

(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

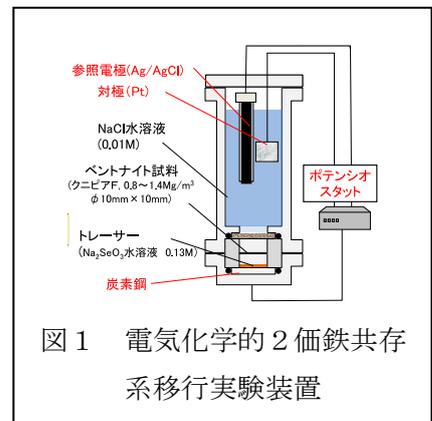
放射性廃棄物の中でセレンを含む廃棄物については、主要核種である<sup>-</sup>Se-79の半減期が長く、その固定と廃棄体の安定性が強く求められている。セレンは酸化雰囲気においては、セレン酸( $\text{SeO}_4^{2-}$ )、亜セレン酸( $\text{SeO}_3^{2-}$ )のように陰イオンの化学形をとる。これらの化学種は溶解度が高く、岩石等への吸着を起こし難いため、地下水流に乗って速い移動をすることが懸念されている。一方、還元環境においては、単体( $\text{Se}^0$ )や鉄との化合物( $\text{FeSe}$ )になり、移行が遅延されることが期待されている。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還元反応を加速する。所定の時間2価鉄量で保持した試料(ベントナイト粘土)中のセレンのXAFS測定を行い、セレン化学形の確認を行う。

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- $\alpha$  (11222.4eV)の蛍光をSDD計測器で測定した。

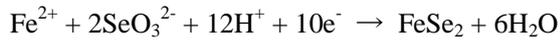
測定にあたっては、標準物質として、Se単体粉末、亜セレン酸( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ )、亜セレン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ )、亜セレン酸カリウム( $\text{K}_2\text{SeO}_3$ )、セレン酸( $\text{H}_2\text{SeO}_4$ )の測定も行った。



#### 4. 実験結果と考察

図2に測定した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（通電1日から3日）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。

別途実施した移行実験において鉄共存系ではセレンの移行は遅延され、明らかに鉄の存在により固定（あるいは析出）が起こっているように思われた。当初、亜セレン酸と2価鉄イオンが下記反応をすると思われた。



しかしながら本XANES測定においては、Seの原子価は4価のままと考えられ、上記還元析出反応ではない固定が起こっている可能性がある。

別途行った実験において、2価鉄イオン溶液と亜セレン酸溶液を混合した際、褐色の沈殿が生成した。この沈殿の化学形についても今後調査が必要である。

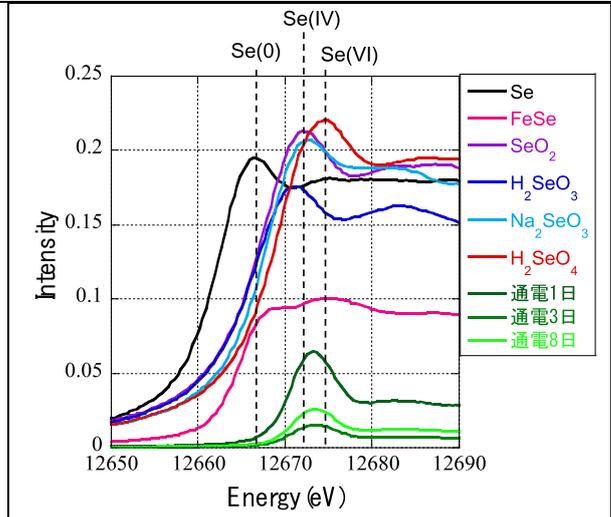


図2 Se K端 XANESスペクトル

#### 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、2価鉄イオン溶液と亜セレン酸溶液を混合した際に生成した褐色の沈殿中のSeの価数とそのXANESスペクトルについて調査すると共に、セレン化鉄の標準物質の調整と測定、ベントナイト中のセレンの化学形変化についてもより詳細な検討を行う。

#### 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 5月）