

## 論文内容の要旨

論文題目 酸化還元反応をともなうネプツニウムの鉄酸化物への吸着挙動

氏名 中田 弘太郎

### 1. 緒言

#### 【背景】

高レベル放射性廃棄物の処分方法として最も有力な地層処分においては、地下水による移行が主要な安全評価対象と考えられている。天然に存在する鉱物は放射性核種を吸着し、その移行を遅延させることが期待されているため、その吸着挙動を明らかにする事は地層処分の安全評価上不可欠である。様々な放射性核種や鉱物のなかでも、Np の鉄酸化物への吸着挙動の解明はそれぞれの化学的性質上、重要な課題と考えられている。安全評価に求められる超長期の化学的安定性を論じるためには、吸着メカニズムまで明らかにする必要があるが、既往の鉄酸化物への Np の吸着挙動については吸着メカニズムにまで言及した例はほとんどない。吸着メカニズムを明らかにするためには、Fe(II)による Np(V)の還元反応など吸着に付随する反応や吸着構造を明らかにしていく必要がある。

#### 【目的】

本研究では Np-鉄酸化物系をとりあげ、固液界面における酸化還元反応を伴った吸着メカニズムを明らかにすることを目的とする。特に鉄酸化物としてマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、ヘマタイト( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を用い、バッチ法による吸着実験、逐次脱離実験などを大気開放系および低酸素雰囲気中で行い、固液界面において Fe(II)による Np(V)の還元が起こる可能性について検討し、酸化還元反応を伴う場合の吸着挙動を明らかにした。

### 2. 大気開放系における吸着特性

溶存酸素の影響を受ける大気開放系において、バッチ法による吸着実験によって、マグネタイトやヘマタイトに対する Np 吸着の pH、イオン強度、温度に対する依存性を明らかにした。また逐次脱離実験によって鉄酸化物に吸着した Np の吸着状態に関する知見を得た。

◎バッチ法による吸着の pH 及びイオン強度への依存性評価

すべての鉄酸化物において、Np は pH に対して強い依存性を示した(図1)。その依存性はそれぞれの酸化物によって異なっており、これらの結果は鉄酸化物表面における Fe-OH 吸着サイトの酸解離、吸着特性と結びつけて説明できることを示した。マグネタイトとヘマタイトに関しては、吸着のイオン強度依存特性から、その吸着が内圏型吸着であることを明らかにした。

◎脱離実験による吸着メカニズムの評価

脱離実験によって、Np の鉄酸化物への吸着はファンデルワールス力などの弱い吸着を含むイオン交換による吸着、変質相への収着、結晶相への収着があること、さらにはそれぞれの鉄酸化物とも液相の pH が変わると吸着型も変化することを初めて示した。図2 には例としてマグネタイトに対する脱離実験の結果を示す。

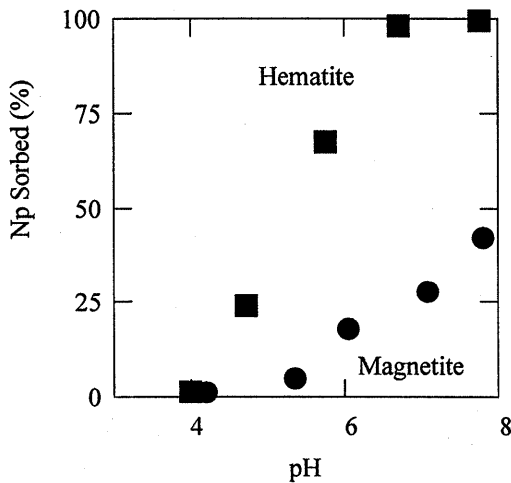


図1 Np の鉄酸化物に対する吸着率の pH 依存性

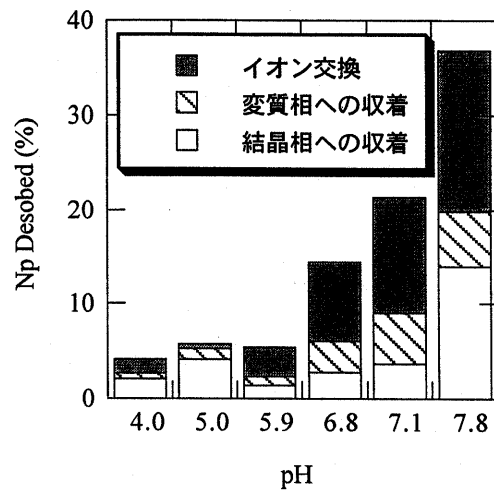


図2 マグネタイトにおける脱離実験の結果

◎吸着・脱離の時間依存特性

・吸着の時間依存特性

吸着の時間依存特性実験を行い、Np の鉄酸化物への吸着は、瞬時に起こる速い吸着とそれに続いて起こる 1 時間程度の遅い吸着から構成されることがわかった(図3)。

・脱離の時間依存特性

これら吸着の時間依存特性を逐次脱離実験によって分析した結果、遅い吸着は結晶相への拡散を表しており、速い吸着を構成する吸着はそれぞれの鉄酸化物の系によって異なっていた。速い吸着の系による違いは鉄酸化物の表面構造の違いによって説明可能であることを示した。

・表面特性の分析

それぞれの系における表面構造違いを XPS に

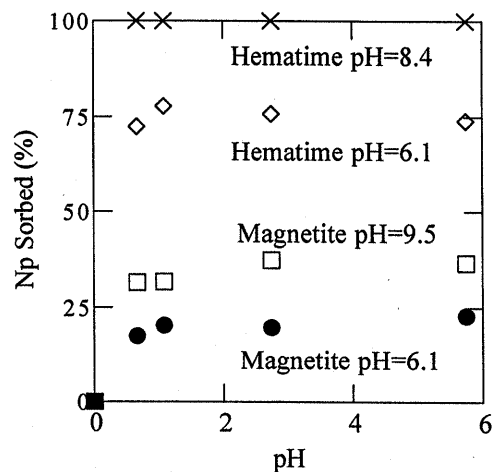


図3 マグネタイト、ヘマタイトに対する Np の吸着の時間依存特性

よる測定及び、シュウ酸カリウムによる溶出実験によって明らかにし、これによって速い吸着の系による違いを説明することができた。

#### ◎脱離実験による吸着メカニズムの評価

マグネタイトに対する Np の吸着量、および吸着メカニズムの温度による影響を評価した。その結果、マグネタイトの変質相表面に対し、Np は可逆な吸着と、不可逆な吸着 2 種類の吸着メカニズムで吸着していることが示唆された。可逆、不可逆な吸着それぞれに対し、両者の見かけの標準エンタルピー変化をファンツホッフの式から計算すると、それぞれ 35~37、52~54(KJ/mol)という値を得た。異なる二つの値が得られたことは、2 種類以上の吸着メカニズムの存在を示唆するものであると考えられた。

#### 【大気開放系における吸着特性のまとめ】

##### ・マグネタイト

pH=4~8 において、マグネタイト表面は変質相に覆われており、変質相界面に対して Np はファンデルワールス力などの弱い力やイオン交換による可逆な吸着、および表面錯体などの不可逆な吸着により吸着される。両者の見かけの標準エンタルピー変化は、それぞれ 35~37、52~54(KJ/mol)という値である。時間の経過につれて表面に吸着された Np は結晶相へと吸収されていく。後述の抽出実験の結果から、結晶相へと吸収される際、Np(V)が結晶相内の Fe(II)によって Np(IV)へと還元されると考えられる。

##### ・ヘマタイト

pH=4~6 においては、ヘマタイト表面は変質相に覆われており、マグネタイトの場合と同様に、変質相界面に対して Np はファンデルワールス力などの弱い力やイオン交換による可逆な吸着、および表面錯体などの不可逆な吸着により吸着される。時間の経過に連れて表面に吸着された Np は結晶相へと吸収されていく。

一方で pH=6~8 においてはヘマタイト表面には変質相に覆われた部分は少なく、一部はゲータイトが形成されている。このため Np は直接結晶相へと不可逆に吸着する。

### 3. 脱酸素雰囲気中における吸着特性

低酸素雰囲気中における実験においては溶存酸素の影響を低減することで、特に Np(V)と Fe(II)の間での酸化還元反応に注目することが可能である。また、実際に処分が行われる地層中は酸素濃度が低いとされており、低酸素雰囲気中における実験は地中環境を模擬するうえでも重要であると考えられる。バッチ法による吸着実験や脱離実験、および抽出実験などを通じて Np(V)がマグネタイト中の Fe(II)によって還元される可能性について検討した。さらに液相、固液界面における Np(V)の Fe(II)による還元反応の反応速度定数を算出した。

#### ◎脱酸素雰囲気下における吸着率の評価

マグネタイト、ヘマタイトにおける空気中、および低酸素雰囲気下での吸着実験の結果(図 4、5) から、ヘマタイトへの吸着率は脱酸素雰囲気下と大気開放系と同様であるのに対し、マグネタイトにおいては、脱酸素雰囲気下における吸着率が大きく上昇することが分かった。

#### ◎脱酸素雰囲気下における脱離実験による吸着メカニズムの評価

さらに、吸着メカニズムの違いを調べるため、脱離実験を行った。脱離実験での結果から(表 1、2 に代表的なものを示す)、ヘマタイトへの吸着メカニズムは脱酸素雰囲気下と大気開放系で顕著な違いが見

られないのに対し、マグネタイトにおいては、脱酸素雰囲気下における吸着メカニズムは大気開放系とは大きく変化することが分かった。

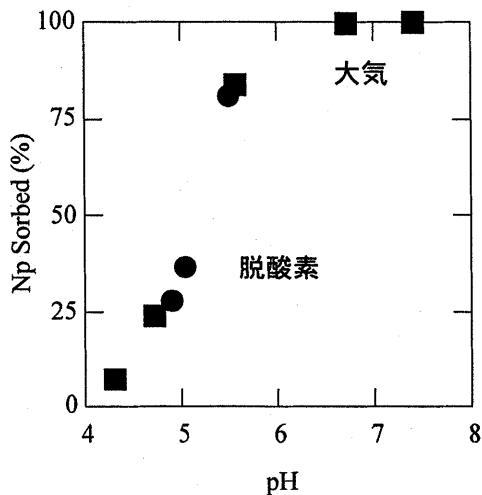
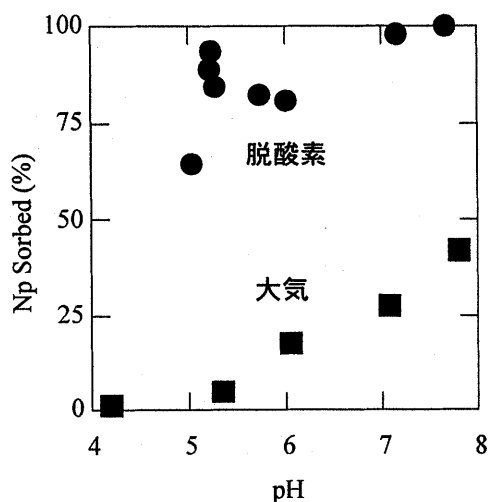


図 4 脱酸素雰囲気中におけるマグネタイトへの吸着挙動  
図 5 脱酸素雰囲気中におけるヘマタイトへの吸着挙動

#### ◎抽出実験による吸着した Np の価数の同定

吸着した Np の価数を決定するため、硝酸と TTA/xylene 溶液を用いて吸着実験後の固相から、抽出実験を行った。この結果、Fe(III)を含まないヘマタイトに関しては大気開放系、低酸素雰囲気中いずれの場合もほぼ 100%が Np(V)として吸着していた。一方、マグネタイトにおいては低酸素雰囲気下で吸着実験を行った場合、抽出された Np のうち 90%が Np(IV)として存在していることが分かった。さらにマグネタイトにおいては、大気開放系で吸着実験を行った試料についても 10%は Np(IV)として吸着していることが分かった。抽出実験によって同定された吸着した Np の価数と Np(IV)および Np(V)の性質から、低酸素雰囲気下においてマグネタイトへの吸着量が増大し、吸着メカニズムが大きく変化したのは、Np(V)がマグネタイト中の Fe(III)によって Np(IV)に還元されたためであると考えられる。

#### ◎ブランク試験、抽出実験、吸着等温線による沈殿の可能性の評価

還元された Np(IV)が沈殿をしたり、コロイドを形成している可能性について検討した。脱酸素雰囲気下における吸着等温線などから、Np(IV)はマグネタイト表面で沈殿しておらず、吸着していることを示した。

#### ◎Np(V)の還元速度の評価

液相における Np(V)と Fe(III)イオンの pH=5 の液相における反応速度定数は  $k = 1.023 \times 10^{-2}$  であることを示した。また、吸着量の経時変化の解析から(図 6)固液界面における反応速度定数は  $k = 1.035 \times 10^2$  という値を得た。固液界面における反応速度定数は、バルク液相に比べ、 $1 \times 10^4$  倍もの値であり、固液界面での反応の特異性を示すものである。

#### 【【低酸素雰囲気中における吸着特性のまとめ】】

##### ・マグネタイト

低酸素雰囲気中で Np(V)がマグネタイトに吸着する際には、固液界面で固相中の Fe(III)によって

Np(V)が還元されてNp(IV)として吸着される。Np(IV)として吸着することで、吸着量は増大し、不可逆な吸着が主な吸着メカニズムとなる。バルク液相、固液界面それぞれでの反応速度を評価した結果、この還元反応は液相でのイオン同士の反応に比べて非常に速い反応であり、固液界面特有の反応であることが示唆された。

・ヘマタイト

Fe(III)のみの鉄酸化物であるヘマタイトは Np(V)との酸化還元反応に関与しない。このため吸着量、吸着メカニズムともに大気開放系と変化することはない。

4. 結論

マグネタイト、ヘマタイトについてその吸着メカニズムまでも考慮した吸着挙動を明らかにすることができた。特にマグネタイトにおいては、脱酸素雰囲気中では固液界面でマグネタイト中のFe(II)により、Np(V)が還元され Np(IV)として吸着することを明らかにした。また、大気開放系では結晶相へ吸収の過程で Np(V)がNp(IV)に還元されることを示唆した。

表1 マグネタイトにおける脱離実験の結果

条件	イオン交換による吸着(%)	変質相への収着(%)	結晶相への収着(%)
pH=6.1 大気開放系	54.0	33.2	12.8
pH=6.0 低酸素雰囲気	0.2	5.2	94.6

表2 ヘマタイトにおける脱離実験の結果

条件	イオン交換による吸着(%)	変質相への収着(%)	結晶相への収着(%)
pH=5.0 低酸素雰囲気	64.1	25.9	10.0
pH=5.4 大気開放系	66.2	22.6	11.2

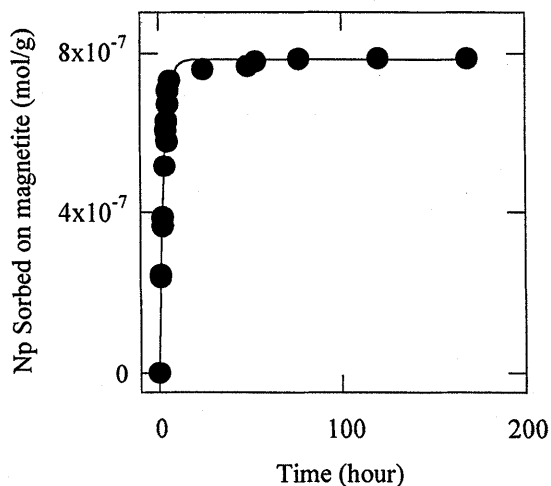


図6 吸着量の経時変化のフィッティング結果