

トラスコタイトに含まれるセシウムイオンの構造と 電子状態に関する研究

A Study on Structure and Electronic State 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, ^dFaculty of Engineering, Kyushu University

ビームライン BL14B2 にて、天然に産出されたトラスコタイトに含まれるセシウムについて、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、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。一方、EXAFS 振動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。標準物質では振動が観測されるため、天然トラスコタイト中のセシウムは特異な状況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[1]。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偶然「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 $K \gg Rb > Cs$ 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

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、本研究では、トラスコタイト中の Cs の X 線吸収スペクトルを測定し、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。

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 Cs K 吸収端の XAFS を測定した。Cs 濃度が低いため、EXAFS 領域は多素子半導体検出器 (19SSD) で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 スペクトルは、他の標準物質で見られる特徴的なピークが観測されず、またセシウムイオンを吸着させたいくつかの粘土鉱物と比較しても、大きく異なることがわかった。一方、EXAFS 振動についてトラスコタイトでは振幅が低くほとんど観測されず、動径構造関数はピークが現れなかった。セシウムイオンを吸着させたいくつかの粘土鉱物については、第 1 配位圏のピークに相当する Cs-O のピークが観測された。¹³³Cs MAS NMR の測定結果では、少なくともセシウムイオン吸着モルデナイトと近い化学シフト値を示すので類似の構造を取る可能性が示唆されているが、EXAFS の結果からはトラスコタイト中のセシウムはかなり特異な状況下に置かれているものと考えられる。

今後の課題：

EXAFS 振動が観測されない理由が、温度因子によるものなのか構造そのものに依存するものなのかを見極めなければならない。これは低温 EXAFS を測定することで明らかになると考えている。

参考文献：

[1] K. Tanaka et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 1927-1937, (2013).

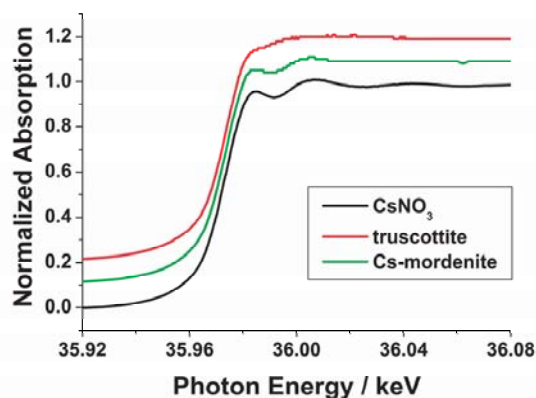


Fig.1. Cs K 吸収端の XANES スペクトル

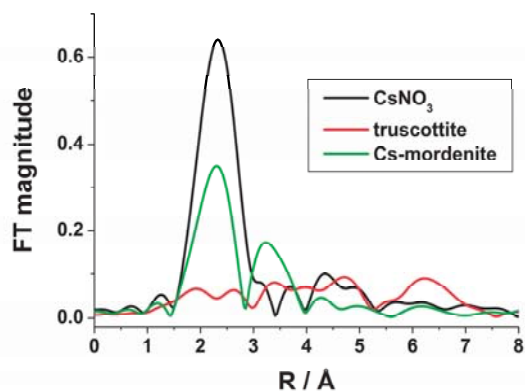


Fig.2. Cs K 吸収端の動径構造関数