

トラスコタイトに含包されたセシウムイオンの構造に関する研究 A Study on Structure of Cesium Ion Encapsulated in Truscottite

横山 拓史^a, 大橋 弘範^b, 川本 大祐^a, 安東 宏晃^a,
本間 徹生^c, 米津 幸太郎^d
Takushi Yokoyama^a, Hironori Ohashi^b, Daisuke Kawamoto^a, Hiroaki Ando^a,
Tetsuo Honma^c, Kotaro Yonezu^d

^a九大院理, ^b九大基幹教育院, ^c(公財)高輝度光科学研究センター, ^d九大院工

^aGraduate School of Sciences, Kyushu University, ^bFaculty of Arts and Science, Kyushu University,
^cJASRI/SPring-8, ^dFaculty of Engineering, Kyushu University

ビームライン BL14B2 にて、天然に産出したトラスコタイトに含まれるセシウム(Cs)について、X線吸収スペクトルを測定した。この Cs K 吸収端 XANES スペクトルにおいて、室温では他の標準物質で見られる特徴的なピークが観測されなかったが、10 K では小さいながらも特徴的なピークが観測された。一方、EXAFS 振動は室温では振幅が非常に小さく、構造情報を抽出することができなかったが 10 K では小さいながらも 3 本のピークが観測された。天然トラスコタイト中の Cs は室温では観測できないような、特異な配位環境下に置かれているものと考えられる。

キーワード： セシウム、トラスコタイト、XAFS

背景と研究目的：

福島第一原子力発電所の事故により大量の放射性核種が環境に放出された。特に長寿命核種である ¹³⁷Cs の土壌汚染は深刻な問題となっている。事故後の調査により地上に降下した ¹³⁷Cs は現在土壌層の地表付近に存在し、ある種の粘土鉱物に強く保持されていることが示唆されている。

一般に Cs を含むアルカリ金属はイオン交換的に層状粘土鉱物に吸着されており、原理的には容易に H⁺や他の陽イオンと交換可能である。一方、¹³⁷Cs が特定の粘土鉱物に強く保持され、容易に脱着しないことが明らかになっている。しかし、その理由は今でも不明である。従って、土壌から ¹³⁷Cs を脱離回収する技術開発が必要である。さらに、¹³⁷Cs に汚染された水の問題も深刻である。この水からの放射能除去技術の開発が急務である。ゼオライトへの吸着などいくつかの方法が提案されているが、決め手となる技術開発には至っていない。前者の問題を解決するには特定鉱物に強く保持されている Cs イオンの構造の特徴を正確に知ることである。後者については、Cs イオンを強く保持できる構造の設計であり、それには前者の情報が有効である。

ところで、申請者は鹿児島県菱刈金鉱床で「トラスコタイト」と呼ばれるケイ酸カルシウム鉱物を見つけた。その鉱物の化学分析を行ったところ数千 ppm の Cs を含んでいることがわかった。

このような浅熱水性鉱床の鉱物は熱水から沈殿したものであるから、熱水中の元素濃度を予測できれば微量元素の分配比を見積もることができる。熱水中では K, Rb, Cs の濃度は K >> Rb > Cs であるが Rb よりも Cs が 1500 倍多く含まれていた。これはトラスコタイトが生成する際に Cs イオンを特異的に取り込むことを意味している。この選択性を明らかにするためには、トラスコタイト中の Cs イオンの構造の特徴を明らかにすることが重要である。そして、トラスコタイト中の Cs イオンが存在するサイトを明らかにする。また、既知である K イオンの存在するサイトとの比較を行うことにより Cs イオンの選択的取り込みの原因が推定できるものと考えられる。このような情報を基に、福島の場合どの土壌鉱物に Cs イオンが保持されているかを調査する指針となることが期待される。福島の土壌を構成している鉱物としてはスメクタイト、カオリナイト、イライト、クロライトなどがあるが、Cs イオンを取り込みやすいサイトの構造が分かれば、それと類似構造を持った鉱物に多く取り込まれていることが期待される。この結果は、現状の検出限界以下の濃度の放射性セシウムの動向を知る上で非常に重要であり、トレーサーによる顕微鏡を用いた実験や、実験室レベルの高濃度 Cs を用いた土壌への吸着実験とは違った角度から、福島の復興に向けて重要な情報となりうる。

以上のような背景から、本申請での研究目的は、トラスコタイト中の Cs の X 線吸収スペクトル

ルを測定し、EXAFS スペクトル解析から Cs イオンの構造を明らかにすることを目的とした。これまでの実験で、室温での EXAFS 振動はほとんど観測できなかった[1]ため、今回は低温での測定を行った。

実験：

トラスコタイトは鹿児島県菱刈鉱山で産出したものを用いた。SPring-8 の BL14B2 ビームラインにてクライオスタットで 10 K まで冷却した後、Cs K 端の XAFS を測定した。測定は Si(311)結晶面、多素子半導体検出器(19SSD)を用いて蛍光法により測定を行った。

結果および考察：

天然トラスコタイトの Cs K 端の XANES を Fig.1 に、動径構造関数を Fig.2 に示す。XANES スペクトルから、冷却したことによって、ピークの特徴が明確になっていることが示された。一方、EXAFS 振動は、ようやく少しだけ観測され、動径構造関数では 2.0-4.5 Å 付近に 3 本のピークが観測された。これを FEFF 解析することで、新たな情報を得ることができるとも考えられる。今後詳細な検討が必要である。

今後の課題：

EXAFS 振動が室温で観測されない理由が温度因子によるものと推察されるが、NMR で観測できて EXAFS 振動が観測できない理由がまだ明らかになっていない。Cs を含有するトラスコタイトを人工的に合成して構造を明らかにすることが必要であると考えている。

参考文献：

[1] 大橋弘範 他、平成 25 年度 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2013B), 2013B1596.

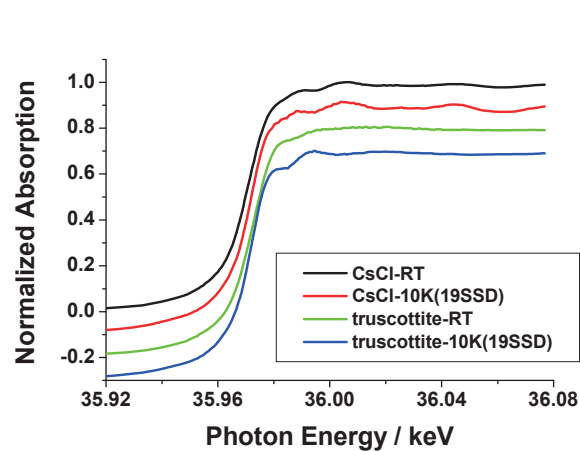


Fig.1. Cs K 吸収端の XANES スペクトル.

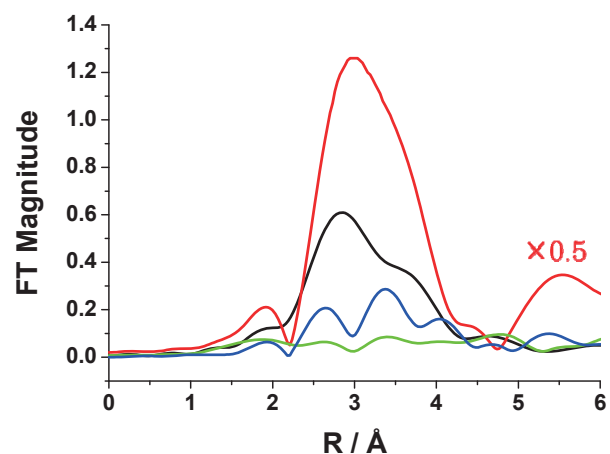


Fig.2. Cs K 吸収端の動径構造関数.