



筑波大学集中講義

(10:10-11:25) 2020年7月6日

放射性セシウムの吸脱着メカニズム

ー放射性セシウムの土壌に対する吸脱着メカニズムー

原子力科学研究部門

物質科学研究センター

放射光エネルギー材料研究ディビジョン

研究副主幹

本田 充紀

目次

◆研究経歴

自己紹介など

◆東日本大震災発生～放射性汚染

モメントマグニチュード9.0

◆放射性セシウムはどこに？

放射性セシウム

◆放射性セシウムの吸着脱離メカニズム

放射セシウムの除去

◆まとめ

放射性セシウムの吸脱着メカニズム

自己紹介

1 名前・出身地

本田充紀（ほんだ みつのり）・大阪府東大阪市出身



2 出身校・職歴

・奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科
大門研究室出身

・日本原子力研究開発機構・博士研究員、物質材料
研究機構・任期制職員、日本原子力研究開発機構・
任期付研究員、研究員を経て現職



3 趣味など

家庭菜園、陶器市めぐり、スキー、卓球



4 今後の目標

土壌を自在に変換させて資源材料を創出する



目次

◆研究経歴

自己紹介など

◆東日本大震災発生～放射性汚染の発生

モメントマグニチュード9.0

◆放射性セシウムはどこに？

放射性セシウム

◆放射性セシウムの吸着脱離メカニズム

放射光分析など

◆まとめ

放射性セシウムの吸脱着メカニズム

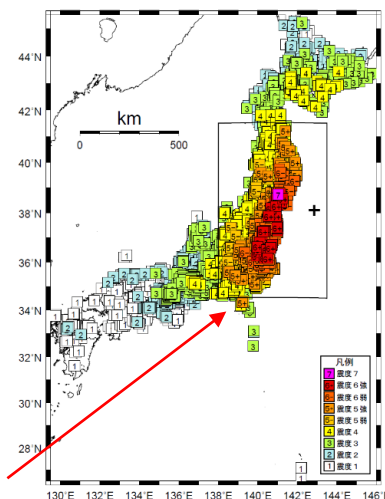
【東日本大震災～津波～福島第1原発事故】

1 地震発生

• 2011年3月11日

- 14:46 東日本大震災発生(モメントマグニチュード9.0)
- 15:20 巨大津波発生 東北沿岸部に猛威を振るう
- 15:37 福島第1原発に津波襲来(1～5号機全交流電源喪失)
- 23時頃: なんとか帰宅(その間携帯ほぼつながらず)

茨城県那珂市(東海村)震度6強(6.2)



2 福島原発事故

• 3月12日

- 14:30 1号機、ベント実施(北西方向の浪江町、葛尾村、飯舘村、川俣町方向が放射能に汚染される)

15:36 1号機 建屋水素爆発



3 放射能汚染

• 3月14日

11:01 3号機 建屋水素爆発

• 3月15日

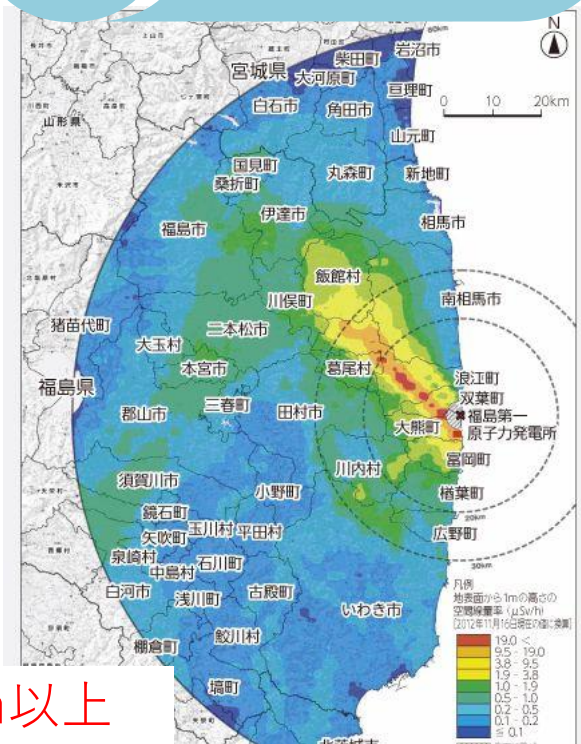
放射能汚染拡大



【放射能汚染】

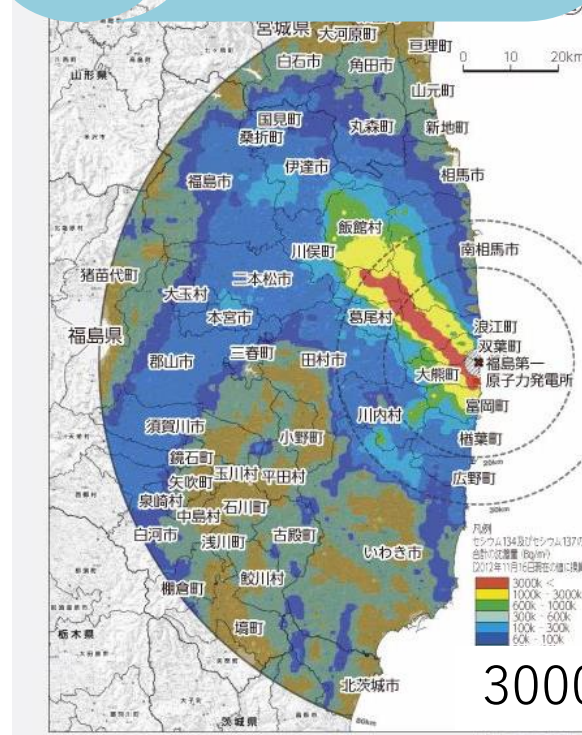
航空機による放射性物質のモニタリング結果

左 空間線量率



19 μ Sv/h以上
->年間100mSv

右 放射性Cs沈着量



3000KBq/h以上

資料：原子力規制委員会 第6次航空機モニタリング結果(H24. 11. 16)

放射能：

ベクレル (Bq)

放射線を出す能力の大きさ
(量)

1秒間に壊れる放射性物質
の原子の数

吸収線量：

グレイ (Gy)

人の体や、物に吸収された
放射線のエネルギーの量

実効線量(等価線量)：

シーベルト (Sv)

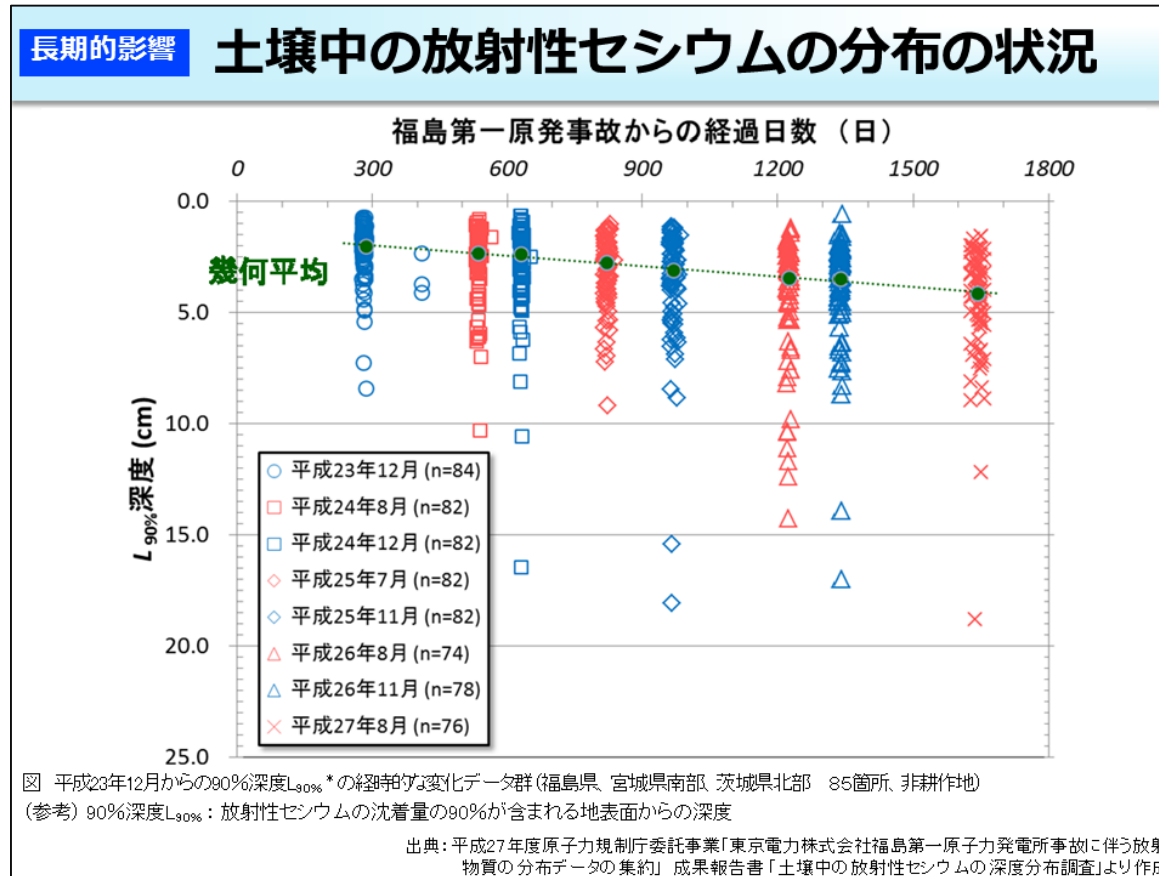
放射線が人体にどれだけ影響
するか？

例) CT検査6.9 mSv

飛行機(東京-NY)0.2 mSv

大量に放出された放射性物質はどこにあるのか？

放射性セシウムの分布



引用：環境省HP

<https://www.env.go.jp/chemi/rhm/h28kisoshiryo/h28kiso-04-04-02.html>

90%以上の放射性セシウムは表層5cm以内に存在

放射性物質の除染

除去方法



環境省 除染情報サイト

http://josen.env.go.jp/about/method_necessity/decontamination.html

除染とは・・・生活する空間において受ける放射線の量を減らすために、放射性物質を取りのぞいたり、土で覆ったりすること。



除去土壌は福島県内をはじめとする仮置き場にて保管されている。

仮置き場@福島

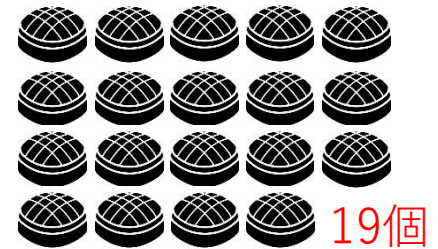


除染廃棄物



=

東京ドーム



↑ 推定：2200万m³以上



膨大な量の除去土壌が現在も未処理のまま保管されている。

放射性Csの半減期(約30年)

現在・・・事故後9年が経過

目次

◆研究経歴

自己紹介など

◆東日本大震災発生～放射性汚染の発生

モメントマグニチュード9.0

◆放射性セシウムはどこに？

放射性セシウム

◆放射性セシウムの吸着脱離メカニズム

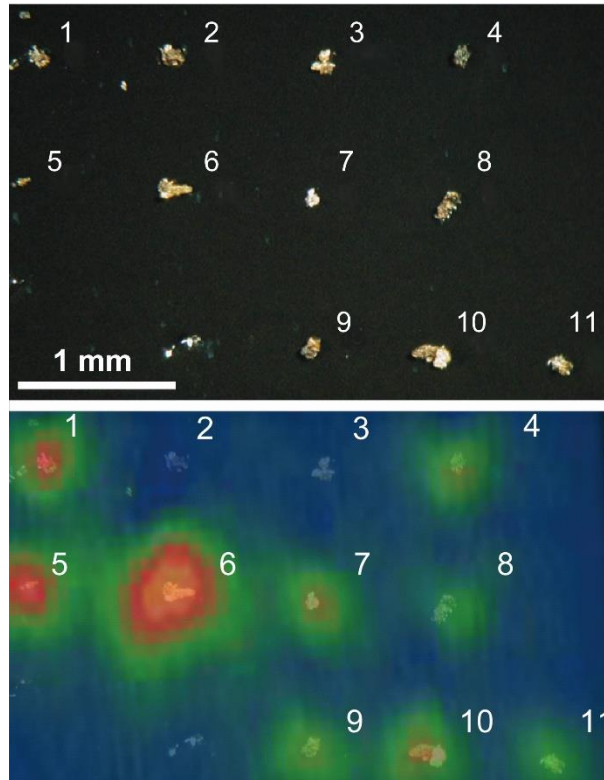
放射光分析など

◆まとめ

放射性セシウムの吸脱着メカニズム

放射性Csの特定

福島放射能汚染における土壤中の放射性微粒子の特定と微粒子中の放射能分布の解明



図：福島県の放射能汚染土壌からマイクロマニピュレータによって採取された放射性微粒子(上)

各粒子から発せられる放射線をイメージングプレートと呼ばれる放射線記録媒体によって記録したもの(下)。

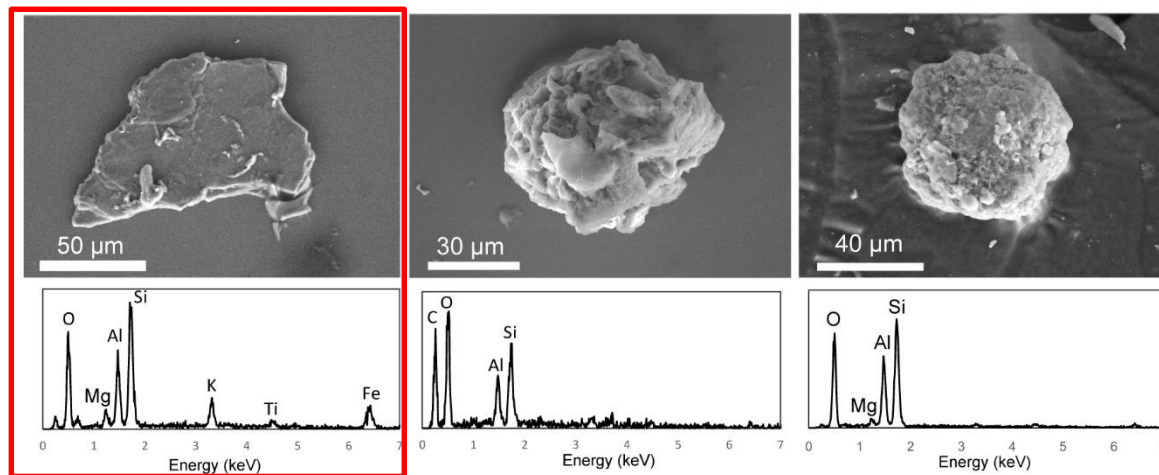
東京大学, 原子力機構のプレスリリース
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2014/50.html>

赤や緑が強い放射線を示し、放射能を持つ微粒子とそうでないものが判別できる。

放射性Csはどこに吸着しているか？

放射能を持つ微粒子の特定

福島放射能汚染における土壌中の放射性微粒子の特定と微粒子中の放射能分布の解明



<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2014/50.html>

東京大学, 原子力機構のプレスリリース

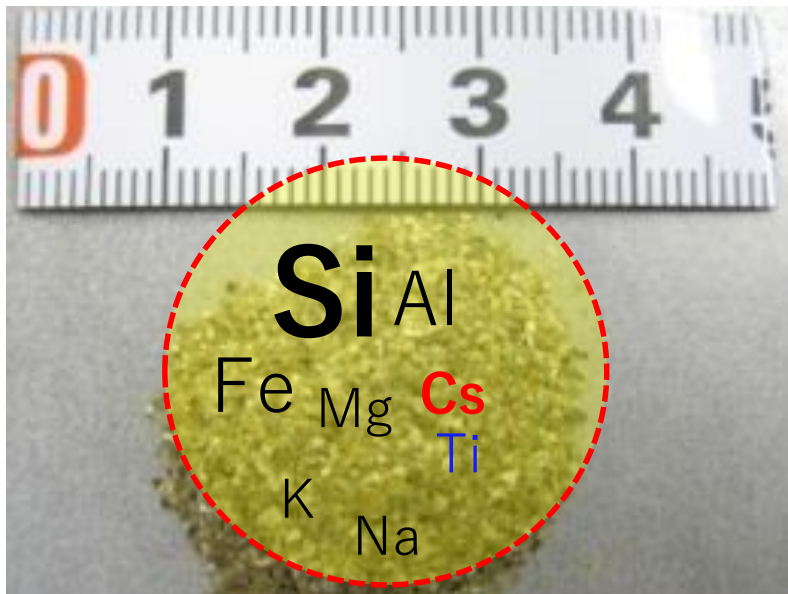


放射性セシウムは**風化黒雲母**と呼ばれる鉱物粒子に多く固定されている。また鉱物中に均一に分布している。

【風化黒雲母とは？】

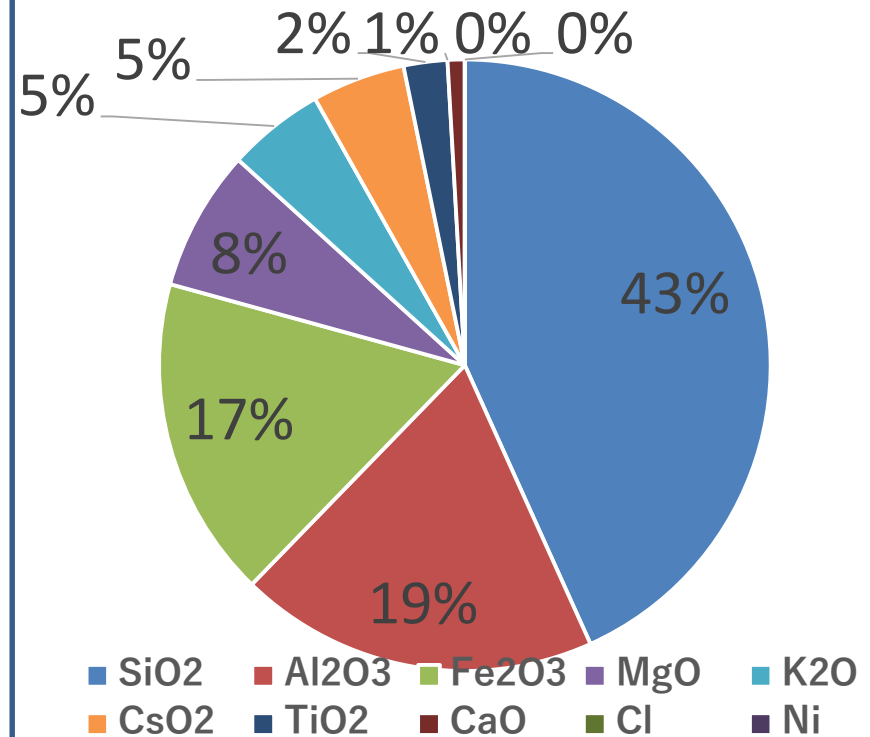
Cs吸着した粘土鉱物

福島から採取した土



■Csは粘土鉱物の中の**風化黒雲母**に選択的に吸着する H. Mukai *et al.*, Sci. Rep. (2016) 2–4.

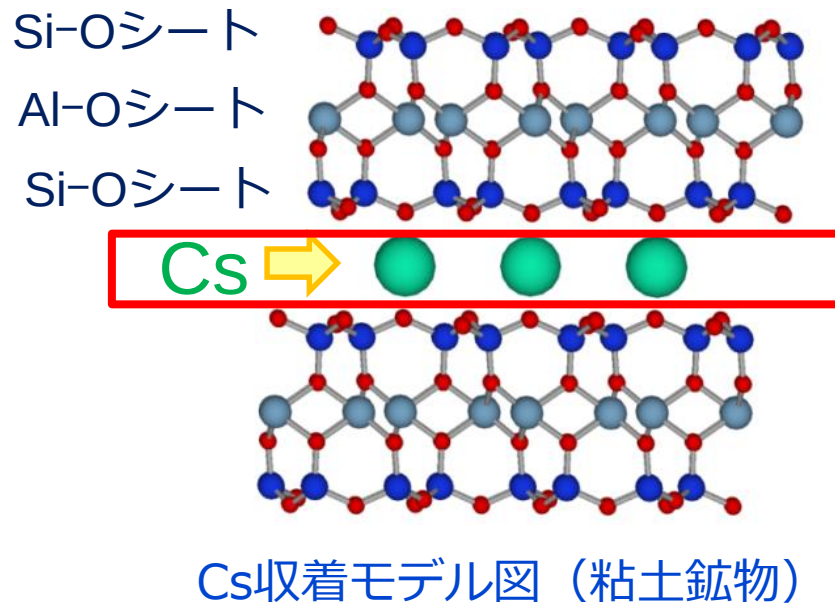
元素組成



Si, Al, Feが主成分で僅かにTiも含まれる

【風化黒雲母とは？】

Cs吸着モデル



↓

CsイオンはSi-OシートとAl-Oシートの層間に吸着している。



引用元：<https://studyhacker.net/atamagakireru-sitsumon>

Q:何か質問があれば・・・

目次

◆研究経歴

自己紹介など

◆東日本大震災発生～放射性汚染の発生

モメントマグニチュード9.0

◆放射性セシウムはどこに？

放射性セシウム

◆放射性セシウムの吸着脱離メカニズム

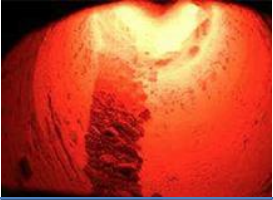
放射光分析など

◆まとめ

放射性セシウムの吸脱着メカニズム

いかにして土壌を処理(Csを除去)するのか？

汚染土壌処理に関する既存技術と課題

既存技術			
	分級処理	化学処理	熱処理
課題	除去率(低)	2次汚染水(多)	処理コスト(高)
処理コスト	0.4-3万円/t	6-10万円/t	21万円/t



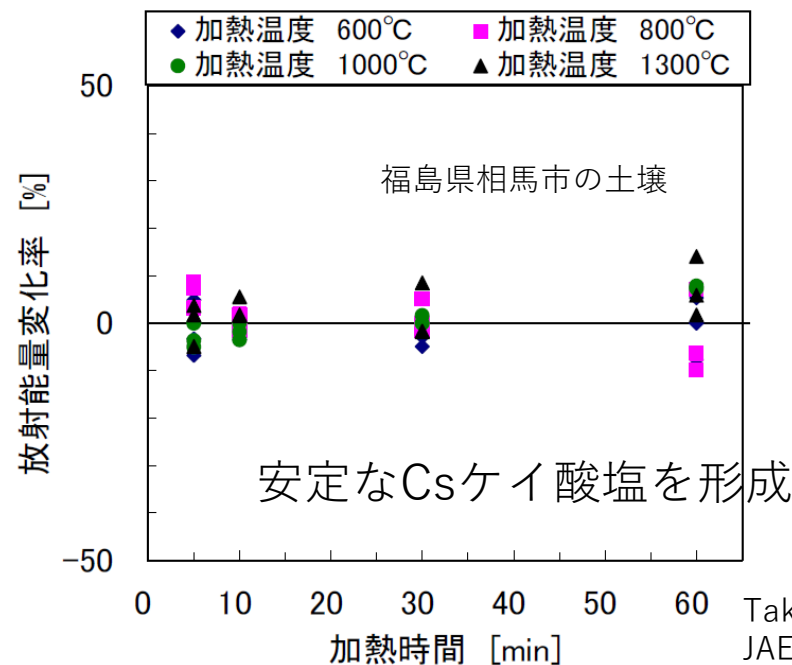
最も効率良くCsを除去する方法は？

→ **熱処理**に注目

土壌除染における熱処理の利点と欠点

熱処理

土壌からのセシウム除去効率が低い（600～1300℃）。

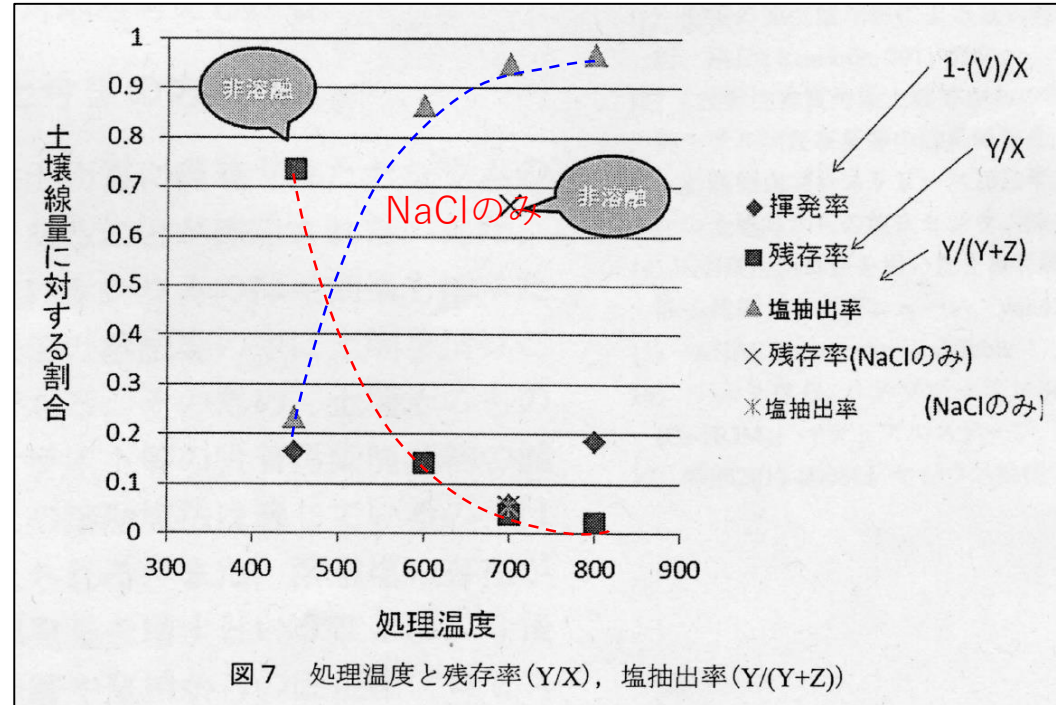


土壌からのセシウム除去効率が低く安定なケイ酸塩を形成しやすい。

他の熱処理法：溶融塩法の場合

溶融塩

固体の塩を加熱し融解状態としたもの



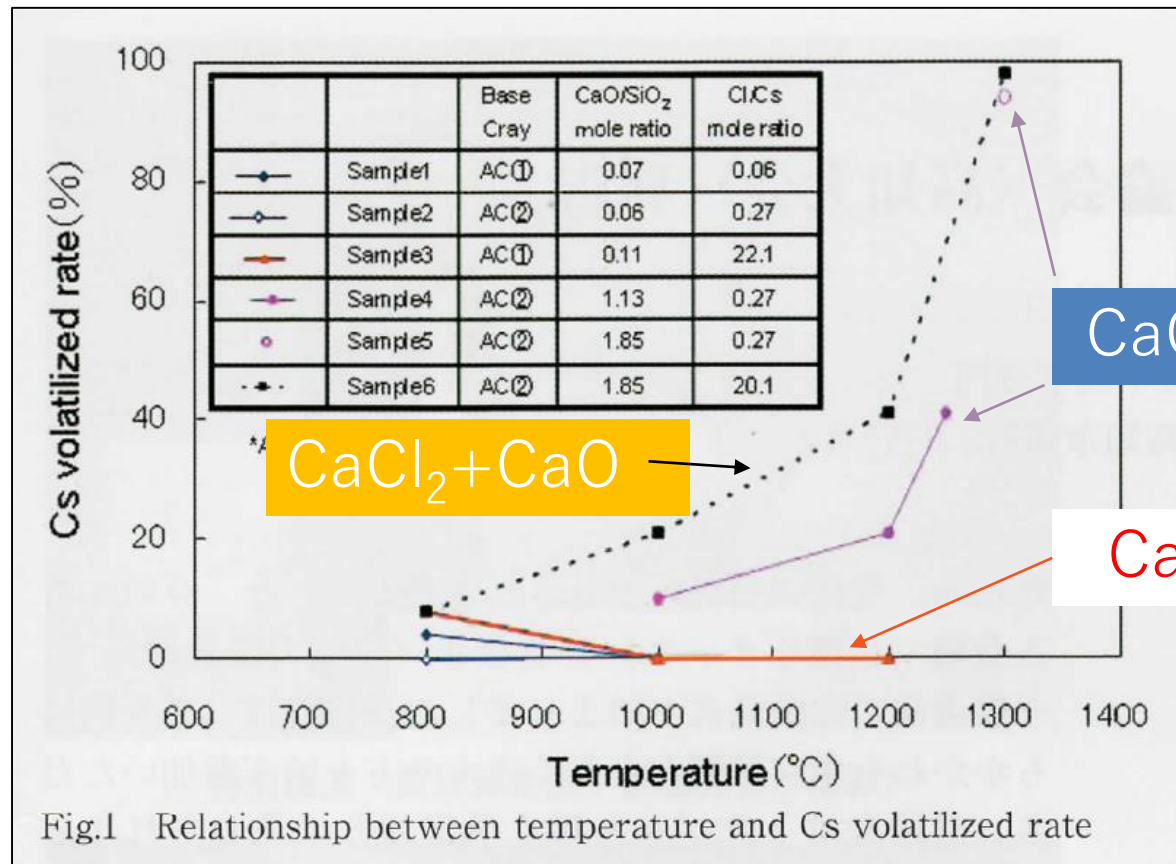
原田幸明、ケミカルエンジニアリング, **59**, 84 (2014).

NaClのみ添加ではCsは除去されにくい
Cs除去には2種類以上の塩を添加した方がいい？

溶融処理を用いた粘土鉱物からのCs脱離

溶融塩

模擬土壌（ベントナイト）に非放射性CsClを飽和収着させた試料で実施。

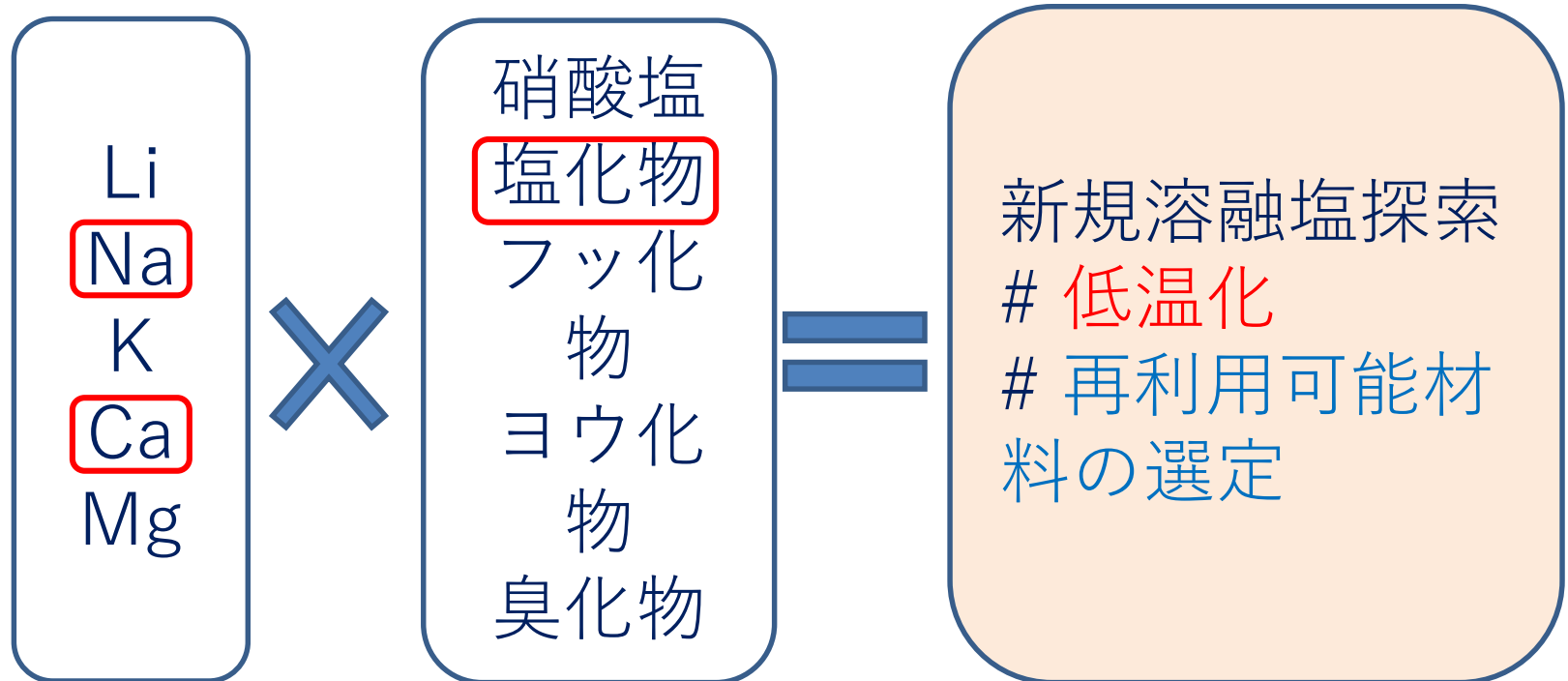


本間健一ら、粘土科学, **52**, 12 (2014).

CaCl₂添加ではCsは除去されない。
常圧下における脱離

より効果的なCs脱離へ向けて

溶融塩の組み合わせ



組み合わせが多い。何かしらの指標が必要

【過去の研究例】

反応促進剤+熱処理を用いたCs除去について

対象	反応促進剤	処理温度	Cs除去率
汚染土壌	$\text{CaCO}_3 - \text{NaCl}$	1000～1300℃	90%
粘土鉱物	$\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$	800℃	95%
粘土鉱物	$\text{CaCl}_2 - \text{CaO}$	1200～1300℃	99%
	CaCl_2	1000℃	0%

課題
①

処理温度が高い

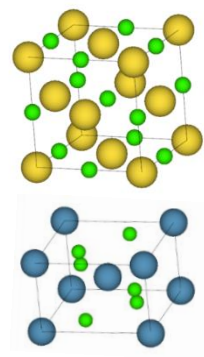
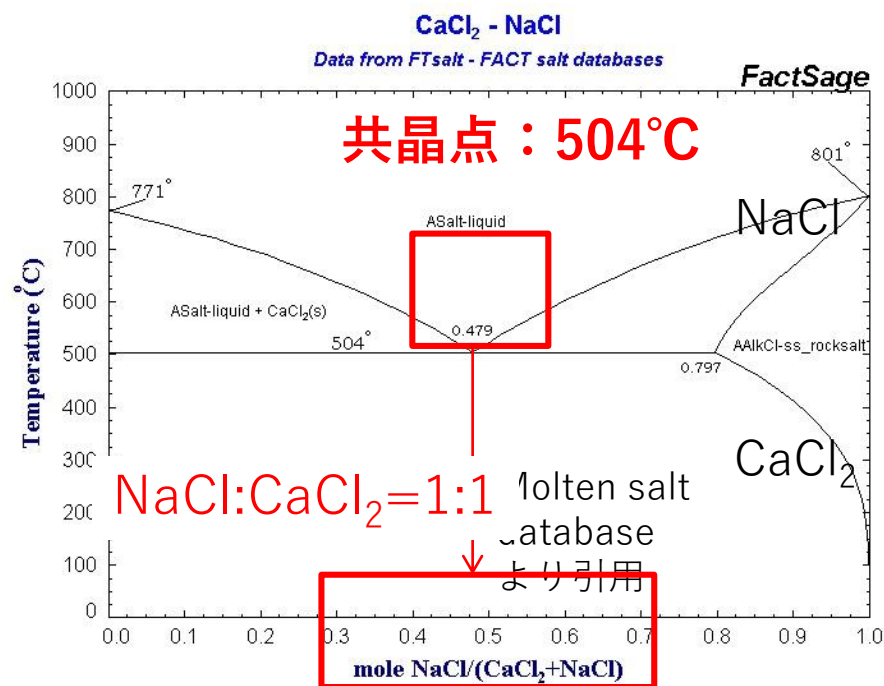
課題
②

Csを完全に除去
出来ていない

課題
③

Cs除去後の土壌
について未検討

反応促進剤+熱処理を用いたCs除去について



NaCl：融点 801°C

CaCl₂：融点 772°C



処理温度を下げることができる

減容と再生利用へ

放射性Csが吸着した粘土
鉱物に効果的な方法



■Csは粘土鉱物の中の**風化黒雲母**に選択的に吸着する
H. Mukai *et al.*, Sci. Rep. (2016) 2–4.

解決策①

反応促進剤
の利用

熱
処
理

Cs

熔融物・焼成物

解決策②

付加価値
材料の創製

Cs除染 + 除染土壌の有効利用法

目次

◆研究経歴

自己紹介など

◆東日本大震災発生～放射性汚染の発生

モメントマグニチュード9.0

◆放射性セシウムはどこに？

放射性セシウム

◆放射性セシウムの**吸着****脱離**メカニズム

放射光X線を用いた分析など

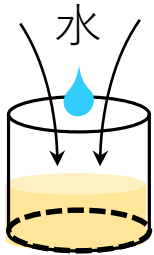
◆まとめ

放射性セシウムの吸脱着メカニズム

熔融塩法について

試料作製の流れ

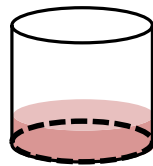
NaCl : CaCl₂ Cs飽和
1:1粉末 粘土鉱物
10mg 10mg



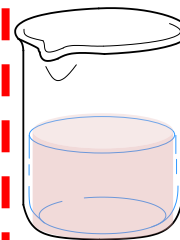
プラチナパン
塩：粘土鉱物
重量比1:1



低圧
14Pa



400°C
500°C
600°C
700°C 加熱
2時間保持



超音波
処理



遠心分離



上澄み除去
沈殿物乾燥

XRFによる定量
XRDによる構造
解析



いかに低い温度で効率よく除去するか？ → **熔融塩処理に注目**

どういった方法で分析するか？

蛍光 X 線分析(XRF)

走査型蛍光X線分析装置
リガク ZSX Primus II
(波長分散型)
X線管：Rhターゲット (K α 20.2keV)
バインダー（ホウ酸粉末）によるプレス成型



組成分析

X 線回折分析(XRD)

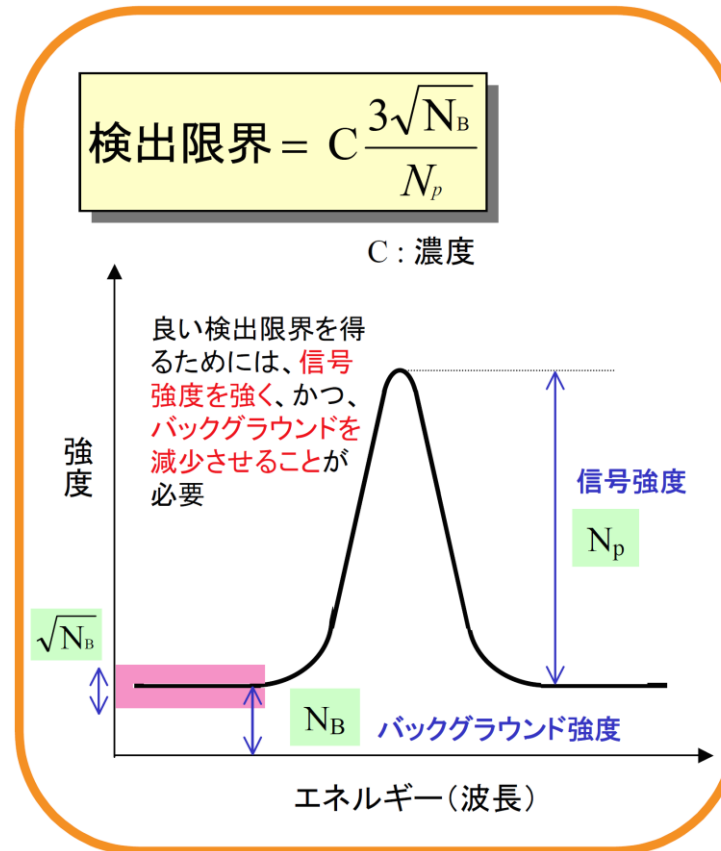
広角X線回折装置
リガク RINT2500HLB
X線管：Cu K α 8.05keV



結晶構造

XRF分析の注意点

蛍光 X 線分析(XRF)



引用元：

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2000/000704/

加熱方法について

環状型石英ガラス電気炉

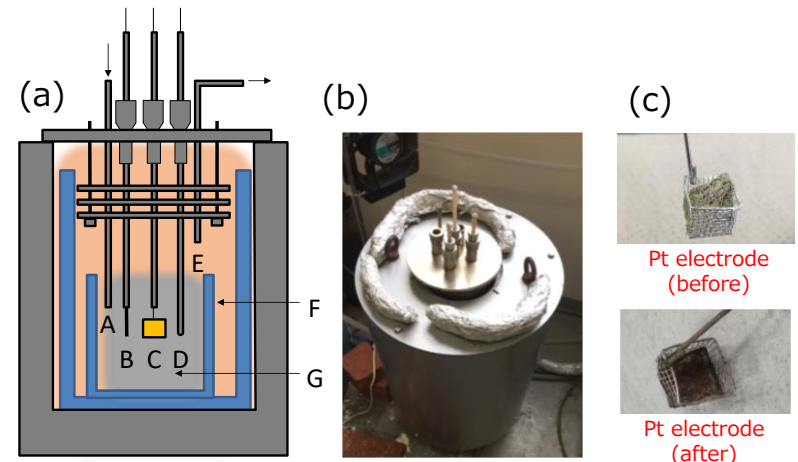


るつぼ：Pt
試料量：500mg 程度



ガス雰囲気を選ぶことができる

熔融塩電気化学電気炉



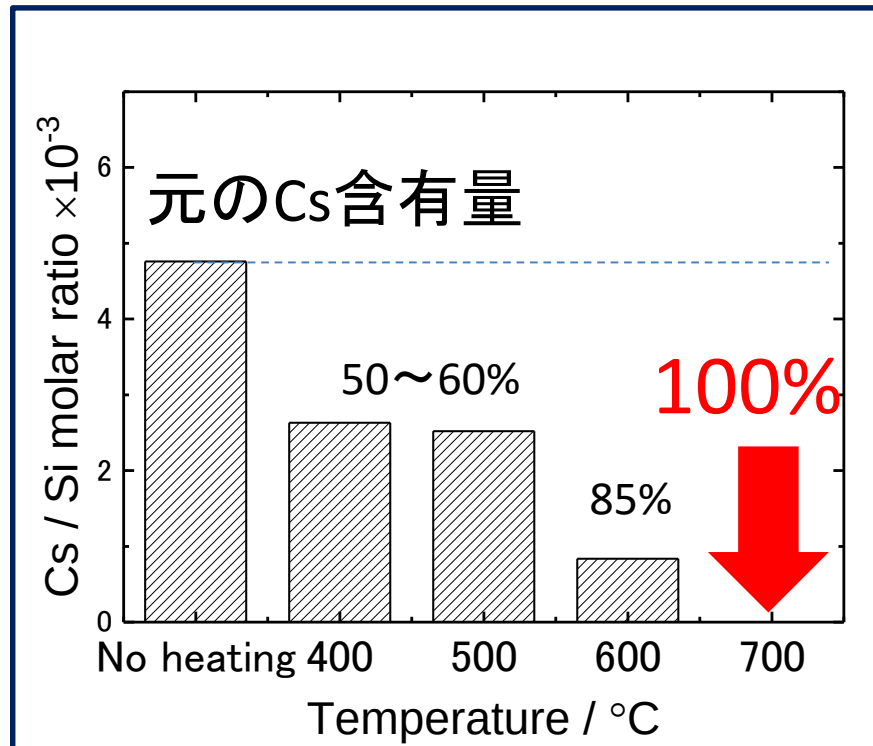
るつぼ：Pt
試料量：500mg 程度



熔融塩中で電解電位をかけることができる。

風化黒雲母からのCs除去

Cs除去率



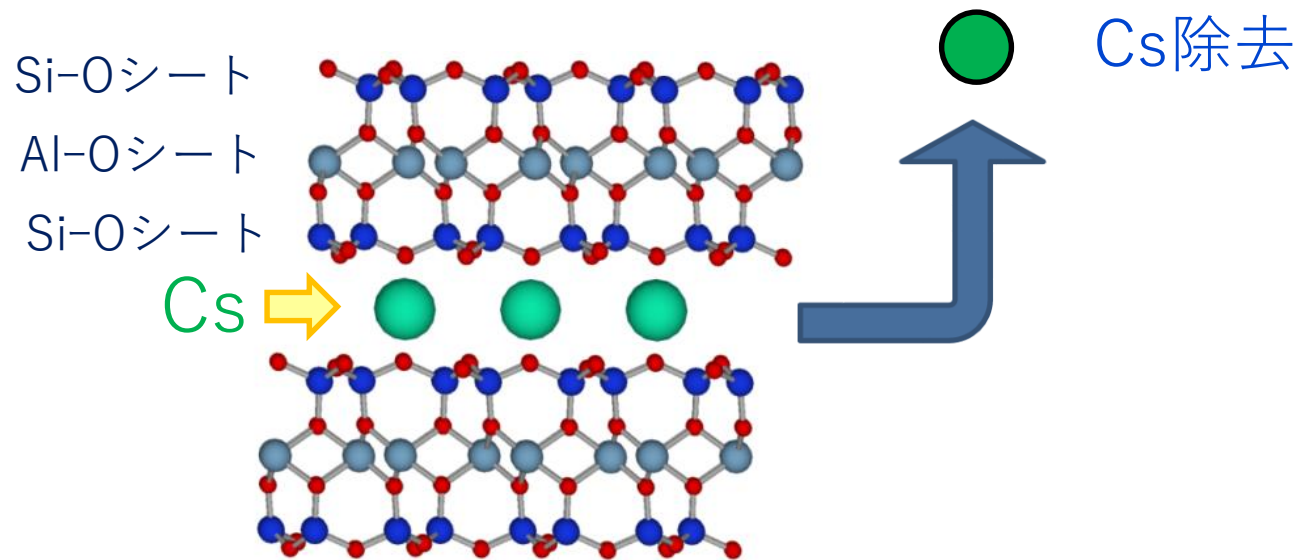
M. Honda, *et al.*, *ACS Omega*, 2, 8678-8681 (2017).



700°Cでの溶融塩処理によりほぼ100%のCs除去率を達成

風化黒雲母からCsが除去されるメカニズム

Cs風化黒雲母 + 混合塩 → ?



除去されたCs？
Cs除去後の風化黒雲母は？

目次

◆研究経歴

自己紹介など

◆東日本大震災発生～放射性汚染の発生

モメントマグニチュード9.0

◆放射性セシウムはどこに？

放射性セシウム

◆放射性セシウムの**吸着****脱離**メカニズム

放射光X線を用いた分析など

◆まとめ

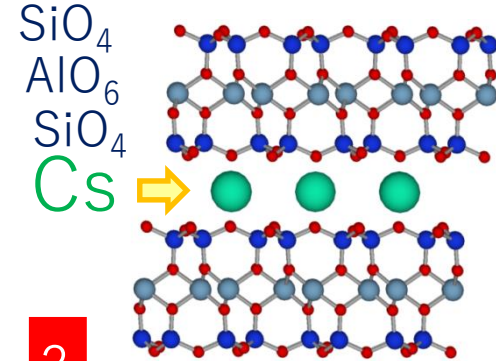
放射性セシウムの吸脱着メカニズム

Cs脱離メカニズムを知るために・・・

「特性・除去法・残渣の再生利用法」

風化黒雲母
(WB)

Cs収着モデル図 (粘土鉱物)

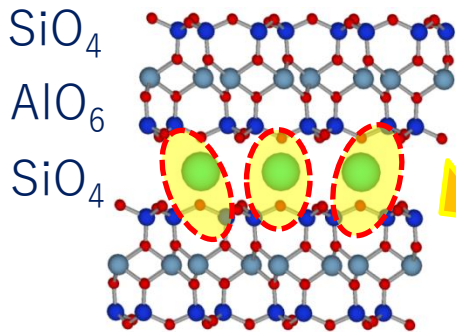


1.

3.

2.

2. 溶融塩処理法を用いた粘土鉱物からCs除去とその構造解析

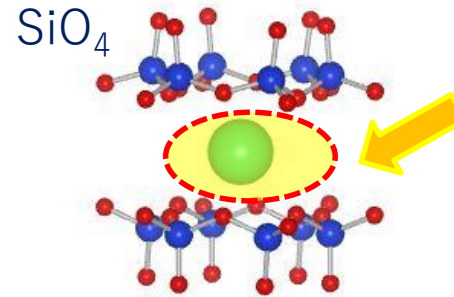


Cs K端
EXAFS

課題

加熱温度**1000°C以下**の**Cs除去法**が未確立であり除去メカニズムも不明。

1. 粘土鉱物へのCs吸着機構の解明

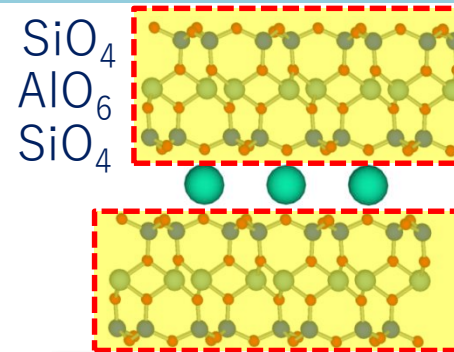


Cs L端
XANES

課題

WBは環境試料のため、試料を構成する元素が複雑で、**Cs吸着特性**を実験的に証明することが困難。

3. 福島汚染土壌の減容化と再利用に向けたセシウムフリー鉱化法の開発



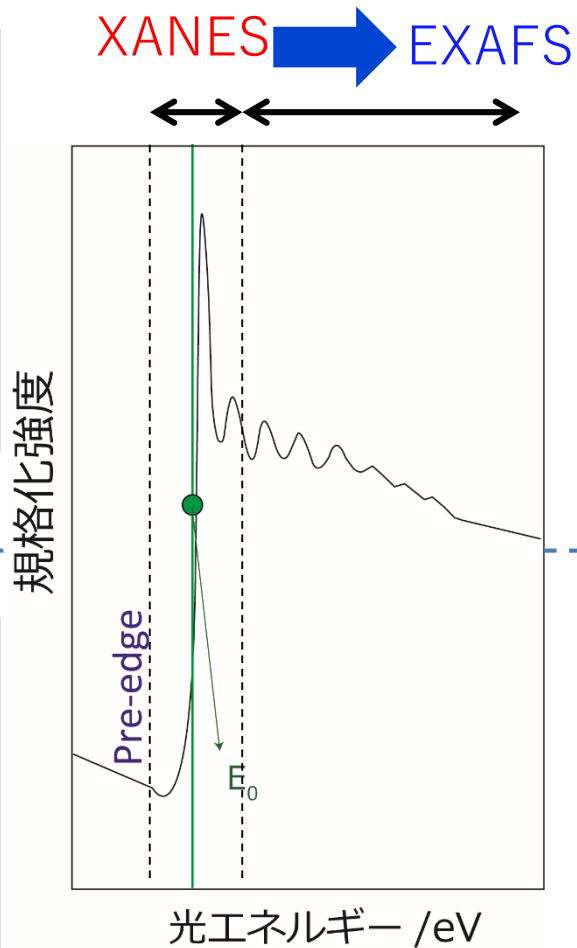
XRD, etc

課題

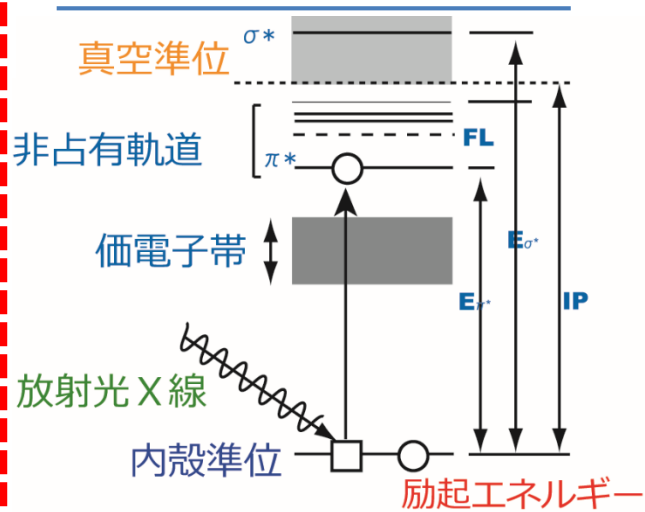
Cs除去後の**残渣**構造が不明で**再生利用可能材料**の探索が必要。

【分析手法】 放射光を用いたX線吸収分光法—XANESとEXAFS—

EXAFS



原理

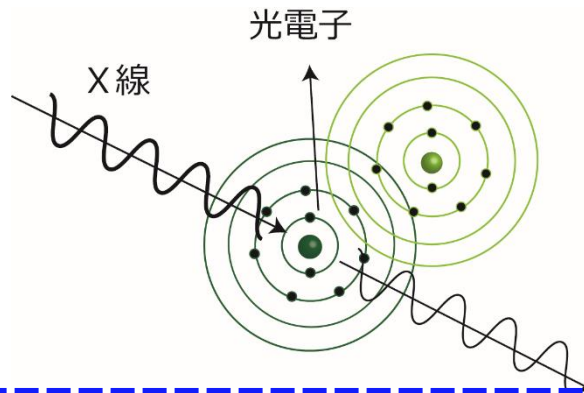


特徴

XANES: 非占有軌道への励起に起因。

着目元素の電子構造を反映。

励起電子と近接原子からの散乱電子の相互作用に起因して得られる振動構造。



EXAFS:

フーリエ変換により 得られる動径分布関 数

→配位構造や原子間距離に関する情報を得る。

【その場測定】 その場測定用加熱炉とXAFS測定

実験@SPring-8 BL11XU

In-situ
XAFS観察

X線

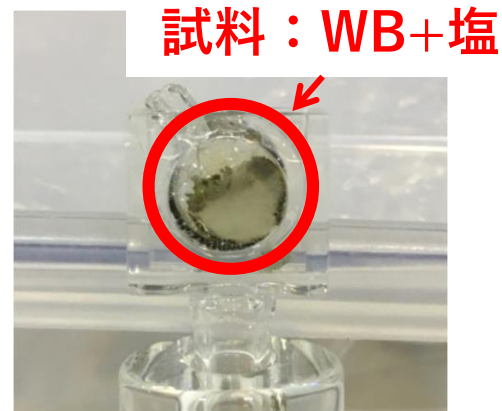
実験システム

I_0

高温電気炉

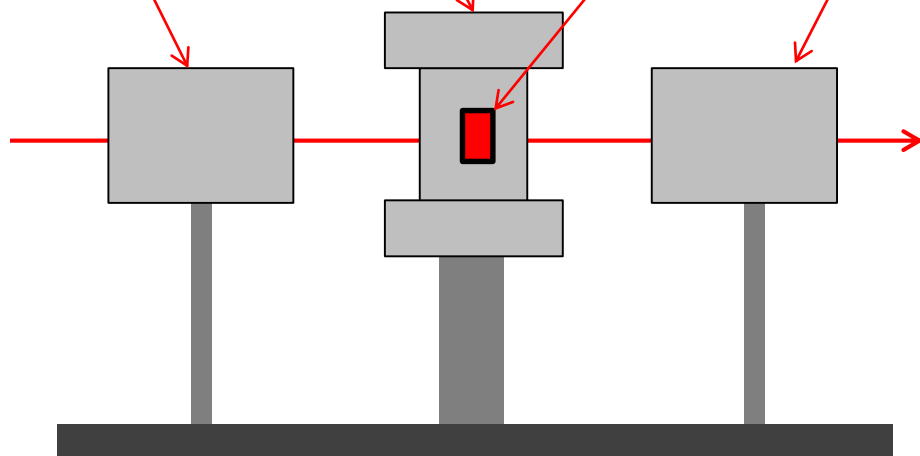
試料

I



試料保持用石英ガラスセル (RT~700°Cまで100°Cごとに加熱)

透過法



透過法

$$\mu t = \ln(I_0/I)$$

μ : 吸光度(吸収係数)

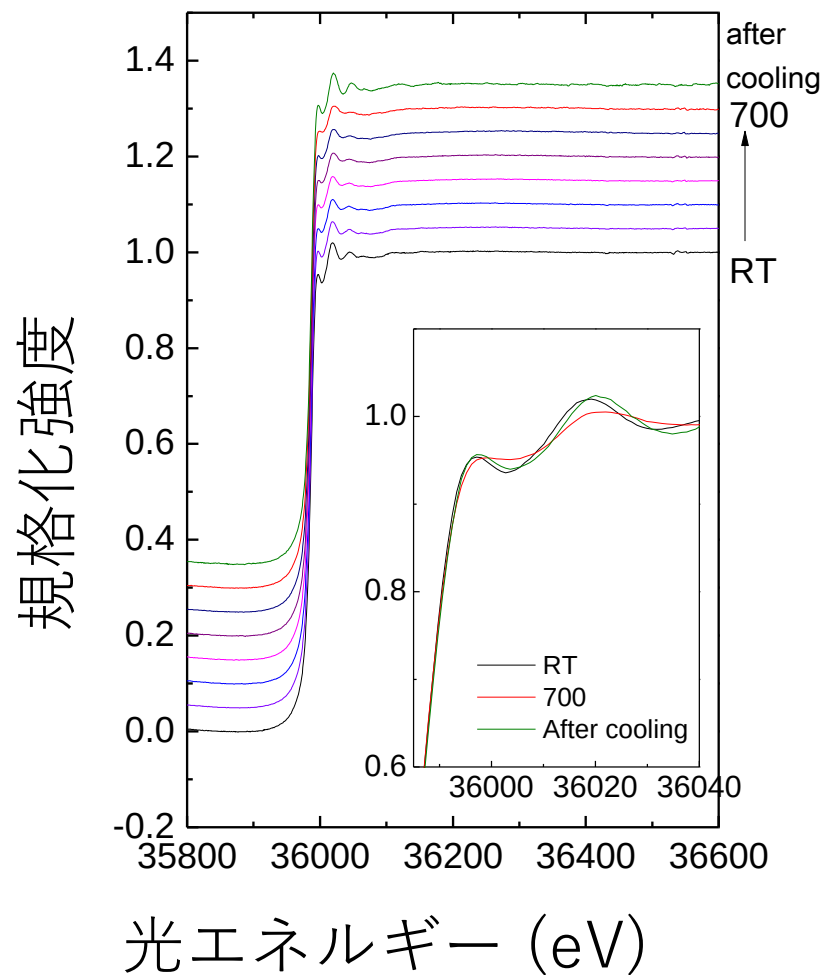
t: 試料の厚さ



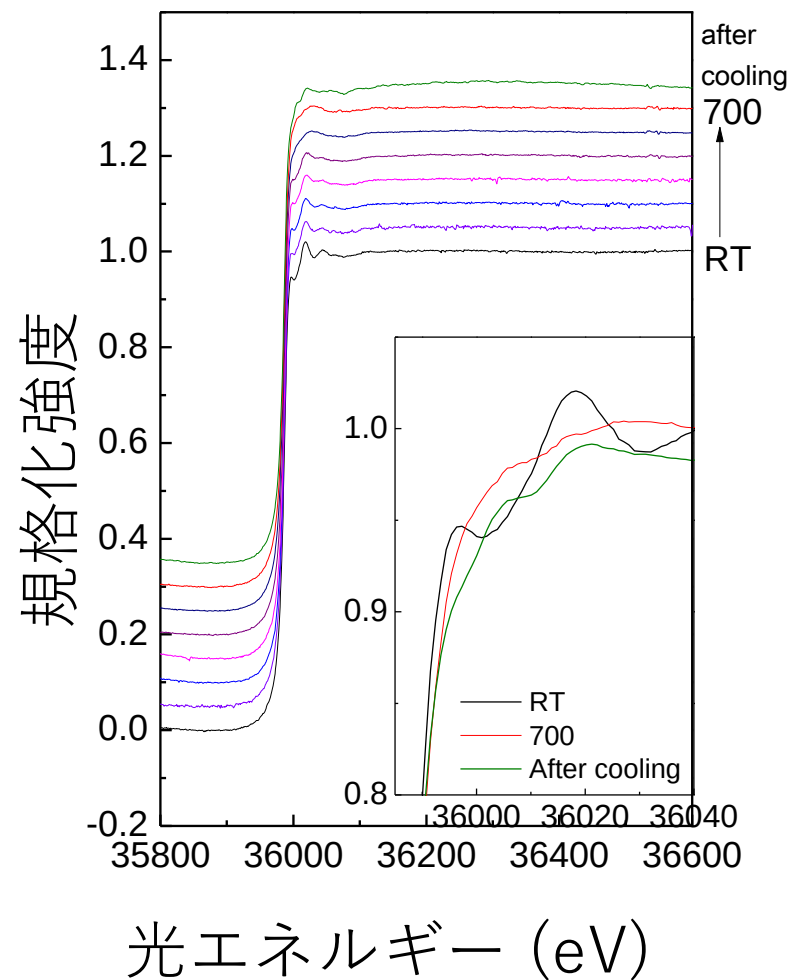
フーリエ変換により得られる動径分布関数

【その場測定】 Cs K吸収端XAFSスペクトル

塩無し



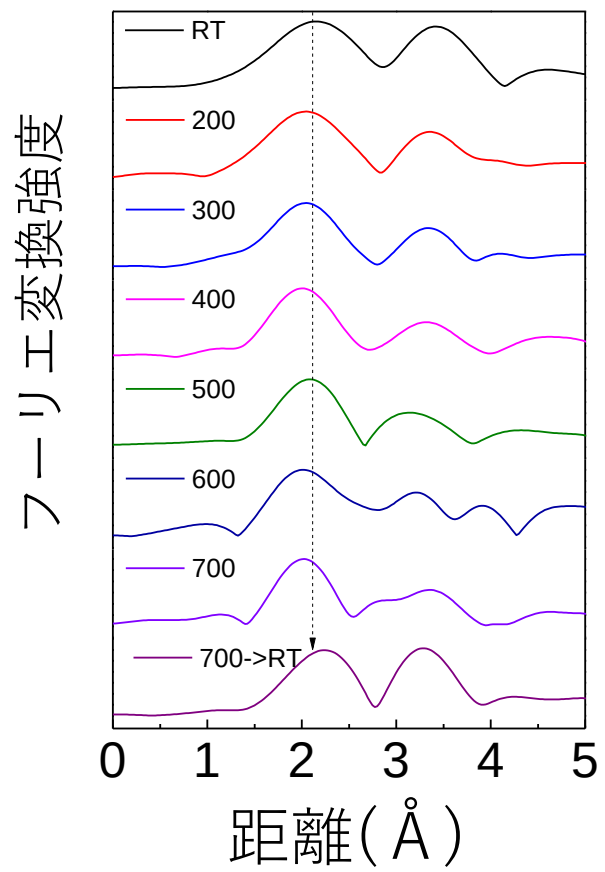
塩有り



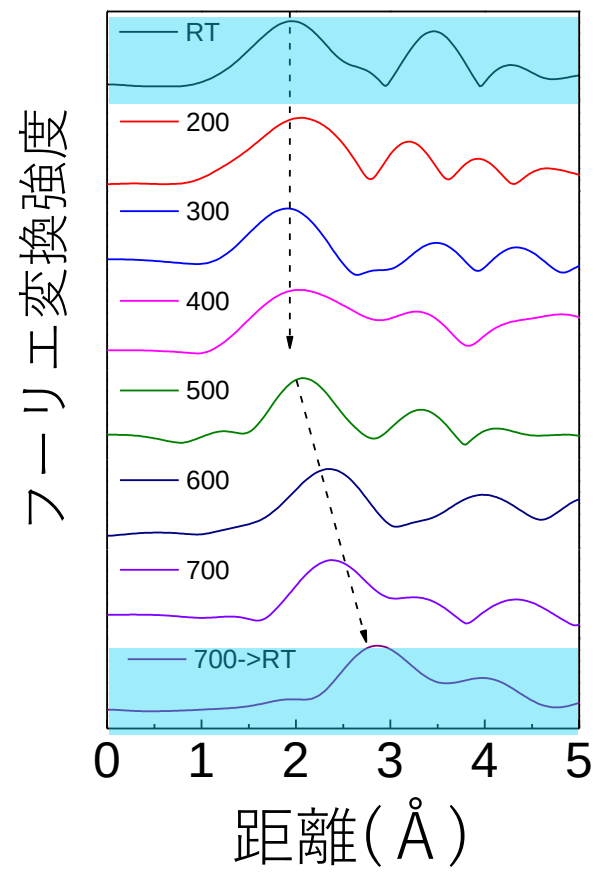
混合塩の添加により、Cs周辺の構造に変化 → EXAFS解析を実施

①EXAFS関数から得た実空間の動径分布関数

塩無し Cs-O結合



塩有り Cs-O結合



Cs-?

Ref: M. Honda, et. At., ACS Omega, 2, pp. 721-727 (2017)

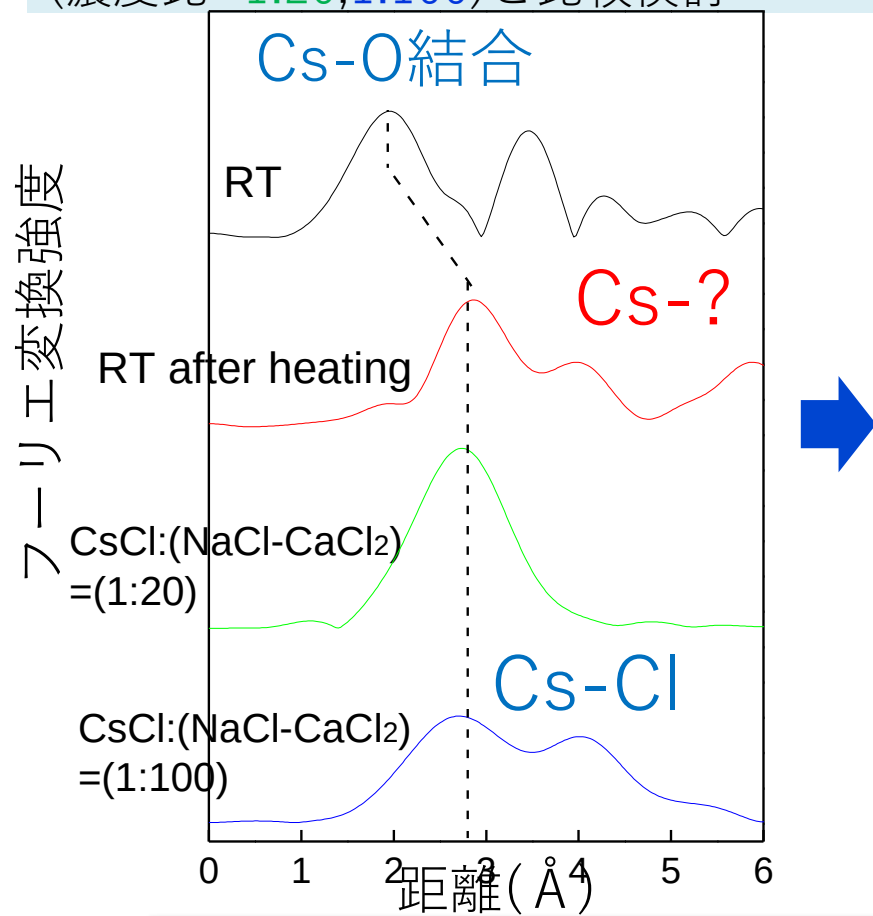
結果 Cs-O結合は加熱処理過程で変化無し。

Cs-O結合は500°Cから変化
700°Cから室温過程：2.9Åにシフト

Csはどこへ？

Cs-Oは何に変化したか？

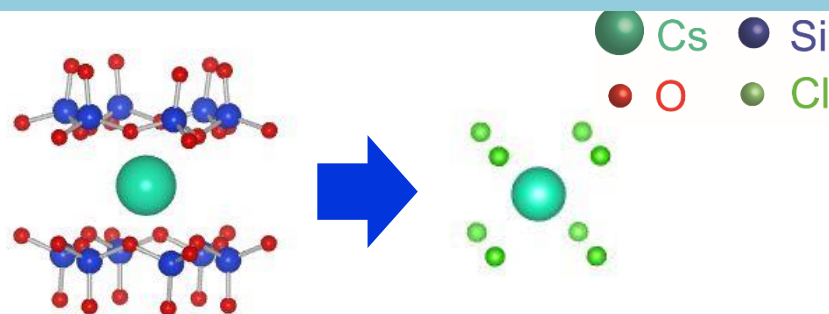
CsCl:NaCl-CaCl₂ @RT
(濃度比=1:20, 1:100)と比較検討



結果

ピーク位置(2.9 Å)が非常に良く一致している。Cs-Cl結合の形成！

結果(Cs周辺の構造について)



Cs-Cl 結合形成を確認

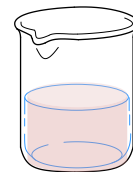
- Cs-O → Cs-Cl
- Csは塩(salt)に取り込まれる

提案

水による洗浄がCs除去に効果的なのではないか？

加熱後

超音波処理



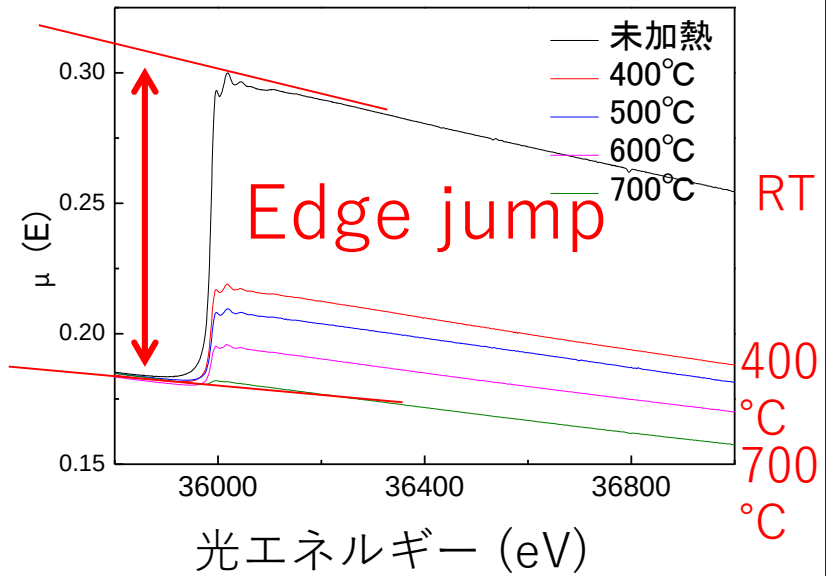
遠心分離

水洗い後
定量分析

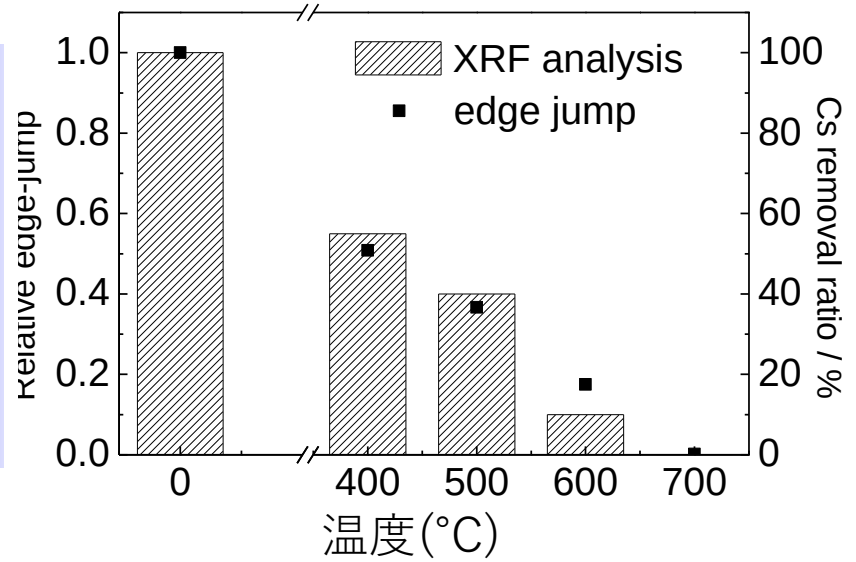
定量分析

XAFS分析とXRF分析の比較検討

X線吸収分光



蛍光X線分析



Cs除去の定量解析

- RTを基準
- 400°C : Cs除去率は約50%
- 500°C : 60%
- 600°C : 85%
- 700°C=100%除去を確認!



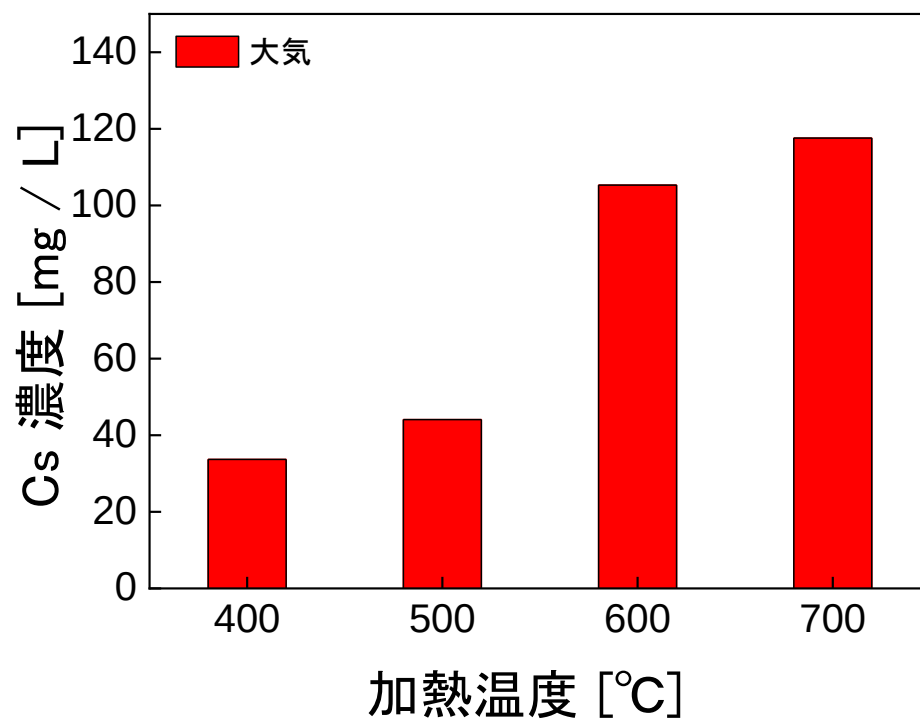
・ 蛍光X線分析により、100%のCs除去を確認。
・ 水洗いにより効果的にCs除去を出来る。

成果

・ 混合塩 (NaCl - CaCl₂) + 熱処理 (700°C) + 水洗い = Cs除去 100%
→ 除去法の確立に成功

【水洗いした後の定量分析】

Csの定量分析



↓

土壤から脱離したCsの量とほぼ一致している。

目次

◆研究経歴

自己紹介など

◆東日本大震災発生～放射性汚染の発生

モメントマグニチュード9.0

◆放射性セシウムはどこに？

放射性セシウム

◆放射性セシウムの**吸着****脱離**メカニズム

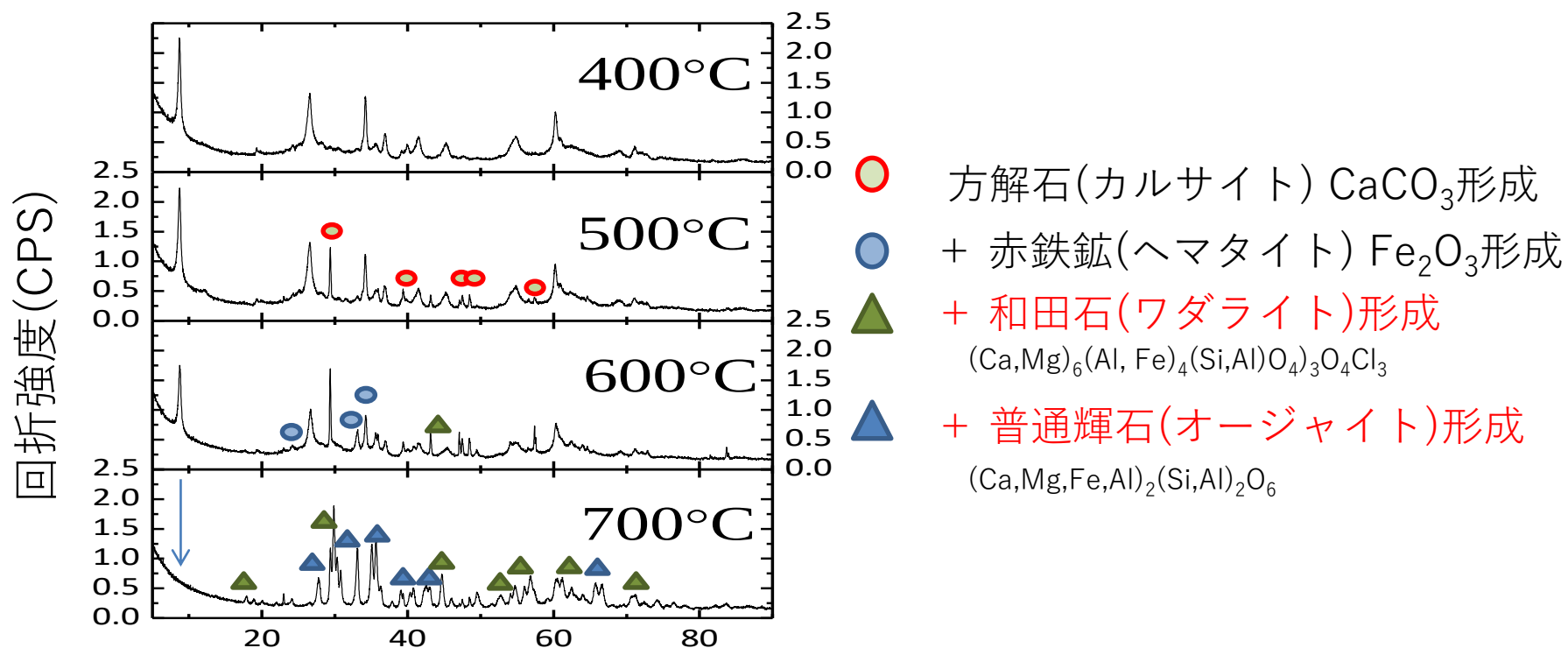
放射光X線を用いた分析など

◆まとめ

放射性セシウムの吸脱着メカニズム

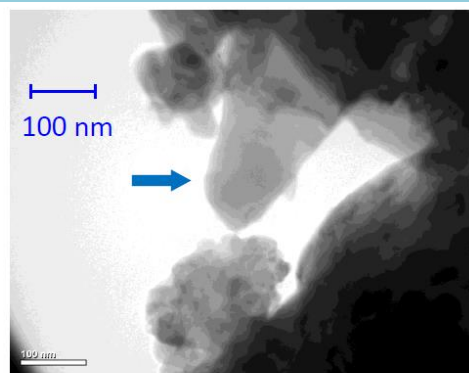
Cs除去後のWBは？

Cs除去後の風化黒雲母は？

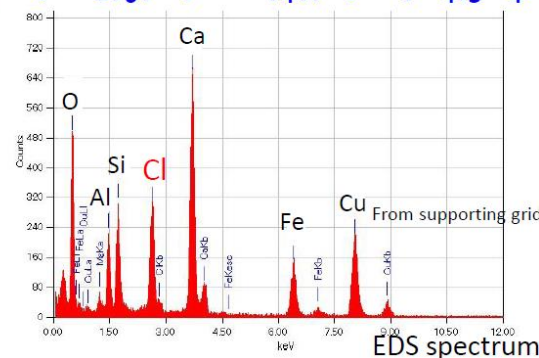
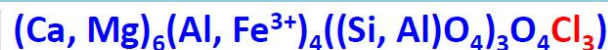


構造の異なるケイ酸塩鉱物に再結晶化した

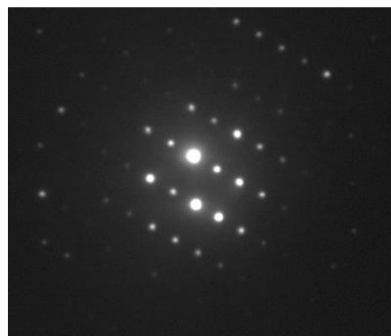
TEM, EDS, SAEDによる構造同定



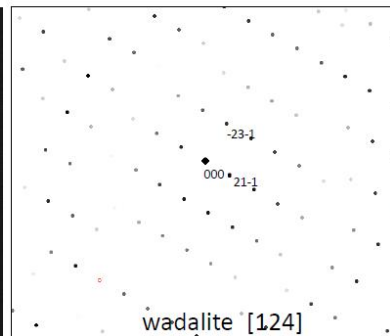
BF image



EDS spectrum



制限視野電子回折 (SAED)



シミュレーション

▲ ➡ 和田石の同定
 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$

Ref: M. Honda, et. Al., ACS Omega, 2, pp. 721-727 (2017)

Cs除去後の風化黒雲母は、普通輝石、和田石、赤鉄鉱、方解石になっている。

目次

◆研究経歴

自己紹介など

◆東日本大震災発生～放射性汚染の発生

モメントマグニチュード9.0

◆放射性セシウムはどこに？

放射性セシウム

◆放射性セシウムの吸着脱離メカニズム

放射光分析など

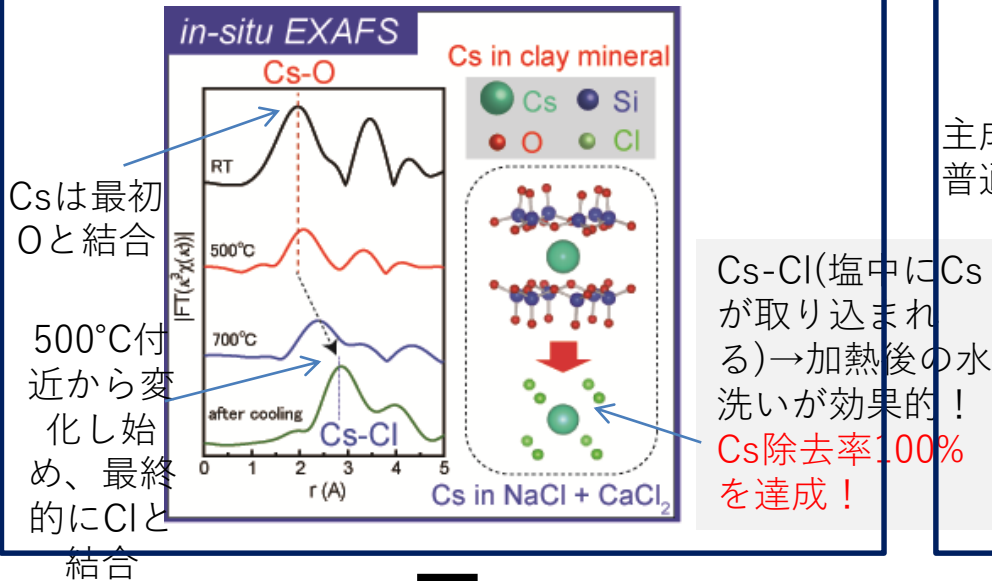
◆まとめ

放射性セシウムの吸脱着メカニズム

【まとめ】

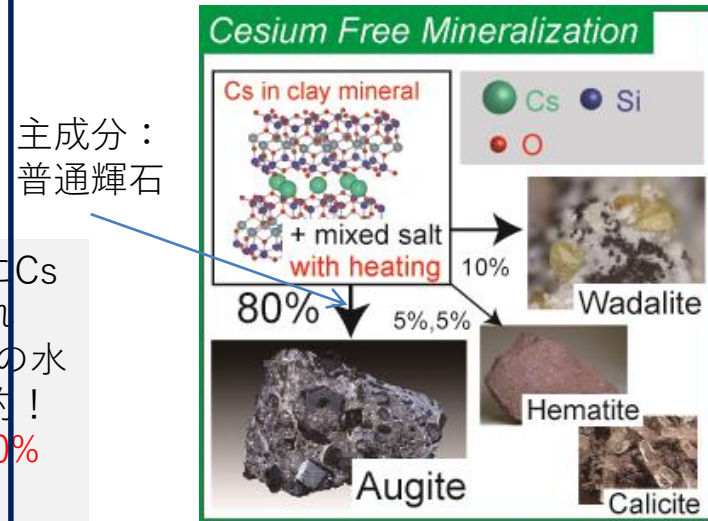
- ①WBからのセシウム除去メカニズム解明と効果的除去法の確立
- ②Cs除去後のWBを再生利用材料へ(熱電変換材料へ)

①高輝度放射光を用いたその場観察



- ・ in-situ XAFS観察により土壌中からのセシウム除去メカニズムについて解明。
- ・ 加熱過程でCs-O結合がCs-Cl結合へ。

②再生利用材料へむけた処理法の確立



- ・ XRD、TEM、SAED解析によりCs除去後の構造を解析。
- ・ 風化黒雲母から（普通輝石，和田石，赤鉄鉱，方解石）の創成を確認。

ご清聴有り難うございました

何か質問などあれば・・・

JAEA, 本田充紀

029-282-5832

honda.mitsunori@jaea.go.jp