

# 放射性セシウムの土壌吸着反応における 数値シミュレーション解析の進展

## Recent Advances of Numerical Simulation Studies for Radioactive Cesium Adsorption on Soil Materials

日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター シミュレーション技術開発室  
奥村 雅彦、中村 博樹、町田 昌彦

福島第一原子力発電所での事故により地表へと降着した放射性セシウムは、地表面にその多くが長期に渡って留まることが知られており、住民にとって主要な被ばく源となることから国や自治体により大規模な除染が行われている。しかし、その除染により発生する廃棄土壌の量は膨大なものとなるため、効率的かつ経済的な土壌減容化技術の早期確立が渴望されてきた。しかし、その技術を科学的根拠に基づき発案及び確立するためには、放射性セシウムと土壌との吸着化学形態やそのダイナミクスをマイクロなレベルから理解する必要がある。しかしながら、原子・分子のレベルから土壌という複雑な系とセシウムの相互作用を理解することは、実験・観察及び理論だけでは困難であり、数値シミュレーションという第三のアプローチが重要な役割を果たすと考えられている。本稿では、この数値シミュレーションによる放射性セシウムの土壌吸着に対するこれまでの取り組みを紹介した後、著者らによる最新の成果を報告し、放射性セシウム吸着機構の一端を明らかにする。

### 1. はじめに

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震に起因する東京電力福島第一原子力発電所事故によって、大量の放射性物質が環境中に放出された [1]。なかでも、放射性セシウムは半減期が長く ( $^{137}\text{Cs}$ の半減期は約30年)、さらに土壌に強く吸着する性質を持つため [2-5]、長く地表に留まり、人間に最も影響を及ぼすガンマ線源となってしまう。そのため、福島第一原発付近の住民は、放射性セシウムによる外部被ばくを避けるために、避難を余儀なくされている。この事態を打開するために、現在、大規模な除染が行われているが、しかし、除染によって生まれる除去物、特に、表土剥ぎなどの土壌除染による除去土壌が膨大な量となることが予想され [6]、その処理が新たな問題となりつつある。また、生活圏と異なり、森林の大部分は除染されないまま残

されるが、放射性セシウムを含んだ森林の土壌が降雨などにより流出し、環境中を移動することが予想され、放射線による被害の抑制のためには、その予測と制御が問題となると予想される。このように、「除去土壌の減容化」と「放射性セシウムの環境動態」は、福島県の環境復旧の今後の重要課題となると考えられる。

これらの課題に共通する物理・化学的問題は、「土壌への放射性セシウム吸脱着過程」である。「除去土壌の減容化」に対しては、効率的かつ経済的な減容化法の開発が望まれているが、未だに標準的な方法は確立していない。一方で、「放射性セシウムの環境動態」を知るためには、環境中を移動する土壌に対して、放射性セシウムの吸脱着反応が起こる条件を知る必要があるが、未だ不明なことも多い。つまり、これらの課題に対応するために

は、土壌に対する放射性セシウムの吸脱着反応の理解が不可欠であると言える。土壌への放射性セシウム吸脱着過程に関しては、これまでも、大気圏中の核実験によるフォールアウトやチェルノブイリ原子力発電事故等に関係して、実験・観察を中心とした研究が脈々と続けられており、その理解は深まってきた[2-5]。しかし、上記の課題を解決するための物理・化学的知見が未だ不足しているのは明らかであり、福島環境復旧のためには更なる研究が必要とされている。

これまでの膨大な実験・観察研究によって、重量当たりの放射性セシウム吸着量が多いのは、土壌の中でも粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の「粘土」であることが分かっている[2-5]。これは、粒径が小さいほど体積に比べて表面積が大きくなるので、自然な傾向である。しかし、粘土による放射性セシウムの吸着には、この傾向とは別に、粘土鉱物の一種である雲母粘土鉱物による放射性セシウムの選択的かつ不可逆的吸着という非常に特殊性があることも分かっている[2-5]。実際、福島の土壌でも、粘土鉱物に放射性セシウムが不可逆的に吸着していることが分かっている[7]。この不可逆的吸着の本質は、粘土鉱物の原子レベルの構造にあると予想されていたが、実験によって詳細な原子レベルの構造を観測するのは容易ではないため、これまで実証されておらず、その吸着機構も不明であった。この雲母粘土鉱物による特異的セシウム吸着の吸着様態と吸着機構の解明のためには、原子レベルの構造を詳細に調べることでできる何か別の解析方法が必要とされていた。その有力な手段の一つが数値シミュレーションによる解析である。

本稿では、雲母粘土鉱物等による放射性セシウム吸着反応についての、数値シミュレーションによる解析の進展について紹介する。まず、2.で、雲母鉱物を含む2:1層状ケイ酸塩について、その基本構造等を紹介する。

3.で、2:1層状ケイ酸塩における放射性セシウムの吸脱着反応を扱う理論的解析の進展を紹介し、4.でバルク系の吸脱着反応に関する数値シミュレーションの進展を述べる。そして、5.で特異な吸着を起こす吸着サイトと予想されている「ほつれたエッジサイト」に関する著者らの研究結果を紹介し、6.でまとめを述べる。

## 2. 2:1層状ケイ酸塩

粘土鉱物には、さまざまな種類が存在するが[8]、ここでは、セシウム吸着に中心的な役割を果たす2:1層状ケイ酸塩について紹介する。2:1層状ケイ酸塩には層間にカチオンのみが共存するものと、層間にカチオン(正電荷イオン)と水分子が存在するものの二種類が存在するが、本稿では、前者として雲母粘土鉱物を、後者としてスメクタイトを紹介する。

雲母粘土鉱物は図1に示すように、ケイ酸とアルミニウムを主成分とする2:1層と、カリウムなどの1価のカチオンからなる層状物質である。2:1層はさらに、四面体シートと八面体シートからなる。四面体シートの一部のケイ酸(+4価)がアルミニウム(+3価)に置換され、2:1層は負に帯電している。この負電荷とカチオンの陽電荷が引き合うことによって層状物質を構成しているのである。また、八面体シートには2八面体シートと3八面体シートの2種類が存在する。例えば、白雲母は2八面体シートを持つが、金雲母は3八面体シートを持つ雲母粘土鉱物である。

この雲母粘土鉱物は、図2に示すセシウム吸着サイトを持つと考えられている[4,5]：(i)平面サイト(planar site)、(ii)エッジサイト(edge site)、(iii)水和した層間サイト(hydrated interlayer site、HIS)、(iv)ほつれたエッジサイト(frayed edge site、FES)、(v)層間サイト(interlayer site)

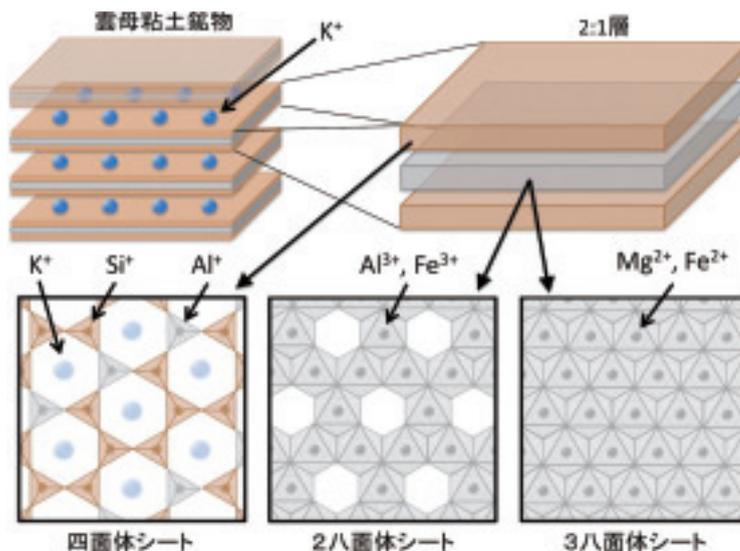


図1 雲母粘土鉱物の基本構造

である。この中で、(iii) 水和した層間サイトと (iv) ほつれたエッジサイトは雲母粘土鉱物が風化した際にできる構造であると考えられている。雲母類鉱物がこのような複数の吸着サイトを持つと予想される理由は、放射性セシウムの吸着実験において、セシウム濃度に依存して吸着の様子が変化することが分かっているからである [9-12]。また、サイズの大きなチオ尿酸銀錯体や水和しやすいカルシウムイオンで吸着サイトをふさいだ状態においてもなお、セシウムの選択的吸着が起こることから [13,14,15]、ほつれたエッジサイトのような不規則な構造に由来する吸着サイトの存在は確かなものであると考えられている。しかし、そのような原子レベルの楔形構造がセシウムの選択的吸着にとってどのような役割を果たしているのか、そして、その吸着機構はどのようなものかは明らかでなかった。

次に示すスメクタイトは、2:1層の間にカチオンだけでなく、水分子が存在する粘土鉱物である (図3)。ただし、雲母粘土鉱物と異なり、八面体シートにあるアルミニウム (+3 価) がマグネシウム (+2 価) と置換されることによって2:1層が負に帯電している。これにより、カチオンの正電荷と2:1

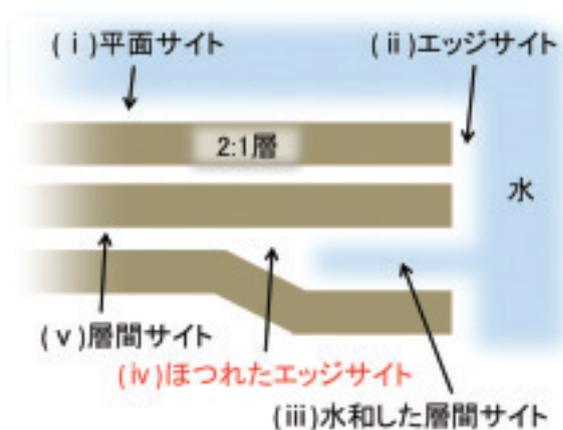


図2 雲母粘土鉱物のセシウム吸着サイト候補の模式図 (薄青色の部分は水を表す)。

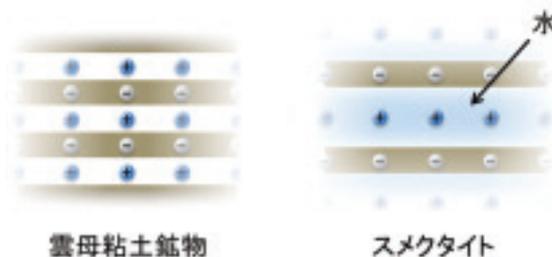


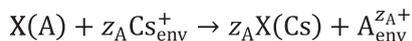
図3 雲母粘土鉱物とスメクタイト

層の負電荷部分の静電相互作用による引力は雲母粘土鉱物に比べて弱く、環境中ではカチオン層に水が容易に侵入し、粘土特有の膨潤性を示すことが知られている。3. 以降では、セシウムの吸着反応の理論的解析の取り

組みを紹介していく。

### 3. イオン交換:放射性セシウムの吸脱着反応

ここでは、放射性セシウムが粘土鉱物に吸着する際の化学反応について述べる。事故によって環境中に放出された放射性セシウムは、降雨によって地表に降着し、雨水と共に地中に浸透していったと考えられており、粘土鉱物に吸着するまで水和イオンの状態で存在していたと予想される。そのため、放射性セシウムの粘土鉱物への吸着は、 $z_A$  価のカチオンAを含む粘土鉱物をX(A)、環境中に存在するカチオンを $A_{env}^{z_A+}$ と表すと、次の化学反応式で書かれる。



この粘土鉱物のイオン交換反応における反応Gibbsエネルギー

$\Delta_r G = z_A \Delta_f G(X(Cs)) + \Delta_f G(A_{env}^{z_A+}) - \Delta_f G(X(A)) - z_A \Delta_f G(Cs_{env}^+)$  が評価できれば、この化学反応が進みやすいか否か、つまり、セシウムの吸着が起こるか否かを判定することが可能である。さらに、実験値と比較することによって、吸着様態を明らかにすることも期待できる。ここで、 $\Delta_f G(Y)$ は生成物Yの生成Gibbsエネルギーである。

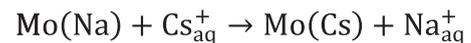
上記イオン交換反応の理論解析は、Eberlによる解析 [16] まで遡ることができる。Eberlは、Eisenmanによって考案された、吸着サイトをアニオンとして簡略化するモデル解析手法 [18,19] を、2:1層状ケイ酸塩におけるイオン交換反応の記述に拡張して (図4参照)、スメクタイトの一種であるモンモリロナイトや雲母粘土鉱物の一種であるイラ

イトにおけるカチオン吸着反応の反応Gibbsエネルギーを評価した。この解析においては、モンモリロナイトに関する計算結果は実験値とよい一致を示している一方で、イライトに関しては、定量的に意味のある結果は得られていない。

上記の解析は、計算機が発達していない時代に考えられた手法であるため、吸着サイトをアニオンとしてモデル化してしまうという、大胆な単純化を行っていた。しかし、近年の数値シミュレーション法と計算機の発達により、より現実的な解析が可能となり、粘土鉱物におけるセシウム吸着反応に関して、より詳細な情報が得られるようになった。以下では、スメクタイトと、雲母粘土鉱物におけるセシウム吸着反応の数値シミュレーション解析について、その進展を述べる。

### 4. イオン交換に関する数値シミュレーション (バルク系)

まず、層間に水が存在する粘土鉱物に関する解析として、Rotenbergらのモンモリロナイトに関する解析を紹介しよう [19]。この解析では、環境として水を考え、Moをモンモリロナイトとして、



というイオン交換反応についての反応Gibbsエネルギー

$$\Delta_r G_{aq}^{Mo} = \Delta_f G(Mo(Cs)) + \Delta_f G(Na_{aq}^+) - \Delta_f G(Mo(Na)) - \Delta_f G(Cs_{aq}^+)$$

を評価している。ここで、 $A_{aq}^+$ は水和したカチオンAを意味している。この解析では、反応前後のモンモリロナイトの生成Gibbsエネルギー ( $\Delta_f G(Mo(Cs))$ 、 $\Delta_f G(Mo(Na))$ ) を分

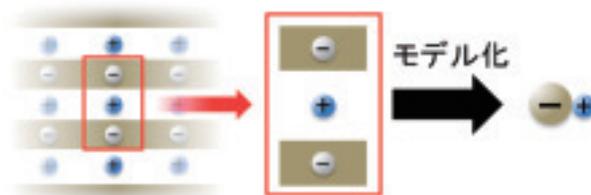
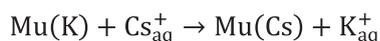


図4 2:1層状ケイ酸塩吸着サイトのEberlモデル

子動力学法により計算し、水和イオンの生成Gibbsエネルギー ( $\Delta_f G(\text{Na}_{\text{aq}}^+)$ 、 $\Delta_f G(\text{Cs}_{\text{aq}}^+)$ ) に実験値を用いて反応Gibbsエネルギーを評価している。ただし、この解析では、表面のないバルクの粘土鉱物の層間サイトへの仮想的な吸着過程を扱っており、セシウム吸着のモデルとして簡略化されたものであることに留意する必要がある。解析の結果、反応Gibbsエネルギーは  $\Delta_r G_{\text{aq}}^{\text{Mo}} \cong -20 \text{ kJ/mol}$  という値が得られており、これは、実験結果と整合する結果である [19]。ただし、他の分子動力学シミュレーションでは  $\Delta_r G_{\text{aq}}^{\text{Mo}} \cong 0$  という値が得られており [20,21]、より詳細な計算による検証が望まれる。

一方、Rossoらは、層間に水が存在しない粘土鉱物である白雲母（化学式ではMuと表記する）に関して、環境には水が存在するとして、



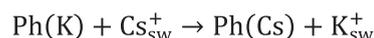
という化学反応式に対応する反応Gibbsエネルギー

$$\Delta_r G_{\text{aq}}^{\text{Mu}} = \Delta_f G(\text{Mu(Cs)}) + \Delta_f G(\text{K}_{\text{aq}}^+) - \Delta_f G(\text{Mu(K)}) - \Delta_f G(\text{Cs}_{\text{aq}}^+)$$

を評価している [22]。この解析では、粘土の生成Gibbsエネルギーを密度汎関数法によって求めている。ただし、白雲母の生成Gibbsエネルギーを生成エンタルピーで近似している ( $\Delta_f G(\text{Mu(K,Cs)}) \rightarrow \Delta_f H(\text{Mu(K,Cs)})$ ) ことと、水和イオンの生成Gibbsエネルギー ( $\Delta_f G(\text{K}_{\text{aq}}^+, \text{Cs}_{\text{aq}}^+)$ ) に実験値を用いていることに注意が必要である。また、この解析についても、バルクの粘土鉱物の層間サイトへの仮想的な吸着過程を扱っており、セシウム吸着のモデルとしては未だ簡略化されたものであることに留意する必要がある。この解析の結果によると、現実の白雲母に近いモデルにおいては、 $\Delta_r G_{\text{aq}}^{\text{Mu}} > 0$  であることが示された。これは、セシウムの粘土鉱物による吸着は起こりにくいことを意味している。しかし、実験では白雲母はセシウムを吸着することが知られているので、これは理論と実験が矛盾す

る結果となっている。

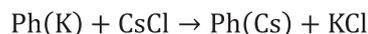
さらに、最近、末原らは、同じく層間に水が存在しない粘土鉱物の一種である金雲母（化学反応式ではPhと書くことにする）の放射性セシウム吸着反応について、密度汎関数法を用いて評価した [23]。この解析では、環境として塩水（化学反応式ではswと書くことにする）を考え、



という化学反応式における反応Gibbsエネルギー

$$\Delta_r G_{\text{sw}}^{\text{Ph}} = \Delta_f G(\text{Ph(Cs)}) + \Delta_f G(\text{K}_{\text{sw}}^+) - \Delta_f G(\text{Ph(K)}) - \Delta_f G(\text{Cs}_{\text{sw}}^+)$$

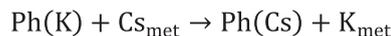
を評価している。この解析では、上記の解析と同じく、バルク金雲母における仮想的なイオン交換過程を扱っているが、これまでの研究と異なり、金雲母の生成Gibbsエネルギー評価において、フォノンを計算することにより、温度効果も取り入れていることと ( $\Delta_f G(\text{Ph(K,Cs)}) \rightarrow \Delta_f H(\text{Ph(K,Cs)}) + T\Delta_f S_{\text{phonon}}(\text{Ph(K,Cs)})$ )、塩水中の水和イオン部分の生成エネルギーも密度汎関数法で計算された値を用いていることが特徴である。この解析の結果、 $\Delta_r G_{\text{sw}}^{\text{Ph}} > 0$  となり、反応が起こりにくいという結果が得られている。一方で、この文献では、環境中のカチオンとの交換の代わりに、塩や金属を想定した化学反応式も考えている。塩とのカチオン交換の化学反応式は、



であり、反応Gibbsエネルギーは

$$\Delta_r G_{\text{sal}}^{\text{Ph}} = \Delta_f G(\text{Ph(Cs)}) + \Delta_f G(\text{KCl}) - \Delta_f G(\text{Ph(K)}) - \Delta_f G(\text{CsCl})$$

となる。そして、金属とのカチオン交換は、



という化学反応式で表され、反応Gibbsエネルギーは

$$\Delta_r G_{\text{met}}^{\text{Ph}} = \Delta_f G(\text{Ph(Cs)}) + \Delta_f G(\text{K}_{\text{met}}) - \Delta_f G(\text{Ph(K)}) - \Delta_f G(\text{Cs}_{\text{met}})$$

となる。これらの計算結果は、 $\Delta_r G_{\text{sal}}^{\text{Ph}} < 0$ 、 $\Delta_r G_{\text{met}}^{\text{Ph}} < 0$  となっており、いずれも化学反応は進行しやすいという結果が得られている。また、この解析において、 $^{133}\text{Cs}$ と $^{137}\text{Cs}$ の同位体効果も調べられているが、赤外スペクトル

にわずかな差がみられるだけであることが報告されており、イオン交換反応における同位体の影響は考慮しなくてよいという結論が得られている。以上の結果から次の2つの結論が得られる。

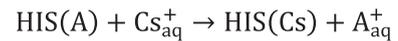
- a. スメクタイトの一種であるモンモリロナイトについては、水和した層間サイトを想定した理論計算値と実験値が一致しているため、水和した層間サイトがセシウムの吸着サイトであると同等してよいと考えられる。
- b. 雲母粘土鉱物については、層間サイトを想定した理論計算値は実験結果と合っておらず、層間サイトはセシウムの吸着サイトではないと考えられる。

## 5. イオン交換に関する数値シミュレーション (ほつれたエッジサイト)

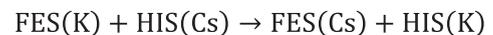
前節までの議論で、雲母粘土鉱物のセシウム吸着反応については、層間サイト以外の吸着サイト候補について解析する必要があることがわかった。そこで、著者らは、雲母粘土鉱物の残る吸着サイト候補のうち、特異的な吸着が起こると考えられている「ほつれたエッジサイト」について、イオン交換反応の反応Gibbsエネルギーを評価することを考えた [24,25]。ただし、風化した雲母粘土鉱物全体の数値シミュレーションは難しいため、ほつれたエッジサイトのみをモデル化して計算することを方針とした。さらに、これまでの解析の結果から、粘土鉱物による吸着エネルギー差とカチオンの水和エネルギー差が拮抗することが予想されるため、粘土鉱物に関しては、分子動力学法よりも正確な生成エネルギー評価が可能な密度汎関数法を用いることにした。評価対象は白雲母とし、風化した白雲母は図5(a)のような構造であると仮定する。そして、図5(b)のように、環境中に存在した水和したセシウムイオンが層間サイトを経てほつれたエッジサイトに存在するカ

リウムイオンと交換し、逆にそのカリウムイオンが層間サイトを経て環境中に水和イオンとして放出されるイオン交換反応が起こると仮定する。この化学反応の過程は次に3つの化学反応式で表される。

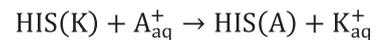
1. 水和したセシウムイオン  $\text{Cs}_{\text{aq}}^+$  と、水和した層間サイトにあるAイオン  $\text{HIS}(\text{A})$  との交換反応が起こる



2. 水和した層間サイトのセシウムイオン  $\text{HIS}(\text{Cs})$  とほつれたエッジサイトのカリウムイオン  $\text{FES}(\text{K})$  との交換反応が起こる



3. 水和した層間サイトのカリウムイオン  $\text{HIS}(\text{K})$  と水和したAイオン  $\text{A}_{\text{aq}}^+$  との交換反応が起こる



上記の化学反応における反応Gibbsエネルギーはそれぞれ次のように書かれる。

$$\Delta_r G_1 = \Delta_f G(\text{HIS}(\text{A})) + \Delta_f G(\text{Cs}_{\text{aq}}^+) - \Delta_f G(\text{HIS}(\text{Cs})) - \Delta_f G(\text{A}_{\text{aq}}^+)$$

$$\Delta_r G_2 = \Delta_f G(\text{FES}(\text{K})) + \Delta_f G(\text{HIS}(\text{Cs})) - \Delta_f G(\text{FES}(\text{Cs})) - \Delta_f G(\text{HIS}(\text{K}))$$

$$\Delta_r G_3 = \Delta_f G(\text{HIS}(\text{K})) + \Delta_f G(\text{A}_{\text{aq}}^+) - \Delta_f G(\text{HIS}(\text{A})) - \Delta_f G(\text{K}_{\text{aq}}^+)$$

これより、水和したセシウムイオンとほつれたエッジのカリウムイオンとのイオン交換反応における反応Gibbsエネルギー  $\Delta_r G_{\text{aq}}^{\text{FES}}$  は次のように求められる。

$$\Delta_r G_{\text{aq}}^{\text{FES}} = \Delta_f G(\text{FES}(\text{K})) + \Delta_f G(\text{Cs}_{\text{aq}}^+) - \Delta_f G(\text{FES}(\text{Cs})) - \Delta_f G(\text{K}_{\text{aq}}^+)$$

ただし、Rossらの解析 [22] に倣って、 $\Delta_f G(\text{FES}(\text{K}, \text{Cs})) \rightarrow \Delta_f H(\text{FES}(\text{K}, \text{Cs}))$  として  $\Delta_f H(\text{FES}(\text{K}, \text{Cs}))$  を密度汎関数法によって評価し、 $\Delta_f G(\text{Cs}_{\text{aq}}^+)$  と  $\Delta_f G(\text{K}_{\text{aq}}^+)$  は実験値を用いた。以下で、その計算手順について述べる。

まず、ほつれたエッジサイトのモデル作成手順について紹介する。手順は以下のとおりである (図6)。

1. バルクの白雲母を用意し、一部を切り取る。
2. 切り取った部分が電氣的に中性になるように、表面部分のAlをSiに置換したり、

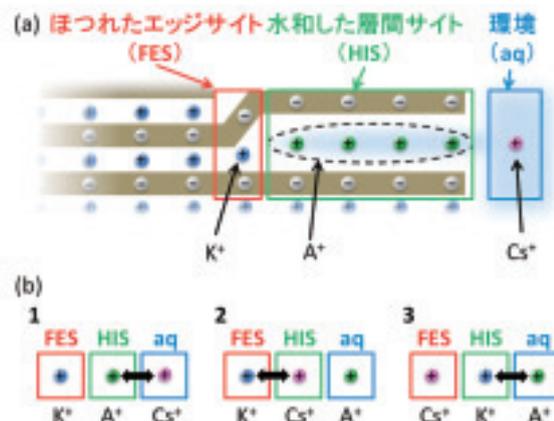


図5 (a) 風化した白雲母の模式図 (b) イオン交換反応の反応過程

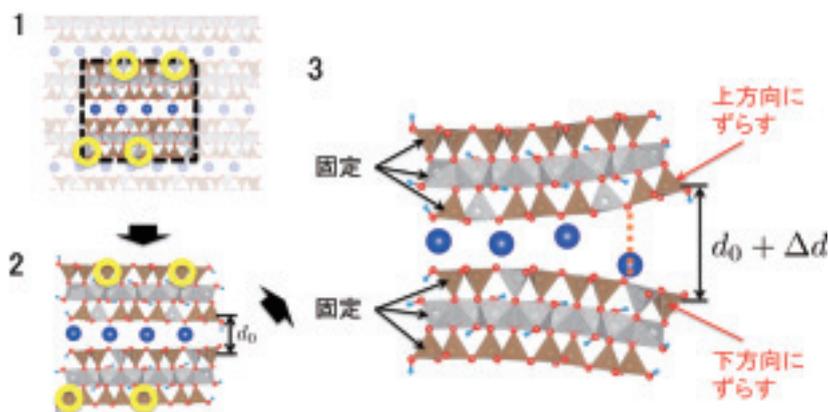


図6 ほつれたエッジサイトの作成手順

エッジ部分をHやOHでキャップしたりする。

3. 片方の端にある原子の位置を止めたまま、反対の端にある原子の位置をずらしていくことによって、ほつれたエッジサイトの楔形構造を模擬する。

このようにして得られたモデルについて、ほつれたエッジサイトの開端における層間距離をパラメーターとして生成エネルギーを評価した。層間距離のパラメーターは、ほつれたエッジサイトが閉じたときの層間距離を  $d_0$  nm として、そこから開いた距離を  $\Delta d$  nm とし、 $\Delta d$  を 0 nm から 0.4 nm まで変化させた。

上記の手続きで得られたほつれたエッジモデルを密度汎関数法で評価した計算値と水和

エネルギーの実験値を用いて評価した反応 Gibbs エネルギー  $\Delta_r G_{aq}^{FES}(\Delta d)$  kJ/mol を、 $\Delta_r G_{aq}^{FES}(\Delta d = 0)$  を基準としてプロットしたものを図7に示す。まず、 $\Delta d < 0.2$  nm においては、 $\Delta_r G_{aq}^{FES}(\Delta d) > 0$  であることが見て取れる。これは、Rossoら、末原らの解析結果と同じく、雲母粘土鉱物のバルク系においては、セシウム吸着は起こりにくいという結果と整合するものである。一方で、 $\Delta d \geq 0.2$  nm においては、 $\Delta_r G_{aq}^{FES}(\Delta d) < 0$  であることがわかる。これは、開いたほつれたエッジサイトはセシウムを吸着することを示している。なお、図7における反応Gibbsエネルギーの最小値は  $\Delta_r G_{aq}^{FES}(\Delta d = 0.3) \cong -27$  kJ/mol である。

次に、このほつれたエッジサイトによる吸

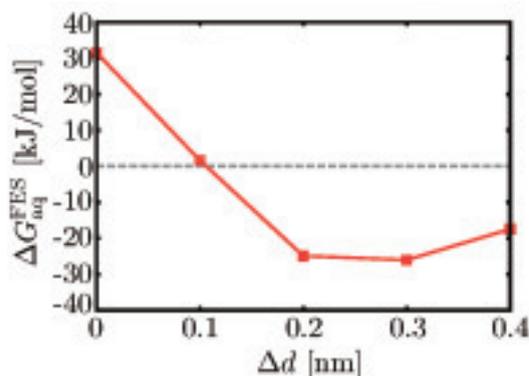


図7 ほつれたエッジサイトにおける反応Gibbsエネルギー $\Delta_r G_{aq}^{FES}(\Delta d)$

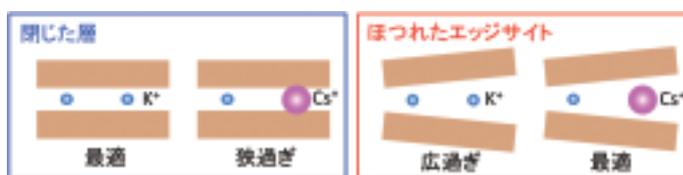


図8 ほつれたエッジサイトの吸着機構

着機構について述べる。先に述べたように、白雲母は負に帯電した2:1層とカチオンが引き合うことによって層状構造を形成している。このことから、 $\Delta_r G_{aq}^{FES}(\Delta d)$ の正負について、図8のような解釈ができる。まず、 $\Delta d < 0.2\text{nm}$ の場合について考えてみよう。白雲母は元々2:1層とカリウムイオンによって構成されており、層間距離もカリウムイオンに最適な距離となっている。そこにセシウムイオンが入り込んだ場合を考えると、セシウムイオンはカリウムイオンよりもイオン半径が大きいため、セシウムイオンにとって狭すぎる層構造に無理やり入り込むことになり、エネルギー的には不安定になってしまう。ところが、ほつれたエッジサイトの層間距離が開いてゆくと、イオン半径の大きなセシウムイオンにとって最適な層間距離が実現することになる。この場合、イオン半径の小さなカリウムイオンにとっては逆に層間距離が拡張しすぎたため、エネルギー的に不安定になってしまうことになる。なお、この解釈は、カチオンを仮想的に動かして密度汎関数法でエネルギーを計算することによって得

た、カチオン位置に依存するエネルギー曲面の計算結果を基にしている。紙面の関係で詳細は省略するが、興味のある読者は文献[24,25]を参考にされたい。

## 6. おわりに

層状粘土鉱物におけるセシウム吸着反応について、数値シミュレーションによる解析を中心に、その進展を紹介した。バルク系粘土鉱物についての解析結果は、層間にカチオンと水が共存するスメクタイトについては、セシウムを吸着する結果が得られており、実験結果とも整合する[19]。これは、シミュレーションで扱った水和した層間サイトが実際に吸着サイトであることを示唆している。しかし、層間に水が存在しない雲母粘土鉱物については、セシウムを吸着しないという、実験結果と矛盾する結果が得られていた[20,21]。これは、シミュレーションで扱った層間サイトが吸着サイトではないことを意味している。一方で、初めて現実的な吸着サイト候補である「ほつれたエッジサイト」における交換過程を扱った著者らの最近の解析結果

[24,25] は、次のようにまとめられる。

A.ある程度層間距離が開いたほつれたエッジサイトはイオン交換反応でセシウムを吸着し、その最小反応Gibbsエネルギーは約-27 kJ/molである。

B.ほつれたエッジサイトのセシウム吸着機構のエッセンスは、風化し広がった層間距離とセシウムイオン半径の適合である。

上記結果Aによって、層間サイトとは異なり、ほつれたエッジサイトは実際にセシウム吸着サイトとして機能することを強く示唆しており、実験結果とも整合する [9-15]。また、得られた反応Gibbsエネルギーの値は、これまでに得られた同様の値の中で最大であり、セシウムの強い吸着をよく特徴づけている。また、上記結果Bによって、これまで予想にすぎなかったほつれたエッジサイトにおけるセシウム吸着のシナリオが現実起こっている事象そのものであり、ナノメートルスケールの構造変化がセシウム吸着にとって決定的な役割を果たすことを示すことができた。さらに、ほつれたエッジサイトのセシウム吸着機構解明は、単に科学的に重要であるだけでなく、土壌除染による除去土壌の減容化技術を開発するための基礎的知見、そして、環境中を移動する際の吸脱着反応条件を理解する際にも有用であると考えられる。

今後は、ほつれたエッジサイト以外の吸着サイトにおけるイオン交換反応についての数値シミュレーションをはじめ、風化した雲母類鉱物の全体シミュレーション、スメクタイトなどの層間に水が存在する粘土鉱物におけるセシウム吸着シミュレーション、さらに、除去土壌減容化に向けた粘土鉱物からのセシウム脱離シミュレーションを行っていく予定である。これらの取り組みを続けることにより、一歩ずつではあるが着実に、計算科学が福島復興に必要な知見を積み重ね、課題解決に貢献できるように、力を尽くしていきたい。

## 謝辞

本研究に際し、村松健、吉田善幸、大貫敏彦、中尾淳、河村雄行、山岸功、大西康夫各氏より多くのご教示をいただきました。ここに感謝致します。計算は全て原子力機構・システム計算科学センターのBX900を用いて行いました。谷正之センター長を始めとする全てのスタッフの支援に感謝致します。また、計算に際し、(株)菱化システムの藤原敦志、森健人両氏より技術的支援をいただきました。両氏に感謝致します。最後に本研究は、原子力機構・福島技術本部による支援の下、行われました。特にCs脱離機構解明と脱離法の開発プロジェクトからの支援に対して、リーダーの矢板毅氏を始めとするメンバー全員に感謝致します。また、福島長期環境動態プロジェクト (F-TRACE) からの支援に対して、リーダーの油井三和、中山真一、佐藤治夫、飯島和毅各氏をはじめとするメンバー全員に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 首相官邸, “原子力安全に関するIAEA閣僚会議に対する 日本国政府の報告書 ー東京電力福島原子力発電所の事故についてー”, (2011) [[http://www.kantei.go.jp/jp/topics/2011/iaea\\_houk-okusho.html](http://www.kantei.go.jp/jp/topics/2011/iaea_houk-okusho.html)].
- [2] B.L. Sawhney, *Clays Clay Miner.* **20**, 93 (1972).
- [3] R. M. Cornell, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **171**, 483 (1993).
- [4] B. Delvaux, *et al.*, in *Trace Elements in the Rhizosphere*, ed. G.R. Gobran, W.W. Wenzel, and E. Lombi, p. 61 (CRC Press, Boca Raton, FL, 2001).
- [5] A. Nakao *et al.*, *SANSUI: An Environmental Journal for the Global Community* **6**, 17 (2012) [<http://hdl.handle.net/2433/170269>].

- [6] 環境省、第3回環境回復検討会・資料5 (2011) [<http://www.env.go.jp/jishin/rmp/conf/03-mat2.pdf>].
- [7] N. Kozai, *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.* **49**, 473 (2012).
- [8] 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック第3版 (技術堂出版、2006).
- [9] E. Brouwer *et al.*, *J. Phys. Chem.* **87**, 1213 (1983).
- [10] C. Poinssot, B. Baeyens, and M.H. Bradbury, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3217 (1999).
- [11] M.H. Bradbury and B. Baeyens, *J. Contam. Hydro.* **42**, 141 (2000).
- [12] J.M. Zachara *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 193 (2002).
- [13] A. Cremers *et al.*, *Nature* **335**, 247 (1988).
- [14] J. Wauters *et al.*, *Appl. Geochem.* **11**, 589 (1996).
- [15] A. Nakao *et al.*, *Soil Sci. Plant Nutr.* **54**, 479 (2008).
- [16] D.D. Eberl, *Clays Clay Miner.* **28**, 161 (1980).
- [17] G. Eisenman, in *Symposium on Membrane Transport and Metabolism*, ed. A. Kleinzeller and A. Kotyk, p.163 (Academic Press, New York, 1961).
- [18] G. Eisenman, *Biophys. J.* **2**, pt.2 (supplement), 259 (1966).
- [19] B. Rotenberg *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4034 (2009).
- [20] B.J. Teppen and D.M. Miller, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **70**, 31 (2006).
- [21] B. Rotenberg *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5089 (2007).
- [22] K.M. Rosso *et al.*, *Clays Clay Miner.* **49**, 500 (2001).
- [23] S. Suehara and H. Yamada, *Geochim. Cosmochim. Acta* **109**, 62 (2013).
- [24] M. Okumura, H. Nakamura, and M. Machida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 033802 (2013).
- [25] 奥村雅彦、中村博樹、町田雅彦、表面科学 **34**、135 (2013).