

TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視化

量子ビームユニット 中性子散乱グループ 北澤 英明

1. 背景・目的

福島第1原発事故が原因で、広範囲に放射能で汚染された大量の土壌の除染及び減容化は喫緊の課題となっている。特に土壌を構成している粘土鉱物にCsが吸着されやすいことが既に知られているが、粘土鉱物へのCsの吸脱着メカニズムはまだわかっていないことが多い。従って、このメカニズムの理解は、今後の土壌の除染・減容化において重要な指針を与えるであろう。一方、飛行時間型2次イオン質量分析法(TOF-SIMS)は、ppm程度の濃度の微量分析法の1つであるが、その空間分解能は0.1マイクロメートル程度、質量分解能は $12,000 \text{ m}/\Delta m$ と非常に優れている。TOF-SIMSを用いた粘土鉱物に吸着するCsの局所分析の報告例は、我々の研究以外、現時点においてもほとんどない。上記のTOF-SIMSの持つ有用性を考えるとTOF-SIMSを用いた除染研究は検討するに値すると思われる。我々が実験で取扱いのできる範囲の放射性Cs等に汚染された土壌等の放射性Csの濃度は、ppb~pptレベルと見積られる。現時点では、放射性分析装置以外の既存の微量分析技術で、汚染土壌中でのCsの物理的・化学的形態をとらえる事に限界があることは否めない。但し、実際には、土壌中における

放射性物質は均一に分布している訳ではなく、ある特定の粘土鉱物に選択的に吸着されている事が指摘されている¹⁻³⁾。さらに粘土鉱物へのCs吸着の性質により、複数の吸着サイトの存在が指摘されており、そのうち選択的かつ、不可逆的にCsを吸着するサイトの存在が指摘されている。今後の土壌の除染・減容化に向けた様々な取り組みの中で、たとえ非常に濃いCs濃度であっても、様々な

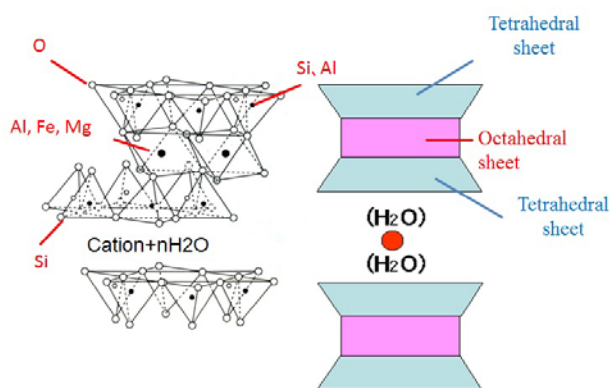


図1. 粘土鉱物バーミキュライトの結晶構造。

な条件下での粘土鉱物の各サイトの吸脱着の知見を知ることは、あながち無駄ではないと思われる。我々は、まず、膨潤性を有する2:1型粘土鉱物の1つであるバーミキュライトをCs吸着のモデル物質として選び、TOF-SIMSの有用性を調査した(図1参照)。

2. 研究成果

1000 ppm~0.1 ppmまでの様々な安定同位体¹³³Cs濃度の塩化セシウム水溶液を用意し、その中に南アフリカ産、あるいは福島産の天然バーミキュライトを浸し、その後、遠心分離器により分離後、乾燥したものをCs-バーミキュライト試料とした。まず、SEM観察並びにEDSによる元素分析を行い、吸着Csのイメージングを試みた。バーミキュライト試料は、カーボンテープ上に固定し、チャージアップを避けるために、表面はカーボン蒸着を行った。EDSによる元素分析のマッピング像とSEM観察像との対照により、10ppm程度であれば、Cs吸着粒の特定が可能であることがわ

かった。

次に、アルバック・ファイ社製の PHI TRIFT V nanoTOF を使用し、Cs 吸着済みのバーミキュライトに対する ^{133}Cs 質量分析を行った。Bi イオン銃、あるいは Ga イオン銃を用いて 1 次イオン照射した。試料表面の正負の静電気を除去するニュートライザーを利用した。粉末試料は、両面テープ上に Cs-バーミキュライト粉末を貼り付ける方法と In 金属に押しつける方法を採用して観察を行った。定量的な比較は出来ないが、後者の方がチャージアップの影響が避けられているという感触を得ている。

図 2 に粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 0.1ppm~1,000ppm) の一次イオンとして Bi⁺イオン (バンチングモード、高質量分解モード) で、TOF-SIMS 正イオンスペクトルの ^{133}Cs の周

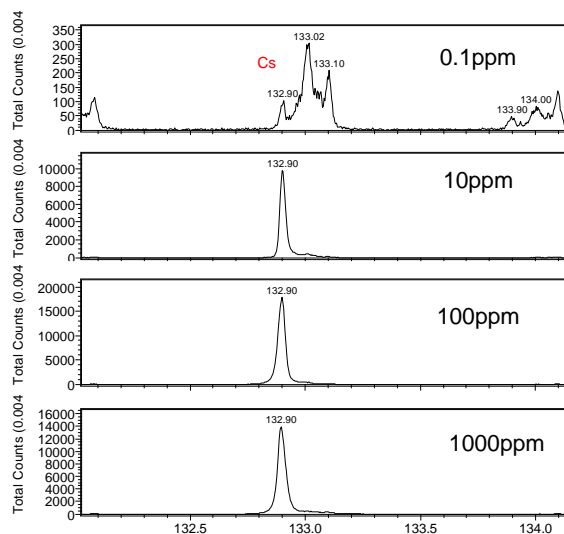


図 2. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 0.1ppm~1,000ppm) に対する質量数 133 の近傍の TOF-SIMS 正イオンスペクトル。

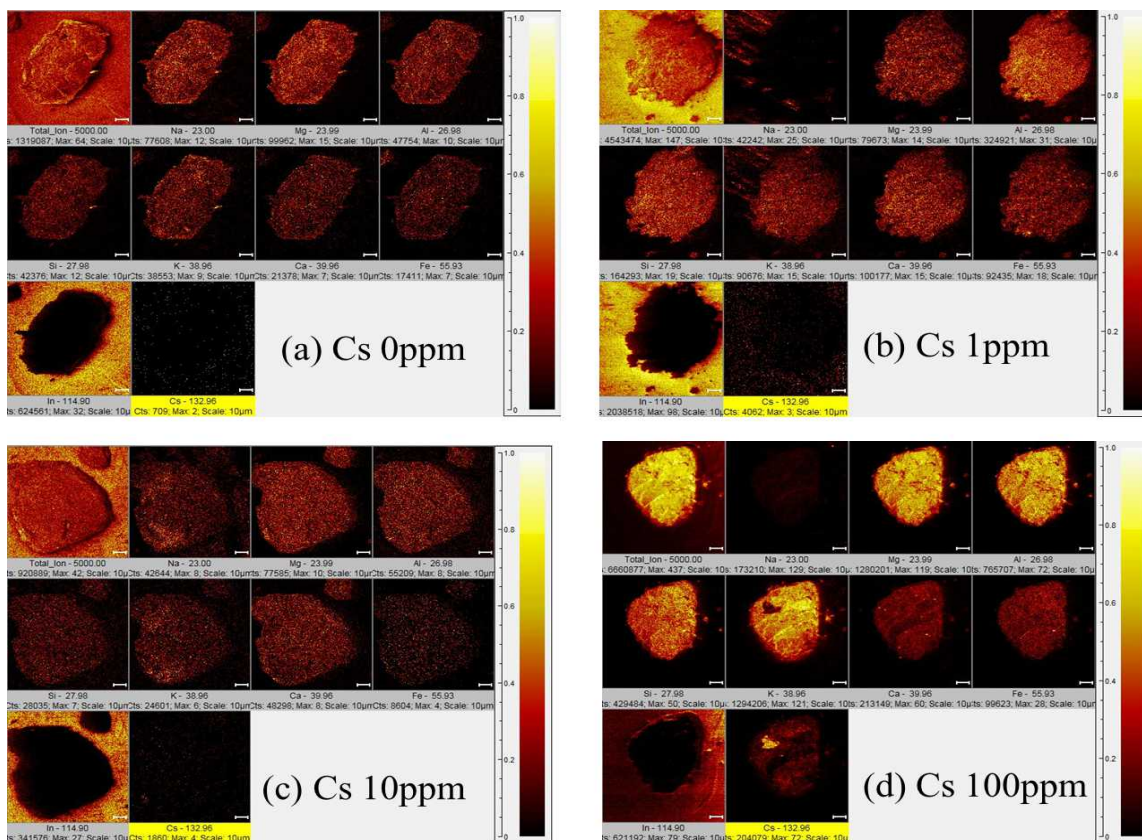


図 3. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 0ppm ~100ppm) に対する 2 次元元素マッピング。

りを拡大したものを示す。Cs 濃度 0.1ppm 試料でも明らかに ^{133}Cs の原子量 132.905451933(24) の 5 桁まで一致

している事がわかる。少なくとも 0.1ppm までならば Cs が検出可能と思われる。当初は、1ppm 程度の検出感度を目指していたが、それよりも 1 桁検出感度が良くなっていることがわかる。

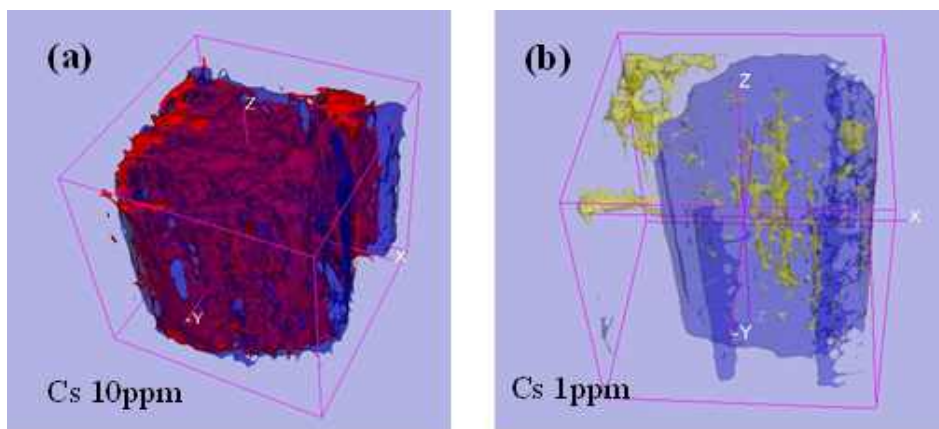


図4. 粘土鉱物バーミキュライト Cs 濃度 10ppm 及び、1ppm に対する 3 次元元素マッピング(青色は ^{24}Mg , 赤色は ^{133}Cs の分布。xy 面内は、 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 、深さ z 方向は数 10nm 程度)。

また、2次元及び3次元マッピングでは、粘土鉱物バーミキュライト中の Cs の空間分布を見るために、質量分解能を犠牲にして、Ga 1 次イオン銃のアンバンチングモードを採用した。Cs 濃度 10ppm 以上であれば、Cs の不均一分布を捉える事ができている。図3は、Cs 濃度 100ppm が吸着されているバーミキュライトの 2次元元素マッピングを示すが、層状珪酸塩の骨格を決めている Mg、Al、Si、Fe がほぼ一様に観測された。また、層間に挟まれていると思われる Na、K、Ca も観測された。一方、Cs に関しては、Cs 濃度 100ppm の時は、明らかに K の一部が Cs とイオン交換されている様子が観測された。また、層間に挟まれたアルカリ陽イオン Na や K に比べて、後から人工的に吸着させた Cs の分布は、一様ではない事もわかった。

一方、Cs 濃度 10ppm の場合は、2次元マッピングでは、Cs の分布が不明瞭であったが、3次元マッピングによって、さらに Cs10ppm でも Cs の空間分布を捉える事ができた。図4に、Cs 濃度 10ppm、1ppm の場合の、 ^{24}Mg と ^{133}Cs の 3次元分布を示す。Cs 濃度 10ppm の 2次元マッピングでは、Cs の分布が不明瞭であったが、3次元元素マッピングからは Cs 濃度 10ppm では、明らかに Cs イオンが内部に入り込み、イオン交換をしている事が分かった。

以上の研究結果から、我々は、図5に示すように、イオン半径の大きい Cs イオンが K イオンとイオン交換しながら、そして H_2O を

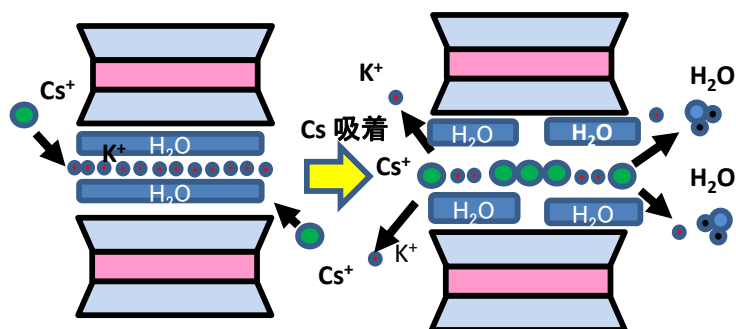


図5. 粘土鉱物バーミキュライトにおける Cs 吸着メカニズム。

押し出しながらバーミキュライトの層間に入り込むという Cs 吸着メカニズムを提案する。当初、雲母等の層間に存在している K イオンに比べると遙かにイオン半径大きな Cs イオンは、なかなか内部まで入らず、端面が風化によってほつれた場合にのみ、Cs が中に侵入するという frayed edge 説をバーミキュライトにも適用されると予想していたが、実際には粒子の奥まで Cs が分布していることが明らかとなった。これは、バーミキュライト自体は、層間に通常 2 枚の水分子層に陽イオンが挟まれた形となっていることから、水分子をうまく排除する事で、イオン半径の大きなイオンも交換可能であると考えられる。

3. 展望

Cs 濃度 0.1ppm までであれば、TOF-SIMS の有用性を示す事ができた。また、Cs イオンが K イオンと置換している事は予想外であったが、このイオン交換が何故起きるのか、また、侵入に伴って H₂O イオンも排除されていると仮定したが、果たして正しい描像か、温度や環境 (pH 等) による脱離現象が観測されるのかどうか、今後調査すべき内容はたくさんあると考える。さらに実験技術的な課題として、Cs の定量性の議論がなかなか出来ないという弱点を内在している。さらに、スパッタリングレートと実際の深さの関係を評価出来ておらず、果たしてどのくらいの深さまで Cs が到達しているのか、明らかに出来なかったことであった。後者に関しては、雲母等の層状粘土鉱物単結晶による評価を通して、おおよその議論が出来ると考えている。既に 2 次元・3 次元マッピング測定において、層状化合物特有の周期構造が観測されている。これらの問題に関しては、定量性評価など TOF-SIMS にとって本質的問題を含んでおり、すぐに全部に回答出来ないかもしれないが、Cs 除染・減容化の問題にとって重要であると認識しており、これらの研究を引き続き進めていきたいと考えている。

参考文献

- 1) B. Delvaux, N. Kruyts, E. Maes, and E. Smolders, (2001) Trace Elements in the Rhizosphere, ed. By GR. Gobran, W. W. Wenzel, and E. Lombi (CRC Press, Florida, 2001) p.61.
- 2) N. Kozai, T. Ohnuki, M. Arisaka, M. Watanabe, F. Sakamoto, S. Yamasaki, and M. Jiang, (2012) Chemical states of fallout radioactive Cs in the soils deposited at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, J. Nucl. Sci. Technol. 49, 473-478.
- 3) H. Mukai, T. Hatta, H. Kitazawa, H. Yamada, T. Yaita, and T. Kogure, (2014) Speciation of Radioactive Soil Particles in the Fukushima Contaminated Area by IP Autoradiography and Microanalyses, Environmental Science & Technology, 48, 13053-13059.