

R1228

圧縮ベントナイト中に拡散した Ni の XAFS 分析

XAFS analysis of Ni diffused in compacted bentonite

高橋 宏明^a, 根本 一昭, 館 幸男, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^b
 Hiroaki Takahashi^a, Kazuaki Nemoto^a, Yukio Tachi^a, Misaki Katayama^b, Yasuhiro Inada^b

^a 日本原子力研究開発機構, ^b 立命館大学 生命科学部
^a Japan Atomic Energy Agency, ^b College of Life Sciences, Ritsumeikan University

圧縮ベントナイト中における Cm, Am, Ni 等の高吸着性核種の拡散は、単一の化学種の単純な一次元拡散モデルではフィットできない2つのプロファイルを示す場合がある。このような特異な拡散挙動の理由は解明されていない。ベントナイトの主成分である、モンモリロナイトの圧縮体中に拡散した Ni の高濃度領域における XANES スペクトルは、ホワイトラインの高エネルギー側にブロードニング形状を示した。水溶液中の Ni(II)イオンや Ni 型モンモリロナイトの層間中の Ni では、そのようなブロードニング形状は見られなかった。これら結果は、拡散の高濃度領域において、Ni は内圏型錯体を形成することを示唆した。

The diffusion profiles of strongly sorbing nuclides such as Cm, Am, Ni, in a compacted bentonite show two parts with different slopes which cannot be fitted by simple one-dimensional diffusion model considering single species. The reason for this anomalous diffusion behavior is not understood. Some XANES spectral shape of Ni diffused in compacted montmorillonite, which is main content of bentonite, at relatively higher concentrated region exhibit slight broadening of a feature on the high-energy side of the white line. The broadening of a feature doesn't appear in the case of Ni aqueous solution and Ni-montmorillonite. These results indicate that the inner coordination geometry of the Ni(II) ion diffused in compacted montmorillonite at relatively higher concentrated region.

Keywords: montmorillonite, Ni diffusion, Ni K-XANES

背景と研究目的: 放射性廃棄物地層処分の安全評価において、ベントナイト中の核種の拡散機構の理解が重要である。ベントナイト中の複数の核種の拡散試験において、単純拡散ではない2つの拡散プロファイルが確認され、Ni(II)イオンの圧縮ベントナイトへの拡散実験においても、同様の拡散プロファイルとなる場合があった[1-3]。このような核種の拡散機構を理解するためには、拡散核種の化学形態と拡散経路の理解が重要である。本研究では、拡散プロファイル中のNiの化学状態を直接的に調べるために、Ni-K XANES測定を実施した。

実験: XANES測定試料は、以下のように調製した。内径20 mm, 厚さ20 mmの拡散セルにクニピアF (Na型モンモリロナイト, Na-MMT)の粉末を乾燥密度が 0.8 Mg m^{-3} になるように圧縮成型し、0.1 M NaCl水溶液に浸漬し、減圧下で含水飽和させた。Ni初期濃度660 μM の水溶液中でのIn-Diffusion法で、酸素濃度

<1 ppmのグローブボックス中で拡散試験を実施した。所定期間経過後、圧縮モンモリロナイトを拡散の上流側から約1 mm厚でスライスし、拡散プロファイルを取得した[2,3]。このような拡散実験の後、拡散の入口付近のNi高濃度領域の分画をサンプリングし、XANES測定試料とした。比較のために、50 mM NiCl₂水溶液及び別途調製したNi型モンモリロナイト(Ni-MMT)を測定試料とした。

立命館大学SRセンターBL-3にて、NiのK吸収端XANES測定を行った。分光結晶はSi(220)を用い、測定モードは3素子Ge半導体検出器を用いた蛍光法にて行った。

結果、および、考察: Fig. 1 に、Na-MMT 圧縮体中の入口付近に拡散したNi、Ni-MMT 及び 50 mM NiCl₂ 水溶液のXANESスペクトルを示す。図中のすべてのスペクトルにおいて、8330 eV付近に $1s \rightarrow nd$ 遷移に対応するプリエッジが観測されないことから、Niは、対称心を持つ正八面体錯体型の構造をとっていると考えられる[4]。 $1s \rightarrow 4p$ 遷移に対応するホワ

イトラインは、すべての試料で同様なスペクトルであり、Niは+II価の酸化状態であることを示す。Na-MMT圧縮体中に拡散したNi(II)イオンのXANESスペクトルにおいて、ホワイトラインの高エネルギー側にブロードニング（図中に↓で示した）の特徴が現れており、これは、Ni-MMT及びNiCl₂水溶液では観測されなかった。このようなスペクトル形状は、Ni-EDTA錯体及びNi-クエン酸錯体のように水以外の配位子だけで配位された錯体の場合に観測されている[5]。この変化は、わずかであるが、Niの電子状態及び配位環境の変化を示唆する。つまり、このブロードニングの出現は、水溶液中での水和Ni(II)イオンやNi-MMTにおける層間のNi(II)（外圏型錯体）とは異なる化学形態に起因しており、粘土表面へのNiの内圏型錯体の形成を示唆している。

今後、拡散時間依存性、異なる拡散位置のNiについて、XANES及びEXAFSスペクトルの比較検討を行うことで、異なる拡散プロファイルとNiの化学形態との関係を詳細に調べることができると考えられる。

謝辞) 本研究は経済産業省委託事業「処分システム化学影響評価高度化調査」の一環として実施したものである。

文献

- [1] K. Fujiwara, K. Iijima, S. Mitsui, M. Odakura, Y. Kohara, H. Kikuchi, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xxxiv, (2010) 239-245
- [2] 高橋宏明, 根本一昭, 館幸男, 日本原子力学会春の年会予稿集(CD-ROM) (2012) I52.
- [3] H. Takahashi, K. Nemoto, Y. Tachi, Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement 5th International meeting, (2012) 871-872.
- [4] G. J. Colpas, M. J. Maroney, C. Bagyinka, M. Kumar, W. S. Willis, S. L. Suib, N. Baidya, P. K. Mascharak, Inorg. Chem. 30 (1991) 920-928.
- [5] T. J. Strathmann, S. C. B. Myneni, Geochimica et Cosmochimica Acta, (2004) 3441-3458.

論文・学会等発表 (予定)

未定

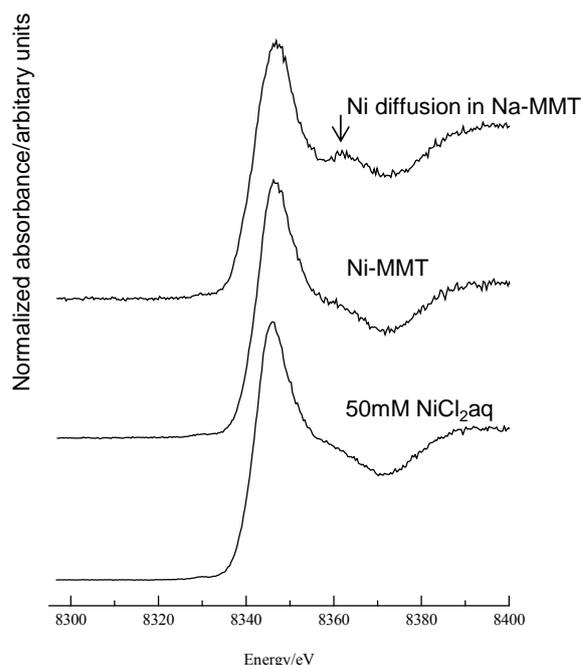


Fig. 1. Observed Ni K-edge XANES spectra