

モンモリロナイトに吸着した水和 Cs の構造

Structure of hydrated Cs on montmorillonite

*岡本 拓也¹, 大窪 貴洋¹, 岩館 泰彦¹, 出口 健三², 清水 禎², 大木 忍², 館 幸男³

¹千葉大院 (工), ²物材機構, ³原子力機構

含水率の異なる Cs 型モンモリロナイトを調製し、¹³³Cs Magic angle spinning (MAS) NMR 測定を行い水和に伴う Cs の吸着構造の変化を検討した。

キーワード: Cs 型モンモリロナイト, 吸着構造, 水和, ¹³³Cs 固体 NMR

1. 緒言 高い信頼性で放射性廃棄物の地層処分の安全評価を行ううえで、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトに吸着した元素の構造は、元素の移行挙動や存在状態の予測評価の妥当性を裏付ける重要な情報である。安全評価上の重要元素である Cs については多くの先行研究があるが、粘土鉱物の風化や組成のばらつきに起因する多様な Cs 吸着サイトへの吸着構造は完全には明らかになっていない。この理由の1つは、天然の粘土鉱物は結晶性が低く、X 線や中性子回折実験による構造解析が困難なためである。2015 年秋の大会において、¹³³Cs 固体 MAS NMR を利用することで乾燥状態のモンモリロナイトに吸着した Cs の局所構造を高分解能で識別し定量できることを示した。実際の地層処分場や環境中でのモンモリロナイトは水を吸収、膨潤し、同時に Cs 吸着構造も変化すると考えられる。そこで本研究では、水和に伴う Cs の吸着構造の変化に着目し、含水率をパラメータとしたモンモリロナイトへの Cs 吸着構造を解析した。

2. 実験 天然のモンモリロナイト(Kunipia F) と塩化セシウム水溶液を攪拌接触させることで、モンモリロナイトの層間陽イオンを Cs に置換した。Cs 置換を確認するため、試料を酸で溶解した後、フレイム原子吸光法により元素分析を行った。¹³³Cs 固体 NMR スペクトルは、試料を 20 kHz でマジック角回転させながら 18.79 T の磁場下で測定した。また、試料の含水率を調整するために、飽和塩法を用いて湿度調整したグローブボックス内で試料詰めを行った。

3. 結果・考察 元素分析の結果、層間イオンはすべて Cs に置換されていた。Figure 1 は、相対湿度 RH = 0%, 8%, 32% および 84%で含水させたモンモリロナイト試料 (以下、それぞれ RH-0, RH-8, RH-32 および RH-84 とする) の ¹³³Cs MAS NMR スペクトルを示す。RH-0 の ¹³³Cs NMR スペクトルは、3 つ以上のピークが重なった 140 から -140 ppm の範囲に幅広なピークを示し、複数の Cs 吸着サイトの存在を示した。先行研究より、30 ppm 近傍のピークは、モンモリロナイト層間中で四面体層の Al 置換サイト近傍に存在する Cs、0 から -100 ppm の幅広なピークは、層間中で Al 置換サイト近傍に存在しない Cs に帰属できる。RH-8 ではこれらの 2 つのピークの強度比が逆転している。これは、Al 近傍に吸着していた Cs の一部が水和することで表面から沖合に移動したためと考えられる。また、相対湿度が高くなるにつれ、複数存在していたピークは、速い化学交換によって平均化され、1 つのピークとして観測される。このとき観測されるピーク位置は、水和が進むとともに水溶液中の Cs⁺イオンが示すケミカルシフト(0 ppm)に近づくようにシフトする。講演当日は、層間イオンの一部を置換した天然のモンモリロナイトと合成モンモリロナイトの解析結果も紹介する。

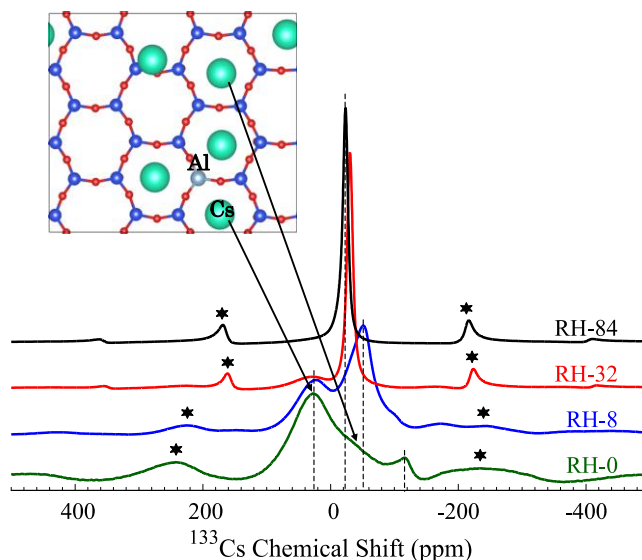


Figure 1: ¹³³Cs MAS NMR spectra of Cs-montmorillonite with various RH conditions. * denotes spinning side bands.

※本報告は経済産業省委託事業「平成 27 年度処分システム評価確証技術開発」の成果の一部である。

*Takuya Okamoto¹, Takahiro Ohkubo¹, Yasuhiko Iwadate¹, Kenzo Deguchi², Tadashi Shimizu², Shinobu Ohki² and Yukio Tachi³

¹Chiba Univ., ²NIMS, ³JAEA