

XAFS 法および REE のシステマティクスに基づく天然環境中のアクチノイド・ランタノイドの存在状態解明に関する研究

A study on the speciation of actinides and lanthanides in natural environments based on XAFS and REE systematics

(提出先：広島大学大学院理学研究科，2009年3月)

山本祐平 (Yuhei Yamamoto)

所属：独立行政法人日本原子力研究開発機構地層処分研究開発部門

E-mail: yamamoto.yuhei@jaea.go.jp

核燃料サイクルの過程で発生する高レベル放射性廃棄物 (HLW) の地層処分の安全評価に関して、放射性核種の環境中での挙動理解に元素の存在状態 (酸化数、近接元素との配位構造) は必須の情報である。本論文では天然環境中のアクチノイドの存在状態の解明を目的とした。3価のアクチノイド (Am, Cm) は天然環境中には存在しないため、それらの挙動を類推するために希土類元素 (REE) をアナログ元素として用いた。U や Np 等の酸化状態が変化するアクチノイドについては、酸化数の決定が重要である。一方、Am や REE などは酸化状態があまり変化しないために配位構造や錯体種の決定が重要である。本研究では酸化状態が重要な元素として U、錯体種が重要な元素として REE を対象として、固液両相でのアクチノイド・ランタノイドの存在状態の解明及び分析手法の開発を行った。

固体試料中の U の酸化状態を把握する上で、X 線吸収微細構造 (XAFS) 法は有効な手法である。しかし、地殻中の平均 U 濃度は 10 mg/kg 以下であり、さらに U よりも存在度の大きい Rb と Sr からの干渉のために、通常の XAFS 法では鉱石や汚染土等を除くほとんどの地球化学的試料について、U の酸化状態の決定が困難である。本研究では、蛍光分光 XAFS 法を用いて妨害元素からの干渉を低減し、U 濃度 1 mg/kg の花崗岩試料について、X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルから酸化数の決定を可能にした。また U、Rb 濃度の関係から、他の U の酸化状態が未知である試料についても、酸化状態を推定できる可能性を示した。

一方、天然水中において、REE はその化学的性質からほとんど錯体として存在しているが、存在度が低いために直接分析による錯体種ごとの定量化は困難である。そこで熱力学的計算によって各錯体の生成量を見積もる手法が用いられる。炭酸イオンなどの無機配位子の錯生成定数 (β) はよく研究されている。一方、天然有機物である腐植物質 (HS) は REE との親和性が報告されているが、その不均一性と高分子電解質という特徴から、REE との β_{HS} は明らかでない。本研究では REE/HS 比 (loading) を変化させて全 REE の β_{HS} を決定した。その結果、loading の上昇に伴い β_{HS} は減少した。これは HS の官能基の不均一性に起因する。 β_{HS} の REE パターンの形状解析から、高 loading 領域ではカルボキシル基、低 loading 領域ではキレート配位子が REE の結合サイトであることが示された。また HS 中の競合陽イオンが β_{HS} に影響することが示され、より詳細な議論を行った。

市販されている HS の標準試料や試薬は天然由来の不純物を

含んでおり、特に Fe は酸洗浄後も高濃度で HS 中に残存する。Fe がイオンとして存在した場合、他の陽イオンの錯生成を阻害する。一方、(水)酸化鉄として存在した場合、HS の解離度が上昇し錯生成を促進する。そのため HS 中の Fe の存在状態解明は、分析化学的観点から陽イオンと HS の β_{HS} を決定する上で重要である。しかし、様々な陽イオンと HS との β_{HS} の決定において、HS 中の Fe の存在状態は考慮されていない。本研究では、XAFS 法を用いて市販の HS 中の Fe の存在状態を解明した。その結果、Fe は(水)酸化鉄としてではなく有機酸との錯体として HS 試料中に存在していることが分かった。モデル計算を用いてその錯生成による影響を定量化した結果、電荷数の小さい陽イオンほど、強く錯生成を阻害されることが示された。これは HS の官能基の不均一性に起因する。陽イオンと HS の β_{HS} を決定する際は Fe の寄与を考慮する必要性が示された。

他方、HS と水酸化鉄の相互作用において、吸着した HS は溶存 HS とは異なる β_{HS} を持つことが予想される。しかし、吸着した HS の β_{HS} を取り扱った研究例は少ない。本研究では、水酸化鉄に吸着した HS と REE の β_{HS} を決定した。吸着 HS は溶存 HS に比べて β_{HS} の絶対値が大きく、低 HS/水酸化鉄比の条件でのみ β_{HS} の REE パターンの形状が変化することが示された。これは HS の不均一な固液分別に起因している。天然環境中では HS は固液両相に存在しており、それらは同じように扱われてきたが、本研究の結果は固液の HS を区別して考慮する必要性を示唆した。

REE と HS の β_{HS} を精密に決定したことを踏まえて、天然水中の REE の錯体種の推定を行った。 β の REE パターンの形状は、直線自由エネルギー関係に基づき、配位子ごとに固有である。このことを利用して、溶液-懸濁粒子間の固液分配比の REE パターンの形状に基づく REE の存在状態の解明を行った。この手法では REE 及び配位子の濃度は規格化され、 β の REE パターンの形状のみで存在状態を議論するために、HS 等の解離度が変化する配位子に効果的である。配位子として炭酸イオン、HS、水酸化鉄、粘土鉱物を考慮し、これらの平衡を仮定することで、海水、河川水、地下水中の REE の固液分配比を再現でき、天然水中の REE の錯体種推定に有用な手法であることが示された。

本研究の結果は、多くの天然環境中のアクチノイド・ランタノイド存在状態決定を可能にし、その挙動予測に重要な知見をもたらした。これらの成果は HLW の地層処分の安全評価に有用な情報を与えると考えられる。