

これは「土壌中でのセシウムの存在場所と結合の強さを世界で初めて定量的にあつかった論文」の翻訳に当協会技術顧問、和田信一郎教授（九州大学 大学院農学研究院）が解説された文章です。

この論文の内容は現在でも土壌中のセシウムの形態を考えるときの基本論文の1つとして参考にされています。

#### 原典

A. Cremers, A. Elsaen, P. De Preter, A. Maes 著  
Quantitative analysis of radio caesium adsorption in soils.  
Narture 335 巻 247-249 ページ (1988 年出版)

# Quantitative analysis of radio caesium adsorption in soils

A. Cermers, A. Elsaen, P. De Preter, A. Maes

Center for Surface and Colloid Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven, Kardinaal Mercielaan 92, B-3030 Heverlee, Belgium

## Abstract

チェルノブイリの事故による放射性セシウム（ $^{137}\text{Cs}$ ）の降下によって、放射性セシウムの土壌中での挙動に関する関心が再び高まった。放射性セシウムが土や堆積物中でどのようにふるまうかを理解することは、たとえば、土の中での放射性セシウムの保持や輸送、土から植物への移行、そして食物連鎖におけるセシウムの移行を把握するために重要である。これまでの、セシウムの挙動を把握するためのアプローチは固-液分配係数（ $K_D$ 値）や移行係数の測定に基づいたものであり、経験的な性格が強かった。放射性セシウムの土による保持は、少数の、非常にセシウムに対する選択性の高いサイトの存在によることが一般的に認められている。しかしこれまで、そのサイトの存在量も、セシウムに対する選択性も定量的に測定されたことがない。この研究において我々は、その存在量と選択性を決定するための新しい方法を報告する。放射性セシウムの土の中での挙動に関する過去の研究は、 $K_D$ 値の測定が、野外の土の条件からかけ離れた条件で行われていたという点に問題があった。我々は野外の土の条件下での放射性セシウムの $K_D$ 値が、測定できる土の性質から予測でき、それによって土の中でのセシウムの移動性が容易に予測できることを示す。この研究で見出された結果は、性質を異にする様々な土に適用可能である。

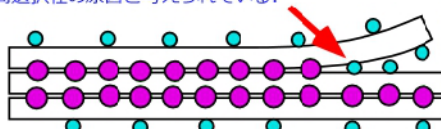
Nature 335, 247-249 (1988)

1960年代および1970年代の核実験における降下物の研究から、土や堆積物における放射性セシウムの挙動はイライト（水和雲母）に支配されているというコンセンサスが得られている[1]。イライトは中央ヨーロッパの土の主要な粘土鉱物である。降下物の放射性セシウムの相当部分が雲母粘土鉱物に結合しているという直接の証拠がある[2,3]。特に、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ のような、あまり水和していない陽イオンは、ごく少量ではあるが、粘土粒子の縁辺部のめくれ上がった部分に存在する非常に選択的なサイトに保持される[4]。 $\text{Cs}^+$ イオンが非常に選択的に土や堆積物に保持されるということは、放射性降下物の、土壌侵食や堆積過程を追跡するためのトレーサーとしての利用に関する多くの文献で述べられている[5]。

大体お分かりと思いますが、以下の青字の部分は私の解説です

■ 粘土粒子縁辺部のめくれ上がった部分というのはFreyed edge siteの訳である。今ではそのままフレイド エッジとよばれることが多く、すっかり有名になった用語である。雲母鉱物は厚さ1 nmの単位層が積み重なってできている。この鉱物粒子の端この部分では、単位層が少しめくれあがって、ちょうど使い古した辞書や電話帳のような感じになっていると考えられている。フレイド エッジとはこの部分のことである（下図参照）。

$\text{Cs}^+$ に選択的なサイトはこのフレイドエッジの一番奥の部分と考えられている。 $\text{Cs}^+$ の大きさは $\text{K}^+$ と同じくらいであり単位層の窪みにぴったりおさまる。フレイドエッジ部分の陽イオンと交換してこの部分に吸着すると、この部分は層が閉じ気味になり、もはや他の陽イオンは接近できなくなる。これが、 $\text{Cs}^+$ に対する高選択性の原因と考えられている。



粒子の端の部分では、 $\text{K}^+$ が他のイオンと交換され、めくれている。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等のイオンの大きさは層の窪みの大きさとフィットせず、水分子で囲まれているのであまり強く保持されない。フレイドエッジとはこのような部分と想像されている。

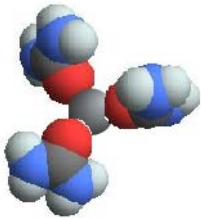
雲母鉱物は厚さ1 nmの単位層がカリウムイオン  $\text{K}^+$ （紫丸）を挟んで積層している。 $\text{K}^+$ は単位層の窪みにぴったりはまり込むため、非常に強く保持され、層間にはほとんど隙間がない。

■ 何でフレイドエッジのようなものができるかという点、土の間隙水中では、カリウムイオン濃度よりもカルシウムイオンやマグネシウムイオンの濃度の方が高いので、長い年月のうちには、雲母の層間のカリウムイオンがこれらのイオンと交換して吸着されるようになる。カルシウムイオンやマグネシウムイオンはカリウムイオンより小さく、雲母の単位層表面の窪みの大き

さよりも小さい。しかもこれらのイオンは水分子に囲まれた状態（水和）で存在する。このため、雲母の端っこの部分に吸着されるときにも水分子を伴ったまま入り、その結果として雲母の端っこはめくれ上がるのである。

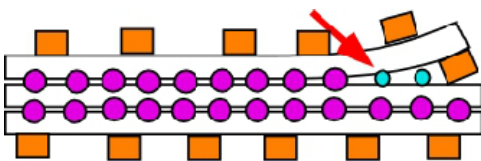
我々は最近、イライト粘土鉱物によるセシウムの吸着は3つの吸着サイトで起こることを示した[6]。そのうちの2つは鉱物粒子の縁辺部に存在し、この部分への吸着は陽イオン交換容量の2%程度に相当する。この2つのうちの1つのサイトは、 $\text{Cs}^+$ に対して他のサイトよりもはるかに高い選択性を示すことがわかった。最近我々は、そのような選択的なサイトの、量と $\text{Cs}^+$ に対する選択性の両方を定量的に評価するための有用な方法を開発した。その方法は、粘土鉱物の陽イオン交換サイト、特に粒子底面上のサイトの大半をチオ尿素銀錯体（AgTU）でマスキング（隠す）することに基づいている。AgTUは土の陽イオン交換サイトに、非常に選択的に吸着することが知られており[7,8]、そのため、土の有機物含量に関係なく、陽イオン交換容量（CEC）を測定するためのイオン（Index ion）として用いることが提案されている[9]。AgTUの高選択吸着性のため、適当な濃度のAgTUを含む水溶液中でセシウムイオンと土を反応させると、セシウムイオンは土の大半の陽イオン吸着サイトには吸着することができず、立体障害あるいは選択性のために嵩高いAgTUが接近できないようなサイトにのみ吸着される。この方法を用いると、セシウムイオン選択性サイトのみを対象にして吸着等温線を測定することが可能になる。

■チオ尿素銀錯体は下図のように、銀イオンにチオ尿素（ $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ）分子が3分子配位した+1の電荷をもつ錯体である。この錯体は、層状ケイ酸塩鉱物の陽イオン交換サイトに非常に選択的に吸着されることが、この論文の著者らによって見出されている。通常、土や粘土鉱物のCECを測定するためには、もともと吸着されていたイオンを全部、CEC測定用の陽イオンで交換する必要がある。このイオンが上の段落にあるIndex ionである。日本では、このためにはアンモニウムイオンがよく用いられている。アンモニウムイオンは比較的選択的に吸着されるイオンであるが、土に吸着されているイオンをすべてアンモニウムイオンで置き換えるためには1 mol/Lという高濃度の溶液をかなり多量に用い、繰り返し洗浄または、カラムに詰めた土に浸透させるという操作が必要である。AgTUを用いると、比較的少量の、0.01 mol/L程度の水溶液を加えるだけで、土の交換性陽イオンがすべてAgTUイオンで交換される。このため、濃度既知のAgTU水溶液を土に加えて反応させ、反応前後のAgTUの濃度差から簡単にCECが測定される。AgTU濃度は原子吸光度計で銀濃度を測定することにより求めることができる。

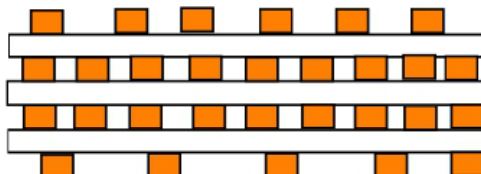


■私事であるが、私もAgTUを用いたCEC測定法を試したことがある。その研究において、アロフェンを含む土では、AgTUがすべての交換性陽イオンと交換しないことを見出した。おそらくアロフェン粒子の内部に吸着されている陽イオンであろう。そのことについて1報論文を書いたが、その中で、立体障害のためアロフェン粒子内の吸着サイトには吸着しないのであろうと考察した。私もAgTUの性質をよく理解していたのだから、セシウムイオン選択性サイトの定量に用いるという発想が出てきてもおかしくなかったのであるが、まったく考えもしなかった。ぼーっとしていたということである。

■ちなみに、AgTU水溶液中では土のイオン吸着状態は下図のような感じになっていると考えられる。図中、橙色の四角がAgTUイオンを示す。



層の底面部分に吸着されていた陽イオンは全てAgTUで交換されている。しかし、フレイドエッジの中には、嵩高いAgTUは侵入できず、水和イオンが残されている。相関にぴったり挟まっている $\text{K}^+$ はそのままである。



スメクタイトやパーミキュライトでは、すべての陽イオンがAgTUで交換されている。

AgTUイオンが接近できるサイトにはAgTUイオンがしっかりと吸着している。しかし雲母鉱物のフレイドエッジサイトには嵩高いAgTUイオンは接近できないので、元の陽イオンが残っている。つまり、雲母鉱物のフレイドエッジサイトだけを残り、土に含まれる鉱物のすべての陽イオン交換部位をAgTUで押さえてしまった状態である。このような状態のことを、大部分の陽イオン交換サイトがマスキングされた状態といっているのである。このような状態の土に少量のセシウムイオンを加えると、（溶液中のセシウム濃度はAgTU濃度よりもはるかに低いこともあって）セシウムイオンはAgTUとは競合できないので、マスキングされたサイトには吸着できない。AgTUが接近できないフレイドエッジサイトにのみ選択的に吸着されることになる。こうしてフレイドエッジサイトを定量することができると考えたのである。

ここで、実験方法と、それを交換容量や土性（[土壌学用語で粒径組成のこと](#)）が大きく異なる4種の土に適用して得られた結果を述べる。供試した土の性質は表1に示すとおりである。

|        | CEC<br>(meq kg <sup>-1</sup> ) | Clay<br>(<2 μm) | Granulometric data (%) |                    |                  | %<br>Organic<br>carbon |
|--------|--------------------------------|-----------------|------------------------|--------------------|------------------|------------------------|
|        |                                |                 | Loam<br>(2-20 μm)      | Loam<br>(20-50 μm) | Sand<br>(>50 μm) |                        |
| Soil 1 | 71                             | 8.4             | 3.5                    | 6.5                | 81.6             | 0.1                    |
| Soil 2 | 144                            | 21.8            | 2.0                    | 4.2                | 72.0             | 0.1                    |
| Soil 3 | 161                            | 41.1            | 1.6                    | 3.6                | 53.7             | 0.2                    |
| Soil 4 | 364                            | 35              | 21.5                   | 27.1               | 16.4             | 1.2                    |

土試料を0.015 mol/LのAgTU水溶液と混合し、遠心分離し、上澄みを捨てた（AgTU飽和）。Cs<sup>+</sup>に対する吸着等温線は、AgTU飽和した土を、いくつかの濃度の異なる放射性セシウム<sup>137</sup>Cs水溶液と平衡させることによって測定した。ただしこれらの水溶液にはバックグラウンドとして0.015 mol/LのAgTUイオンが共存している。平衡前後の<sup>137</sup>Csの放射能を測定することにより、セシウムイオンの吸着量を求めた。

吸着等温線は図1に示す。

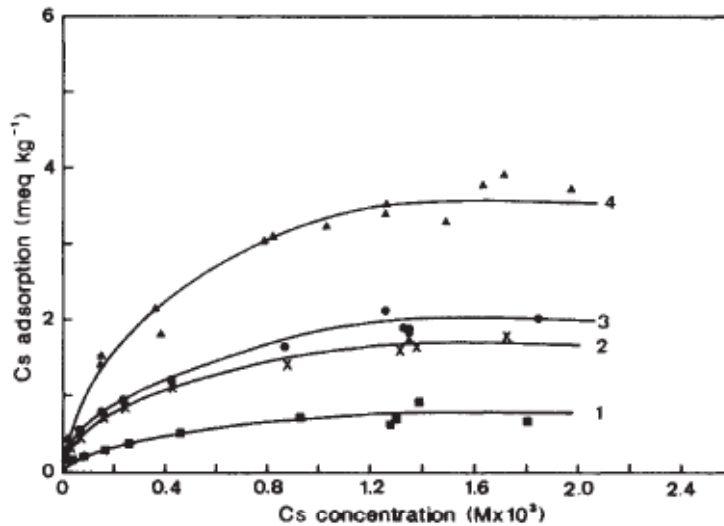


Fig. 1 Sorption isotherms of caesium in soils homoionically saturated with silver thiourea in the presence of 0.015 M silver thiourea; numbers refer to soils described in Table 1.

セシウムイオン吸着量が1~4 meq/kgのあたりで頭打ち（プラトー）になっている（セシウムイオンは1価のイオンであるので1 meqは1 mmolに相当する）。この頭打ちの吸着量からフレイドエッジサイト（FES）の量を推定することができる。セシウムイオンは粘土鉱物のや有機物の吸着サイトのAgTUの一部を交換して吸着することも考えられる。これについては、AgTU-Cs交換反応の選択係数を利用して補正した。我々の測定によれば、この選択係数 $K_c$ の値は約45であり、選択係数は

$$K_c = \frac{Z_{\text{AgTU}} m_{\text{Cs}}}{Z_{\text{Cs}} m_{\text{AgTU}}} \quad (1)$$

によって定義される。ここでZは吸着サイトにおけるそのイオンの吸着割合（電荷の割合）、mは平衡溶液中におけるモル濃度である。有機物の交換サイトにおけるAgTU-Cs交換反応の選択係数も、粘土含量の低い（したがって有機物の交換サイトの割合が高い）ポドソル土に対する測定から同じ程度の値であることがわかっている。平衡溶液の組成とCECを用いた計算による補正の結果、吸着等温線のプラトーからの推定はFESを20-30%過大評価していることがわかった。この補正値の平均値は次のようである。

±1 : 0.58±0.16, ±2 : 1.39±0.07, ±3 : 1.64±0.12, ±4 : 2.78±0.18 （単位はmeq/kg）

表1に示した有機物含量の低い土のCECと比較すると、フレイドエッジサイトはCECの1%を占めることがわかる。有機物のCECに対する寄与（60 meq/kg程度）を考慮するなら、粘土含量の高い土についても同じことが当てはまる。

■補正計算は次のようにして行つたと考えられる。たとえば土試料4の場合、吸着等温線のプラトー部分のCs吸着量は約3.4 meq/kgである。このときのCs濃度は $1.4 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$  mol/Lである。この土のCECは364 meq/kgである。たとえばCs濃度を $1.8 \times 10^{-3}$  mol/Lとすれば、式(1)から

$$45 = \frac{(1 - Z_{Cs}) \times 1.8 \times 10^{-3}}{Z_{Cs} \times 0.015} \tag{2}$$

という関係が成立する。この式を解けば、 $Z_{Cs}=0.00266$ となる。 $Z_{Cs}$ はCECに対するセシウムイオンの吸着割合であるのでAgTUと競合して吸着したセシウムイオン量は $364 \times 0.00266=0.0968$  meq/kgとなる。したがってフレイドエッジサイトの量は $3.4-0.0968=2.43$  meq/kgとなる。この値は上の一覧に示した土4に対する値2.78に近い。一覧では統計平均が示されているが、これはプラトー部分にある数点のデータから計算した値を平均したものであろう。

図2はCs吸着割合が非常に低い範囲のCs-K交換反応の陽イオン交換等温線である。

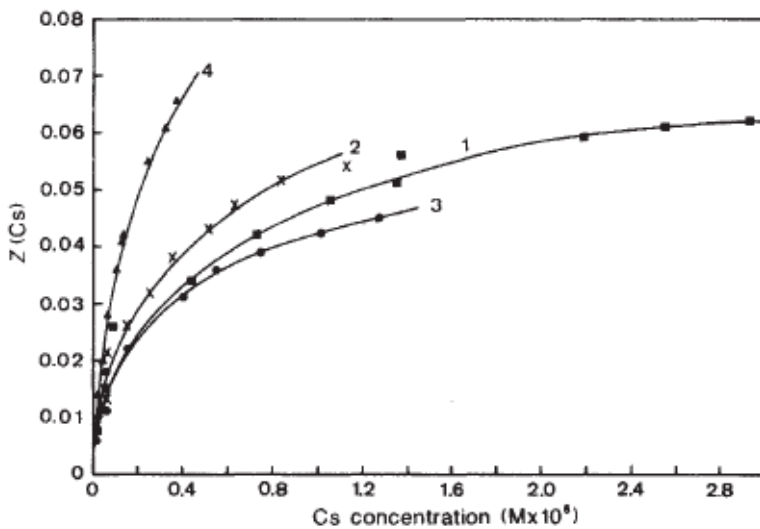


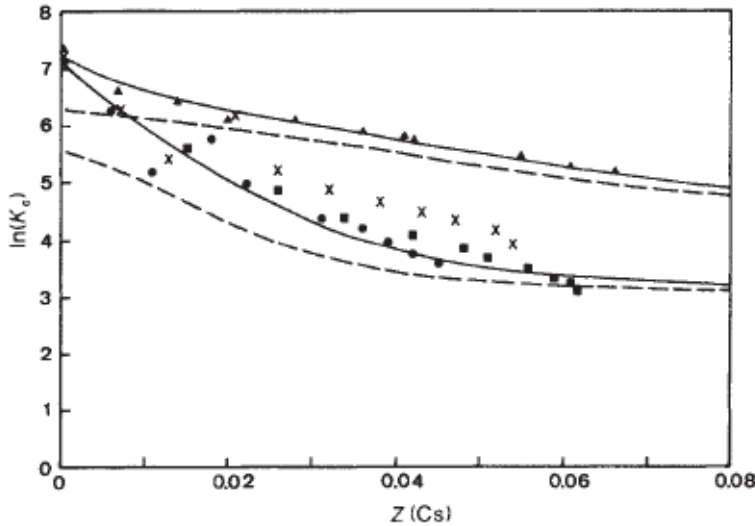
Fig. 2 Trace sorption isotherms of caesium on frayed-edge sites in the presence of 0.015 M silver thiourea and 0.001 M  $K^+$ ;  $Z$  refers to the fractional occupancy of the frayed-edge sites; numbers refer to soils described in Table 1.

この等温線はAgTU濃度が前と同じ0.015 mol/L、 $K^+$ 濃度が0.001 mol/L、 $Cs^+$ 濃度が $10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$  mol/Lの溶液とAgTU飽和土試料を平衡させることによって得られたものである。4種の土はかなり違ったパターンを示している。しかし、このデータからCs-K交換反応の選択係数

$$K_c(Cs - K) = \frac{Z_{Cs} m_K}{Z_K m_{Cs}} \tag{3}$$

を計算して、 $Cs$ の吸着割合に対してプロットし、 $Cs$ 吸着割合が0の極限值をみると、同じ値になっているように見える(図3)。ここで $Z$ はフレイドエッジサイトにおける $K$ および $Cs$ イオンの吸着割合を示す。別の、AgTUを共存させない実験で得られた選択係数の値の外挿値からも、この極限值の $\ln(K_c)$ 値が7.1~7.3であることが確かめられた。 $Cs$ 吸着量が増すと選択係数の値が低下することは、2種またはそれ以上の、 $Cs$ 選択性の異なるサイトが存在することを示唆している[10,11]。





**Fig. 3** Composition dependence of  $\ln(K_c(Cs-K))$  for frayed-edge sites of soils; symbols correspond to those in Figs. 1 and 2. Curves (from top to bottom) refer to simulations for various combinations of fractions of site groups and characteristic selectivity coefficients. Curve 1 (full line): fraction = 0.005,  $\ln(K_c) = 12.0$ ; fraction = 0.055,  $\ln(K_c) = 9.10$ ; fraction = 0.940,  $\ln(K_c) = 3.80$ . Curve 2 (dashed line): fraction = 0.055,  $\ln(K_c) = 9.10$ ; fraction = 0.945,  $\ln(K_c) = 3.80$ . Curve 3 (full line): fraction = 0.006,  $\ln(K_c) = 12.0$ ; fraction = 0.020,  $\ln(K_c) = 9.40$ ; fraction = 0.974,  $\ln(K_c) = 2.80$ . Curve 4 (dashed line): fraction = 0.020,  $\ln(K_c) = 9.40$ ; fraction = 0.980,  $\ln(K_c) = 2.80$ .

■上に述べている実験ではAgTU濃度が0.015 mol/L、K濃度が0.001 mol/Lの水溶液で土試料を繰り返し洗浄し、フレイドエッジサイトにはすべてカリウムイオンを吸着させ、その他のサイトはすべてAgTUでマスクしたと思われる。この状態で少量の放射性セシウムを添加し、放射能測定によりセシウムの吸着量を測定する。フレイドエッジサイトの量は前の実験で決定しているので、それからセシウムイオン吸着量を差し引けばカリウムイオン吸着量が求められる。あるいはセシウムの添加量はごくわずかであり、フレイドエッジサイトに占める吸着セシウムイオンの割合はごく少ないので $Z_K=1$ としたかもしれない。平衡溶液のカリウム濃度は0.001 mol/L、セシウム濃度は放射能測定からわかっているので式(1)を用いて選択係数を計算できる。図3はこうして測定された選択係数の自然対数値を、セシウムイオンの吸着割合（FESに占めるセシウムイオンの割合）に対してプロットしたものである。

■この論文のポイントは、2つある。ひとつはAgTUを用いてフレイドエッジサイト以外の陽イオン吸着基をマスクしたこと、もうひとつはセシウムイオン吸着実験において放射性セシウムを用い、放射能測定により溶液中の濃度および吸着量を計算したことである。これによって、非常に低セシウム濃度の溶液からの吸着量が測定できたのである。

明らかにこれは、土性が大きく異なった土が同じセシウムイオン吸着特性を持つことを示すという点においてかなり重要な結果である。農用地の土ではフレイドエッジサイトにはもっぱらカリウムイオンが吸着されている( $Z_K \approx 1$ )ので、選択係数の極限值から、そのような土におけるセシウムの分配係数を予測することができる。これは簡単であり式(3)（オリジナル論文では式の番号は(2)）を変形すると

$$K_c(Z_{Cs} \rightarrow 0) = \frac{Z_{Cs} m_K}{Z_K m_{Cs}} = \frac{1}{Z_K} \times \frac{Z_{Cs}}{m_{Cs}} \times m_K = \frac{1}{[FES] Z_K} \times \frac{[FES] Z_{Cs}}{m_{Cs}} \times m_K = \frac{K_D m_K}{[FES]} \quad (4)$$

となる。ここで $K_D$ は固液分配係数である。

■いうまでもなく

$$\frac{[FES] Z_{Cs}}{m_{Cs}} = K_D \quad (5)$$

であり、 $Z_K=1$ とおいたのである。農用地では $Z_K=1$ 、と考えたのは、農用地では肥料としてカリウム塩が多く施用されるからである。森林土壌ではフレイドエッジサイトがカリウム飽和になっているとは限らない。ひょっとしたらアルミニウムイオンが吸着されているかもしれない。

結果として、野外の土の $m_K$ （土壌溶液のカリウムイオン濃度であり、土壌溶液はアルコール置換法等によって採取できる[12]）とFESの量が与えられれば、その土のその状態におけるセシウムイオンの分配係数が直ちに求まることになる。将来、分配係数と植物への移行係数の間の関係を調べることは有意義であろう。

これまでの議論においては、我々は有機物はセシウムの選択的な保持には寄与せず、選択吸着はもっぱら土の鉱物によるものと仮定してきた。このことは有機態炭素含量が高く（4%）、CECが大きく（220 meq/kg）、粘土含量の低いポドソル土による放射性セシウムの吸着実験で確かめられた。AgTU飽和のポドソル土を用いてAgTU濃度が0.015 mol/L、 $K^+$ 濃度が0.001 mol/Lの溶液における $K_D$ を測定した結果は2連の測定で再現性が2%であり、ポドソル土に対しては $K_D$ 値は34であった。一方土1では701、土2では1930、土3では2290、土4では4150であった。式(4)を用い、フレイドエッジサイトの極限選択係数値を $\ln(K_c)=7$ として計算すると、ポドソル土のフレイドエッジサイトの量は0.03 meq/kgとなる。これはCECの0.01%である。このことは、土壤有機物はセシウムの選択吸着にはほとんど寄与していないことをはっきりと示している。選択吸着にイライトが関与していることは、表1に示した4種の土の $<50 \mu\text{m}$ 画分の乱方位試料のX線回折によって示される。回折図形には雲母鉱物および混合層鉱物の存在が示されている。回折強度から求められた $10 \text{ \AA}$ 鉱物および混合層鉱物の含量の順序と前述の方法で測定されたフレイドエッジサイトの量の順序は対応していた。

選択係数のCs吸着割合に対する依存性（図3）は、FESの95-97%を占める低選択性サイト（ $\ln(K_c)=2.8-3.8$ ）、2-5%を占める高選択性サイト（ $\ln(K_c)=2.8-3.8$ ）、そして0.5%を占める超選択性サイト（ $\ln(K_c)\approx 12$ ）を仮定したモデルによって説明することができる。図3中の実線および破線は、それぞれ超選択性サイトの存在を仮定した場合と仮定しない場合のシミュレーションの結果である。超選択性サイトの存在を仮定するかどうかはともかく、このシミュレーション結果は以前イライトで得られた、セシウムの選択吸着がイライトによるものであることを示した結果[6]と同じ傾向を示している。その結果によると、選択サイトは $\ln(K_c)=9.4$ のサイトと全体の90%を占める $\ln(K_c)=3.2$ のサイトから構成されている。土の、セシウムに対する高選択性サイト（ $\ln(K_c)=9$ あるいは12）は鉱物画分のCECの0.02-0.06%を占める。

この研究はEC委員会の放射能防御プログラムからの補助金によって行われた。

■上に書かれているシミュレーションは次のようなものである。いま、フレイドエッジにおける、選択係数の自然体数値が12, 9, 3.8であるサイトをそれぞれサイト1, サイト2, サイト3とする。このとき次の式が成り立つ。

$$\text{Exp}[12] = \frac{Z_{Cs}^1 m_K}{(1 - Z_{Cs}^1) m_{Cs}} \quad (6)$$

$$\text{Exp}[9] = \frac{Z_{Cs}^2 m_K}{(1 - Z_{Cs}^2) m_{Cs}} \quad (7)$$

$$\text{Exp}[3.8] = \frac{Z_{Cs}^3 m_K}{(1 - Z_{Cs}^3) m_{Cs}} \quad (8)$$

ここで $Z_{Cs}^i$ は、サイト1におけるセシウムの吸着割合である。これらの式を解くと

$$Z_{Cs}^1 = \frac{\text{Exp}[12] m_{Cs}}{\text{Exp}[12] m_{Cs} + m_K} \quad (9)$$

$$Z_{Cs}^2 = \frac{\text{Exp}[9] m_{Cs}}{\text{Exp}[12] m_{Cs} + m_K} \quad (10)$$

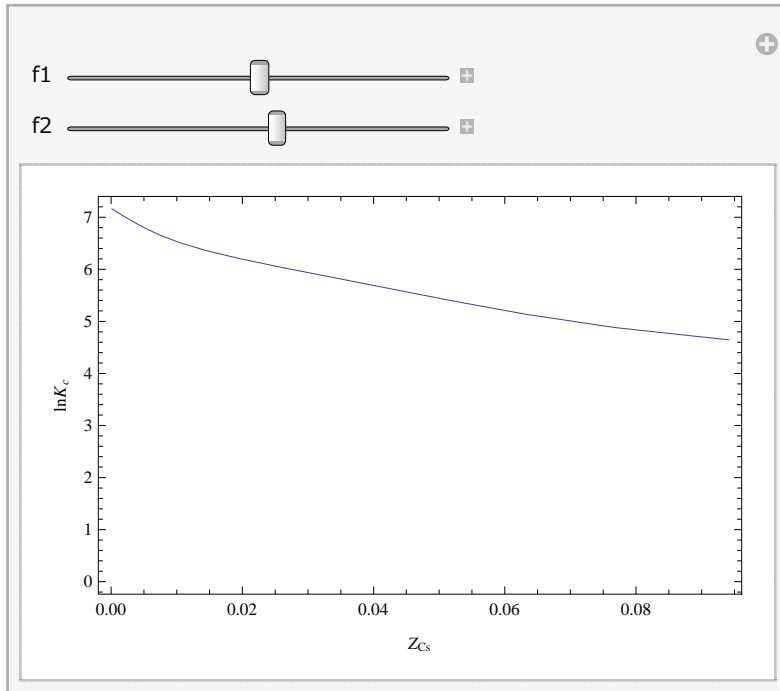
$$Z_{Cs}^3 = \frac{\text{Exp}[3.8] m_{Cs}}{\text{Exp}[12] m_{Cs} + m_K} \quad (11)$$

が得られる。フレイドエッジサイト全体に対するサイト1, サイト2, サイト3の割合を $f_1, f_2, f_3$ とすると、フレイドエッジサイト全体に対する選択係数は

$$K_c = \frac{(f_1 Z_{Cs}^1 + f_2 Z_{Cs}^2 + f_3 Z_{Cs}^3) m_K}{(1 - (f_1 Z_{Cs}^1 + f_2 Z_{Cs}^2 + f_3 Z_{Cs}^3) m_{Cs})} \quad (12)$$

で与えられる。簡単にシミュレーションするには、適当な $m_K$ と $m_{Cs}$ の値を与えて $Z_{Cs}^1 \sim Z_{Cs}^3$ を計算し、それを(12)に代入して選択係数を計算し、その対数を、 $f_1 Z_{Cs}^1 + f_2 Z_{Cs}^2 + f_3 Z_{Cs}^3$ に対してプロットすればよい。こうすれば、図3の中の線に相当する曲線が得られる。いま、フレイドエッジに占めるサイト1, サイト2の割合を与えて計算すると次のような図が得られる。サイト3の割合は1-(サイト1の割合+サイト2の割合)である。

下の図はそのシミュレーション結果である。この解説のCDF版では、図の上部のスライダーを操作することによってサイト1の割合 $f_1$ とサイト2の割合 $f_2$ を変化させることができる。



## 引用文献

1. Sawhney, B. L. *Clays Clay Miner.* **20**, 93-100 (1972).
2. Francis, C. W. & Brinkley, F. S. *Nature* **260**, 511-513 (1976).
3. Evans, D. W., Alberts, J. J. & Clark, R. A. *Geochim. cosmochim. Acta.* **47**, 1041-1049 (1983).
4. Bolt, G. H., Sumner, M. E. & Kamphorst, A. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **27**, 294-299 (1963).
5. Ritchie, J. C. *Literature relevant to the use of radioactive fallout Cesium-137 to measure soil erosion and sediment deposition* Tech. Rep. HL-9 (U.S.D.A. Beltsville, 1987).
6. Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A. & Cremers, A. *J. phys. Chem.* **87**, 1213-1219 (1982).
7. Cremers, A. & Pleysier, J. *Nature* **243**, 86-87 (1973).
8. Pleysier, J. & Cremers, A. *J. chem. Soc. Faraday Trans. I* **71**, 256-264 (1973).
9. Chhabra, R., Pleysier, J. & Cremers, A. in *Proc. Int. Clay Conf.* (ed. Bailey, S. W.) 439-449 (Appl. Publs Lim., 1975).
10. Harmsen, K. in *Soil Chemistry—B. Physico-chemical models* (ed. Bolt, G. H.) Chapter 4 (Elsevier, 1979).
11. Barrer, R.M. & Klinowski, J. *J. chem. Soc. Faraday Trans. I* **68**, 1956-1963 (1972), **75**, 247-251 (1979).
12. Mubarak, A. & Olsen, R. A. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 329-331 (1976).

## 補足

■この研究から明らかになったことは、チオ尿素銀イオンのような大きなイオンが接近できないようなところに、セシウムに対して非常に選択性の高い吸着サイトがあること。それは粘土鉱物上にあり、有機物にはほとんどない、ということである。我々のように、層状ケイ酸塩の構造になじみのあるものにとっては、雲母鉱物の縁辺部のめくれ上がった部分（フレイドエッジ）がそれにあたるといっては説得力のある説明である。いったん、このような話を聞くと、頭はそれで固まってしまうのであるが、この研究においても、これに先行する研究においても、またこの研究以降の研究においても、まだ高選択性吸着サイトがフレイドエッジの奥の方であるということは、完璧に証明されたわけではないと考えるべきだと思う。たとえば、雲母鉱物の単位層の一部の層電荷が相対的に低く、その層の層間には、マグネシウムイオンやAgTUのような大きなイオンは入らないが、セシウムイオンやルビジウムイオンなどの脱水和しやすいイオンだけは交換侵入できる、というようなことも考えられる。このあたりを追及することは、降下物で汚染された土におけるセシウムの移行性の評価や、高選択性吸着材の開発などに有用と考えられる。



■選択性の定量的評価の部分で、選択係数がセシウム吸着量によって変化する（図3）ことの説明として、フレイドエッジ内に選択性を異にする3種のサイトがあることを仮定している。これは根拠のない仮定であり、おそらく適切ではない。まったく同じ性格のサイトであっても、あるサイトにセシウムイオンが吸着することによって、その隣のサイトのセシウムイオンに対する選択性が少し小さくなる、というようなことは起こりうる。たとえば、リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) の水素は、それが解離する前は全く同等である。しかし、1つが解離すると、残りのものは解離しにくくなる。我々はリン酸の解離を扱うときには、リン酸が初めから3つの異なる解離定数の水素を持っているとして扱う。しかし、これは計算上の便宜によるものであって本質ではない。陽イオン交換の定量的な記述の場合にも、同じような処理をすることがある。しかしこれも、便利だからそうするのであって、仮定された選択係数の数や値のそれぞれが本質的な意味を持つというわけではない。選択係数の自然体数値が 12, 9, 3.8の3種のサイトを仮定すると、実験的に観察された選択係数のセシウム吸着量に対する依存性を説明できるというのは、（現時点では単なる）カーブフィッティングに過ぎない。