

**題目：セシウムの粘土鉱物への固定化・移行メカニズムの理解**  
**Mechanism of cesium stabilization/transfer to the clay mineral**

**発表者：**徳田 陽明（京都大学化学研究所・准教授）

**共同研究者：**<sup>2</sup>上田義勝，<sup>1</sup>法川勇太郎，<sup>3</sup>二瓶直登，<sup>4</sup>藤村恵人，<sup>1</sup>正井博和，<sup>1</sup>横尾俊信  
（<sup>1</sup>京都大学化学研究所，<sup>2</sup>京都大学生存圏研究所，  
<sup>3</sup>東京大学農学生命科学研究科，<sup>4</sup>農研機構東北農業研究センター）

**関連ミッション：**ミッション 1（環境計測・地球再生）

**緒言**

福島原発事故由来の放射性セシウムは半減期が比較的長く、土壌から農作物へと移行してしまうと、食物連鎖により上位の生物の内部被曝につながる。そのため、放射性セシウムの土壌への固定化、農作物への移行メカニズムについての理解は、我々の生存圏を守る上で重要な知見である。最新の研究では、同じ放射線量の土壌で栽培したとしても、作物への吸収係数が異なることが報告されている。このことは土壌中でのセシウムの存在状態が異なることを意味しており、固定化や作物への移行メカニズムを理解する上でセシウムの構造情報を知ることは重要である。

環境中に存在するセシウムの量は数 ppb よりも小さいため、ある特定の核のみに着目する手法を用いることによるのみ精度良く観察できる。このような場合、放射光施設（Spring-8 など）を用いた EXAFS が有効であり、先行研究も行われている。しかしながら、ラボレベルで利用できる手法ではないという問題がある。そこで、我々は元素毎の情報を得ることのできる固体 NMR に着目した。強磁場での測定により高い S/N 比のスペクトルを得ることができるが、先行研究は極僅かである。我々は、低配位数セシウムは低磁場シフトし、高配位数セシウムは高磁場シフトすることを見いだしている(Minami, Tokuda et al. 2014)。このような知見を利用することによって土壌におけるセシウムイオンの構造情報および固定化についての知見を得ることができると考えた。

**実験方法**

用いた試薬は、カオリナイト（和光純薬）、イライト（G-O networks）、<sup>133</sup>CsCl（和光純薬）、KCl（和光純薬）、超純水（和光純薬）である。

イライト 5g を塩化セシウム水溶液 50 ml に 1 日後, 1 か月, 半年間, 2 年間, 浸漬した。遠心分離によってイライトと水溶液を分離した。このイライトに超純水を加えて攪拌の後に遠心分離することを 2 回くり返した。洗浄したイライトを 40°C で 1 晩乾燥させた。比較のため, カオリナイトについての同様の操作を行った。ただし, 浸漬した期間を 1 日, 1 か月, 半年間とした。

セシウムでイオン交換したイライトからのセシウム脱離を調べるために, 塩化カリウムを用いて再イオン交換試験を行った。2 年間イオン交換を行ったイライト 1 g を 0.01 mol/L の塩化カリウム水溶液 50 ml に浸漬し, 2 日間取り出した。浸漬した試料を遠心分離した。イライトに水を加えて攪拌の後に遠心分離することを 2 回くり返した。

粘土鉱物中のセシウムの局所構造解析のために  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR 測定を行った。 $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR 測定は Chemagnetics 社 CMX400 で行い, 回転数を 10 kHz に設定した。印加外部磁場は 9.4 T であり,  $^{133}\text{Cs}$  の共鳴周波数は 52.9 MHz であった。また, 1 M CsCl 水溶液の化学シフトを 0 ppm に設定した。

### 結果と考察

イオン交換試料の  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR の測定結果を図 1A に示す。イライトでは, いずれの試料でも -30 ppm 付近と -100 ppm 付近にピークが現れた。ただし, イオン交換の日数によってピーク面積の比に違いがあった。また, セシウムの吸着したイライトからのセシウム脱離の効果を確認するため, イライト (再イオン交換) の  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR 測定を行った (図 1B)。塩化カリウム水溶液 10 ml に 2 時間再イオン交換することにより, ピークが減少することがわかった。

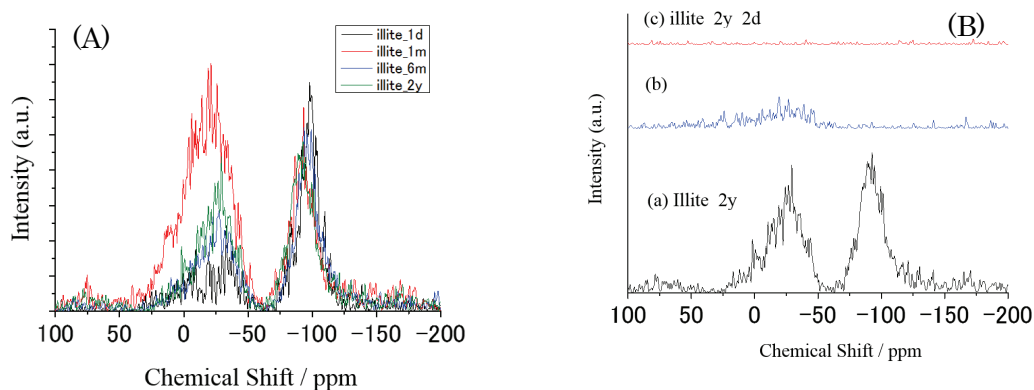


図 1 セシウムを吸着させた粘土(A)と塩化カリウム水溶液により再イオン交換したイライト(B)の  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR スペクトル

図 1 に示した NMR スペクトルにおける 2 つのピークは, 表面への吸着と層間への吸着だと考えた。イライトにおいては一日の浸漬により -100 ppm 付近のピークが現れた。これはイライトがイオン交換しやすいカリウムイオンを層間に有することと一致している。ゆえに -30 ppm が粘土鉱物表面, -100 ppm のピークが粘土鉱物シート層間によるものだと

いう帰属を確認することができた。また、高配位数のセシウムが高磁場の化学シフトを与え、低配位数のセシウムが低磁場の化学シフトを与えるという帰属とも矛盾しない。

#### **結言**

固体 NMR を用いて粘土に吸着したセシウムの吸着状態の解析を行った、粘土に吸着したセシウムの NMR スペクトルには 2 つのピークがあった。2 つのピークは粘土の表面と層間へ吸着したセシウムのものであると示唆された。フレイドエッジサイトは観測されなかった。今後は土壌中のセシウムの構造解析を行うことにより植物へ移行しにくいセシウムについての知見を得て、福島県の農業再生に繋げていく。