

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561036

研究課題名(和文) 実験及びMD計算統合による有機物を含む汚染土壌廃棄物中のCs脱離挙動の解明

研究課題名(英文) Study on the mechanisms of radiocesium sorption/desorption on soil containing waste: Effects of organic matter through experimental and MD approaches

研究代表者

渡辺 直子 (Watanabe, Naoko)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20624711

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：放射性Csを含む土壌廃棄物の中間貯蔵・最終処分 of 長期的な安定性に関する基礎的な知見を得るため、粘土鉱物とCsの相互作用に与える土壌有機物の影響を与えるメカニズムを検討した。粘土鉱物表面に外表面、層間、端面等、性質の異なるCs吸着サイトを想定してモデル化して吸着実験結果と比較すると、モンモリロナイト層間サイトでの吸着容量はフミン酸存在下で減少、非常に選択性の高いイライトのFESではフルボ酸存在下で選択性が増加する等、サイトごとにまた、有機物の種類により影響は異なることがわかった。また、MD計算により、K型マイカ端で非常に強い内圏錯体が形成される場合の構造を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To gain understanding on the long-term stability of the soil waste containing radiocesium for interim storage and disposal, effects of organic matter on the interaction between clay mineral surfaces and Cs were studied. Different sorption sites on mineral surfaces, including planar and interlayer surfaces as well as edges, were assumed to model the sorption experiment results to obtain the results that each site is affected differently by the presence of organic matter in the solution phase: sorption capacity of the interlayer sites of montmorillonite decreased with the presence of humic acid, and the selectivity on the illite FES site increased with the presence of fulvic acid. In addition, molecular dynamics simulation revealed the structure of a very strong innersphere complex formed at K-mica edges.

研究分野：放射性廃棄物工学

キーワード：放射性セシウム 土壌 吸脱着 MD計算 有機物

1. 研究開始当初の背景

2011年3月に発生した東北地方太平洋沖地震に伴う原子力発電所の事故により放射性物質が環境中に放出され、土壌、一般・産業廃棄物焼却灰や、下水処理汚泥等から放射性セシウムが検出され[1]、研究開始当初には放射性セシウムを含む廃棄物の処分方法が未定の状況であった。放射性廃棄物の処分方法として埋設処分が研究されてきているが、福島原子力発電所の事故以前の研究では処分対象の放射性廃棄物として、組成などが把握され、またその容量も小さいことを想定してきた。一方、原子力発電所事故で発生した廃棄物は、広範囲、低濃度、大容量で、質も多様である。このため、従来からの処分研究の知見のみから合理的な処理・処分手法を確立することは難しい。

セシウムは、土壌中では粘土質を主とする無機鉱物に吸着され[2-5]、移行や生物学的利用能が制限される[3, 6]。結合サイトとしては、1)陽イオン交換サイト(他の金属イオンと競合するため、条件によっては容易に脱着される)、2)雲母の末端破壊部(frayed edge site, FES)(非常に強い吸着であり、主に K^+ 、 NH_4^+ とのみ競合する)、3)2:1型層状粘土の層内(ほぼ不可逆的に吸着)が挙げられる[7]。

セシウムと粘土質が共存する系では、セシウムは粘土質へ強く吸着し、またその挙動予測がある程度正確に評価が可能であるため(例えば[2])、セシウム含有土壌そのもののバリア材としての機能(保持能)についての評価も可能である。しかし、セシウムと粘土質が共存する系に土壌有機物が加わった場合、十分なセシウム吸着サイトを持つ粘土を含む土壌からも長期にわたってセシウムの植物への移行が見られる等、土壌のセシウムの吸着・保持特性が変わることが知られている[8, 9]。除染作業から発生する廃棄物は中間貯蔵・処分が必要となるが、廃棄物中には有機物含有量の大きい表土が多く含まれるため、有機物、粘土の相互作用がセシウムの挙動に与える影響がさらに重要となる可能性がある。

2. 研究の目的

これらの背景を受け、本研究では、放射性セシウムを含む汚染土壌廃棄物の中間貯蔵・最終処分の長期的な安定性の検討資料を得るため、有機物・粘土の相互作用がセシウムの吸着・脱着特性に与える影響についてそのメカニズムを理解することを目的とする。アプローチとしては、マクロ、ミクロの両視点から実験とMD計算を両軸とする。実験では、性状を把握できる有機物を加えた系と加えない系において、土壌とセシウムの吸着・脱着試験を比較し、どのような質・量の有機物が、セシウムの吸着・脱着を促進・阻害するのかをマクロ的に明らかにする。また、吸着・脱着促進のメカニズムを明らかにするため、それぞれの系での溶出金属の種類、量、

溶出形態、粘土質に吸着しているセシウムの形態、セシウムの吸着している粘土の種類・吸着箇所を解析する。MD計算では、主にFESでのセシウムの挙動について評価する。本研究では、重要な吸着サイトである粘土鉱物の端面をMD計算の対象に加え、Csと粘土鉱物の錯体の構造を解析する。

3. 研究の方法

本研究では、福島県内で採取された特性の異なる土壌及びその分級試料におけるセシウムの吸着・脱離試験、有機物によるセシウムの吸着への影響を実験的に、また、MD計算ではマイカの端面におけるセシウムの錯形成について検討を行った。

(1) 土壌及び分級試料へのセシウムの吸着・脱離試験

固相試料は、福島県伊達郡川俣町山木屋地区で採取した土壌(山木屋土壌)、双葉群浪江町尺石、中ノ森で採取した土壌(それぞれ尺石、中ノ森土壌)と、それらを水簸分級($<2\mu m$ 、 $2\sim 20\mu m$ 、 $>20\mu m$)したものをを用いた(表1)。吸着試験では、液相をイオン交換水、固液比を1:100[0.1g:10ml]とし、初期濃度 $7.4 \times 10^{-5} \text{ mmol/L}$ (トレーサー濃度 560 kBq/L)のCsCl溶液中で7日間25の恒温槽内で120rpmの攪拌を行った。その後、遠心分離(10000rpm、15分間)を行った後に0.45 μm PTFEフィルターで固液分離を行い、濾液中の放射能濃度をNaIシンチレーションカウンターで測定した。脱離試験では、吸着試験終了後、上澄み液をKCl溶液[0.33 M]に入れ替え、3日間25の恒温槽内で120rpmの攪拌を行い、吸着試験と同様に液相の放射能濃度を定量した。操作は上澄み中のCsが測定されなくなるまで繰り返した。その後、液相をHCl溶液[1.0 M]とし、同様の操作を行った。

(2) 有機物のセシウム吸着への影響

モンモリロナイトと福島県相馬郡飯舘村長泥の畑地及び水田土壌の3種類を固相とし、10 mg C/L フミン酸またはフルボ酸を液相に加えて吸着試験を行った。有機物の添加は、Csスパイク前(土壌と有機物溶液を混合し3日間攪拌後)とスパイクの直前の2通りとした。

さらに、有機物による粘土鉱物へのセシウム吸着について詳細に検討するため、固相試料としてK型化処理を行ったイライトとモンモリロナイトを使用し、粘土試料単体及び有機物物質存在下での粘土試料に対するCs吸着試験を行った。液相試料としては、粘土試料単体での試験では0.01MのKCl溶液を、有機物物質存在下での試験では0.01MのKClに加えて100mg/Lのフミン酸または、100mg/Lのフルボ酸を含む溶液の3種類をそれぞれ使用した。吸着試験は、固液比を1:1000(0.01g:10mL)として遠沈管に入れた粘土試料及び溶液を7日間、室温で150rpmで攪拌して平衡化した後、トレーサーであるCs-137(400kBq/L)を含むCsCl溶液を添加し、

添加後の初期 Cs 濃度を $1.0 \times 10^{-8} \text{ M} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の範囲で複数の濃度(イライトでは 12 点、モンモリロナイトでは 8 点)に調整した。収着期間は 7 日間とし、室温中で 150rpm の攪拌を行った。Cs 溶液添加前及び添加後の攪拌期間中は、液相の pH を 4.5 ~ 5.5 に保った。その後、4000rpm で 15 分間の遠心分離を行い、0.45 μm PTFE フィルターで濾過した上澄み溶液中の放射能濃度を Ge 半導体検出器(ORTEC 製、GMX Series、High-Purity Germanium、Coaxial Photon Detector System、USA)で定量した。

収着等温線の解析は、イライト、モンモリロナイトそれぞれに 3 種類の Cs 収着サイトを仮定したモデル[10]を用い、粘土鉱物単体及び有機物質存在下でそれぞれの収着サイトにおける K^+/Cs^+ 選択係数及び Cs 収着容量を算出した。

(3) MD 計算によるセシウムの錯形成

粘土鉱物としては、K 型マイカをシミュレーションに用いた。K 型マイカは四面体層の Si が Al で同型置換されていることに起因する永久構造電荷($\rho = -1.0 \text{ cmol}_c/\text{kg}$)を有する。シミュレーションでは、原子間の相互作用は ab initio (第一原理に基づく)シミュレーションから得られた経験則によるポテンシャル(力場)を用いた。また、Cs-粘土鉱物の相互作用をモデル化するために、CLAYFF [11]に、粘土表面の脱プロトン化したヒドロキシ基を表すパラメータを組み入れた。

4. 研究成果

(1) 土壌及び分級試料へのセシウムの収着・脱離試験

収着分配係数(K_d 値)は、山木屋土壌、中ノ森土壌、尺石土壌の順に低くなっており、有機物含有量は同順序で多くなっていることから、 K_d 値の違いに有機物含有量が影響している可能性が考えられた。また、脱離試験の結果から推定した不可逆的収着量は、有機物含有量の非常に多い試料で最小値をとり、バーミキュライト、マイカを含む試料で高い値をとる傾向が見られた。同様に求めた K^+/Cs^+ 選択係数は 5 ~ 500 程度となり、一般的な有機物や粘土鉱物の選択係数(1 ~ 10)から選択性の高いイライト(10^3 程度)の範囲内の値となったが、有機物含有量や粘土鉱物の組成との顕著な関係性は見られなかった。

表 1. 収着・脱離試験に用いた土壌の特性

土壌	有機物含有率[%]	粒径毎の含有率(有機物含有率)[%]			CEC値 [meq/100g 乾土]	AEC [meq/100g 乾土]
		< 2 μm	2~20 μm	> 20 μm		
尺石	16	2.0(nd)	14.7(35.6)	83.3(10.8)	23.6	6.6
山木屋	1.9	1.2(nd)	3.9(5.7)	94.9(0.7)	5.5	11.3
中の森	7.2	0.8(nd)	43.9(6.7)	55.3(3.7)	10.4	14.3

(2) 有機物のセシウム収着への影響

有機物を加えていない系に比べて、有機物

の種類や添加のタイミング、固相試料の違いにより K_d 値は増加する場合と減少する場合の両方の変化が見られ、有機物は Cs 収着に影響を与えるが、その影響のメカニズムは一樣でないことが示唆された(図 1)。

有機物存在下でのイライト及びモンモリロナイトにおける Cs の収着等温線とモデルフィッティング結果は図 2 に例示するとおりである。イライトでは収着サイトとして、Cs 選択性が極めて高くイライトの膨潤した層間の境界にあると考えられるサイト(FES)、Cs と内圏錯体を形成し、層状構造の端面などに存在すると考えられるサイト(Typell)、粘土粒子の外表面に存在するサイト(planar)を仮定した。また、モンモリロナイトでは、端面(Site 1)、層間(Site 2)、外表面(Site 3)と仮定した。

粘土鉱物単体と比較し、有機物存在下で K^+/Cs^+ 選択係数が変化したのは、フルボ酸存在下でのイライト FES、フミン酸及びフルボ酸存在下でのイライト planar サイト、フミン酸及びフルボ酸存在下でのモンモリロナイト Site 3 であり、いずれの場合も Cs 選択性が増加した。フルボ酸のイライトへの吸着は見られずフルボ酸は溶存して液相中に存在していたと考えられ、また、フルボ酸を添加した系では上澄み溶液中の Al、Si 濃度の測定結果がイライト単体の上澄み溶液中より高くなっていたことから、フルボ酸存在下における FES での選択係数の変化は、イライトの構造の変化に起因している可能性が考えられた。一方、イライトの planar サイト、モンモリロナイトの Site 3 における変化の原因としては、フミン酸の吸着による選択性の変化や、フミン酸・フルボ酸が溶液中に存在することによる溶液の疎水性の増加等の可能性が考えられる。

Cs 収着容量については、イライトについては有機物の添加による有意な変化は見られなかった。モンモリロナイトについては、フミン酸存在下で Site 2 及びフルボ酸存在下での Site 3 において減少が見られた。フミ

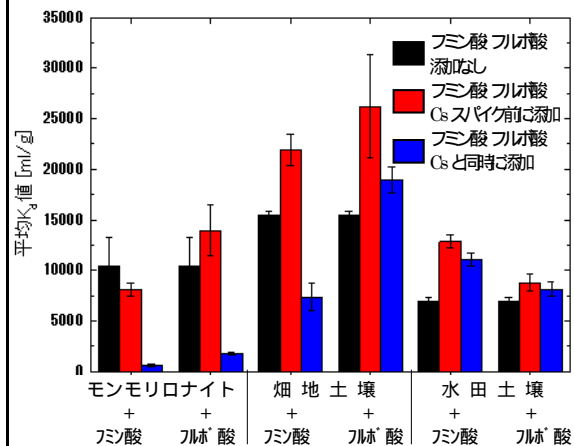


図 1. モンモリロナイト、畑地・水田土壌にフミン酸・フルボ酸を加えた系での K_d 値の変化

ン酸は粘土鉱物表面への吸着が見られたことから、モンモリロナイトへのフミン酸の吸着が Cs の層間への収着を阻害したことが示唆された。

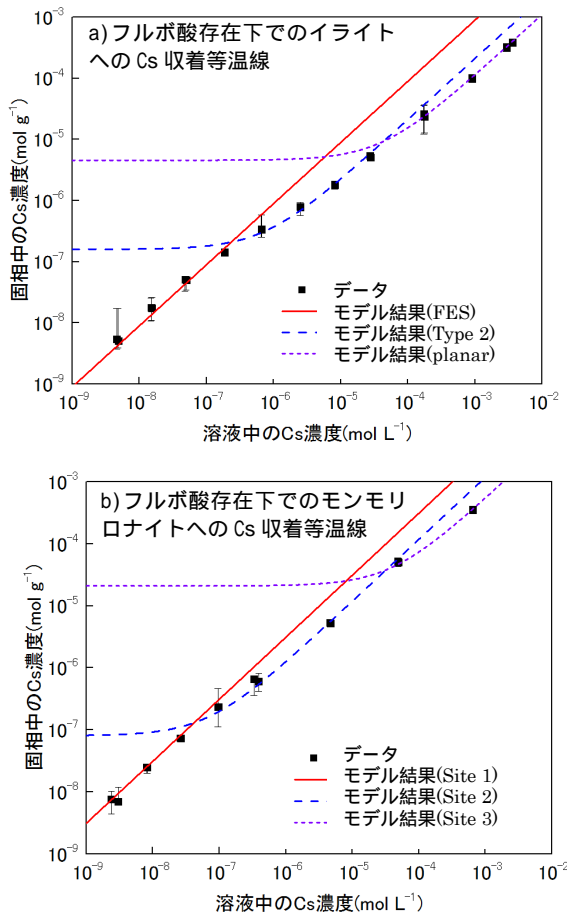


図 2. 有機物存在下でのイライト及びモンモリロナイトの Cs 収着等温線とモデルフィッティング結果例

(3) MD 計算によるセシウムの錯形成

図 3 に K 型マイカのシミュレーション(1.0 ns; P= 1.0 atm; T= 298.15 K)における Cs 錯体の存在確率を示す。層構造を成している K 型マイカの左右の端面の灰色の部分があり、色が濃い程、その位置に Cs が存在する確率が高いことを示す。図 3 の左側の端面では Cs は Al 八面体シート状の複八面体の空隙 2 か所において錯体を形成している。図 3 の右側中央の Cs は、2 枚の四面体シート間の空隙に存在している。四面体シートの端面には、シート構造が切れていることに起因する六角形の空隙が存在する。この六角形の空隙の中には中心にヒドロキシ基を保有するものがあり、このヒドロキシ基は Cs と強い錯形成をする傾向にある。K 型マイカの隣接する 2 つのシートが両方ともこのようなヒドロキシ基を持つ場合には、Cs-O の第一殻に 5-6 個の粘土鉱物由来の酸素原子が入り、2 枚のマイカシートを架橋する形で非常に強い内圏錯体が形成される(図 3 の右中央)。水和半径の大きい陽イオンである Cs は、このようなエネルギーの高いエッジサイトに収

着することができる。このような 2 枚の粘土シートを架橋する収着サイトの概念は、雲母状鉱物への Cs の収着実験によって提唱されているフレイドエッジサイト[12-15]と一致する。CLAYFF を使った K 型マイカのエッジ部分での分子動力学シミュレーションでは、外圏錯体や拡散イオン層での錯形成はほとんど存在しなかった。

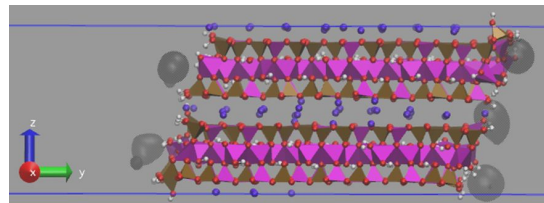


図 3 K 型マイカのエッジ表面での Cs 分布確率。pH=pKa1≈6。凡例：酸素：赤、Al：赤紫の多面体、Si：黄土色の多面体、水素：白、K：紫、Cs：黒

<引用文献>

- [1] 例えば、文部科学省. 土壌モニタリングの測定結果等: [2] J Environ Radioactiv, 2009. 100(9): p.690-696.: [3] J Radioanal Nucl Ch Ar, 1993. 171(2): p.483-500. [4] Environ Sci Technol, 2010. 44(6): p.1992-1997. [5] J Contam Hydrol, 2004. 68(3-4): p.217-238. [6] Soil Use Manage, 1988. 4(3): p.69-75. [7] Nature, 1988. 335(6187): p.247-249. [8] J Environ Radioactiv, 1995. 26(2): p.103-118. [9] Environ Sci Technol, 1999. 33(16): p.2752-2757. [10] Contamin. Hydrol., 2000. 42: p.141-163. [11] J. Phys. Chem. B, 2004. 108: p.1255-1266. [12] Health Physics, 1960. 2, p.391-398 [13] Clays and Clay Minerals, 1970. 18, p.47-52 [14] J. of Phys. Chem., 1983. 87, p.1213-1219 [15] Geochim. et Cosmochim. Acta, 2002. 66, p.193-211

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 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

松木晃大, 渡辺直子, 小崎完, アルカリ金属を用いたイオン交換による福島土壌からの放射性セシウムの脱離, 日本原子力学会春の年会, 2014 年 3 月 26 日~28 日, 東京都市大学(東京都世田谷区)

大熊成地, 知場一訓, 渡辺直子, 小崎完, 田中真悟, 佐藤治夫, 青木和弘, 福島土壌への放射性核種の収着に及ぼす塩濃度影響, 日本原子力学会春の年会, 2013 年 03 月 26 日~28 日, 近畿大学(大阪府東大阪市)

松木晃大, 大熊成地, 渡辺直子, 小崎完, 田中真悟, 佐藤治夫, 青木和弘, 福島土壌からのカリウムイオン及び塩酸によるセシ

ウムの脱離, 日本原子力学会春の年会 学生
企画セッション, 2013年03月25日~28日,
近畿大学(大阪府東大阪市)

S. Okuma, T. Chiba, N. Watanabe, T. Kozaki, S. Sato, Effects of electrolyte concentrations on radionuclides sorption by Fukushima and Hokkaido soils, Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, 2012年10月22日~25日, Le Corum(France)

Aric Newton, Garrison Sposito, Naoko Watanabe, Tamotsu Kozaki, Seichi Sato, Molecular dynamics simulations of Cs adsorption at the pyrophyllite edge, 日本原子力学会秋の年会, 2012年9月19日~21日, 広島大学(広島県東広島市)

研究者番号:

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 直子 (WATANABE, Naoko)
北海道大学工学研究院・准教授
研究者番号: 20624711

(2) 研究分担者

小崎 完 (KOZAKI, Tamotsu)
北海道大学工学研究院・教授
研究者番号: 60234746

(3) 連携研究者

()