

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24340133

研究課題名(和文)地球表層物質に吸着した重金属イオンの高分解能分析手法の確立とその吸着機構の解明

研究課題名(英文)Development of high-resolution analytical techniques for heavy metal ions sorbed to terrestrial surface materials and elucidation of their sorption mechanism

研究代表者

小暮 敏博 (Kogure, Toshihiro)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50282728

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：その社会的重要性を考慮し、2011年3月の福島第一原発事故で発生した放射性セシウム(Cs)による土壌放射能汚染の鉱物学的解明を中心に研究を進めた。そして4年間の研究期間中に多くの重要な研究成果を得ることができた。特に新たなオートラジオグラフィと電子顕微鏡による分析手法を組み合わせることで、花崗岩中の黒雲母が一部パーミキュライト化した“風化黒雲母”が主要なCsの吸着・固定物質であることが明らかとなった。またアイソトープを用いた微量なセシウムの吸着実験もこの結果を支持した。さらにこの風化黒雲母に固定された放射性セシウムは、様々な電解質溶液によるイオン交換では取り出せないことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Considering the social importance, mineralogical aspects of radioactive soil contamination formed by Fukushima nuclear accident in March 2011 have been investigated mainly. Using specific autoradiography and electron microscopic analyses, it was found that “weathering biotite”, or partially vermiculitized biotite in weathered granite, was a major substance to fix radioactive cesium (Cs) in the soil collected from Fukushima. The sorption experiments in laboratory using very dilute radioactive Cs solutions conformed that weathered biotite was far superior to other clay minerals in sorbing Cs, if the concentration is in the actual contamination level. Moreover, the fixed Cs in weathered biotite was hardly desorbed by ion-exchange process with various electrolyte solutions. The fixation of Cs in weathered biotite was gradually strengthened with time. These results are very informative to consider the present state and future fate of the radioactive contamination around Fukushima.

研究分野：鉱物学、物質科学

キーワード：地球表層物質 粘土鉱物 重金属 吸着 セシウム

1. 研究開始当初の背景

今回の福島原発事故で生じた放射性物質による広域汚染の問題をいかに解決していくかは、我が国の科学技術が真摯に向き合い、解決しなくてはならない重要な課題である。そのためには、実効的な除染技術の開発とともに、放射性セシウム (Cs) などの重金属イオンを、土壌などを構成する様々な物質がどのような形で吸着・固定化していくかを、原子レベルで解明していく基礎的な研究を進展させなくてはならない。またこれらの放射性物質に限らず、人体に有害な重金属イオンによる土壌汚染が、その汚染の人為的・非人為的区別を問わず国内外で大きな社会問題となっている。しかしながら、これら金属イオンが、実際土壌中のどのような物質にどのように吸着しているのかなどは、実際のところほとんど解明されていない。これは粘土鉱物に代表される土壌構成物質などがあまりに微細でその詳細は未だに十分に解明されておらず、試料中の局所的な領域を調べる高度な分析・解析技術が必要なこともその一因であると考えられる。

2. 研究の目的

上で述べたように福島原発事故で発生した放射性 Cs による放射能汚染を始め、土壌汚染などの諸問題を解決していくためには、その基礎科学として土壌などを構成する微細物質への重金属イオンの吸着・固定機構の解明が必要である。この微細物質とは、主に粘土鉱物などの非常に小さい鉱物であり、その吸着・固定機構の本質的な理解には、例えば鉱物結晶のどの部分に重金属イオン等が吸着・固定されるかを明らかにする必要があり、それには分析や解析の空間的な分解能を現状のレベルから大きく向上させなくてはならない。本研究は最新の透過電子顕微鏡の試料作製法や結像手法などを駆使し、土壌中の微細な物質への重金属イオン等の吸着箇所を原子レベルで分析・特定する手法を確立し、その吸着・固定のメカニズムの解明を目的とする。特にその社会的重要性を考慮し、福島原発事故による放射性汚染土壌を研究対象の中心として研究を進める。

3. 研究の方法

(1) 実土壌中で放射性 Cs を吸着している物質や土壌鉱物の特定法の開発

土壌中の放射性粒子を光顕下で容易に特定し、その物質を電顕等で分析していくため、放射線によって感光するイメージングプレート (以下 IP と略記) に、レーザーマーカーによって直径 ~ 50 μm、間隔 200 ~ 250 μm の穴によるマイクロな方眼を形成した。あるいはフォトリソグラフィによるクロム (Cr) 薄膜で同様なサイズ、間隔のドットの方眼をもつ IP を作製した。この方眼は IP の読取画像と光顕の両方で識別可能なため、微小な放射性粒子を容易に特定できるようになった。こ

のような IP の上に福島県飯舘村の森林下の腐植土から採取した高放射能の土壌粒子を分散させ、暗所で数日 IP を感光させた後、IP リーダーで感光画像を読み取り、方眼の対応を基に光顕下で放射能を有する土壌粒子を特定した。次にこれらの土壌粒子をマニピュレータにつけた真空ピンセットによって IP から適当な基板に移し替え、そこで再び IP オートラジオグラフィによって放射能の確認をした後、エネルギー分散型 X 線検出器 (EDS) を装着した走査電子顕微鏡 (SEM) により、形態と化学組成を調べた。さらに特徴的な粒子は集束イオンビーム (Focused ion beam: FIB) 加工装置によって薄膜化し、透過電子顕微鏡 (TEM) で詳細な観察を行った。

(2) RI を用いた、極低濃度での様々な粘土鉱物粒子への放射性 Cs への同時吸着実験と溶出実験

これまで粘土鉱物への Cs の吸着実験は多く行われてきたが、それらは概して福島での実際の放射性セシウムの吸着濃度より遥かに高濃度であったり、1 種の粘土鉱物とセシウム溶液との平衡状態での結果であり、実際の福島での汚染に対応していない可能性が考えられた。そのためラジオアイソトープ (RI) を用いた以下のような実験を行うこととした。

大きさ数十 μm の、風化黒雲母を含む土壌中に存在すると考えられるさまざまな粘土鉱物を真空ピンセットを用いて両面テープを貼った基板上に細かく配置し、そこに福島で実際に起こったと考えられる非常に低濃度 ($10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) の放射性 Cs (^{137}Cs) を含む溶液をすべての鉱物粒子を含むように滴下し、各鉱物への放射性 Cs の吸着量をイメージングプレートによって測定した。

また風化黒雲母等に取り込まれた低濃度の放射性 Cs の溶出し易さを調べるため、(1) の方法で実土壌から採集あるいは (2) の方法で放射性 Cs を微量に吸着させた風化黒雲母からさまざまな試薬によってどの程度放射性 Cs が溶出するかを調べた。

4. 研究成果

(1) 実土壌中で放射性 Cs を吸着・固定している物質の特定及び解析

福島県飯舘村の実汚染土壌の分析の結果、放射性土壌粒子は大きく 3 つのタイプに分類することができた。ひとつは非常に微細な粘土鉱物で形成された土壌団粒と呼べるもので、化学組成は Al, Si, O が主成分となっている。TEM で観察すると非常にポーラスな構造となっており、微細な粘土鉱物などで構成されている。2 つ目は有機物を主成分とする粒子であり、土壌生物に由来すると思われるが、組成分析では C, O 以外に少量の Si, Al も検出され、微細な粘土鉱物を取り込まれていると考えられる。最後のものはその外形が板状となっており、SEM 内での化学組成分析から後述するように風化の進んだ黒雲母と

考えられた。合計 50 近い放射性微粒子を調べたが、各タイプの数に偏りはなく、放射線の強度 (IP の感光度) についてもタイプ間で明瞭な特徴は見られなかった。また Ge 半導体検出器でいくつかの微粒子中の ^{137}Cs の量を測定し、その粒子による IP の感光度との間で検量線を作成した。これをもとに今回調べた微粒子の ^{137}Cs 量を推定すると、その多くはおおよそ 0.01~0.1 Bq の範囲となり、また粒子のサイズを直径 50 μm 、その密度を 2.5 g/cm^3 と仮定すれば、粒子中の ^{137}Cs 濃度は 0.01~0.1ppm のレベルと計算された。さらにこの風化の進んだ黒雲母を、TEM を用いて詳細に解析した結果、これは一部がパーミキュライト (vermiculite) 化した黒雲母 - パーミキュライト混合層鉱物であることがわかり、本研究では“風化黒雲母”と呼ぶこととした。

次にこの風化黒雲母やその他のタイプの放射性粒子の中にどのようにセシウムが分布しているかを調べるため、集束イオンビーム法を用いて粒子を細分化した後に真空ピンセットで細分化した粒子片を移動させ、IP で各粒子片の放射能を測定した。その結果、風化黒雲母では従来提案されているような板状粒子の周辺部に放射性セシウムが吸着しているのではなく、粒子全体にほぼ均一にほぼ存在していることが明らかとなった。これに対して有機物を主成分とする放射性粒子で同様な分析をしてみると、放射能は一部の粒子片に局在しており、その粒子を電顕でさらに調べると、風化黒雲母の結晶片等が含まれていることが確認できた。

(2) 極低濃度における粘土鉱物粒子の Cs の吸脱着特性

放射性セシウムは風化黒雲母に集中して吸着することがわかり (図 1) もし福島に土壤中に風化黒雲母が存在し、そこに放射性セシウムを含む降雨があれば、この鉱物にまず放射性セシウムが取り込まれることが明らかになった。この結果は、(1)で述べたような実汚染土壌での観察結果を明瞭に支持するものである。次に風化黒雲母等に取り込まれた低濃度の放射性セシウムがさまざまな試薬によってどのように溶出するかを調べた。その結果、他の鉱物では容易に放射性セシウムを溶出させる酢酸アンモニウムなどの試薬でも、風化黒雲母に吸着した放射性セシウムはまったく溶出せず、鉱物そのものを溶解させるようなかなり強い酸でのみ溶出が確認された。このことより低濃度の放射性セシウムは風化黒雲母に非常に強く固定されており、環境中への放出は容易に起こらないことが明らかになった。また風化黒雲母への放射性セシウムの吸着は、時間の経過とともにより強く固定されていくことを示す実験結果も得られた。

これらの結果より、福島に土壌における放射能汚染は風化黒雲母が非常に重要な物質であることが明らかになった。例えば風化黒雲

母の有無が、土壌における放射能の固定や流出など特性を大きく支配する可能性が高い。今回の成果は、福島地方の今後の長期的な放射性物質の拡散・移動等の動態予測、化学的な処理等による土壌中の放射性 Cs の除去方法の開発、除染作業によって膨大に発生しつつある汚染物質の有効な減容化や貯蔵方法の提案など、今後の放射能対策のための研究・開発の基礎となる貴重な成果とすることができ、これにより有効な放射能汚染対策が進むことが期待される。

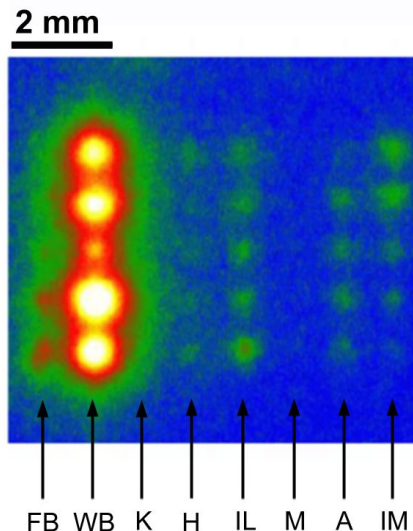


図 1. 同じ溶液からさまざまな鉱物に吸着された放射性 Cs の強度を示す放射線記録媒体の読み取り像 (詳細は Mukai et al., Sci. Rep. (2016) を参照)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- Mukai, H., S. Motai., T. Yaita, T. Kogure, Identification of the actual cesium-adsorbing materials in the contaminated Fukushima soil, Appl. Clay Sci., 査読有, 121-122, 2016, 188-193, DOI: 10.1016/j.clay.2015.12.030
- Yamaguchi, N., M. Mitome, K. A. Hasegawa, M. Asano., K. Adachi, T. Kogure, Internal structure of cesium-bearing radioactive microparticles released from Fukushima nuclear power plant, Sci. Rep., 査読有, 6, 2016, 20548, DOI: 10.1038/srep20548
- Mukai, H., A. Hirose, S. Motai, R. Kikuchi, K. Tanoi, T. M. Nakanishi, T. Yaita, T. Kogure, Cesium adsorption/desorption behavior of clay minerals considering actual contamination conditions in Fukushima, Sci. Rep., 査読有, 6, 2016, 21543, DOI:

10.1038/srep21543

諸岡秀一、阿部善也、小暮敏博、中井泉、福島県の土壌を用いた Cs 吸着挙動の研究、X 線分析の進歩、査読有、46、2015、293-308

Fujii, E., K. Tamura, T. Hatta, H. Yamada, T. Yaita, T. Kogure, Cesium sorption to paddy soil in Fukushima, Clay Sci., 査読有、19、2015、17-22

Kikuchi, R., H. Mukai, C. Kuramata, T. Kogure, Cs-sorption in weathered biotite from Fukushima granitic soil, J. Miner. Petrol. Sci., 査読有、110、2015、126-134、DOI: 10.2465/jmps.141218

Mukai, H., T. Hatta, H. Kitazawa, H. Yamada, T. Yaita, T. Kogure, Speciation of radioactive soil particles in the Fukushima contaminated area by IP autoradiography and microanalyses, Environ. Sci. Technol., 査読有、48、2014、13053-13059、DOI: 10.1021/es502849e

Tamura, K., T. Kogure, Y. Watanabe, C. Nagai, H. Yamada, Uptake of cesium and strontium ions by artificially altered phlogopite, Environ. Sci. Technol., 査読有、48、2014、5808-5815、DOI: 10.1021/es4052654

Okumura, T., K. Tamura, E. Fujii, H. Yamada, T. Kogure, Direct observation of cesium at the interlayer region in phlogopite mica, Microscopy, 査読有、63、2014、65-72、DOI: 10.1093/jmicro/dft045

Kogure, T., V. A. Drits, S. Inoue, Structure of mixed-layer corrensite-chlorite revealed by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Am. Mineral., 査読有、98、2013、1253-1260、DOI:10.2138/am.2013.4314

Kogure, T., K. Mori, V.A. Drits, Y. Takai, Structure of prismatic halloysite, Am. Mineral., 査読有、98、2013、1008-1016、DOI: 10.2138/am.2013.4385

Morimoto K., T. Kogure, K. Tamura, S. Tomofuji, A. Yamagishi, H. Sato, Desorption of Cs⁺ Ions Intercalated in Vermiculite Clay through Cation-exchanging with Mg²⁺ Ions, Chem. Lett., 査読有、41、2012、1715-1717、DOI: 10.1246/cl.2012.1715

Kogure T., K. Morimoto, K. Tamura, H. Sato, A. Yamagishi, XRD and HRTEM evidence for Fixation of Cesium Ions in Vermiculite Clay, Chem. Lett., 査読有、41、2012、380-382、DOI: 10.1246/cl.2012.380

[学会発表](計 28 件)

向井広樹、甕聡子、小暮敏博、田村堅志、矢板毅、福島実汚染レベルにおける風化黒雲母からの Cs の脱離挙動、日本原子力学会 2016 年春の年会、2016 年 3 月 28 日、東北大学(宮城県仙台市)

小暮敏博、向井広樹、甕聡子、山口紀子、長谷川琴音、三留正則、原徹、矢板毅、福島原子炉から飛散したセシウム含有放射性微粒子内の元素分布、日本原子力学会 2016 年春の年会、2016 年 3 月 27 日、東北大学(宮城県仙台市)

甕聡子、吉田浩子、矢板毅、小暮敏博、避難指示区域家屋内の 137Cs を含む室内塵の観察、日本原子力学会 2016 年春の年会、2016 年 3 月 27 日、東北大学(宮城県仙台市)

小暮敏博、福島放射性微粒子の正体は何か、第 12 回放射能の農畜水産物等への影響についての研究報告会、2016 年 3 月 26 日、東京大学(東京都文京区)

Kogure, T., T. Hara, M. Mitome, N. Yamaguchi, Complete Elemental Analysis of Silicate Microparticles Released from Fukushima Nuclear Reactors Using Microcalorimeter EDS in TEM, The 2nd East-Asia Microscopy Conference (EAMC2)、2015 年 11 月 25 日、姫路商工会議所(兵庫県姫路市)

小暮敏博、放射性 Cs を吸着している粘土鉱物はどのようなものか IP オートラジオグラフィと電子顕微鏡による探索、環境放射能除染学会第 10 回講演会、2015 年 9 月 29 日、八口一貸会議室新橋(東京都港区)

小暮敏博、向井広樹、山口紀子、浅野真希、三留正則、長谷川琴音、足立光司、福島第一原発より飛散した放射性微粒子の TEM 観察、日本鉱物科学会 2015 年年会、2015 年 9 月 27 日、東京大学(東京都文京区)

向井広樹、小暮敏博、菊池亮佑、甕聡子、廣瀬農、田野井慶太郎、中西友子、田村賢志、福島実汚染濃度レベルにおける粘土鉱物の Cs-137 吸着能、日本鉱物科学会 2015 年年会、2015 年 9 月 27 日、東京大学(東京都文京区)

菊池亮佑、甕聡子、向井広樹、小暮敏博、南アフリカ産パーミキュライトの不均質性について、第 59 回粘土科学討論会、2015 年 9 月 4 日、山口大学(山口県山口市)

Kikuchi, R., H. Mukai, C. Kuramata, T. Kogure, Cs-sorption in weathered biotite from Fukushima granitic soils, Euroclay 2015、2015 年 7 月 10 日、エジンバラ(イギリス)

Kogure, T., T. Yaita, Fukushima nuclear disaster and clay, Euroclay 2015、2015 年 7 月 6 日、エジンバラ(イギリス)
向井広樹、甕聡子、小暮敏博、福島放射

- 射能土壌汚染の顕微解析、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、2015 年 5 月 27 日、幕張メッセ国際会議場（千葉県千葉市）
 小暮敏博、向井広樹、廣瀬農、麩聡子、田野井慶太郎、中西友子、オートラジオグラフィによる実環境を考慮した粘土鉱物の Cs 吸着挙動の解析、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、2015 年 5 月 26 日、幕張メッセ国際会議場（千葉県千葉市）
 菊池亮佑、倉又千咲、井上紗綾子、小暮敏博、福島県東部に産する biotite-vermiculite 混合層鉱物とそのセシウム吸着挙動、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、2015 年 5 月 26 日、幕張メッセ国際会議場（千葉県千葉市）
 向井広樹、麩聡子、小暮敏博、FIB と IP オートラジオグラフィを用いた福島汚染土壌粒子中の放射性セシウムの分布解析、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、2015 年 5 月 26 日、幕張メッセ国際会議場（千葉県千葉市）
 麩聡子、向井広樹、綿貫徹、大和田謙二、福田竜生、町田晃彦、倉又千咲、菊池亮佑、北澤英明、小暮敏博、SR- μ -XRD を用いた福島放射性土壌粒子の鉱物評価、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、2015 年 5 月 26 日、幕張メッセ（千葉県千葉市）
 向井広樹、小暮敏博、福島汚染土壌におけるセシウム吸着箇所の探索、第 58 回粘土科学討論会、2014 年 9 月 26 日、福島 A・O・Z(アオウゼ)（福島県福島市）
 倉又千咲、菊池亮佑、麩聡子、小暮敏博、福島県花崗岩中黒雲母の風化状態、第 58 回粘土科学討論会、2014 年 9 月 26 日、福島 A・O・Z(アオウゼ)（福島県福島市）
 小暮敏博、向井広樹、麩聡子、放射性 Cs を吸着している粘土鉱物は何か 電子顕微鏡による探索、第 58 回粘土科学討論会、2014 年 9 月 25 日、福島 A・O・Z(アオウゼ)（福島県福島市）
 菊池亮佑、向井広樹、小暮敏博、田村堅志、福島風化黒雲母への Cs 吸着実験、日本鉱物科学会 2014 年年会・総会、2014 年 9 月 18 日、熊本大学（熊本県熊本市）
- ②① 小暮敏博、IP オートラジオグラフィと電子顕微鏡による土壌中放射性粒子の特定と分析、日本土壌肥料学会 2014 年度東京大会、2014 年 9 月 11 日、東京農工大学（東京都府中市）
- ②② 小暮敏博、福島土壌の放射能汚染 放射性核種はどこにいるのか、日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会、2014 年 5 月 13 日、幕張メッセ国際会議場（千葉県千葉市）
- ②③ 菊池亮佑、奥村大河、熊本明仁、小暮敏博、福島風化雲母への Cs 吸着実験 - HRTEM 及び HAADF-STEM による層間 Cs の可視化 -、日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会、2014 年 5 月 11 日、幕張メッセ国際会議場（千葉県千葉市）

- ②④ 菊池亮佑、小暮敏博、福島風化雲母への Cs 吸着実験、日本地球惑星科学連合 2014 年大会、2014 年 5 月 1 日、パシフィコ横浜（神奈川県横浜市）
- ②⑤ Kogure, T., Finding and analyses of soil particles adsorbing radioactive cesium in Fukushima, Caesium Workshop: Fukushima recovery - understanding, modelling and managing radiocaesium decontamination, 2013 年 9 月 30 日-10 月 3 日、コラッセふくしま（福島県福島市）
- ②⑥ Kogure, T., Electron Microscopy for clay science, Argilla Studium 2013 - 2nd Russian school by clay minerals, 2013 年 9 月 8 - 10 日、サンクトペテルブルク（ロシア）
- ②⑦ 小暮敏博、藤井英子、北澤英明、八田珠朗、山田裕久、福島飯館村のリターに付着した放射性土壌粒子の鉱物特定、第 2 回環境放射能除染研究発表会、2013 年 6 月 5 - 7 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）
- ②⑧ 小暮敏博、藤井英子、吉田英人、田村堅志、福島県水田土壌中への Cs 吸着実験、日本鉱物科学会 2012 年年会学術大会、2012 年 9 月 19 日、京都大学（京都府京都市）

〔その他〕

<http://www-gbs.eps.s.u-tokyo.ac.jp/kogure/recent/recent-index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小暮 敏博 (KOGURE, Toshihiro)
 東京大学・大学院理学系研究科・准教授
 研究者番号：50282728

(2) 研究分担者

和田 信一郎 (WADA, Shin-Ichiro)
 九州大学・農学研究科・教授
 研究者番号：60108678

中井 泉 (NAKAI, Izumi)
 東京理科大学・理学部・教授
 研究者番号：90155648