

課題番号 :2024B-E12

利用課題名 (日本語) :地層処分環境における多元系の核種溶解度評価のための沈殿固相構造解析

Program Title (English) :Structural analysis of solid phase for understanding multi-element nuclide solubilities

利用者名 (日本語) :小林大志¹⁾, 原田尚紀¹⁾, 松村大樹²⁾, 池田篤史²⁾

Username (English) :T. Kobayashi¹⁾, N. Harada¹⁾, D. Matsumura²⁾, A. Ikeda-Ohno²⁾

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) 目的・用途・実施内容

放射性廃棄物処分の安全評価では、廃棄物に含まれる様々な放射性核種の地下水中における溶解度を定量的に把握することが求められる。既往研究では、核種毎に溶解度を支配する溶解度制限固相が調べられてきたが、想定される実環境には様々な核種が混在するため、単一核種ではなく、複数の核種が混在する共沈固相が形成される可能性が高い。そこで、本研究では、アクチノイド核種の化学アナログとして Ce(IV)、核分裂生成核種として Zr(IV)に着目し、両核種の混合溶液から共沈固相を調製した。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、大気雰囲気下において、まず、Ce(III)および Zr(IV)の酸性母溶液を Zr/Ce モル比が 10/0、7/3、5/5、3/7、0/10 となるように混合した。次に、NaOH 水溶液を滴下して pH を 8 および 12 に調整した。このとき、pH8 に試料については、pH 緩衝剤 (TAPS) を用いた。それぞれ pH において試料溶液を 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、Ce の K-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 Zr/Ce モル比 5/5 で pH8 および pH12 で 25℃および 70℃で振とうした固相の Ce K-edge における XANES スペクトルを示す。また、比較のため、Ce(III)Cl₃ および Ce(IV)(NH₄)₂(NO₃)₆ から調製した Ce(OH)₃ および Ce(OH)₄ の XANES スペクトルを合わせて図 1 に示す。Zr/Ce モル比 5/5 で調製した固相試料のスペクトルはいずれも Ce(OH)₃ のそれとは大きく異なり、試料中に Ce(III)はほとんど含まれないことが示唆された。本実験では、初期溶液として Ce(III)母溶液を用いたが、試料溶液を振とうされた pH8 および pH12 で測定された Eh 値は、CeO₂ (Ce(OH)₄) が支配的な領域にあることがプルベ図から示された。このため、Ce(OH)₃ として共沈したものが、振とう期間中に Ce(IV)へと酸化されたと考えられた。

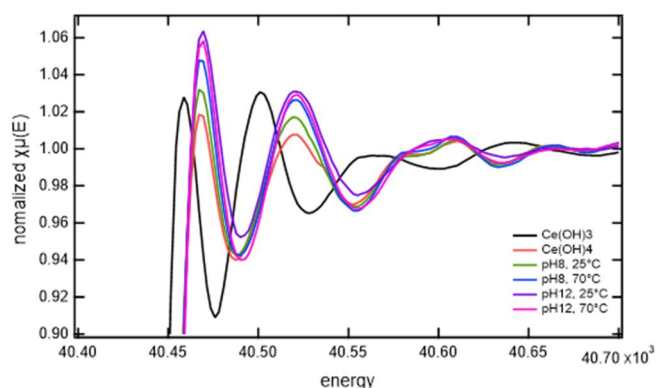


図 1 Zr/Ce モル比 5:5、pH8 および 12、25℃および 70℃で振とうさせた固相の Ce K-edge の XANES スペクトル

4. その他・特記事項 (Others)

なし。