

# 放射性 Cs を含む土壌の空間分布可視化と熱安定性 Visualization of spatial distribution and thermal stability of soil containing radioactive Cs

杉原誠<sup>1</sup>、田中伊知朗<sup>2</sup>

1 茨城大工、2 茨城大フロンティア

2011年3月11日に発生した東日本大震災により東京電力福島第一原子力発電所事故が発生し、大量の放射性物質が福島県を中心とした広範囲に拡散した。放射性物質の中でも特に Cs-137 は大量に拡散され、半減期は約30年と長いことから速やかに取り除く必要がある。

放射性 Cs には先行研究から2つの存在様式が報告されている。一つ目は、イオン化傾向が高く陽イオンになりやすい放射性 Cs が、土壌中に存在する負電荷を持つ部分に吸着されているということである[1]。二つ目は、放射性 Cs が多数の金属元素に囲まれたアモルファス状の顆粒状粒子として存在しているということである[2]。単体 Cs の融点は 28°C であるが、放射性 Cs がシリカ系非晶質として存在するならば、放射性 Cs の熱安定性は高いことが推測される[3]。

本研究では福島県南相馬市で採取した土壌を使用し、土壌を 290°C から 800°C の高温で乾燥させる実験を行い、簡易ベクレル計による乾燥前後の放射能変化から放射性 Cs の熱安定性を調査した。また、乾燥した土壌と茨城県日立市で採取した土壌を使用し、イメージングプレートを用いたオートラジオグラフィによる放射能の空間分布可視化実験を行った。

乾燥実験では、乾燥前後において放射能が大きく変化せず、放射性 Cs は 800°C までの高温下では熱安定性が高いことを発見した。放射能の空間分布可視化実験では、土壌内で放射能が高い顆粒状粒子とみられる部分や、放射性 Cs が土壌に吸着されているとみられる部分を可視化することができた。放射性 Cs を土壌から効果的に取り除く際は、放射性 Cs が含まれている顆粒状粒子の部分と、放射性 Cs が土壌中に吸着されている部分を考慮する必要があることを考察した。

[1] 山口等, 土壌-植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因, 農業環境技術研究所報告, 31 (2012), 75-129

[2] K. Adachi et al., Sci. Rep. 3 (2013) 2554.

[3] A. Yamaguchi, et al., Radiol. Med. Diag. Imag., 3(4) (2020). DOI: 10.31487/j.RDI.2020.04.04

## Magnetite の酸化メカニズムと構造変化 Oxidation mechanism and structural change of magnetite

杵渕伊吹, 興野純  
筑波大学生命環境

酸化鉄は地球上に普遍的に存在し、物質の酸化還元や物質循環だけでなく生命活動においても非常に重要な役割を果たしている。酸化鉄鉱物には、wüstite ( $\text{Fe}_2\text{O}$ ), magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) の 3 種類が知られているが、大気中の酸素分圧下では hematite が最も安定な相である。Magnetite も大気中では酸化されて最終的には hematite へと変化するが、magnetite と hematite には中間相として hematite の多形に相当する maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) が存在する。Maghemite は magnetite と同形のスピネル型構造であるが、八面体席の  $1/6$  が空孔となっている。したがって、maghemite の構造式はスピネル型構造の  $[\text{Fe}^{3+}][\square_{1/3}\text{Fe}^{3+}_{5/3}]_2\text{O}_4$  のように表すこともできる。これまでに maghemite の X 線回折(XRD)や X 線吸収微細構造(XAFS)によって、八面体席の空孔の秩序-無秩序配置や局所構造が明らかになっている。また、近年の研究では、magnetite の酸化に伴う電気特性の変化も明らかになっている。しかし、magnetite から maghemite の変化をその場観察によって連続的に調査した研究がないため、どのように magnetite 中の  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化されるのか、また、どのように八面体席に空孔が生じるのか、その詳細は未だに明らかになっていない。さらに、magnetite と maghemite が固溶体を形成しているのか、それとも magnetite と maghemite が端成分として混在しているのか、依然議論が分かれている。

本研究では magnetite から maghemite への酸化過程を解明するために、マグネタイトの酸化における長距離構造変化、局所構造変化、原子価変化、表面構造変化を XRD, XAFS, TEM を用いて調べた。XRD 測定は、magnetite が加熱により P 格子 maghemite を経て hematite に変化したことを明確に示した。XANES の結果は、 $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$  が加熱温度とともに増加することを示した。Magnetite 中の 2 価鉄は、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  で完全に 3 価の鉄に酸化された。TEM 観察から、maghemite は magnetite の最表面上に形成され、maghemite と magnetite は異なる結晶方位を有することを示唆した。この研究の結果は、magnetite の酸化過程では、酸化 magnetite は magnetite と maghemite の 2 つの端成分の混合相で構成されているという 2 相共存モデルの妥当性を強く支持した。

## 放射性 Cs 含有土壌の熱安定性と経済的除染方法の開発 Development of thermal stability and economical decontamination method for soil containing radioactive Cs

佐伯夢<sup>1</sup>、山口淳史<sup>1</sup>、菊地賢司<sup>2</sup>、新村信雄<sup>2</sup>、田中伊知朗<sup>1,3</sup>

1 茨城大院理工、2 茨城大工 3 茨城大フロンティア

福島第一原子力発電所の事故から 10 年弱経過した現在でも、放射性物質を含む汚染土壌の除染・処理方法については未だに解決していない問題である。特に、<sup>137</sup>Cs については半減期が約 30 年と長く、同時に飛散した放射性物質と比較して量も多いため、最優先で 解決すべき問題であると言える。現在残っている <sup>137</sup>Cs については粘土層に取り込まれた状態で存在しているものがほとんどであるとされてたが、近年この <sup>137</sup>Cs が SiO<sub>2</sub> を主成分とする原子炉由来の金属元素に取り込まれたもの状態で発見の報告が増えた[1-3]。この <sup>137</sup>Cs は球状あるいは粒子状であり、セシウムボールと呼ばれている。我々は、このセシウムボールが土壌と強く結びついていないと考えており、物理的な外力をかけることで分離できると考え、この仮定を基にしたふるい分けによる除染方法を考案した。これは、本研究よりも前に行われた試みにおいても一定の成果を上げている[4]。

本研究では、除染方法の開発に向けた取り組みのために、規格化されたふるいを用いたふるい分けによる、実験室レベルの簡易的な除染方法の有用性を調べた。また、その際にどのような土壌でもふるい分けできるようにするために 300°C 以上での乾燥を行っているが、それによる高温条件下でのセシウムボールの影響、すなわちセシウムボールの熱安定性についても調査した。研究結果では、目開き 150 μm のふるいを用いたふるい分けによる除染効果があることが確認された。また、準備段階の乾燥の工程では、600°C まで行ったが、全体の放射能の大きな減少は見られなかった。このことから、除染方法が湿った土壌や沼沢の土壌にも適用できる可能性があるがわかった。

[1] Kogure, T. et al., *Microscopy* 65 (2016) 451-459.

[2] Kikuchi, K. et al., *Radiol. Med. Diagn. Imag.* 1(1) (2018) 1-5.

[3] Yamaguchi, A. et al., *Radiol. Med. Diagn. Imag.* 3(4) (2020) 1-8.

[4] 坂本玲於奈等 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタポスター

## X線異常散乱法を利用した ilvaite の構造解析 Structural Analysis of ilvaite using Anomalous X-ray Scattering

井上裕太郎<sup>1</sup>、川又透<sup>2</sup>、杉山和正<sup>2</sup>、三河内岳<sup>3</sup>

1 東北大学 大学院工学研究科、2 東北大学 金属材料研究所、  
3 東京大学 総合研究博物館

【緒言】天然鉱物である ilvaite ( $\text{CaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}(\text{OH})$ ) は、 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の秩序配列および微量に含まれる $\text{Mn}^{2+}$ の影響で対称性が直方晶系から単斜晶系に低下することが判明している。本研究では ilvaite が産地ごとに異なる $\beta$ 角を有することに注目し、 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の分布および $\text{Mn}^{2+}$ の含有率の違いが結晶構造に及ぼす影響を調査した。

【実験】産地の異なる6種類の ilvaite を試料として、実験室系の単結晶構造解析装置(RIGAKU XtaLAB Synergy)を用いて結晶構造を決定した。物質構造科学研究所のBL6CにおいてFe-K吸収端を対象としたXANES測定を行い、 $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Fe}^{3+}$ の存在比を調査した。また、Mn含有量に富むBulgaria産 ilvaite を試料としてMn-K吸収端を対象とした単結晶AXS (Anomalous X-ray Scattering) 測定を行い、結晶構造中におけるMnの分布を調査した。

【結果】平均構造解析の結果、すべての ilvaite 試料は単斜晶系に属しており、サイズの異なる陽イオンの秩序配列が低対称化の要因であることが示唆された。XANES測定の結果は ilvaite のMn含有量が多くなるにつれ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の割合が高くなることを示しており $\text{Mn}^{2+}$ は $\text{Fe}^{2+}$ と置換していることが判明した。Mn元素を対象とした単結晶AXS測定から、Mnは ilvaite の結晶構造中に存在する3種類の遷移金属席(Fig.1)のうちFe2サイトに選択的に配位する(Fig. 2)ことが判明した。現在、 $\text{Fe}^{3+}$  および  $\text{Fe}^{2+}$ の秩序配列に関する検討も進めている。

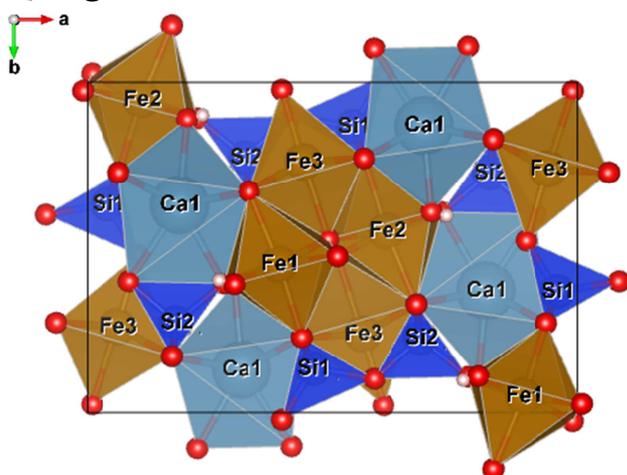


Fig. 1 ilvaite の結晶構造

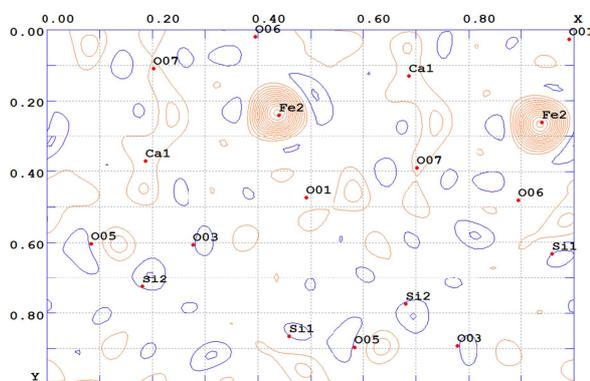


Fig. 2 Mn-AXS 測定から得られた Mn の分布図 ( $z=0.237$ )

## 硫化物スピネル violarite の陽イオン分布の決定 Cation distribution in violarite

市村卓視<sup>1</sup>、徳田誠<sup>2</sup>、吉朝朗<sup>3</sup>、宮脇律郎<sup>4</sup>、杉山和正<sup>2</sup>

1 東北大学大学院工学研究科、2 東北大学金属材料研究所、

3 熊本大学大学院先端科学研究部、4 国立科学博物館

### 【緒言】

本研究ではスピネル構造をもつ violarite  $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{1.60}\text{S}_4$  を対象として単結晶X線異常散乱実験を行い Fe, Co および Ni の陽イオン分布および価数分布を決定した。

### 【実験方法】

単結晶X線異常散乱法実験は、茨城県つくば市物質構造科学研究所 Photon Factory BL-6C にて、Fe, Co および Ni の吸収端近傍の 2 波長 (Fe: 1.75 Å, 1.78 Å; Co: 1.61 Å, 1.62 Å; Ni: 1.49 Å, 1.51 Å) のX線を用いて行った。各元素の K-edge 近傍の 2 波長で測定し得られた構造因子の差をフーリエ変換することで陽イオンコントラストマップを得た。

### 【結果】

一例として、Ni-AXS の解析結果を図 1 に示すが、四面体席と八面体席ともに Ni の異常分散項の変化に起因するコントラストが観測され、Ni はどちらのサイトにも入ることが明らかになった。一方、Fe-AXS の解析では、八面体席にのみコントラストが現れ、Fe は八面体席に濃集していることが明らかになった。Fe, Ni 分布について、合成  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$  を対象とした中性子回折実験による陽イオン分布を調べた先行研究と同様な結果が得られた[1]。現在、Co の分布を決定すべく、Co K 吸収端近傍の測定データの解析を進めている。

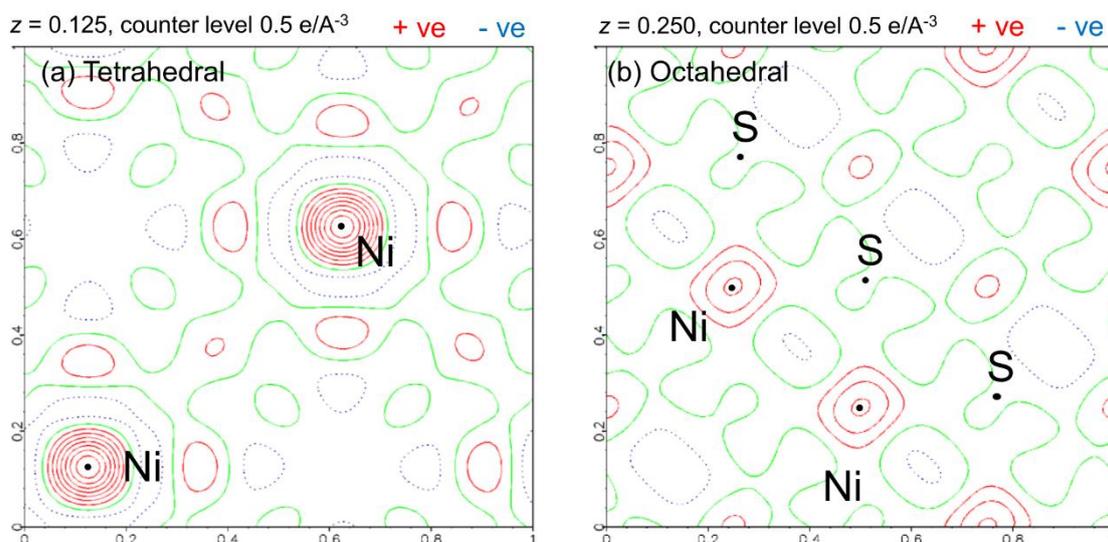


図 1 Ni-AXS 陽イオンコントラストマップ (a) 四面体席, (b) 八面体席

### 参考文献

[1] C. Tenailleau *et al.*, *Am. Mineral.* **91**, 1442 (2006)

## STXM による惑星表面での粘土鉱物の還元作用による 有機物合成過程の解明

### Elucidation of the mechanism of organic matter synthesis process by reducing reaction of clay minerals on the surface of the planet by STXM

河合敬宏<sup>1</sup>、菅大暉<sup>2</sup>、武市泰男<sup>3</sup>、高橋嘉夫<sup>1,3</sup>

1 東大、2 JASRISPring-8、3 KEK-PF

【背景】地球外物質中の有機物の進化過程の解明は、生命の材料となる有機物の生成と関連し、多くの研究がなされている。多くの有機物が熱的安定性から多環式芳香族炭化水素(PAH)に変化していく進化過程があるが、これでは説明がつかない脂肪族炭素化合物の生成過程については、更なる検討が必要である。地球上では、蛇紋岩や鉄サポナイトなどの2価の鉄(Fe)を含む鉱物近傍で水素や脂肪族炭素化合物が生成される可能性が指摘されている(Sfoma et al., 2018)。しかし、これらの研究で鉱物と有機物の相互作用を詳細に調べる上では、局所化学種分析が必要になると考えられるが、その応用はまだ十分ではない。走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)は、30 nm に及ぶ空間分解能で、炭素(C)、窒素(N)や Fe の化学種解析が可能な手法であり、これを上記の目的にかなう隕石試料や地球試料に適用することは重要である。そこで我々は、水-鉱物-有機物の相互作用がみられると期待される AguasZarcas 隕石及び Tagish Lake 隕石中の C や Fe の局所化学種を STXM で解析した。

【実験】KEK-PF の BL-19A の STXM により、隕石の FIB 薄片試料の C や Fe の元素マッピングを行った。実験データは aXis2000(Analysis of X-ray microscopy Images and Spectra)で解析し、各化学元素の X 線吸収端近傍構造(XANES)に現れる各化学種の吸収を用いて、化学種マッピングを行った。

【結果・考察】本研究では、粘土鉱物中の Fe(II)が Fe(III)に酸化される際に有機物が還元されて脂肪族炭素を生成するという仮説の下、STXM 分析においては Fe(II)と Fe(III)の区別と、炭素化学種(炭酸や脂肪族炭素、カルボン酸など)の分布について重点的に調べた。AguasZarcas 隕石では、Fe(II)付近に炭酸塩と共存した脂肪族炭素の濃集が見られた。Tagish Lake 隕石では、Fe(II)分布と炭酸塩中の炭素の分布が一致し、一部シデライトの生成が示唆された。Fe(II)が少ない部位では炭酸塩は少なく、Fe(II)が Fe(III)へ酸化される際に炭酸が還元された可能性がある。他にはカルボン酸や炭素鎖由来のピークが見られたが、マッピングに十分なピーク強度は得られなかった。今後さらに、オマーンオフィオライトのダナイト層試料において、同様に有機物の探索を進め、その STXM 分析を進める予定である。