

平成 30 年 8 月 1 日現在

機関番号：24302

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2017

課題番号：16KK0174

研究課題名（和文）酸化還元電位の反復振動に伴う黒雲母からのセシウム再放出挙動の解析（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Cesium desorption from biotite under redox oscillations (Fostering Joint International Research)

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） 5,500,000円

渡航期間： 11ヶ月

研究成果の概要（和文）：黒雲母に固定されたセシウムイオンの酸化還元反応に伴う再放出機構を明らかにすることを目的として、好氣的、嫌氣的条件での風化黒雲母からのセシウム脱着挙動を分析した。その結果、好氣的条件での風化により、黒雲母中の二価鉄の酸化と層構造の乱れが検出されたものの、層間からのセシウム脱着はほとんど示されなかった。一方で、還元が進むにつれてセシウムイオンの再放出量が増加した。この結果から、水田における還元反応の進行はセシウムイオンの再溶出リスクを上昇させ得ると結論された。

研究成果の概要（英文）：Cesium desorption behavior was investigated for Cs-fixing weathered biotite under oxic or anoxic conditions. Although changes in Fe status from ferrous to ferric and increase in the structural distortion of Cs-fixing biotite were confirmed through weathering under oxic condition, cesium desorption was not occurred. In contrast, cesium desorption from the biotite was progressed under anoxic condition, suggesting that soil-to-plant transfer risk of  $^{137}\text{Cs}$  may increase under anoxic conditions as in paddy field.

研究分野：土壌化学

キーワード：嫌気性チャンバー Cs固定黒雲母 XRD フェロジン法

## 1. 研究開始当初の背景

福島第一原発事故により放射性セシウムで汚染された農地の中で、放射性セシウムが作物に移動しやすい、すなわち汚染リスクが高い土壌が分布する地域を予測することが、出荷制限レベルの作物汚染を防ぎながら農業を長期継続させるためには不可欠である。土壌中での放射性セシウムの動きやすさは、セシウムイオンに対して最も高い吸着選択性を持つ、雲母系鉱物の含有量に大きく規定される。しかしその一方で、雲母系鉱物の種類や構造的な特徴の違いなどの質的要素が放射性セシウムの動態に及ぼす影響については、詳しく調べられてこなかった。

福島県阿武隈高地を中心に広く分布する花崗岩地帯の土壌に多く含まれる雲母系鉱物は黒雲母である。この地域一帯を広く汚染した放射性セシウムの大部分は、黒雲母に吸着していることが先行研究により明らかになってきた。これを受け、黒雲母の人工添加による放射性セシウム吸収抑制対策も検討され始めている。ところが、黒雲母が属する三八型(2:1型構造の中心を占めるシートの主成分が $\text{Fe}^{2+}$ などの2価の金属イオンである雲母)のタイプは、白雲母やイライトなどの二八型(2:1型構造の中心を占めるシートの主成分が $\text{Al}^{3+}$ などの3価の金属イオンである雲母)と比べると固定力が小さく、構造が壊れやすい特徴を持つ。特に水田などの酸化還元が繰り返される環境では、構造中の鉄(Fe)の溶出と水酸化鉄や酸化鉄の沈殿生成が進むため、長期的には風化に伴う放射性セシウムの再放出の危険性が考えられるが、酸化還元反応での放射性セシウムの長期挙動は不明であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、黒雲母に一旦強く吸着されたセシウムイオンの再放出挙動に及ぼす酸化および還元反応の影響を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料調整

まず、黒雲母結晶(インド産、(株)ニチカ)をボールミルにて粉碎し、篩別法により50~200 $\mu\text{m}$ サイズの粉末試料とした。この黒雲母粉末に対し、テトラフェニルホウ酸抽出法を用いて約40%の層間カリウムを抽出した後に、塩化セシウム溶液を用いた飽和洗浄と110 $^{\circ}\text{C}$ 加熱を行い、セシウムの層間固定を促した後に、酢酸アンモニウムを用いた繰り返し洗浄を行い固定態以外のセシウムイオンを取り除いた。さらに、透析と凍結乾燥処理により余剰塩と水分を取り除くことで、「Cs固定黒雲母」を調整した。

### (2) 酸化条件での黒雲母の風化に伴うセシウムイオンの脱着挙動

上記の条件で調整したCs固定黒雲母を供試試料とし、20 $\mu\text{m}$ 径のナイロンメッシュで

作製した酸化的な環境での風化に伴うCs再放出挙動を調べるために、気温・降水量条件の異なる世界各地の土壌(日本3地点、アメリカ東海岸3地点、アメリカ西海岸4地点、マレーシア5地点)に3連で埋設し、1年後に回収した。

埋設前後でのCs固定黒雲母の元素組成の変化を調べるために、 $\text{HF-HClO}_4$ 湿式分解法により得た溶解液中の元素濃度について、ICP-MSおよび原子吸光を用いて調べた。黒雲母の層構造の規則性について、内部標準としてアルミナを加えた粉末X線回折法(XRD)により調べた。また、黒雲母に含まれる鉄の化学形態について、湿式分解-比色法(フェナントロリン法)および放射光分析法(X線吸収端微細構造; EXAFS)により調べた。なお、XRDとEXAFSについては、渡航先であるアリゾナ大学での共同研究者であるRobert Root氏の協力の下、スタンフォード大学SLAC国立加速器研究所にて実施した。

### (3) 還元条件での黒雲母の風化に伴うセシウムイオンの脱着挙動

還元的な環境でのセシウム再放出挙動を調べるために、Cs固定黒雲母15mgを水田土壌1.5gと混合した試料を調整し、スクロース水土液比1:10の条件で懸濁させた水田土壌を嫌気性チャンバー(COY社)内で1、4、7日間培養した。培養後の溶液は遠心分離・フィルターろ過を行い土壌から分離し、2価鉄イオン濃度をフェロジン法を用いて比色定量するとともに、セシウムイオン濃度をICP-MSを用いて定量した。機器分析までの各工程を嫌気性チャンバー内で行うことにより、実験工程での空気酸化を避けられるため、還元状態での土壌表面でのイオン挙動を正確に分析することが可能となる。

## 4. 研究成果

### (1) 酸化条件での黒雲母の風化に伴うセシウムイオンの脱着挙動

Cs固定黒雲母の構造中に含まれる3価鉄の割合は埋設前には約1%であり、ほぼ全ての鉄が2価鉄の形態であった。各地から回収された試料では、その割合が1~19%と幅広い値となり、特に熱帯の土壌に埋設したCs固定黒雲母では3価鉄の増加が顕著に示された。また、EXAFS解析の結果、3価鉄の増加した試料では $\text{Fe(II)-O}$ (2.10 $\text{\AA}$ )から $\text{Fe(III)-O}$ (1.95 $\text{\AA}$ )への遷移が顕著に示されたことから、生成した3価鉄の多くが層構造外に放出されたのではなく、構造内部に留まった状態で価数変化を起こしていることが示唆された。

この3価鉄の存在割合( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ (%))の増加する傾向に対して、雲母構造の001面の規則性を表す層間距離1.0nmの回折ピーク強度と内部標準アルミナのピーク強度との比は減少傾向を示した(図1)。このことから、酸化的な土壌条件では、黒雲母構造中の2価鉄が3価鉄に変化するにつれて、層構造

の規則性が低下することが分かった。同じ温帯の中でも日本（主に福島）の土壤に埋設したCs固定黒雲母では、3価鉄の存在割合の増加も層構造の規則性低下もほとんど示されなかったことから、日本の土壤環境では雲母の風化が進みにくいことが示された。

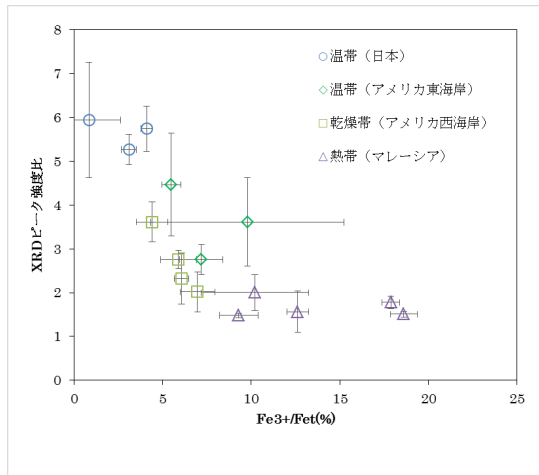


図1 XRDピーク強度比と3価鉄の存在割合との関係

層間に固定されたイオンのうち、元々存在していたカリウムイオン量（チタンとの存在比）は3価鉄の割合が増加するにつれて、減少傾向を示した（図2）。また、3価鉄が全て雲母の八面体構造に留まっていると仮定した場合、2価から3価への鉄の価数変化に伴う層構造中の正荷電増加量は、大部分の試料で層間からのカリウムイオンの放出に伴う負電荷の減少を上回っていたため、酸化的环境中での黒雲母の風化は、1）層構造中の正電荷の増加（ $Fe^{2+}$  →  $Fe^{3+}$ ）、2）電気的中性を維持するためのカリウムイオン放出、という2段階プロセスである可能性を提示できると考えられた。

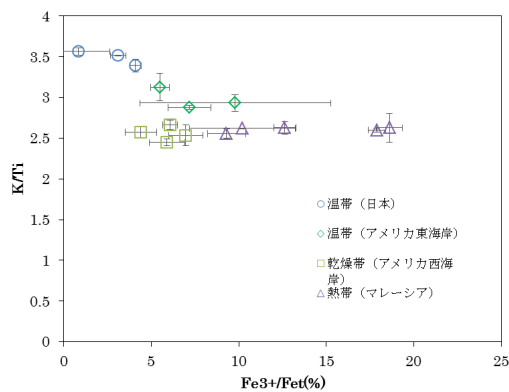


図2 Cs固定黒雲母中に含まれるカリウムイオン量（チタンとの存在比）と3価鉄の存在割合との関係

層間に固定されたイオンのうち、セシウムイオンについては、3価鉄の割合が増加と明瞭な関係を示さず、最も風化が進行している熱帯の試料においても大部分が層間に保持

されたままであった（図3）。

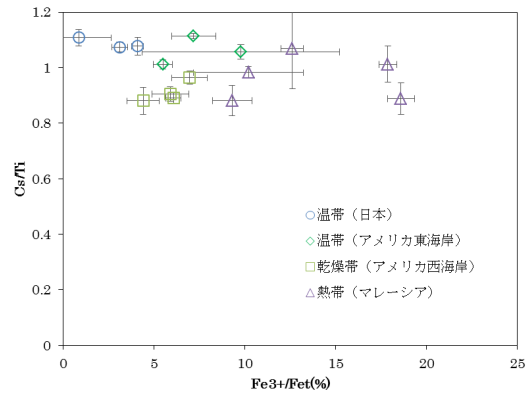


図3 Cs固定黒雲母中に含まれるセシウムイオン量（チタンとの存在比）と3価鉄の存在割合との関係

これは、カリウムイオンとは対照的な結果であり、一旦層間に固定されたセシウムイオンは、酸化的环境中での風化反応ではほとんど層間から放出されないことが確認できた。

### （2）還元条件での黒雲母の風化に伴うセシウムイオンの脱着挙動

嫌気性チャンバー内での培養日数の増加とともに、溶液中の2価鉄イオン濃度が上昇したことから、土壤中での還元反応の進行が確認された。この変化と対応して、Cs固定黒雲母を添加した試験では、溶液中のセシウムイオン濃度が直線的に増加したことから、還元反応の進行とともに黒雲母からのセシウムイオンの再放出が促進されることが明らかになった（図4）。再放出を促進した要因は主にアンモニウムイオン濃度の増加であり、還元に伴う硝酸イオンから生成したアンモニウムイオンと、黒雲母構造中に固定されたセシウムイオンとのイオン交換が起きたと考えられる。

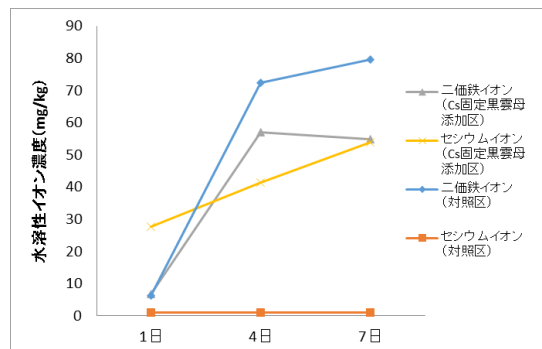


図4 土壤の嫌気培養過程でのセシウムイオンの再放出挙動

なおこの結果は、化学試薬（過酸化水素-ジチオナイト）を用いて還元反応を促進させた予備検討の場合とは大きく異なり、後者では還元が進むほど交換性セシウムイオン量

が減少しており、その減少率と層構造中の 2 価鉄イオン量との間に負の相関関係が示された。

両者の違いを規定している要因の解明が今後の検討課題として残った。

### (3) まとめ

本研究では、酸化および還元反応の進行に伴う黒雲母からのセシウムイオンの再放出挙動について調べ、酸化条件では八面体構造中の 2 価鉄イオンの酸化による負電荷量の減少がセシウムイオンの再放出を促進させ、還元条件ではアンモニウムイオンの増加によるイオン交換反応がセシウムイオンの再放出を促進させることが示された。ただし、一旦強い酸化状態に置かれた黒雲母を再び還元状態に置いた時のセシウムイオンの挙動については十分な検討が出来なかったため、この点をさらに調べることで、酸化還元反応とセシウムイオンの挙動との関係についての包括的な理解を目指したい。この目的を達成するために、酸化還元システムの精緻化についてはジョージア大学のアーロン・トンプソン博士との共同研究で進め、酸化還元処理後の黒雲母構造の非破壊分析についてはアリゾナ大学のジョン・チョローバー博士およびロバート・ルート博士との共同研究にて進めていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Tashiro, Y., Nakao, A., Wagai, R., Yanai, J., Kosaki, T. 2018. Inhibition of radiocesium adsorption on 2:1 clay minerals under acidic soil environment: effect of organic matter vs. hydroxy aluminum polymer. *Geoderma*, 319, 52-60. (査読有り)

Ogasawara, S., Nakao, A., Yanai, J. 2017. A stepwise change of frayed edge site content in biotite in response to the gradual release of potassium from the interlayers. *Soil Science and Plant Nutrition*, 63, 529-535. (査読有り)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中尾 淳 (NAKAO, Atsushi)

京都府立大学大学院・生命環境科学研究科・准教授

研究者番号：80624064

### (2) 研究協力者

[主たる渡航先の主たる海外共同研究者]

ジョン チョローバー (Jon Chorover)

アリゾナ大学・土水環境研究科・教授

[その他の研究協力者]

ロバート ルート (Robert Root)

アリゾナ大学・土水環境研究科・研究教授

アーロン・トンプソン (Aaron Thompson)

ジョージア大学・農業環境科学研究科・教授