

(様式第 5 号)

ベントナイト中の Cu の化学形と移行挙動に関する研究
Study on chemical form and migration behavior of Copper in bentonite

出光一哉、吉田圭祐、稲垣八穂広、有馬立身

Kazuya Ideimtsu, Keisuke Yoshida, Yahohiro Inagaki, Tatsumi Arima

九州大学大学院・工学府・エネルギー量子工学専攻

Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Graduate
school of Engineering, Kyushu university

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

高レベル放射性廃棄物処分のオーバパック候補材である銅のベントナイト粘土中での移動イオンの化学形の測定を蛍光法 XANES で行なった。銅板を陽極酸化させてベントナイト中に侵入させたところ、ベントナイト中では銅は Cu^{2+} として移動していた。一方、銅板表面には、銅酸化物 Cu_2O が検出された。

(English)

XANES measurement of Cu that is a candidate of overpack material for geological disposal of high-level radioactive waste was carried out by fluorescent method to investigate the chemical form of copper migrating into bentonite clay. Copper was diffused into bentonite as Cu^{2+} ion when copper plate was corroded by anodization. On the other hand Cu_2O was detected as corrosion product on the copper plate.

2. 背景と目的

放射性廃棄物の処分に際して、銅金属は廃棄物容器（オーバーパック）材としての利用が考えられている。処分期間が長期にわたるため、腐食および腐食生成物のベントナイト（緩衝材）への影響を調査する必要がある。銅は地下の還元環境では鉄に比べて化学的に安定であり、腐食速度も極めて小さい。そこで、銅金属を電気化学的に陽極酸化させて、ベントナイト中に移行させる実験を実施している。電流量とベントナイトに導入された銅の量から、銅は Cu(II) の形で移動していると考えられるが、実際の化学形についての直接的な証拠はない。本研究では、陽極酸化法でベントナイト中の導入された銅の化学形変化を XANES 解析によって調査する。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

図 1 に本研究グループが開発した電気化学的方法によるベントナイト粘土試料への銅イオンの導入装置を示す。銅のベントナイト試料への導入量は、通電電流と時間から制御可能であり、実際、銅の濃度測定の結果と合わせると、銅は Cu(II) の形で移動していると考えられる。同様の方法

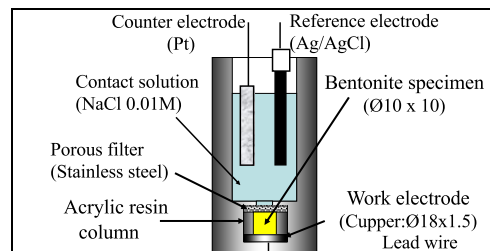


図1 電気化学的方法によるベントナイトへの銅イオンの導入装置

で銅を導入したものを厚さ0.3~0.5 mmにスライスし、測定用の試料とした。

XANESの測定はBL-11を用いて蛍光法で行った。銅K吸収端(8.984 keV)付近(8,920~9,060eV)に対し、Cu K- α (8,047.78 eV)の蛍光をSDD計測器で測定した。

測定にあたっては、標準物質として、Cu金属板、酸化第一銅(Cu₂O)、酸化第二銅(CuO)、硫酸銅・五水和物(CuSO₄·5H₂O)、リン酸銅(Cu₃(PO₄)₂)を準備し、同様に蛍光法によって測定した。

4. 実験結果と考察

図2に標準物質および電気化学的手法によって銅を侵入させたベントナイト試料(F10、F12)中および陽極酸化銅表面のCu K端のXANESスペクトルを示す。各標準試料中のピークは価数の増加と共に高エネルギー側にシフトしている。ベントナイト試料中の銅のスペクトルは他の固体標準とは異なる形をしているが、ピーク位置はCu(II)の位置(8940 eV付近)に一致している。これは、陽極酸化電流と銅侵入量から推定された結果と合致しており、ベントナイト中で銅がCu²⁺イオンとして存在していることを示唆するものである。今回、溶存イオンの標準を測定していなかったため溶存したものと確定はできないので、追加実験の必要がある。

図3に陽極酸化した銅表面の測定結果を示す。図中の(1)は試料銅表面のスペクトル(図2のCuDisk)、(2)は標準の銅(図2のCu)であり、(1)-(2)はその差分スペクトルである。この差分スペクトルは(4)標準のCu₂Oと一致しており、陽極酸化により銅試料表面にCu₂Oが析出したものと思われる。推定される反応は以下のものである。



一旦陽極酸化で生成した2価銅の一部は金属銅と水と反応して酸化第一銅として試料表面に析出したと考えられる。陽極に近い部分のベントナイトの空隙水のpHは5程度に低下(通常は8~9)しており、上記反応によるプロトン生成の影響と考えられる。しかし、炭素鋼を用いた同様な実験で測定されたpHの大幅な低下(密封時は4程度、大気開放後はpH 1以下)に比べると影響は小さい。

5. 今後の課題

銅イオンの標準を測定することでベントナイト中の銅イオンの化学形の確定を行う必要がある。また、今回の実験で、ベントナイト試料(厚さ0.5 mm)では透過法での測定が可能であったことから、透過法による再測定を実施したい。

6. 参考文献

・ Migration Behavior of Copper in Compacted bentonite Using Electromigration Technique, Kazuya Idemitsu, Keisuke Yoshida, Yaohiro Inagaki, Tatsumi Arima, MRS Advances Vol.5 Issue3-4, pp. 141-147, January 2020, Cambridge University Press, DOI: [10.1557/adv.2020.55](https://doi.org/10.1557/adv.2020.55)

・ Migration behavior of plutonium affected by ferrous ion in compacted bentonite by using electrochemical technique., Daisuke Akiyama, Kazuya Idemitsu, Yaohiro Inagaki, Tatsumi Arima, Kenji Konashi, Shinichi Koyama, Proceedings of Materials Research Society Symposium on Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXVII, Vol.1665, pp.79-84, 2014

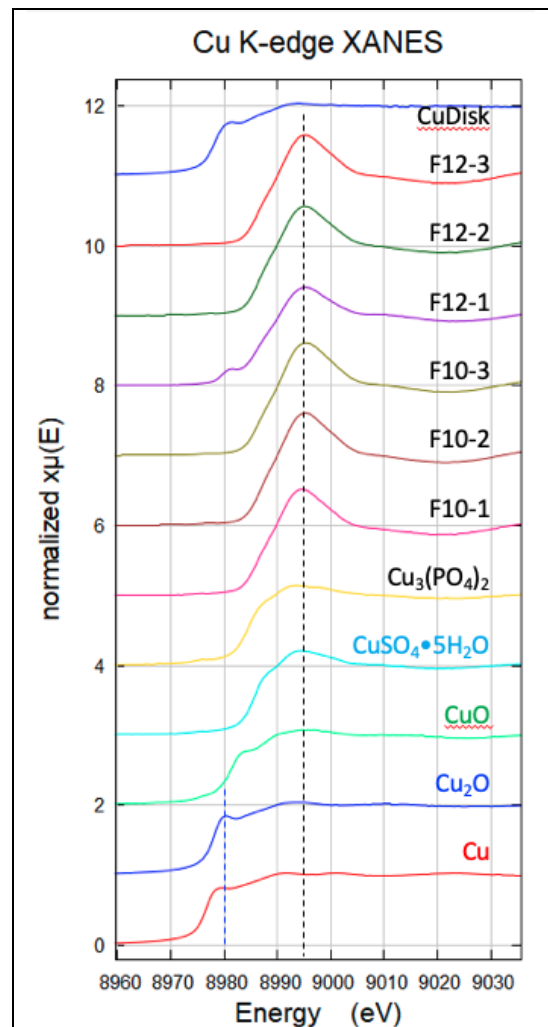


図2 Cu K端 XANESスペクトル (標準およびベントナイト試料中)

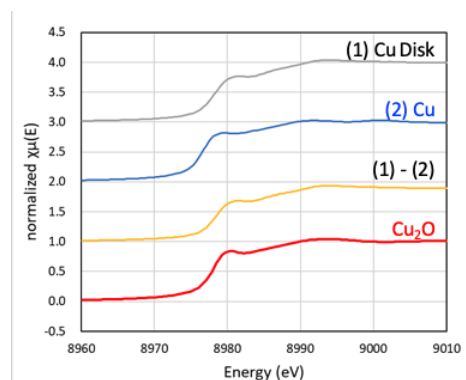


図3 陽極酸化銅試料のXANESスペクトル

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）
なし

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）
Cu、蛍光 XANES、ベントナイト

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期： 2021年 4月）