

鉄化学形態のメスバウアー分光分析に関する研究(III)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究最終報告書)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
区	ZJ1639 96-001	1996.6.6

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

1996年3月

昭和薬科大学

この資料は、動燃料事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についてのお問い合わせは下記にお願いします。

〒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

限定資料
PNC ZJ1639 96-001
1996年3月

鉄化学形態のメスバウア一分光分析に関する研究(III)

遠藤和豊*

要旨

本研究では、接触する水溶液に着目し、地下の低酸素条件を模擬した窒素雰囲気下でベントナイト共存下及びベントナイト非共存下での鉄粉と水溶液の反応実験を行ない、メスバウア一分光法により鉄の化学状態について検討した。炭素鋼オーバーパックが地下水と接触した際に生ずる腐食生成物を分析した。鉄粉一ベントナイト一溶液（蒸留水、人工海水）混合物、鉄粉一ベントナイト比（1：1）で鉄粉一溶液比が2 ml/gおよび10 ml/gの試料を作成、メスバウアースペクトルを観測した。その結果、鉄粉末の蒸留水、人工海水系による腐食生成物としてマグネタイトの生成がわずかではあるが観測された。また、オーバーパックの外側の緩衝剤として用いられるベントナイト（クニピアF、クニゲルV1）の蒸留水に対する変質をその中に含まれる鉄の化学状態の変化から検討した。その結果、クニピアFでは三価二成分、二価一成分、クニゲルV1では三価一成分、二価二成分で解析され、どちらの試料も変質により三価成分が多くなった。さらに80Kから300Kの範囲で温度変化による二価および三価の強度変化を測定した結果、二価成分の温度依存性の大きいことが明かになった。

*本報告書は、昭和薬科大学が動力炉・核燃料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 070D0278

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

COMMERCIAL PROPRIETARY
PNC ZJ1639 96-001
MARCH, 1996

Mossbauer Spectroscopic Analysis on the Chemical States of Iron(III)

Kazutoyo ENDO*

Abstract

Chemical states of iron in engineered barrier for geological disposal of waste were examined by means of Mossbauer spectroscopy. The samples were iron powder and iron powder-bentonite (1:1) mixture. These samples were immersed in distilled water or synthetic sea water. The Mossbauer spectra indicated that magnetite appeared as corrosion products in both the samples. The Mossbauer spectra of iron powder mixed with Kunipia F showed paramagnetic Fe(II) and Fe(III), and magnetite as well as pure iron. Although Fe(III) and Fe(II)-species are present in Kunipia F, the Mossbauer parameters indicated that the observed Fe(III)-species are ascribed to the corrosion products from iron powder.

*Work performed by Showa College of Pharmaceutical Science under contact with Power Research 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 序論	1
2 メスバウアーフ分光法	3
2-1 メスバウアーフ分光法の原理	3
2-2 鉄化合物の酸化状態	4
2-3 鉄化合物の四極分裂	5
3 低酸化条件下での鉄材料の腐食	12
3-1 はじめに	12
3-2 実験	12
3-2-1 試料調整	12
3-2-2 メスバウアースペクトル測定	13
3-3 結果	13
4 ベントナイト・クニゲルV1とクニピアFの水による変質	20
4-1 はじめに	20
4-2 実験	20
4-3 結果	20
5 ベントナイト・クニゲルV1とクニピアFの メスバウアースペクトルの強度変化	25
5-1 はじめに	25
5-2 実験	25
5-3 結果	25
6 まとめ	41
7 参考文献	43
8 謝辞	44

図の目次

	頁
Fig. 1 共鳴蛍光エネルギー分布	9
Fig. 2 いろいろな配位場によるd軌道エネルギー準位の分裂	11
Fig. 3 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のメスバウアースペクトル	11
Fig. 4 脱気蒸留水で浸漬した鉄粉末(No.1, a)と人工海水で浸漬した 鉄粉末(No.2, b)のメスバウアースペクトル (室温)	15
Fig. 5 脱気蒸留水で浸漬した鉄粉末(No.3, a)と人工海水で浸漬した 鉄粉末(No.4, b)のメスバウアースペクトル (80K)	16
Fig. 6 脱気蒸留水で浸漬したクニピアF-鉄粉末(No.3)と人工海水で 浸漬したクニピアF-鉄粉末(No. 4)のメスバウア スペクトル (室温)	17
Fig. 7 脱気蒸留水でクニピアF-鉄粉末(No.3)のメスバウア スペクトル(a)から純鉄のスペクトルを差し引いたスペクトル(b)	18
Fig. 8 人工海水で浸漬したクニピアF-鉄粉末(No. 4, a)と3日間 空気中に放置 (No. 4, b) のメスバウアースペクトル(室温)	19
Fig. 9 クニゲルV1(a)、およびこれを60°Cで28日間浸漬した試料(b)の メスバウアースペクトル	22
Fig. 10 クニピアF (b)、およびこれを60°Cで28日間浸漬した試料(a)の メスバウアースペクトル	23
Fig. 11 ベントナイト (和光純薬) のメスバウアースペクトルの温度変化(1)	30
Fig. 12 ベントナイト (和光純薬) のメスバウアースペクトルの温度変化(2)	31
Fig. 13 クニピアFのメスバウアースペクトルの温度変化	32
Fig. 14 クニゲルV1のメスバウアースペクトルの温度変化(1)	33
Fig. 15 クニゲルV1のメスバウアースペクトルの温度変化(2)	34
Fig. 16 クニゲルV1 の異性体シフトの温度変化	35

Fig. 17 クニゲルV1 の四極分裂の温度変化	36
Fig. 18 クニゲルV1 の面積強度の温度変化	37
Fig. 19 ベントナイト(和光純薬)の異性体シフトの温度変化	38
Fig. 20 ベントナイト(和光純薬)の四極分裂の温度変化	39
Fig. 21 ベントナイト(和光純薬)の面積強度の温度変化	40

表の目次

	頁
Table 1 メスバウアー核種	10
Table 2 蒸留水（28日、60℃）に浸漬したベントナイト クニゲルV1とクニピアFのメスバウアーパラメーター	24
Table 3 クニゲルV1の温度変化に対するメスバウアーパラメーター	27
Table 4 クニピアFの温度変化に対するメスバウアーパラメーター	28
Table 5 ベントナイト（和光純薬）の温度変化に対する メスバウアーパラメーター	29

1. 序論

すでにいろいろな方面で研究されているように高レベル廃棄物の地層処分に関する研究では多重バリアシステムによって地層処分の安全性を維持することが提案されている。多重バリアシステムにおける地質環境の役割については詳細に検討され、まとめられている。第1の役割は、物理的な隔離性を保つことで地下深く埋設することが肝要である。人の生活環境から離れて安全性を確保するためには重要なことである。

第2の役割は、人工バリアの設置に適した環境を長期に渡って維持するために、人工バリアの周囲の地質環境を適切な条件に維持することが大切である。人工バリアの性能を維持するためには、地下水と人工バリアおよびその周辺の地球化学的性質、化学的緩衝性、熱や応力の問題などが挙げられる。第3の役割は、環境安全性をさらに確かなものにするための働きといわれている。人工バリア内の固化体中の放射性核種が、万一天然バリアである地層中に移動しても、地下水、鉱物と核種の相互作用により、放射性核種の散逸が最小に抑えられるような形態である。

天然バリア(ニアフィールド母岩)に囲まれた人工バリアの構成は外側から緩衝材、オーバーパック、ガラス固化体から成っている。ガラス固化体の中の放射性核種が地下水によって運ばれ、環境および人間に影響を及ぼさないようにするために最善の方法が研究されている。

深部地質環境における人工バリア中において、地下水による鉄化学形態の変化に関する研究は未解決な部分が多く残されている。地層処分の性能評価及び人工バリアにかかる技術の開発にとっては極めて重要な課題である。地下水の起源は降水、海水が挙げられ、当開発事業団がまとめた地層処分研究開発の現状(1994.11)のなかにまとめられている。それによれば、降水起源の地下水は降水が地下に浸透し、土壤や岩石と反応して形成される。地下水によるオーバーパック材料の腐食、溶解、また、その過程では岩石を構成する成分元素の溶解、気体の溶解も含まれる。とくに鉱物中の元素の溶解は、主に地下水に含まれる二酸化炭素の濃度に影響される。また、Naモンモリロナイトが Ca^{2+} を含む地下水に接触すれば、陽イオン交換反応により地下水中の Na^+ が増加し、 Ca^{2+} が減少

することなどが報告されている。本研究ではオーバーパックや緩衝材の化学成分である鉄について、水を介したときの化学状態の変化に関する基礎データを取得し、人工パリアでの鉄とそれをとりまく化学形態との関連を理解することを目的とする。平成5年度、平成6年度分は処分場におけるガラス固化体とオーバーパックと地下水との相互反応を想定し、模擬ガラス固化体粉末、炭素鋼およびマグнетサイトを蒸留水に浸漬させ、鉄の化学形態の変化をメスバウア一分光法とX線回折により検討した。メスバウア一分光法は鉄の化学状態（原子価、スピントリニティ、配位数）に関して極めて鋭敏であり、他の分光法にないユニークな情報を与える。今回はベントナイト共存化におけるオーバーパック腐食生成物の化学形態を明かにするために、オーバーパック-ベントナイト-水の相互反応における鉄の化学形態の変化についてメスバウア一分光法により検討をおこなった。

2. メスバウア一分光法

2-1 メスバウア一分光の原理

メスバウアー効果は γ 線の無反跳共鳴効果であると定義されているが、その発見以来、生物、化学、物性、核物理学など広範囲の分野にわたって、きわめて有力な研究手段となっている。メスバウアー効果が実際に分光手段として用いられている元素は鉄と錫である。エネルギー E_γ を持つ γ 線の放射によって状態 E_b から E_e へ核遷移を受ける質量Mの、自由で拘束を受けない核を考えよう。運動量保存則により、1方向に反跳する核の運動量 P_n は、反対の方向に放射しゃれる光子の運動量 P_γ に等しいが方向は反対である。反跳する核の運動エネルギーは E_γ で、速度 v をもつ核については次のようにかける。

$$E_\gamma = 1/2(Mv^2) = P_n^2/2M$$

γ 線の運動量は γ 線のエネルギーを光速度cで除したものであるので反跳エネルギー E_R は

$$E_R = E_\gamma^2 / 2MC^2$$

となる。この反跳エネルギーの大きさは100 keVの γ 線と質量数100の核について計算すると 10^7 分の5 eVである。 γ 線の準位幅 Γ は、不確定性原理により励起核の平均寿命 τ とは次のように関連づけられている。

$$\Gamma = h/\tau$$

したがって、Fig. 1 で示されるような励起状態のエネルギー分布は励起状態の半減期の大きさによる。放射される γ 線エネルギーは $(E_i - E_R)$ で、共鳴に必要な励起エネルギーは $(E_i + E_R)$ である。共鳴吸収が起こるためには図に示したエネルギー分布の重なりが必要である。このため、 Γ が $2E_R$ より大きいあるいは等しい場合に共鳴吸収がおこる。一般には温度が上昇するにつれて核の熱運動は増加し、Doppler効果による γ 線の広がりも増加する。したがって放射エネルギーと重なる確率は、温度の上昇とともに核共鳴

も増加する。したがって放射エネルギーと重なる確率は、温度の上昇とともに核共鳴が増加する。ところが、R.L.MossbauerはIr-191の129 keVの γ 線の共鳴吸収実験で温度を低くしたときにその吸収強度が大きくなることを観測した。これは有効反跳質量は個々の核の質量よりはむしろ結晶格子全体の質量をとるという仮定をすれば理解される。無反跳の γ 線放出および吸収は格子中のフォノンを励起できない遷移について可能となる。Table 1にはメスバウアー核種をまとめて示してある。このなかで、分光法として物性や化学状態に関する情報を実質的に得られ利用できる核種はFe-57, Sn-119, Sb-121, Eu-151である。

2-2. 鉄化合物の酸化状態

異性体シフトに反映されるのは原子核位置での全電子密度であるがこの電子密度は電子のいろいろな影響によって変化する。これを大きくわけると、(1)鉄の酸化状態、(2)鉄-配位子間の共有結合性、(3)鉄からの配位子への π 逆供与結合、(4)鉄のまわりの配位数、のようになる。このことからいろいろの鉄の化合物について、鉄のまわりの電子状態をメスバウアースペクトルにより研究することができる。

鉄はFe(0), Fe(I), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), およびFe(VI)の酸化状態をとることが知られていて、それぞれ多くの化合物をつくる。もちろん同一の酸化状態にあっても、鉄原子上の電子数は完全には同一でなく、また形式荷電のように整数であらわされるわけでもない。しかし、酸化数はおおざっぱに鉄原子上の電子数を示すわけであるから、異性体シフトもこれによっておおむね決まってくる。鉄の酸化数は3d軌道にふくまれる電子数によって変化し、Fe(0)では3d⁸であり、Fe(VI)では3d²であるというふうに形式的に考えられる。この途中の各酸化状態についてもそれぞれ同様にあらわされる。このように3d電子数が変化すれば、3d電子による鉄のs電子に対するしゃへい効果も変わり、たとえば3d電子が多くなればなるほどs電子は核から遠去けられてしまい、核の位置の電子密度に唯一の寄与をするのはs電子であるから、結局核位置での全電子密度の低下を招くことになる。 $\Delta R/R < 0$ であるから、吸収体試料中において核位置での全電子密度が減少

すれば、異性体シフトは増大する。それゆえ一般に鉄の酸化数の低いほど異性体シフトは正の方向に大きくなる。酸化状態のうちで、もっともなじみ深いのはFe(II)およびFe(III)のイオン性結晶である。イオン性Fe(II)化合物はFe(III)に比べてはるかに高い異性体シフトを示し、後者が純鉄に対し0.5 mm/s付近の値を示すのに対して1.0-1.5 mm/s程度のシフトをする。これはFe(III)では3d⁵の電子配置であるがFe(II)では3d⁶の配置のため、余分の1個の3d電子によるs電子のしゃへい効果により核位置での電子密度が低下するためである。

2-3. 鉄化合物の四極子分裂

四極子分裂をもたらす化学的な原因は核の位置における電場勾配である。これを応用して調べられるものは次のようなものがある。

(1)核のまわりの原子配置、(2)核のまわりの電子配置、(3)非対称四極分裂、

最初の二つは分裂の大きさによるものであり、最後のものは二つのピークの強度もしくはスペクトルの非対称によるもので、これは無反跳分率の異方性によるものとクラマース縮退によるものが関係している。

2-3-1 四極分裂の温度変化

高スピニFe²⁺化合物は、5個の3d電子が5個の3d軌道に別々に1個ずつはいっているので、電子雲は球対称となり、電場勾配の原因にはならない。高スピニ化合物はいわゆるイオン結合的化合物とよばれるもので、近似的には配位子との間に電子の交換授受を無視できる。したがって、配位子の種類が違っても個の球対称3d電子雲の形は変わらないと考えてよい。高スピニFe²⁺化合物はこれにさらに余分の1個の電子が加わったためにもやはり球対称ではなくなり、電場勾配はこの1個の電子が等しい確率で3d_{2g}あるいは3d_{1g}軌道の両方、またはどちらかに分布すれば、電場勾配は生じないし、四極子分裂も起きない。その例は[Fe(NH₃)₆]Cl₃である。この化合物は110 K以上ではシングルピークのスペクトルを与えるので、第6番目のd電子はおそらく3個の3d_{2g}軌道に等し

い確率で分布していると考えられる。

しかし、高スピンFe²⁺化合物ではこのようなことはむしろ珍しく、第6番目のd電子の3d軌道への分布は等しくなく、多くの場合かなり大きい四極子分裂を与える。

八面体6配位の低スピン鉄化合物では3d軌道のエネルギー準位はFig. 2のように一部縮重がとれ、3d t_{2g}, 3d e_gとよばれる2準位に分かれる。Fe(II)化合物では6個の3d電子は3d t_{2g}の3個の軌道にそれぞれ2電子ずつはいり、その結果立方対称の電子雲配置となって核の位置に電場勾配を作らない。この例としては、黄血塩K₄[Fe(CN)₆]³⁻H₂O, K₂Ca[Fe(NO₂)₆]²⁻, [Fe(CNCH₃)₆]²⁻(HSO₄)₂などがある。これに対して低スピンFe(III)化合物では3d t_{2g}を完全に満たすには1個の電子が不足であり、これは、一個の陽電子が陰電子で満たされた3d t_{2g}に分布していることに相当している。3個のt_{2g}軌道にこの電子が等しく分布しなければ、そのために電場勾配を生じ四極子分裂を生ずることになる。赤血塩K₃[Fe(CN)₆]⁴⁻のスペクトルには、このためわずかな分裂がみとめられる。

このような電子の各軌道への分布は温度によって変わる。この計算にボルツマンの分布則

$$N=N_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

を用いると、軌道のエネルギー準位の間隔ΔEがkTにくらべて小さいとき、 $\Delta E \ll kT$, $N=N_0$ となり全ての軌道への分布はほぼ等しくなるが、温度が低く $\Delta E > kT$ では、分布に差を生じる。このため一般に低温では四極子分裂は大きくなり、高温では小さくなる。そしてこの温度変化をしらべれば各軌道の準位間隔をしらべができるのである。

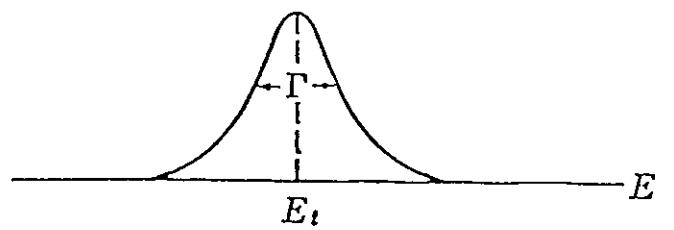
Fig. 2には中心金属を取り囲む配位子の対称性によるd軌道エネルギー準位が変化を受ける様子を段階的に示した。負の電荷または電子対が近接しているd軌道ほどそこに収容されるd電子は不安定になる。そしてt_{2g}またはe_gの縮重準位に等しく電子が分布すれば、立方対称の電荷配置であって電場勾配は生じない。したがって、正八面体または正四面体の配位子場では電場勾配を生じない。しかし、それよりも準位の縮退がとれると電場勾配を生じることになる。正八面体が上下に伸びているか縮んだ形の配位子場では、

Fig. 2に示したように分裂した準位ができるが、 $10Dq$ で示した $3d_{t_{2g}}$ と $3d_{e_g}$ の間隔は kT に比べて非常に大きいので、実際の計算には低いほうの準位の間隔 $\Delta 1$ および $\Delta 2$ を用いるだけで、普通は十分である。

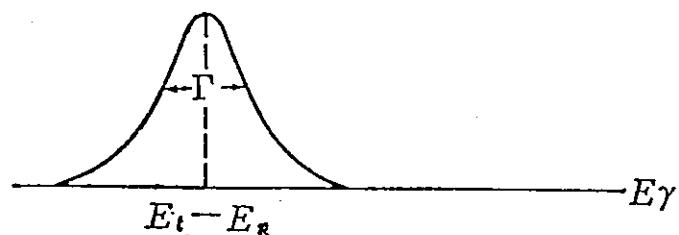
無反跳分率の異方性による非対称四極子分裂については、あまり多くの研究はなく、とくに電子状態との関連での議論はほとんど研究されていない。 $FeCO_3$ について単結晶の γ 線に対する方向を替えた実験から無反跳分率の異方性が報告されたが、これは後に詳しい検討の結果否定されている。その他いくつかの化合物では分裂ピークの非対称強度が無反跳分率の異方性であろうと推論されたものはあるが、信頼できるほどの検討はされていないので、試料の選択的配向等による非対称かどうかはっきりしない。無反跳分率の異方性は大きい範囲の分子間の反跳運動移動の異方性によるのであるが、分子性結晶の少ない鉄化合物では有機スズ化合物の様な例が少ないからであろう。

第2の場合に相当する線幅に関する非対称四極子分裂の例は、 Fe^{3+} 化合物で最もしばしばみとめられる。その典型的なものは $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ であろう。このスペクトルをFig. 3に示した。このスペクトルが示すように、低エネルギー側のピークは線幅がひろくピークの深さが小さくなっていて、当初 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ の異性体シフトの値には高エネルギー側のピークのみが測定されて、 Fe^{3+} 化合物としては以上に高い異性体シフトであるとされたこともあった。この現象は核スピンの核外電子スピンとの相互作用の相違によるもので、緩和現象の一種である。核の $M = \pm 3/2$ の状態は磁場の方向にしっかりと向いた状態に相当するが、 $M = \pm 1/2$ は磁場の方向から大きく離れた向きをしている。しかも両者ともはっきりした方向をとっていないで磁場方向を中心とした歳差運動をしているのである。古典的には $M = \pm 3/2$ は磁場方向とのなす角 $\theta = 0$ 、 $M = \pm 1/2$ では $\theta = \pi/2$ に相当するが、量子力学的には $\theta = \cos^{-1}(3/\sqrt{15})$ 、後者は $\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{15})$ に相当した方向で歳差運動している。このため、大きく首を振っている $M = \pm 1/2$ の方の歳差運動の周期が遅く、核外電子スピンの作る磁場の変動についていけない場合でも、 $M = \pm 3/2$ の方はなおついていっているという状態がありうる。核外電子スピンの方向が変動し、その変動がすみゆやかな場合には核はその平均した磁場しか感じなくなり、ついには変動磁場の平均はゼロになって

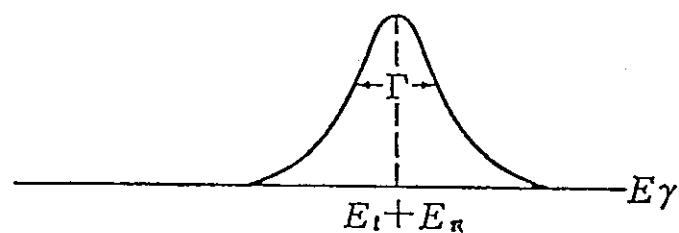
しまう。この状況は $M=\pm 1/2$ の方に先におこり、 $M=\pm 3/2$ ではなお不完全に平均された磁場を感じてひろがった（磁気的相互作用をふくむ）スペクトルとなるのである。このような場合には二本の四極子分裂のピークのうちどちらが $M=\pm 3/2$ の準位に関与するものかが解かるので、電場勾配の符号を知る手掛かりになり、電子状態の知見を知る上にも有力な手段となる。



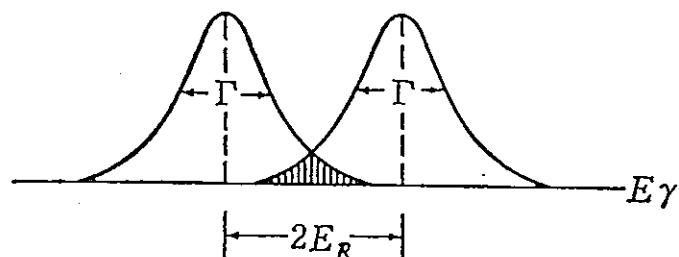
A



B



C



D

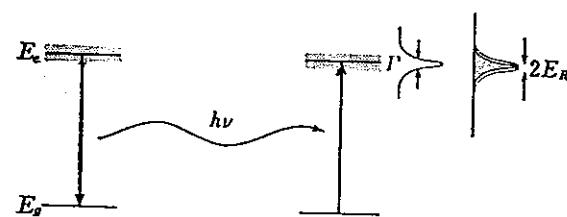
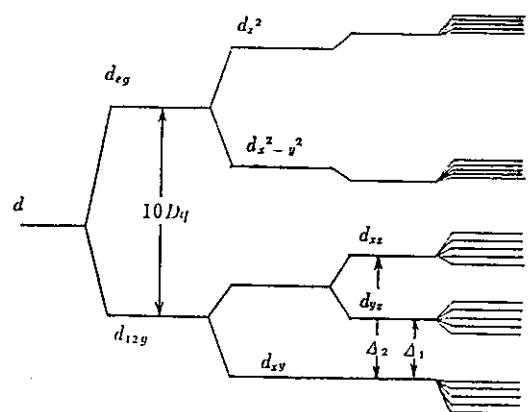


Fig. 1 共鳴蛍光エネルギー分布

Table 1 メスバウアー核種

Mössbauer 同位元素	親の同位元素	γ 線エネルギー (keV)	Mössbauer 遷移の半減期 (sec × 10 ⁸)
⁴⁰ K	⁸⁹ K	29.4	0.39
⁵⁷ Fe	⁵⁷ Co	14.38	9.8
⁶¹ Ni	⁶¹ Cu	67.4	0.53
⁶⁷ Zn	⁶⁷ Ga	93	940
⁸⁹ Kr	⁸⁹ Rb	9.3	14.7
⁹⁹ Ru	⁹⁹ Rh, ⁹⁹ Tc	90	2.0
¹¹⁹ Sn	^{119m} Sn	23.8	1.85
¹²¹ Sb	^{121m} Te	37.2	0.35
¹²⁵ Te.	¹²⁵ I	35.6	0.14
¹²⁷ I	¹²⁷ Te, ¹²⁷ Xe	59	0.18
¹²⁹ I	¹²⁹ Te	26.8	1.63
¹²⁹ Xe	¹²⁹ I	40	0.096
¹³¹ Xe	¹³¹ I	80.2	0.050
¹³³ Cs	¹³³ Ba	81	0.623
¹⁴¹ Pr	¹⁴¹ Ce	145	0.2
¹⁴⁹ Sm	¹⁴⁹ Eu	22	0.76
¹⁵¹ Eu	¹⁵¹ Gd, ¹⁵¹ Sm	21.6	0.88
¹⁶³ Eu	¹⁶³ Gd	97.5	0.014
¹⁵⁵ Gd	{ ¹⁵⁵ Tb ¹⁵⁵ Eu	103.2 86.5	0.38 0.586
¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁹ Dy	58.0	0.013
¹⁶⁰ Dy	¹⁶⁰ Tb	86.8	0.205
¹⁶¹ Dy	¹⁶¹ Tb	{ 25.8 74.5	2.8 0.30
¹⁶⁶ Er	^{166m} Ho	80.6	0.183
¹⁶⁹ Tm	¹⁶⁹ Er, ¹⁶⁹ Y	8.41	0.39
¹⁷⁰ Yb	¹⁷⁰ Tm	84.2	0.161
¹⁷¹ Yb	¹⁷¹ Tm	66.7	0.05
¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁷ Lu	113.0	0.052
¹⁸¹ Ta	¹⁸¹ Hf, ¹⁸¹ W	6.25	680
¹⁸² W	¹⁸² Ta	100.1	0.14
¹⁸³ W	¹⁸³ Ta	{ 46.5 99.1	0.015 0.052
¹⁸⁶ Os	¹⁸⁶ Re	137.2	0.084
¹⁸⁷ Re	¹⁸⁷ W	134.2	0.001
¹⁸⁸ Os	¹⁸⁸ Ir	155.0	0.72
¹⁹¹ Ir	¹⁹¹ Os, ¹⁹¹ Pt	129.4	0.0131
¹⁹³ Ir	¹⁹³ Pt, ¹⁹³ Os	73	0.60
¹⁹⁵ Pt	{ ¹⁹⁵ Au ¹⁹⁵ Ir	98.9 129.7	0.017 0.055
¹⁹⁷ Au	¹⁹⁷ Hg	77.3	0.18
²³⁷ Np	²³⁷ U, ²⁴¹ Am	59.6	6.3



自由イオン十立体対称場十軸対称場十斜方対称場十スピン軌道相互作用

Fig. 2 いろいろな配位場によるd軌道エネルギー準位の分裂

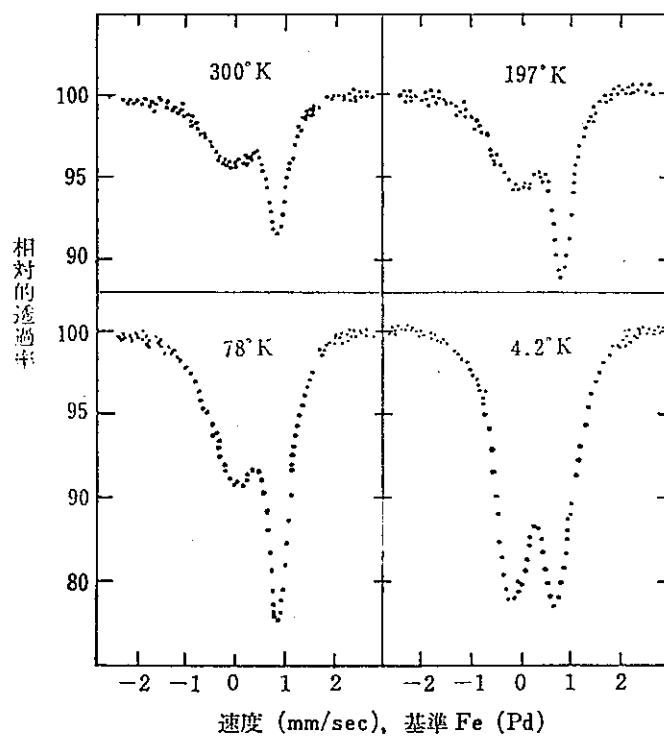


Fig. 3 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のメスバウアースペクトル

3. 低酸素濃度条件下での鉄材料の腐食

3-1. はじめに

地層処分で地下水が進入したときに起こりうる事態についてこれまでいろいろな方面から検討されている。これらの中でベントナイトは地下水がはじめに接触する人工バリアでありオーバーパックの地下水による腐食、変質を理解するためには、ベントナイト自体の地下水に対する反応を明確にすることは極めて大切なことである。ベントナイトの地下水との反応はすでに精力的に行なわれており、いくつか重要なことが明らかになっている。オーバーパック材料としての鉄の腐食に伴う地下水の化学組成を研究することは重要である。本研究では、接触する地下水と鉄材料に着目し、地下の低酸素条件を模擬した窒素雰囲気下でベントナイト共存下及びベントナイト非共存下での鉄粉と水溶液の反応実験を行ない、水溶液のpH及びEhの経時変化を測定するとともに腐食生成物についての分析をおこなった。本報告はメスバウア一分光法を用いた鉄の化学状態の測定結果を報告する。

3-2. 実験

3-2-1 鉄-水系、および鉄-水-ベントナイト系の試料

炭素鋼オーバーパックが地下水と接触した際に生ずる腐食生成物を分析するために次の実験をおこなった。本実験では（株）三津和化学薬品製の純度99.5%鉄粉を使用した。ベントナイトには（株）クニミネ工業製クニピアF（鉱物組成：モンモリロナイト約99%、石英約0.5%、方解石約0.5%）を用いた。ベントナイト共存下での実験では鉄粉とベントナイトを重量比1対1で均一に混合した。鉄粉及び鉄粉-ベントナイト（1:1）混合物は、真空脱気した後、窒素雰囲気（O₂濃度<1 ppm）のグローブボックス中に1週間放置して粉体中の酸素を除去した。

鉄粉-ベントナイト-溶液（蒸留水、人工海水）混合物（鉄粉-ベントナイト比（1:1）で鉄粉-溶液比が2 ml/gおよび10 ml/gのものを各1試料

鉄粉-溶液（蒸留水、人工海水）混合物で鉄粉-溶液比が1 ml/gおよび10 ml/gのもの

各1試料。いずれも、脱気条件で室温での測定を行なった。

ガラス容器からの試料は窒素雰囲気中でポリエチレン袋中に入れ二重封入した。

したがって、鉄粉を蒸留水中で反応させた試料(No. 1)、鉄粉を人工海水で反応させた試料(No. 2)、鉄粉とベントナイト(クニピアF)を1:1に混合し、蒸留水中で反応させた試料(No. 3)、鉄粉とベントナイト(クニピアF)を1:1に混合し、人工海水中で反応させた試料(No. 4)の4試料についてメスバウアースペクトルを測定した。

3-2-2. メスバウアースペクトル測定

メスバウアースペクトルの測定の測定は等加速度運動する⁵⁷Co(Rh)(370 MBq)線源に対して透過法でおこなった。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DFG-1200、メスバウアードライビングユニットMDU1200、マルチチャンネルアナライザORTEC社製5500、ロイターストークス社製キセノン比例計数管、エアプロダクト社製ヘリトランLT-3-110型により液体窒素をヒーターと窒素圧で制御した。試料の温度測定と制御はサイエンチフィク社製9600-5 Nを用いた。温度センサーは銅-コンスタンタンを用いた。メスバウアースペクトルの解析はローレンツ関数の非線形最小自乗により、パラメーターを最適化した。

3-3. 結果

Fig. 4に鉄粉を蒸留水中で反応させた試料(No. 1)と鉄粉を人工海水で反応させた試料(No. 2)のメスバウアースペクトルを示す。No. 1の試料中には α -Fe(純鉄)が主成分であり、腐食により表面に生成する Fe(OH)_2 や FeOOH のような化合物の存在が予想されるがメスバウアースペクトルでは、これらの化学種に帰属されるピークは観測されなかつた。しかし、スペクトルから明らかなように純鉄より内部磁場の大きい2成分の内部磁場からなるマグнетタイトが相対面積強度12.2%で観測された。No. 2の試料ではXRDにより微量のマグネットタイトの存在が確認されているが、メスバウアースペクトルでも、はっきりとその存在を示すことができた。

No.3, 4の試料についてはXRDで同定可能な腐食生成物は観測されていない。No.3の試料についてはFig. 5 aに示すように、見掛け上純鉄のスペクトルである。しかし、No.3の観測されたスペクトル (Fig. 7-a) から純鉄のスペクトルを差し引いたスペクトル (Fig. 7-b) ではわずかながらマグネタイト、あるいはヘマタイトの存在を示唆する。このスペクトルの差し引きは6本の磁気分裂共鳴線の強度比が完全にランダムで外側から3:2:1であったため、同じ強度比を示す純鉄のスペクトルを観測し、計算機で二つのスペクトルの共鳴線の強度を合わせた。その後で試料No.3のスペクトルより共鳴線の強度を合わせた純鉄のスペクトルを差し引いた。

予想される腐食生成物としては、マグネタイト、ヘマタイト、ゲータイト、レピドロサイト、水酸化鉄(II)、水酸化鉄(III)、シデライト、パイライト、緑錆I ($3\text{Fe(OH)}_2 \cdot \text{Fe(OH)}_2\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、緑錆II ($4\text{Fe(OH)}_2 \cdot 2\text{Fe(OH)}_3 \cdot \text{FeSO}_4$)などが挙げられるが、純鉄に対して腐食生成物の相対的な量が少ないため本法では観測されない。Fig. 8-a,bには試料No.4で鉄粉とベントナイト (クニピア F) を1:1に混合し、人工海水中で反応させた試料のスペクトルを示した。Fig. 8-aには純鉄に帰属される6本の磁気分裂とともに二価二成分、三価一成分が観測されている。これらの常磁性成分はクニピア Fに含まれる成分と考えられる。Fig. 8-bには試料No.4の入っているポリエチレン袋を針で穴を開けて3日間空気中に放置後に測定したスペクトルである。スペクトル中央の0 mm/sの付近の強度の大きい共鳴線は常磁性Fe(III)であり、空気により酸化したものである。さらに、外側にはマグネタイトあるいはヘマタイトに帰属される磁気分裂共鳴線が観測されている。相対強度が小さいのでいずれかを決めるのはむずかしい。しかし、左側の-7から-8mm/sには二本のピークが存在しているようにみられる。これが正しければ、マグネタイトの生成が示唆される。+8mm/s付近のピーク強度と-7から-8mm/sの強度をくらべてもマグネタイトの生成はあり得る。

No.4の試料を空気酸化させた場合には、レピドロサイトや水酸化第二鉄を生じることが確認されている。メスバウアースペクトルでは二価の存在していることが示されたが、この条件での測定ではクニピア Fの常磁性Fe(II)と区別がつかない。

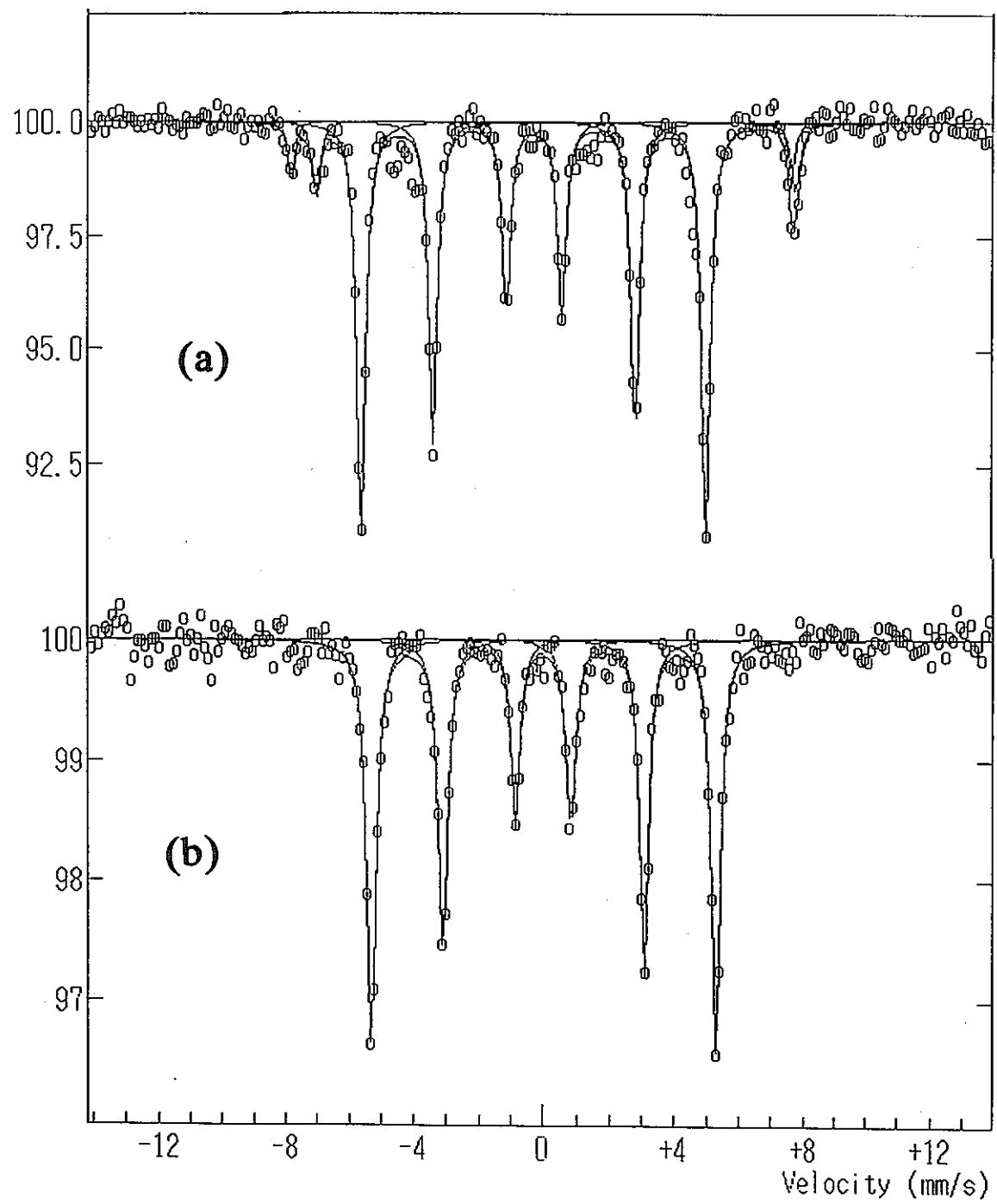


Fig. 4 脱気蒸留水で浸漬した鉄粉末(No.1, a)と人工海水で浸漬した
鉄粉末(No.2, b) のメスバウアースペクトル (室温)

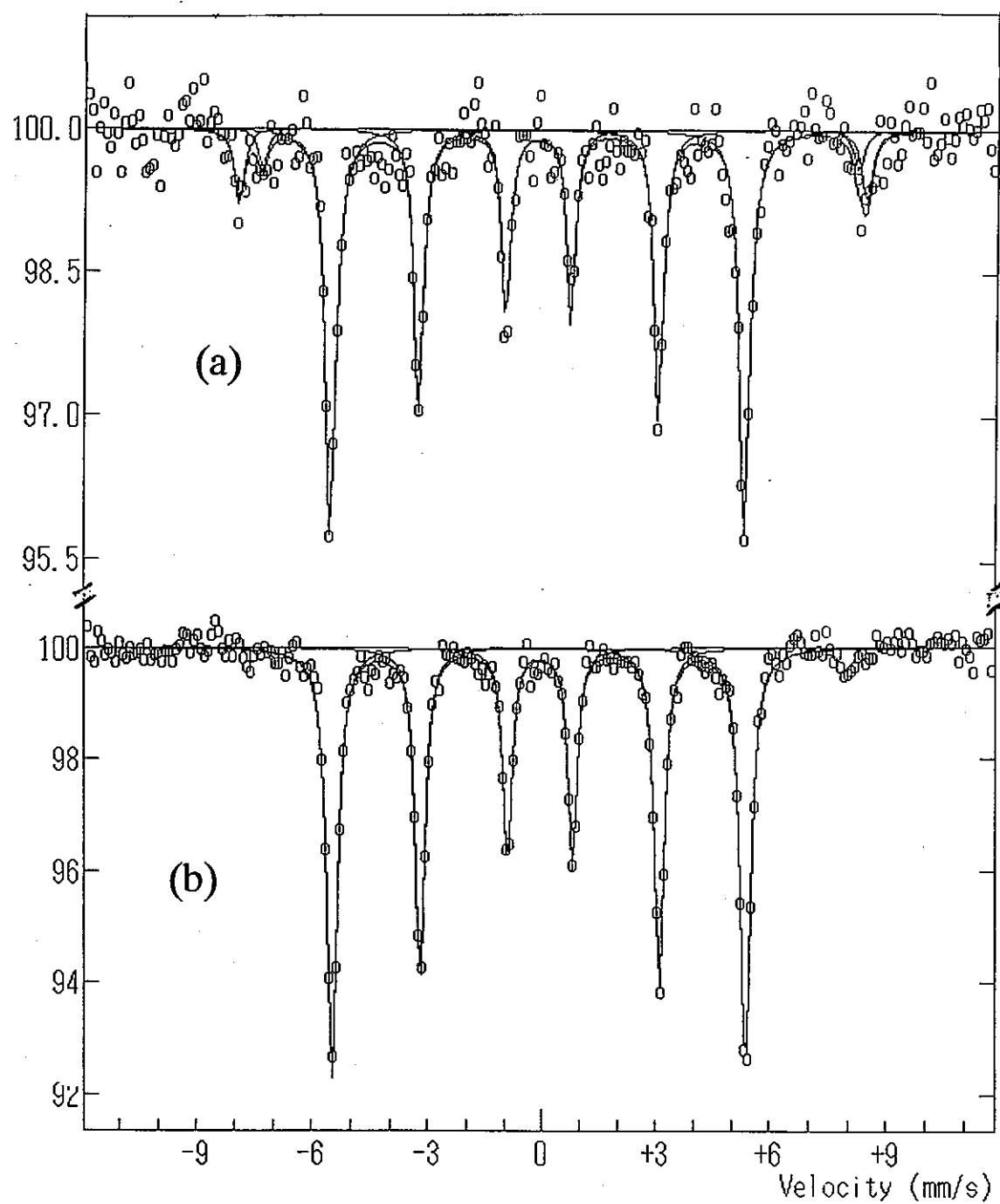


Fig. 5 脱気蒸留水で浸漬した鉄粉末(No.3, a)と人工海水で浸漬した
鉄粉末(No.4, b) のメスバウアースペクトル (80K)

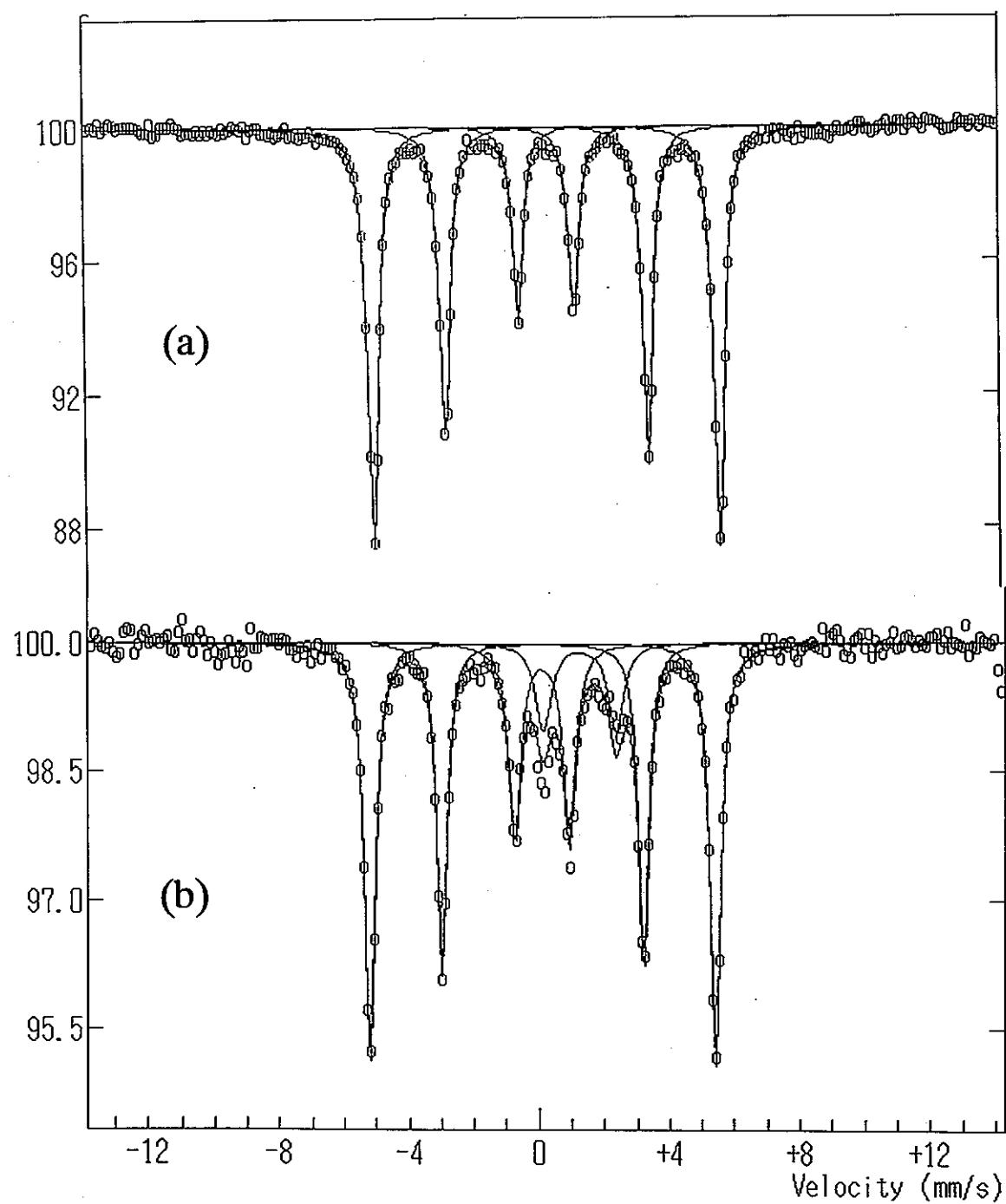


Fig. 6 脱気蒸留水で浸漬したクニピア F-鉄粉末(No.3)と人工海水で
浸漬したクニピア F-鉄粉末(No. 4)のメスバウアー スペクトル(室温)

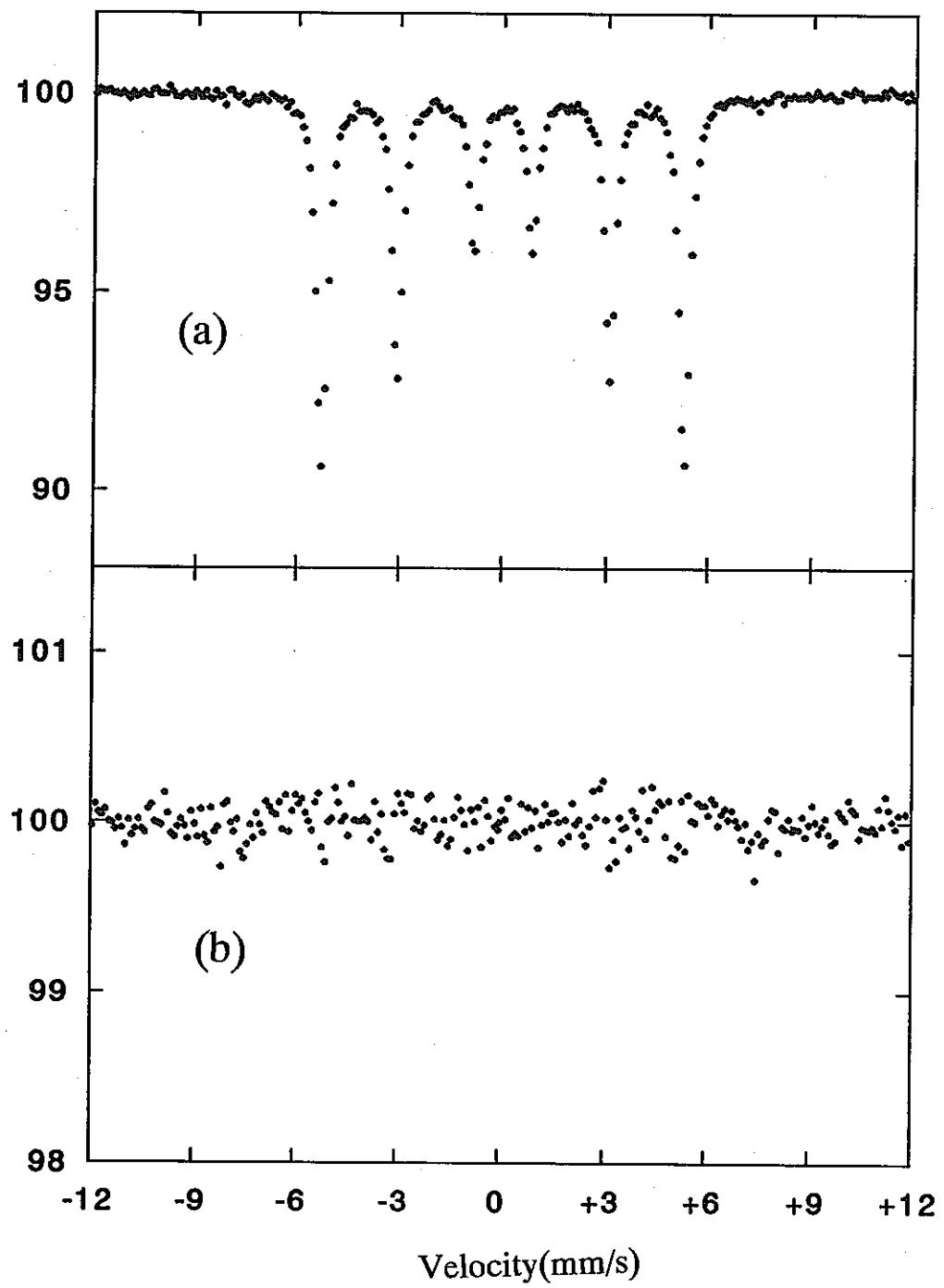


Fig. 7 脱気蒸留水でクニピア F-鉄粉末(No.3)のメスバウアー
スペクトル (a) から純鉄のスペクトルを差し引いたスペクトル(b)

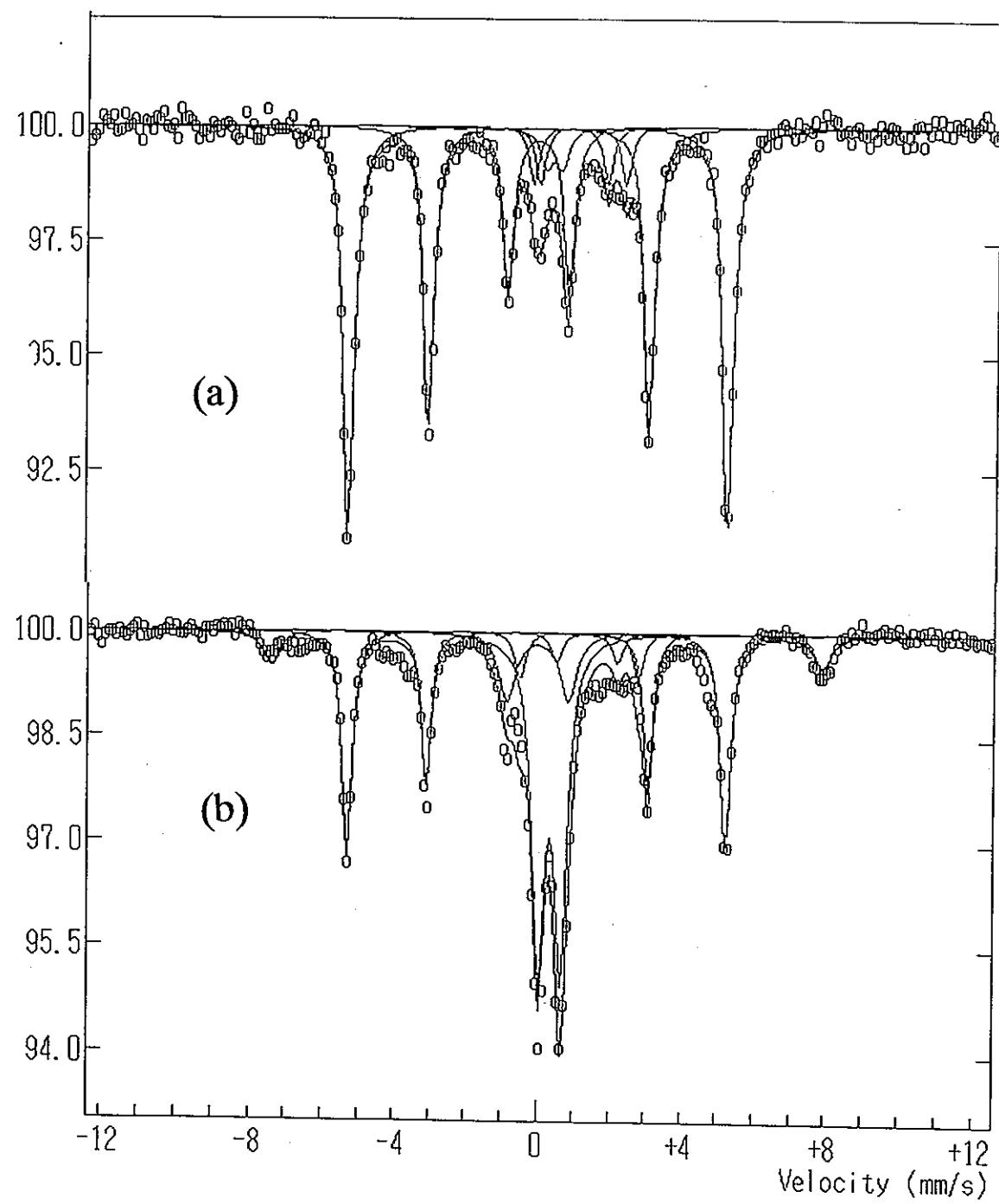


Fig. 8 人工海水で浸漬したクニピア F-鉄粉末(No. 4, a)と3日間
空気中に放置(No. 4, b)のメスバウアースペクトル(室温)

4. ベントナイトの蒸留水による変質

4-1 はじめに

ベントナイト・クニゲルV1とクニピアFの蒸留水による変質を検討した。ベントナイト・クニゲルV1とクニピアFはきわだった特徴である吸水膨潤性を利用した止水性、核種の吸着機能、地下水の緩衝機能など高レベル地層処分の緩衝材、充填材の候補材料としていろいろな方面から検討されている。ベントナイトは多種類の鉱物が含まれており、地下水との接触による鉱物の化学反応は候補材料としての基本的な性質を知るうえで重要である。

4-2 実験

試料としてはクニミネ工業株式会社より入手したNa型ベントナイトであるクニゲルV1と精製したクニピアFを用いて大気下で蒸留水による変質を検討した。ベントナイト・クニゲルV1とクニピアFをそれぞれ蒸留水に60°Cで28日間浸漬した後、ブナーロートでろ過して五酸化リンデシケータで乾燥させた。メスバウアー測定およびスペクトルの解析は3章に記述したのと同じである。

4-3 結果

Fig. 9 およびFig. 10にそれぞれクニゲルV1とクニピアF試料とそれらの浸漬した試料の室温で測定したメスバウアースペクトルを、Table 2 にはパラメーターを示してある。クニゲルV1のスペクトルは三組のダブレットを示し、その二つは常磁性Fe(II) (IS = 1.28 mm/s, QS = 2.49 mm/s; IS = 1.35 mm/s, QS = 1.44 mm/s), 一つはFe(III) (IS = 0.20 mm/s, QS = 0.71 mm/s)に帰属される。スペクトル上でクニゲルV1の大きいQSをもつダブルット(M2-サイト)のFe(II)化学種の相対面積強度は浸漬により小さいQSをもつダブルット(M1-サイト)のFe(II)化学種より減少している。これはM2サイトのFe(II)化学種が浸漬により溶出が大きいあるいは酸化反応によりFe(III)に変化したことが考えられる。サイトの違いによる溶出速度は明確ではないが、浸漬に際して酸化が進行しているものと思

われる。一年以上保存したクニゲルV1を測定するとM2-サイトのFe(II)が少なくなっている事実はこの考えを支持する。クニピアFではFe(III)に帰属される二組のダブレットと一組のFe(II)に帰属されるダブルートが観測されている。Fe(II)とQSの小さいダブルートをもつFe(III)の相対面積強度は減少し、大きいQSのFe(III)の強度は増加した。ISとQSのパラメータ-はモンモリロナイトの報告値(Kallai et al., 1981)によく一致しているが、Fe(II)とFe(III)の相対強度は必ずしも一致してはいない。これは浸漬条件によるものと推定される。モンモリロナイト中への水の吸収に関する熱力学性質はこれまでに報告されている (Rosen and Kaller 1981; Fu et al., 1990; Komadel and Struck, 1990)。そして、モンモリロナイトの鉄イオンの格子位置についてもメスバウアーフルクス法により報告されている(Luca and MacLachlan, 1992)。化学成分の分析ではクニゲルV1は0.5-0.7 wt%のパイライト (FeS_2) を含むことが明かにされている(Sasaki et al., 1992a)。クニゲルV1のメスバウアースペクトルではパイライトの存在は明確ではない。メスバウアーパラメーターはTable 2に示すパイライトと比べて線幅が異なる。この理由はクニゲルV1中では少量であることと、パイライトの低スピントンFe(II)の共鳴線はクニゲルV1のなかに存在する常磁性高スピントンFe(III)の広い線幅に隠れて区別できないことが挙げられる。クニゲルV1での低いFe(III)濃度のためにスピントン緩和時間が遅くなっている。

クニゲルV1を空気雰囲気で蒸留水中で浸漬を行うとpHは最初10.0付近であるが時間とともに減少し28日後には8.5となった。ベントナイトと蒸留水の反応の初期にはベントナイト中のナトリウムスマクタイトの Na^+ と Ca^{2+} のイオン交換とカルサイトの溶解が起こると考えられている。これはpHを高くすることになる。カルサイトの溶解はX線回折により確かめられている。pHが低下することは次のような反応に伴うパイライトの酸化によるものと説明されている。



Fe(OH)_3 の存在はX線回折とメスバウアースペクトルでは明確にはできなかったが、pHの変化によりこの反応は支持されよう。事実、精製したベントナイトであるクニピアFではpHの変化は観測されていない(Sasaki, et al., 1995)。

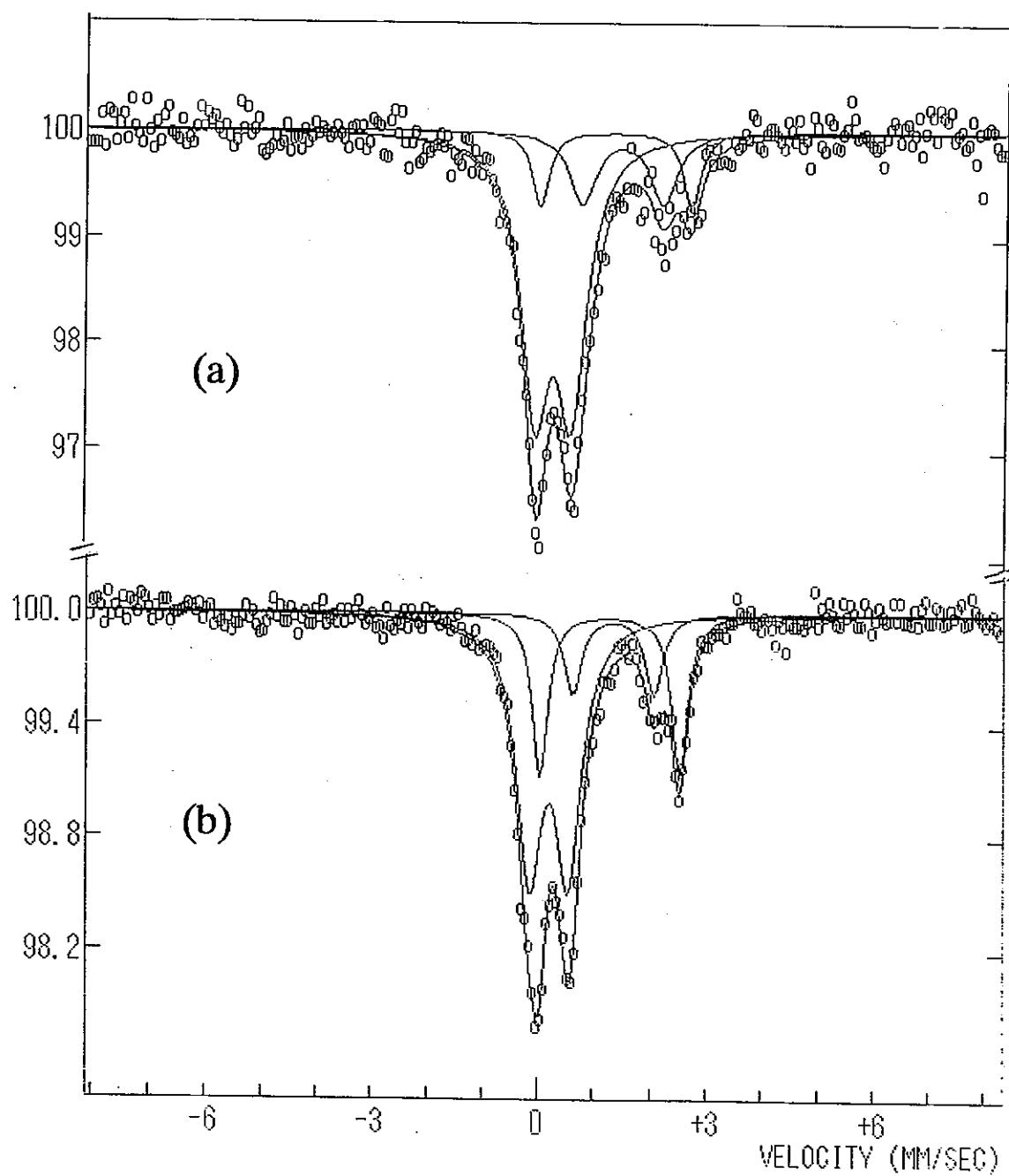


Fig. 9 クニゲルV1(a)、およびこれを60°Cで28日間浸漬した試料(b)の
メスバウアースペクトル

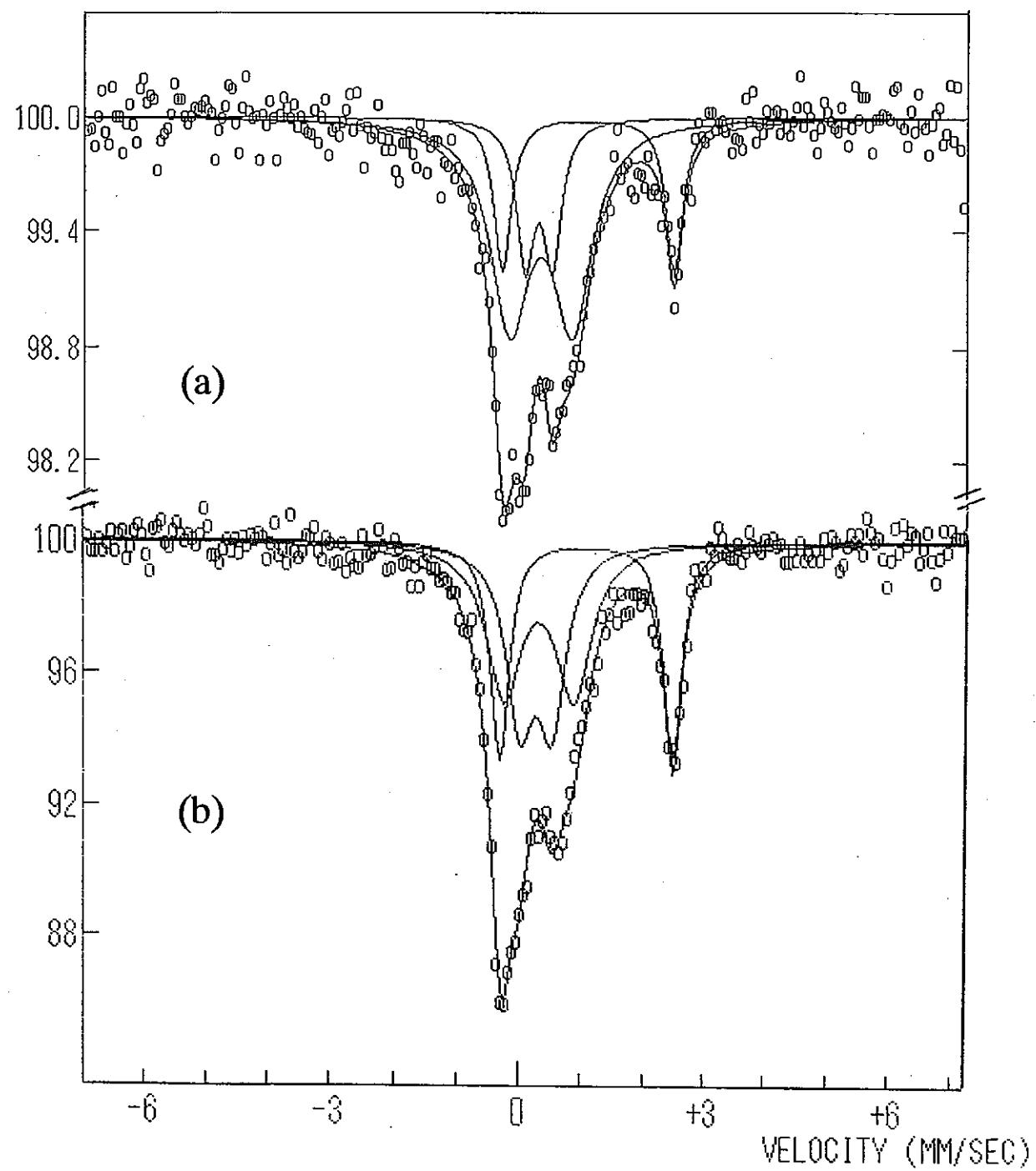


Fig. 10 クニピア F(b)、およびこれを60°Cで28日間浸漬した試料(a)の
メスバウアースペクトル

Table 2 蒸留水（28日、60°C）に浸漬したベントナイト・クニゲルV1とクニピアFのメスバウアーパラメーター

		IS(mm/s)	QS(mm/s)	Γ (mm/s)	ε (%)	Area(%)
Kunigel V1	Fe(III)	0.20	0.71	0.56	1.3	61.7
	Fe(II)	1.28	2.49	0.34	0.9	24.7
	Fe(II)	1.35	1.44	0.38	0.4	13.6
Kunigel V1 (Immersed)	Fe(III)	0.22	0.61	0.58	2.4	70.7
	Fe(II)	1.23	2.49	0.34	0.7	17.3
	Fe(II)	1.35	1.34	0.52	0.7	12.0
Kunipia F	Fe(III)	0.29	0.43	0.53	1.3	33.0
	Fe(III)	0.35	1.12	0.69	1.6	37.7
	Fe(II)	1.22	2.28	0.37	1.1	29.3
Kunipia F (Immersed)	Fe(III)	0.31	0.45	0.55	0.8	19.3
	Fe(III)	0.35	1.05	0.78	1.0	60.1
	Fe(II)	1.13	2.85	0.34	0.8	20.6
Pyrite FeS, ^{*)}	Fe(II)	0.31	0.61	0.36	6.0	-

For comparison, pyrite was measured.

5 ベントナイトクニゲルV1とクニピアFの メスバウアースペクトルの強度変化

5-1 はじめに

ベントナイトクニゲルV1、クニピアF、および和光純薬製ベントナイトのメスバウアースペクトルの温度変化を測定して温度に対する成分の強度変化から固体中の結合の強さについての知見を得ることを目的とする。

5-2 実験

ベントナイト試料各々 約150 mgをポリエチレン袋に封入した。メスバウアースペクトルは各温度において約2-3日づつ測定した。測定装置および測定法は3章(3-2-2)に同じである。

5-3 結果

クニゲルV1のメスバウアースペクトルの温度変化をFigs. 11, 12に示す。スペクトルの解析結果をTable 3に示す。スペクトルは三組のダブルレットからなり80Kでのパラメータでは高スピニン Fe(III) ($IS=0.45 \text{ mm/s}$, $QS=0.47 \text{ mm/s}$, $FWHM = 0.45 \text{ mm/s}$) 二組の高スピニン Fe(II)-1 ($IS=1.16 \text{ mm/s}$, $QS=2.29 \text{ mm/s}$, $FWHM=0.37 \text{ mm/s}$) と, Fe(II)-2 ($IS=1.12 \text{ mm/s}$, $QS=3.00 \text{ mm/s}$, $FWHM=0.31 \text{ mm/s}$) である。Fe(III)の相対面積強度は80Kでは57.2%であり、温度が高くなるにつれて増加し、302Kでは68.8%になった。それに対してQSの小さいFe(II)-1は80Kでは相対強度29.0%, 151Kでは23.6%、190Kでは20.1%, 302Kでは21.7%である。また、QSの大きいFe(II)-2は相対強度 15.9%で温度上昇とともに減少して室温では9.4%となる。つまり、相対強度はFe(III)の面積強度が温度上昇とともに増加し、Fe(II)が減少していることがわかる。

クニピアFのメスバウアースペクトルの温度変化はFig. 13に示すように120, 160, 300Kについて測定した。そのパラメーターをTable 4にまとめてあり、Fe(II) 2成分とFe(III) 1成分からなる。相対強度は二価成分が120Kで30.4%、160Kで28.3%、300Kで27.5%と

減少の傾向にあり、三価成分は増加する傾向にある。 Figs. 14, 15はベントナイト(和光純薬)のメスバウアースペクトルの温度変化が示され、Table 5にはそのパラメータ-が示されている。このベントナイトもFe(III) 1成分、Fe(II) 2成分で解析され、温度が高くなるにつれてFe(III)の相対強度が大きくなる。2成分のFe(II)のうちQSの大きい成分は大きく変化することがわかる。Figs. 16, 17, 18にはクニゲルV1の異性体シフト、四極分裂、80Kにおける面積強度に対する各温度の相対面積を示した。さらに、Figs. 19, 20, 21には和光純ベントナイトの異性体シフト、四極分裂、80Kにおける面積強度に対する各温度の相対面積を示した。これらの解析は必ずしも完全ではないので今後さらに精度を上げて解析して鉄化学種の各成分の固体での化学結合の強さについて定量的な議論をする。

Table 3 クニゲルV1のメスパウアーパラメター

Temp. K	IS mm/s	Intensity %	QS mm/s	FWHM mm/s	Area %
80	0.45	2.47	0.47	0.45	57.2
	1.16	1.22	2.29	0.37	29.0
	1.12	0.86	3.00	0.31	15.9
151	0.44	2.25	0.46	0.48	62.6
	1.13	1.42	2.24	0.26	23.6
	1.19	0.75	2.93	0.31	13.8
190	0.43	2.11	0.45	0.50	64.4
	1.11	1.32	2.23	0.25	20.1
	1.17	0.73	2.90	0.34	15.5
230	0.41	2.13	0.44	0.48	67.2
	1.08	1.30	2.21	0.25	20.2
	1.16	0.69	2.88	0.30	12.6
270	0.40	2.06	0.42	0.47	64.5
	1.06	1.36	2.16	0.25	20.3
	1.14	0.73	2.80	0.35	15.2
302	0.37	2.00	0.40	0.45	68.8
	1.04	1.06	2.21	0.30	21.7
	1.10	0.44	2.90	0.32	9.4

Table 4 クニピアFのメスバウアーパラメター

Temp. K	IS mm/s	Intensity %	QS mm/s	FWHM mm/s	Area %
120	1.23	0.76	3.00	0.26	30.4
	0.44	0.37	1.16	0.73	39.4
	0.34	0.37	0.58	0.58	31.6
160	1.21	0.58	2.97	0.33	28.3
	0.38	0.35	1.13	0.76	40.0
	0.33	0.37	0.53	0.57	31.7
300	1.15	0.47	2.83	0.35	27.5
	0.43	0.28	1.10	0.74	34.5
	0.28	0.42	0.46	0.55	38.0

Table 5 ベントナイト(和光純薬)のメスバウアーパラメーター

Temp. K	IS mm/s	Intensity %	QS mm/s	FWHM mm/s	Area %
81	0.24	0.65	0.96	0.59	43.6
	1.27	0.72	2.79	0.39	37.9
	1.29	0.50	2.19	0.53	18.5
110	0.28	0.66	0.84	0.58	47.5
	1.21	0.55	2.94	0.38	24.9
	1.27	0.48	2.36	0.49	27.6
150	0.29	0.66	0.80	0.58	48.8
	1.19	0.57	2.88	0.38	27.1
	1.27	0.40	2.48	0.48	24.1
180	0.35	0.65	0.69	0.56	48.6
	1.18	0.48	2.99	0.36	22.7
	1.22	0.48	2.52	0.46	28.7
220	0.34	0.64	0.68	0.54	48.2
	1.21	0.57	2.89	0.35	27.5
	1.17	0.39	2.50	0.45	24.2
260	0.31	0.60	0.66	0.55	47.8
	1.19	0.71	2.83	0.33	31.3
	1.15	0.36	2.30	0.43	20.9
290	0.28	0.55	0.73	0.52	51.1
	1.16	0.59	2.80	0.31	26.9
	1.16	0.37	2.26	0.41	22.0

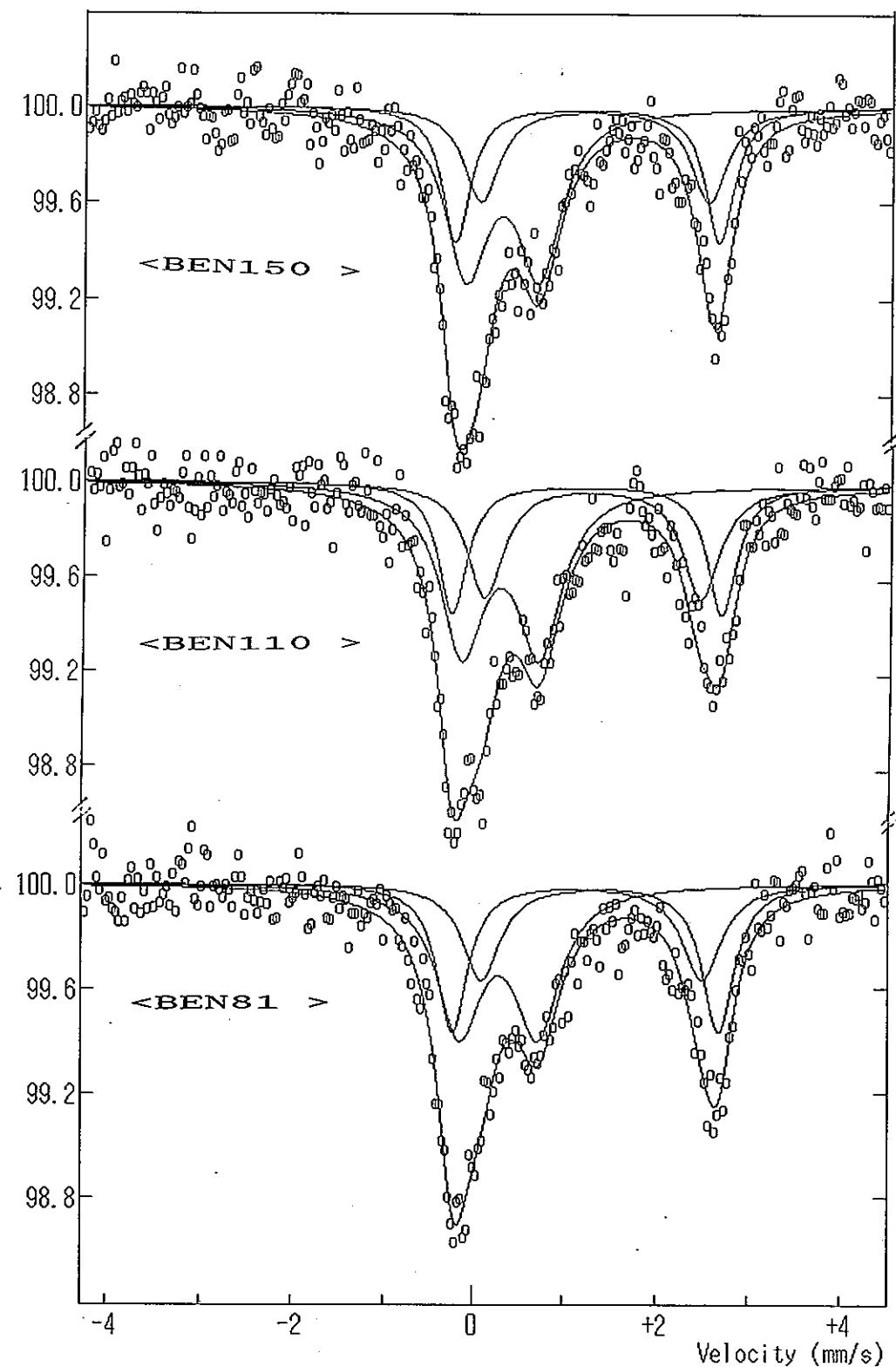


Fig. 11 ベントナイト（和光純薬）のメスバウアースペクトルの温度変化 (1)

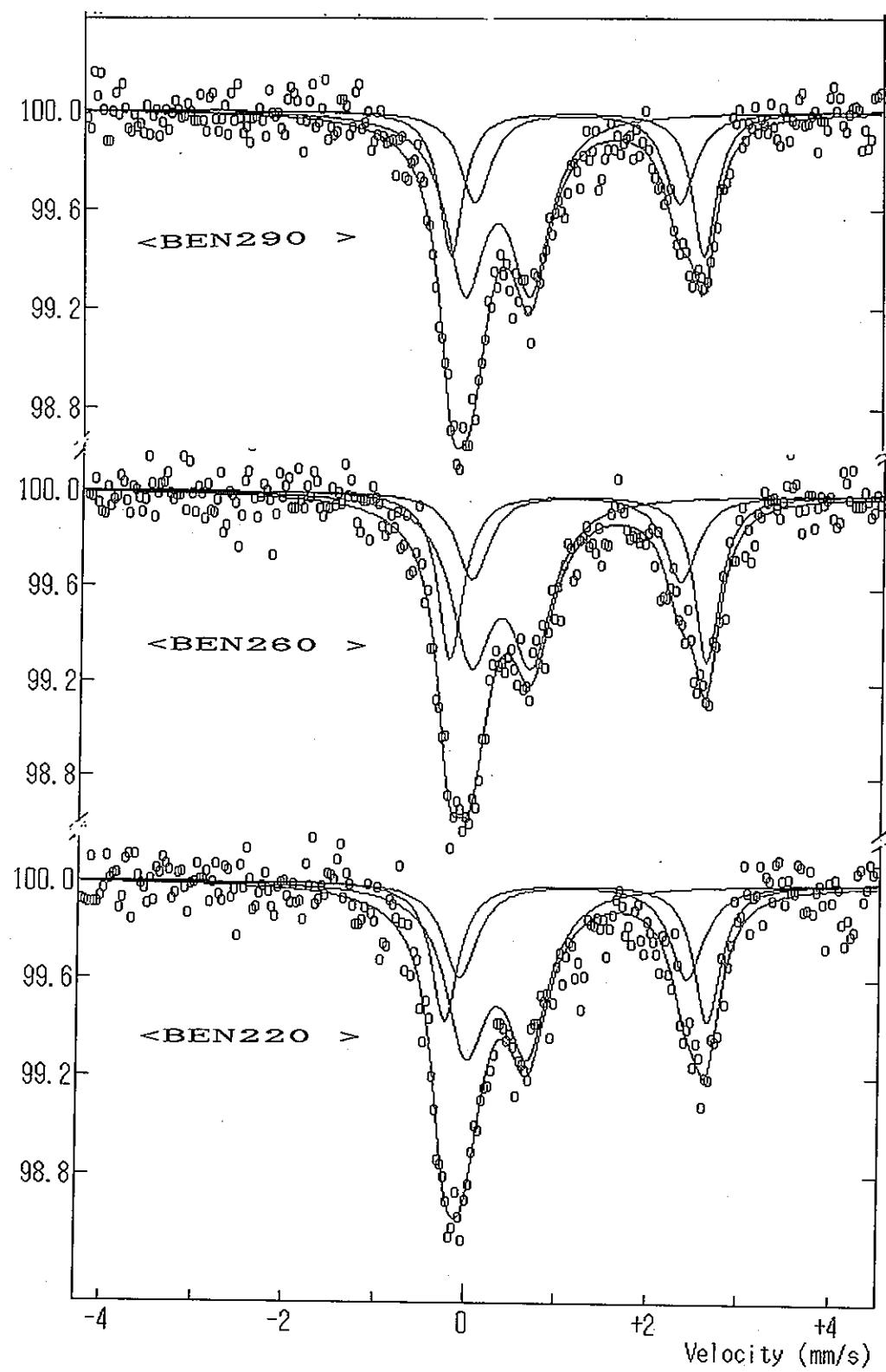


Fig. 12 ベントナイト（和光純薬）のメスバウアースペクトルの温度変化 (2)

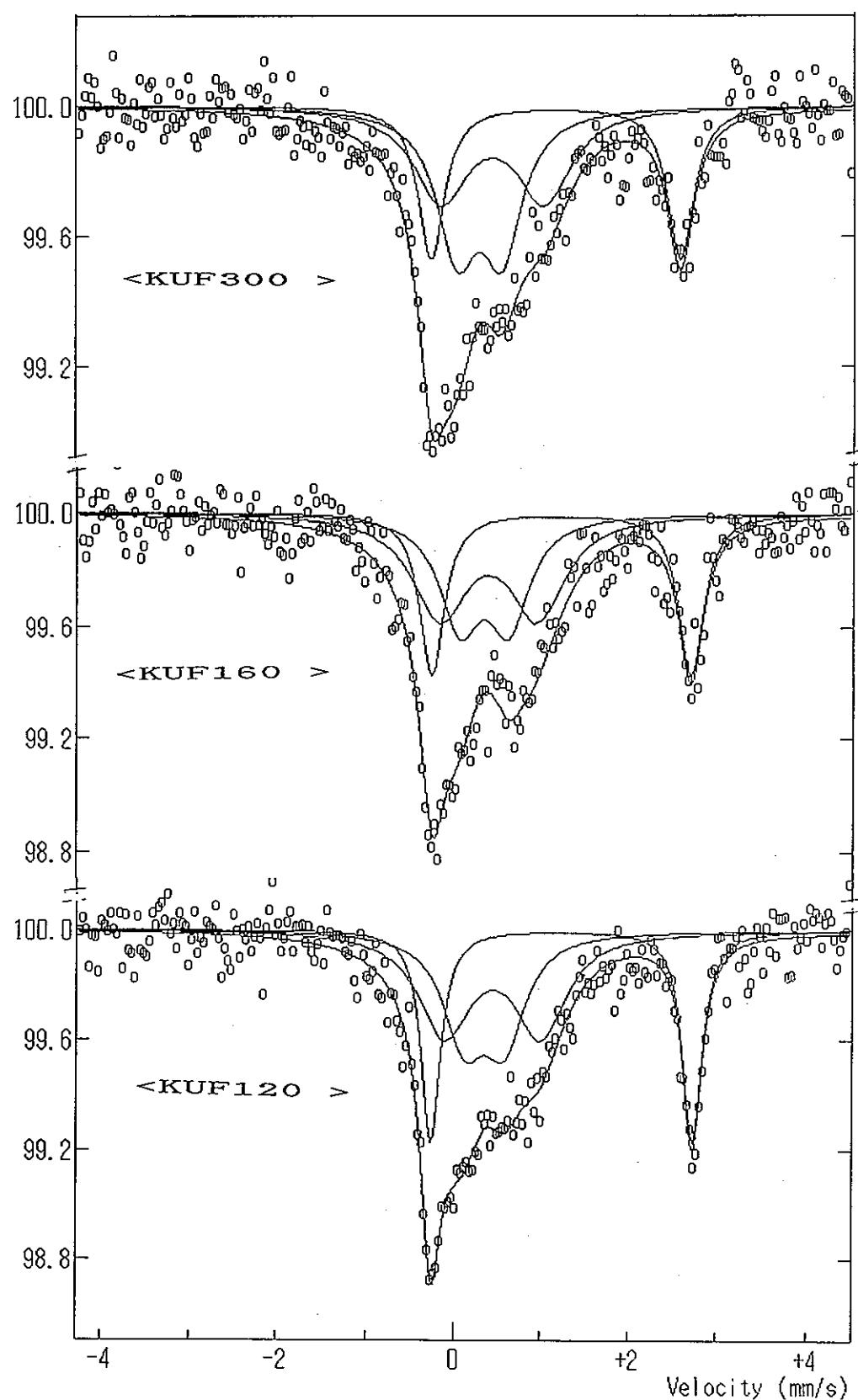


Fig. 13 クニピアFのメスバウアースペクトルの温度変化

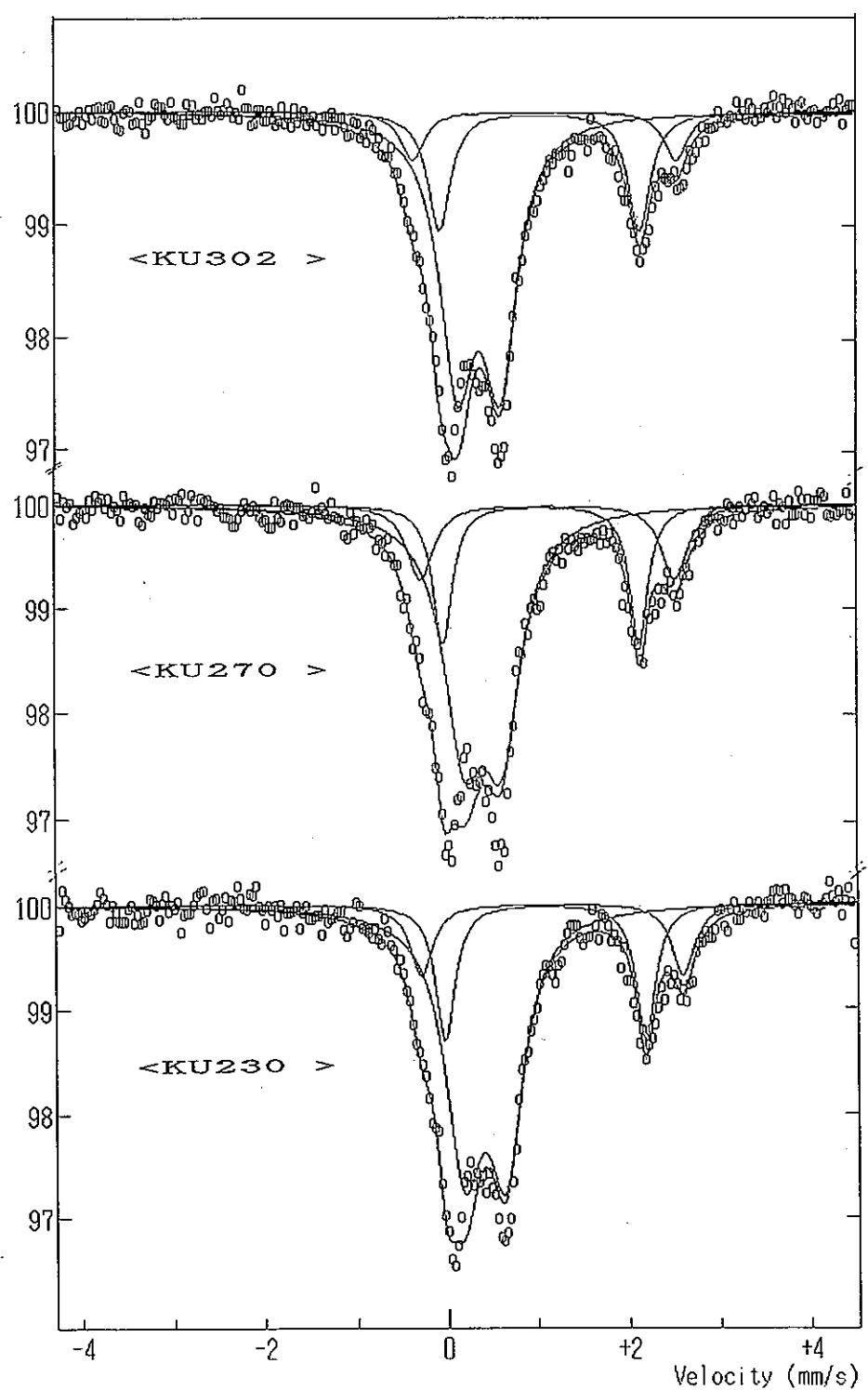


Fig. 14 クニゲルV1のメスバウアースペクトルの温度変化(1)

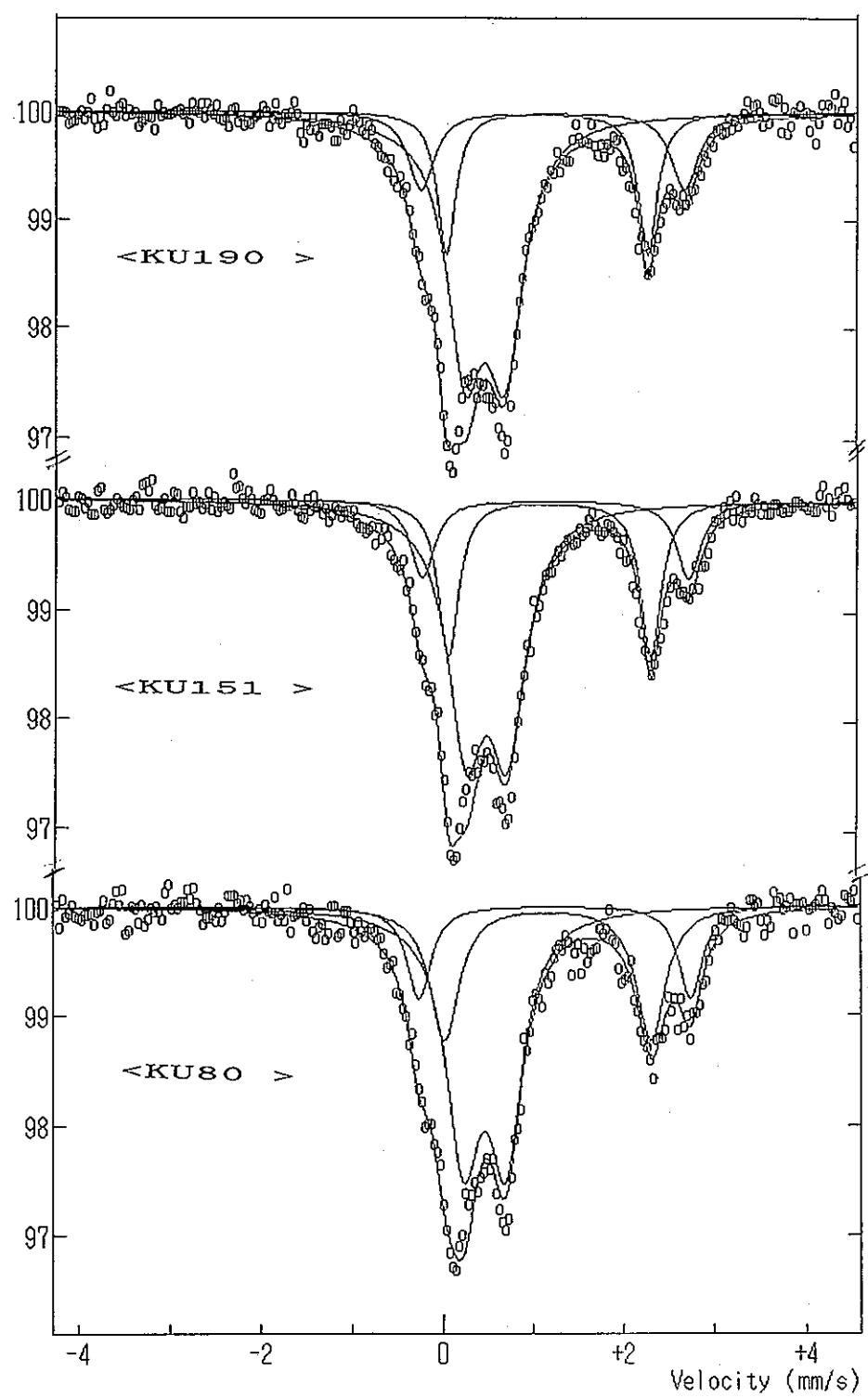


Fig. 15 クニゲルV1のメスバウアースペクトルの温度変化(2)

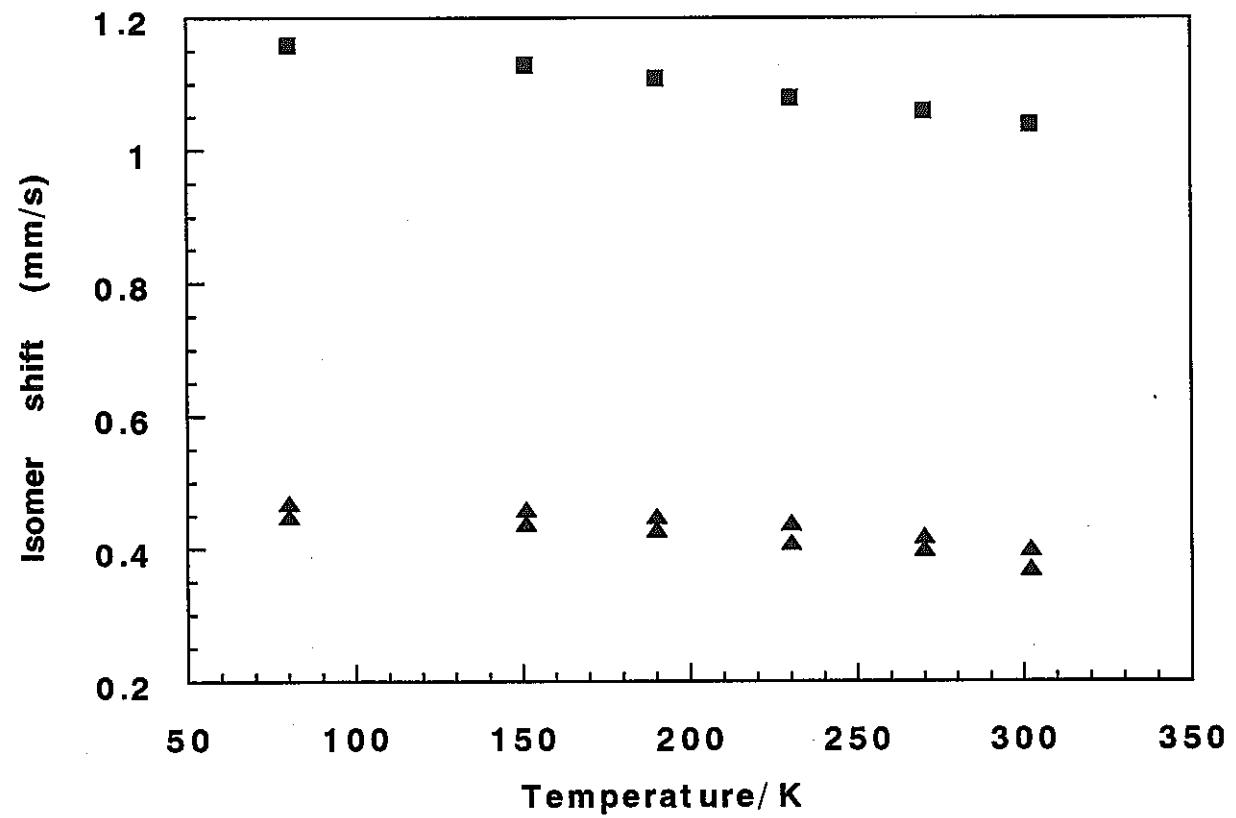


Fig. 16 クニゲルV1 の異性体シフトの温度変化

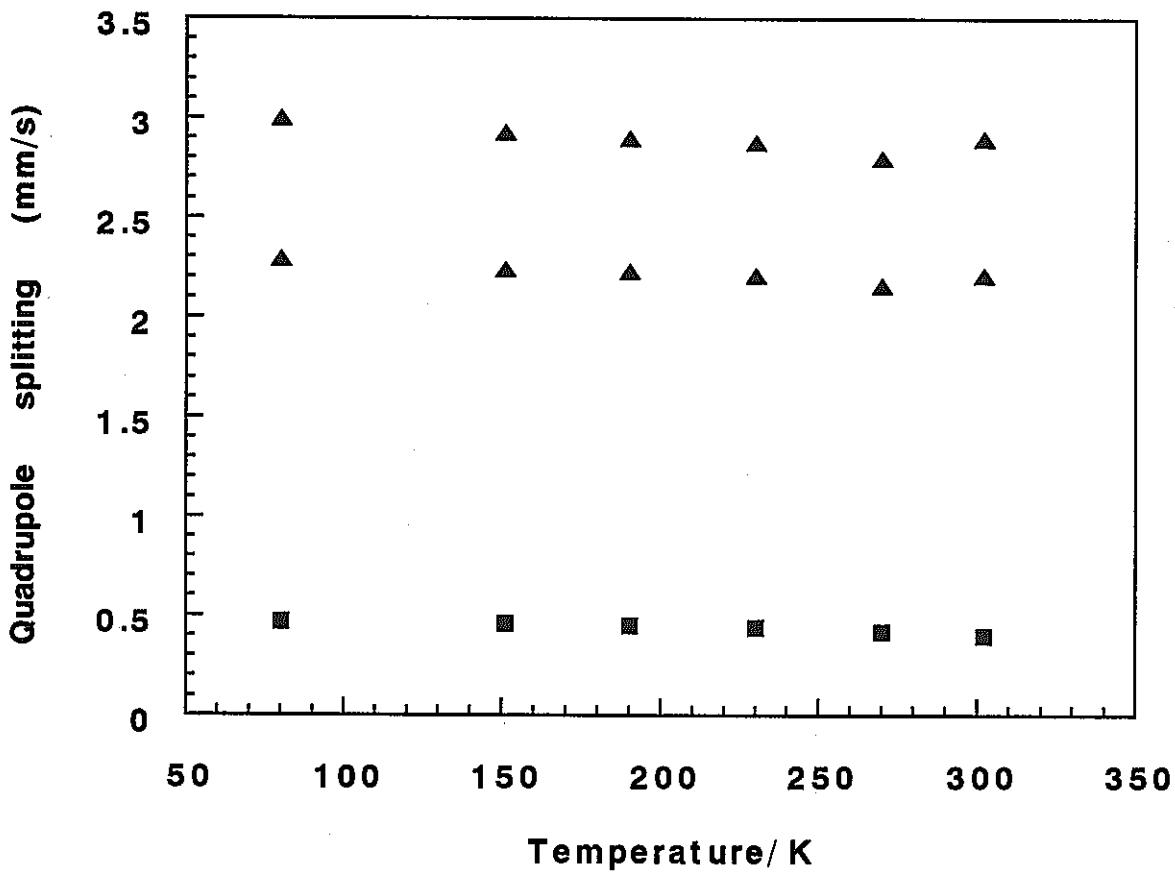


Fig. 17 クニゲルV1 の四極分裂の温度変化

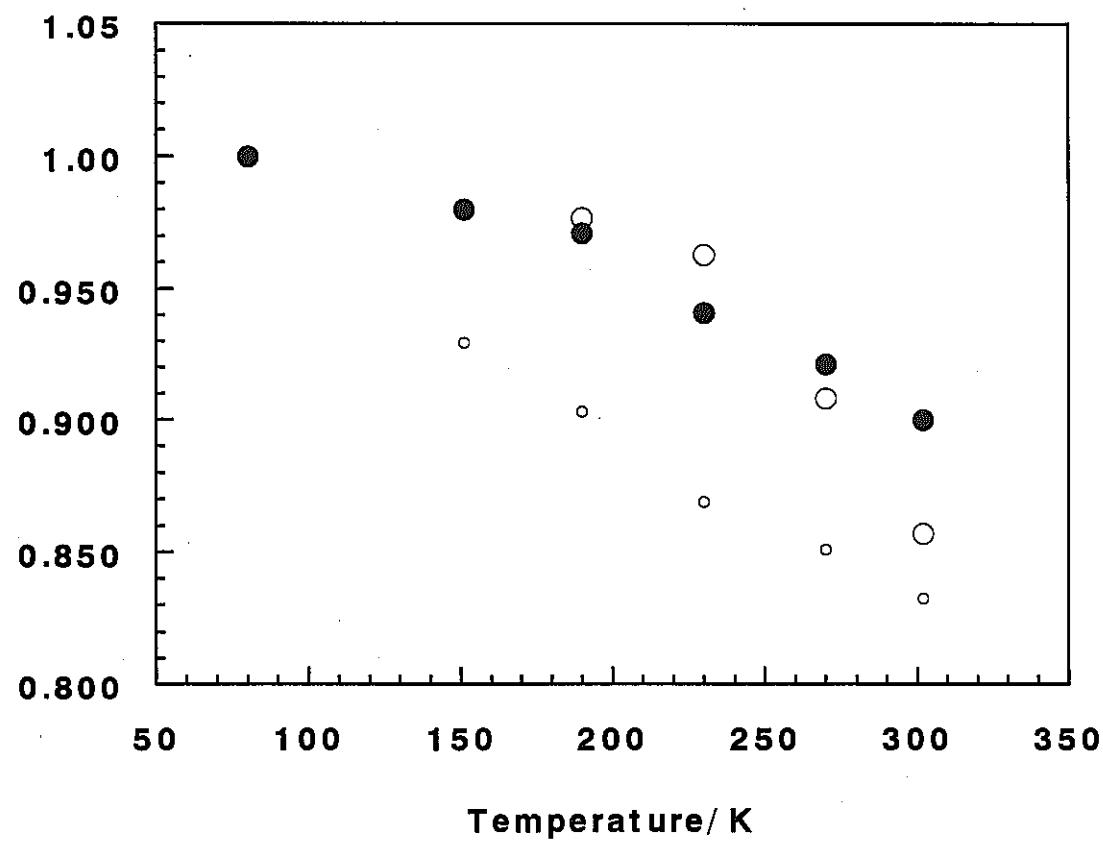


Fig. 18 クニゲルV1 の面積強度の温度変化

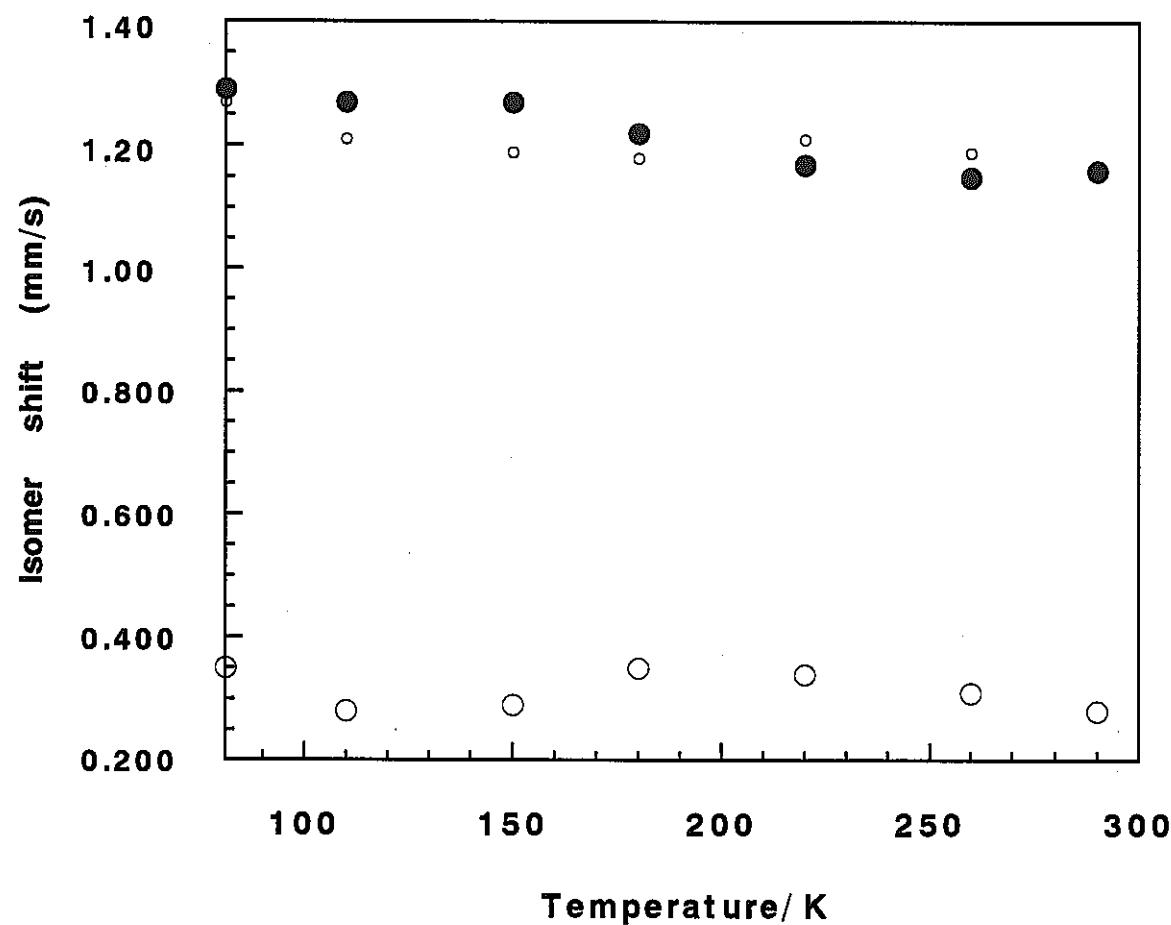


Fig. 19 ベントナイト(和光純薬)の異性体シフトの温度変化

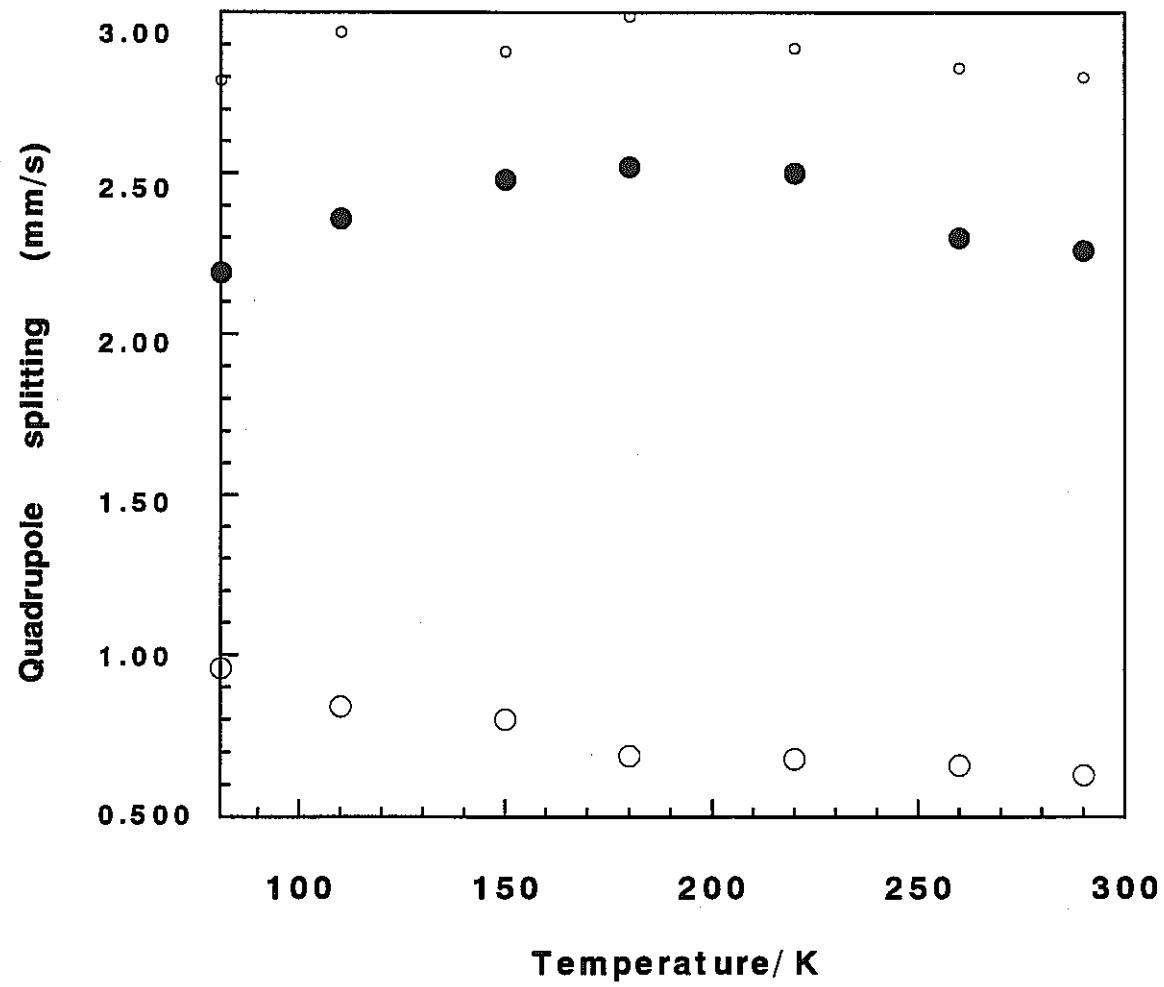


Fig. 20 ベントナイト(和光純薬)の四極分裂の温度変化

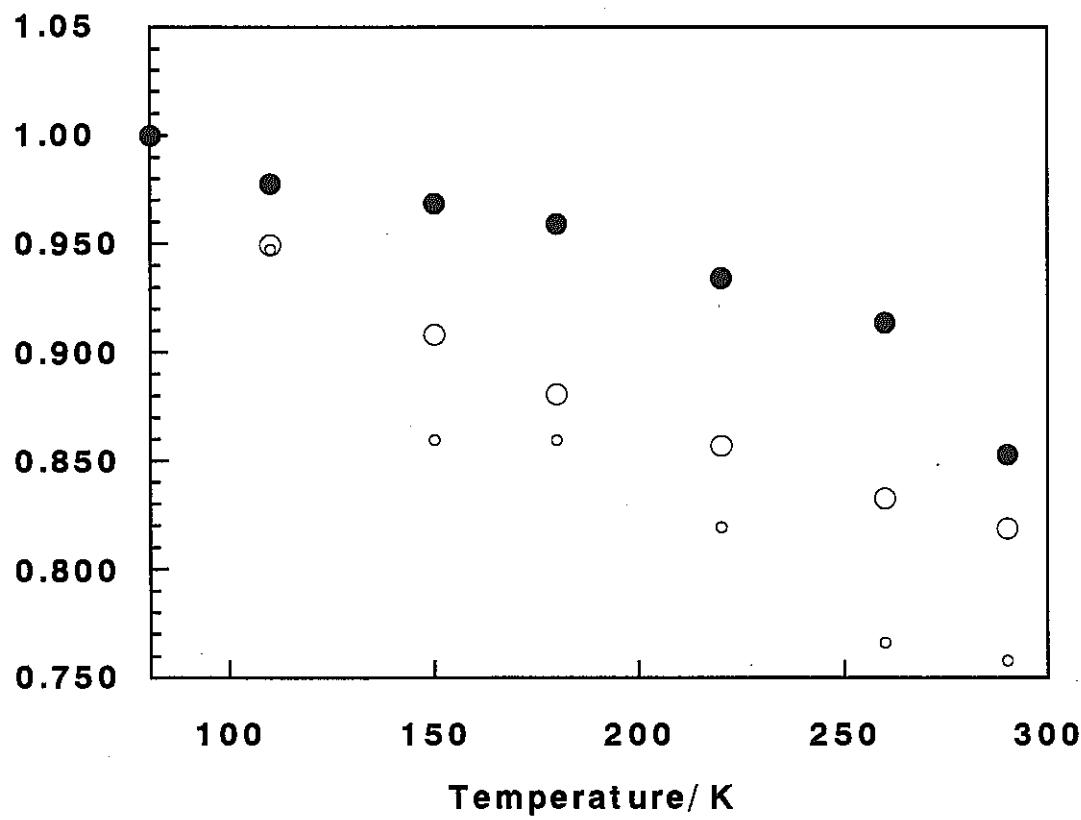


Fig. 21 ベントナイト(和光純薬)の面積強度の温度変化

6.まとめ

本研究では、接触する水溶液に着目し、地下の低酸素条件を模擬した窒素雰囲気下でベントナイト共存下及びベントナイト非共存下での鉄粉と水溶液の反応実験を行ない、メスバウアーフルクマートリ分光法により鉄の化学状態について検討した。炭素鋼オーバーパックが地下水と接触した際に生ずる腐食生成物を分析した。鉄粉一ベントナイト一溶液（蒸留水、人工海水）混合物、鉄粉一ベントナイト比（1：1）で鉄粉一溶液比が2 ml/gおよび10 ml/gの試料を作成、メスバウアースペクトルを観測した。その結果、鉄粉末の蒸留水、人工海水系による腐食生成物としてマグнетタイトの生成がわずかではあるが観測された。また、オーバーパックの外側の緩衝剤として用いられるベントナイト（クニピアF、クニゲルV1）の蒸留水に対する変質をその中に含まれる鉄の化学状態の変化から検討した。また、楠戸らはおなじ実験条件でおこなったときの鉄材料を浸漬した水溶液に注目し、pHおよびEhの経時変化を測定結果と地球化学反応の平衡計算コード"PHREEQE"による鉱物一水反応による化学種の平衡計算と比較することにより次のことを示唆している。

腐食生成物の沈殿が生じると、それ以降は金属鉄を反応させても溶液中の溶存化学種濃度、pH、Ehは変化しない。腐食生成物として水酸化第一鉄を仮定すると、平衡時の鉄の溶存化学種濃度、pHおよびEhはそれぞれ 7.3×10^{-6} mol/l、9.1および-537 m Vとなる。一方、腐食生成物としてマグネットタイトを仮定すると、平衡時の鉄の溶存化学種濃度、pH、およびEhはそれぞれ 7.7×10^{-7} mol/l、8.2および-485 m Vとなる。

XRDおよびメスバウアーフルクマートリ分光法による腐食生成物の分析結果からはマグネットタイトのみが同定されたが、室温で酸素が存在しない蒸留水中での鉄の腐食によって生成する主な腐食生成物は水酸化第一鉄であると言われており、経時的に安定したときのpHおよびEhの実測値はマグネットタイトより水酸化第一鉄を平衡鉱物とした場合の解析結果とよく一致した。また、試験後の溶液の鉄濃度は水酸化第一鉄が蒸留水と平衡にあるときの鉄の濃度の計算値に近い値となった。従って、XRD及びメスバウアーフルクマートリ分光法により同定されたマグネットタイトの他に非晶質あるいは微量な水酸化第一鉄が存在し、これが溶液中の鉄

濃度、pH及びEh等の溶液の化学条件を支配していると結論した。

鉄-人工海水系について

鉄-人工海水系で試験後の溶液を分画分子量10000の限外フィルターでろ過した後、溶液中の鉄濃度を吸光光度計で測定すると $1.1 \times 10^4 \text{ mol/l}$ であった。XRD及びメスバウアーフィルタによる分析では、 α 鉄と微量のマグнетタイトのみが同定された。熱力学計算と実験結果を踏まえれば、鉄-人工海水系では鉄-蒸留水系と同様に水酸化第一鉄が生成し、マグネットタイトではなく水酸化第一鉄が溶液の化学条件を支配すると考えて良いことを示した。

鉄-蒸留水-ベントナイト系について

Ehは鉄-蒸留水-ベントナイト系では-200mV程度で或るのに対し、蒸留水-ベントナイト系では50mV程度であった。また、鉄-蒸留水系、鉄-人工海水系と同様にメスバウアーフィルタによる解析では、 α 鉄と微量のマグネットタイトが検出された。試験後の溶液を分画分子量10000の限外フィルターでろ過した後、溶液中の鉄濃度を吸光光度計で測定したが、検出限界 ($6.7 \times 10^7 \text{ mol/l}$)以下であった。実験及び解析結果より、鉄-蒸留水-ベントナイト系では腐食生成物と溶液の反応によるpHの変動は小さいことが示された。また、

鉄-蒸留水系、鉄-人工海水系ともに腐食生成物としてマグネットタイトの生成が確認されたが、どちらの系においてもpHやEhと言った溶液の化学条件を支配する固相は水酸化第一鉄と考えられた。鉄-蒸留水-ベントナイト系においては鉄の存在が系のpHにほとんど影響しない事が実験的に示された。また、解析でも水酸化第一鉄、マグネットタイト、シデライト、及びパイライトを腐食生成物として蒸留水-ベントナイト平衡液と平衡させたが、腐食生成物との平衡によるpHの変動は小さかった。

以上の楠戸らの実験および平衡計算の結果と本研究のメスバウアーフィルタの測定の結果より鉄の腐食変質に関する研究では変化の過程に存在する低濃度の水酸化第一鉄などはパルクに存在する未変化の鉄のために測定が難しい。しかし、マグネットタイトや常磁性Fe(III), Fe(II)などの存在を示すことができ、他の分光法と併用することにより化学種に関するより詳細な知見を得ることができよう。

7. 参考文献

- 1) 佐野博敏、メスバウアーフ光学、講談社 (1972).
- 2) 鵜近篤史、高レベルRI廃棄物の地層処分に関する研究
(昭和薬大卒業論文；平成5年度)
- 3) 動力炉・核燃料開発事業団；動燃技報 No.85 (1993).
- 4) 地層処分研究開発の現状 (1994) PNC TN1410 94-094.
- 5) 佐々木憲明、石川博久、鈴木英明、柴田雅博、山形順二、広瀬郁郎、寺本一馬、
緩衝材の特性試験(1), 動力炉・核燃料開発事業団, PNC TN8410 92-057 (1992).
- 6) 動力炉・核燃料開発事業団；動燃技報 No.96 (1996).
- 7) Rosen I. and Kallai L. H. , Clays and Clay Minerals, 26, 88 (1978)
- 8) Fu M. H. Zhang Z. Z and Low P. F., Clays and Clay Minerals, 38,
485 (1990).
- 9) Komadel P. and Struck J. W., Clays and Clay Minerals, 38, 203 (1990).
- 10) Luca V. and MacLachlan D. J., Clays and Clay Minerals, 40, 1 (1992).
- 11) Sasaki Y, Shibata M, Yui M, and Ishikawa H., Mat. Res. Soc. Proc. 353,
337 (1995).
- 12) 楠戸伊緒里、本田 明、油井三和、腐食防食討論会(1995.10).

8. 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 環境開発部地層処分開発室の石川博久室長には、重要な研究の課題を与えていただいたことに心から敬意を表します。吉川英樹氏、楠戸伊緒里さんに測定試料の提供、および終始有益なご助言をいただきましたことに心から感謝いたします。東京本社業務部長の桑原元茂様、業務部の相美恵子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、深く感謝いたしております。

昭和薬科大学においては平成7年度の物理化学研究室の卒業研究生で岡崎悟史君がメスバウアースペクトルの一部を測定してくれました。さらに当研究室の本田智香子講師と蛭沼利江子助手には全面的にご協力をいただきました。皆様方のご協力とお心づかいに感謝いたします。