課題番号　:2020A-E11
利用課題名（日本語）　:ウランの収着や酸化還元反応に及ぼす粘土鉱物中の 2 価鉄の影響の評価
Program Title (English)　:Effect of ferrous ion in clay minerals on the reduction of uranyl ion
利用者名（日本語）　:高橋嘉夫 [1)], 山口瑛子 [1,2)]
Username (English)　:Yoshio Takahashi[1)], Akiko Yamaguchi[1,2)]
所属名（日本語）　:1)東京大学大学院理学系研究科, 2) JAEA
Affiliation (English)　:1) Graduate School of Science, The University of Tokyo, 2) JAEA.
キーワード：

1. 概要（Summary ）

ウランの地下環境での挙動や粘土鉱物との反応の解明は、地球の大気進化、ウラン資源の形成、放射性廃棄物の安全な地層処分の確立などにおいて重要である。酸化的環境で存在する 6 価のウラン（U）は主に水溶性の UO22+や溶存炭酸錯体として存在するが、還元的環境では難溶性の U(IV)となり固相に分配されやすい。一方、2 価の鉄(Fe)を 8 面体層中に含むスメクタイトによる種々の金属イオンの還元が報告されているが、U ついての研究例は少ない。そこで本研究では、8 面体層中に Fe(II)を含むモンモリロナイトによる U(VI)の還元の可否を調べると共に、その還元過程や U(IV)化学種の同定、炭酸イオン共存の影響などを調べた。

2. 実験（目的,方法）（Experimental）

スメクタイトとして、2 八面体型で 8 面体層中に主に Fe(III)を持つモンモリロナイト{クニピア F: $(Na_{0.42}K_{0.008}Ca_{0.068})(Si_{3.91}Al_{0.09})(Al_{1.56}Mg_{0.31}Fe^{3+}_{0.09}Fe^{2+}_{0.01})O_{10}(OH)_2$)}を実験に用いた。実験はグローブボックス（Coy 社製; アルゴン：水素 = 97%:3%; 酸素分圧 5 ppm 以下）内で行った。これらスメクタイトを亜ジチオン酸ナトリウムにより還元処理し、Fe(II)を持つスメクタイトを得た。これを塩化ナトリウム(NaCl)溶液で十分に洗浄し、グローブボックス内で乾燥後、以下の実験に用いた。このスメクタイトにウラニル溶液を加え、U および鉄の価数・化学種を SPring-8 BL22XU における U-L_{III} 吸収端および Fe-K 吸収端 XAFS 実験より推定した。またクニピア F 中の鉄の化学種も同様に XAFS 法により調べた。またイオン強度は、NaCl あるいは炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）で調製した。

3. 結果と考察（Results and Discussion）

還元処理を施していないクニピア F にグローブボックス内で U を吸着させ XANES 測定をしたところ、U は 6 価のままだった。試料を還元処理した場合、吸着された U は U(IV)に還元された。また試料中の U(IV)/U(VI)比は、クニピア F 中の Fe(II)/Fe(III)比の増加とともに大きくなり、U(IV)への還元は層状ケイ酸塩中の Fe(II)の割合によって決まると考えられた。クニピア F 中の Fe が Fe(II)のみである場合、U は完全に U(IV)に還元された。その際、U(IV)は固相中で UO_2 の沈殿としてでなく、粘土鉱物への吸着種（内圏錯体）として固相に分配されることが EXAFS 解析から示唆された。また炭酸イオン存在下では U(VI) が炭酸錯体として安定化されるため、還元されにくくなることが分かった。

EXAFS の解析から、スメクタイトの 8 面体層中での Fe(III)-O 距離（= 2.01 Å）は、6 配位 8 面体サイトの Al-O や Mg-O の距離（= 1.93 Å）より長く、還元処理後に得られた Fe(II)-O 距離（= 2.09 Å）はさらに長いことが分かった。一方でこの Fe(II)-O 距離は、典型的な 6 配位 8 面体中の Fe(II)-O 距離（通常 2.11 Å 以上）よりは短い。そのため、8 面体層中の Fe(II)周辺には構造的歪みが生じており、これが Fe(II)を含むスメクタイトの強い還元力を生むと考えられる。

こうした還元反応は、地下環境での U の挙動に大きな影響を与えると考えられる。またスメクタイトは放射性廃棄物の緩衝材として用いられるため、このスメクタイト中の Fe(III)が地下環境で Fe(II)に還元されれば、それが引き起こす還元反応は U の固定化に寄与するとみられる。