

令和 2 年 9 月 9 日現在

機関番号：11601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00545

研究課題名(和文)放射性セシウムの存在形態の解明～FDNPP近郊から採取された微粒子の場合～

研究課題名(英文) Study of the existence form of radioactive cesium -In the case of fine particles collected from the suburbs of FDNPP-

研究代表者

高瀬 つぎ子 (Takase, Tsugiko)

福島大学・共生システム理工学類・特任准教授

研究者番号：10466641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、集束イオンビーム加工機と走査型透過電子顕微鏡(EDXつき)から成る局所構造解析システムを用いて、福島原発周辺の地表から採取された放射性Csを含む微粒子の微視的構造解析を行い、放射性Csを含む風化黒雲母粒子がbiotite-likeとVermiculite-likeな構造が混在したheterogeneousな構造をとることを明らかにした。

また、粒子の構造的な特徴をモデル化し、計算化学に基づくシミュレーションなどを行うことによって、風化黒雲母粒子中のK-ion siteに放射性Csが吸着することにより、粒子中でのCsの安定化が起こることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、福島第一原子力発電所近郊で採取した放射性Csを含む土壌粒子の微視的な構造解析を行い、構造解析データに基づく量子化学シミュレーションと融合することにより、土壌粒子の「biotite-likeとVermiculite-likeな構造が混在したheterogeneousな構造」が放射性Csの吸着に大きな影響を及ぼすことを明らかにし、福島原発事故によって大気中に放出された放射性Csの吸着過程に関する新たな知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we targeted on the fine particles containing radioactive Cs collected from the surface of the FDNPP area. The local area in the particles were analyzed using a local structure analysis system consisting of Focused Ion Beam machine (FIB) and Scanning transmission Electron microscope (STEM: Energy dispersive X-ray analyzer was built in STEM). It was clarified that weathered biotite particles containing radioactive Cs are heterogeneous structures in which biotite-like and vermiculite-like structures are mixed. In addition, by modeling the structural characteristics of particles and performing simulations based on computational chemistry, It was suggested radioactive Cs ion is adsorbed to K-ion site in weathered biotite particles, which stabilizes Cs ion in the particles.

研究分野：構造化学

キーワード：放射性セシウム 構造解析 計算化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所(以下FDNPPと略す)の原子炉内部に存在していた放射性セシウム(以下放射性Csと略す)は、事故直後の圧力弁の開放や水蒸気爆発などのプロセスを通して、水溶性や不溶性の微粒子として大気中に放出された。放出された放射性Csを含む微粒子(水溶性、および不溶性)は、降雨などによって地表に沈着し、発電所の周辺地域に放射能による環境汚染をもたらした。放射性Csを含む微粒子の物理化学的な存在形態を明らかにすることは、放射性Csの土壌から植物への移行などの環境動態のみならず、放射性Csを含む微粒子の発生源(原子炉内部の状態)を研究する上で重要な課題である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、実際に汚染地域で採取された放射性Csを含む微粒子を対象に、局所構造解析と吸着状態の量子化学シミュレーションによる解析を融合することにより、環境中に実在する微粒子中の放射性Csの存在形態を明らかにし、福島原発事故における、放射性Csの放出機構に新しい知見を加えることにある。

### 3. 研究の方法

本研究では、FDNPP周辺地域の地表から採取された放射性Csを含む微粒子を対象として、集束イオンビーム加工機(FIB)と走査型透過電子顕微鏡(STEM:エネルギー分散型X線分析装置(EDX)付)を組み合わせた微視的構造解析システムを用いて、粒子の構造的特徴を明らかにした後、この粒子の構造的な特徴をモデル化し、計算化学に基づくシミュレーションなどを行うことによって、粒子中での放射性Csの存在形態を明らかにした。

### 4. 研究成果

FDNPP周辺の地表から採取した放射性Csを含む微粒子を対象に、『放射性Csを含む微粒子の構造的な特徴とCs吸着サイトとの関係』に注目して研究を行った。以下に研究成果を示す

#### 4.1 放射性Csを含む土壌粒子の構造

福島県内で採取された土壌(阿武隈山地北部:浪江町津島地区,2011年4月に採取)から、イメージングプレートによるオートラジオグラフィを用いて放射性物質を含む風化黒雲母粒子を単離し、単離した黒雲母粒子の $\gamma$ 線スペクトルを測定し(それぞれの結晶で個別に測定)、結晶中に放射性Csが存在することを確認した。その後、単離した風化黒雲母粒子のマクロな結晶構造を粉末X線回折装置(XRD:X線源:Cu-K $\alpha$ 線)および単結晶X線回折装置(1個の結晶粒子によるX線回折&結晶構造解析,X線源:Mo-K $\alpha$ 線)を用いて測定し、風化前の黒雲母結晶(標準品)の構造との比較を行った。また、風化黒雲母粒子の組成は、蛍光X線分析装置(XRF)を用いて分析した。

##### 4.1.1 土壌粒子(風化黒雲母粒子)のマクロな構造

Fig.1~2に、XRDを用いて測定した回折パターン(Fig.1)と単結晶X線回折を用いて測定した回折点(Fig.2)を示す。標準品のXRDのパターンでは、 $2\theta=8.9, 26.8, 34.2^\circ$ にシャープなピークが現れ、Biotiteの(001), (003), (-131)回折線と一致していることが確認できた。これに対して、風化黒雲母の場合には、 $2\theta=6.0, 8.9, 12.3^\circ$ にブロードなピークが現れていることから、Vermiculite(層間距離 $d=1.4\text{nm}$ ), Biotite( $d=1.1\text{nm}$ ), Kaolinite( $d=0.74\text{nm}$ )が混在する heterogeneous な構造をとっていることが示唆された<sup>1)2)</sup>。

風化黒雲母粒子の単結晶X線回折パターンでは、面内方向の場合には、標準品結晶と同様に回折点間に相関関係が現れているのに対し、層間方向の場合には、diffuseな回折点しか現れなかった。これらの事実から、風化黒雲母粒子の内部では、面内の構造は保たれているものの

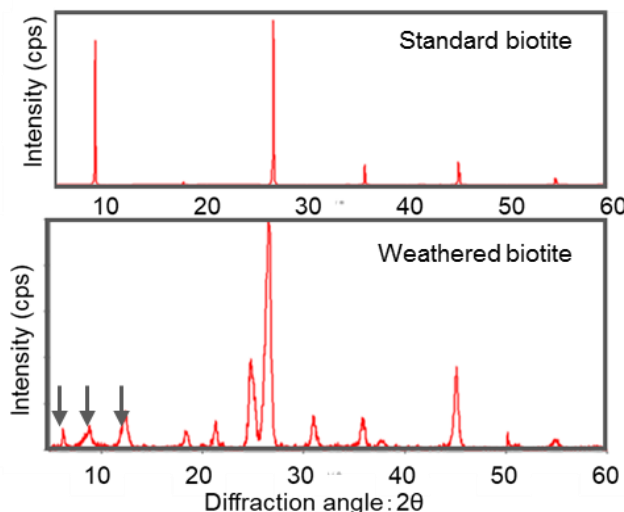


Fig.1 Powder X-ray Diffraction patterns of biotite

Table1 XRF analysis of biotite

Elements	Atomic %		
	Soil	Standard biotite	Weathered biotite
Si	47.5	35.0	37.3
Al	26.4	12.4	26.6
Ti	1.1	1.8	2.3
Fe	12.5	19.6	22.4
Mn	0.3	0.9	0.3
Mg	1.8	15.6	4.3
Ca	4.4	0.1	1.2
Na	0.9	1.0	—
K	4.0	13.7	5.2
P	1.2	—	0.6

層間構造が非常に不安定な *heterogeneous* な構造 (*Biotite-like* な構造と層間距離の広がった *Vermiculite-like* 構造が混在している状態)をとっていることが示唆された. 単結晶 X 線回折パターンを用いて, 標準品結晶と風化黒雲母の格子定数を計算したところ (table 1), 標準品の場合には *biotite* の格子定数と一致しているのに対し, 風化黒雲母粒子の場合には, 基本的には *Vermiculite* と同様に層間距離の大きい構造をとり得ることが明らかになった.

また, XRF を用いて, 風化黒雲母粒の化学組成分析を行ったところ (Table 2), 標準品と比較してカリウム (K), マグネシウム (Mg) が減少し, アルミニウム (Al) が増加していることが確認できた. この事実は, 『標準品の黒雲母結晶中で, ケイ酸塩のシートの層間に存在していた K+イオンが風化の進行にともなって層間から溶出したことにより, 風化後の黒雲母ではシート層間の相互作用が減少し層間距離が拡大した』というモデルが示唆された.

#### 4.1.2 土壌粒子 (風化黒雲母粒子) の局所構造

風化黒雲母粒子内部の局所構造を明らかにするために, STEM (EDX つき) を用いて微小領域 (10 μm 角の薄片) の観察を行った. STEM 観察用の薄片は, FIB を用いて, 試料に対する加工ダメージが発生しないようなマイルドな加工条件で作製した. Fig. 3~4 に風化黒雲母試料の STEM 像および EDX の分析結果を示す.

標準品結晶と風化黒雲母粒子の STEM 像の比較を Fig. 2 に示す. 標準品結晶の場合, 観察領域全体にわたって均一構造が見られ, 高分解能観察 (観察倍率: 1800k) では, *biotite* の層間距離に対応する層状構造 (層間距離: 1.0 nm 程度) が均一に存在していた. 一方, 風化黒雲母粒子の場合には, 標準倍率 (観察倍率: 500k) においても, コントラストの異なる縞状の構造が存在しており, 高分解能観察では, コントラストの異なる 2 つの領域で, 層間距離の違いが観察された (Dark area の層間距離: 1.0 nm, Light area の層間距離: 1.4 nm). また, これら 2 つの領域の EDX 分析を行ったところ (Fig. 4), Light area の化学組成は, Dark area と比較して K, Mg, Fe が顕著に減少しており, XRF で分析したマクロな領域の風化黒雲母の化学組成と同じ傾向を示した (低倍率 (観察倍率: 40k) の EDX 分析から, 層状構造が崩れた部分に Fe の凝集領域が存在していることが確認されており, 風化黒雲母粒子の場合, 層状構造部分から溶出した Fe イオンは, 粒子外に溶出せずに粒子内に局在化して凝集していると考えられる).

これらの観察結果から, 風化黒雲母の場合, 粒子内部に *biotite-like* な構造と K<sup>+</sup>イオンが明らかに減少し層間距離が拡大した *vermiculite-like* な構造が混在した *heterogeneous* な構造が存在することが明らかになった. この結果は Frayed-Edge-Site モデルと一致しており<sup>3)4)</sup>,

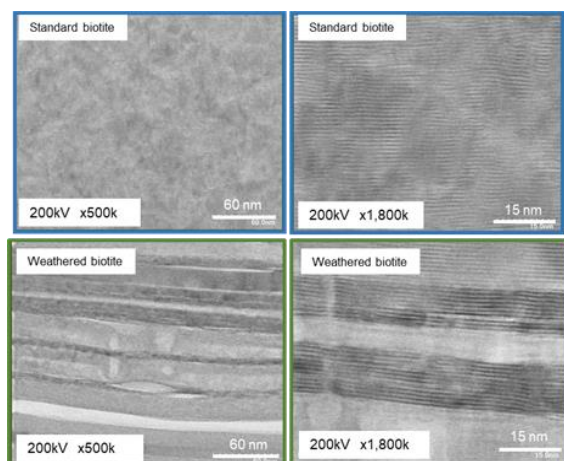


Fig.3 STEM images of biotite

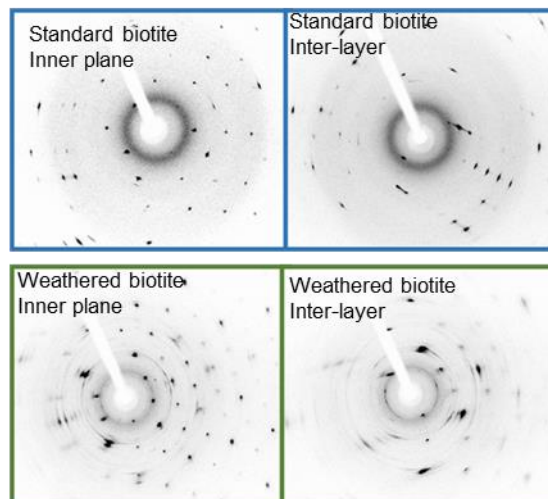


Fig.2 Single crystal X-ray Diffraction patterns standard biotite and weathered biotite

Table2 Lattice parameter of biotite

	Measurement		Reference	
	Standard biotite	Weathered biotite	Biotite	Vermiculite
a (nm)	0.535	0.531	0.532	0.533
b (nm)	0.926	0.920	0.921	0.918
c (nm)	1.022	2.875	1.011	2.885
∠α	90	90	90	90
∠β	100.1	97.1	100.1	93.3
∠γ	90	90	90	90
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/m(#12)	C2/c(#15)	C2/m(#12)	C2/c(#15)

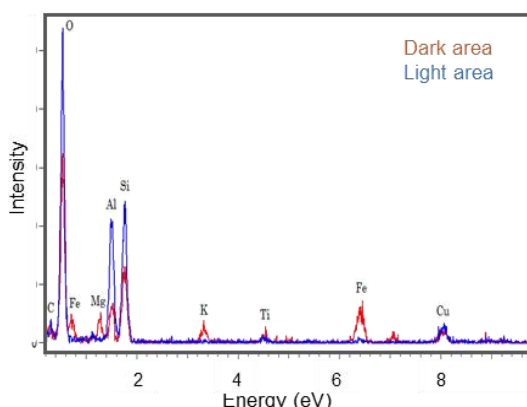


Fig.4 EDX spectrum of weathered biotite



『風化の過程でケイ酸塩シートの層間に存在した K<sup>+</sup>イオンが脱離し (Frayed-Edge-Site の形成) , 雨水などに含まれる放射性 Cs<sup>+</sup>イオンが Frayed-Edge-Site に吸着することにより, 結晶構造が安定化し土壌中での放射性 Cs の固定化が起こる』というモデルが示唆された。

#### 4.2 土壌粒子に対する放射性 Cs の吸着モデル

前述の放射性 Cs の吸着モデルに基づいて, 放射性 Cs の吸着サイトの安定性を密度汎関数法 (DFT 法) に基づいた量子化学シミュレーションを用いて推定した<sup>5)</sup> (Fig. 5-6)。

2:1型層状ケイ酸塩鉱物である biotite (2枚の【SiO<sub>4</sub>の四面体シート】で【AlO<sub>6</sub>の8面体シート】をサンドイッチした層状構造を形成している: Fig. 5a) では, 層間に存在する K イオンとの静電相互作用によって, 層状構造の安定化が起きることが知られている。本研究では, 風化黒雲母への放射性 Cs の吸着過程をモデル化するために, 『層間に存在する K イオンが, 水を介して Cs イオンに置換される』という仮説を立て, それぞれの系の自由エネルギーの変化を DFT シミュレーションによって推定し, 放射性 Cs 吸着サイトの安定性を評価した。

今回は, Gaussian-16 による DFT シミュレーションの計算速度を考慮して, 『2枚の【SiO<sub>4</sub>の四面体シート層】の間の K(Cs)イオンが存在する』という単純化したモデルで計算を行った (Fig. 5b)。単純化した SiO<sub>4</sub>の四面体シートを初期構造として, DFT 計算を用いて最適構造を決定した。DFT 計算の手法としては B2LYP, 基底関数としては, SDD (K および Cs), 6-31G (Si および O) を用い, 水を介しての吸着過程を仮定し水による溶媒効果 (CPCM 法) を考慮した。

シミュレーションによって推定された【系の安定化エネルギー】(【SiO<sub>4</sub>の四面体シート】が無限に離れた場合の系の自由エネルギーを基準として, それぞれの層間距離での系の自由エネルギーの変化を表した値) と層間距離の関係を Fig. 6 に示す。【系の安定化エネルギー】が最大になる層間距離は, 層間に存在するイオンの種類によらず 0.37nm 程度であり, 実測の層間距離 (0.34nm) と同程度の値が得られた。一方, 層間に Cs イオンが存在する場合の安定化エネルギーは, 水分子が存在する場合と比較して安定化エネルギーが増大しており, 「層間に存在した K イオンが風化によって欠落した系では, 雨水などに含まれる放射性 Cs が層間に入り込むことにより系が安定化し, Cs イオンの固定化がおこる」という放射性 Cs の吸着機構が支持された。

本研究では, FDNPP 近郊で採取した土壌粒子の STEM などによる局所構造の観察・解析と構造解析データに基づく量子化学シミュレーションを融合させることにより, FDNPP の事故によって大気中に放出された放射性 Cs の吸着過程に関する知見を得ることができた。

#### 参考文献

- 1) 小暮敏博, 向井広樹, 壺聡子, *地球化学* **49**, 195-201 (2015)
- 2) T. Kogure, H. Mukai, and R. Kikuchi, *Agricultural Implications of the Fukushima Nuclear Accident (III)* Chapter 9, Springer Open (2019)
- 3) 中尾 淳 和田信一郎 et. al., *日本土壌肥科学雑誌*, **87**, 70-74 (2016)
- 4) 山口 紀子, *土壌の物理性*, **126**, 16-21 (2014)
- 5) Takase Tsugiko, Abe Ryosuke and Oyama Dai, *Molbank*, M950 (2017)

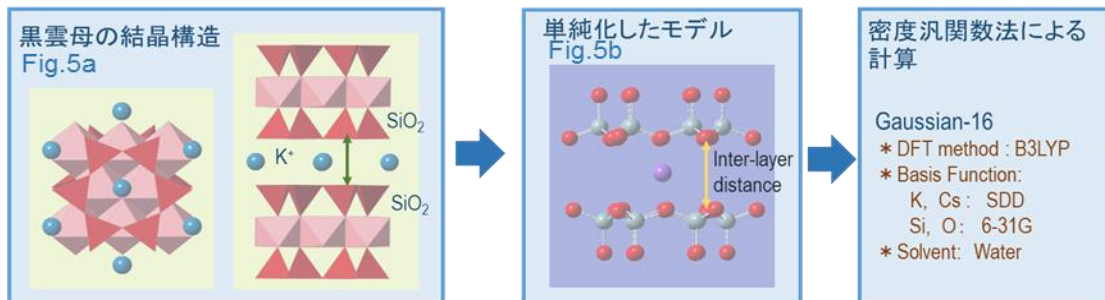


Fig.5 Quantum chemical simulation model of weathered biotite

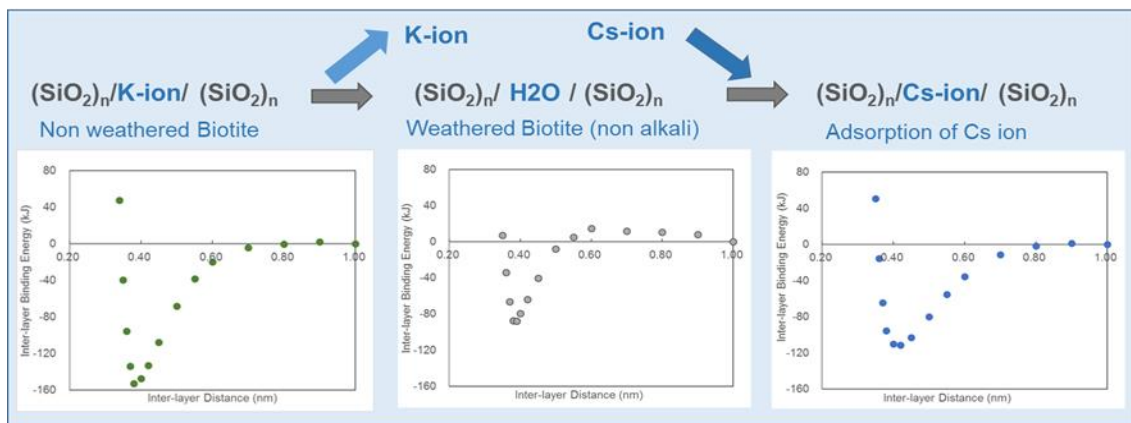


Fig.6 Inter-layer distance of stabilization energy influence of adsorption

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Akatsuka Komi, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko, Oyama Dai	4. 巻 25
2. 論文標題 Coordination Chemistry of Ru(II) Complexes of an Asymmetric Bipyridine Analogue: Synergistic Effects of Supporting Ligand and Coordination Geometry on Reactivities	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 27 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25010027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Oyama Dai, Kainuma Shuya, Akatsuka Komi, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko	4. 巻 900
2. 論文標題 Solvent mediated complete trans-to-cis isomerization of [Ru(polypyridine)(CO)2Cl2] complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 120883 ~ 120883
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.120883	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shunsuke Nakamura, Tsugiko Takase, and Dai Oyama	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis of 2,6-di(1,8-naphthyridin-2-yl)pyridines functionalized at the 4-position: Building blocks for suitable metal complex-based dyes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SYNTHETIC COMMUNICATIONS	6. 最初と最後の頁 1396-1405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Kosei Wadayama, Tsugiko Takase, Dai Oyama	4. 巻 4
2. 論文標題 fac-Bromido/chlorido(0.50/0.50)[3-carbamoyl-1-(1,10-phenanthroline-2-ylmethyl)pyridinium-k2N,N']tricarboxylmanganese(I) 0.46-bromide 0.51-chloride methanol monosolvate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x181792
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsugiko Takase, Ryosuke Abe, Dai Oyama,	4. 巻 E74
2. 論文標題 Crystal structure of a dinuclear ruthenium(II) complex with a bent CO2 bridge	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica	6. 最初と最後の頁 1097
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Abe Ryosuke, Takase Tsugiko, Oyama Dai	4. 巻 2
2. 論文標題 2-(Pyridin-2-yl)-1,8-naphthyridine	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x171221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2414314617012214	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 Takase Tsugiko, Abe Ryosuke, Oyama Dai	4. 巻 2017
2. 論文標題 (OC-6-35-A)-Aquadicarbonylchlorido[2-(2-pyridyl)-1,8-naphthyridine- ;2N1,N2]ruthenium(II) hexafluoridophosphate 2,2'-Bipyridine	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molbank	6. 最初と最後の頁 M950 ~ M950
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/M950	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 Abe Ryosuke, Takase Tsugiko, Oyama Dai	4. 巻 2
2. 論文標題 2-(Pyridin-2-yl)pyridinium trifluoromethanesulfonate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x170689
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2414314617006897	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 Takase Tsugiko, Takahashi Kasumi, Oyama Dai	4. 巻 2
2. 論文標題 cis,trans-Dicarbonyldichlorido(1,10-phenanthroline-5,6-dione- 2N,N )ruthenium(II)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x170288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2414314617002887	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 Oyama Dai, Yamanaka Takashi, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko	4. 巻 830
2. 論文標題 Ruthenium complexes bearing a tridentate polypyridyl ligand with non-coordinating donor atoms: Construction of a specific coordination environment involving noncovalent interactions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 167 ~ 174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2016.12.001	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 Nakamura Kazumasa, Okuyama Kyoko, Takase Tsugiko	4. 巻 425
2. 論文標題 Magnetic properties of magnetic glass-like carbon prepared from furan resin alloyed with magnetic fluid	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 43 ~ 47
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2016.10.114	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 Oyama Dai, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko	4. 巻 375
2. 論文標題 Coordination chemistry of mononuclear ruthenium complexes bearing versatile 1,8-naphthyridine units: Utilization of specific reaction sites constructed by the secondary coordination sphere	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 424 ~ 433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2017.11.024	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 Konoplev A., Golosov V., Wakiyama Y., Takase T., Yoschenko V., Yoshihara T., Parenjuk O., Cresswell A., Ivanov M., Carradine M., Nanba K., Onda Y.	4. 巻 186
2. 論文標題 Natural attenuation of Fukushima-derived radiocesium in soils due to its vertical and lateral migration	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Radioactivity	6. 最初と最後の頁 23 ~ 33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jenvrad.2017.06.019	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 Wakiyama Yoshifumi, Konoplev Alexei, Wada Toshihiro, Takase Tsugiko, Byrnes Ian, Carradine Matthew, Nanba Kenji	4. 巻 178-179
2. 論文標題 Behavior of <sup>137</sup> Cs in ponds in the vicinity of the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Radioactivity	6. 最初と最後の頁 367 ~ 376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jenvrad.2017.07.017	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4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 高瀬 つぎ子・貝沼 修弥・大山大
2. 発表標題 アゾピリジルルテニウム錯体の電子状態と磁気的性質
3. 学会等名 令和元年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村 駿介 高瀬 つぎ子 大山大 和久井 大輝 加藤 隆二
2. 発表標題 電子状態の最適化を志向した配位モード制御ルテニウム光増感剤：色素分子からチタニアへの電子注入効率の評価
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 高瀬つぎ子 中村駿介 大山大
2. 発表標題 Black Dyeの電荷移動遷移に対するカウンターイオンの影響
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高瀬つぎ子 阿部良祐 大山大
2. 発表標題 Mn(II)カルボニル錯体の光によるCO脱離：ポリピリジル基を含む錯体の場合
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----