



ランタニド水酸化物固相の溶解機構の解明

鈴木 隆弘¹, 小林 大志¹, 元川 竜平²

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：ランタニド水酸化物, 粒子サイズ, 温度影響

1. 背景と研究目的

放射性廃棄物処分の安全評価では、放射性核種の地下水中での移行挙動を長期に亘って予測する必要がある。放射性廃棄物に含まれる核種のうち、アメリシウムやキュリウムは3価金属イオンとして振る舞い、中性からアルカリ性 pH 条件では加水分解反応によって難溶性の水酸化物沈殿固相を形成する。これら核種の地下水中での移行挙動は、水酸化物沈殿固相の溶解度によって支配されるため、その定量的把握が安全評価上不可欠である。これまでの研究では、アメリシウムやキュリウムなど3価アクチニドの化学アナログとされる3価ランタニドであるランタン、ユーロピウムおよびツリウムの水酸化物固相の溶解度を pH や温度条件を変えて測定し、溶解沈殿反応の平衡定数である溶解度積の値を求めた。本研究では、得られた溶解度積の値の実験条件による違いについて考察するため、X線小角散乱 (SAXS) 法を用いて、3価ランタニド水酸化物沈殿固相を測定し、結晶構造や固相粒子サイズを調べた。

2. 実験内容

酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) および酸化ツリウム (Tm_2O_3) を、それぞれ水素イオン濃度 ($\text{pHc} = 7 \sim 12$) およびイオン強度 (0.1 M NaClO_4) を調整した試料溶液に添加し、 25°C および 90°C で 1 カ月間静置した。添加した固相の量は、それぞれの固相が全溶解したときの濃度が 0.01 mol/dm^3 (M) となるようにした。試料溶液の pH を測定した後、固相を含む懸濁液を内径 1.5 または 0.7 mm のガラスキャピラリーに封入し、BL8S3 にて SAXS 法により測定した。入射 X 線波長 (λ) は 0.92 \AA 、カメラ長は 0.2、2 および 4 m、測定時間は測定試料に応じて 30 または 60 秒とした。各カメラ長での測定結果を合わせることで得られる観測波数領域は $0.006 < q [\text{\AA}^{-1}] < 1.0$ であった。また、各懸濁試料を乾燥し、粉末 X 線回折装置により回折ピークを測定した。

3. 結果および考察

25°C 、 $\text{pHc} 10.05$ および 12.19 で静置した La 固相試料の X 線回折ピークから初期固相である La_2O_3 が水酸化物 $\text{La}(\text{OH})_3$ に変化したことが確かめられた。Fig. 1 にこれら試料の SAXS プロファイルを La_2O_3 と比較して示す。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、 $\text{La}(\text{OH})_3$ ではその指数 α が変化する境界値 q_c が測定 q 範囲に見られた。このことから、 $\text{La}(\text{OH})_3$ は、数 nm 程度の大きさを持つ 1 次粒子およびその凝集体から構成されると考えられた。

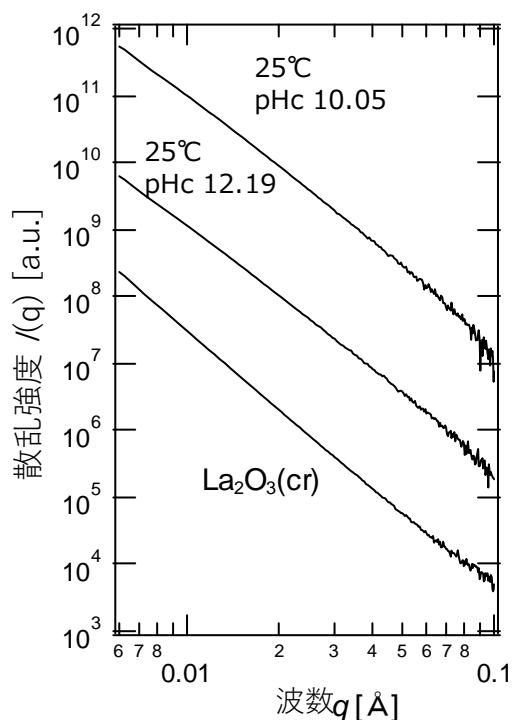


Fig. 1 25°C で静置した La 固相試料の散乱強度分布