

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360393

研究課題名(和文)アクチニド水酸化物コロイドの長期安定性と溶解度に関する熱力学的研究

研究課題名(英文)Thermodynamic study on solubility of actinide hydrous oxides and stability of the colloids

研究代表者

佐々木 隆之(Sasaki, Takayuki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60314291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：放射性廃棄物に含まれるアクチニド核種が深地層地下水に溶出した場合、一部がコロイドとなり移行挙動に影響を及ぼす可能性があることから、その長期安定性の熱力学的理解に向けた基礎データの取得を行ってきた。その結果、アクチニド-水酸化物イオンからなる2元系、および無機イオンや天然有機酸が共存する3元系において生成する化合物の状態と溶解度に関する多くのデータを取得するとともに、反応機構の理解に資するモデルを構築し、アクチニドの挙動予測の信頼性向上に寄与しうる成果を出している。

研究成果の概要(英文)：Understanding of thermodynamic stability of actinide ions and its compounds including colloids is indispensable for safety assessment for the disposal of high level radioactive waste. In this project, basic studies in actinide aqueous solution chemistry have been performed to obtain the knowledge of formation constants, solubility products, and the chemical conditions of soluble species and precipitation. Through the systematic experimental study of the binary (An-OH) and the ternary (An-OH-inorganic ions, -humic substances) systems at a given solution condition, the apparent solubility data and the long term stability of species and solid phases were analyzed by the proposed thermodynamic models. The results are expected to contribute a reliability improvement of radioactive waste management in Japan and other countries.

研究分野：放射性廃棄物処分、アクチニド化学、熱力学

キーワード：放射性廃棄物処分 4価アクチニド コロイド 錯生成 溶解度 熱力学モデル

### 1. 研究開始当初の背景

アクチニド水酸化物コロイドの存在が地下水中の核種移行速度を速める可能性が示唆されて久しい。既往の常温での地下水条件における溶解度研究で、コロイドの存在が示唆されてきたが、準安定な特性を持つコロイドの、極めて遅い状態変化に関する知見は未だ乏しく、処分安全評価における長期予測の信頼性確保の壁となっている。すなわち、アクチニドコロイドの化学状態変化を加速させるのに有効な温度依存性研究を通じて、長期的視点でどのような錯体、固相を形成し、溶解度をどう変動し得るかを明らかにする必要がある。

実際の地下処分環境では、様々な有機・無機イオンが存在する。既往研究では、加水分解反応のみを考慮した単純な系(2元系)において実験を行い、アクチニドイオンの多核錯体やコロイド種の生成メカニズムの解明が進められてきた。例えば、共存 Na などのカチオンの影響(海水混じりの影響)が明らかにされ、4価アクチニドの溶解度積や加水分解定数のイオン強度依存性により解釈されている。一方、共存アニオンがアクチニドの溶解度に及ぼす影響については、不明な点が多い。これまでの研究から、地下水中に存在する無機・有機酸アニオンは、アクチニドと水溶性錯イオンや沈殿を形成することで、溶解度をコントロールすることは分かっている。特に地層処分環境の地下水を想定した場合、無機アニオンとして、空気中の炭酸イオンや核燃料再処理の過程で含まれる硝酸イオン、海水中の硫酸イオン等が考えられる。なおアクチニドへの錯生成能が大きい場合は、その影響をイオン間の弱い相互作用としてイオン強度補正に含めることがある。有機アニオンは、廃棄物処理工程で用いるシュウ酸や EDTA 等の人工起源の有機カルボン酸および天然起源のフミン酸、フルボ酸などがある。処分安全評価の信頼性向上には、アニオン種が共存する多元系において、アクチニドイオンがどのような錯体種や固相を形成するかを明らかにし、溶解度に及ぼす影響を長期的な視点で解決する必要がある。だが、数か月から数年程度の常温での研究からは、コロイドが共存する系の見かけの溶解度が数百年後にどうなるのかの問いに答えることは困難で、長期安全評価手法への信頼を十分確保できていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

ガラス固化体や酸化物燃料、放射性核種で汚染された水を処理したイオン交換樹脂から水系に溶離するであろう4価アクチニド元素は水酸化物錯体を生成し、その溶解度は極めて低い。しかし、準安定なコロイド態を生成すれば見かけの溶解度が増すことが示唆されており、溶解度に内包されるコロイドの寄与を定量的に理解する必要がある。本研究では、アクチニドコロイドや錯体の長期安

定性を実験により評価し、さらに化学状態や溶解度の温度依存性を検討することで、pH、イオン強度、温度等様々な化学条件下の地下水における見かけの溶解度を熱力学的に予測するモデルを構築することを目的とする。

### 3. 研究の方法

上記目的を達成するため、4価アクチニド水酸化物のコロイド共存系における環境模擬水への溶解度の長期変動を検討するための加速実験を行った。また、地下水環境を念頭においた無機・有機アニオンを含む系でのアクチニド溶存化学種ならびに溶解度制限固相の状態評価、また見かけの溶解度測定結果をもとに、コロイドの関与について熱力学的な検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) アクチニド-OH-無機イオン 3元系における溶解度と化学状態の評価

本研究では、無機イオンの影響を考慮するため、イオン間の相互作用を表すことができる Specific Ion interaction Theory(SIT)を用いてイオン強度の補正を行った。まず4価プルトニウムの化学アナログとして知られているジルコニウムを用いて、水酸化物固相を調製し、これを様々な温度で熟成して溶解度実験に用いた。見かけの溶解度を温度条件を維持したまま測定できるように pH 測定およびろ過法を改良することに成功した。水のイオン積、加水分解定数など熱力学定数の異なる温度条件下での報告値に対しファントホッフの式を適用することで、熱力学定数の温度関数を推定した結果、溶解度積は温度とともに増加し、ジルコニウム水酸化物の溶解平衡反応が吸熱反応であることを明らかにした。また標準反応エンタルピーは、固相の熟成温度が高いほど低い値を示す傾向が得られ、長期評価に重要な固相の結晶化による溶解度積の低下は、温度増加による溶解度積の上昇を上回ることが分かった。

さらに4価アクチニドであるトリウムを用いた実験を行った。ジルコニウムと同様にトリウムのアモルファス水酸化物を予め調製し、pHおよびイオン強度を調整した試料溶液に固相として添加した。試料溶液は 25、40 および 60 の恒温器内において所定の期間、振とうした後、10 ~ 60 において溶解度を測定した。コロイド種が見かけの溶解度に及ぼす寄与を調べるため、異なる孔径のフィルターによる限外ろ過を超遠心機を用いて行い、溶存種の粒径分布を調べた。25、40 および 60 で熟成した後、25 で測定した Th 水酸化物の溶解度は、熟成温度が高いほどやや低い値をとることが分かった。X線回折による固相分析の結果、40 および 60 で熟成した固相では、結晶酸化物(ThO<sub>2</sub>(cr))に相当するピークが見られ、初期のアモルファス水酸化物固相の結晶化が進行したこと

が示された。また、このとき得られたピークを解析することにより、固相の粒子サイズを求め、溶解度の低下を固相粒子サイズの変化と関連付けて説明した。さらに、各温度で熟成した試料溶液の溶解度を 10 ~ 60 までの異なる温度で測定することにより、溶解反応のエンタルピーやエントロピーを求め、アモルファス水酸化物固相の状態変化を伴うような溶解度に対して熱力学的解釈が適用できる可能性を示した。

### (2)アクチニド-OH-フミン物質 3 元系における溶解度と化学状態の評価

プルトニウム、トリウム、ネプツニウムなどのアクチニドイオンと地下水中に普遍的に存在するフミン物質（フミン酸/フルボ酸）との見かけの錯生成定数を、様々な溶液条件（pH、イオン強度、フミン物質濃度、金属イオン濃度）において予測するための半経験的な熱力学モデルを構築した。モデル構築に先立ち、仮想的なフミン物質を提唱した。このフミン物質は 9 種類の単座有機酸官能基から構成され、芳香族系カルボン酸基、脂肪族系カルボン酸基、フェノール基が金属イオンとの結合に寄与する。仮想フミン物質中の官能基の存在比は、複数のフミン物質の見かけの酸解離定数データを用いてフィッティング法により決定した。アクチニドを含むある金属イオン（Mg、Ca、Co、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Eu、Al、Th、 $\text{NpO}_2$ 、Pu）とフミン物質との見かけの錯生成定数を決定するため、仮想フミン物質において 54 種の特異的な結合サイトを考慮した。これらには 1:1 での錯生成サイトと 1 つの金属イオンが 2 つの官能基と 2 座で錯生成する 1:2 サイトが含まれる。1:1 サイトの錯生成定数ならびに加水分解定数は実験によって得られた値を固定値として用いる一方、1:2 サイトは各官能基との錯生成定数（実験値）の積にキレート効果因子をフィッティングパラメータとして導入した。キレート効果により通常錯生成定数は増加した。もう 1 つのパラメータは 1:1 サイトと 1:2 サイトの存在比であり、不均質性の指標となる。本研究で開発したモデル（とパラメータ）により、実験で得られた様々な条件におけるアクチニドフミン物質錯体の錯生成定数、すなわちフミン物質コロイドとアクチニド核種との相互作用の大きさをよく再現することに成功した。また当初の研究計画に無かったアクチニド以外の複数の元素についても本モデルが有効であることを提示している。

### (3)コロイド共存系での溶解度の長期予測

見かけの溶解度へのコロイド種の寄与の温度影響を明らかにするため、4 価アクチニドのアナログである 4 価ジルコニウム溶液中に存在するコロイド種の粒径分布およびゼータ電位を種々の温度（25 ~ 60）で測定し、溶液条件がコロイド種の凝集現象に及ぼす影響について熱力学的な解釈を試みた。フミン物質を含まない系において、25 での見かけの溶解度は pH 2 付近から pH の増加と

ともに低下し、pH 4 以上では定量下限である  $10^{-8}$  M 付近の値を示した。このとき上澄みに含まれるコロイド種の粒径分布の中心位置が、pH 増加に伴い大粒径側へとシフトしたことから、コロイドの凝集現象が示唆された。ゼータ電位は pH の増加とともに +40 mV から  $\pm 0$  mV 程度まで低下したことから、コロイド表面の電荷の絶対値が低下し、コロイド同士の静電的な反発が小さくなることでその成長が促されたことを見出した。さらに 40 および 60 では、温度上昇に伴いコロイド種の粒径が増大、ゼータ電位が低下することで見かけの溶解度が低下した。既報の Zr 単核加水分解定数の温度依存性からは、同 pH 下で温度が高いほど高次の加水分解種の存在割合が増すことから、コロイド粒子表面の電荷の変化と凝集反応の促進による見かけの溶解度低下との関連が示唆された。

また、トリウムについてフミン物質共存下でのコロイド挙動を評価した。pH、イオン強度、初期トリウム/フミン物質濃度比を変えてコロイドのゼータ電位を測定した結果、凝集が進行しやすいとされる  $\pm 30$  mV 以内の値が得られ、実際凝集が確認された。(2)で提案したトリウムフミン物質錯体の見かけの錯生成定数に関する熱力学的モデルを用いて、本コロイドの形式電荷 Z を算出したところ、Z 値は初期濃度比に殆ど依存しないことを確認し、地下水中での有機コロイドの安定性を裏付ける結果が得られた。なおアルカリ pH 条件では、トリウムはフミン物質から解離して水酸化物沈殿を生成し、ゼータ電位は低下した。

以上のように、4 価金属水酸化物の見かけの溶解度と、生じたコロイドの化学状態との関連について、温度および pH 依存性の観点から、系統的实验により考察できることを確認した。特にコロイドの凝集安定性を評価する上で、コロイド粒子の表面電荷が重要なパラメータであり、これを加水分解定数等を用いて熱力学モデルにより解釈できる見通しを得たことは特筆すべき成果である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

T. Kobayashi, T. Sasaki, I. Takagi, and H. Moriyama, Effect of solid phase transformation on the solubility product of thorium hydrous oxide at 363 K, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2016, in press. <http://www.tandfonline.com/loi/tnst> 査読有

T. Kobayashi, T. Uemura, T. Sasaki, I. Takagi, and H. Moriyama, The solubilities and solubility products of zirconium hydroxide and oxide after aging at 278, 313, and 333 K, *Radiochim. Acta*, **104**, 183-193 (2016). DOI: 10.1515/ract-2015-2461 査読有

T. Sasaki, H. Yoshida, S. Aoyama, T. Kobayashi, I. Takagi, H. Moriyama, Discrete fragment model for apparent formation constants of actinide ions with humic substances, *Radiochim. Acta*, **103**, 411-421 (2015). DOI:10.1515/ract-2014-2296 査読有

T. Kobayashi, D. Bach, M. Altmaier, T. Sasaki, and H. Moriyama, Effect of temperature on the solubility and solid phase stability of zirconium hydroxide, *Radiochim. Acta*, **101**, 645-651 (2013). DOI:10.1524/ract.2013.2074 査読有

京都大学・原子炉実験所・教授  
研究者番号：90127150

小林 大志 (KOBAYASHI, Taishi)  
京都大学・工学研究科・助教  
研究者番号：80630269

〔学会発表〕(計 6件)

加熱温度下における4価Zr溶解度測定と解釈(2)、水越寛文, 小林大志, 佐々木隆之、2015年3月20~22日 日本原子力学会 2015年春の年会 茨城大学日立キャンパス(茨城県日立市)

加熱温度下における4価Zr溶解度測定と解釈、小林大志, 上村拓也, 佐々木隆之、2014年3月26~28日 日本原子力学会 2014年春の年会 東京都市大学(東京都世田谷区)

Discrete fragment model for apparent constants of metal complexes with humic substances、T. Sasaki, H. Yoshida, S. Aoyama, T. Kobayashi, I. Takagi, H. Moriyama, 2013年9月8~13日 Migration 2013 Brighton centre, Brighton, 英国.

フミン酸共存下におけるトリウムの溶解度 その2、松浦由佳, 小林大志, 佐々木隆之、2013年9月3~5日 日本原子力学会 2013年秋の大会 八戸工業大学(青森県八戸市)

4価ジルコニウム水酸化物の固相状態と溶解度に及ぼす加熱の影響、上村拓也, 小林大志, 佐々木隆之、2012年9月19~21日 日本原子力学会 2012年秋の大会 広島大学(広島県東広島市)

フミン酸共存下におけるトリウムの溶解度、松浦由佳, 小林大志, 佐々木隆之、2012年9月19~21日 日本原子力学会 2012年秋の大会 広島大学(広島県東広島市)

〔図書〕(計 1件)

佐々木隆之, 朝倉書店, 放射化学の事典 核種移行 - 溶解度と熱力学 VII-19 (2015) 257.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 隆之 (SASAKI, Takayuki)  
京都大学・工学研究科・教授  
研究者番号：60314291

(2) 研究分担者

森山 裕丈 (MORIYAMA, Hirotake)