

放射性核種の環境動態と放射光応用

斉藤拓巳

東京大学工学系研究科原子力専攻

緒言 放射性廃棄物処分の安全評価において、地下環境におけるアクチノイド元素や放射性核種が関わる地球化学反応の理解とモデル化が重要となる。特に、有機・無機のコロイドや岩石を構成する鉱物表面への結合・吸着反応は液相と固相のイオン濃度の比である分配比 (K_d) によって表されてきたが、近年、その吸着メカニズムに応じて、表面錯体形成モデルやイオン交換モデルなどの機構論的なモデルの重要性が認識されてきている。そのような機構論的吸着モデルの利用に当たっては、イオンの結合・吸着構造に関する直接的な情報が不可欠であり、広域 X 線吸収微細構造法などの X 線吸収分光が利用されている¹。一方、実環境中には、異種のコロイドや表面が共存しており、それらの間の相互作用が金属イオンの吸着に影響を及ぼし、モデルの加算性が成立しない例も指摘されている²。本研究では、代表的な有機コロイドである腐植物質 (HS) とゲータイト (α -FeOOH) の相互作用が 6 価ウラン (UO_2^{2+}) の吸着に与える影響を 3 元系および $\text{UO}_2^{2+}/\text{HS}$, $\text{UO}_2^{2+}/\text{ゲータイト}$ 2 元系における吸着実験結果の比較と EXAFS 法による U 周囲の局所構造の変化から考察した。

実験方法 HS として、Aldrich 社製フミン酸を精製したもの (PAHA) を使用した。全ての吸着実験を、 N_2 あるいは Ar 雰囲気、0.1, 0.01M NaClO_4 存在下で、1 あるいは 5 g/L のゲーサイト懸濁液を用いて、異なる pH, UO_2^{2+} 濃度, PAHA 濃度で行った。遠心分離後の上澄み中の UO_2^{2+} および PAHA 濃度を ICP-MS と全有機炭素計で、それぞれ、測定し、 UO_2^{2+} および PAHA 吸着量を評価した。また、固相の UO_2^{2+} の吸着構造をヨーロッパ放射光施設 (ESRF) の BM-20 における U $M_{4,5}$ 端 EXAFS 測定にて評価した。得られた EXAFS スペクトルから異なる UO_2^{2+} 化学種の数とその量的変化, U 近傍の局所構造を評価するために、iterative target factor analysis (ITTFA)² と EXAFS シェルフィッティングを行った。

結果・考察 ゲーサイトへの UO_2^{2+} の吸着は、PAHA の共存によって、 $\text{pH} < 5.5$ で増加した。これは、ゲーサイト表面への UO_2^{2+} と PAHA の共吸着、つまり、PAHA-ゲータイトの相互作用によって 3 元表面錯体が形成したことによるものと考えられた。 UO_2^{2+} 吸着量の増加が顕著であった pH 4 における EXAFS 測定から、U 赤道面上の酸素原子と第三配位圏以降のゲーサイト由来の鉄原子に対応するシェルに、PAHA のローディングに対して、一貫した変化が見られた。さらに、ITTFA の結果から、その変化が $\text{UO}_2^{2+}/\text{PAHA}$, $\text{UO}_2^{2+}/\text{ゲーサイト}$ 2 元系の EXAFS スペクトルの重ね合わせとして表され、比較的高い PAHA ローディングにおいても (≤ 100 mg PAHA/g ゲーサイト)、後者の寄与が大きいことが分かった。この結果は、弱酸性領域における PAHA と UO_2^{2+} のゲーサイト表面への共吸着において、PAHA- UO_2^{2+} -ゲータイトという A 型の 3 元表面錯体¹ の形成が関与していることを示唆する。

参考文献

1. Hattori, T., Saito, T., et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, 73, 5975.
2. Saito, et al., *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 4886.
3. Rossberg, A., et al., *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 376, 631.