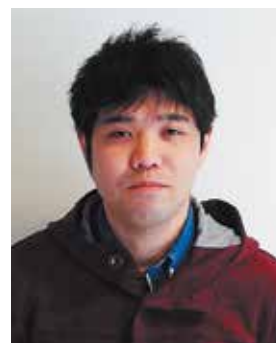


バライト (BaSO₄) 共沈を用いたセレン酸・ 亜セレン酸の効果的な除去法の開発 Effective Removal of Selenite and Selenate Ions from Aqueous Solution by Barite (BaSO₄)

徳永 紘平 界面反応場化学研究グループ
Kohei Tokunaga Research Group for Interfacial Reaction-Field Chemistry



概要

天然に普遍的に存在する極めて安定な鉱物であるバライト (BaSO₄) は、放射性核種を除去する鉱物として非常に有用な性質を持つにも関わらず、この分野で用いられることはほとんどありません。本研究では、有効な処理処分技術が乏しいセレンの陰イオンに対する新規の除去法として、バライトによる共沈反応を用いた手法の開発を行いました。これらイオンのバライトに対する共沈過程を分子レベルで明らかにし、取り込みに最適な条件を見出すことで、水溶液中の 80% 以上のセレンの除去が達成されました。

本研究は東京大学 (高橋 嘉夫氏) との共同研究で行われました。本成果は、American Chemical Society の学術誌 *Environmental Science & Technology* の 7 月 7 日付電子版に掲載されました。

1. 研究の背景・経緯

高レベル放射性廃液の中に存在する陰イオン核種は、マイナスの表面電荷を帯びている粘土鉱物などでは吸着・固定されにくく地層中を移動しやすいため、地中処分の安全評価上の問題となっています。その中でもセレン (Se) の陰イオン [セレン酸 (SeO₄²⁻)、亜セレン酸 (SeO₃²⁻)] は長い半減期と人体に対する高い毒性を持ち有害元素として多くの研究がされています。しかし、その環境中の

Abstract

In the present study, we explore a new application of barite (BaSO₄) as a sequestering phase for selenite (Se(IV)) and selenate (Se(VI)) ions from aqueous solutions. Barite is a common phase in many geological environments, and it can be used to remove toxic and/or radioactive elements from aqueous solutions, but it has not been widely used in environmental studies. This study describes the mechanisms of Se distribution between barite and water, thus providing a good estimate of its ability to effectively remove Se(IV) and Se(VI) from aqueous solutions (more than 80%) using the optimized experimental parameters examined here.

This work was conducted in University of Tokyo (Prof. Takahashi) and was published in *Environmental Science & Technology* (American Chemical Society).

1. Background

Radioactive anions, such as selenium-79, technetium-99, and iodine-129, present in high-level waste, have frequently been taken into the consideration in safety assessments of geological

挙動に関する地球化学的な研究は限られており、有効な処理処分の方法は未だ開発されていません [1-2]。本研究では、これらセレン酸、亜セレン酸に対する新規の除去方法として、天然に普遍的に存在する極めて安定な鉱物であるバライト (BaSO_4) による共沈反応^{*1}を用いた手法の開発を行いました。バライトは硫黄のオキシアニオンである SO_4^{2-} をその結晶内に持つことから、同じくオキシアニオンの化学形態を取る SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} の固定媒体として期待できます。加えてバライトは、①薬剤を水に加えるだけで容易に合成できる、②様々な元素を結晶内に特徴的に取り込んで沈殿する、③高い密度を持つため沈降しやすく分離しやすい、④再溶解せず安定に存在する、などの特徴を有しており、セレンを水溶液中から除去したのち、安定に処理する鉱物として非常に有用であると考えられます [3-5]。本研究では、バライトの沈殿過程におけるセレン酸、亜セレン酸の挙動を室内のシミュレーション実験により詳細に調べ、分配係数 (K_d)^{*2}、格子定数、局所構造^{*3}などの鉱物学的な解析を行いました。これらの結果を基に、バライトによるセレンの取り込みの可能性を検討するとともに、様々な条件下での合成実験を行い、取り込みに最適な条件を見出しました。これらの知見はバライトがセレンの環境中移行挙動に対し重要な役割を担うことを示すだけでなく、水溶液中からセレンの陰イオン種を効果的に取り除く技術の開発につながることも期待できます。

2. 研究の内容

鉱物への元素の分配では、一般的に、①鉱物表面への吸着、②結晶構造内への取り込み、の2つのメカニズムが強く働くことが知られています。X線吸収微細構造 (XAFS) 法による局所構造解析の結果は、セレン酸、亜セレン酸ともにバライトの結晶内では硫酸イオンと置換し取り込まれていることを示しており、本実験系の場合には結晶内への取り込みが支配的な分配のメカニズムであ

disposal because of their sparse adsorption/immobilization on clays and high mobility in environments. Selenium-79 is a prominent fission product in radioactive wastes; it has a long half-life (about 10^5 years), and it is harmful to organisms depending on its concentration and chemical form in water. In normal water environments, Se is dissolved as oxyanions (selenite: $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$; selenate: $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$) with high solubility and mobility. Several techniques can be used to reduce the level of Se in aqueous solutions, but there is a lack of effective removal techniques for selenite and selenate [1-2]. In the present work, we designed and characterized methods using barite (BaSO_4) as a sequestering phase for selenite and selenate from polluted solutions based on the structural similarity between SO_4^{2-} and SeO_3^{2-} or SeO_4^{2-} . Barite is a cheap and effective material, and it can be used to remove toxic and/or radioactive elements from polluted solutions. As a sequestering phase, barite shows the following characteristics: (a) extremely low solubility (ca $K_{\text{sp}} = 10^{-9.98}$ at 25°C , 1 atm), and easy precipitation from solution; (b) incorporation of numerous elements because of the large ionic radii of substituted ions; (c) it has comparatively higher density than other minerals (4.5 g/cm^3), which is beneficial for rapid sedimentation during coprecipitation process; and (d) high crystal stability under a wide range of conditions, which makes it resistant to dissolution. In the present work, we mainly study the coprecipitation mechanism of barite to develop a technique for the direct removal of Se(IV) and Se(VI) from aqueous solutions. The distribution coefficients (K_d) of Se between barite and water, unit-cell volume in the barite crystal structure, and local structure of Se in barite were investigated to determine the optimum condition for Se removal using barite.

ることが分かります。

バライトとセレン酸, 亜セレン酸の共沈実験の条件として、初期溶液中の共存イオンの影響を調べました。まず、バライトを構成する硫酸イオンについて実験を行ったところ、セレン酸, 亜セレン酸ともに硫酸イオン濃度が小さくなるほどバライトに分配されやすくなることが分かりました (図 1a)。特にセレン酸は硫酸イオンの競合イオンとして働くために、その傾向が顕著になります。一方、バライトに Ca^{2+} イオンを加えるとバライト結晶の歪みが大きくなり、 Ca^{2+} イオンとともに亜セレン酸を加えると、その分配が大きくなることが分かりました (図 1b)。結晶構造の歪みは、ヒ素やテルルの陰イオン (ヒ酸, 亜テルル酸, テルル酸) との共沈実験でも生じることが確認されており、 Ca^{2+} イオンが多く結晶の歪みが大きくなるほど、ヒ酸や亜テルル酸の三配位構造をと

2. Contents of the study

The two factors, namely, (i) chemical affinity related to the degree of surface complexation between mineral surface and dissolved ions and (ii) structural similarity related to the structural geometry of incorporated ions into the substituted site, strongly influence the partition behaviors of trace elements in minerals. X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis showed that both Se(IV) and Se(VI) are incorporated into barite as SeO_3^{2-} in trihedral coordination with oxygen or SeO_4^{2-} in tetrahedral coordination with oxygen, respectively, suggesting a strong dependence of structural similarity in the crystal lattice rather than in adsorption site on the surface on its partitions.

At first, the effect of $[\text{SO}_4^{2-}]$ in the initial solution on the amount of Se(IV) and Se(VI) coprecipitated

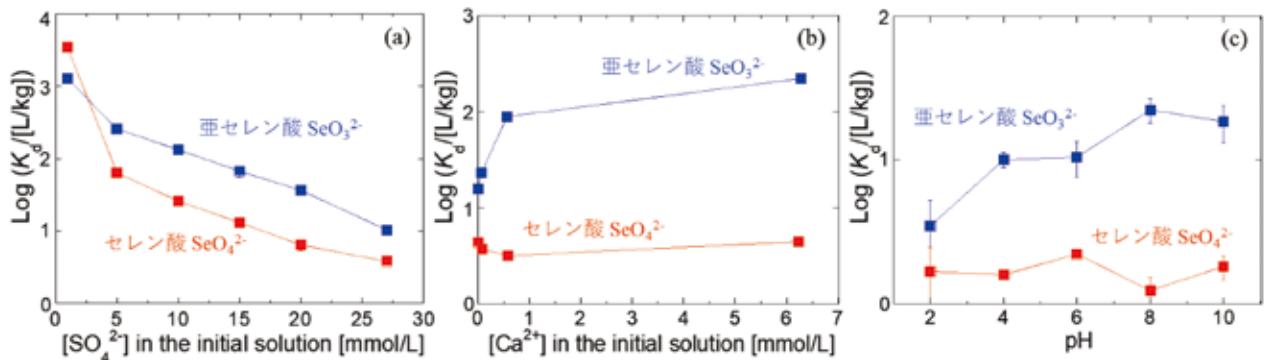


図1. バライトへのセレン酸, 亜セレン酸の分配における各成分の効果

縦軸はセレンの分配係数 K_d 。値が大きいほどバライトにセレンが多く取り込まれたことを示す

Fig.1. Effect of experimental parameters on the uptake of Se(IV) and Se(VI) by barite

Vertical axis shows the distribution coefficient (K_d) for Se. It shows a larger incorporation of Se into barite along the positive vertical axis.

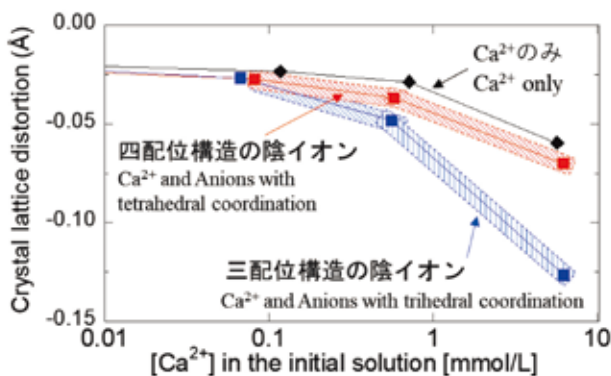


図 2. 共存 Ca^{2+} イオンによる結晶格子の歪みの変化
縦軸の負の値が大きいほど歪みが大きい。 Ca^{2+} イオンが多いほど結晶の歪みが大きくなると共に、三配位構造の陰イオンの取り込み量が増加した。

Fig. 2. Effect of Ca^{2+} on the crystal lattice distortion

It shows a larger crystal distortion along the negative vertical axis. The results shows the larger incorporation and distortion of trihedral coordinated anions with an increasing $[\text{Ca}^{2+}]$ in solution.

る陰イオンがバライトに分配されやすくなることが明らかになりました (図 2)。

その他、pH、過飽和度、イオン強度などを系統的に変化させた実験を行い、セレンがバライトに分配しやすい最適な条件を求めました。その結果、亜セレン酸の場合は、結晶構造に歪みを与える Ca^{2+} の濃度が高く、競合イオンの硫酸イオン濃度が低く、かつ結晶表面での錯生成がしやすい高 pH ほど (図 1c)、バライトに分配しやすいことが分かりました。また、セレン酸の場合は、競合イオンである硫酸イオンの濃度調整が重要なことが分かりました。以上の結果を考慮し、最適な条件でバライトとセレン酸、亜セレン酸の共沈実験を行ったところ、亜セレン酸の分配係数は、初期の条件に対して約 260 倍の 4100L/kg、セレン酸の場合は約 790 倍の 3500L/kg になり、水溶液中の 80% 以上のセレン (初期濃度 :80 mg/L) がバライトの構造内に取り込まれたことが分かりました。

3. 成果の意義と波及効果

バライトは環境の変化に対する高い安定性を持つため、一度結晶内に取り込まれたセレンは、水溶液中に再び放出されることなく安定に存在し続けます。そのためバライトによる共沈反応を用いることで、これまで有効な除去技術がなかったセレンの陰イオンを、特に固相に対する反応性が低いため取り除くことが難しかったセレン酸を、容易に水溶液中から取り除いた後、固定することが可能となります。このように共沈過程の分子レベルでの解析を行うことで、バライトによる元素の除去の体系的な理解が可能となり、各イオンの特性に応じた取り込み法の開発を行うことができます。

with barite was studied. The results showed that both Se(IV) and Se(VI) were incorporated to a large degree into barite when $[\text{SO}_4^{2-}]$ was low. This suggests that SO_4^{2-} competes with SeO_3^{2-} and SeO_4^{2-} for uptake; especially, it had a strong influence on the removal of SeO_4^{2-} owing to the structural similarity between SO_4^{2-} and SeO_4^{2-} . Second, the effect of the coexistent ions was investigated. It was shown that the uptake of Se(IV) by barite strongly increased in the presence of $[\text{Ca}^{2+}]$, which is possibly due to the crystal lattice distortion effect of coexistent Ca^{2+} on their partitions. The results showed the larger degree of crystal distortion in a coexistent system of Ca and Se(IV) than that present in a single system of Ca or coexistent system of Ca and Se(VI). The results showed larger incorporation and distortion of the incompatible oxyanion against SO_4^{2-} sites (SeO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , and TeO_3^{2-}) with increase in $[\text{Ca}^{2+}]$, while the incorporation and distortion of compatible elements (SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , and WO_4^{2-}) remained almost constant. Additional experiments were conducted by changing the pH, saturation state, and ionic strength to design an optimized system to effectively remove Se(IV) or Se(VI) from aqueous solutions. Based on the above results, it was found that more than 80% of the Se(IV) and Se(VI) in the tested aqueous solution ($[\text{Se}]_{\text{initial}} = 80 \text{ mg/L}$) were incorporated into the barite during coprecipitation.

3. Importance of the result and its impact

Once Se is incorporated into the barite lattice, it is unlikely to be leached out, regardless of the surrounding environment, because of the strong crystal stability of Ba-SeO₃-SeO₄-SO₄ for Se immobilization. In comparison with previous techniques, barite shows better Se(VI) removal performance, despite the high solubility and mobility of SeO_4^{2-} in aquatic environments. Thus, barite works as a reliable material for the removal of Se from aqueous solutions.

4. 今後の予定

現在、水溶液中からセレンを取り除いた後、地層へ長期保持する技術の開発を行っています。セレンを取り込んだバライトは溶解しにくい安定な鉱物であると考えられますが、バライトは微粒子であるので、地層処分するためには固化体にする必要があります。その際の固化体として、アルミノケイ酸塩を主体とするジオポリマーや、炭酸カルシウムを含むセメントを用いて固化することを想定しています。これらの固化体は一般的に高アルカリ性ですが、他の鉱物と異なりバライトは幅広いpHで安定に存在するため再溶解の可能性は低く、それらの固化法との相性は良いと考えられます。このようなバライト共沈と固化により得られた廃棄物固化体は、バライトが極めて難溶性であることと、固化体の高い金属イオンの閉じ込め性能が相まって、放射性核種を長期間保持する性能を持つと予想され、より効果的な放射性廃棄物の地層処分が可能となると考えています。

These observations describe the mechanisms of Se distribution in barite and water, thus providing a good estimate of its ability to effectively remove Se(IV) and Se(VI) from aqueous solutions using an optimized experimental design.

4. Perspectives

Recently, we developed a new technique for solidification/stabilization of Se-coprecipitated barite in aluminosilicate geopolymer for long-term geological disposal. The powdered samples must be immobilized by solidification in glass, cement, or geopolymer for safe disposal to prevent the dissolution and release of toxic components to the environments. In this study, we employed (i) aluminosilicate-based geopolymer and (ii) cement consisting of CaCO_3 because of the similarity in synthesis mechanism and structure between solidified bodies and barite. Considering the high crystal stability of barite and high metal-trapping capacity of geopolymer and cement, this combination based on coprecipitation with barite and solidification bodies works as a reliable material for achieving safe and efficient geological disposal.

参考文献 References

- [1] N. Bleiman and J. Mishael, J. Hazard. Mater. 183 (1), 590-595(2010).
- [2] E. Opiso et al., J. Hazard. Mater. 170 (1), 79-86(2009).
- [3] K. Tokunaga et al., Geochem. Geophys. Geosyst. 14 (11), 4826-4834(2013).
- [4] K. Tokunaga et al., Chemical Geology 447, 59-69 (2016).
- [5] Y. O. Rosenberg et al., Geochim. Cosmochim. Acta 75 (19), 5389-5402(2011).

用語の説明

1. 共沈

水溶液中で、ある物質が析出し沈殿するときに、単独では沈殿しないイオン等の他の物質を取り込みながら沈殿する現象です。

2. 分配係数

平衡状態における固液間の元素の程度を示します。分配係数が大きいほど固体に、小さいほど液体に分配します。

3. 局所構造

固相内での元素の配位情報(置換サイト・配位数・原子間距離)を示します。通常、放射光を用いたX線吸収微細構造(XAFS)法による分析により求められます。