

In-situ XRD, XAFS による亜臨界水環境下での高速カチオン交換による汚染土壌からの Cs 脱離メカニズムに関する研究

Mechanism study on Cs desorption from clay minerals by rapid cation exchange under subcritical water environment by in-situ XRD and XAFS measurement

*福田達弥¹ 高橋亮¹ 原卓飛¹ 尾原幸治² 加藤和男²

松村大樹³ 中瀬正彦¹ 竹下健二¹

¹東京工業大学 ²高輝度光科学研究センター ³日本原子力研究開発機構

模擬汚染土壌(Cs 吸着バーミキュライト)の層間に吸着された Cs を亜臨界水処理により脱離する反応について、SPring-8 の高エネルギー放射光を用いた X 線回折測定およびこれにより解析される二体分布関数(Pair Distribution Function)、また Cs 周りの局所構造を XAFS 測定の援用により脱離メカニズムを考察した。

キーワード: 除染, 高エネルギーX 線回折, XAFS, 粘土鉱物

1. 緒言 土壌に含まれる粘土鉱物の層間に安定的に吸着された Cs は、亜臨界水環境では多価の金属イオンと容易にイオン交換される。亜臨界水中は高温・高圧・高イオン積・低誘電率な環境となるが、Cs 脱離が促進されている機構は詳らかとなっていない。そこで本研究では高エネルギー放射光を用いて亜臨界環境中の模擬汚染土壌の In-situ 測定を実施することで、①亜臨界水環境におけるバーミキュライトの構造変化、②亜臨界水環境における層間 Cs の局所構造変化を調査し、脱離メカニズムの推察を試みた。

2. 実験 バーミキュライトに Cs を吸着させることにより模擬汚染土壌を作成した。模擬汚染土壌をガラス観察窓付きカラムに詰め水および脱離液(MgCl₂水溶液)を加圧・通液した。処理温度を室温から 150℃まで、圧力を最大で 0.5MPa に変化させた。高エネルギーの放射光は観察口から試料を透過するため、in-situ での XRD 及び XAFS 測定を行うことが出来る。61 keV の X 線を用いた X 線回折実験と PDF 解析を SPring-8 の BL04B2 で実施し、Cs-K 吸収端を用いた透過法による EXAFS 測定を同施設 BL01B1 にて実施した。

3. 結果・考察 まず XRD 測定および PDF 解析の結果から、常温水環境において層間に水分子が入り込み膨潤した状態から、亜臨界水環境下では一部放出され膨潤前に近い構造となり、明らかな構造変化が確認された。次に、XAFS により層間 Cs の局所構造変化との相関を考察した。バーミキュライト中の Cs の XAFS 測定では、水と水の酸素に起因する第一ピークと鉱物の構成元素との内圏錯体に起因する第二ピークが見られることが知られている。水環境を常温・常圧から亜臨界状態に変化させると、熱振動の増加に伴うピーク高さの低下とともに、鉱物との安定な内圏錯体に起因するピークの比率が低下することがわかった

(Fig. 1)。このことから、亜臨界水環境では Cs の層間での安定性が低下し、他のカチオンとイオン交換しやすい状態となることが示唆された。これは亜臨界状態で Cs/Mg イオン交換による効果的な土壌の除染が可能という我々の既報研究と整合する。今回の試験では装置上の制限から温度は 120℃までとしたが、今後は装置改良によってより反応活性な亜臨界水処理反応場における土壌の層間構造と吸着元素との相関、イオン交換に用いるカチオン種の影響調査等を実施することで、本除染技術の高度化を目指す。

4. 謝辞 放射光実験は SPring-8 大学院生提案型課題 No. 2019A1682, 2019A1683, 2019B1767 で実施された。

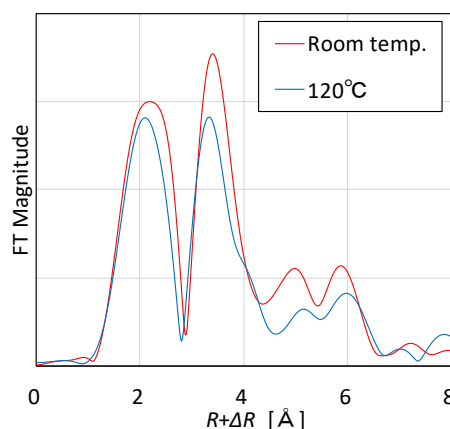


Fig. 1 室温、亜臨界状態におけるバーミキュライト層間の Cs の動径構造関数の比較

*Tatsuya Fukuda¹, Ryou Takahashi¹, Takuhi Hara¹, Koji Ohara², Kazuo Kato², Daiju Matsumura³, Masahiko Nakase¹ and Kenji Takeshita¹

¹Tokyo Institute of Technology, ²Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ³Japan Atomic Energy Agency,