

令和 6 年 9 月 10 日現在

機関番号：24302

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02090

研究課題名(和文) 元素組換え雲母を利用した放射性セシウム土壌 植物間移行制御機構の解明

研究課題名(英文) Application of Rb-K substituted biotite to distinguish K supplying power from Cs retention ability on soil-to-plant transfer of radiocesium

研究代表者

中尾 淳(Nakao, Atsushi)

京都府立大学・生命環境科学研究科・准教授

研究者番号：80624064

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：雲母が持つ放射性Csの土壌-植物間移行に及ぼす2つの機能(Cs吸着能とK放出能)を分けて評価するために、本研究ではK-Rb元素置換処理によってK放出能を失活させた雲母を作製し、Cs吸着試験や栽培試験を行うことで、雲母の放射性Cs動態制御機能の包括的な理解を目指した。K-Rb置換処理により雲母層間でのCsの安定性が低下することが、計算科学(密度汎関数法によるイオン交換反応のエネルギー評価)と分析化学(放射性Cs吸着試験による固液分配係数の測定)の両手法により明らかになった。しかしRb型雲母に吸着したCsの方が植物に吸収されにくいことから、Cs吸着能の相対的な重要性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射性セシウムによる農作物の汚染が起きにくい理由が土壌の鉱物組成にあることは社会的にほとんど認知されていない。学術的には雲母の層間に発生した半膨潤構造への選択的な吸着が主な原因と知られていたが、もう一つの原因であるK放出の影響と切り離すことができなかつたため、現象理解に曖昧さが残っていた。本研究により、その曖昧さの大部分を取り除くことに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to evaluate the two functions of mica on soil-plant transfer of radioactive Cs (Cs adsorption capacity and K-release capacity) separately, in this study, mica with K-release capacity inactivated by K-Rb element substitution treatment was prepared, and Cs adsorption and cultivation tests were conducted to comprehensively understand the function of mica to control the dynamics of radioactive Cs. K-Rb substitution treatment. Computational (density functional theory) and analytical chemistry (solid-liquid partition coefficients measured by radiocesium adsorption tests) methods revealed that the K-Rb substitution treatment decreased the stability of Cs between mica layers. However, Cs adsorbed on Rb-type mica is more resistant to plant uptake, indicating the relative importance of Cs adsorption.

研究分野：土壌化学・鉱物学

キーワード：密度汎関数法 固液分配係数 X線回折法 放射性セシウム 同形置換

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

福島原発事故の影響を強く受けた大部分の地域では除染対策が実施され、避難指示解除が達成されている。しかし、避難指示解除地域への住民帰還率は低く、農作物の放射性 Cs による汚染は帰還を躊躇する最大の不安要因である。

放射性 Cs の土壌-作物間での移動を抑制するカギとなるのが、黒雲母などの雲母系鉱物（雲母）である。雲母は、層間にカリウムイオン ( $K^+$ ) を配位した層状ケイ酸塩である。土壌中で風化した雲母は、層間  $K^+$  を維持した非膨潤層（厚さ  $1.0\text{ nm}$ ）とカルシウムイオン ( $Ca^{2+}$ ) などの水和イオンと  $K^+$  とが置換して膨潤した層（厚さ  $1.4\text{ nm}$ ）をもち、その境界に半膨潤構造であるフレッドエッジサイト (**Frayed edge site; FES**) を形成する。**FES** では  $Cs^+$  が選択的に吸着・保持されるため、雲母は、吸着によって放射性 Cs の作物吸収を抑制すると考えられてきた。

加えて近年では、雲母の層間から放出される  $K$  が経根吸収において Cs と競合することが、もう一つの放射性 Cs の作物吸収抑制として指摘されている。ただし、放射性 Cs の作物吸収に対する Cs 固定と  $K$  放出の効果を分けて評価することは難しいことから、両者のどちらがより重要な機能であるかを明らかにすることは困難であった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、雲母が持つ 2 つの放射性 Cs の作物吸収抑制機能、すなわち Cs 固定能と  $K$  放出能の相対的な重要性を明らかにすることを目的とした。その目的達成のために、 $K$  放出能を失活させた風化雲母を実験的に作製し、Cs 固定能、 $K$  放出能を実測するとともに、風化雲母を混合した土壌培地による栽培試験を行い、Cs の土壌-植物間移行係数 (**Transfer Factor; TF**) の値の変動に対する 2 つの機能の相対寄与率の推定を試みた。さらに、雲母への元素置換処理が Cs 固定能に及ぼす影響については、従来の湿式化学的な吸着試験だけでなく、計算科学による原子レベル・ナノレベルの研究手法を組み合わせることで、汎用的なメカニズム論に基づいた理解を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 元素置換した風化黒雲母の調整

粒径範囲  $2\sim 50\ \mu\text{m}$  に篩別した未風化の黒雲母 (Unweathered biotite; Unw-Bi) に対して、まずテトラフェニルホウ酸ナトリウム (NaTPB) 抽出法により層間  $K^+$  の大部分を  $Na^+$  に置換した。その後、同じ条件で  $Na^+$  を全て  $Rb^+$  もしくは  $K^+$  と置換し、最後に部分的な  $Ca^{2+}$  置換を行うことで層間の一部が膨潤した Rb 型・K 型の風化黒雲母を作製した (それぞれ Rb-Bi, K-Bi)。K 型については、 $Ca^{2+}$  置換処理の強度を変えることで、 $K$  放出能のレベルが異なる 3 種類 (High, Medium, Low) を用意した (それぞれ, KH-Bi, KM-Bi, KL-Bi)。これら計 5 種類の元素置換型雲母それぞれについて、熱硝酸抽出法または TPB 抽出法により抽出された  $K$  量を測定し、ここから酢酸アンモニウム抽出により求めた交換性  $K$  量を差し引いた値を非交換性  $K$  (Nex-K) として、 $K$  放出能の指標に用いた。また、放射性 Cs の固液分配係数  $K_0$  ( $Cs\text{-}K_0$ ) の測定も行い、これを Cs 固定能の指標とした。

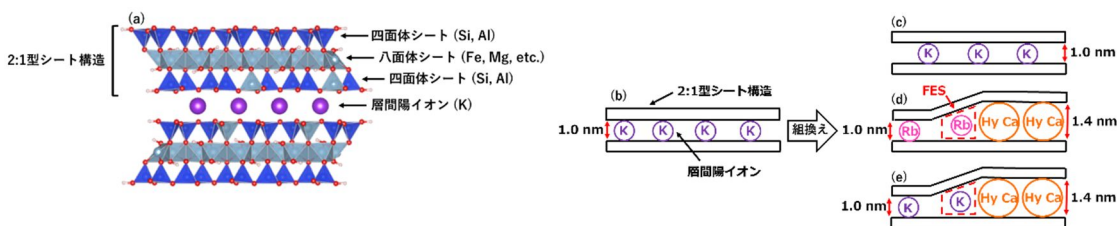


図 1. 元素置換 ( $K\rightleftharpoons Rb$ ) した風化黒雲母の調整。(a) 黒雲母の基本構造、(b) 置換処理前の黒雲母の概略図、(c) NaTPB 処理後に  $K^+$  による再置換を行った状態、(d) NaTPB 処理後に  $Rb^+$  置換と  $Ca^{2+}$  による膨潤処理を行った状態、(e) NaTPB 処理後に  $K^+$  再置換と  $Ca^{2+}$  による膨潤処理を行った状態。

#### (2) 計算科学によるシミュレーション

非膨潤・半膨潤層間の原子が  $K$  もしくは  $Rb$  のみの白雲母バルク結晶の一部を切り取った FES モデル ( $K$  型・ $Rb$  型) を作製した (図 2)。両モデルの構造末端 ( $d = 0\text{ nm}$ ) を  $0.02\text{ nm}$  広げることにより原子配置を最安定化する構造最適化計算を  $d \sim 0.5\text{ nm}$  まで実施し、各  $d$  における両モデルの構造末端  $K$ ,  $Rb$  と水溶液中の  $Cs^+$  とのイオン交換反応を想定した際の反応前後の  $G$  間のエネルギー差  $G$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を次の式により求めた。

$$\Delta\Delta G_r^\circ = [\Delta G_{\text{FES}}^\circ (Cs^+) + \Delta G_{\text{hyd}}^\circ (K^+)] - [\Delta G_{\text{FES}}^\circ (K^+) + \Delta G_{\text{hyd}}^\circ (Cs^+)]$$

## 【1 研究目的、研究方法など(つづき)】

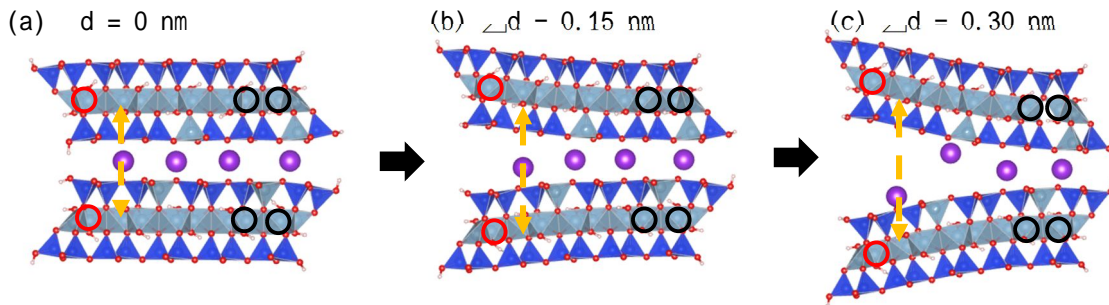


図2. 白雲母構造ベースで設計した FES モデルを拡張する様子. 黒丸の4元素を固定し, 赤丸の2元素を上下に拡張させた後に, 黄色い矢印部分の拡張距離 ( $d$ ) を計測した.

### (3) 根圏栽培試験

元々雲母を含まない牧草地の土壌(アロフェン質黒ボク土)に(1)で調整した Rb 型・K 型の風化雲母を 5 wt% もしくは 10 wt% の割合でそれぞれ混ぜ, 微量の安定 Cs<sup>+</sup> を添加した後 100 日以上のエージング処理(定期的に脱塩水を加えながら一定温度条件で静置)を行った。Rhizotest (図 3a, b) を用いてライグラスのポット栽培を 8 日間行い, 収穫した地上部バイオマス(図 3c) を酸処理により分解し(図 3d) 分解液中の K, Cs およびその他元素濃度を ICP-MS により測定した。



図3. 根圏栽培試験から元素分析までの様子. (a) Rhizotest におけるライグラスの前培養(培地と接触させる前の溶液栽培の様子), (b) 黒雲母を含む土壌培地と接触させた状態, (c) 8 日間の培地との接触後に収穫した地上部バイオマス, (d) 地上部バイオマスを分解処理する様子.

## 4. 研究成果

### (1) K<sub>0</sub>Rb 元素置換した風化黒雲母の作製と Cs 固定能と K 放出能の測定

熱硝酸法および TPB 抽出法の Nex-K 量が, Rb 型(K 欠損型)の風化黒雲母ではそれぞれ 0.05, 0.04 mol kg<sup>-1</sup> であるのに対し, 3 種類の K 供給型(KH-Bi, KM-Bi, KL-Bi) では, 層間の K 保持量が高い(KH-Bi > KM-Bi > KL-Bi) 順に熱硝酸法では 0.34, 0.39, 0.13 mol kg<sup>-1</sup>, TPB 抽出法では 0.17, 0.33, 0.24 mol kg<sup>-1</sup> となり, いずれの値も K 欠損型よりも大きく, かつ層間 K 保持量が多いほど高い K 供給能を持つことが確認された。また, Rb 型の Cs-K<sub>0</sub> は 2,228 L kg<sup>-1</sup> であったのに対し, K 供給型では KH-Bi, KM-Bi, KL-Bi の順に 611, 623, 2,853 L kg<sup>-1</sup> であった。これは層間の膨潤度合いと対応しており, K<sub>0</sub> が大きい KL-Bi は層間の膨潤度が大きく, K<sub>0</sub> が小さい KH-Bi, KM-Bi は逆に小さかった。さらに, <sup>137</sup>Cs 添加前の試料-溶液間の固液平衡過程での層間状態を XRD により確認すると, K<sub>0</sub> が大きい 2 試料でのみ, 水分子 1 層分(約 0.2 nm) 膨潤した構造が検出されたことから, この膨潤層が植物培養液条件での Cs 吸着能を高めていると考えられた。このように, K 欠損型は, 低い K 供給能と高い Cs 吸着能を持った理想的な試料が作製できた。K 供給型黒雲母は Cs 吸着能と K 供給能がトレードオフの関係にある 3 試料を作製することができた。ただし, 同じ膨潤程度では K 型よりも Rb 型の方が K<sub>0</sub> の値が小さくなる傾向が示された。この K<sub>0</sub>Rb 置換による Cs 吸着能低下の原因については, 次の節で説明する。

### (2) K<sub>0</sub>Rb 元素置換による FES での Cs 吸着能低下に対する計算科学アプローチからの解釈

K または Rb 型の風化白雲母モデルを用いた Cs 吸着安定性評価を行った結果を以下に示す。まず, 雲母の層間距離が初期の収縮状態(層が完全に閉じた状態,  $d = 0$ ) であれば, Cs と層間イオンとのイオン交換は起こりにくいことは, K 型, Rb 型に共通であった。層間距離が開くにつれて,  $d = 0.15$  nm 付近までは Cs の吸着が起こりやすく,  $d$  が 0.15 nm よりも拡張された場合は, 一転して徐々に Cs の吸着が起こりにくくなる傾向も, K 型と Rb 型に共通であった(図 4)。ただし, 同じ層間距離で比較すると Rb 型の方が常に K 型よりも Cs の安定性が低い( $\Delta\Delta G^\circ$  が大きい)結果となった(図 4)。この傾向は(1)で示した K<sub>0</sub> の比較と一致しており, 雲母層間で

## 【1 研究目的、研究方法など(つづき)】

の Rb 置換が FES での Cs 安定性を低下させることを理論的に実証することができた。

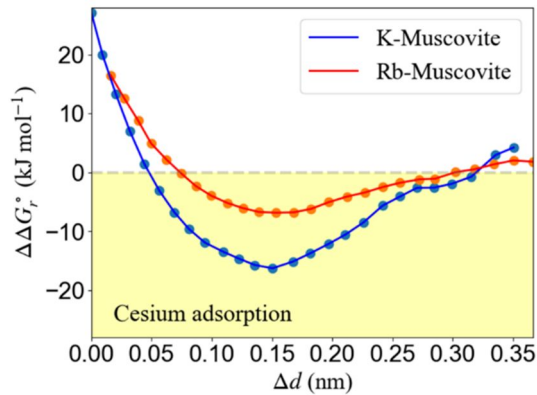


図 4. Rb 型と K 型の白雲母ベースでの FES モデルとバルク水との間のセシウム交換反応の標準ギブス自由エネルギー ( $\Delta\Delta G_r^\circ$ ) と FES の層間距離の変化量 ( $\Delta d$ ) との関係。横軸は  $\Delta d$  (nm)、縦軸は  $\Delta\Delta G_r^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>) をそれぞれ表し、 $\Delta d$  は雲母の d001 面の層間距離からの偏差、すなわち  $d=1.0+\Delta d$  で定義される。薄い黄色の領域は負の標準ギブス自由エネルギーを示し、くさび形部分への Cs 吸着が有利であることを示している。

### (3) Rhizotest による Cs 移行係数の測定

Rhizotest による栽培試験の結果、Cs の移行係数 TF 値は土壌に加えた黒雲母の種類と量により大きく異なった。K 型の中で最も TF が大きい、つまり Cs のライグラスへの移行割合が大きかったのは、KL-Bi を添加した処理区であり、Cs 固定能よりも K 供給能の方が移行抑制により重要であることが示された。ただし、Rb 型では K 供給能が低いにもかかわらず、TF 値が低く抑えられており、Cs 固定能が機能していることが分かった。

これらの結果から、植物必須栄養素の一つである K<sup>+</sup>の収奪的な根圏環境では、植物への層間 K<sup>+</sup>の供給により層が膨潤し FES の半膨潤構造が壊れたため、K<sup>+</sup>の供給と同時に Cs<sup>+</sup>も溶出したことが示唆された。つまり層間に K がほとんど存在しない Rb 型においては、根圏風化による K<sup>+</sup>収奪の影響を受けなかったことが推察された。以上より、固相-液相系の単純なイオン交換反応では、FES で保持された Cs<sup>+</sup>はほとんど溶出しない一方、植物相が固相 Cs<sup>+</sup>の安定性に大きな影響を与え、液相への Cs<sup>+</sup>の溶出を促すことが分かった。

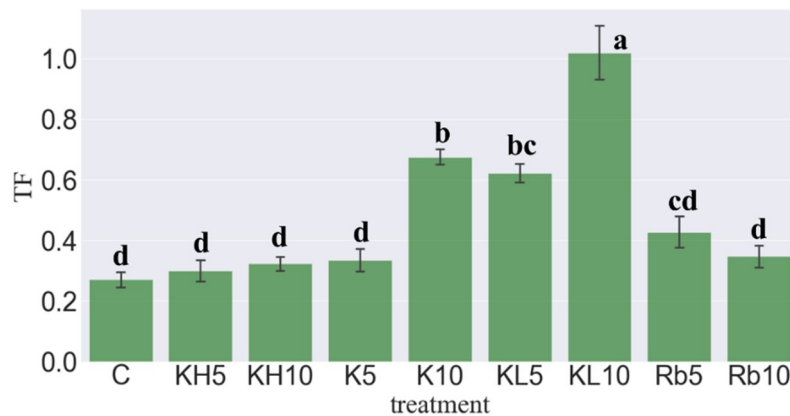


図 5. 異なる種類と量の黒雲母を添加した黒ボク土でライグラスを栽培した場合の土壌-植物間移行係数 (TF) の比較。C; 黒雲母無添加, KH; KH-Bi 添加区, K; KM-Bi 添加区, KL; KL-Bi 添加区, Rb; Rb-Bi 添加区

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wakabayashi Shokichi, Eguchi Tetsuya, Nakao Atsushi, Azuma Kazuki, Fujimura Shigeto, Kubo Katashi, Saito Masaaki, Matsunami Hisaya, Yanai Junta	4. 巻 820
2. 論文標題 Effectiveness of non-exchangeable potassium quantified by mild tetraphenylboron extraction in estimating radiocesium transfer to soybean in Fukushima	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 153119 ~ 153119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scitotenv.2022.153119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi Keita, Yamaguchi Akiko, Okumura Masahiko	4. 巻 228
2. 論文標題 Machine learning potentials of kaolinite based on the potential energy surfaces of GGA and meta-GGA density functional theory	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 106596 ~ 106596
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.clay.2022.106596	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Masataka, Eguchi Tetsuya, Azuma Kazuki, Nakao Atsushi, Kubo Katashi, Fujimura Shigeto, Syaifudin Muhamad, Maruyama Hayato, Watanabe Toshihiro, Shinano Takuro	4. 巻 857
2. 論文標題 The ratio of plant 137Cs to exchangeable 137Cs in soil is a crucial factor in explaining the variation in 137Cs transferability from soil to plant	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 159208 ~ 159208
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scitotenv.2022.159208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 中尾淳	4. 巻 55
2. 論文標題 福島第一原子力発電所事故により放出された放射性セシウムの土壌中での動態と制御因子	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 地球化学	6. 最初と最後の頁 96-109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14934/chi kyukagaku.55.96	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Uno Koichiro, Okumura Masahiko, Nakao Atsushi, Yamaguchi Akiko, Yanai Junta	4. 巻 949
2. 論文標題 Cesium stability on the interlayers of K- or Rb-fixing micaceous minerals investigated by both experimental and numerical simulation methods	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 175012 ~ 175012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scitotenv.2024.175012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Ebisawa, S., T. Kogure
2. 発表標題 Characterization of clay minerals in the soil around Fukushima contaminated area, Japan
3. 学会等名 International Clay Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 海老澤 駿、小暮敏博、菊池亮佑、中尾 淳
2. 発表標題 福島県東部の表土中に含まれる2:1八面体型2:1混合層珪酸塩鉱物について
3. 学会等名 日本土壌肥料学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口 瑛子, 中尾 淳, 奥村 雅彦
2. 発表標題 雲母の構造が剥離強度に与える影響の定量的評価
3. 学会等名 日本土壌肥料学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅野 育美, 中尾 淳, 若林 正吉, Olivier Evrard, 小暮 敏博, 矢内 純太
2. 発表標題 酸化還元に伴う2:1型層状ケイ酸塩鉱物層間のカリウム固定量の変化
3. 学会等名 日本土壤肥料学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇野 功一郎, 中尾 淳, 奥村 雅彦, 小暮 敏博, 和穎 朗太, 山口 瑛子, 矢内 純太
2. 発表標題 放射性セシウム捕捉ポテンシャルの溶液条件は移行リスクの推定に最適か?
3. 学会等名 日本土壤肥料学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木 篤人, 矢内 純太, 若林 正吉, 東 和喜, 中尾 淳
2. 発表標題 日本農耕地土壌におけるテトラフェニルホウ酸ナトリウム抽出法による非交換態Kの定量および規定要因の解明
3. 学会等名 日本土壤肥料学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仲田 慎治, 中尾 淳, 久保寺 秀夫, 矢内 純太
2. 発表標題 アロフェン質黒ボク土の一定電荷量を規定する鉱物学的要因の解明
3. 学会等名 日本土壤肥料学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuki Azuma; Atsushi Nakao; Shokichi Wakabayashi; Shigeto Fujimura; Yasumi Yagasaki; Hisaya Matsunami and Junta Yanai
2. 発表標題 Quantitative X-ray diffraction analysis to identify mineral species for arable soils in Japan
3. 学会等名 World Congress of Soil Science (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥村雅彦
2. 発表標題 粘土鉱物分子動力学シミュレーションの新展開: 機械学習分子動力学法
3. 学会等名 第65回粘土科学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中尾淳
2. 発表標題 作物を放射能汚染から守る黄砂の力
3. 学会等名 日本土壤肥料学会主催シンポジウム「原発事故から10年 - これまで・今・これからの農業現場を考える」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢内純太・糟谷真宏・森塚直樹・中尾 淳
2. 発表標題 土壌のカリウム供給能における非交換態カリウムの重要性
3. 学会等名 日本土壤肥料学会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 中尾 淳・東 和喜・矢内純太
2. 発表標題 インターカーレーションによる非交換態カリ放出阻害の可能性について
3. 学会等名 日本土壌肥料学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅野育美・中尾 淳・若林正吉・Olivier Evrard・万福裕造・矢内純太
2. 発表標題 低地土壌における黒雲母の酸化還元状態とK供給能との関係
3. 学会等名 日本土壌肥料学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北川結理・中尾 淳・武田 晃・山田大吾・Olivier Evrard・矢内純太
2. 発表標題 東北地方の黒ボク土に含まれる雲母の起源推定
3. 学会等名 日本土壌肥料学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Nanba, K., Konoplev, A. and Wada, T.	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 510
3. 書名 Behavior of radionuclides in the Environment. Volume III Fukushima	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	矢内 純太 (Yanai Junta) (00273491)	京都府立大学・生命環境科学研究科・教授  (24302)	
研究分担者	奥村 雅彦 (Okumura Masahiko) (20386600)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター・研究主幹  (82110)	
研究分担者	小暮 敏博 (Toshihiko Kogure) (50282728)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任研究員  (12601)	
研究分担者	和穎 朗太 (Rota Wagai) (80456748)	国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構・農業環境研究部門・上級研究員  (82111)	
研究分担者	山口 瑛子 (Akiko Yamaguchi) (80850990)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター・研究職  (82110)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	丸山 隼人 (Maruyama Hayato) (10633951)	北海道大学農学研究院  (10101)	
研究協力者	信濃 卓郎 (Shinano Takuro) (20235542)	北海道大学農学研究院  (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	武田 晃  (Takeda Akira)  (10715501)	    (81103)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関