

SPring-8安全安心のための分析評価研究会(第8回)
—原発事故による環境汚染への取り組み—
平成25年12月6日(金) 東京理科大学・神楽坂

イメージングXAFSによる土壌および 焼却灰中のセシウム観察

(独)日本原子力研究開発機構 (JAEA)
量子ビーム応用研究部門

岡本 芳浩



共同研究者:

JAEA播磨 塩飽秀啓、矢板 毅
JAEA東海 大杉武史、赤堀光雄
鈴木伸一

使用施設:

大型放射光施設SPring-8 BL11XU
高エネルギー加速器研究機構 PF BL-27B
PF-AR NW10A

目的

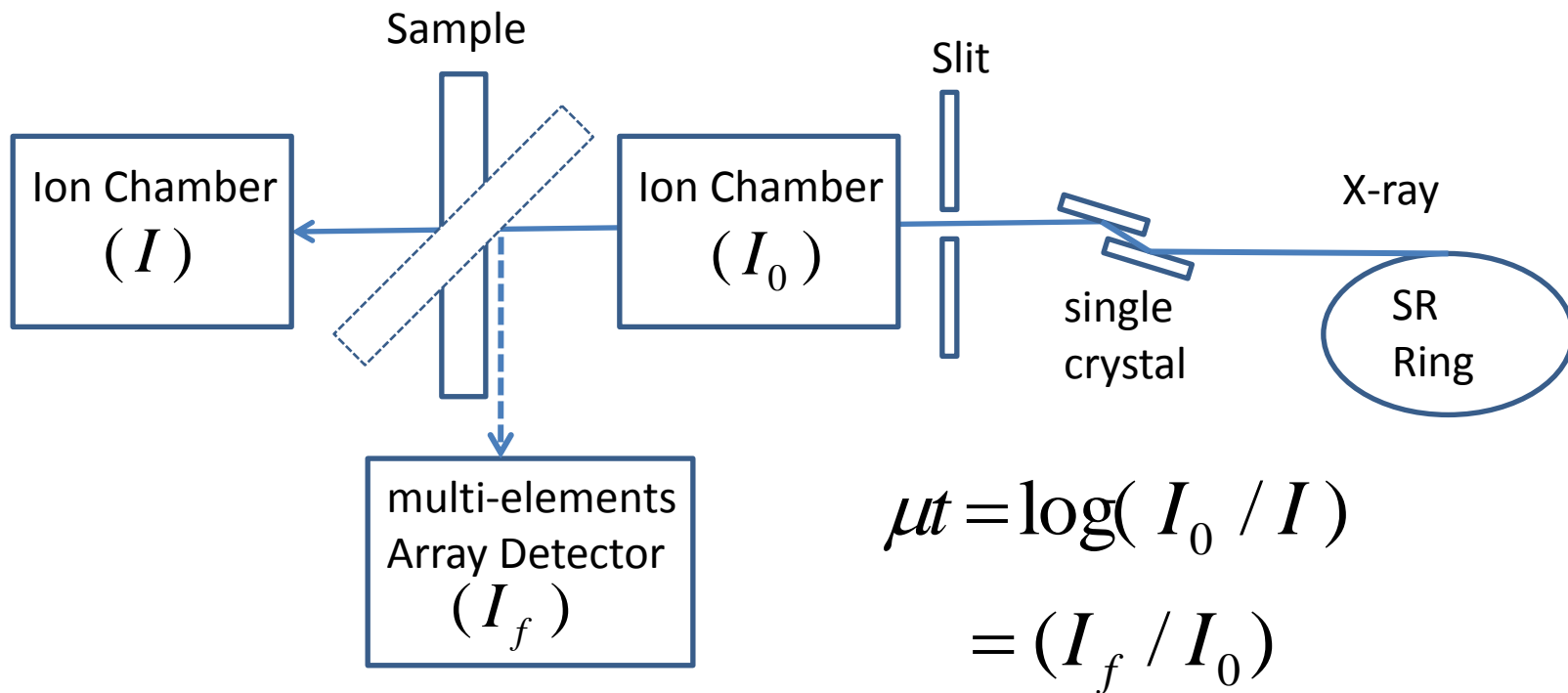
これまでSPring-8やKEKにおいて培ってきた、高エネルギーXAFS、高温融体XAFS、イメージングXAFS分析技術を駆使して、福島第一原発事故からの復旧のために寄与する。

内容

1. イメージングXAFSとは？
2. SPring-8におけるK吸収端XAFS BL11XU
 - (1) 土壌や粘土鉱物に吸着したセシウム
 - (2) 粘土鉱物吸着セシウムの水相移行
3. イメージングXAFS BL-27B、NW10A
 - (1) 土壌試料のL₃吸収端イメージングXAFS
 - (2) 焼却灰のイメージングXAFS
4. 環境試料加熱時のイメージング観察
 - (1) 加熱試験その1: 土壌加熱時のイメージングXAFS
 - (2) 加熱試験その2: Cs含有焼却灰と粘土鉱物の混合物

1. イメージングXAFSとは？

通常のXAFS測定のレイアウト(透過法、蛍光法)



長所

- (1) 元素選択性(多成分系でもOK)
- (2) かなりの低濃度でも分析可能

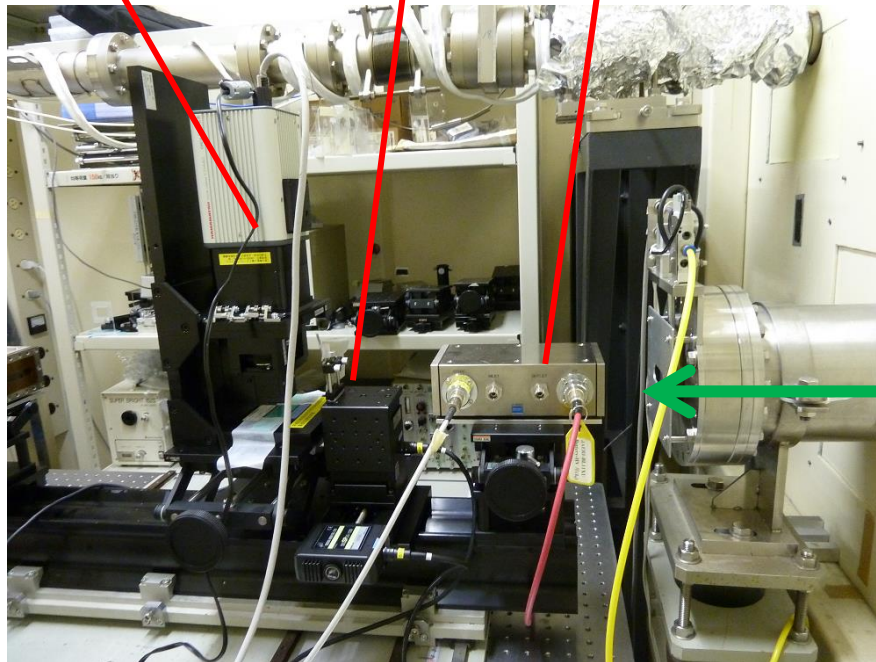
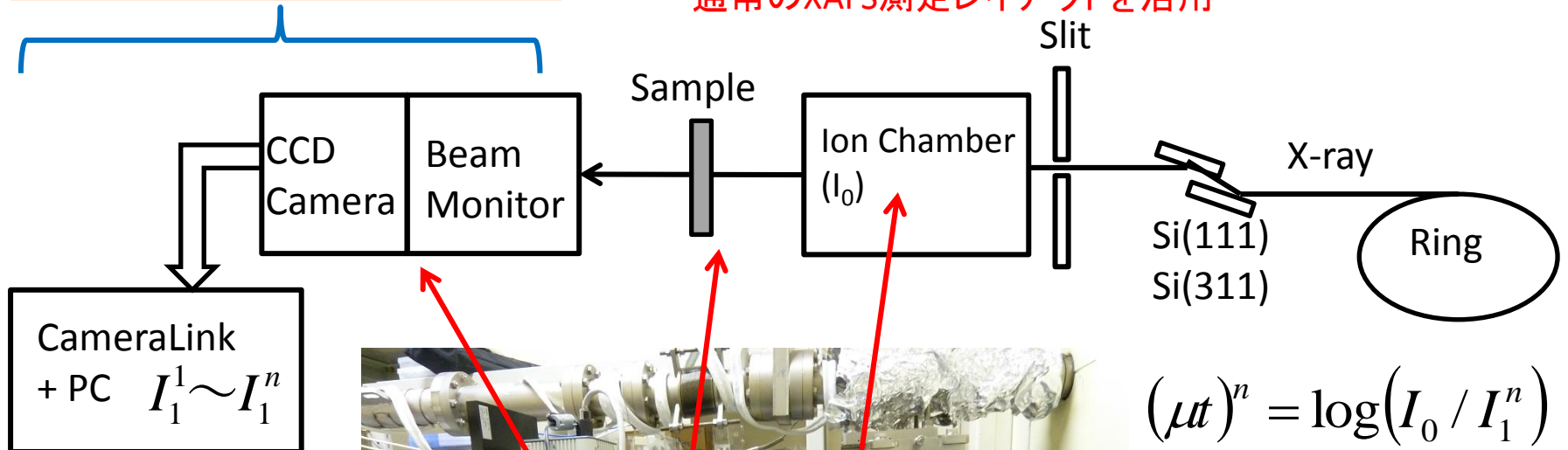
課題

- (1) 試料の均質性が要求される
- (2) 取得情報はビーム全体の平均値

通常のXAFS測定では、
イオンチェンバーが入る位置

イメージングXAFS測定のレイアウト

通常のXAFS測定レイアウトを活用



ビームモニタ:
透過X線を蛍光
体で結像

CCDカメラ:
蛍光体の像を
拡大してデジタ
ル映像化

フレームグラバ (カメラリンク) : 12or16ビットTIFF
画像を高速で収集する。

$$(\mu t)^n = \log(I_0 / I_1^n)$$

単色化されたX線
至
リング

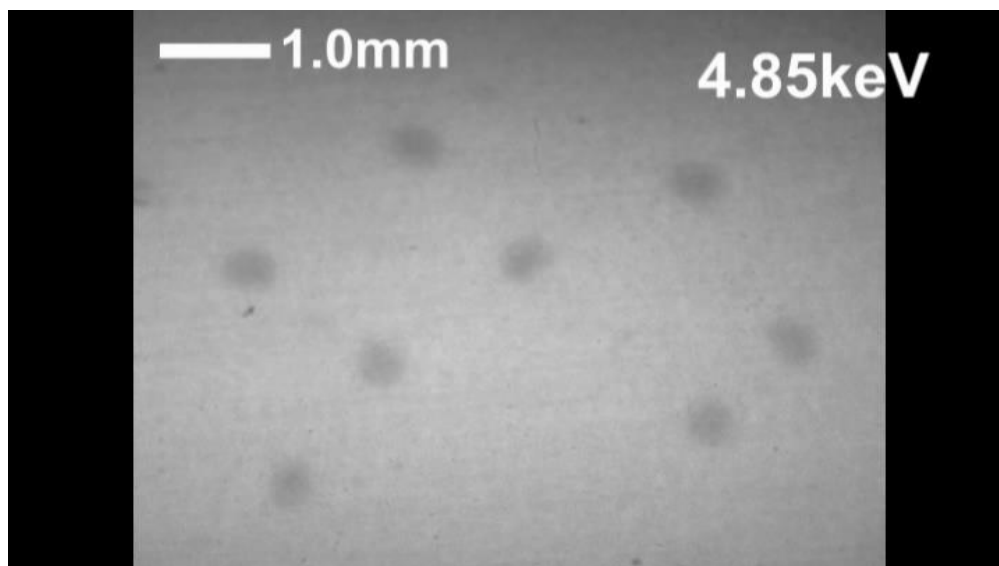
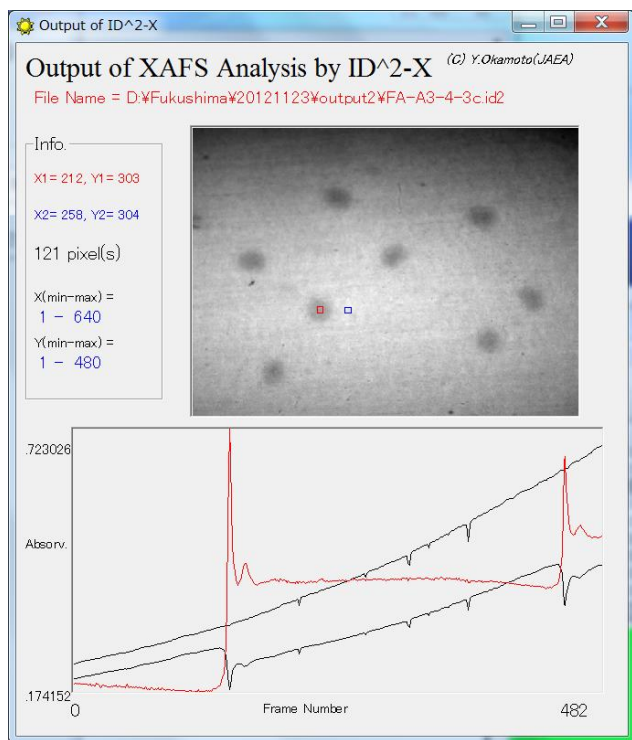
イメージングXAFS分析の例①： セシウム含有飛灰（後出）



CCD画像上の濃淡を数値化し、X線強度とする。

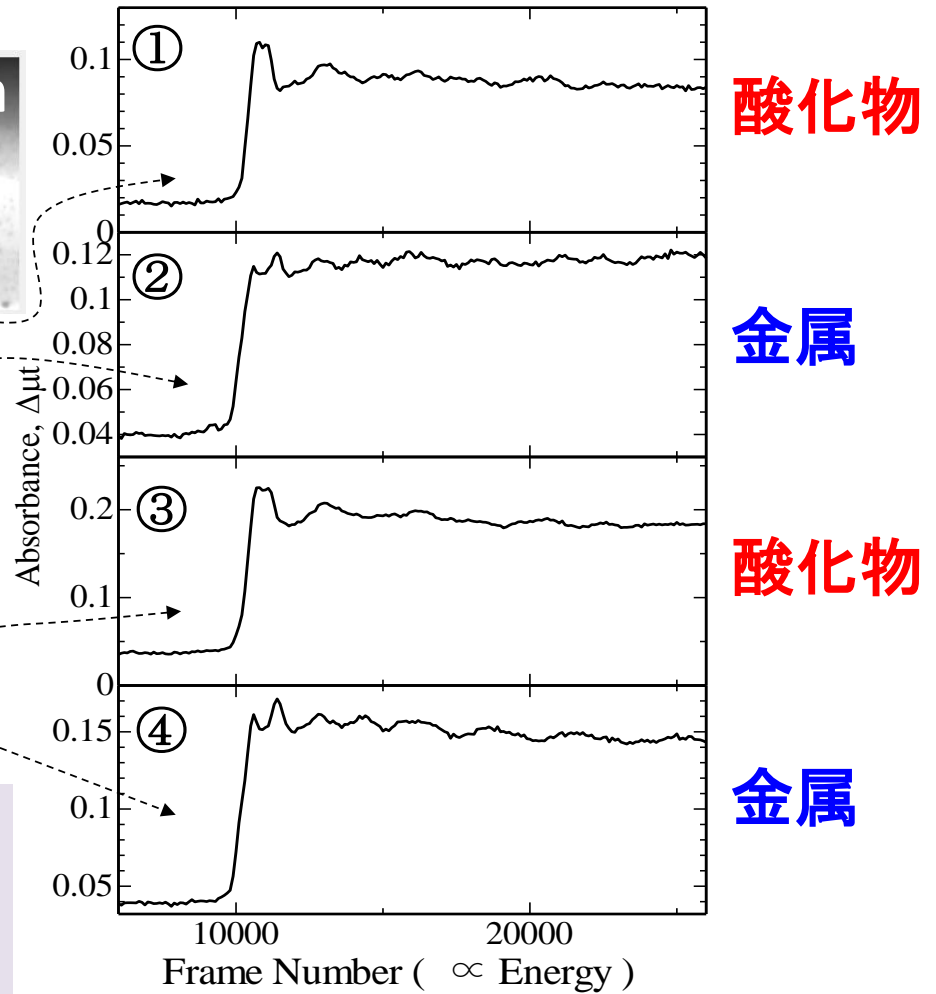
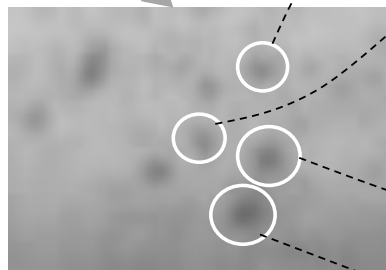
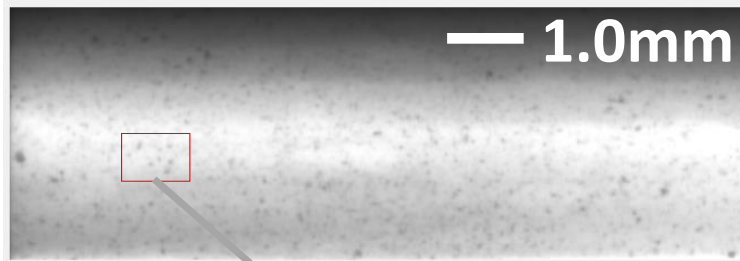
16ビットグレースケールの場合、最大で65536
階調の強度データとなる。

(実際に使用されるレンジはこれより小さい)



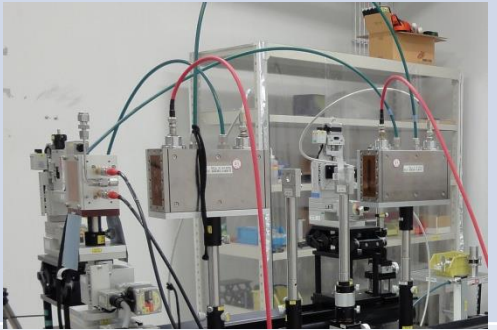
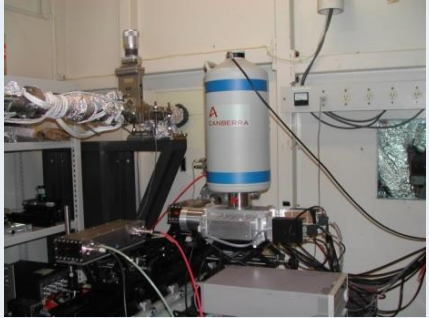
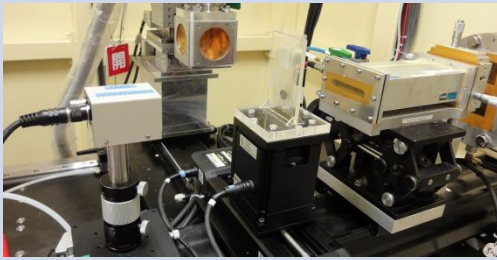
イメージングXAFS分析の例②: Ru金属と酸化物の混在試料

KEK PF-AR NW10A



Ru元素の分布と微小領域
内で金属か酸化物を見分
けることが可能！

使用した放射光施設とビームライン

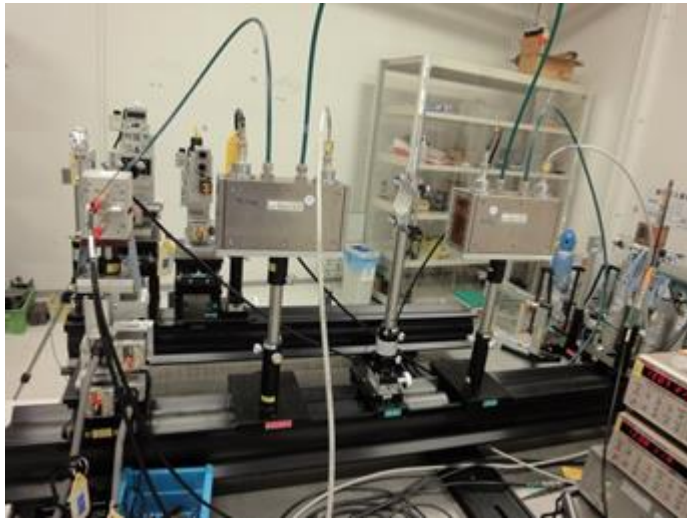
放射光施設 ビームライン	ビームライン概要	使用目的	測定の様子
SPring-8 BL11XU	アンジュレーター エネルギー: 15-70keV アンジュレーター制御 クイックスキャンXAFS	透過法による高 エネルギーXAFS クイックスキャン XAFS (QXAFS)	
KEK PF BL-27B	ベンディング 放射性物質取扱専用BL エネルギー: 5-20keV	透過法、蛍光法 によるXAFS イメージング XAFS	
KEK PF-AR NW10A	ベンディング エネルギー: 8-42keV operated by KEK	透過法によるイ メージング測定 イメージング XAFS	

2. SPring-8におけるK吸収端XAFS BL11XU

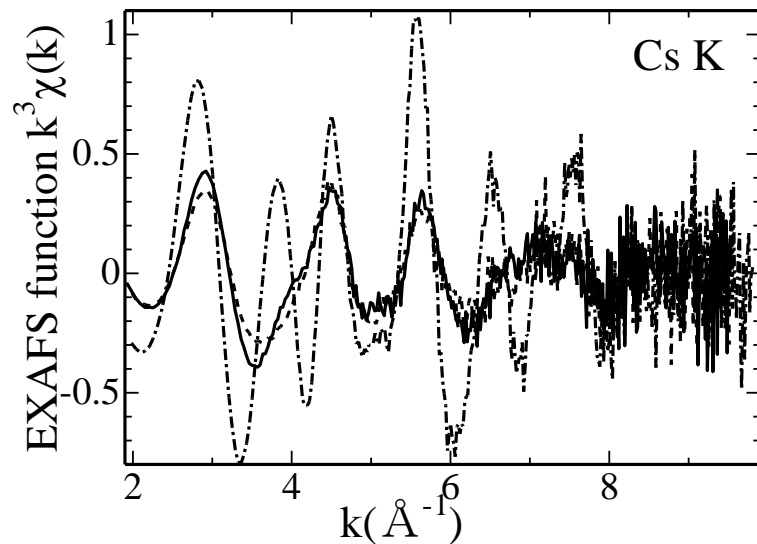
(1) 土壌や粘土鉱物に吸着したセシウム

大型放射光施設SPring-8

JAEA量子ダイナミクス BL11XU (QXAFS)



粘土鉱物に吸着されたセシウム周りの構造

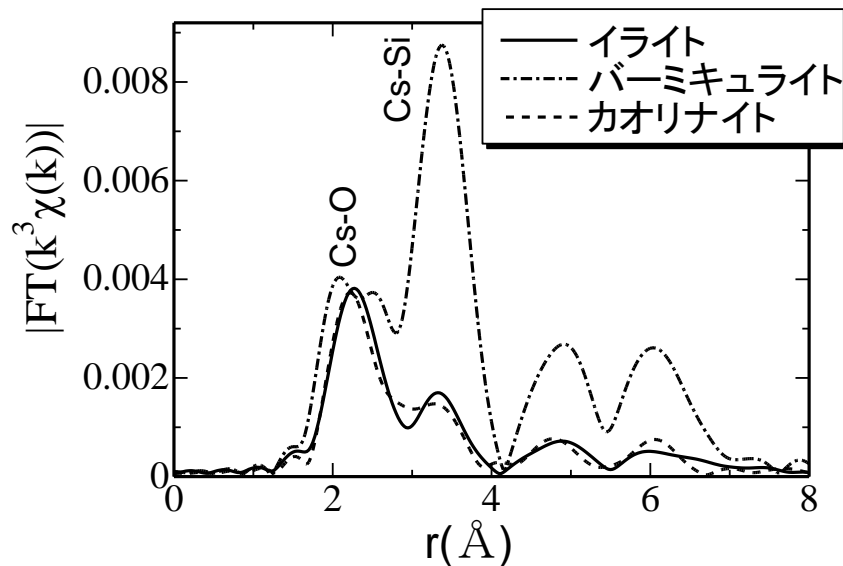


粘土鉱物試料(ニチカ)を、0.02M水酸化セシウム水溶液に、2週間浸漬したのちに洗浄乾燥したもの。

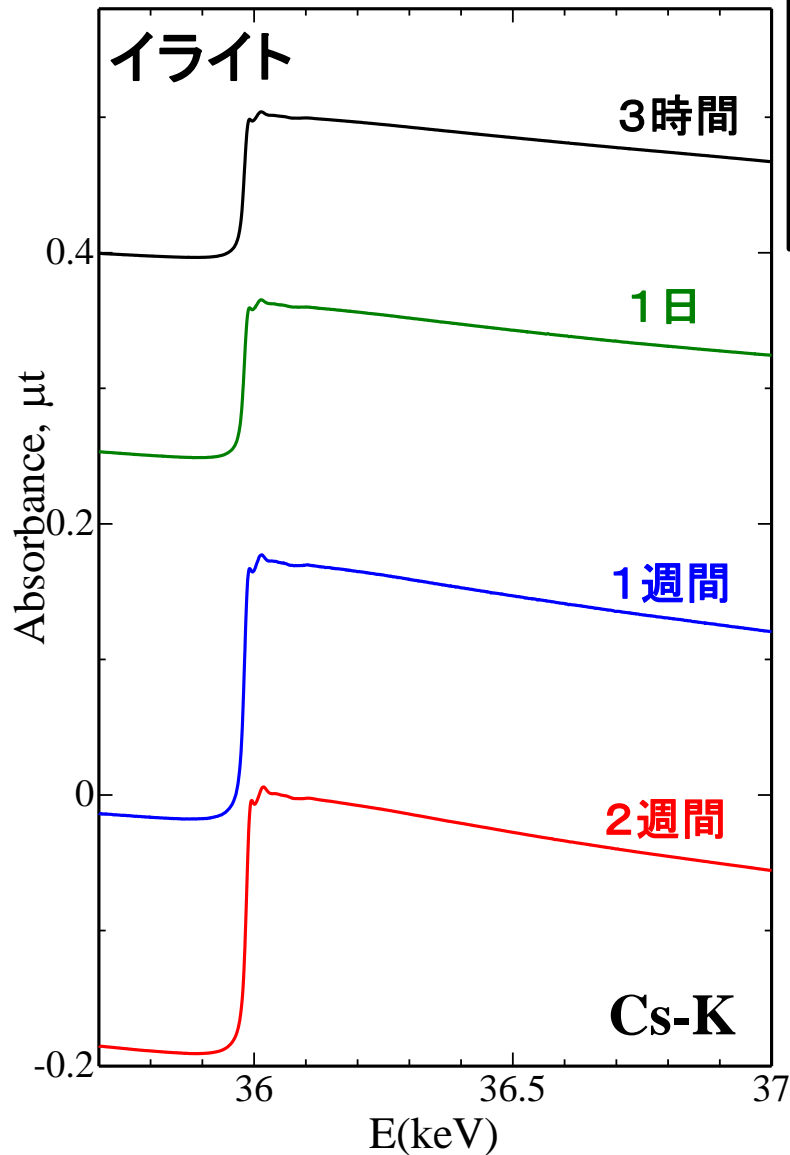
異なる層構造をとるイライトとカオリナイトが良く似ている。

似通っていると予想されたイライトとバーミキュライトが大きく異なる。

特に、バーミキュライトは、第2配位圏のCs-Si相関が強いのが特徴である。



浸漬時間とエッジジャンプ(∞ 吸着量)の関係



粘土鉱物(イライト)のCsOH水溶液への浸漬時間を、3時間~2週間
の範囲で変化させて調べた結果。

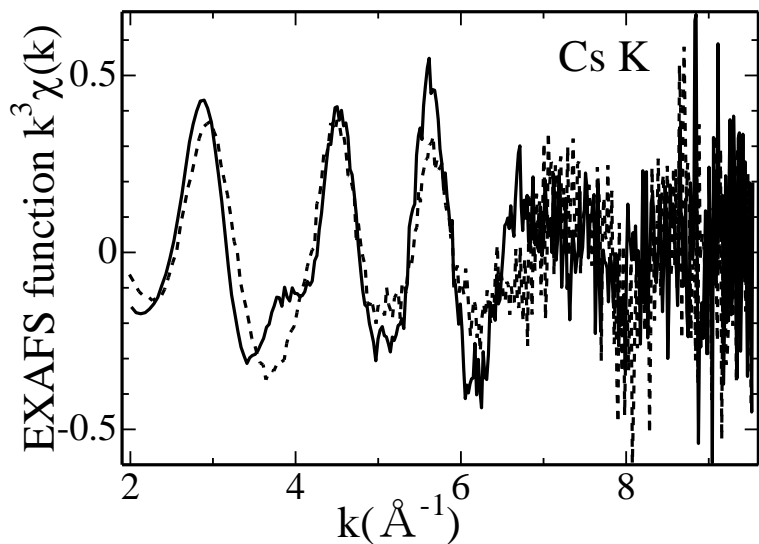
吸着が飽和するまでには1週間程度の時間を要するが。。。

たった3時間の浸漬でも、かなりの量が吸着している。

(バーミキュライトでもほぼ同様の結果)

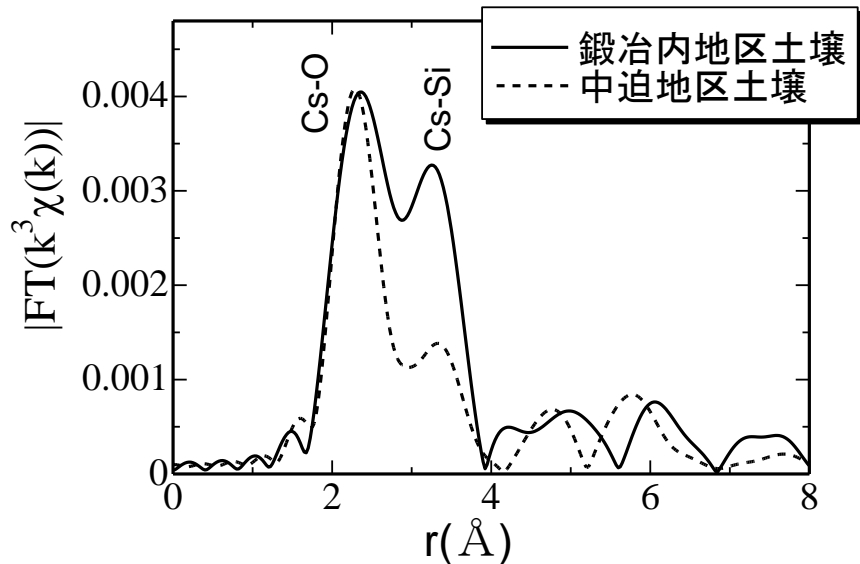
セシウム飛散後の短時間で、土壌内の粘土鉱物に取り込まれたと推定される。

土壤に吸着されたセシウム周りの構造



土壤中のセシウムは、複数の配位構造環境にあると考えられるので、EXAFSによる評価は難しい。

そもそも、土壤中の粘土鉱物の組成を知ること自体が容易ではない。

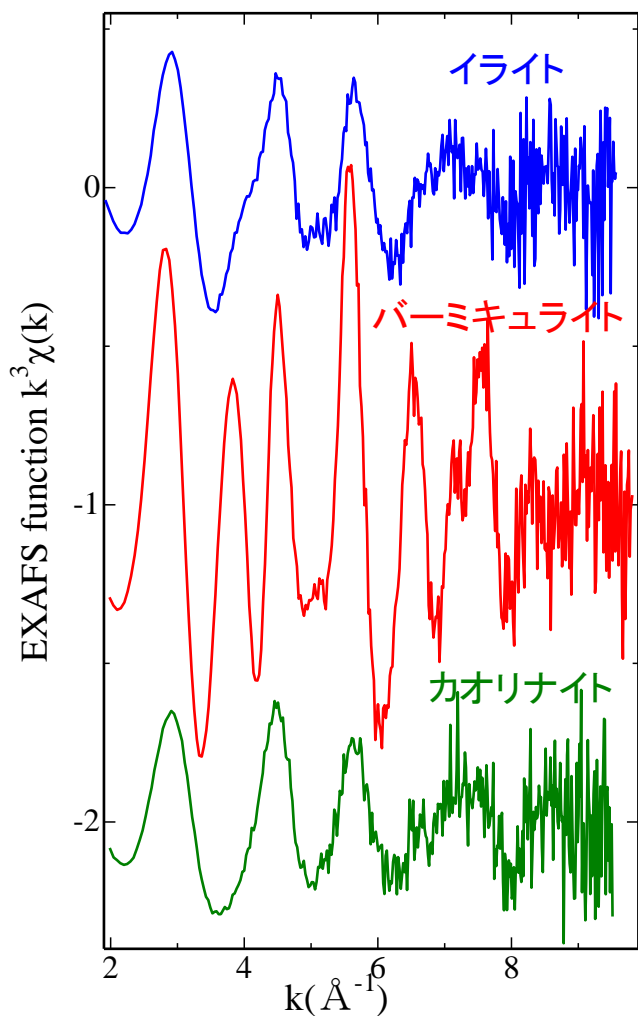


福島県飯舘村の2ヶ所で採取した土壤にCsを吸着させた試料のEXAFS

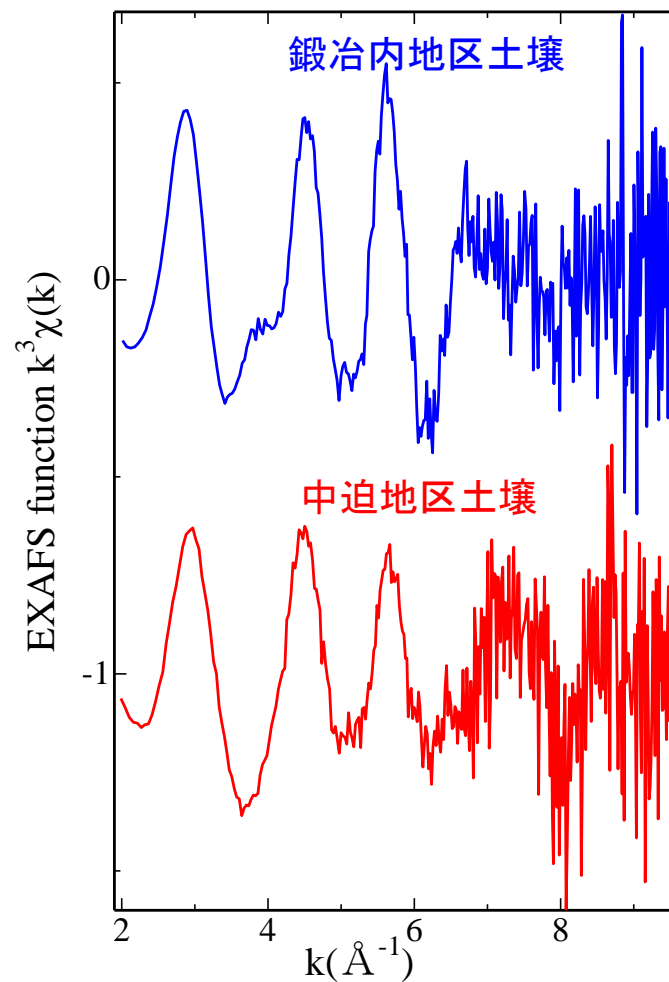
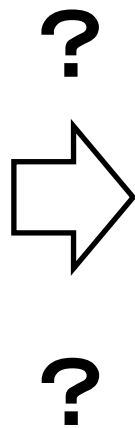
2ヶ所の土壤に吸着されたセシウムの配位構造環境(粘土鉱物の組成?)は、明らかに異なる。

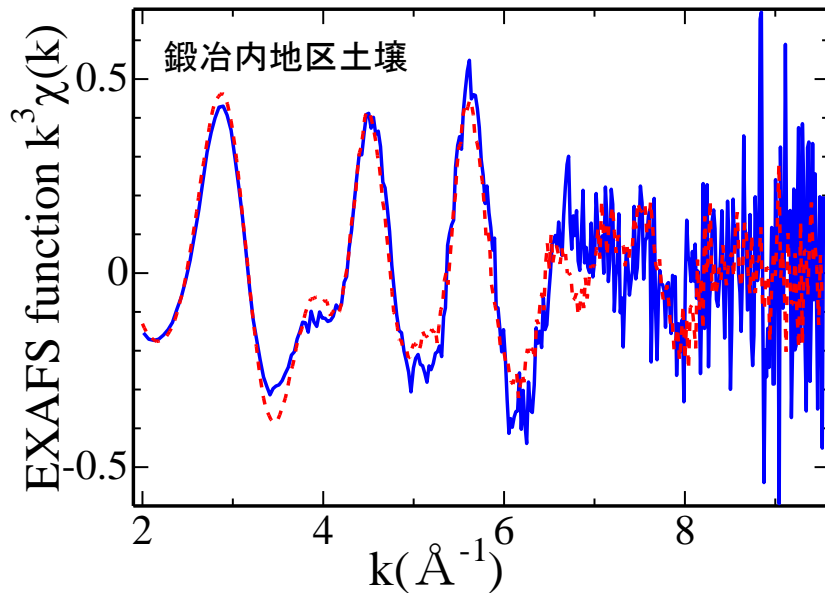
(仮定)

土壌中のセシウム吸着成分を、イライト、バーミキュライト、カオリナイトの3種に分けられると仮定。



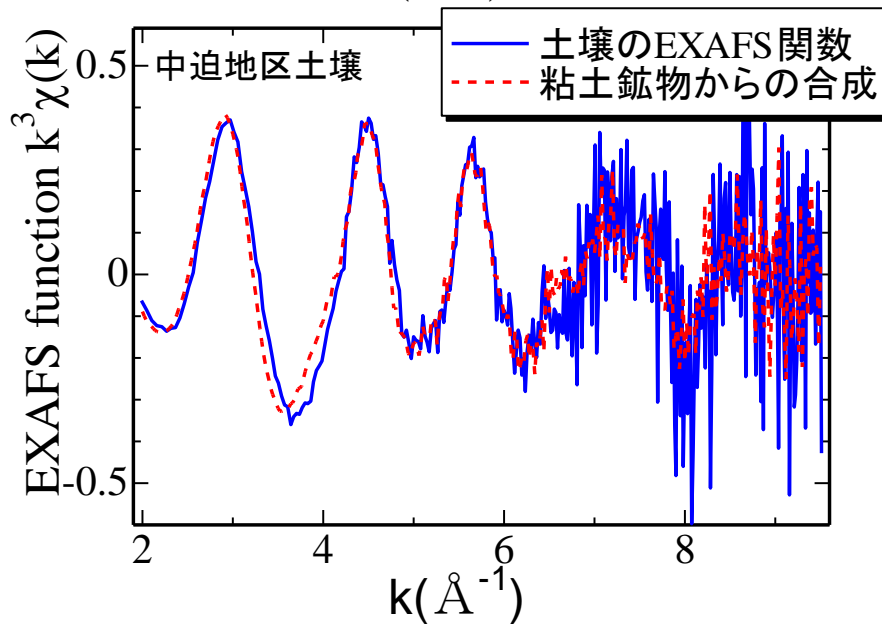
3成分の組成を変えて関数を合成





粘土鉱物	組成(%)
イライト	44.5
バーミキュライト	20.1
カオリナイト	35.4

土壌中のどんな成分がセシウムを吸着しているかを、ある程度把握できる。



粘土鉱物	組成(%)
イライト	40.6
バーミキュライト	0.0
カオリナイト	59.4

2. SPring-8におけるK吸収端XAFS BL11XU (2) 粘土鉱物吸着セシウムの水相移行

(実験)

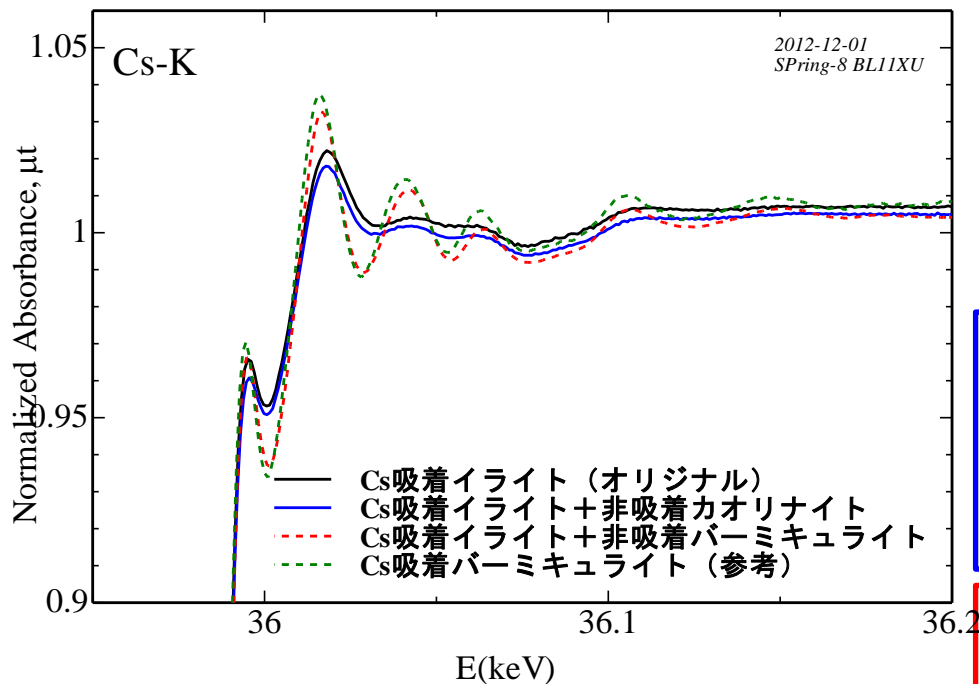
セシウムを吸着させた粘土鉱物と未処理の粘土鉱物を、水相にて混合し、沈殿物を乾燥させた試料および使用した水相(上澄み液)について、K吸収端XAFS測定を実施した。

番号	Cs吸着側	非吸着側
1	イライト	カオリナイト
2	イライト	バーミキュライト
3	バーミキュライト	イライト
4	バーミキュライト	カオリナイト
5	カオリナイト	イライト
6	カオリナイト	バーミキュライト

起こり得る結果

[1]何も起こらない
セシウムは、もともと吸着されていた粘土鉱物内に留まる。

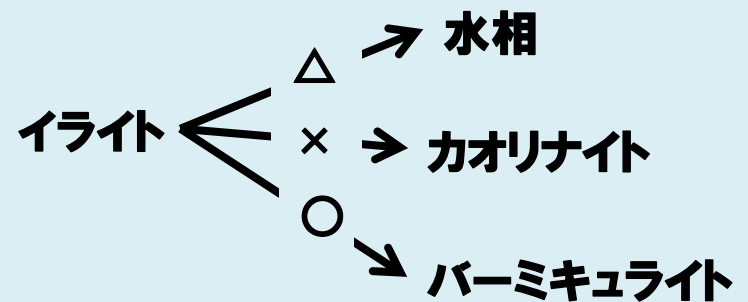
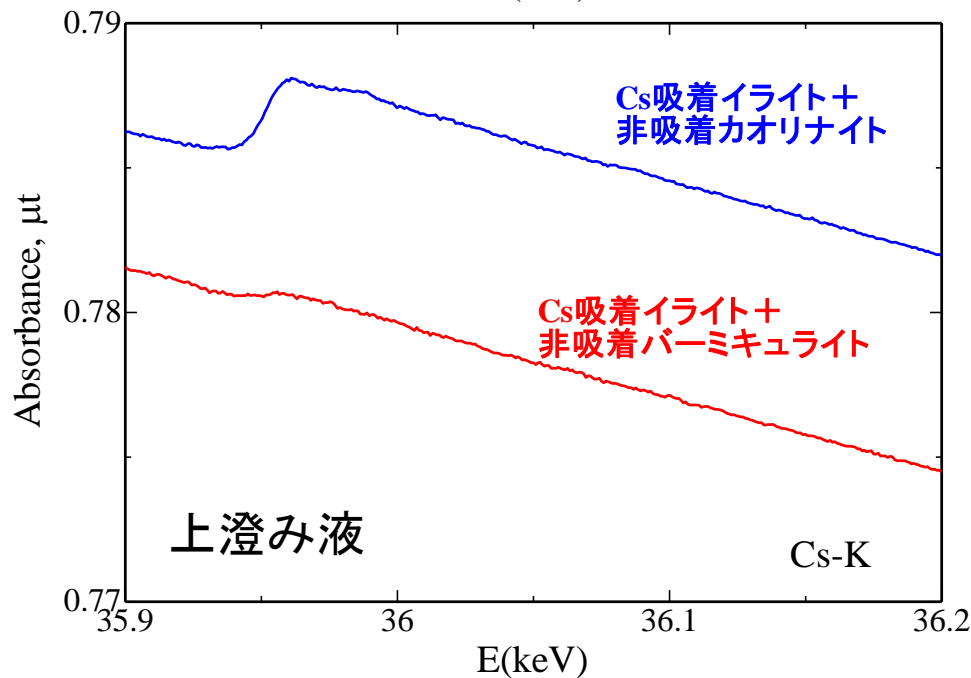
[2]変化が起こる
①セシウムが水相に溶け出す。
②セシウムが、非吸着側の粘土鉱物側へ移行する。

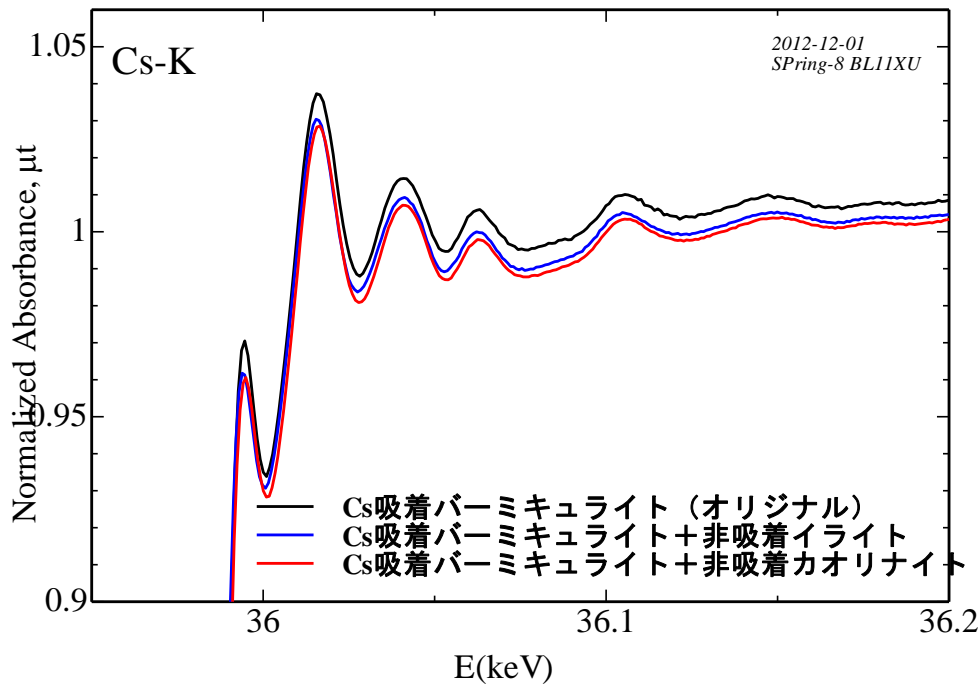


Cs吸着イライトに、
 (1) 非吸着カオリナイト
 (2) 非吸着バーミキュライト
 を混ぜた場合

(1) 沈殿乾燥物中のCsは、変化なし。
 粘土鉱物間の**移行は無い**。
 上澄み液から、Csを検出した。

(2) 沈殿乾燥物中のCsは、バーミ
 キュライト吸着Csに変化。**Csがバー
 ミキュライト側へ移行**。
 上澄み液から、微量のCsを検出した。

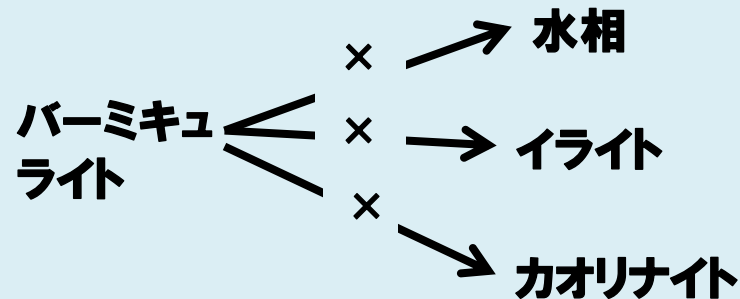
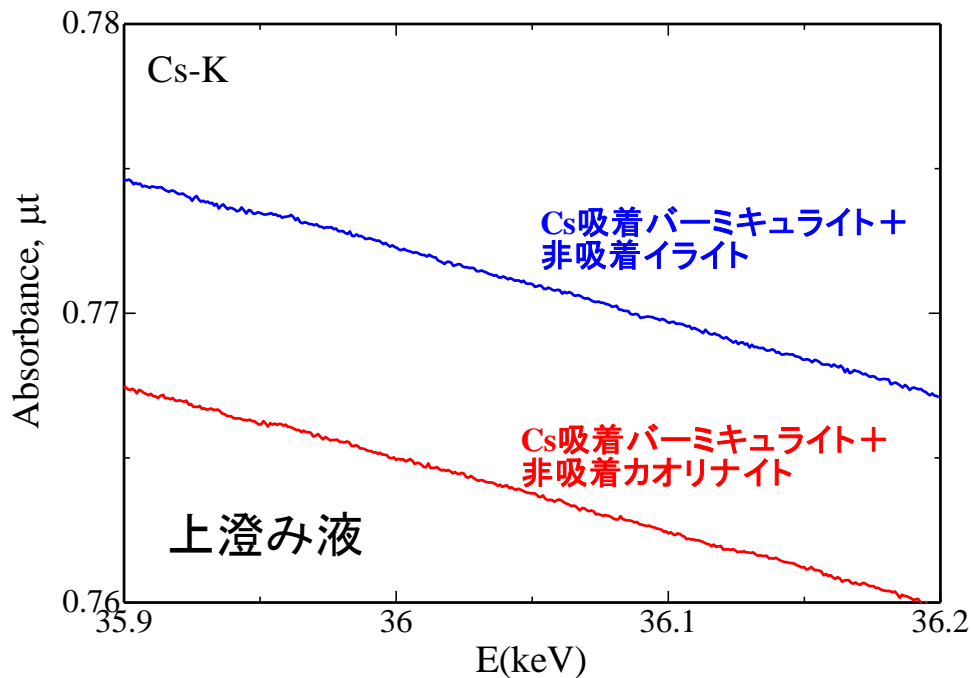


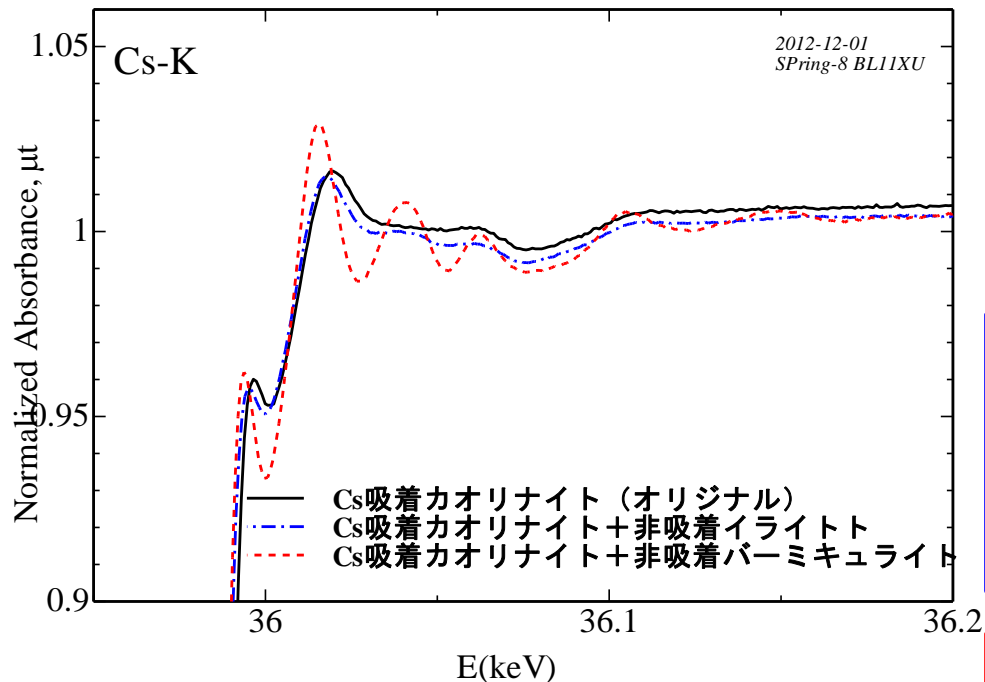


Cs吸着バーミキュライトに、
 (1) 非吸着イライト
 (2) 非吸着カオリナイト
 を混ぜた場合

(1) 沈殿乾燥物中のCsは、変化なし。粘土鉱物間の**移行は無い**。
 上澄み液から、Csは検出されず。

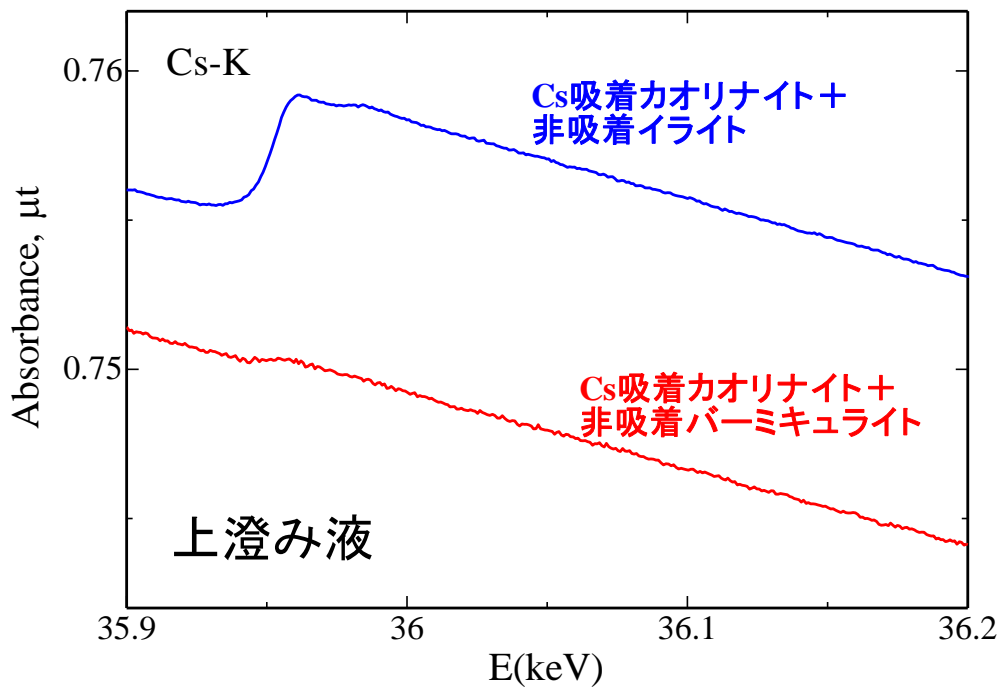
(2) 沈殿乾燥物中のCsは、変化なし。粘土鉱物間の**移行は無い**。
 上澄み液から、Csは検出されず。



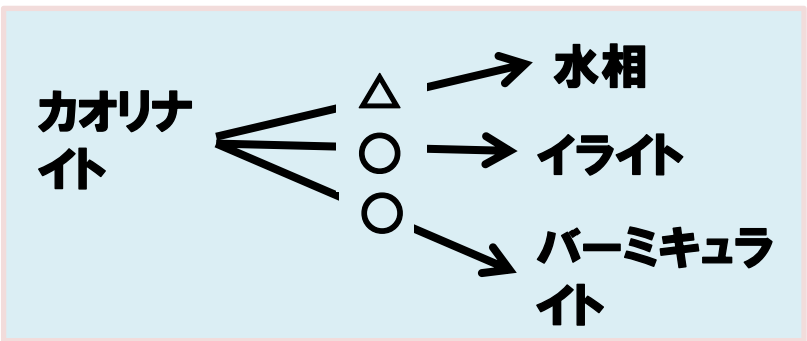


Cs吸着カオリナイトに、
 (1) 非吸着イライト
 (2) 非吸着バーミキュライト
 を混ぜた場合

(1) 沈殿乾燥物中のCsは、イライト吸着Csの変化。**Csはイライト側へ移行。**
 上澄み液から、Csを検出した。



(2) 沈殿乾燥物中のCsは、バーミキュライト吸着Csの変化。**Csはバーミキュライト側へ移行。**
 上澄み液から、微量のCsを検出した。



番号	Cs吸着側	非吸着側	乾燥後の沈殿物	水相(上澄み液)
1	イライト	カオリナイト	移行なし	Csを検出
2	イライト	バーミキュライト	バーミキュライトへ移行	Csをわずかに検出
3	バーミキュライト	イライト	移行なし	Csは検出されず
4	バーミキュライト	カオリナイト	移行なし	Csは検出されず
5	カオリナイト	イライト	イライトへ移行	Csを検出
6	カオリナイト	バーミキュライト	バーミキュライトへ移行	Csをわずかに検出

水相環境下で、セシウムを保持する能力、吸着する能力は、

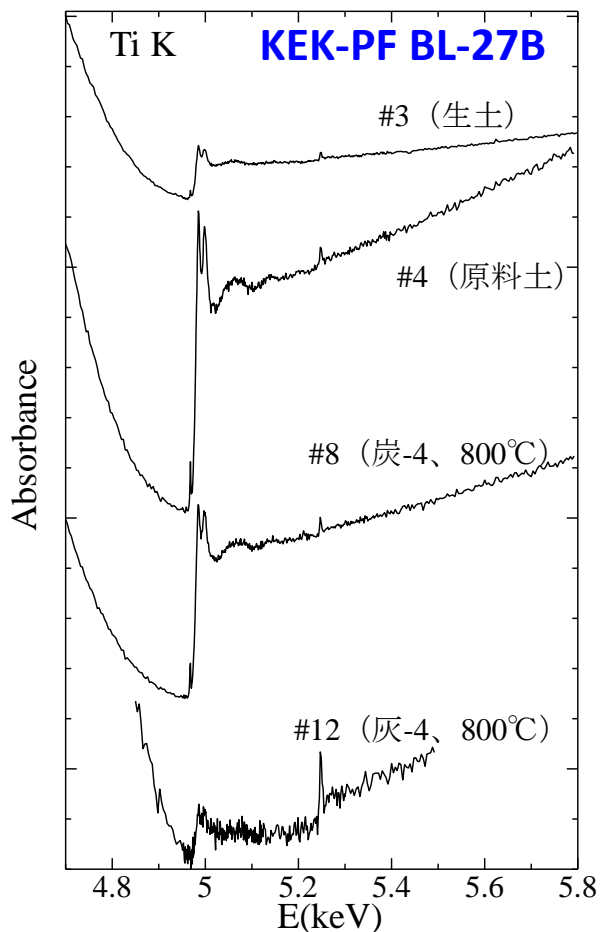
カオリナイト < イライト < バーミキュライト

この結果から、自然環境の中で、降雨と乾燥を繰り返すうちに、セシウムがバーミキュライトに移行・蓄積されて固定化されたことが予想される。

3. イメージングXAFS BL-27B

(1) 土壌試料のL₃吸収端イメージングXAFS

L₃吸収端のXAFS測定では、**環境試料の扱いは困難**である。



接近しているCsとTiの吸収端エネルギー

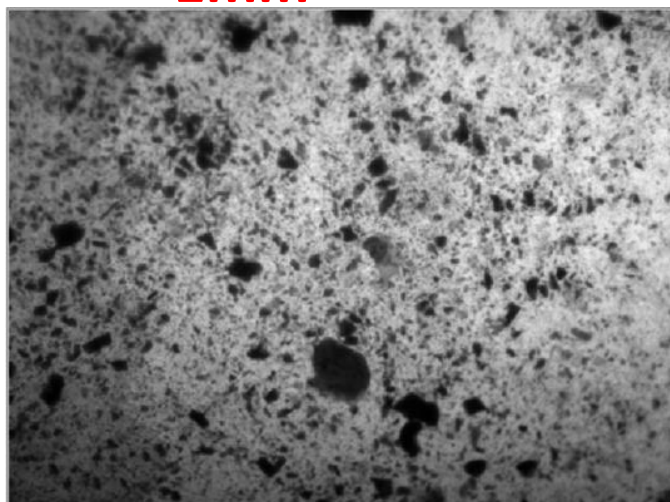
吸収端	吸収端エネルギー	蛍光X線エネルギー
Ti K	4.965keV	4.286keV (K α)
Cs L ₃	5.012keV	4.510keV (L α)

ほとんどの環境試料には、Tiが含まれており、Csの寄与との分離は困難である。



ただし、Tiを含まないような試料であれば、有効。

— 1mm



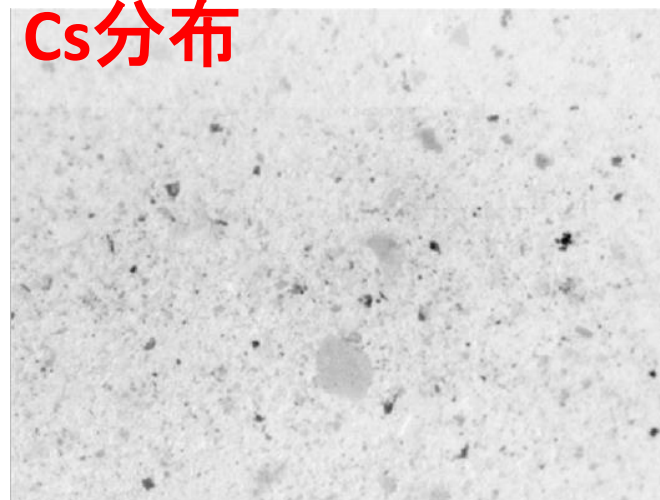
透過X線の画像



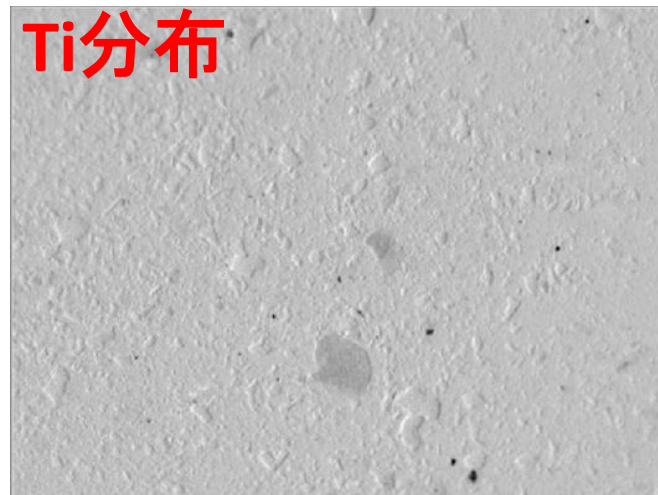
画像の濃淡から



Cs分布



Ti分布

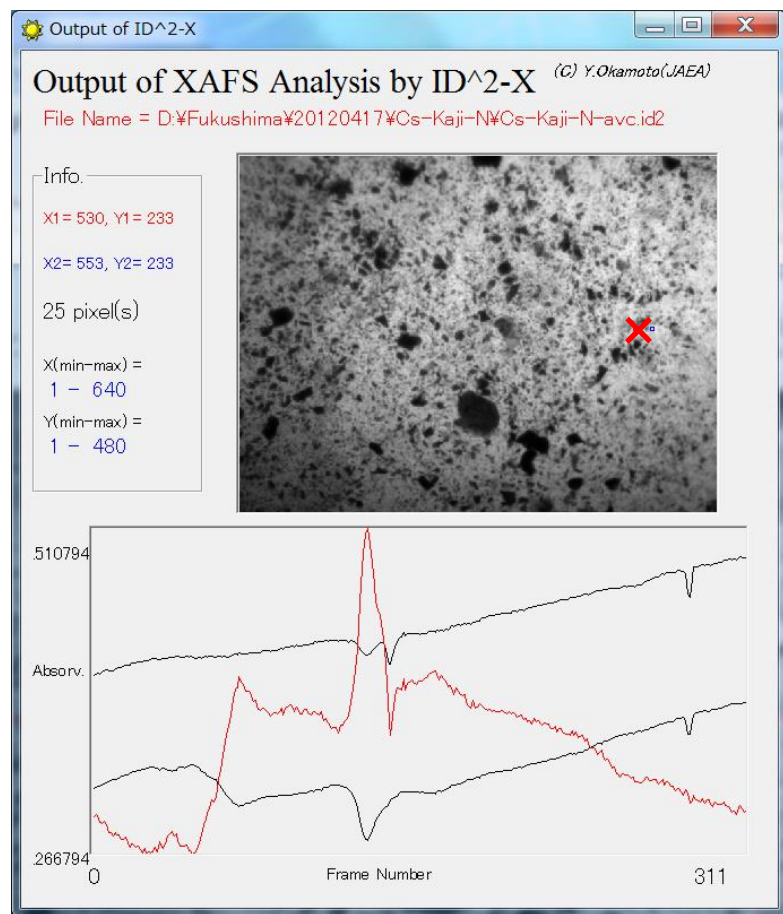


エネルギー स्क্যান時の画像中の濃淡を数値化し、各元素の分布と相対的濃度を求めた。

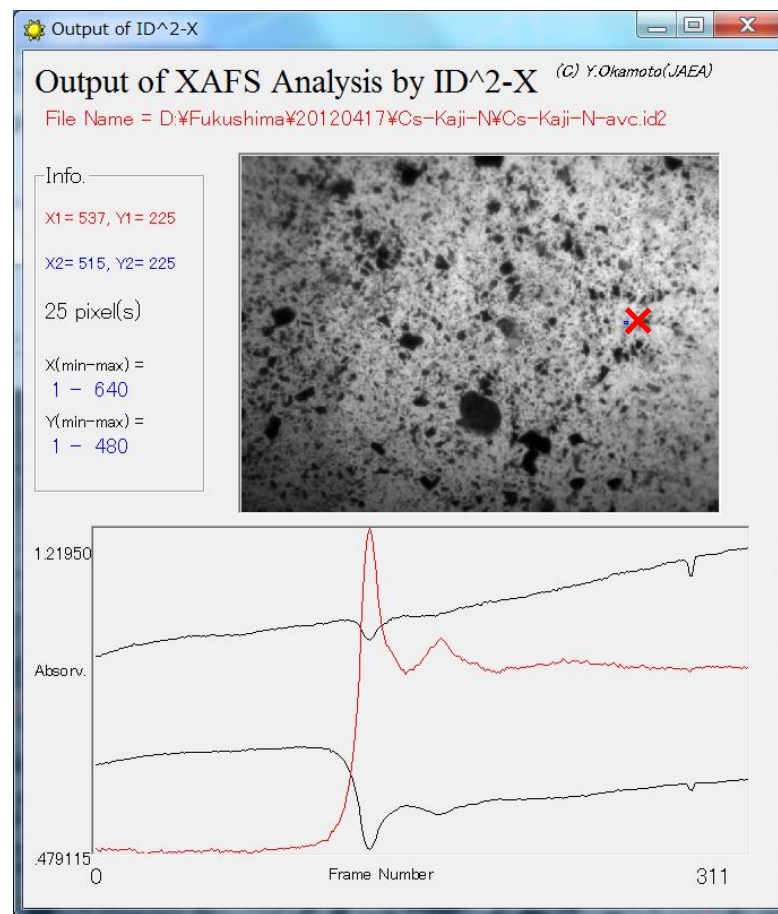
土壌中のCsとTiの分布は、必ずしも一致していない。

イメージングXAFSによって、 L_3 吸収端でも、Cs濃厚領域の情報をスポット的に取り出すことが可能である。

つまり、「イメージングXAFS≒マイクロXAFS」でもある。



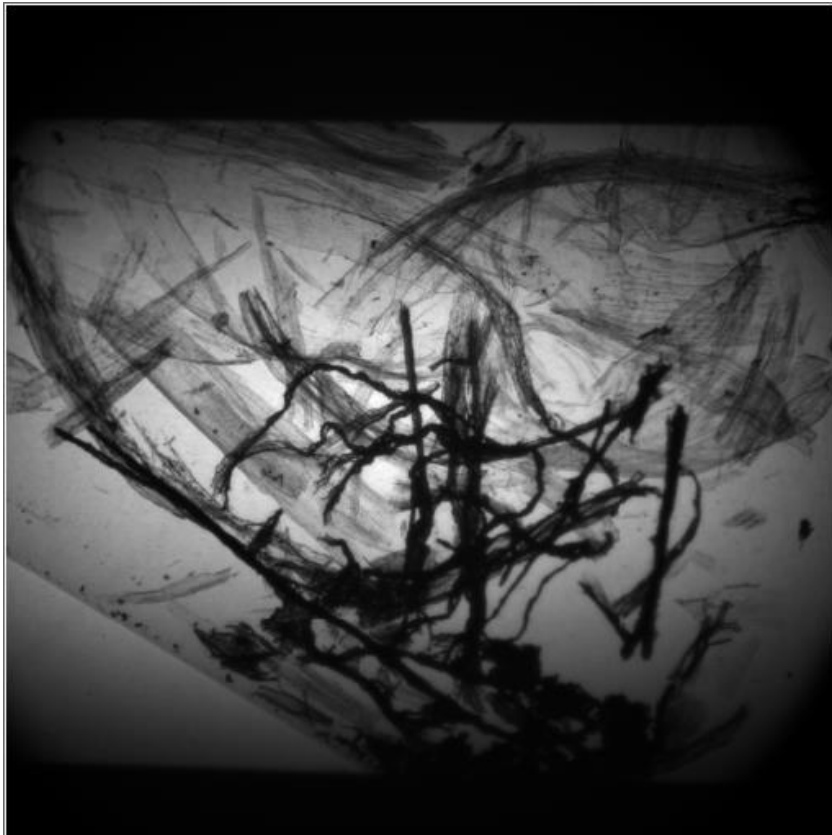
Tiが混在している領域



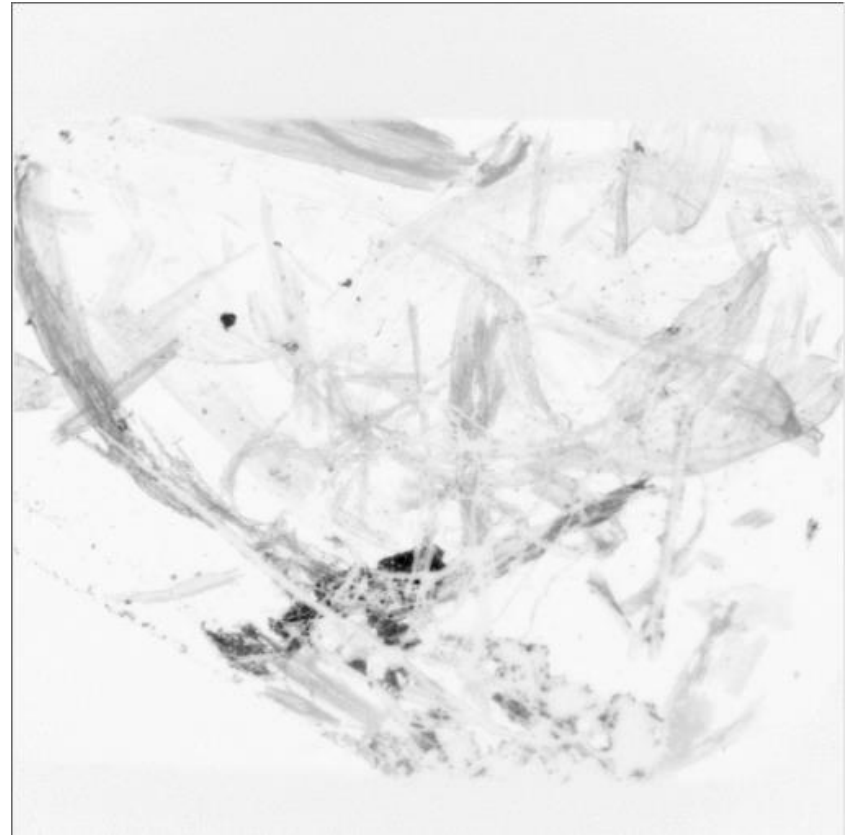
Tiが混在していない領域

3. イメージングXAFS BL-27B (2) 焼却灰のイメージングXAFS

焼却処理後の稲わらのCCD画像とイメージングXAFSから求めたCsマッピング図

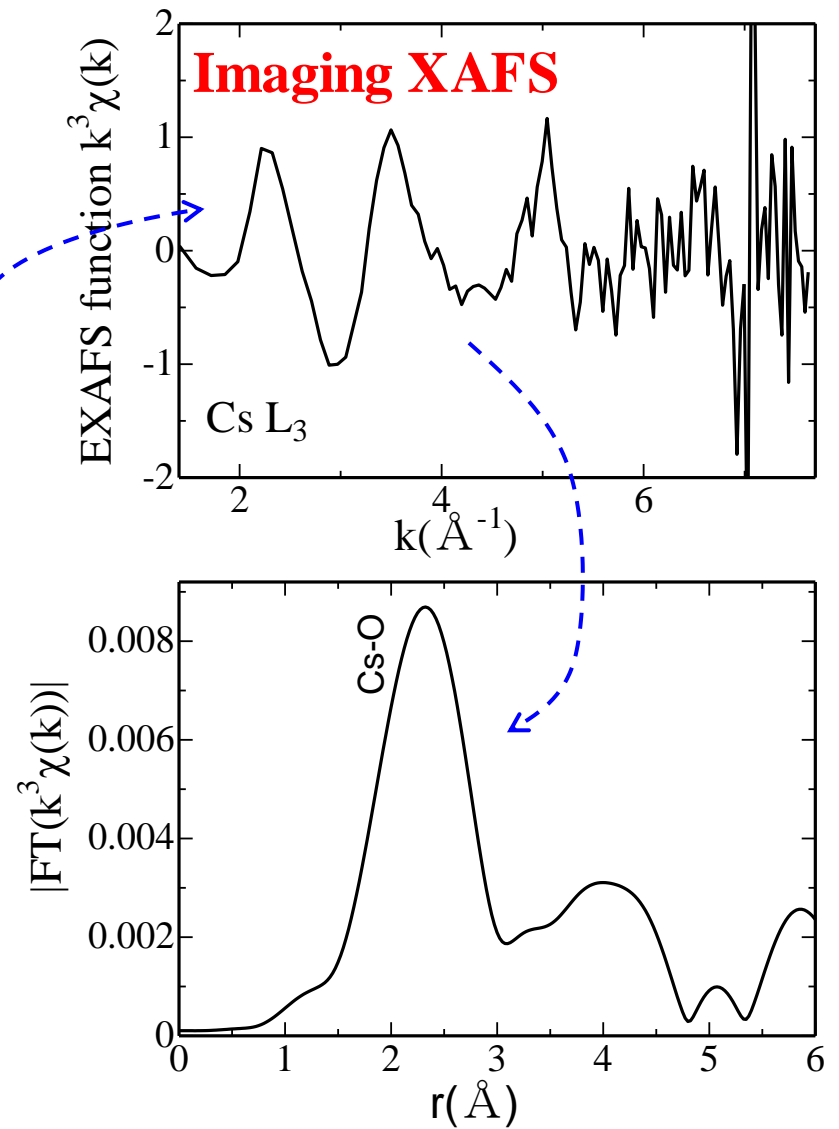
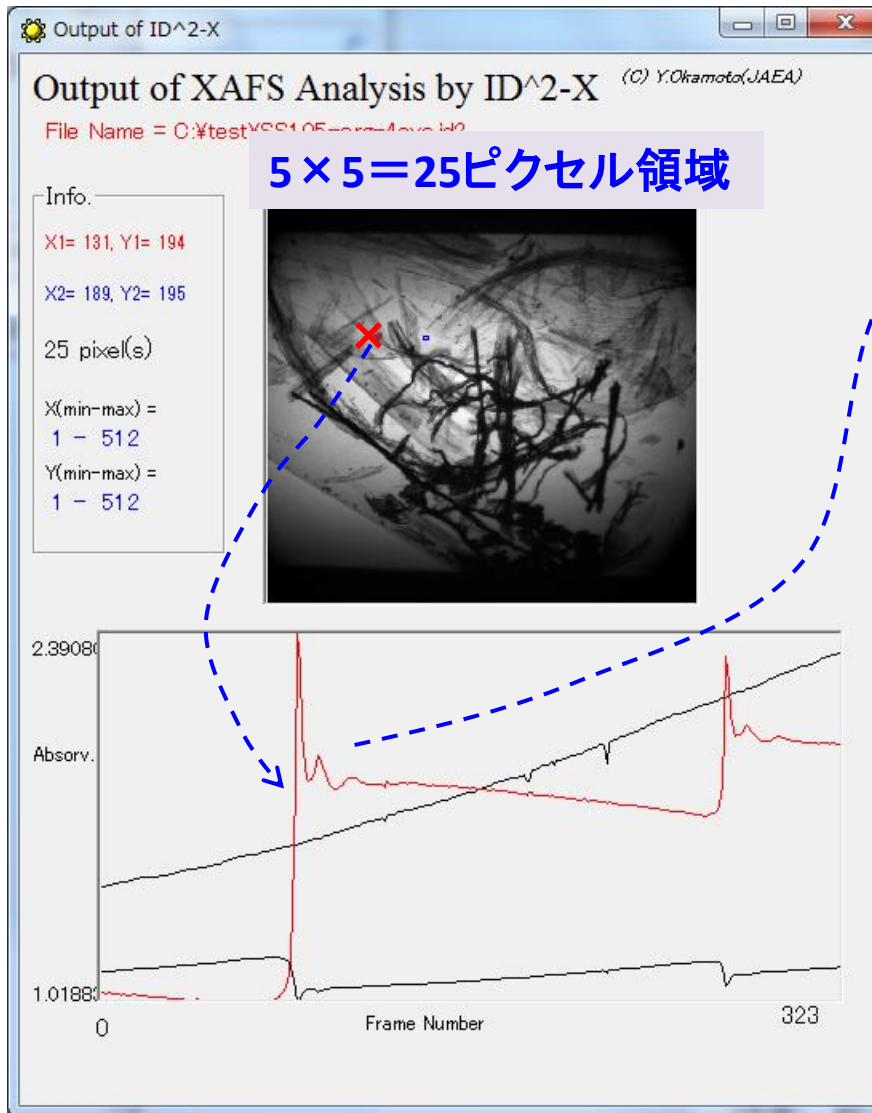


CCD画像 (4.85keV)



Cs分布

イメージングXAFSの結果も、通常のXAFSと同様にEXAFS解析が可能

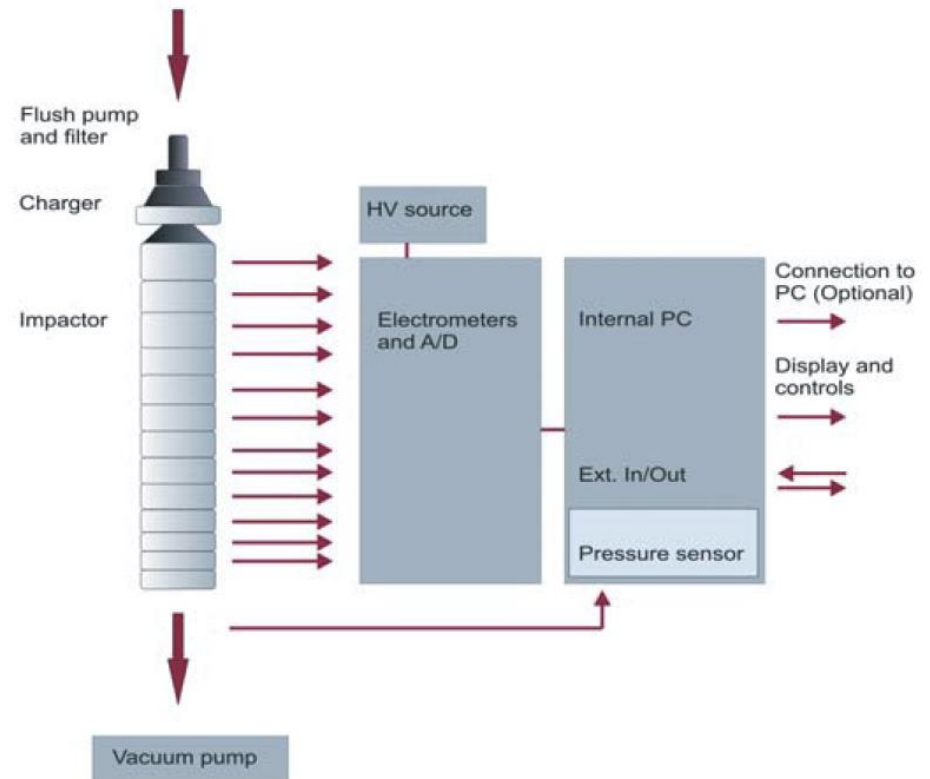


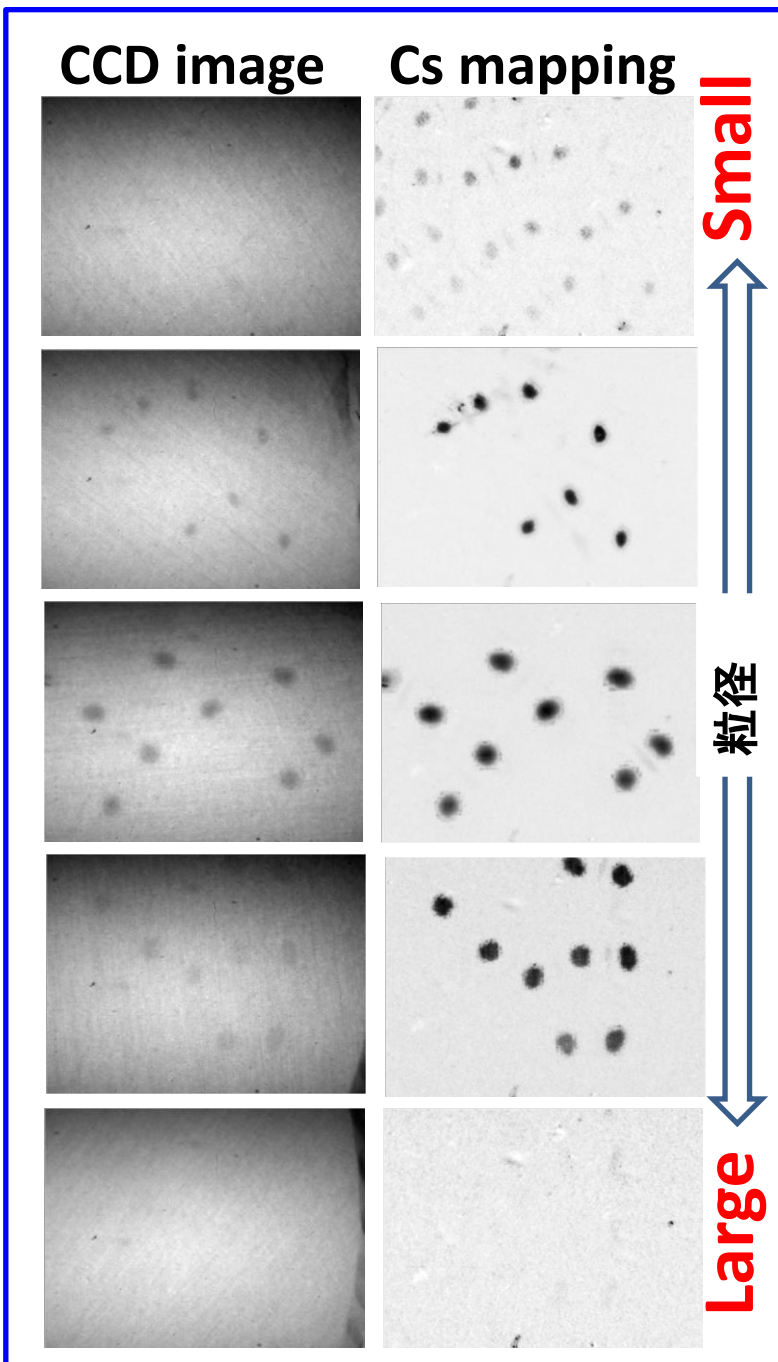
焼却過程における飛灰のイメージングXAFS分析

飛灰は、電子インパクトにより、アルミニウム箔上に集められる

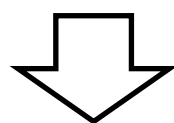


アルミニウム箔上に付着した飛灰

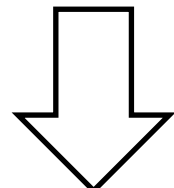




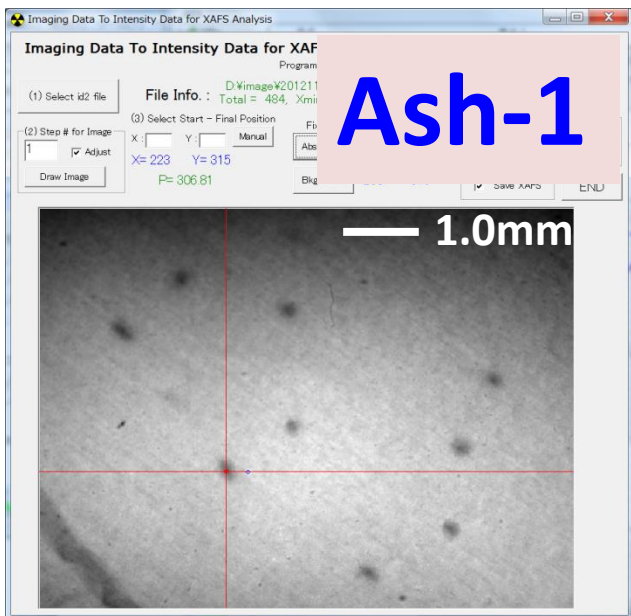
アルミニウム箔上のセシウムの分布を、イメージングXAFS分析から求める。



セシウムの量と粒径依存性を評価する。

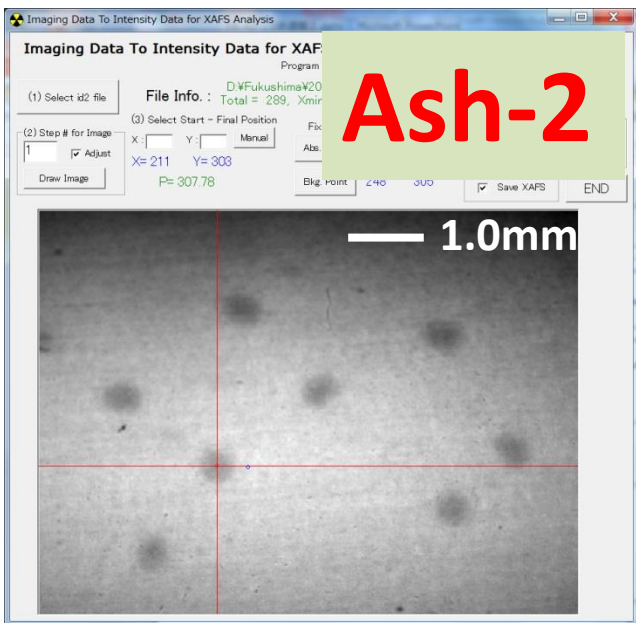
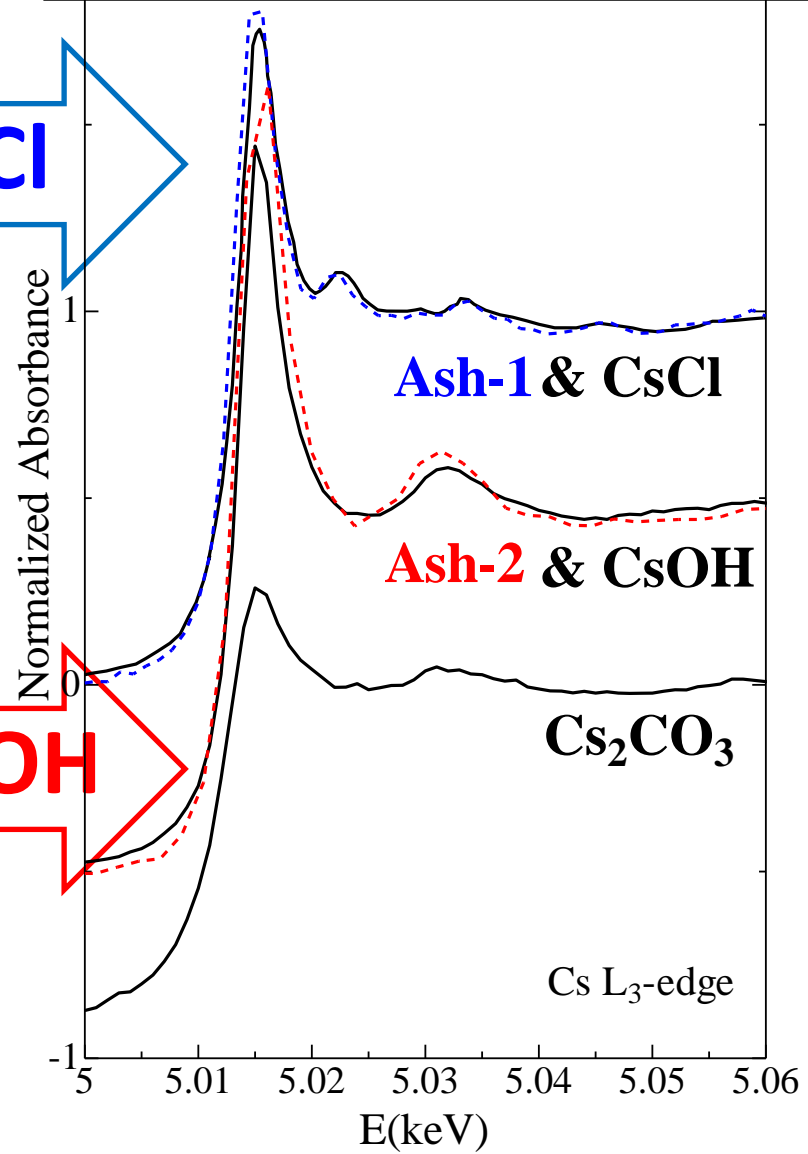


さらに、各スポットのセシウムの化学形を、イメージングXAFSスペクトルの解析から明らかにする。



CsCl

**Solid line: Normal XAFS of reference sample
Dashed line: Imaging XAFS of flying ash**



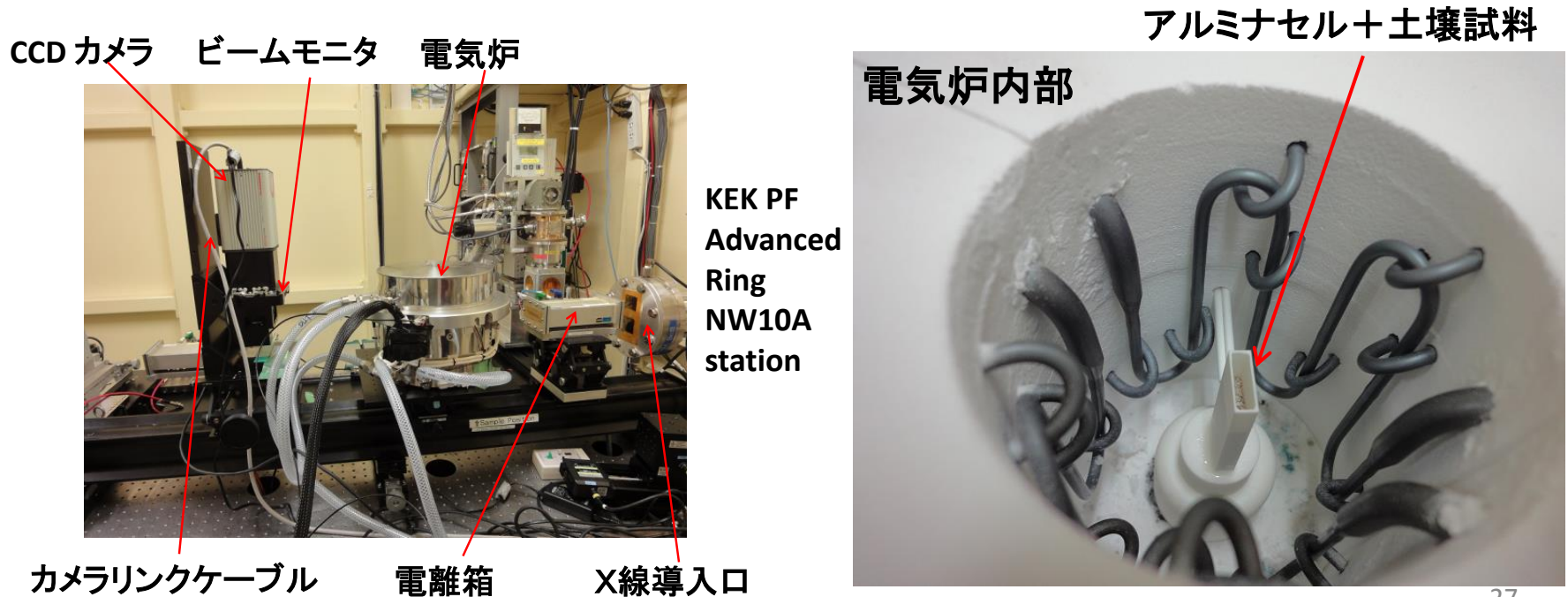
CsOH

Cs₂CO₃

Cs L₃-edge

4. 環境試料加熱時のイメージング観察

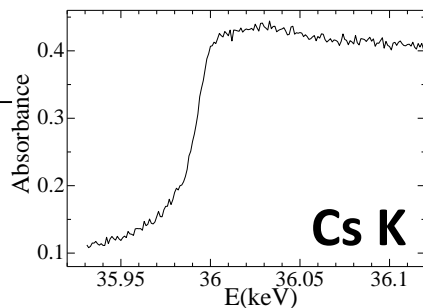
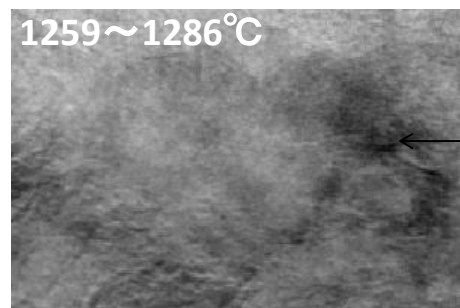
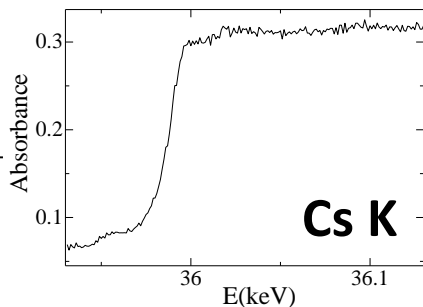
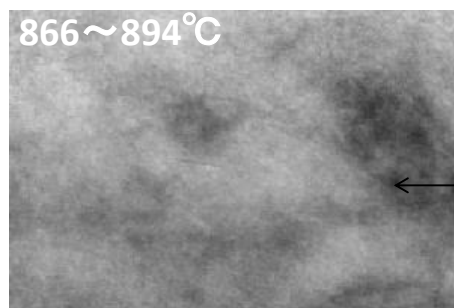
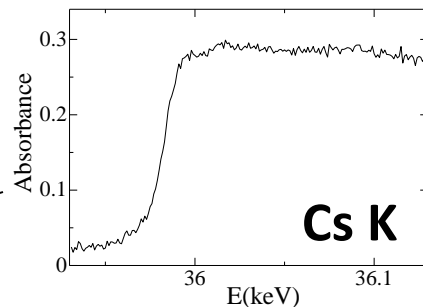
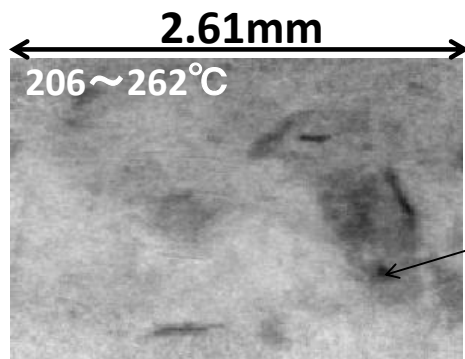
X線のエネルギーを一定に保ち、試料の様子を観察する。



X線エネルギーを目的元素の吸収端エネルギー直後に保つことで、画面上に黒色を際立たせて判別することが可能。

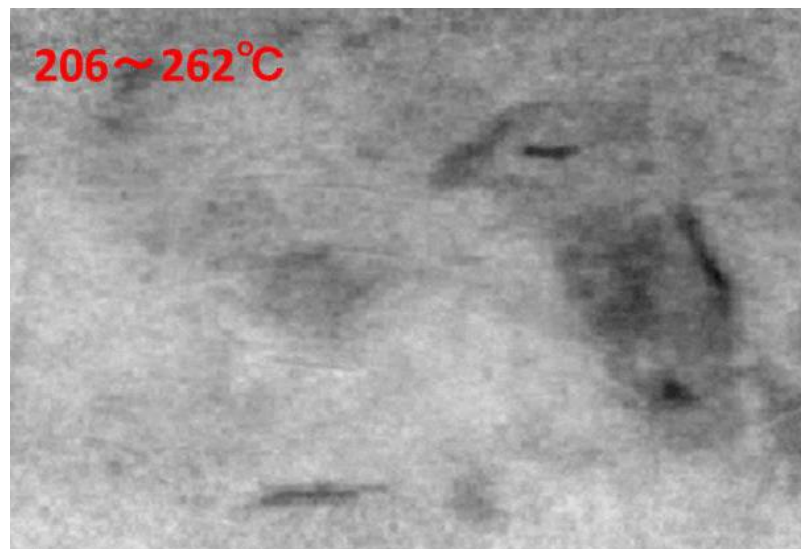
(1) 加熱試験その1: 土壤加熱時のイメージングXAFS

土壤中のCs分布の変化を可視化したもの
(可視光画像やX線透過画像ではない)



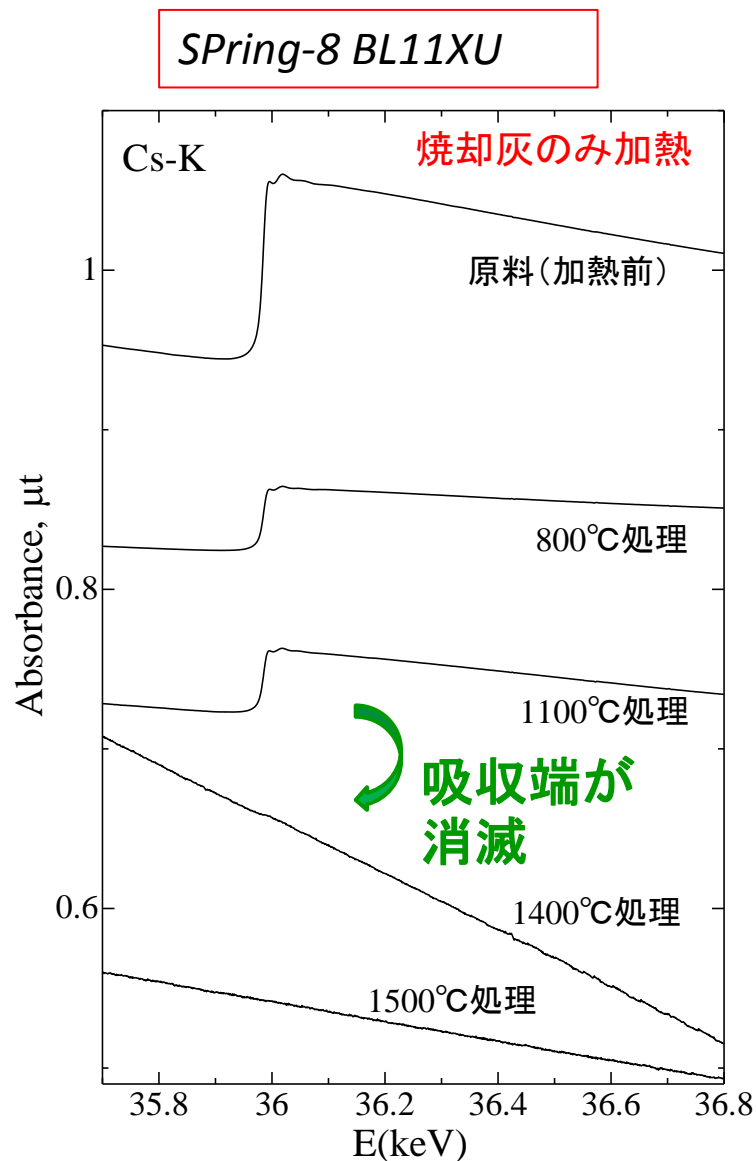
温度が低い間(1000°C以下)は、セシウムは、ほとんど動かない。

1000°C以上では、土壤中成分が溶融して、それに伴って動くが、それでも土壤中に留まり続ける。



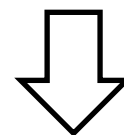
PF-AR NW10A

(2) 加熱試験その2: Cs含有焼却灰と粘土鉱物の混合物

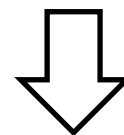


(左図) 焼却灰のみを加熱処理した試料のK吸収端XAFSスペクトル

焼却灰(Cs含有)を高温で加熱すると(1400°C以上)、セシウムが飛散して無くなる。

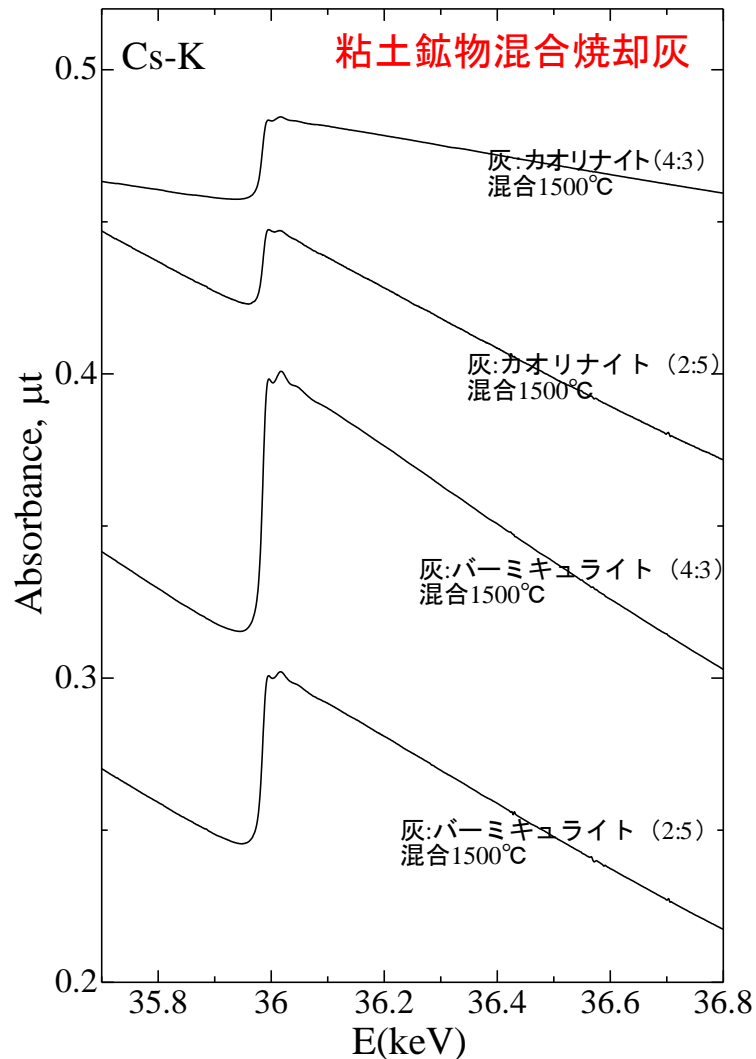


溶融スラグ化は、焼却灰の減容処理の有力な選択肢であるが。。。



焼却灰のみの溶融(減容)処理では、セシウムの再飛散を招く。

SPring-8 BL11XU



焼却灰に粘土鉱物を混ぜて加熱すると、1500°Cでも**セシウムの再飛散が抑制される。**

(左図)

セシウム含有焼却灰と非吸着粘土鉱物(カオリナイト、バーミキュライト)の混合物4種を1500°Cで熱処理した試料のXAFSスペクトル

セシウム再飛散の抑制の効果確認

現在、なぜ再飛散が抑制されるのか？の解明と、混合比や焼却条件などの条件探索中。

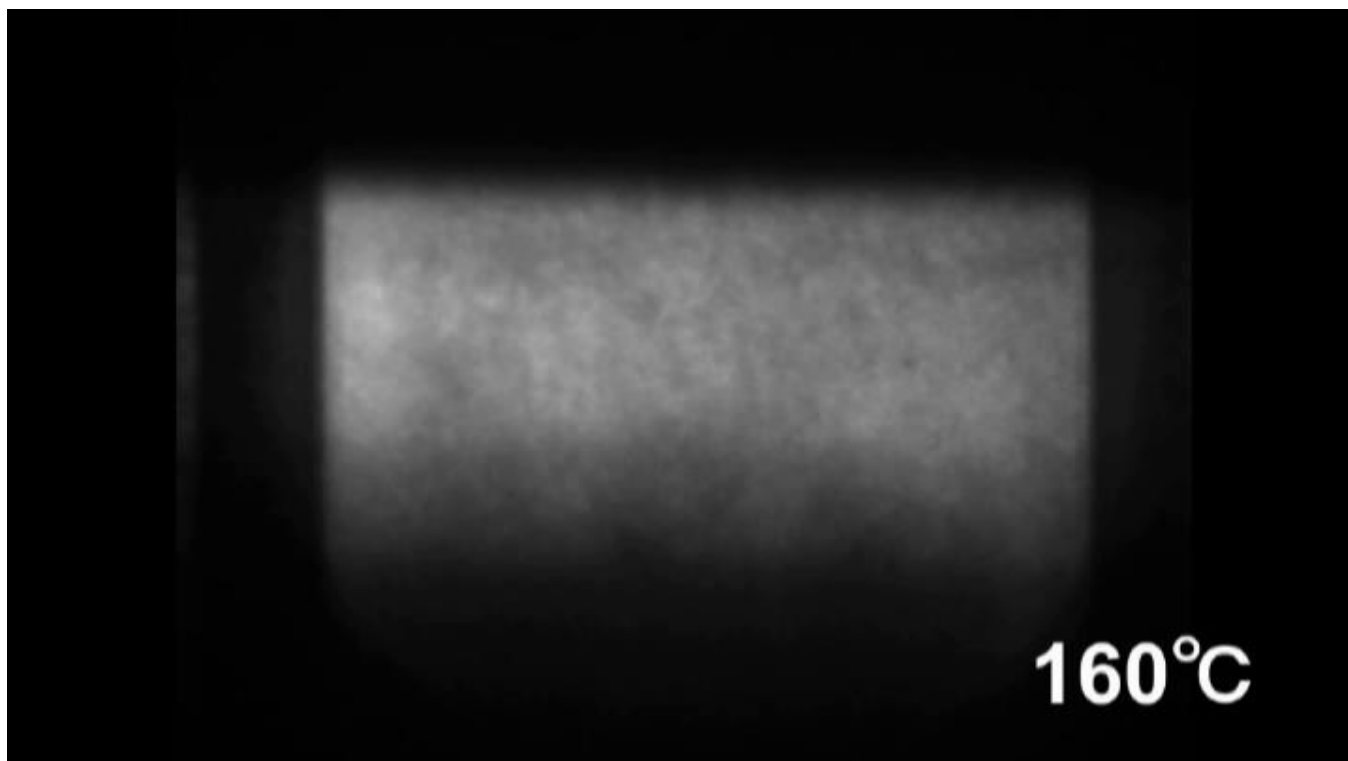
加熱試験その2(追加試験): Cs含有焼却灰と粘土鉱物の混合物

- (1)Cs非吸着バーミキュライトと焼却灰(Cs含有)の混合物を大気中1500°Cまで加熱した。
- (2)イメージング測定は、35.9~36.3keVのエネルギースキンの繰り返しで実施。

高温においても、画像中の試料部分が黒いままであることから、Csが留まり続けていることが分かる。

CCD画像をそのまま動画にしたもの

← 12mm →



4.6min 204°C



59.6min 647°C



114.7min 1192°C



18.3min 309°C



73.4min 771°C



128.5min 1352°C



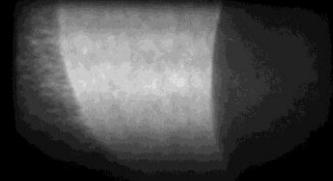
32.1min 417°C



87.2min 902°C



134.3min 1423°C



45.9min 529°C



100.9min 1042°C



142.2min 1500°C

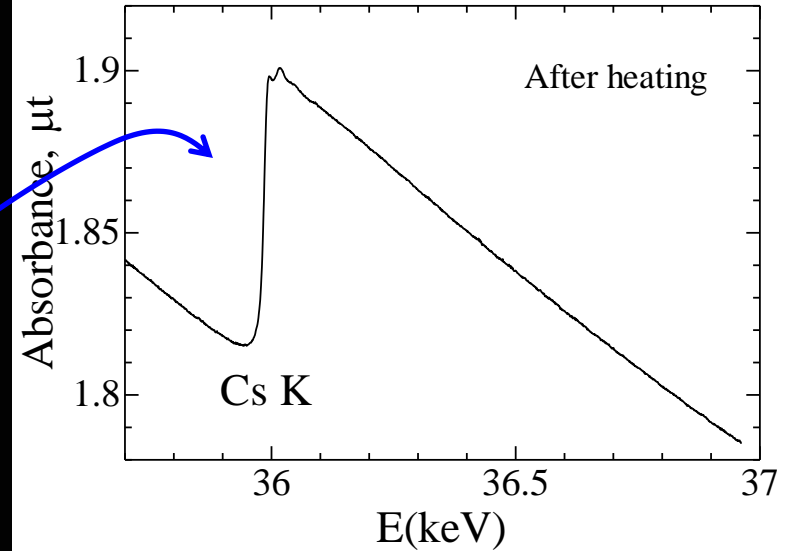
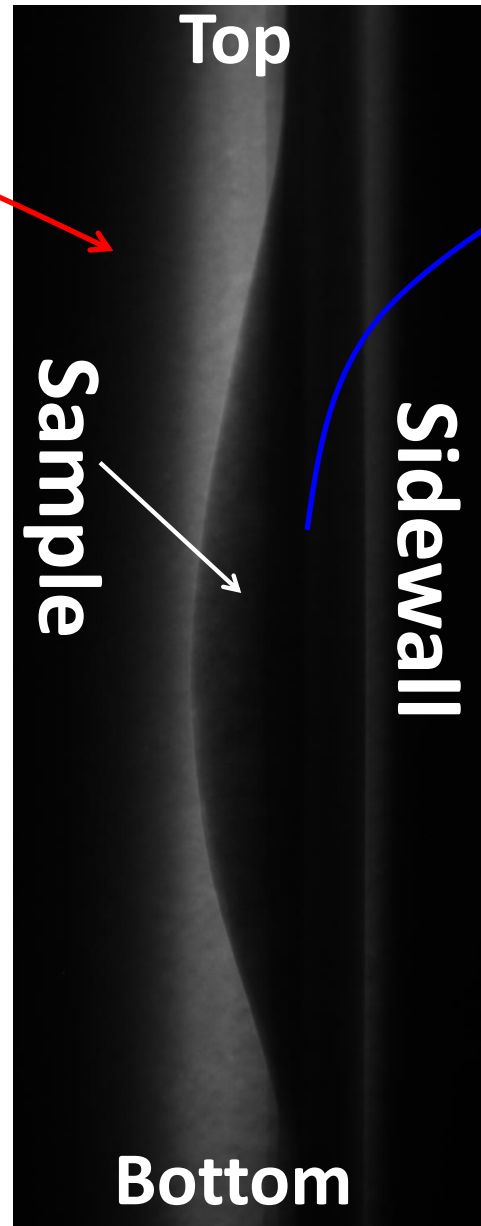
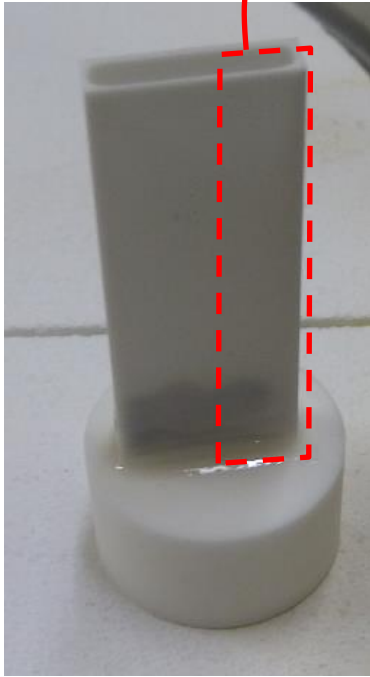


(~1000°C)
昇温しても、Csは
飛散しない

(1000~1200°C)
部分溶融が始
まっても、Csが留
まっている。

(1350°C)
試料全体が溶融
したが、Csは留
まっている。

(1500°C)
側壁に収縮して
固着した。



1500°Cにて溶融させ、30分保持した後も、Csが残っている。

XRD測定でピークが無いことから、ガラス状のアルミノケイ酸セシウムの形で残っていると考えられる。

まとめ

1. 粘土鉱物や土壌に吸着したCsのK吸収端XAFS分析を実施した。土壌中でCs吸着の要因になっている粘土鉱物の特定の可能性を示した。
2. 粘土鉱物間の水相移行で、バーミキュライトに移行・蓄積する傾向があることを示した。
3. イメージングXAFS分析技術により、(Tiの妨害で困難な)環境試料のL₃吸収端XAFS測定およびEXAFS解析が可能であることを示した。
4. 飛灰のイメージングXAFSにより、スポット領域のCsの化学形の特定が可能であることを示した。
5. Cs含有焼却灰単独を単独で熔融スラグ化しようとするするとCsの再飛散を招くが、粘土鉱物と混合して処理を行うことで再飛散が抑制される可能性を示した。

今後の展開

1. 現状の分析を続けるが、福島第一原発事故における廃棄物処理では、「時間が無い」上に、臨機応変の対応が要求されるので、

(1) 現状の分析について進めるとともに、

(2) 新しい対象が飛び込んできた場合に対応可能な態勢を整える。

2. オンサイトの課題へ積極的に関与する。すでに、一部始まっている例として、

(例1) 汚染水除去のための設備から出る**2次廃棄物の分析**に、放射光XAFSやイメージングXAFS分析技術を活用する。

(例2) **燃料とコンクリートの反応**について、放射光イメージング分析技術を活用する。

ご静聴ありがとうございました。

本研究における放射光実験は、

高エネルギー加速器研究機構・放射光実験施設共同利用課題 2012G084

大型放射光施設SPring-8利用課題 2011B3504、2012A3504、2012B3504

において実施された。