

天然鉱物及び人工吸着材へのヨウ素吸着現象†

九石正美 ††

池田泰久 ††

熊谷幹郎 ††

関 李紀 †††

吉川英樹 ††††

1. はじめに

地層処分は多重バリアシステムを構成して安全性を確保するものである。そのシステムには処分場周辺の母岩である天然バリアと処分場内部に施工される人工バリアとがある。人工バリアは地下水の接触を抑制するとともに、核種の地下水への溶出を抑え、さらに、溶出したとしても核種の拡散を抑制するものである。本研究ではヨウ素が地下水中に溶解した場合に、その移行を抑制するという観点からヨウ素吸着材について検討を行った。

地下水中の酸化還元電位 (Eh) や pH は、その母岩の性質や地表からの深さによって異なるが、広く見積っても $Eh = 0 \sim -0.4$ V/SHE, $pH = 5 \sim 9$ と思われる。このような環境下で¹²⁹I は I⁻イオンのような陰イオンであることがヨウ素のプルベイト線図から予想される。通常、陰イオンは天然鉱物には吸着されにくい、その移行を抑制するために鉱物等への吸着、固定化について検討した。本報告では、天然鉱物、人工鉱物へのヨウ素吸着挙動及び還元雰囲気下でのヨウ素吸着挙動について述べる。

I⁻イオンを吸着しうる鉱物には、陰イオン交換能を有するもの、あるいはI⁻イオンと反応して不溶性の化合物を生じるものなどが挙げられている [2]-[5]。一般に、鉱物の陰イオン交換能は陽イオンに比べて小さいが、表面積の大きな粘土鉱物には陰イオン交換能があると言われている [6, 7]。そこで、本研究では一般的な粘土鉱物であるアロフェン、アタパルジャイト及び高レベル廃棄物処分の緩衝材の候補材であるモンモリロナイトを選んで試験に供した。他方、I⁻イオンと反応して不溶性の沈澱を生成する元素には Ag, Cu, Hg, Pb, Bi, Pd などが

ある [8]。これらの元素の中で無害で汎用性の高い元素は Ag であるが、その鉱石は特殊であり、他の元素の副産物として生産される場合が多く、その鉱石は入手できなかった。そこで、銀をモンモリロナイトに含浸した人工吸着材を調製した。Pb はヨウ化物の溶解度がやや大きいのでとりあえず除いた。Bi と Pd も有害であるうえに鉱石として単独に存在することが少ないので除外した。そこで、鉱石については Cu を含む鉱石である黄銅鉱と Hg を含む鉱石であるシン砂を試験に供し、その吸着能について検討した。

その吸着実験は多くは大気雰囲気下で行ったが、一部の吸着実験については、深地下水環境下を想定して還元雰囲気下で行った。還元雰囲気は、Ar 雰囲気グローブボックス内で十分脱酸素した蒸留水に鉄粉を添加して酸化還元電位 (Eh) を低下させることによって模擬した。

2. 実験

2.1 吸着材の調製

アロフェン (Allophane) とは、黒ボク土や鹿沼土に含まれる非晶質の反応性に富む含水ケイ酸鉱物である [9]。本研究では、栃木県鹿沼市周辺に分布している鹿沼土を用いた。鹿沼土は、約 3 万年前に噴火した赤城山の降灰物と言われ、黄褐色を呈した粗粒の地層である。採取した鹿沼土を 105 °C で乾燥した後に、メノウ乳鉢で粉碎し、水ひ操作によって 20 μ m 以下の粒子を捕集して試料とした。

アタパルジャイト (Attapulgite) とは、USA ジョージア州 Attapulgus 地方に産する粘土鉱物に付けられた名称で、鉱物名は Palygorskite である。ベントナイトと同様のモンモリロン族に分類される加水マグネシウム・アルミニウム珪酸塩鉱物である。入手した粉体試料を 74 μ m の標準ふるいで乾式分級し、ふるい下を試料とした。

黄銅鉱は、CuFeS₂ の化学式で表される銅と鉄の硫化物である。カナダ Ontario 産の鉱石を原料とした。シン砂は HgS の化学式で表される水銀の硫化物である。ス

† Adsorption Behavior of Iodide on Natural and Modified Minerals, by Masami Sazareishi, Yasuhisa Ikeda, Mikio Kumagai, Riki Seki, and Hideki Yoshikawa

†† (財) 産業創造研究所 柏研究所 柏研究所 Kashiwa Lab., Inst. of Research and Innovation

††† 筑波大学 Dept. of Chemistry, University of Tsukuba

†††† 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

表 2 各試料の比表面積 (BET 法)

Minerals	S.S.A./(m^2/g)
Allophane	293
Attapulgit	171
Montmorillonite	19.8
Chalcopyrite	4.79
Cinnabar	2.88

ペイン Almaden 産の鉱石を原料とした。両者ともステンレス製のボールミルで微粉碎した後、 $74\mu m$ の標準ふるいで乾式分級し、ふるい下を試料とした。

人工吸着材は、ヨウ素と銀の反応でヨウ素を吸着することを目的として銀をモンモリロナイト担体に固定化することによって調製した。銀の含浸には、Pleysier らの報告に基づき [10]、モンモリロナイトと親和性の高い銀チオ尿素錯体を用いた。銀チオ尿素錯体水溶液は、硝酸銀溶液をチオ尿素溶液に徐々に加えることによって調製した。この溶液にモンモリロナイトを添加し、一昼夜攪拌放置した後、固液分離して乾燥したものを試料とした。本試験で用いた試料は、 $0.2M AgNO_3$ 溶液と $2.0M (NH_2)_2CS$ 溶液を用いて調製した人工吸着材で、その銀含有量は $2.0wt\%$ であった。なお、モンモリロナイトは国峰工業のクニピアFを用いた。

2.2 吸着材のキャラクタリゼーション

鉱物試料の主要成分の分析結果を表 1 に示す。アロフェン、アタパルジャイト、モンモリロナイトの 3 種はシリカ・アルミナを主体とした粘土鉱物であることがわかる。特に、アタパルジャイトはマグネシウムを多く含む粘土鉱物である。黄銅鉱は鉄と銅が同程度含まれる鉱石であり、シン砂は高品位の水銀鉱であるが、他にシリカも多く含むことがわかる。

窒素吸着による BET 法で求めた各試料の表面積を表 2 に示す。粘土鉱物の中でも特に非晶質のアロフェンの表面積が非常に大きく、黄銅鉱やシン砂の表面積は小さいことがわかる。

それぞれの XRD の測定結果を図 1 に示す。アロフェンは非晶質のためにほとんどピークが認められず、アタパルジャイトとモンモリロナイトでは、シリカ・アルミナ系粘土鉱物に固有のパターンが観測されている。黄銅鉱とシン砂では、含まれるそれぞれの金属化合物に帰属

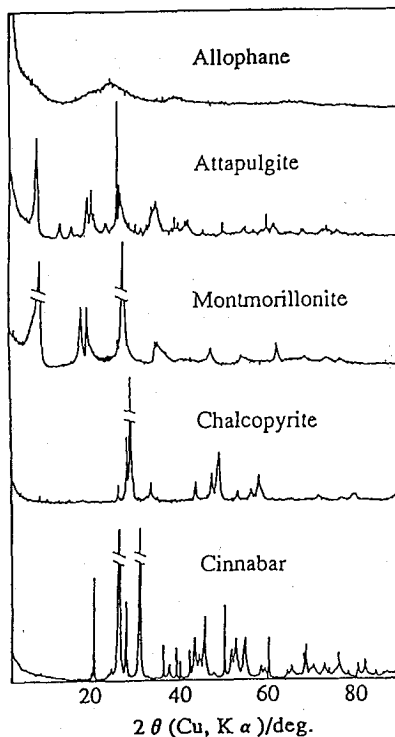


図 1 各試料の XRD パターン

されるピークが観測される。

2.3 吸着試験方法

I⁻イオンや他のアニオンも含めての吸着試験はバッチ法で行った。試験溶液 $20ml$ に $0.2g$ の試料を加え、 $25^\circ C$ で所定時間放置した後、 $0.45\mu m$ のメンブランフィルタで限外濾過して濾液中のアニオン濃度を測定した。濃度の分析は、 $10^{-5}M$ 以下の低濃度では ^{125}I トレーサーを用い、それ以上の高濃度ではイオンクロマトグラフィーを用いて行った。分配比 (K_d) および吸着率 (A_d) は、溶液中の濃度から次の式で計算し、吸着量は溶液中の濃度減少量から求めた。なお、RI トレーサー試験では、加えた約 $1000Bq$ の ^{125}I の γ 線のカウンタ数からバックグラウンドを引いたカウンタ数を I⁻イオンの濃度として同様に計算した。

$$K_d (ml/g) = \frac{\text{初期濃度} - \text{平衡濃度}}{\text{平衡濃度}} \cdot \frac{\text{溶剂量}}{\text{試料重量}}$$

$$A_d (\%) = \frac{\text{初期濃度} - \text{平衡濃度}}{\text{初期濃度}} \times 100$$

地下水環境を模擬した吸着実験は、Ar で雰囲気制御し

表 1 各試料の主要成分元素 (wt%)

Minerals	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Cu	Hg
Allophane	25.8	22.1	0	0	1.6	0	0
Attapulgite	30.2	8.4	6.1	0.4	1.6	0	0
Montmorillonite	27.9	15.0	1.4	0	0.9	0	0
Chalcopyrite	0	2.8	0	0	14.8	19.4	0
Cinnabar	25.0	2.8	0.1	0.1	0.3	0	16.0

表 3 各試料の吸着試験結果

Minerals	pH*	Ad/%	Kd/(ml/g)
Allophane	5.9	13.3	3.07
Attapulgite	8.0	4.57	0.958
Montmorillonite	7.8	0	0
Chalcopyrite	6.3	43.3	15.1
Cinnabar	7.0	99.9	2.00×10^4

initial $[I^-]=1.0 \times 10^{-6}M$, *: the pH values at equilibrium

たグローブボックスを用いて行った。Ar 雰囲気グローブボックスに予め 20ml の試験溶液を入れ十分脱気した後、0.1g の鉄粉を添加して 2 日間攪拌放置し、Eh が低下したことを確認してから 0.2g の試料を添加した。その後の操作は大気系の試験と同様に行った。

2.4 結果と考察

2.4.1 各種鉱物の I⁻ イオン吸着試験

¹²⁵I を用いた各試料の I⁻ イオン吸着試験結果を表 3 に示す。粘土鉱物の中では表面積の大きなアロフェンが最も多く I⁻ イオンを吸着することが明らかとなった。しかし、シン砂や黄銅鉱に較べればその量は少なく、ヨウ素吸着材としてはシン砂が最も有望と思われる。

2.4.2 シン砂の吸着特性

前述の試験においてシン砂が高い吸着能を示したことから、他の産地のシン砂も入手して同様な吸着試験を行い、その吸着機構について検討した。入手した試料は、前記のスペイン産 (S-cinnabar と呼ぶ) の他にアメリカ産 (U-cinnabar と呼ぶ) とメキシコ産 (M-cinnabar と呼ぶ) である。

一般に、地下水は Cl⁻ イオンを含む場合が多いので、I⁻ イオンの吸着能を評価する上で Cl⁻ イオンの吸着挙動が重要である。そこで、両イオンの吸着実験を行った。各試料の I⁻ 及び Cl⁻ イオンの吸着試験結果を表 4 に示す。ここで、HgS 試薬はシン砂の主成分である HgS への吸着を検討するために実施したものである。HgS 試薬が I⁻ イオンも Cl⁻ イオンも全く吸着しないことから、シン砂の I⁻ イオン吸着は主成分の HgS との反応ではないと考えられる。また、スペイン産シン砂は両者ともほとんど吸着せずに、スペイン産のみが I⁻ イオンを選択的に吸着することがわかった。

この原因を検討するために各試料の XRD 分析と蛍光 X 線による元素分析を行った。各試料の XRD パターンを図 2 に、蛍光 X 線分析の結果を表 5 に示す。XRD の結果より、スペイン産とアメリカ産は SiO₂ をベースとした HgS であるのに対してメキシコ産炭酸カルシウムを母岩としたものであることがわかる。元素分析の結果より、スペイン産とアメリカ産は高品位の水銀鉱であるのに対して、メキシコ産は低品位鉱である。また、水銀以外に I⁻ イオンと不溶性の沈殿を作る元素が確認されないため、スペイン産のみが I⁻ イオンを吸着する原因が見あたらない。

そこで、スペイン産シン砂について、更に、詳細な検討を行った。スペイン産シン砂の吸着量と平衡濃度の関係を図 3 に示す。ほぼ直線で近似されることから、Langmuir 型の吸着であり、ある特定の吸着サイトにヨウ素が吸着していると予想される。また、吸着する I⁻ イオンの絶対量が、多量に存在する主成分の HgS に較べて少ないことから、ここでも HgS との反応ではないことが示唆される。

次に、電気炉で加熱処理した試料の I⁻ イオン吸着量と加熱温度の関係を図 4 に示す。シン砂と HgS 試薬の熱

表 4 I⁻及び Cl⁻イオンの吸着試験結果

Materials	Anions	[I ⁻] or [Cl ⁻]/10 ⁻⁴ M*	Ad/%	Kd/(ml/g)	pH**
S-cinnabar	I ⁻	3.4 ± 0.1	32 ± 2	47 ± 4	9.4
	Cl ⁻	5.1 ± 0.2	-2.0 ± 4.0	-2.0 ± 3.7	8.7
U-cinnabar	I ⁻	5.0 ± 0.1	0.0 ± 2.0	0.0 ± 1.9	9.5
	Cl ⁻	5.1 ± 0.1	-2.0 ± 2.0	-2.0 ± 1.8	9.5
M-cinnabar	I ⁻	5.2 ± 0.1	-4.0 ± 2.0	-3.8 ± 1.8	9.7
	Cl ⁻	5.1 ± 0.2	-2.0 ± 4.0	-2.0 ± 3.7	9.8
HgS reagent	I ⁻	5.1 ± 0.1	-2.0 ± 2.0	-2.0 ± 1.8	8.2
	Cl ⁻	5.0 ± 0.1	0.0 ± 2.0	0.0 ± 1.9	7.7

*: Concentrations of I⁻ or Cl⁻ ions in filtrates. **: pH values of filtrates.
 Initial [I⁻] = 5.0 × 10⁻⁴ M. Initial [Cl⁻] = 5.0 × 10⁻⁴ M. Material/Solution = 0.2 g/20 ml. Soaking time = 6 days. Temp. = 25°C.

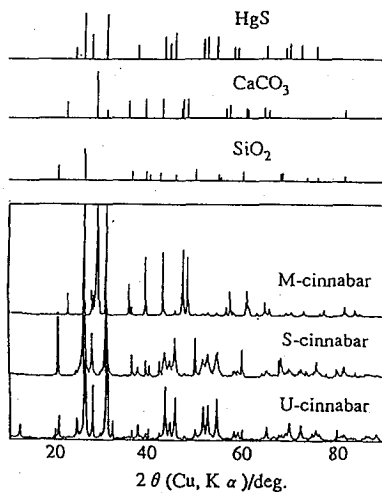


図 2 各産地シン砂の XRD パターン

重量変化 (TGA) は図 5 に示すように、450 °C まで加熱すると HgS のような水銀化合物は消失してしまうが、200 °C では変化しない。にもかかわらず、ヨウ素吸着量は急減していることから、熱的不安定な物質が I⁻ の吸着に寄与していると考えられる。残念ながらその物質の化学形態は特定できていないが、例えば、100 °C 付近で分解するような一価の水銀の化合物が HgS の一部に存在していて、それが I⁻ イオンと反応して HgI のような

表 5 各地シン砂の主要成分元素 (wt%)

Materials	O	Si	Hg	S	Al	K	Fe	Ti	V
S-cinnabar	47.89	24.98	16.93	5.79	2.81	0.75	0.29	0.15	0.08
U-cinnabar	50.88	18.19	13.39	4.12	8.06	0.66	1.53	0.31	0.07
M-cinnabar	72.28	0.94	2.12	0.41	0.09	0.02	0.11	0.00	0.01
Continue									
Mg	Na	Ca	Cr	Pt	P	Ni	Zr	Sr	Total
0.08	0.07	0.06	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	100.00
1.57	0.10	0.98	0.04	0.02	0.06	0.02	0.00	0.00	100.00
0.00	0.00	23.88	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.12	100.00

化合物を生成し、結果的に I⁻ イオンを吸着する機構が考えられる。従って、試料を加熱すると吸着サイトの一価の水銀の部分が分解するために吸着能が低下すると考えられる。一方、USA 産やメキシコ産シン砂にはこのような一価の水銀が存在しないために I⁻ イオンを吸着しないと推察される。

2.4.3 人工吸着材の特性

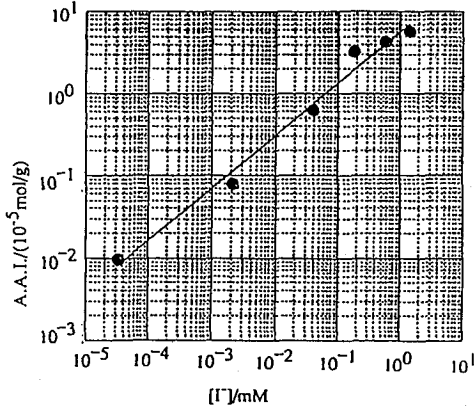


図3 シン砂の I⁻ イオン吸着試験結果

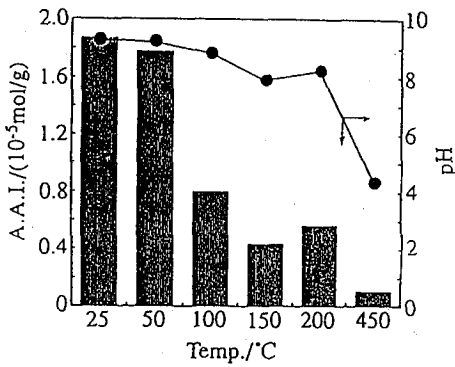


図4 加熱したシン砂の I⁻ イオン吸着

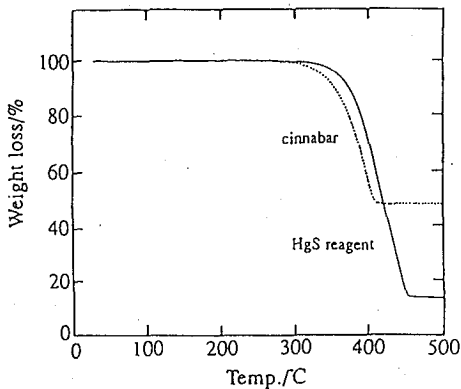


図5 シン砂及び HgS 試薬向 TGA パターン

人工吸着材の担体であるモンモリロナイトおよび銀チ

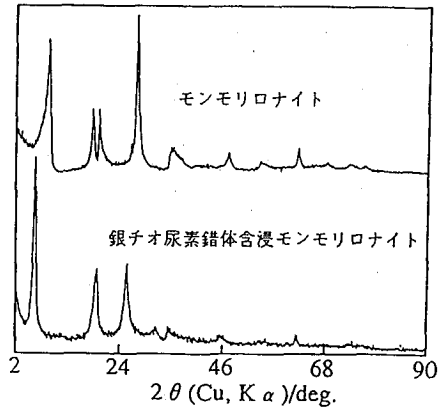


図6 人工吸着材の XRD パターン

オ尿素錯体を含浸した人工吸着材の XRD パターンを図6に示す。2θ=26.6°のメインピークはモンモリロナイトに含まれる SiO₂に起因するものであり、モンモリロナイトの底面間隔は2θ=9.1°のピークで示される。これが銀含浸モンモリロナイトでは低角度の2θ=6.9°にシフトしていることから、モンモリロナイトの層間距離が9.8Åから12.8Åに拡大していることがわかる。このことから銀チオ尿素錯体が単にモンモリロナイト粉体に分散して存在しているのではなく、モンモリロナイト層間にインターカレートしていると考えられる。このように粘土鉱物に銀を固定することができて、その銀にヨウ素が反応すれば、人工吸着材になりうると考えられる。

本吸着材の吸着イオンの選択性を検討するために、I⁻とCl⁻イオンの濃度比を変えた吸着実験を行った。結果を表6に示す。いずれの濃度においてもCl⁻イオンは吸着せずに、I⁻イオンのみを吸着し、I⁻イオンが低濃度ほど高い分配比となることが明らかとなった。次に、I⁻イオン濃度をパラメータとした吸着試験の結果をI⁻イオン平衡濃度と分配比の関係で図7に示す(低濃度側の2点は¹²⁵Iトレーサー試験)。高濃度側における分配比が表6に示したCl⁻イオン共存系のデータと一致していることからCl⁻イオンがI⁻イオンの吸着に影響していないと考えられる。このことは、地下水中に多量に存在すると考えられるCl⁻イオンのなかでI⁻イオンが吸着するための極めて重要な因子である。また、低濃度の実験ではK_d=4000が得られることが確認された。

2.4.4 還元雰囲気下のヨウ素吸着試験

ヨウ素を含む廃棄物の処分方法が決定されていない現状においては、いろいろな環境におけるその吸着特性を把握することが重要である。本研究では深地層を鉄粉の

表 6 I⁻と Cl⁻イオン共存系の吸着試験結果

Anions	Int. C./10 ⁻³ M	Equ. C./10 ⁻³ M	Ad/%	Kd/(ml/g)
I ⁻	10	6.2	38	61
Cl ⁻	0	0	0	0
I ⁻	5.0	2.4	52	108
Cl ⁻	5.0	5.0	0	0
I ⁻	2.5	0.7	72	257
Cl ⁻	7.5	7.5	0	0
I ⁻	0.5	ND	100	400>*
Cl ⁻	9.5	9.5	0	0

Material/Solution=0.2g/20ml, Soaking time=36days, *: ND=1.0x10⁻⁴M

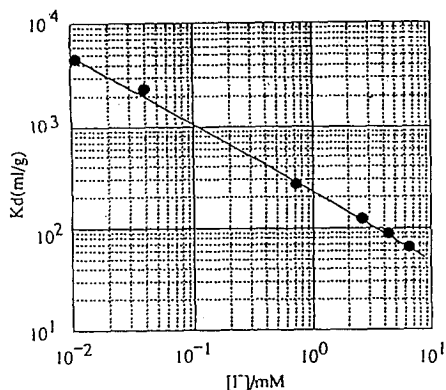


図 7 人工吸着材の分配比と平衡濃度

添加によって模擬した。還元雰囲気下で水溶液に鉄粉を添加すると鉄の溶解によってその溶液の酸化還元電位 (Eh) を低下させることができる。このようにして Eh を低下させた環境下における I⁻イオンの吸着試験結果を表 7 に示す。鉄粉を添加して Eh を低下させるとシン砂も人工吸着材もその性能は大幅に低下することがわかる。ただし、銀含浸モンモリロナイトの試験結果に示されるように、Ar 雰囲気下においても鉄粉が溶解して生じる二価鉄イオンのような還元剤が存在しなければヨウ素の吸着能は低下しないことがわかる。この低下の原因は、吸着材に含まれる Ag⁺や Hg⁺イオンが鉄イオンによって還元されて金属銀や金属水銀を生成するためと考えられる。

3. 結論

いくつかの天然鉱物、人工鉱物へのヨウ素の吸着挙動

の検討を行った結果、粘土鉱物や黄銅鉱は I⁻イオンの吸着量が少ないのに対して、シン砂は高い I⁻イオン吸着能を示した。この吸着能が鉱物の産地により異なることや、加熱により吸着能が失われることからシン砂の主成分である硫化水銀以外の水銀化合物が吸着に寄与していると考えられる。他の固定化法としてはヨウ素と不溶性の沈殿をつくる化合物を含む人工吸着材を用いることも可能である。ただし、鉄イオンのような還元剤を含む地下水環境下では AgI の安定性が低いことも新たにわかったので、今後、他の化合物の検討も必要であると考えている。

4. 参考文献

- [1] White, I. F., and G. M. Smity: NRPB-M81(1983)
- [2] Allard, B., et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2, 673 (1981).
- [3] Atkins, M., and F. P. Glasser: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 176, 15 (1990).
- [4] Haq, Z.: *Environmental Science & Technology*, 14, 1106(1980)
- [5] Taylor, P.: AECL-10163(1990)
- [6] Clark, C. J., and M. B. McBride: *Clays and Clay Minerals*, 32, 291(1984)
- [7] Wada, K., and H. Ataka: *Soil and Plant Food*, 4, 108 (1958)
- [8] Berger, L. L., et al.: PNL-4045(1981)
- [9] 三枝, 日本化学会編, 「土の化学」 化学総説, No 4, p50 (1989)
- [10] Pleyseir, J., and A. Cremers: *J. Chem. Soc.*

表 7 還元系ヨウ素吸着試験結果

試料	pH	E h/mV	I ⁻ /M	Ad/%
試料添加前	9.35	-285	-	-
シン砂	9.67	-265	5.0×10^{-4}	0.0
*銀含浸モンモリロナイト	6.47	+186	ND	100
銀含浸モンモリロナイト	7.53	+ 3	4.6×10^{-4}	7.4

初期I⁻ = 5.0×10^{-4} M * : 鉄粉を添加せずにAr雰囲気のみ。