

鉄化学状態のメスバウアー分光分析に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
T	J1639 94-001	1994,3,25

この資料は技術管理室保存資料です
閲覧には技術資料閲覧票が必要です
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1994年 2月

昭和薬科大学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical
Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

1994年 2月

鉄化学形態のメスバウアーフルクタル分析に関する研究

遠藤和豊*

要旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分に関して提案されている模擬ガラス固化体、鉄試料（炭素鋼、マグネタイト）、緩衝材などについて地中での腐食を想定した条件で化学状態の変化をメスバウアーフルクタル法と粉末X線回折により検討した。

オーバーパックについては、ガラス粉末と炭素鋼あるいはマグネタイトの混合物を一定期間浸漬させ、アルゴン雰囲気中で乾燥させ、メスバウアースペクトルを測定した。その結果マグネタイトを28日間水に浸漬した試料では変化は認められなかつたが、ガラス粉末とマグネタイトを混合した試料 ($SA/V=10\text{cm}^{-1}$ 、 $SA/V=1\text{cm}^{-1}$ 、 $SA/V=0.1\text{cm}^{-1}$) では $SA/V=10\text{cm}^{-1}$ でFe(III)が観測された。したがつてオーバーパックの原料としての炭素鋼とマグネタイトについては SA/V を小さくすればメスバウアースペクトルで観測するかぎり変化は見られないことが解かった。

* 本報告書は、昭和薬科大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号…………ZJ1639

事業団担当部課室：環境技術開発推進本部処分研究グループ 佐々木 憲明

*：物理化学研究室

PNC TJ1639 94-001
FEBRUARY, 1994

Mossbauer Spectroscopic Study on the Chemical States
of Iron in the Materials used for the Underground
Storage of Radioactive Wastes

Kazutoyo Endo*

Abstract

Chemical states of iron in the model materials for the underground storage of radioactive wastes such glasses and buffer materials under a supposed condition of corrosion were examined by means of Mossbauer spectroscopy and powdered X-ray diffractometry. Carbon-steel and magnetite mixed with powdered glasses were immersed in distilled water for 28 days. No changes on the chemical states were observed for pure magnetite and carbon-steel. However, among the magnetite and carbon-steel mixed with powdered glasses, Fe(III)-species were observed as corrosion products for such samples as those with the surface-to-contacting water ratio of SA/V=10 cm⁻¹. The present experimental results indicate that no changes of the ⁵⁷Fe-chemical states occur for the materials with the SA/V ratio smaller than 10 cm⁻¹.

* Work performed by Showa College of Pharmaceutical Sciences under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Radioactive Waste Management Project

Isolation System Research Program Noriaki Sasaki

** Laboratory of Physical Chemistry

目次

	頁
1 はじめに	----- 1
2 分析法の原理	----- 7
2.1 粉末X線回折法	----- 7
2.2 メスバウアー分光法	----- 8
2.2.1 異性体シフト	----- 8
2.2.2 原子価と四極分裂	----- 9
2.2.3 磁気分裂	----- 10
3 実験	----- 16
3.1 試料	----- 16
3.2 試料の処理	----- 16
3.3 測定	----- 18
3.3.1 粉末X線回折の測定	----- 18
3.3.2 メスバウアースペクトルの測定	----- 19
4 結果	----- 23
4.1 オーバーパックについて	----- 23
4.2 緩衝材について	----- 23
4.2.1 粉末X線回折	----- 23
4.2.2 メスバウアースペクトル	----- 24
5 結論	----- 42

6 謝辭

----- 43

7 參考

----- 44

図の目次

	頁
Fig.1 様々な処分の概念	3
Fig.2 地層処分による安全確保の考え方	4
Fig.3 ^{57}Co の壊変図	12
Fig.4-1 核のエネルギー準位の変化とそれに対応する メスバウアースペクトル	13
Fig.4-2 鉄の酸化状態（スピノン状態）と異性体シフト	14
Fig.4-3 鉄の異性体シフトと電子配置	15
Fig. 5 緩衝材の処理および試料の分類	21
Fig. 6 純鉄とマグネタイト（標準試薬）のメスバウア スペクトル	22
Fig.7 炭素鋼のメスバウアースペクトル	26
Fig.8 マグネタイトのメスバウアースペクトル変化	27
Fig.9 ベントナイト・和光純薬工業製の粉末X線回折パターン	30
Fig.10 ベントナイト・クニゲルV1の粉末X線回折パターン	31
Fig.11 ベントナイト・クニピアFの粉末X線回折パターン	32
Fig.12 各種ベントナイト（未処理）のメスバウアースペクトル	34
Fig.13 処理したベントナイト・和光純薬工業製のメスバウア スペクトル	35
Fig.14 処理したベントナイト・クニゲルV1のメスバウア スペクトル	36
Fig.15 処理したベントナイト・クニピアFのメスバウア スペクトル	37
Fig.16 処理したベントナイト・クニピアFの80Kにおける メスバウアースペクトル	38

表の目次

	頁
Table 1 ベントナイト鉱物組成	5
Table 2 ベントナイト化学分析値	6
Table 3 炭素鋼のメスバウアーパラメーター	28
Table 4 マグネタイトのメスバウアーパラメーター	29
Table 5 粉末X線回折パターンの結果	33
Table 6 粘土鉱物のメスバウアーパラメーター	39

1 はじめに

現在電力発電に利用されている燃料は主に化石燃料であるがそれらの燃料1kgが、発生しうるエネルギー量は石炭7700kcal/kg、コークス7200kcal/kg、ガソリン8400kcal/kg、灯油8900kcal/kg、液化天然ガス13000kcal/kgとなる、しかし天然ウランでは、68110000kcal/kgとなり化石燃料のうちかなり高い発熱量を示す液化天然ガスとくらべても天然ウランのもつ発熱量はじつに5000倍以上にもなる。国内エネルギー資源が乏しい我が国にとって不可欠であるエネルギー資源の備蓄の見地からみて備蓄のスペースが天然ウランでは5000分の1ですむことになり、その重要性はいちだんと高い。1991年では、原子力発電所はすでに17基が稼働中で発電電力量2134億kWこれは全電力発電量の約24%（消費電力量の約3割）の電力が原子力発電によってまかなわれている。さらに原子力はリサイクルが可能で資源の有効利用ができる反面、高レベル放射性廃棄物を発生してしまう。

高レベル放射性廃棄物とは、使用済核燃料の再処理における浸出廃液および廃棄される使用済核燃料、またこれらと同等の強い放射能を有する放射性廃棄物である。しかしこれらの高レベル放射性廃棄物の放射能レベルは、核分裂生成物の崩壊が進むことによって急速に低くなり1000年後には10000分の1になる。これ以降は低いレベルの放射能がゆるやかに低下しながらも長期にわたって続く、これは人間の寿命に比べて非常に長いため、このようなものを貯蔵しておくことは困難であり将来の世代に多大な負担がかかってしまう。そのために保管ではなく処分というかたちで、人間の生活から隔離しなければならない。

その方法として宇宙処分、海洋底下処分、氷床処分、地層処分（Fig.1）などがあるが、それぞれに経費、輸送事故、廃棄物を回収する際などに問題があり、最も合理的であり実現できる見通しのある方法として考えられるのが地層処分である。

この地層処分は高レベル放射性廃棄物をただ地下に埋めてしまうのではなく、安定な地層の地下500～1000mm付近に天然バリアと人工バリアとでなりたって

いる多重バリアシステム (Fig.2) により地上と隔離する。そのため人工バリアでは廃棄物容器内から核廃棄物の放射性核種の壊変による発熱が、容器外からは主に地下水や雨水がもたらす様々な影響に対する安全対策が問題になる。これらの問題を解決するために高レベル廃棄物はガラスの原料と共に高温で溶かされた後ステンレス製のキャニスタに入れられ、物理的、化学的に安定なガラスとして固められ、放射性物質が地下水に溶け出しにくくする。ガラス固化体は地層中では、オーバーパックとして腐食しにくい炭素鋼の容器の中にいれ、地下水が高レベル廃棄物に触れるのを防ぐ、オーバーパックは緩衝材（ベントナイト）を固く敷き詰めた中に置かれる。ベントナイト (Table 1, Table 2) は地下水を通しにくく、高レベル廃棄物が地下水にさらされるのをより少なくし、各種の腐食性有機物、無機イオンを吸着する性質も持っている。そしてこれらの機能が約1000年の間、起こり得る様々な条件でも機能されることが証明される必要があるため、オーバーパックについては鉄の腐食生成物が模擬廃棄物ガラス固化体に与える影響、緩衝材については地下条件による影響を知るために各々の原料を過酷な条件においた後、X線粉末回折法により構造の変化を解析し、また固体中の鉄の化学状態分析に優れた特長を持っているメスバウアーフルクス法を用いて研究を行った。

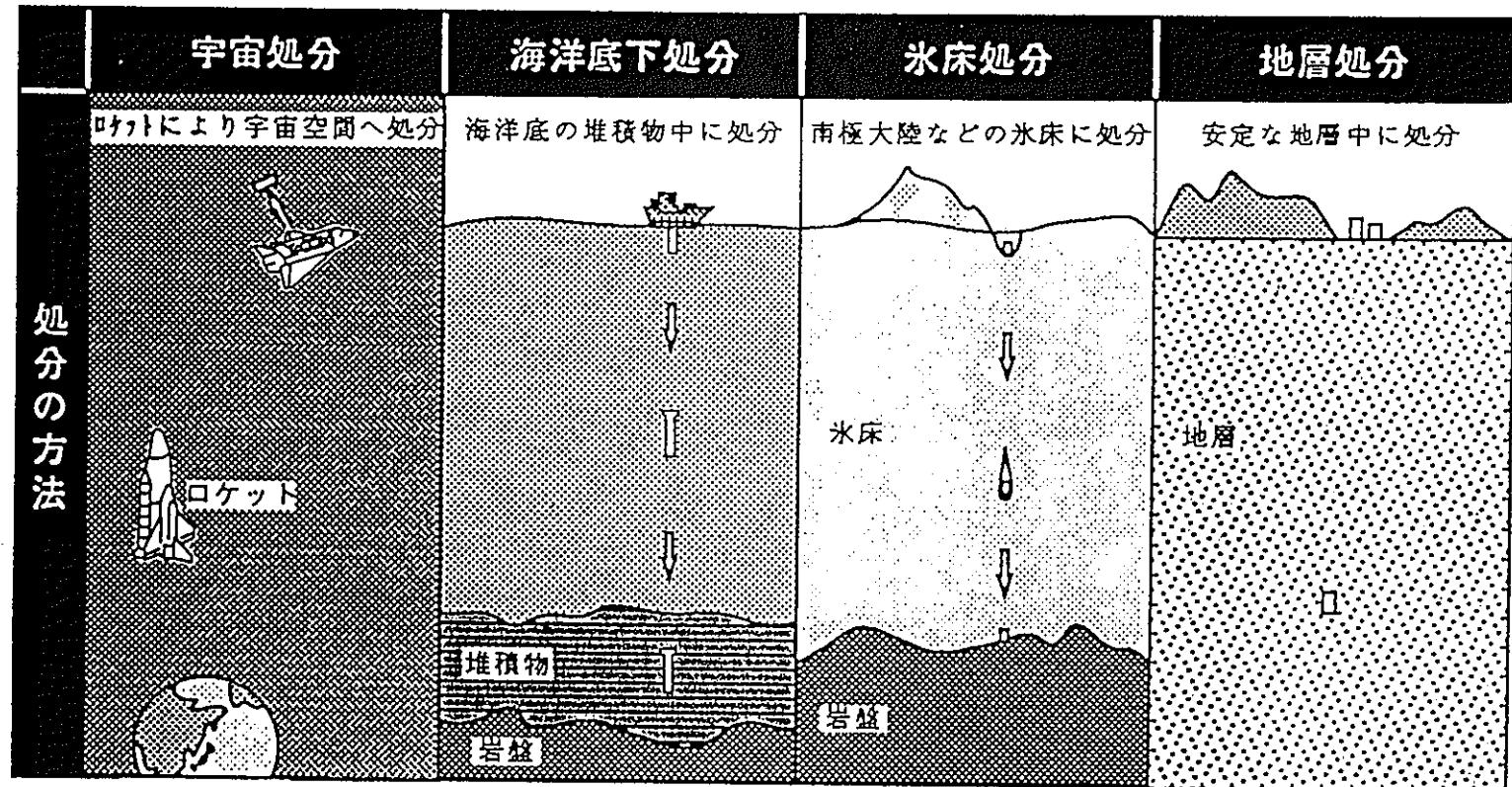


Fig.1 様々な処分の概念

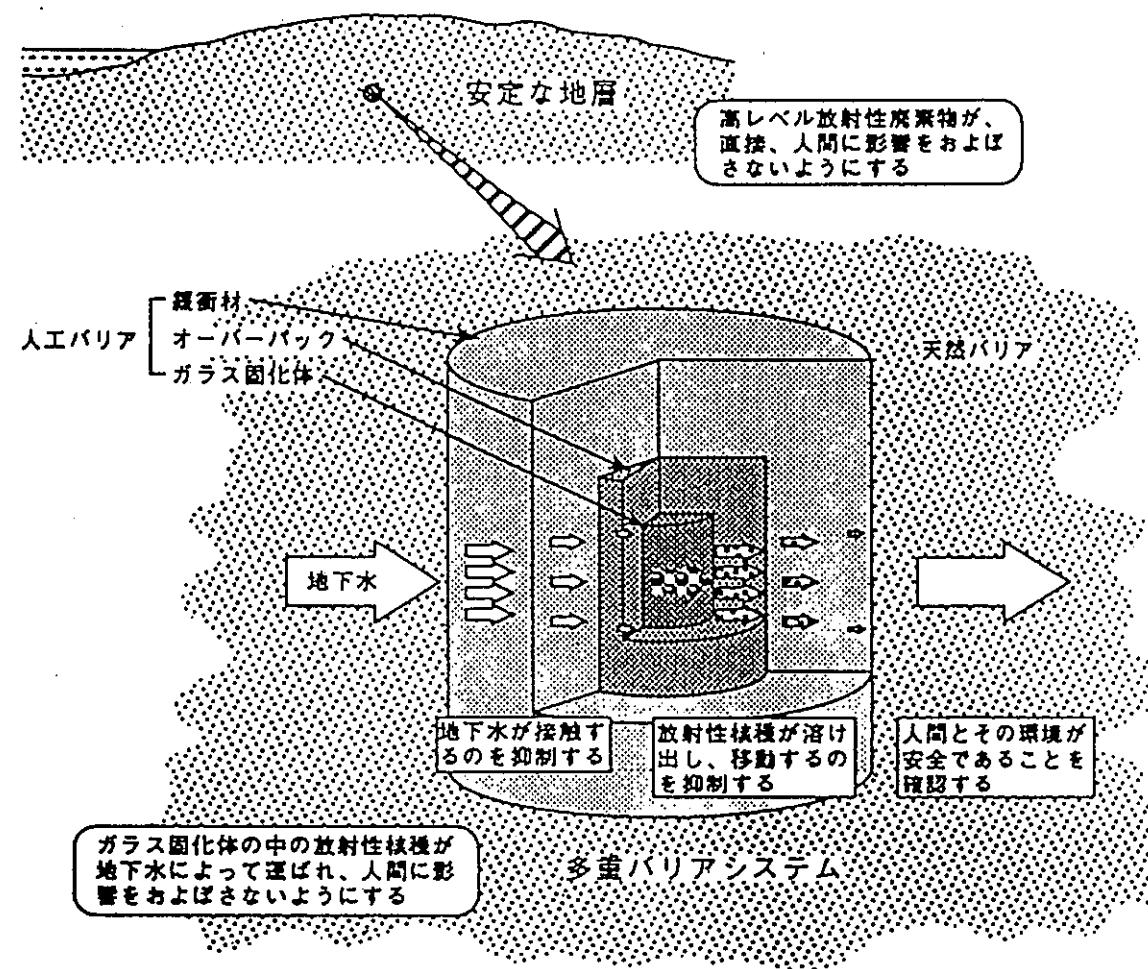


Fig.2 地層処分による安全確保の考え方

Table 1 ベントナイト鉱物組成

単位 : wt%	クニゲルV1	クニピアF
モンモリロナイト	46~49	99
玉隨	~23] 0.5
石英	19~23	
斜長石	1~5	未検出
方解石	1~4	0.5
苦灰石	2~4	未検出
方沸石	3~4	未検出
黄鉄鉱	0.5~0.9	未検出
有機物	0.8	未測定

(伊藤、鈴木ら (1992)、伊藤ら私信)

Table 2 ベントナイト化学分析値

単位 : wt%	クニゲルV1	クニピアF
SiO ₂	69.9	61.3
Al ₂ O ₃	14.4	21.9
Fe ₂ O ₃	1.91	1.78
FeO	0.47	0.27
MnO	0.06	0.01
MgO	1.86	3.24
CaO	1.87	0.51
Na ₂ O	2.70	3.42
K ₂ O	0.30	0.10
P ₂ O ₅	0.05	0.02
Cl	0.03	0.03
全S	0.55	0.13
SO ₄ ²⁻	0.21	0.28
全C	0.61	0.16
CO ₂	1.70	0.35

(伊藤、鈴木ら (1992)、伊藤ら私信)

2 分析法の原理

2.1 粉末X線回折法

X線を物質に照射するとその一部はエネルギーを減じて散乱（コンプトン散乱）し、他的一部はエネルギーを減じることなく散乱（レイリー散乱）する。さらに他の一部は物質の構成元素の固有X線を発生させる物質が結晶性の場合にはレイリー散乱は互いに干渉しあって回折線として観測される。結晶に照射されたX線の λ と結晶のある面の格子面間隔と回折が起こる角度との間には、

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

の関係があり、ブラッグの条件と呼ばれている。ただし、 n は回折次数（正整数）、 d は結晶の面間隔、 θ は反射角で通常ブラッグ角（ $< 90^\circ$ ）と呼ばれている。

結晶にX線が照射されると、ラウエ条件またはブラッグ条件が満足されれば、そのXは反射する。これを結晶によるX線の回折と呼んでいる。X線が結晶によって回折されるときの回折方向と回折されたX線（回折X線）の強さは、その結晶に特有なものであるから、回折が起こった角度と回折されたX線の強度をはかることによって、物質中の結晶がどのような構造であるかを知ることができる。

2.2 メスバウアーフルスペクトル

原子核が無反跳で励起状態から基底状態に遷移する際に放出する γ 線を基底状態にある同種の原子核が吸収して共鳴的に励起される現象がメスバウアーフルスペクトルである。

^{57}Fe のメスバウアースペクトルを観測する場合、線源には ^{57}Co が用いられる。Fig.3 に示すように ^{57}Co は電子捕獲によって ^{57}Fe の第二励起準位 ($I=5/2$) になり、さらに 136.48-14.41 keV の γ 線を放出して $I=3/2$ の第一励起準位となる。この準位からは 14.41 keV の γ 線が放出されるが、この γ 線は ^{57}Fe の原子核に共鳴吸収される。自然の鉄には ^{57}Fe の同位体が 2.19% 存在するので、 ^{57}Co から放出される 14.41 keV の γ 線は、鉄を含む試料で共鳴吸収される。このとき、 ^{57}Co から生成した ^{57}Fe の化学状態と吸収体中の ^{57}Fe の化学状態が異なっていると、共鳴にあずかる準位間のエネルギー差に微小なずれが生じ共鳴がみられなくなるので、 γ 線源 (^{57}Co) を吸収体に対し相対速度 V で動かしドップラー効果で γ 線エネルギーを変える。共鳴 γ 線のエネルギーが E_r であるとき、相対速度 V がずれの大きさ (ΔE) と $E_r \times V/C = \Delta E$ となった点で共鳴吸収が起こる。このためメスバウアースペクトルの横軸は γ 線エネルギーではなく、速さ [mm/sec] で目盛られている。そして、鉄の化合物について共鳴吸収位置の違いを異性体シフトという。また、鉄 (II) 化合物のように鉄原子核周辺に電場勾配が存在すると吸収ピークが2本に分裂する。この分裂は四極分裂とよばれる。さらに金属鉄、磁性酸化鉄など内部磁場を持つ試料では、ピークが6本に分裂する。分裂の間隔は内部磁場が強いほど大きいが、これは磁気分裂とよばれる。

2.2.1 異性体シフト

原子核の励起状態と基底状態では核の大きさが異なるから、核の位置での電子密度が異なれば核と電子のクーロン相互作用にしたがって遷移エネルギーに差が生じる。異性体シフトはメスバウアースペクトル上ではピーク（分裂のある場合はピーク群）の重心位置として測定され、価数やスピニ状態のよい指標となる。

異性体シフトは相対的なものであるから、基準を選ぶことが必要で、⁵⁷Feでは金属鉄が用いられる。また、異性体シフトには原子の平均二乗速度に依存する二次ドップラーシフトが常に重なって観測される。この値はわずかな温度変化をする(Figs.4-1, 4-2, 4-3)。

2.2.2 原子価と四極分裂

スピンが1以上の核は電気的四極モーメントをもち、核の位置に電場勾（電気的四極場）があれば、核のエネルギー準位が分裂する。これがメスバウアースペクトルにピークの分裂として観測される。⁵⁷Feや¹¹⁹Srでは基底状態はスピンが1/2で電気的四極相互作用はなく、一方励起状態はスピン3/2でm = ±1/2と±3/2の二つの準位に分裂し、多結晶試料のスペクトルには通常強度の等しい二本ピークが観測される。両ピークの間隔を四極分裂と呼ぶ。電場勾配は価電子と配位子イオンによってつくられるから、四極相互作用からそれらの配置を推定することができる。

また実際に核の位置に生ずる電場勾配 eq は、核外原子価電子の作る電場勾配 eq_{val} や、隣接イオンなどの作る電場勾配 eq_{lat} とは異なる。シュテルンハイマーの遮蔽定数Rおよび γ_∞ としては、R=0.32、 $\gamma_\infty = -9 \sim -11$ の値が報告されている。Qの値は鉄化合物内の電子状態の見積もりから求められていて、Q=0.18 barnなどの値が報告されている。多くの場合、イオン結合性Fe²⁺化合物はFe³⁺化合物に比べて大きい四極分裂を示す。しかしながら四極分裂の値は、鉄の酸化状態の決定には強い支持とはならない。それは、四極分裂の原因は鉄原子のまわりの電荷の立方対称性からのずれによるものであり、Fe²⁺化合物でもこの対称性が十分よければ四極分裂はゼロもしくはきわめて小さい値になりうるからである。

このようなことを考慮したうえでは、四極分裂の大きさもある程度鉄の酸化状態の推定に参考材料となる。それは、Fe²⁺化合物の方がFe³⁺化合物よりも一般に鉄原子のまわりの原子やイオンの配置の非対称性に敏感であることによる。いま正八面体型6配位状に等しい6個の配位子が鉄イオンに近づいてゆくとすると、球対称的に近づいてくる場合に比べて、正八面体の各頂点方向に大きい分布を持つ

軌道、 $3d_{z^2}$ および $3d_{x^2-y^2}$ のエネルギー準位は上昇し、この方向からはずれる方向に分布を持つ軌道、 $3d_{xy}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{xz}$ のエネルギー準位は相対的には下がる。また、z方向の2配位子が近づけば（あるいは他の4個の配位子に比べて静電気的相互作用の強い2個の配位子であれば）、 $3d_{z^2}$ 準位はさらに他よりも上がり、 $3d_{yz}$ および $3d_{xz}$ の準位もやや上がることになる。さらにx方向とy方向の配位子-鉄原子間の相互作用に違いがあれば、ついに $3d_{yz}$ と $3d_{xz}$ の準位ももはや同じではなくなり、縮退がとれて3dの5準位は完全に分裂する。上記の作用が逆の関係になれば上下する準位の関係も逆転するのは言うまでもない。正四面体型4配位化合物では $3d_{xy}$ 、 $3d_{yz}$ および $3d_{xz}$ のエネルギー準位の方が上がり、 $3d_{z^2}$ および $3d_{x^2-y^2}$ の方が下がる。これは、正四面体配置はちょうど立方体の1つおきの頂点に配位子を置いた形に相当し、 $3d_{xy}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{xz}$ の方が配位子に近いからである。

いわゆるイオン結合性の化合物と呼ばれるものでは、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} （すなわち $d_{t_{2g}}$ または d_g ）軌道と d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ （すなわち d_{e_g} または d_γ ）軌道のエネルギー準位の差（配位子場の理論ではこれを $10Dq$ で表わす）が、共有結合的化合物に比べて小さい。したがって、 Fe^{3+} の5個の3d電子は5個の3d軌道に各1個ずつ配分され、 Fe^{2+} では6個の3d電子のうち、5個は同様に各3d軌道に1個ずつ配分された後、残りの1個が分裂した3d軌道のうち低い準位の軌道にはいる。6個の配位子が等しく、正八面体の頂点にあれば、 d_g 準位は三重に縮重したままであるから、6番目の3d電子はこの縮重した3つの軌道に等しく分布するので、この電子による電場勾配は生じない。この点5個の3d軌道に等しく5個の電子が分布している Fe^{3+} の場合と同様である。

しかし、 Fe^{2+} のまわりの配位子の配置（または静電的効果）が正八面体状からゆがんでいれば、 d_g のうちの1つまたは2つの軌道に6番目の電子が優先的にはいり、この軌道電子による電場勾配が生ずる。配位子が電荷を持っていれば、正八面体構造からひざめばこの電荷のための電場勾配も生じ q_{lat} に寄与するが、この場合原子核からの距離が大きく、 $\langle r^3 \rangle$ に比例する電場勾配は一般に軌道電子による効果 q_{val} に比べて小さい。 Fe^{3+} 化合物で認められる小さい四極分裂は、配位子の電荷の非対称な配置による電場勾配による。これに対し、 Fe^{2+} 化合物の四極分裂は、非対称な配位子の配置が Fe^{2+} の原子価電子の5個の3d軌道への分布の不

均衡を生じ、そのための電場勾配による寄与が大きい。

一般に完全な正八面体型の配置を持つ構造よりは、多少ともゆがんだ八面体構造をとることの方が多いため、 Fe^{2+} 化合物は上記の理由で大きい四極分裂を示す。

2.2.3 磁気分裂

スピンが1/2以上の核は磁気モーメントをもち、磁場に対して準位が分裂する。この磁場は試料自身に由来する場合も、外部から加えたものである場合もある。前者の場合、反強磁性体のようにマクロには磁化が打ち消し合って磁性を示さない場合にも、核というミクロなプローブから観察しているために超微細磁場が観測される。 ^{57}Fe や ^{119}Sn の場合、基底状態は二つ、励起状態は四つの準位に分裂するが、M1遷移の選択律 $\Delta m = 0 \pm 1$ により、メスバウアースペクトルには対称な6本線が観測される(Fig.4-1)。

$^{57}_{26}\text{Fe}$ (14.4keV, 136.5keV)

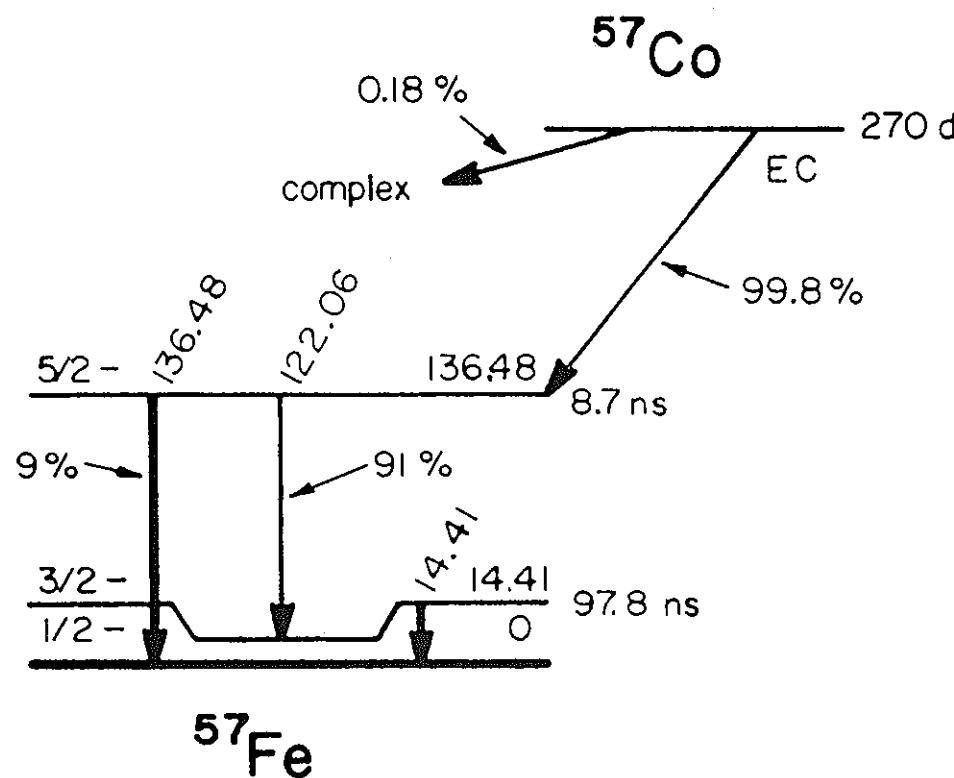


Fig.3 ^{57}Co の壊変図

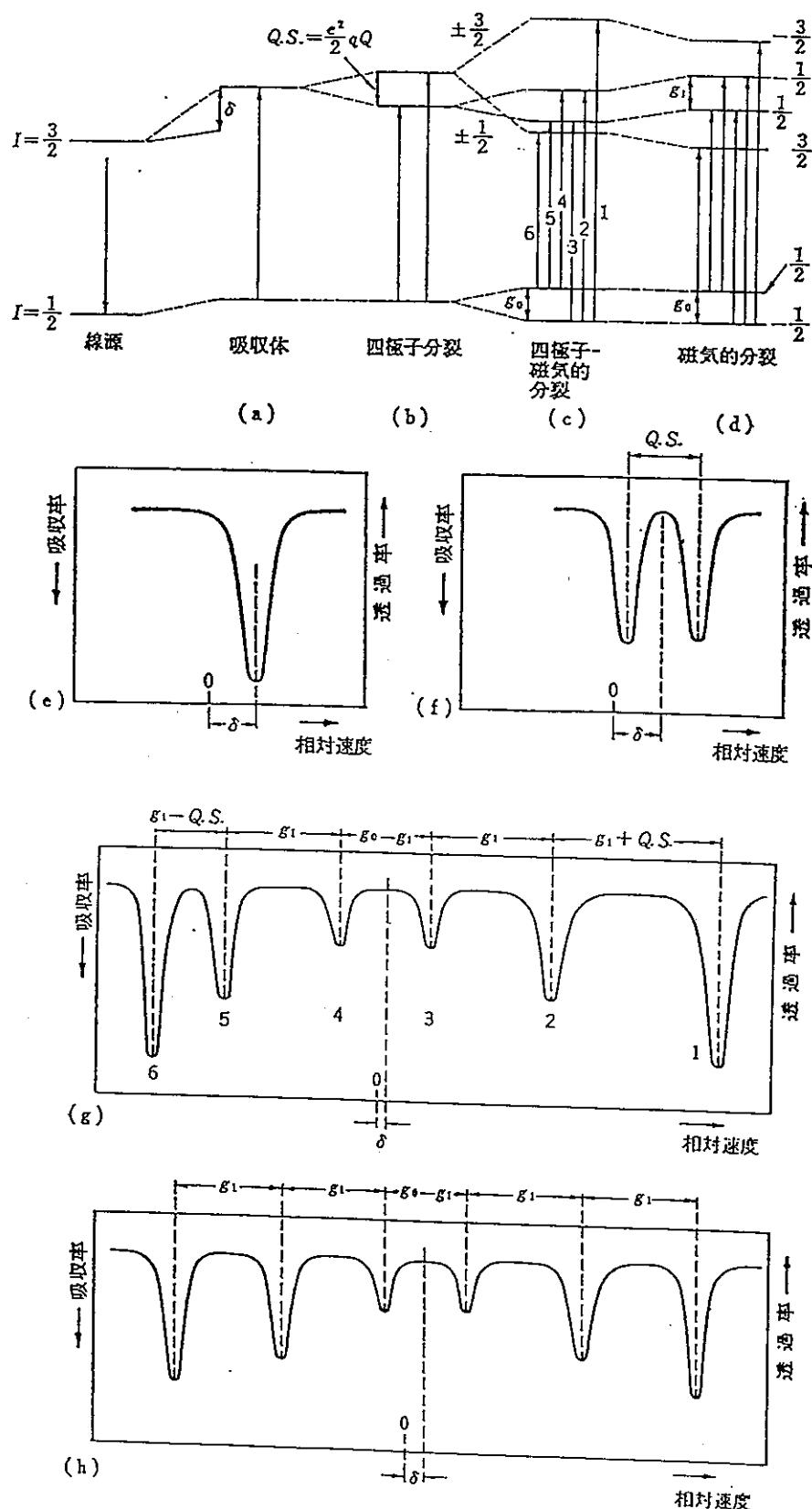


Fig.4-1 核のエネルギー準位の変化とそれに対応する
メスバウアースペクトル

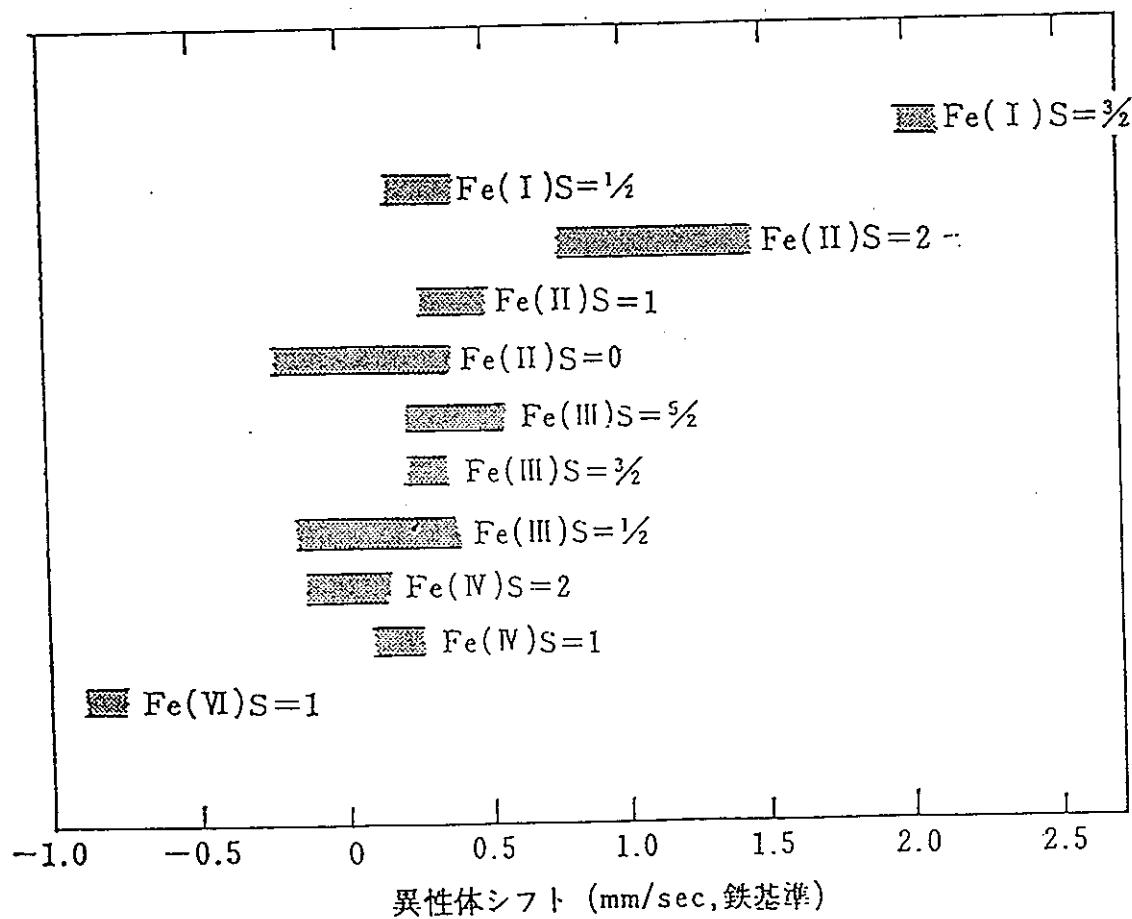


Fig.4-2 鉄の酸化状態（スピノン状態）と異性体シフト

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \left\{ |\psi_A(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \right\}$$

核位置の電子密度に関する項

核の項 ; ^{57}Fe の場合 $\Delta R/R < 0$
(負)

^{57}Fe の場合、 $\Delta R/R < 0$ より負の値の方が核位置での電子密度は大きくなる。

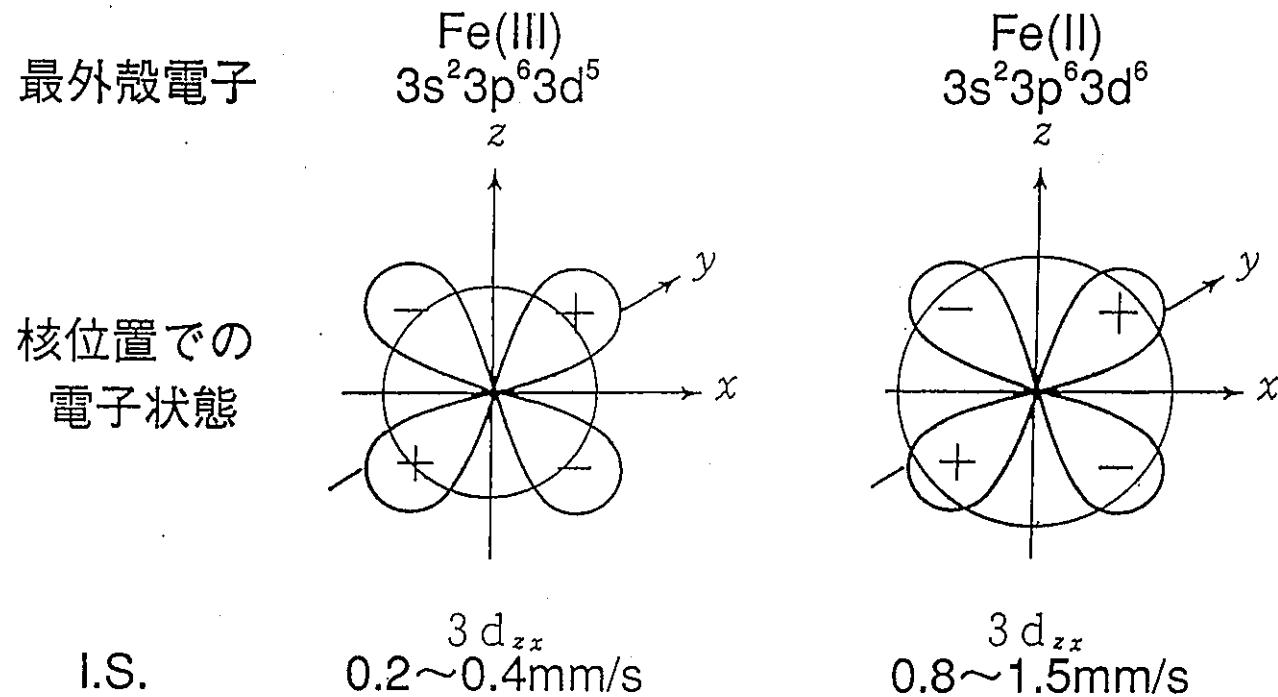


Fig.4-3 鉄の異性体シフトと電子配置

3 実験

オーバーパックについては、炭素鋼及びマグнетイト (Fe_3O_4) が模擬廃棄物ガラス固化体の浸出性に与える影響を把握するためにガラスの表面積と液量の比 (SA/V) をパラメーターとした浸出試験を実施し、ガラスと鉄を蒸留水中に28日間浸漬させ、化学状態の変化を調べた。

緩衝材については、温泉を除いた地下水はpH5~10の範囲にあると言われており、さらに高レベル放射性廃棄物からは崩壊熱が発生するがこの温度は緩衝材がオーバーパックと接触するところでも最高100°C以下とすることができ、ガラス固化体を埋めてから100年後では約70°C、1000年後には約55°Cまで下がるという結果がえられている、これらの情報を考え合わせ放射能レベルがある程度低下するまでにかかる時間約1000年間の安全性を短期間の実験で保証するために室温と60°Cに保った強アルカリと強酸 (1N NaOHと1N H_2SO_4) 中に緩衝材の原料である粘土を浸積させて化学状態の変化を調べた。

3.1 試料

オーバーパック

(1) 模擬廃棄物ガラス固化体

・ガラス固形物

10mm × 10mm × 10mm (鏡面研磨、表面6cm)

・ガラス粉末

粒度250~420m μ m (表面積134cm²/g)

(2) 鉄試料

- ・炭素鋼

アメトル300-lot No OY3124 (神戸製鋼) (表面積 $0.6\text{cm}^2/\text{g}$)

- ・マグネタイト (Fe_3O_4)

和光純薬工業 (表面積 $5\text{cm}^2/\text{g}$)

緩衝材

(1) ベントナイト

- ・和光純薬工業製ベントナイト

・クニゲルV1 (モンモリロナイト含有率50~55%、 FeS_2 含有率1~2%以下)

・クニピアF (モンモリロナイト含有率99%、 FeS_2 含有率< D.L.)

3.2 試料の処理

オーバーパック

①炭素鋼を蒸留水中 (10g/l) で28日間浸漬した試料をC-1とした。

②炭素鋼とガラス粉末の表面積と水の量比 (SA/V) を 10cm^{-1} で28日間
浸漬した試料をC-2とした。

③炭素鋼とガラス粉末 ($\text{SA}/\text{V}=1\text{cm}^{-1}$) を28日間浸漬した試料をC-3とした。

④炭素鋼とガラス固体物 ($\text{SA}/\text{V}=0.1\text{cm}^{-1}$) を28日間浸漬した試料をC-4とした。

⑤マグネタイトを蒸留水中 (10g/l) で28日間浸漬した試料をM-1とした。

⑥マグネタイトとガラス粉末 ($\text{SA}/\text{V}=10\text{cm}^{-1}$) を28日間浸漬した試料を
M-2とした。

⑦マグネタイトとガラス粉末 ($\text{SA}/\text{V}=1\text{cm}^{-1}$) を28日間浸漬した試料を
M-3とした。

⑧マグネタイトとガラス固体物（SA/V=0.1cm⁻¹）を28日間浸漬した試料をM-4とした。

C-1～M-4の処理は、動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 環境技術開発部地層処分開発室の吉川英樹氏によりおこなわれた。

緩衝材

①和光純薬工業製ベントナイト20gを1N NaOH 200ml中に溶かし室温で1週間静置したものを（1）-B-Rとした

②和光純薬工業製ベントナイト20gを1N NaOH 200ml中に溶かし60℃で1週間温振したものを（1）-B-60とした

③和光純薬工業製ベントナイト20gを1N H₂SO₄ 200ml中に溶かし室温で1週間静置したものを（1）-A-Rとした

④和光純薬工業製ベントナイト20gを1N H₂SO₄ 200ml中に溶かし60℃で1週間静置したものを（1）-A-60とした

⑤ベントナイト（クニゲルV1）5gを1N NaOH 50ml中に溶かし室温で1週間静置したものを（2）-B-Rとした

⑥ベントナイト（クニゲルV1）5gを1N NaOH 50ml中に溶かし60℃で1週間静置したものを（2）-B-60とした

⑦ベントナイト（クニゲルV1）5gを1N H₂SO₄ 50ml中に溶かし室温で1週間静置したものを（2）-A-Rとした

⑧ベントナイト（クニゲルV1）5gを1N H₂SO₄ 50ml中に溶かし60℃で1週間静置したものを（2）-A-60とした

⑨ベントナイト（クニピアF）5gを1N NaOH 50ml中に溶かし室温で1週間静置したものを（3）-B-Rとした

⑩ベントナイト（クニピアF）5gを1N NaOH 50ml中に溶かし60℃で
1週間静置したものを（3）-B-60とした

⑪ベントナイト（クニピアF）5gを1N H₂SO₄ 50ml中に溶かし室温で
1週間静置したものを（3）-A-Rとした

⑫ベントナイト（クニピアF）5gを1N H₂SO₄ 50ml中に溶かし60℃で
1週間静置したものを（3）-A-60とした

上記の処理をした試料を吸引ろ過した後、硫酸デシケーターで乾燥させ瑪瑙の乳鉢で細かい粉末とした。（Fig.5）

3.3 測定

3.3.1 粉末X線回折の測定

粉末X線回折は結晶構造の変化を見るため緩衝材についてのみ行った。測定は東京都立大学理学部化学教室の理学社製RAD-Cシステムを用い、X線源はCu-K_α線（40kV、20mA）を用いた。

3.3.2 メスバウアースペクトルの測定

測定は、昭和薬科大学RI測定室で行い、オーバーパックについては線源、試料ともに室温で測定を行った。緩衝材については、（3）-A-60のばらつきが非常に多いため試料を室温および低温（80K）にして測定を行い、それ以外の試料に関しては線源、試料ともに室温で測定を行った。

線源はNEN社製⁵⁷Co（Rh）、放射能強度370 MBqを用い、14.4 keVメスバウアーガンマ線の観測にはロイターストークス社製のXe比例計数管を用いた。駆動装置はWissel社製デジタルファンクションジェネレーター（DEG-1200）、メスバウアードライビングユニット（MDU-1200）を用い、等加速度方式で駆動

させた。多重波高分析装置(ORTEC 5500)をMCSモード(512ch)で用いて、
メスバウアースペクトルを観測した。ドップラー速度校正には純鉄箔(Fig. 6)を用
いた。メスバウアースペクトルは非線形最小二乗フィッティングプログラムによ
りローレンツ関数で最適化してパラメーターを計算した。

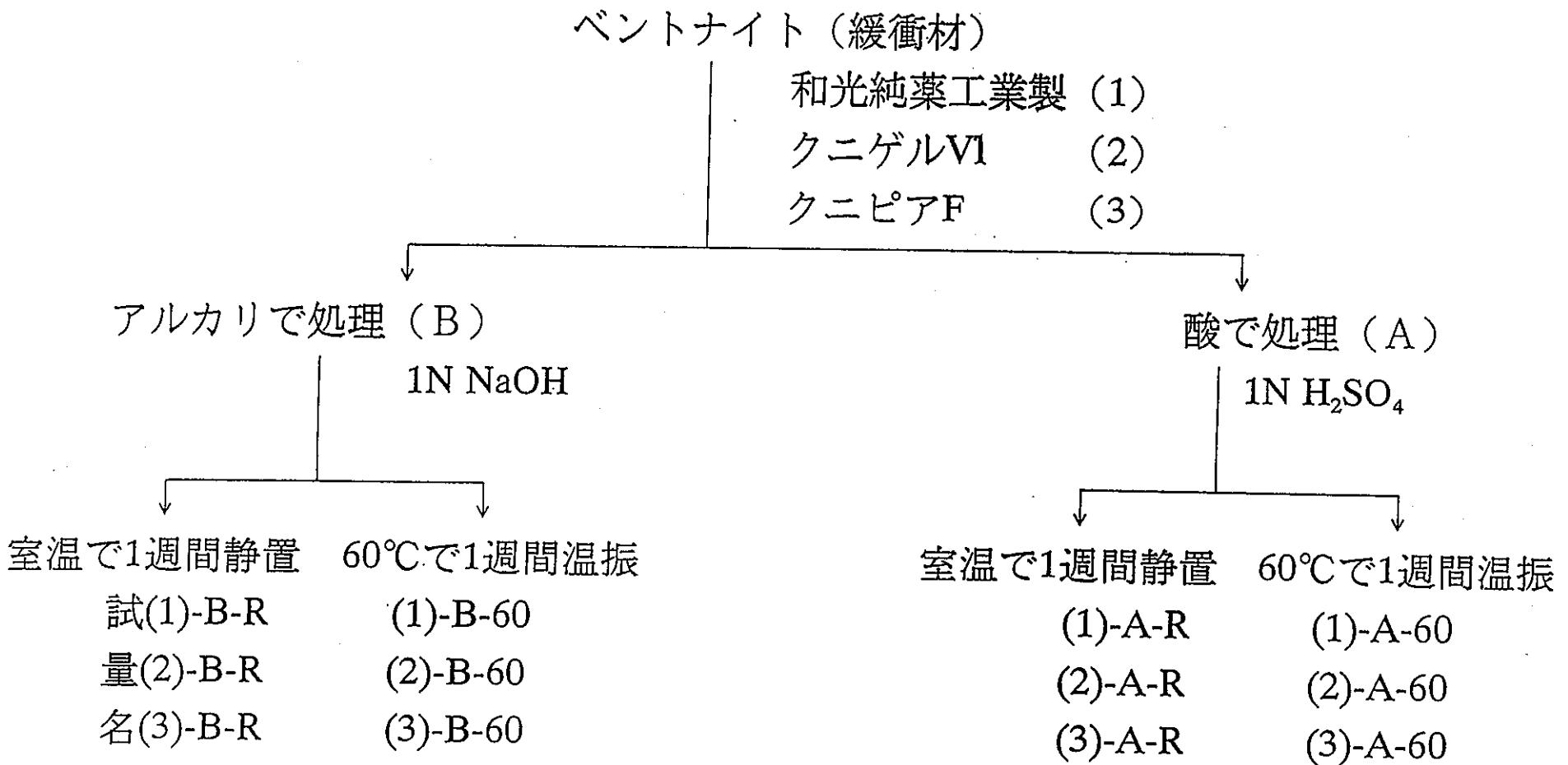


Fig. 5 緩衝材の処理および試料の分類

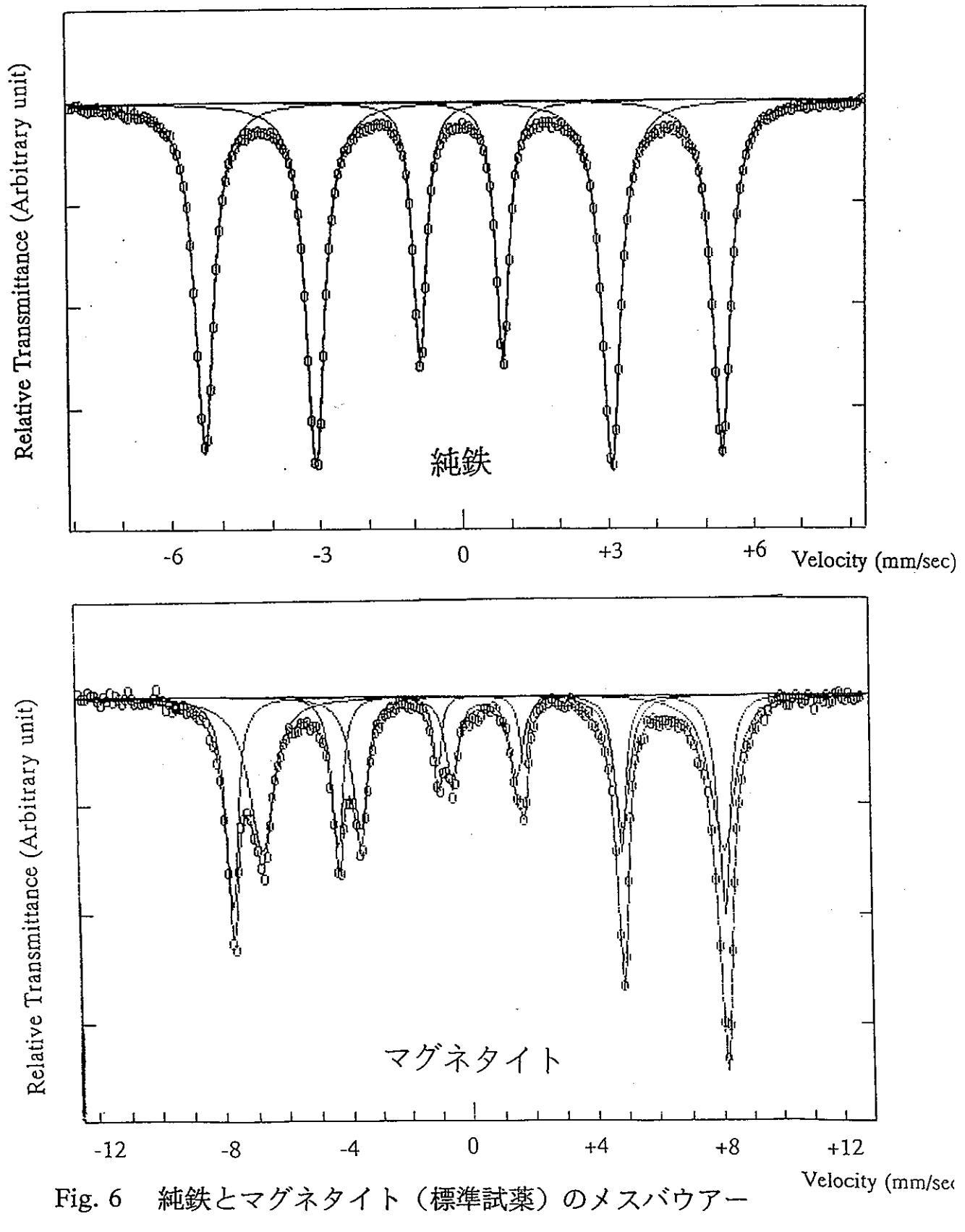


Fig. 6 純鐵とマグネタイト（標準試薬）のメスバウアー
スペクトル

4 結果

4.1 オーバーパックについて

Fig.7、Fig.8にメスバウアースペクトルをTable2、Table3にメスバウアースペクトルより算出したパラメータを示した。

C-3については試料が少量のためメスバウアースペクトルは観測できなかった。

(a) C-1は、ほぼ純鉄と同じスペクトルを示した。このデータと処理後のデータの比較を行った結果、C-2では純鉄のスペクトルと Fe^{3+} のピークが観測された。C-4では純鉄のスペクトルとマグネタイトのスペクトルさらに Fe^{3+} のピークが観測された。この試料ではマグネタイトのスペクトルは観測されるはずがないので処理の段階または測定の段階で異物が混入したものと考えられる。

(b) M-1は、ほぼマグネタイトと同じスペクトルを示した。このデータと処理後のデータの比較を行った結果、M-2ではマグネタイトのスペクトルと Fe^{3+} のピークが観測された。M-3とM-4ではマグネタイトとほぼ同じスペクトルだけを示し何も変化が起らなかった。

4.2 緩衝剤について

4.2.1 粉末X線回折

Fig.9～11に粉末X線回折パターンをTable4に粉末X線回折によって得られた SiO_2 の面間隔と相対強度を示した。

アルカリ性の溶液に浸漬した試料では SiO_2 への相対強度への影響は室温でも60°Cでもないことがわかった。酸性の溶液に浸漬した試料ではクニゲルV1以外の SiO_2 の相対強度に大きな変化が現われた。

4.2.2 メスバウアースペクトル

Fig.12~16にメスバウアースペクトルをTable6~8にメスバウアースペクトルより算出したパラメータを示した。

(a) 未処理の和光純薬製ベントナイトのメスバウアースペクトルを測定した結果 Fe^{3+} が一成分と Fe^{2+} が二成分観測された。このデータと処理後のデータの比較を行った結果、(1)-B-Rでは Fe^{3+} 、 Fe^{2+} の両成分ともほぼ変化は観測されなかった。(1)-B-60でもやはり変化は観測されなかった。それに対し、(1)-A-Rでは Fe^{2+} の二成分が観測されなくなり Fe^{3+} のピークだけが観測されたが、パラメータを元の Fe^{3+} と比較すると異性体シフトにずれが生じている。(1)-A-60でもやはり Fe^{2+} の二成分は観測されなくなり Fe^{3+} のピークだけになり、やはり異性体シフトにずれが生じており、さらにベースラインのばらつきも大きくなつた。これは硫酸により Fe^{2+} が溶出してしまい鉄全体の濃度が減少してしまつたのが原因ではないかと思われる。

(b) 未処理のクニゲルV1のメスバウアースペクトルを測定した結果 Fe^{3+} が一成分と Fe^{2+} が二成分観測された。クニゲルV1と和光純薬製ベントナイトと比べると Fe^{3+} の面積比がかなり多くなつてゐる。このデータと処理後のデータの比較を行つた結果、(2)-B-Rでは Fe^{2+} が二成分あるうち Fe^{2+} -2の構造が Fe^{2+} -1の構造に変化してしまい面積比に差が現われてきた。(2)-B-60ではさらに構造変化がおこり Fe^{2+} -1の面積比が圧倒的に大きくなつてしまつた。(2)-B-Rでは和光純薬製ベントナイトと同様に、 Fe^{2+} の二成分共ほぼ観測されなくなり Fe^{3+} にも多少の異性体シフトの変化が生じた。(2)-A-60ではわずかに Fe^{2+} -1が観測されたがこれは、硫酸により成分の溶出がおこり鉄の濃度が減少し、わずかに残つてゐた Fe^{2+} の相対量が増えスペクトルとして現われたものと思われる。

(c) 未処理のクニピアFのメスバウアースペクトルを測定した結果 Fe^{3+} が二成分と Fe^{2+} が一成分観測された。このデータと処理後のデータの比較を行つた結果、(3)-B-Rおよび(3)-B-60では全く変化は現われなかつた。(3)-A-Rではやはり Fe^{2+} が観測されなくなつた。(3)-A-60は室温では、ばらつきが大きすぎてはっきりとしたピークが得られなかつたが低温(80K)で測定した結果、常磁性の

Fe^{3+} と磁気緩和スペクトルを示す Fe^{3+} が観測された。

これは硫酸処理により大部分のイオン性の Fe^{3+} は溶出してしまい、残ったイオン性の Fe^{3+} が SiO_2 中に低濃度で残り、 Fe^{3+} と Fe^{3+} イオン間あるいは他の常磁性成分との距離が大きくなり、スピノン緩和をおこしたものである。この Fe^{3+} は腐食により発生した鉄と思われる。

(3)-A-60により硫酸で処理していたときに発生した Fe^{3+} が腐食によって発生した鉄ではないかと思われる。

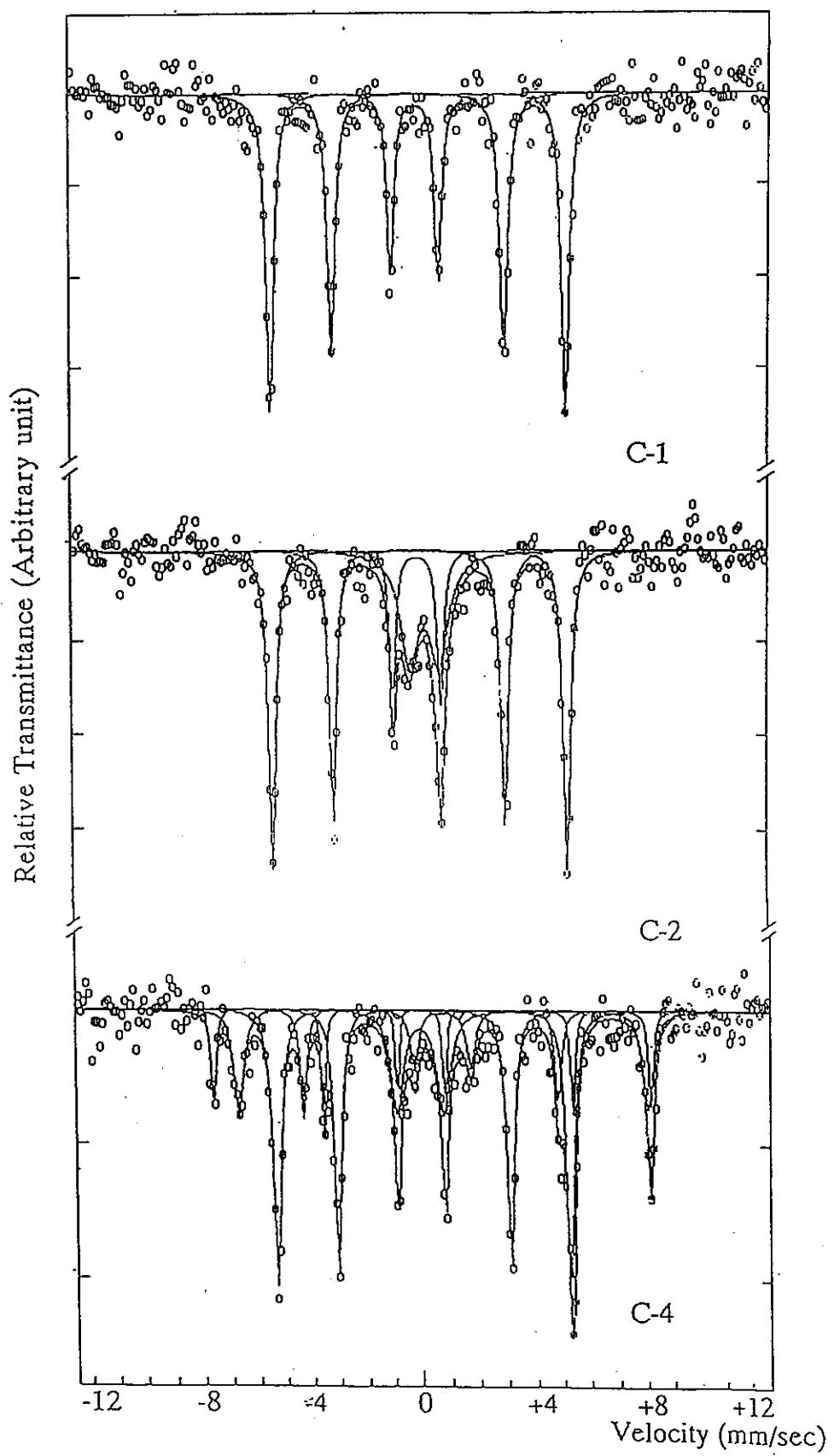


Fig.7 炭素鋼のメスバウアースペクトル

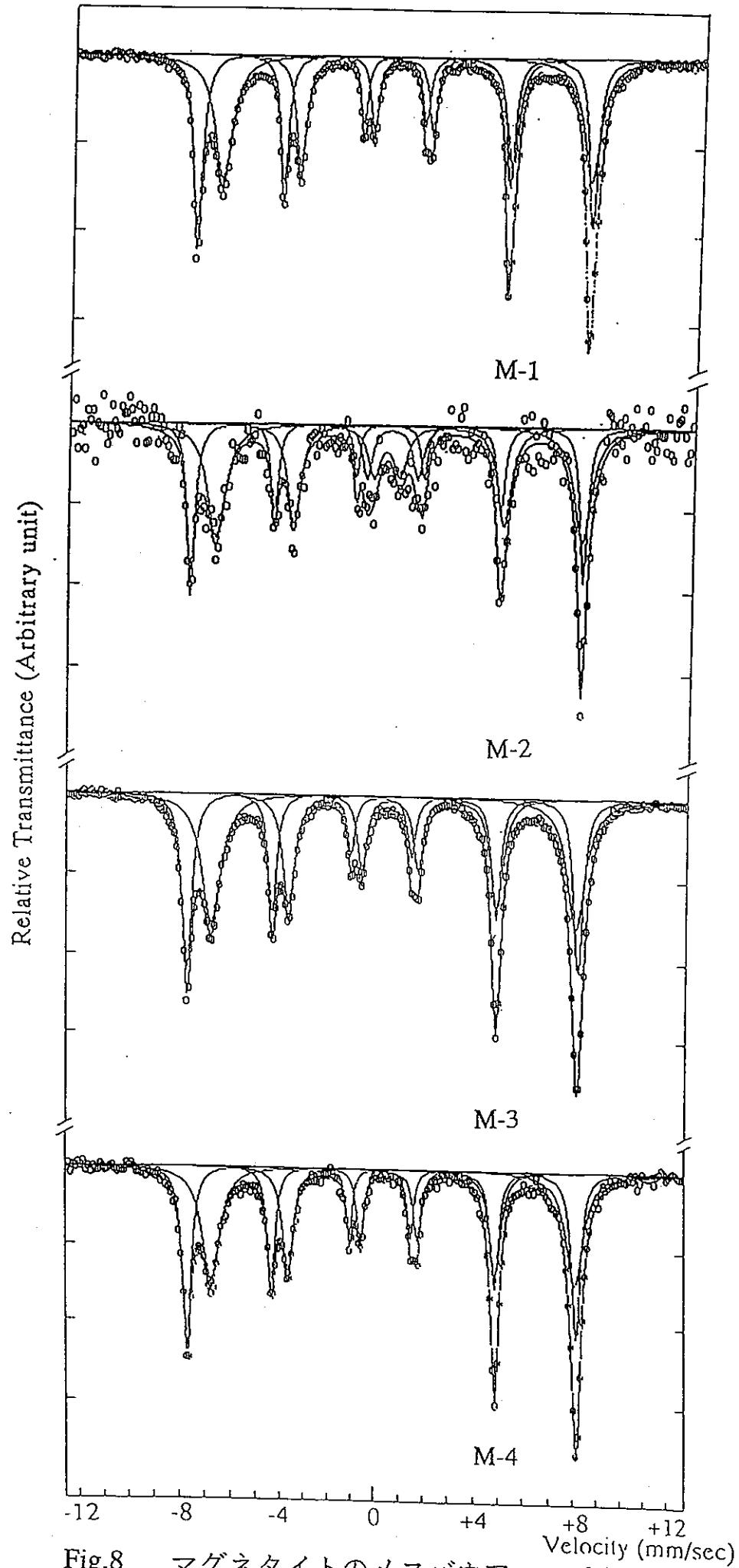


Fig.8 マグнетタイトのメスバウアースペクトル変化

Table 3 炭素鋼のメスバウアーパラメーター

C-1

	IS(mm/s)	ΔE_{q} (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	-0.004	-0.075	0.327	331.788	—

C-2

	IS(mm/s)	ΔE_{q} (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	-0.013	0.168	0.315	332.306	74.519

	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)
Fe ³⁺	0.265	1.029	0.760	25.482

C-4

	IS(mm/s)	ΔE_{q} (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	-0.013	-0.32	0.258	330.913	49.020
Fe ₃ O ₄	0.247	0.179	0.285	490.153	13.589
	0.776	-2.202	0.336	458.970	22.585

	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)
Fe ³⁺	-0.042	1.665	0.546	14.805

Table 4 マグнетイトのメスバウアーパラメーター

M-1

	IS(mm/s)	ΔE_{q} (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe_3O_4	0.284	-0.251	0.377	491.483	43.771
	0.676	0.298	0.572	459.789	56.230

M-2

	IS(mm/s)	ΔE_{q} (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe_3O_4	0.286	0.351	0.336	490.482	32.662
	0.628	0.103	0.582	458.876	57.751
Fe^{3+}		IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)
Fe^{3+}		0.310	1.065	0.640	9.587

M-3

	IS(mm/s)	ΔE_{q} (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe_3O_4	0.283	-0.306	0.422	491.703	41.318
	0.663	0.374	0.660	459.820	58.683

M-4

	IS(mm/s)	ΔE_{q} (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe_3O_4	0.280	-0.320	0.370	490.458	43.880
	0.668	0.547	0.569	459.628	56.120

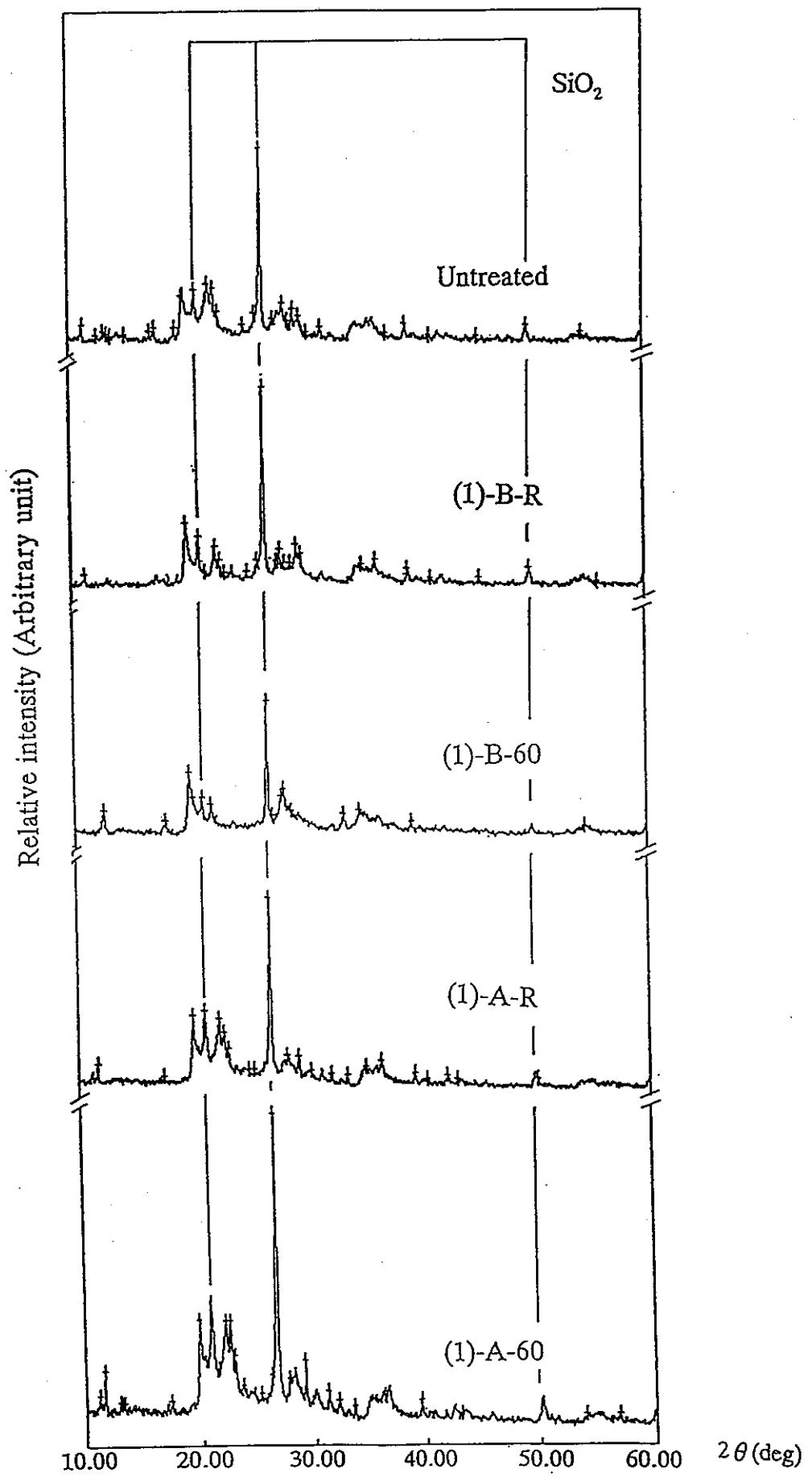


Fig.9 ベントナイト・和光純薬工業製の粉末X線回折パターン

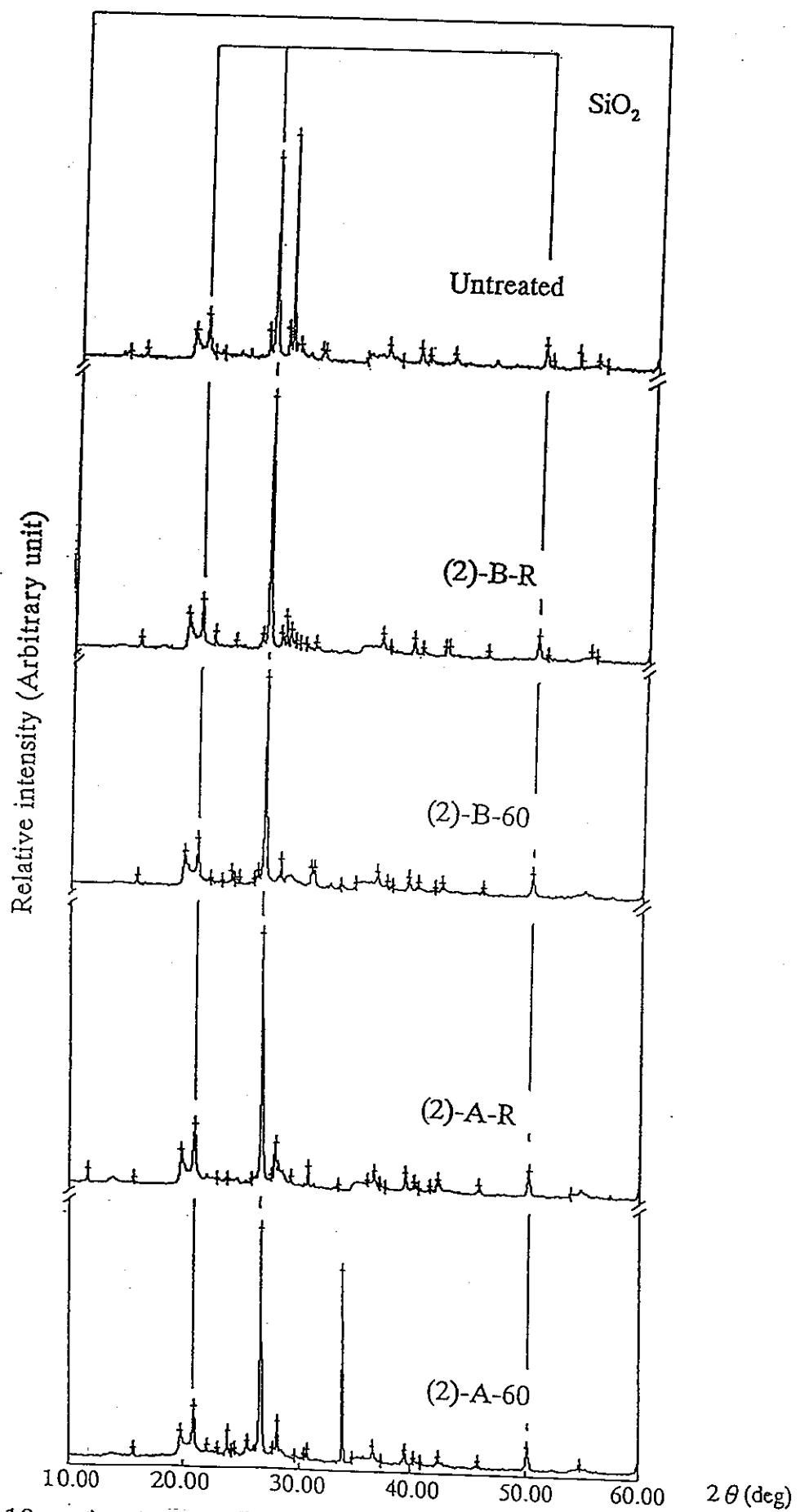


Fig.10 ベントナイト・クニゲルV1の粉末X線回折パターン

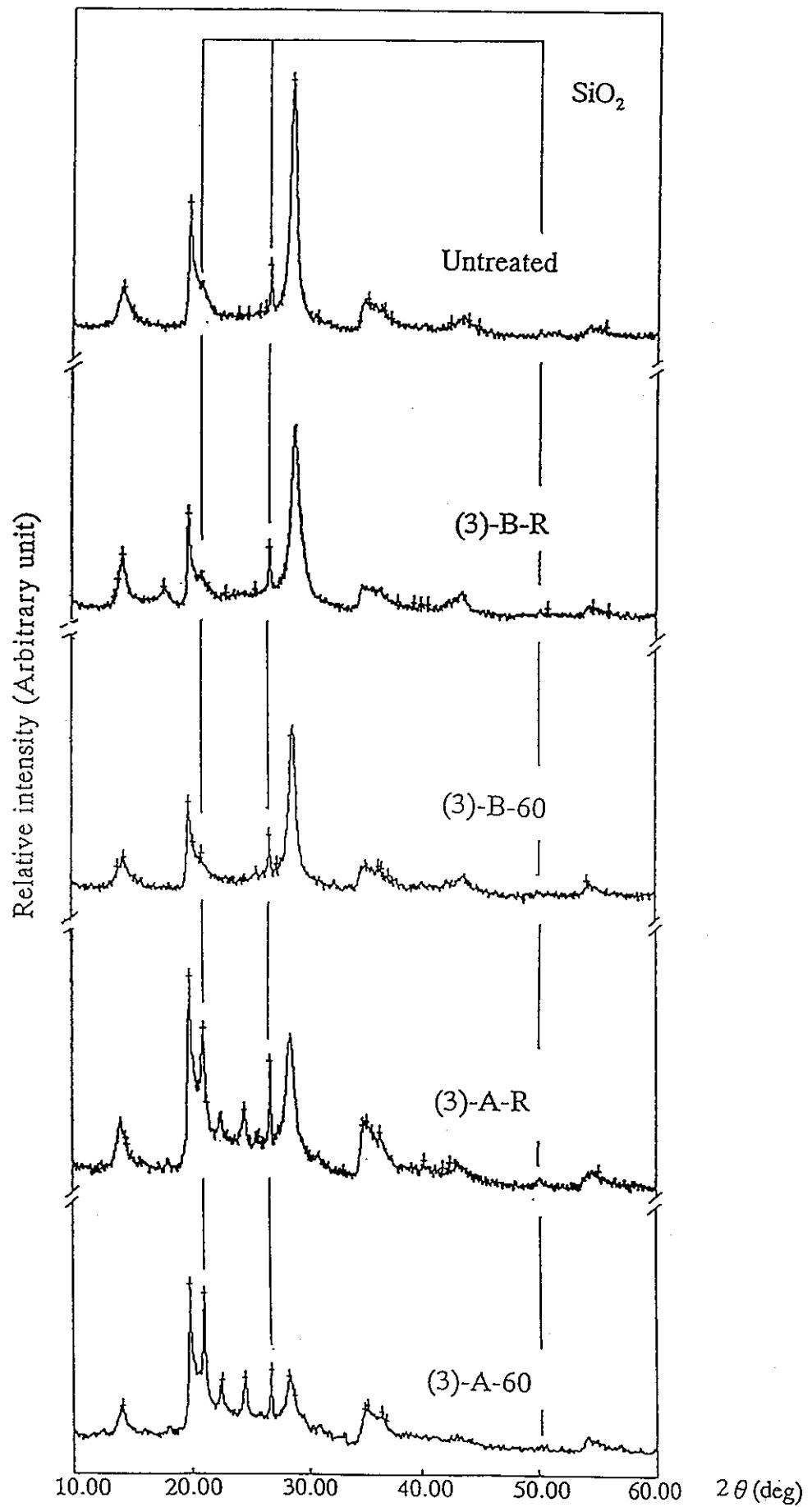


Fig.11 ベントナイト・クニピアFの粉末X線回折パターン

Table 5 粉末X線回折パターンの結果

SiO_2	SiO_2 のピークの面間隔 $d=\text{\AA}$		
JCPDSデータ	3.34	4.26	1.82

観測された SiO_2 のピークの相対強度変化

和光純薬製	100	33	15
(1) -B-R	100	31	16
(1) -B-60	100	36	16
(1) -A-B	100	45	11
(1) -A-60	100	46	15
クニゲルVI	90	22	12
(2) -B-R	100	22	12
(2) -B-60	100	26	14
(2) -A-B	100	26	12
(2) -A-60	100	26	12
クニピアF	35	28	12
(3) -B-R	42	33	15
(3) -B-60	43	33	17
(3) -A-B	65	79	19
(3) -A-60	55	95	17

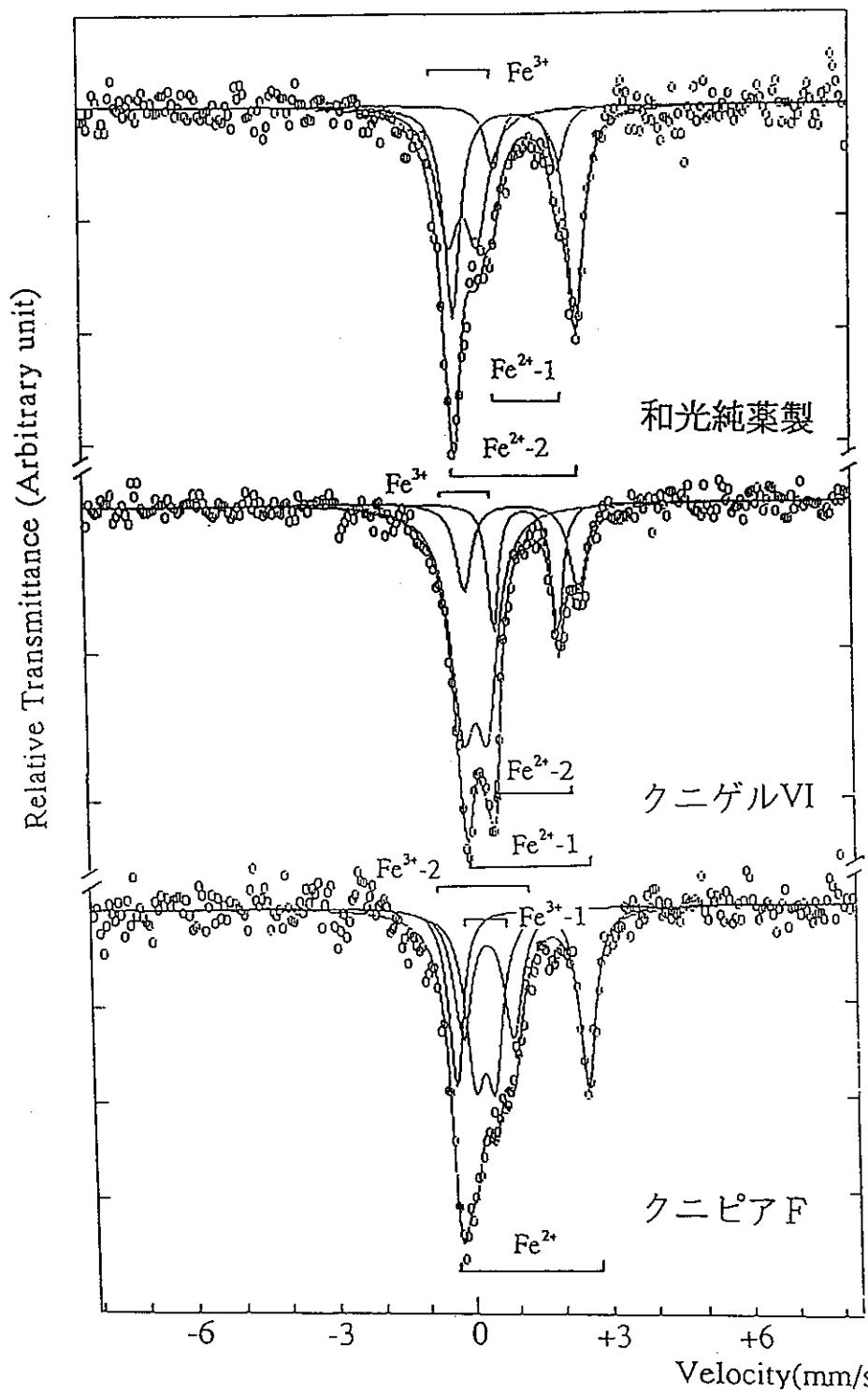


Fig.12 各種ベントナイト(未処理)のメスバウアースペクトル

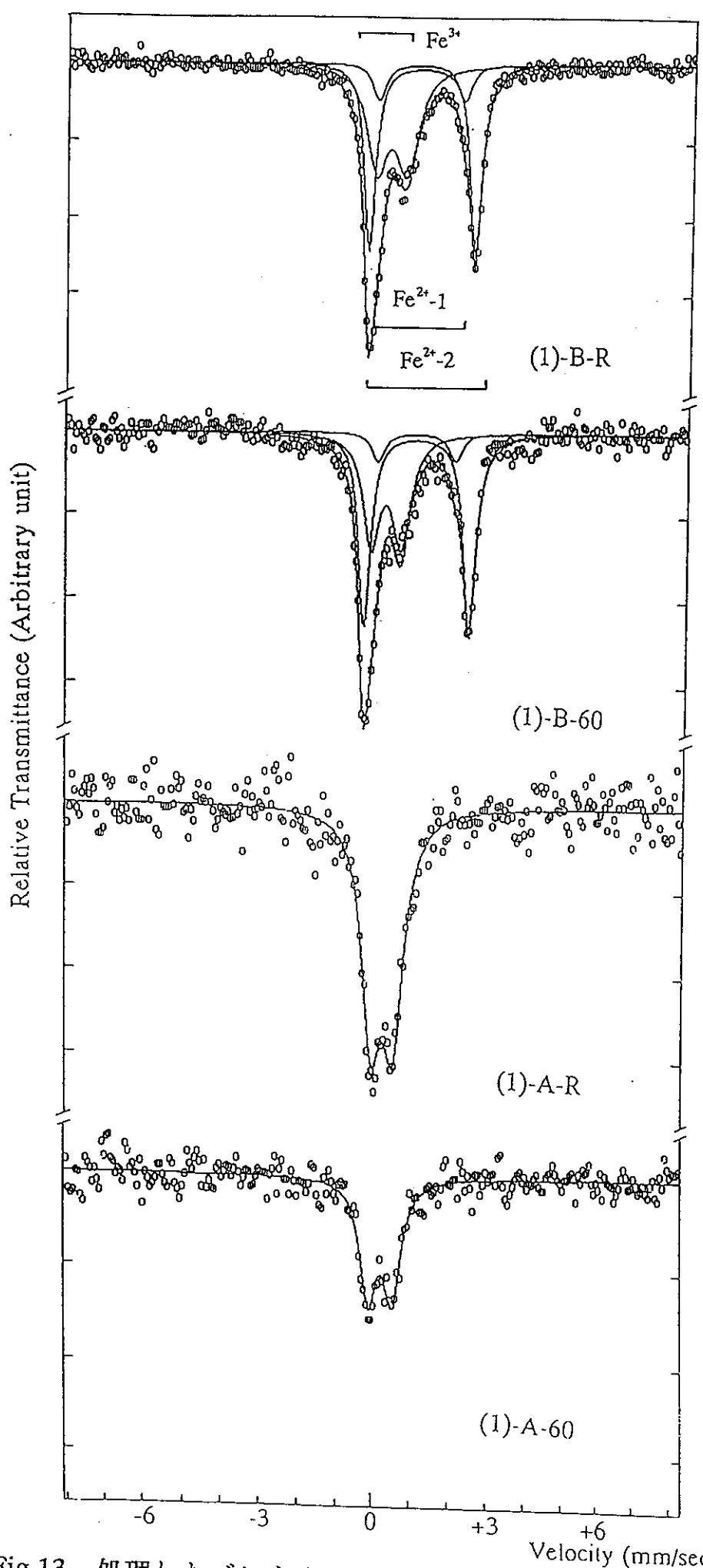


Fig.13 処理したベントナイト・和光純薬工業製のメスバウアースペクトル

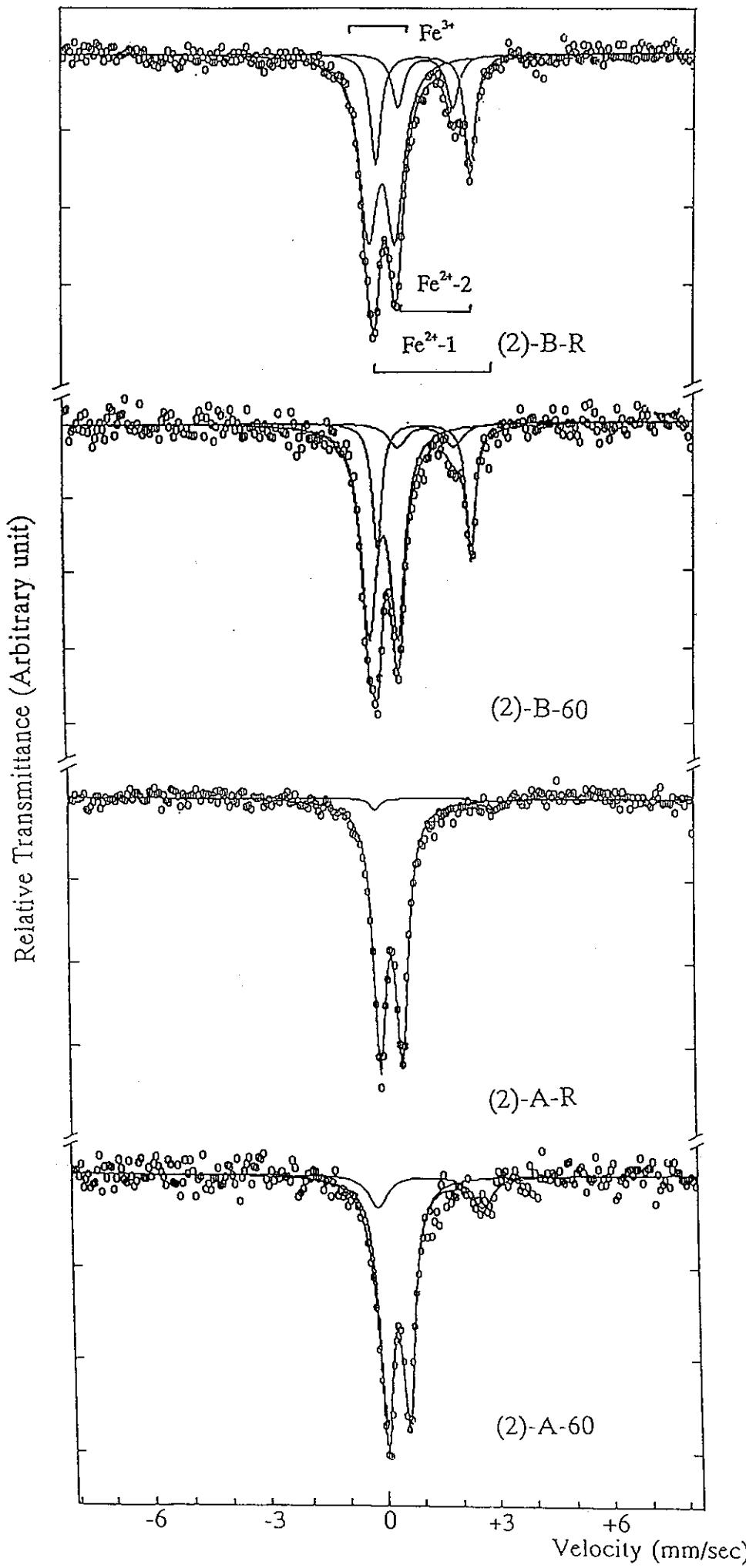


Fig.14 処理したベントナイト・クニゲルV1のメスバウアー
スペクトル

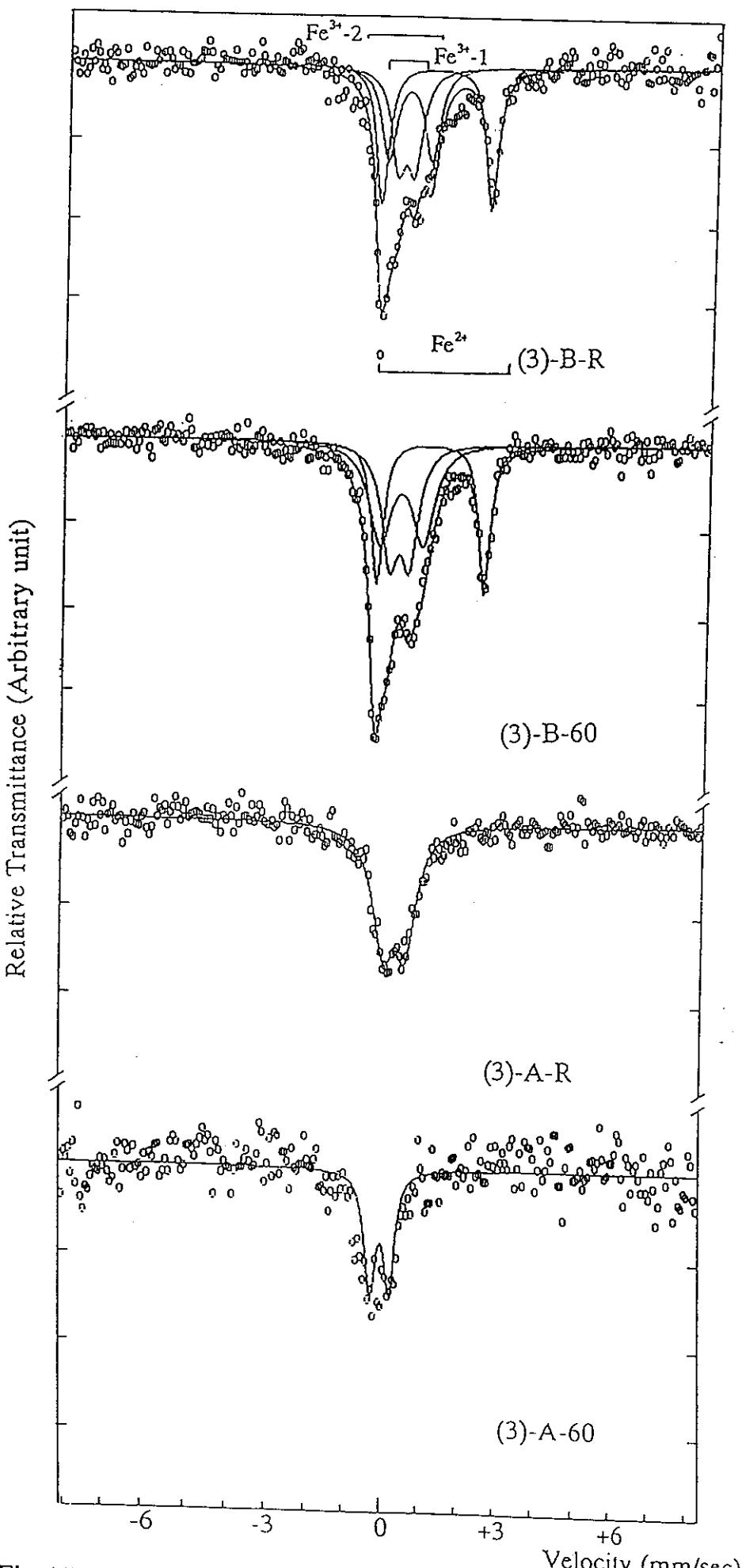


Fig.15 処理したベントナイト・クニピアFのメスバウアースペクトル

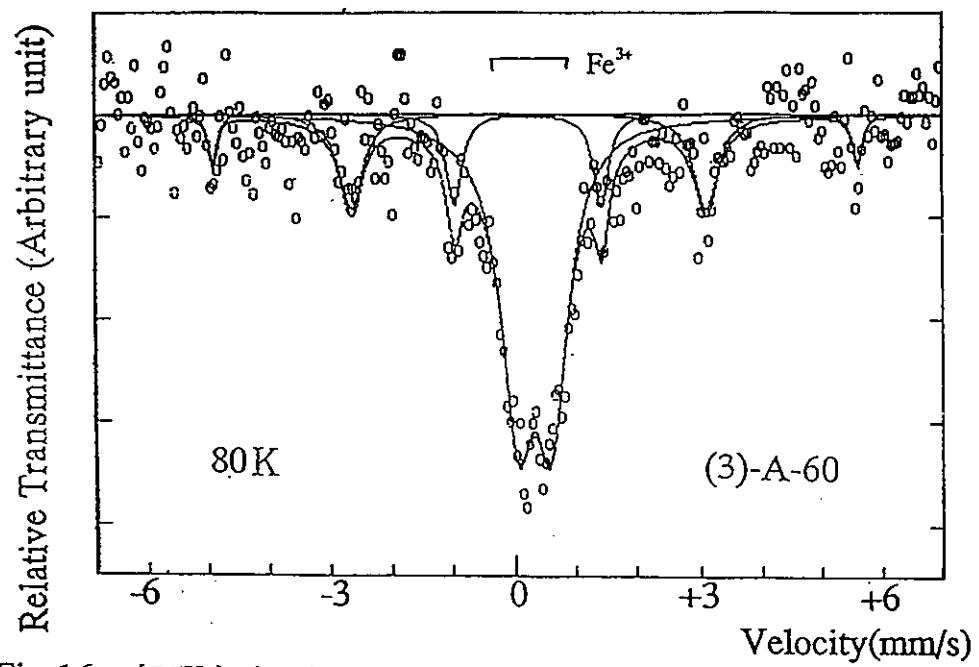


Fig.16 処理したベントナイト・クニピアFの80Kにおける
メスバウアースペクトル

Table 6 粘土鉱物のメスバウアーパラメーター

和光純薬製ベントナイト

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.319	0.604	0.592	41.711
Fe ²⁺ -1	0.889	2.513	0.364	11.698
Fe ²⁺ -2	1.156	2.721	0.394	46.592

(1) -B-R

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.335	0.769	0.676	44.006
Fe ²⁺ -1	1.100	2.220	0.410	10.337
Fe ²⁺ -2	1.137	2.758	0.360	45.657

(1) -B-60

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.318	0.774	0.409	39.782
Fe ²⁺ -1	1.100	2.016	0.550	7.999
Fe ²⁺ -2	1.117	2.748	0.396	52.220

(1) -A-R

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.307	0.576	0.648	100.000

(1) -A-60

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.279	0.632	0.543	100.000

ペントナイト(クニゲルV1)

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.21	0.53	0.60	62.25
Fe ²⁺ -1	1.26	2.49	0.40	18.90
Fe ²⁺ -2	1.37	1.44	0.28	18.86

(2) -B-R

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.20	0.71	0.55	61.78
Fe ²⁺ -1	1.28	2.49	0.33	24.60
Fe ²⁺ -2	1.35	1.44	0.37	13.62

(2) -B-60

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.21	0.77	0.49	64.76
Fe ²⁺ -1	1.30	2.49	0.30	25.79
Fe ²⁺ -2	1.35	1.49	0.59	9.45

(2) -A-R

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.31	0.59	0.41	96.42
Fe ²⁺	1.47	3.12	0.29	3.58

(2) -A-60

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.33	0.59	0.42	82.49
Fe ²⁺ -1	1.26	2.78	0.62	17.51

ベントナイト(クニピアF)

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺ -1	0.29	0.43	0.47	35.79
Fe ³⁺ -2	0.39	1.13	0.47	30.01
Fe ²⁺	1.10	2.88	0.38	34.20

(3)-B-R

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺ -1	0.29	0.43	0.47	30.82
Fe ³⁺ -2	0.39	1.13	0.47	31.46
Fe ²⁺	1.10	2.88	0.38	37.72

(3)-B-60

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺ -1	0.30	0.52	0.53	32.98
Fe ³⁺ -2	0.35	1.13	0.70	37.71
Fe ²⁺	1.23	2.82	0.37	29.31

(3)-A-R

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.32	0.58	0.68	100.00

(3)-A-60

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
Fe ³⁺	0.25	0.51	0.33	100.00

(3)-A-60を80Kで測定した結果

	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	FWHM (mm/s)	A R E A (%)
paramag.Fe ³⁺	0.32	0.57	0.66	69.87

	I S(mm/s)	Δ Eq(mm/s)	Γ (mm/s)	Hf(kOe)	AREA(%)
magnetic.Fe ³⁺	0.28	2.22	0.31	328.50	31.13

5 結論

オーバーパックの原料として炭素鋼については、試料の不足や異物の混入によりはっきりとした結論はでなかったが、マグнетイトについては表面積と水の量比 (SA/V) を小さくすることにより鉄成分の変化はおきずに安定な状態を保つことができるのでないかと思われる。

緩衝材の原料であるベントナイトについては、アルカリ性側の地下水では、メスバウアースペクトルによりクニゲルV1の Fe^{2+} にだけは変化がおきてしまうことがわかった。

これはあらかじめ含まれている鉄の成分の面積比の大きくなった Fe^{2+} -2だけのが含まれている物を使えば問題ないと言える。

それに対して酸性側の地下水では、2種類の分析方法とも大きな変化がおこったが、メスバウアースペクトルにより鉄成分に腐食がおきていることがわかった。

以上のことより、地層処分を行うには地下水のpHが7以上であることが好ましくpH7以上では崩壊熱による影響も無視でき緩衝材の機能が充分に発揮されてオーバーパックの表面積と水の量比も小さくなり安全に処分ができることがわかった。

6 謝辞

本研究を遂行するにあたり、動力炉核燃料開発事業団東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室の間野正室長、および吉川英樹氏に測定試料の提供および終始御助言をいただきましたことに深く感謝いたします。また、環境技術開発推進本部処分研究グループの園部様、さらに業務部の相様には本研究の事務上の手続きの上で大変お世話になり、感謝いたします。 また、この研究は平成5年度の卒業研究として鵜近篤史君が取り組んでくれたテーマであり、大学院修士課程の春田博司君と斎藤育子さんの協力により完成したものです。 さらに、当研究室の本田智香子講師と蛭沼利江子さんには終始全面的な御協力をいただきました。 これらの方々に心から感謝いたします。

7 参考文献

1. 土井和巳：そこが知りたい放射性廃棄物、日刊工業新聞社（1993）
2. D.G.ブルッキンス：放射性廃棄物処分の基礎＜地球化学的アプローチ＞
石原健彦・大橋弘士訳、現代工学社（1987）
3. 佐野博敏：メスバウア一分光学概論、講談社（1972）
4. 日本化学会編：第4版 実験化学講座14 核・放射能、丸善株式会社
(1992)
5. 大野勝美・川瀬晃・中村利廣：X線分析法、共立出版株式会社（1987）
6. 荒木峻・武藤義一編：機器分析学、日刊工業新聞社（1979）
7. Gary J. Long : Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry Volume 2,
PLENUM PRESS (1987)
8. Powder diffraction file.JCPDS (1988)