

地層処分模擬環境下でのセレンの溶解度に関する実験的研究

(研究報告)

1999年11月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転写する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33  
核燃料サイクル開発機構 東海事業所  
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :  
Technical Information Section,  
Administration Division,  
Tokai Works,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
1999

地層処分模擬環境下でのセレンの溶解度に関する実験的研究  
( 研 究 報 告 )

立川博一\*1、北尾秀夫\*1、桂井清道\*2、柳沢一郎\*3、  
柴田雅博\*4、陶山忠宏\*5、油井三和\*4

要 旨

高レベル放射性廃棄物処分の核種移行評価では、Se-79 が重要な核種の一つとなっている。しかしながら、Se の溶解度および溶解度制限固相に関しては、不明な点が多い状況にある。そこで、処分場環境を考慮して、還元雰囲気、Fe、ベントナイト、黄鉄鉱等を共存させた条件で、過飽和側からの Se の溶解度実験を行った。また、その際の沈殿固相についても評価を行い、処分環境における溶解度制限固相に関する考察を行った。

その結果、60℃において、Fe(II)溶液、Se 溶液を混合した系においては、Se 含有固相として、FeSe<sub>2</sub>(Ferroselite)および Se(cr. 六方晶系)が認められた。また、S(-II)を添加した系においては、SeS が認められた。ベントナイト共存および黄鉄鉱共存系で Se 溶解度を求めたところ、中性域で 10<sup>-8</sup>mol/l となり、pH9 では、10<sup>-6</sup>mol/l となった。黄鉄鉱共存系での試験における、Se 含有固相は Se(cr. 六方晶系)を主として、一部 FeSe<sub>2</sub> も確認された。また、浸漬した黄鉄鉱表層部には、Auger 分析により Fe(S,Se)固溶体生成の可能性も示唆された。

さらに、試験温度を 60℃から 80℃に上げ、Se 含有固相の変遷を確認する試験を試みた。その結果、沈殿固相は、Se(cr. 六方晶系)から FeSe<sub>2</sub> および FeSe の Fe-Se 系固相へ変遷することが確認され、これにともなって、液相 Se 濃度は、経時的に減少し、3 カ月後には、ICP-MS の検出下限 (4x10<sup>-9</sup> mol/l) 以下となるケースがあった。このことから、長期の地層処分環境条件においては、熱力学的に最も安定な FeSe<sub>2</sub>(Ferroselite)が溶解度変遷固相となる可能性が示唆された。

なお、一連の実験環境での硫酸塩還元細菌(SRB)の存在の可能性を調べ、SRB は存在していないことを確認した。

---

\*1: ニュークリア・デベロップメント株式会社 大宮研究部

\*2: 三菱重工業株式会社原子力事業本部原子力技術センター新型炉・燃料サイクル技術部

\*3: 三菱重工業株式会社神戸造船所原子力プラント技術部

\*4: 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

\*5: 検査開発株式会社

**Experimental study on the solubility of selenium under simulated disposal conditions**

Hirokazu Tachikawa<sup>\*1</sup>, Hideo Kitao<sup>\*1</sup>, Kiyomichi Katsurai<sup>\*2</sup>, Ichiro Yanagisawa<sup>\*3</sup>,  
Masahiro Shibata<sup>\*4</sup>, Tadahiro Suyama<sup>\*5</sup>, Mikazu Yui<sup>\*4</sup>

## Abstract

In an evaluation of high level waste (HLW) repository performance, Se-79 is one of important elements to be analyzed. Selenium solubility and solubility limiting solid phase is not clear. Then, we performed solubility measurement tests from over saturation direction under reducing conditions considering the repository conditions in deep underground. In some cases, bentonite (Kunigel V1) or pyrite coexisted in the experimental system to simulate the repository conditions. Se bearing solids were determined by XRD analysis, and solubility limiting solid phase was discussed. FeSe<sub>2</sub>(Ferroselite) and Se(hexagonal) were identified in the simple condition test, in which Fe(II) solution and Se solution were mixed. SeS was also identified when S(-II) solution was added. The Se concentrations in aqueous phase were approximately 10<sup>-8</sup>mol/l at neutral pH and approximately 10<sup>-6</sup> mol/l at pH9 in the bentonite coexisting tests and pyrite coexisting tests. The solid phases identified in the pyrite coexisting tests were mainly Se(hexagonal) and FeSe<sub>2</sub>(Ferroselite) in one of the samples. Further, the possibility of Fe(S,Se) solid solution formation was presumed on the pyrite surface dipping in the test solutions. In addition, we performed another selenium solubility measurement to accelerate the transformation of Se bearing solid phase at elevated temperature (80°C). The concentration of Se decreases with time and reached to the detection limit of ICP-MS (4x10<sup>-9</sup> mol/l) in 3 months. At first, Se(hexagonal) is dominant in the precipitation, however this solid phase was gradually transformed to Fe-Se solids (FeSe, FeSe<sub>2</sub>) with time. Therefore it is strongly suggested that FeSe<sub>2</sub> which is the thermodynamically most stable phase will be a solubility limiting solid phase under repository conditions in long term. As the experimental system was confirmed as sulfate reducing bacteria free, it should be noted that whole observed reactions are abiotically possible in the experimental duration.

---

\*1 : Nuclear Development Corporation, Omiya Research and Development Division

\*2 : Mitsubishi Heavy Industry,LTD.Nuclear Energy Systems Engineering Center.

\*3 : Mitsubishi Heavy Industry,LTD. Kobe ship yard and Machinery Works

\*4 : Japan Nuclear cycle Development Institute, Tokai Works, Waste Isolation and Research Division

\*5 : Inspection Development Company Ltd.

## 目 次

1. はじめに.....	1
2. Fe-Se 系固相溶解度試験.....	2
2.1 試験溶液の調製.....	2
2.1.1 調製操作.....	2
2.1.2 溶解状況.....	2
2.1.3 原液濃度.....	2
2.2 溶解度測定試験.....	2
2.2.1 試験操作.....	3
2.2.2 試験結果および考察.....	4
3. ベントナイト共存系での Se 溶解度測定試験.....	26
3.1 試験操作.....	26
3.2 試験結果・考察.....	27
3.2.1 ベントナイト浸出液液性.....	27
3.2.2 固相.....	27
3.2.3 液相.....	28
3.2.4 熱力学的考察.....	29
4. 黄鉄鉱共存系での Se 溶解度測定試験.....	51
4.1 Se 原液の調製.....	51
4.2 試験操作.....	51
4.3 結果および考察.....	52
4.3.1 固相.....	52
4.3.2 液相.....	54
5. Se の溶解度制限固相に関する実験的研究.....	73
5.1 試験操作.....	73
5.2 結果および考察.....	74
5.2.1 硫酸塩還元菌の確認.....	74
5.2.2 液相中の Se 濃度および Fe 濃度について.....	75
5.2.3 Fe-Se 固相について.....	76
6. 全試験結果の評価および提言.....	103
6.1 全試験結果の評価.....	103
6.2 今後の試験に関する提言.....	103
7. まとめ.....	107
謝辞.....	108
参考文献.....	108

## 表 目 次

表 2.1.3 原液組成.....	6
表 2.2 Fe-Se 系溶解試験条件.....	7
表 2.2.2-1 Fe-Se 溶解度試験結果.....	8
表 2.2.2-2 Se の液相への残留率.....	9
表 3.2.1-1 ベントナイト浸漬液元素組成.....	31
表 3.2.1-2 pH 調整による Na, Cl 積算濃度.....	31
表 3.2.3-1 ベントナイト共存系 Se 溶解度試験結果.....	32
表 3.2.3-2 試験溶液の pH, Eh.....	32
表 3.2.4-1 Se 系における飽和指数計算結果.....	33
表 3.2.4-2 Fe-Se 系における飽和指数計算結果.....	33
表 4.1 Se 単体の溶解度試験結果.....	55
表 4.2 黄鉄鉱共存系試料試験条件.....	55
表 4.3.2-1 試験結果.....	56
表 4.3.2-2 pH 調整による Na, Cl 積算濃度.....	56
表 4.3.2-3 試験溶液の pH, Eh.....	57
表 5.1 試験条件.....	78
表 5.2.2-1 試験結果(ケース 1: 初期 Fe, Se 濃度=1E-5mol/l).....	79
表 5.2.2-2 試験結果(ケース 2: 初期 Fe, Se 濃度=1E-2mol/l).....	79
表 5.2.3-1 Se 固相.....	80
表 5.2.3-2 試料溶液中の Si 濃度.....	80

## 図 目 次

図 2.1.1 Fe-Se 原液調整フロー.....	10
図 2.1.1 FeSe <sub>2</sub> 試薬と沈殿固相の XRD スペクトル.....	11
図 2.2.1 試験フロー.....	12
図 2.2.2-1 XRD スペクトル(Fe-Se 系, 試験 No.1-1(1)).....	13
図 2.2.2-2 XRD スペクトル(Fe-Se 系, 試験 No.1-2(1)).....	14
図 2.2.2-3 XRD スペクトル(Fe-Se 系, 試験 No.1-3(1)).....	15
図 2.2.2-4 XRD スペクトル(Fe-Se-S 系, 試験 No.2-1-1(1)).....	16
図 2.2.2-5 XRD スペクトル(Fe-Se-S 系, 試験 No.2-1-2(1)).....	17
図 2.2.2-6 XRD スペクトル(Fe-Se-S 系, 試験 No.2-1-3(1)).....	18
図 2.2.2-7 XRD スペクトル(Fe-Se-S 系, 試験 No.2-2-1(1)).....	19

図 2.2.2-8	XRD スペクトル(Fe-Se-S 系, 試験 No.2-2-2(1))	20
図 2.2.2-9	XRD スペクトル(Fe-Se-S 系, 試験 No.2-2-3(1))	21
図 2.2.2-10	XRD スペクトル(Fe-Se-S 系, 試験 No.2-2-3(2))	22
図 2.2.2-11	初期 Se 濃度と試験後の液相中 Se の残留率	23
図 3.1-1	ベントナイト共存系 Se 系 Se 溶解度測定試験	34
図 3.1-2	ベントナイト共存系 Fe-Se 系 Se 溶解度測定試験	35
図 3.2.2-1	XRD スペクトル(Se 系, pH7-A, 1 ヶ月試料上層部分)	36
図 3.2.2-2	XRD スペクトル(Se 系, pH7-A, 1 ヶ月試料下層部分)	37
図 3.2.2-3	XRD スペクトル(Se 系, pH9-A, 1 ヶ月試料)	38
図 3.2.2-4	XRD スペクトル(Fe-Se 系, pH7-A, 1 ヶ月試料)	39
図 3.2.2-5	XRD スペクトル(Fe-Se 系, pH9-A, 1 ヶ月試料)	40
図 3.2.2-6	XRD スペクトル(Fe-Se 系, pH7-A, 2 ヶ月試料)	41
図 3.2.2-7	XRD スペクトル(Se 系, pH9-A, 2 ヶ月試料)	42
図 3.2.2-8	XRD スペクトル(Se 系, pH9-A, 3 ヶ月試料)	43
図 3.2.2-9	XRD スペクトル(Fe-Se 系, pH7-A, 3 ヶ月試料)	44
図 3.2.2-10	SEM/EDS 分析結果(Se 系 : pH9, 3 ヶ月試料)	45
図 3.2.2-11	SEM/EDS 分析結果(Se 系 : pH9, 3 ヶ月 : 剥ぎ取り後)	46
図 3.2.2-12	SEM/EDS 分析結果(Se 系 : pH9, 3 ヶ月 : 剥ぎ取った粉末)	46
図 3.2.2-13	SIMS 分析結果(Se 系 : pH9, 3 ヶ月 : 剥ぎ取り後)	47
図 3.2.2-14	SEM/EDS 分析結果(Fe-Se 系 : pH7, 3 ヶ月試料)	48
図 3.2.3	ベントナイト共存系 Se 溶解度試験結果	49
図 4.2-1	黄鉄鉱試料調製フロー	58
図 4.2-2	試験フロー	59
図 4.3.1-1	XRD スペクトル(Se: $10^{-5}$ mol/l, pH8, 1 ヶ月)	60
図 4.3.1-2	XRD スペクトル(Se: $10^{-3}$ mol/l, pH8, 1 ヶ月)	61
図 4.3.1-3	XRD スペクトル(Se: $10^{-5}$ mol/l, pH10, 1 ヶ月試料)	62
図 4.3.1-4	XRD スペクトル(Se: $10^{-3}$ mol/l, pH10, 1 ヶ月試料)	63
図 4.3.1-5	XRD スペクトル(Se: $10^{-5}$ mol/l, pH8, 3 ヶ月試料)	64
図 4.3.1-6	XRD スペクトル(Se: $10^{-3}$ mol/l, pH8, 3 ヶ月試料)	65
図 4.3.1-7	SEM/EDS 分析結果(Se: $10^{-3}$ mol/l, pH8, 3 ヶ月試料析出物)	66
図 4.3.1-8	SEM/EDS 分析結果(Se: $10^{-3}$ mol/l, pH8, 3 ヶ月試料下地)	66
図 4.3.1-9	Auger 分析結果(Se: $10^{-3}$ mol/l, pH8, 3 ヶ月試料)	67
図 4.3.1-10	SEM/EDS 分析結果(Se: $10^{-3}$ mol/l, pH10, 3 ヶ月試料)	68
図 4.3.2	黄鉄鉱共存系試料試験結果	69
図 5.1	試験フロー	81
図 5.2.2-1	液相 Se 濃度の経時変化	82

図 5.2.2-2	液相 Se 濃度の pH.....	83
図 5.2.3-1	XRD スペクトル(ケース 2: pH5 1ヶ月(1)).....	84
図 5.2.3-2	XRD スペクトル(ケース 2: pH5 1ヶ月(2)).....	85
図 5.2.3-3	XRD スペクトル(ケース 2: pH7 1ヶ月(1)).....	86
図 5.2.3-4	XRD スペクトル(ケース 2: pH7 1ヶ月(2)).....	87
図 5.2.3-5	XRD スペクトル(ケース 2: pH5 2ヶ月(1)).....	88
図 5.2.3-6	XRD スペクトル(ケース 2: pH5 2ヶ月(2)).....	89
図 5.2.3-7	XRD スペクトル(ケース 2: pH7 2ヶ月(1)).....	90
図 5.2.3-8	XRD スペクトル(ケース 2: pH7 2ヶ月(2)).....	91
図 5.2.3-9	XRD スペクトル(ケース 2: pH5 3ヶ月(1)).....	92
図 5.2.3-10	XRD スペクトル(ケース 2: pH5 3ヶ月(2)).....	93
図 5.2.3-11	XRD スペクトル(ケース 2: pH7 3ヶ月(1)).....	94
図 5.2.3-12	XRD スペクトル(ケース 2: pH7 3ヶ月(2)).....	95
図 5.2.3-13	XRD スペクトルの経時変化(ケース 2-1:pH5).....	96
図 5.2.3-14	XRD スペクトルの経時変化(ケース 2-2:pH5).....	97
図 5.2.3-15	XRD スペクトルの経時変化(ケース 2-3:pH7).....	98
図 5.2.3-16	XRD スペクトルの経時変化(ケース 2-4:pH7).....	99
図 6.1	試験結果の比較.....	106

## 写真 目次

写真 2.1.2	Fe-Se 原液外観.....	24
写真 2.1.2-1	Fe-Se-S 沈殿固相.....	25
写真 2.1.2-2	Fe(OH) <sub>2</sub> 沈殿固相.....	25
写真 3.2.2-1	ベントナイト共存系 Se 系試料外観.....	50
写真 3.2.2-2	ベントナイト共存系 Fe-Se 系試料外観.....	50
写真 4.1-1	Se 単体の NaOH への溶解(室温).....	70
写真 4.1-2	Se 単体の NaOH への溶解(70℃).....	70
写真 4.3.1-1	初期 Se 固相.....	71
写真 4.3.1-2	サンプリング時試料外観(Se=1×10 <sup>-3</sup> mol/l).....	72
写真 4.3.1-3	サンプリング時試料外観(Se=1×10 <sup>-5</sup> mol/l).....	72
写真 5.2.1-1	超純水中の硫酸塩還元菌培養結果.....	100
写真 5.2.1-2	浸漬試料の硫酸塩還元菌培養結果.....	101
写真 5.2.2	ケース 1, 2 試料外観(3ヶ月).....	102

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、Se-79(半減期： $6.5 \times 10^4$ 年<sup>\*)</sup>)は、評価対象核種の一つとして挙げられている。溶存 Se は、陰イオンで存在するため人工バリア/天然バリア材に対する吸着性が低い。さらに、処分環境中での Se の挙動に関しては、それほど多くの知見が得られていないのが現状である。従って、高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価においては、Se の挙動について確認する必要がある。そこで、本研究では、Se の溶解度と溶解度制限固相について明らかにすることを目的に、実験的な検討を試みた。

処分場環境下では、オーバーパックの炭素鋼由来の Fe およびベントナイト中のパイライト由来の S が存在する。ガラス固化体から浸出した Se は、これら Fe および S と反応し固相を生成することが考えられる。従って、このような共存イオンや固相の影響を考慮した溶解度、およびその溶解度の制限固相に関する知見が必要である。本研究では、まず、Fe-Se 固相について基礎的実験を行い、可能性のある固相を確認した。また、ベントナイト共存条件および黄鉄鉱共存系での Se の溶解度について、実験的に検討した。

また、黄鉄鉱共存系の試験では、Se の  $\text{FeS}_2$ (Pyrite)への取り込みを調べた。これは、固溶体生成を確認するための試験であり、液相、沈殿固相および  $\text{FeS}_2$ (Pyrite)固相表層について着目した。

さらに、Fe-Se の単純系で Se の溶解度測定試験を行い、固相と液相の平衡状態を把握し溶解度制限固相とその溶解度を実験的に検討した。

---

<sup>\*)</sup> 最近の研究 (たとえば, Li et al., 1997) では、より長い半減期 ( $1.13 \pm 0.17 \times 10^6$ ) であることが示差されている。

## 2. Fe-Se 系固相溶解度試験

ガラス固化体から浸出した Se は、酸化数の高い  $\text{SeO}_3^{2-}$  で溶出するが還元雰囲気条件により還元される。一方、Se 溶出環境では、オーバパックの炭素鋼由来の Fe およびベントナイト中のパイライト由来の S が存在する。本試験では、過飽和側からの溶解度試験を行い、液相 Se 濃度を定量し、さらに沈殿中の Se 含有固相の同定を行うことで、溶出/還元された Se(-II)が、共存する Fe(II)および S(-II)とどのような固相を生じ、溶液中の濃度を制限するののかについて、検討するものである。試験方法は、既往の方法<sup>1)</sup>に従った。

### 2.1 試験溶液の調製

#### 2.1.1 調製操作

Fe-Se 原液については、既往の試験操作に従い、 $\text{FeSe}_2$  試薬(添川理化学製)を脱気 1N-NaOH に溶解させた溶液を用いた。調製フローを図 2.1.1 に示す。 $\text{FeSe}_2$  を 5g とり、1N-NaOH(200ml)に添加した。還元性を維持させるため溶液には、Fe 片を用い、1 昼夜放置した。

#### 2.1.2 溶解状況

写真 2.1.2 に Fe-Se 原液の外観を示す。溶液は、赤褐色を示したが、添加量 5g に対して約 4g が沈殿として残った。 $\text{FeSe}_2$  試薬と沈殿については、XRD で固相の同定を実施した。XRD スペクトルを図 2.1.2 に示す。 $\text{FeSe}_2$  試薬については、 $\text{FeSe}_2$  の他に Se のピーク(\*で表示)が確認された。一方、沈殿中には、Se のピークが確認されず  $\text{FeSe}_2$  のピークのみ認められた。従って、この操作では、単に試薬中の不純物である Se のみが優先的に溶解したことが確認された。

#### 2.1.3 原液濃度

Fe-Se 原液中の Se および Fe 濃度を ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光分析法)で定量した。両元素の濃度は、表 2.1.3 の通りとなり、Fe は、Se の 1/50 程度でほとんど溶けていない。従って、Fe-Se 固相を生成させるために必要な Fe については、Fe 片を 1N-HCl で溶解した Fe 原液を添加することにより補うこととした。各原液の濃度は、表 2.1.3 に示すとおりである。

## 2.2 溶解度測定試験

溶解度測定試験は、Fe-Se 系および Fe-Se-S 系の 2 条件で試みた。試験条件は、表 2.2 に示したとおりである。S の供給源は、 $\text{Na}_2\text{S}$  を純水に溶解した溶液( $\text{S}^{2-}$ 原液)を用いた。 $\text{Na}_2\text{S}$  の添加は、水に完全解離し溶解すること、Na は、pH 調整でも添加されるため(NaOH)、余分な化学種を試験系に持ち込まないことにより採用した。添加濃度は、沈殿固相が

適度に採取できると考えられる濃度とした。また、各試験ともに 2 回ずつの繰り返しを行い再現性についても確認した。Fe-Se 系試験では、Fe および Se の添加量をモル比 1:2 とした。Fe-Se 系条件では、Se が Fe-Se 化合物を生成するか確認する試験である。パラメータは、pH とし、初期 pH は、6, 8, 10 とした。

一方、Fe-Se-S 系では、Fe および S 添加量をモル比 1:2 に固定し、Se 添加量を Fe に対してモル比で、1, 0.1, 0.01 と減少させた。さらに、pH パラメータとしては、7, 10 とした。本条件で、Fe と S のモル比を 1:2 としたのは、 $\text{FeS}_2$ (Pyrite)の生成を期待したものである。Masscheleyn ら<sup>2)</sup>は、 $\text{Fe}(\text{S},\text{Se})$ の固溶体について示唆しており、本試験でその生成について期待がもたれた。Se 量を系統的に減少させたのは、天然界で Pyrite 中の Se 濃度が多くてもせいぜい 10%位<sup>3)</sup>であることを考慮したためである。

### 2.2.1 試験操作

試験操作は、以下の通りである。試験フローは、図 2.2.1 に示す。試験は、機器分析操作以外は、全て Ar 雰囲気グローブボックス内(VAC 社製：酸素濃度 1ppm 以下)で実施した。

#### (1)Fe-Se 系

- ① 予め Fe 片を浸漬して還元条件に調整した脱気超純水に Fe-Se 原液を所定量添加した。次に、Fe 原液を添加し、さらに過塩素酸を添加し所定の pH に調整した。
- ② 試験溶液は、密封し Ar 雰囲気グローブボックス内に設置した恒温槽(60℃)で所定期間(1 ヶ月)保管した。
- ③ 所定期間後、試験溶液を恒温槽より取り出し、放冷後、上澄み液を限外濾過(MWCO:10,000)にかけ ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法)で Se 濃度を定量し、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分析法)で Fe 濃度を定量した。
- ④ 固相については、メンブランフィルター(孔径 0.45  $\mu\text{m}$ )で濾過、採取し XRD(X 線回折装置)で固相の同定を行った。

#### (2)Fe-Se-S 系

- ① 予め Fe 片を浸漬して還元条件に調整した脱気超純水に Fe-Se 原液を所定量添加した。次に、Fe 原液を添加し、ほぼ同時に  $\text{S}^2$ 原液を所定量添加した。試験液には、さらに過塩素酸を添加し所定の pH に調整した。
- ② 試験溶液は、密封し Ar 雰囲気グローブボックス内に設置した恒温槽(60℃)で所定期間(1 ヶ月)保管した。
- ③ 所定期間後、試験溶液を恒温槽より取り出し、放冷後、上澄み液を限外濾過(MWCO:10,000)にかけ ICP-MS で Se 濃度を定量し、ICP-AES で Fe 濃度を定量した。
- ④ 固相については、メンブランフィルター(孔径 0.45  $\mu\text{m}$ )で濾過、採取し XRD で固相の同定を行った。

## 2.2.2 試験結果および考察

表 2.2.2-1 に液相の液性、Fe、Se 濃度および沈殿固相について示す。Fe-Se 系および Fe-Se-S 系ともに生成した固相は、写真 2.2.2-1 に示すような黒色の固相となり写真 2.2.2-2 に示すような  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  とは明らかに異なる固相であった。固相の代表 XRD スペクトルを図 2.2.2-1～図 2.2.2-10 に示す。

## (1) Fe-Se 系

本試験条件では、初期 pH を 8 とした試験系が 1 ヶ月後の採取時に pH 約 10.5 と pH が大きく変化した。初期 pH10 のケースでは、pH10.8 となっており、採取時の pH は、初期 pH8 の採取時 pH とほぼ等しくなった。pH の変化は、生成した固相が下記のようにゆっくりと変遷した結果と考えられる。即ち、調製時の液性は、Fe-Se 原液の pH が高いため添加した Fe(II)が一部水酸化物を生成すると考えられる。水酸化物の水酸基がゆっくりと Se と交換することで結果として pH が高くなったと考えられる。

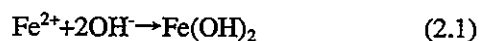
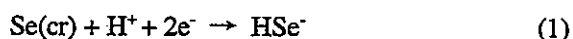


表 2.2.2-1 に示したように液相の Se 濃度に最終 pH との単純な相関は認められない。Se 濃度は、Eh とも関連しており、最終 pH が 10～11 となったの 2 つの試験系(1-2 および 1-3) の比較では、Eh が低い条件ほど高い Se 濃度が認められている。これは、後述するように、Se 含有固相として認められた Se、 $\text{FeSe}_2$  と溶液中で想定される溶存化学種( $\text{HSe}^-$ )との平衡が下式のように記述されることを考えると、妥当な傾向と言える。



ちなみに、既往の試験<sup>1)</sup>と類似した pH、Eh 条件の結果を比較すると、ほぼ同様の値であると言える。

固相については、XRD の測定結果から、固相中には、 $\text{FeSe}_2$ (Ferroselite)、 $\text{Se}(\text{Cr})$ 、Magnetite が 6 検体中 5 検体で検出された。一部の試料からは、 $\text{FeO}(\text{OH})$ (Goethite) が生成した。本試験系では、Se 固相が複数存在することとなり、pH、液相 Se 濃度、Se 固相の相関は、明らかにすることができなかつた。しかしながら、Fe-Se 固相としては、本試験条件では、FeSe の生成は認められず、 $\text{FeSe}_2$  が卓越して生成することが確認された。

## (2) Fe-Se-S 系

本試験でも、pH 変動が認められ、最終 pH が 10 程度となった。変動の理由

は、Fe-Se系の場合と同様であろう。

液相 Se 濃度は、ばらつくものの添加 Se 濃度に対して系統的に減少する傾向を示した。表 2.2.2-2 および図 2.2.2-11 に初期 Se 量と液相 Se 濃度より、液相の Se 残留率を示した。残留率は、添加 Se 濃度にかかわらず約 20%となった。これは、固相に添加 Se 量の 80%が取り込まれる(分配)ことを示している。

固相については、添加 Se 量がモル比 0.1 および 0.01 のケース(試験番号 2-1-2, 2-1-3, 2-2-2, 2-2-3)で FeS(Mackinawite)であった。但し、試験番号 2-2-3(2)については、同条件の試験番号 2-2-3(1)と異なる固相を生成した。この結果については、原因不明である。一方、添加 Se 量が多いケース(試験番号 2-1-1, 2-1-2)では、Se, S, SeS(Selenium sulfide)等が同定され FeSeS のような化合物は、生成しなかった。これは、S(-II)と Se(-II)のイオン半径が各々 0.184nm, 0.198nm で 7%程度の差があることから理解できる。

今回の試験では、FeS<sub>2</sub>(Pyrite)の生成を期待した。自然界では、FeS<sub>2</sub>(Pyrite)の生成には、FeS(Mackinawite)あるいは Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Greigite)の生成が先行する<sup>45)</sup>。

しかしながら、自然界では、FeS より FeS<sub>2</sub>の方が広く存在する。これは、FeS が遊離した S と反応することで生成すると考えられる<sup>4)</sup>。従って、今回の試験では、固相の中に S が散見されるものの試料採取が早かったため、十分な量の FeS<sub>2</sub>が生成しなかったものと推定される。生成した FeS は、非化学量論的硫化物として知られていることから<sup>6)</sup>、Se は、結晶の欠陥構造中に置換している可能性がある。FeS が FeS<sub>2</sub>に成長するにつれて Se が取り込まれるか、あるいは、固相中に存在していた Se が放出されるかが検討課題であろう。また、両試験系ともに時系列のパラメータを設定していないために試料が平衡であるか確認できなかった点も今後の課題である。

また、FeS<sub>2</sub>(Pyrite)の生成については、近年、上記とは別の生成メカニズムを報告している例がある<sup>7)</sup>。報告によると、FeS<sub>2</sub>(Pyrite)の生成は、モノ硫化鉄類への硫黄単体の取り込みにより生成するよりは、モノ硫化鉄類から鉄が失われることにより生成すると示唆している。FeS<sub>2</sub>(Pyrite)の生成については、検討の余地がある。

表2.1.3 原液組成

試料名	元素	濃度(mol/l)
Fe-Se原液	Se	$6.3 \times 10^{-2}$
Fe-Se原液	Fe	$1.3 \times 10^{-3}$
Fe原液	Fe	$3.0 \times 10^{-1}$

表2.2 Fe-Se系溶解試験条件

試験	試験番号	初期 pH	元素投入量(モル比)			元素投入量(mol/l)			元素濃度(mol/l)			元素濃度(ppm)		
			Fe	Se	S	Fe	Se	S	Fe	Se	S	Fe	Se	S
ケース1 (Fe-Se系)	1-1(1),(2)	6	1	2	-	6.25E-04	2.50E-03	-	7.81E-03	3.12E-02	-	4.36E+02	2.46E+03	-
	1-2(1),(2)	8	1	2	-	6.25E-04	2.50E-03	-	7.81E-03	3.12E-02	-	4.36E+02	2.46E+03	-
	1-3(1),(2)	10	1	2	-	6.25E-04	2.50E-03	-	7.81E-03	3.12E-02	-	4.36E+02	2.46E+03	-
ケース2 (Fe-Se-S系)	2-1-1(1),(2)	7	1	1	2	1.25E-03	1.25E-03	2.50E-03	1.56E-02	1.56E-02	3.12E-02	8.73E+02	1.23E+03	1.00E+03
	2-1-2(1),(2)		1	0.1	2	1.25E-03	1.25E-04	2.50E-03	1.56E-02	1.56E-03	3.12E-02	8.73E+02	1.23E+02	1.00E+03
	2-1-3(1),(2)		1	0.01	2	1.25E-03	1.25E-05	2.50E-03	1.56E-02	1.56E-03	3.12E-02	8.73E+02	1.23E+01	1.00E+03
	2-2-1(1),(2)	10	1	1	2	1.25E-03	1.25E-03	2.50E-03	1.56E-02	1.56E-02	3.12E-02	8.73E+02	1.23E+03	1.00E+03
	2-2-2(1),(2)		1	0.1	2	1.25E-03	1.25E-04	2.50E-03	1.56E-02	1.56E-03	3.12E-02	8.73E+02	1.23E+02	1.00E+03
	2-2-3(1),(2)		1	0.01	2	1.25E-03	1.25E-05	2.50E-03	1.56E-02	1.56E-04	3.12E-02	8.73E+02	1.23E+01	1.00E+03

表 2.2.2-1 Fe-Se 溶解度試験結果

試験系	試験No.	pH		Eh(mV)		測定値(ppm)		モル濃度(mol/l)		結晶系
		初期pH	最終pH	初期Eh	最終Eh	Se	Fe	Se	Fe	
Fe-Se	1-1(1)	6.5	7.19	-165	-173	0.116	227	1.50E-06	4.06E-03	Magnetite,Se,Ferroselite
	1-1(2)	6.07	7.13	-153	-178	0.107	316	1.36E-06	5.66E-03	Magnetite
	1-2(1)	8.17	10.58	-270	-467	40.4	<1.2	5.12E-04	<2.1E-05	Ferroselite,Magnetite,Se
	1-2(2)	7.61	10.47	-212	-462	31.4	<1.3	3.98E-04	<2.3E-05	Ferroselite,Magnetite,Se
	1-3(1)	10.18	10.76	-368	-402	1.72	<1.3	2.18E-05	<2.3E-05	Ferroselite,Goethite,Magnetite,Se
	1-3(2)	10.02	10.88	-354	-423	3.72	<1.3	4.17E-05	<2.3E-05	Ferroselite,Magnetite,Goethite
Fe-Se-S	2-1-1(1)	7.33	10.56	-327	-455	301	94.4	3.81E-03	1.69E-03	Se,Ferroselite
	2-1-1(2)	7.03	10.35	-296	-438	112	19.6	1.42E-03	3.51E-04	Se,S
	2-1-2(1)	7.29	10.03	-291	-436	19.5	<1.3	2.47E-04	<2.3E-05	Mackinawite
	2-1-2(2)	7.58	10.29	-303	-457	22.1	<1.3	2.80E-04	<2.3E-05	Mackinawite
	2-1-3(1)	7.48	10.46	-228	-456	1.02	<1.3	1.29E-05	<2.3E-05	Mackinawite,NaCl
	2-1-3(2)	7.27	9.55	-248	-439	3.44	<1.3	4.36E-05	<2.3E-05	Mackinawite,NaCl
	2-2-1(1)	10.2	10.92	-424	-456	258	78.9	3.27E-03	1.41E-03	Se,S,Selenium sulfide
	2-2-1(2)	10.1	10.86	-423	-453	293	82.7	3.71E-03	1.48E-03	Se,Selenium sulfide
	2-2-2(1)	10.48	10.86	-405	-478	22.1	<1.3	2.80E-04	<2.3E-05	Mackinawite
	2-2-2(2)	9.93	10.72	-386	-465	20.9	<1.3	2.65E-04	<2.3E-05	Mackinawite
	2-2-3(1)	9.97	10.75	-337	-438	3.23	<1.3	4.09E-05	<2.3E-05	Mackinawite
2-2-3(2)	10.13	10.72	-360	-436	3.42	<1.3	4.33E-05	<2.3E-05	S,Lepidocrocite( $\gamma$ -FeO(OH))	
Fe-Se-S(without Fe plate)		7.3	9.78	-302	-392	15.9	<1.3	2.01E-04	<2.3E-05	Mackinawite,NaCl

表 2.2.2-2 Se の液相への残留率

試験系	試験No.	初期Se濃度 (mol/l)	試験後液相 Se濃度(mol/l)	液相Se 残留率(%)
Fe-Se	1-1(1)	3.12E-02	1.56E-06	0.0
	1-1(2)	3.12E-02	1.36E-06	0.0
	1-2(1)	3.12E-02	5.12E-04	1.6
	1-2(2)	3.12E-02	3.98E-04	1.3
	1-3(1)	3.12E-02	2.18E-05	0.1
	1-3(2)	3.12E-02	4.78E-05	0.2
Fe-Se-S	2-1-1(1)	1.56E-02	3.81E-03	24
	2-1-1(2)	1.56E-02	1.42E-03	9.1
	2-1-2(1)	1.56E-03	2.47E-04	16
	2-1-2(2)	1.56E-03	2.80E-04	18
	2-1-3(1)	1.56E-04	1.29E-05	8.3
	2-1-3(2)	1.56E-04	4.36E-05	28
	2-2-1(1)	1.56E-02	3.27E-03	21
	2-2-1(2)	1.56E-02	3.71E-03	24
	2-2-2(1)	1.56E-03	2.80E-04	18
	2-2-2(2)	1.56E-03	2.65E-04	17
	2-2-3(1)	1.56E-04	4.09E-05	26
	2-2-3(2)	1.56E-04	4.33E-05	28

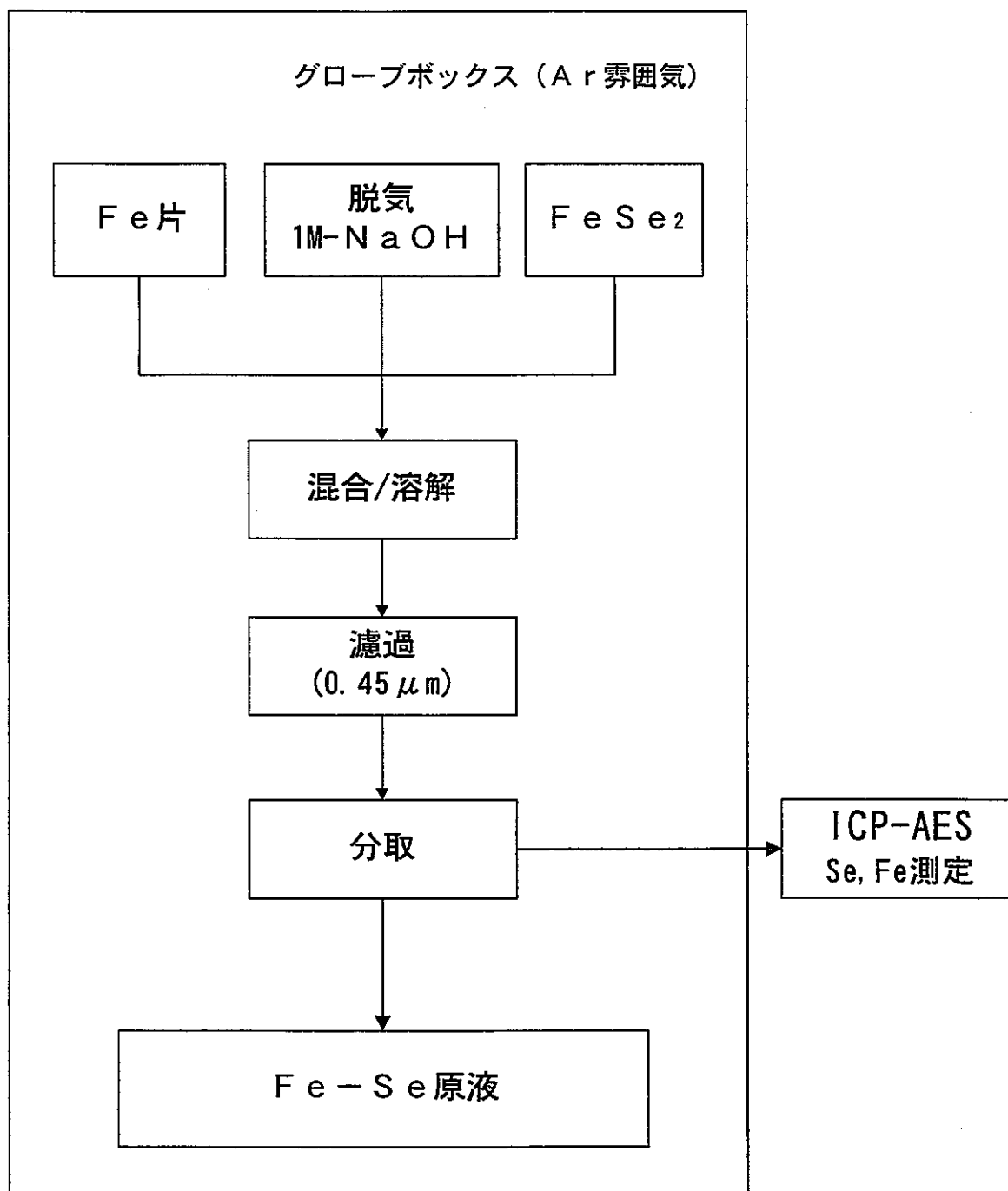


図2.1.1 Fe-Se原液調製フロー

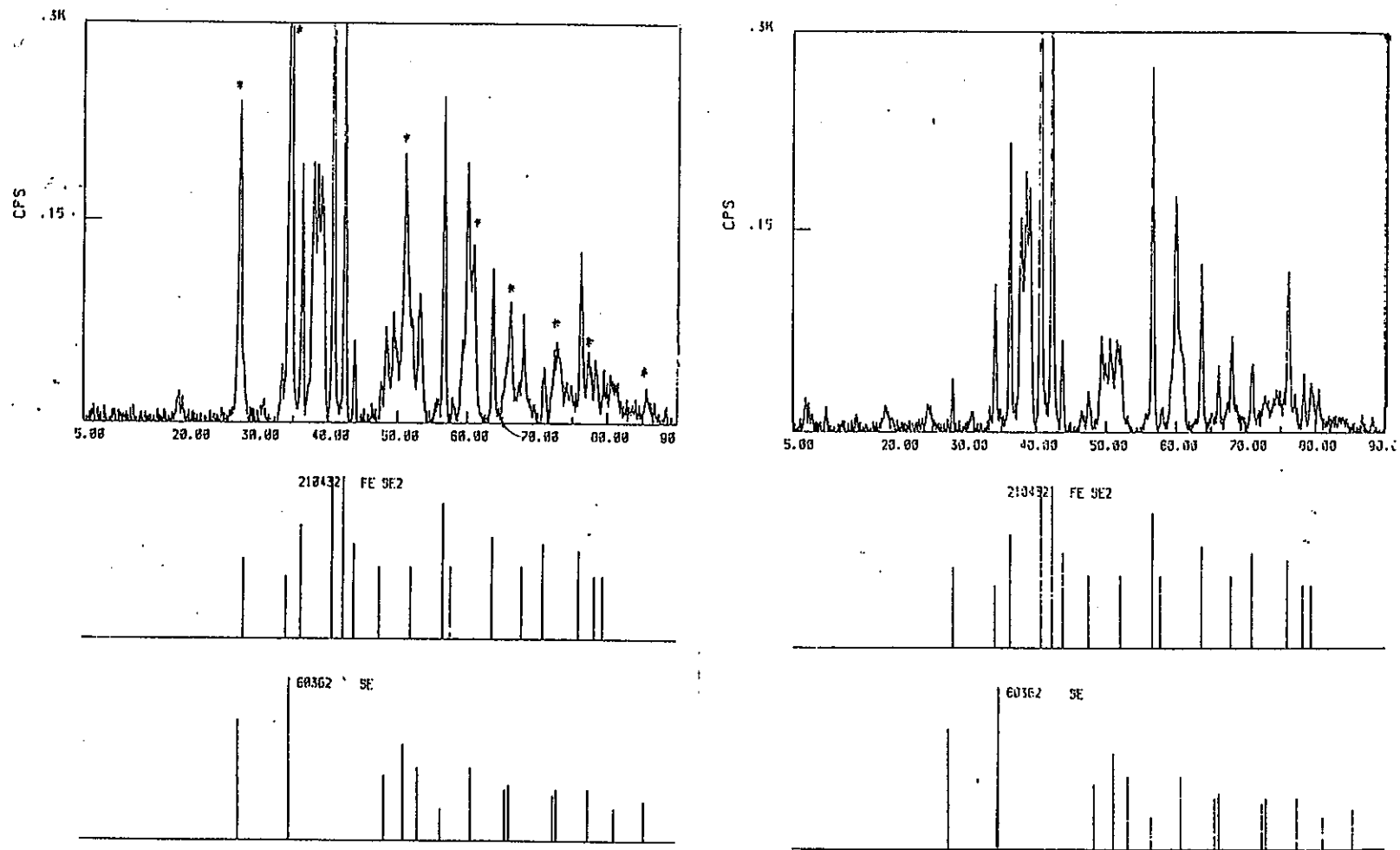


図 2.1.2  $\text{FeSe}_2$  試薬と沈殿固相の XRD スペクトル  
 左：試薬 右：沈殿

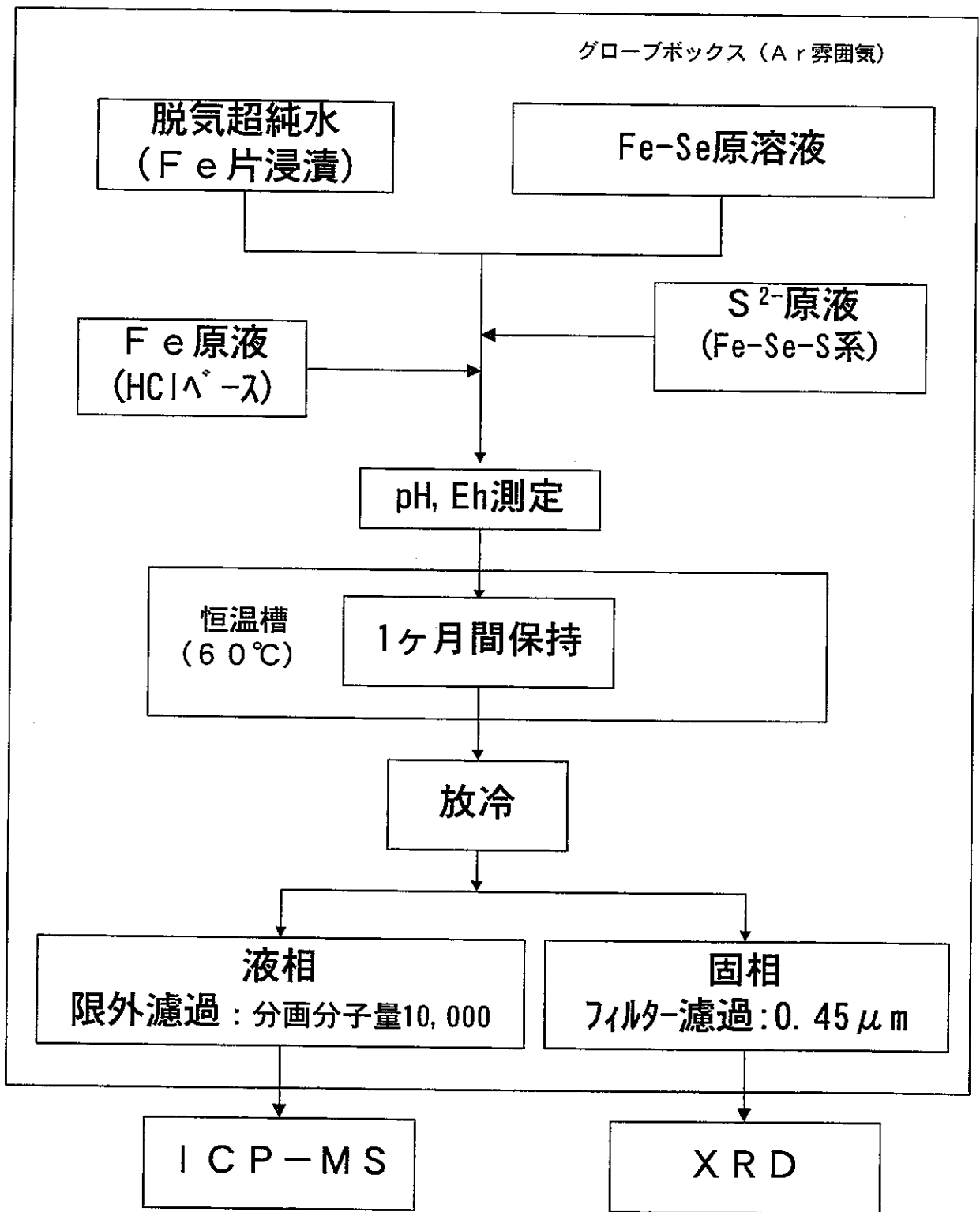


図2.2.1 試験フロー

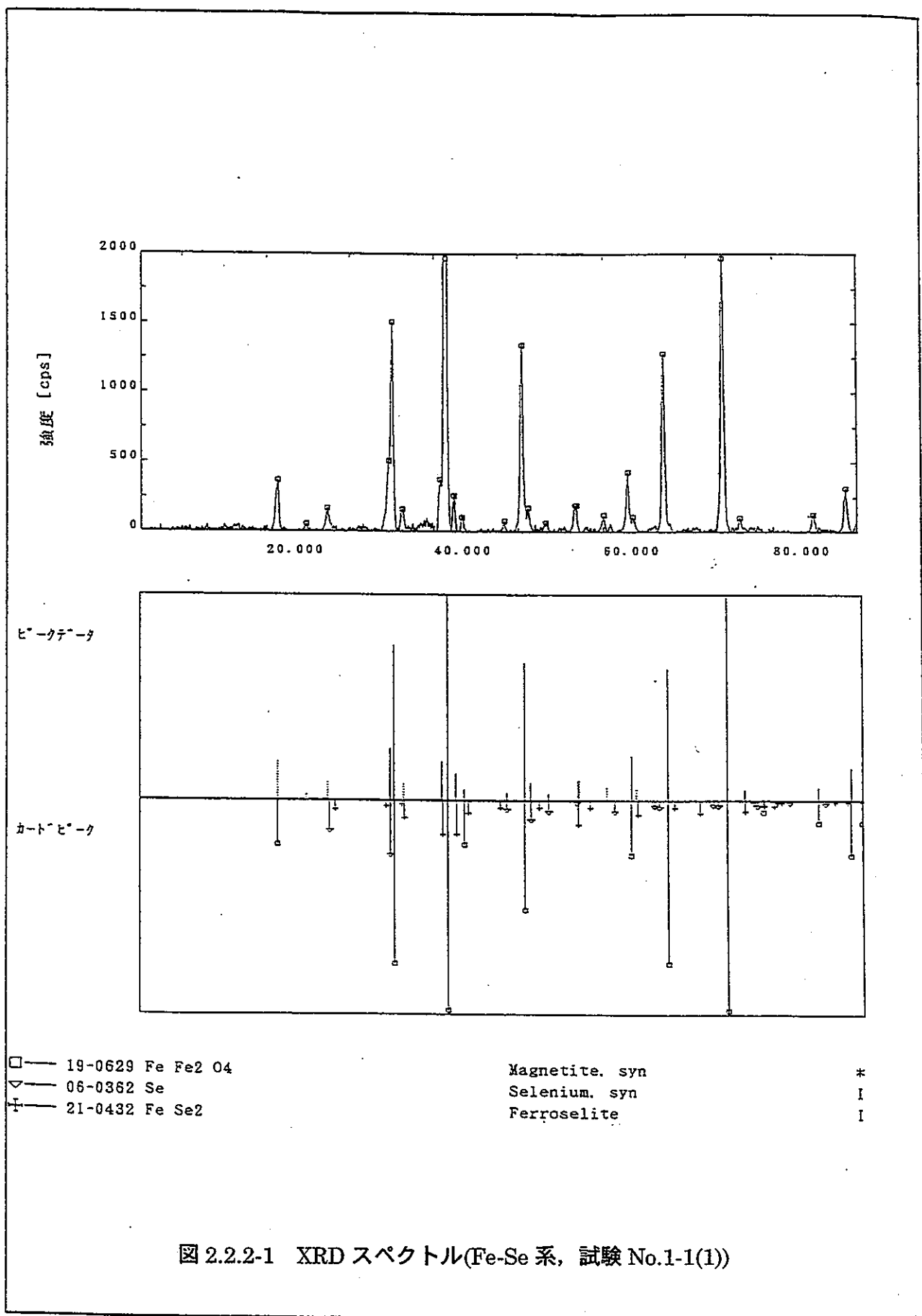


図 2.2.2-1 XRD スペクトル(Fe-Se 系, 試験 No.1-1(1))

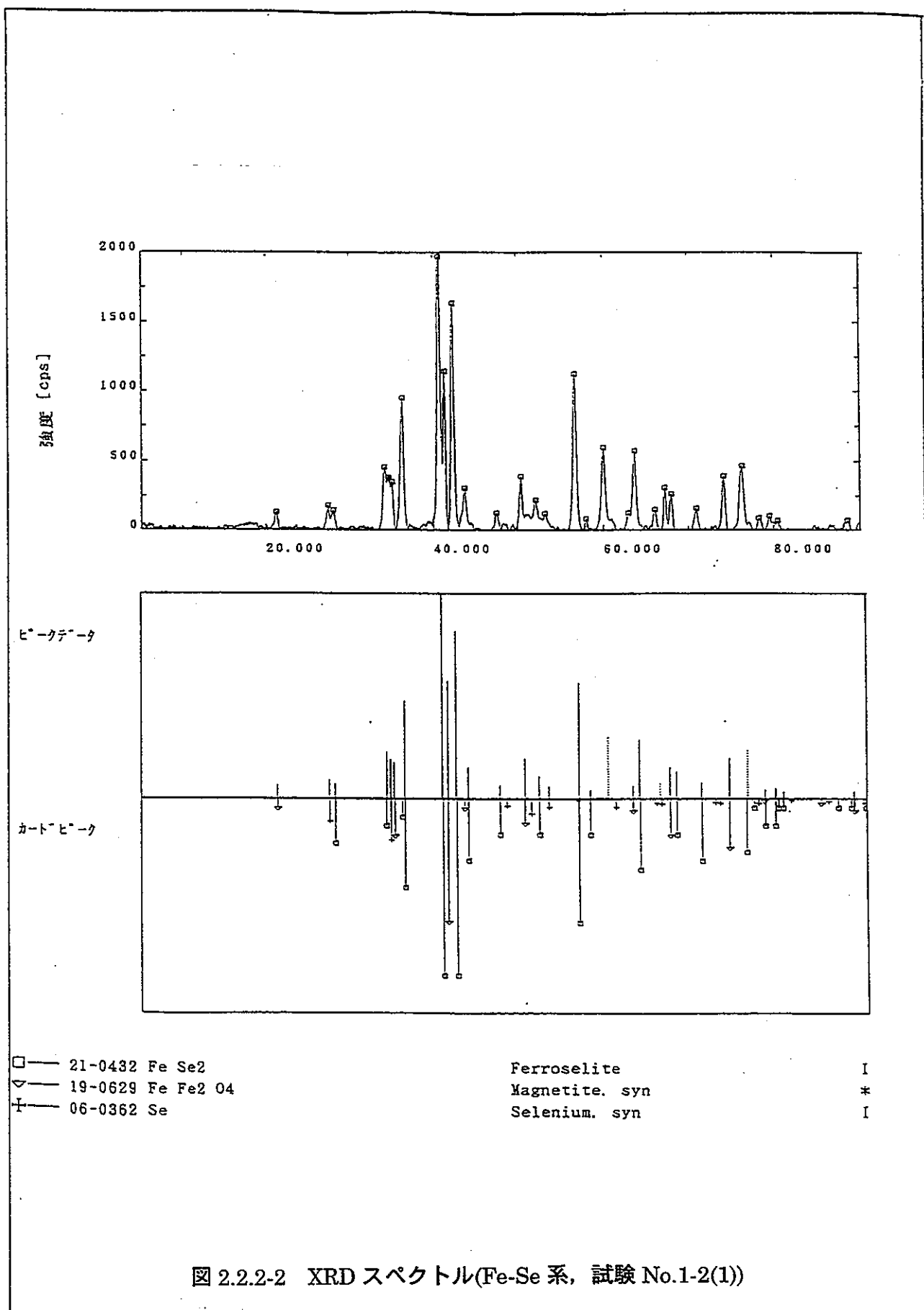
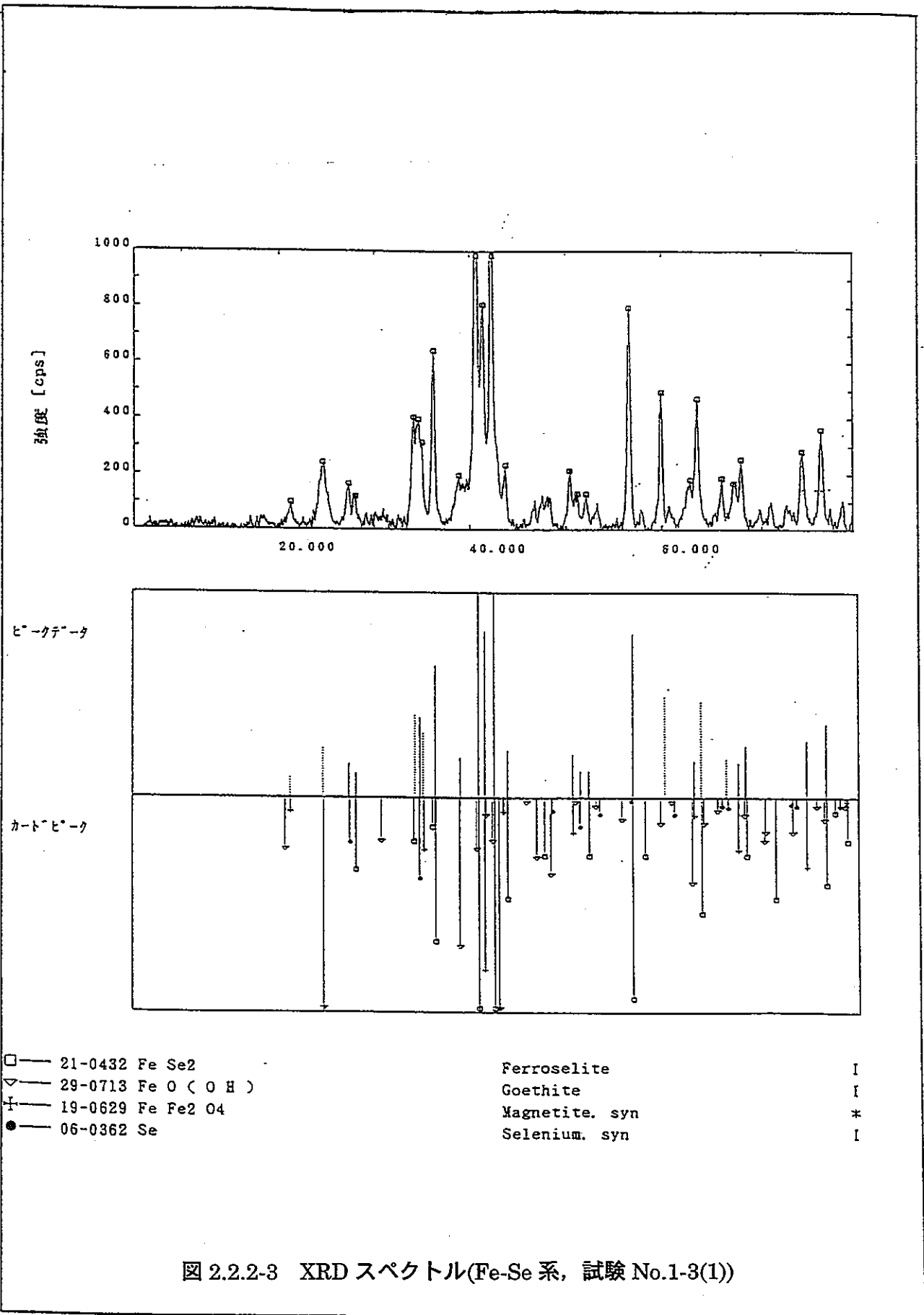
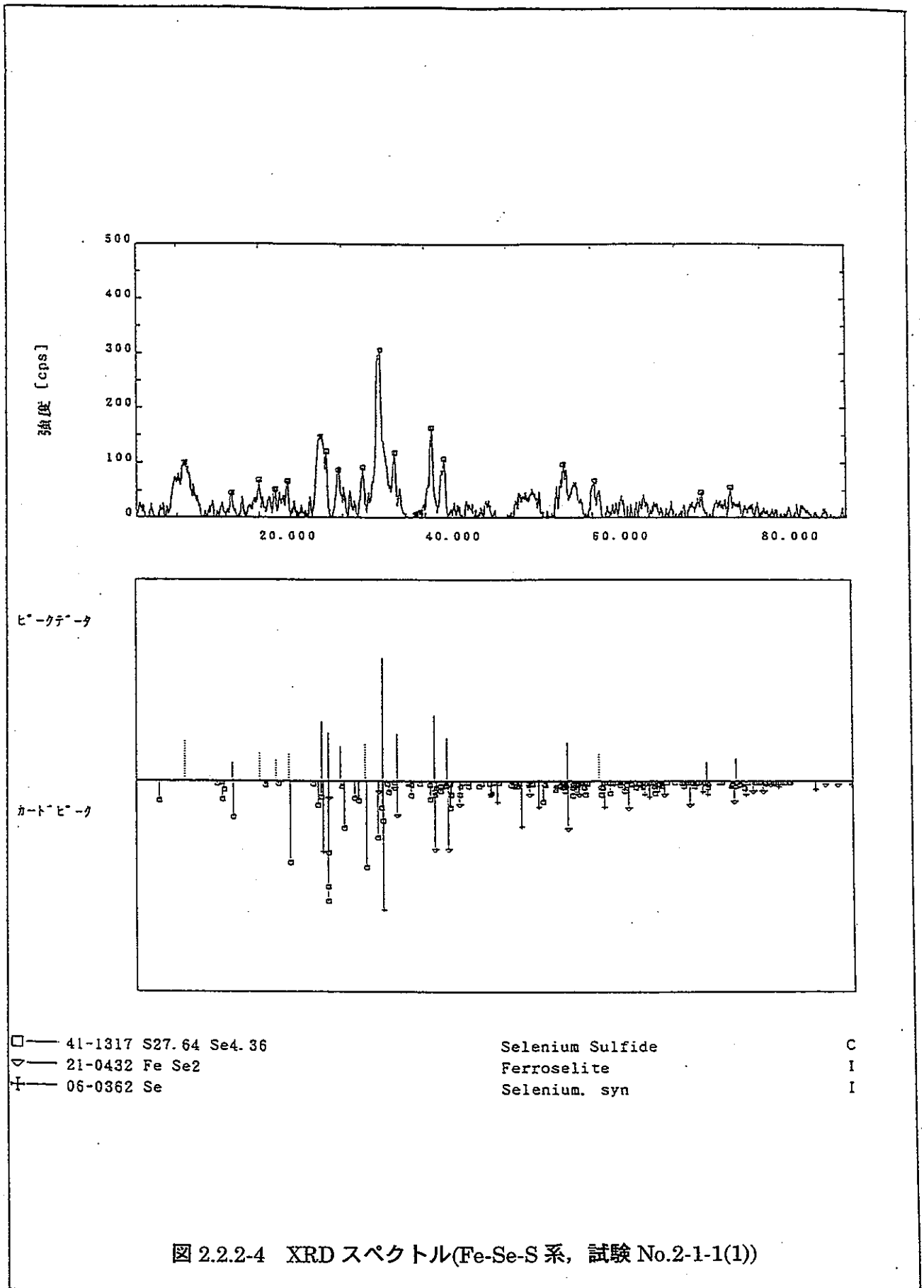


図 2.2.2-2 XRD スペクトル(Fe-Se 系, 試験 No.1-2(1))





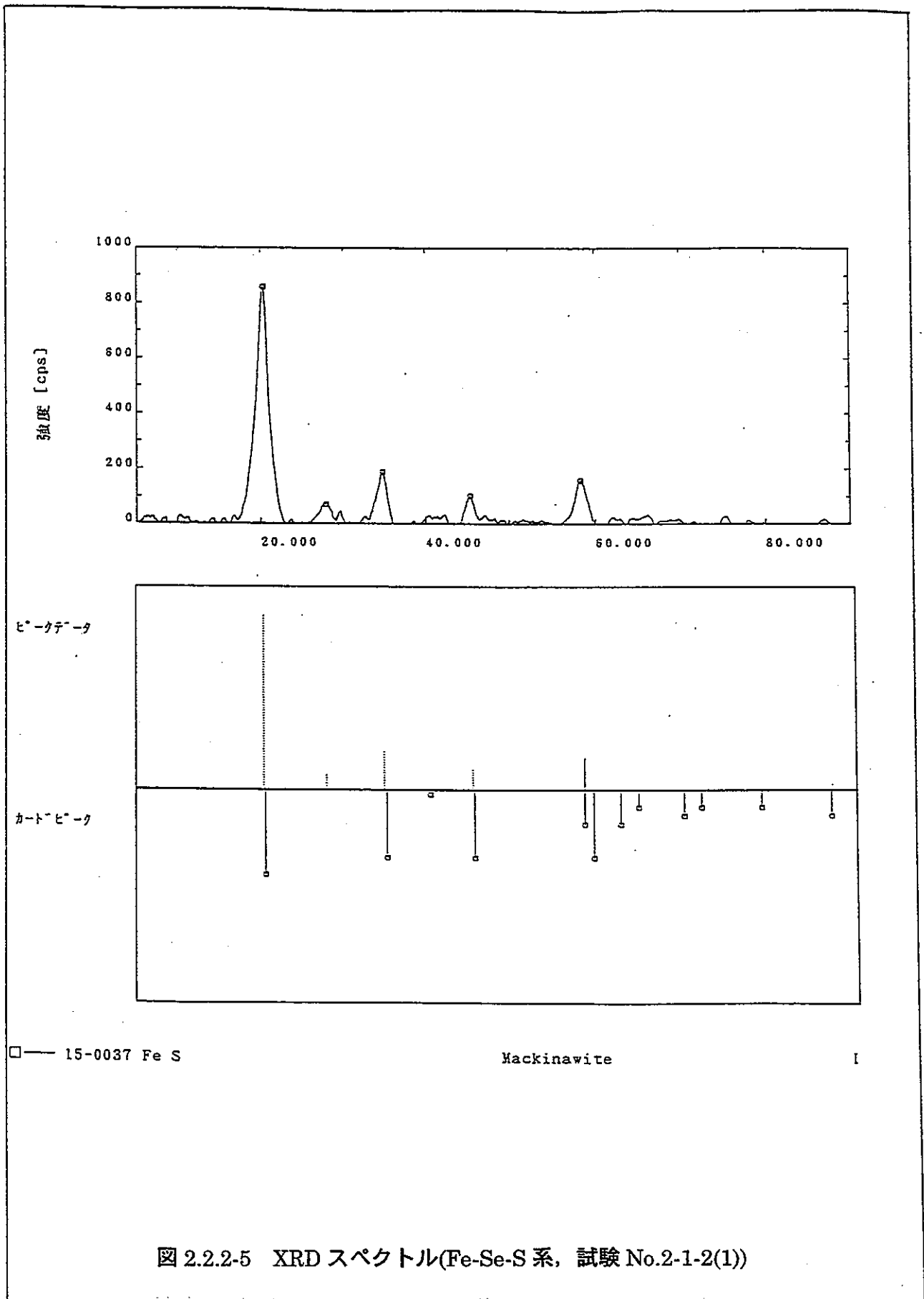
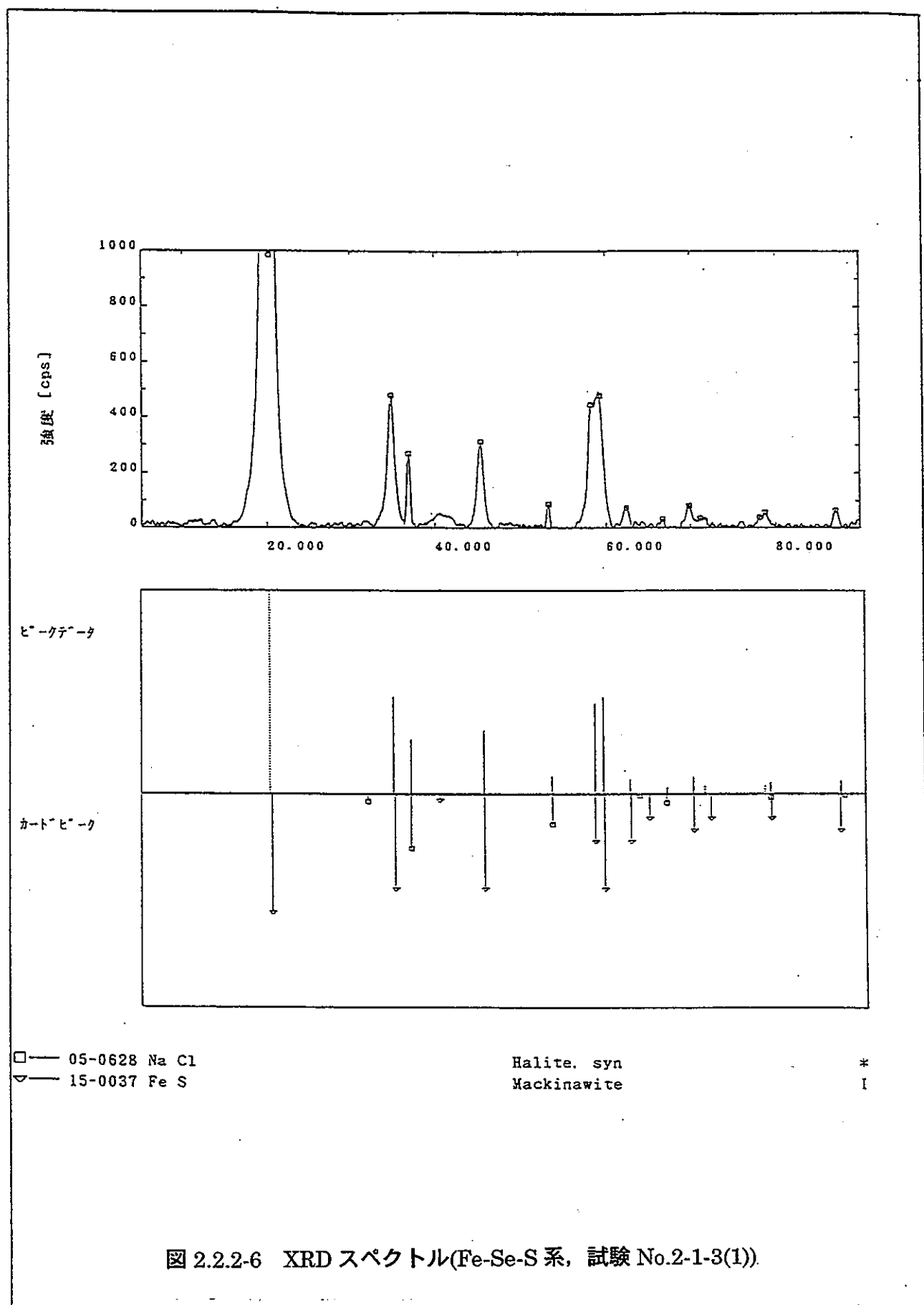
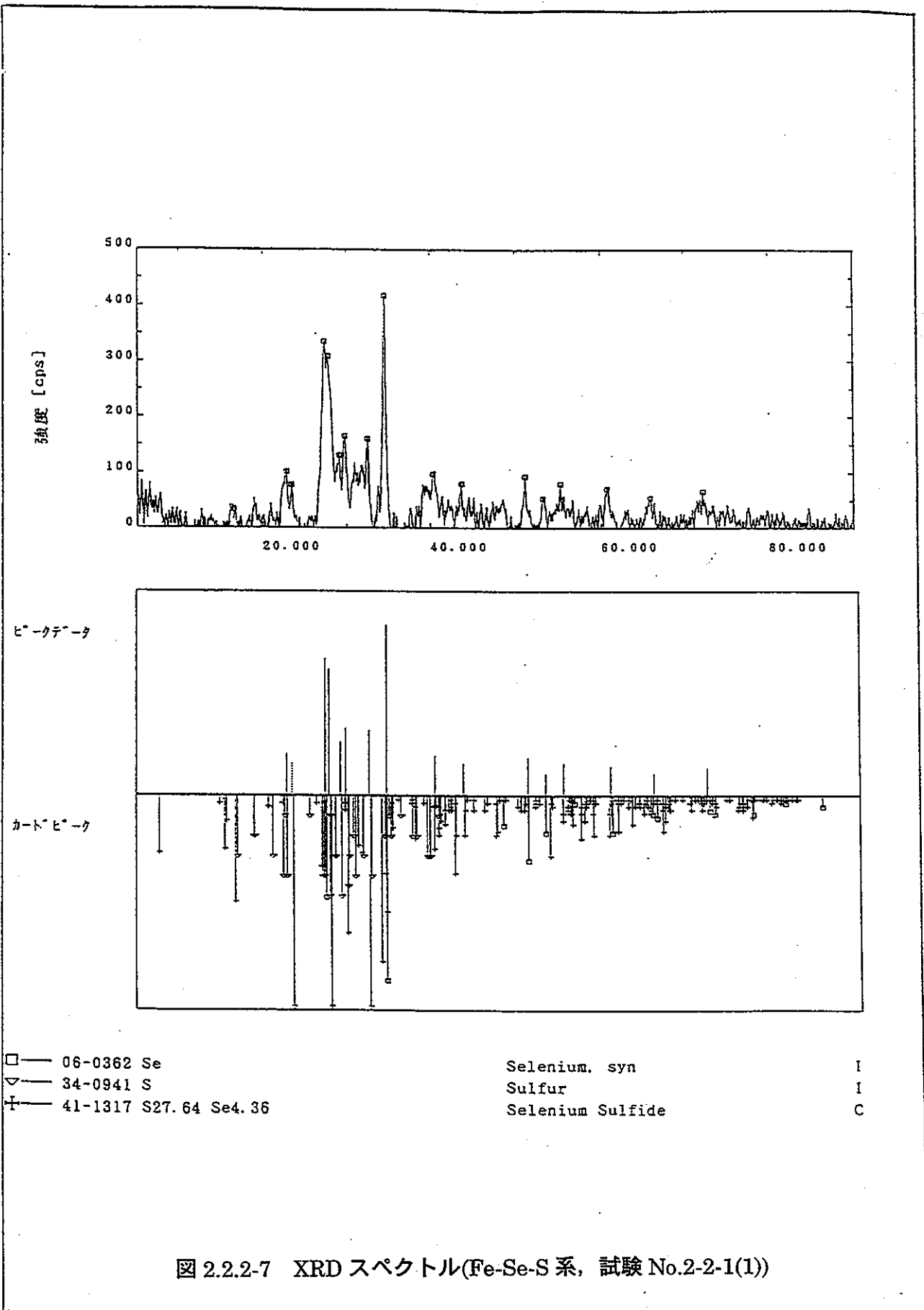


図 2.2.2-5 XRD スペクトル(Fe-Se-S系, 試験 No.2-1-2(1))





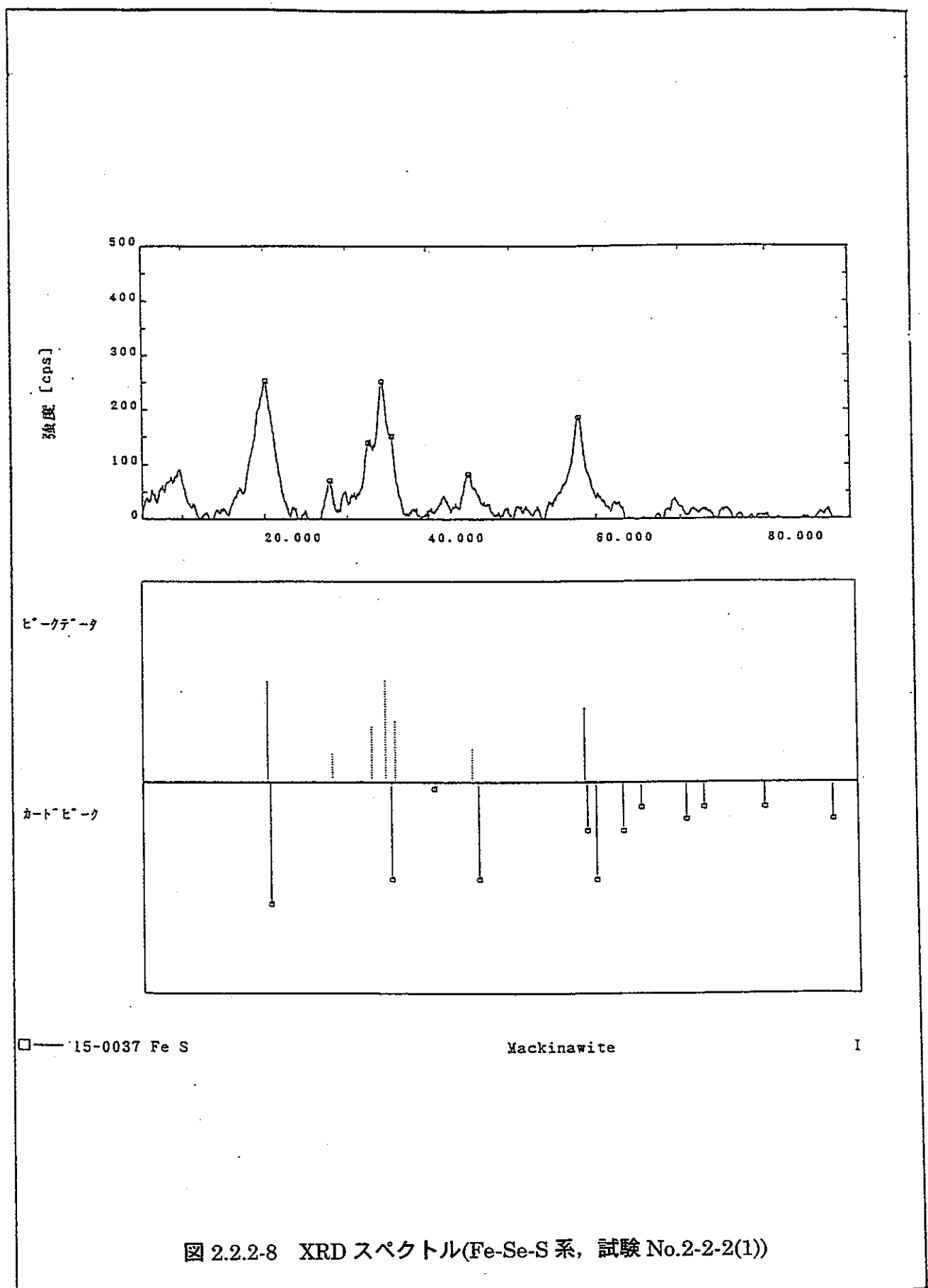
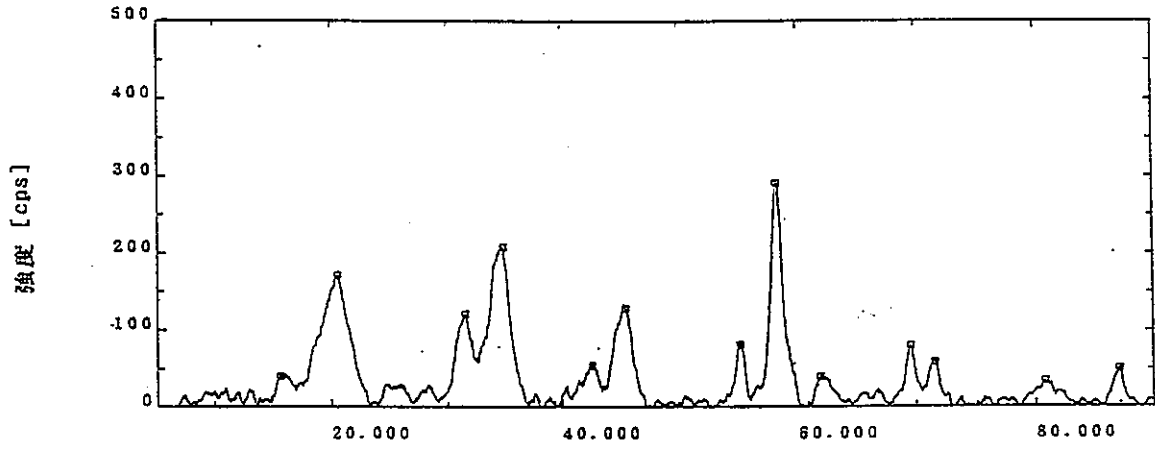
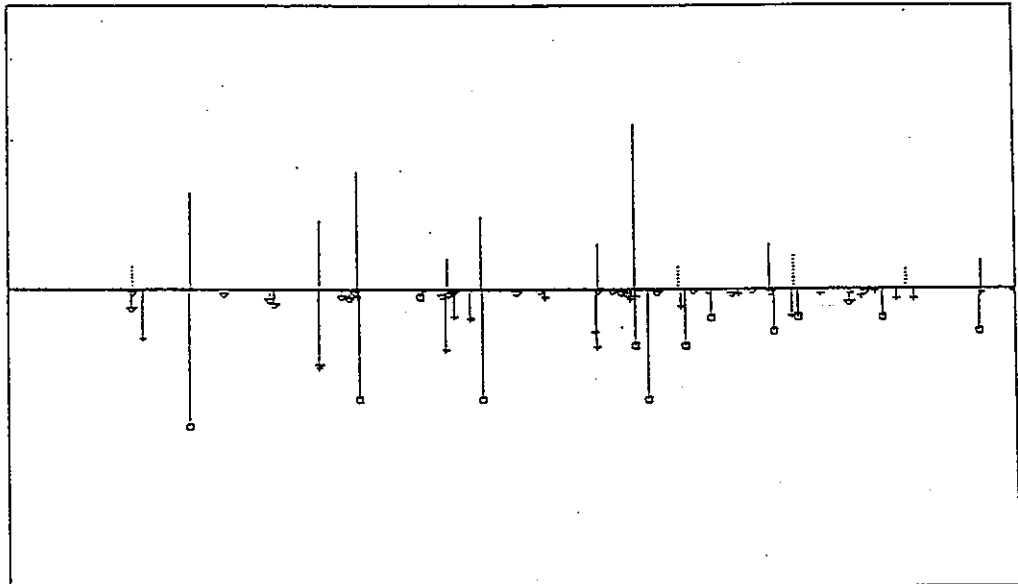


図 2.2.2-8 XRD スペクトル(Fe-Se-S 系, 試験 No.2-2-2(1))



ピークデータ

カーブデータ



□ — 15-0037 Fe S

▽ — 13-0141 S

⊕ — 44-1415 Fe O (OH)

Mackinawite

Rosickyite. syn

Lepidocrocite. syn

I

\*

図 2.2.2-9 XRD スペクトル(Fe-Se-S系, 試験 No.2-2-3(1))

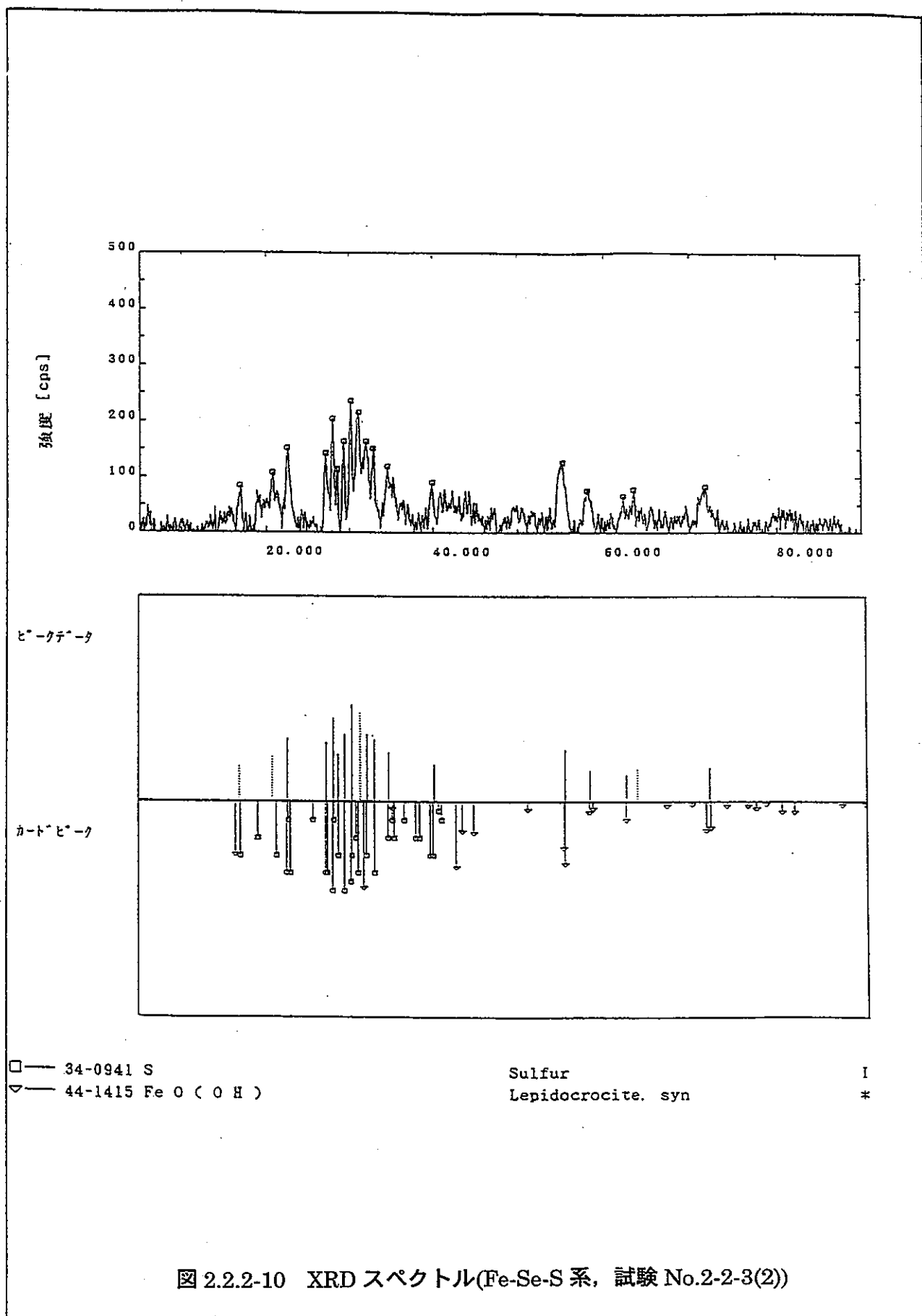


図 2.2.2-10 XRD スペクトル(Fe-Se-S 系, 試験 No.2-2-3(2))

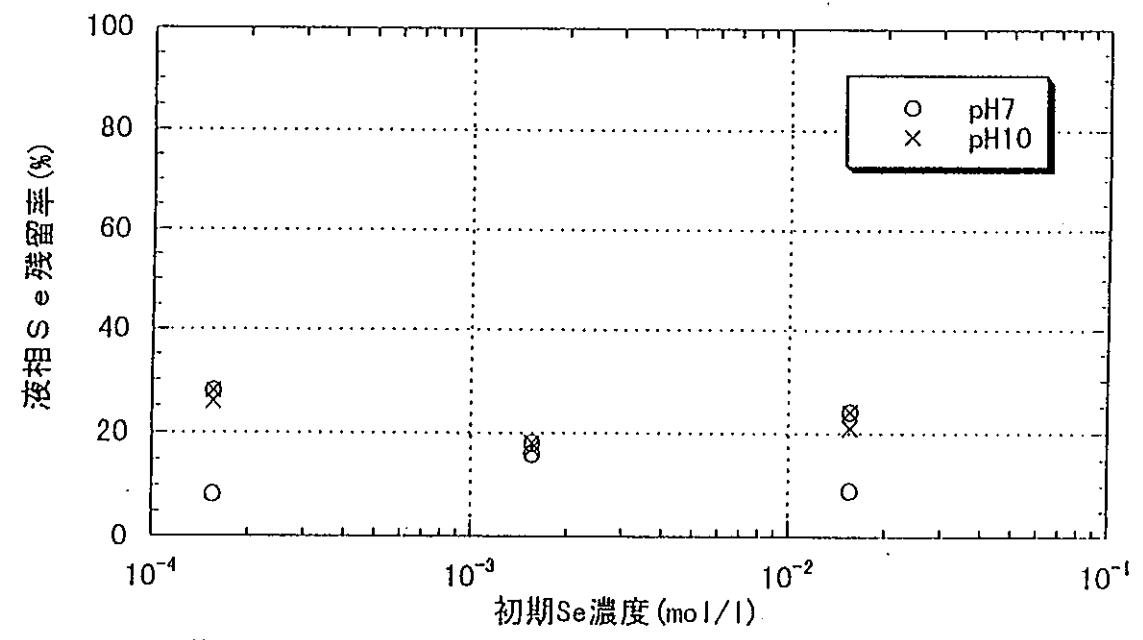


図 2.2.2-11 初期 Se 濃度と試験後の液相中 Se の残留率..

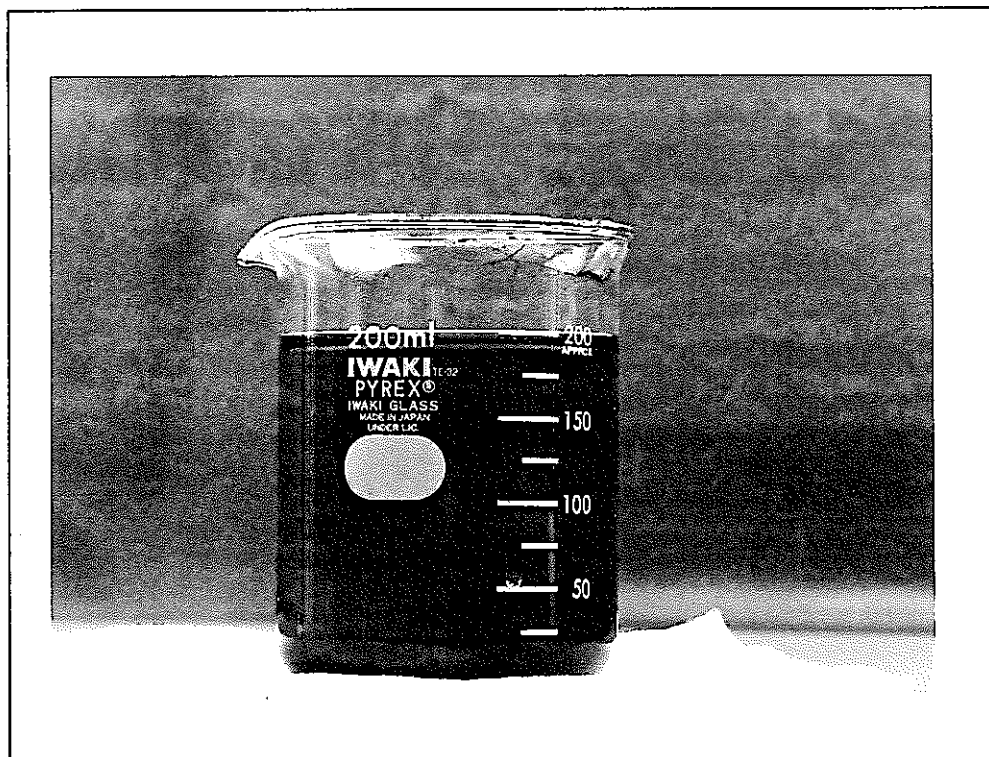


写真 2.1.2 Fe - Se 原液外観



写真 2.2.2-1 Fe-Se-S 沈殿固相  
(写真中の金属光沢は、還元剤の Fe 片)



写真 2.2.2-2  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沈殿固相

### 3. ベントナイト共存系での Se 溶解度測定試験

実際の地層処分条件により近い系としてベントナイト浸漬液系で過飽和側からの溶解度試験を行い、この系における Se の溶解度および溶解度制限固相について検討を行った。

#### 3.1 試験操作

試験条件を表 3.1 に示す。試験は、処分場環境を模擬するために Ar 雰囲気グローブボックス(VAC 社製、酸素濃度 1ppm 以下)内で Fe 粉末(添川理化学製、100mesh)を還元剤として用い、還元条件下で実施した。Se 単独の Se 系および Fe(II)溶液を添加した Fe-Se 系の 2 種類の試験を実施した。試験期間は、経時変化の確認のため Se 系について 3 期間、Fe-Se 系について 2 期間設定し、いずれも最長 3 カ月とした。ベントナイト浸漬液は、固液比 100ml/g とした。

試験フローを図 3.1-1 および図 3.1-2 に示す。操作の詳細は、以下の通りである。

- (1) 脱気超純水にベントナイト(クニゲル VI)を添加し、さらに還元剤として Fe 粉末を添加し還元雰囲気を保持させながら 2 週間程度放置した。所定期間後、Eh および pH を確認の上、上澄み液をメンブランフィルター(孔径  $0.45\mu\text{m}$ )で濾過した。さらに、この濾液の一部を限外濾過(MWCO:10,000)にかけた。両濾液は、金属イオンおよび Si について ICP-AES で定量した。陰イオンについては、イオンクロマトグラフおよび TOC 計で測定した。
- (2) ベントナイト浸出液は、ガラス製試験容器に分注し、還元剤として Fe 粉末を添加した。
- (3) Se 原液は、 $\text{SeO}_2$ (関東化学製特級)を脱気超純水に溶解したものである。図 3.1-3 に示す pH-Eh 線図の通り、 $\text{SeO}_2$  を溶解したときに生成する  $\text{SeO}_3^{2-}$  は、ガラス固化体からの Se の溶出時の化学形態である。還元雰囲気下、 $\text{SeO}_3^{2-}$  は、還元されてゆく。試験系は、Se のみ添加の Se 系試験と Fe(II)を添加する Fe-Se 系試験を実施した。後者については、Fe を塩酸で溶解した Fe(II)溶液を Fe 原液とした。Fe は、オーバーパックの炭素鋼由来の鉄を考慮したものである。
- (4) ベントナイト浸出液に所定量の Se 原液および Fe-Se 系試験では、Fe 原液を添加した。
- (5) 液性は、中性域から塩基性域とし NaOH 溶液および希塩酸で調整した。溶液には、炭素鋼板(20×10×1mm)も添加した。試験容器は、密閉し恒温槽(60℃)で所定期間保管した。保管期間中は、適宜試料の pH および Eh を確認し、調整した。高温での pH, Eh 測定は、試料を恒温槽から取り出し実施した。測定値は測定温度に補正された値である。
- (6) 所定期間後、試験容器を恒温槽から取り出し、炭素鋼板を取り出した。炭素鋼板は、NaCl 溶液で洗浄した。
- (7) 炭素鋼表面の分析は、走査型電子顕微鏡(SEM)/エネルギー分散型X線分析装置

(EDS)、X線回折法(XRD)、および二次イオン質量分析法(SIMS)により行った。

- (8) 試験溶液については、pH および Eh を確認の後、遠心分離(15,000rpm, 30min)にかけ、上澄み液をメンブランフィルター(孔径 0.45  $\mu$ m)で濾過した。遠心分離管に沈殿した固相は、XRD にかけて固相の同定を試みた。濾液は、さらに限外濾過(MWCO:10,000)にかけた。濾液中の Se 濃度は、ICP-MS で定量した。なお、ICP-MS による Se 濃度の測定においては、検出限界値をより低くするため試料導入系に、超音波ネブライザーを適用した。

## 3.2 試験結果・考察

### 3.2.1 ベントナイト浸出液液性

試験に用いたベントナイト浸出液の組成を表 3.2.1-1 に示す。液中の元素組成は、メンブランフィルターによる濾過の値と限外濾過での値を示してある。K については、両者同レベルの濃度であった。Na については、限外濾過の値がメンブランフィルターの約 30%程度低く、それ以外の元素については、桁違いに低くなった。これは、コロイドの存在のためである。液相中に存在するイオン濃度は、ICP-MS の分析上、支障を来す値でないと判断し、Se 定量に関しては、試験液の直接導入とした。

試料保管期間中には、pH 調整のため NaOH および HCl を添加した。表 3.2.1-2 に pH 調整のために添加した Na, Cl 濃度の積算値を示す。試験液の pH 変動は、pH7 の試料で大きくなったが、添加した Na および Cl 量については、初期のベントナイト浸漬液濃度に匹敵する濃度程度となった。

### 3.2.2 固相

試料の写真を写真 3.2.2-1 および写真 3.2.2-2 に示す。pH7 の試料(写真左側の 2 本)は、固相が暗青緑色をしており、pH9 の試料(写真右側の 2 本)は、黄褐色を帯びたかさ高い固相となった。かさ高さの違いは、固相表面の電荷による反撥の差であろう。

採取した固相の XRD スペクトルを図 3.2.2-1~図 3.2.2-9 に示す。XRD は、各条件の代表試料について適用した。図に示したようにスペクトルは、複雑になった。XRD 測定試料の調製では、遠心分離管中に層状に固相が沈殿する試料が確認された。図 3.2.2-1 と図 3.2.2-2 は、同一試料の固相であるが、前者が薄茶褐色固相であり、後者が暗緑色固相である。図 3.2.2-3~図 3.2.2-7 は、暗緑色固相であった。固相については、液相中の存在元素から想定される固相を図中の下段に挙げてある。何れの XRD スペクトルともに固相は、SiO<sub>2</sub> のようなベントナイト由来の固相が、ほとんどを占めていると判断される。Se 固相については、確認できなかった。これは、ベントナイト由来の鉱物が圧倒的に多かったためである。また、一部の試料からは、鉄が検出されたが、これは、還元剤の鉄粉末の混入したためである。

次に、共存させた炭素鋼試験片の表面観察結果について記述する。

#### (1) Se 系

Se 系浸漬期間 3 ヶ月 pH7 試料については、SEM/EDS での分析において Se が検出されなかったために、これ以上の分析を行わなかった。

Se 系浸漬期間 3 ヶ月 pH9 試料については、SEM/EDS での分析において、図 3.2.2-10 のように Se を検出した。次に、XRD によって分析したが、Se(単体または化合物)の結晶は確認されなかった。

この試料の表面には、ベントナイトと思われる茶色の層で覆われていた。そこで、この茶色の層を剥ぎ取り、再びSEM/EDSで分析したところ、図3.2.2-11に示す通り、剥ぎ取る前と比較して明確にSeのピークが検出された。また、剥ぎ取った粉については、図3.2.2-12のようにFe、SiそしてAlのみ検出された。そこで、ベントナイトを剥ぎ取った部分を薄膜XRDにより分析したが、Se単体は確認されなかった。同じ箇所をSIMSによって分析したところ、図3.2.2-13のように炭素鋼表面からSi、O、Fe、Seと単調に下がっていき、やがてFeは一定に保たれた。Siが炭素鋼に微量に含有されていることを考慮すると、Sputter Time 40 (min)程度の深さより深い部分は、未変質の炭素鋼の下地であり、その表面に鉄の酸化物の層が形成されており、その中にSiおよびSeが取り込まれているものと推定される。

#### (2) Fe-Se 系

Fe-Se 系浸漬期間 3 ヶ月 pH7 試料については、SEM/EDS 分析で図 3.2.2-14 のように Se が検出されたものの XRD 分析では、Fe の結晶物しか検出されなかった。

Fe-Se 系浸漬期間 3 ヶ月 pH9 試料については、SEM/EDS 分析で Se が検出されなかったため、これ以上の分析を行わなかった。

以上のように、沈殿固相の XRD、炭素鋼の表面分析のいずれからでも、Se 固相に関する明確な知見が得られなかった。

### 3.2.3 液相

液相中の Se 濃度測定結果を図 3.2.3 および表 3.2.3-1 に示す。試料採取時(恒温槽からの取り出し直後液温:50℃)での pH および Eh については、表 3.2.3-2 に示す。

液相 Se 濃度は、図 3.2.3 に示したように若干ばらつくものの、1 ヶ月以降、ほぼ一定の値であった。Se 濃度の pH 依存性は、中性域から弱塩基性域で顕著で pH7 で約  $1 \times 10^{-8}$  mol/l、pH9 で約  $1 \times 10^{-6}$  mol/l と、両者に 2 桁程度の差が認められた。

Se 系と Fe-Se 系とでは差がなく、Fe(II)の添加の有無については、特に依存性が見いだせなかった。これは、添加した Fe(II)が水酸化物として沈殿してしまったためと考えられる。

本試験では、処分場に近い環境での Se の挙動について実験的に確認した。その結果、Se 固相については、マトリクス鉱物の存在により確認できなかった。

### 3.2.4 熱力学的考察

前項で記述したように実験的に Se 含有固相の確認はできなかったために、溶液組成から溶解度制限固相について熱力学的考察を行った。実験で与えられた溶液に対する Se 含有固相の飽和指数( $SI=\log(IAP/KT)$ )を地球化学計算コード PHREEQE (Parkhurst 他<sup>8)</sup>)により計算した。熱力学データベースは JNC-TDB (Yui 他<sup>9)</sup>) 及び HATCHES データベース(ver. 11) (NEA より入手) を使用した。溶液組成条件は、表 3.2.1-1 を使用し、Se 濃度は表 3.2.3-1 の 3 ヶ月のものを使用し、また pH と Eh は表 3.2.3-2 の 3 ヶ月のものを使用した。Fe 濃度は、試料採取時の Fe 濃度の分析を行なわなかった為に、Se 系、Fe-Se 系のそれぞれについて 2 通りの仮定に基づき設定した。Se 系に対しては、表 3.2.1-1 の Fe 濃度と、溶液の pH における  $Fe(OH)_2$  の溶解度から計算される Fe 濃度の 2 通りの値を設定した。Fe-Se 系については、Fe ストック溶液により調整された Fe 初期濃度と、 $Fe(OH)_2$  の溶解度による Fe 濃度の 2 通りの値を用いて計算を実施した。

Se 系についての計算結果を表 3.2.4.1 に、Fe-Se 系についての計算結果を表 3.2.4.2 に示す。いずれの計算条件においても Se(cr)は未飽和であるのに対し、Fe-Se 固相は一部の計算条件で FeSe が未飽和あるいは飽和に近い値が計算されるものの、ほとんどのケースで過飽和と計算される。この計算結果から、本実験条件では、Se 含有固相として、熱力学的には  $FeSe_2$  あるいは FeSe が安定であることがわかる。また、データベースによって Fe-Se 固相の評価が若干異なることがわかった。いずれの固相も平衡に達しているとは判定しがたいこと、Se(cr)に未飽和で、Fe-Se 固相に対して過飽和であることから、固相が Se(cr)から Fe-Se 固相への変遷過程にある可能性を示している。

表3.1 ベントナイト共存系に於けるSeの溶解度測定試験条件

項目	条件	
	Se系	Fe-Se系
ベントナイト浸出液	ベントナイト(クニゲル V1)浸出液(固液比100ml/g)	
Se初期濃度 (mol/l)	1.00E-03	1.00E-03
Fe初期濃度 (mol/l)	-	1.00E-03
試験容器	ガラス製試験容器	
pH	7付近, 9付近(HClおよびNaOHにより調整)	
Eh	炭素鋼, Fe粉末により維持, 調整	
浸漬期間	1, 2, 3ヶ月	1, 3ヶ月
試験検体数	(3×2)試料×2バッチ	(2×2)試料×2バッチ
固相同定用試料	各pH毎, 計2試料	
試験温度	60℃	
固液分離法	遠心分離(15,000rpm : 30min.) メンブランフィルター(孔径 : 0.45μm) 限外濾過(分画分子量 : 10,000)	
分析方法	1. 液相 試料 ベントナイト浸出液 Se : ICP-MS Ca, Mg, Fe, Al, Si : ICP-AES Na, K : AAS 炭酸根 : TCO 塩素イオン, 硝酸根, 硫酸根 : IC 2. 固相 試料 沈澱物 : XRD 試料 炭素鋼片 : SEM/EDS, SIMS, XRD, 薄膜XRD	

表3.2.1-1 へントナト浸漬液元素組成

(ppm)

	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	SiO <sub>2</sub>
0.45μミル° F濾液	123	1.99	4.2	7.17	17.2	39.27	136.3
限外濾過濾液	42.5	1.33	0.117	0.022	0.084	0.214	3.72

	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
限外濾過濾液	123	0.15	8.99	20.8

表3.2.1-2 pH調整によるNa, Cl積算濃度 (ppm)

		Se系		Fe-Se系	
		pH7	pH9	pH7	pH9
調整時	Na	0	2.88	5.75	23.0
	Cl	8.88	0	40.0	40.0
1ヶ月	Na	0	2.88	5.75	23.0
	Cl	53.3	8.88	57.8	46.4
2ヶ月	Na	0	2.88	—	—
	Cl	97.6	26.6	—	—
3ヶ月	Na	0	2.88	5.75	23.0
	Cl	107	26.6	102	46.4
へントナト浸漬液	Na	42.5		42.5	
	Cl	123		123	

表3.2.3-1 ベントナイト共存系Se溶解度試験結果

試験系	試料番号	pH	液相Se濃度(ppb, mol/l)					
			1ヶ月		2ヶ月		3ヶ月	
Se系	A	7	3.12	3.95E-08	1.60	2.03E-08	1.12	1.42E-08
	B		1.06	1.34E-08	1.70	2.15E-08	1.03	1.30E-08
	A	9	184	2.33E-06	27.3	3.46E-07	59.2	7.50E-07
	B		161	2.04E-06	38.3	4.85E-07	91.3	1.16E-06
Fe-Se系	A	7	12.3	1.56E-07	-	-	2.27	2.87E-08
	B		1.53	1.94E-08	-	-	1.53	1.94E-08
	A	9	160	2.03E-06	-	-	63.4	8.03E-07
	B		129	1.63E-06	-	-	58.2	7.37E-07

表3.2.3-2 試験溶液のpH,Eh

試験系	浸漬期間	試料番号	pH	試料調製時		浸漬終了時(50°C)	
				pH	Eh(mV)	pH	Eh(mV)
Se系	1ヶ月	A	7	7.24	-186	6.81	-222
		B		7.19	-177	6.86	-220
		A	9	9.08	-161	9.06	-346
		B		9.12	-153	9.09	-335
Fe-Se系		A	7	7.02	-228	6.99	-282
		B		7.04	-328	7.03	-277
		A	9	9.11	-323	9.06	-286
		B		9.11	-295	9.02	-283
Se系	2ヶ月	A	7	7.23	-141	7.17	-333
		B		7.22	-121	7.19	-333
		A	9	9.05	-180	9.06	-395
		B		9.04	-191	9.07	-367
Se系	3ヶ月	A	7	7.30	-147	7.02	-337
		B		7.36	-138	7.10	-341
		A	9	9.13	-173	9.33	-444
		B		9.10	-187	9.24	-461
Fe-Se系		A	7	7.01	-233	7.24	-358
		B		7.00	-372	7.32	-365
		A	9	9.13	-288	9.21	-441
		B		9.08	-272	9.21	-448

表3.2.4-1 Se系における飽和指数計算結果

pH			JNC database saturation index			HATCHES database(ver. 11) saturation index		
			Se(cr)	FeSe	FeSe2	Se(cr)	FeSe	FeSe2
7	A	Fe concentration(1)	-4.5291	-3.5524	-0.6814	-4.449	-0.0847	-2.8337
		Fe concentration(2)	-4.6198	1.0058	3.7859	-4.5396	4.4928	1.6533
	B	Fe concentration(1)	-4.6172	-3.545	-0.7622	-4.5372	-0.0803	-2.9175
		Fe concentration(2)	-4.6968	0.9488	3.6519	-4.6166	4.4355	1.519
9	A	Fe concentration(1)	-4.108	0.0673	3.3593	-4.028	3.5215	1.1935
		Fe concentration(2)	-4.108	0.0784	3.3705	-4.028	3.5326	1.2047
	B	Fe concentration(1)	-4.5826	0.1758	2.9933	-4.5026	3.6288	0.8262
		Fe concentration(2)	-4.5826	0.3753	3.1927	-4.5026	3.8291	1.0265

Fe concentration(1) : ベントナイト浸漬液中のFe濃度

Fe concentration(2) : Fe(OH)<sub>2</sub>溶解度

表3.2.4-2 Fe-Se系における飽和指数計算結果

pH			JNC database saturation index			HATCHES database(ver. 11) saturation index		
			Se(cr)	FeSe	FeSe2	Se(cr)	FeSe	FeSe2
7	A	Fe concentration(1)	-4.7141	0.1041	2.79	-4.6339	3.613	0.679
		Fe concentration(2)	-4.7675	1.243	3.8756	-4.6872	4.7351	1.7479
	B	Fe concentration(1)	-5.0512	0.0045	2.3533	-4.971	3.5134	0.2423
		Fe concentration(2)	-5.0944	1.03	3.3356	-5.0141	4.5258	1.2118
9	A	Fe concentration(1)	-4.1017	3.3747	6.673	-4.0217	6.8869	4.5653
		Fe concentration(2)	-4.0963	0.2521	3.5557	-4.0163	3.7058	1.3895
	B	Fe concentration(1)	-4.375	3.3374	6.3625	-4.2949	6.8497	4.2548
		Fe concentration(2)	-4.3696	0.2148	3.2452	-4.2896	3.6686	1.079

Fe concentration(1) : Fe初期溶液濃度

Fe concentration(2) : Fe(OH)<sub>2</sub>溶解度

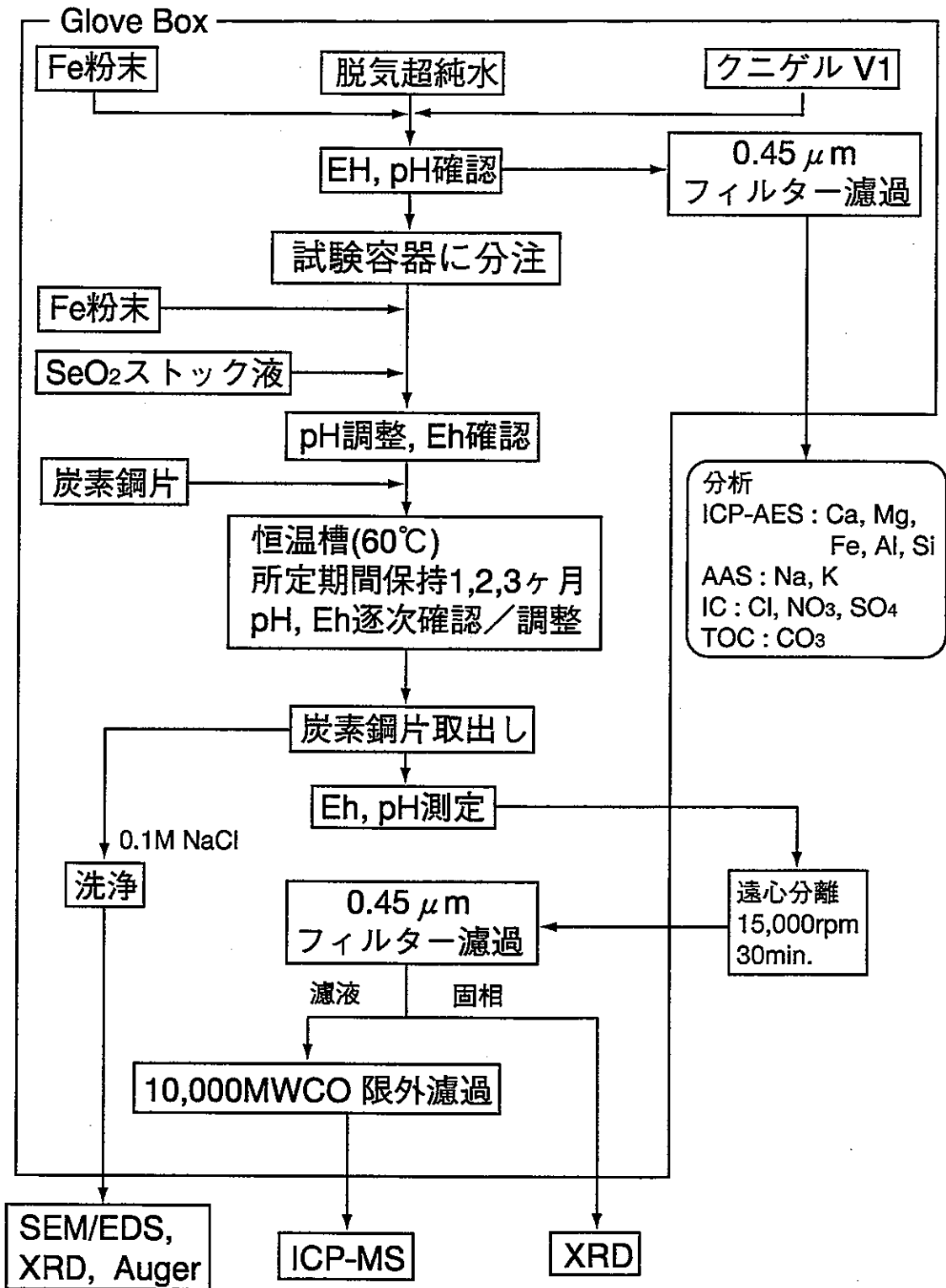


図3.1-1 ベントナイト共存系Se系 Se溶解度測定試験

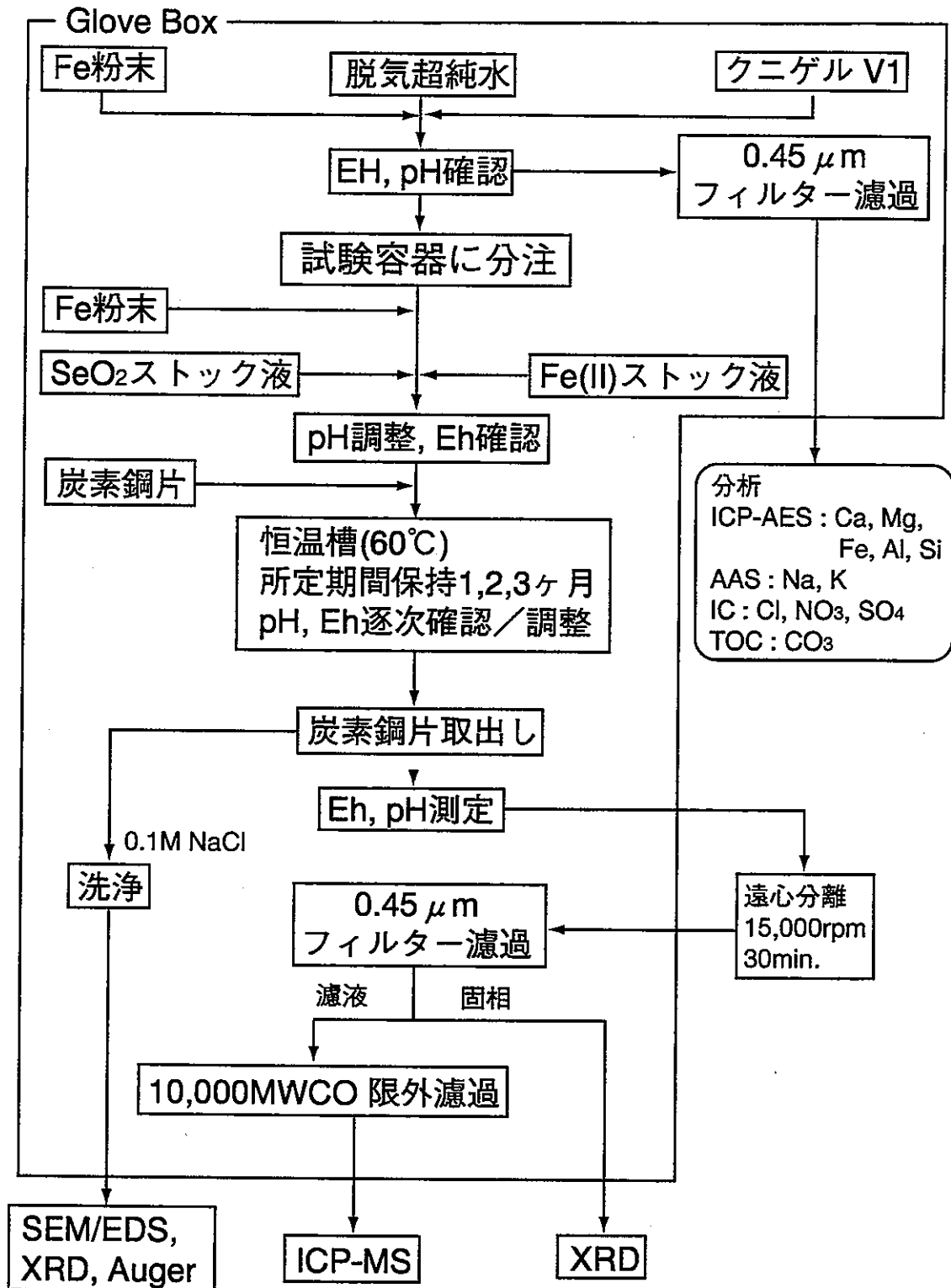


図3.1-2 ベントナイト共存系Fe-Se系 Se溶解度測定試験

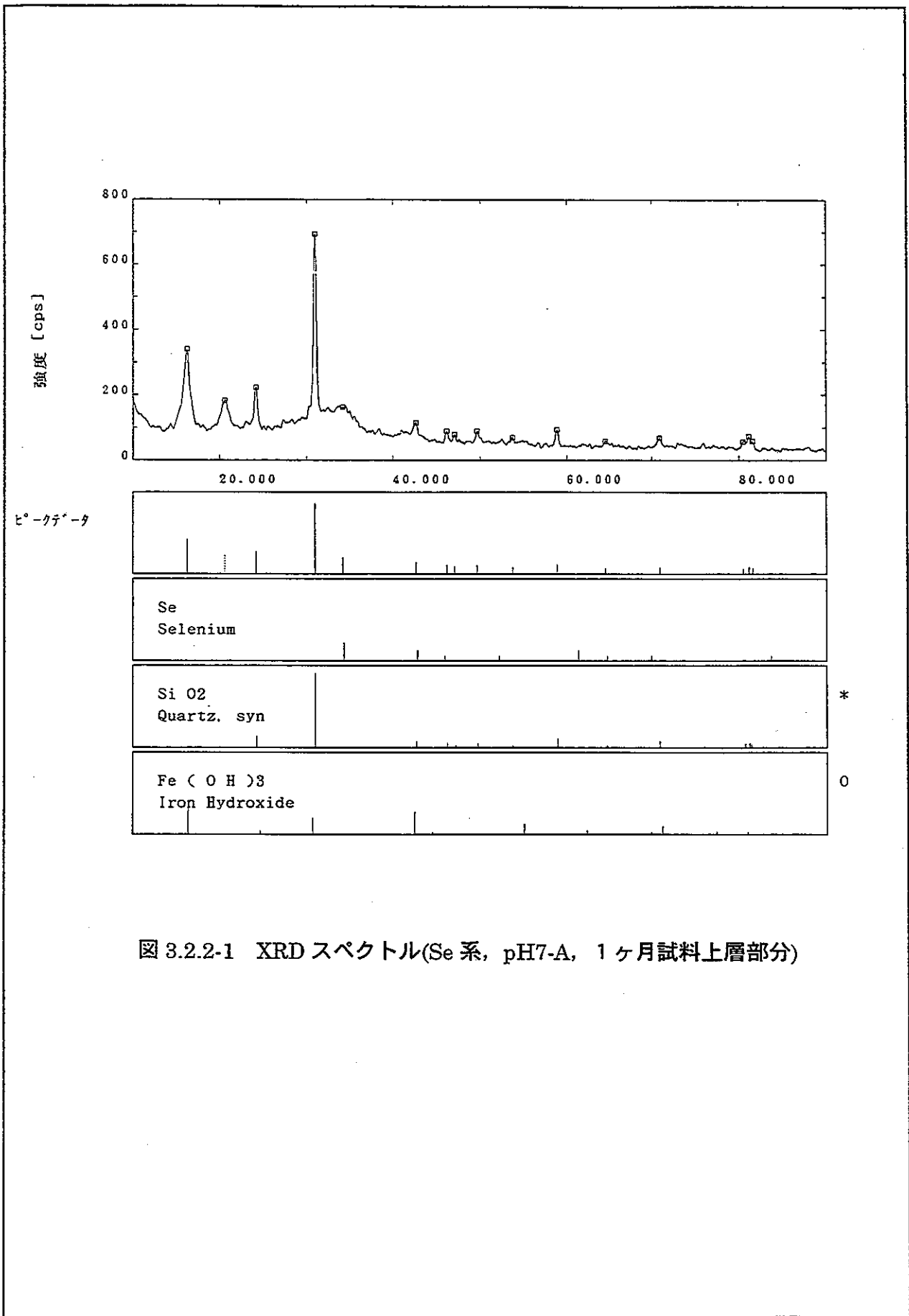


図 3.2.2-1 XRD スペクトル(Se 系, pH7-A, 1 ヶ月試料上層部分)

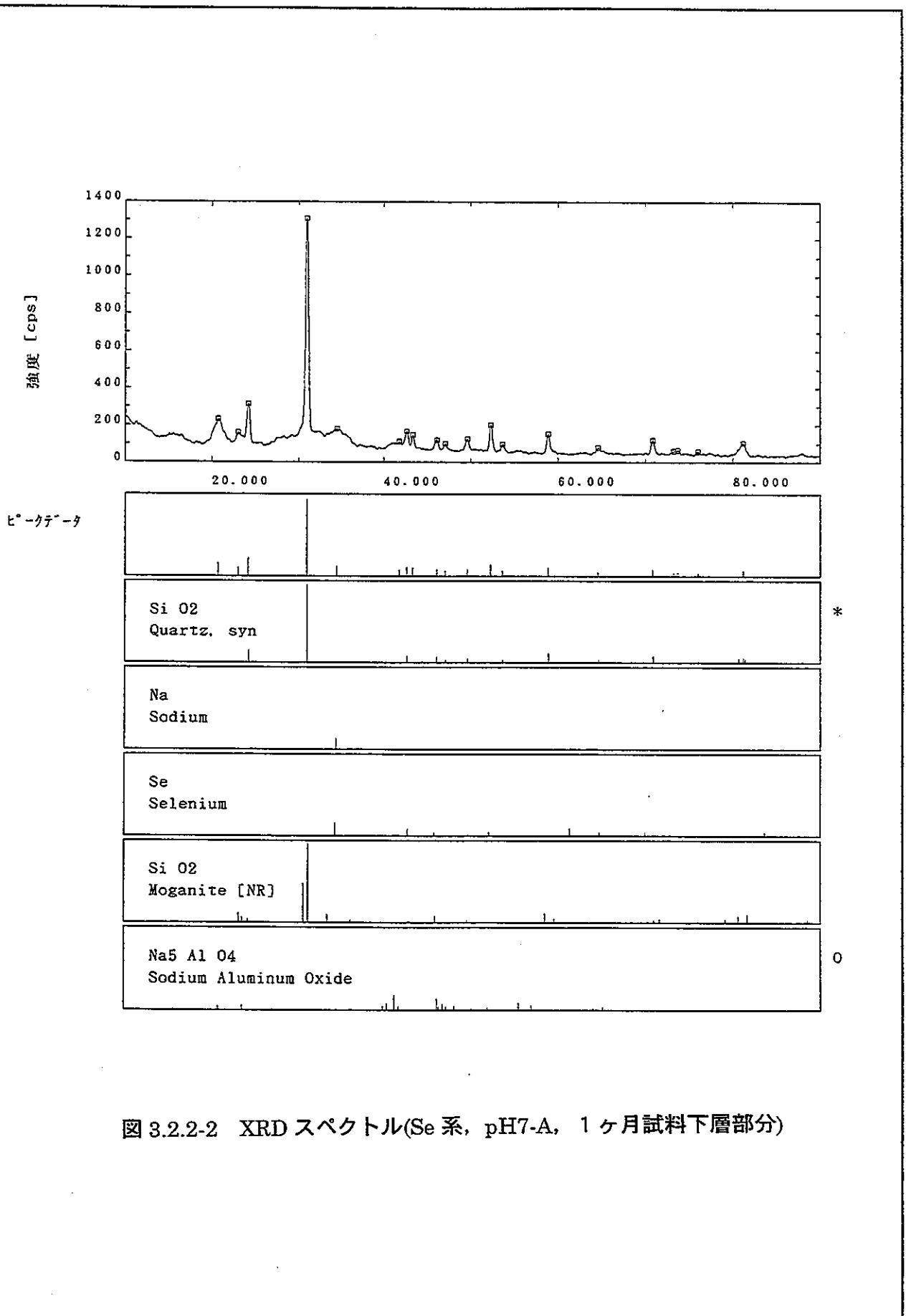


図 3.2.2-2 XRD スペクトル(Se 系, pH7-A, 1 ヶ月試料下層部分)

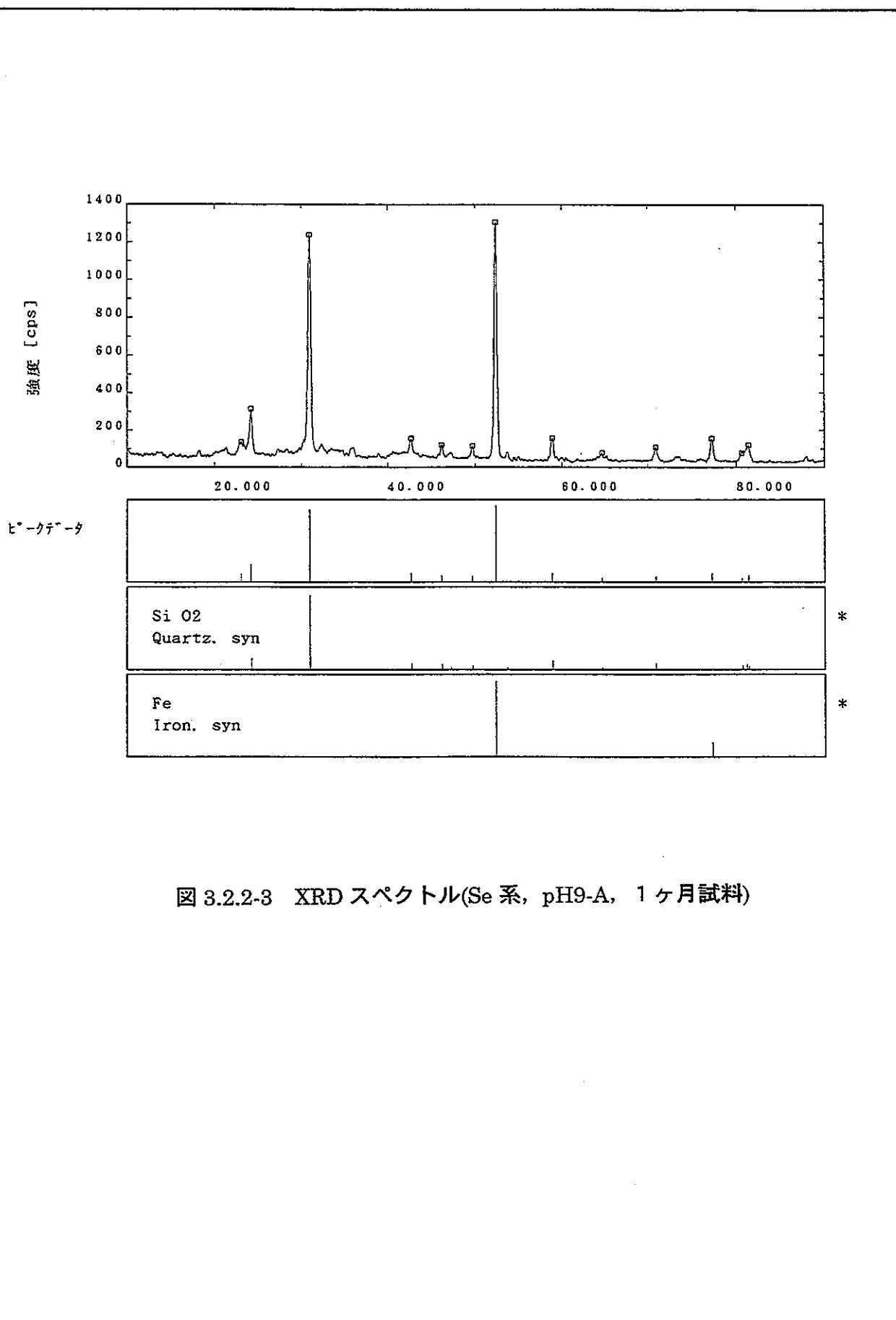


図 3.2.2-3 XRD スペクトル(Se 系, pH9-A, 1ヶ月試料)

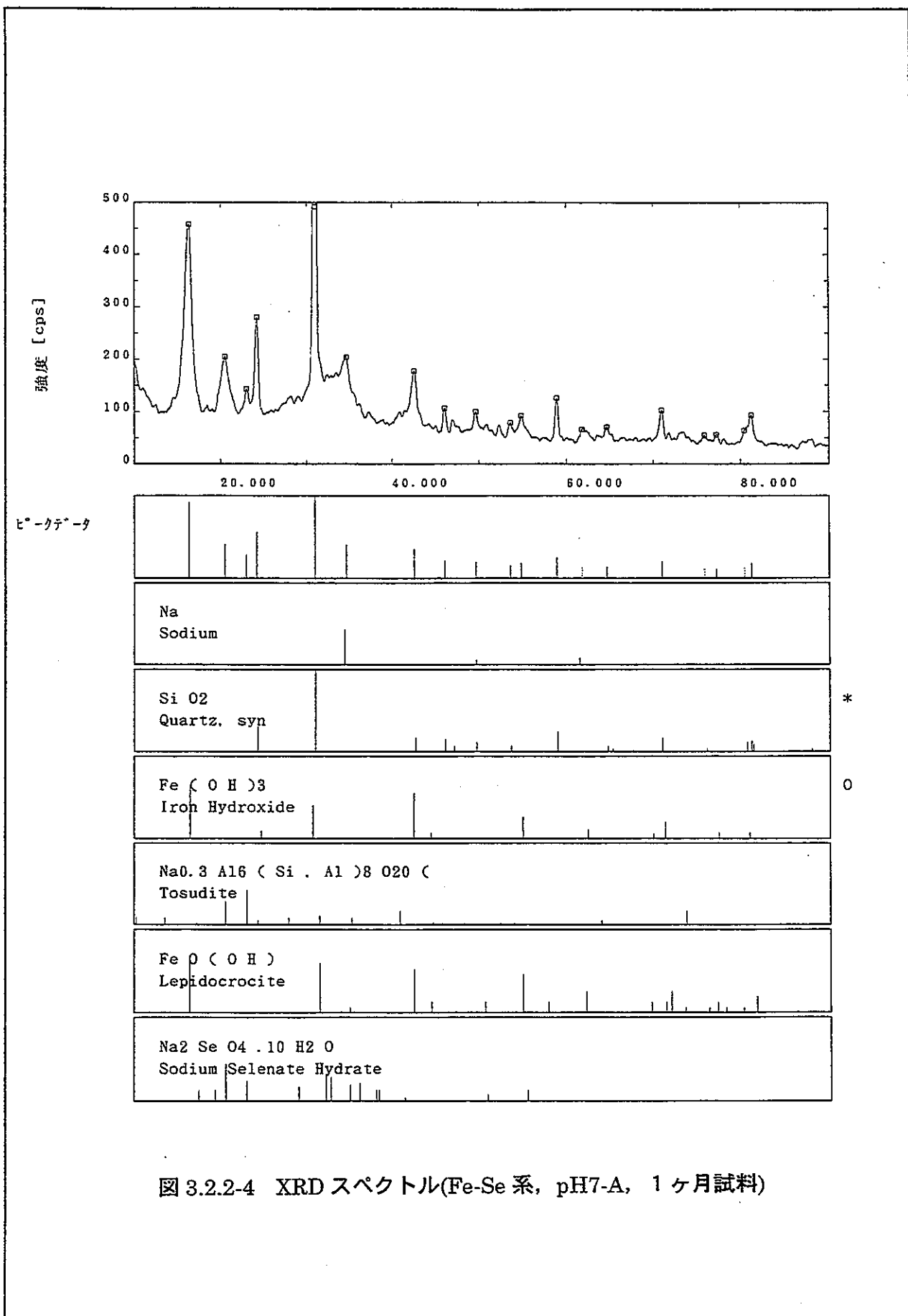


図 3.2.2-4 XRD スペクトル(Fe-Se 系, pH7-A, 1ヶ月試料)

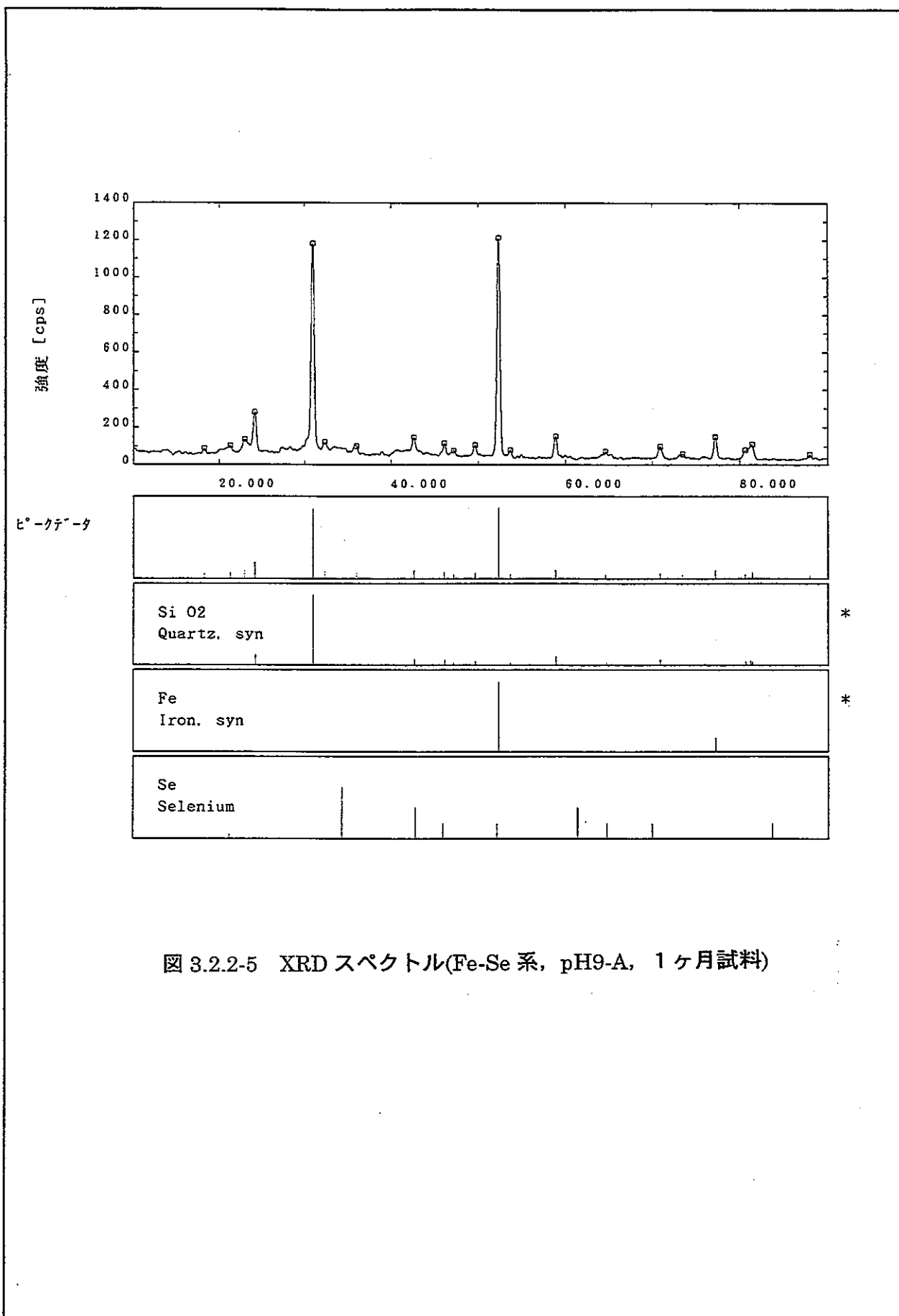


図 3.2.2-5 XRD スペクトル(Fe-Se 系, pH9-A, 1ヶ月試料)

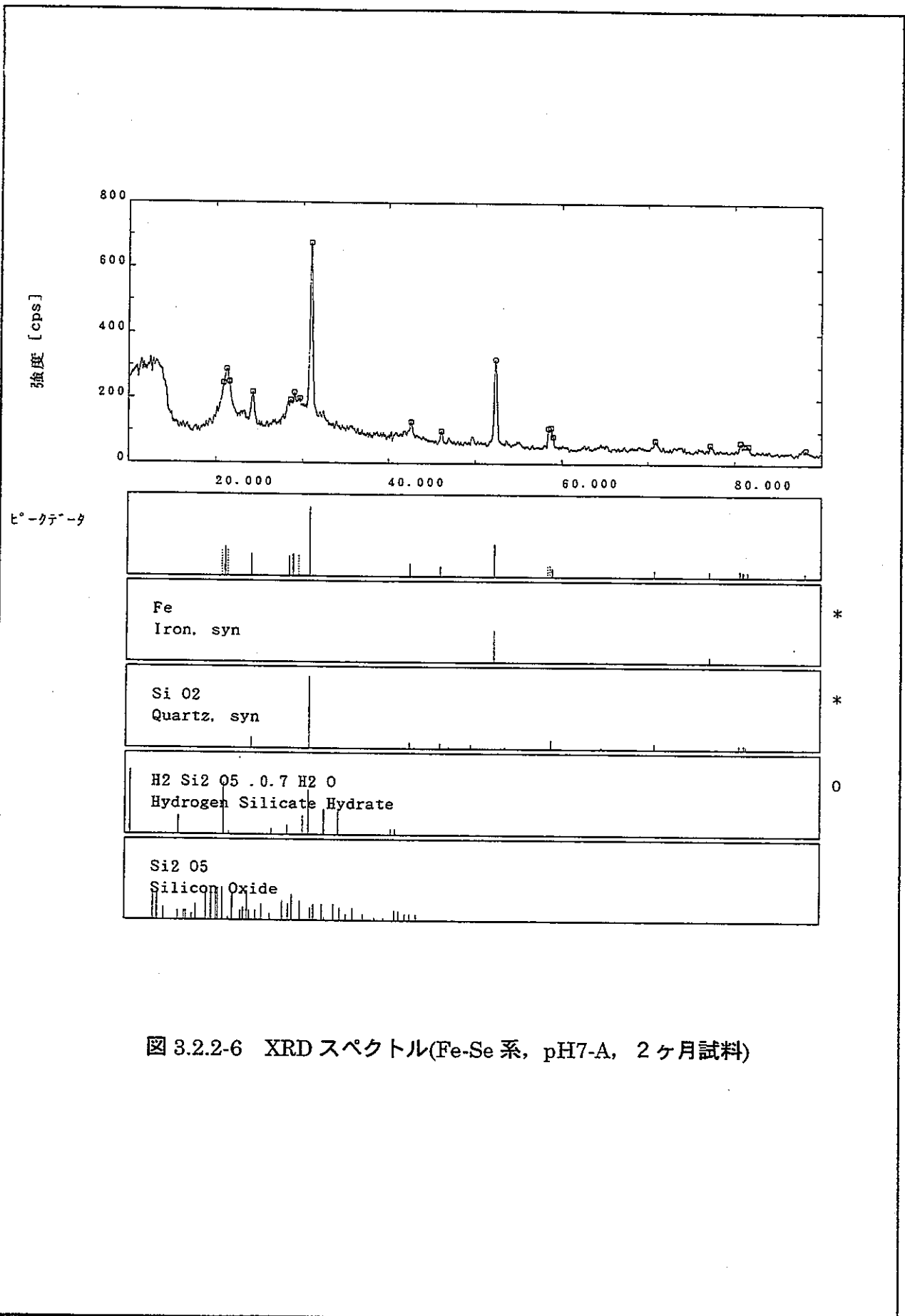


図 3.2.2-6 XRD スペクトル(Fe-Se 系, pH7-A, 2ヶ月試料)

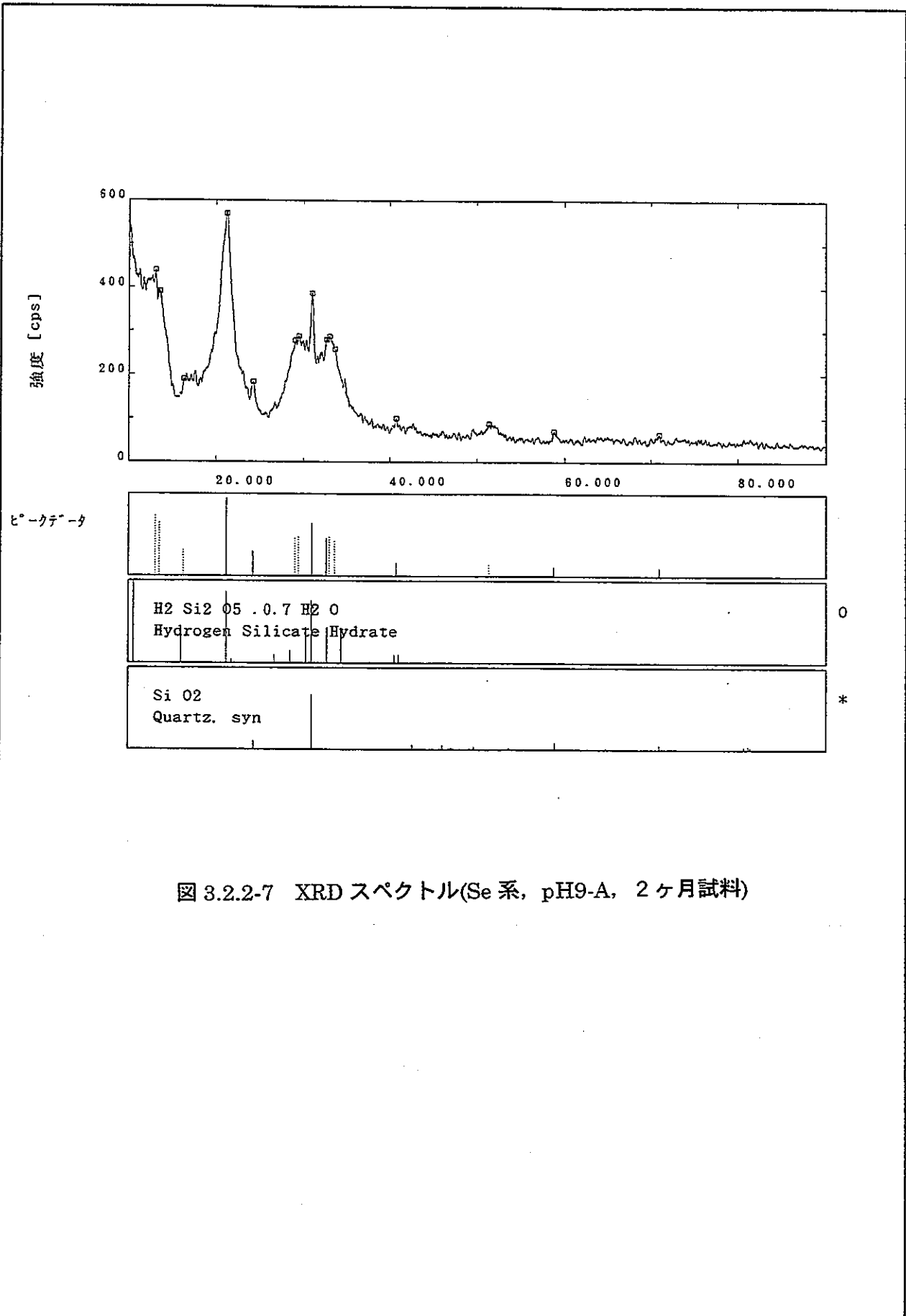


図 3.2.2-7 XRD スペクトル(Se 系, pH9-A, 2ヶ月試料)

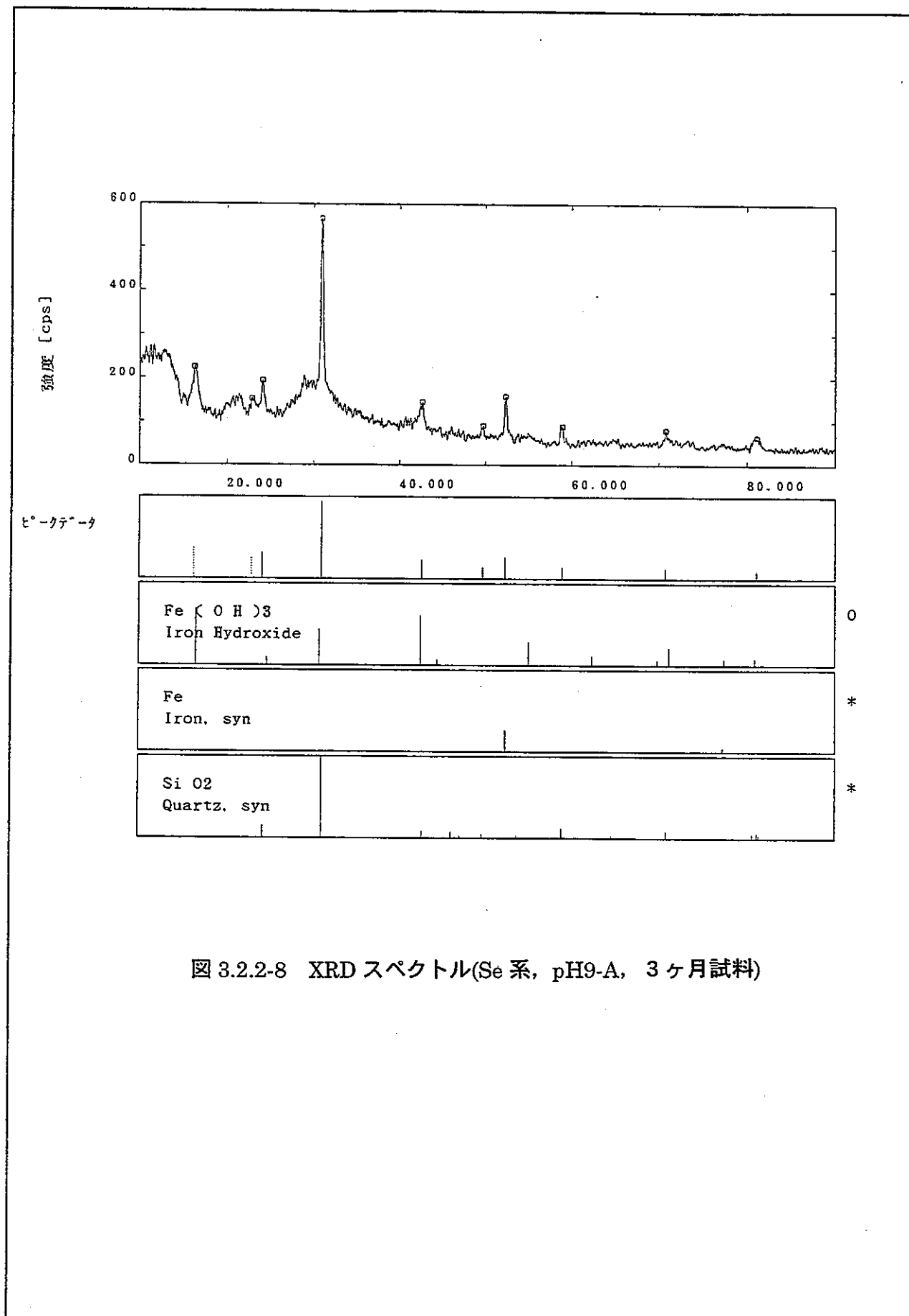


図 3.2.2-8 XRD スペクトル(Se 系, pH9-A, 3ヶ月試料)

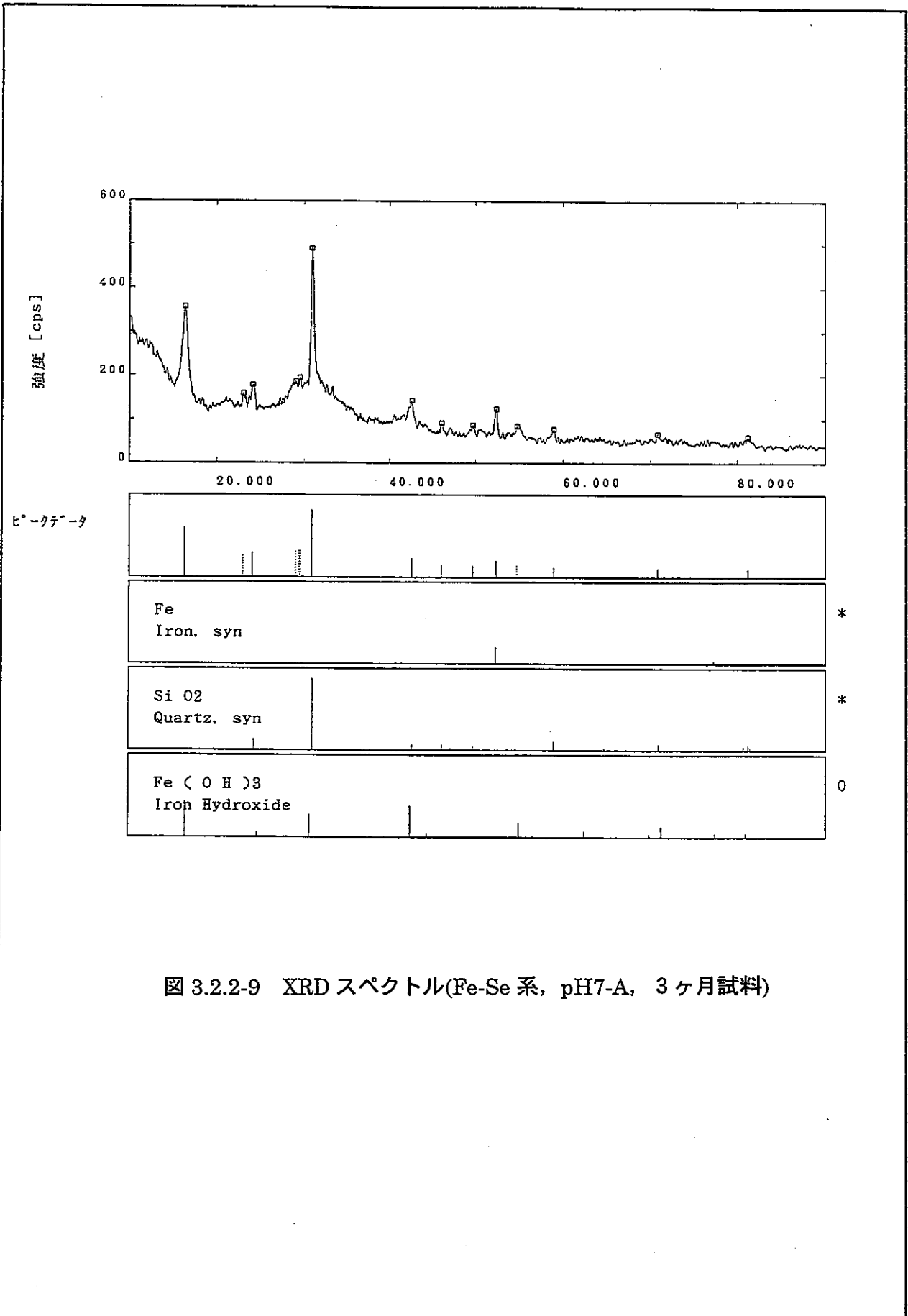


図 3.2.2-9 XRD スペクトル(Fe-Se 系, pH7-A, 3ヶ月試料)

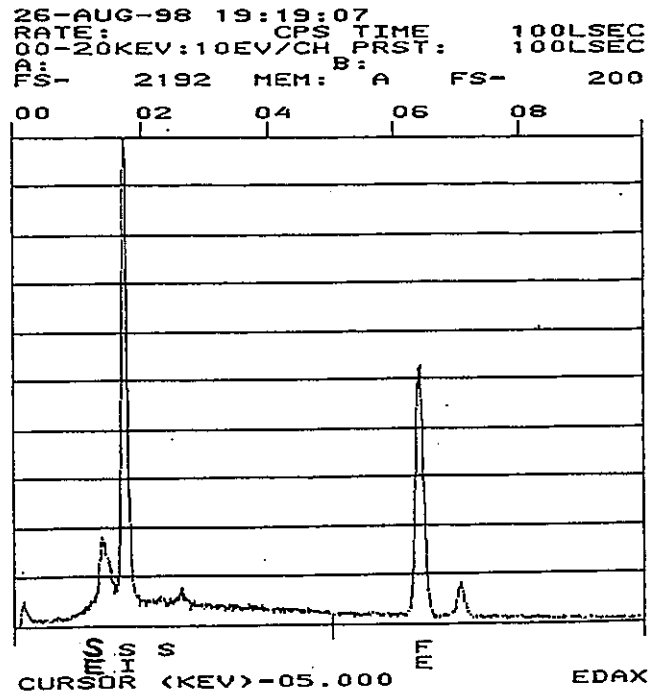


図 3.2.2-10 SEM/EDS 分析結果(Se 系 : pH9, 3 ヶ月試料)

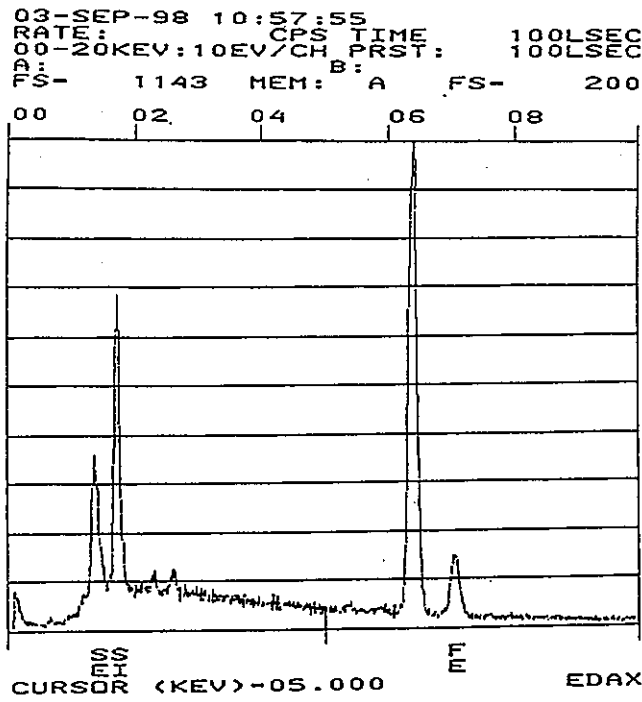


図 3.2.2-11 SEM/EDS 分析結果(Se 系 : pH9, 3 ヶ月試料 : 剥ぎ取り後)

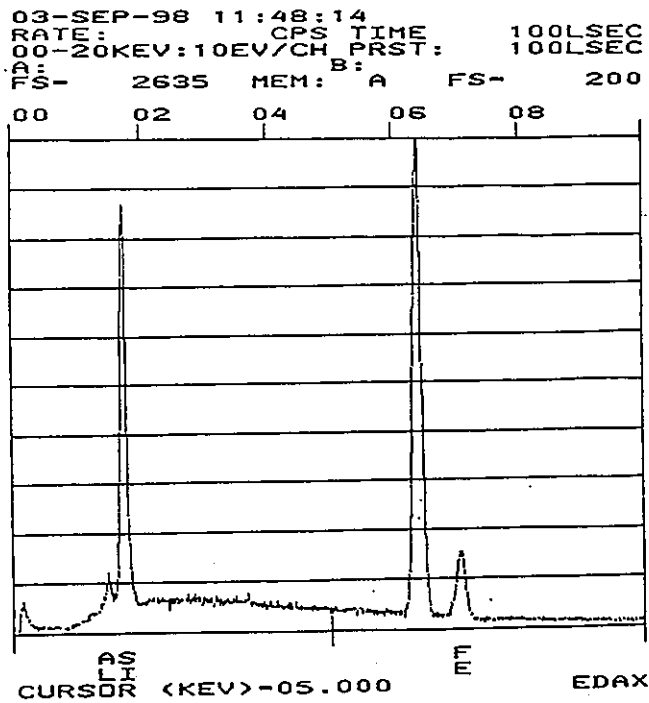


図 3.2.2-12 SEM/EDS 分析結果(Se 系 : pH9, 3 ヶ月試料 : 剥ぎ取った粉末)

Positive SIMS Profile 24 Sep 98 Region: 8 (Se82) Time: 60.00 min Sputter Angle: 41.8  
File: SepH9H1114 Se pH9 (H)  
Ep: 8.00 kV Ip: 800.00 nA Cs

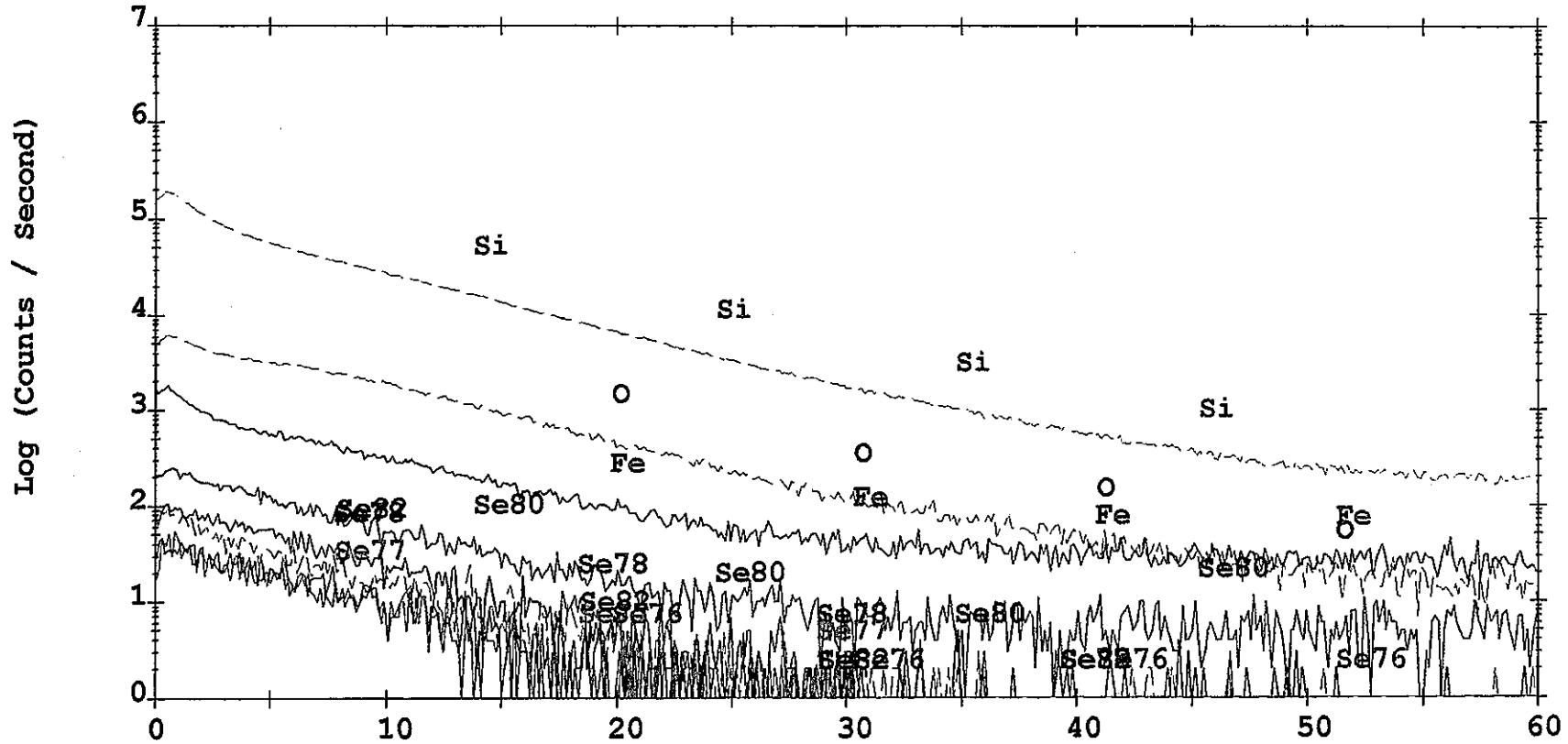


図 3.2.2-13 SIMS 分析結果 (Se 系 : pH9, 3 ヶ月試料 : 剥ぎ取り後)

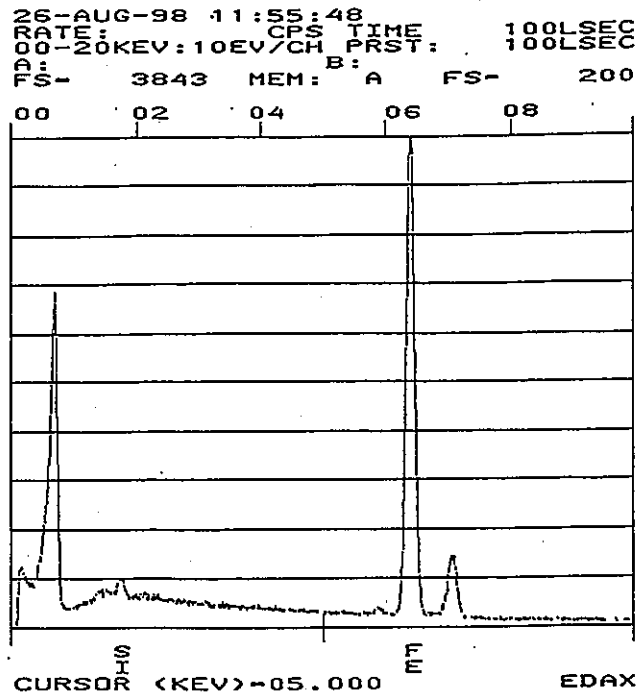


図 3.2.2-14 SEM/EDS 分析結果(Fe-Se 系 : pH7, 3 ヶ月試料)

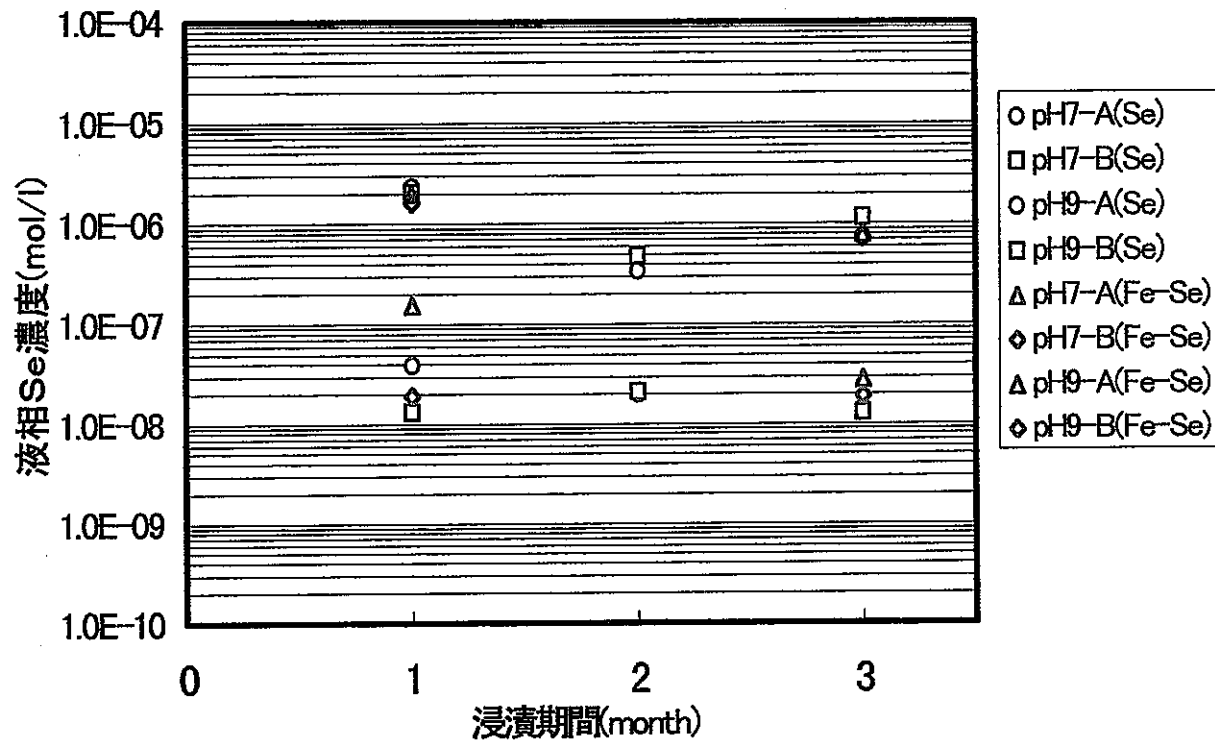


図3.23 ベントナイト共存系Se溶解度試験結果

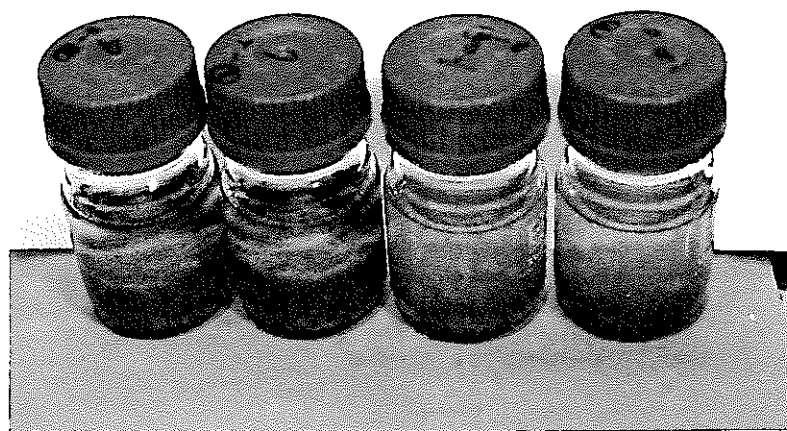


写真 3.2.2-1 ベントナイト共存系 Se 系試料外観

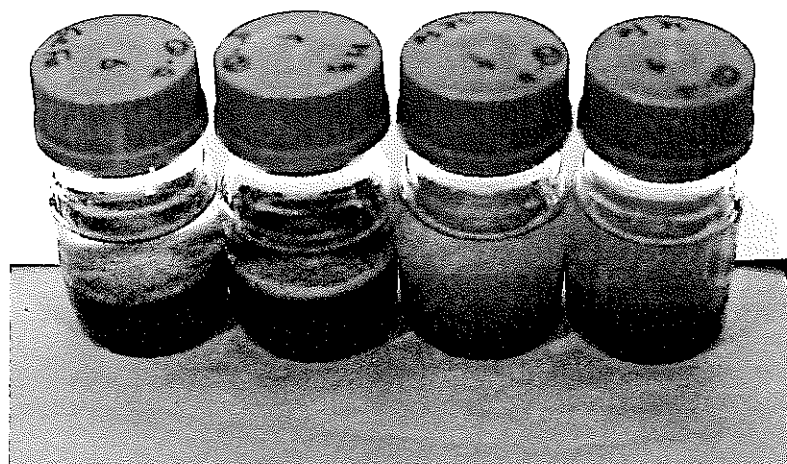


写真 3.2.2-2 ベントナイト共存系 Fe-Se 系試料外観

#### 4. 黄鉄鉱共存系での Se 溶解度測定試験

本試験では、黄鉄鉱  $\text{FeS}_2$ (Pyrite)を用いて  $\text{Fe}(\text{S},\text{Se})$ 固溶体生成を期待した試験である。試験は、還元雰囲気条件下、黄鉄鉱を試験溶液に浸漬し Se を添加し、液相 Se および黄鉄鉱の表層部での固溶体生成を調査した。

##### 4.1 Se 原液の調製

Fe-Se 系固相溶解度試験(第 2 章)では、既往の試験<sup>1)</sup>に基づいて  $\text{FeSe}_2$  試薬(添川理化学製)を 1N-NaOH に溶解したところ、不純物の Se が溶解し、Se 原液として本溶液を用いた。今回は、Ar 雰囲気グローブボックス(酸素濃度: 1ppm 以下)で直接  $\text{Se}(\text{cr})$ (関東化学)の 0.5g を室温条件下で 1N~14N の NaOH 溶液(80ml)への溶解を試みた。その結果、溶解は、前回のように進行しないことを確認した。室温条件では、写真 4.1-1 に示すように 14N-NaOH で若干の溶解が認められ、液相が着色した。Se の溶解は、塩基性溶液で 80℃以上必要であることが示されている<sup>1)</sup>。そこで、各濃度の NaOH 溶液に  $\text{Se}(\text{cr})$ を添加し、70℃の恒温槽で保持したところ赤褐色溶液を得た。試験は、Ar 雰囲気グローブボックス内で実施し、試験容器は、密閉容器を用いた。溶解状況は、写真 4.1-2 に示すとおりである。表 4.1 に溶解率と溶液中の Se 濃度を示す。溶解は、NaOH 濃度が高いほど溶解した。1N-NaOH 溶液では、試験温度に関わらず溶解率が低くなった。前回の試験では、 $\text{FeSe}_2$  中の不純物 Se が溶解したのは、Se の存在形態に依ると推定され、結晶状態では、溶解しにくいものと考えられる。

Se の NaOH 溶液への溶解は、以下の式で示される<sup>1)</sup>。



上記の式は、不均化反応である。試験は、前回の試験と同様に十分還元雰囲気(最終  $\text{Eh} \leq -400\text{mV}$ :  $\text{HSe}^-$ 安定領域<sup>10)</sup>)で試験を実施しており、添加された  $\text{SeO}_3^{2-}$ も結果的には、還元され  $\text{Se}^{2-}$ として存在すると考えられる。従って、試験は、この  $\text{Se}(\text{cr})$ の 14N-NaOH 溶解液を Se 原液として用いた。

尚、この Se 原液は、 $\text{Se}_n^{2-}$ ポリマーイオンを形成している。 $\text{Se}^{2-}$ では、液相部に着色しないはずであるが、Se 単体溶解液では、赤褐色に着色している。この性質は、硫黄でよく知られた性質である。

##### 4.2 試験操作

試験条件を表 4.2 に示す。試験は、Se 濃度を 2 種類設定した。添加する黄鉄鉱は、青森県かなほりざわ鉱山産出の黄鉄鉱を岩本鉱物商会より購入した。黄鉄鉱試料は、1

辺 5~8mm 角のサイコロ状である。試験では、50ml の試験溶液に、1~2 個の黄鉄鉱を添加した。一般に、鉄鉱物には低 pH で陰イオンが吸着することが知られているので、試験溶液の、pH を吸着の生じにくい pH8 および 10 とした。還元雰囲気保持は、Fe 粉末とした。試験温度は、処分場環境を考慮して 60℃ とした。

試験操作を図 4.2-1 および図 4.2-2 に示す。

(1) 黄鉄鉱試料の調製(図 4.2-1)

- ・ 黄鉄鉱試料は、超音波洗浄にかけ付着している砂を除いた。
- ・ 表面については、4 種類の研磨紙で研磨し、さらにバフ研磨した。これは、表面分析に供するため実施した。
- ・ 研磨終了後、黄鉄鉱試料は、フッ酸に 2 日程度浸漬し同伴するケイ酸塩鉱物を溶解させた。
- ・ 試料は、取り出し、再度超音波洗浄にかけ亀裂内に残留するフッ酸を除いた。

(2) 浸漬試料の調製(図 4.2-2)：試験操作は、Fe 粉末のセルロース管への封入を除いて Ar 雰囲気グローブボックス(酸素濃度：1ppm 以下)で実施した。

- ・ Fe 粉末約 5g をセルロース管(三光純薬製：透析膜 UC36-32-100, 直径 27mm)に入れ封をした。
- ・ 脱気超純水に上記の Fe 粉末を添加し、十分還元雰囲気にし、これに黄鉄鉱を添加した。
- ・ 浸漬水に Se 原液を添加した。
- ・ 試験溶液の pH は、希塩酸および NaOH 溶液で調整した。
- ・ pH および Eh を確認し、試験容器を温度 60℃ の恒温槽に所定期間保管した。
- ・ 試験溶液は、適宜 pH, Eh を測定し著しい変化が生じた場合は、再調整した。
- ・ 所定期間後、試験容器を恒温槽より取り出した。
- ・ 黄鉄鉱試料は、取り出し、表面分析に供した。表面分析は、走査型電子顕微鏡(SEM)/エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)、X 線回折法(XRD)、およびオージェ電子分光法(Auger)により行った。
- ・ 試験溶液は、pH, Eh を測定した。
- ・ 上澄み液を限外濾過(MWCO: 10,000)し液相の Se 濃度を ICP-MS で定量した。
- ・ 試験液中には、沈殿を生じたためメンブランフィルター(孔径: 0.45 μm)で濾過し、XRD に供した。

## 4.3 結果および考察

### 4.3.1 固相

試験溶液中には、試験開始当初に沈殿は認められなかった。Se 原液添加後、数時間後に Se 添加量の高い試験液(10<sup>-3</sup>mol/l)は、写真 4.3.1-1 のように赤色に濁った。赤

色懸濁物質は、Se の同素体の一つである  $\text{Se}_8$ (cyclooctaselenium)を含む単斜晶系同素体である。この同素体は、熱力学的に不安定なため翌日には、黒色の沈殿となった。本試験では、Se 添加量が  $10^{-3}\text{mol/l}$  の試料については、写真 4.3.1-2 および写真 4.3.1-3 に示したようにようやく XRD に供することのできる量であり、Se 添加量が  $10^{-5}\text{mol/l}$  の試料については、ほとんど XRD に供することができず、Se 固相の同定は行えなかった。

図 4.3.1-1～図 4.3.1-6 に代表試料の XRD スペクトルを示す。固相として黄鉄鉱( $\text{FeS}_2$ )が確認されているが、これは、黄鉄鉱の破片である。また、金属 Fe の検出は、セルロース管の口付近に付着した Fe 粉および一部セルロース管に穴があいたため漏れだした Fe 粉である。今回の試験では、Fe 粉をセルロース管に封入することで、Fe 粉末をほぼ生成固相から分離できたため、Se 固相を確認することができた。Se 固相は、図 4.3.1-2 にある pH8、浸漬期間 1 ヶ月試料で  $\text{Se}(\text{cr})$  を同定した。また、図 4.3.1-6 の試料では、 $\text{FeSe}_2$ (Ferroseelite)の生成が示唆された。

次に、黄鉄鉱の表面観察結果について記述する。

#### (1) Se 濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$

i) 浸漬期間 3 ヶ月、pH8 の試料についての SEM 分析では、黄鉄鉱の表面に粒状の析出物が確認された。この析出物の EDS 分析では、図 4.3.1-7 のように Na、Cl、Se、Fe および S が検出された。また、析出物のない下地からも図 4.3.1-8 のように Se が検出された。しかし、XRD 分析においては、Fe の結晶物しか検出されなかった。さらに、Auger で下地表面をスパッタリングしたところ、図 4.3.1-9 のように表面では Se の量が多く、S の量が少なかった。しかし、スパッタリングするにつれて、徐々に、Se と S が逆転し、Se の量が少なく、S の量が多くなった。Fe は表面でわずかに低下する傾向が認められ、O は全領域で検出されなかった。Se と S の深さ方向での変化は、Se と S の結晶内での置換(固溶体の生成)と調和的であり、その可能性を示しているものの、Se と Fe の原子濃度比からは、 $\text{FeSe}_2$  に対して Se が過剰であり、表面での Se の沈着を示唆している。

ii) 浸漬期間 3 ヶ月、pH10 についての SEM/EDS 分析では、図 4.3.1-10 のように、わずかに Se を検出したものの XRD 分析では、 $\text{Se}$ (単体または化合物)の結晶物は確認されなかった。Auger 分析においても、Se は有意には確認されなかった。

#### (2) Se 濃度 $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$

浸漬期間 3 ヶ月、pH8 試料と浸漬期間 3 ヶ月、pH10 試料のいずれも SEM/EDS 分析において Se は検出されなかった。

天然での黄鉄鉱中の Se については、Coleman ら<sup>12),13)</sup>が詳細に調査、検討している。Coleman らは、米国西部の黄鉄鉱試料を調査したところ、Se が最大 3%(W/W)まで含有すると報告している<sup>12)</sup>。NAGRA では、Se 含有量を最大 10%としている。また、

Coleman らは、鉄セレン鉱物としては、 $\text{FeSe}_2$ (Ferroselite)の存在を報告している<sup>12),13)</sup>。天然の黄鉄鉱中の Se が、どのような化学系で存在するかは、必ずしも明確ではない。今回の試験では、Auger 分析で黄鉄鉱表層部に  $\text{Fe(S,Se)}$ 固溶体が生成する可能性が示唆され興味深い結果となった。しかしながら、Se の含有量が微量であるため、固相に関する情報は、明確でなかった。長期間に及ぶ浸漬、加速試験等を適用した場合でも、液相 Se 濃度が、微量のため十分な結果は、得られないと考えられる。固溶体については、やはり黄鉄鉱を生成させ、その際に Se を添加する方法が必要と考えられる。

#### 4.3.2 液相

液相 Se 濃度については、表 4.3.2-1 および図 4.3.2 に示すような結果を得た。(図中の pH9、試験期間 1 ヶ月のデータは、同様の実験方法により得られた追加参考データであり、本報告書中での詳細な記述は省略されている。) 液相 Se 濃度は、試験期間に依らずほぼ一定となっている。この挙動は、ベントナイト共存系の試験結果と同様である。また、液中 Se 濃度は、初期の Se 添加濃度に依存し、 $10^5 \text{mol/l}$  の試験は、初期 Se 濃度  $10^3 \text{mol/l}$  の試験結果より 1 桁弱低い傾向を示した。ただし、pH8 の試験系については、3 カ月の時点で、初期濃度に依存せず、 $2 \sim 4 \times 10^8$  の値でほぼ一致している。初期濃度に依存する傾向は、第 2 章で示した Fe-Se-S 系の試験でも認められているが、この傾向は、単純な Se 単体の固相の平衡では説明できない。したがって、これは平衡到達の時間の問題か、あるいは固相を形成する他の元素 (Fe あるいは S) の溶液中濃度や存在比が影響を及ぼしている可能性がある。

表 4.3.2-2 に pH 調整による Na, Cl の積算濃度および表 4.3.2-3 に試験溶液の pH, Eh を示す。添加 Se 濃度が高いケースでは、Se 原液中の NaOH により塩濃度が高い。液相の pH 変動は、若干生じたものの初期値が高いため試験期間中の添加量は、無視しうる量であった。

表4.1 Se単体の溶解度試験結果

No.	NaOH	温度	Se溶解率	Se濃度
1	1N	室温	1.2%	$9.5 \times 10^{-4}$
2	1N	70°C	3.7%	$2.8 \times 10^{-3}$
3	6N	70°C	88%	$7.0 \times 10^{-2}$
4	14N	70°C	100%	$8.2 \times 10^{-2}$

表4.2 黄鉄鉱共存系試料試験条件

項目	内容
添加Se濃度	$1 \times 10^{-3}$ mol/l, $1 \times 10^{-5}$ mol/l
浸漬液量	50ml
固相	黄鉄鉱: かなぼりざわ鉱山(青森県産)
試験容器	ガラス製試験容器
pH	8, 10
Eh	Fe粉末により維持, 調製
温度	60°C
浸漬期間	1, 2, 3ヶ月
繰り返し数	2回
固液分離	黄鉄鉱: つまみ出し。 溶液試料サンプリング メンブランフィルター: 孔径0.45 $\mu$ m 限外ろ過: 分画分子量10,000
分析	液相: ICP-MS(Se) 固相: 黄鉄鉱表面分析

表4.3.2-1 試験結果

pH	初期Se添加量 Se(mol/l)	浸漬期間(月)		
		1	2	3
8	1.0E-05	4.78E-08	4.39E-08	1.68E-08
		1.58E-08	3.20E-08	3.71E-08
	1.0E-03	3.17E-07	1.22E-07	2.24E-08
		1.84E-07	1.25E-07	2.68E-08
10	1.0E-05	2.27E-07	2.79E-08	9.65E-08
		7.83E-07	3.61E-07	1.75E-07
	1.0E-03	1.49E-06	1.47E-06	9.15E-07
		1.76E-06	2.28E-06	8.04E-07

表4.3.2-2 pH調整によるNa, Cl積算濃度(ppm)

		Se=1E-5mol/l		Se=1E-3mol/l	
		pH8	pH10	pH8	pH10
調整時	Na	100	99.0	2470	2470
	Cl	94.0	42.6	1170	1160
1ヶ月	Na	100	99.4	2470	2470
	Cl	103	42.6	1170	1160
2ヶ月	Na	100	100	2470	2470
	Cl	104	42.6	1170	1160
3ヶ月	Na	100	100	2470	2470
	Cl	105	44.8	1170	1170

表4.3.2-3 試験溶液のpH, Eh

浸漬期間 (month)	初期Se濃度 (mol/l)	pH	No.	試料調製時		浸漬終了時	
				pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
1	$1 \times 10^{-3}$	8	A	8.33	-128	8.43	-217
			B	8.05	-142	8.50	-260
		10	A	10.2	-319	9.96	-366
			B	10.3	-268	9.93	-351
	$1 \times 10^{-5}$	8	A	7.91	-152	8.43	-285
			B	8.07	-232	8.47	-301
		10	A	10.1	-311	9.96	-366
			B	10.1	-320	9.93	-351
2	$1 \times 10^{-3}$	8	A	8.46	-134	8.20	-269
			B	8.03	-123	8.15	-263
		10	A	10.2	-253	9.89	-334
			B	10.4	-311	9.84	-342
	$1 \times 10^{-5}$	8	A	8.03	-149	8.23	-291
			B	8.04	-170	8.34	-254
		10	A	10.1	-319	10.3	-364
			B	9.94	-314	10.3	-363
3	$1 \times 10^{-3}$	8	A	8.07	-124	7.95	-277
			B	8.32	-153	8.00	-279
		10	A	10.1	-300	9.97	-406
			B	10.2	-304	10.0	-403
	$1 \times 10^{-5}$	8	A	7.95	-167	7.89	-200
			B	8.09	-155	7.96	-212
		10	A	10.1	-323	10.1	-441
			B	10.0	-323	10.1	-412

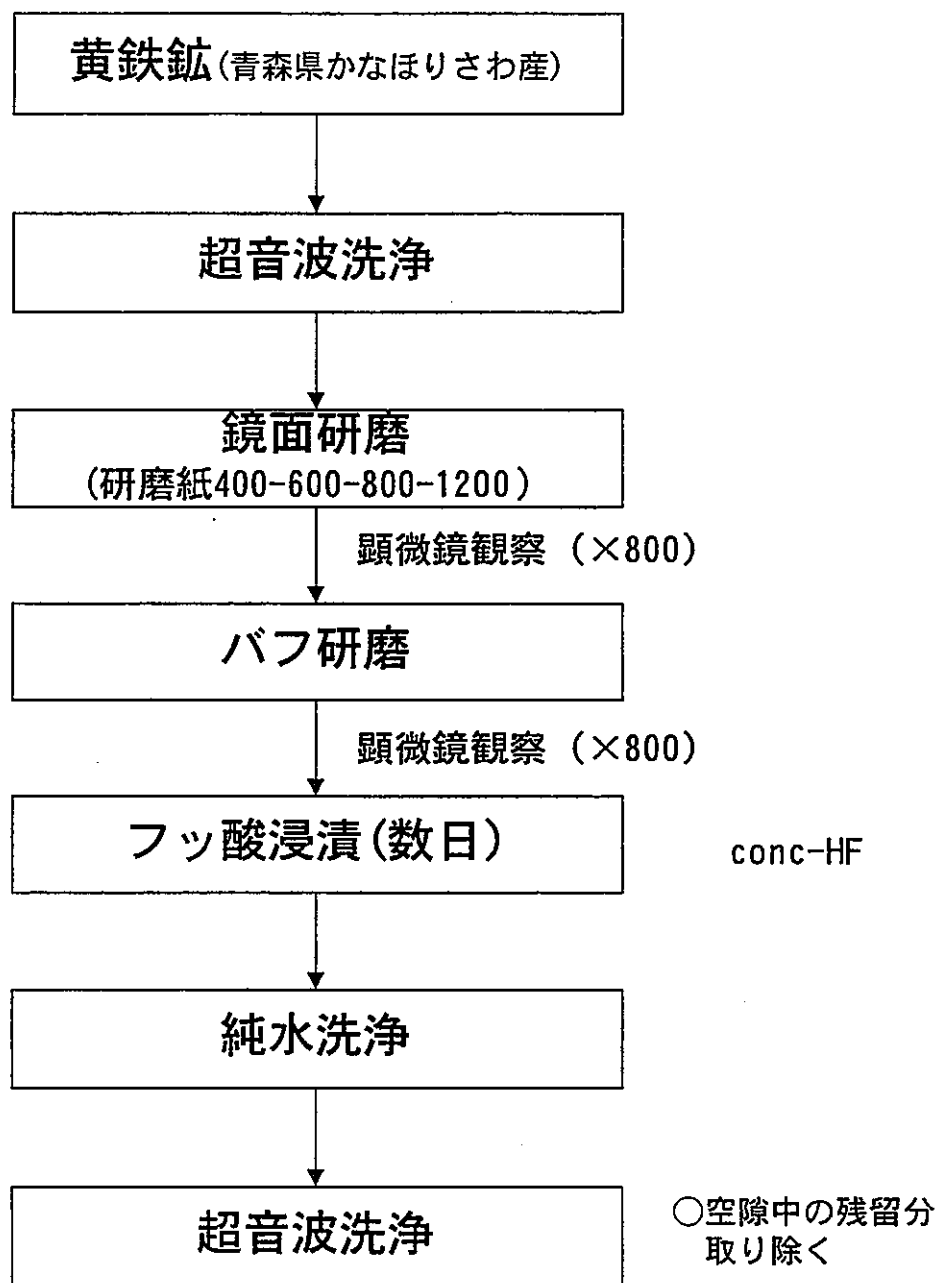


図4. 2-1 黄鉄鉱試料調製フロー

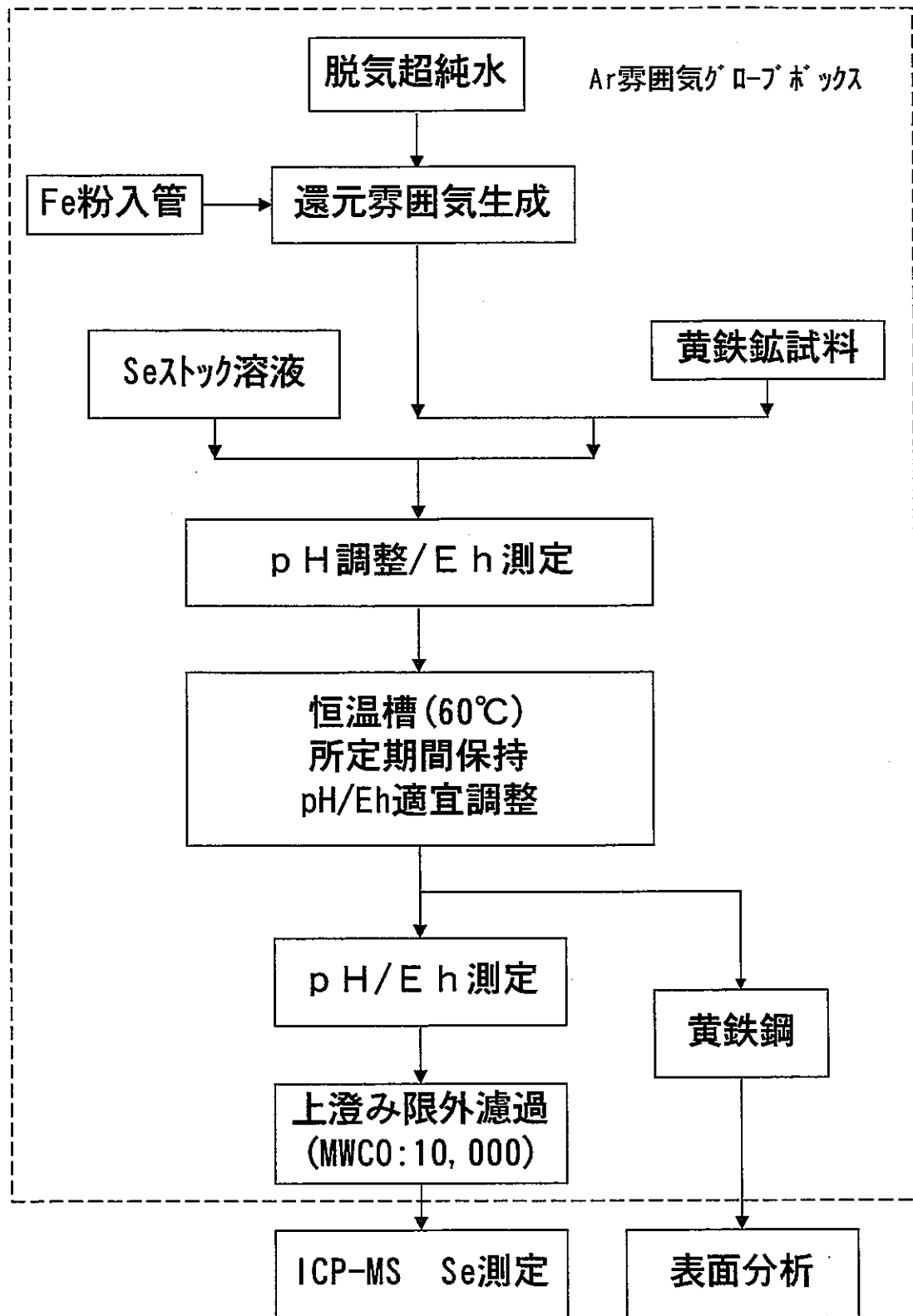


図4.2-2 試験手順

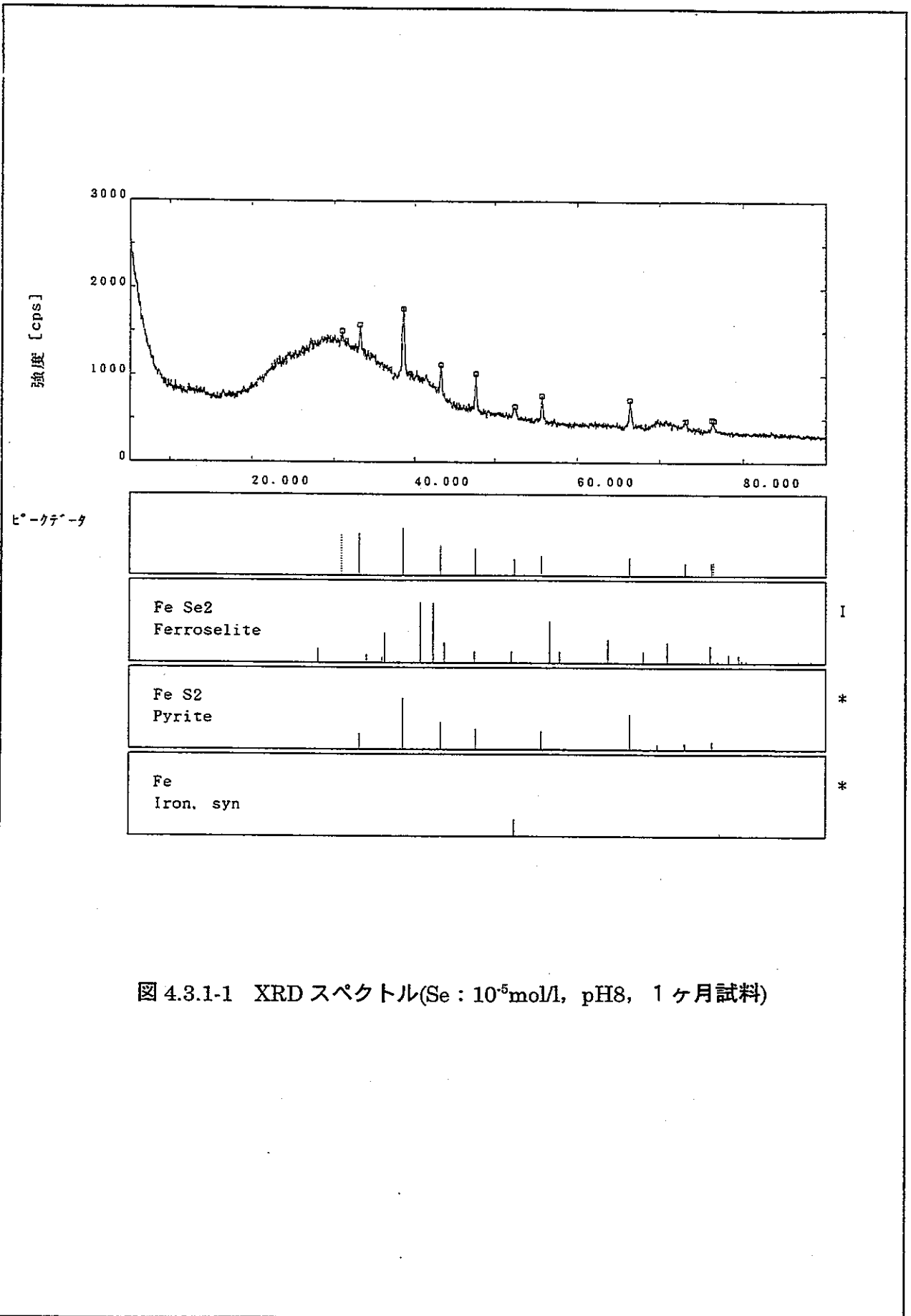


図 4.3.1-1 XRD スペクトル(Se : 10<sup>-5</sup>mol/l, pH8, 1ヶ月試料)

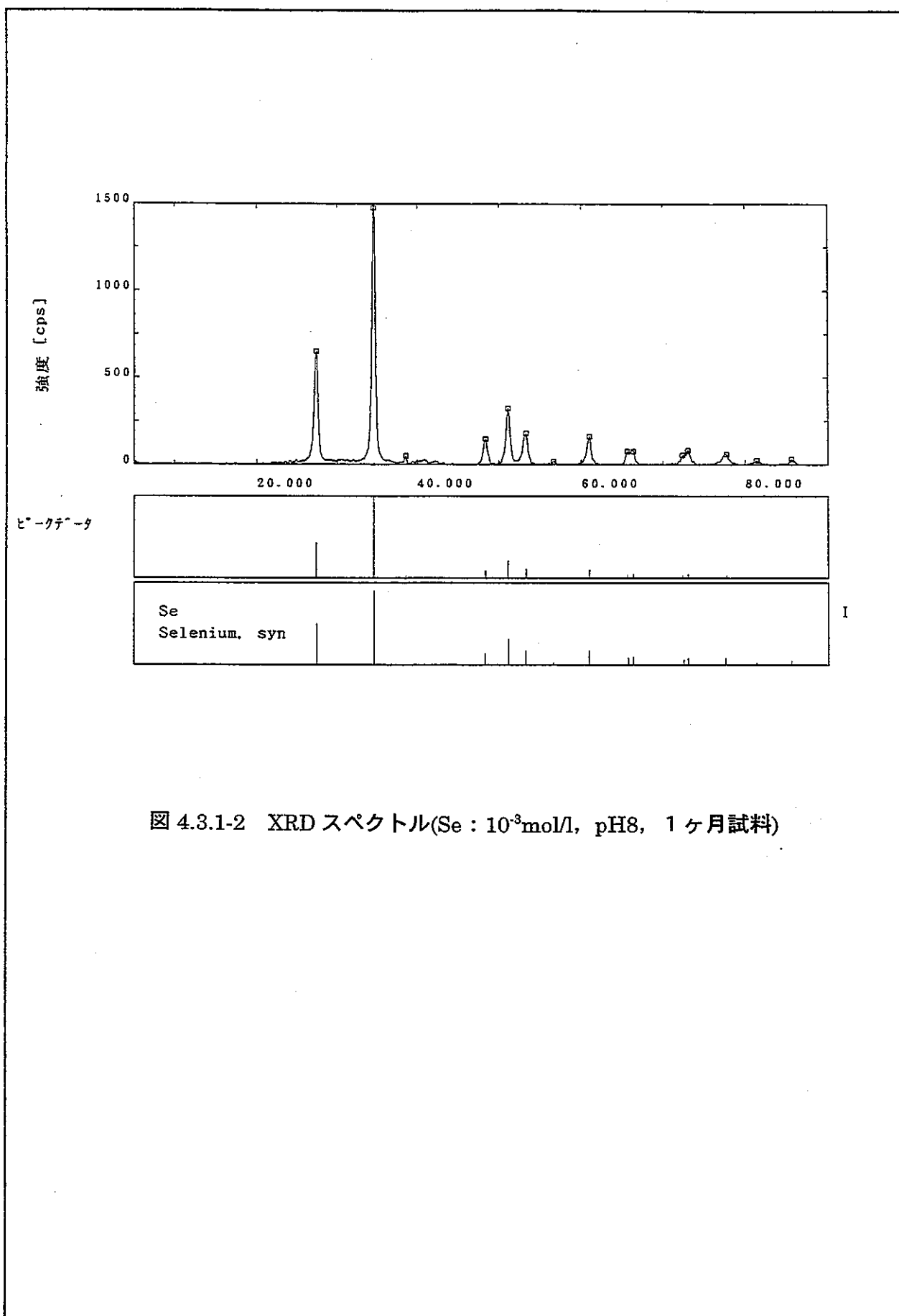


図 4.3.1-2 XRD スペクトル(Se :  $10^{-3}$  mol/l, pH8, 1ヶ月試料)

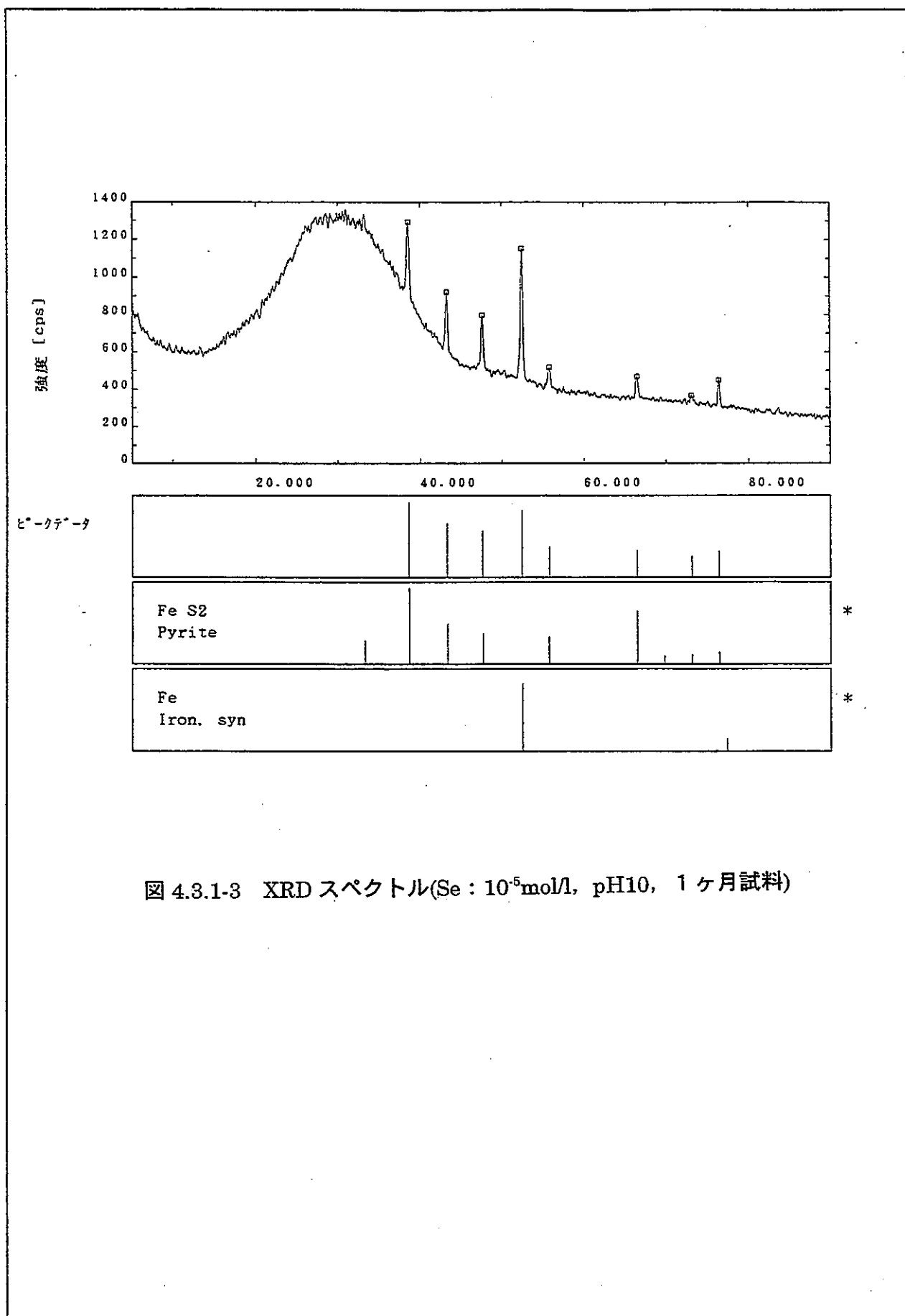


図 4.3.1-3 XRD スペクトル(Se :  $10^{-5}$  mol/l, pH10, 1ヶ月試料)

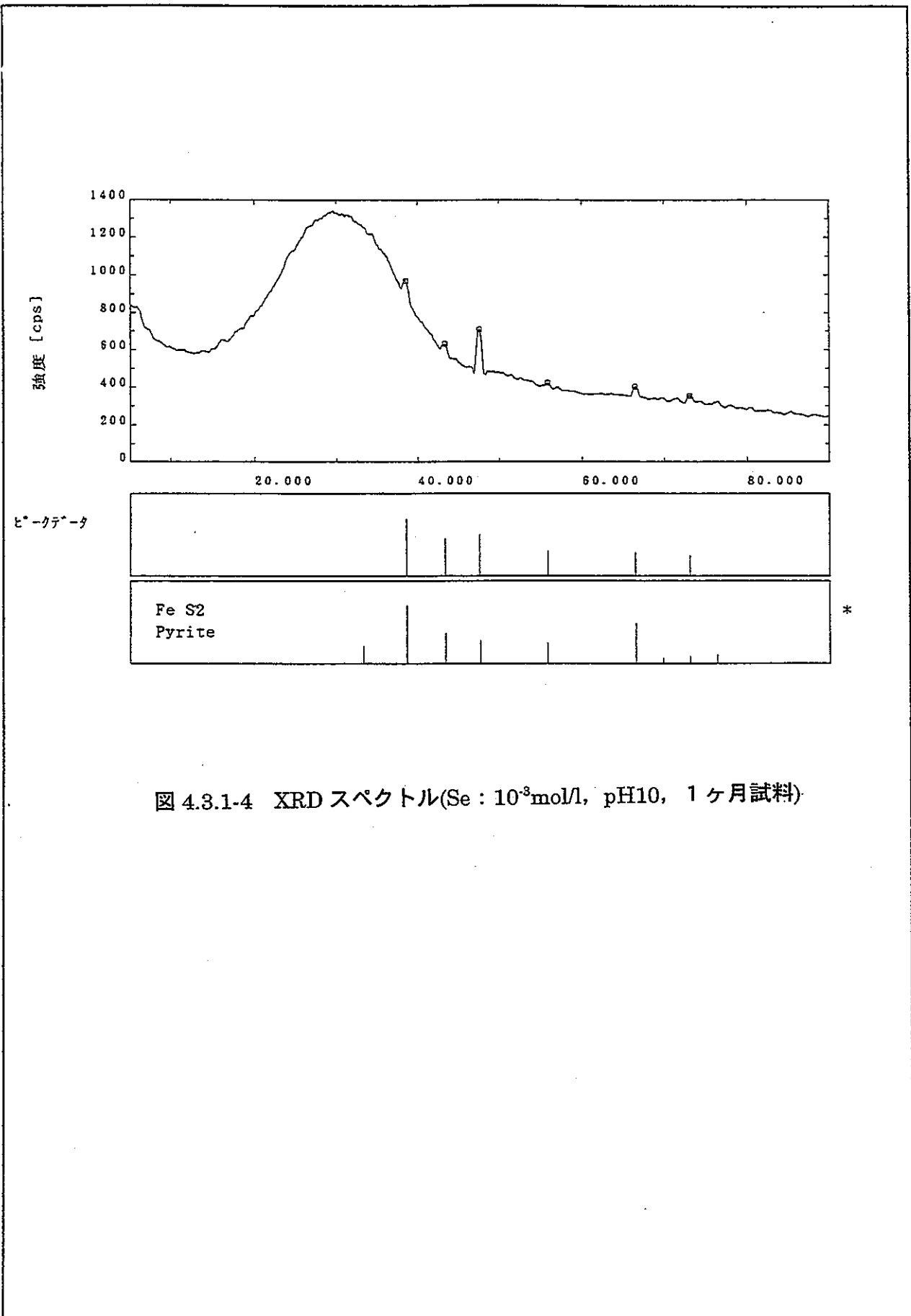


図 4.3.1-4 XRD スペクトル(Se :  $10^{-3}$ mol/l, pH10, 1ヶ月試料)

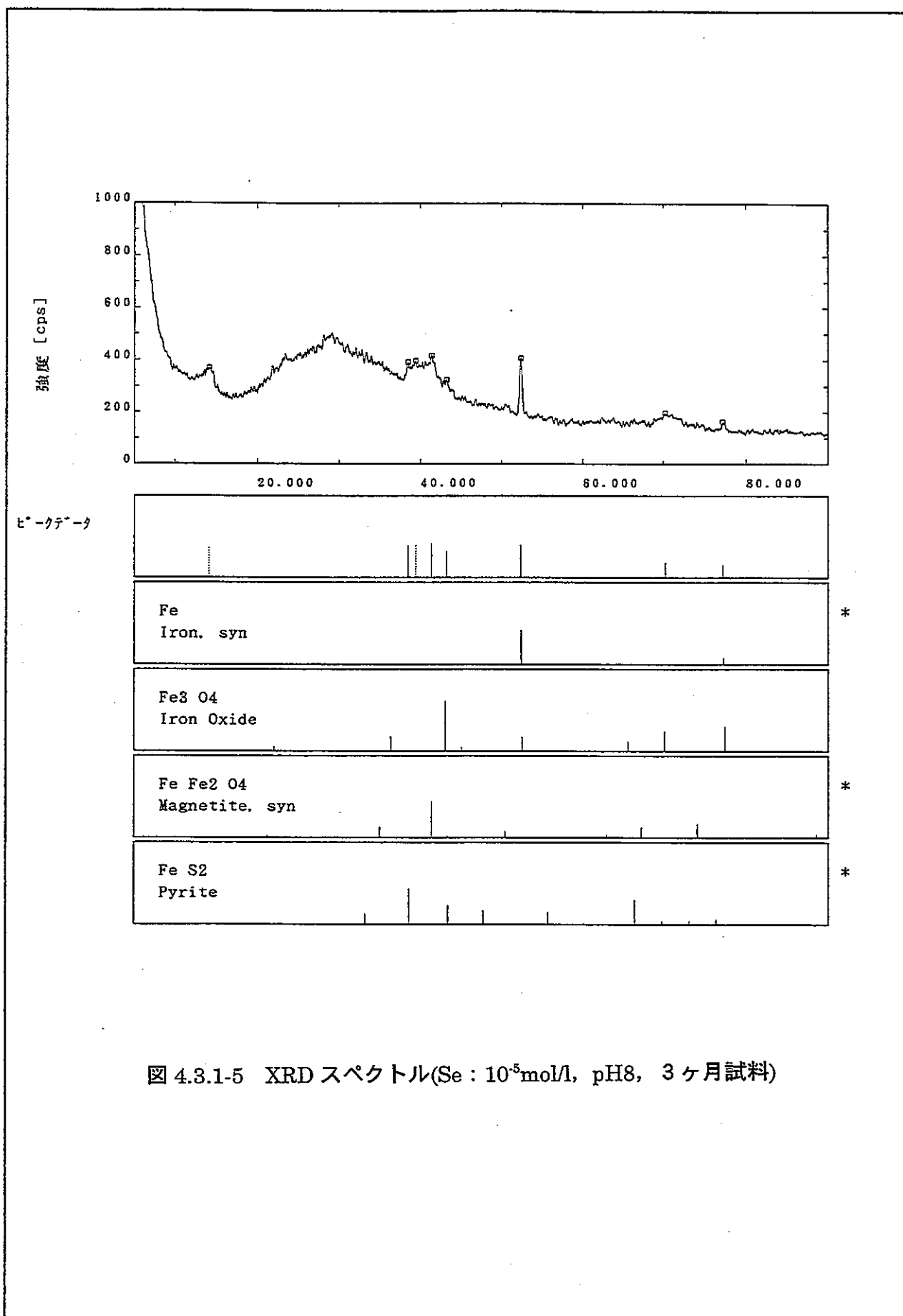


図 4.3.1-5 XRD スペクトル (Se :  $10^{-5}$  mol/l, pH8, 3ヶ月試料)

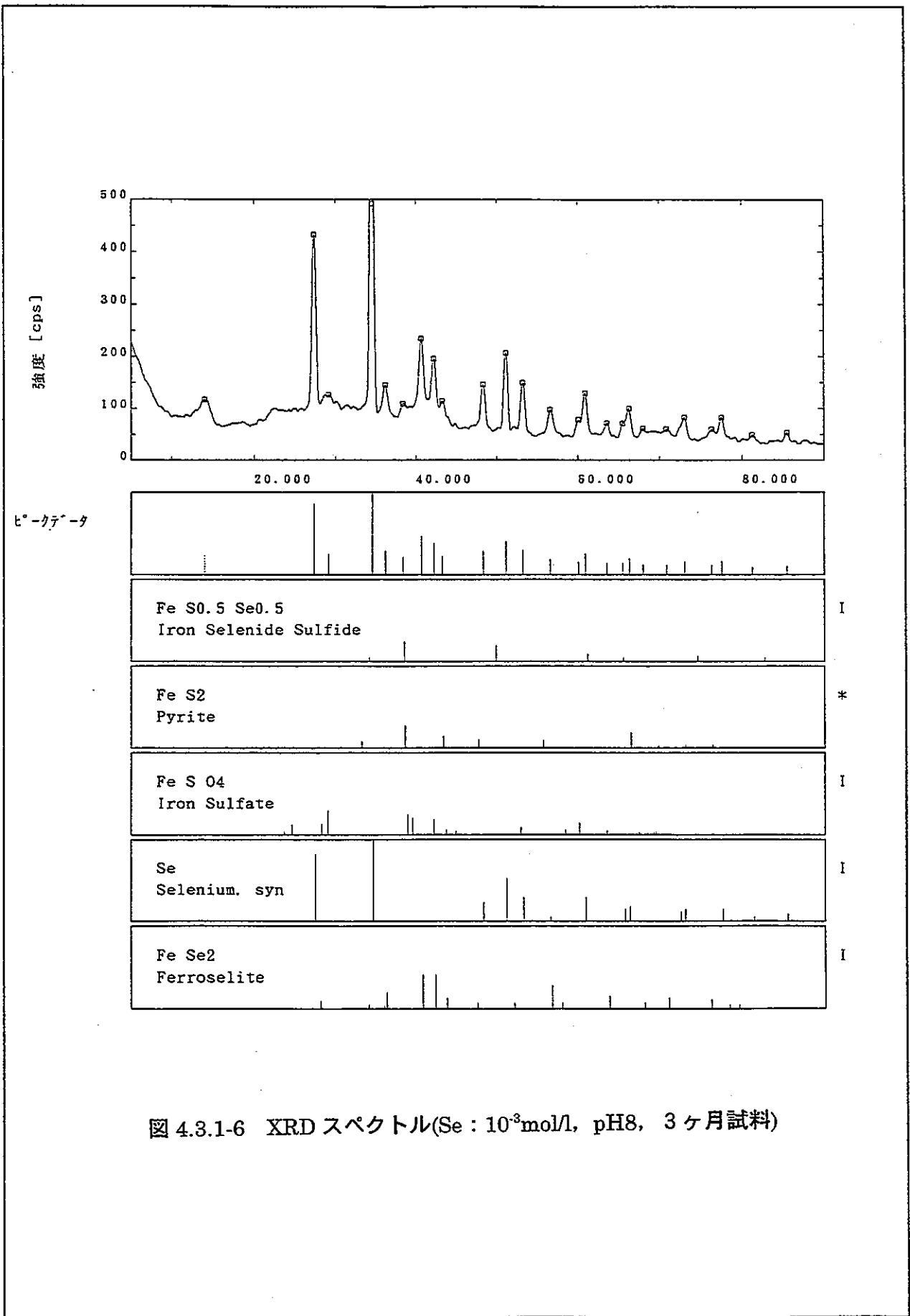


図 4.3.1-6 XRD スペクトル(Se : 10<sup>-3</sup>mol/l, pH8, 3ヶ月試料)

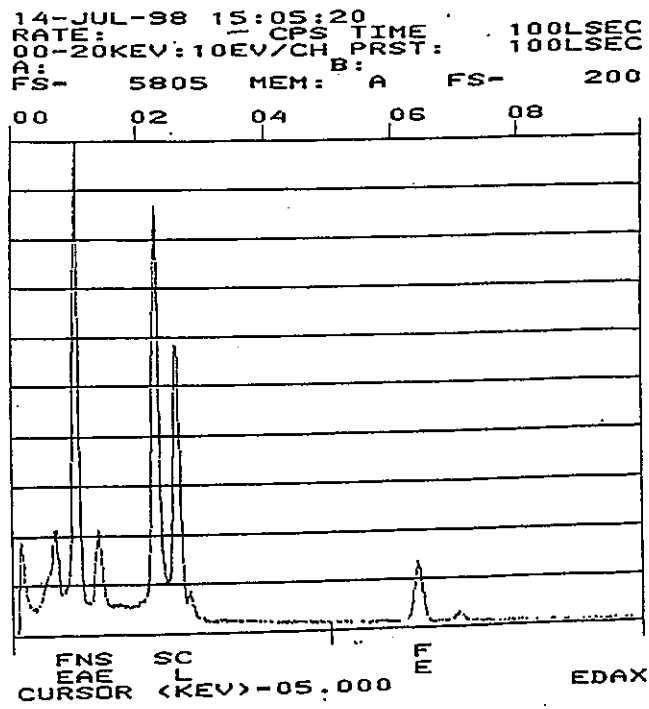


図 4.3.1-7 SEM/EDS 分析結果(Se :  $10^{-3}$ mol/l, pH8, 3 ヶ月試料析出物)

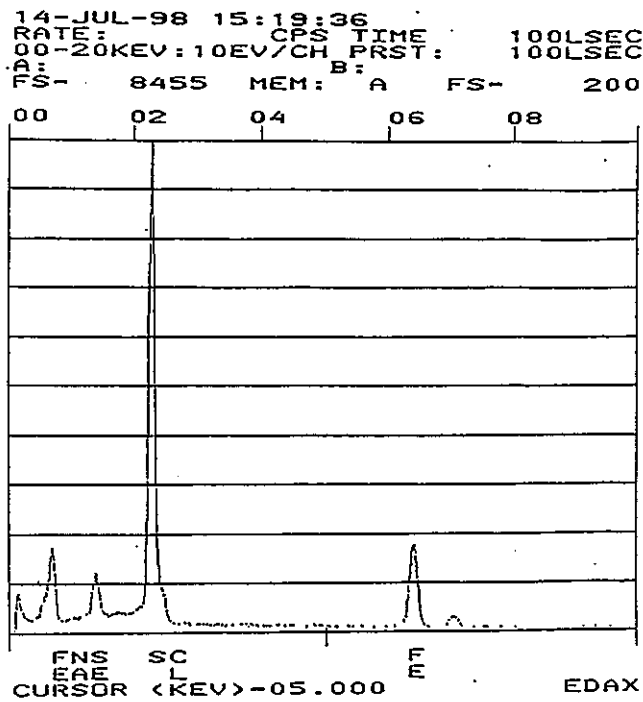


図 4.3.1-8 SEM/EDS 分析結果(Se :  $10^{-3}$ mol/l, pH8, 3 ヶ月試料下地)

AES Profile PC Alt. 17 Sep 98 Region: 5(O1) Area: 1 Sput Time: 2.20 min

File: SeFeS238333 Se FeS2 -3mol pH8

Scale: 0.100 kc/s Offset: 0.000 kc/s FRR: 0.40 Aperture: 5 Ep: 10.00 kV Ip: 0.000e+00A

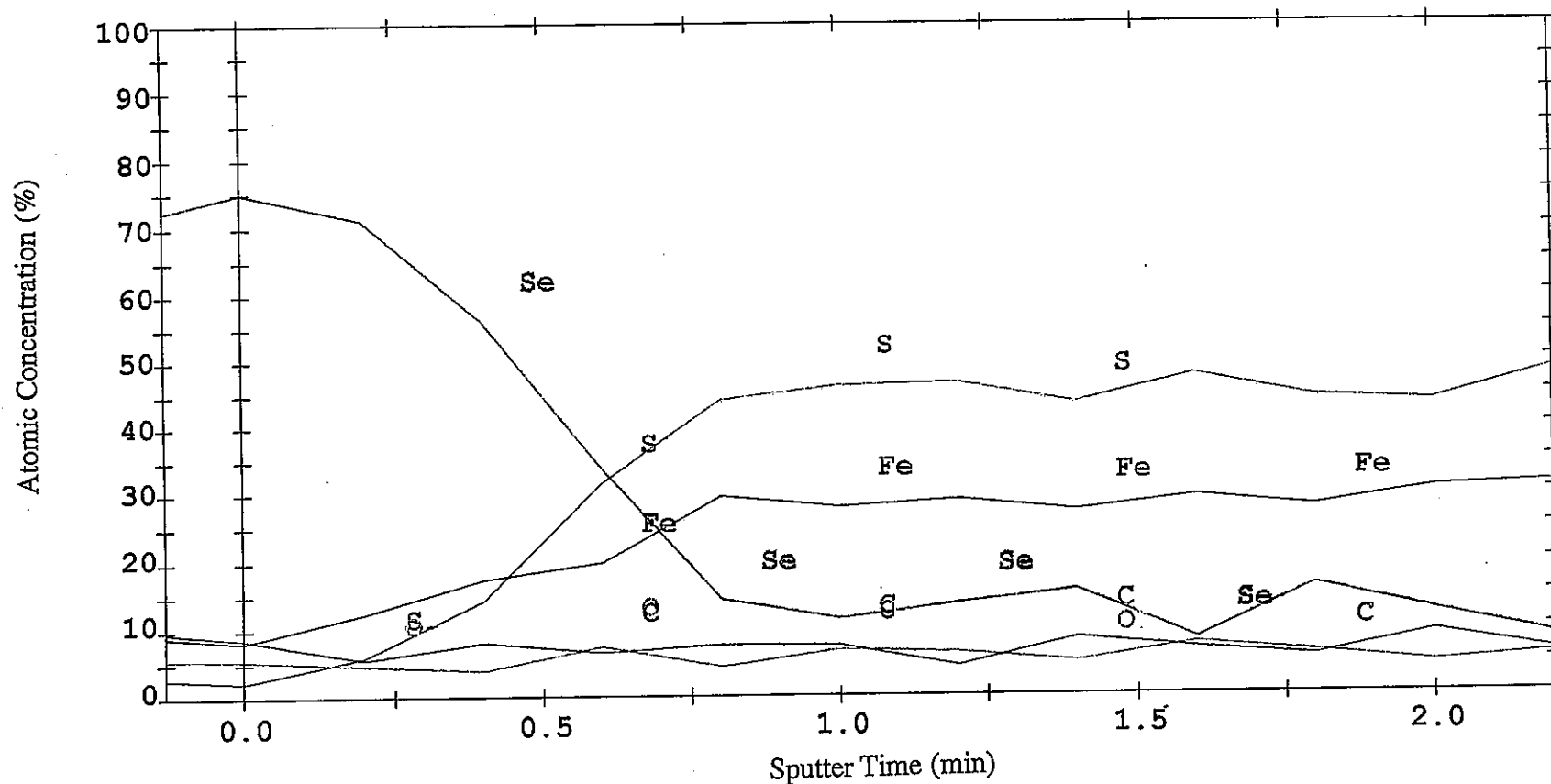


図 4.3.1-9 Auger 分析結果(Se :  $10^{-3}$  mol/l, pH8, 3 ヶ月試料)

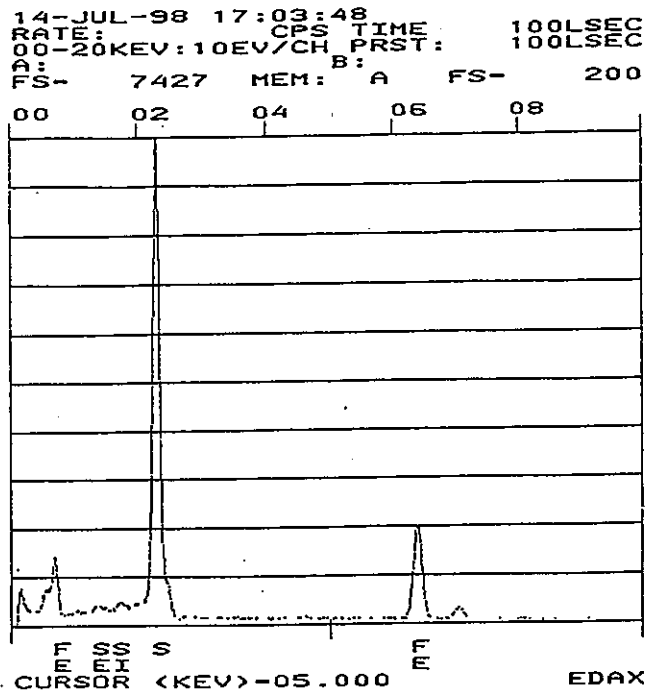


図 4.3.1-10 SEM/EDS 分析結果(Se:  $10^{-3}$ mol/l, pH10, 3ヶ月試料)

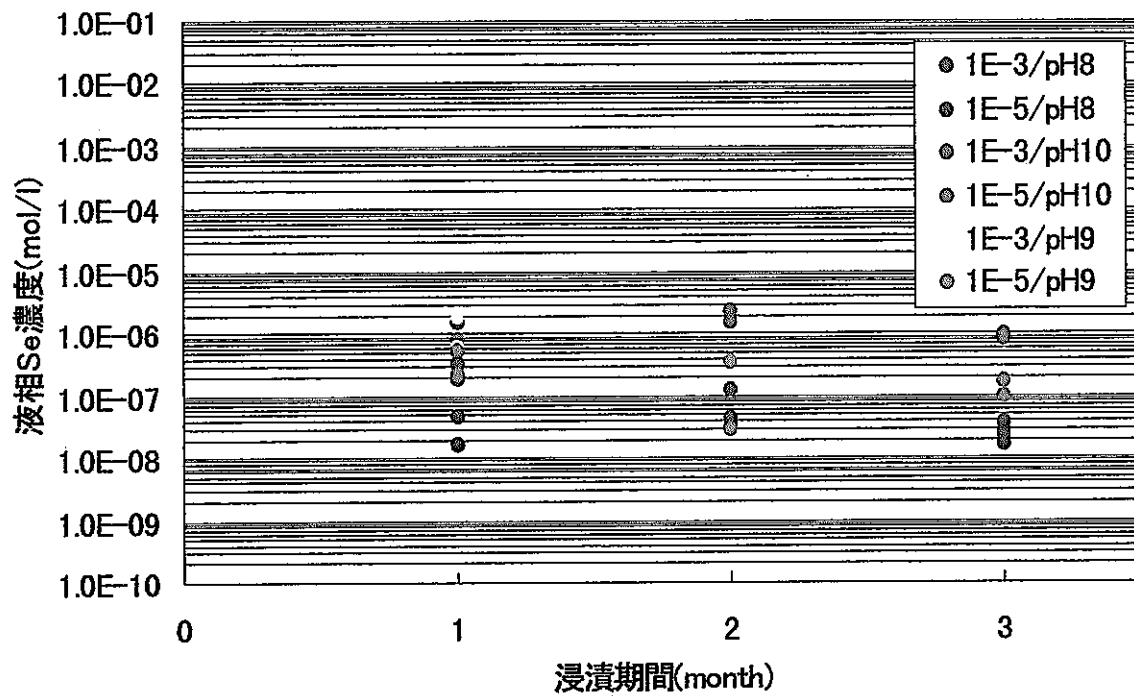


圖4. 3. 2 黃鉄鉱共存系試料試驗結果

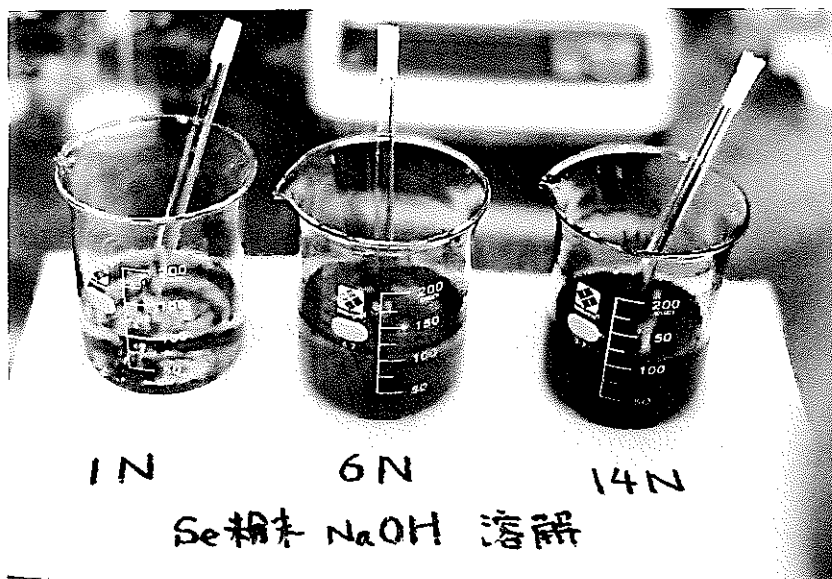


写真 4.1-1 Se 単体の NaOH への溶解 (室温条件)

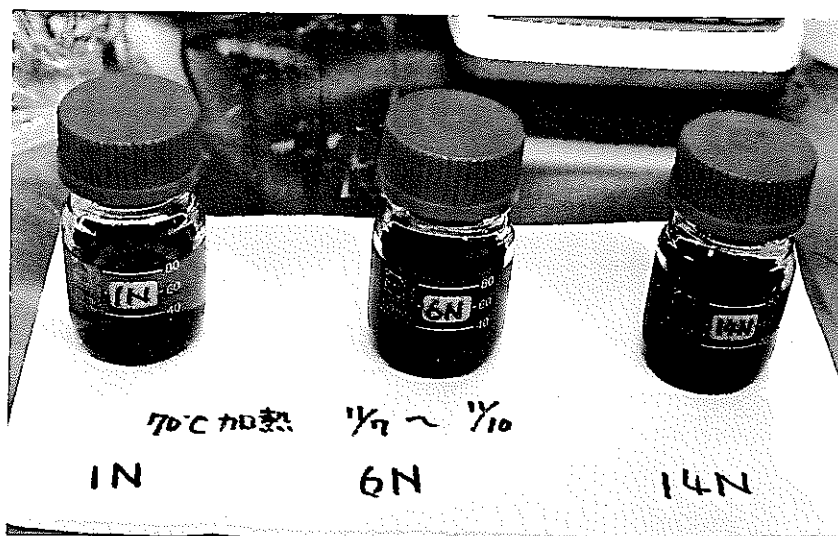


写真 4.1-2 Se 単体の NaOH への溶解 (70°C 条件)

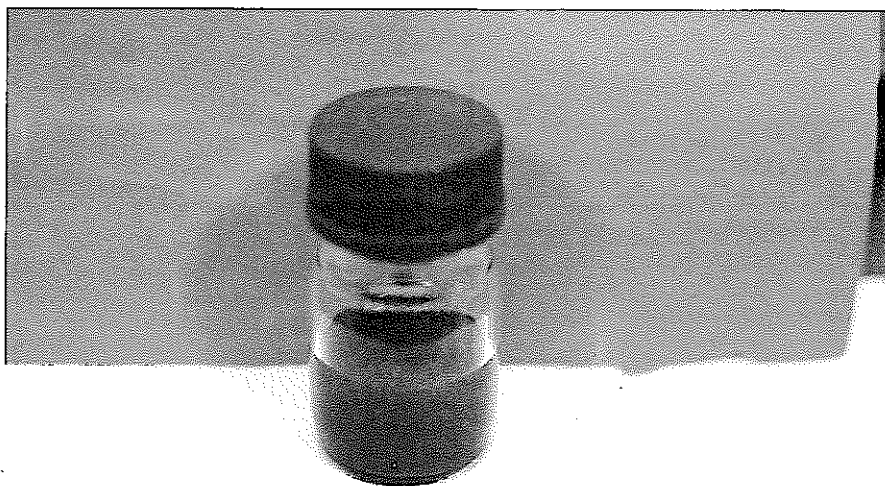


写真 4.3.1-1 初期 Se 固相

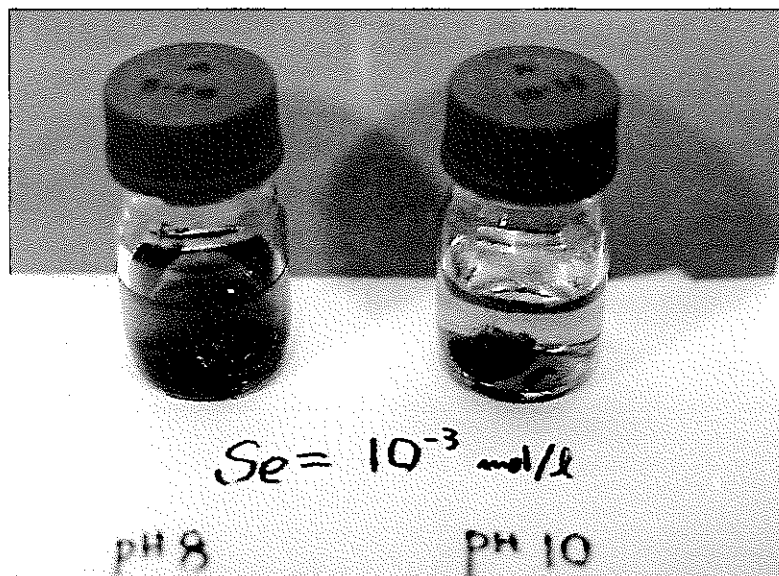


写真 4.3.1-2 サンプリング時試料外観(Se=1 × 1 0<sup>-3</sup>mol/l)

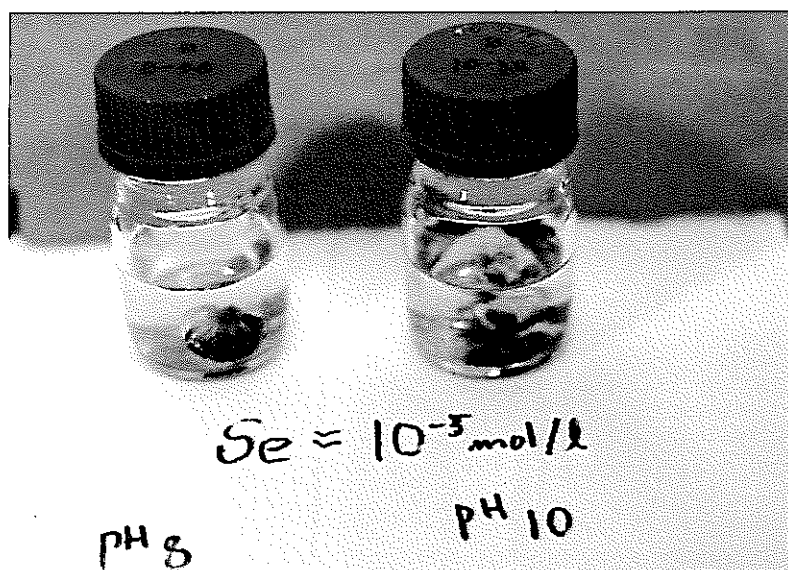


写真 4.3.1-3 サンプリング時試料外観(Se=1 × 1 0<sup>-5</sup>mol/l)

## 5. Se の溶解度制限固相に関する実験的研究

前章までの試験で Se 溶解度に関する種々のデータを取得してきた。本試験では、さらに一連の試験の成果を踏まえ実施した。第 2 章および第 4 章の試験での固相分析からは、Se(cr. 六方晶系)、FeSe<sub>2</sub> 等が Se 含有固相として認められている。一方、第 3 章の試験結果に対する熱力学的解析からは、実測された液相 Se 濃度では、Se(cr. 六方晶系)に対し未飽和とり、固相を FeSe<sub>2</sub> と仮定すると液相 Se 濃度は過飽和であることが示された。これらの結果から、観察されている実験系においては液相と固相が平衡でなく、長期的には平衡となり、より低い溶解度の FeSe<sub>2</sub> 固相の生成が期待される。そこで、本試験では、上記の現象の確認を行い、より現実的な Se 溶解度制限固相設定のための実験データを取得することを目的とする。

### 5.1 試験操作

操作は、大気中の酸素の影響を避けるため、雰囲気制御(酸素濃度 1ppm 以下)のグローブボックス内で実施した。試験操作フローを図 5.1 に、試験条件を表 5.1 に示す。試験は、初期 Se 濃度を低いケース(10<sup>-5</sup>mol/l: ケース 1)と高いケース(10<sup>-2</sup>mol/l: ケース 2)の 2 通りで実施し前者は、生成固相に着目し、後者では、液相 Se 濃度に着目した。今回の試験では、従来の試験で考慮しなかった硫酸塩還元菌の存在についても半定量的にデータを収集するとともに、還元剤の鉄粉末表面のコーティング剤について洗浄したものをを用いることとした。試験手順を以下に示す。

- (1) 試験に用いる純水について、硫酸塩還元菌(SRB)の存在について確認した。グローブボックス内の超純水を SRB 測定キット(SANI-CHECK)で半定量した。SRB の培養は、グローブボックス内で行った。
- (2) Se 単体を脱気純水で調製した 14N-NaOH 溶液で溶解した。溶解は、グローブボックス内の恒温槽内(80℃)で実施した。
- (3) Se 溶液は、恒温槽より取り出し 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過し Se ストック溶液とした。Se 濃度は、ICP-AES で確認した。
- (4) 鉄粉末を試験に供するに先立ち、洗浄した。これは、表面に付着している有機物な等を除去するためである。要領は、下記の通りである。
  - ・ 0.05M-HCl 溶液をビーカーに調製した。
  - ・ 規定量より多めの鉄粉末をビーカーに入れた。
  - ・ ビーカーを超音波洗浄器に入れ 10 分間、洗浄した。
  - ・ 超音波洗浄後、純水を多量に注ぎ薬さじなどで溢れないようにかき混ぜた。
  - ・ 鉄粉末が、流れでないように上澄み液をポリビンに捨てた。
  - ・ 上記の超音波洗浄を 3 回程度繰り返した。
  - ・ 鉄粉末が乾燥しないように脱気超純水につけて保管した。

- (5)洗浄済み鉄粉末を塩酸溶液に溶解し、Fe(II)ストック溶液とした。Fe 濃度は、ICP-AES で確認した。
- (6)脱気純水に鉄粉末を添加し放置し、十分に還元雰囲気を進捗させた。
- (7)洗浄済み鉄粉末をセルロース製の浸透膜管内になるべく気体が入らないように詰める。管の両端を本試験系の試薬と反応しない材料の糸で縛る。セルロース管の外に付着した鉄粉末は、脱気超純水で洗浄した。
- (8)所定の容器に上記の鉄粉入りセルロース管を入れ、(6)で調製した脱気純水を注いだ。
- (9)上記の試験水に所定量の Fe(II)ストック溶液を添加し、さらに Se ストック溶液を所定量添加した。
- (10)pH を希塩酸および NaOH 溶液で調整し、Eh を測定した。
- (11)試料に炭素鋼板を添加した。
- (12)容器を密閉し所定温度の恒温槽(80℃)に入れた。
- (13)容器は、所定期間放置する。1日2回程度容器を振り混ぜた。
- (14)所定期間後、容器を恒温槽より取り出し pH,Eh を測定した。
- (15)上澄み液を限外濾過(MWCO:10,000)し、ICP-MS で Se 濃度を測定し、ICP-AES で Fe 濃度を測定した。なお、ICP-MS の分析では、試料導入系に超音波ネブライザーを用い、通常の導入系より検出限界値を1桁程度下げている。
- (16)上澄み液中の SRB を SRB 測定キットで半定量した。
- (17)炭素鋼板およびセルロース管に詰めた鉄粉末を取り出し、0.1M NaCl で洗浄した。洗浄後の炭素鋼板は、蒸留水ですすいだ。試料は、表面分析(XRD/EDS)に供した。
- (18)生成した固相は、孔径 0.45 $\mu$ m のメンブランフィルターで濾過し、XRD で固相を同定した。測定対象は、初期 Se 濃度の高いケース(10<sup>2</sup>mol/l:ケース 2)のみとした。

## 5.2 結果および考察

### 5.2.1 硫酸塩還元菌の確認

一連の試験で Se の挙動を検討してきた。これらの試験で問題となるのは、硫酸塩還元菌の試験系に対する影響である。そこで、試験で利用してきた超純水および試験溶液に硫酸塩還元菌が存在するか調査した。調査方法等は、以下の通りである。

- (1) 調査方法：硫酸塩還元菌の調査は、硫酸塩還元菌検出キット(SANI-CHECK SRB: Biosan Laboratory 社製)を用い半定量的に求めた
- (2) 操作方法：超純水を硫酸塩還元菌キットの培養器に入れ、試験温度である 60℃ および室温で所定期間培養した。硫酸塩還元菌が存在すると培養器内に硫化鉄の黒色粒子を生成する。この粒子による黒化度によって、硫酸塩還元菌の存在

数が半定量的に求まる。

超純水中の硫酸塩還元菌の確認を実施した結果を写真 5.2.1-1 に示す。供試水を導入した硫酸塩還元菌培養キット中には、硫酸塩還元菌のコロニーが確認されなかった。(硫酸塩還元菌が存在すると硫酸塩還元菌の活動により硫化鉄を生じるため、コロニーが黒色粒子として確認される。)試験に供した純水中には、硫酸塩還元菌の存在が確認されなかった。半定量ではあるが、硫酸塩還元菌数は、10 以下であることが培養日数から推定された。各試験溶液については、写真 5.2.1-2 に示すように硫酸塩還元菌は、確認されず、硫酸塩還元菌の影響が試験系に及んでいないことが確認された。

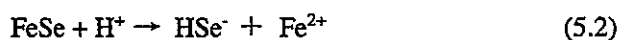
## 5.2.2 液相中の Se 濃度および Fe 濃度について

試験結果を表 5.2.2-1 および表 5.2.2-2 に示す。浸漬期間 3 ヶ月は、厳密には 3.5 ヶ月となった。

液性については、試料調製時の Eh は、一部の試料で十分還元雰囲気に至っていない試料があるが、採取時および浸漬期間中の確認測定で還元雰囲気が確認された。試料採取時の pH は、初期値の pH5.7 に併せるように浸漬期間中に適宜調整した。しかしながら、2, 3 ヶ月の試料では、pH が変動し、所定の pH に定まらない結果となった。

試料外観は、写真 5.2.2 に示すとおり、Se および Fe 添加量の多いケース 2 で黒色沈殿が生じた。これは、第 4 章の試験と同様な現象である。

試料中の Se 濃度は、ケース 1、2 とともに時間とともに減少する傾向を示した。図 5.2.2-1 に液相 Se 濃度の経時変化を示す。ケース 2 の 2, 3 ヶ月試料は、ICP-MS の検出限界値以下となった。また、初期 Se 濃度の高いケース 2 の方が初期 Se 濃度の低いケース 1 よりも低い Se 濃度を示している。この傾向は、第 2 章および第 4 章で認められた傾向とは異なる。しかしながら、ケース 1 とケース 2 では、表 5.2.2-1 および表 5.2.2-2 に示すように Fe 濃度が異なっており、Fe 濃度が高い条件で、より低い Se 濃度が観察されたと言える。Fe 濃度の増加にともなう Se 濃度の低下は、後述のように Se-Fe 固相(FeSe および FeSe<sub>2</sub>)が認められていることを考えると、これらの固相の溶解平衡の式(5.1 および 5.2)から推定される傾向と調和的であり、これらの固相が液中 Se 濃度を支配していることを示唆している。



液相 Fe 濃度は、ケース 1、2 とともに、ほぼ初期の Fe 濃度が維持されており、一部の試料で初期濃度を上回るものが認められた。これは、還元剤として添加した鉄粉末からの溶解によるものと考えられる。また、この結果から、本試験条件に

においては、Fe 濃度は  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  等の固相では制限されていなかったことがわかる。

図 5.2.2-2 には、pH と液相 Se 濃度の関係を示す。各試験条件で Eh や Fe 濃度が異なるため、pH との相関のみで傾向を議論することは困難であるが、液相の Se 濃度は、検出されている試料で  $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{mol/l}$  の範囲内になった。この値は、第 3 章のベントナイト共存系で pH7 の試験における液相の Se 濃度とほぼ同様である。しかしながら、本試験では、浸漬温度を  $60^\circ\text{C}$  から  $80^\circ\text{C}$  に上昇させ、固相の変遷を加速させた。その結果、液相 Se 濃度は、検出されたケース 1 で約  $10^{-8} \text{mol/l}$ 、ケース 2 に至っては、 $4 \times 10^{-9} \text{mol/l}$  以下となった。

### 5.2.3 Fe-Se 固相について

固相の分析結果について表 5.2.3-1 に示す。図 5.2.3-1 から図 5.2.3-12 に XRD スペクトルを示す。固相は、Se を主に  $\text{FeSe}_2$  を同定した。また、一部の試料からは、一連の試験では、初めて  $\text{FeSe}$  を同定した。浸漬期間とともに固相は、変化しており、液相の Se 濃度および液性の変化が、これに連動していると考えられる。なお、XRD で  $10^\circ(2\theta \text{ Cu-K}\alpha)$  付近に認められるピークは  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Greenalite) であると推定される。このことは、炭素鋼の SEM/EDS 分析で、試料表面に Si が確認されていることと整合する。Greenalite のピーク位置については、図 5.2.3-10 に示してある。Si の由来は、試験に用いたガラス製容器に由来している。試料の浸漬は、 $80^\circ\text{C}$  と加熱条件であるが、Si(実際は、ケイ酸塩)が溶解してくる可能性は低そうである。一方、Se の原液は、濃度の高い( $1 \text{mol/l}$ ,  $6 \text{mol/l}$ ) NaOH 溶液を  $70^\circ\text{C}$  に加熱し Se 単体を溶解したため、Si の由来は、Se 原液調製時のガラスからの溶出に由来すると考えられる。Greenalite 以外の Si 含有固相は、見いだせなかったこと、および Greenalite の回折ピークは、着目している Se および Fe-Se 固相とピークと干渉しないことから、Se 含有固相の同定に、Si は影響しないものと判断した。参考として、表 5.2.3-2 に、液相中の Si 濃度を示した。

一連の XRD スペクトルを固相の経時変化について整理してみる。図 5.2.3-13 ~ 図 5.2.3-16 にケース 2 の XRD スペクトル経時変化を変化の顕著なスペクトルのグループとそれ以外のスペクトルのグループにまとめた。一連の試験は、各試料ともにバッチ的にサンプリングしており、単一固相の経時変化を求めた訳ではない。図中のスペクトルは、着目している Se,  $\text{FeSe}_2$  および  $\text{FeSe}$  の 3 固相のピーク高さの相対で比較する。

ケース 2-1 は、pH5 条件のうち顕著でないスペクトルのグループである。スペクトルは、上段が 1 ヶ月の試料、下段が 3 ヶ月(実質 3.5 ヶ月)の試料である(以下同様)。明らかに、 $\text{Se}(\text{cr})$  が、Fe-Se 固相( $\text{FeSe}_2$  および  $\text{FeSe}$ ) に対して、ピーク高さが下がる傾向を示している。本ケースでは、Fe-Se 固相として  $\text{FeSe}_2$  が主に確認されいる。

ケース 2-2 は、pH5 条件のうち顕著なスペクトルのグループである。このグループでは、FeSe の成長が顕著で、しかも Se(cr)のピークが 3 ヶ月試料で微少になっている。

上記の pH5 条件の試料からは、Fe-Se 固相の成長に差があるものの、何れにしても Se(cr)に対して、Fe-Se 固相が成長していくことが示された。ケース 2-3 は、pH7 条件の顕著でないスペクトルのグループである。本ケースも、ケース 2-1 の条件同様に Se(cr)のピーク高さが Fe-Se 固相に対して減少している。

ケース 2-4 は、pH7 条件の顕著なスペクトルのグループである。本ケースでは、ケース 2-2 の場合ほどではないものの Se(cr)のピーク高が Fe-Se 固相に対して減少している。本ケースでは、Fe-Se 固相は、FeSe<sub>2</sub>が主となっている。

固相の変遷に対する pH の影響は、試験期間中の pH 調整がうまくいかず、最終 pH に、大きな差がなかったので、確認するに至らなかった。しかしながら、いずれの条件でも、半定量的ではあるものの Se 固相は、明らかに Fe-Se 固相に変遷することが言えると判断される。しかしながら、固相の変遷は、試料によりかなりばらつきがあり、固相の変遷速度や、生成する固相と環境条件の関係については、明らかではない。従って、固相の変遷は、より長期の浸漬により期待することができよう。固相の変遷が十分に進行すると、平衡状態に到達し、Fe 共存下で熱力学的により安定な Fe-Se 固相が生成することで、液相 Se 濃度がより低下することが推定される。本研究の今後の課題は、このように Se 固相の Fe-Se 固相への完全な変遷状態を確認することであろう。

表5.1 試験条件

項目	条件	
	ケース1	ケース2
初期Se濃度	1E-5mol/l	1E-2mol/l
初期Fe(II)濃度	1E-5mol/l	1E-2mol/l
pH	5, 7	
Eh	鉄粉および炭素鋼板で維持	
液温	80°C	
試験期間	1, 2, 3ヶ月	
試験容器	ガラス製orテフロン製	
繰り返し数	2回	
試験検体数	12run(2×3×2)	12run(2×3×2)
固液分離法	限外濾過(MWCO:10,000) メンブランフィルター(孔径0.45 μm)	
分析		
(1)初期Se濃度(ICP-AES)	○	○
(2)Fe濃度(ICP-AES)	○	—
(3)Se濃度(ICP-MS)	○	—
(4)固相(XRD)	—	○
(5)表面分析	○	○

表5.2.2-1 試験結果(ケース1:初期Fe,Se濃度=1E-5mol/l)

試料番号	試験期間 month	初期pH	初期Eh mV	採取時pH	採取時Eh mV	Fe濃度 mol/l	Se濃度 mol/l
1-1	1	5.12	-195	5.30	-256	6.23E-05	9.98E-08
1-2	1	4.55	-145	5.32	-287	7.16E-05	9.89E-08
1-3	1	7.36	-336	7.09	-345	7.93E-06	5.42E-08
1-4	1	6.82	-230	7.00	-340	1.13E-05	4.42E-08
2-1	2	5.21	-228	6.90	-158	2.29E-04	1.56E-08
2-2	2	5.26	-225	6.76	-116	2.70E-04	2.48E-08
2-3	2	7.11	-366	7.36	-135	1.51E-05	2.58E-08
2-4	2	6.85	-242	7.71	-178	1.95E-05	1.84E-08
3-1	3.5	4.85	-192	6.74	-133	3.26E-04	1.71E-08
3-2	3.5	4.67	-179	6.64	-156	3.06E-04	1.51E-08
3-3	3.5	6.72	-210	7.37	-154	1.19E-05	1.67E-08
3-4	3.5	7.23	-211	7.40	-180	2.38E-05	1.43E-08

表5.2.2-2 試験結果(ケース2:初期Fe,Se濃度=1E-2mol/l)

試料番号	試験期間 month	初期pH	初期Eh mV	採取時pH	採取時Eh mV	Fe濃度 mol/l	Se濃度 mol/l
1-1	1	5.49	130	5.30	-257	9.90E-03	1.66E-08
1-2	1	4.89	121	5.31	-267	9.54E-03	1.22E-08
1-3	1	7.35	-94.0	6.97	-279	8.39E-03	1.08E-08
1-4	1	6.78	-96.0	7.01	-277	8.20E-03	1.10E-08
2-1	2	4.70	41.0	6.15	-186	8.99E-03	<6.33E-9
2-2	2	5.60	136	6.17	-184	9.56E-03	<6.33E-9
2-3	2	6.66	-83.0	6.25	-147	7.38E-03	<6.33E-9
2-4	2	7.04	-102	6.31	-166	6.84E-03	<6.33E-9
3-1	3.5	4.56	97.0	6.64	-190	9.49E-03	<3.80E-9
3-2	3.5	5.10	130.0	6.40	-155	9.49E-03	<3.80E-9
3-3	3.5	6.61	-98.0	6.33	-161	7.38E-03	<3.80E-9
3-4	3.5	6.65	-80.0	6.33	-150	7.41E-03	<3.80E-9

表5.2.3-1 Se固相

試料番号	試験期間 month	Case2 Se Solid Phase
1-1	1	Se, FeSe <sub>2</sub>
1-2	1	Se, FeSe <sub>2</sub>
1-3	1	Se, FeSe <sub>2</sub>
1-4	1	Se, FeSe <sub>2</sub>
2-1	2	Se, FeSe, FeSe <sub>2</sub>
2-2	2	Se, FeSe, FeSe <sub>2</sub>
2-3	2	Se, FeSe <sub>2</sub>
2-4	2	Se, FeSe, FeSe <sub>2</sub>
3-1	3	Se, FeSe, FeSe <sub>2</sub>
3-2	3	Se, FeSe, FeSe <sub>2</sub>
3-3	3	Se, FeSe, FeSe <sub>2</sub>
3-4	3	Se, FeSe, FeSe <sub>2</sub>

\* 太字は、主要な固相を示す。

表5.2.3-2 試料液相中のSi濃度

試料番号	試験期間 month	Case1	Case2	Case1	Case2
		mol/l-Si	mol/l-Si	g-SiO <sub>2</sub> /sample	g-SiO <sub>2</sub> /sample
2-1	2	3.63E-04	4.49E-06	1.09E-03	1.35E-05
2-2	2	4.98E-04	9.04E-06	1.50E-03	2.72E-05
2-3	2	7.33E-04	9.65E-06	2.20E-03	2.90E-05
2-4	2	4.49E-04	5.16E-06	1.35E-03	1.55E-05
3-1	3.5	5.16E-04	8.40E-06	1.55E-03	2.52E-05
3-2	3.5	3.74E-04	1.39E-05	1.12E-03	4.17E-05
3-3	3.5	4.52E-04	9.83E-06	1.36E-03	2.95E-05
3-4	3.5	5.59E-04	1.42E-05	1.68E-03	4.27E-05

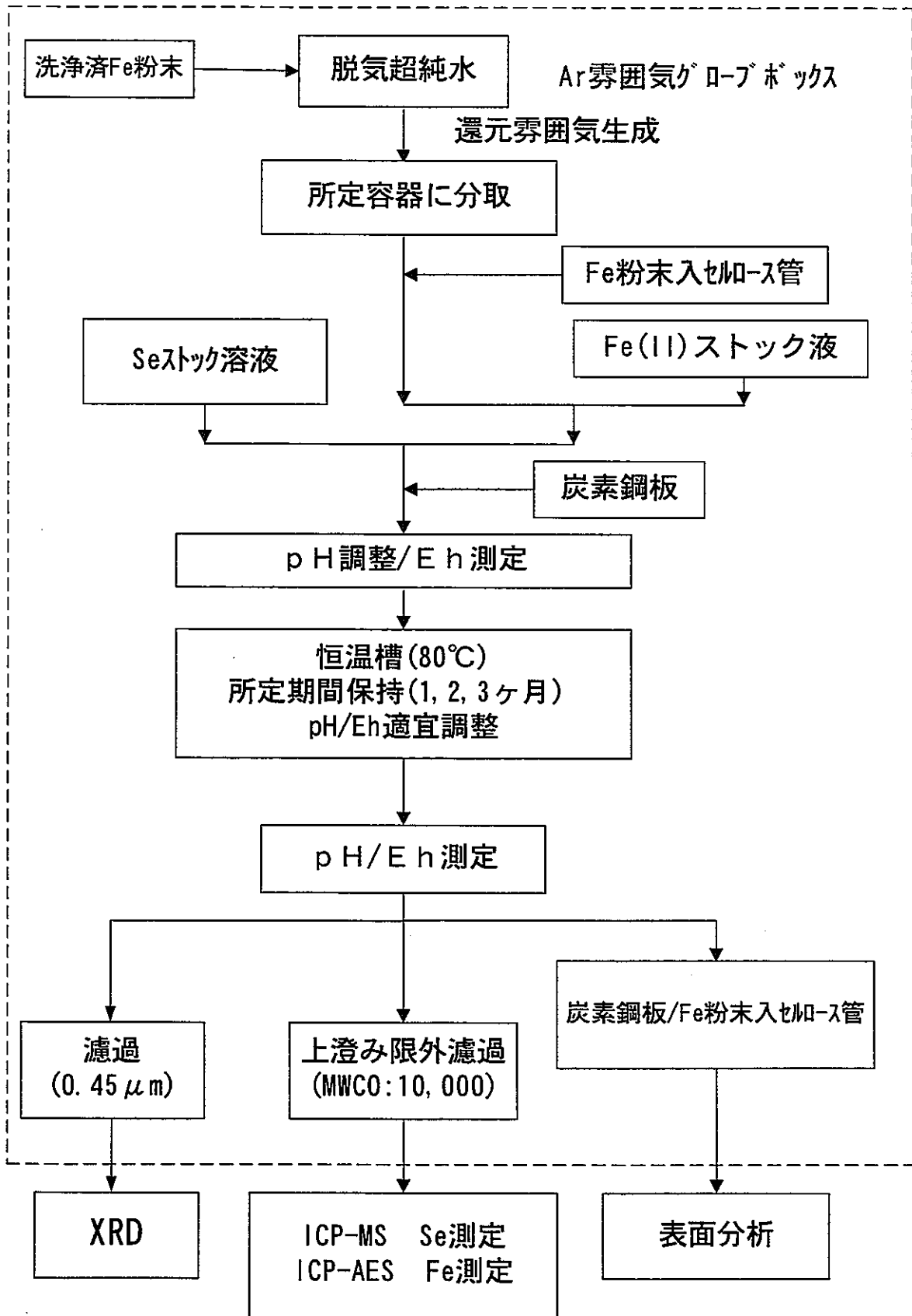


図5.1 試験フロー

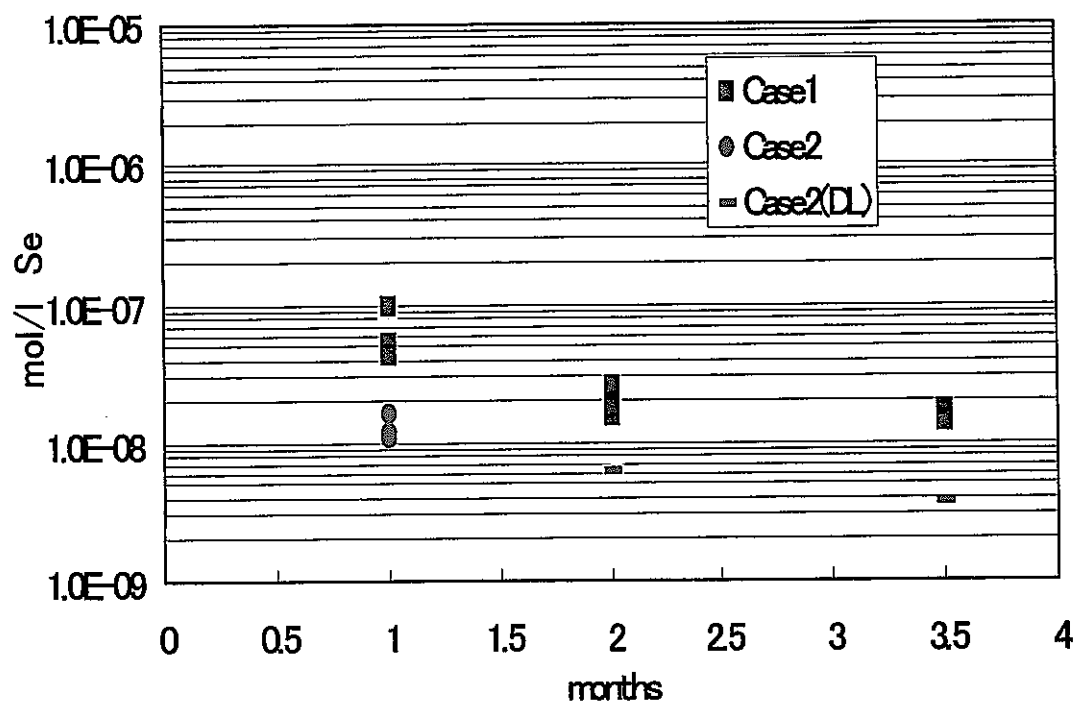


図 5.2.2-1 液相 Se 濃度の経時変化

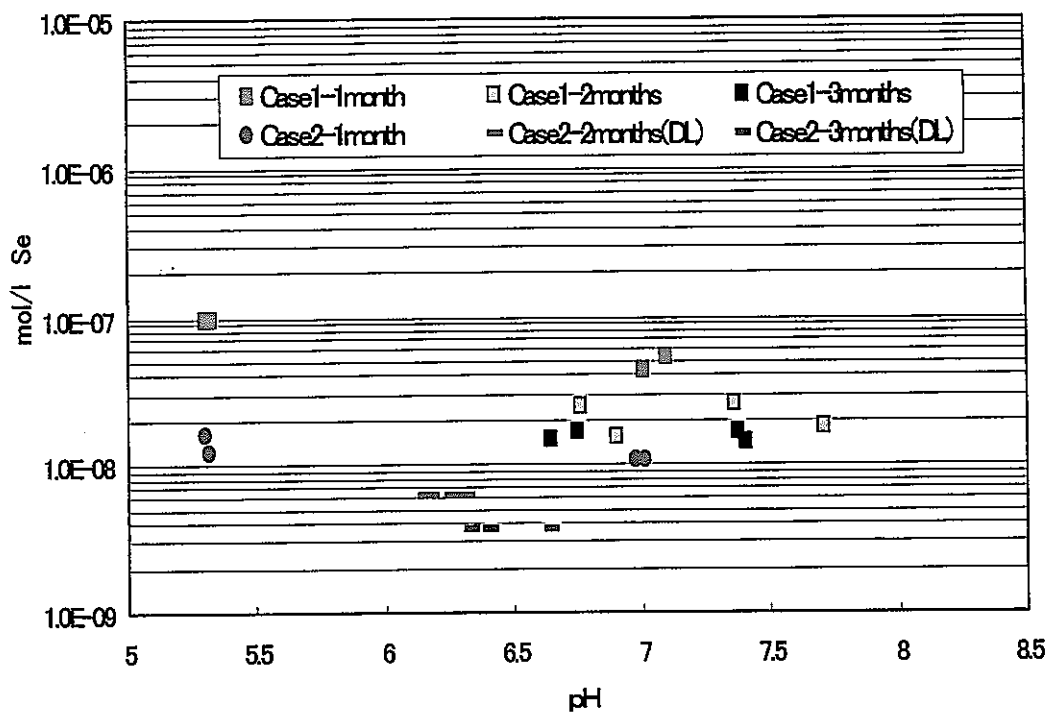


図 5. 2. 2-2 液相Se濃度とpH

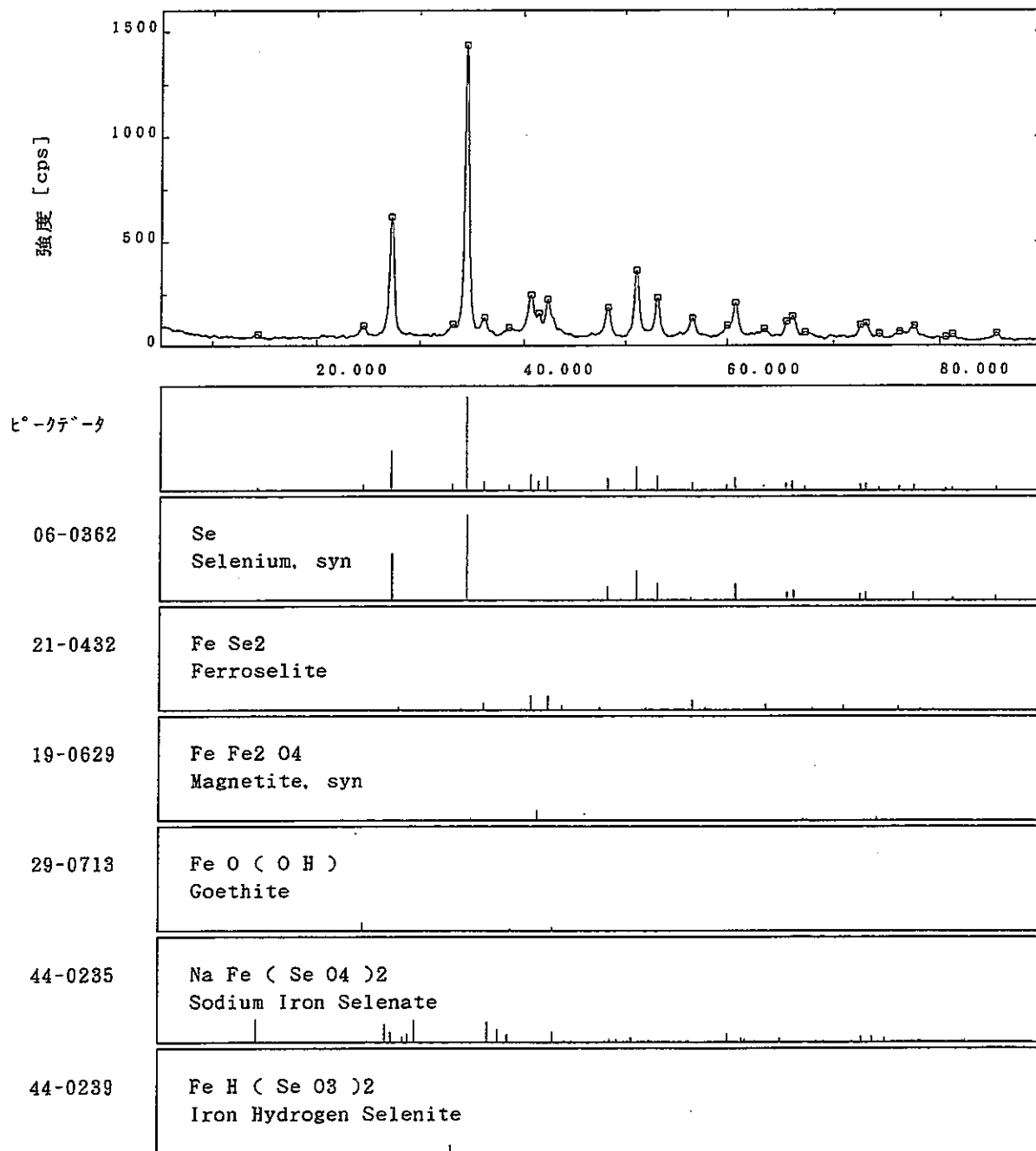
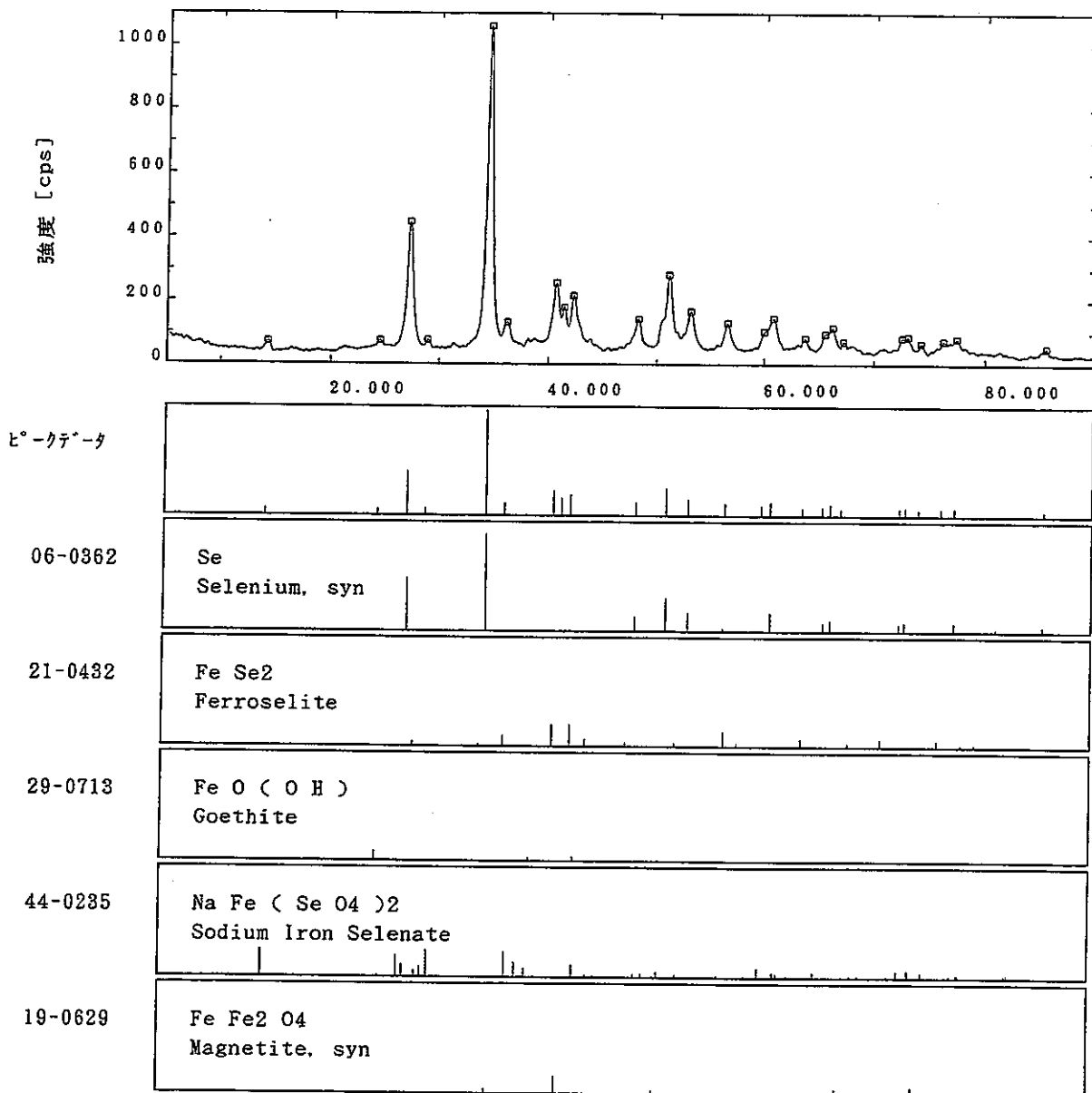
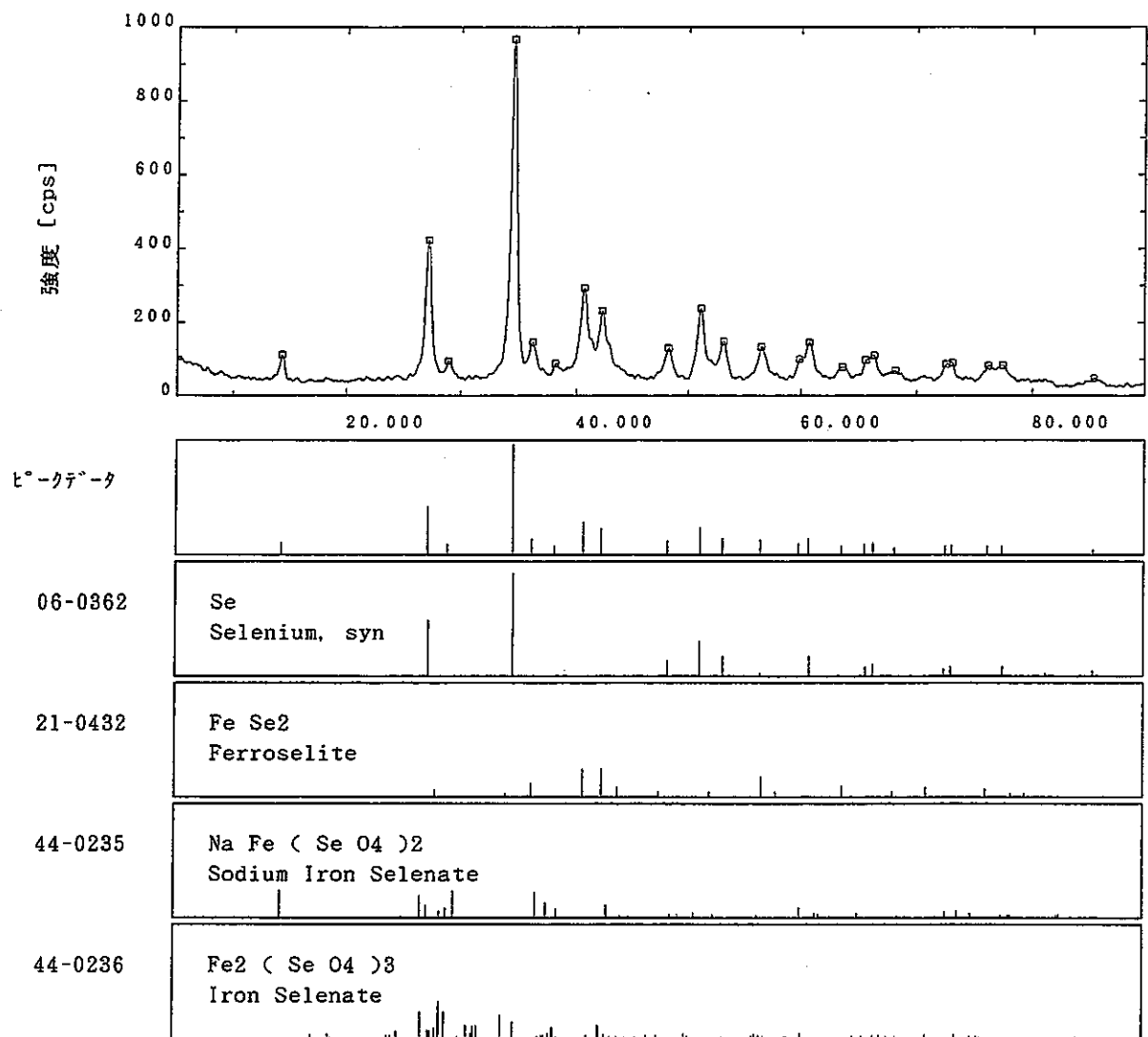


図 5. 2. 3-1 XRDスペクトル(ケース2:pH5 1ヶ月(1))



☒ 5. 2. 3-2 XRDスペクトル(ケース2:pH5 1ヶ月(2))



☒ 5. 2. 3-3 XRDスペクトル(ケース2:pH7 1ヶ月(1))

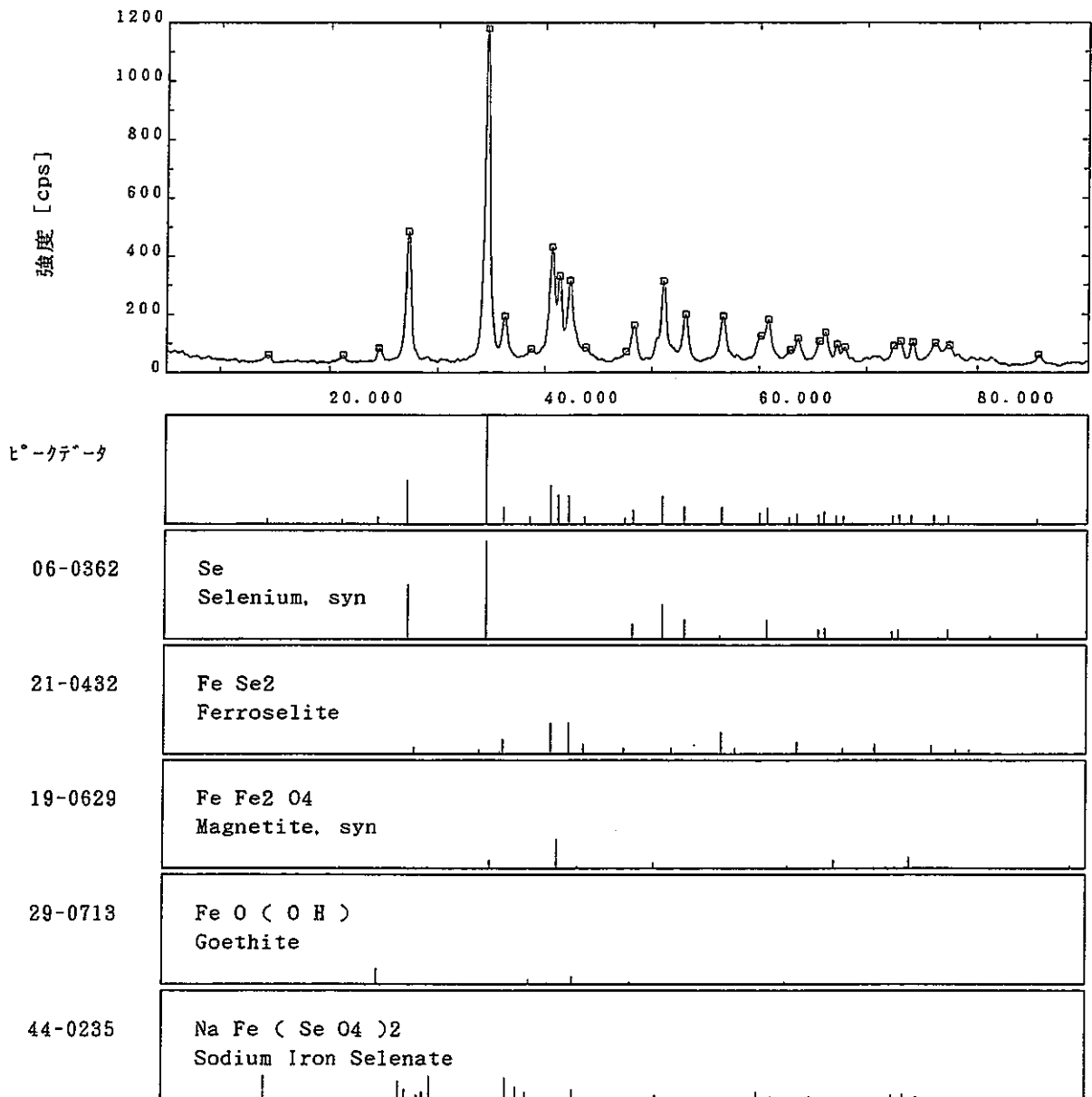


図 5. 2. 3-4 XRDスペクトル(ケース2:pH7 1ヶ月(2))

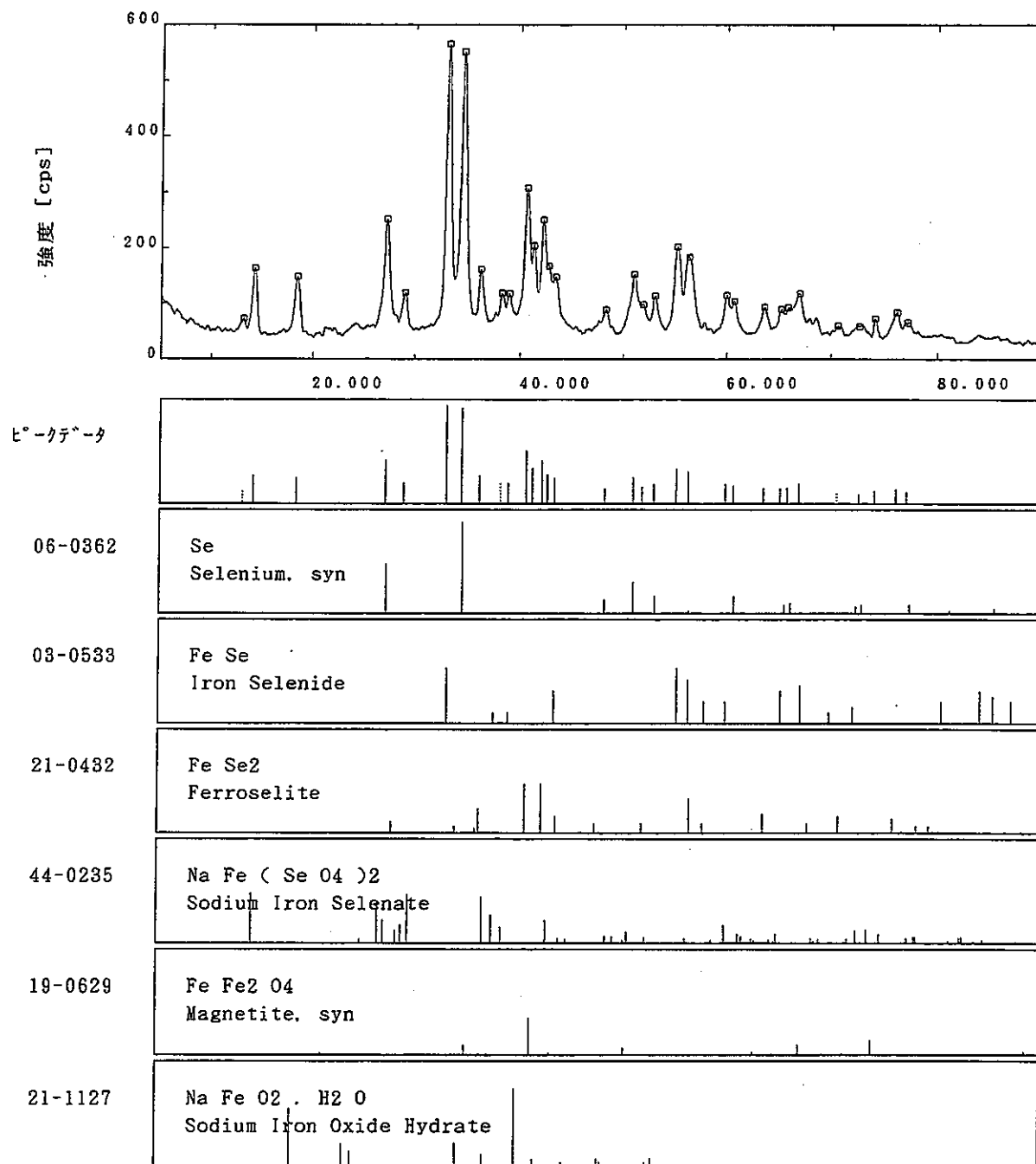


図 5. 2. 3-5 XRDスペクトル(ケース2:pH5 2ヶ月(1))

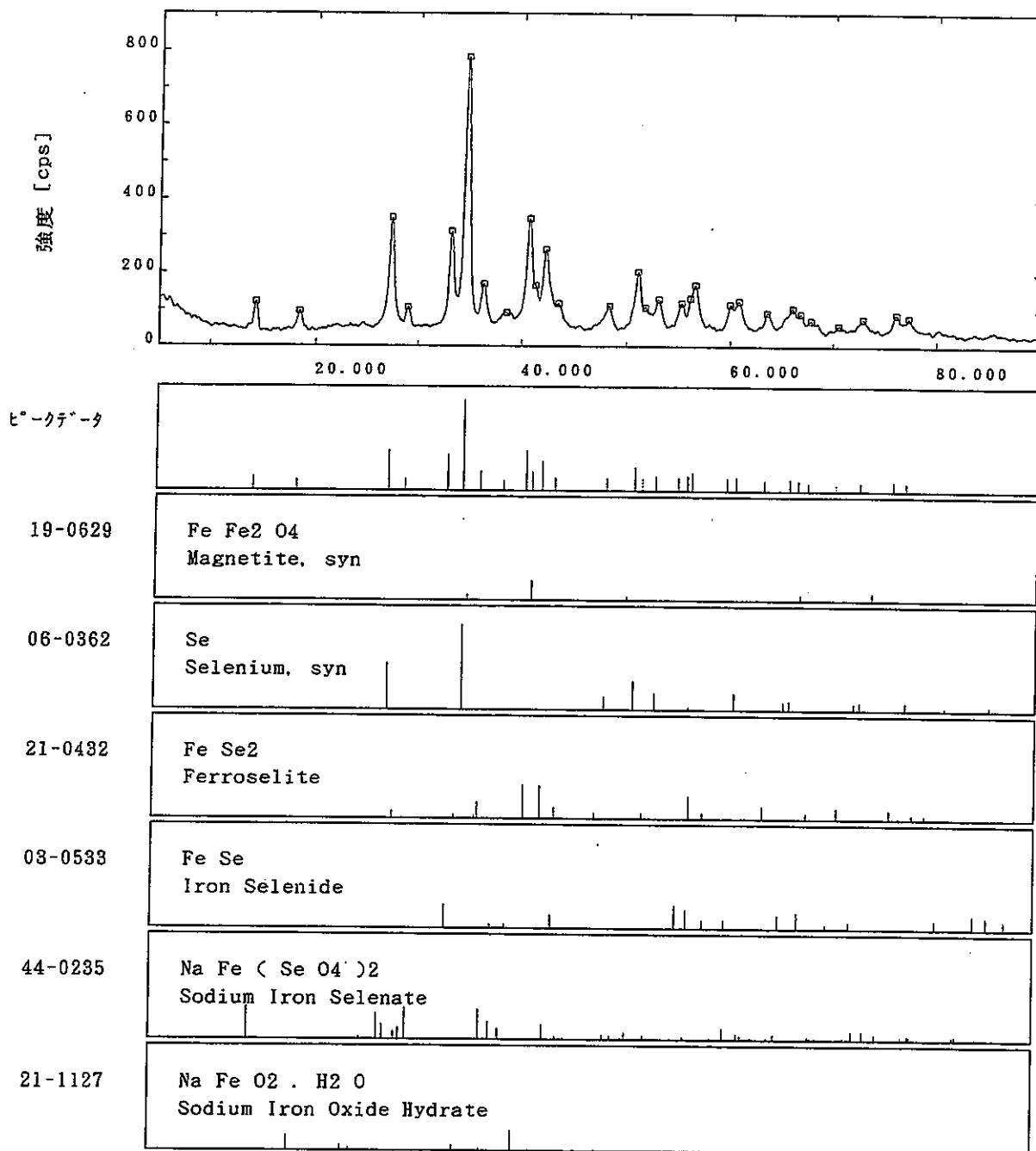


図 5. 2. 3-6 XRDスペクトル(ケース2:pH5 2ヶ月(2))

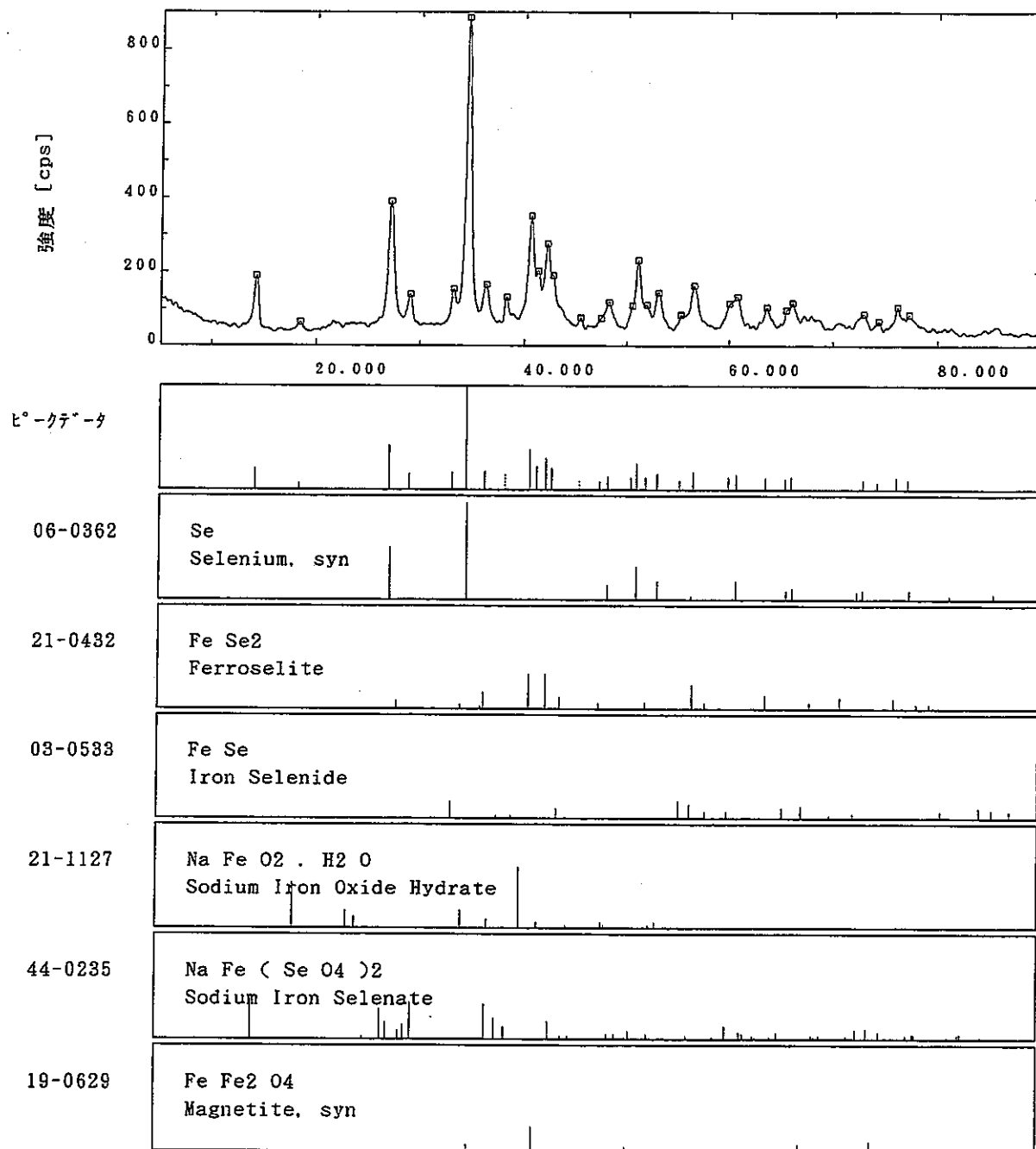
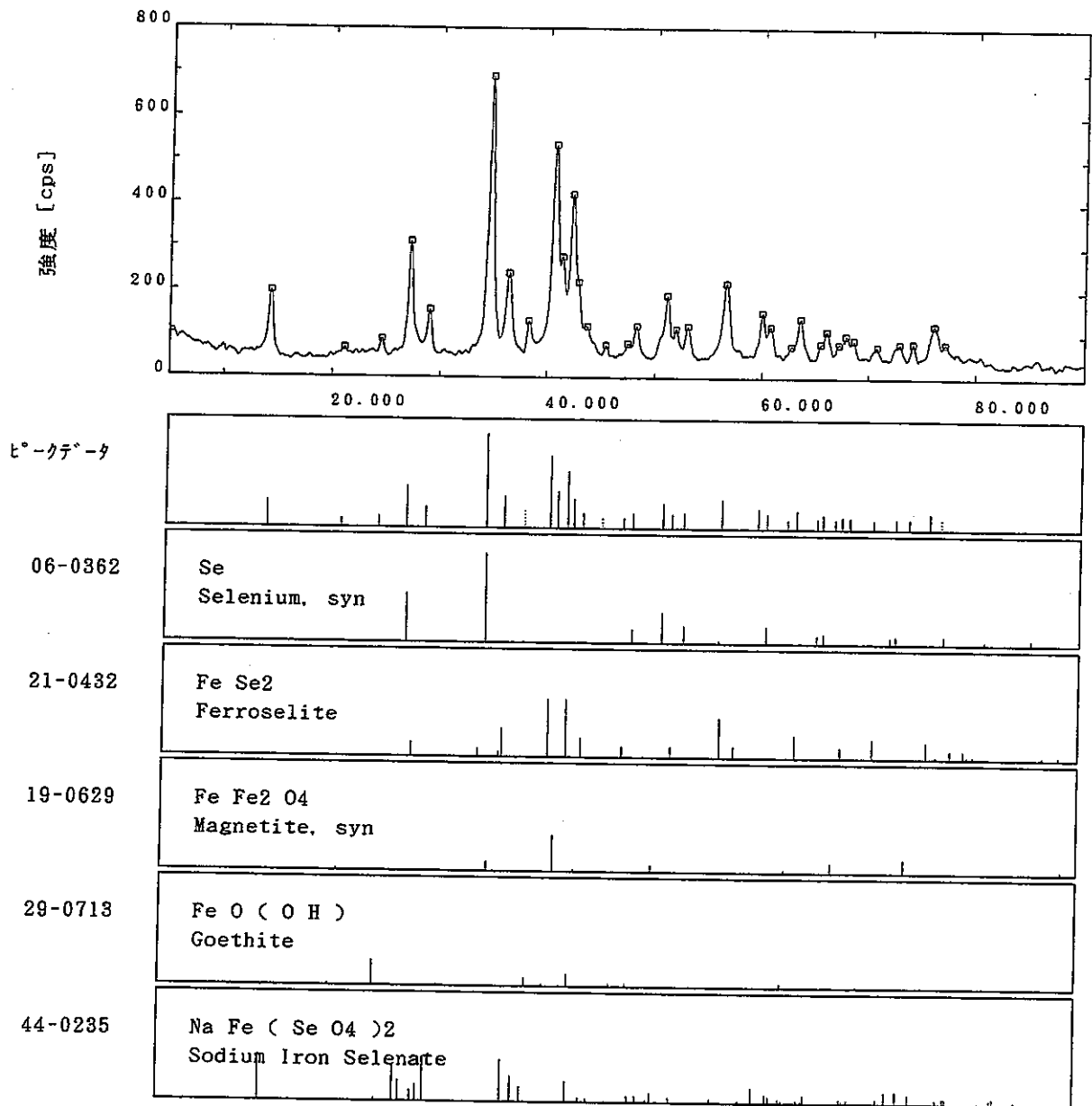


図 5. 2. 3-7 XRDスペクトル(ケース2:pH7 2ヶ月(1))



☒ 5. 2. 3-8 XRDスペクトル(ケース2:pH7 2ヶ月(2))

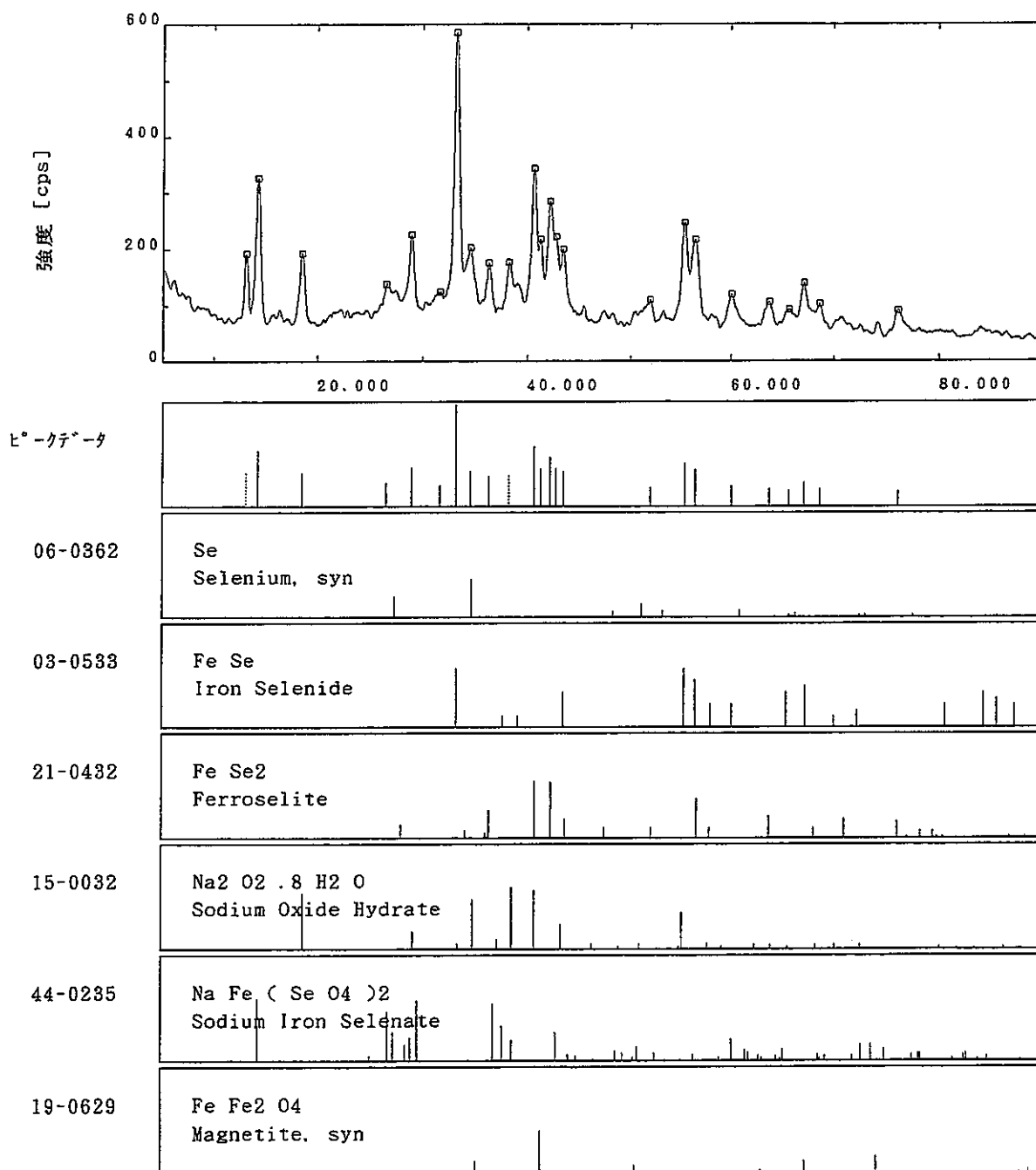


図 5. 2. 3-9 XRDスペクトル(ケース2:pH5 3ヶ月(1))

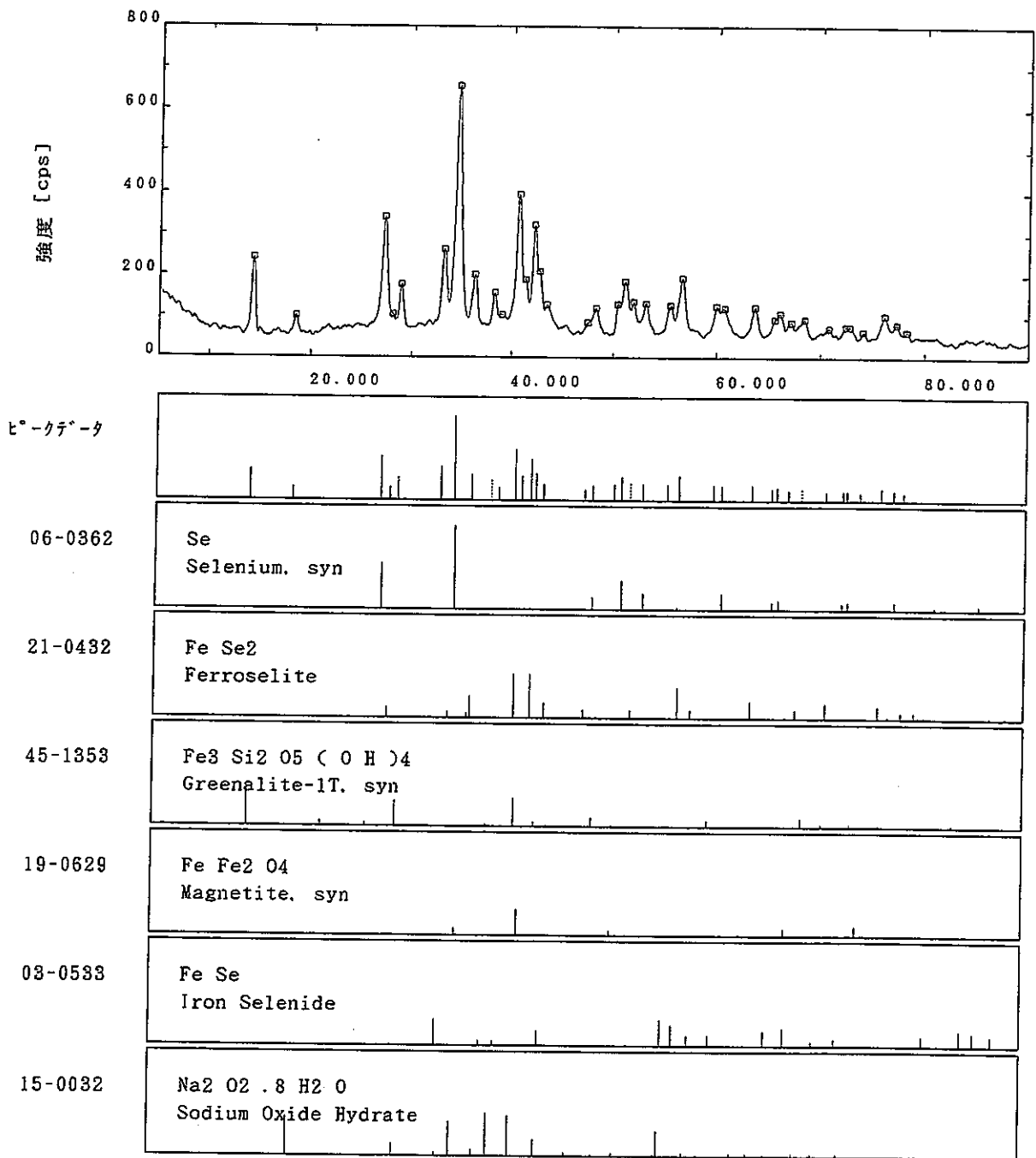


図 5. 2. 3-10 XRDスペクトル(ケース2:pH5 3ヶ月(2))

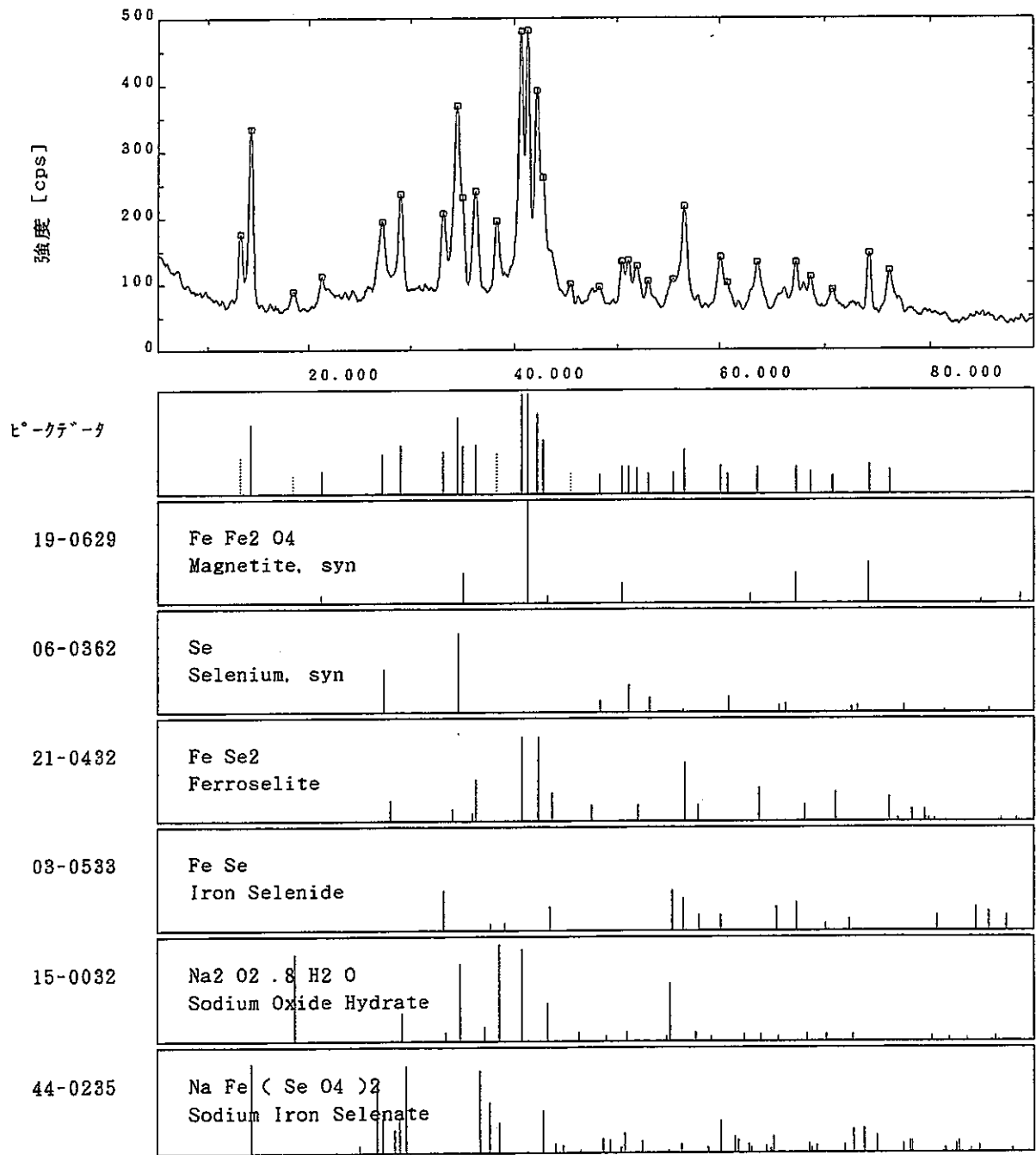


図 5. 2. 3-11 XRDスペクトル(ケース2:pH7 3ヶ月(1))

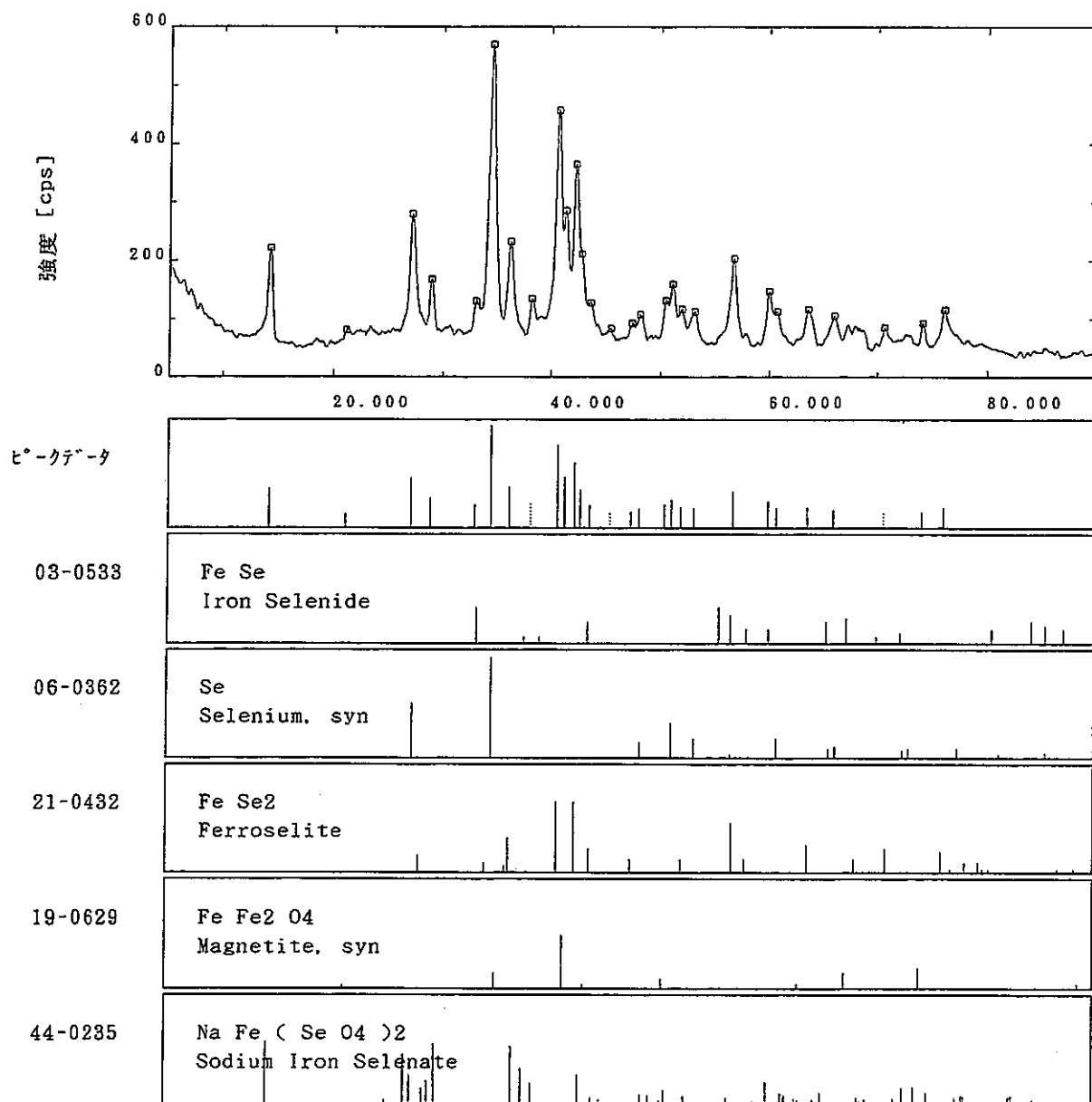


図 5. 2. 3-12 XRDスペクトル(ケース2:pH7 3ヶ月(2))

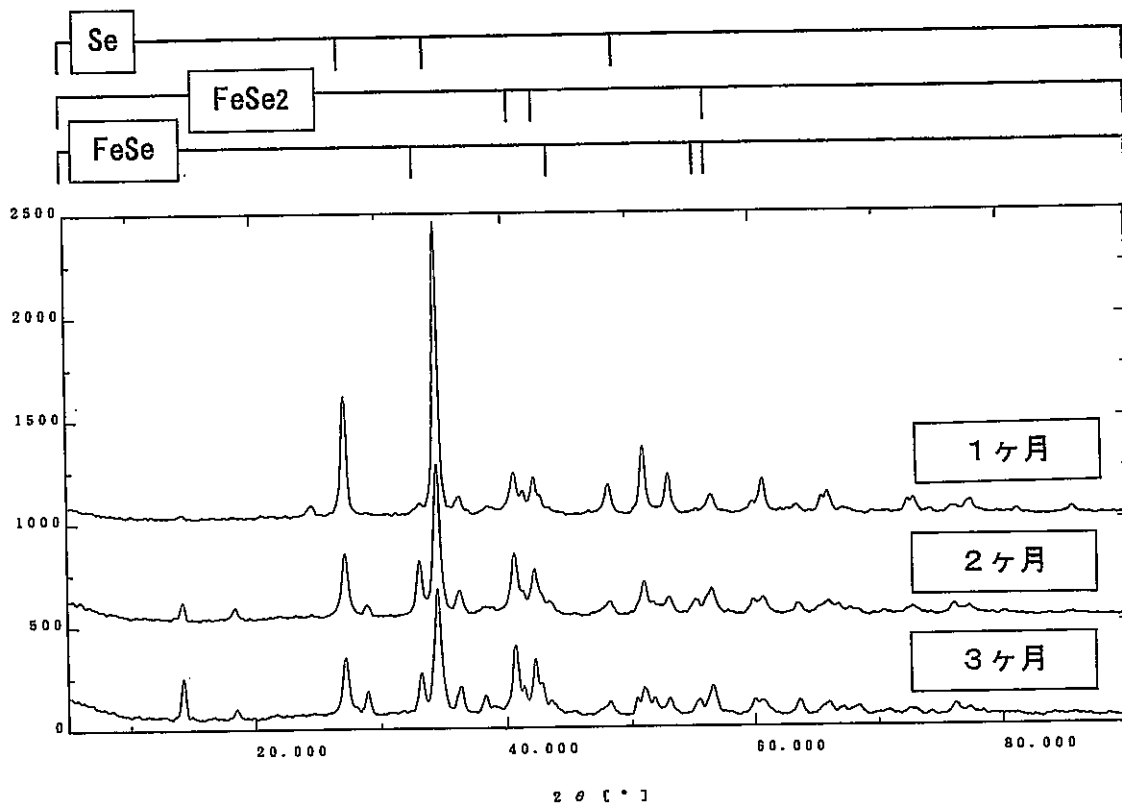


図5.2.3-13 XRD スペクトルの経時変化(ケース2-1、pH5)

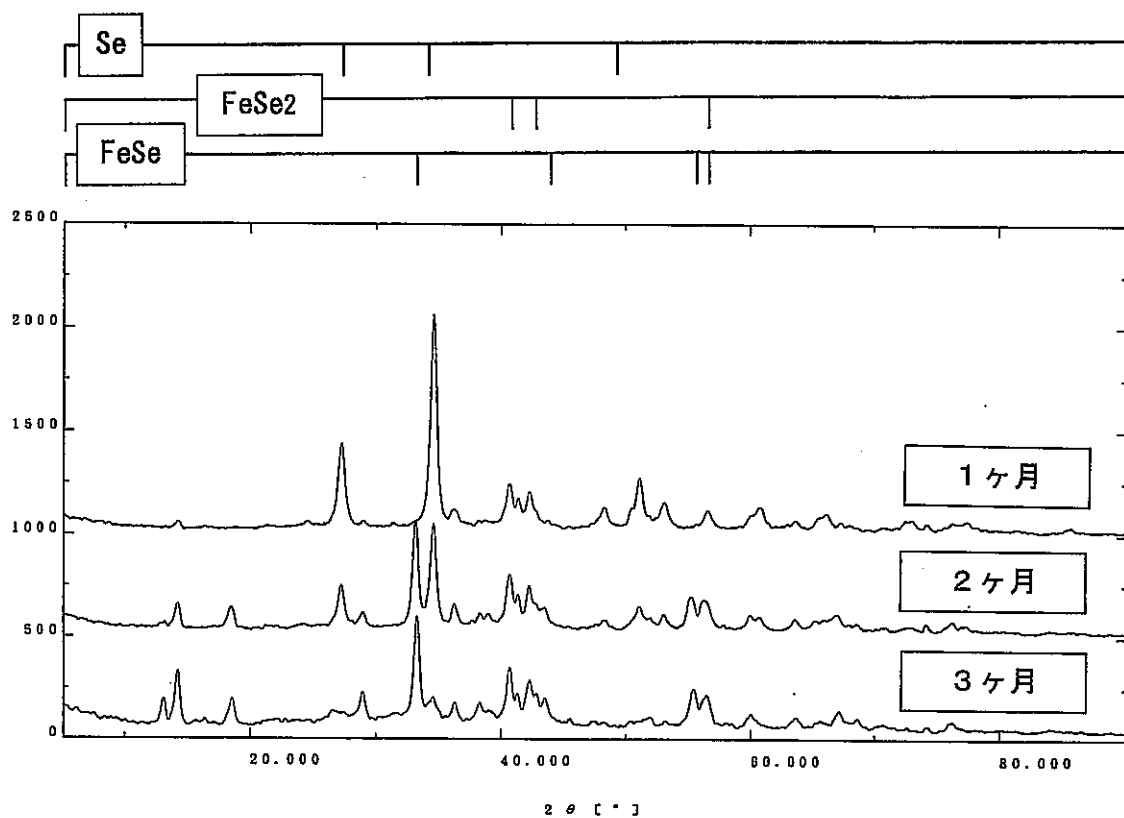


図5.2.3-14 XRD スペクトルの経時変化(ケース2-2、pH5)

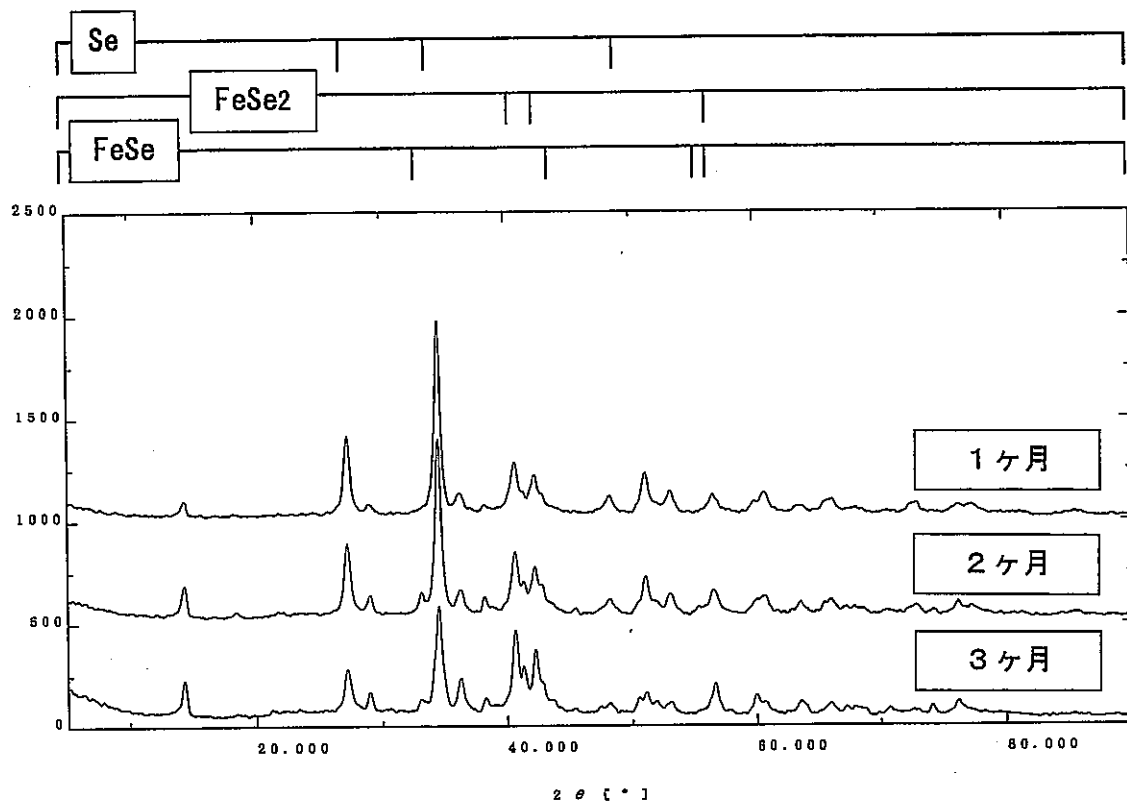


図5.2.3-15 XRD スペクトルの経時変化(ケース2-3、pH7)

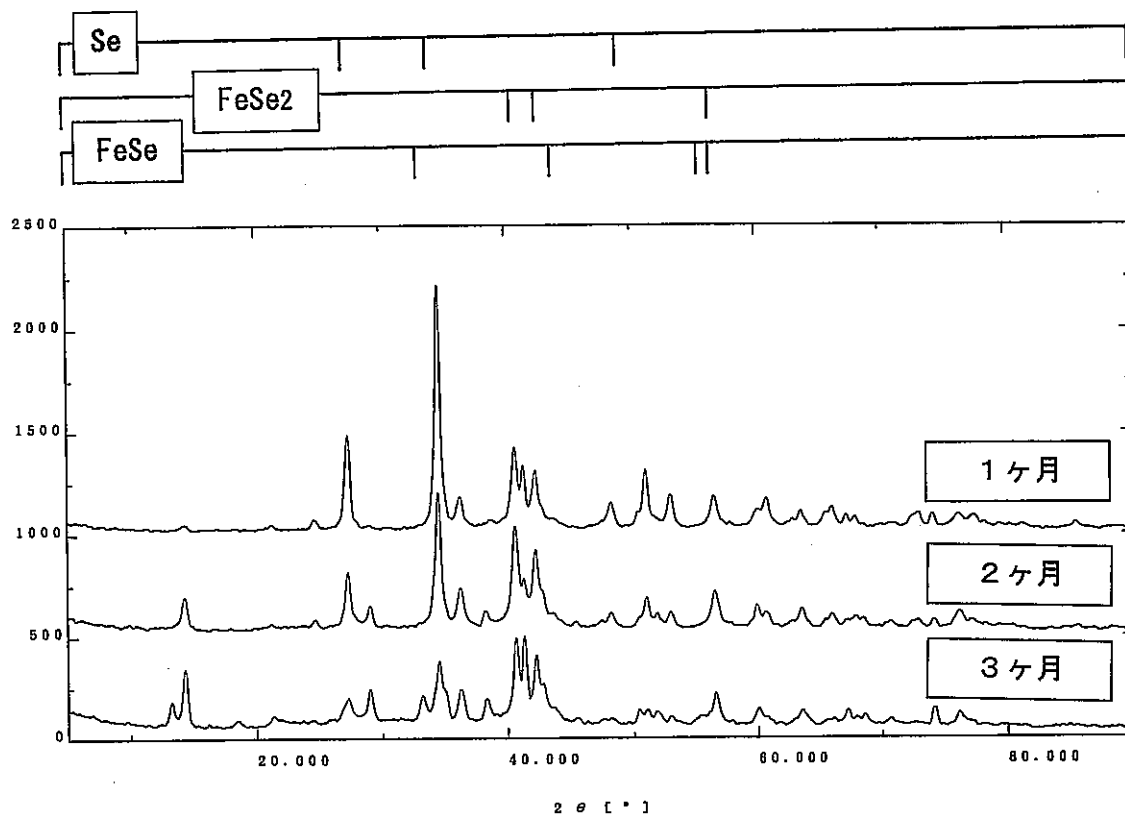


図5.2.3-16 XRD スペクトルの経時変化(ケース2-4、pH7)

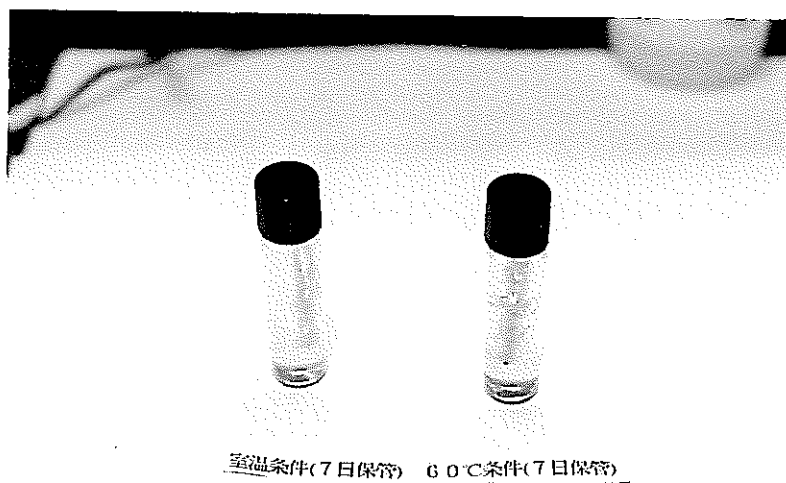
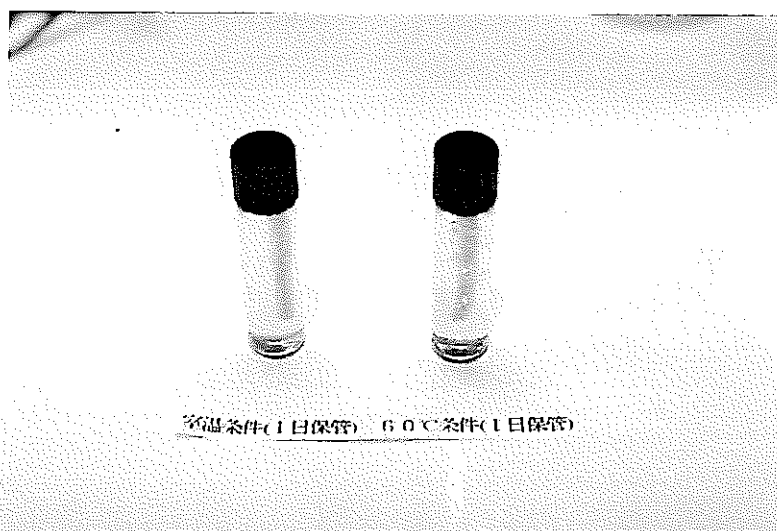
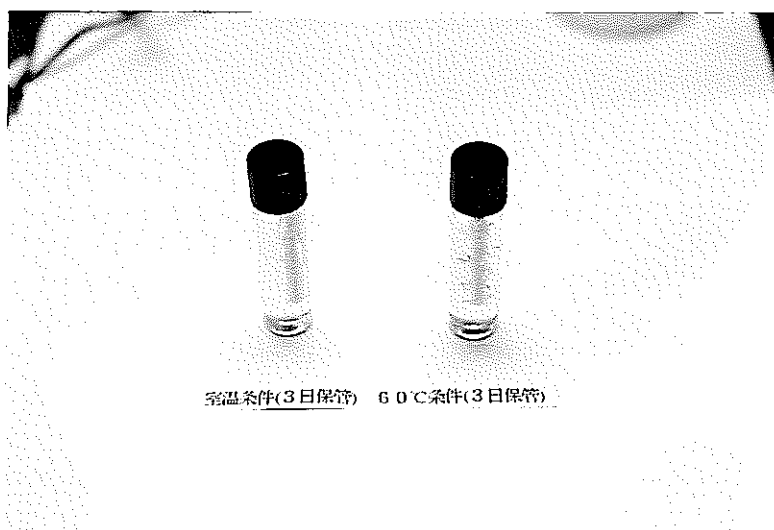


写真 5.2.1-1 超純水中の硫酸塩還元菌培養結果

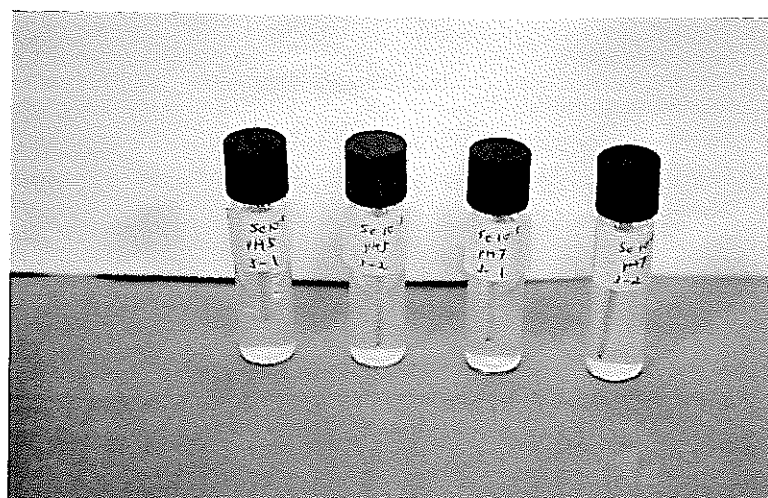
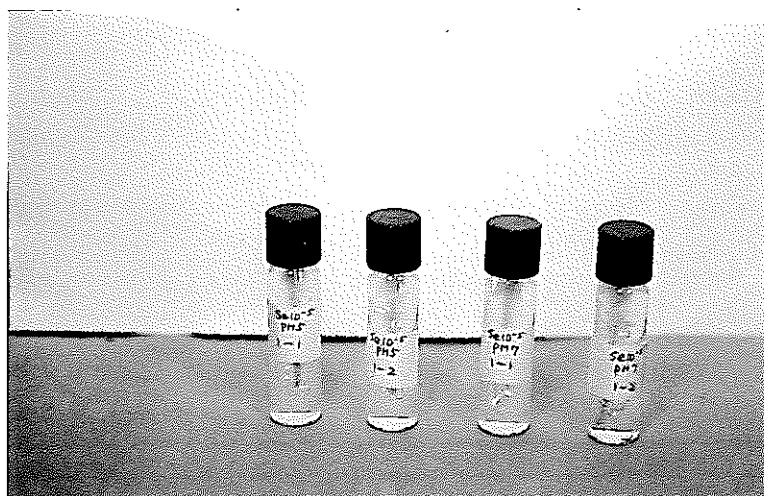
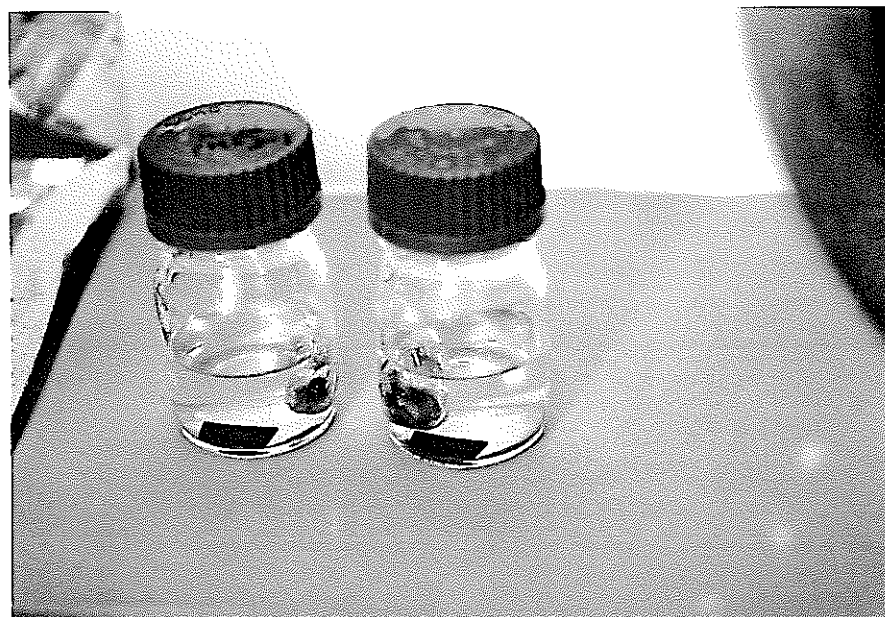
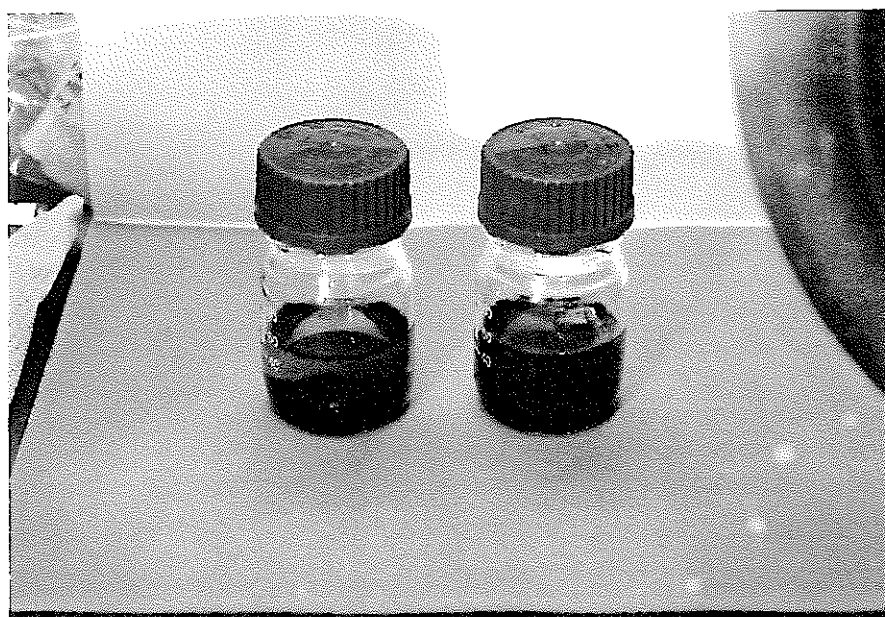


写真 5.2.1-2 浸漬試料の硫酸塩還元菌培養結果



ケース 1 試料外観 (3 ヶ月浸漬)



ケース 2 試料外観 (3 ヶ月浸漬)

写真 5.2.2 ケース 1,2 試料外観 (3 ヶ月浸漬)

## 6. 全試験結果の評価および提言

### 6.1 全試験結果の評価

第 2 章において、処分環境で想定されるような還元条件において、過飽和側から沈殿生成する固相に関する基礎的データを取得した。その結果、Fe-Se 系の実験において Se、FeSe<sub>2</sub> が確認され、さらに溶液 S を添加した系では、SeS が確認された。第 3 章から第 5 章で、3 種類の Se の溶解度測定試験を実施した。第 3 章では、処分場環境を模擬しベントナイト共存系で試験を実施した。この試験では、添加した Se の化学種を SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> としガラス固化体からの Se の溶出を模擬した。液相中の Se 濃度を求め、さらに熱力学計算により、Se 含有固相に対する飽和指数を計算した。その結果 Se(cr. 六方晶系)に未飽和で、Fe-Se 固相に対して過飽和であることが示された。第 4 章の黄鉄鉱共存系試験では、黄鉄鉱を用いて黄鉄鉱表層部における固溶体生成を期待した。液相中の Se 濃度および一部 Se 固相について確認した。図 6.1 に第 3 章から第 5 章のすべての試験結果をプロットした。図中の黒のプロットがベントナイト共存系試験結果である。第 3 章における Se 系および Fe-Se 系の結果は同様な挙動となったため同一表示とした。緑のプロットは、黄鉄鉱共存系試験結果である。初期 Se 濃度別の表示とした。各試験での pH は、若干のばらつきを生じた。図中の pH は、小数点以下の値を四捨五入したものである。

第 2 章中にも記述したように、Se 固相と液中 Se 濃度の反応は、Eh や Fe 濃度に対しても感度があると考えられるため、pH に対する傾向のみで議論することは危険であるものの、pH5~7 で液相 Se 濃度が低く、pH9 以上では濃度一定を示すシグモイド型の傾向を示した。黄鉄鉱共存系試験では、Se (cr. 六方晶系)が同定されている。液相 Se 濃度は、pH9 条件でベントナイト共存系、黄鉄鉱共存系ともにほぼ等しくなっており、傾向も近似している。従って、両試験での Se 濃度は、Se(cr. 六方晶系)に制限されているとも考えられる。

一方、H10 と示しているのが、第 5 章に示した溶解度制限固相の変遷に関する研究結果である。前者の 2 試験とトレンドがほぼ一致していることが分かる。しかしながら、浸漬期間とともに液相中の Se 濃度が減少している。これは、固相の XRD 解析結果からも確認されたように、Se(cr)から、より溶解度の低い Fe-Se 固相への変遷に由来していると考えられる。本試験は、試験温度が 60℃から 80℃に上昇して試験しているため、固相変遷が加速されていると考えられる。したがって、長期の処分環境においては、熱力学的に最も安定である、FeSe<sub>2</sub> が溶解度制限固相となることが示唆される。しかしながら、一連の試験結果では固相との平衡状態の確認ができておらず、今後の課題である。

### 6.2 今後の試験に関する提言

一連の試験から、以下の点について検討の余地があると考えられる

- ①Fe-Se 固相について：Fe-Se 固相として、初期の試験(第 2 章)では  $\text{FeSe}_2$  の生成のみが認められた。また、試験系に S が存在する試験では、 $\text{FeS}_2$  が生成せず FeS が生成した。Se と S は同族元素のため同様の挙動を示すと考えられる。したがって、Se に対しても、S と同様な固相が生成することが考えられたが、ここでは異なる固相が認められた。 $\text{FeS}_2$  の生成には初期に FeS が生成すること<sup>4)</sup>を考慮すると、Se に対しても、FeSe が先行して生成してもおかしくない。一方、Fe-Se 系 80°Cでの試験(第 5 章)では、 $\text{FeSe}_2$  と FeSe を確認した。また、第 3 章での熱力学的考察では、熱力学データベースの違いにより、 $\text{FeSe}_2$  と FeSe の安定性がことなることもわかった。従って、これら Fe-Se 固相の熱力学データや、固相の生成/変遷メカニズムについて、より詳細なデータ取得が望まれる。FeSe の合成により、これを出発物質とした未飽和側からの溶解度試験や、固相の変遷試験を実施することも、知見を得るのに有効な手段と考える。
- ②平衡状態の確認について：一連の試験では、平衡状態を確認するために試験期間をパラメータとしたが、平衡状態を把握するまで至っていない。つまり、平衡に達するまで長期間を要する場合は、短期間の保持期間での試験では十分な確認ができないのである。平衡を確認するには、高温での加速試験を行う手法、あるいは、長期間の試料保管が考えられよう。前者は、有効な手段と考えられる。しかし、温度や期間を考慮して、適切な還元剤を選定することに注意する必要がある。加えて、加速条件の試験は、処分上環境条件でのどの程度の保管時間に相当するか検討する必要がある。
- ③固溶体の生成：一連の試験では、固溶体についての知見について十分得るに至らなかった。固溶体に拘る理由は、 $\text{FeS}_2$  と Fe-Se 固相の固溶体(Fe(S,Se)固溶体)が極低濃度の Se の溶解度を示す可能性を期待したためである。固溶体の生成に関しては、まだ不明な点が多い。固溶体生成に関する Goldschmidt の規則<sup>15)</sup>では、互いの固相(例えば、 $\text{AB}_2$ 、 $\text{AC}_2$ )が同一の結晶系を持つこと、B および C のイオン半径が±15%以内であることとしている。イオン半径については、 $\text{S}^{2-}$ (0.174nm)および  $\text{Se}^{2-}$ (0.191nm)でイオン半径の差は、約 10%以内である。しかしながら、 $\text{FeS}_2$  と  $\text{FeSe}_2$  では、結晶系が異なっており、Goldschmidt の経験則を満足していない。Coleman らのデータからも黄鉄鉱中の Se 濃度は、せいぜい 3%以内である。上記から、固溶体生成の可能性は、低いかも知れない。その一方で、Fe(S,Se)の固溶体について示唆している報告もある<sup>2)</sup>。仮に、固溶体の生成が確認された場合でも、長期的に安定か確認する必要がある。即ち、Fe-S 固相が長期的には、より安定な固相となり Se を系外に放出することが推定されるからである。これらのことを踏まえ、以下の 3 種類の研究が重要であると考える。
- (1)黄鉄鉱が生成する際に Se を取り込んだ固溶体を形成するか否かを確認するこ

とを目的として、黄鉄鉱が生成する条件下で、Se を添加し固相を生成させる。

- (2) ナチュラルアナログ研究として、天然の黄鉄鉱で Se を含有する試料の生成条件、および生成されてから現在までの環境条件の調査を行い、処分環境で黄鉄鉱と  $\text{FeSe}_2$  が固溶体として存在できる可能性を調査する。
- (3) 固溶体による溶解度制限に関する知見を得ることを目的として、Se を含有する黄鉄鉱を実験対象とした溶解実験を行う。固相の XRD 分析を実施し、Se 単体の混入がある混合物でないことを確認する。仮に、固溶体であった場合は、S と Se のイオン半径の差から格子定数が  $\text{FeS}_2$  とずれてくるはずである。この試料について固相中の Fe:S:Se 比を元素分析で押さえた後に、浸漬試験を行い、液相中の元素濃度比 Fe:S:Se を求める。固相と液相中の比が等しい場合は、固溶体が溶解していることとなり、異なれば黄鉄鉱  $\text{FeS}_2$  と Se 固相が各々の溶解度で溶解していることを示唆するであろう。
- ④ 液中の化学種の同定：液相 Se の化学種については、 $\text{HSe}^-$  等の酸化数の低い化学種と想定しており、実際の化学種組成について実験的に把握しているわけではない。液相中には、亜セレン酸のような酸化数の高い Se が存在しておるかも知れず確認しておく必要がある。また、既存データから作成された pH-Eh 線図での液相化学種組成は、pH, Eh データと整合が取れるか確認しておく必要がある。
- ⑤ 濃度低減のための新たなシステムの考案：本研究で考慮した Fe-Se-(S) のシステムから予測される Se 濃度が、処分の安全評価上許容できない濃度である場合、他の元素との化合物を考えることで Se 濃度をより低く押さえることが可能であると考えられる。Se は、親銅元素の一つである。Se と親銅元素の金属(Hg 等)とは、各種の極低溶解度の鉱物を形成することが報告されている<sup>14)</sup>。本研究では、炭素鋼由来の鉄との化合物に着目し Fe-Se 固相の生成を確認したが、今後の研究で、固相の変遷と溶解度の低減が十分には起こらない可能性が認められたり、期待される溶解度が安全評価上要求される値に対して大きい場合には、別の金属によるオプションが必要となろう。Fe 以外の金属元素で低い溶解度が期待できる化合物として、 $\text{HgSe}$ 、 $\text{CuSe}$  がある。 $\text{HgSe}$  の  $K_{sp}$  が最も低いものの、Hg は、その性状から利用は難しいと考えられる為、Cu の利用が可能性がありそうである。
- ⑥ 分析技術の向上：試験実施における問題として、 $\text{FeSe}$  や  $\text{FeSe}_2$  が生成した場合に予想される極低濃度の液中 Se 濃度の分析方法が挙げられる。ICP-MS と超音波ネブライザーを用いた場合でも液相 Se 濃度の測定は、 $10^{-9}\text{mol/l}$  をカバーするに足りない状況である。従って、液相 Se の濃縮方法の検討が必要である。直接的には、二重収束型 ICP-MS(高分解能 ICP-MS とも：略称 HR-ICP-MS)を利用することが挙げられる。間接的には、例えば高 pH 条件で溶解度を上昇させた条件で測定し中性域から弱塩基性域の液相 Se 濃度を推定する方法であろう。

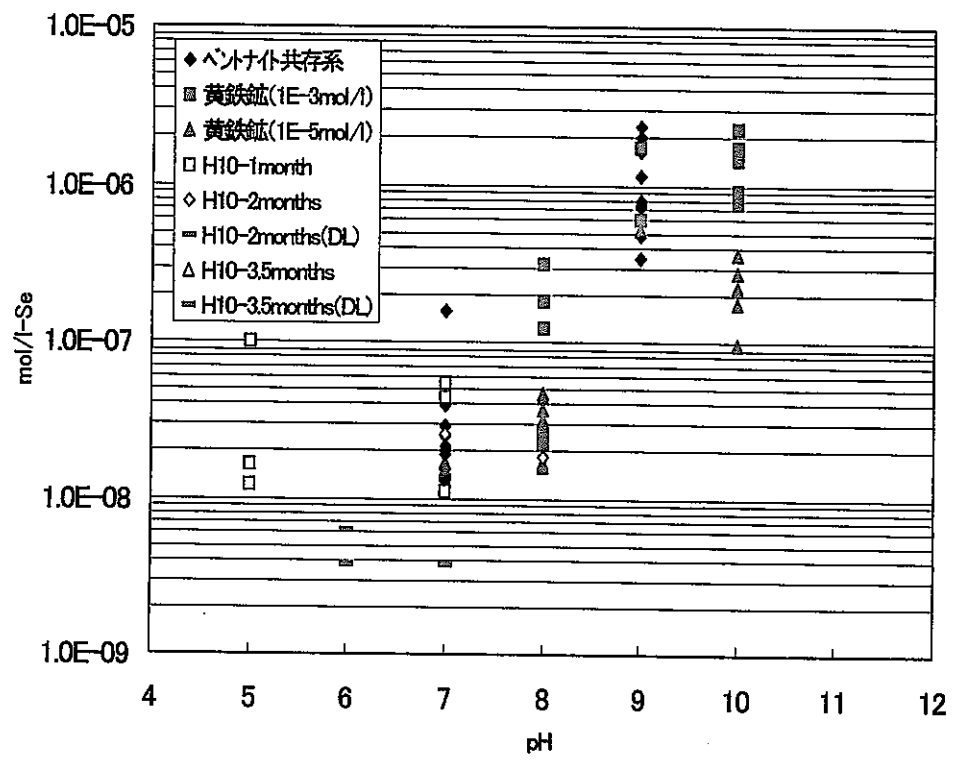


図 6.1 試験結果の比較

## 7. まとめ

処分場で想定される、様々な環境条件下で、Se の溶解度および Se 固相について実験的に検討した。その結果以下の知見が得られた。

- (1) 60℃において、Fe(II)溶液、Se 溶液を混合した実験系においては、Se 固相としては、 $\text{FeSe}_2$ (Ferroselite)、Se(cr. 六方晶系) が生成することが確認された。また、S(-II)を添加した溶液では、SeS の生成が認められた。
- (2) 処分場環境に近いベントナイト共存系では、液相 Se 濃度が中性域で約  $10^{-8}\text{mol/l}$  のオーダーを示し、pH9 になると約  $10^{-6}\text{mol/l}$  となった。固相については、ベントナイト共存のため確認できなかった。熱力学的検討から液相は Se(cr. 六方晶系)に対して未飽和、Fe-Se 固相( $\text{FeSe}_2$ , FeSe)に対しては過飽和となる傾向が示された。
- (3) 黄鉄鉱共存系の試験では、固相が Se(cr. 六方晶系)を同定した。また、浸漬した黄鉄鉱表層部には、Auger 分析より Fe(S, Se)固溶体生成の可能性も示唆された。黄鉄鉱共存条件でも、液相 Se 濃度は、ベントナイト共存系と同じレベルとなった。
- (4) 試験温度を 60℃から 80℃に上げ、Se 溶解度測定試験を試みた。その結果、液相 Se 濃度は、経時的に減少した。平衡状態の確認までは至らなかったものの、固相が、Se(cr. 六方晶系)から Fe-Se 固相( $\text{FeSe}_2$ , FeSe)に変遷していることを確認した。このことから、長期の処分環境においては、熱力学的に最も安定である、 $\text{FeSe}_2$  が溶解度制限固相となることが示唆される。
- (5) 一連の試験では、化学反応に硫酸塩還元菌の影響が無いことが確認された。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、セレンに関する文献調査等で CSD 西澤千父 氏に御協力をいただいた。XRD による固相の同定では、ニッコーテクノ 江口正朗 氏に、SEM/EDS、SIMS、Auger 分析では、検査開発株式会社 久保田 満 氏、根本一昭 氏の御協力をいただいた。ここに記して、深く感謝の意を表します。

## 参考文献

- (1) 澁谷早苗、吉川英樹、油井三和 還元雰囲気中における Se の H<sub>2</sub>O への溶解度測定、動燃技術公開資料 PNC TN8410 94-204(1995)
- (2) Masscheleyn P.H., Delaune, R.D., Patrick, Jr., W.H., Biochemical Behavior of Selenium in Anoxic Soils and sediments: An Equilibrium Thermodynamic Approach, J. Environ. Sci. Health, A26(4), 555-573(1991)
- (3) Milodowski, A.E., Khoury, H.N., Pearce, J.M., Hyslop, E.K., Clark, I.D., Description of the Mineralogy, Petrography and Geochemistry of the Maqarine Source-Term Rocks and their Secondary Alteration Products NAGRA TECHNICAL REPORT 91-10(Dec. 1992)
- (4) Berner, R.A., Principles of Chemical Sedimentology, McGraw-Hill(1971)
- (5) 一國雅巳 無機地球化学 培風館 103-104(1974)
- (6) Cotton, F.A., Wilkinson, G., 中原勝巖訳 無機化学 原書第4版 培風館(1988)
- (7) Wilkin, R.T., Barnes, H.L., Pyrite Formation by Reactions of Iron Monosulfide with Dissolved Inorganic and Organic Sulfur Species, Geochim. Cosmochim. Acta. 60, 21, 4267-4279(1996)
- (8) Parkhurst, D.L., Thorstensen, D.C. and Plummer, L.H., PHREEQE - A Computer Program for Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations 80-96 (1980).
- (9) Yui, M., Azuma, J. and Shibata, M., JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-070 (1999).
- (10) Brookins, D.G., Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Springer-Verlag (1988)
- (11) Gmelin Handbook Se Supplement Vol.B1, Springer-Verlag (1981)
- (12) Coleman, R.G., Delevaux, M., Occurrence of Selenium in Sulfide from some Sedimentary Rock of Western United States, Econ. Geol. 52, 499-527 (1957)
- (13) Coleman, R.G., New Occurrence of Ferroselite(FeSe<sub>2</sub>), Geochim. Cosmochim. Acta., 16 296-301 (1959)
- (14) Wedepole, K.H., Handbook of Geochemistry, Springer-Verlag 34-F-1(1972)
- (15) Bell, C.F., Lott, K.A., 奥野久輝等訳 無機化学 第3版 東京化学同人(1976)