炭酸存在下における４価ウラン-モンモリロナイトの収着挙動とモデル化

Sorption behavior of U(IV) on montmorillonite in the presence of carbonate

*津田基秀 [1], 小林大志 [1], 佐々木隆之 [1], 浜本貴史 [2], 石田圭輔 [2]
[1]京大, [2]原子力発電環境整備機構

4 価ウランの Na 型モンモリロナイトに対する収着分配係数に及ぼす炭酸濃度の影響を、バッチ試験法により評価した。液相中の炭酸濃度および pH を考慮した表面錯体モデルを構築し、パラメータフィッティングによる実験値の解釈を試みた。

キーワード：4 価ウラン、収着、モンモリロナイト、炭酸

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物処分場の閉鎖後長期の安全評価において、強い還元雰囲気の地下水中のウランは 4 価が支配的であるため、その溶解度は概して低く、またベントナイト緩衝材への強い収着反応による移行遅延が期待できる。しかし近年、我が国の代表的地下水特性として数十 mM の炭酸を含む可能性が示唆され、ウランと炭酸イオンの錯生成や、同錯体の収着に及ぼす炭酸影響を考慮する必要性が生じている[1]。4 価ウラン炭酸錯体の形式電荷は液性条件により負の値をとるため、緩衝材構成鉱物との静電的相互作用が低下すると考えられるが、その影響を考慮した収着データおよび収着モデルに関する実験研究[2]は殆ど無い。本研究では、ベントナイトの主鉱物である Na 型モンモリロナイトへの 4 価ウランの収着分配係数を様々な炭酸、pH 条件において取得し、表面錯体モデルによる実験値の解釈を試みた。

2. 実験

Na 型モンモリロナイト（クニミネ工業㈱製, クニピア-F）を固相、0.5 M NaCl＋5 mM $Na_2S_2O_4$ を液相として（液固比 $d = 10\ m^3/kg$）、Ar 雰囲気グローブボックス内でバッチ収着試験を行った。液相は塩酸酸性下で NaOH トラップを用いた Ar および水素バブリング法により溶存炭酸および酸素を脱気した後、pH を 6~10、初期炭酸濃度を $NaHCO_3$ で 0~100 mM に調整した。これに電解還元で 4 価とした U 溶液を 10^{-7} M となるよう添加し、直ちに 25℃で 24 時間振とうした。液相を 10 kDa フィルタ（Microcon, Millipore）で限外ろ過し、ろ液中の U、炭酸濃度をそれぞれ ICP-MS、炭酸濃度計で定量した。収着分配係数 K_d (m^3/kg)は、$K_d = \{[U]_{ini} - [U]_{aq}\}/[U]_{aq} \cdot d$（ini および aq は、初期および平衡後の水相を表す）を用いて評価した。

3. 結果と考察

得られた K_d 値は pH, 炭酸濃度の増加とともに低下し、特に 40 mM 以上でその傾向が顕著であることが分かった。熱力学計算によれば、液相 U の支配化学種が、炭酸濃度の増加に伴って加水分解種（$U(OH)_4^0$）から負に荷電した炭酸錯体（$U(OH)_3CO_3^-$, $U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$, $UOH(CO_3)_4^{5-}$ など）に変化する。このとき、モンモリロナイト表面水酸基（$\equiv SO^-$）との表面錯体反応を以下のモデル式で定義する。

$$\equiv SOH + U(OH)_k(CO_3)_l^{4-k-2l} \rightleftharpoons \equiv SOU(OH)_{k-1}(CO_3)_l^{4-k-2l} + H_2O, \quad K_{4,k,l} \qquad (1)$$

$$K_d = \frac{N_S\left(\sum_{4,k,l} K_{4,k,l} \frac{\beta_{4,k,l}[CO_3^{2-}]^l K_w^k}{[H^+]^{k-1}}\right)}{g\left\{[H^+] + K_{s,1}[H^+]^2 + K_{s,2} + [U^{4+}]\left(\sum_{4,k,l} K_{4,k,l} \frac{\beta_{4,k,l}[CO_3^{2-}]^l K_w^k}{[H^+]^{k-1}}\right)\right\}} \qquad (2)$$

ここで、$\beta_{4,k,l}$ は各 U 化学種の加水分解定数および錯生成定数、$K_{s,1}$, $K_{s,2}$ は$\equiv SOH$ の酸解離定数、g は定数である。当日は実験 K_d 値に対して最小二乗フィッティングを行った結果（$K_{4,k,l}$ 収束値など）について報告する。

参考文献　[1] NUMO, 包括的技術報告書, 2021, [2] Bradbury, B., J. Contam. Hydrol., 27 (1997) 223-248.

*Motohide Tsuda[1], Taishi Kobayashi[1], Takayuki Sasaki[1], Takafumi Hamamoto[2] and Keisuke Ishida[2]
[1]Kyoto Univ., [2]Nuclear Waste Management Organization of Japan