

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19686059

研究課題名（和文） 動的化学種分布評価手法による放射性核種の環境動態の解明

研究課題名（英文） Environmental behaviors of radionuclides by dynamic speciation techniques

研究代表者

齊藤拓巳 (SAITO TAKUMI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：90436543

研究成果の概要（和文）：現行の知見が地下環境中の核種の化学種分布をどの程度反映しているのかを評価し、そして、反映していない場合、より複雑な系での核種の化学種分布を表すことのできるモデルを構築するためには、核種の多様な化学種分布を反映した手法の確立が求められている。本研究では、異なる環境構成成分が共存する実地下環境を対象として、放射性廃棄物処分における放射性各種（あるいはその模擬元素）の環境動態を、化学種分布を直接反映した動的化学種分布評価手法及び得られた結果に基づく化学種分布モデルを通して解明した。

研究成果の概要（英文）：For the better understanding and modeling of the speciation of radionuclides in natural environments, it is of great importance to develop a method that capture various interactions affecting the speciation of the radionuclides. In this study, environmental behaviors of certain radionuclides that are potentially important for nuclear waste disposal are evaluated by a series of methods that reflect dynamic aspects of their speciation and modeled on the basis of the obtained results.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	18,200,000	5,460,000	23,660,000

研究分野：放射性廃棄物処分，地球化学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：放射性廃棄物処分，環境分析，化学種分布，コロイド，腐植物質，サイズ分布，鉱物，吸着

## 1. 研究開始当初の背景

放射性廃棄物地層処分において、廃棄体より環境中に放出された放射性核種は周囲に存在する様々な環境構成成分と相互作用し、その化学形態を変えながら地下環境中を移行

する。地下環境中で核種がとる化学形態は、有機・無機の様々な配位子との錯体形成、鉱物表面や天然コロイド\*1への結合によって非常に複雑な分布をとる。このような化学形態の分布は化学種分布と呼ばれ、放射性核種

だけでなく、一般の化学物質の移行挙動や毒性を決定する重要な要因である。既往の放射性廃棄物処分リスク評価では、ある単一の環境構成成分のみを含む理想的な系での実験結果を元にした熱力学パラメータを組み合わせて、対象核種の化学種分布計算が行われてきた。しかし、異なる環境構成成分が共存するような系では、成分間の相互作用のために核種の化学種分布を単一成分系のモデルパラメータの重ね合わせで表すことが出来ないこと、そして、それがコロイド間、コロイド・表面間の相互作用による電荷・電位調節の結果であることが応募者によって報告されている[1, 2]。現行の評価手法が地下環境中の核種の化学種分布をどの程度反映しているのかを評価し、そして、反映していない場合、より複雑な系での核種の化学種分布を表すことのできるモデルを構築するためには、ろ過法等の従来の化学種分布評価法では不十分であり、核種の化学種分布を直接反映した手法の確立が求められている。また、実環境は絶え間ない物質の流入・流出や生物活動によって厳密な意味での平衡状態には無く、むしろ、定常状態にあると考えるべきである。特に、化学種間で拡散定数および反応速度定数に数桁の相違がありうることから、核種の環境動態を理解するためには、化学種分布の平衡論的側面に加えて、拡散と反応性（置換活性度）によって決まる動的化学種分布の評価が必要である。

現在までに、独・カールスルーエ研究所のグループは流動分画法を用いて実地下水中の放射性核種の化学種分布評価を行っているが、低分子量の腐植物質を含む系への適用は不十分である[3]。また、様々なグループによって核種に関わる多様な反応についての速度論的研究が行われてきたが、そこでの結果を化学種分布と結び付けた例はない。一方、近年の電気化学及び分離技術の発展は上記の要求を満たすセンサーの開発を可能にしつつある[4]。例えば、イオン交換膜によって隔てられた2つの水相間のドナン平衡を利用して目的金属の化学種を電荷によって分離する DMT 法 (Donnan Membrane Technique) や試料溶液と陽イオン交換樹脂を多孔質ヒドロゲルで隔て、ゲル内での拡散係数の違いによって化学種を分離する DGT 法 (Diffusive Gradients in Thin films) では、化学種の膜・ゲル内での拡散とその間に起こる化学種間の反応の速度定数によって検出可能な化学種の幅（測定窓）が決まり、金属イオンの“静的”化学種分布に加えて、動的化学種分布を評価することが可能である。これは地下環境において核種が錯体形成・吸着等の反応を繰り返しながら拡散するという過程に対応したものであり、これらの手法が地下環境中での核種の移行に関して本質的

な情報を与えるものと期待できる。放射性廃棄物処分において重要となる核種の中には、アクチノド元素のように複雑な化学種分布をとるものが多く、一般の重金属を対象とした動的化学種分布評価手法は改良、最適化を必要とする。また、化学種分布評価のための理論に関してもさらなる研究が必要とされている。特に、電荷・電位調節はコロイド間、コロイド・表面間の相互作用において本質的なメカニズムであり、コロイド・界面科学をはじめ多くの分野で重要性が認識されているものの、未だ定量的な理解には至っていない。

## 2. 研究の目的

現行の評価手法が地下環境中の核種の化学種分布をどの程度反映しているのかを評価し、そして、反映していない場合、より複雑な系での核種の化学種分布を表すことのできるモデルを構築するためには、ろ過法等の従来の化学種分布評価法では不十分であり、核種の化学種分布を直接反映した手法の確立が求められている。また、実環境は絶え間ない物質の流入・流出や生物活動によって厳密な意味での平衡状態には無く、むしろ、定常状態にあると考えるべきである。特に、化学種間で拡散定数および反応速度定数に数桁の相違がありうることから、核種の環境動態を理解するためには、化学種分布の平衡論的側面に加えて、拡散と反応性（置換活性度）によって決まる動的化学種分布の評価が必要である。本研究では、性質の異なる環境構成成分（配位子、天然コロイド、表面）が共存する実地下環境を対象として、放射性廃棄物処分において重要な核種及び3個アクチノドの模擬核種の環境動態を、化学種分布を直接反映した動的化学種分布評価手法及び多成分系での化学種分布評価モデルの構築を通して解明することを目的とする。特に、従来の平衡論的化学種分布に加えて、核種の動的化学種分布がその移行挙動に及ぼす影響を評価する。これによって、放射性廃棄物地層処分安全評価の信頼性向上に貢献する。

## 3. 研究の方法

### (1) 放射性核種を対象とした動的化学種分布手法の確立

動的化学種分布評価手法として、イオン交換膜によって生じるドナン膜平衡を利用して目的金属の化学種を電荷によって分離する DMT 法および不均質な天然コロイドをその流体力学的な性質によって分画するフィールドフローフラクシオネーション（流動場分画法）を採用した。まず、単一の環境構成成分（簡単な有機・無機配位子、鉱物コロイド、腐植物質）のみを含む系を対象として、これらの手法を幅広い核種及び環境条件に対応

できるように、装置の改良と測定パラメータの最適化を行い、実地下環境中での核種の環境動態評価のための動的化学種分布測定法を確立した。

(2) 天然コロイド共存系での核種の化学種分布計算のための熱力学モデル構築

コロイド共存系において問題となるコロイド間相互作用の影響について、まず、核種を含まない系を検討対象とした。天然コロイドとしては、単一成分系でのモデルパラメータが取得されているフミン酸と代表的な金属(水)酸化物であるゲータイト ( $\text{FeOOH}$ ) あるいはギブサイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) を使用した。モデル構築及び検証のためには、フミン酸のゲータイトへの吸着による電荷・電位調節とそれに伴う結合サイトの化学状態変化を正しく取り込む必要があることから、電位差滴定法と電気泳動法によりフミン酸存在下でのゲータイト表面近傍の電荷量及び電位の測定を行った。さらに、蛍光性プローブ分子を用いて、フミン酸の電位の直接測定を行った。そして、電荷の吸着した腐植物質間の静電相互作用を厳密に取り込むためにポアソン-ボルツマン方程式の解析を行い、得られた静電ポテンシャルから吸着状態にあるフミン酸分子及び核種の化学ポテンシャルを計算することで、フミン酸の吸着と核種の結合を同じ枠組み内でモデル化した。

(3) X線吸収分光と密度汎関数法を利用した核種吸着構造の同定

詳細な化学種分布評価モデル構築のためには、対象となる元素の化学形に関する分子レベルの情報が必要である。そこで、対象元素周辺の局所的な元素分布を評価可能な広域 X線吸収微細構造 (EXAFS) 測定と 3 次元化学構造の推定ができる密度汎関数理論 (DFT) によるコンピュータシミュレーションを組み合わせ、局所構造の同定を行った。

4. 研究成果

(1) 放射性核種を対象とした動的化学種分布手法の確立

作成した DMT セルを用いた拡散実験から、既往の分析手法では評価が難しかった負電荷を有する配位子や天然コロイド存在下での金属イオンの化学種分布評価が達成された。図 1 に、有機配位子として、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を用いた場合の結果を示す。この結果から、EDTA と結合していないフリーのイオン濃度が理論値と一致しており、本手法の適用性が示された。また、本手法を負に帯電した大きさ数 nm の有機コロイドであるフミン酸に適用し、異なる化学条件でのウラン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) の化学種分布評価を成功させた。また、流動場分画法を用いた実験から、天然有機コロイドへのウラン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) とユーロピウム ( $\text{Eu}^{3+}$ ) の結合が比較的サイズの大きな

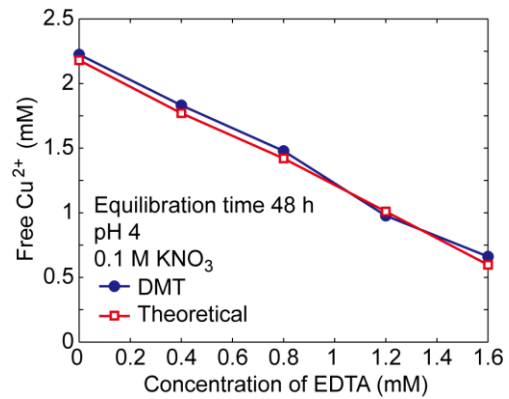


図 1. DMT 法による  $\text{Cu}^{2+}/\text{EDTA}$  形におけるフリーイオン濃度の評価と理論値との比較。

フラクシオンに優先的に起こることを明らかにした。特に、図 2 に示したように、 $\text{Eu}^{3+}$  の場合、サイズの大きな粒子への優先的な結合が粒子の優先的な凝集を促し、その流体力学的な性質に影響を与えることが分かった。

(2) 天然コロイド共存系での核種の化学種分布計算のための熱力学モデル構築

フミン酸と鉱物共存下における酸塩基滴定金属イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) の吸着実験を通して、電荷調節がイオンの吸着量の正味の増加に関わっていることを明らかにした。さらに、こ

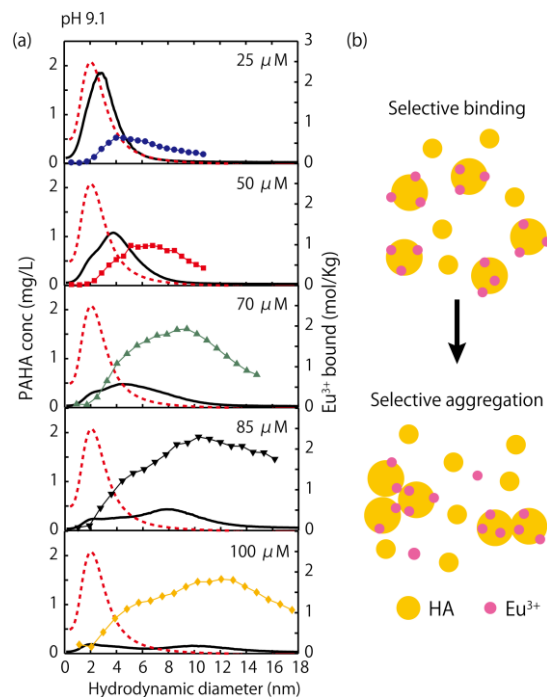


図 2. 流動場分画法によるフミン酸に結合した  $\text{Eu}^{3+}$  のサイズ分布 (a) と選択的結合・凝集の概念図 (b)。

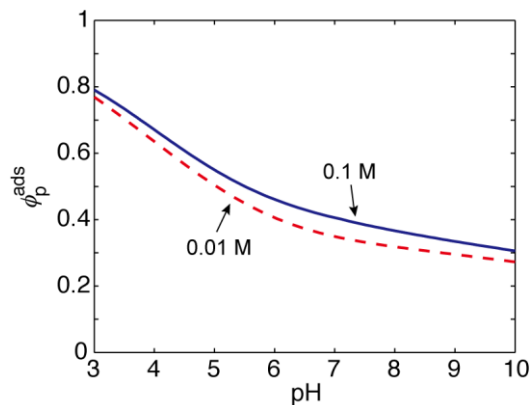


図 3. 鉱物表面へのソフトナノコロイド吸着のモデル化の例.

の電荷調節を明示的に考慮した熱力学モデル計算から、鉱物表面へのフミン酸のような天然有機コロイドの吸着の pH 依存性や塩濃度依存性のモデル化 (図 3) を行い、その背後にあるメカニズムを解明すると共に、サイズ分布や化学的な不均質性が吸着に及ぼす影響を評価した。

さらに、類似した構造を有し、正電荷の有無のみが異なる 2 種類の蛍光性分子をプローブとした蛍光消光実験から、これまで電位の絶対値の正確な評価が困難であったフミン酸の電位の直接的評価を行った。得られた値を既往モデル計算の結果との比較 (図 4) から、上述の熱力学モデルで用いているポアソン-ボルツマン方程式に立脚した電位がもっとも妥当な結果を与えることが確かめられた。

(3) X 線吸収分光と密度汎関数法を利用した核種吸着構造の同定  
EXAFS 測定と DFT 計算を組み合わせることで、ギブサイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 表面に、異なる pH におけるウラン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) の吸着構造を同定した。比較的低い pH では、2 つの A16 面体の頂点に  $\text{UO}_2^{2+}$  が配位した corner-sharing 吸着モードと A16 面体の一边を占める形で  $\text{UO}_2^{2+}$  が配位した edge-sharing 吸着モードが隣接した 2 量体吸着構造 (図 5 (a)) が、一方、比較的高い pH では、溶液中での加水種の構造を保持したまま corner-sharing で配位する吸着構造 (図 5 (b)) が示唆された。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Saito, T., Koopal, L. K., Nagasaki, S. and Tanaka, S.: “Adsorption of Heterogeneously Charged Nanoparticles on a Variably Charged Surface by the

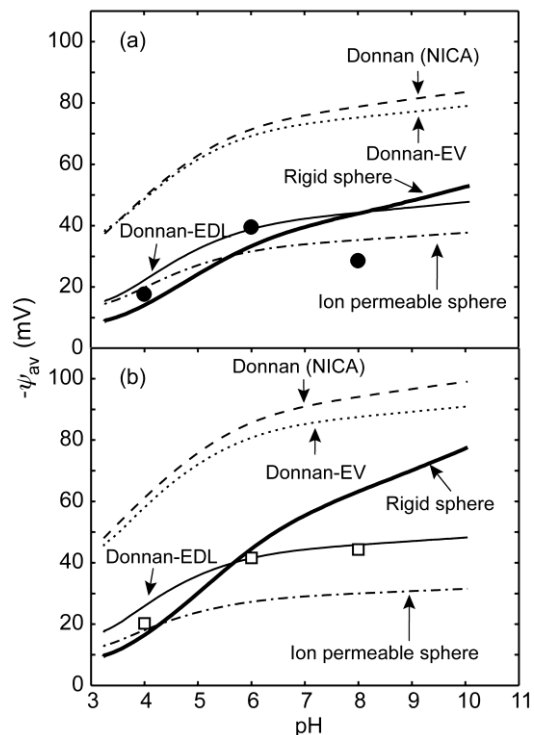


図 4. 蛍光消光法によるフミン酸分子電位評価結果とモデル計算値の比較. (a) 0.1 M, (b) 0.01 M NaCl.

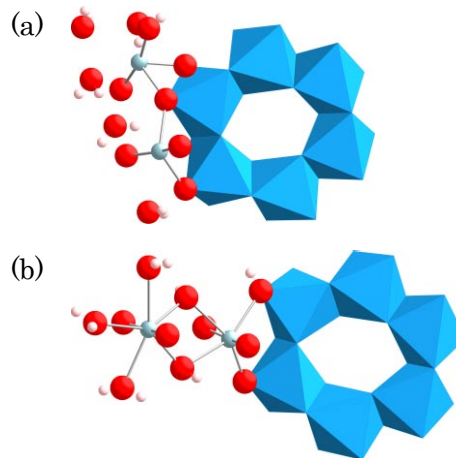


図 5. EXAFS 測定および DFT 計算より決定されたギブサイト表面における  $\text{UO}_2^{2+}$  イオンの吸着構造. (a) 低 pH, (b) 高 pH.

Extended Surface Complexation Approach: Charge Regulation, Chemical Heterogeneity and Surface Complexation”, *J. Phys. Chem. B* **112**, 1339-1349 (2008). (査読有)

- ② 斎藤拓巳, 長崎晋也, 田中 知, 「天然高分子電解質のための静電モデルに関する研究」, オレオサイエンス **8**, 63-70 (2008). (査読有)
- ③ Saito, T., Koopal, L. K., Nagasaki, S.

and Tanaka, S.: “ Electrostatic Potentials of Humic Acid: Fluorescence Quenching Measurements and Comparison with Model Calculations”, *Colloids Surf. A* **347**, 27-32 (2009). (査読有)

- ④ Hattori, T., Saito, T., Ishida, K., Scheinost, A. C., Tsuneda, T., Nagasaki, S. and Tanaka, S.: “The Structure of Monomeric and Dimeric Uranyl Adsorption Complexes on Gibbsite: A Combined DFT and EXAFS Study”, *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5975-5988 (2009). (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 田中 明, 斉藤拓巳, 長崎晋也, 田中 知, 「ドナンメンブレン法を用いたフミン酸への U(VI) の結合に対する Fe(III) の影響評価」, 日本原子力学会 2008 年春の年会, 大阪大学, 2008. 3.
- ② 山本昌寿, 斉藤拓巳, 長崎晋也, 田中 知, 「フィールド-フローフラクシオネーション-ICP-MS を用いたフミン酸に対する金属イオン結合量のサイズ依存性に関する研究」, 日本原子力学会 2009 年春の年会, 東京工業大学, 2009. 3.
- ③ 山本昌寿, 山下祐司, 斉藤拓巳, 長崎晋也, 田中 知, 「流動場分画法を用いた核種-フミン酸の相互作用に関する研究」, 日本原子力学会 2010 年春の年会, 茨城大学, 2010. 3.
- ④ 斉藤拓巳, 山本昌寿, 長崎晋也, 田中 知, 「Field Flow Fractionation を用いた腐植物質-金属イオン相互作用に関する研究」, 日本地球化学会第 56 回大会, 広島大学, 2009. 9.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

斉藤 拓巳 (SAITO TAKUMI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：90436543

