトル測定			
繰り返し測定数	2			

研究報告

であった。そこで、この8 4×10⁴mol/IのNaCl溶 液を脱離液として用いることとした。なお、この Na濃度はコロイド溶液調製当初の濃度より高い が、これはクニピアF[®]中の可溶性不純物及び交換 性Naイオンの一部が溶出してきたものと考えら れる。

(2) 試験手順

試験は,収着試験と同様に,バッチ式試験法で 行った。ポリエチレン容器に脱離液13 5mlを入 れ,ここに収着試験に用いた溶液1 5mlを添加す る。これを90rpmで振とうし,所定の期間ごとに 試料を採取して,全Cs濃度及びコロイドに収着し ていないCs濃度を測定した。濃度測定結果から, (1)式に基づきベントナイトコロイドへのCsの分 配係数を算出し,収着試験で得られた分配係数と 比較した。

23 コロイド濃度の測定

溶液中のコロイド濃度と収着試験中のコロイド の安定性を調べるため,収着試験と全く同じ溶液 でCs 137トレーサーを含まない試料を用いて,収 着試験を行った。初期Cs濃度は1×10⁴,1×10⁷ 及び1×10^emol/Iとし繰り返し測定数は1とした。

コロイド及びCsを含む溶液を30mlのポリエチ レン容器に入れ,これを90rpmで振とうし,所定 の期間ごとに試料を採取した。採取した試料は, Millipore製あるいはADVANTEC製のメンプラン フィルター(孔径0 80,0 45及び0 20µm)でろ 過し,ろ液を蒸留水で10倍希釈した後,ICP AES により溶液中のSi及びAI濃度を測定した。

2.4 コロイド形状の測定

ベントナイトコロイドと粉末状ベントナイトの Cs 収着挙動の違いを説明するために,コロイドの 粒径分布測定及び形状観察を行った。

(1) 粒径分布

ベントナイトコロイドの粒径分布は,ろ過と ICP AESによる濃度測定を組み合わせて行った。 収着試験に用いる前のベントナイトコロイド溶液 から試料を採取し,孔径の異なるMillipore製メン ブランフィルター(孔径800~25nm)でろ過する。 ろ液は,蒸留水で10倍に希釈した後,ICP AESに より試料中のSi及びAI濃度を測定した。そして, 3 3に示すように Si及びAI濃度からスメクタイト の組成に基づきコロイド濃度を見積もり,そのフ ィルター孔径依存性から粒径分布を求めた。 (2)形状観察

ベントナイトコロイドの形状は,TEMにより観 察した。ベントナイトコロイドは,薄いシート状 のスメクタイト結晶が何層も重なった形で存在す ると予想されたため,結晶シートに垂直な方向と 平行な方向の2方向から観察した。垂直方向から の観察試料は,コロイド溶液を銅メッシュに貼ら れた有機マイクログリッド上にコロイド溶液を滴 下し,自然乾燥させて調製した。また,平行方向 からの観察試料は,コロイド溶液をエポキシ樹脂 面上に滴下し,自然乾燥後さらに滴下面を樹脂で 固定してから,滴下面に垂直に樹脂を切断して, 調製した。

3.実験結果

3.1 収着試験

収着試験で得られたベントナイトコロイドに対 するCsの分配係数を図2に示す。横軸には,収着 していない溶液中Cs濃度をとっている。また,分 配係数は,スメクタイト含有量の異なる他のベン トナイトの値と比較できるよう,ベントナイト中 のスメクタイト量で規格化している。グラフから, 今回のCs濃度領域では,分配係数はCs濃度によら ず20m³/kg程度でほぼ一定であることが分かる。 また,収着期間1~72日では,期間によらず分配 係数はほぼ一定であった。CECに対するCs収着サ イトの割合(サイト占有率)は,初期濃度1× 10⁴mol/1の場合で10%,1×10⁹mol/1の場合で10⁴% である。

分配係数のpH依存性を図3に示す。分配係数が ほぼ一定であったことからも分かるように,pH依



図2 収着試験で得られたベントナイトコロイドへ のCsの分配係数



図3 Cs 分配係数の pH 依存性

存性は認められなかった。試験期間中、pH調整は 特に行っていないが、試験期間を通じて7~85程 度で、収着期間とともにpHはわずかに増加した。

32 脱離試験

脱離試験で得られたベントナイトコロイドに対 するCsの分配係数を図4に示す。収着試験と同 様,今回のCs濃度領域では,分配係数はCs濃度 によらずほぼ一定であった。また,分配係数の収 着期間及び脱離期間依存性も認められない。値を 収着試験における分配係数と比較すると,脱離試 験の方が30m³/kg程度とやや大きいが,ほぼ同程 度の値が得られた。

3.3 コロイド濃度の測定

収着試験前のコロイド溶液を,孔径の異なるフ ィルターでろ過したろ液中のAI及びSi濃度とAI/Si モル比を表4に示す。いずれの濃度も,孔径が大





表4 コロイド溶液のAI及びSi濃度

フィルタ孔径	AI濃度(mg/l)	Si濃度(mg/l)	AI/Si 比
1 nm	<12	42±0.1	
200 nm	2.4±1.0	8.0±2.4	0.31±0.16
450 nm	83±15	22 ± 4	0.39±0.10
800 nm	95 ± 8	242 ± 28	0 41±0 .06
ろ過なし	132 ± 25	327 ± 55	0 42±0 .11

分画分子数10,000のUFでろ過したもの

きくなるとともに増加するが,450nmを超える大きな粒子が多いことが分かる。また,AI/Si比を見ると,450nmより大きい粒子では04程度なのに対し,小さい粒子では04より小さく,Siが多い組成になっている。

澁谷らは、クニピアF[®]から精製したスメクタイトについて、エタノール洗浄後に全岩化学組成分析を行い、以下のような構造式を導出している²⁰。

 $E(Al_{1.560}, Mg_{0.305}, Fe_{0.099}, Ti_{0.007})$

(Si_{3.949},Al_{0.051})O₁₀(OH)₂ E(交換性陽イオン)=(Na_{0.431},K_{0.002},Ca_{0.002})(**2**)

この時, AI/Si比は0 408となる。また, クニピア F[®]中のスメクタイトの主成分であるモンモリロ ナイトの一般式は,(3)のように表される²¹。

$$E_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$$
 (3)

ここで E は交換性陽イオンを表す。この時 AI/Si 比は0 418となる。これらの値は,クニピアF[®]か ら調製した溶液中のAI/Si比のうち,450nm, 800nm及びろ過なしのもののAI/Si比とよく一致 しており,少なくとも比較的大きな粒径のものは スメクタイト,特にモンモリロナイトのコロイド と考えられる。

そこで,(2)式の組成を仮定して,AI及びSi濃 度からモンモリロナイト濃度を求めた。結果を表 5に示す。コロイド溶液中のモンモリロナイト濃 度は1,100mg/Iと計算された。収着試験でのコロ イド溶液は,収着試験に用いる際に添加されるCs

表5 Al・Si濃度から求めたモンモリロナイト濃度

お な	モンモリロナイト濃度 (mg/l)			
11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	AI 基 準	Si 基 準	平 均	
< 1 nm	< 10	14 ± 1		
< 200 nm	20 ± 8	26 ± 8	23	
< 450 nm	70 ± 13	73 ± 12	72	
< 800 nm	801 ± 70	801 ± 92	801	
全範囲	1 ,120 ± 210	1 ,080 ± 180	1 ,100	

研究報告

57

溶液により約1.1倍に希釈されるため,収着試験 溶液中でのモンモリロナイト濃度は,1.02g/Iと 見積もられる。

収着試験溶液中のSi濃度の時間変化を表6に示 す。試験前のコロイド溶液は、収着試験に使用す る際の希釈倍率1.1倍を用いて、表4の値をこの 希釈倍率によって補正した。106日後の濃度を見る と、孔径450nmのフィルターろ液中濃度が増加し ているのを除き、大きな変化は認められない。特 に、800nmを超える粒子の顕著な増加が認められ ないことから、コロイドの凝集は起こっていない と考えられる。

3 A コロイド形状の測定

(1) 粒径分布

収着試験に用いる前のコロイド溶液を, さらに フィルター孔径の数を増やしてろ過し, ろ液中の Si濃度から,より詳細なコロイドの粒径分布(質 量の分布)を求めた。結果を図5に示す。表6の 溶液のデータも併せて図中に点線で示した。フィ ルター孔径は,25,100,220,350,450,650及び 800nmのものを使用した。ろ過なしの値,すなわ ち,累積存在割合100%の点は,粒径1,000nmの 位置にプロットした。詳細な分布を調べた際の分 布は,他の二つに比べ,450nm以下のやや小さい

表6	収着試験溶液中Si濃度の時間変化
-LC U	

フィルタ孔径	試験前(mg/l)	106日後(mg/l)
1 nm	3.9±0.1	5.1±0.6
200 nm	7 2±2 .1	-
450 nm	20 ± 3	98 ± 11
800 nm	218 ± 25	222 ± 14
ろ過なし	295 ± 49	312 ± 7

分画分子量10,000のUFでろ過したもの



図5 ろ過により求めたコロイド粒子の粒径分布

粒径のものが多くなった。これは,ろ過する溶液 を,静置しておいたコロイド溶液の液面付近で採 取したために,沈降しにくくより安定に分散して いる比較的小さい粒子が多くなったと考えられ る。なお 収着106日後の溶液の200nmフィルター ろ過を実施していないため,グラフの形が他の2 つとは異なる。しかし,3つのいずれも,おおむ ね200nmより大きな粒子が大部分を占めるとい う粒径分布になっていることが分かる。

(2)形状観察

コロイド粒子の結晶面に対し垂直な方向からの TEM 写真を写真1に示す。この粒子は,最大長さ 18µm,最大幅1µm程度のコロイドとしては大 きな粒子であるが,その影から結晶シートが何層 も重なっている様子が観察された。しかし,このよ うな鮮明な像はまれであった。電子線の加速電圧 が強すぎ,電子線の透過力が強すぎることも考え られたため,通常500kVの加速電圧を200kVに下 げてTEM 観察を行ったが,同様の結果であった。

結晶面に対しほぼ平行な方向からのTEM像を 写真2に示す。写真中に,数本の線が平行に並ん ているのがいくつか認められるが,これがスメク タイト結晶の層構造で,1本の線が一枚の結晶 シートに相当する。これによれば,結晶シートの 積層数は,多い粒子で6~7層程度,場合によっ ては2~3層であることが分かる。

4.考察

4.1 分配係数

ベントナイトコロイドに対するCsの分配係数



写真1 コロイドの結晶面上方からのTEM 写真



写真2 コロイドの結晶断面のTEM 写真

を,サイクル機構収着データベース²²中の粉末状 ベントナイトに対するCsの分配係数の一例²³と比 較を試みた。結果を図6に示す。粉末状ベントナ イトの値はクニゲルV1[®]を用いており,表2に示 すように本研究で用いたクニピアF[®]とは Cs収着 に寄与するスメクタイト含有量が異なるが,分配 係数はスメクタイト量で規格化しているため,図 中での比較は可能である。

図を見ると,ベントナイトコロイドは,粉末状 ベントナイトより大きな分配係数を示した。この 原因としては,以下のようなことが考えられる。

(1) 溶液中に存在する収着競合イオンの違い

(2) ベントナイトの違い

(3) 比表面積の違い

以下で,それぞれについて考察する。

(1) 競合イオンの影響

図6に示した粉末状ベントナイトのデータは, クニゲルV1[®]を用い,固液比2g/Iで蒸留水中で取 得されている。クニピアF[®]とクニゲルV1[®]では, 初期の交換性陽イオン組成や可溶性不純物の組成 が異なるため,収着試験溶液中に存在する競合イ オンの種類及び濃度の条件が異なる。収着試験前



図6 コロイド状と粉末状のベントナイトへのCs 分配係数の比較 の溶液中の交換性陽イオン濃度を図7に示す。Na 濃度は同程度だが,クニゲルV1®の場合Ca濃度が 高いことが分かる。

佐藤らは,陽イオン交換モデルにより,クニゲ ルV1[®]へのCs 収着挙動を説明できたとしている²³⁾ ことから,同じイオン交換平衡定数を用いて本試 験の溶液条件におけるベントナイトへのCs分配 係数を算出した。結果を表7に示す。計算された 分配係数はいずれも測定値より低く,競合イオン の影響を考慮した既報のモデルとイオン交換平衡 定数だけでは,コロイド状と粉末状ベントナイト に対する分配係数の差を十分説明できないことが 分かった。

(2) ペントナイトの種類の影響

ベントナイトが異なる場合,それに含まれるス メクタイトの性質も若干異なる可能性があり,そ れの結果,収着サイトのイオン交換選択性等の違 いとなって現れることが考えられる。そこで,コー ルド収着試験溶液中の元素分析結果及びホット収 着試験のCs分析結果から、Na⁺とCs⁺イオンのイオ ン交換選択係数を求め、文献値との比較を試みた。 Gaines and Thomasの選択係数は,(4)式のよ うなNa⁺とCs⁺のイオン交換反応に対して,(5)式



図7 収着試験前の溶液中の陽イオン濃度 クニゲルV1[®]のデータは,佐藤・澁谷²⁰⁾による

表7 既報²⁰のイオン交換モデルと平衡定数に基づ くCs分配係数の計算値

初期Cs(mol/l)	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁷	1 × 10 ⁻⁹
分 配 係 数 (計算値)(m³/kg)	3 3	5.6	6 2
分 配 係 数 (実験値 ≬ m³/kg)	19	17	23

58

研究報告

に基づき求められる。

 $ZNa + Cs^{+} = ZCs + Na^{+}$ (4)

ここで, ZNa及びZCsは, スメクタイト表面の 化学種である。

$$K = \frac{(ZCs)\{Na^+\}}{(ZNa)\{Cs^+\}}$$
(5)

ここで,

(ZNa),(ZCs): スメクタイト中のNaあるい はCsの等量分率

{ Na⁺ },{ Cs⁺ }: 平衡液中の Na , Csの活量

初期Cs濃度10⁴,10⁷及び10⁹mol/Iの各場合の選 択係数を表8に示す。選択係数の常用対数(log K) は、12~14と求められた。一方、この値につい て、Wannerらは、MX 80ベントナイトに対する Cs 収着試験の実測値から16と求めている²⁴⁾。この 値に比べると、筆者らが求めた値は若干小さくな った。一方、佐藤らが設定したイオン交換平衡定 数²³⁾によれば、NaとCsのlog Kは08と、今回求 めた値よりさらに小さくなる。このように、選択 係数に差があったため、(1)で計算した分配係数 と実測値に大きな差が出た可能性もある。選択係 数の差が、ベントナイト中に含まれるスメクタイ トの性質の差によるものか、今後検討していく。 (3)粒径の影響

ベントナイトコロイドの場合,粉末状のものに 比べ,比表面積が大きくなり,それに伴い収着サ イト密度が増加することによって,分配係数が大 きくなる可能性が考えられる。

粒径分布測定の結果を見ると,コロイドの中で も200nm以上の比較的大きな粒子が重量の大部 分を占めていることが分かる。また,TEM観察結 果を見ると,積層数が数層程度の粒子が多いこと が分かる。つまり,ベントナイトコロイドは,非 常に薄いシート状の粒子で,底面部分すなわち四

表	8 イ	オン	交換選択	係数の	比較
---	-----	----	------	-----	----

	初期Cs濃度(mol/l)		
	1 .1 × 10 ⁻⁴ 1 .1 × 10 ⁻⁷ 1 2 × 10 ⁻⁹		
非収着 Cs(mol/l)	5 .8 × 10 ⁻⁶	6 <i>A</i> × 10 ⁻⁹	5 2 × 10 ⁻¹¹
収 着Cs(mol/g)	1 .1 × 10 ^{-₄}	1 .1 × 10 ⁻⁷	1 2 × 10 ⁻⁹
全 Na 濃度(mol/l)	1.8×10⁻³	1.8×10⁻³	1 8 × 10 ⁻³
非収着 Na(mol/I)	1 .1 × 10⁻³	8.9×10⁴	8 5×10⁴
収 着 Na(mol/g)	7 5×10⁴	8 .7 × 10⁻⁴	9 8×10 ^{-₄}
選択係数(log K)	14	12	13

面体シートの面積が非常に大きいことが推測され る。スメクタイトが積層構造を取っている場合, この底面の四面体シートで挟まれた層間部分に交 換性陽イオンが存在し,Csはこの陽イオンと交換 する形で収着されると考えられている。また、そ の他にエッジサイトと呼ばれる結晶端に存在する 水酸基への収着も示唆されているい。スメクタイト がコロイド状の, すなわち, 積層数の少ない比較 的大きな粒子の形で存在する場合,層間部分が減 少し,四面体シートが露出した底面部分が増加す る。層間部分が2つの底面部分に分裂する際に、 どの程度Cs収着サイトが増加するのかは不明だ が、これが分配係数の増加につながった可能性も ある。3.1で述べたように、Csのサイト占有率が 非常に低い初期濃度1×10°mol/Iの場合でも,分 配係数及び選択係数がCs濃度が高い場合とほと んど変わらないことから、この濃度領域でCs収着 に寄与するサイトは1種類と考えられ,底面部分 への収着が寄与していることが考えられる。

スメクタイトへのCs 収着サイトについては, NakanoらがEXAFS測定及びMD計算に基づき,Cs は四面体シート上の酸素の六角状空隙(hexagonal cavity)に収着されると推定している²⁵。一方, Bostickらは,モンモリロナイトへのCs 収着のタイ プをEXAFSを使って調べ、収着したCsに外圏錯体 と内圏錯体の存在を確認し,内圏錯体は外圏錯体 より抽出されにくく,層間あるいはエッジサイト に存在すると報告しており,少なくとも2種類の 収着サイトの存在を指摘している²⁵。

今後,スメクタイトがコロイド状になった場合 の,これら収着サイト密度の増加の程度を見積も り,収着試験結果の解釈を進めていく。

42 収着の可逆性

次に、ペントナイトコロイドへのCs 収着の可逆 性について考察する。図2から、分配係数は収着 期間に依らず1~72日までほぼ一定の値を示して いることが分かる。これは、1日で収着がほぼ平衡 に到達していることを意味している。一方、図4 から、脱離試験についても同様に1日と30日ある いは46日の間で、分配係数の脱離期間依存性が認 められないことから、1日で脱離がほぼ平衡に達 していることが分かる。このように、早い脱離を 示すこと、脱離試験で得られた分配係数が、収着 試験で得られたそれと同程度であることから、現 しかし,今回用いた脱離方法では,1回に脱離 できるCsの量は,収着したCsの20%程度にすぎ ず,大部分のCsは脱離できていない。不可逆性を 示すサイトがあるとすれば,それは最もCs選択性 の高いサイトであり,可逆的な収着サイトのCsの ほとんどが脱離されて初めて,分配係数に変化が 現れると推測される。3.1で述べたように,初期濃 度が最も低い1×10°mol/1の場合でCsのサイト占 有率は10°%であり,この段階では可逆的な収着サ イトのみが収着に寄与しているといえる。今後さ らに脱離の回数を重ね,よりCs選択性の高いサイ トの有無を確認することにより,収着の可逆性を 詳細に検討していく。

5.おわりに

ベントナイトコロイドに対するCsの収着及び 脱離試験を行い,分配係数及び収着の可逆性に関 する知見を得た。

- (1) 収着試験においては、クニピアF[®]から調製したペントナイトコロイドに対するCsの分配係数として、約20m³/kgの値が得られた。また、平衡時のCs濃度10¹¹~10⁵mol/l,収着期間1~72日、pH7~85の間では、分配係数に対するこれらの依存性は認められなかった。
- (2)脱離試験においては、分配係数として、約 30m³/kgの値が得られた。また、Cs濃度、収着 期間及び脱離期間の依存性は認められなかった。
- (3) AI及びSi濃度の分析から,溶液中に認められ るコロイドは,モンモリロナイトと考えられ, 収着試験溶液中での濃度は1.02g/Iと見積もら れた。また 粒径ごとの濃度の時間変化を調べ, 試験期間中にコロイドの凝集は起こっていない ことを確認した。
- (4) コロイドの粒径分布は,200nmより大きい粒 子が大部分を占めた。また,コロイド断面の TEM観察から,結晶シートの積層数は,多いも ので6~7層,少ないものでは2~3層程度で あることが観察された。
- (5) 収着の分配係数は、粉末状ペントナイトに対するそれより大きな値を示したが、この原因としては、溶液中の競合イオンの違い、含まれるスメクタイトの性質の違い、あるいは、コロイド形状になることによる収着サイト密度の増加

が考えられた。

(6) 今回実施した脱離試験条件下, すなわち, 脱 離割合20%程度, Csのサイト占有率は低いもの で10⁴%程度の段階では, Csの脱離は可逆的で あった。

今後, 収着サイト密度の定量的な評価等ベント ナイトコロイドの特性評価を進め, 収着試験結果 の解釈を進めるとともに, 脱離を繰り返し行い, Csのサイト占有率を可能な限り下げることによ り,よりCs選択性の高いサイトの有無を確認して いく。

参考文献

- 1)核燃料サイクル開発機構:"わが国における高レベル 放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性", JNC TN1400 99 023(1999)
- 2) A. B. Kersting, et al. : "Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site", Nature, Vol.397, pp.56 59(1999)
- 3) A. Mori, et al. :" The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock ", Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol.217, pp.33 47(2002)
- 4) K. H. Lieser, et al. : "Colloids in Groundwater and their Influence on Migration of Trace Elements and Radionuclides ", Radiochim. Acta, Vol.49, pp.83 100 (1990)
- 5) J. I. Kim :" Actinide Colloid Generation in Groundwater ", Radiochim. Acta, Vol.52/53, pp.71 81(1991)
- 6) C. Degueldre, et al. "Colloid properties in granitic groundwater systems. I: Sampling and characterization", Appl. Geochem., Vol.11, pp.677 695(1996)
- 7) A. Avogardo and G. De Marsily:" The role of colloids in nuclear waste disposal ", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.26, pp.495 505(1984)
- 8) S. Kurosawa, et al.: "Erosion properties and dispersion flocculation behavior of bentonite particles", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.556, pp.679 686 (1999)
- 9) T. Missana, et al.: "Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository ", J. Contam. Hydrol., Vol.61, pp.17 31(2003)
- 10) I. Baek and W. W. Pitt, Jr: "Colloid facilitated Radionuclide Transport in Fractured Porous Rock ", Waste Manage., Vol.16, pp.313 325(1996)
- W. Miller, et al.: Geological Disposal of Radioactive Wastes and Natural Analogues. Waste Management Series, Vol.2, Pergamon, Amsterdam(2000)
- 12) C. Degueldre, et al.: "Sorption of 241Am onto Montmorillonite, Illite and Hematite Colloids", Radiochim. Acta, Vol.65, pp.173 179(1994)

- **13)** S. Nagasaki, et al.: "Colloid Formation and Sorption of Americium in the Water/Bentonite System ", Radiochim. Acta, Vol.66/67, pp.207 212(1994)
- 14) S. Nagasaki, et al.: "Affinity of finely dispersed montmorillonite colloidal particles for americium and lanthanides ", J. Nucl. Mat., Vol.244, pp.29 35(1997)
- 15) N. Lu, et al.: "Sorption kinetics and impact of temperature, ionic strength and colloid concentration on the adsorption of plutonium 239 by inorganic colloids ", Radiochim. Acta, Vol.91, pp.713 720(2003)
- 16) S. Painter, et al.: "Significance of Kinetics for Sorption on Inorganic Colloids: Modeling and Experiment Interpretation Issues ", Environ. Sci. Technol., Vol.36, pp.5639 5375(2002)
- 17) B. Satmark and Y. Albinsson : "Sorption of Fission Products on Colloids Made of Naturally Occurring Materials and the Stability of these Colloids ", Radiochim. Acta, Vol.58/59, pp.155 161(1992)
- 18) 小田治恵,柴田雅博:" ベントナイト 水相互作用の 実験とモデル化", JNC TN8400 99 032(1999)
- 19) Y. Kuno, et al. : "Natural Colloids in Groundwater from a Bentonite Mine Correlation between Colloid Generation and Groundwater Chemistry ", Mat.

Res. Soc. Symp. Proc., Vol.713, pp.841 848(2002)

- 20) 澁谷朝紀ら: "スメクタイトの物理・化学的特性および NaCl 溶液中でのH+との相互作用", JNC TN8400 99 066(1999)
- 21) 須藤談話会編:"粘土科学への招待"三共出版(2000)
- 22) 澁谷朝紀ら:" 核種のベントナイトおよび岩石に対す る収着データベース", JNC TN8410 99 050(1999)
- 23) 佐藤治夫, 澁谷朝紀:"緩衝材及び岩石への核種の吸 着・拡散メカニズム", 動燃技報, No.91, pp.71 89 (1994)
- 24) H. Wanner, et al.: " A thermodynamic surface model for caesium sorption on bentonite", Fresenius J. Anal. Chem., Vol.354, pp.763 769(1996)
- 25) M. Nakano, et al.: " Local structural information of Cs in smectite hydrates by means of an EXAFS study and molecular dynamics simulations ", Appl. Clay Sci., Vol.23, pp.15 23(2003)
- 26) B. C. Bostick, et al.: "Cesium Adsorption on Clay Minerals: An EXAFS Spectroscopic Investigation", Environ. Sci. Technol., Vol.36, pp.2670 2676(2002)
- 27) R. Grim: Clay Mineralogy 2nd ed., McGraw Hill, New York (1968)