



## アモルファス状水酸化ジルコニウム錯体による コロイド形成と溶解機構の解明

中嶋 翔梧<sup>1</sup>, 小林 大志<sup>1</sup>, 元川 竜平<sup>2</sup>, 佐々木 隆之<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>京大院・工, <sup>2</sup>原子力機構・物質科学研究センター

### 1. 背景と研究目的

高レベル放射性廃棄物は長半減期のアクチノイド元素等を含み、長期間にわたって高い放射能を持つため、恒久的な管理を必要としない処分方法が求められ、現在、地層処分が検討されている[1]。地層処分の安全評価では、地下水を介して核種が人間の生活する環境に移行するシナリオが想定されている。この地下水シナリオに基づく安全評価では、放射性核種の緩衝材中の拡散、地下水中の溶解度、周辺の岩石への吸着などを核種に応じて評価しなければならない。このとき、地下水環境下の4価アクチノイドの移行挙動は水酸化物沈殿固相の溶解度により支配される。溶解度制限固相はアモルファス状の水酸化物 ( $M(OH)_4(am)$ ) とされているが、粒径や表面形状など固相界面の状態が見かけの溶解度に及ぼす影響は明らかになっていない。本研究では4価アクチノイドのアナログであるジルコニウムのアモルファス水酸化物沈殿を X 線小角散乱 (SAXS) 法により測定し、沈殿固相の粒径や表面形状の定量的な評価を行った。

### 2. 実験内容

試料溶液は過飽和法により調製した。pH = 1 の  $HClO_4$  水溶液に、予め沈殿させた  $Zr(OH)_4$  固相を全溶解し、母溶液とした ( $[Zr] = 0.01 \text{ mol/dm}^3$ )。母溶液に  $NaClO_4$  および  $NaOH$  水溶液を加えて、所定の pH (3, 8, 12) およびイオン強度 (0.5) に調整した。試料溶液は、25°C でおよそ1ヶ月間熟成した後、上澄み液の pH を測定した。次に試料溶液を遠心沈降させ、沈殿を含む懸濁液およそ 30  $\mu\text{L}$  を内径 1.5 mm のガラスキャピラリーに封入し、SAXS 法により測定した。入射 X 線波長 ( $\lambda$ ) は 0.92  $\text{\AA}$ 、カメラ長は 0.2, 2 および 4 m、測定時間は 60 秒であり、観測波数領域は  $0.006 < q [\text{\AA}^{-1}] < 1.0$  とした。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に pH = 3, 25°C で熟成した試料の SAXS プロファイルを示す。X 線の散乱強度  $I(q)$  の波数依存性はべき乗散乱 ( $q^{-\alpha}$ ) を示し、その指数  $\alpha$  は  $q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  (領域 I) で約 2.5,  $q > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  (領域 II) では約 3.6 となった。領域 I および II の境界値  $q_c$  は懸濁液中に存在する粒子の大きさ  $d_c (= 2\pi/q_c)$  に相当し、本結果から 2.9 nm と見積もられた。また領域 I でのべき乗散乱の傾向から、粒子が互いに凝集してより大きな構造体を形成していることが示唆された。一方、領域 II のそれは粒子界面の状態を反映している。一般に粒子界面が平滑な場合、 $\alpha = 4$  になるが、本結果は  $3 < \alpha < 4$  であり、界面が複雑に入り込んだ界面粗さを有する構造であると推察された。

### 4. 参考文献

[1] 「地層処分研究開発第2次取りまとめ」核燃料サイクル機構 (1999)。

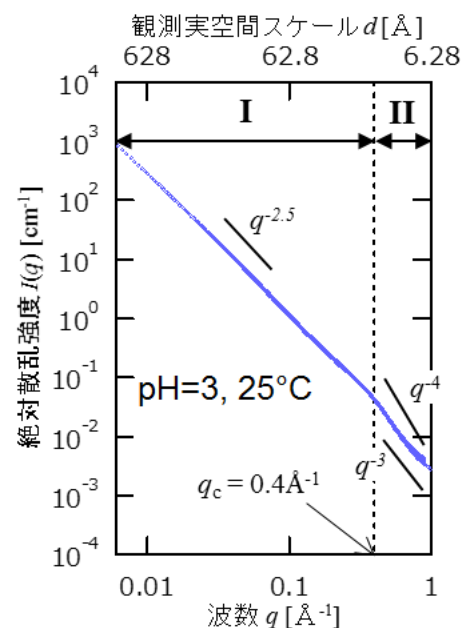


Fig. 1 pH = 3, 25°C で熟成した試料の散乱強度分布