

鹿児島産トラスコタイト中に特異的に取り込まれたセシウムの XAFS を用いた状態分析

○大橋 弘範¹・川本 大祐²・米津 幸太郎³・本間 徹生⁴・岡上 吉広²・
渡辺 公一郎³・横山 拓史²
(九大基幹教育院¹・九大院理²・九大院工³・JASRI/SPring-8⁴)

【緒言】講演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、トラスコタイトが沈殿した熱水の元素濃度が現在の熱水濃度に近いと仮定できれば、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、トラスコタイト中には 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、すなわち存在するサイトを明らかにすることが重要である。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、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 イオンが存在するサイト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。SAGA-LS の BL06 ビームラインにて Cs L_3 吸収端の XAFS を、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、Cs K 吸収端の 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。

【結果と考察】天然トラスコタイトの Cs-K 端の 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。また、Cs L_3 端についてもピーク位置の違いが見られた。一方、EXAFS 振動についてトラスコタイトでは振幅が小さ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。 ^{133}Cs 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。

鹿児島産トラスコタイト 中に特異的に取り込ま れたセシウムのXAFSを 用いた状態分析

(九大基幹教育院¹・九大院理²・九大院工³・JASRI/Spring-8⁴)
○大橋 弘範¹・川本 大祐²・米津 幸太郎³・本間
徹生⁴・岡上 吉広²・渡辺 公一郎³・横山 拓史²

2014年8月5日 予稿集 p.15 16:20~16:40
@九州シンクロトン光研究センター合同シンポジウム

九州大学理学研究院化学部門 横山G と SAGA-LS



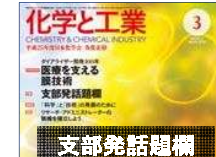
Appl. Catal. A Gener. 458, 145-154 (2013) Chem. Lett. 43(8), 1368-1370 (2014). (Aug. 5)



金触媒関連の研究:
九州分析化学奨励賞
2013年7月 川本大祐(現D3)
浅田榮一賞
2013年9月 大橋 弘範

地球化学関連の研究:
九州分析化学奨励賞
2014年7月 前野真実子
(現 九電産業(株))

銅屋根と酸性雨の研究:



2011年3月11日
東日本大震災が発生

- ・原発事故
- ・放射性セシウム汚染

福島市の実家
~数mSv/y

2011年4月3日

実家から徒歩1分の
同じ町内会で崩れる
(幸いして実家に被害はなかった)

金鉱床とトラスコタイト

住友金属鉱山(株)HPより

トラスコタイト: 含水カルシウムケイ酸塩鉱物 $\text{Ca}_7\text{Si}_{12}\text{O}_{29}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- ・浅熱水性金鉱床に産出の報告例がある鉱物
- ・日本では、土肥金山や、串木野など限られたところで産出
- 菱刈鉱山で発見され 1986年12月に採取された。

金鉱床とトラスコタイト

住友金属鉱山(株)HPより

九州大学総合研究博物館HPより

トラスコタイト: 含水カルシウムケイ酸塩鉱物 $\text{Ca}_7\text{Si}_{12}\text{O}_{29}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- ・浅熱水性金鉱床に産出の報告例がある鉱物
- ・日本では、土肥金山や、串木野など限られたところで産出
- 菱刈鉱山で発見され 1986年12月に採取された。

Csを多く含む鉱物の発見

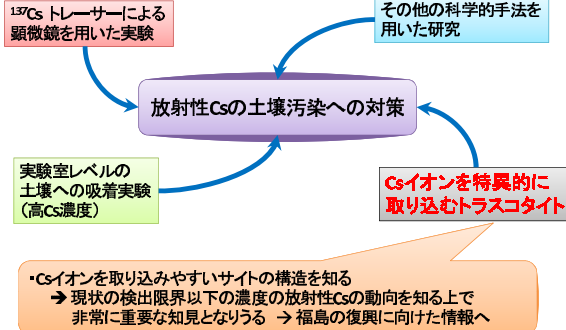
菱刈鉱山で採取されたトラスコタイトの一部を化学分析した。

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	(wt%)
59.37	32.46	0.01	1.12	1.04	
K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	MnO	H ₂ O	Total
0.69	0.0081	0.2	0.18	5.84	100.09

熱水からの沈殿物であるトラスコタイト
→ トラスコタイトが沈殿した熱水の元素濃度が現在の熱水に近いと仮定できれば、沈殿形成時の熱水濃度は $\text{K} \gg \text{Rb} > \text{Cs}$

トラスコタイトへの分配比は $\text{Rb} \ll \text{Cs}$ (1500倍)

他の研究とは違った視点から 放射性セシウム汚染問題を考える



研究の方向性

セシウムがルビジウムよりも選択的に「特異的」に取り込むトラスコタイトについて、セシウムイオンが存在するサイトの構造を知ること

本研究の目的

- トラスコタイトの構造を調べる
- セシウムの状態分析を行う

- ^{133}Cs – MAS-NMR
- Cs-K XAFS
- Cs-L₃ XAFS

NMRとXAFS の実験条件

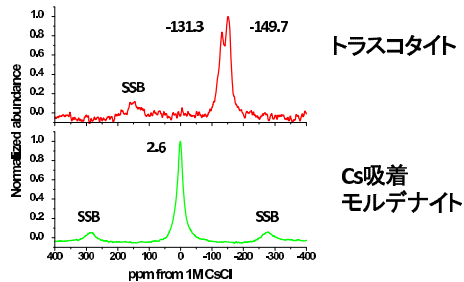
- ^{133}Cs MAS NMR: JEOL JNM-ECR 400 (9.39T)
- Cs-K XAFS (蛍光法・19SSD)
BL14B2 @SPring-8
- Cs-L₃ XAFS (SDD)
BL06(九州大学ビームライン)@SAGA-LS

サンプル調製

- トラスコタイト
1986年 菱刈鉱山より採取されたもの
- 【比較対照サンプル】 Cs吸着モルデナイト
1g のモルデナイトを0.1 M CsCl 水溶液20mL へ入れ室温でCsを吸着させた。
(モルデナイトは、高いセシウム吸着性を持ち、原発事故後からも注目されて多くの実験がなされている)

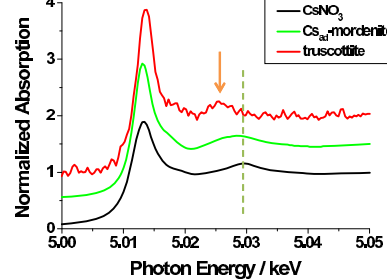
トラスコタイトに取り込まれたCs の状態

^{133}Cs -MAS-NMR (400 MHz)



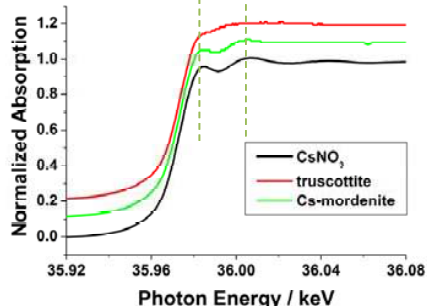
トラスコタイト中のセシウムは、高磁場シフトを起こしている。
→ 電子密度が高い。通常よりも電子が与えられる状況にある？
→ 脱水し配位子が少ない状況か？

SAGA-LSの Cs L₃端 XANESで 研究が動き出した



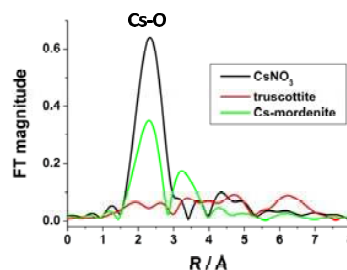
2nd ピークの位置が変化している → 何か電子状態の変化を表す？
Ca-K の蛍光に邪魔されてなかなか S/N がよくならない

Cs-K XANES @ SPring-8 BL14B2



微差だが、特徴的なピークがトラスコタイトにはない

Cs-K 動径構造関数

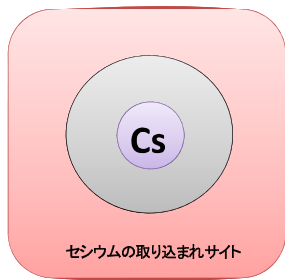
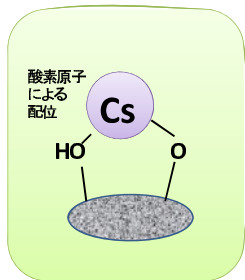


トラスコタイト中のセシウムの配位元素が観測されない。
→原因は不明。近くに酸素原子がない状態にいるのか？

トラスコタイト中のCsイオンの周りの環境は？

モルデナイトなど、酸化物へ吸着させたセシウム

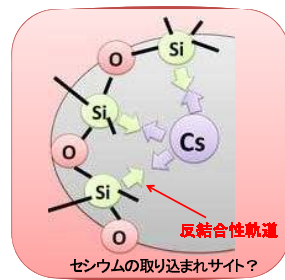
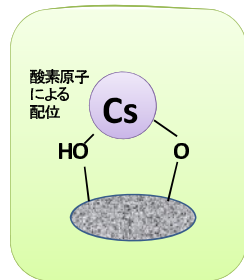
トラスコタイト中のセシウム
酸素原子と結合を有しない



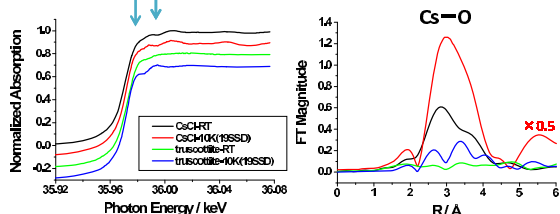
トラスコタイト中のCsイオンの周りの環境は？

モルデナイトなど、酸化物へ吸着させたセシウム

トラスコタイト中のセシウム
酸素原子と結合を有しない



最新の結果 (@SPring-8, 2014年6月)



• 10K でのCsK XANES ではトラスコタイトかなり特徴的なピークを持つ
• RSFでは、10 K にして、ようやく少したけピークが見えてきた。
→ 今後、解析を行う予定

まとめ

- セシウムを特異的に含むトラスコタイトについて、 ^{133}Cs NMR とCs-K L_3 XAFSを測定した。
- NMRより、トラスコタイト中のセシウムは、酸化物に吸着したセシウムと比較して電子密度の高い状態にあると考えられる。
- XANESの結果から、トラスコタイト中のセシウムは、通常のセシウム吸着酸化物と比較して電子状態に違いが出ていることを確認した。
- EXAFS振動の振幅が小さく、トラスコタイト中のセシウムの近傍に原子がないと考えられる。近くに酸素原子が配置されていない、特異なサイトへの取り込みが考えられる。10 K の測定で、ようやくRSFIにCs-Oのピークが見え始めた。