

(様式第4号)

## 実施課題名 モリブデン酸塩のベントナイト粘土中での還元と拡散 に関する研究

### Study on reduction and diffusion of molybdate in bentonite

著者氏名 出光一哉  
Kazuya Idemitsu

著者所属 九州大学  
kyushu University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

#### 1. 概要

高レベルガラス固化体中にモリブデン酸が生成することがある。モリブデン酸は溶解度が高く、高レベルガラス固化体の放射性物質の閉じ込め性能を劣化させる。今回、処分環境においたモリブデン酸の化学形変化を調べるため、種々のモリブデン化合物の XANES 測定を行った。

#### (English)

Molybdate may occur in high-level waste glass (HLWG). Molybdate has high solubility and will make confinement property of HLWG worse. In this measurement, we measure K-edge XANES spectra of various molybdenite compound to estimate chemical form of molybdenite under reducing condition expected at underground repository.

#### 2. 背景と研究目的：

高レベル放射性廃棄物固化体は再処理の際に発生する放射性廃液をガラスに固化したもので、高い核種保持能力（低い溶解速度）を持つ。一方、高いモリブデン濃度によって生成するモリブデン酸塩は高い溶解度（低い核種保持能力）を持ち、ガラス固化体の性能を劣化させる。モリブデン酸塩を含む高レベル放射性廃棄物が処分された際に、その溶解およびベントナイト中での移行挙動を知ることが重要である。また、地層処分においては、地下が還元環境であるとともに、周囲の容器（炭素鋼）の腐食により、強い還元環境にあると考えられる。このような環境ではモリブデン酸は還元されると考えられ、化学形の変化に伴う溶解度と移行挙動の変化を把握する必要がある。

ガラス固化体中のモリブデン酸塩について注目されたのは、この2年ほどであり、国内はもとより海外においても十分な研究は行われていない。また、本研究グループで行っているベントナイト中での移行実験において、モリブデン酸セシウムの溶解とベントナイト中への浸入量が化学量論比からずれることが判明しており、これがモリブデンの化学形変化によるものである可能性が考えられる。よって、移行実験を行った試料の場所毎のモリブデンの化学形を測定することで、これら化合物の移行挙動に関する知見を得ることが期待される。

現在、青森県六ヶ所村で試験運転中の再処理工場において、作製したガラス固化体の一部にモリブデン酸塩 ( $Cs_2MoO_4$ ) が生成しており、将来この固化体を処分する際に安全評価を行うためのデータ（溶解度、溶解速度、ベントナイト粘土中の拡散速度等）が必要とされる。しかしながら、モリブデン酸塩についての研究は少なく、信頼性の高いデータは少ない。また処分環境で予想される還元環境においてモリブデン酸が還元される可能性があり、その化学形変化に伴い溶解、拡散等の挙動の変化が起きると考えられる。溶解速度、拡散係数の変化等が起きた場合の化学的考察を行うためにも XAFS 等を用いた化学形に関する知見が重要となる。

本研究では、還元環境下においてエトリンガイト中のヨウ素酸の安定性を調査するため、還元環境下においたエトリンガイト試料中のヨウ素の化学形変化を調べた。試料としては、ヨウ素酸を含むエトリンガイト鉱物を電気化学的に還元環境下に1週間置いたものを数種用いた。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

- (1) 測定には、BL07を用いた。
- (2) 蛍光法により試料をペレット化したもののK-edge XANES (Mo 20.0002keV) 測定を行った。
- (3) 蛍光分析の際にはエネルギー分解能の高いシリコンドリフト検出器を用いた。
- (4) 試料として表に示す種々のモリブデン化合物を用いた。

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
モリブデン酸塩 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	ビニール封入	粉末 約 10g	危険性 分類基準 なし 取扱時マスク着用	測定
モリブデン酸塩 K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	ビニール封入	粉末 約 10g	危険性 吸引時有害 取扱時マスク着用	測定
モリブデン酸塩 Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	ビニール封入	粉末 約 10g	データなし K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> と同じと 推定 取扱時マスク着用	測定
Mo 金属	ビニール封入	粉末 約 10g	危険性 吸引時有害 取扱時マスク着用	測定
モリブデン酸化物 MoO <sub>3</sub>	ビニール封入	粉末 約 10g	危険性 吸引時有害 取扱時マスク着用	測定
モリブデン酸塩 とベントナイト混合物	ビニール封入	粉末 約 10g	データなし K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> と同じと 推定 取扱時マスク着用	測定

### 4. 実験結果と考察

モリブデンの蛍光 X 線は下表に示すようなエネルギーで近くに妨害はない。

表 1 蛍光 X 線エネルギー(keV)

Mo	
K <sub>α1</sub>	17.4793
K <sub>α2</sub>	17.3743
K <sub>β1</sub>	19.6083

#### (1) 標準試料 (金属、二酸化物、三酸化物)

標準試料として価数の異なるモリブデン試料を用いた。金属モリブデン (価数 0)、二酸化モリブデン (価数 4+)、三酸化モリブデン (価数 6+) の XANES スペクトルを図 1 に示す。

金属モリブデンのスペクトルは金属特有の起伏の少ないスペクトルを示している。二酸化モリブデンのスペクトルは吸収端付近に少し広めのピークを持つ。三酸化モリブデンは過酸化物特有のプリエッジピークを持っている。このように、価数の異なるモリブデンは比較的容易に区別することが可能である。

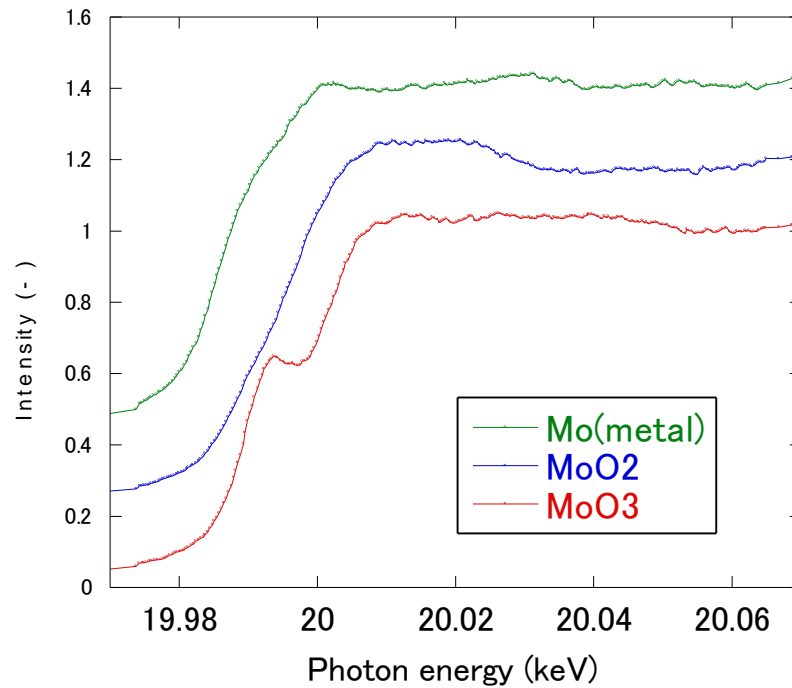


図1 金属モリブデン (価数 0)、二酸化モリブデン (価数 4+)、三酸化モリブデン (価数 6+) の XANES スペクトル

(2) 標準試料 (モリブデン酸カリウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸セシウム)

標準として陽イオンとしてのアルカリ金属が異なるモリブデン酸塩 3 種を用いた。それらの XANES スペクトルを図 2 に示す。

プリエッジのピークはどれも共通しており、三酸化モリブデンとほぼ同じ位置でより鋭く表れている。20keV 以上では、カリウム塩は幅広いピーク (20.00~20.05keV) を示しているのに対し、ナトリウムでは二つのピーク (20.01keV、20.03keV) に分裂、セシウムでは三つのピーク (20.01keV、20.02keV、20.04keV) に見える。20keV 以上の部分のスペクトルはモリブデン酸と結合しているアルカリ金属の種類の違いによるものと思われる。

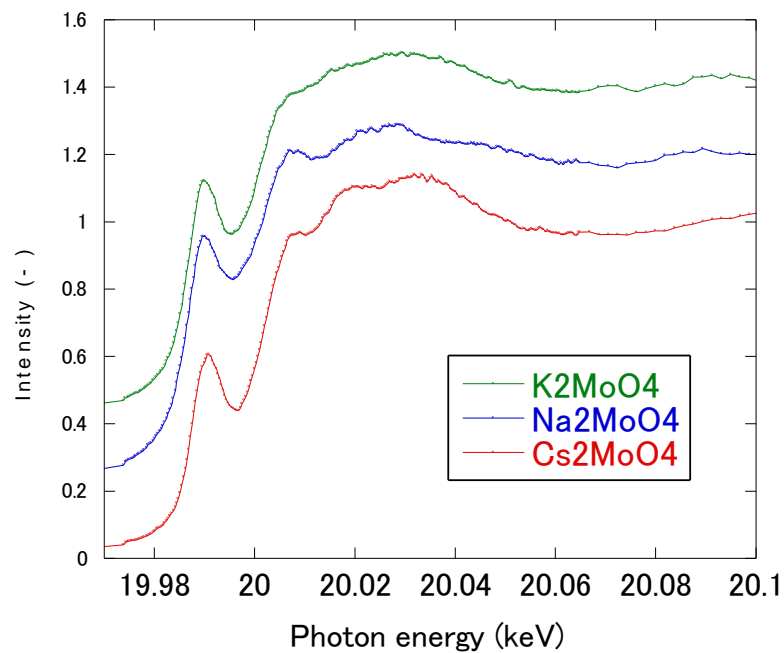


図2 モリブデン酸カリウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸セシウムの XANES スペクトル

### (3) 拡散試験片

圧密し 0.01MNaCl 溶液で飽和膨潤したベントナイト (クニピア F、乾燥密度 1.4Mg/m<sup>3</sup>、直径 10mm、高さ 10mm) の一面にモリブデン酸セシウム 70mg をほぼ均一に塗布し、20 $\mu$ L の水を添加し、7 日間保持した。その試料を約 1mm 間隔でスライスした。本試験ではその第一スライス片の表面 (モリブデン酸セシウムを接触させた面) とその裏側に放射光を当て、蛍光を測定した。

測定された試料中のモリブデンの XANES スペクトルを図 3 に示す。得られた二つのスペクトルはほぼ一致しており、拡散したモリブデンの化学形は同じと思われる。スペクトルの形からモリブデン酸イオンであると思われる (プリエッジピークの位置と大きさから: 図 4 に拡大図を示す)。20keV 以上の部分の形はセシウム塩に似ているがピークの分裂が不明確である。

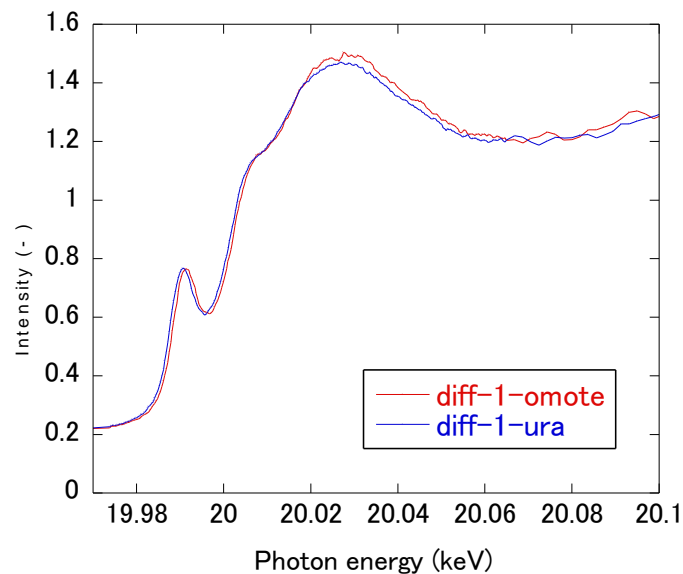


図 3 モリブデン酸セシウムを拡散させたベントナイト片中のモリブデンの XANES スペクトル  
diff-1-omote: モリブデン酸セシウムを接触させた面  
diff-1-ura: モリブデン酸セシウムを接触させた面から約 1mm の位置

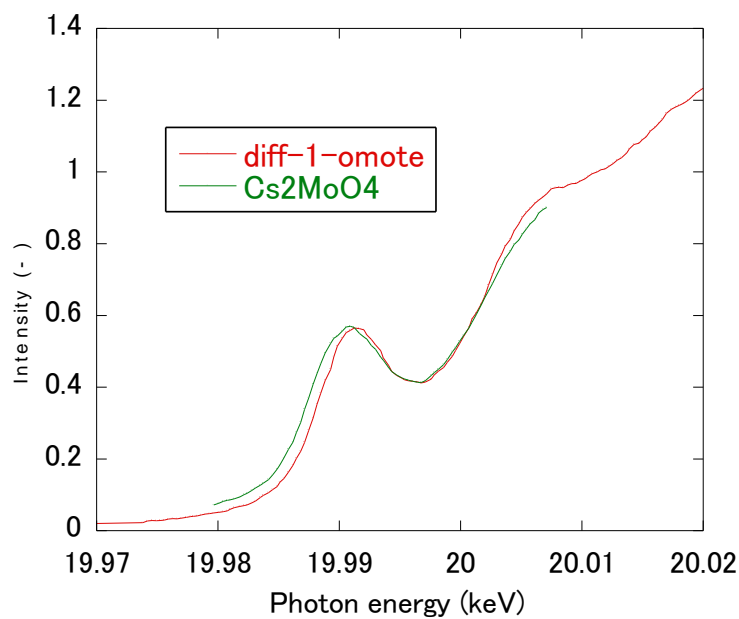


図 4 モリブデン酸セシウムを拡散させたベントナイト片中和モリブデン酸セシウム試料中のモリブデンの XANES スペクトルの比較

#### (4) 電気泳動試験片

圧密し 0.01MNaCl 溶液で飽和膨潤したベントナイト (クニピア F、乾燥密度 1.4Mg/m<sup>3</sup>、直径 10mm、高さ 10mm) の一面にモリブデン酸セシウム 70mg と 20 $\mu$ L の水をほぼ均一に塗布し、その面に鉄片 (炭素鋼、直径 18mm、高さ 3mm) を接触させた。この鉄片とベントナイト試料上部の溶液中に設置した標準電極 (Ag/AgCl) との間に+300mV の電位をかけ、鉄片と陰極 (Pt 板) との間に電流を 4 日間流した。通電後その試料を約 1mm 間隔でスライスした。本試験ではその第一スライス片の表面 (モリブデン酸セシウムを接触させた面) とその裏側および第二スライス片の表面 (第一スライス片裏面と切り分けた面) に放射光を当て、蛍光を測定した。なお、第一スライス片 (表面) に白く変色した部分 (写真 1 : 上の部分 1mm $\times$ 1mm 程度) があつたのでその部分についてもビームを絞って測定を行なつた。



写真 1 第一スライス片

上部分に 1mm $\times$ 1mm 程度の白く変色した部分がある (赤丸内)

測定された試料中のモリブデンの XANES スペクトルを図 5 に示す。得られたスペクトルは第一スライスの表面を除きほぼ一致しており、拡散したモリブデンの化学形は拡散試験のものと同じモリブデン酸イオンと思われる。20keV 以上の部分の形はセシウム塩に似ているがピークの分裂が拡散試験の試料と同様に不明確である。

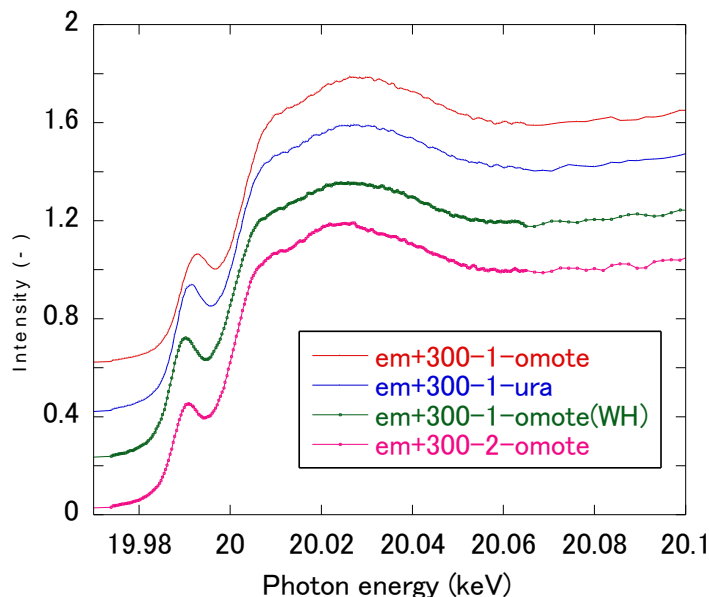


図 5 モリブデン酸セシウムを電気泳動させたベントナイト片中のモリブデンの XANES スペクトル

第一スライスの表面のプリエッジピークは他の試料と比べて低くモリブデン酸が部分的に還元されている可能性を示している (図 6 に拡大図を示す)。写真 1 の黒い部分には鉄イオンが含まれており、この部分のモリブデンが鉄イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ) により還元された可能性がある。一方、白く変色した部分 (図中の凡例 : em+300-omote(WH)) はモリブデン酸塩または三酸化モリブデンに近いスペクトル (プリエッジ部) を示している。

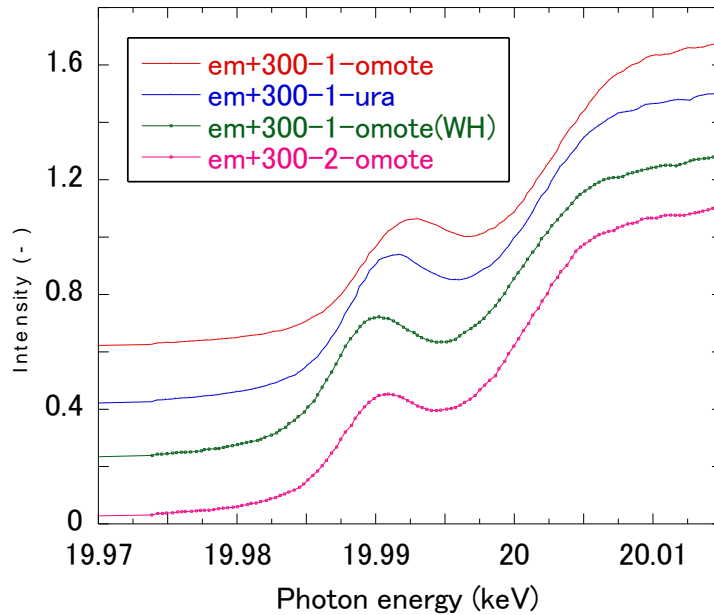


図6 モリブデン酸セシウムを電気泳動させたベントナイト片中のモリブデンの XANES スペクトル  
プリエッジ部分の拡大図

一連の測定によって、ベントナイト中に拡散浸入しているモリブデンの化学形はモリブデン酸（イオン）と考えられる。電気泳動試験による鉄イオン共存系での試験では、鉄電極近傍でモリブデンの化学形の変化（還元）が起こっているものと考えられる。

#### 5. 今後の課題：

ベントナイト中に拡散浸入したモリブデンはモリブデン酸と考えられるが、その化学的安定性（時間変化）を確認することが必要と考える。

電気泳動試験において、モリブデン酸の一部が変化（還元）されていると考えられる、その化学形の推定と、化学形による移動挙動の変化について調査する必要がある。このためには、ベントナイト中のモリブデンの化学形毎の半定量分析を行なう必要がある。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

なし

#### 7. 参考文献

1. J. Wan, G.E. Thompson, T.K. Ng, K.Q. Lu and C.J.E. Smith, XANES Study of Ce and Mo Containing Conversion Coatings on Aluminium, J.Phys IV France 7 (1997) pp.C2-1183-C2-1184.
2. F. Rocca, A. Kuzmin, P. Mustarelli, C. Tomasi, A. Magistris, XANES and EXAFS at Mo K-edge in  $(AgI)_{1-x}(Ag_2MoO_4)_x$  glasses and crystals, Solid State Ionics 121 (1999) pp.189-192.

#### 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。

・高レベル放射性ガラス固化体

使用済み核燃料を再処理した際に発生する高濃度の放射性物質をホウケイ酸ガラスに固化したもの。

・イエローフェイス

ガラス固化体中に生成することのある結晶質の物質。主成分はモリブデン酸セシウムで、水溶性であるため、放射性物質の閉じ込め性能を劣化させる。