

(様式第5号)

ベントナイト中の亜セレン酸の2価鉄イオンによる還元と移行挙動に関する研究

Study on reduction by ferrous ion and migration behavior of selenous acid in bentonite

出光一哉、小崎晃、岸本将尚、湯原勝、稲垣八穂広、有馬立身 九州大学
Kazuya Idemitsu, Hikaru Kozaki, Masanao Kishimoto, Masaru Yuhara, Yaohiro Inagaki, Tatsumi Arima Kyushu university

1. 概要

高レベル放射性廃棄物処分に予想される還元環境下におけるベントナイト中のセレンの化学形変化を調査するため、2価鉄による還元環境下においた亜セレン酸を含むベントナイト試料中のセレンの化学形を蛍光法 XANES で調べた。2価鉄共存条件においても本実験条件ではセレンの価数は4価のままであった。

(English)

XANES measurement of Se in bentonite with ferrous ion was carried out by fluorescent method to investigate the chemical form of selenium under a reducing condition estimated in geological disposal of high-level radioactive waste. Obtained chemical state of selenium doped as selenous acid was still Se(IV) at the present experimental condition even ferrous ions existed in the specimen.

2. 背景と目的

放射性廃棄物の中でセレンを含む廃棄物については、主要核種である⁻Se-79の半減期が長く、その固定と廃棄体の安定性が強く求められている。セレンは酸化雰囲気においては、セレン酸(SeO_4^{2-})、亜セレン酸(SeO_3^{2-})のように陰イオンの化学形をとる。これらの化学種は溶解度が高く、岩石等への吸着を起こし難いため、地下水流に乗って速い移動をすることが懸念されている。一方、還元環境においては、単体(Se^0)や鉄との化合物(FeSe)になり、移行が遅延されることが期待されている。本研究では、2価鉄による還元環境下においた亜セレン酸を含むベントナイト試料中のセレンの化学形変化を調べる。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

亜セレン酸を塗布したベントナイトおよび亜セレン酸とベントナイトを混合調整し、電気化学的に還元環境下に置く。この際、還元環境は陽極酸化した2価鉄によりベントナイト粘土中に作られる。2価鉄の供給量は本研究グループが開発した電気化学的方法(図1)により制御が可能であり、亜セレン酸を混合したベントナイトを、この粘土中で保持することにより2価鉄と共存させる。所定の期間(3日、14日)保持した試料(ベントナイト粘土)中のセレンのXAFS測定を行い、セレンの化学形の確認を行った。

また、亜セレン酸と塩化第一鉄溶液を、図2に示す濃度になるよう混合し、沈殿を生成させた。生成した沈殿、および上澄みについてもXAFS測定を行った。

XANESの測定はBL-11を用いて蛍光法で行った。セレンK吸収端(12.652keV)付近(12650~12690eV)に対し、Se K- α (11222.4eV)の蛍光をSDD計測器で測定した。

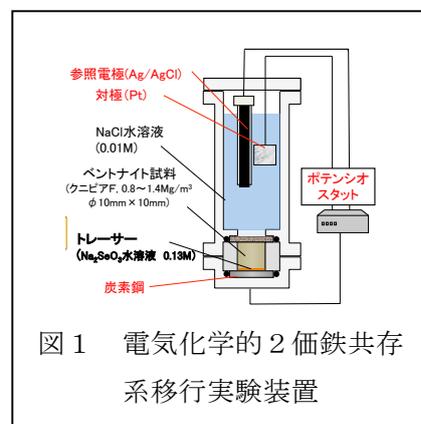


図1 電気化学的2価鉄共存系移行実験装置

測定にあたっては、標準物質として、Se単体粉末、亜セレン酸 (H_2SeO_3)、亜セレン酸ナトリウム (Na_2SeO_3)、セレン酸 (H_2SeO_4)、セレン化鉄 ($FeSe$) の測定も行った。

4. 実験結果と考察

図3に標準物質および電気化学的手法によって2価鉄イオンと共存させたベントナイト試料中のSeのXANESスペクトルを示す。

各標準試料のピークは価数の増加と共に高エネルギー側へとシフトしている。一方、ベントナイト中を移行したセレンのスペクトルはピーク位置が変化せず、いずれもSe(IV)のままであることが判った。

図4に沈殿生成実験での沈殿と上澄み溶液中のSeのXANESスペクトルを示す。沈殿試料はすべて亜セレン酸と同じ位置にピークを持ち、いずれもSe(IV)のままであることが判った。上澄み溶液についても、ほぼ同様の傾向であったが、鉄濃度の高い場合の上澄み液中のセレンはセレン酸に酸化されていた。

よって、2価鉄共存によって亜セレン酸の還元は起きず、水酸化鉄沈殿に吸着しているものと考えられる。

5. 今後の課題

2価鉄共存系でのセレンの化学形変化について、より詳細に調査を行う。特に、ベントナイト中で固定されたセレンについて、再移動の可能性とその際の化学形変化について、長期試験を実施する。

6. 参考文献

RETENTION OF Se(-II) ONTO PYRITE UNDER REDOX POTENTIAL CONDITIONS, Xiaolan Liu, Massoud Fattahi, Gilles Montavon and Bernd Grambow, Workshop Proceedings of Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal, OECD/NEA, La Baule, France 16-19 January 2007, pp.95-104.

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)

Se、蛍光 XANES、鉄共存

9. 研究成果公開について

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期：2013年 7月)

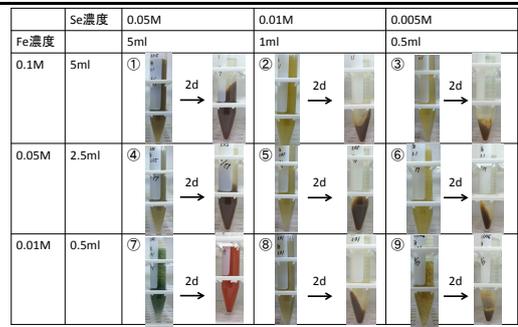


図2 亜セレン酸と塩化第一鉄溶液による沈殿の生成実験

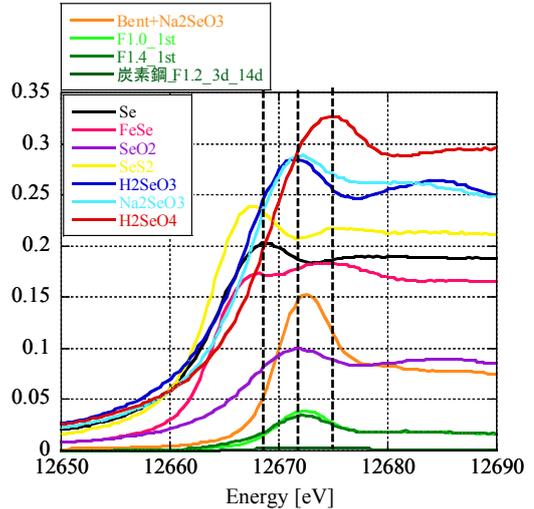


図3 Se K端 XANESスペクトル (標準および2価鉄共存試料中)

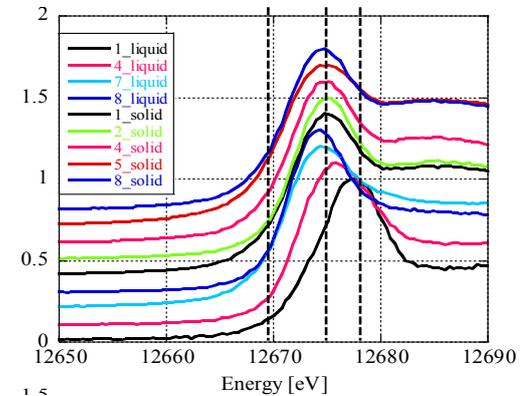


図4 Se K端 XANESスペクトル (沈殿および上澄み)