

Ⅱ セシウムの土壌科学

Topics

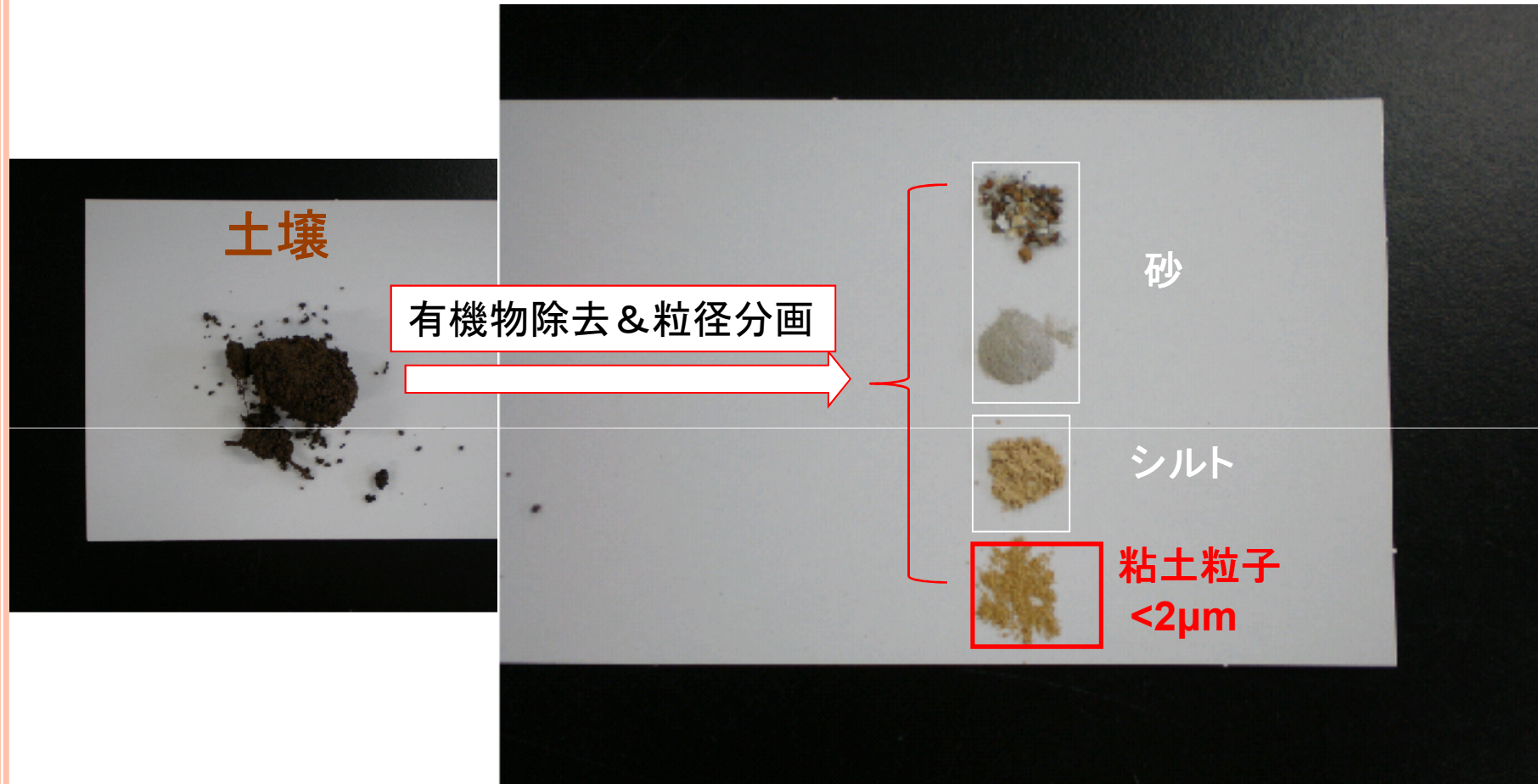
1. 放射性セシウムが土壌に固定されるメカニズム
2. 土壌中に存在するフレイド・エッジの評価法（省略）
3. 土壌や粘土のなりたちとフレイド・エッジ量（RIP）の関係

1. 放射性セシウムが土壌に固定されるメカニズム



2

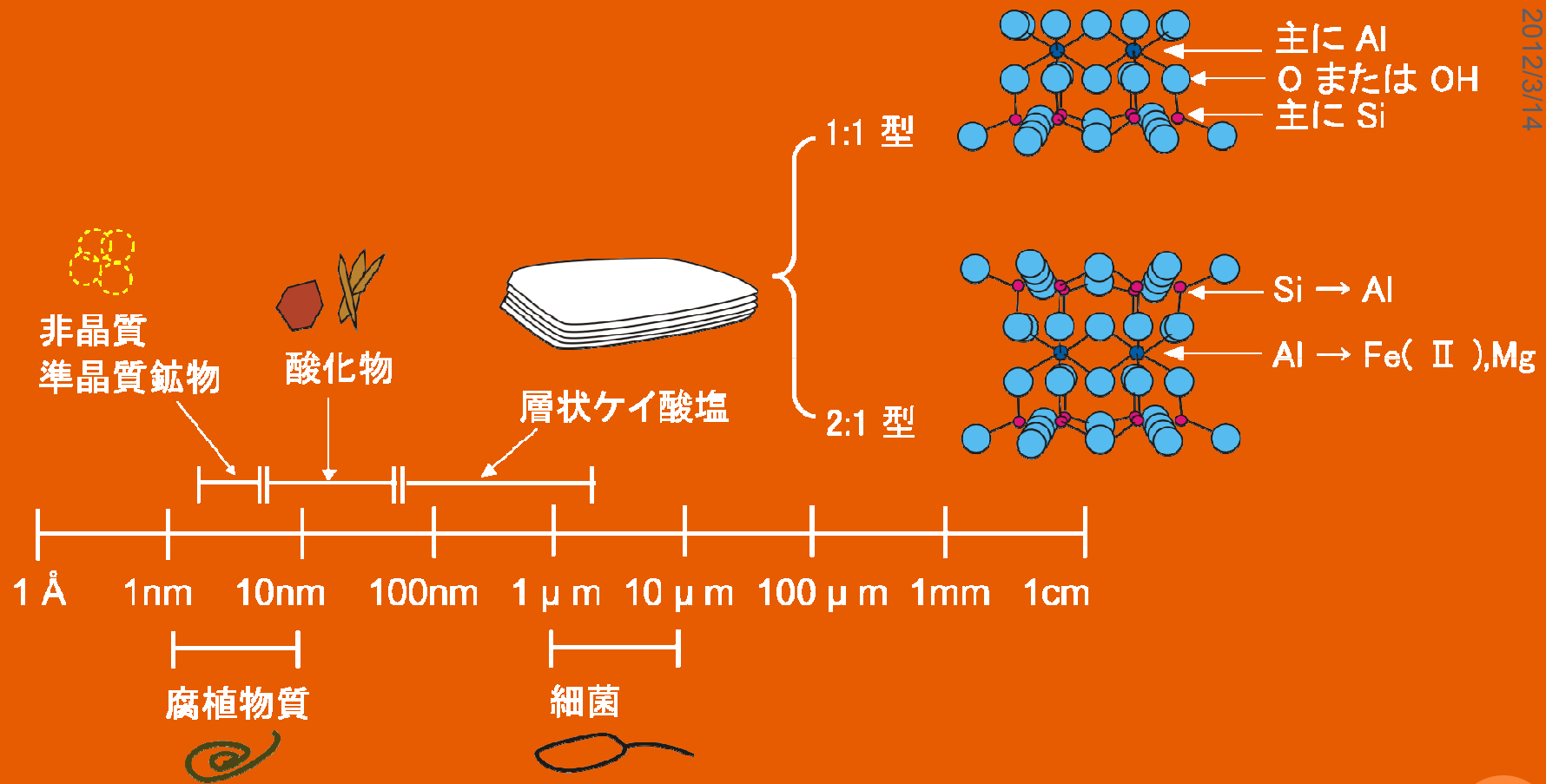
土壌のなりたち



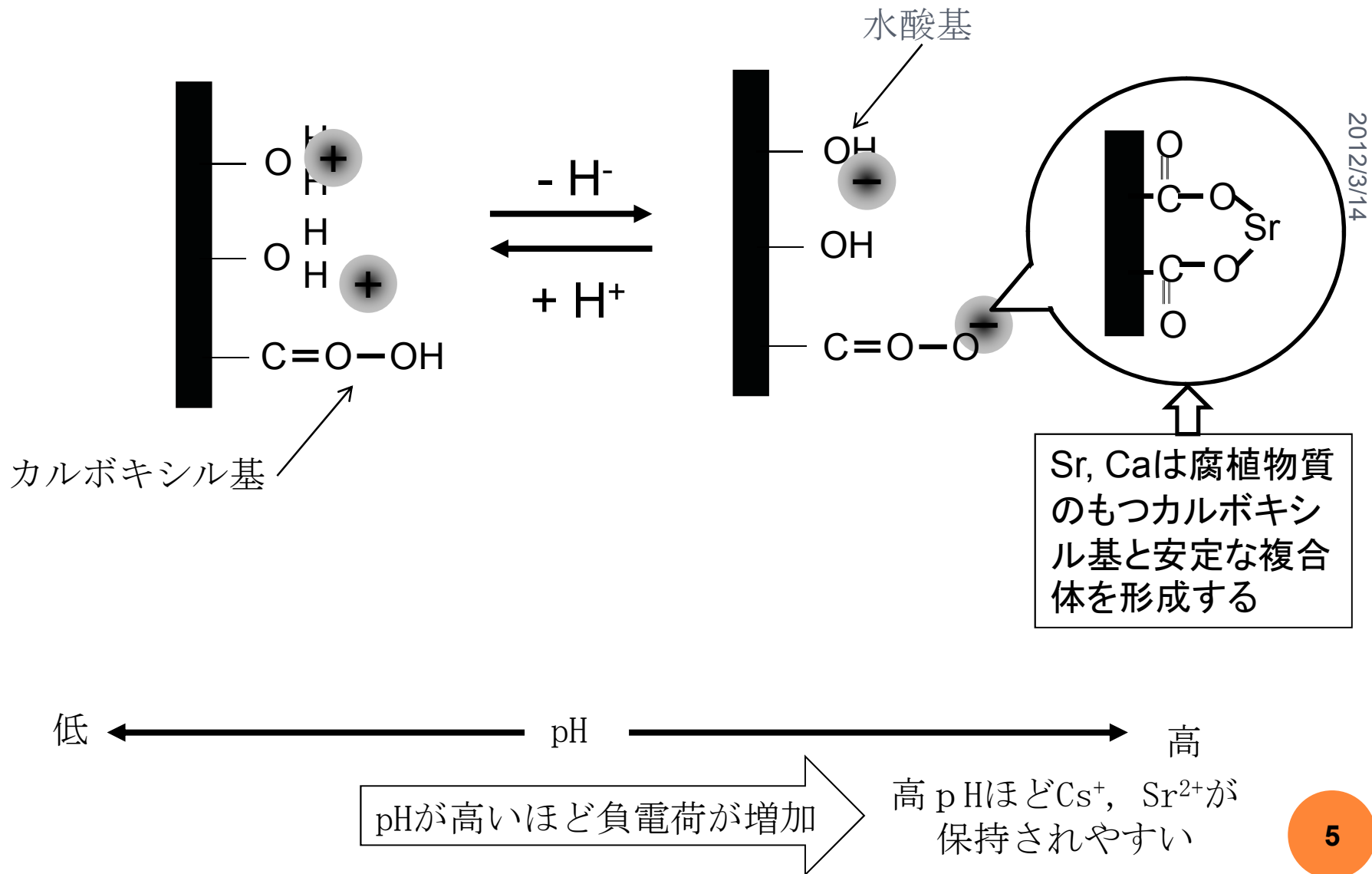
土壌は組成やサイズの異なる様々な有機、無機粒子で構成される複合体である。イオンの吸着に最も大きく寄与するのが粘土粒子(腐植物質含む)である。

土壌粘土の構成

2012/3/14

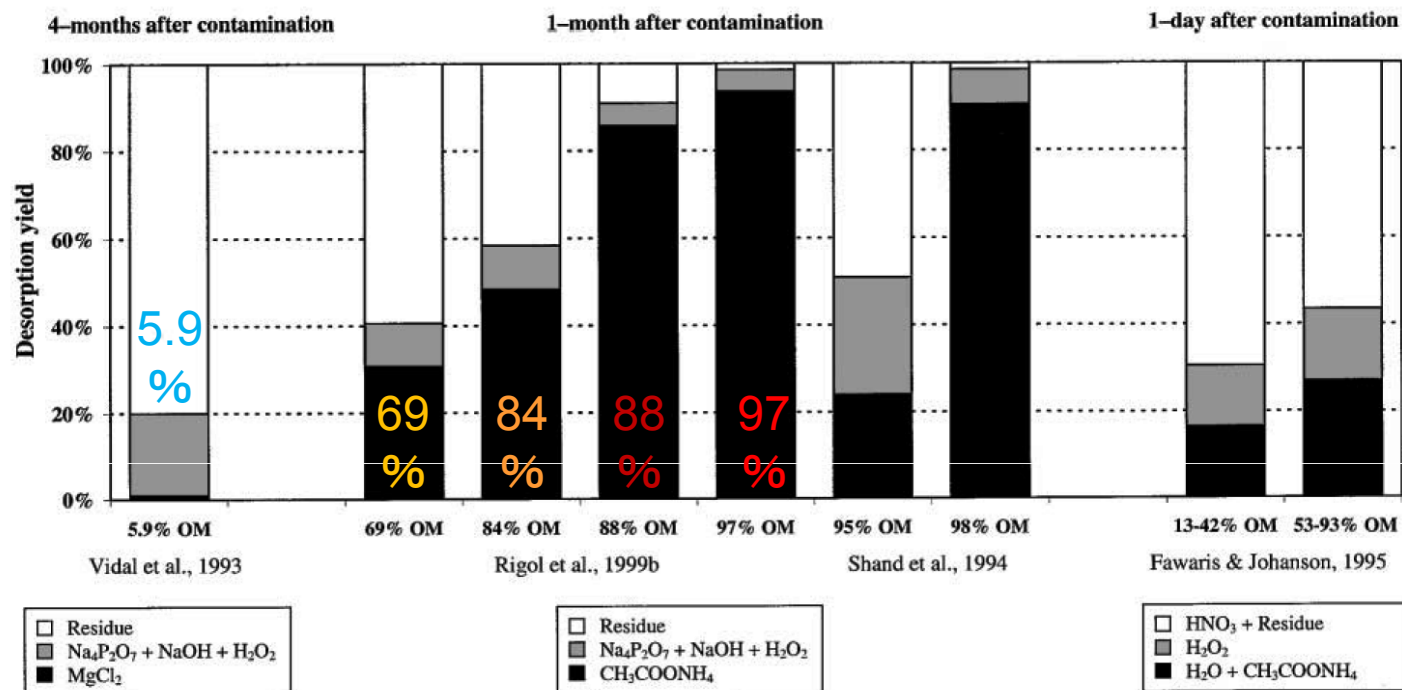


pH依存性の負電荷へのCs⁺, Sr²⁺の吸着



土壌の有機物含量と ^{137}Cs 抽出率の関係

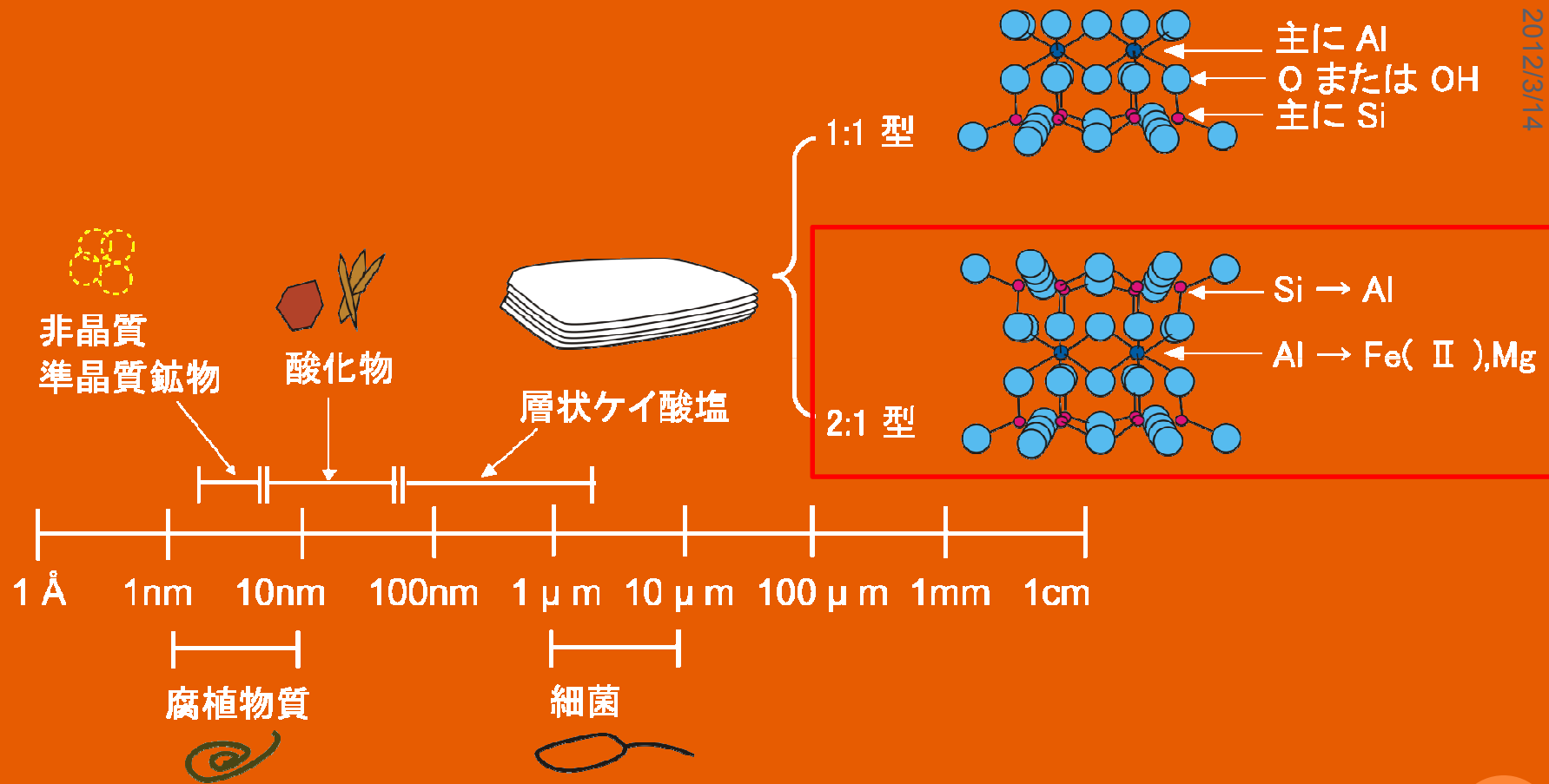
(Rigol et al., 2002 in JER)



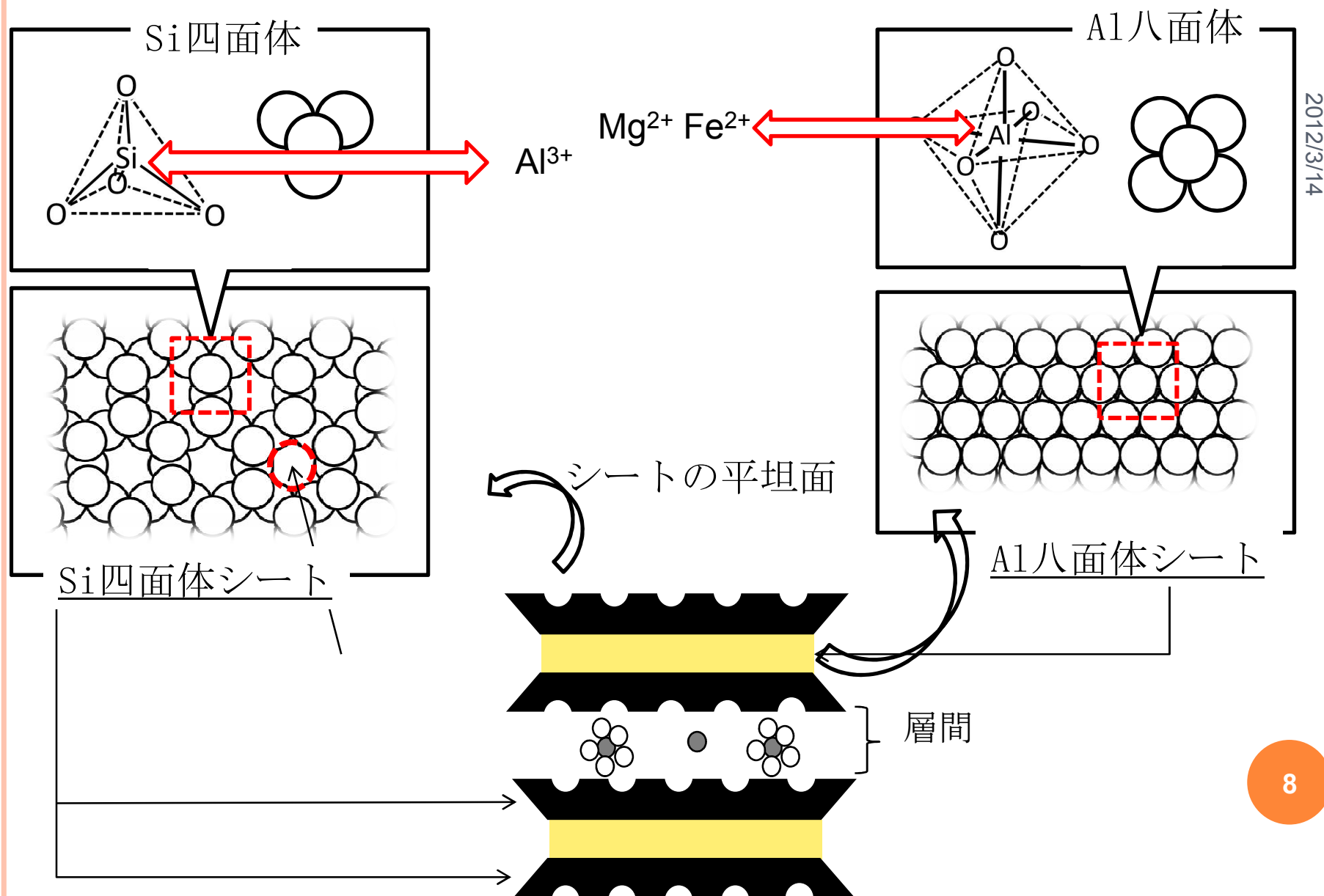
有機物に保持された ^{137}Cs は交換抽出され易い。

土壌粘土の構成

2012/3/14

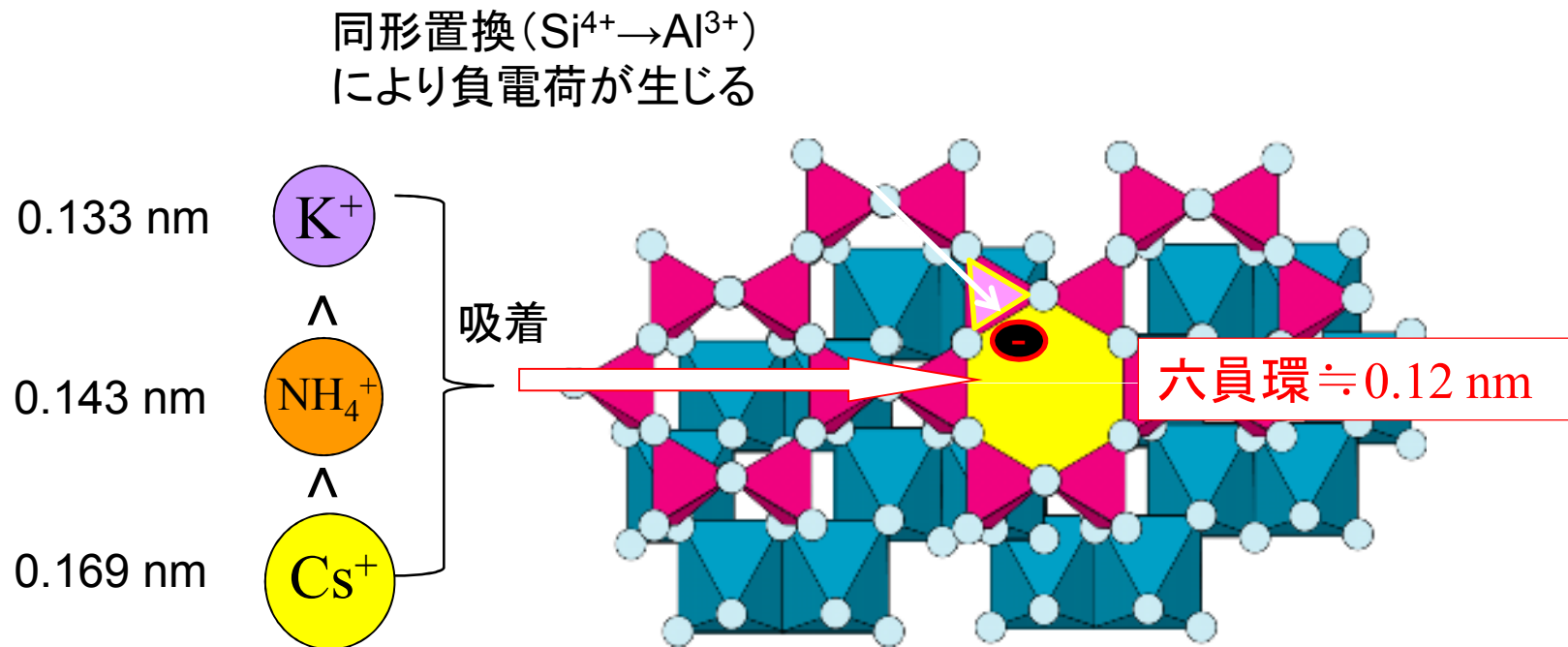


2:1型層状ケイ酸塩鉱物のなりたち



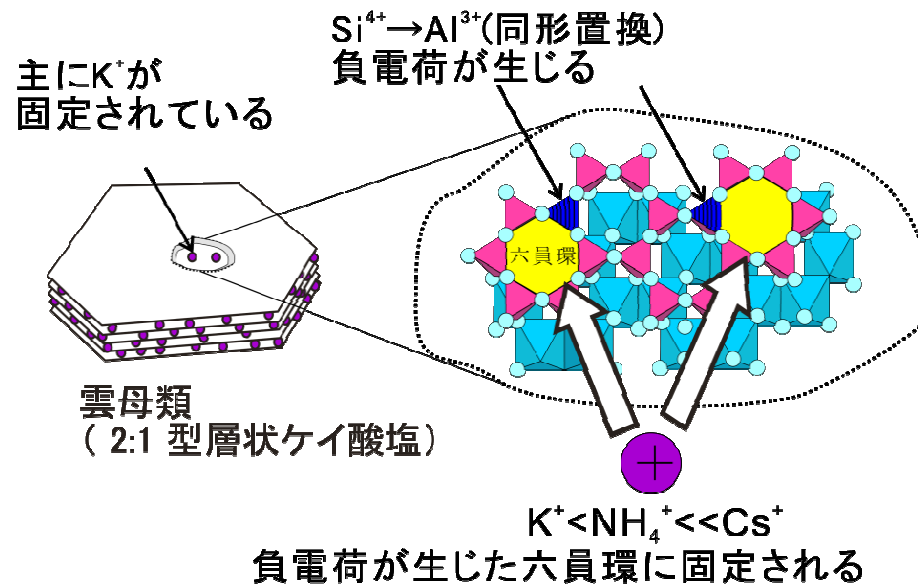
2：1型鉱物層間の六員環とイオン吸着

2012/3/14



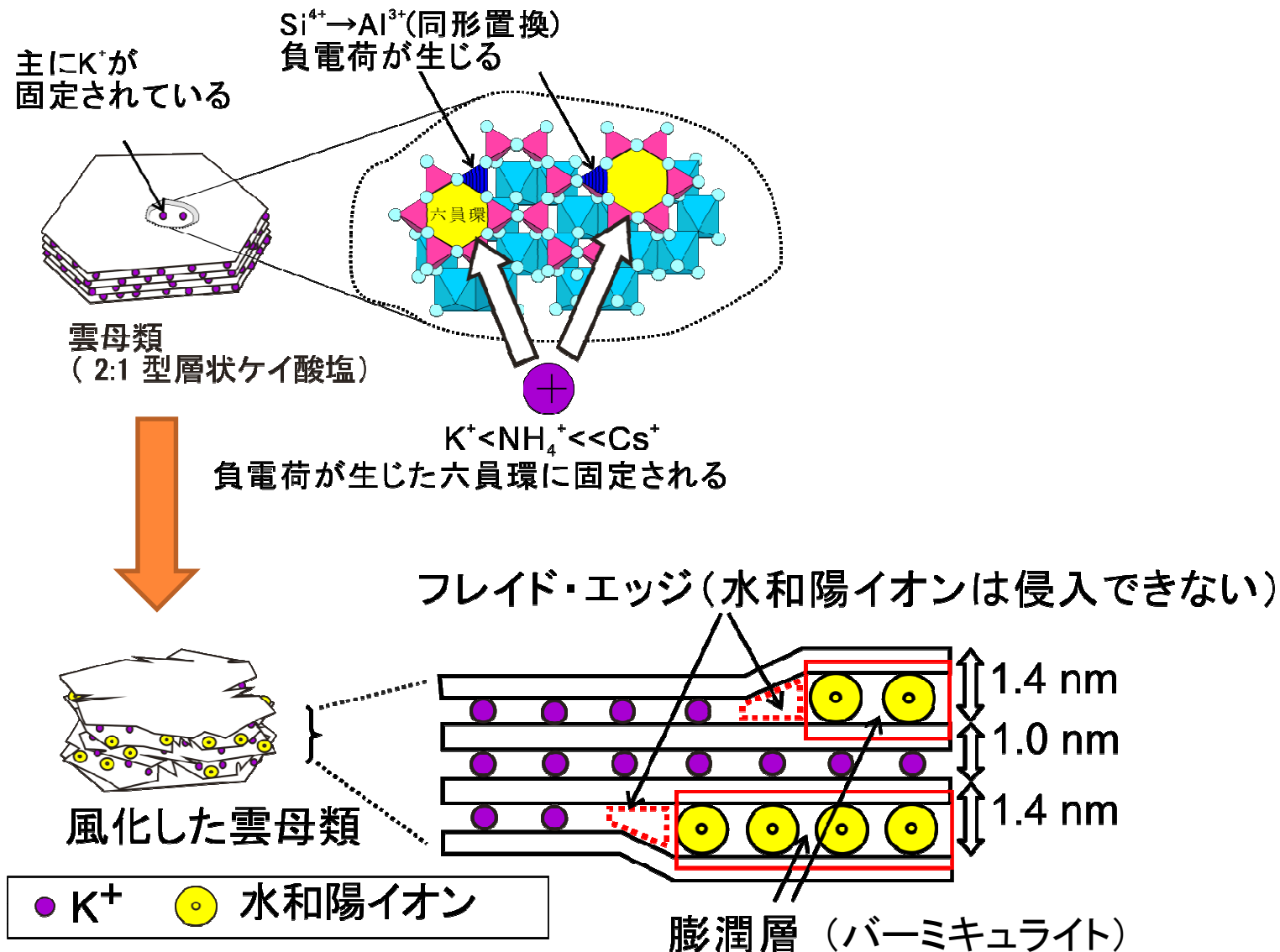
K^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ は、イオン半径がちょうど六員環にフィットするサイズ。

雲母類は風化によりフレイド・エッジを形成する



2012/3/14

雲母類は風化によりフレイド・エッジを形成する



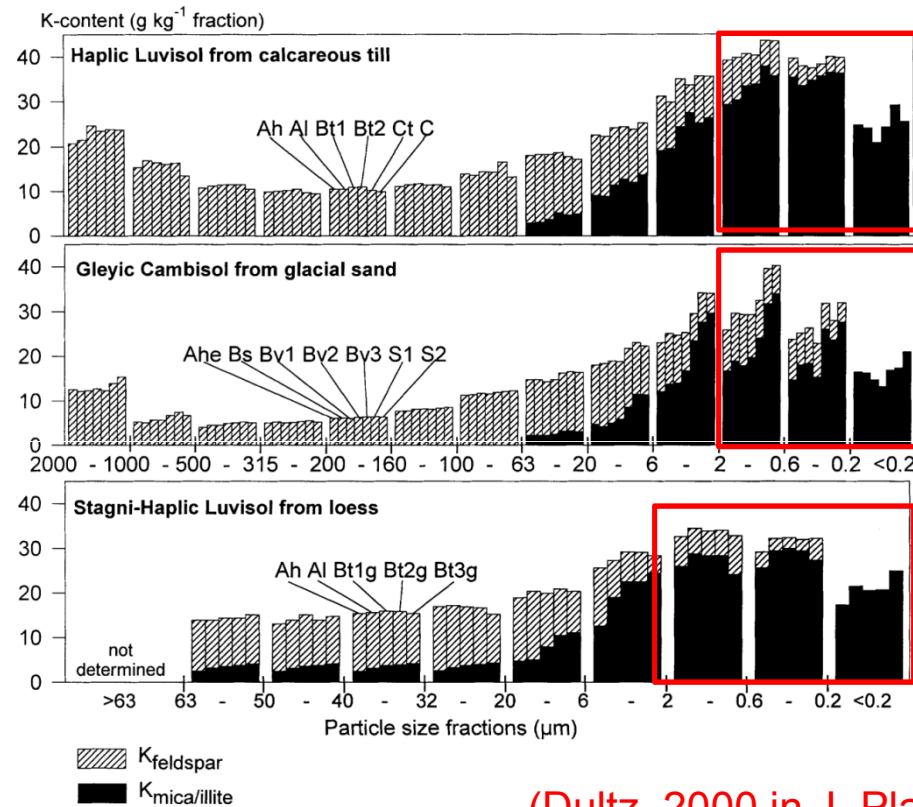
2012/3/14

雲母類は主に土壌の粘土画分に存在する

2012/3/14

K長石由来のカリウム

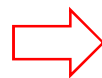
雲母類由来のカリウム



粘土画分

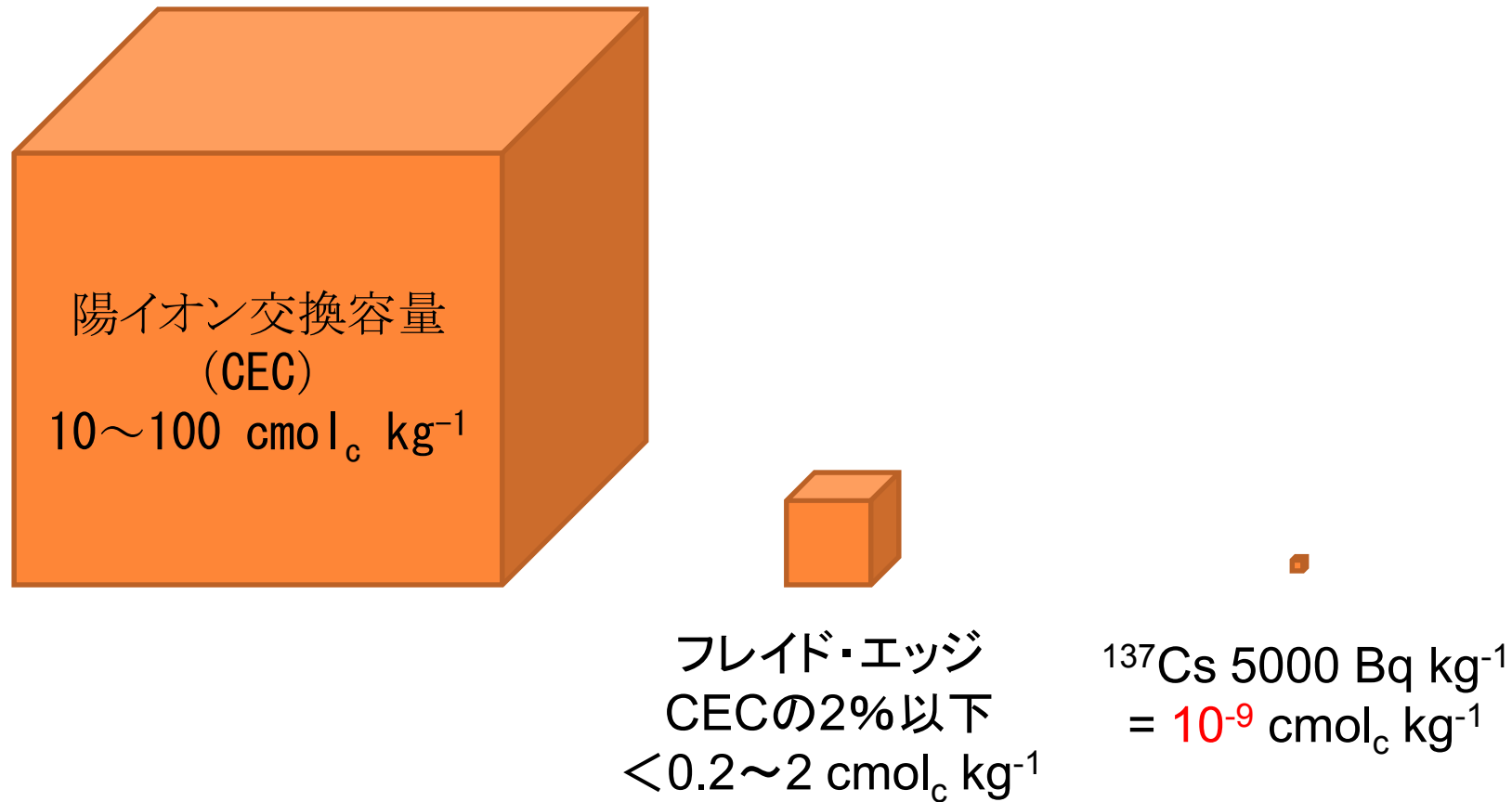
(Dultz, 2000 in J. Plant Nutr. Soil Sci.)

雲母類は粘土画分に多い



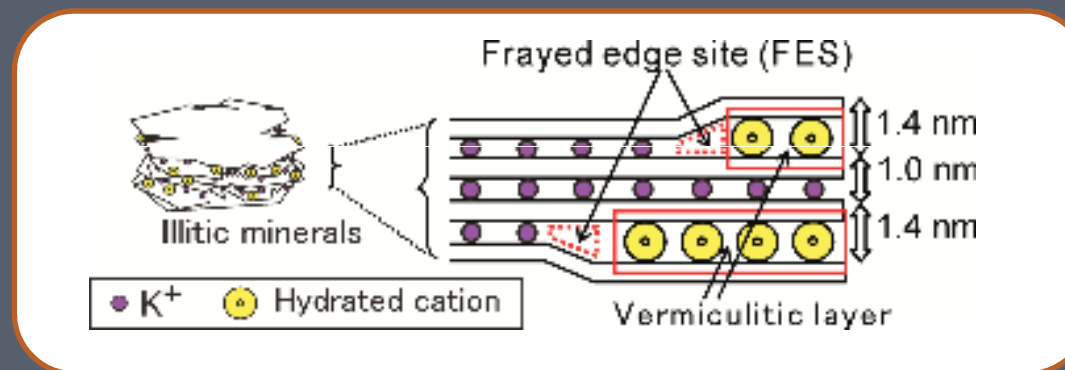
^{137}Cs は粘土画分に吸着される

土壌中でのフレイド・エッジの存在量



今回の事故で土壌に降下した放射性セシウムの物質量はごくわずか。
フレイド・エッジの容量が不足することはない。

2. 土壌中に存在する フレイド・エッジの評価法



RIP(Radiocesium Interception Potential)
(Cremers et al., 1988 in Nature)

RIP (RADIOCESIUM INTERCEPTION POTENTIAL)

$$\text{RIP (mol kg}^{-1}\text{)} = K_c^{\text{FES}}_{(\text{Cs-K})} \times [\text{FES}]$$

Selectivity coefficient of Cs against K
($\doteq 1000$)

The amount of
frayed edge site

$K_c^{\text{FES}}_{(\text{Cs-K})}$ and $[\text{FES}]$ are not
measured directly, but arranged from
 K_D^{Cs} and K concentration in solution.

$$K_D^{\text{Cs}} \times (\text{K in solution})$$

- Two approximations are required to obtain RIP from K_D^{Cs} and K concentration in solution.

RIP DETERMINATION

- ① Blocking the adsorption of Cs and K on negatively charged sites other than FES using silver thiourea ion

$$K_c^{FES} (Cs-K) = \frac{Cs_{ad} \text{ to FES}}{Cs \text{ in solution}} \times \frac{K \text{ in solution}}{[FES]}$$

K_D^{Cs}

$$\begin{aligned} \text{RIP (mol kg}^{-1}\text{)} &= K_c^{FES} (Cs-K) \times [FES] \\ &= K_D^{Cs} \times (K \text{ in solution}) \end{aligned}$$

Experiment for RIP determination

- 0.2 g of clay sample was added to dialysis membrane bag with $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ and $0.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ solution (Ca-K solution).
- This bag was put into plastic bottle with 100 mL of the Ca-K solution.
- The bottle was shaken for 2 hours and the outer solution was replaced to new one (repeating 10 times)
- The dialysis membrane bag was transferred into another plastic bottle with Ca-K solution spiked with $10 \text{ kBq } ^{137}\text{Cs}$ and was shaken for 5 days.
- After equilibrium, 1 ml of outer solution was used for measuring gamma-ray energy with NaI scintillation counter to obtain K_d value.

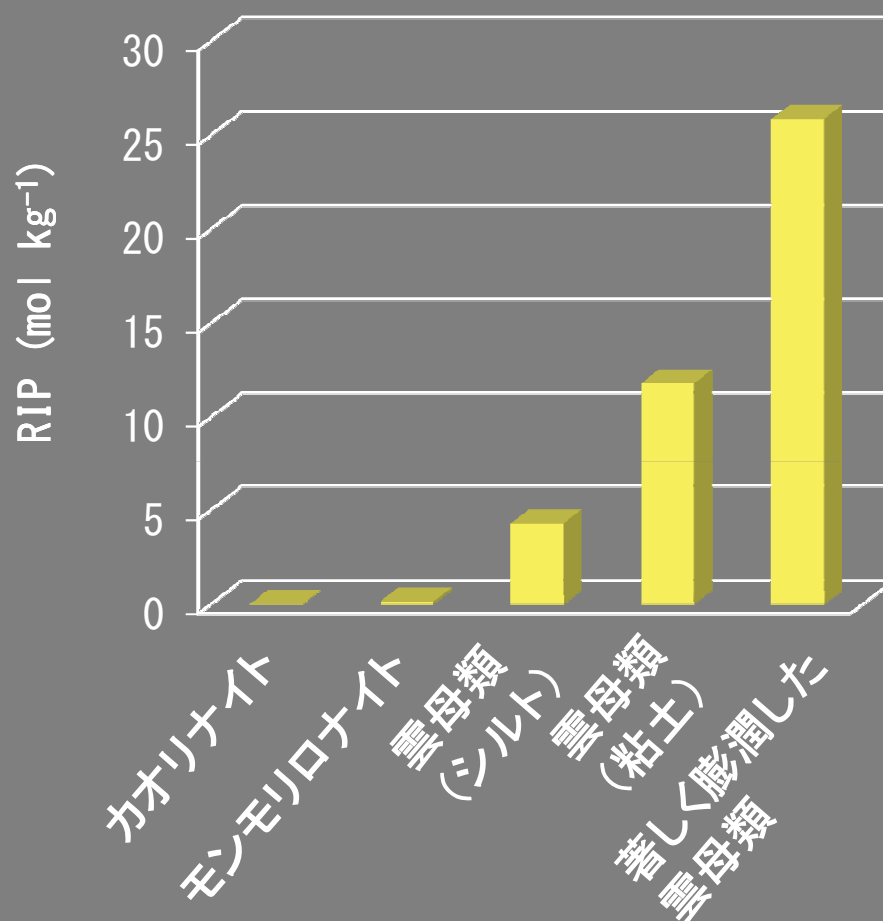
2012/3/14



3. 土壌や粘土のなりたちと フレイド・エッジ（RIP）の関係

粘土鉱物の種類とRIPの関係

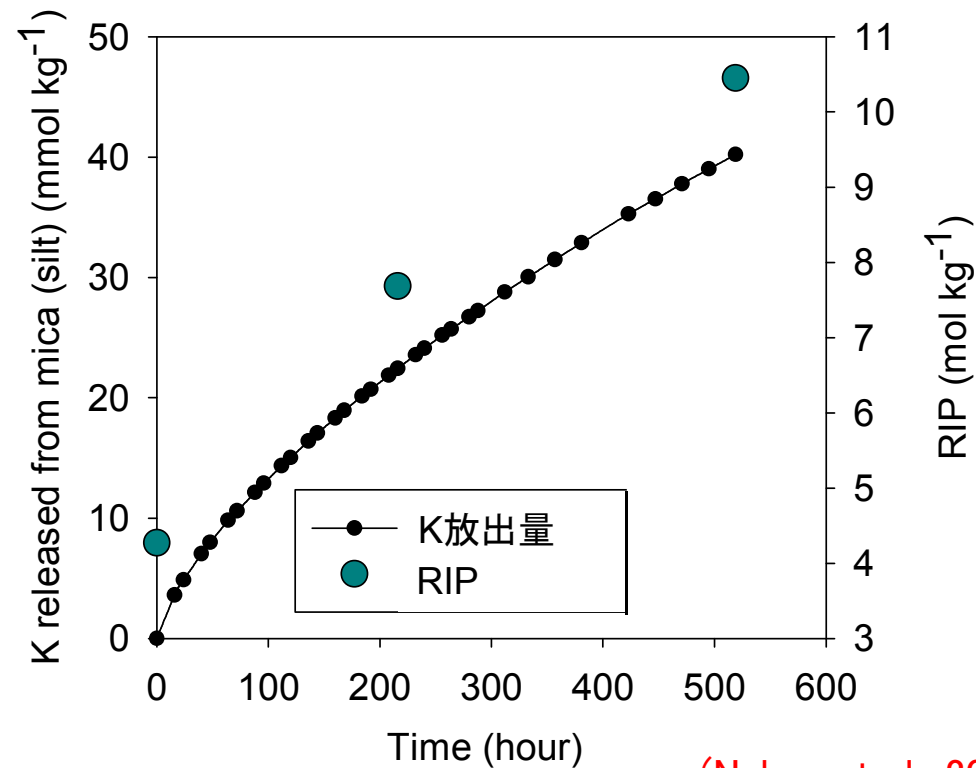
(Nakao et al., 2008 in SSPN)



モンモリロナイトの層電荷量は約70 cmol_c kg⁻¹だが
その大部分が八面体構造における同形置換であるため
¹³⁷Cs固定力は無視できるほど小さい。

2012/3/14

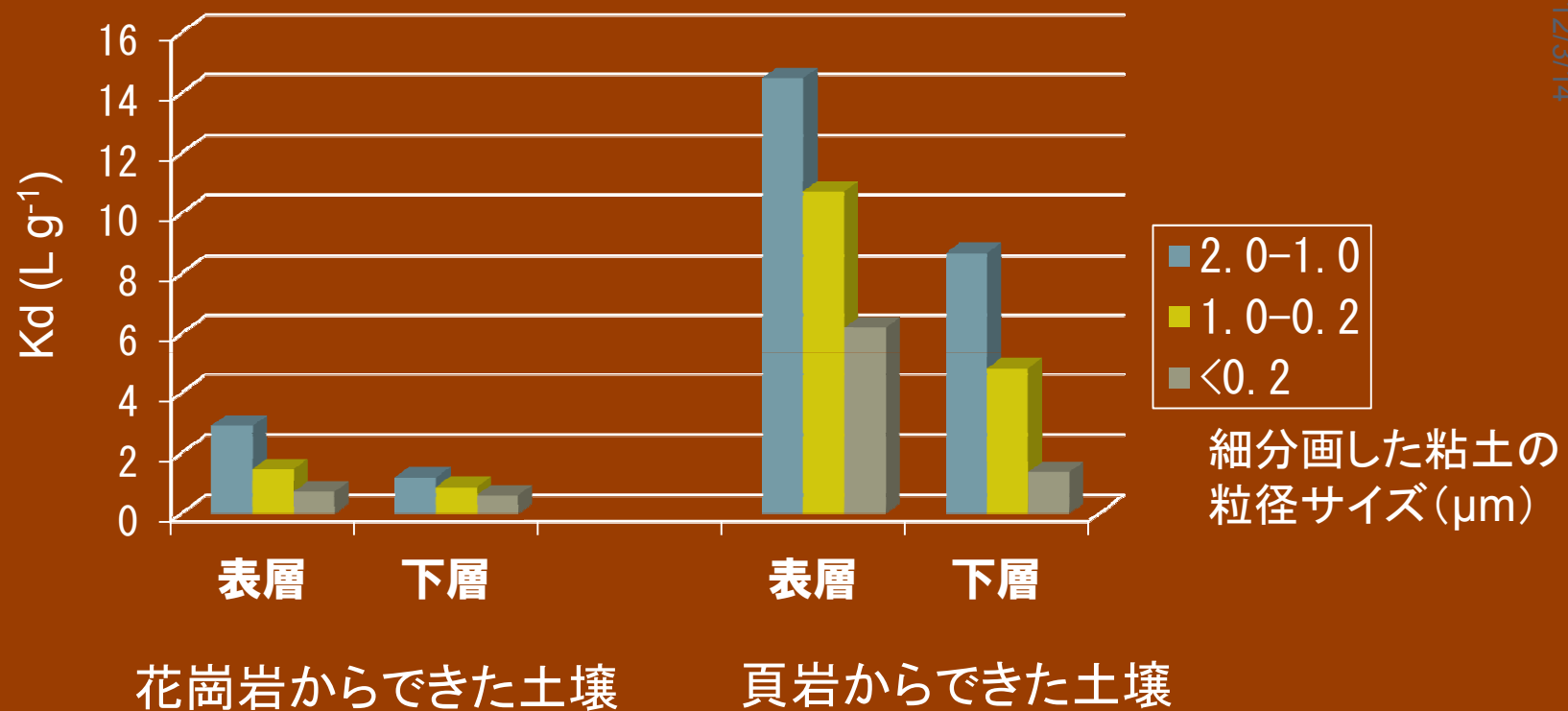
雲母類からのカリウム放出とRIPの関係



(Nakao et al., 2012 in press)

- ・雲母類(イライト、シルト粒子)からのカリウム抽出量を増加させていくとRIPが増加する。
- ・雲母類の風化が進むにつれて¹³⁷Cs固定力が大きくなる。

母岩の種類と土壤粘土の K_d (RIP) の関係

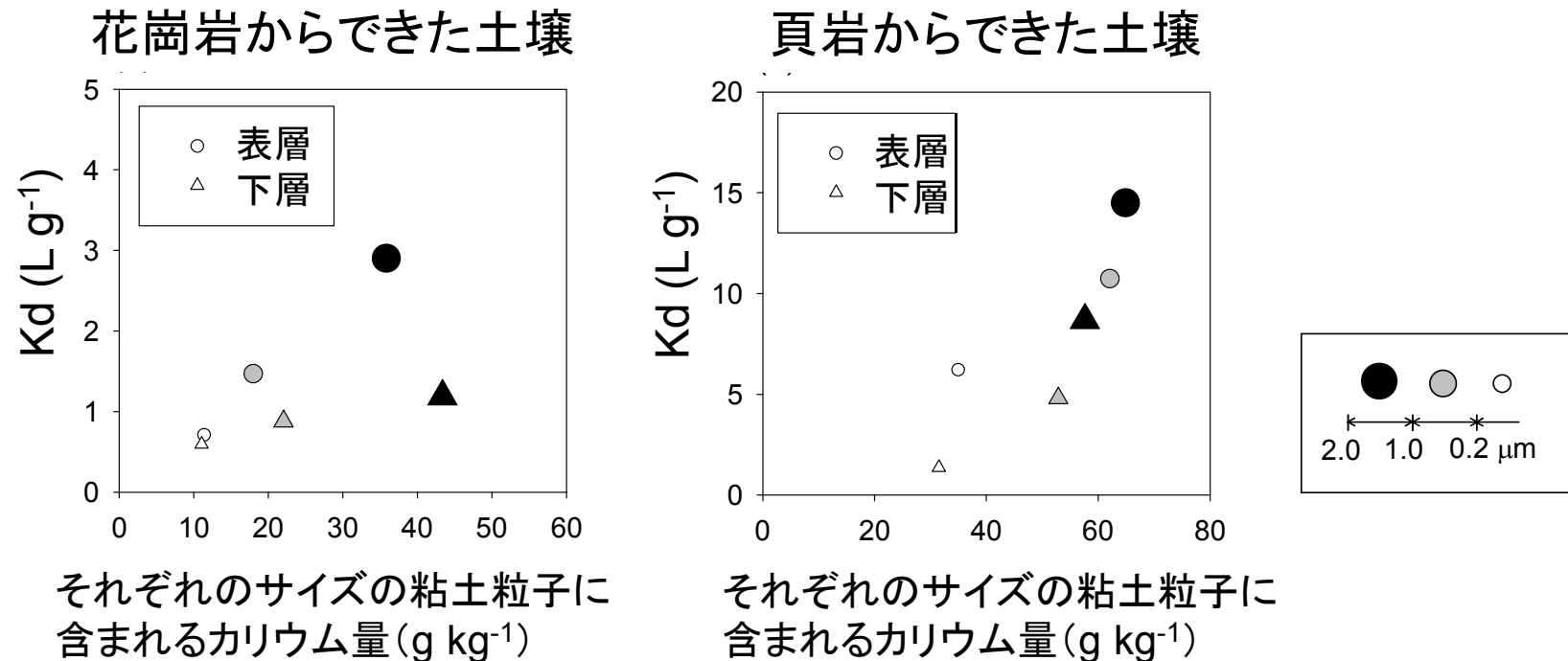


(Nakao et al., under review)

- ・頁岩からできた土壤から分画した粘土はRIPが大きい(^{137}Cs 固定力が大きい)
- ・粘土画分では粒径が小さいほど ^{137}Cs 固定力が大きいわけではない

粘土に含まれるカリウム量と K_d (RIP)の関係

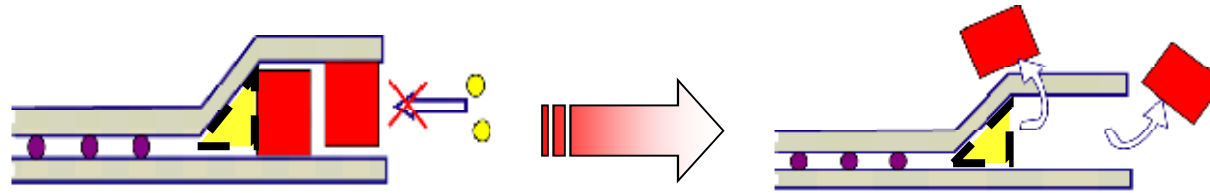
2012/3/14



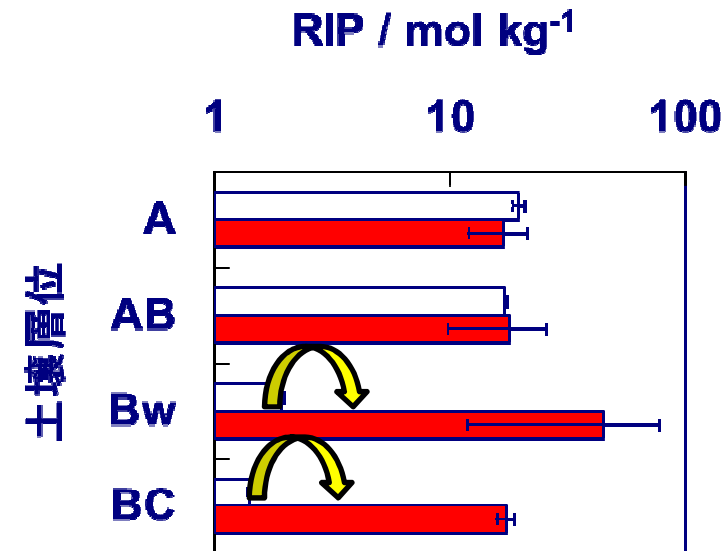
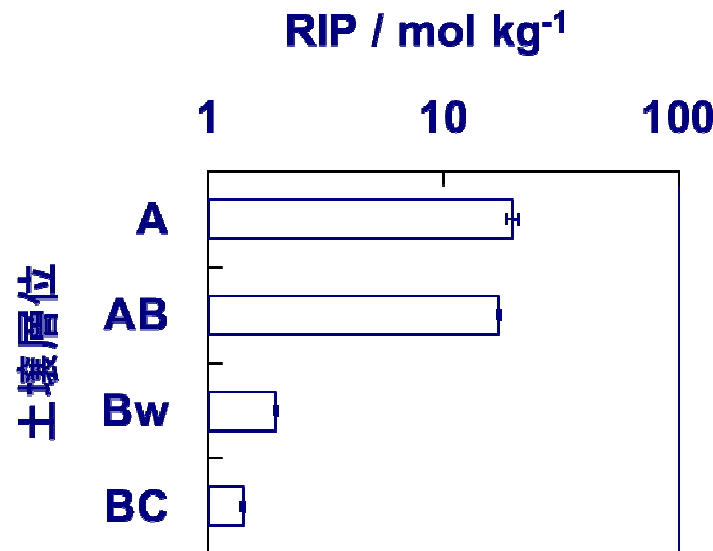
(Nakao et al., under review)

- ・粘土画分では粒径が小さいほど ^{137}Cs 固定力が大きいわけではない
- ⇒粒径の大きさよりも雲母類の存在量が多いことが ^{137}Cs 固定力を決定する
- ・雲母類の存在量がほぼ同様でも下層ほど ^{137}Cs 固定力が小さい理由？

膨潤層への水酸化Alポリマーの固定とRIPの関係



除去処理 (Tamura, 1958)



(Nakao et al., 2009)

- 水酸化Alポリマーは¹³⁷Csのフレイド・エッジへの吸着を阻害する

まとめ

^{137}Cs は土壌中の「何に」「どのようにして」
固定されているのか。

雲母類の
「中途半端に開いた」層（フレイド・エッジ）において
六員環が同形置換（ $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ）により
負電荷を発現している場合に
水を介さない化学結合（内圏錯体）が作られ
 ^{137}Cs は強く固定される。

雲母類は粘土画分に多く存在するので
（雲母類を含む）粘土が多い土壌では
 ^{137}Cs が固定される割合が大きくなる。
ただし、雲母類の風化状況の違い
（膨潤層への水酸化Alポリマーの固定の有無など）が
土壌が ^{137}Cs を固定する割合に大きく影響する。

謝辞

- 小崎隆氏 (首都大学東京)
- 舟川晋也氏 (京都大学)
- 塚田祥文氏 (環境科学技術研究所)
- 鳥山和伸氏 (国際農林水産研究センター)
- 山口紀子氏 (農業環境技術研究所)
- 武田晃氏 (環境科学技術研究所)
- Thiry Yves 氏 (Andra)
- Hirdegarda Vandenhove 氏 (SCK-CEN)