



アモルファス状水酸化ジルコニウム固相の溶解機構の解明

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

キーワード：X線小角散乱 (SAXS), ジルコニウム水酸化物, 沈殿, 粒径

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、地下水を介して放射性核種が人間の生活する環境に移行する地下水シナリオが想定されている。この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する必要がある。地下の還元環境では、幾つかのアクチノイド元素は4価イオンとして存在し、地下水中における4価アクチノイド (An(IV)) 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。このとき、溶解度制限固相はアモルファス状の水酸化物 (An(IV)(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4価アクチノイドの溶解度に与える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、沈殿固相の粒径の定量的な評価を行った。

2. 実験内容

試料溶液は不飽和法により調製した。ジルコニウム (Zr(IV)) の母溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えてアモルファス水酸化物固相 (Zr(OH)₄(am)) を沈殿させた。超純水で固相を洗浄した後、所定の pH (pH = 1.7) およびイオン強度 ($I = 0.5$) に調整した試料溶液に添加した。25~90°Cの恒温器内で試料溶液をおよそ1カ月間熟成した後、上澄み液の pH を測定した。試料溶液を遠心沈降させ、沈殿を含む懸濁液およそ 30 μ 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 (λ) は 0.92 Å, 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 $0.06 < q [\text{nm}^{-1}] < 10$ とした。

3. 結果および考察

90°Cで熟成した試料の $q > 15 \text{ nm}^{-1}$ の領域では、単斜晶の $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ に相当する回折ピークが見られ、バルク固相の結晶化が進行したことが確認できた。一方、25°Cから60°Cの場合は $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ に相当する回折ピークは見られなかった。Fig. 1 に $q < 10 \text{ nm}^{-1}$ の領域での25, 40, 60 および 90°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 $I(q)$ の波数依存性はベキ乗散乱 ($q^{-\alpha}$) を示し、その指数 α は $q = 3 \text{ nm}^{-1}$ 付近で 3 からおよそ 4 に変化した。境界値 q は懸濁液中に存在する粒子の大きさ $d (= 2\pi/q)$ に相当し、本結果から 2~3 nm と見積もられた。また、 $q < 3 \text{ nm}^{-1}$ の領域でのベキ乗散乱の傾向から、一次粒子が互いに凝集してより大きな固相を形成していることが示唆された。

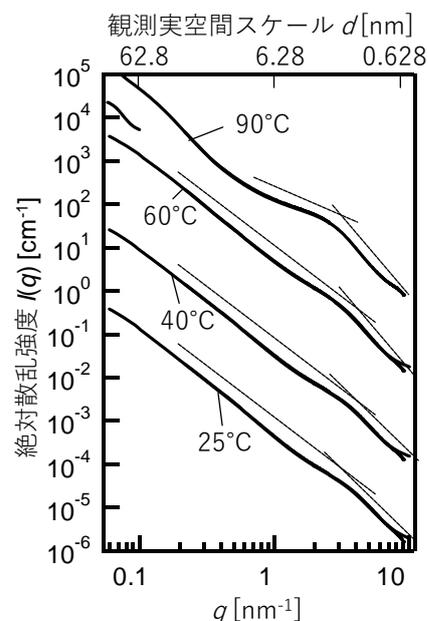


Fig. 1 pH = 1.7, 25, 40, 60 および 90°Cで熟成した試料の散乱強度分布

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).