

産総研における含水アルミニウム珪酸塩コロイドの 合成実験と生成に伴うウランの挙動

鈴木正哉¹⁾

1. はじめに

コロイドの核種移行の研究においては、ベントナイトに代表される粘土鉱物やフミン酸などの有機物を扱った研究が主に行われている。しかし、廃棄物近傍域の外側に位置する遠方域のファーフィールドと呼ばれる場における現象を考える上においては、地下水中にすでに存在している物質だけではなく、異なる地下水の合流などpHやEhの変化が生じ、その結果として新たなコロイドが生じる可能性がある。

Ehの変化により鉄が沈澱することはよく知られているが、Si-Al系の溶液においてはpHの変化によっても固相が生じ、その固相は含水アルミニウムケイ酸塩(HAS: Hydroxyl Aluminum Silicate)と呼ばれている(Wada and Wada, 1980)。含水アルミニウムケイ酸塩は酸性条件下でプラスのチャージを有しているため、陰イオンを吸着する可能性がある。その一方で地下処分場においては、セメントの影響による高pH状態の溶液が地下水へと流れ込み、地下水と接触した後、アルカリ性から中性へと変化することが予測される。このpH変化においても、Alの溶解度が低くなり、HASが生じることも考えられる。以上のようにpHやEhの変化により、溶液中からコロイドが生じ、そのコロイドの生成にともなって核種が吸着して、核種遅延プロセスに影響を与える可能性がある。

そのような背景をもとに、深部地質環境研究センターでは、溶液の状態変化からコロイドの生成やそれに伴う元素の移動について研究を行っている。本論文では、その最初の研究として、SiとAlとUを含む酸性溶液を中性に変化させることにより、HASコロイドの生成領域およびHASコロイドの生成に伴うウランの挙動を明らかにした研究例について紹介する(Suzuki et al. 2006)。

2. Si-Al-U系におけるHASコロイドの生成とウランの挙動

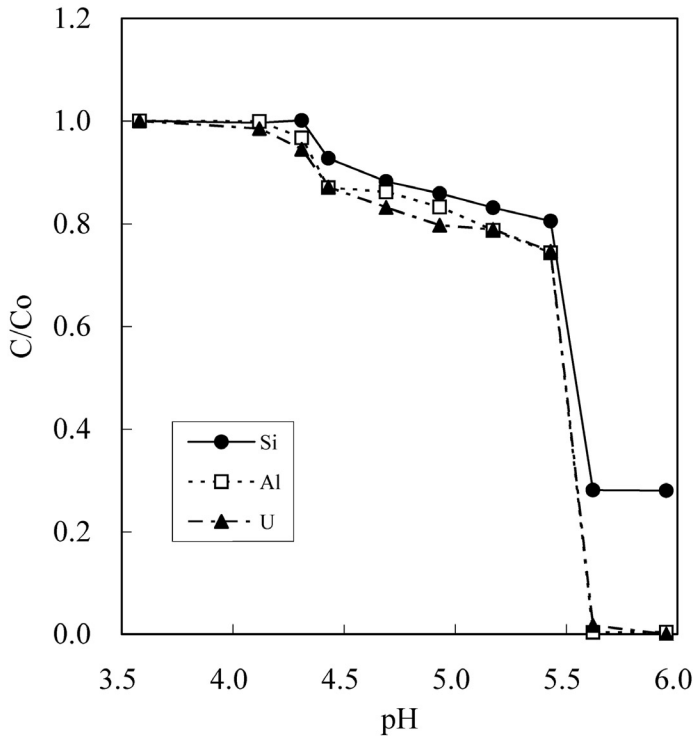
まず、実験方法について述べる。実験を開始する前の溶液調製においては、370mlの純水に0.1Mの塩酸を25ml加え、Al源として調製した20mMの塩化アルミニウム水溶液を40ml、20ppmに調整した硝酸ウランウム水溶液を20ml添加した。そして最後にSi源として調製した20mMのオルトケイ酸ナトリウム水溶液40mlを加え十分攪拌した。このときのpHは3.58であった。その後、各所定のpH(3.58~5.95)となるように0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を0.2ml/分の速度で滴下した後、pHが安定するまで攪拌を行った。各pHにて安定した溶液を、孔径5nm、25nm、100nm、450nmのフィルターにて濾過し、濾液をICP-AESにより分析を行った。

第1図にSi、Al、Uの濾液の濃度変化を示す。縦軸には初期濃度(Co)に対する濾液の濃度(C)を成分濃度比(C/Co)として示した。溶液調製後、水酸化ナトリウム水溶液加えてもpHが4.3まではHASの形成は見られなかったが、pH4.3以降において若干のHASが生成し、そのHASはSiとAlとUからなっていることが確認された。その後、pHが約5.3までは徐々にHASが形成され続けていたが、pHが5.6となると、AlおよびUはすべてHAS中に取り込まれ、溶液中に存在するのは、初期濃度に対して約3割のSiが存在するだけであった。

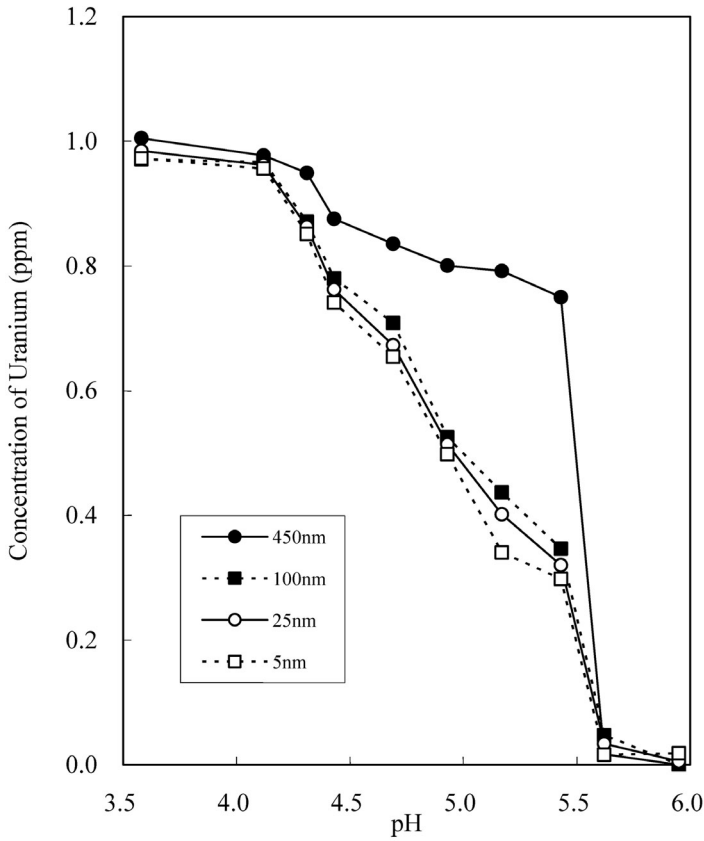
このHAS形成時におけるウランの取り込みについては以下のような機構によるものと推測される。形成されたHASイオンは正の電荷を有しているが、pHが5以下では溶液中のウランは正の電荷を有するウランイオン(UO₂²⁺)として存在している。しかしpHが5.3付近においては空気中から供給される二酸化炭

1) 産総研 深部地質環境研究センター

キーワード: コロイド, HAS, 合成, 実験, 含水アルミニウムケイ酸塩



第1図
孔径450nmのフィルターにて濾過した後の濾液のSi, Al, Uの濃度 (C/C_0 において C_0 は初期溶液の濃度, C は濾過後の濾液の濃度).



第2図
孔径5nm, 25nm, 100nm, 450nmのフィルターにて濾過した後の濾液のウラン濃度.

素により炭酸を含むウラン錯体 ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 等) が形成され始めるが、この錯体は陰イオンとなる。そのため正の電荷を有する HAS イオンにウラン錯体が吸着あるいは重合することにより、ウランが HAS イオンに取り込まれると推察される。そしてこの結果は、ウランは酸化的雰囲気でも、pH の変化による HAS イオンの形成とともに固相に移行することが示されており、必ずしも還元的气氛ではなく、酸化的雰囲気でも二酸化炭素が存在する条件下ではウランは固相に移行する可能性があることが示唆されたといえる。

次に第2図に各孔径において濾過した濾液の U 濃度を示す。450nm のフィルターを濾過した結果からでは、pH 4.3 から 5.3 の範囲では大きな変化は見られなかったが、pH 4.3 以下の領域において 100~450nm のサイズのウランを含む HAS 粒子が形成されていることが明らかとなった。今回の実験により、酸性領域においては pH 4.3 から 5.3 の範囲にて HAS からなるコロイドが形成されていることも明らかとなった。

3. おわりに

今回の実験では、HAS の研究が酸性領域からの沈

澱反応に関して行われてきた背景から、酸性領域から中性領域への pH 変化におけるコロイド形成およびその形成に伴うウランの挙動について検討を行ったが、実際のニアフィールド (廃棄物の近傍域) からフィールドへの物質移行を考える上では、アルカリ性領域から中性領域への状態変化を検討することが必要である。さらにセメントによる影響を考慮すれば、実質的には Si-Al-Fe-Ca 系におけるコロイドの生成およびその生成に伴う核種の挙動について検討を行うべきである。Fe を含む系を検討する必要もあるので、酸化還元状態も制御しながら詳細な実験を今後行う必要があると考えている。

文 献

- Suzuki, M., Honda, J. and Tsukimura, K. (2006) : The behavior of uranium in forming hydroxyl aluminum silicate ion. *Clay Science*, 12, 270-273.
- Wada, S-I. and Wada, K. (1980) : Formation, composition and structure of hydroxyl-aluminumsilicate ions. *Journal of Soil Science*, 31, 457-467.

SUZUKI Masaya (2007) : Experimental study on synthesis of Hydroxyl Aluminum Silicate colloids and the behavior of U.

< 受付 : 2006年11月30日 >