

PNC TJ1639 97-001

鉄化学形態のメスバウアー分光に関する研究(IV)

(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
T	J1639 97-001	97.7.18

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

1997年3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)

1997年3月

鉄化学形態のメスバウアー分光分析に関する研究(IV)

遠藤和豊*

要旨

地下水は長期間にわたってベントナイトに接触すると化学反応を起こし、その化学組成を変化させる。そして、地下水は炭素鋼のオーバーパック表面に達すると炭素鋼を腐食させる。このときの地下水の化学組成は、炭素鋼の腐食に関わる条件を得るために重要である。このような地下水の化学組成や腐食生成物の正確な知見を得るために、さまざまな条件下での鉄-地下水-ベントナイトの化学的相互作用を評価するため、メスバウアー分光法を用いて検討した。

さらに、ベントナイト共存下におけるオーバーパック腐食生成物の存在形態を理解するために、ベントナイトクニゲルV1およびクニピアFを各種金属塩の水溶液に浸漬した場合の鉄化学種の変化をメスバイアー分光法で検討した。蒸留水、60°Cで7日間の浸漬実験をおこなった。用いた金属塩は硫酸銅、硫酸ニッケル、塩化コバルト、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、水酸化ナトリウムである。その結果、ベントナイト中の鉄の化学形態はクニピアFでは常磁性三価二成分、二価一成分、クニゲルV1では三価一成分、二価二成分に解析され、金属イオンを含む溶液では相対的に三価成分が多くなって観測された。

*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成果である。

契約番号080D0278

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

PROPRIETARY

PNC TJ1639 97-001

MARCH, 1997

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

Kazutoyo ENDO*

Abstract

Chemical states of iron in engineered barrier for geological disposal of waste were examined by means of Mossbauer spectroscopy. Bentonite Kunipia F and Kunigel V1 were immersed in distilled water containing 0.3M metal ions.

The metal salts used were copper(II) sulphate, nickel sulphate, cobalt(II) chloride, aluminum sulphate, calcium chloride, potassium chloride. The Mossbauer spectra indicated that two paramagnetic Fe(III)-species and one Fe(II)-species were found in Kunipia F and that a Fe(III)-species and two Fe(II)-species were found in Kunigel V1. In the immersion of Bentonite with inorganic salts, the relative area of Fe(II)-species were found to decrease.

* Work performed by Showa College of Pharmaceutical Science under contact with Power Research and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison System Waste Management Project

Isolation System Research Program

Noriaki Sasaki

**Laboratory of Physical Chemistry

目次

	頁
1 序論	----- 1
2 基礎事項	
2-1 ^{57}Fe のメスバウアー分光学	----- 3
2-2 鉄化合物の異性体シフト	----- 3
2-3 鉄の酸化状態	----- 3
2-4 鉄-配位子の共有結合性	----- 4
2-5 鉄原子から配位子への π 逆供与	----- 5
2-6 配位数による影響	----- 6
3 実験	
3-1 ベントナイトの蒸留水での浸漬	----- 8
3-2 鉄粉を用いた試料の調製	----- 8
3-3 天然地下条件下生成試料	----- 9
3-4 金属イオンを含む水溶液に懸濁する実験	----- 9
3-5 メスバウアー測定用試料の作製	----- 9
3-6 メスバウアー測定	----- 10
4 結果	
4-1 ベントナイト-水系	----- 11
4-2 ベントナイト-鉄粉末-水系	----- 11
4-3 天然地下条件下生成試料	----- 11
4-4 金属イオン(0.3M)の水溶液での浸漬	----- 12

5 考察

5 - 1 粘土鉱物中の鉄原子価の分析	----- 35
5 - 2 四極分裂と構造との関係	----- 36
5 - 3 メスバウアースペクトルからの鉄の化学状態の割合	----- 37
6 参考文献	----- 39
7 謝辞	----- 40

図の目次

頁

Fig. 1	クニゲルV 1 (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	-----	18
Fig. 2	クニピアF (b), 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	-----	19
Fig. 3	鉄粉(25g), Na_2SO_4 水溶液 250ml(SO_4^{2-} , 20,000 ppm) 試料 (Sample No.10); (a) と鉄粉(25g), 蒸留水 250ml (SO_4^{2-} , 20,000 ppm); (Sample No.21) (b) の メスバウアースペクトル	-----	21
Fig. 4	鉄粉(25g), クニピアF, Na_2SO_4 水溶液 250ml 試料の メスバウアースペクトル (Sample No.30); (a) と 鉄粉(25g), クニピアF, 人工海水250ml 試料 (Sample No.31) の メスバウアースペクトル	-----	22
Fig. 5	月布鉱山の坑道保鋼接触部周辺のベントナイトと酸化された試料の メスバウアースペクトル	-----	23
Fig. 6	純鉄とマグネタイトのメスバウアースペクトル	-----	25
Fig. 7	モンモリロナイトの構造	-----	26
Fig. 8	和光純薬ベントナイトを0.3M金属イオンに浸漬した試料の メスバウアースペクトル; a) 参照, b) NaCl , c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, d) CuCl_2	-----	27
Fig. 9	クニゲルV1を0.3M金属イオンに浸漬した試料のメスバウア ースペクトル; a) 参照, b) CaCl_2 , c) CoCl_2	-----	28
Fig. 10	クニゲルV1を0.3M金属イオンに浸漬した試料のメスバウア ースペクトル; d) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, e) KCl , f) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	-----	29

Fig. 11 クニピアFを0.3M金属イオンに浸漬した試料のメスバウアー

スペクトル； a) 参照, b) CaCl_2 , c) CoCl_2 , d) CuSO_4 ----- 30

Fig. 12 クニピアFを0.3M金属イオンに浸漬した試料のメスバウアー

スペクトル； e) NaCl , f) KCl , g) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ----- 31

表の目次

	頁
Table 1 鉄粉中の不純物の分析結果と鉄粉表面積の測定結果	----- 14
Table 2 人工海水（A S T M規格）の化学組成	----- 14
Table 3 ベントナイトの鉱物組成	----- 15
Table 4 試験前後における溶液の化学組成の分析値(I)	----- 16
Table 5 試験前後における溶液の化学組成の分析値(II)	----- 17
Table 6 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	----- 20
Table 7 月布鉱山支保接触部のベントナイト	----- 24
Table 8 ベントナイト（和光純薬）を金属イオン(0.3M)を含む水溶液で 室温で一週間攪拌して浸漬した試料の鉄の状態	----- 32
Table 9 クニゲルV1を金属イオン(0.3M)を含む水溶液で室温で 一週間攪拌して浸漬した試料の鉄の状態	----- 33
Table 10 クニピアFを金属イオン(0.3M)を含む水溶液で室温で 一週間攪拌して浸漬した試料の鉄の状態	----- 34

1. 序論

高レベル廃棄物の地層処分は多重バリアシステムによる放射性核種の安全管理が提案されている。原子力施設から環境中に放出される放射性物質の影響評価とともに高レベル放射性廃棄物の安全処理は、長期間にわたって我々の環境や人間の健康をおよぼさないようにすることが第一の課題である。地層処分の安全性確保の考え方は十分な信頼性を有する適切な手段をもって人間環境から離れた安定な地中に埋設することにより、人間の制度的管理を条件とせずに、処分した固化体およびその中の放射性核種が人間とその環境に影響を与えないようにすることである。

地中に埋設される放射性廃棄物は、人工バリアのガラス固化体とともに炭素鋼の容器に保存される。ガラス固化体は、放射線に強く、化学的に不活性で地下水に溶けにくく、放射性核種をガラスの成分の一部として固定して、安定に閉じ込めておく役割をしている。

天然バリア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、ガラス固化体からなる。高レベル廃棄物を人工バリア中に安全に保管するためにはこれまでに多方面から精力的に研究が行なわれている。長期にわたって安定な地質環境を設置するために、
1) 地下水の接触の抑制、2) 放射性核種の溶出、移動のないことなどがあげられている。
人工バリアの一つである緩衝材としては、耐水性と化学的安定性の優れた天然のベントナイトが第一候補にあげられている。人工バリアのオーバーパックの材料としては、耐食性、耐圧、制作性、還元環境維持などの観点から炭素鋼が有力候補としてさまざまな性能試験が行なわれている。オーバーパック中では放射性廃棄物の放射能が十分減衰して固化体から放射性物質の放射壊変による発熱や放射線が周囲に与える影響を考慮する必要が無くなるまで安定に閉じ込めて保存することを目的としており、これまでの基礎研究から1000年間の腐食量約30mm、腐食しろ50mmとし、深度1000mの地圧に対して耐圧強度として、300mmの肉厚が必要と提案されている。また、炭素鋼の腐食に伴う水素の発生を回避し、より寿命を長くするために、チタンや銅のオーバーパック材料の研究開発が進められてい

る。

緩衝材については、地下水に対する化学的緩衝性、熱伝導性、オーバーパック支持耐力などが要求されているが、低透水性、高吸着性などの性質もあわせ持つベントナイトが実質的の材料として基礎研究が行なわれている。地層処分で想定されるさまざまな現象のうち、地下水の影響での緩衝材の化学状態の変化を検討する。その中でもとくに地下水との接触で緩衝材であるベントナイトに含まれる鉄の化学状態に注目する。

本研究ではオーバーパックや緩衝材の中の鉄化学形態について、水を介したときの変化に関する基礎データを得て、人工バリアでの鉄とそれをとりまく化学的環境との関連を明らかにすることを目的とする。地下水と緩衝材であるベントナイトの反応、とくに地下水とベントナイト中の金属イオンとの反応、さらにそれにひき続いて起こることが予想されるベントナイト中の鉄の化学状態の変化に関する基礎研究をおこなった。ベントナイトとしては、クニゲルV1とそれを精製したクニピアF、さらに比較のために市販のベントナイト（和光純薬）を種々の金属イオンを含む水溶液に懸濁させ、ベントナイト中に含まれる鉄の化学状態の変化をメスバウア一分光法を用いて検討した。化学的緩衝性を有し、それ自身層間でイオン交換反応をおこすベントナイトが共存する系では腐食生成物だけでなく、ベントナイト自身の性質の変化するため不明な点が多い。

オーバーパックの候補材料の一つとして炭素鋼が挙げられている。地下水は長期間にわたってベントナイトに接触すると化学反応を起こし、その化学組成を変化させる。そして、地下水は炭素鋼のオーバーパック表面に達すると炭素鋼を腐食させる。このときの地下水の化学組成は、炭素鋼の腐食に関わる条件を得るために重要である。このような地下水の化学組成や腐食生成物の正確な知見を得るために、さまざまな条件下での鉄-地下水-ベントナイトの化学的相互作用を評価するためのモデル開発が必要とされている。

2 基礎事項

2-1 ^{57}Fe のメスバウラーの分光学

メスバウラー核種のうちで最も研究例の多い核種は ^{57}Fe である。これはその特性が実験上好都合であること。鉄が現実に多くの化合物をつくり化学の研究に重要な元素であり、また材料科学や生物化学など化学の周辺領域においてもいろいろ重要な役割をもっているからであろう。 γ 線源物質としては、ステンレススチール、クロム、銅、パラジウム、白金などが用いられてきたので、文献の異性体シフトの値を相互に比較する際には、シフトが実際の線源物質を基準としているか、または他の標準吸収体（ステンレススチロール、ニトロプルシドナトリウム、鉄など）を基準として示されているかを明示する必要がある。本実験では純鉄基準を用いている。

2-2 鉄化合物の異性体シフト：

異性体シフトに反映されるのは鉄の原子核位置での全電子密度 $|\Psi(0)|^2$ であるが、この電子密度はいろいろの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) 鉄一配位子間の結合の共有結合性、(3) 鉄からの配位子への逆供与結合、(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をもとにして研究することができる。

2-3 鉄原子の酸化状態：

鉄化合物の酸化状態の研究には従来磁化率の測定があった。しかしこの方法では常磁性不純物の存在はほとんどその結果を無意味にし、また鉄原子が2種の酸化状態に分布するときは解析が困難になる。その点メスバウラー分光学的方法ではスペクトル的に各成分の酸化状態を示すので極めて好都合である。鉄は $\text{Fe}(0)$, $\text{Fe}(\text{I})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{IV})$, および $\text{Fe}(\text{VI})$ 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同一ではなく、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、酸化数は大ざっぱに

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であるというよ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電子に対する遮蔽効果も変わり、たとえば3d電子が多くなるほどs電子は核から遠去けられてしまう。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 $|\Psi(0)|^2$ の寄与するのはs電子であるから、結局 $|\Psi(0)|^2$ 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 $|\Psi(0)|^2$ が減少すれば、異性体シフト δ は増大する。それゆえ、一般に鉄の酸化数の低いほど異草体シフトは正の方向に大きくなる (Fe(0) すなわち金属鉄の場合や、イオン結合的でない鉄化合物ではこの傾向からはずれる)。酸化状態のうちで、最もなじみ深いものはFe(II) および Fe(III)のいわゆるイオン結晶性の塩類であろう。一般にイオン結合的なFe(II)化合物は Fe(III)化合物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 $|\Psi(0)|^2$ が低下するのが原因である。

2-4 鉄一配位子間の共有結合性

イオン結合的な鉄化合物においても、配位子から鉄原子上に全く電子の流入供与がないということは実際上考えにくい。正四面体状あるいは正八面体状に鉄原子を取り込んだ配位子は、鉄原子の混成軌道 s p³, s d³あるいはs p³d²を通じていくらかの電子を供与すると考えれば、鉄原子のs軌道 (4s軌道) にいくらかの電子が入ってくる。そうすると $|\Psi(0)|^2$ は増加し異性体シフトは減少されると予想される。この場合、平行してp軌道やd軌道も多少とも用いられ、これらの軌道にも配位子から電子が入る結果、増加した鉄の4s軌道内の電子による $|\Psi(0)|^2$ の増加は一部しゃへい効果によって打ち消されるかもしれない。しかしイオン結合性の強い化合物では、鉄原子の3d軌道にはあま

り配位子の電子の流入は多くないと考えられ、結局4s電子の増加のわずかな影響がシフトの方向をきめると説明される。このような考えによって $|\Psi(0)|^2$ をいろいろの酸化状態の鉄について計算し、フッ素化合物などでは4s軌道への電子の供与が事実上ゼロであるとして実測の異性体シフトの値を計算値に規格化すとされている。共有結合性が大きい配位子になると、配位子の電子雲がかなり鉄原子上にまで変形して張り出してくるということに相当するので、3d軌道への供与も増加すると考えねばならない。そのような場合には新しく遮蔽効果も見積もる必要が出てくる。その例として鉄酸カリウム K_2FeO_4 のメスバウアースペクトルはシングルピークであることから正四面体型配置をとると考えられる。一方、異性体シフトの値は、Fe(VI)に相当する $3d^2$ の計算値よりもかなり大きい。この理由は次のように考えると説明できる。正四面体型配置に用いられる混成軌道としては、 sp^3 混成軌道のほかに sd^3 混成がある。このためのd軌道としては $3d_{xy}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{zx}$ の3軌道が用いられる。もともとFe (VI) がもっていた $3d^2$ 電子は $3d_{x^2-y^2}$ または $3dz^2$ 軌道にとどまっていて、 $3d_{xy}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{zx}$ 軌道は4s軌道と同様に酸素からの電子対がある程度鉄原子の方に供与される。sとdの利用された方の比率にもよるが、この場合、s軌道への供与による $|\Psi(0)|^2$ の増加よりも、d軌道に供与されるためのしやへい効果による $|\Psi(0)|^2$ の減少の方が大きくなっているため、 K_2FeO_4 の異性体シフトは $3d^2$ の電子配置についての計算値よりも増していると考えられる。

2-5 鉄原子から配位子への π 逆供与

鉄原子と配位子の間の結合が一重結合だけでなく、鉄原子から配位子の方に電子が供与されて二重結合を生じる場合がある。普通は配位子の電子対が電子に供与されて配位化合物あるいは配位結合を生じるのであるから、それに対してこのような金属原子の電子が配位子の方に供与される形の結合を逆供与とよぶが、この結合により異性体シフトの値は大きく変わる。たとえ同じFe(II) およびFe(III)の酸化状態でも、黄血塩や赤血塩では著しく低い異性体シフトを示す。これは核の位置の電子密度が大きく増加していることを意味している。配位子の CN^- イオンには π 軌道があり、この軌道に鉄の3d電子が

入し、したがって鉄のs電子に対するしやへい効果が減少したために $|\Psi(0)|^2$ が増大したと説明される。このような中心からの電子が配位子に π 結合をつくって供与される現象は π 逆供与とよばれる。シアノイオンが配位した場合を考えてみよう。分子軌道法的には、 CN^- の結合性d軌道に対し反結合性 π 軌道が空いていて、この反結合 π 軌道のエネルギーがあまり高くなれば、鉄の3d軌道のうちこの反結合 π 軌道と重なり合える3d軌道から鉄の3d電子が CN^- 配位子上にひろがっていくと説明される。例えば、いわゆる共有結合 Fe(II) 化合物に属するものでも、 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$ では異性体シフトはかなりひろい範囲にわたって変化している。これは NO_2^- 配位子では、共鳴効果が考えられるが、3d電子の配位子への逆供与の程度が CN^- よりも少ないためと考えられる。その原因の一つは、 CN^- イオンには2方向のd軌道があるが、 NO_2^- には1方向のd軌道のみが3d軌道と重なり合うだけのためであろう。 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は形式的に $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_5^- \text{NO}^+]^2^-$ もしくは $[\text{Fe}^{4+}(\text{CN})_5 \text{NO}^-]^{2-}$ と記されるほどに、配位子のNOは鉄からの電子を受取りやすい。したがって、鉄原子には3d電子の密度がかなり低くなり、Fe(VI) の異性体シフトに近い値になると考えられる。このように詳しく考察してゆくと、もはや単純に酸化状態を整数で表わすことはあまり意味がなくなってくることがわかる。原子価として用いられていた原子の化学結合の目安をあらはす概念も、現在では詳細な電子状態の検討ができるようになった結果、化学結合の電子論的な記述にその役目が変わってきているのである。

2-6 配位数による影響

結合する配位子が同様のものであり、結合の性質たとえばイオン性の程度が同程度であれば sp^3 または s d^3 の混成軌道と $\text{s p}^3\text{d}^2$ の混成軌道では、s軌道の関与する割合が異なり、前者の方が後者より大きい（後者が $1/6$ とすれば前者は $1/4$ である）。したがって他の条件が同じであれば、鉄原子核位置の電子密度は前者の方が大きくなり異性体シフトは小さくなる。正八面体混成軌道には $\text{s p}^3\text{d}^2$ 混成型が用いられるので、結局正四面体型4配

位 (sp^3 または $s d^3$ 混成) に比べて異性体シフトが小さくなると考えられる。イットリア
ウム・ザクロ石中の鉄原子には正四面体状に酸素原子で囲まれたものと、正八面体状に
酸素原子により囲まれたものの2種類があるが、この両者では実際にスペクトルは異なる
位置に現われる。このような相違は他の例にも認められている。他の条件が似ている
場合のわずかなシフトの差から配位数の相違について情報が得られ、岩石、鉱物、ある
いは土壌中の鉄の周囲の様子を研究する場合などに役立っている。

3 実験

3-1 ベントナイトの蒸留水での浸漬

本研究に用いたベントナイトは、クニゲルV1、クニピアF、ベントナイトの三種類である。前の二つは動力炉、核燃料事業団、地層処分開発研究室の吉川氏より提供された。和光純薬ベントナイトは比較のために用いた。それぞれの三種類のベントナイトの化学組成については、表2に示してある。この中で鉄は1.78-1.91%程度含まれていることが報告されている。これらの分析値は試料を溶解して鉄濃度を原子吸光度法により分析したものである。しかし、固体中の化学形は不明である。本実験での浸漬実験は次のように行った。各々ベントナイト約2.0gを精秤し、ビーカー(300ml)を加えて室温で浸漬した。金属イオンを含まない蒸留水に浸漬する実験では反応を速めるため60°Cで28日間行った。

3-2 鉄粉を用いた試料の調製

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。使用した鉄粉中の不純物の分析結果とBET法による鉄粉表面積の測定結果を表1に示す。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では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($O_2 < 1\text{ppm}$)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。以下の試料の作成は、上記グローブボックスを用いて室温で行った。

試料. No.10 Na_2SO_4 水溶液 250ml (SO_4^{2-} , 20,000 ppm) + 鉄粉 (25g).

No.21 蒸留水250ml + 鉄粉 (25g) + クニピアF (25g).

No.30 Na_2SO_4 水溶液 250 ml + 鉄粉 (25g) + クニピアF (25g).

No.31 人工海水250 ml, 鉄粉 (25g) + クニピアF (25g).

これらの試料 (No.10, 21, 30, 31)は、いずれも大気下、室温下で作成、浸漬しました。また、浸漬期間は、平成8年8月2日～平成9年1月16日の167日間とした。

3-3 天然地下条件下生成試料

月布鉱山の坑道支保鋼周辺の変色したベントナイトを採取し霧囲気制御ボックス内にて保存した試料のうち、支保鋼接触部の周辺部分（やや緑色）の試料とこれが酸化されて赤くなっている試料を測定した。

3-4 金属イオンを含む水溶液に懸濁する実験

金属イオンを含む水溶液に懸濁する実験は次のように行った。本実験に用いた試薬の金属塩は硫酸銅、硝酸ニッケル、塩化コバルト、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、水酸化ナトリウムである。これらは、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (国産化学株式会社製、試薬特級), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬株式会社製、試薬特級), CoCl_2 (和光純薬株式会社製、試薬一級), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬株式会社製、試薬特級)、 CaCl_2 (和光純薬株式会社製、試薬特級)、 KCl (和光純薬株式会社製、試薬特級)、 NaOH (国産化学株式会社一級)である。具体的な懸濁液の製法について、 NaCl の場合について記述する。 NaCl を3g精秤し、300mlのビーカーに移し、蒸留水300mlを加えて溶かし、この溶液をクニゲルV1 2.0 gに注ぎ懸濁させた。この場合の水溶液の金属イオンの濃度はすべて0.3Mとした。浸漬は室温で7日間行った。浸漬後、東洋アドバンティクNO.2濾紙で吸引濾過により水を分離した。分離した懸濁物は P_2O_5 乾燥剤の入ったデシケーター中で減圧にして約一週間保存して脱水し、乾燥した。

3-5 メスカラ-測定用試料の作製

ポリエチレン製の袋にポリシラーで各々の試料を $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ の大きさに封入し測定した。試料一個につきの重さは約0.2～0.25 gである。

3 - 6 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は昭和薬科大学RI測定室で行い、ガラスと共にしない試料のみ室温、低温(80K)で測定し、それ以外の試料に関しては室温で測定を行った。線源はNEN社製⁵⁷Co(Rhマトリックス)、放射能強度370MBqを用い、14.4KeVメスバウアーゲン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(OPTEC5500)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。ドップラー速度の校正には純鉄箔を用いた。メスバウアースペクトルは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求めた。

4 結果

4-1 ベントナイト-水系

ベントナイトクニゲルV 1, クニピアFの蒸留水に浸漬した試料のメスバウアースペクトルをFigs.7, 8, その解析データをTable 3に示す。Table 3から明らかなように浸漬によりいずれも鉄(III)成分が大きくなっている。面積強度の比較からクニゲルV 1ではQSの大きいFe(II)成分 ($IS=1.28 \text{ mm/s}$, $QS=2.49 \text{ mm/s}$) のが減少し, Fe(III)成分が増加している。クニピアFではFe(II)は一成分, Fe(III)が二成分に解析され, QSの小さい方が酸化により減少している。これは鉄の絶対量に基づいた比較でなく、相対面積を比較しているので厳密なことは言えない。しかし、このFe(III)化学種が選択的に溶出してしたか、あるいはスペクトルの解析法で別の選択があることを示唆している。

4-2 ベントナイト-鉄粉末-水系

試料 No.10 Na_2SO_4 水溶液 250ml (SO_4^{2-} , 20,000 ppm) + 鉄粉 (25g) . 鉄由来の磁気成分のみが観測された(Fig.3).

No.21 蒸留水250ml+鉄粉 (25g) + クニピアF (25g) . 鉄粉由来の磁気成分が観測された(Fig.3).

No.30 Na_2SO_4 水溶液 250 ml + 鉄粉 (25g) + クニピアF (25g) . 鉄粉に由来する磁気成分、常磁性Fe(II) ($IS=0.8 \text{ mm/s}$, $QS=1.60 \text{ mm/s}$, $\Gamma=0.63 \text{ mm/s}$) およびスペクトルの両側に痕跡ではあるがマグネタイトの成分（相対面積強度 5.6%）が観測された(Fig.4).

No.31 人工海水250 ml, 鉄粉 (25g) + クニピアF (25g) では鉄粉に由来する磁気成分は観測されず、78.6%は高スピンFe(III)に酸化され、残りは高スピンFe(II)に酸化されている(Fig.4).

4-3 天然地下条件下生成試料

月布鉱山の坑道支保鋼周辺の変色したベントナイトを採取し霧囲気制御ボックス内にて保存した試料のうち、支保鋼接触部の周辺部分（やや緑色）の試料とこれが酸化され

4 結果

4-1 ベントナイト-水系

ベントナイトクニゲルV1, クニピアFの蒸留水に浸漬した試料のメスバウアースペクトルをFigs.7, 8, その解析データをTable 3に示す。Table 3から明らかなように浸漬によりいずれも鉄(III)成分が大きくなっている。面積強度の比較からクニゲルV1ではQSの大きいFe(II)成分 ($IS=1.28 \text{ mm/s}$, $QS=2.49 \text{ mm/s}$) のが減少し, Fe(III)成分が増加している。クニピアFではFe(II)は一成分, Fe(III)が二成分に解析され, QSの小さい方が酸化により減少している。これは鉄の絶対量に基づいた比較でなく、相対面積を比較しているので厳密なことは言えない。しかし、このFe(III)化学種が選択的に溶出してしたか、あるいはスペクトルの解析法で別の選択があることを示唆している。

4-2 ベントナイト-鉄粉末-水系

試料 No.10 Na_2SO_4 水溶液 250ml (SO_4^{2-} , 20,000 ppm) + 鉄粉 (25g) . 鉄由来の磁気成分のみが観測された(Fig.3).

No.21 蒸留水250ml+鉄粉 (25g) + クニピアF (25g) . 鉄粉由来の磁気成分が観測された(Fig.3).

No.30 Na_2SO_4 水溶液 250 ml + 鉄粉 (25g) + クニピアF (25g) . 鉄粉に由来する磁気成分、常磁性Fe(II) ($IS=0.8 \text{ mm/s}$, $QS=1.60 \text{ mm/s}$, $\Gamma=0.63 \text{ mm/s}$) およびスペクトルの両側に痕跡ではあるがマグネタイトの成分 (相対面積強度 5.6%) が観測された(Fig.4).

No.31 人工海水250 ml, 鉄粉 (25g) + クニピアF (25g) では鉄粉に由来する磁気成分は観測されず、78.6%は高スピンFe(III)に酸化され、残りは高スピンFe(II)に酸化されている(Fig.4).

4-3 天然地下条件下生成試料

月布鉱山の坑道支保鋼周辺の変色したベントナイトを採取し雰囲気制御ボックス内にて保存した試料のうち、支保鋼接触部の周辺部分（やや緑色）の試料とこれが酸化され

て赤くなっている試料を測定した。やや緑色試料のスペクトルをFig. 5の上に、酸化された試料のスペクトルを下に示す。Fig. 1の(a)に示すクニゲルV1のスペクトルと比較すると基本的には同じではあるが二価三成分と三価一成分で解析された。強度比ではクニゲルV1の三価は61.3%、月布鉱山のやや緑色試料では37.9%で後者の方が還元状態にあることが確認された。なお、酸化された試料のスペクトルはフィッティングがまだ十分ではないがすべて三価になっていることが示された。

4-4 金属イオン(0.3M)の水溶液での浸漬

金属イオン(0.3M)の水溶液中に室温で一週間、和光純薬ベントナイトを浸漬した。ブッフナーロートで減圧ろ過後、五酸化りんデシケーター中で減圧一週間乾燥させた。メノー乳鉢で粉碎した後、試料約300mgをポリエチレン袋に入れ、二重封入してメスバウアースペクトルを測定した。メスバウアースペクトルはピーク強度の等しい二価2成分、三価2成分に解析された。このうち、二価鉄の大き四極分裂(I.S.=1.99 mm/s, Q.S.=4.95 mm/s)を示す化学種は NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 を含む溶液で浸漬した場合、いづれの試料中にも存在している。水と NaCl 含む溶液で浸漬した試料のスペクトルでは三価鉄はそれぞれ50.53%, 51.71%で $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 の場合にはそれぞれ39.65, 67.86%である。アルミニウムは三価であり、ベントナイトの層間に存在して交換し易い三価鉄が溶出したことが推定できる。

このことは、クニゲルV1の場合にもあてはまる。クニゲルV1では Fe(III) 一成分、 Fe(II) 二成分に解析され、水、 CaCl_2 , CoCl_2 , KCl , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ で浸漬した場合には Fe(III) の面積は58.38%, 59.96%, 63.24%, 60.73%, 64.56%であるが、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$ で浸漬した試料のスペクトルでは Fe(III) の相対面積強度が87.01%であり、この場合には三価鉄がほとんど残っている。 Fe(II) の成分のうち、QSの大きい成分は水、 CaCl_2 , KCl ではあまり異ならないが、 CoCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ では相対的に小さく、とくに $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の場合には著しく少なくなっている。

クニピアFでは Fe(III) の相対面積強度は水、 NaOH , KCl , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ では73.73%, 74.12%

72.78%, 76.94%でこれらはあまり大きくは変わっていない。一方、 CaCl_2 と CoCl_2 ではそれぞれ68.35%, 66.69%で水の場合より少し少なくなってる。 CuSO_4 の場合にはFe(III)が96.68%ときわだって多くなっている。

Table 1 鉄粉中の不純物の分析結果と鉄粉表面積の測定結果

	分析値および測定値	分析法
炭素	0.017wt%	ガスクロマトグラフィー
窒素	0.005wt%	ガスクロマトグラフィー
酸素	0.263wt%	ガスクロマトグラフィー
クロム	0.001wt%	ICP-AES
ニッケル	<0.001wt%	ICP-AES
モリブデン	<0.001wt%	ICP-AES
鉄粉の表面積	2250.7cm ² /g	BET法

Table 2 人工海水 (ASTM規格) の化学組成

成分	濃度(ppm)
Cl ⁻	19,900
SO ₄ ²⁻	2,768
HCO ₃ ⁻	144
F ⁻	1.4
Br ⁻	69
BO ₃ ³⁻	26
Na ⁺	11,028
K ⁺	397
Ca ²⁺	418
Mg ²⁺	1,328
Sr ²⁺	61
pH	8

Table 3 ベントナイトの鉱物組成

成分	アメリカ産 及びカナダ産	山形産	クニゲルV 1	クニピア F
SiO ₂	53.90~69.70	58.79	69.9	61.3
Al ₂ O ₃	11.84~26.58	14.27	14.4	21.9
Fe ₂ O ₃ /FeO	0.90~3.72	2.99	1.91/0.47	1.78/0.27
CaO	0.23~2.90	0.70	1.87	0.51
MgO	1.01~3.61	1.28	1.86	3.27
Na ₂ O	0.66~4.33	3.42	2.70	3.42
K ₂ O	0.14~2.34	0.76	0.30	0.10
その他	3.92~11.91	17.06	3.21	0.98

データは重量%

Table 4 試験前後における溶液の化学組成の分析値 (I) (単位: ppm)

分析成分	試験前蒸留水	鉄-蒸留水- ベントナイト系 限外ろ過後	鉄-蒸留水- ベントナイト系 限外ろ過後 1NHCl 10倍希釀後
B	<0.2	2.1	1.5
N a	0.9	464	48.7
M g	<0.1	0.2	<0.1
A l	<0.2	<0.2	1.2
S i	<0.2	32.5	5.3
K	8.3	14.1	3.1
C a	<0.2	0.9	0.3
F e	<0.2	<0.2	0.2
S r	<0.005	0.048	<0.014
F ⁻	<0.1	4.4	1.0
C l ⁻	<8.8	72.3	分析不能
B r ⁻	<0.4	<0.4	14.4
N O ₃ ⁻	<0.4	4.4	1.3
S O ₄ ²⁻	<0.4	515	52.9
全炭酸	<3	215	分析不能

Table 5 試験前後における溶液の化学組成の分析値 (II) (単位: ppm)

分析成分	試験前人工海水	鉄-人工海水-ベントナイト系 限外ろ過後
B	4.6	2.1
N a	12300	14100
M g	1330	418
A l	<0.2	1.0
S i	0.3	2.3
K	398	315
C a	394	397
F e	<0.2	2.0
S r	55.8	36.5
F ⁻	1.5	1.0
C l ⁻	21500	分析不能
B r ⁻	13.9	22.1
N O ₃ ⁻	<0.4	<0.4
S O ₄ ²⁻	2800	3220
全炭酸	79	分析不能

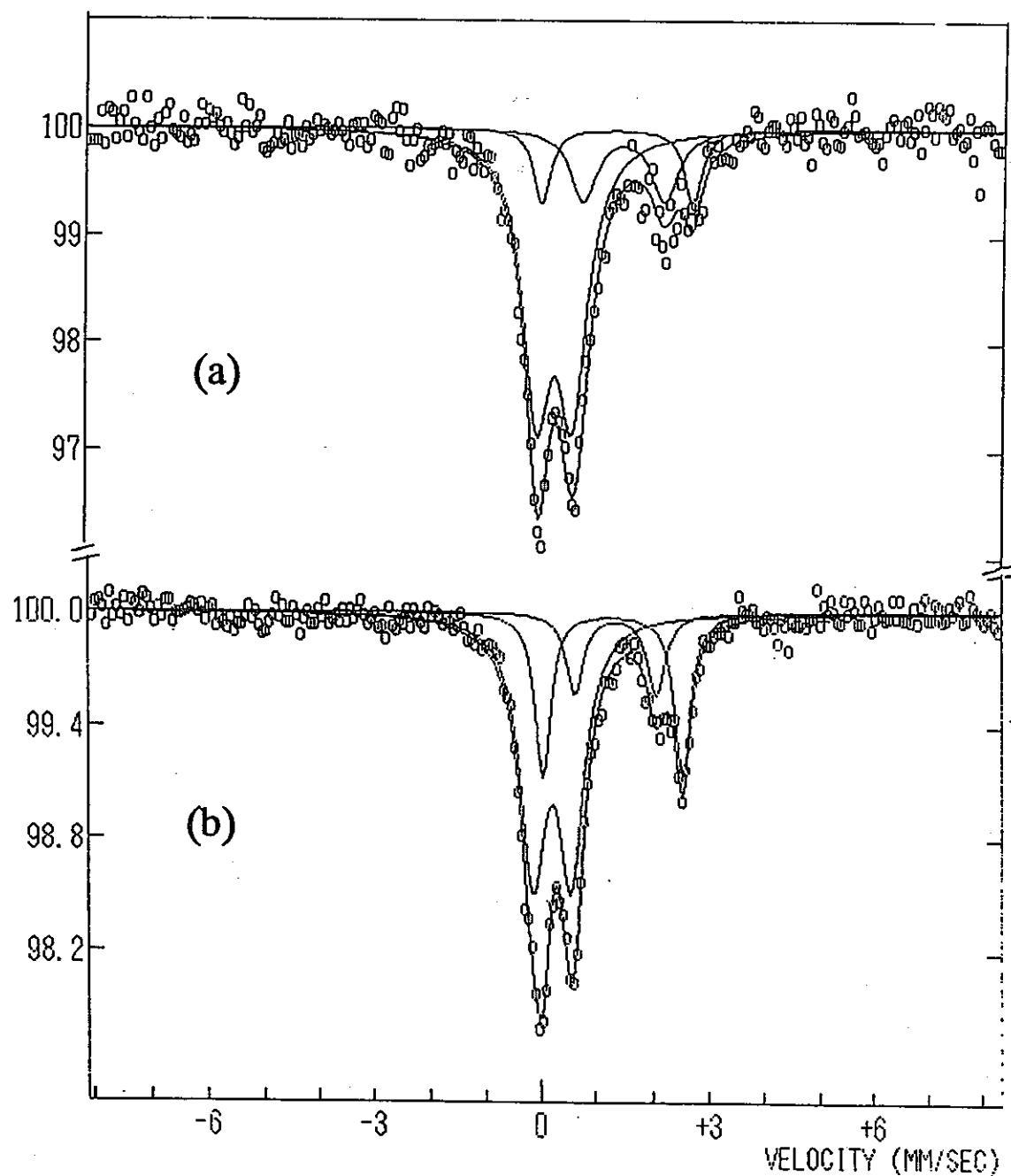


Fig. 1 クニゲルV1(a)、およびこれを60°Cで28日間浸漬した試料(b)の
メスバウアースペクトル

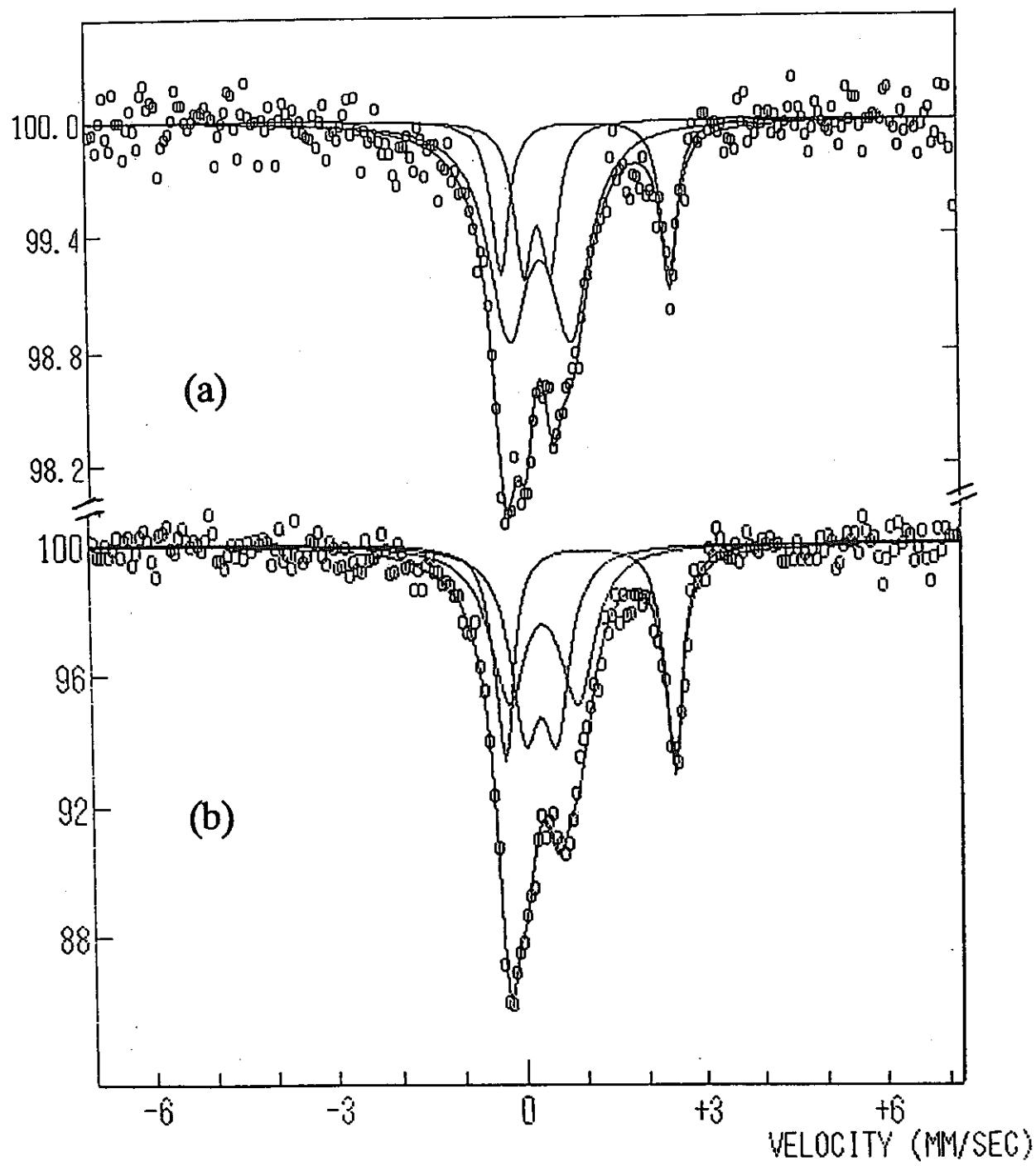


Fig. 2 クニピア F(b)、およびこれを60°Cで28日間浸漬した試料(a)の
メスバウアースペクトル

Table 6 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, ²	Fe(II)	0.31	0.61	0.36	6.0	-

For comparison, pyrite was measured.

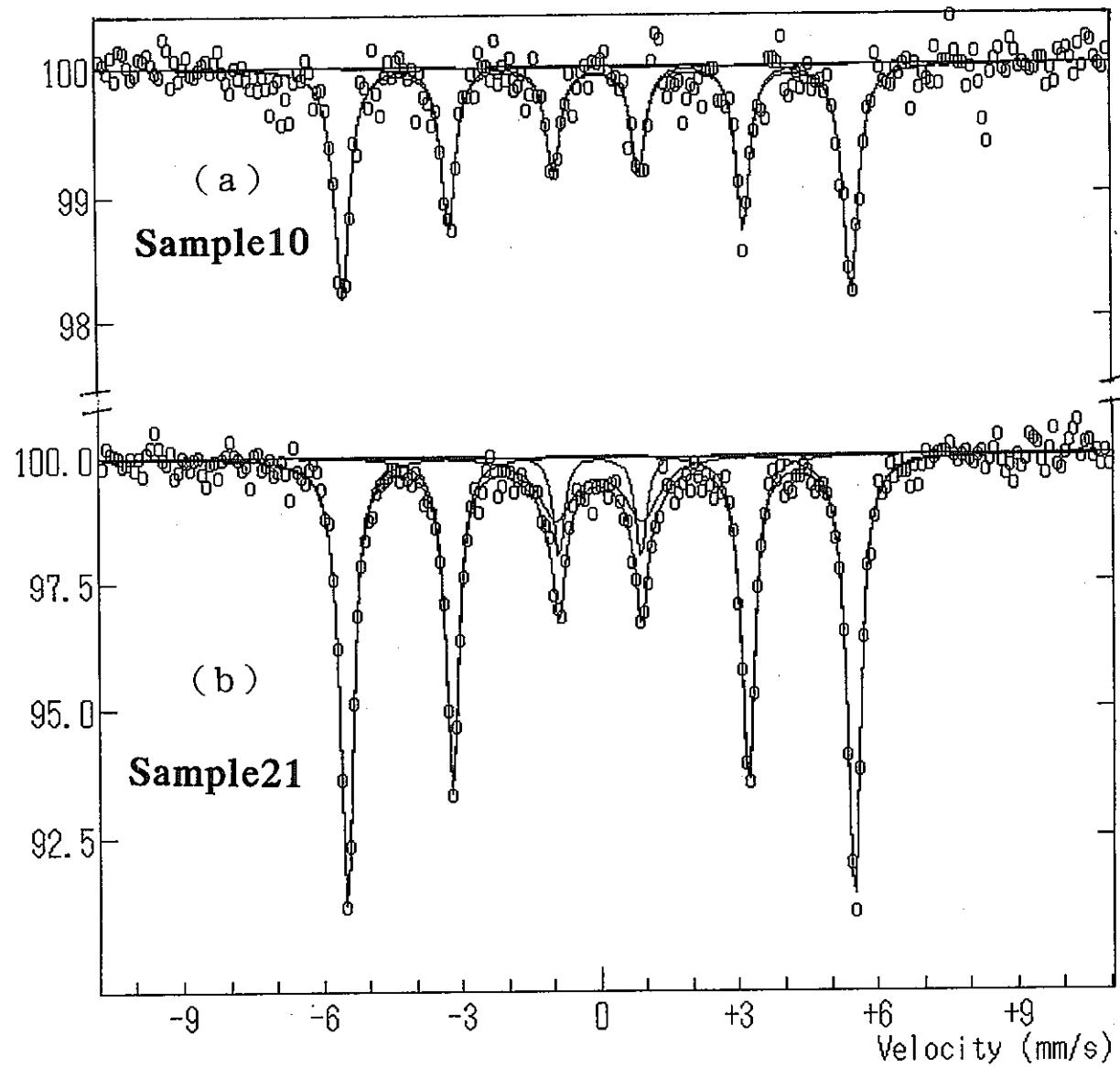


Fig. 3 鉄粉(25g), Na_2SO_4 水溶液 250ml(SO_4^{2-} , 20,000 ppm) 試料 (Sample No.10);
 (a) と鉄粉(25g), 蒸留水 250ml (SO_4^{2-} , 20,000 ppm); (Sample No.21) (b)
 のメスバウアースペクトル

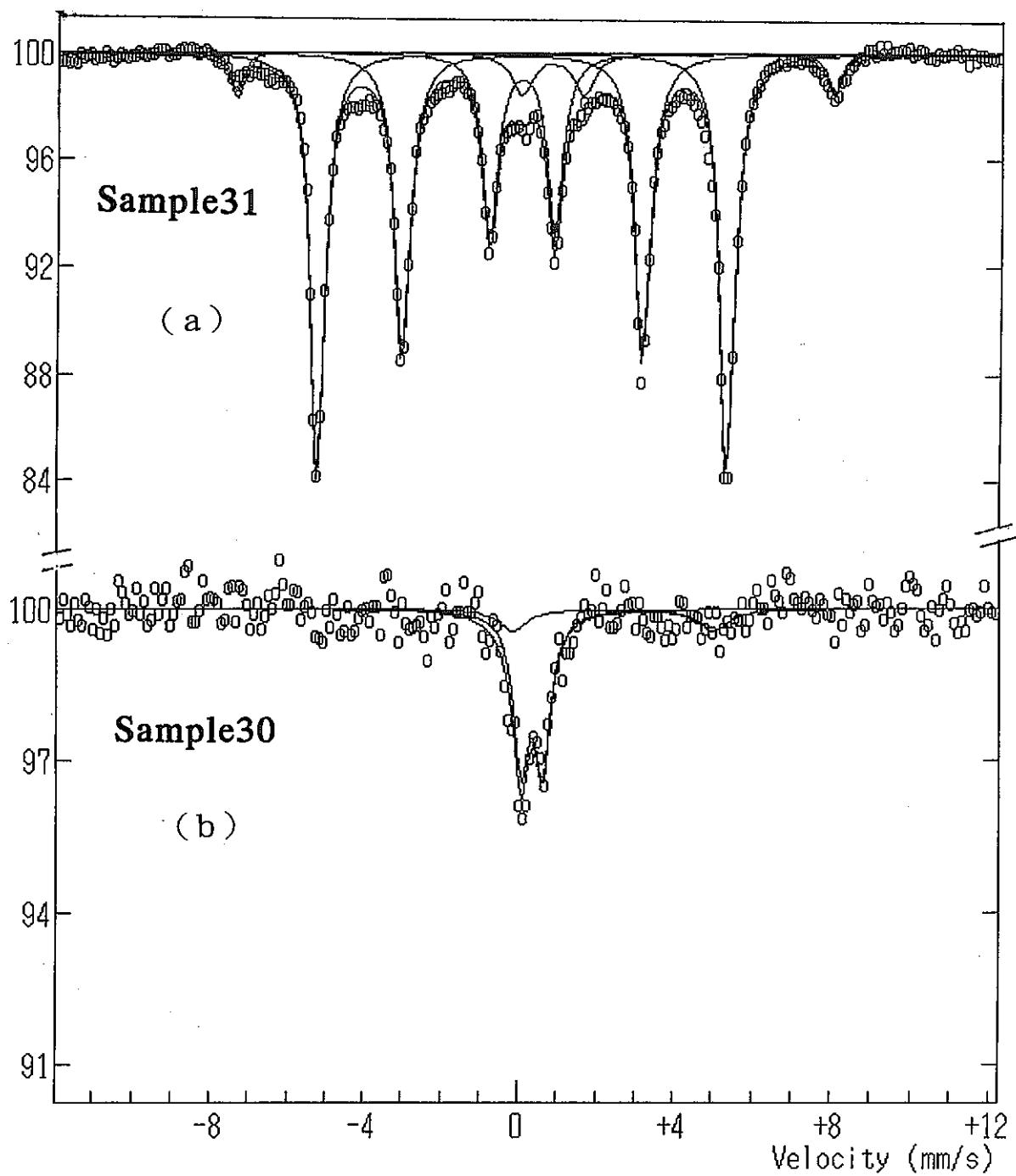


Fig. 4 鉄粉(25g), クニピアF, Na_2SO_4 水溶液 250ml 試料のメスバウアースペクトル(Sample No.30) (a) と鉄粉(25g), クニピアF, 人工海水250ml 試料 (Sample No.31) (b) のメスバウアースペクトル

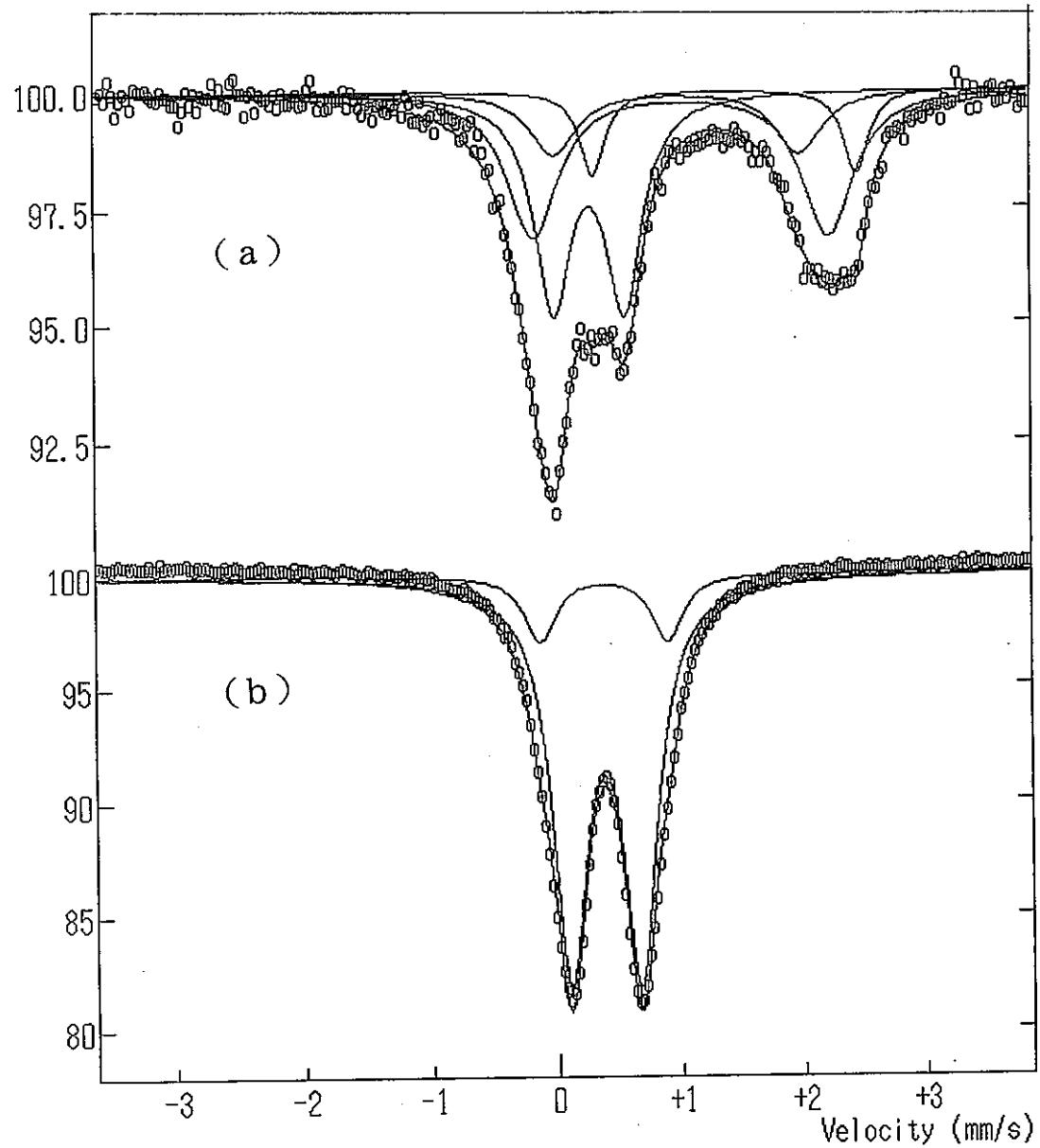


Fig. 5 月布鉱山支保鋼接触部の周辺部分（やや緑色）の試料（a）と
酸化されて赤くなっている試料（b）のスパウアースペクトル。

Table 7 月布鉱山支保鉱山接触部のベントナイト

		IS(mm/s)	QS(mm/s)	Γ (mm/s)	ε (%)	Area(%)
やや緑色	Fe(III)	0.33	0.59	0.37	4.5	37.9
	Fe(II)	1.10	2.47	0.51	3.1	37.1
	Fe(II)	1.07	2.06	0.47	1.3	14.7
	Fe(II)	1.47	2.21	0.25	1.8	10.2
酸化された 試料	Fe(III)	0.38	0.57	0.34	16.8	86.2
	Fe(III)	0.39	1.04	0.31	3.0	13.8

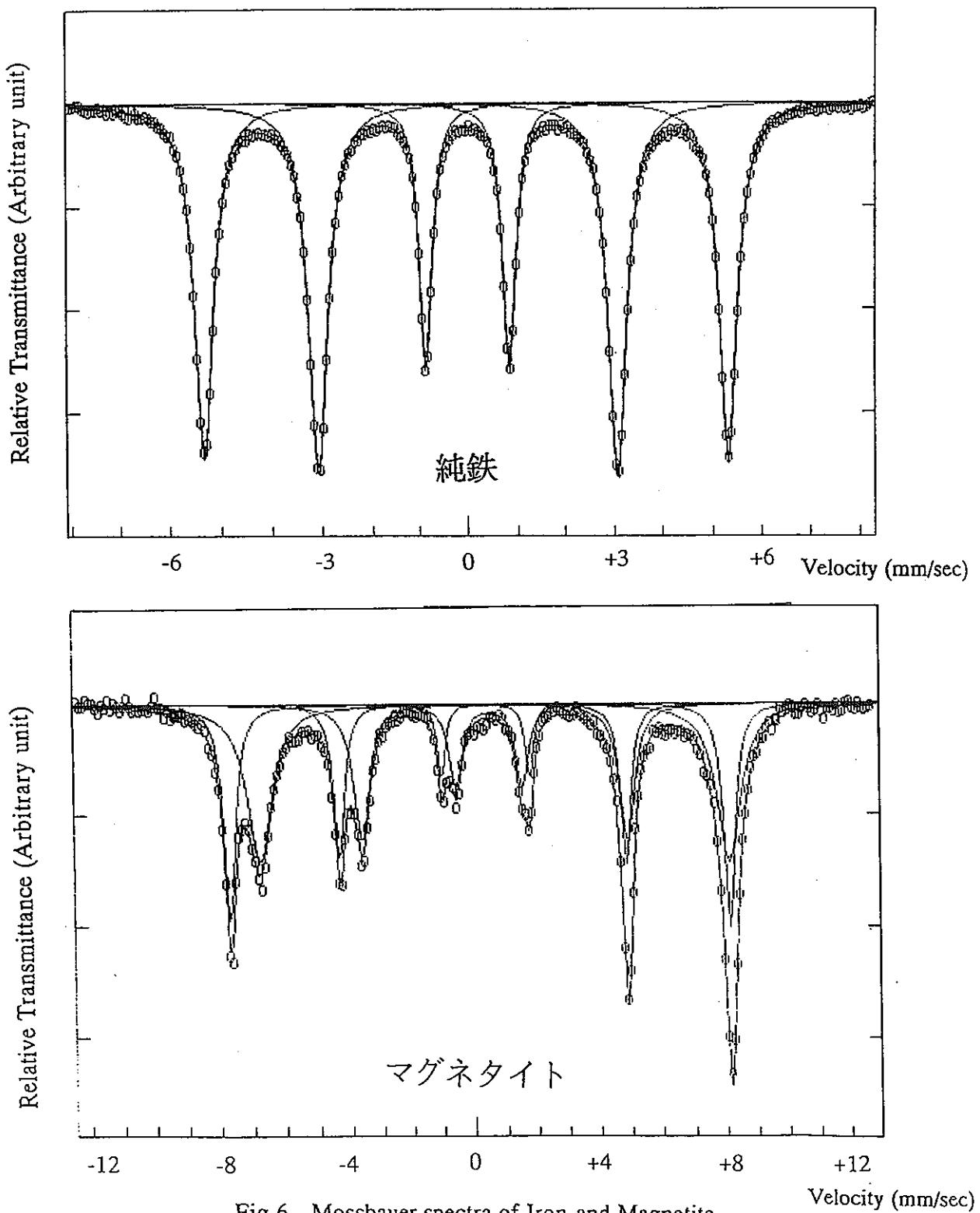
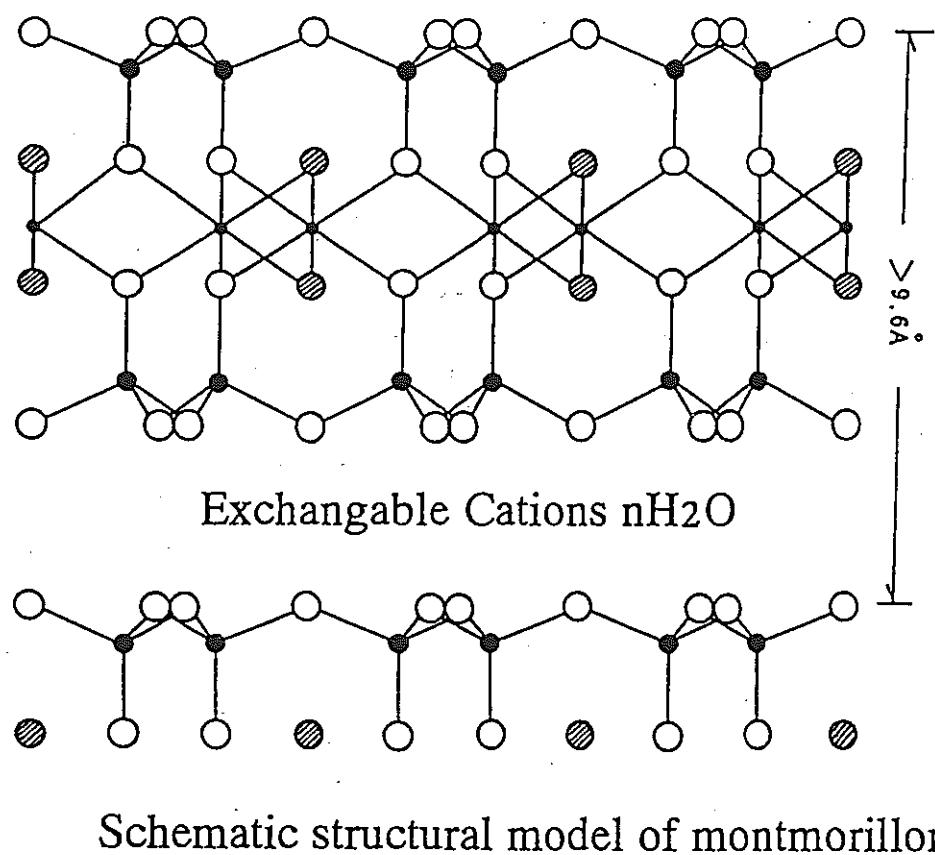


Fig.6 Mossbauer spectra of Iron and Magnetite.

Fig. 6 純鉄とマグネタイトのメスバウアースペクトル



Schematic structural model of montmorillonite.

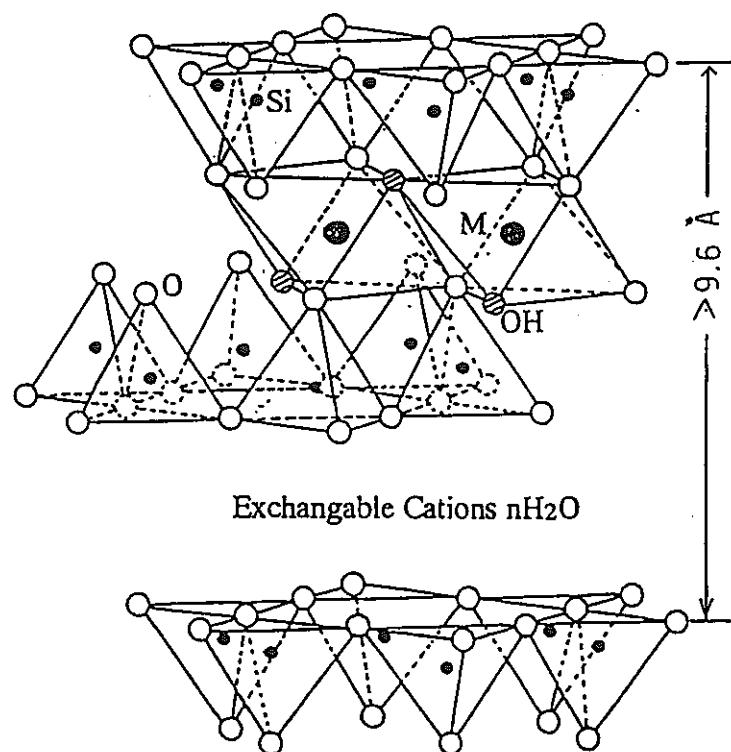


Fig. 7 Structure of montmorillonite ($M=Al, Mg$).

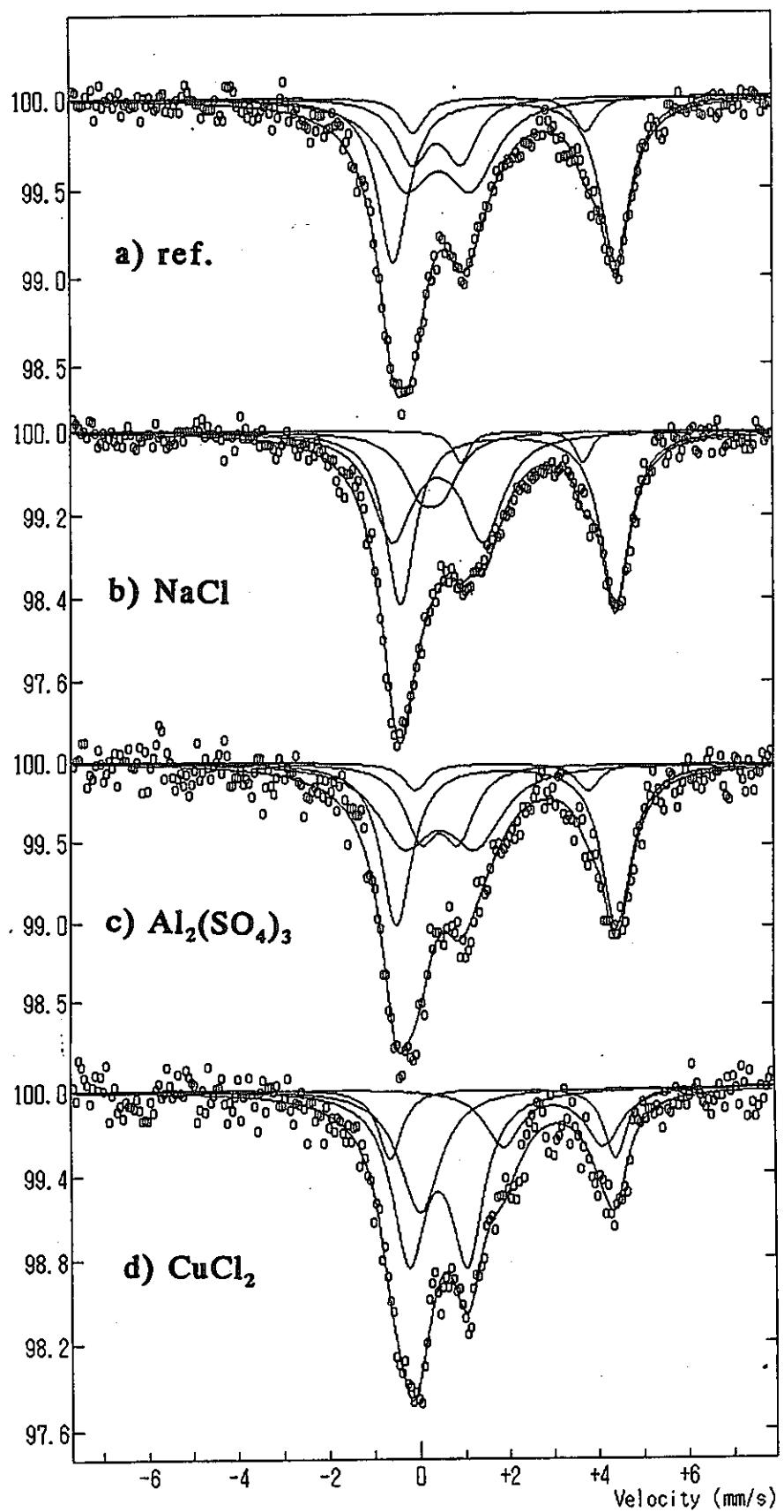


Fig. 8 Mossbauer spectra of Bentonite (Wako Pure Chemicals) immersed in 0.3M aqueous solutions of metal ions;
 a) ref., b) NaCl , c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, and CuCl_2 .

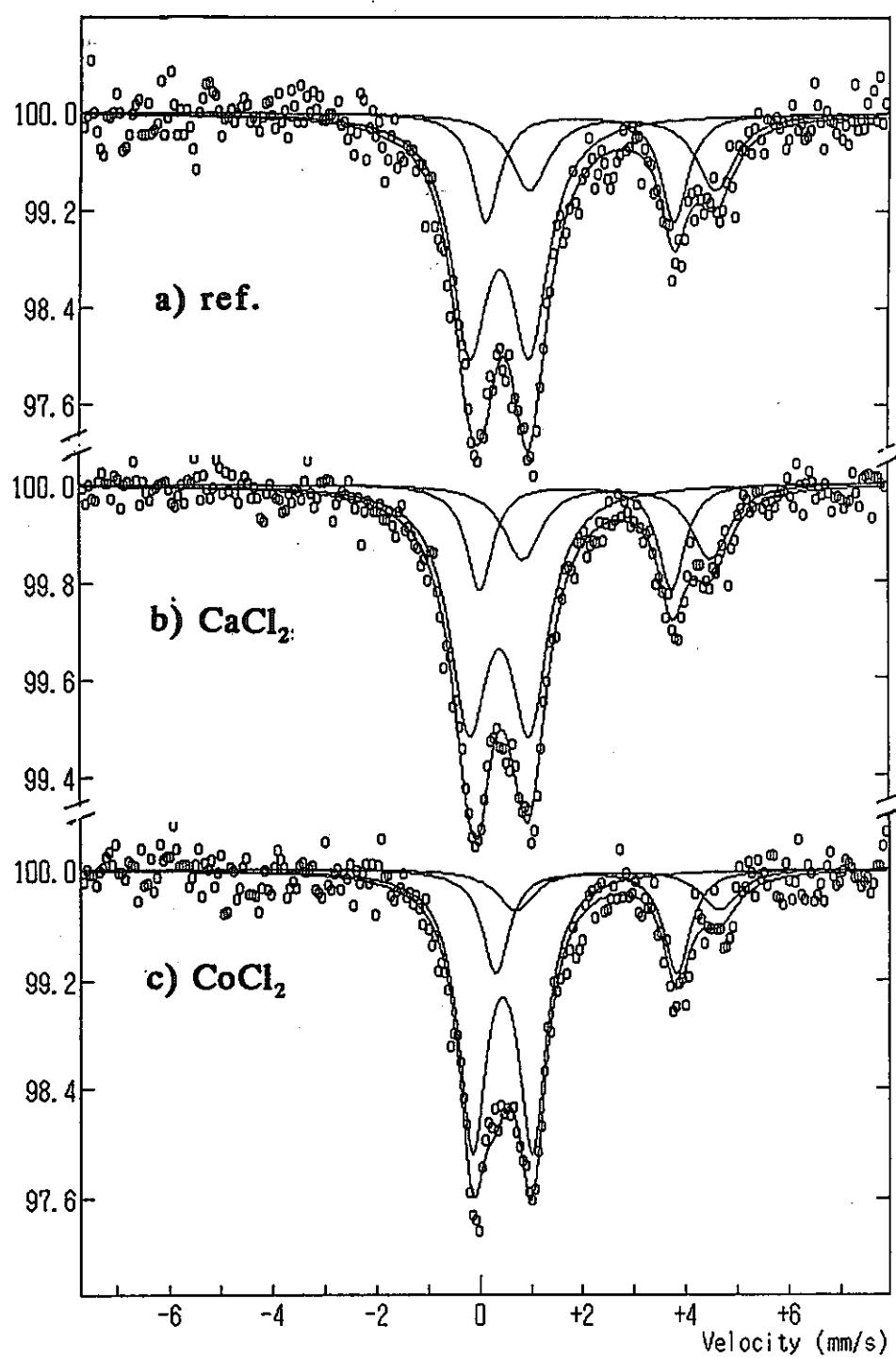


Fig. 9 Mossbauer spectra of Kunigel V1 immersed in 0.3M aqueous solutions of metal ions;
a) ref., b) CaCl_2 , and c) CoCl_2 .

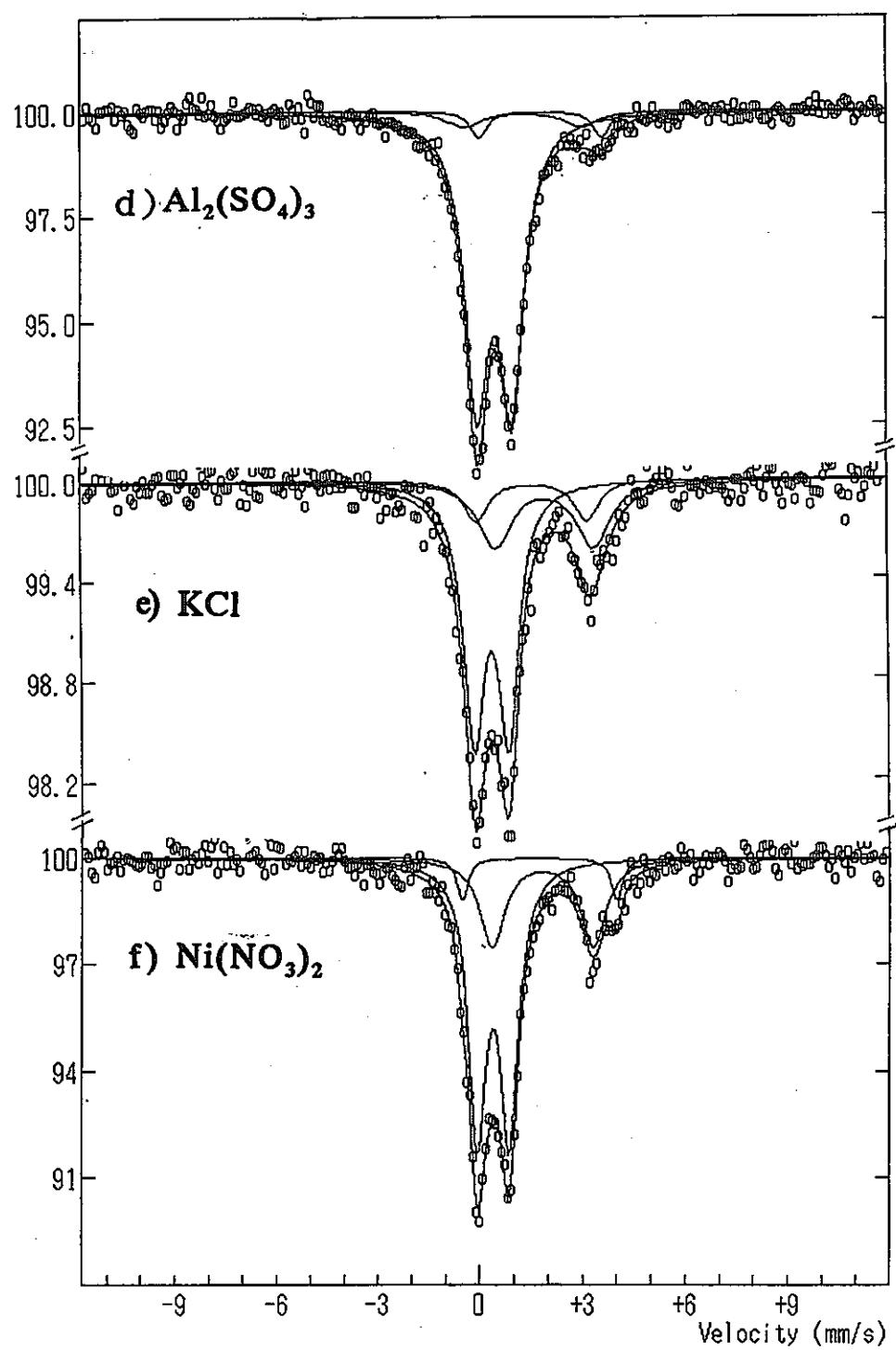


Fig. 10 Mossbauer spectra of Kunigel V1 immersed
in 0.3M aqueous solutions of metal ions;
d) Al₂(SO₄)₃, e) KCl, and f) Ni(NO₃)₂

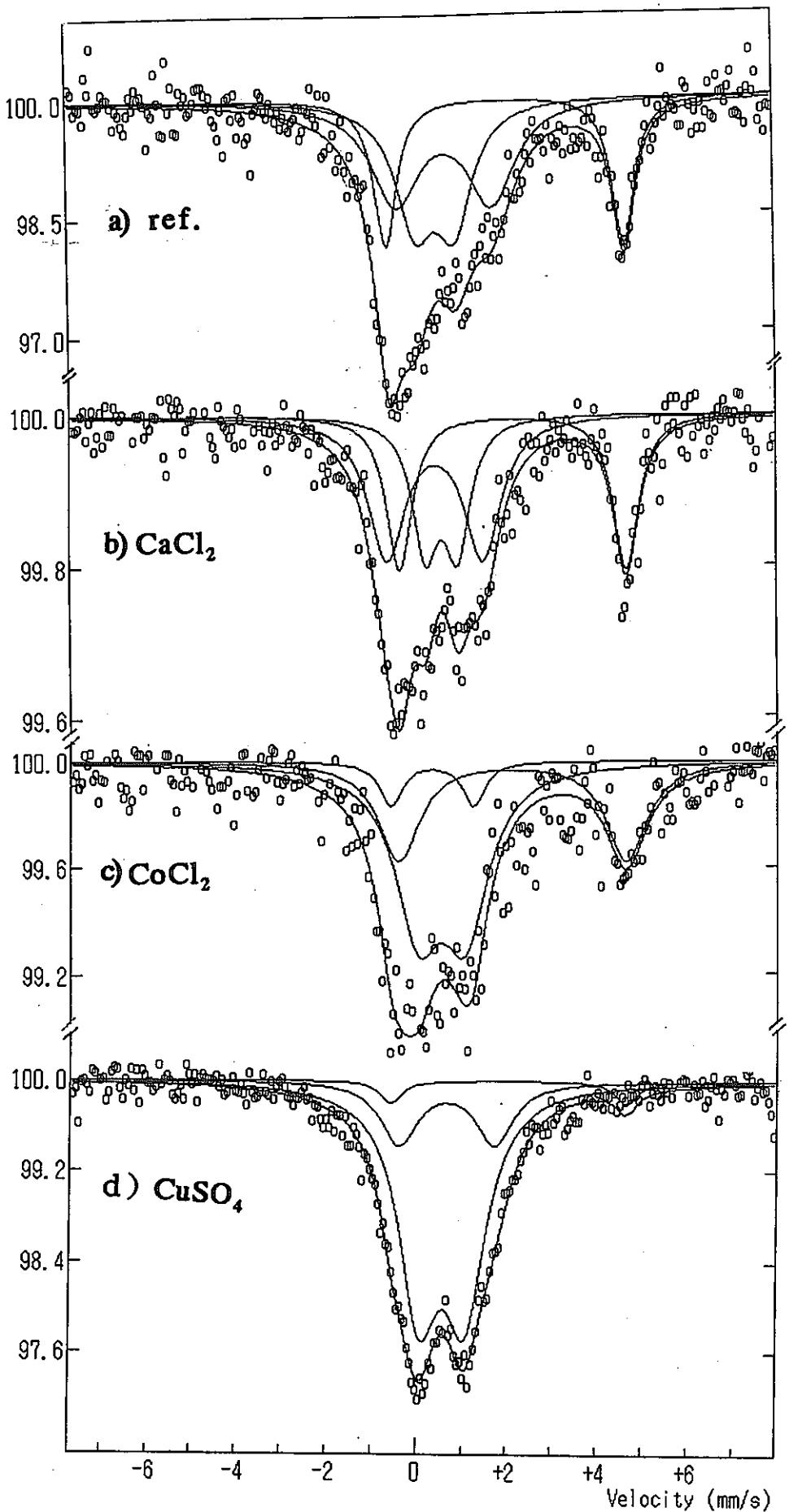


Fig. 11. Mossbauer spectra of Kunipia F immersed in 0.3M aqueous solutions of metal ions;
a) ref., b) CaCl_2 , c) CoCl_2 , and d) CuSO_4 .

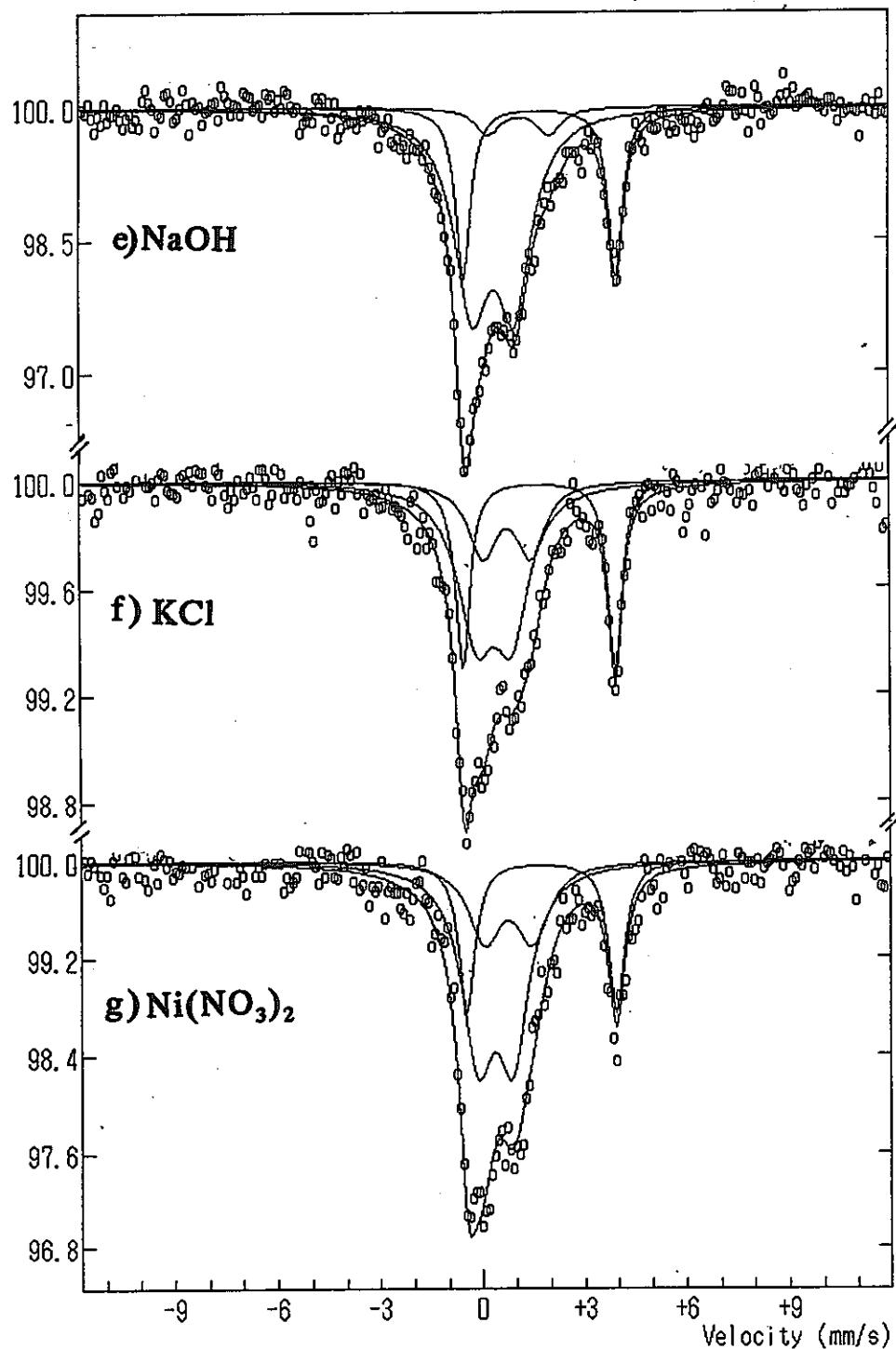


Fig. 12 Mossbauer spectra of Kunipia F immersed
in 0.3M aqueous solutions of metal ions;
e) NaOH., f) KCl, and g) Ni(NO₃)₂.

Table 8 ベントナイト（和光純薬）を各種金属イオン（0.3M）水溶液
（室温）で一週間攪拌して浸漬した試料の鉄の状態

		IS(mm/s)	QS(mm/s)	Γ (mm/s)	ϵ (%)	Area(%)
water	Fe(III)	0.47	1.08	0.87	0.34	16.52
	Fe(III)	0.51	1.45	1.34	0.45	34.01
	Fe(II)	1.99	4.95	0.81	0.92	42.26
	Fe(II)	1.88	3.86	0.63	0.20	7.20
NaCl	Fe(III)	0.47	2.01	1.08	1.00	36.79
	Fe(III)	0.31	0.49	0.95	0.46	14.92
	Fe(II)	2.04	4.81	0.78	1.66	43.80
	Fe(II)	2.35	2.74	0.43	0.30	4.49
$Al_2(SO_4)_3$	Fe(III)	0.50	0.83	0.87	0.42	13.69
	Fe(III)	0.51	1.58	1.45	0.46	25.96
	Fe(II)	2.00	4.92	0.80	1.00	80.78
	Fe(II)	1.89	3.86	0.63	0.17	63.40
$CuCl_2$	Fe(III)	0.43	1.29	0.87	1.15	46.14
	Fe(III)	0.03	—	1.08	0.43	21.72
	Fe(II)	1.90	5.03	0.62	0.49	14.08
	Fe(II)	3.01	2.25	0.99	0.39	18.06

Table 9 クニゲルV1を各種金属イオン(0.3M)水溶液(室温)で
一週間攪拌して浸漬した試料の鉄の状態

		IS(mm/s)	QS(mm/s)	Γ (mm/s)	ϵ (%)	Area(%)
water	Fe(III)	0.40	1.17	0.87	1.80	58.38
	Fe(II)	1.95	3.67	0.62	0.90	20.64
	Fe(II)	2.77	3.62	0.90	0.63	20.99
CaCl_2	Fe(III)	0.39	1.18	0.89	0.46	59.96
	Fe(II)	1.88	3.74	0.62	0.22	19.66
	Fe(II)	2.67	3.65	0.90	0.16	20.38
CoCl_2	Fe(III)	0.43	1.17	0.66	1.94	63.24
	Fe(II)	2.06	3.52	0.62	0.76	23.35
	Fe(II)	2.68	4.00	0.90	0.30	13.41
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Fe(III)	0.49	1.02	0.85	6.61	87.01
	Fe(II)	1.84	3.58	0.57	0.65	5.80
	Fe(II)	1.34	3.45	1.22	0.38	7.19
KCl	Fe(III)	0.35	1.01	0.73	1.48	60.73
	Fe(II)	1.56	3.24	0.87	0.25	12.21
	Fe(II)	1.93	2.87	2.00	0.41	27.06
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Fe(III)	0.38	0.93	0.63	7.64	64.56
	Fe(II)	1.82	2.95	0.87	2.49	29.20
	Fe(II)	1.72	4.51	0.38	1.21	6.24

Table 10 クニピアFを各種金属イオン(0.3M)水溶液(室温)で
一週間攪拌して浸漬した試料の鉄の状態

		IS(mm/s)	QS(mm/s)	Γ (mm/s)	ϵ (%)	Area(%)
water	Fe(III)	0.64	2.11	1.31	1.29	39.27
	Fe(III)	0.43	0.86	1.00	1.50	34.46
	Fe(II)	2.01	5.30	0.60	1.89	26.27
CaCl_2	Fe(III)	0.38	2.12	1.00	0.18	42.02
	Fe(III)	0.52	0.70	0.68	0.17	26.34
	Fe(II)	2.12	5.04	0.68	0.21	31.65
CoCl_2	Fe(III)	0.29	1.83	0.61	0.17	8.19
	Fe(III)	0.51	1.04	1.25	0.58	58.50
	Fe(II)	2.09	5.06	1.10	0.38	33.31
CuSO_4	Fe(III)	0.56	1.01	1.10	1.86	75.45
	Fe(III)	0.64	2.12	1.00	0.55	20.24
	Fe(II)	2.02	5.23	0.58	0.20	4.32
NaOH	Fe(III)	0.39	1.25	1.24	2.09	66.97
	Fe(III)	1.14	1.81	0.89	0.31	7.15
	Fe(II)	1.75	4.45	0.51	1.95	25.88
KCl	Fe(III)	0.36	1.05	1.29	0.52	51.45
	Fe(III)	0.76	1.42	1.02	0.27	21.33
	Fe(II)	1.69	4.45	0.50	0.71	27.22
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Fe(III)	0.36	1.05	1.13	1.47	53.54
	Fe(III)	0.76	1.42	1.16	0.62	23.40
	Fe(II)	1.73	4.41	0.57	1.25	23.06

5 考察

5-1 粘土鉱物中の鉄原子価の分析

粘土は幾つかの粘土鉱物と鉄酸化物、水酸化物 ($\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha-\text{FeOOH}$, $\beta-\text{FeOOH}$) と有機物である。粘土鉱物は一般には結晶性物質が風化により細紛され、その中のシート状のシリケイトである。粘土鉱物のなかでは鉄は2-3%以下の含料である。室温でのメスバアースペクトルは常磁性高スピニ型の鉄(II), 鉄(III)からなっている。異性体シフトは鉄(III)では0.1-0.5 mm/s, 四極分裂は0.2-1.7 mm/sの範囲にあり、鉄(II)では0.9-1.3 mm/s, 1.3-3.1 mm/sである。

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比は純粋な鉱物のみの場合には鉱物の生成時の温度や圧力の推定に利用されるが、この比はまた、鉱物がおかれた環境に基づく風化の程度を示すパラメーターとしても利用されている。メスバウアーフ分光法が地球化学に応用されている最も重要な分野の一つとなっている。

シリケイト鉱物には Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Na^+ などの陽イオンが入るサイトがある。陽イオンサイトは一般には結晶格子中の一つの位置に入るが大きさやエネルギーがよく似たイオン、たとえば Fe^{2+} に対しては Co^{2+} , Ni^{2+} などで置き換えられる。

陽イオンはイオン半径や電荷からシリケイト格子中の複数の位置に入ることがある。これは結晶格子中のイオンのオーダリングと呼ばれている。このオーダリングは鉱物生成時の温度、圧力に依存しており、生成温度が高いとイオンの分布はランダムとなる。イオンのオーダリングの情報は一つは赤外分光で行なわれるが、正確な方法ではなく、 OH 基を含むシリケイト鉱物に限られている。メスバウアーフ分光法はシリケイト鉱物での Fe^{2+} のサイトの評価、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比の決定に好都合である。

メスバウアースペクトルのパラメーターであるISとQSより鉄を含む鉱物には特徴的で赤外の官能基に対する指紋領域と同じように指紋テクニックとしての利用も可能となりつつある。一方、ピークの相対面積強度からそれぞれの鉱物中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比から $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ のイオン数の比まで評価することが可能である。この場合、化学分析やその他の方法により鉄全体料が定量されているとより信頼できる値が得られる。メスバウア

一分光法では $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は他の分光法や化学分析法よりも正確に分析できる。とくに、溶解できない試料中の分析には好都合である。また、Tiなど分析の過程で酸化状態の変わり易いイオンを含む試料は溶解により鉄の原子価が変わる場合にはとくに有効である。

メスバウアーフォトマッピング法は鉄を含む固体バルク試料中の鉄化学形態の正確な分析ができる。X線回折は結晶化度の悪い試料や極めて小さい粒度の試料では難しいがメスバウアーフォトマッピング法はこれらの試料でも局所的な鉄の構造と化学状態を測定できる。X線回折では100,000-2000Åの結晶には鋭いパターンが観測されるが、2000-100Åの結晶には線幅ははじけてきて、100Å以下では回折ピークはみられない。

メスバウアーフォトマッピング法ではシリケイト鉱物中で難しくわずかに異なるサイトにある化学種は一つの共鳴線（ローレンツ関数）として解析される。シリケイト中では Fe^{3+} イオンに対するメスバウアーパラメーターは極めて類似しており、このパラメーターのみから化学種を同定することは不可能である。また、 FeOOH のような強磁性や反強磁性物質では粒子が~100Å以下の大きさでは6本の磁気分裂ピークは観測されない。このような場合には低温でスペクトルを測定することが必要で、高温（室温付近）では単純な四極分裂が観測される。

5-2 四極分裂と構造の関係

鉄化合物の四極分裂には大きな変化がある。 Fe(III) の四極分裂は0.33 mm/sから2.0mm/s、 Fe(II) の四極分裂は0.51mm/sから3.56mm/sである。これらの四極分裂の変化は化学構造に大きく依存している。四極分裂の要因である電場勾配 q は次のようにしめされる。

$$q = (1 - \gamma_{\infty}) q_{lattice} + (1 - R) q_{valence}$$

ベントナイトの鉱物中では鉄はシリケイトの網目構造のなかに存在しているので直接配位している原子は酸素原子である。シリケイト中の鉄(III)は高スピニ型 d^5 電子配置

で結晶格子の影響を無視すればd軌道全体では球対称分布となるため、 $q_{\text{valence}} = 0$ とおける。したがって、四極分裂 q は q_{lattice} と書くことができよう。鉄(III)の四極分裂は鉄イオンのまわりの配位原子の八面体位置からのずれの増加を表している。小さい四極分裂では正八面体対称に近く、大きな四極分裂では正八面体からのずれが大きい。

鉄(III)に比べて、シリケイト中の鉄(II)は直接配位している原子はシリケイト骨格の酸素原子で高スピン型 d^6 電子配置である。八面体高スピン型 d^6 電子配置では d_{σ} と d_{ϵ} の電子配置は非対称となるので $q_{\text{valence}} \neq 0$ となり大きな四極分裂をあたえる。その値は3.7mm/sに達する。配位子に基づく八面体対称からのずれは q_{lattice} を大きくするが、四極分裂 q は期待される値より必ずしも大きくならないことがある。たとえば、Amphibolesの基本構造は $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体が結合して $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ のシリケイト鎖をなしている。そのなかの比較的対称の高いM1サイトの鉄(II)では大きな四極分裂（～2.8 mm/s）が観測されているが、gillespiteに見られる大きく歪んだ平面正方形の環境では逆に小さな四極分裂（0.51 mm/s）が観測されている。

酸素の多面体骨格の歪みのほか、ある酸素は一個のけい素に、また2個のけい素に結合している場合、あるいはOHに結合している場合には q_{lattice} への影響としては酸素原子の有効電荷の寄与が大きい。近傍に存在する陽イオン、ケイソ、酸素イオンの対称や電荷も四極分裂に影響をあたる。

四極分裂の温度依存は q_{lattice} と低エネルギーの t_{2g} 軌道の分裂の大きさに関係している。八面体からの歪みが小さければ△3は小さく q_{valence} は温度が低くなるにつれて大きくなる。

5-3 測定されたベントナイトのメスバウアースペクトルから鉄の化学状態の割合
薄い試料のメスバウアースペクトルから $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ は次のようにする。
いま、 Fe^{3+} , Fe^{2+} をそれぞれA, Bとすると薄い試料のスペクトル中での面積強度比
 A_A/A_B は次のように表される。

$$A_A/A_B = C [N_A/N_B]$$

ここで、 $C = \Gamma_A G(X_A) f_A / \Gamma_B G(X_B) f_B$, Γ は線幅, $G(X)$ は飽和関数, f は無反跳分率, N_A はAの鉄原子数である。

面積Aはスペクトルから求められるので、Cが解れば、異なった状態にある N_A/N_B は求められる。残念ながら、シリケイトの多くの場合、Cは解っていない。

Table 3 よりクニゲルV 1 の化学分析値は $Fe_2O_3/FeO = 1.91/0.47$ wt%比, これは $Fe(III)/[Fe(II)+Fe(III)] = 79.27\%$ に相当する。メスバウアースペクトルの相対面積強度では $Fe(III)$ は61.1%である。クニピアFは $Fe_2O_3/FeO = 1.78/0.27$ wt%比, これは $Fe(III)/[Fe(II)+Fe(III)] = 86.14\%$ であり相対面積強度では70.7%と大きく異なる。昨年度の委託研究で、クニピアFとクニゲルV 1についてメスバウアースペクトル温度変化を測定した。そのデータを用いて80Kの面積強度A(80)に対する任意の温度Tの面積強度A(T)の比, $\ln[A(T)/A(80)]$ を絶対温度に対してプロットしたが直線にはならなかった。このため、デバイモデルを適用して無反跳分率を評価することができず、スペクトル強度比より正確な $Fe(II)/Fe(III)$ を見積ることはできなかった。この原因の一つはベントナイト中では鉄の化学種は本実験での解析よりももっと複雑で、より多くの化学種がそれぞれ固有の温度依存性を示していること、さらにベントナイト中に含まれている水分子や、OH基によるいろいろな強さのことなる水素結合がスペクトルの温度変化を複雑にしていることが考えられる。

6 参考文献

- 1) 佐野博敏 メスバウアー分光学、講談社(1972).
- 2) 佐野博敏, 片田元巳、学会出版センター (1996.3)
- 3) 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)
- 4) 長 泰宏、原子力発電に伴う高レベルRI廃棄物の地層処分に関する研究
(メスバウアー分光法による炭素鋼廃棄物容器の腐食変質)
(昭和薬大卒業論文；平成6年度)
- 5) 動力炉、核燃料開発事業団；動燃技報No.85(1993).
- 6) 地層処分研究開発の現状 (1994) PNC TN1410 94-094.
- 7) 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 TN841092-057 (1992).
- 8) 動力炉、核燃料事業団；動燃技報No.96(1996).
- 9) 岡崎悟史、 α -ジイミン鉄(II)ベントナイトのメスバウアー分光学的研究、
(昭和薬大卒業論文；平成7年度)
- 10) Rosen I. and Kallai L. H., Clays and Clay Minerals, 26, 88 (1978).
- 11) Fu M.H.Zhang Z. Z and Low P.F., Clays and Clay Minerals, 38, 485 (1990).
- 12) Komadel P. and Struck J.w., Clays and Clay Minerals, 38, 203 (1990).
- 13) Luca V. and MacLachlan D.J.,Clays and Clay Minerals, 40, 1 (1992).
- 14) Sasaki Y,Shibata M,Yui M, and Ishikawa H., Mat. Res. Soc. Proc. 353, 337 (1995).
- 15) 楠戸伊緒里、本田 明、油井三和、腐食防食討論会 (1995.10).(1990).
- 16) 武田淳子、人工バリア物質中の鉄化学形態の研究、
(昭和薬大卒業論文；平成8年度)

7 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と環境開発推進本部処分研究グループの佐々木憲明様には本研究の機会を与えて頂きましたことに対して、心より感謝いたします。地層処分開発室吉川英樹氏、楠戸伊緒里さんには測定試料の提供、および終始研究の遂行にあたり有益なご助言を賜わり、心から感謝いたします。平成8年度は測定試料の調製ならびに研究上で具体的にお世話になりました小田治恵様には心から御礼申し上げます。東京本社業務部長の桑原元茂様、業務部の大西尚紀様には本研究の事務上の手続きで大変お世話になりましたし、深く感謝いたします。

平成8年度卒業研究としてこのテーマを引き受けていただいた武田淳子さんにはメスバウアースペクトル測定測定ならびに解析を分担していたことに感謝いたします。

昭和薬科大学においては本田智香子講師と蛭沼利江子助手には本報告をまとめるうえで全面的な御協力を頂きました。また、本学事務庶務課長の藤原 隆様はじめ、庶務関係の方々、昭和薬科大学経理課の方々にご迷惑をおかけいたしました。ここに、皆様のご協力とお心づかいに感謝致します。