

(様式第4号)

実施課題名 セメント鉱物に固定したヨウ素酸の2価鉄イオンによる還元と放出挙動に関する研究 (Ⅲ)

Study on reduction by ferrous ion and release behavior of iodate fixed in cement minerals (III)

著者氏名 出光一哉
Kazuya Idemitsu

著者所属 九州大学
kyushu University

1. 概要

セメント固化体中への放射性ヨウ素の固定化を研究対象としている。今期の測定では、2価鉄共存還元条件下でベントナイト粘土中に拡散浸入したヨウ素の化学組成をXANES測定により調べた。

(English)

We are studying on fixation of radioactive iodine in mortar waste. In this measurement, we investigate chemical composition of iodine diffused into bentonite under a reducing condition with ferrous ion by XANES, L(III) and K of I.

2. 背景と研究目的：

放射性廃棄物の中でヨウ素廃棄物については、主要核種であるI-129の半減期が1570万年と長く、その固定と廃棄体の安定性が強く求められている。廃棄体の製造法の中でもセメント固化法は製作の容易性と安価であることから期待されている。セメント内ではヨウ素をヨウ素酸としてセメント構成鉱物に取り込むことが考えられている。ヨウ素酸を固定できるセメント構成鉱物としては、エトリンサイトやモノサルフェートがあり、本来は硫酸イオンが占める場所をヨウ素酸(IO_3)が置き換わっているものと考えられている。これまでの研究で、セメント内のヨウ素のXAFS測定を行うことで、ヨウ素の存在形態測定が可能であること、ヨウ素酸カルシウムとヨウ化カルシウムスペクトルを用いてヨウ素の化学組成の半定量分析を行えることを確認した。

第Ⅰ期の研究では、ヨウ素イオンとヨウ素酸イオンの配合を変えた標準試料を作成し、組成比の測定精度の向上と、ベントナイト内に拡散移行したヨウ素の化学組成比の測定を行なった。

第Ⅱ期の研究では、電気化学的にベントナイト粘土中に2価の鉄イオンを注入し、還元条件下でヨウ素酸を含むエトリンサイトとベントナイトを接触させ、ヨウ素の移行挙動と化学形の間接関係を調べることを目的とした。

第Ⅲ期の研究では、ヨウ素酸を含有したエトリンサイト試料とベントナイト試料を接触させ、2価鉄イオンにより還元状態において、それぞれの試料中のヨウ素の化学形、および移行挙動について確認を行うことを目的とした。また、BL7を用い、ヨウ素のK端での測定も行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

(1) 測定には、BL11、BL7を用いた。

(2) 蛍光法により試料をペレット化したもののL_{III}-edge (BL11)、K-edge (BL7) XANES測定を行った。

(3) ヨウ素のL_{III}-edgeでの蛍光法による測定においては、カルシウムの蛍光スペクトルとの重なりが問題となる(1)。特に本研究の試料では、カルシウムの影響の無い試料(ヨウ化カリウム、ヨウ素酸カリウム)を用いた測定も実施し標準とした(表1)。

(4) ベントナイト試料とエトリンガイト試料を下図のように接触させ、エトリンガイト側から2価鉄イオンを電気化学的に注入し、通電後試料を1mm厚でスライスしたものをXANES測定試料とした。(第II期)

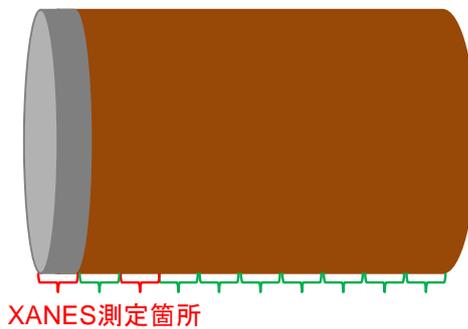


図1 試料の配置

左からヨウ素酸を含むエトリンガイト (厚さ1mm)、右側はベントナイト粘土 (厚さ9mm)
2価鉄イオンはエトリンガイト側から電気化学的に注入 (電位+300mVvsAg/AgCl、通電期間と拡散期間をパラメータとした)

(5) ベントナイト試料とエトリンガイト試料の厚さをそれぞれ5mmとして、(4)と同様 (通電期間は5日) の試験を実施した。(第III期)

表1 測定試料 (標準含む)

物質名(化学式)**1	形態(外観)**2	数・量及びサイズ**3	特性**4 と対策**5	使用目的**6
エトリンガイト {Ca6[Al(OH) ₆ · 24H ₂ O] ⁶⁺ }2(I ₀₃ ⁻)4(OH ⁻)	ビニール封入	約 180mg (φ 10mmx1mm) 10枚	無害	測定
ヨウ素酸カルシウム Ca(I ₀₃) ₂	ビニール封入	約 180mg 1個	無害	測定
ヨウ化カリウム KIO ₃	ビニール封入	約 180mg 1個	無害	測定
ヨウ素酸カリウム KIO ₃	ビニール封入	約 180mg 1個	無害	測定
ヨウ素イオン溶液	ビニール封入	約 180mg	無害	測定
ヨウ素酸イオン溶液 IO ₃ ⁻	ビニール封入	約 180mg	無害	測定
ベントナイト試料	ビニール封入	約 110mg	無害	測定
エトリンガイト+2価鉄 {Ca6[Al(OH) ₆ · 24H ₂ O] ⁶⁺ }2(I ₀₃ ⁻)4(OH ⁻) +Fe ²⁺	ビニール封入	約 180mg (φ 10mmx1mm) 10枚	無害	測定
ベントナイト試料+2価鉄	ビニール封入	約 110mg	無害	測定

4. 実験結果と考察

ヨウ素とカルシウムの蛍光 X 線は下表に示すように非常に近いエネルギーを持っている(2)。

表 1 蛍光 X 線エネルギー

Ca		
$K_{\alpha 1}$	3.69168	
$K_{\alpha 2}$	3.68809	
$K_{\beta 1}$	4.0127	*
I		
$L_{\alpha 1}$	3.93765	* L3←M5
$L_{\alpha 2}$	3.92604	* L3←M4
$L_{\beta 1}$	4.22072	L2←N5
$L_{\beta 2}$	4.5075	L3←N4,5
$L_{\gamma 1}$	4.8009	

特に、Ca $K_{\beta 1}$ と I $L_{\alpha 1}$ 、 $L_{\alpha 2}$ (*) はスペクトルを分離できず、測定結果の信頼性を低下させる恐れがあった。しかしながら、BL11 の蛍光測定検出器のエネルギー分解能はこれらをはっきりと分離することができた。I $L_{\beta 2}$ も Ca の影響を受けないと考えられるが、本実験では入射散乱光が検出されたので、I $L_{\alpha 1}$ 、 $L_{\alpha 2}$ (*) を測定に用いた。

【標準試料測定例 KI/KIO₃ 溶液試料】(第 I 期、第 II 期)

第 I 期および第 II 期において、溶液試料によるスペクトルの確認を行なった。

図 2 左図にそれぞれの純溶液の結果を示す。KIO₃ 溶液のスペクトルの特徴はプリエッジピーク (4562eV 付近) が明確であり第 1 のピーク (4574eV 付近) よりも第 2 のピーク (4590eV 付近) の方が大きい。一方、KI 溶液のスペクトルの特徴はプリエッジピーク (4562eV 付近) が小さく第 1 のピーク (4572eV 付近) よりも第 2 のピーク (4595eV 付近) の方が小さい。右図にはそれぞれの溶液の割合を変化させた試料の測定結果を示す。

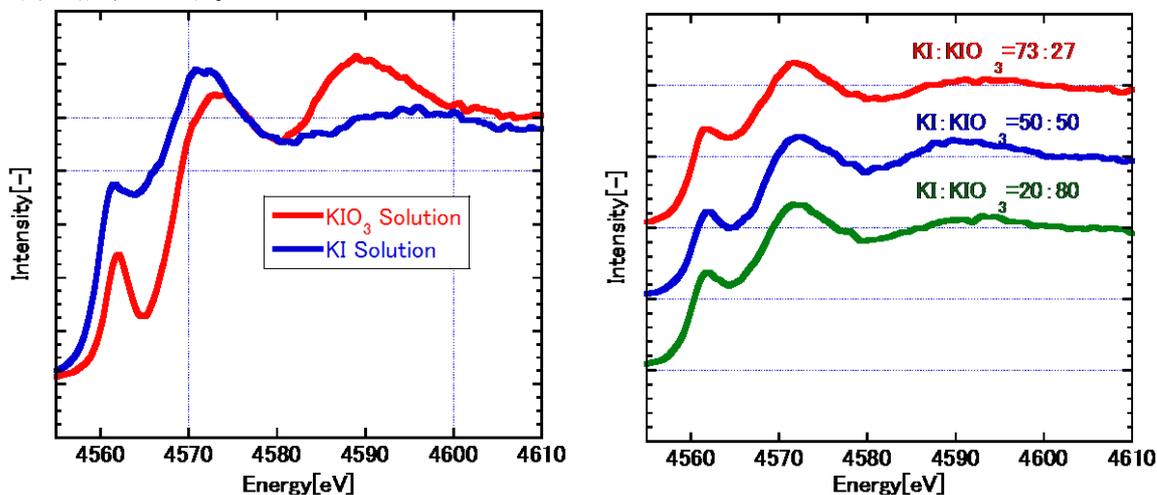


図 2 KI 溶液、KIO₃ 溶液の XANES スペクトル
左：それぞれの純物質溶液、右：溶液の混在試料

【通電 7 日、拡散 3 日試料】(第 II 期)

図 1 の配置の試料に 7 日間通電し 2 価鉄を注入し、3 日間の拡散期間後、試料を 1mm 間隔でスライスした。図 3 にエトリンナイト試料 (1 スライス目) とベントナイト試料 (3 スライス目) の XANES スペクトルを示す。この条件ではエトリンナイト中のヨウ素酸イオンはほとんどヨウ素イオンになっている。

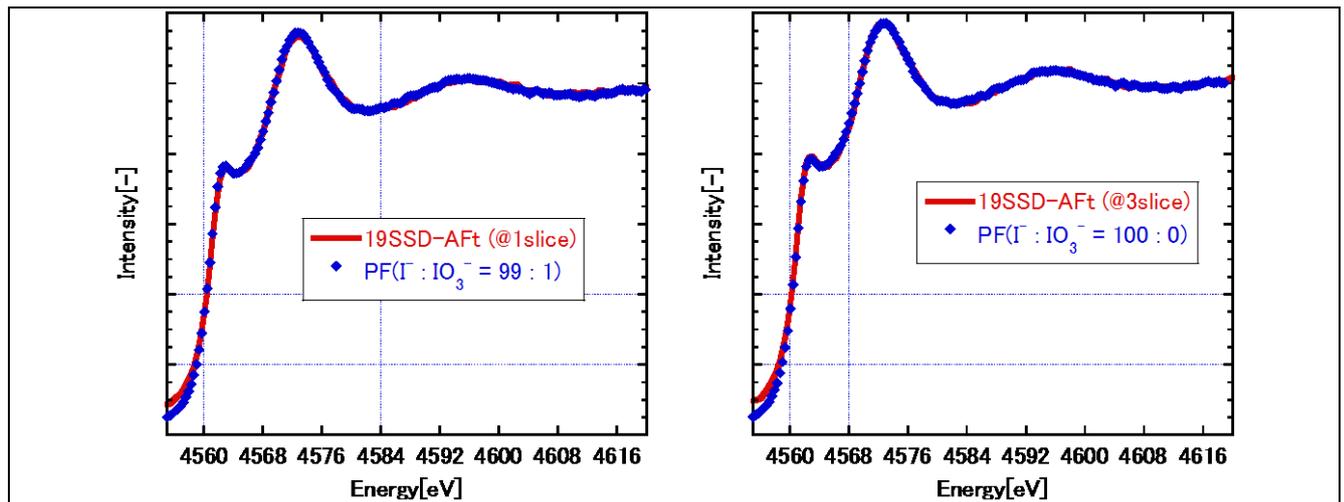


図3 通電7日、拡散3日試料測定結果
 (左) エトリンガイト (通電7日) (右) ベントナイト試料 (3スライス目、深さ2mm相当)

【通電期間依存性試験】(第Ⅱ期)

上記の条件(通電7日)ではエトリンガイト試料中のほとんどのヨウ素酸イオンがヨウ素イオンに還元されていたので、通電期間(供給する2価鉄イオン量)をパラメータとして試験を行なった。通電期間は1、3、5日とした。その後の拡散期間は3日で統一している。図4から6にそれぞれの条件でのエトリンガイト試料とベントナイト試料のXANESスペクトルを示す。エトリンガイト試料のXANESスペクトルから通電期間とともにヨウ素酸イオンの割合が減少する様子が判る。これは試料に供給される2価鉄イオンの量が通電時間とともに増加し、それに応じてヨウ素酸イオンがヨウ素イオンに還元されていることを示している。一方、ベントナイト試料のXANESスペクトルは通電時間によらずほぼヨウ素イオン100%であることを示している。つまり、ベントナイト中へ拡散移行しているヨウ素は還元されたヨウ素イオンが大部分を占めている。過去の試験(3)において、ベントナイト中のヨウ素の拡散係数はヨウ素イオンの方がヨウ素酸イオンより1.9倍大きく、またベントナイト中に浸入できる最大濃度もヨウ素イオンの方が数倍大きいことが判っている。今回得られたスペクトルでは、エトリンガイト試料には還元されていないヨウ素酸が残っているにもかかわらず、ベントナイト中を移行しているヨウ素のほとんどが還元されたヨウ素イオンであること、ヨウ素酸イオンはほとんど含まれていないことから、エトリンガイト中で還元されていないヨウ素酸イオンはエトリンガイト中に保持された状態であるが、ヨウ素イオンに還元されると移行し易くなることが判る。

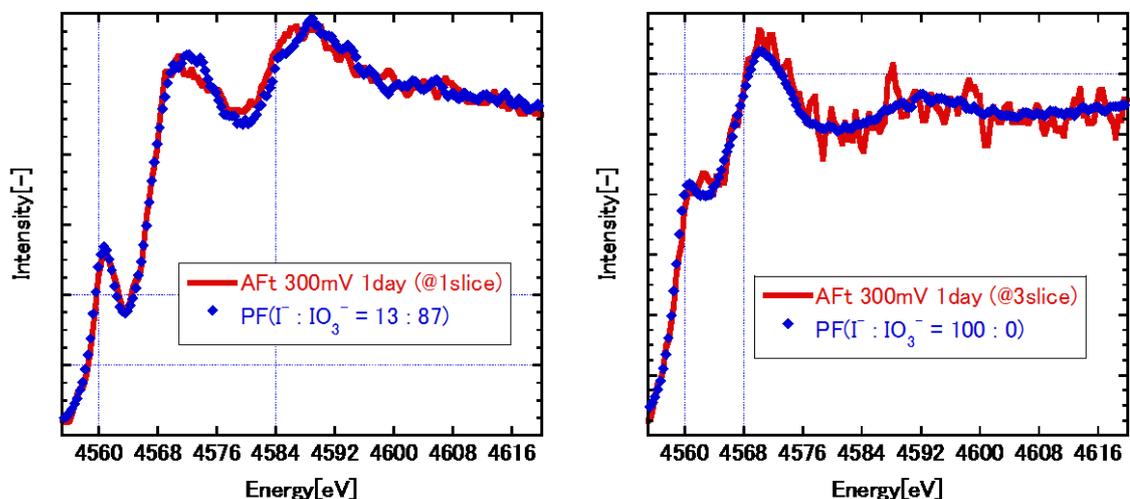


図4 通電1日、拡散3日試料測定結果
 (左) エトリンガイト (右) ベントナイト試料 (3スライス目、深さ2mm相当)

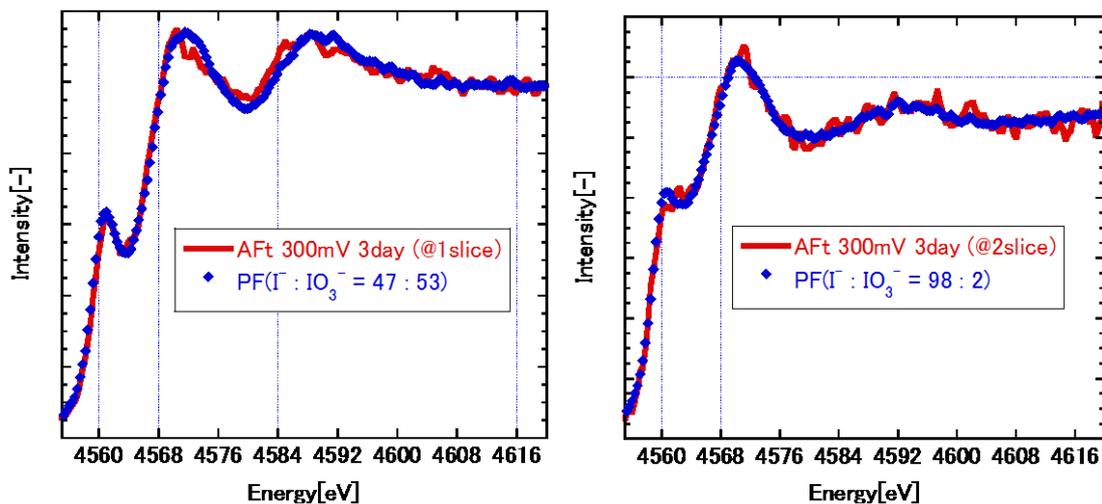


図5 通電3日、拡散3日試料測定結果
 (左) エトリンガイト (右) ベントナイト試料 (2スライス目、深さ2mm相当)

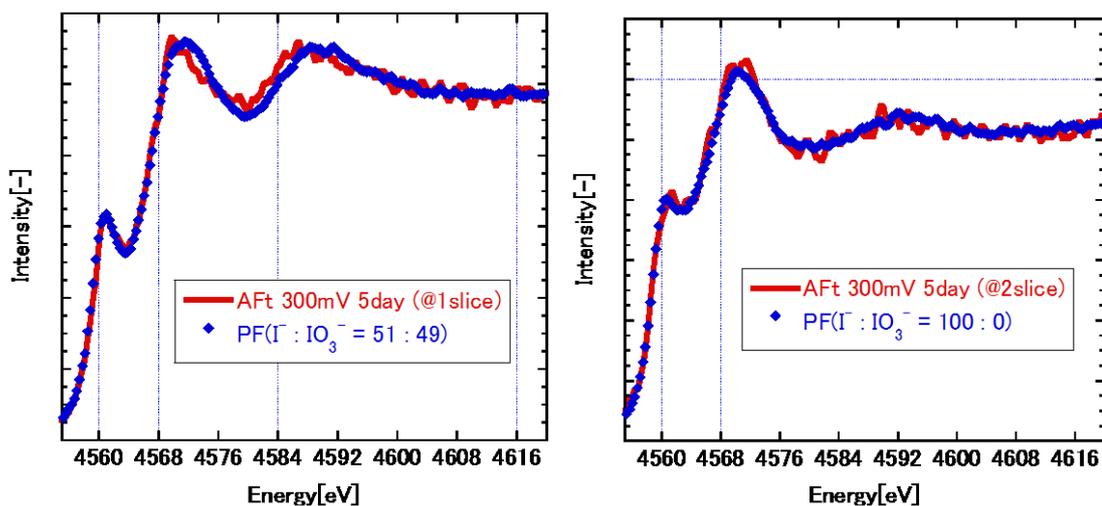


図6 通電5日、拡散3日試料測定結果
 (左) エトリンガイト (右) ベントナイト試料 (2スライス目、深さ2mm相当)

【エトリンガイト中のヨウ素酸イオンの還元率の2価鉄イオン供給量依存性】(第II期)

通電電位を同じにしても、流れる電流は試験毎に変化するし、通電期間中にも電流は変化する。そこで、電流の時間積分値(電荷量)から供給した2価鉄イオン量を求め、エトリンガイト中のヨウ素酸イオン/ヨウ素イオン比率と供給した2価鉄イオン量の相関を調べた(図7)。図のように、概ね2価鉄イオン供給量に応じて還元が起きていることが判った。

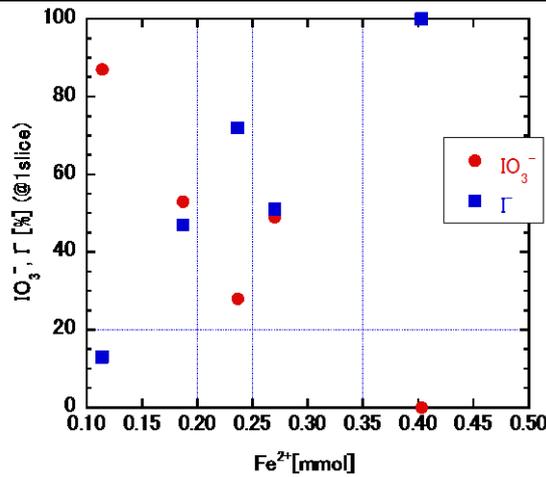


図7 IO₃⁻/Γ比の2価鉄供給量依存性

【ヨウ素酸イオン拡散試験中に発生した析出物の XANES 測定】(第II期)

今回の実験とは異なる試験(ヨウ素酸カリウム溶液を用いた In-diffusion 試験)において、ベントナイト試料中に白い析出物が発生した。析出物にはヨウ素とカルシウムが高濃度で含まれることが判ったので、XANES でこの析出物の化学形測定を試みた。図8に析出分の生成状況、図9にその XANES スペクトルを示す。スペクトルの形はやや崩れてはいるものの、その多くはヨウ素酸イオンであることが判った。この析出物はカルシウムも多く含んでいることから、溶液からベントナイト試料内部に拡散浸入したヨウ素酸がベントナイトに含まれるカルシウムイオンと反応して析出を生じたものであることが判った。

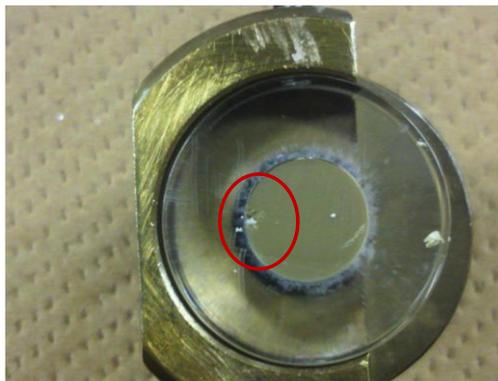


図8 析出物の発生状況

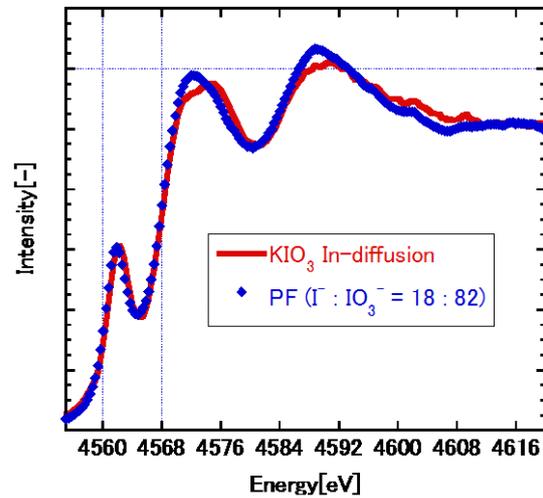


図9 析出物の XANES スペクトル

【エトリンガイト/ベントナイト界面周辺のヨウ素の化学形(通電5日)】(第III期)

試験方法(5)に示すように、ヨウ素酸を含むエトリンガイト試料とベントナイト試料(それぞれ厚さ5mm、直径10mm)中へ、電気化学的に2価鉄イオンを注入し(5日間)、それぞれの試料中のヨウ素の化学形と割合を測定した。測定した試料の位置を図10に、それらの試料の XANES スペクトルを図11に示す。図10に示すように、2価鉄イオンはエトリンガイト試料を通り抜け、ベントナイト試料部分で濃集している。これは、エトリンガイト内には鉄イオンが存在できる空間が少なく留まることができないのに対し、ベントナイト中では結晶層間のナトリウムイオンと鉄イオンが置換することができるためである。鉄イオンを多く含むベントナイト試料の色の観察から、鉄は2価の状態であると推察される。この試料から図10に示す採取番号(⑤から⑨)の試料スライスを採取し、XANES 測定を行った。図11

に測定したそれぞれの試料スライスの XANES スペクトルを示す。エトリンガイト試料スライスのスペクトルはヨウ素酸が多く含まれることを示しているのに対し、ベントナイト試料スライスのスペクトルはヨウ素イオンが主な化学形であることを示している。これは、エトリンガイト内に固定されていたヨウ素酸が2価鉄イオンにより還元され、ヨウ素イオンとしてベントナイト中に拡散移行したものと考えられる。

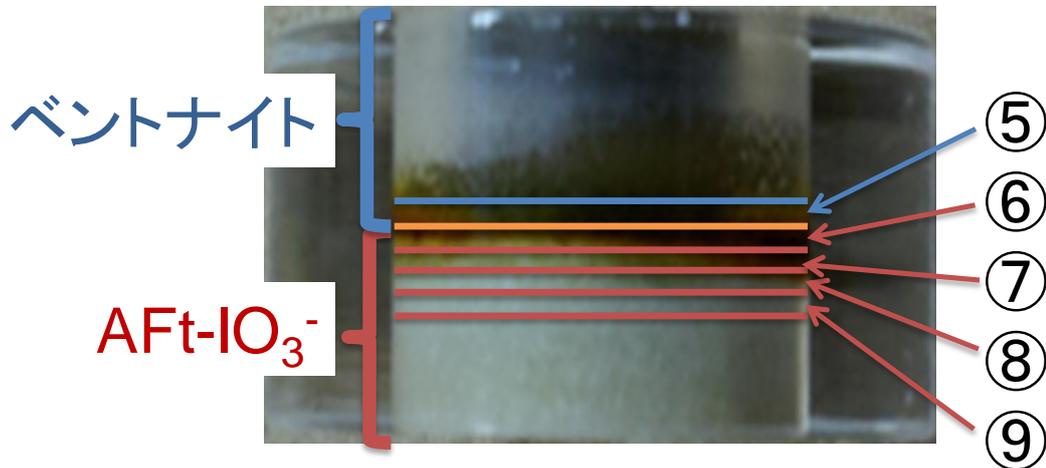


図 10 ヨウ素酸を含むエトリンガイト (Aft- IO_3^-) とベントナイト試料に2価鉄を注入 (図の下から) した試験後の写真
鉄イオンはエトリンガイトを通り抜け、ベントナイト側で濃集している (図中⑤⑥位置)

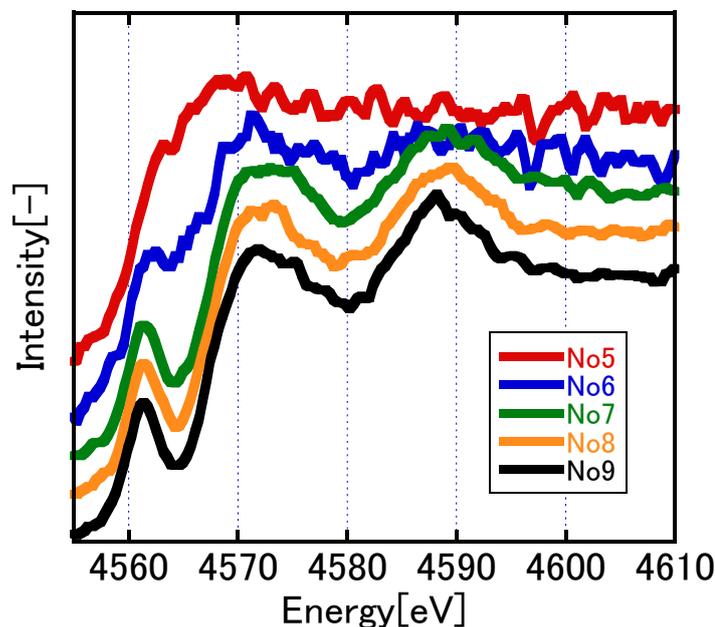


図 11 図 10 の採取位置試料のヨウ素の L(III)edge XANES スペクトル
エトリンガイト部分にはヨウ素酸が多く残っているが、ベントナイト側はヨウ素イオンの割合が多い

【ヨウ素の K 端 XANES 測定】

BL7 を利用して、ヨウ素の K 端の XANES スペクトル測定を行った。測定した試料は下記の通り。

- ① AFt- IO_3^- 標準試料
- ② KI 溶液
- ③ KIO_3 溶液

- ④CaI₂ ペレット
- ⑤CaIO₃ ペレット
- ⑥AFt-IO₃⁻電気化学的試験後試料

①から⑤の試料の測定結果を図 12 に示す。K 吸収端における XAFS 測定においても、IO₃⁻と I⁻の判別は可能であることが確認できた。また、K 吸収端における測定の場合他の元素からの妨害は無いため、L₃ 吸収端における測定よりも SDD の ROI 設定が容易であった。

図 12 のスペクトルから、AFt-IO₃⁻標準試料における XAFS スペクトルは、CaIO₃や KIO₃溶液の結果と比べると第 1 ピークが高いことが確認できた。

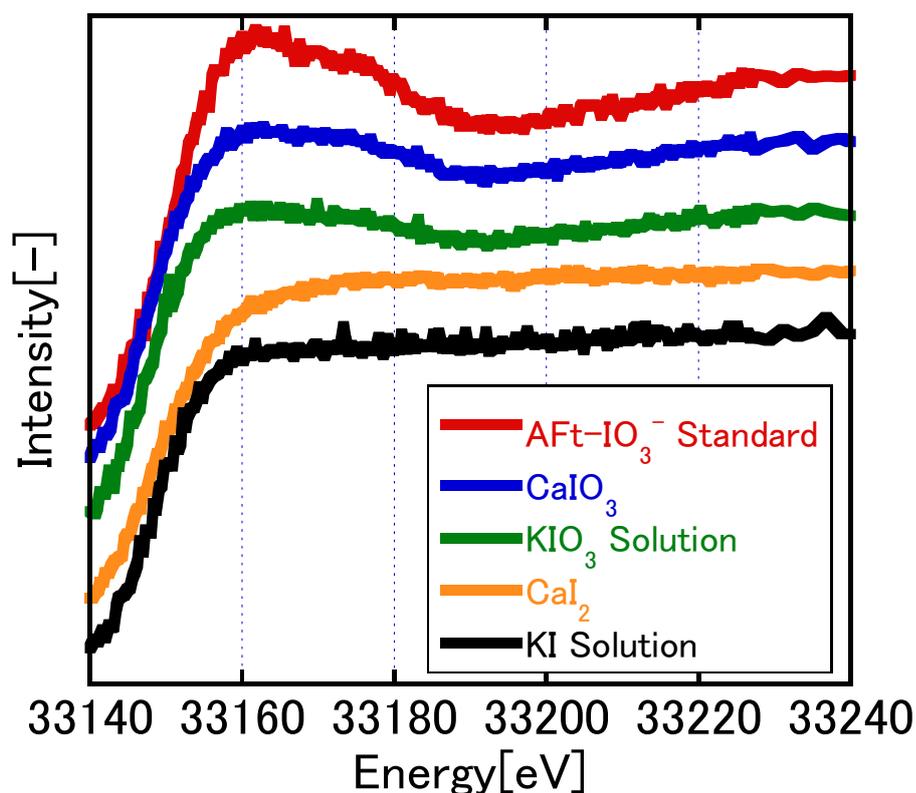


図 12 ヨウ素の K 端 XANES スペクトル

⑥の電気化学的試験後試料（2価鉄イオンを 0.4mmol 供給）のヨウ素の K-edge XANES 測定結果を図 13 に示す。十分な量の 2 価鉄イオンの供給によりヨウ素酸がヨウ素イオンに還元されていることが判る。

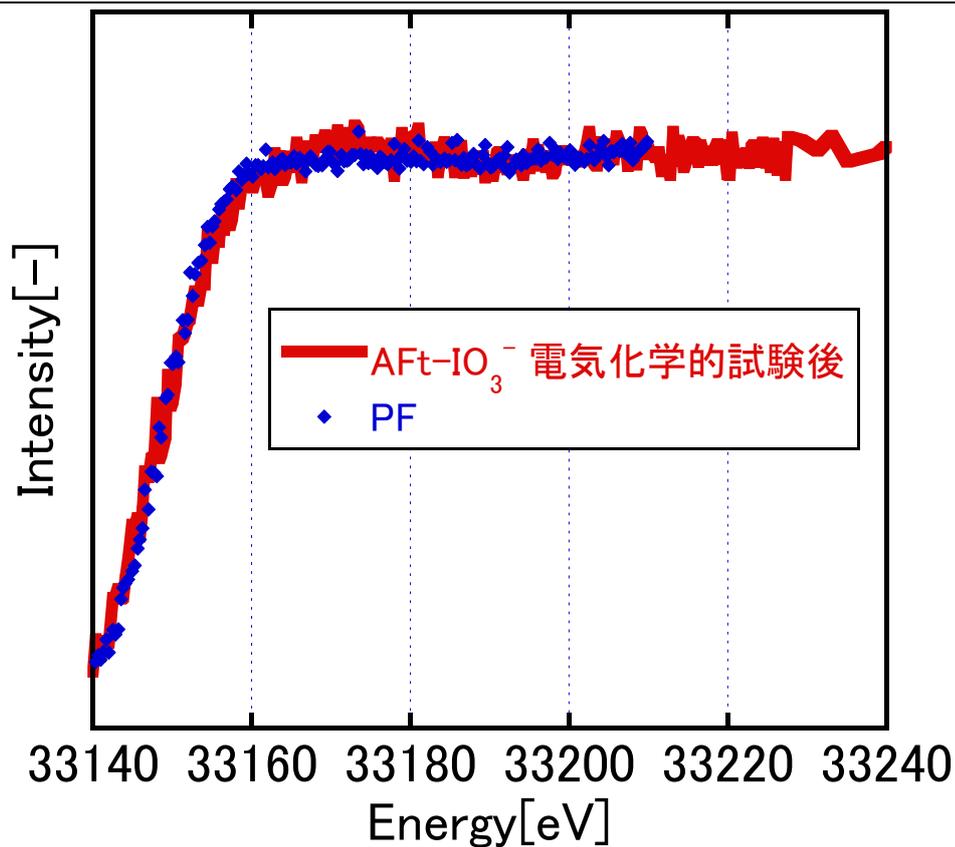


図 13 2 価鉄イオンを供給したエトリンガイト試料の K 端 XANES スペクトル
PF (IO_3^- : I^- = 6 : 94) の合成スペクトル

5. まとめと今後の予定

エトリンガイトからベントナイト試料へのヨウ素の拡散浸出を 2 価鉄イオン共存下の還元条件で試験し、ヨウ素の浸出挙動について調べた。2 価鉄イオンの供給量に応じてエトリンガイト中のヨウ素酸イオンはヨウ素イオンに還元され、還元されたヨウ素イオンはベントナイト中で移動し易くなることが判った。

また、ベントナイト試料中に拡散浸入したヨウ素酸イオンがベントナイト中のカルシウムと結合し、析出物を作ることを確認した。

BL07 を用いたヨウ素の K 端の測定の結果、ヨウ素酸とヨウ素イオンを充分識別可能であった。

6. 論文発表状況・特許状況

「XANES によるセメント中のヨウ素の測定」

出光一哉、秋山大輔、有馬立身、稲垣八穂広、春口佳子、山下雄生、金子昌章
原子力学会 2010 年春の年会 I43 (2010 年 3 月 28 日、茨城大学)

「還元環境下でのエトリンガイト中のヨウ素の化学形変化測定」

松木喜彦、出光一哉、稲垣八穂広、有馬立身、秋山大輔、春口佳子、山下雄生、三倉通孝、金子昌章
原子力学会 2010 年秋の大会 D43 (2010 年 9 月 17 日、北海道大学)

“Migration behavior of iodine in compacted bentonite”, Y. Matsuki, K. Idemitsu, D. Akiyama, Y. Inagaki, T. Arima, Proceedings of Global 2011, Dec.11-14, Makuhari Chiba, Japan.

7. 参考文献

1. Y. S. Shimamoto, Y. Takahashi, Superiority of K-edge XANES over L_{III}-edge XANES in Speciation of Iodine in Natural Soils, ANALYTICAL SCIENCES, vol. 24 (2008) pp.405-409.
2. 太田俊明編, X線吸収分光法—XAFSとその応用—, アイピーシー, 2002.
3. Y. Matsuki, K. Idemitsu, D. Akiyama, Y. Inagaki, T. Arima, Migration behavior of iodine in compacted bentonite, Proceedings of Global 2011, Dec.11-14, Makuhari Chiba, Japan.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

・蛍光 X 線

物質を X 線で照射したときに原子の内殻軌道の電子を励起放出し、この空準位に高い準位の電子が移るときに放射される特性 X 線のこと。

・エトリンガイト

セメント構成鉱物の一つ。針状結晶。硫酸イオン等陰イオンを構造内に取り込んでいる。

・モノサルフェイト

セメント構成鉱物の一つ。板状結晶。硫酸イオン等陰イオンを層構造の間に取り込んでいる。

・ベントナイト

アルミノ珪酸塩粘土鉱物。放射性廃棄物処分において、緩衝材あるいは充填材として用いられる。