

課題番号 :2022B-E02

利用課題名 (日本語) :溶解度制限固相の形成における共存核種・イオンの影響の解明に向けた構造学的アプローチ

Program Title (English):Structural Approach to Understanding an Effect of Coexisting Ions on the Formation of Solubility-limiting Solid Phase

利用者名(日本語) :小林大志<sup>1)</sup>, 好川祐樹<sup>1)</sup>, 松村大樹<sup>2)</sup>, 池田篤史<sup>2)</sup>, 元川竜平<sup>2)</sup>

Username (English) :T. Kobayashi<sup>1)</sup>, Y. Yoshikawa<sup>1)</sup>, D. Matsumura<sup>2)</sup>, A. Ikeda-Ohno<sup>2)</sup>, R. Motokawa<sup>2)</sup>

所属名(日本語) :1) 京都大学大学院工学研究科, 2) 日本原子力研究開発機構

キーワード : 水酸化物共沈, 形状・形態観察, XANES, EXAFS

### 1. 概要 (Summary)

放射性廃棄物処分の安全評価では、廃棄物に含まれるアクチノイド核種や核分裂生成核種の地下水への溶解度を把握することが求められる。これまで個々の核種と地下水条件に応じた溶解度が調べられ、安全評価における溶解度制限固相が設定されているが、想定される実際の処分環境では、核種は単一元素として存在するのではなく、複数の核種が混在する。そこで、本研究では、アクチノイド核種としてウラン(IV)、核分裂生成核種としてジルコニウム(IV)に着目し、両核種の混合溶液から固相を沈殿させた。異なる溶液条件下で振とうした共沈固相の状態を X 線吸収分光法(XANES および EXAFS)によって詳細に調べた。

### 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

実験では、Ar 雰囲気グローブボックス内において、まず、ウラン(IV)およびジルコニウム(IV)の酸性母溶液を U/Zr モル比が 1/9、5/5 および 9/1 となるように混合した。次に、NaCl または CaCl<sub>2</sub> により溶液のイオン強度 (*I*) が *I* = 0.5 M となるように調整しながら、NaOH 水溶液を滴下して pH を 8 および 12 に調整した。また、試料溶液には、還元剤として亜ジチオン酸ナトリウム 1 mM を加えた。それぞれ pH において試料溶液を分取し、25℃または 70℃の恒温器内で約 1 カ月間振とうした。試料溶液の pH および Eh を再び測定した後、固相を取り出し、SPring-8 の BL14B1 エネルギー分散型 XAFS(DXAFS)装置を用いて、Zr の K-edge および U の L<sub>III</sub>-edge において X 線吸収スペクトルを取得した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

図 1 に U/Zr モル比 9:1、70℃の条件下で振とうした固相 (*I* = 0.5 M NaCl, pH) の Zr K-edge における XANES スペクトルを、結晶酸化物 (S6-ZrO<sub>2</sub>) およびアモルファス水酸化物 (S5-Zr(OH)<sub>4</sub>) のそれとともに示す。pH8 で振とうした固相試料 (U91-7008N\_C5) のスペクトルは、Zr(OH)<sub>4</sub> のスペクトルと類似したような形状を示し、同条件下での固相は Zr(OH)<sub>4</sub> である可能性が高いと考えられた。一方、pH12 で振とうした固相試料 (U91-7012N\_C7) のスペクトルは、18,026 eV 付近の肩ピークがやや顕著になるような結果となった。このような pH によるスペクトル形状の違いは、U/Zr モル比 5:5 および 1:9 の固相試料でも同様の傾向が見られており、70℃、pH12 で振とうすることにより、アモルファス Zr(OH)<sub>4</sub> とは異なる固相状態へ変化していると考えられた。

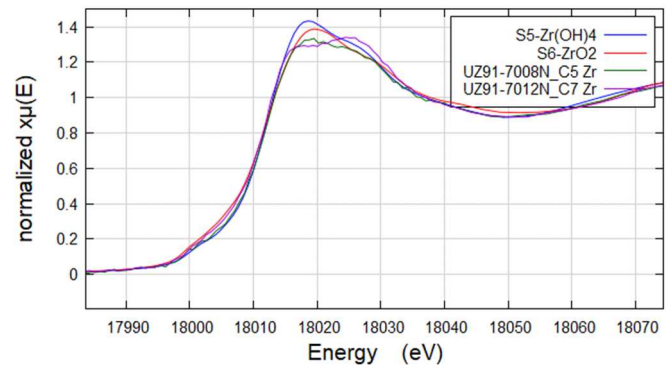


図 1 U/Zr モル比 9:1、70℃、*I* = 0.5 M NaCl における Zr K-edge の XANES スペクトル

### 4. その他・特記事項 (Others)

なし。