

# コロイドによる核種吸着性-希土類元素を中心に

上 岡 晃<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

希土類元素(REE)のうち原子番号57のランタンから71のルテチウムに至るランタニドは、外殻電子によって遮蔽された4f軌道に順番に電子が入る特異な電子構造を持つ。このため、相互に類似した化学的性質を持ち、かつ原子番号が大きくなるにしたがって、核電荷の影響によりイオン半径が小さくなる(ランタニド収縮)などの性質を持っている。地球化学的には、その存在度パターン(濃度を隕石中の濃度等で規格化したもの)を利用した様々な岩石の成因論などに有用な元素群であり、またキュリウムやアメリシウムなど、高レベル放射性廃棄物に含まれる3価のアクチノイド等のナチュラルアナログ元素としても重要である。さらにそれら自身、ウランの核分裂生成物として放射性廃棄物中に含まれる。

希土類元素は、鉄やアルミニウムの水酸化物やフミン酸など、天然環境中でコロイドを形成する可能性のある無機物や有機物との親和性が高いことが知られている。地層中での希土類元素の挙動は、コロイドに吸着することによって単独のイオンとして存在している場合と大きく異なると考えられる。高レベル放射性廃棄物地層処分の安全性を考えるうえで、地下水を介した核種移行は最も重要なプロセスの一つであり、希土類元素の各種コロイドへの吸着挙動を解明することは、地層中での核種移行を予測するうえで極めて重要である。

## 2. コロイドへの希土類元素の吸着に関する実験的研究

水酸化鉄(III)コロイドは、天然に存在する無機コロイドのひとつであるが、希土類元素との親和性が高

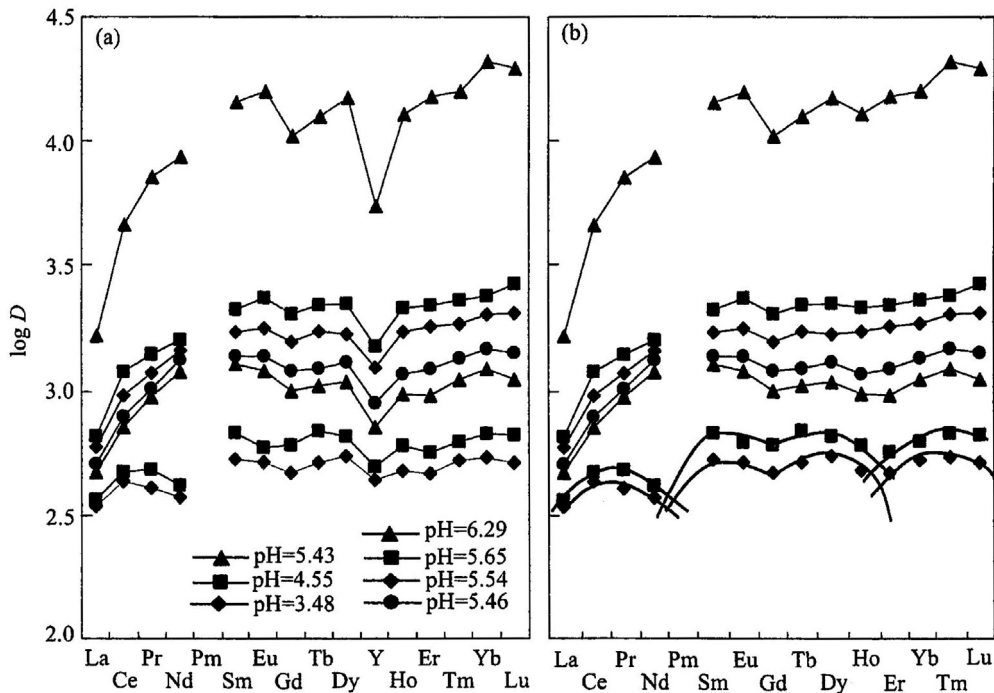
く、水酸化鉄との共沈は希土類元素の分離濃縮法としても用いられる。Congqiang *et al.* (2002)は、水酸化鉄コロイドへの希土類元素の吸着実験を行い、分配係数へのpHの影響等を調べた。0.01mol/l塩酸溶液( $[\text{Fe}^{3+}] = 51.98 \times 10^{-6}$ ,  $\Sigma[\text{REE}^{3+}] = 473.9 \times 10^{-9}$ )にアンモニア水を加えてpHを3.5から6.3に調整した水溶液を放置し、水酸化鉄コロイドを生成させた。これらを孔径0.22 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、ろ液およびフィルター上に捕集された固相(これをコロイド態と見なす)をICP質量分析法で分析し、分配係数(固相中の濃度/液相中の濃度)を求めた。ろ過するまでの溶液放置時間と得られた分配係数の変動から、コロイド生成反応が平衡に達するまでの時間は120分程度と見積もられた。このため、以降の実験では十分に平衡状態とさせるため、溶液放置時間(反応時間)を200分間とした。吸着実験で求められた分配係数は、pHが高くなるほど大きく、また原子番号の大きいランタニド(重希土)の方がより大きい(第1図)。

Bau (1999)も0.01mol/l塩酸溶液および鉄・アルミニウムに富む天然の湖沼水を用いて同様な実験を行い、同様な結果を報告している。両者の結果とも、分配係数パターンにMタイプのテトラド効果(Masuda *et al.*, 1987)が見られる。

テトラド効果は、原子番号順にプロットした分配係数等が希土類元素4つずつを組とする4つの上に凸(Mタイプ)または下に凸(Wタイプ)の曲線となるもので、溶媒抽出における有機溶媒への分配係数パターンにおいて最初に報告された(Peppard *et al.*, 1969)。理論的には、希土類元素の4f電子相互の反発エネルギーに起因するものとして説明されている(Jørgensen, 1970; Kawabe, 1992)。Mタイプのテトラド効果を示す場合、共有結合的性質の小さいものから

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, 希土類元素, 鉄, アルミニウム, フミン酸, 核種吸着



第1図 室内実験で求められた希土類元素の水酸化鉄への分配係数 (Congqiang *et al.*, 2002より)。  
 (a) 顕著なYアノマリー (b) 低pHにおけるMタイプテトラド効果

より大きいものへと配位子交換反応が起きたことを示唆する (Kawabe, 1992)。

Bau (1999) ではpH5以下での分配係数において、セリウムの3価から4価への酸化に起因する正アノマリー (分配係数が隣接する原子番号の元素より顕著に大きい) が見られる点が、Congqiang *et al.* (2002) の結果と異なっている。

### 3. 天然におけるコロイドへの希土類元素の吸着に関する研究例

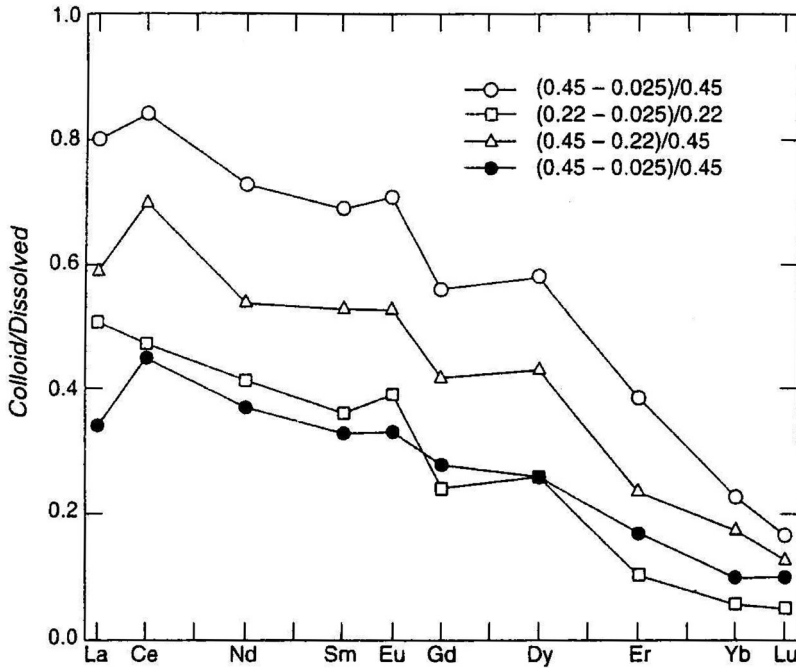
一般に海水や河川水などの天然の系では、上記室内実験結果と異なり、原子番号の小さい希土類元素 (軽希土) の方がより粒子に吸着しやすいことを示唆するデータが報告されている (De Baar *et al.*, 1983; Goldstein and Jacobsen, 1988; Elderfield *et al.*, 1990; Sholkovitz, 1992など) (第2図)。

天然における希土類元素が関与するコロイドは、フミン酸等を主体とする有機コロイドと無機コロイドとに分けられる (Deberdt *et al.*, 2002)。無機コロイドには、微細な鉱物粒子などの結晶構造の一部として希

土類元素が含まれるものと、粘土鉱物や酸化物水酸化物に希土類元素が吸着したものが考えられる。Deberdt *et al.* (2002) は、アフリカおよび南米のいくつかの河川を対象として、限外ろ過を用いた分析とスペシエーション計算により、河川中の全希土の60%以上が無機コロイドによってコントロールされていると結論づけた。

Ingri *et al.* (2000) は、スウェーデンのKalix川において、電動ポンプによる現場での限外ろ過 (0.2 $\mu$ mおよび3kDa) 採水システム等を用い、週ごとに試料を採取して季節変動を調べた。その結果、3kDa (分画分子量3,000) のフィルターを通過する希土類元素は、0.2 $\mu$ mを通過するものの5%以下で、コロイド態での希土類元素の移動が卓越すること、コロイド態の希土パターンはフラットまたは軽希土に富み、溶存態の希土パターンは重希土に富むこと、鉄とアルミニウムに富む有機物コロイドおよび鉄に富む無機コロイド (鉄酸化・水酸化物) が重要であることなどが明らかになった。

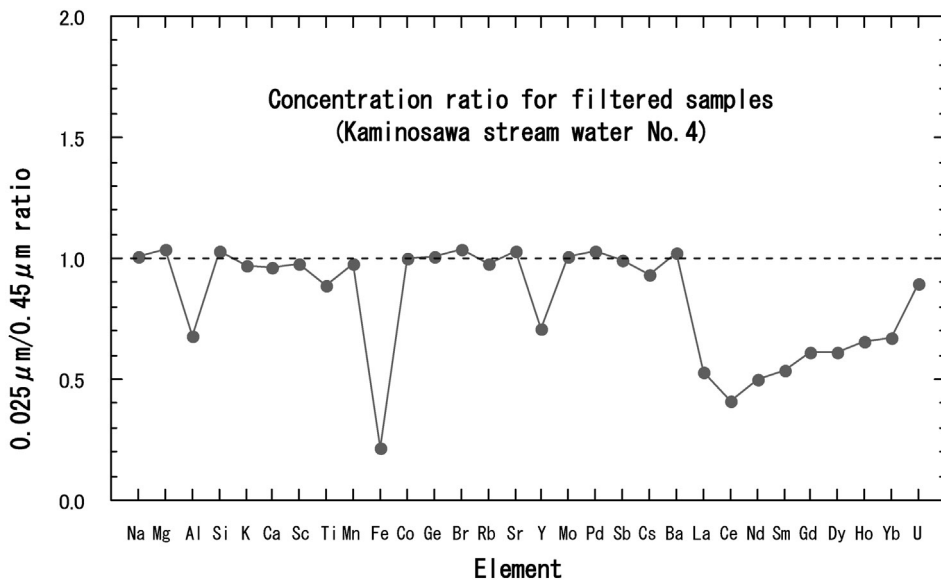
日本の河川においても、上岡 (2006) は新潟県北東部の川において、0.45 $\mu$ mと0.025 $\mu$ mの2種の孔径の



第2図 天然の系 (Connecticut川の河川水)における希土類元素のコロイド態/溶存態比 (Sholkovitz, 1992より).

フィルターを通して採取した試料の化学組成から、それらの中間の粒径を持ち、鉄、アルミニウム、希土類元素に富むコロイドの存在を明らかにした。第3図に、2種の孔径のフィルターを通過した河川水試料中の濃度の比を示す。図では比の値が小さいほど0.025  $\mu\text{m}$

のフィルターで捕捉される割合、すなわちコロイド態が多いことを示す。希土類元素については、軽希土の50~60%、重希土の20~30%程度がコロイド態となっていることが推定される。



第3図 新潟県北東部の河川 (上ノ沢)における2種の孔径のフィルターろ液中の元素濃度比 (上岡, 2006より).

#### 4. おわりに

天然に存在するコロイドは一般に低濃度であり、またpH、酸化還元電位、イオン強度等の化学環境の違いによって安定性や特性等が変化してしまう難しさがある。しかし、核種の移行を評価するうえで、核種とコロイドとの相互作用は避けて通れない課題である。室内実験によって求められた希土類元素のコロイド粒子への吸着挙動は、必ずしも天然の系をよく再現しているとは言えない場合もあり、実験系と天然の系との希土類元素のコロイド吸着挙動の違いの原因解明は重要である。また、野外において、現場の化学的条件を乱さない効率的な限外ろ過採水法の開発、天然における希土類元素に高い親和性を持つコロイド種の同定と、それらの生成をコントロールする化学的要因の抽出なども今後の重要な課題として挙げられる。

#### 文 献

- Bau, M. (1999) : Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 67-77.
- Congqiang, L., Jiahong, W. and Wenhui, Y. (2002) : Controls of interactions between iron hydroxide colloid and water on REE fractionations in surface waters: Experimental study on pH-controlling mechanism. *Science in China (Series D)*, 45, 449-458.
- De Baar, H., Bacon, M. and Brewer, P. (1983) : Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature*, 301, 324-327.
- Deberdt, S., Viers, J. and Dupre, B. (2002) : New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters. *Bull. Soc. Geol. France*, 173, 147-160.
- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molenat, J. and Curmi, P. (2000) : The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 4131-4151.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. and Sholkovitz, E. (1990) : The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 971-991.
- Goldstein, S. and Jacobsen, S. (1988) : Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 89, 35-47.
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, O., Andersson, P. and Ohlander, B. (2000) : Temporal variations in the fraction of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chem. Geol.*, 166, 23-45.
- Jørgensen, C.K. (1970) : The "tetrad effect" of Peppard is a variation of the nephelauxetic ratio in the third decimal. *J. inorg. nucl. Chem.*, 32, 3127-3128.
- 上岡 晃 (2006) : 天然における核種移行とコロイド粒子-高レベル放射性廃棄物地層処分観点から。産総研TODAY, 6 (10), 32-33.
- Kawabe, I. (1992) : Lanthanide tetrad effect in the  $\text{Ln}^{3+}$  ionic radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochem. J.*, 26, 309-335.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takenaka, T. (1987) : Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M. *Geochem. J.*, 21, 119-124.
- Peppard, D.F., Mson, G.W. and Lewey, S. (1969) : A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III). *J. inorg. nucl. Chem.*, 31, 2271-2272.
- Sholkovitz, E. (1992) : Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114, 77-84.

---

KAMIOKA Hikari (2007) : Adsorption of nuclides by colloidal substances - in connection with rare earth elements.

---

< 受付 : 2006年11月30日 >