

フェリハイドライトによるヨウ素吸着の表面錯体モデリング

Surface complexation modeling for iodine (I^- and IO_3^-) adsorption on ferrihydrite

永田 貴洋 [1]; 福士 圭介 [2]; 高橋 嘉夫 [3]

Takahiro Nagata[1]; Keisuke Fukushi[2]; Yoshio Takahashi[3]

[1] 金大・理・地球環境; [2] なし; [3] 広大・院理・地球惑星

[1] Earth and Environmental Sciences, Kanazawa Univ.; [2] KINET; [3] Earth and Planetary Systems Sci., Hiroshima University

ヨウ素は甲状腺ホルモンの構成成分として人類や動物に必須の微量栄養素であり、欠乏により甲状腺腫、胎児異常、知的障害を生じる。従って、地球表層環境におけるヨウ素の挙動評価はこのような健康問題への対策にとって急務であるとされている。また放射性廃棄物の内、使用済み燃料の再処理工程で発生する低レベル放射性廃棄物である TRU (Transuranic) 廃棄物の地層処分では、長半減期弱吸着性陰イオン核種であるヨウ素 (^{129}I) の詳細な挙動評価や移行遅延の技術開発が最重要課題と位置付けられている (JAEA, 2007)。

ヨウ素は表層環境中 (水溶液中) で酸化還元状態に依存しヨウ化物イオン (I^-) 及びヨウ素酸イオン (IO_3^-) といった一価陰イオンの化学形態で存在する。巨大な比表面積を有する低結晶性鉄酸化物のフェリハイドライトは、天然の水質条件下において表面が正に帯電するために、多くの陰イオン種に対する優れた吸着媒体としての役割を果たすことが知られている (福士・佐藤, 2003)。フェリハイドライトは湖、河川、土壤中など水圏環境に広く産することから、吸着プロセスを通じてヨウ素の表層環境における挙動に大きな影響を与えている可能性がある。そこで本研究ではヨウ素のフェリハイドライトへの吸着挙動を酸/塩基滴定法と表面錯体モデリングによる解析により定量的に評価し、フェリハイドライトへのヨウ素の吸着挙動を予測することを目的とする。

フェリハイドライトの表面水酸基が正 (負) に帯電する量は、溶存する陰 (陽) イオンの吸着特性を反映する。従って、フェリハイドライト懸濁液に酸/塩基を滴定し、フェリハイドライトの表面電荷量を測定することで溶存イオンの吸着性を評価することが可能である。フェリハイドライト懸濁液にヨウ素を含む電解質 (NaI 及び $NaIO_3$) を溶解し、窒素雰囲気下で酸/塩基滴定実験を行った。又、フェリハイドライトへの吸着挙動が既知であり、ヨウ素酸 (IO_3^-) と化学形態が近いという理由で硝酸イオン (NO_3^-) でも実験を行った。尚、イオン強度条件は $NaNO_3$ 系では $I=0.01, 0.1, 0.4$ 、NaI 系及び $NaIO_3$ 系では $I=0.05, 0.1, 0.4$ で行った。滴定実験から算出されるフェリハイドライトの表面電荷量を表面錯体モデリングで解析することにより吸着挙動を評価した。又、フェリハイドライトに吸着した I^- 及び IO_3^- のヨウ素の K 端 XAFS 測定を SPring-8 BL01B1 で行い、分光学的に認められるヨウ素の結合形態と、表面錯体モデリングによって示される結合形態の比較を行った。

酸/塩基滴定実験より算出した各電解質におけるフェリハイドライト表面水酸基の正電荷量は、系に存在する陰イオンが NO_3^- と I^- の場合は同じ程度であり、 IO_3^- の場合は NO_3^- と I^- に比べて大きくなった。従って、 NO_3^- と I^- のフェリハイドライトへの吸着の強さは同じ程度であり、 IO_3^- はより強力にフェリハイドライトへ吸着することが示唆される。表面錯体モデリングによる解析の結果、フェリハイドライト表面水酸基と I^- は外圏錯体を形成し、 IO_3^- は内圏錯体を形成することを示した。XAFS 測定による結果、フェリハイドライトに吸着した I^- の XANES は溶存 I^- のスペクトルと似ていることから、 I^- はフェリハイドライトに対し水和した状態で吸着することを示し、表面錯体モデリングで示した外圏錯体と調和する。一方、 IO_3^- は表面錯体モデリングで示した内圏錯体とは非調和となる結果を示した。この不一致の原因は現段階では特定できておらず、検討中である。

参考文献

・ Japan Atomic Energy Agency and The Federation of Electric Power Companies of Japan: JAEA-Review, 2007-010(2007), p.32.

・ 福士圭介・佐藤努 (2003) 粘土科学 第42巻第3号 フェリハイドライト・シュベルトマナイトの生成と環境親和物質としての役割