

粘土鉱物中のセシウム吸着場所を NMR で特定

～セシウムの土壌固定化メカニズム解明へ前進～

配布日時：平成 28 年 11 月 10 日 14 時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 極限計測分野 強磁場 NMR グループ・丹所正孝（たんしょまさたか）主幹研究員および機能性材料研究拠点 機能性粘土材料グループ・田村堅志（たむらけんじ）グループリーダーらからなる研究チームは、粘土鉱物が「エッジ」に空間を持つ時に、強くセシウムが吸着する場所が少なくとも 2 つあることを、人工的にエッジ空間を作り出した粘土鉱物を用いて初めて明らかにしました。セシウムが土壌中で固定化されるメカニズムの一端を明らかにしたことで、今後の汚染土壌処理（中でも減容化）に大きく寄与するものと期待されます。
2. 福島県にある大量の放射能汚染土壌の処分問題では、放射性セシウム（ ^{134}Cs 及び ^{137}Cs ）¹の除去など技術的課題が山積しています。汚染土壌の中で、極微量（ 1ng/kg 以下）の放射性セシウムが吸着している鉱物が粘土鉱物です。パーミキュライト²や風化雲母³等に代表される粘土鉱物は層状構造をしており、「層間」に含まれるイオンが水和している場合は、セシウムがそのイオンに置き換わって吸着することが知られていました。一方、天然では層間に水和イオンを有していない場合も多く、その場合でもセシウムイオンを非常に強く吸着します。その要因として、風化によって端がめくれてできた「エッジ」に空間が存在するためと考えられていました。しかし、吸着しているセシウムがエッジに吸着しているのか、エッジから内部に入り込んで層間のイオンと置き換わっているのか、従来のエックス線回折法ではその構造的な要因について解析できませんでした。
3. 今回、研究チームは、エッジ空間と同等の層が一部広がったくさび型空間をもつアルミニウム置換粘土を作製し、安定同位体セシウム（ ^{133}Cs ）⁴の吸着・脱離状態を、NMR⁵によって解析しました。その結果、セシウムがアルミニウム置換粘土のくさび型空間と層間内部の両方に吸着していることを明らかにしました。さらに、脱離処理後も両方にあるセシウムが残留していたことから、両方の構造にセシウムを安定的に吸着する性質がある可能性を示しました。
4. 粘土鉱物のエッジは、セシウムを非常に強く吸着することが知られていましたが、今回、その吸着状態を特定したことで、今後の汚染土壌処理問題の解決に役立つことが期待されます。今後、様々な関連物質について条件を変えてセシウムの状態を解析・比較する事により、放射性セシウムの吸着能力の向上や吸着制御の向上に貢献すると期待されます。
5. 本研究成果は、Chemistry Letters 誌オンライン版に日本時間 2016 年 11 月 10 日に優秀論文（Editor's Choice）として掲載されます。

研究の背景

福島県にある大量の放射能汚染土壌の処分問題では、放射性セシウムの除去など技術的課題が山積しています。汚染土壌の中で、極微量（1ng/kg 以下）といわれる放射性セシウムが吸着している鉱物が粘土鉱物です。そのため土壌中の粘土鉱物に固定化されたセシウムの吸着状態の解明は、多くの課題を克服する上で極めて重要となっています。特にある種の粘土鉱物（バーミキュライトや風化雲母等）がセシウムイオンを非常に強く吸着することは知られていました。粘土鉱物は構造が層状となっており、セシウムが吸着する構造的な要因については、主に「層間」と、風化作用でほつれてできた「エッジ」空間が考えられているものの明らかではありませんでした。

粘土鉱物に元々ある「層間」のイオンが水和している場合は、セシウムはそのイオンと簡単に入れ代って層間奥深くまで入り込みます。特にセシウムを強く吸着するバーミキュライトの場合は、セシウムを層と層とがぴったりと挟み込んだ（「雲母ゾーン」）形で吸着することが電子顕微鏡観察でわかっています（図1）。

一方、水和していないカリウム（K）イオンが層間にある場合は、簡単にはセシウムイオンは層間に入れないので、風化作用でほつれた「エッジ」空間にセシウムが吸着すると推定されています。エッジ空間と推定されるサイトへの吸着量は層間吸着よりもかなり微量ですが、選択的にセシウムを取り込む性質を持っています。

雲母鉱物の風化作用によってアルミニウム（ヒドロキシアルミニウムイオン）が入ってできるアルミニウム置換粘土は、エックス線解析によりバーミキュライトがもつ「雲母ゾーン」以外にエッジ空間に近い「くさびゾーン」も有することが知られており、本研究では、両方の性質を持つアルミニウム置換粘土の特異性に着目し、セシウムの吸着・脱離について解析を行いました。

研究内容と成果

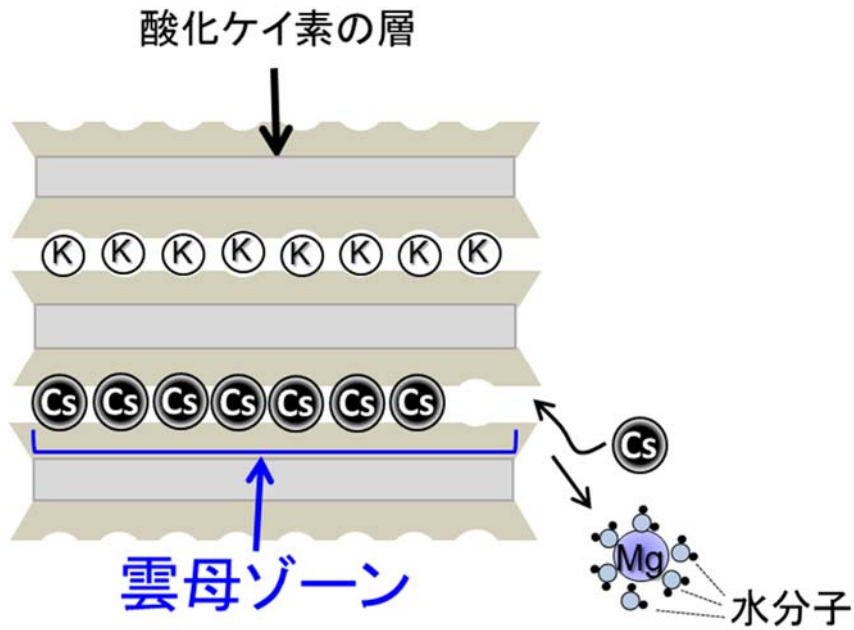
今回、研究チームはアルミニウム置換粘土におけるセシウムの吸着・脱離状態を NMR で解析しました。その結果、セシウムの吸着状態がアルミニウム置換粘土ではバーミキュライトと異なり、「くさびゾーン」と「雲母ゾーン」に同時に吸着していることを立証しました（図2、3）。

アルミニウム置換粘土には、「雲母ゾーン」と「くさびゾーン」がある事が知られていましたが、本研究を行うまでは、どちらのゾーンにセシウムイオンが吸着しているのか、明確なことはわかりませんでした。今回、1）セシウムはどちらか一方のゾーンではなく「雲母ゾーン」と「くさびゾーン」の両方に吸着する、2）脱離処理後も両方のゾーンに吸着し続ける、3）セシウムイオンは両方のゾーンを行き来している可能性がある、という3つの事がわかりました。これらの事から「雲母ゾーン」と「くさびゾーン」の両方がセシウム吸着に重要な役割を持っていると考えられます。くわえて、脱離処理後も吸着し続けることから、セシウムの吸着について安定的な構造を持っている可能性を示唆しています。また、層間のヒドロキシアルミニウムイオンがセシウム吸着のトリガーになっている可能性が高いと思われます。

バーミキュライトの「雲母ゾーン」へのセシウムの吸着については、これまでにエックス線や電子顕微鏡を用いた観測例がありましたが、アルミニウム置換粘土の「くさびゾーン」へのセシウムの吸着の観測については今回が初めてです。

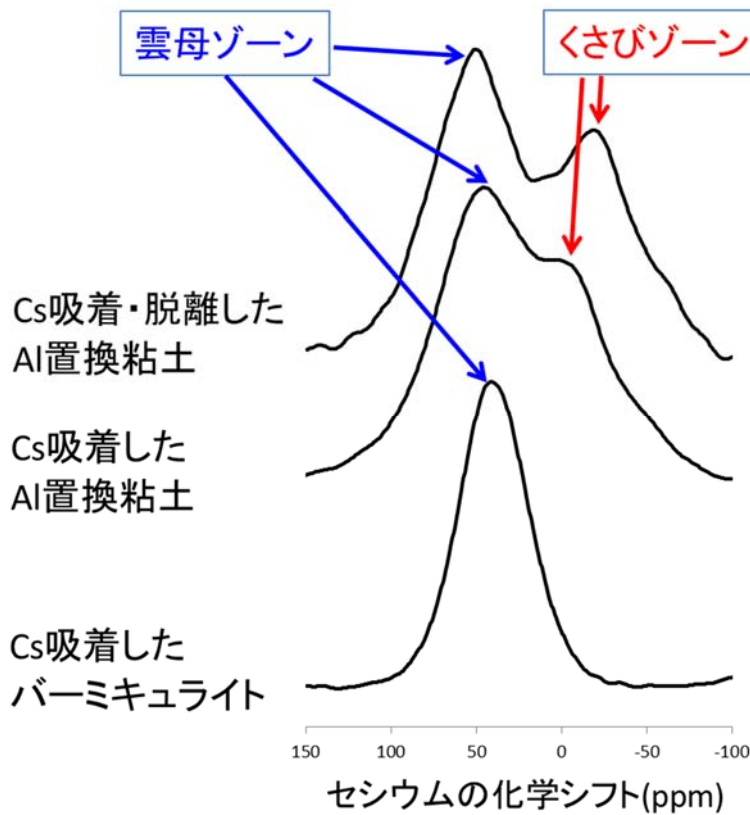
今後の展開

様々な関連物質について条件を変えてセシウムの状態を解析・比較することにより、放射性セシウムの吸着能力の向上や吸着制御の向上に大いに貢献し、汚染土壌の減容化にもつながると考えられます。

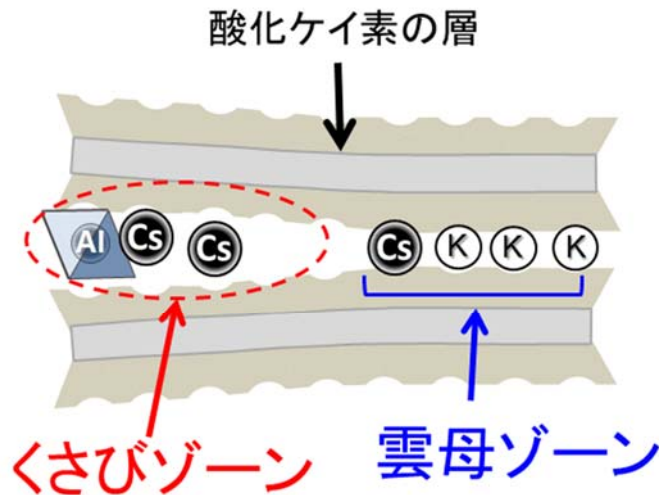


バーミキュライト中のセシウム

(図1) バーミキュライトの構造の模式図。「雲母ゾーン」しか存在しません。
(Cs : セシウム、K : カリウム、Mg : マグネシウム)



(図2) セシウムの化学シフト⁶の測定により、アルミニウム置換粘土では「雲母ゾーン」と「くさびゾーン」の両方にセシウムが吸着していることがわかりました。また、セシウム脱離処理によって減少したセシウムは「雲母ゾーン」と「くさびゾーン」の両方に留まることがわかりました。



Al置換粘土中のセシウム

(図3) アルミニウム置換粘土の構造の模式図。「雲母ゾーン」と「くさびゾーン」の両方が存在するため、セシウムがどちらのゾーンに吸着されているかが問われていました。

(Cs : セシウム、K : カリウム、Al : アルミニウム)

掲載論文

題目 : Identification of Multiple Cs⁺ Adsorption Sites in a Hydroxy-interlayered Vermiculite-like Layered Silicate through ¹³³Cs MAS NMR Analysis

著者 : Masataka Tansho, Kenji Tamura, and Tadashi Shimizu

雑誌 : Chemistry Letters

掲載日時 : 2016年11月10日 (日本時間)

用語解説

- (1) 放射性セシウム (¹³⁴Cs 及び ¹³⁷Cs) : 土壤中の放射性セシウム同位体は ¹³⁴Cs 及び ¹³⁷Cs である事が知られている。
- (2) パーミキュライト : 層状の含水ケイ酸塩鉱物の一種で、蛭石 (ひるいし) とも呼ばれている。雲母が熱水的作用や風化によって変化して生成する。
- (3) 雲母 : マイカの名前で呼ばれる層状構造をもつ造岩鉱物 (地球上の大多数の岩石を構成する鉱物) の一種である。
- (4) 安定同位体セシウム (¹³³Cs) : NMR 測定には通常安定同位体の ¹³³Cs (天然存在比ほぼ 100%) が用いられる。
- (5) NMR : Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴) の略、物質の構造解析に多く用いられる。
- (6) 化学シフト : 測定した元素のまわりの電子密度のわずかな増減などの影響で起きる NMR 信号のシフト。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること：解析に関する事)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 極限計測分野 強磁場 NMR グループ
主幹研究員 丹所正孝 (たんしょまさたか)

E-mail: TANSHO.Masataka@nims.go.jp

TEL: 029-863-5489

(研究内容に関すること：物質に関する事)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 機能性粘土材料グループ
グループリーダー 田村堅志 (たむらけんじ)

E-mail: TAMURA.Kenji@nims.go.jp

TEL: 029-860-4667

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp