

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760688

研究課題名(和文)粘土鉱物に吸着したセシウムイオンの構造解明と脱離法の探索

研究課題名(英文) Structural analyses of cesium ions adsorbed on clay minerals and attempts of the desorption

研究代表者

森本 和也 (MORIMOTO, KAZUYA)

独立行政法人産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・研究員

研究者番号：10565683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所事故の際に環境中に拡散した放射性物質によって汚染された大量の土壌の除染が大きな問題となっている。特に放射性セシウムは陽イオンとして土壌に含まれる粘土鉱物の層間に強く取り込まれることが指摘されており、土壌表層に長期にわたり留まる可能性が危惧されている。本研究課題では、土壌に含まれる粘土鉱物、特に我々のこれまでの研究から高い吸着特性を示したバーミキュライトに固定化されたセシウムイオンについて、その吸着形態を解析し、溶液化学的手法を駆使して脱離することを試みた。

研究成果の概要(英文)：Since the explosion accident at the Fukushima nuclear power plant, decontamination of a huge amount of soil polluted with radioactive cesium became the urgent issue. These Cs isotopes stay as ions in the soils near the ground surface for a long period, since they are strongly fixed in the interlayer spaces of clay minerals. Because vermiculite clay has an extremely high adsorption capacity for Cs ions compared to other minerals, it can play an important role in the environmental fate of radioactive cesium in the polluted area. In the present work, we have elucidated the state of Cs ions fixed in a vermiculite clay, and examined the possibility of desorption of Cs ions.

研究分野：粘土鉱物学

キーワード：イオン交換反応 セシウムイオン マグネシウムイオン 汚染土壌 粘土鉱物 除染

1. 研究開始当初の背景

2011年3月に発生した福島第一原子力発電所事故後の炉冷却のために生じる放射性物質汚染水の浄化、および事故の際に環境中に飛散した放射性物質によって汚染された土壌の改質が緊急の課題であった。原発事故発生以来、今までに行ってきた粘土鉱物による物質分離の研究経験を活かすべく、粘土鉱物を用いた海水中の放射性物質を除去に関する研究を行ってきた。

粘土鉱物が陽イオン交換性を示すことは広く知られている一方、直面していた事態のように高濃度のNaClを含む水溶液からCsイオンなどを効率よく除去するのに粘土鉱物が果たして有効かどうかという点は必ずしも明らかではなかった。そこで、粘土鉱物を用いて海水程度の高濃度NaClを含む水から汚染物質を捕集する方法を新たに考案した。この成果により、粘土鉱物による放射性物質の捕集に向けた研究の足掛かりを得ることができた。

次の課題として、既に福島第一原発より広範囲に飛散した¹³⁷Csが土壌表層の粘土成分に留まっている可能性が指摘されていることから、土壌粘土鉱物から¹³⁷Csを抽出する方を考案する必要があった。

2. 研究の目的

(1)パーミキュライトなどの粘土鉱物を取り上げ、Csイオンの吸着挙動と吸着構造について明らかにする。広い範囲のCsイオン濃度における吸着実験、それに並行して電子顕微鏡、X線構造解析などを行い、粘土鉱物中のCsイオンの存在状態を明らかにする。

(2)粘土鉱物に強く吸着したCsイオンの効率的な脱離方法を見出すために、それまで行ってきた鉱物に対する溶液化学的手法による研究を行う。特に各種陽イオン交換による除去を目指して、Csイオンに特異的に作用する条件を探索する。

(3)福島県内における調査地域の選定をし、調査実施の調整を行う。現地汚染土壌のサンプリングを行い、見出したCsイオンの溶出方法を試行する。

3. 研究の方法

(1)パーミキュライトに対するCsイオンの吸着性の評価と、吸着構造の解明を試みた。まず、パーミキュライトへのCsイオン吸着実験を行った。南アフリカ産パーミキュライト100mgに濃度の異なる硝酸セシウム水溶液10mLを添加し、室温で24時間振とうした。遠心分離後の上澄みをろ過し、ろ液に含まれるCsイオン濃度をICP-MS分析により測定した。Csイオンを吸着させた後、その原子構造を明らかにするため高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)による観察を試みた。

(2)パーミキュライトに吸着させたCsイオンの溶液化学的手法による脱離方法について検討した。Csイオンの脱離実験は、予め0.1-100 μmol/gのCsイオンを吸着したパーミキュライト100mgに対して各種陽イオン試薬溶液10mLを添加し、室温で24時間振とうすることで実施した。遠心分離後、上澄み液をろ過し、ろ液に含まれるCsイオン濃度をICP-MS分析により測定した。また、固体試料についてXRDおよびSEM-EDX分析を行った。脱離試薬としては、主に硝酸マグネシウム水溶液(1.0 mmol/L-3.2 mol/L)を用いた。

(3)福島県内の汚染土壌のサンプリングを実施し、放射能濃度の測定および含まれる放射性セシウムのイオン交換法による脱離・溶出試験を試行した。調査とサンプリングは福島県相馬郡飯館村の農業用ため池において実施した。ため池底質のコア試料の採取を行い、ゲルマニウム半導体検出器による線スペクトロメトリ法による放射能濃度測定を行った。採取したため池底質試料を用いて、室内実験レベルでの放射性セシウムイオンの脱離試験を試みた。溶液化学的手法によるセシウムの脱離を試行し、脱離試薬には模擬実験において脱離効率の最も高かった硝酸マグネシウム水溶液を用いた。

4. 研究成果

(1)Csイオンの吸着実験から得られたH型吸着等温線より、Csイオンはパーミキュライトに対して非常に強い親和性($K_{ad} > 10^4 \text{ Lg}^{-1}$)を有していることが確かめられた。またCsイオンのパーミキュライトに対する飽和吸着量はおよそ0.6 mmol/gと見積もられた。固体分析の結果から、Csイオンはパーミキュライト層間に元々含まれるMgイオンとイオン交換することによって取り込まれることが示唆された。Csイオン吸着前のパーミキュライトをHRTEMで観察した結果、珪酸塩層のほぼ半分の層間が通常の雲母と同じKイオンで占有され、残りの層間は空の状態(もともと水和したMgイオンで占有されていたもの)であることが分かった。これに対してCsイオンを十分に吸着した試料のHRTEM像では、ほとんどの層間でKイオンで占められた層間と同様なコントラストが観察された。しかしその厚さを正確に測定すると、KイオンとCsイオンのイオン半径の差に対応した層厚の増大が見られ、ここにCsイオンが存在していると考えられる。さらに像コントラストを詳細に解析すると、上下の珪酸塩層の底面酸素の六員環の穴のところに、Csイオンが挟みこまれるように固定されていることが分かった(Figure 1)。

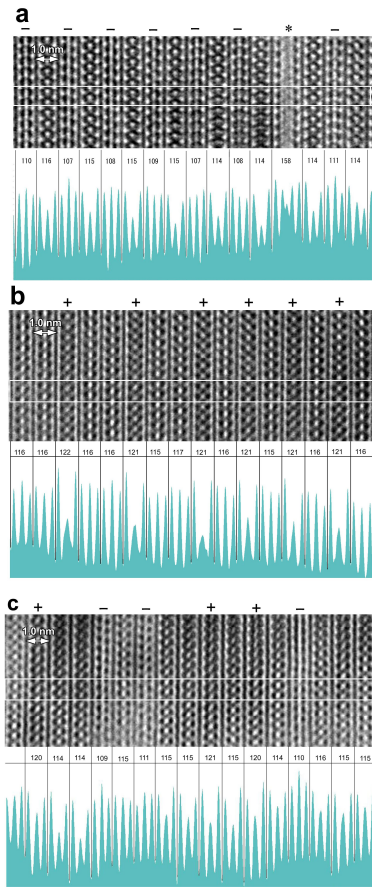
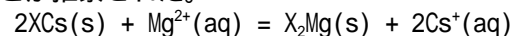


Figure 1. HRTEM images of (a) magnesium vermiculite (Mg-Verm) before loading Cs^+ , (b) sample (III) (70% Cs^+ loading) and (c) sample (I) (15% Cs^+ loading). The lower is the profile of the image contrast across the layer stacking (the horizontal direction), obtained by integrating the pixel contrast inside the white rectangle along the layers (the vertical direction). The three digit figure indicates the number of the pixels for the spacing of each layer. The characters “-” and “+” indicate the collapsed vermiculite layers and Cs^+ -substituting layers, respectively. The rests are considered K^+ -mica layers. The asterisked interlayer in (a) may be a microcleavage or an uncollapsed one by some reason.

(2)様々な陽イオン試薬を用いたときのCs脱離率を比較すると、硝酸マグネシウム水溶液を使用した場合の脱離効率が最も良いことが分かった。この硝酸マグネシウム水溶液の濃度を変化させて、100 $\mu\text{mol/g}$ のCsイオンを吸着したパーミキュライト(Csイオン飽和吸着量の約16%相当)試料についてCsイオン脱離を行った結果、硝酸マグネシウム水溶液濃度に比例してCsイオンの脱離率は高くなった。3.0 mol/L以上の硝酸マグネシウム水溶液により約90%のCsイオン脱離が可能であった(Figure 2)。過剰なMgイオンの存在条件下で次のようなCsイオンとMgイオンの可逆的なイオン交換反応が生じていることが推察された。



ここでXは粘土鉱物の陽イオン交換サイトを表している。また Cs^+ の分配係数($\log K_d$)は、 Mg^{2+} 濃度が比較的低い条件($< 0.1 \text{ mol/L}$)で急激に低下することが分かった。

次に、Csイオン吸着量の異なる試料に対して3.0 mol/Lの硝酸マグネシウム水溶液を用いて脱離実験を行ったところ、Csイオン吸着量が非常に少ない場合(Csイオン飽和吸着量の約0.016%相当)でも70%程度の脱離が可能であった。Csイオンの分配係数($\log K_d$)は、初期のCsイオン吸着量が少ない試料($< 10 \mu\text{mol/g}$)で徐々に高い値となった(Figure 3)。100 $\mu\text{mol/g}$ のCsイオンを吸着させたパーミキュライトおよび3.0 mol/Lの硝酸マグネシウム水溶液で脱離実験を行ったパーミキュライトについて化学組成分析を行った。Csイオン吸着試料ではセシウム含有量が Cs_2O 換算で約3.0 mass%であったのに対して、Csイオン脱離処理後の試料ではセシウムが検出されず、固相から取り除かれていることが示された。パーミキュライト試料のXRD分析では、Csイオン吸着により元々存在したMgイオン水和層のピーク(1.4 nm)が消失することが観測された。脱離実験後の試料では、1.4 nmのMgイオン水和層のピークが再び確認されたことから、CsイオンとMgイオンのイオン交換反応が可逆的に起こることが明らかとなった。

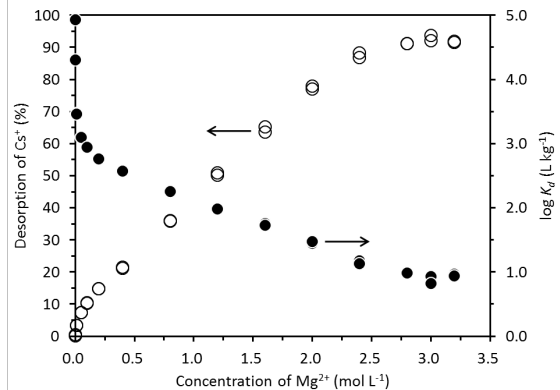


Figure 2. The percentage of desorbed Cs^+ ions from the Verm with the adsorbed Cs^+ amount of 0.1 mmol g^{-1} by using various concentrations of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (empty circles). The distribution coefficient (K_d) of Cs^+ ions is also shown by filled circles.

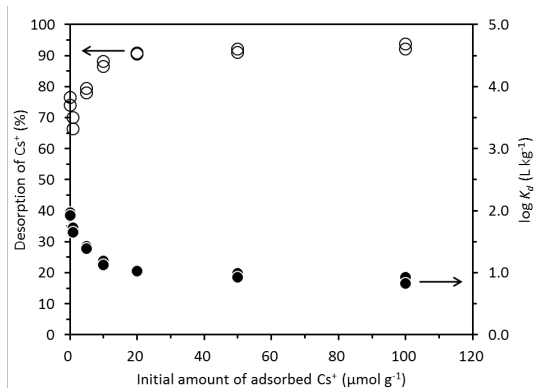


Figure 3. The percentage of desorbed Cs^+ ions from the Verm loaded with various amounts of Cs^+ ions (empty circles), and the distribution coefficient (K_d) of Cs^+ ions (filled circles). The desorption was performed by using 3.0 mol L^{-1} of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

(3)放射性セシウムを含有する底質試料に対して3.0 mol/Lの硝酸マグネシウム水溶液を添加して振とうした後、固液分離して固相の放射能濃度測定を行った。その結果、脱離試験の前後における放射能濃度にはほとんど差は認められず、高濃度のマグネシウム水溶液を用いた場合でも、ため池底質に含まれる放射性セシウムの脱離反応はほとんど生じないことが明らかとなった。その要因としては、これまでに明らかにした粘土鉱物に対するセシウムイオンの吸脱着反応が非平衡であるということに加え、汚染土壌に含まれる放射性セシウムが極低濃度であること、また原発事故後の時間経過によって放射性セシウムが土壌の粘土鉱物中のより安定な吸着サイトへ移行している可能性などが考えられた。

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3件)

森本 和也, 「粘土鉱物に取り込まれたセシウムイオンの脱離の試み」, 粘土科学, 査読無, vol.51, 2013, pp.23-25.
<http://ci.nii.ac.jp/naid/110009604689>

Kazuya Morimoto, Toshihiro Kogure, Kenji Tamura, Saki Tomofuji, Akihiko Yamagishi, and Hisako Sato, "Desorption of Cs⁺ ions intercalated in vermiculite clay through cation-exchanging with Mg²⁺ ions", Chem. Lett., 査読有, vol.41, 2012, pp.1715-1717.
DOI:10.1246/cl.2012.1715

Toshihiro Kogure, Kazuya Morimoto, Kenji Tamura, Hisako Sato, and Akihiko Yamagishi, "XRD and HRTEM Evidence for Fixation of Cesium Ions in Vermiculite Clay", Chem. Lett., 査読有, vol.41, 2012, pp.380-382.
DOI:10.1246/cl.2012.380

[学会発表](計5件)

森本和也, 「セシウムの粘土への吸着」,九州大学シンポジウム - 放射性物質汚染に関する汚染被災地の現状と課題 -, (2014.12)福岡

森本和也, 「セシウムの粘土への吸着」,長崎大学福島未来創造支援研究センター公開講演会 - 福島県の放射性物質汚染被災地の現状と課題 -, (2014.11)長崎

K. Morimoto 他, Study on Desorption of Cesium Ions Fixed in Vermiculite Clay, The 5th International Symposium on Environmental Economy and Technology,

(2012)Fukuoka

森本 和也 他, 層状ケイ酸塩に取り込まれたセシウムイオンの吸着構造の観察と脱離の検討,日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第1回サマーセミナー、(2012)福岡

森本 和也 他, 粘土鉱物に吸着したセシウムイオンの脱離法の検討,第1回環境放射能除染研究発表会、(2012)福島

[図書](計2件)

森本和也, 「川俣町災害広報」, 粘土と粘土鉱物って何?, 2014.12, 川俣町

森本 和也 他, 「重金属類汚染対策のための鉱物材料ガイドブック」, 層状複水酸化物, 2012.10, ブイツーソリューション

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

http://www.lab.toho-u.ac.jp/sci/chem/sakutai/research/clay_yamagishi5.html

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

森本 和也 (MORIMOTO, Kazuya)

産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・研究員

研究者番号: 10565683

(2)研究分担者

(3)連携研究者

(4)研究協力者

小暮 敏博 (KOGURE, Toshihiro)

田村 堅志 (TAMURA, Kenji)

佐藤 久子 (SATO, Hisako)

山岸 皓彦 (YAMAGISHI, Akihiko)