

# マントル起源 Spinel 型高圧相の結晶構造精密化と 不思議な陽イオン席選択性

## Crystal structure refinements of mantle origin spinel type minerals and unique cation site occupancies

吉朝 朗<sup>1</sup>、徳田 誠<sup>1</sup>、西山忠男<sup>1</sup>、真下 茂<sup>1</sup>、中塚晃彦<sup>2</sup>、  
有馬 寛<sup>3</sup>、奥部 真樹<sup>3</sup>、杉山和正<sup>3</sup>

1 熊大自然、2 山口大工、3 東北大金研

KEK、PF、BL-10A に設置された単結晶4軸回折計により、新産の天然スピネル構造固溶体や超高圧高温合成スピネル固溶体の精密構造解析を行った。スピネル型鉱物の不思議な陽イオン席選択性と欠陥に伴う水素固溶について報告する。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルは西川正治により構造が解かれ、大きな Mg が4配位席を、小さな Al が6配位席を占有するユニークな陽イオン席選択性を持つことが知られている。我々は MgAl<sub>1.9</sub>B<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>や MgAl<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>4</sub>固溶体での独特な席選択性を明らかにしている[1.2]。陽イオンの席選択性は圧力温度により変化する。FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>マグネタイトと欠陥スピネル型Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(マグヘマイト)は固溶体を形成する。各種スピネル型化合物での欠陥についての報告は地球科学や材料科学の分野において多くある。地球内部の水(ここでは水酸基等として結晶に存在する水素を慣例により水と呼ぶ、プロチドは含まない)の存在はマグマの生成など地球のダイナミクスを知る上にも重要である。本来水を構造中に持たない鉱物でも、数百ppmレベルでの水が検出される。IR やラマン分光法により定量や偏光特性から結晶構造中での占有席の特定など試みられている。MgSiO<sub>4</sub>カンラン石のその高圧相であるβ相やγ相には数%の水が固溶し、本装置を用いた研究により占有席等が確定されている。天然産の AlMgO<sub>4</sub>スピネルやFeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>マグネタイトには数ppmオーダーでしか水を含有しないと報告されてきた。今回、スピネル型高圧相やマントル起源の天然鉱物からこれまでに報告されてきたものより大量に陽イオン席欠陥をもち、その空隙に水素が占有したものを発見し、構造精密化を行った。長崎変成岩から見いだされたダイヤモンドと共存するスピネル構造の鉱物に IR 分光法により水を 4-3%含有するものを発見した。精密構造解析により、このスピネル構造鉱物の陽イオン席選択性と水素の位置を特定した。陽イオンの欠陥は6配位席に優先的に起こり、欠陥6配位席は2つの水素と関連した置換が起こっている。

[1] A.Yoshiasa et al. Z. Anorg. Allg. Chem, (2010) 636, 472-475

[2] T. Ito et al. (2000) Z. anorg. Allg. Chem., 626, 42-49.

# Mn および Fe を含む axinite の精密構造解析

## Structure analysis of Mn and Fe bearing axinite

北原大太郎、有馬寛、杉山和正  
東北大学 金属材料研究所

Axinite(斧石)は組成式  $M1_4M2_2Al_4B_2Si_8O_{30}(OH)_2$  で表される鉱物であり、サイズの大きな M1 席には Ca が M2 席には  $Mn^{2+}$  および  $Fe^{2+}$  が分布する。そして、特に Mn-axinite では、Al の酸素六面体席に著量の  $Fe^{3+}$  が固溶しているという報告がある[1]。本鉱物のように近接する原子番号をもつ元素が共存する場合、通常の X 線回折法を用いて Mn および Fe の分布を決定することは難しい。本研究では、XAFS 法および単結晶 X 線異常散乱(AXS)法を用いて、axinite 中の遷移元素の分布の詳細を決定することを目的とした。

大分県尾平鉱山など数種類の axinite を用い、Mn-K 吸収端および Fe-K 吸収端での XAFS を測定した。測定したすべての試料に関して、Mn-XANES シグナルは、酸素六配位の  $Mn^{2+}$  として解釈できる(図 1)。一方 Fe-XANES では、arizona 産およびロシア産の Mn-axinite は、それ以外の Fe-axinite に比べて高エネルギー側に吸収端が観測できる(図 2)。結果、axinite 中の Mn は  $Mn^{2+}$  として存在するが、特に arizona 産とロシア産の Mn-axinite 中では  $Fe^{3+}$  が比較的高い割合で存在することが示唆される。当日は関連する鉱物について BL-6C の四軸回折計を用いて Mn-K 吸収端および Fe-K 吸収端の単結晶 AXS 実験を行い、Mn と Fe の分布を決定した結果についても報告する。

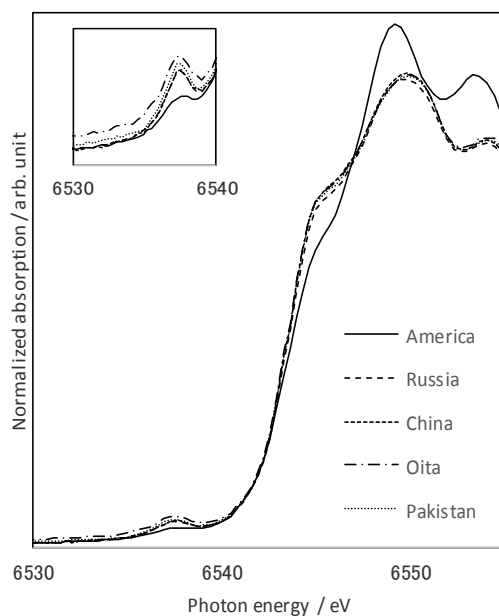


図 1 Mn-XANES スペクトル

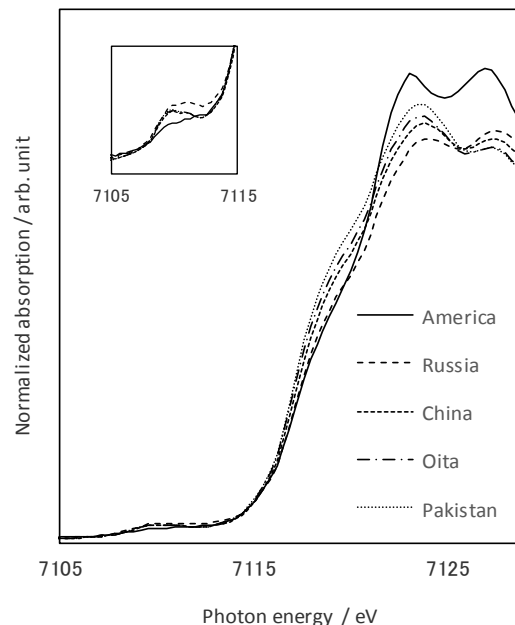


図 2 Fe-XANES スペクトル

# Cs の存在様式を考慮した福島原発由来土壌の

## 除染に向けた試み

### An attempt for decontamination of the soil derived from Fukushima Nuclear Power Plant considering the existence state of Cs

坂本玲於奈 1、山口淳史 2、菊地賢司 3、新村信雄 3、田中伊知朗 1,3

1 茨城大工、2 茨城大院理工、3 茨城大フロンティア

6年前の未曾有の大地震と大津波に誘発された福島第一原発の事故による放射能汚染は、いまだに根本的な解決に至っていない。その大きな理由は周辺にまき散らされた放射性セシウム(以下 Cs\*と記す)であるが、その物理的形態がよく分かっていない。だが、これまでの研究で Cs\*はアモルファス顆粒状で土壌等に付着しており、[1]、放っておくと徐々に水溶性になり植物等への取り込みの恐れが 100 年のオーダーで継続することになるが、適切な分離方法を開発すれば原理的に土壌と Cs\*は分離可能であることが判明した[2]。しかも、Cs\*そのものの崩壊原理から Cs\*顆粒は脆くなっているため、物理的外力で外れやすくなっている。そこで、汚染土壌に付着した Cs\*含有粒子をはぎ取るために、コストパフォーマンスを考慮して適度に細かく砕くことに重点をおき、粉碎し、粒子をふるいにかけてIP像の比較や簡易ベクレル計での放射能の増減を比較し、放射線濃度の濃縮を目的とした。

最初の試みとしては土壌粉碎機やボールミルのような専門的な機械を使わず、すり鉢を用いて粉碎し、市販のザルを利用して実験を行った。まず、福島原発由来土壌を電気炉でよく乾燥させた。粉碎後と粉碎前の土壌をそれぞれ2種類のザル(粗い、細かい)でふるった。それによって細かい土壌と粗い土壌に分けることができ、それらをIP測定で放射能分布を比較し、簡易ベクレル計を用いて放射能を比較した。

現段階で、粉碎前の土壌ではあまり Cs\*は濃縮しなかったが、粉碎後の土壌を細かいザルを用いた実験では Cs\*の濃縮が多少観察された。今後の研究により、これらの実験を繰り返し行い、効率的な除染方法の開発に結び付けたい。

#### 【参考文献】

[1] Y. Abe *et al.*, Anal. Chem. 86 (2014), 8521–8525; N. Yamaguchi *et al.*, Sci. Rep. 6 (2016), 20548.

[2] N. Niimura, *et al.*, J. Environ. Radioact. 139 (2015), 234–239.

# 溶融塩電気化学法を用いた汚染土壌からのセシウム除去と その構造解析

## Cesium removal and separate from contaminated soil using molten salt electrochemistry and its structure analysis

本田充紀<sup>1</sup>、後藤琢也<sup>2</sup>、坂中佳秀<sup>2</sup>、下山巖<sup>1</sup>、岡本芳浩<sup>1</sup>、鈴木伸一<sup>1</sup>、矢板毅<sup>1</sup>

1 原子力機構・物質科学, 2 同志社大学・理工

福島汚染土壌減容再生利用技術開発には土壌中の粘土鉱物に固定された放射性 Cs 除去が必要不可欠である。我々は Cs 収着力が高い風化黒雲母(WB)から Cs を除去する方法として混合塩(NaCl-CaCl<sub>2</sub>)を添加して熱処理する方法を推進している。最近、混合塩を添加して 700°Cで加熱することにより 100 %の Cs を除去できることを明らかにするとともに Cs 除去後の WB は、4 種類の結晶、普通輝石 ((Ca,Mg,Fe,Al)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)、和田石 ((Ca,Mg)<sub>6</sub>(Al,Fe)<sub>4</sub>(Si,Al)O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>)、赤鉄鉱(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、方解石(CaCO<sub>3</sub>)であることが分かった[1]。本研究においては、再生利用促進へむけて、溶融塩電気化学法を用いた電解による分離・回収の可能性について探索する。

まず WB 含有溶融塩 (NaCl-CaCl<sub>2</sub>)を用いて 700 °C加熱中のサイクリックボルタモグラム(CV)測定を行った。- 2.2 V から+ 0.5 V の範囲で CV 測定を行い、2 対の酸化還元ピークを確認した。今回は-1.4V / 700 °Cの還元電位により 2 時間保持した。WB を構成する元素は、Si, Fe, Al, Mg, Cs, K, Ti, Ca であるが、今回、溶融塩電気化学前後の XAFS による Fe 局所構造解析を行うことにより、電解効果を確認した。

Fe の価数変化について XAFS による局所構造解析を行った。その結果、溶融塩電気化学法による還元反応により Fe は 3 価から 2 価への変化を確認した。WB 中の Fe は 3 価を示すが Cs 除去過程において創製する赤鉄鉱(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 中も 3 価である。WB はシリケートから構成される酸化物である。そのため還元電位にすることで[MO + 2 e<sup>-</sup> → M + O<sup>2-</sup>] 反応を促進すると考えられる。WB を構成する元素の Fe, Al, Ca,イオン化傾向を比較すると、Fe (-0.447 V) , Al (-1.662 V), Ca (-2.76 V) と Ca が最も大きい。陰極ではイオン化傾向の小さい順に還元されるため今回の-1.4 V では Fe の還元反応が選択的に制御されたと考えられる。Fe を 2 価へ還元出来れば赤鉄鉱の生成を抑制できる可能性があり、溶融塩電気化学法を用いた電解による分離・回収へむけた可能性を示せた。今後異なる電位反応による生成物の変化について検討する。

[1] M. Honda, *et al.* ACS Omega. 2 (2017) 8678-8681.

# 火山性湖沼の湖底質での放射性セシウムの吸着状態 Absorption of radioactive cesium in the sediment at caldera lakes

長橋孝将<sup>1</sup>、松浦治明<sup>1</sup>、今川峻<sup>1</sup>、内山孝文<sup>1</sup>、鈴木究真<sup>2</sup>、角田欣一<sup>3</sup>、  
森勝伸<sup>4</sup>、岡田往子<sup>1</sup>

1 東京都市大学、2 群馬県水産試験場、3 群馬大学、4 高知大学

東日本大震災による福島第一原発事故により、群馬県赤城大沼でも湖水および水生生物の放射能濃度が著しく高くなった。現在では基準値を下回ったが、H27年以降湖水の放射性セシウム濃度の減少傾向は鈍化している。赤城大沼湖水の継続的な測定値より、湖底では溶存Csが支配的であることから、事故後沈着した放射性セシウムが湖底質より再溶出しているのではないかと考えられ、広域 X 線吸収微細構造によりセシウムが底質中でどのような局所構造を取っているか検討した。環境中の試料のみでは、XAFS測定に用いることはできないため、1MCsCl溶液内に底質を添加し、セシウムを吸着させた後、固液分離したものを測定試料とした。測定には透過法を用い、吸収エネルギーはCsLIII吸収端、底質の深度ごとの試料について測定を行なった。この底質の放射能濃度を調べたところ、深さ20[cm]まで放射性セシウムは減少傾向にあるが、20[cm]以深では放射能に乱れが生じ、30[cm]では底質上部よりも放射能が高い値を示した。図1に、

深度ごとによる動径構造関数を示す。第一配位に現れるピークは、水と水中の酸素との結合であり、どの深度でも確認できた。距離は2.8[Å]程度であった。[1]より第二配位のピークは、粘土鉱物中の酸素であると考えられ、その距離は、4.1[Å]程度であり、配位数が深度ごとに異なった。放射能が高い底質中では、配位数が大きく、放射能が低いときは、配位数が小さい結果となった。第二配位圏を形成する粘土鉱物が放射能と密接な関係を示している可能性を見出した。今後は、蛍光 X 線分析による元素分析も実施する予定だ。

[1]岡本芳浩、日本原子力学会和文論文誌 Vol.13, No.3, p.113-118, 2014年

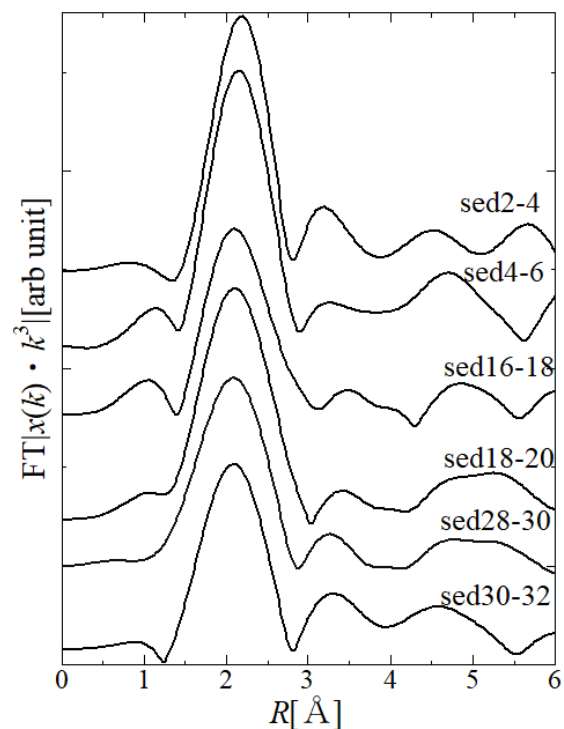


図1：深度ごとの湖底質のセシウム周りの動径構造関数