

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04246

研究課題名(和文)ケミカル・放射能イメージングによるセシウムの収脱着ダイナミクス解明

研究課題名(英文) Sorption and desorption dynamics of Cs by chemical and radioactivity imaging

研究代表者

斉藤 拓巳 (Saito, Takumi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：90436543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、土壤中の雲母系粘土鉱物への放射性セシウムの収脱着ダイナミクスを、再吸着を抑制した条件での長期間の脱離実験、および、赤外顕微分光測定による層間水和状態のイメージングに基づき、明らかにした。特に、これまで層間のフレッドエッジサイトへの固定化とされていたセシウムの雲母系粘土鉱物への収着が、層間での移動を伴う動的なものであり、化学的風化等による層間の水和状態の変化や鉱物粒子の凝集等の影響を受け、放射性セシウム外部水溶液に比較的早い速度で脱離することが分かった。そして、得られた成果を元に、速度論的収脱着モデルを提案した。

研究成果の概要(英文)：Sorption and desorption dynamics of radioactive cesium (Cs) to/from micaceous minerals in soils have been clarified by long-term desorption studies with selective sorbents to prevent re-sorption of desorbed Cs and chemical imaging with infrared microscopy. This studies reveals that sorption of radioactive Cs to micaceous minerals, which has been considered to be static due to its strong fixation to so-called frayed-edge sites in the interlayer spaces of the minerals, is indeed dynamic with lateral movement of Cs in the interlayer spaces and that sorbed Cs is released to outer solutions with a relatively fast desorption rate, affected by changes in hydration structures of the interlayer space induced by chemical weathering of the minerals and aggregation of the mineral particles. Based on the obtained results throughout this study, a kinetic sorption and desorption has been proposed.

研究分野：原子力工学

キーワード：放射性セシウム 土壌 収脱着 動態

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所(1F)事故で放出された放射性セシウム(^{137}Cs)によって汚染された環境の内、帰宅困難区域以外の居住地や農作地の大部分では、建造物表面の洗浄や表土の除去などにより除染が進んでいる。除染により発生した廃棄物の中で、特に容積の大きな汚染土壌の仮置き、中間貯蔵、最終処分においては、土壌からの ^{137}Cs の溶脱量の評価に基づく、安定化処理の必要性に関する検討や処分概念の構築とその性能評価が不可欠である。また、森林など大規模な除染の難しい環境では、長期にわたる ^{137}Cs の移動を理解し、住民の被ばく線量管理に繋げていく必要がある。一般に、土壌中の ^{137}Cs の滞在時間は長く、そのため、環境を構成するコンパートメントの中で、土壌が最も重要なものとなる¹。

申請者らは、1F事故後、福島県内で採取された複数の土壌に対する逐次抽出やサイズ分画の結果に基づく考察から、放射性セシウムが粒径の小さな粘土画分に多く含まれる雲母系鉱物に取り込まれていることを明らかにしている²。このような結果は、国内の同様の研究や旧ソ連のチェルノブイリ原子力発電所事故後、北ヨーロッパで行われた研究の結果と調和的である¹。雲母系鉱物へのセシウムの吸着は、風化によって鉱物粒子端部の層間が部分的に広がることによって生まれたくさび形の領域(frayed edge site, FES, 図1)への脱水和を伴うセシウムの”固定化”として説明されている³。上述のような逐次抽出におけるイオン交換画分のセシウム量が小さいこと、および、モデル鉱物や非汚染土壌へ放射性セシウムを添加したトレーサー実験から求めた選択係数の比較から、FESへのセシウムの吸着は選択性の高い特異的な吸着であるとされている。一方、汚染土壌中での放射性セシウムと安定セシウム(^{133}Cs)の比較から、申請者らは、雲母系鉱物に取り込まれた ^{137}Cs が将来的により安定な吸着サイトに移動する可能性を指摘している²。また、汚染土壌からの ^{137}Cs の脱離実験を、吸着剤を用いて液相中の

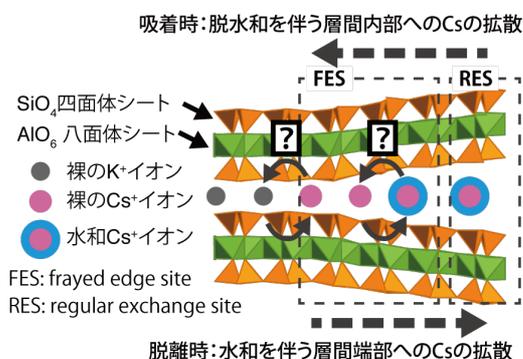


図1. 雲母系粘土鉱物へのセシウム吸着・脱離のダイナミクス。

セシウム濃度上昇や脱離したセシウムの土壌への再吸着を抑制した条件下で行うことで、非常に遅い脱離成分が存在すること、および、通常の逐次抽出におけるイオン交換では脱離できないセシウムも長時間かけることで脱離可能であることを示している⁴。これらの結果は、FESへのセシウムの”固定化”が、実は、吸着と脱離に大きなヒステリシスの生じる動的なプロセスであることを示唆している。そして、そのような吸着・脱離のプロセスにおいては、層間内部の水和構造の変化を伴うセシウムの移動が律速過程となるものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、雲母系鉱物へのセシウムの吸着と脱離のメカニズムと速度定数を、再吸着を抑制した条件下での長期の脱離実験の結果に基づき、赤外顕微鏡を用いた層間水和状態の観察、 ^{137}Cs の層間内拡散の観察を援用することで、明らかにすることにある。近年、透過型電子顕微鏡(TEM)やX線吸収微細構造(EXAFS)により、層間一層中に存在するCsの観察やCsの結合状態の評価がなされている^{5,6}。しかし、これらの高度な分析手法も、やはり、静的かつ比較的高Cs濃度条件における情報のみしか与えない。本研究の特色・独創的な点は、 ^{137}Cs をトレーサーとして用いた長期の脱離試験をCsに対して選択性の高い吸着剤共存下で行うことで、Csの再吸着を抑制し、鉱物からの本来の脱離挙動を精度良く評価することある。そして、透過性が良く、非破壊観察、*in-situ*観察に向いている赤外光をプローブとした雲母系鉱物層間の水和状態イメージングの結果を援用することで、セシウムの吸着・脱離のメカニズム、特に、層間端部の風化領域の形成・消失とセシウムの脱水和の過程を明らかにすることにある。

3. 研究の方法

3.1 雲母系鉱物試料の特徴付け

イライトとバーミキュライトを自動乳鉢によって粗粉碎し、20 μmメッシュのステンレス篩によってふるい分けし、平均粒径約7 μmの鉱物試料を得た。1MのKClまたはCaCl₂で各鉱物のイオン交換可能なサイトをイオン置換した。

Rigaku製薄膜評価用試料水平型X線回折分析装置SmartLab(Kα)を用いて鉱物種の同定を行った。また、鉱物粒子の状態や外観をPhenom-World製走査型電子顕微鏡(SEM)PHENOM ProXと日本電子製走査型透過電子顕微鏡(STEM)JEM-ARM 200Fを用いて分析した。さらに、鉱物の陽イオン交換容量(CEC)を、鉱物の通常陽イオン交換基に対し高い選択性を持つチオ尿素銀の吸着量から求めた。

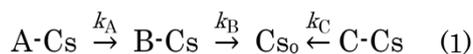
3.2 雲母系鉱物へのCs吸着・脱離実験

遠沈管内で、1 mM のイオン置換で用いた KCl または CaCl₂ 溶液 20 ml にイオン置換後の各試料 5 mg を分散させ、Cs⁺濃度が 50 nM になるよう、¹³⁷Cs 約 870 Bq を含む CsCl を加え、ローテーターで攪拌させた。吸着開始 1 日から 8 週間後に遠心分離によって液相を取り除き、液相中の ¹³⁷Cs の放射能を PerkinElmer 製ガンマカウンター 2480 WIZARD² を用いて測定した。この吸着後の液相中の放射能とはじめに加えた ¹³⁷Cs の放射能の差を、はじめに加えた ¹³⁷Cs の放射能で割った値を Cs⁺吸着割合とした。Cs⁺を吸着させた鉱物を 1 mM 各電解質溶液で洗浄した。洗浄に用いた溶液中の ¹³⁷Cs 放射能を測定し、洗浄中に脱離した ¹³⁷Cs の放射能を求めた。

次に、10% プルシアンブルー (PB) ナノ分散液 2 ml が入った透析膜と洗浄した鉱物を 1 mM 各電解質溶液 40 ml に入れ、ローテーターで攪拌させることで Cs⁺を脱離させた。PB は Cs⁺のみを選択的に吸着する吸着剤であり、液相中に存在することで、脱離した Cs⁺の鉱物への再吸着を防ぐことができる。所定の時間経過後、遠沈管から透析膜を取り出し、¹³⁷Cs 放射能を測定した。この値に洗浄中に脱離した ¹³⁷Cs 放射能を足した値を ¹³⁷Cs 脱離量とし、¹³⁷Cs 脱離量を ¹³⁷Cs 吸着量で割った値を Cs⁺脱離割合とした。放射能測定後の透析膜は元の遠沈管に戻し、攪拌を再開させた。

3. 3. 速度論的収脱着モデルの構築

本研究では、以下の式(1)のように、吸着サイト A から吸着サイト B へ、B と吸着サイト C から液相へと Cs⁺が擬一次反応で脱離していく反応スキームを仮定した。



吸着時間が異なる試料における各サイトからの脱離の速度定数 k_A , k_B , k_C [days⁻¹] を共通とし、それらと各サイトの Cs⁺初期吸着割合をフィッティングパラメータとした。

3. 4. 顕微赤外分光測定による層間水と状態の評価

バーミキュライト小片試料を 1 mM NaCl 溶液、あるいは、1 mM CsCl 溶液に、25 °C の一定温度で、2 週間浸漬させた。試料を溶液より取り出し、外表面付着している水を窒素ガスで除去した後、日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR-6700)、および、赤外顕微鏡 (IRT-5200 型) を用いて、試料端部の局所的な赤外吸収スペクトルを兼備測定した。

4. 研究成果

4. 1 雲母系鉱物試料の特徴付け

図 2 に K⁺と Ca²⁺でイオン置換した各鉱物の定方位試料の X 線回折プロファイルを示す。

Ca 型バーミキュライト試料に見られる、バーミキュライト由来の $2\theta = 6.0^\circ$ (底面間隔 1.48 nm に対応) のピークと $2\theta = 7.1^\circ$ (底面間隔 1.24 nm に対応) 付近のピークはともに、K 型に置換することで $2\theta = 8^\circ \sim 9^\circ$ 付近のピークにシフトした。これは、バーミキュライトの層間陽イオンが Ca²⁺から K⁺に変わることによって底面間隔が減少したためと考えられる。また、 $2\theta = 7.1^\circ$ 付近のピークはバーミキュライトと雲母のピークの間位置するため、バーミキュライトと雲母の混合層鉱物に由来するものであることがわかる。一方、イライト試料は K 型と Ca 型でピーク位置に差がなく、 $2\theta = 8.7^\circ$ (底面間隔 1.0 nm) のイライトのピークのほか、クロライトや石英の小さなピークが見られた。

過去の報告⁷と島津製作所製蛍光 X 線分析装置 XRF-1800 による分析から得られた各鉱物の平均的な元素組成は以下のとおりであった。

バーミキュライト (x の値は不定):

(Na_{0.01}, K_{0.39}, Ca_{0.19}, Mg_x) (Al_{0.40}, Fe^{III}_{0.44}, Mg_{2.02-x}, Ti_{0.05}) (Si_{2.41}, Al_{1.59}) O₁₀ (OH)₂

イライト: (K_{0.69}, Ca_{0.03}, Mg_{0.05}) (Al_{1.35}, Fe^{III}_{0.38}, Fe^{II}_{0.03}, Mg_{0.22}, Ti_{0.03}) (Si_{3.39}, Al_{0.62}) O₁₀ (OH)₂

SEM の分析結果から、どちらの試料も層状の鉱物から構成され、特にイライトは比較的小さな粒子が凝集体を形成していることがわかった。図 3 に示した高角度散乱暗視野 STEM 像から、XRD の結果通り、イライトには層間隔 1.0 nm の層が、バーミキュライトには層間隔 1.0 nm と 1.4 nm の層が見られた。

チオ尿素銀の吸着量から求めた。イライトとバーミキュライトの CEC はそれぞれ 24.7, 83.5 cmol/kg で、ともに K⁺で置換することで小さく、Ca²⁺で置換することで大きくなった。これはイオン置換によって XRD ではわから

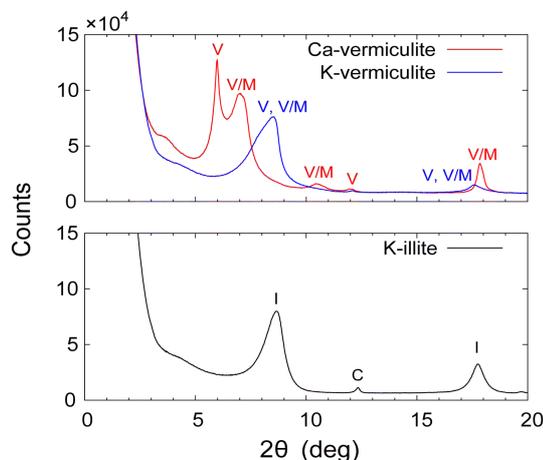


図 2. バーミキュライト (上) とイライト (下) の X 線回折プロファイル. 赤線は Ca 型, 青線は K 型のバーミキュライト, 黒線は K 型イライト. 図中の文字は V: バーミキュライト, V/M: バーミキュライト・雲母混合層, I: イライト, C: クロライトを示す。

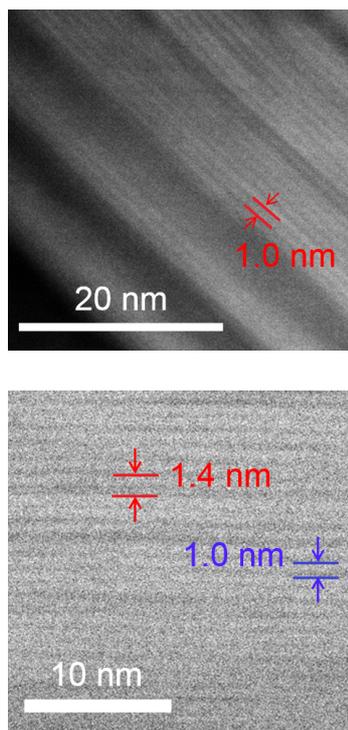


図 3. (a)イライトと(b)バーミキュライトの高角度散乱暗視野 STEM 像。

ない端部の構造が局所的に変化した可能性を示唆している。

4. 2 雲母系鉱物への Cs 吸着・脱離実験

イライト、バーミキュライトへの Cs の吸着は、Cs⁺濃度が 50 nM と低いにもかかわらず 1 mM の K⁺ で 5 割以上、Ca²⁺ では 9 割以上の Cs が吸着したことから雲母系鉱物が Ca²⁺ や K⁺ に比べて Cs⁺ を選択的に吸着することがわかる。各鉱物の Cs⁺ 吸着量は、層間端部が Ca²⁺ によって開いている Ca 型ではイライトの方が多く、層間端部が K⁺ によって閉じている K 型ではイライトの方が少ない。また、Ca 型では吸着割合は時間変化せず、K 型でも 4 週間吸着させることで吸着量が増加するものの、8 週間では 1 日の吸着量とほとんど同じになった。

Ca 置換した試料に 100 mM CaCl₂ と 1 mM

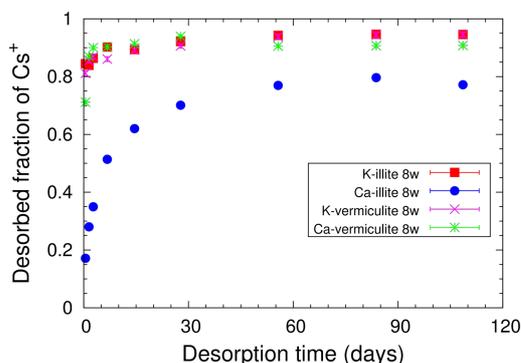


図 4. 各試料における 8 週間吸着させた Cs⁺ の脱離割合の時間変化。

KCl の混合溶液中で 4 週間 Cs⁺ を吸着させると、KCl 中で 4 週間吸着させた K 型の試料と比べ、イライトでは吸着量が大きく、バーミキュライトでは小さくなった。このことから、イライトでは Cs⁺ の吸着に Ca²⁺ が競合しないが、バーミキュライトでは競合すること、そして、イライトは Ca²⁺ で置換することで Cs⁺ をより多く吸着するようになることがわかった。

図 4 に、吸着時間が 8 週間の試料における Cs⁺ 脱離割合の時間変化を示した。Ca 型イライト以外の試料では、脱離開始 12 時間後の時点で 7 割以上の Cs⁺ が脱離しており、雲母系鉱物に吸着した微量の Cs の多くは、PB によって Cs⁺ の再吸着を抑制することで、K⁺ や、バーミキュライトの場合は Ca²⁺ によって脱離が可能であることが示された。一方、Ca 型イライトでは、ゆっくりと Cs⁺ が脱離し、最終的に吸着した Cs⁺ の約 8 割が脱離した。

Ca²⁺ と K⁺ の両方を含む溶液で Cs⁺ を吸着、脱離した試料では、K 型の試料と比べ、イライトはほとんど脱離量に差がなかったのに対し、バーミキュライトではより多くの Cs⁺ が脱離した。

K 型イライトや Ca 型・K 型バーミキュライトからの Cs⁺ 脱離割合は吸着時間への依存性が見られなかったのに対し、図 5 に示すように、Ca 型イライトからの Cs⁺ 脱離割合は、吸着時間が 1 日の試料では、それ以外の試料よりも特に初期の脱離量が多かった。ただ、2 週間以上吸着時間を伸ばしても脱離挙動はほとんど変化しなかった。

4. 3. 速度論的収脱着モデルの構築

図 5 に示した曲線は脱離割合の時間変化に対し 3 つのサイトを仮定したモデルをフィッティングすることで得られた脱離曲線である。得られた速度定数から計算される各サイトからの脱離の半減期は、サイト A, B, C で、それぞれ、410, 1.6, 0.31 日であった。また、吸着時間を伸ばすにつれサイト C への Cs⁺ 吸

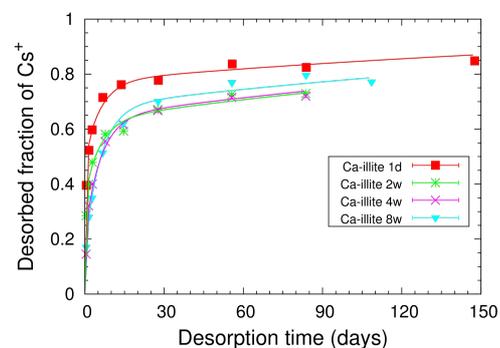


図 5. 異なる時間 Cs⁺ を吸着させた Ca 型イライトからの Cs⁺ の脱離割合の時間変化と、3 つのサイトを仮定したモデルのフィッティング曲線。1d, 2w, 4w, 8w はそれぞれ吸着時間 1 日、2 週、4 週、8 週の試料の結果。

着量が減るのに対し、吸着時間が2週間まではサイトAの、それ以降はサイトBの吸着量が増えた。

4. 4. 顕微赤外分光測定による層間水和状態の評価

図6, 7に、それぞれ、1 mM NaCl, 1 mM CsCl 溶液に浸漬させたバーミキュライト試料の顕微赤外分光測定の結果を示す。両試料とも、1650 cm⁻¹ 近傍の層間水由来のピークが確認され(図6(b), 7(b)), 特に、その強度が(図6(c), 7(c)), 試料の端部で大きくなっている、つまり、試料端部が部分的に水和され、フレドエッジ状のサイトが形成されていることが分かる。一方、図6, 7の比較から、この1650 cm⁻¹ 近傍のピーク強度が、CsCl 溶液浸漬試料で小さくなっており、Cs⁺の吸着によって、試料端付近の層間から脱水が起こったことが示された。

4. 5. 脱離メカニズムの考察

K⁺でイオン置換したイライトとバーミキュライトは、ともに層間がK⁺で飽和することで閉じているため、図8(a)のように、Cs⁺は層間端部の液相に近い部分や、外表面のCs⁺の選択性が高いサイトに吸着する。これらのCs⁺はすぐにK⁺と交換されるため、層間のCs⁺は層間の奥へ拡散していくことなく、吸着時間にか

かわらず脱離開始初期に多くのCsが脱離した。

Ca²⁺でイオン置換するとイライトの風化した層間端部はCa²⁺の吸着によって開く。Ca型イライトに対してCs⁺はこの開いた層間端部に吸着する。Cs⁺の吸着時間を1日から伸ばすことでその脱離量が減少したことから、開いた層間端部に吸着したCs⁺は脱水和し(図7)、それに伴い開いた層が時間をかけて閉じていくことや、Cs⁺が層間奥へと拡散していくことによってCs⁺が脱離しにくい状態になっていくことが考えられる(図8(b))。このCs⁺はCa²⁺とは交換しないが、液相に存在するわずかなK⁺との交換によってゆっくりと脱離される。しかし、吸着時間を2週間以上伸ばしても脱離が変化しなかったことから、2週間までに層間は完全に閉じること、また、Cs⁺の拡散はCs吸着前に開いていた部分と閉じた部分との間のくさび形の部分(図8(b)の点線部分)に限定されることがわかる。過去の研究との比較から、イライトは高濃度のCa²⁺に長時間接触することでこのくさび形の部分が

増え、Csの脱離量が減少すると考えられる⁵⁾。バーミキュライトはCa²⁺によるイオン置換でバーミキュライトの層全体や雲母の層の端部が開く。Cs⁺は特にバーミキュライトの層に吸着し層間を収縮させるが、吸着時間にかかわらずCs⁺がすぐに脱離したことから、Cs⁺はバーミキュライトの層間の奥には移行せず、

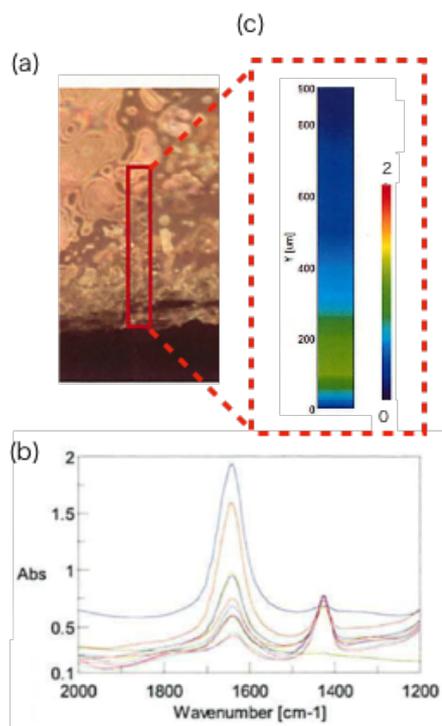


図6. 1 mM NaCl 溶液に浸漬させたバーミキュライト試料の顕微赤外分光測定の結果。(a) 反射光による測定部画像、(b) 赤外吸収スペクトル、(c) 1520 から 1715 cm⁻¹ の領域のピーク積分値の強度マップ。

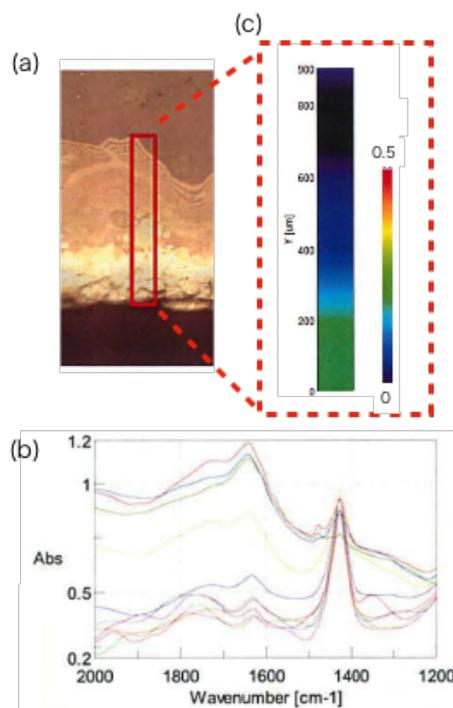


図7. 1 mM CsCl 溶液に浸漬させたバーミキュライト試料の顕微赤外分光測定の結果。(a) 反射光による測定部画像、(b) 赤外吸収スペクトル、(c) 1520 から 1715 cm⁻¹ の領域のピーク積分値の強度マップ。

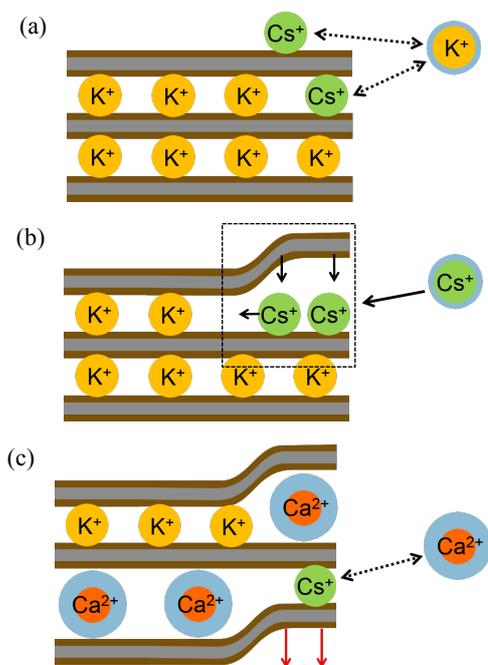


図6. (a) K型のイライト，パーミキュライトの層間端部や外表面に吸着した Cs^+ の液相中の K^+ との交換による脱離，(b) Ca型イライトの端部の開いた層間と閉じた層間の間のくさび形の部分（点線の枠内）への Cs^+ 吸着と時間の経過による安定化，(c) Ca型パーミキュライトの Ca^{2+} で飽和した層間に吸着した Cs^+ の Ca^{2+} による脱離。

閉じた層間が Ca^{2+} によって開くことで Cs^+ が脱離されると考えられる（図8(c)）。Ca型のイライトとパーミキュライトでの Cs^+ 脱離メカニズムの違いは，両者の層電荷，結晶構造，層間に飽和するイオンの種類の違いに起因すると考えられる。また，パーミキュライトの混合層中の雲母の層が Cs^+ の層間への強い吸着を阻害した可能性がある。

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1件）

Murota, K., Saito, T., and Tanaka, S., “Desorption kinetics of cesium from Fukushima soils”, *J. Environ. Radioact.* **153**, 134-140 (2016).

〔学会発表〕（計3件）

室田健人, 斉藤拓巳, 田野井慶太郎, 寺井隆幸, 「雲母系粘土鉱物に対する収着状態の異なるセシウムの脱離速度の評価」, 2015年度地球化学会年会, 横浜国立大学, 2015.9.

室田健人, 斉藤拓巳, 田野井慶太郎, 寺井隆幸, 「雲母系鉱物からのセシウムの長期脱離挙動に対するイオン影響」, 日本原子力学会2016年春の年会, 東北大学, 2016.3.

Saito, T., Murota, K., “Long-term desorption of radioactive cesium from soils and minerals”, Migration 2017, Barcelona, Spain, 2017.9.

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斉藤拓巳（東京大学・大学院工学系研究科・准教授）

研究者番号：90436543

(2) 研究分担者

田野井慶太郎（東京大学・大学院農学生命科学研究科・准教授）

研究者番号：90361576

(3) 連携研究者

大貫敏彦（日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・上級研究主席（平成27年当時））

研究者番号：20354904

中尾 淳（京都府立大学・生命環境科学研究科・助教）

研究者番号：80624064

(4) 研究協力者

室田健人（東京大学・大学院工学系研究科・修士課程学生（平成27年当時））

引用文献

1. IAEA, *Environmental Consequences of the Chernobyl Accident and their Remediation: Twenty Years of Experience*, Vienna, 2006.
2. Cremers, A., et al., *Nature* **1988**, *335*, 247-249.
3. 室田健人, 東京大学修士論文, 2014.
4. Zachara, J. M., et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 193-211.
5. Kogure, T., et al., *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 380-382.
6. Fan, Q. H., et al., *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *135*, 49-65.
7. The Clay Minerals Society, at <<http://www.clays.org/SOURCE/CLAYS/SCdata.html>>