

土壌-河川-海洋での 放射性セシウムの移行挙動

(¹東京大学・²広島大学・³筑波大学)
○ 高橋嘉夫^{1,2}、ファン・チャオファイ^{1,2}、
坂口綾^{1,3}、田中万也¹

自己紹介：

つくば市育ち（父の実家は保原町、川俣町の叔父宅で喘息治療）

1987年 土浦第一高等学校卒業

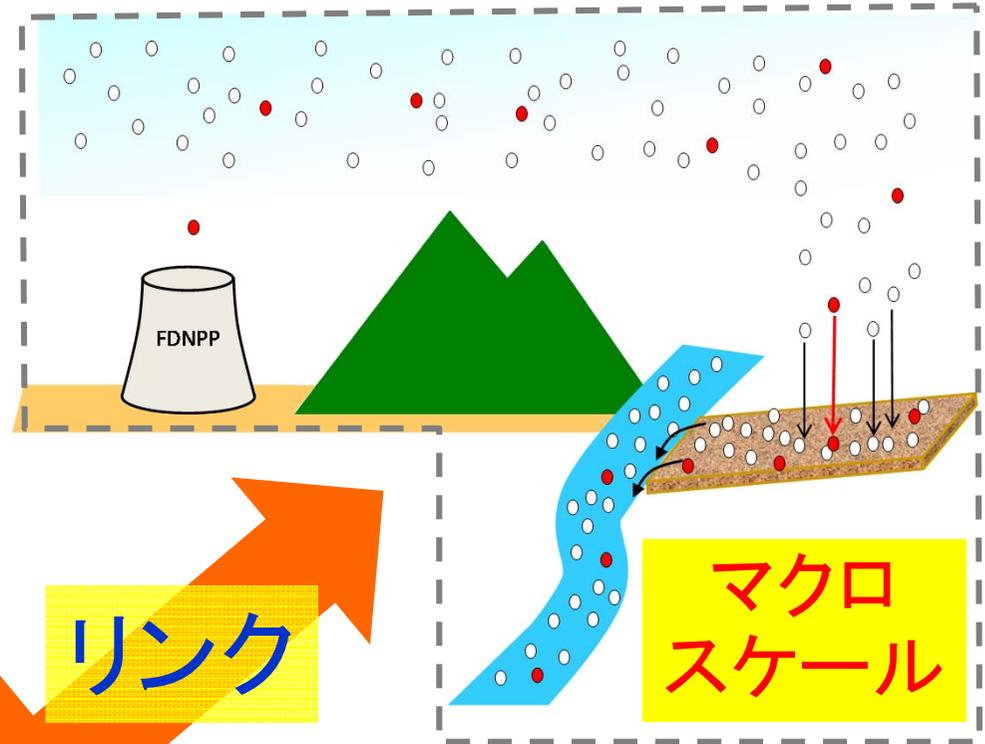
1997年 東京大学・理・化学・博士課程修了

1998年- 広島大学助手、助教授、教授

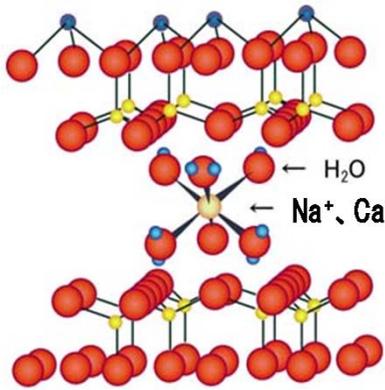
2014年- 東京大学教授（現在に至る）

専門： 環境化学（ヒ素などの有害元素、黄砂などのエアロゾル）
地球化学（希土類元素地球化学、海洋化学、環境微生物学）
放射化学（放射性核種の環境中での移行挙動）

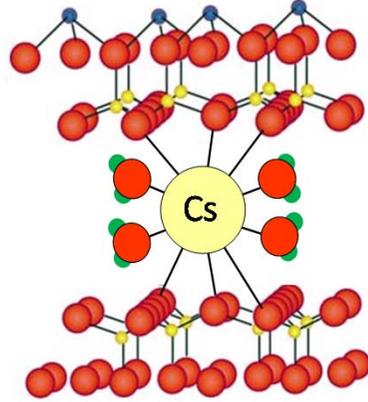
分子レベルでの相互作用
とマクロスケールで見られ
る現象とはリンクしている。



分子
スケール



Outer-sphere complex



Inner-sphere complex

リンク

マクロ
スケール

$[Cs^+]$

: 内圏、不可逆、不溶性
易動性小、heterogeneous

$[Sr^{2+}]$

: 外圏錯体、可逆、水溶性
易動性大、homogeneous

福島(陸域)環境動態研究でやるべきこと

1. 事故当初の放射性核種の分布の復元
2. 物理的、化学的、生物学的な作用による放射性核種の再分配・移行挙動の解明

工学的な問題: 汚染水の処理、除染

原子炉内での放射性核種の生成

核分裂による生成

二次的な核反応による生成

Sr-90: 核分裂で生成、骨に濃集

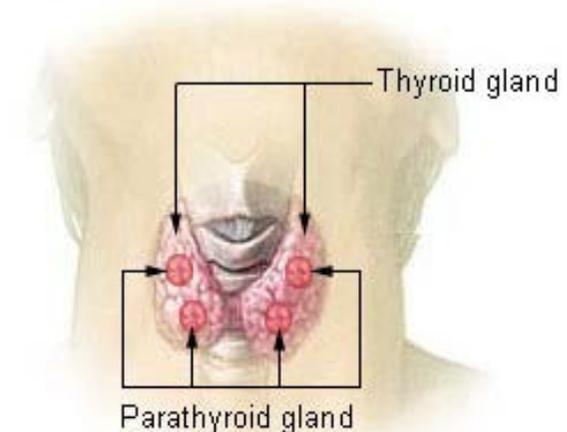
Cs-134: 原子炉内でキセノンから生成

Cs-137: 核分裂で生成

I-129: 核分裂で生成

I-131: 核分裂で生成（+宇宙線生成核種）

Thyroid and Parathyroid Glands



セシウム：カリウムと同じように挙動、筋肉など全身に分布。

*カリウムには放射性同位体⁴⁰Kがあり、その体内放射能は4000 Bq

*セシウムの体内半減期は約100日

ヨウ素：甲状腺に濃集する必須元素

*甲状腺は20 g程度、60 kgの人なら3000倍濃縮

I-129を用いたI-131の分布の推定

I-129: $T_{1/2} = 15.7 \text{ Myr}$

I-131: $T_{1/2} = 8.0 \text{ days}$

I-131は壊変しきっている↓
加速器質量分析計によるI-129の測定

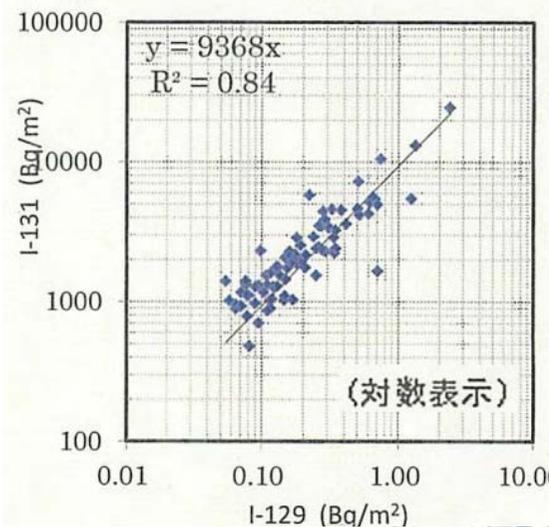


I-131の当初分布を推定

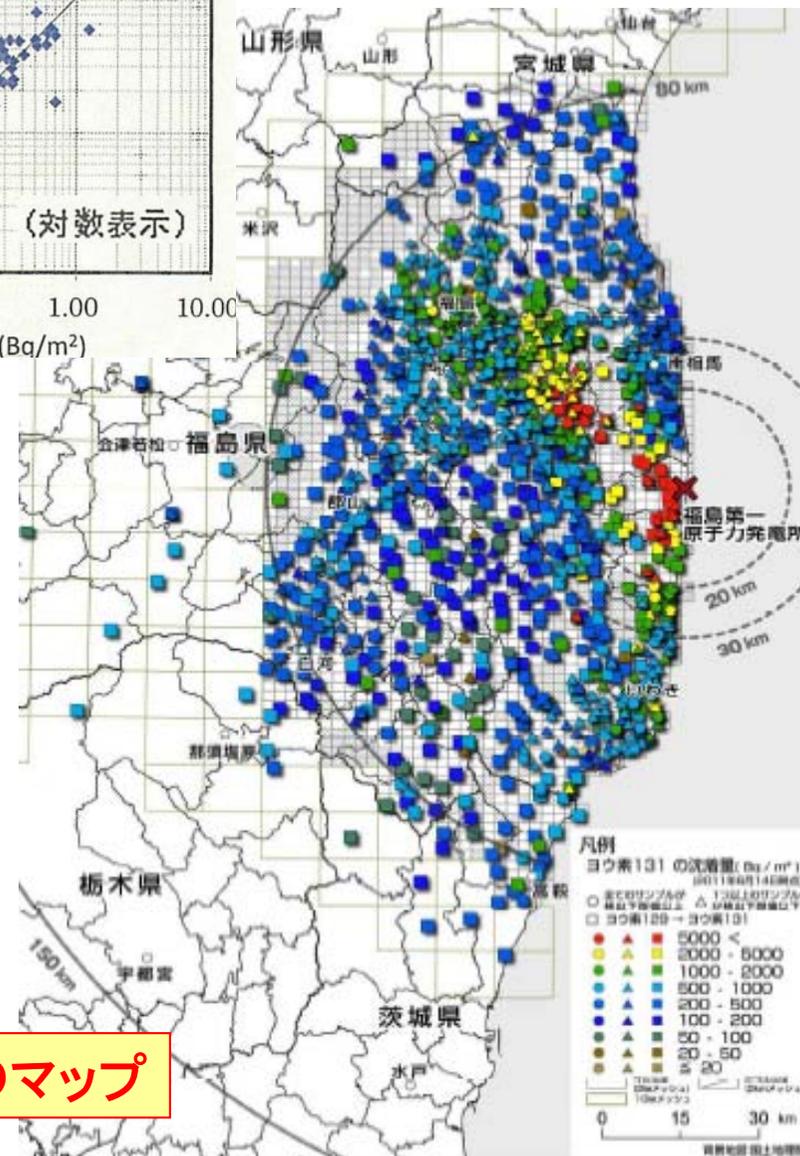


将来的な補償問題などに
必須(甲状腺ガンなど)

*** 村松研(学習院)の研究**



129Iの分布は、
131Iの分布と相関



129Iのマップ

福島(陸域)環境動態研究でやるべきこと

1. 事故当初の放射性核種の分布の復元
2. 物理的、化学的、生物学的な作用による放射性核種の再分配・移行挙動の解明

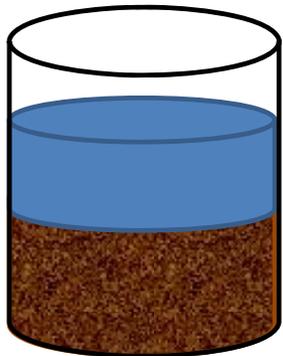
工学的な問題: 汚染水の処理、除染

福島での化学過程を解明することの難しさ

重度に汚染した土壌(= 10 kBq/kg of Cs-137)を考えたとしても
その重量濃度は3.1 pptに過ぎない

→ この系に分光法を直接適用することはできない
(最も高感度な手法: 蛍光分光XAFS法の検出限界: ppmレベル)

分配係数
逐次抽出法
(classical)



分光法
電子顕微鏡
(advanced)



熱力学的モデリング、分子シミュレーション
室内モデル実験
StableとRI比較(同じならStable調べる?)
(濃度の違いをモデルから補償する)

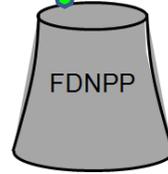
福島で起きていることを理解するには、
classicalな手法とadvancedな手法を組み合わせることが必須

福島陸域での ^{137}Cs や ^{131}I の挙動で重要なこと

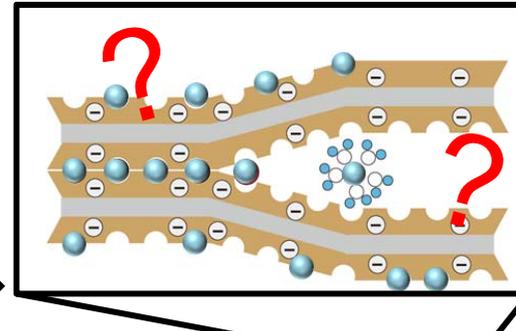
水溶性か不溶性か？

Soluble Cs?

Insoluble Cs?



土壌中での化学状態は？



河川では溶存態か懸濁態か？

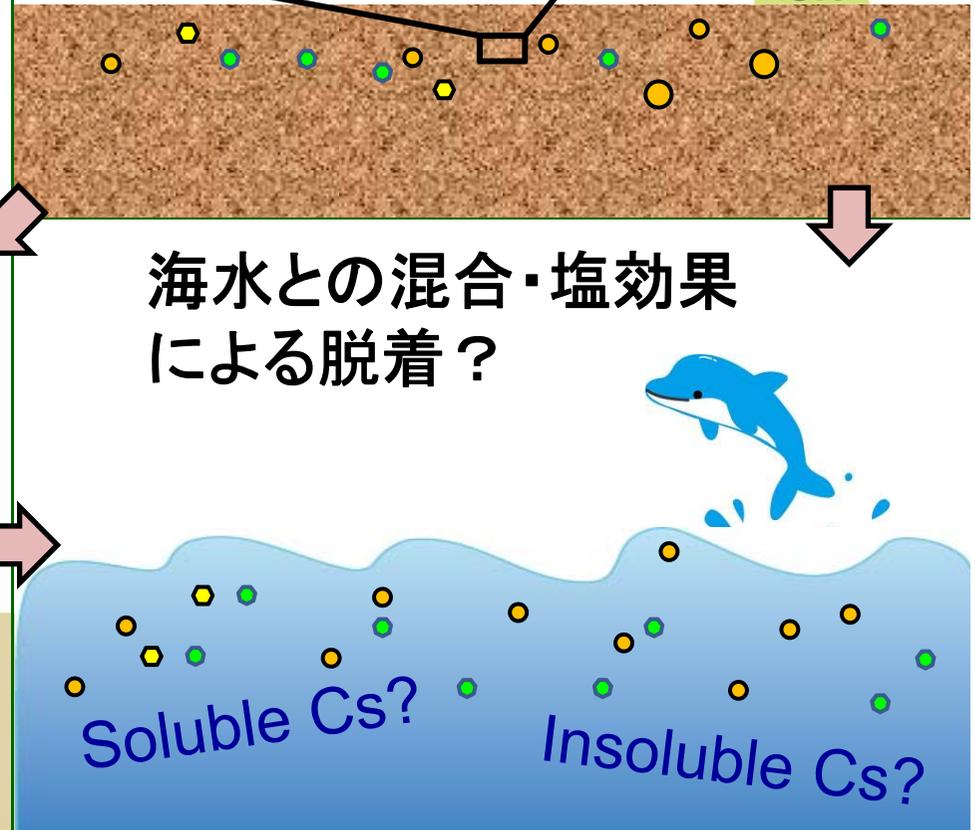
Flux variation?

Soluble Cs?

海水との混合・塩効果による脱着？

Soluble Cs?

Insoluble Cs?



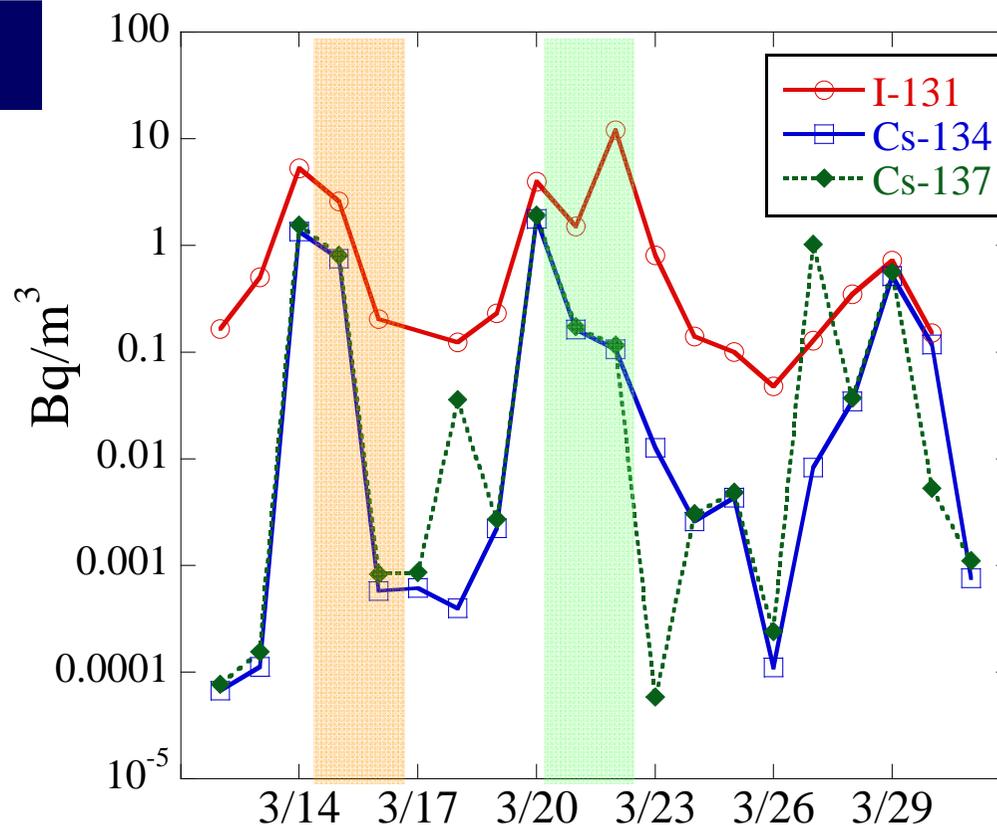
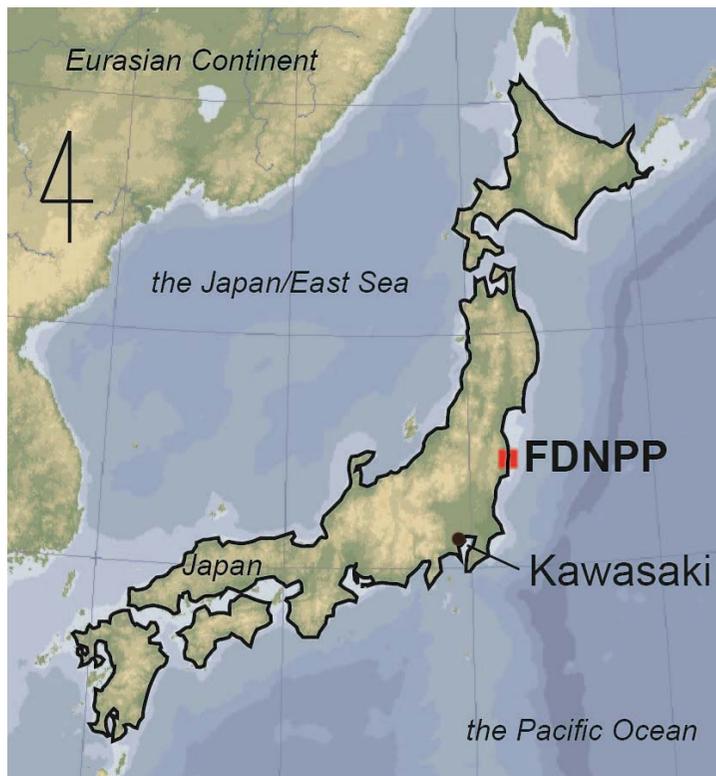
大気から土壌へ

エアロゾル中の¹³⁷Cs・¹³¹I

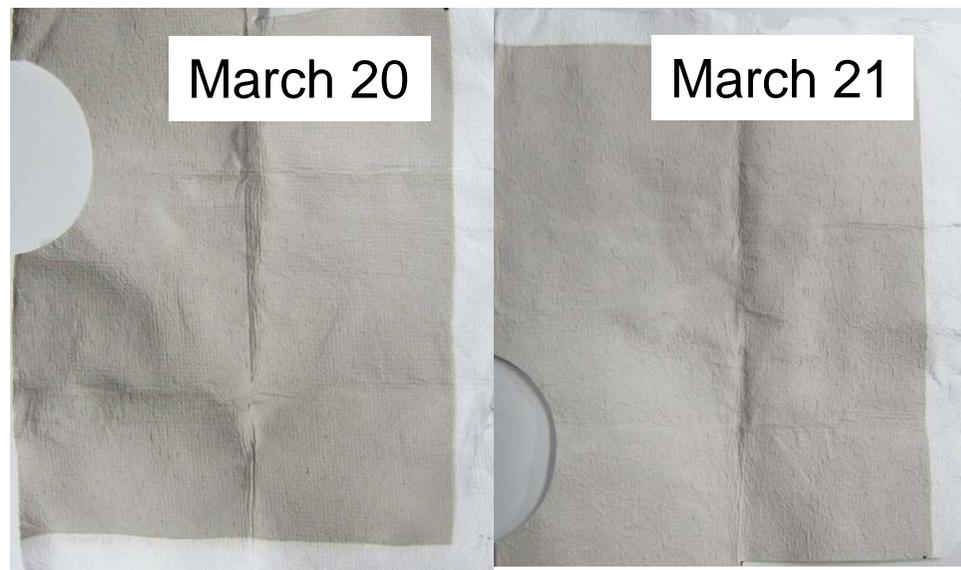
方法: ハイボリュームエアサンプラー

場所: 川崎市公害研究所

(*FDNPPから約250 km)



見た目では、エアロゾルは
フィルター上に均一に分布



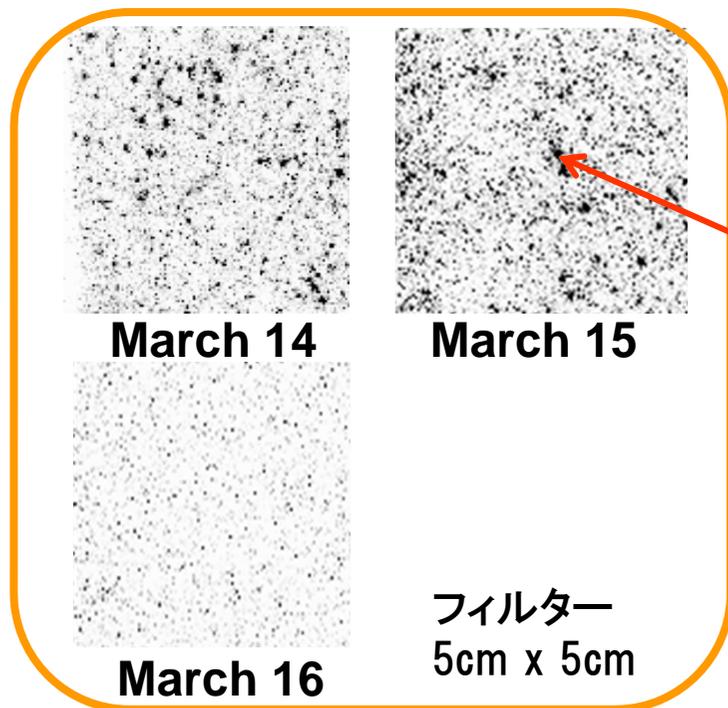
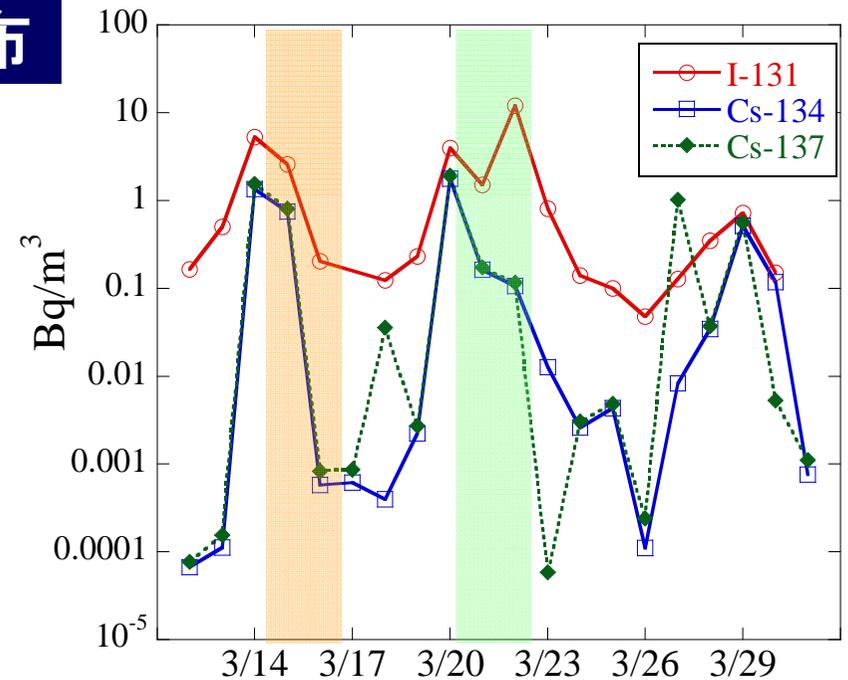
エアロゾルフィルター上の放射能分布

イメージングプレート
(放射線励起蛍光を用い、放射性物質の分布を測定)

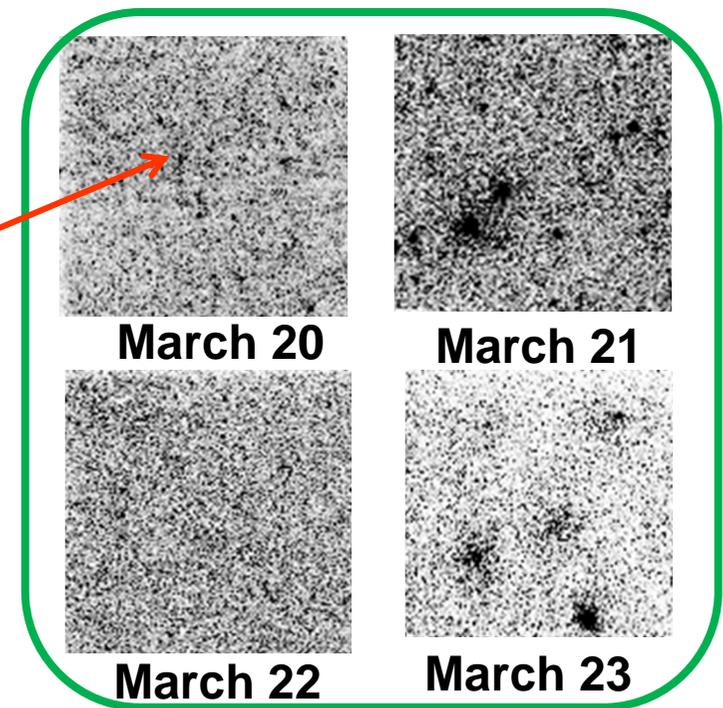
フィルターをプレートに密着させて露光
(露光時間24時間程度)

* この測定時ヨウ素はdecay outしているので、
放射能分布は殆どが放射性セシウムに由来

放射性セシウムは、特定のエアロゾルに存在
している (= Hot particle)



Csが
高濃度に
含まれる粒子



高強度放射能粒子の正体 (Adachi et al., 2013)

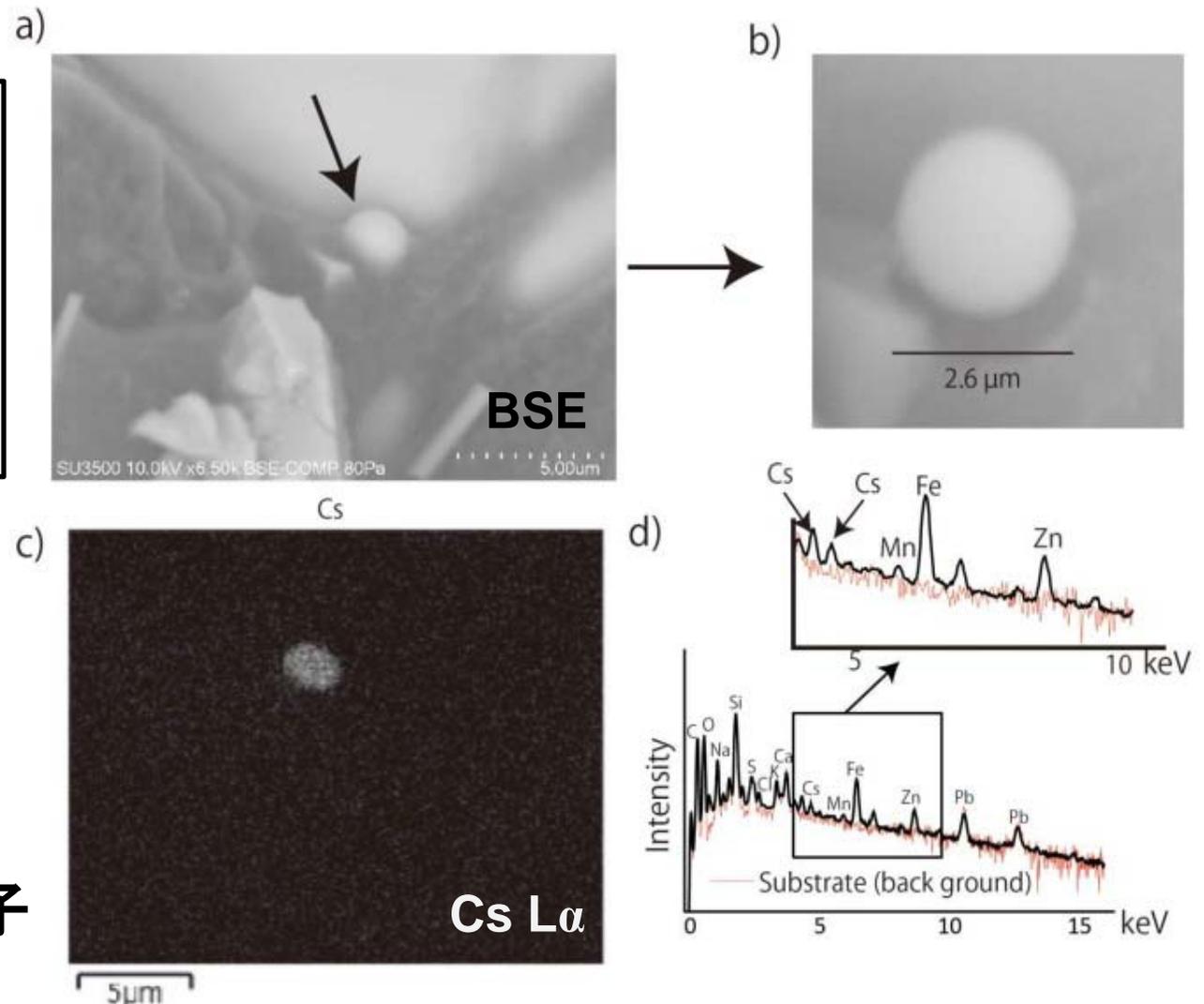
Adachi et al. (2013)

Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident, Sci. Rep. 3, Art. No. 2554.

1. ^{137}Cs -のみでSEMにより検出されるほどの高濃度Cs粒子

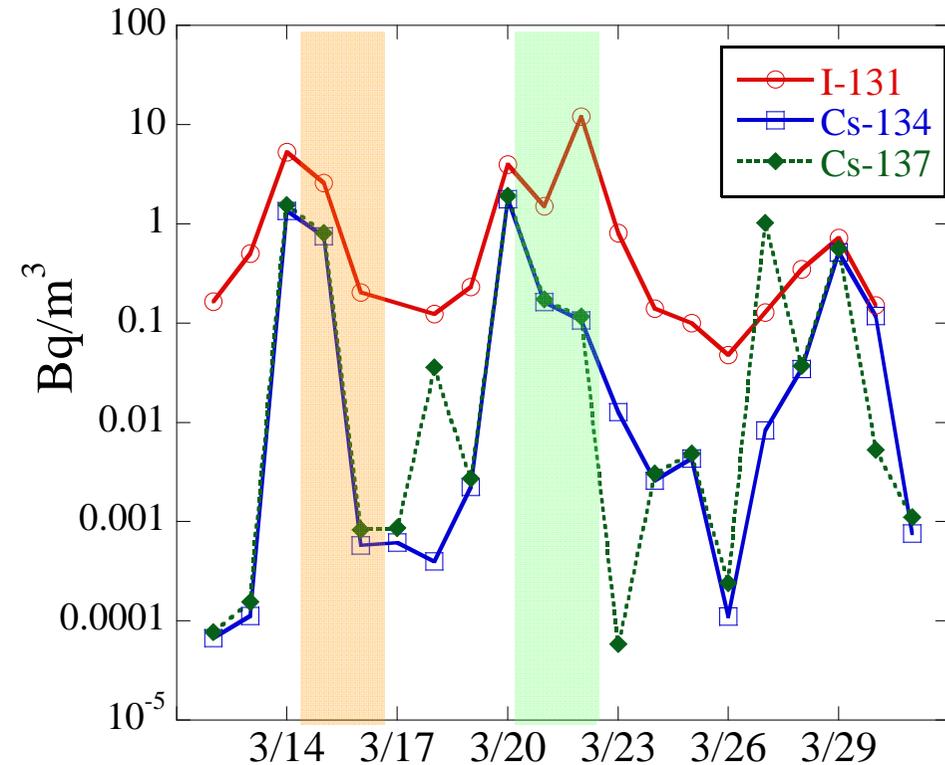
2. 水に溶けない

^{137}Cs 高濃度粒子



エアロゾルフィルターの水抽出実験

試料	水抽出率(%)
3月14日フィルター	47.6 (±1.6)%
3月20日フィルター	68.2 (±3.3)%
3月21日フィルター	69.1 (±4.0)%
3月23日フィルター	88.8 (±8.2)%



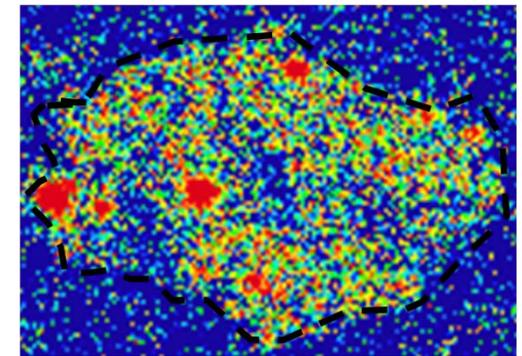
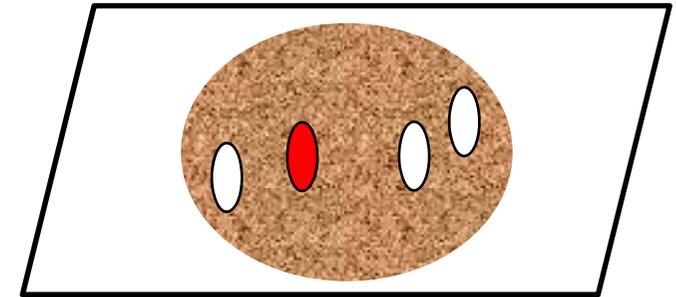
- (1) 50-90%が水で抽出可能。
- (2) 土壌へ沈着後、水に溶解する成分とhot particleのまま存在する成分の2つがあると考えられる。
- (3) 3/14-15はCs濃縮粒子多い； 3/21-23は水溶性

エアロゾルから土壌へ沈着

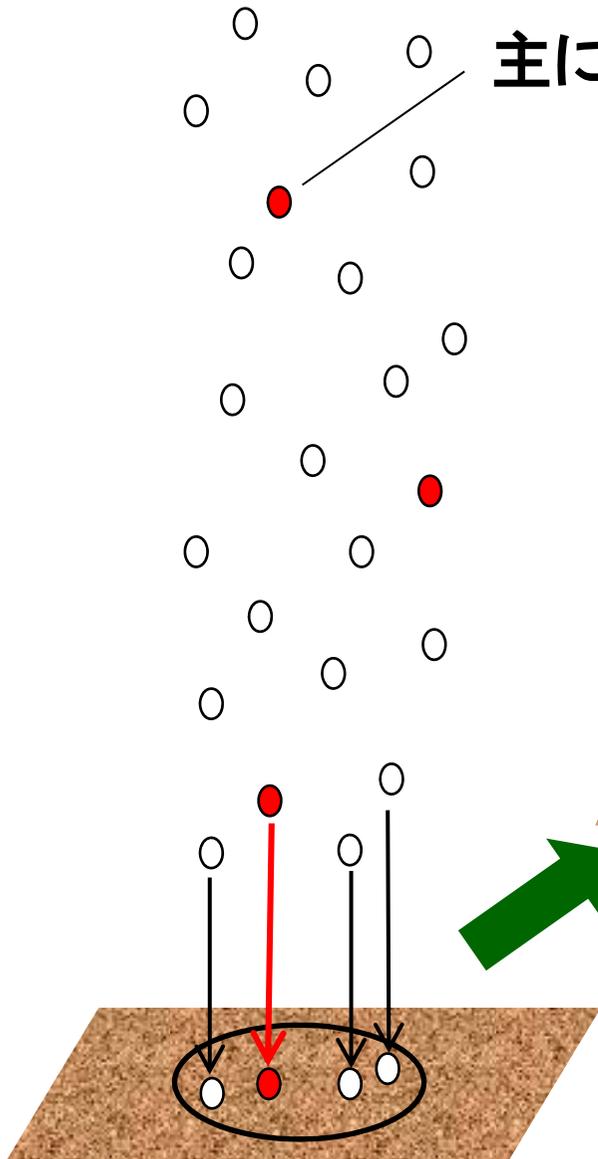
主に水溶性

- ^{137}Cs は不均質に分布
- ^{137}Cs は不溶性

^{137}Cs は水に溶解した後で、速やかに土壌粒子に吸着される



セシウムの化学種は、土壌沈着後に変化。しかし不均質性は保持される。



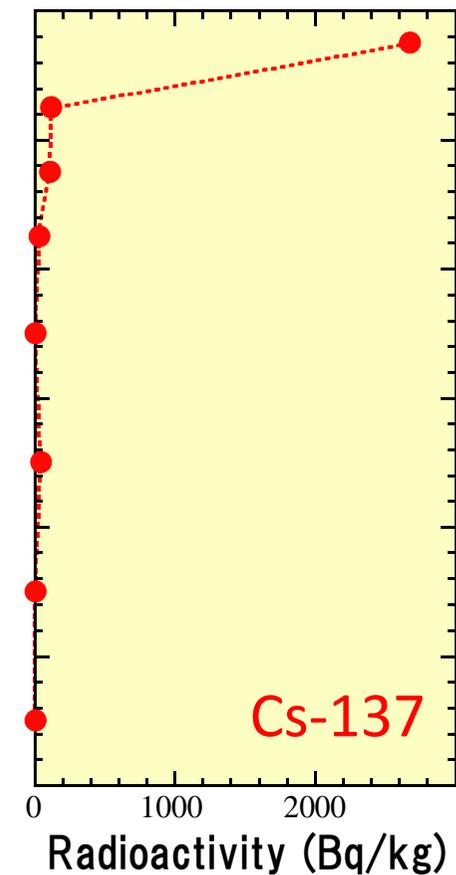
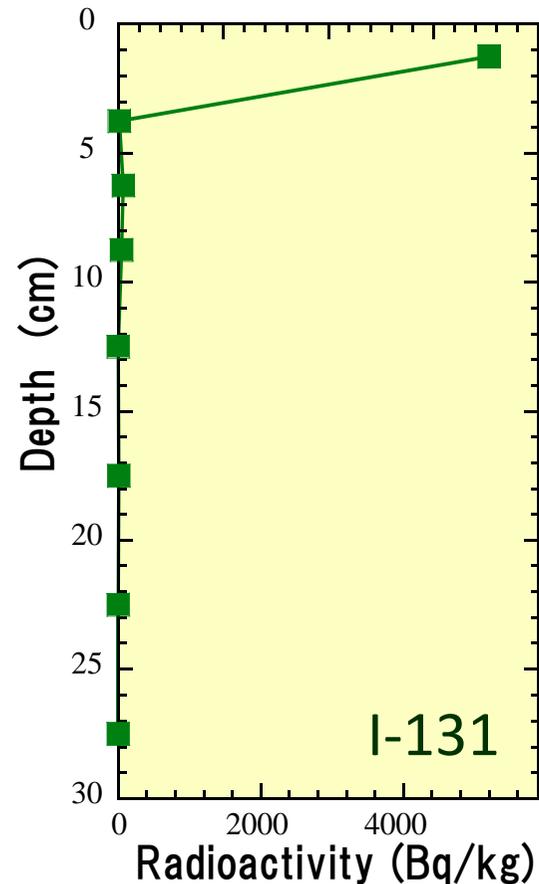
セシウムおよびヨウ素の 土壌鉛直プロファイル

福島土壌コア試料サンプリング(4月13日)

90%以上の放射性セシウム・放射性ヨウ素は表層 5 cm以内に存在
(除染作業において重要な情報)

他のアルカリ金属イオンやハロゲンだったら、より深層に移行する
(もしナトリウムイオンや塩化物イオンなら、もっと深くに移行したはず)

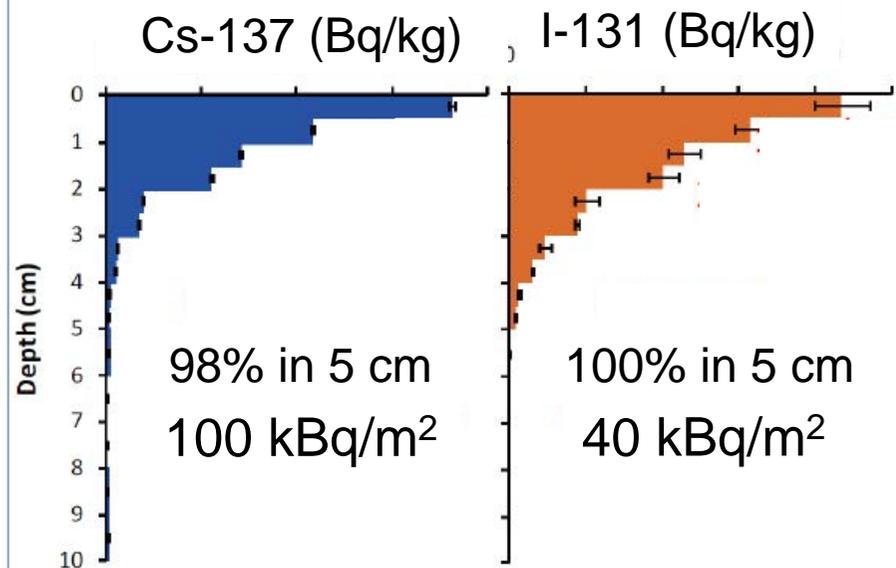
3月11日以降の降水量: 31 mm



その他のグループによる報告

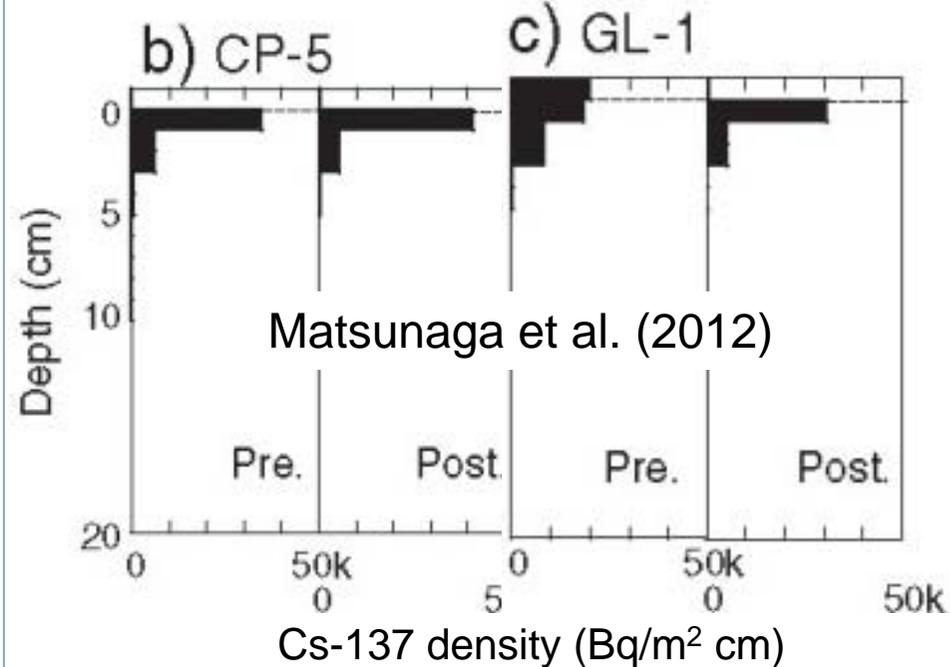
Csは土壌表層に強く吸着

Collected on April 28, 2011



Kato et al. (2012)

Before and after the rainy season (June) in 2011



移動性: I > Cs

梅雨を経てもCsの
深度プロファイルは不変

水による溶出実験

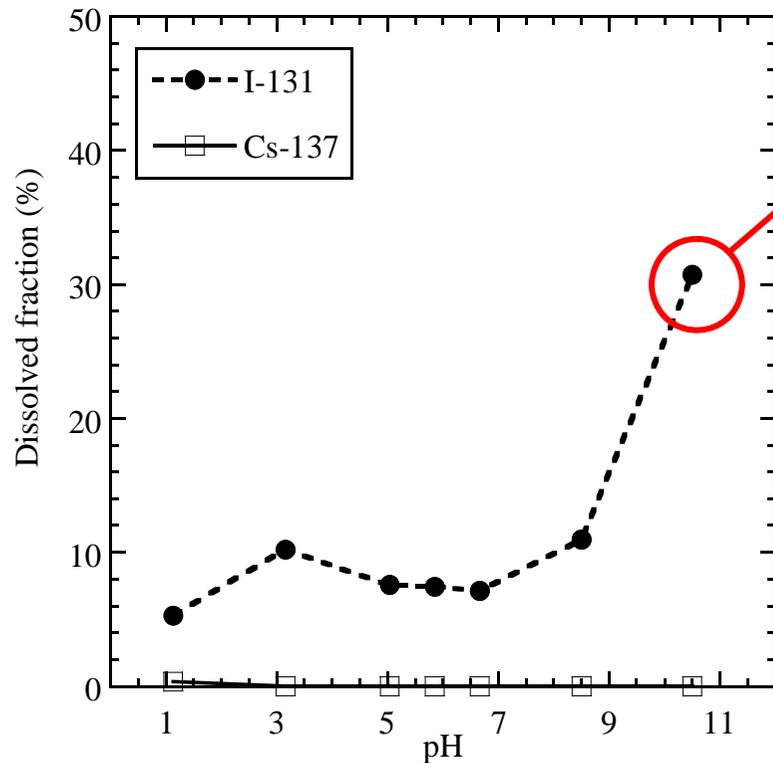
セシウム：水への溶出1%以下；2 M HClでも溶出率も1%以下！！

*極めて安定に土壤に吸着（粘土鉱物へ結合）

ヨウ素：水への溶出率10-30%、アルカリ側で溶出率大

フミン酸+フルボ酸成分が全体の70以上を占める

溶出のし易さ：ヨウ素 > セシウム



0.1 M NaOHで抽出

*フミン酸、フルボ酸溶出

*約30%のI-131溶出

pH 2へ酸性化

*フミン酸沈殿

*溶出ヨウ素の60%が沈殿

Ca-oxalateと共沈

*フルボ酸沈殿

*さらに10%のヨウ素が除去

(60+10)%のヨウ素が有機化！！

水溶性：ヨウ素 > セシウム



ヨウ素の方がより深層に移行

風化花崗閃緑岩中の放射性セシウムの分布状態

岩石試料採取
(高橋牧場、風化花崗閃緑岩)

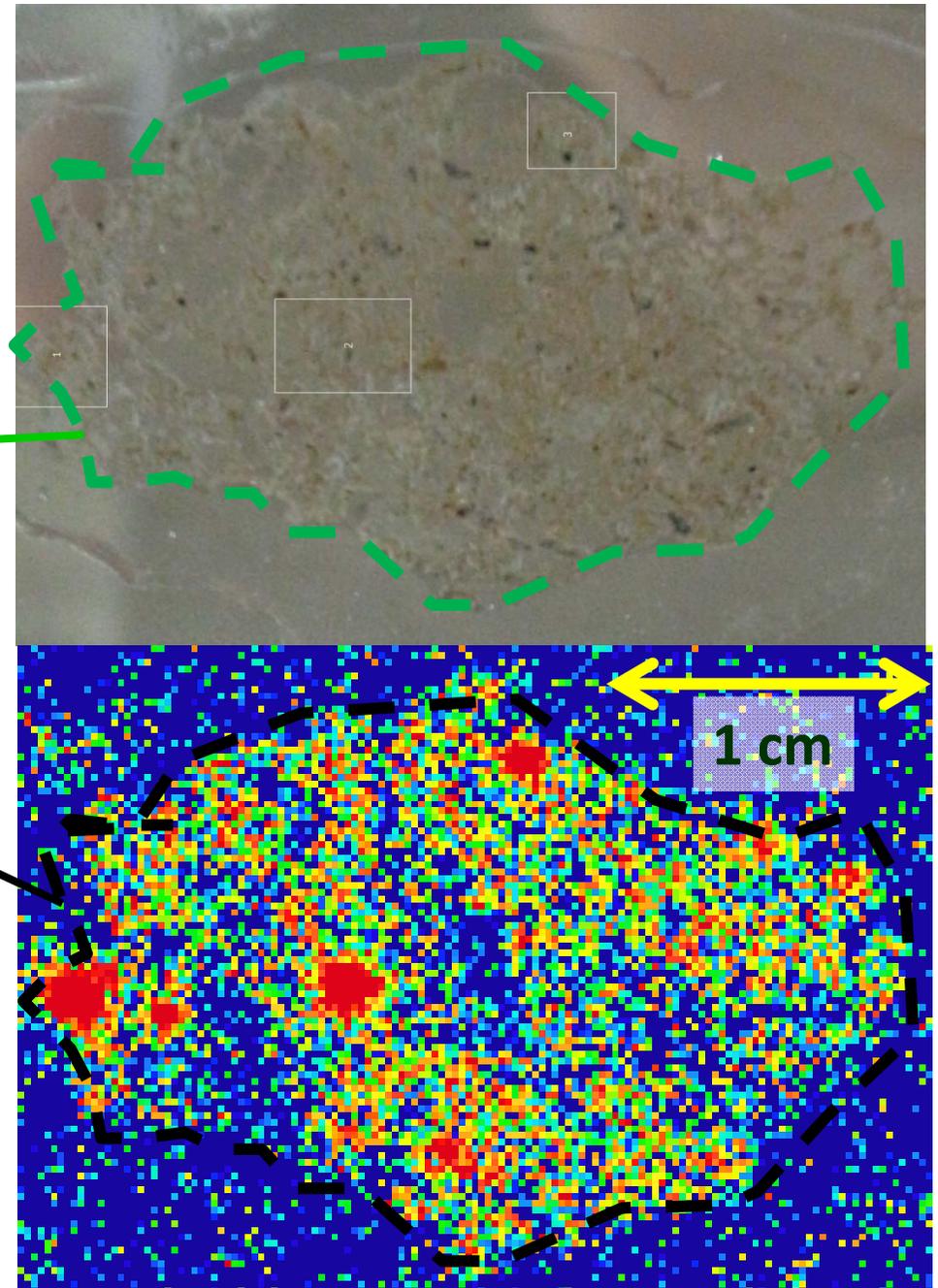
ガラスに岩石を接着後に研磨し、
岩石の薄片(薄膜)試料を作成

・ 岩石薄片写真撮影

イメージングプレートを用いて
放射能の分布を測定

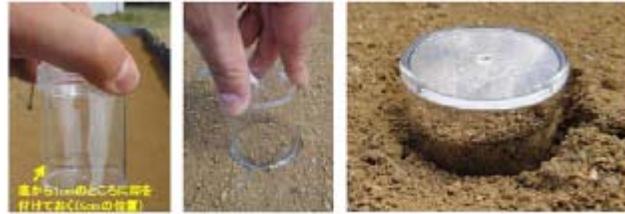
岩石薄片を走査型電子顕微鏡
(SEM)で測定し、元素分布分析

土壤中でも放射能は
不均質に分布している



土壌採取方法（恩田法）

- 3 m × 3 mで、5点は最低採取
- ミクロの不均質性 ⇒ マクロの不均質性

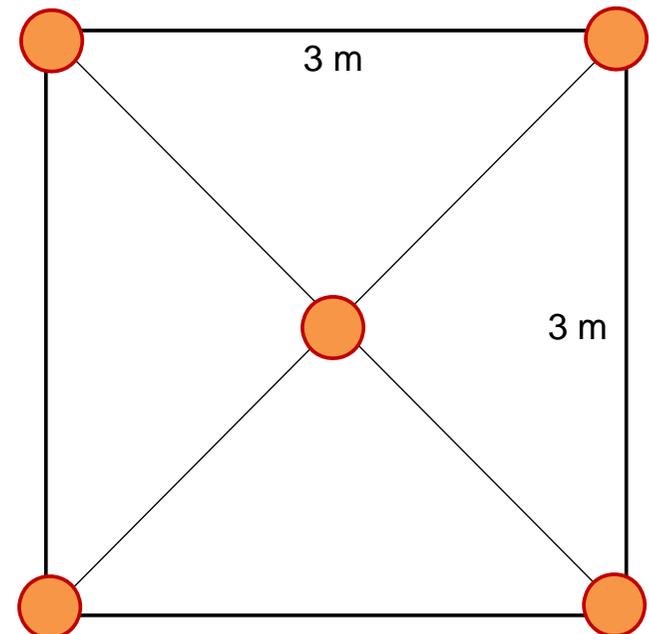
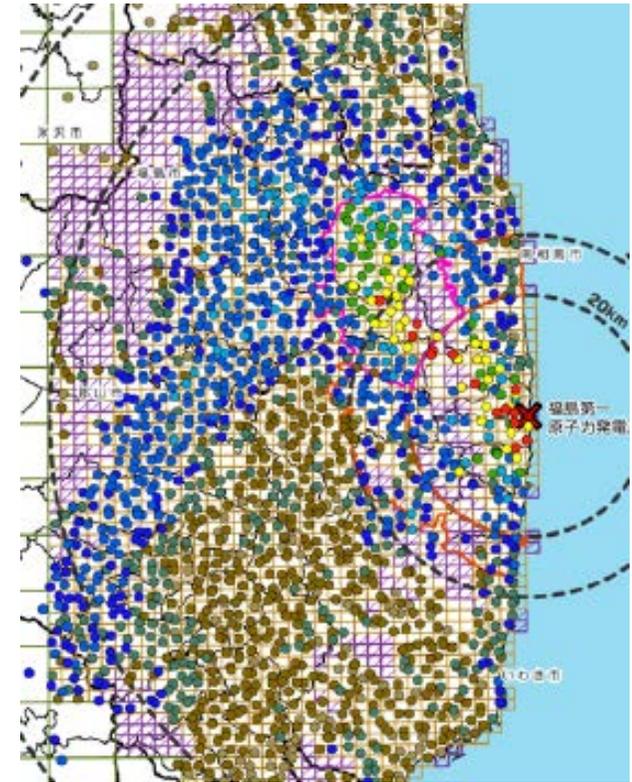


2. ショベルでU-8容器を周辺の土壌ごと掘り出す



試料番号	Cs134濃度 (Bq/km ²)	Cs137濃度 (Bq/km ²)
サンプル③-1	1.71E+11	1.64E+11
サンプル③-2	2.21E+11	2.17E+11
サンプル③-3	6.83E+10	5.88E+10
サンプル③-4	2.12E+11	2.01E+11
サンプル③-5	1.58E+11	1.50E+11
算術平均	1.66E+11	1.58E+11
in-situ分析結果		

3 mの違いで4倍も放射能強度が違う



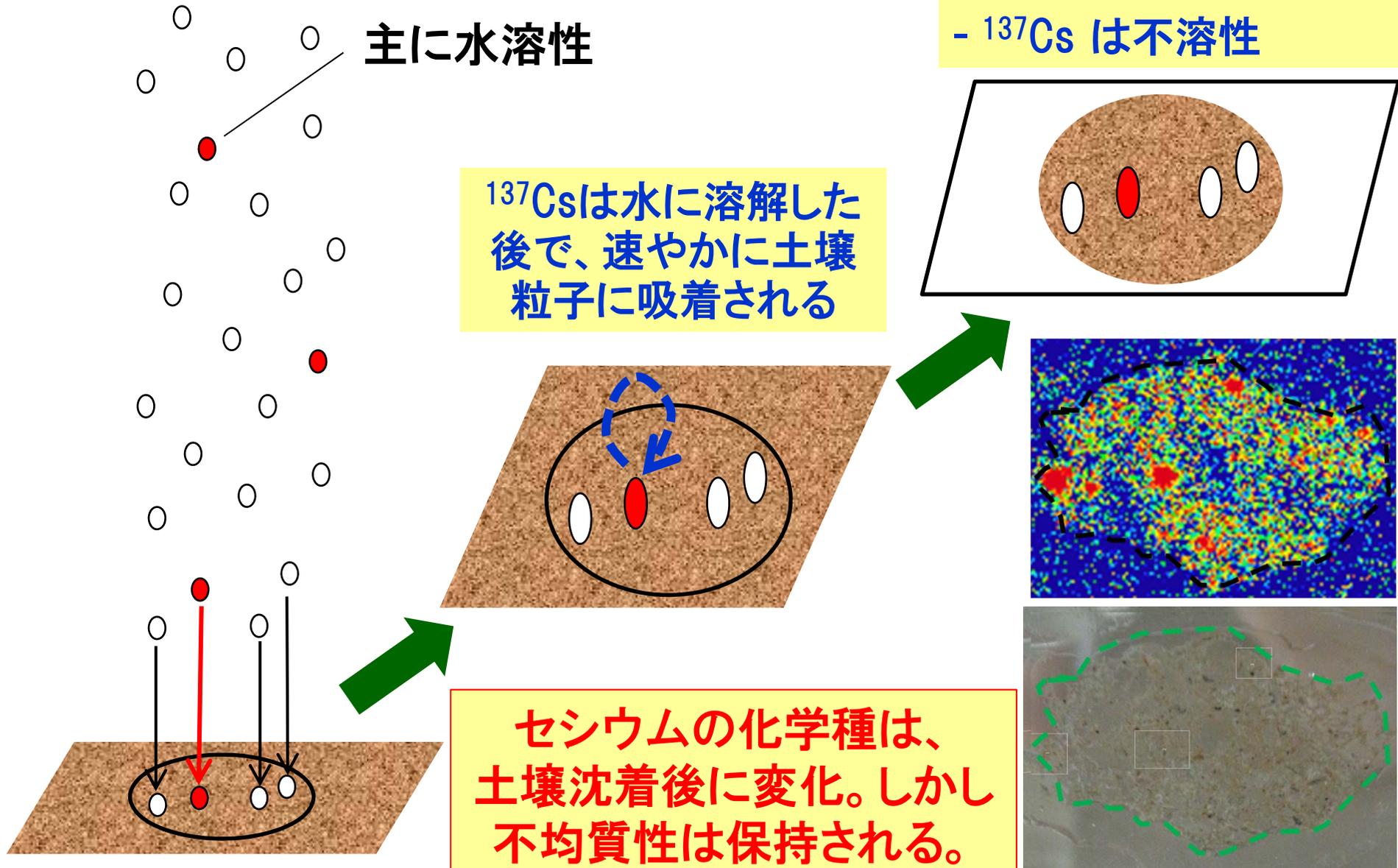
エアロゾルから土壌へ沈着

主に水溶性

^{137}Cs は水に溶解した後で、速やかに土壌粒子に吸着される

- ^{137}Cs は不均質に分布
- ^{137}Cs は不溶性

セシウムの化学種は、土壌沈着後に変化。しかし不均質性は保持される。



土壤中でのヨウ素の有機化

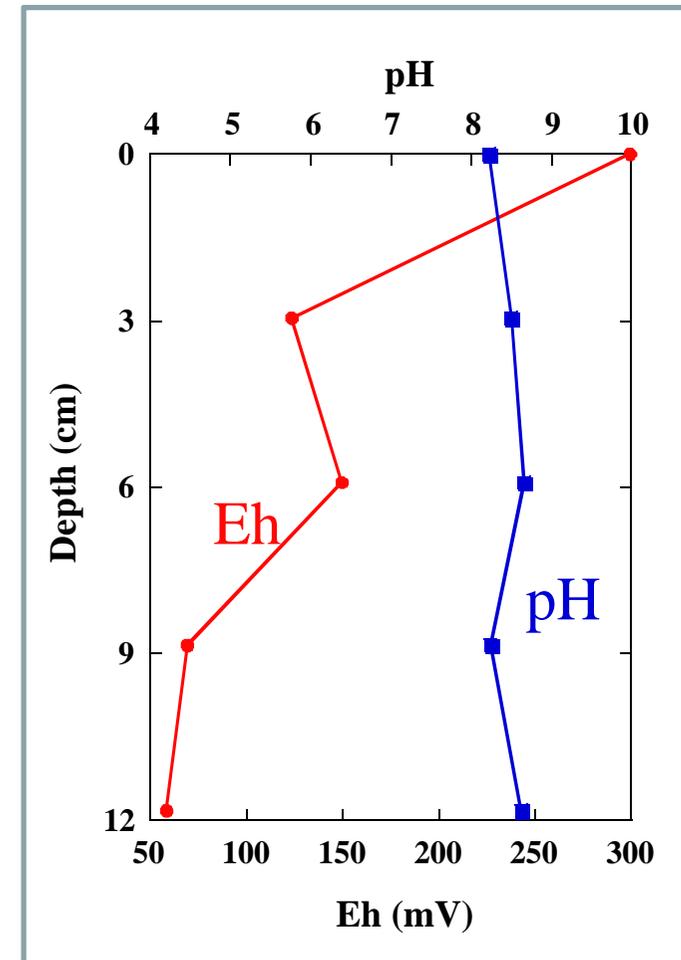
千葉県養老温泉でのサンプリング

* 当初学内の実験圃場の利用を予定していたが、いくつか困難な点があり断念。

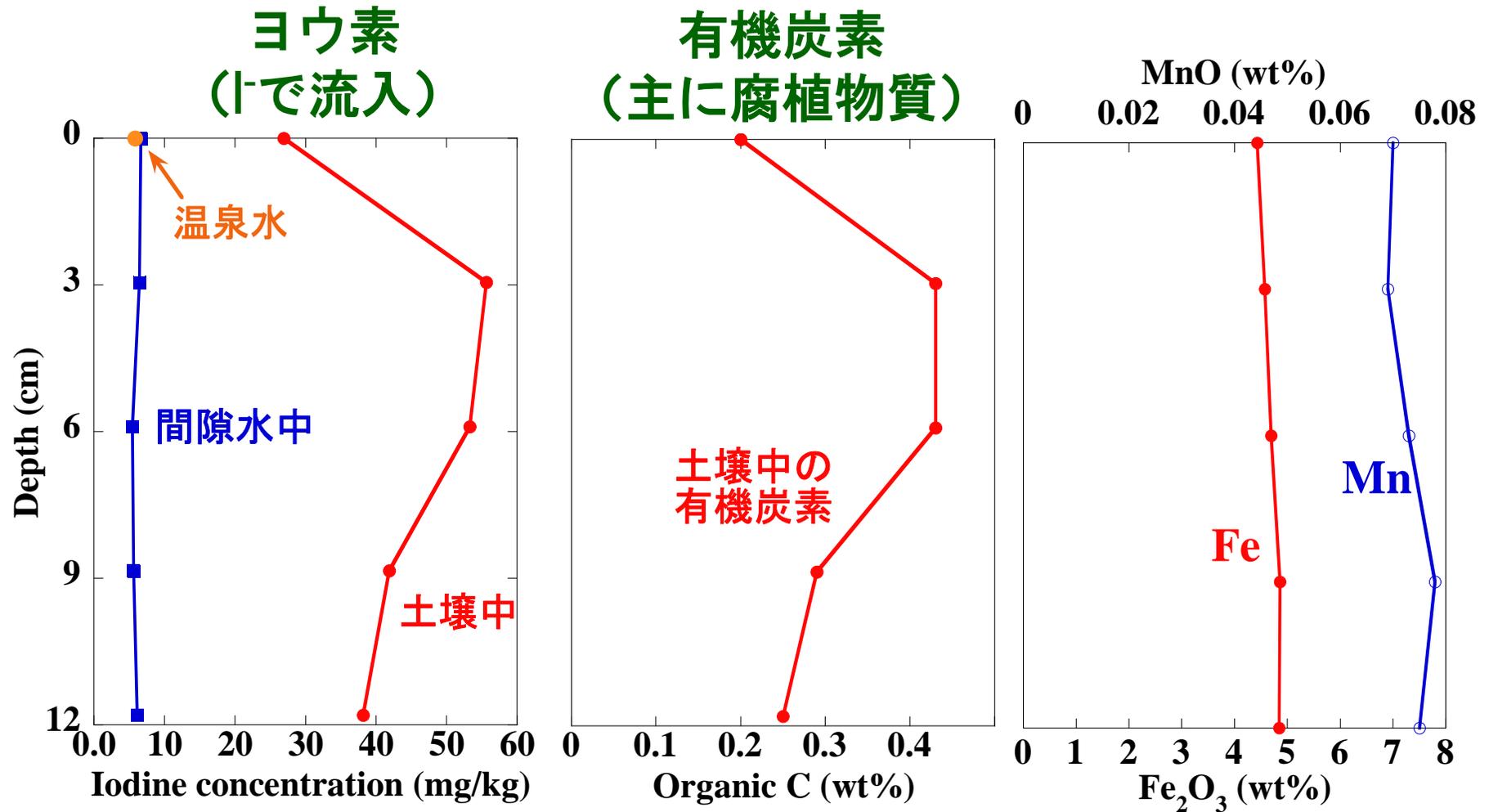
温泉の排水口に形成された水たまり
温泉水は上部から供給

温泉水のヨウ素濃度 5.8 mg/kg
ヨウ素の化学形態 I⁻

* 溶存腐植物質を多く含む。
DOC 45 mg/L



間隙水および土壌中のヨウ素濃度など



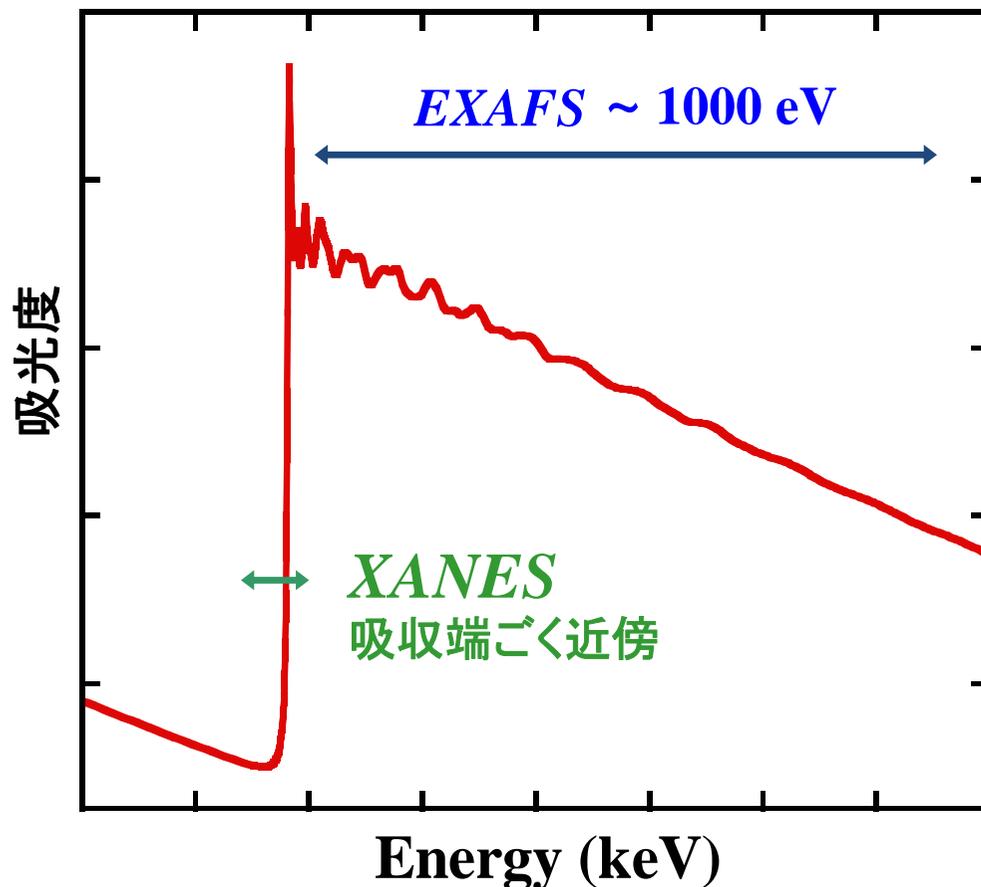
土壌中のヨウ素と有機炭素は強く相関する

固相中の微量元素の化学状態 (XAFS法)

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収微細構造)

- XANES (X-ray Absorption Near-Edge St.; 吸収端近傍)

- EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine St.: 広域)



- 高い元素選択性
- どんな元素でも適用可
- XANES&EXAFSで多彩情報



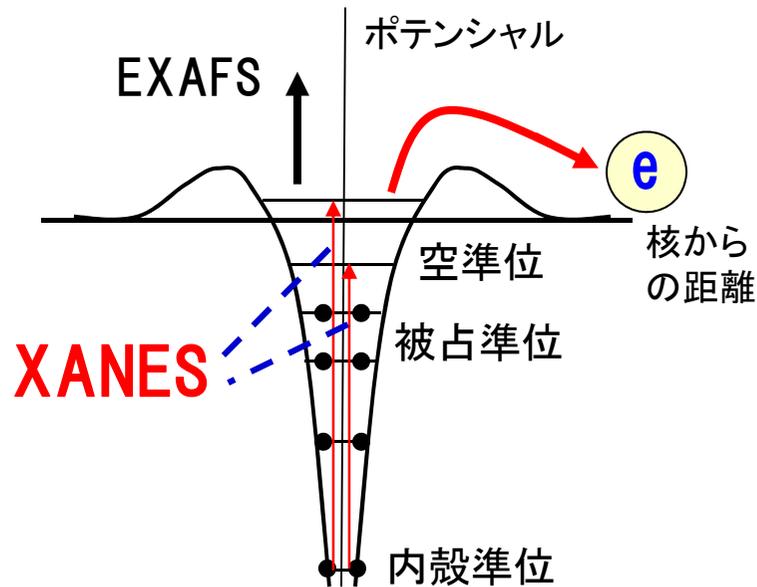
放射光の利用

- 高感度
- マイクロビームマッピング

XAFSから得られる情報

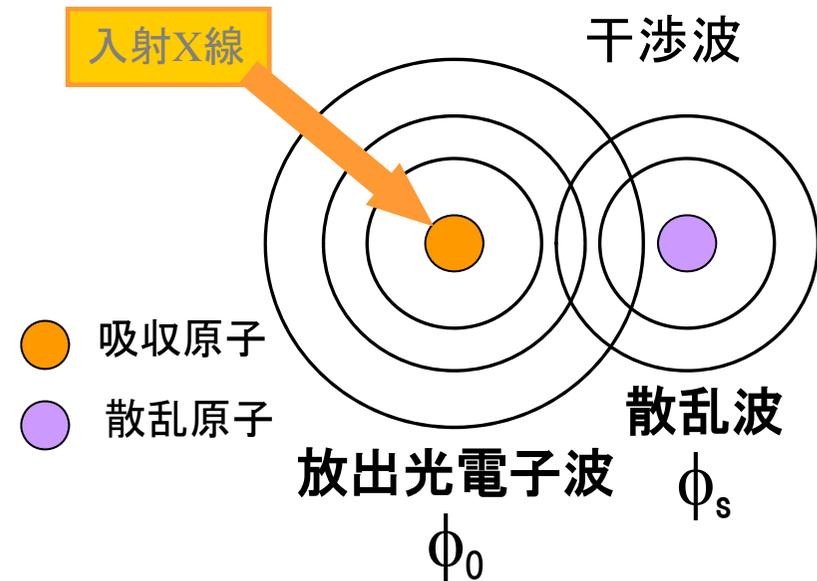
XANES

価数・対象性



EXAFS

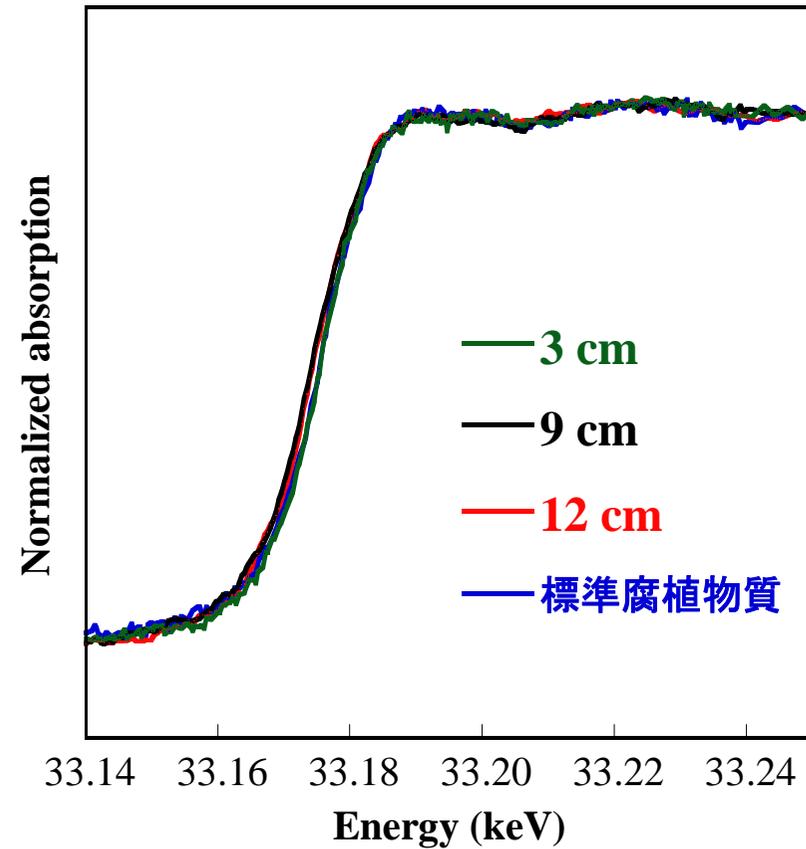
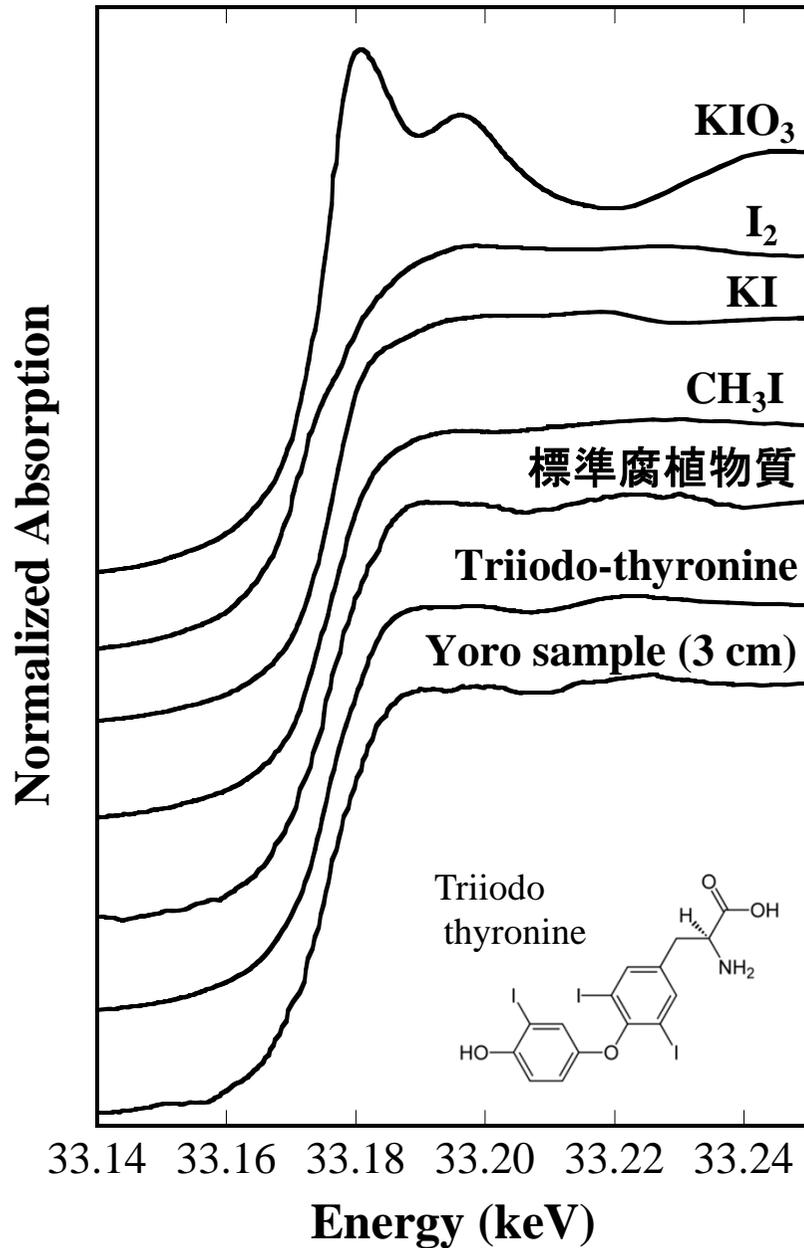
隣接原子種・
距離・配位数



内殻から空準位への共鳴遷移
→ 内殻の安定化
空準位への隣接原子の影響
(分子軌道)

終状態に散乱波が影響
→ 吸収スペクトルに振動構造
散乱原子種、距離
散乱原子の数(→振幅)

土壤中のヨウ素の化学形態 XANES法

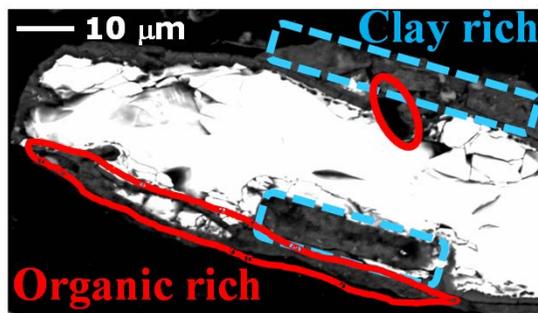


標準腐植物質:
Suwannee River
Humic Acid



土壤中ではいずれの深度でも腐植物質
などと結合した有機ヨウ素として存在.

土壌粒子のヨウ素のマッピング micro-XRF



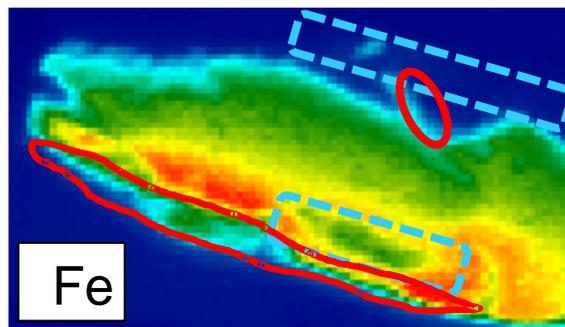
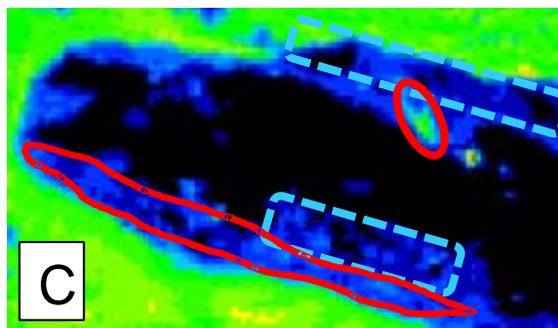
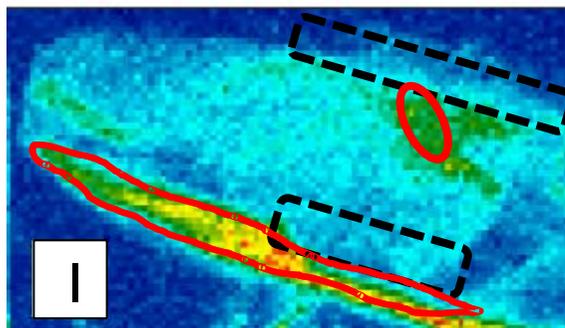
反射電子像 (BEI)



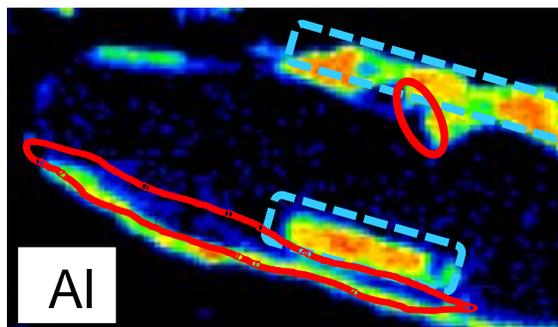
薄片顕微鏡写真 (透過)

土壌（深さ3 cm）を樹脂に埋め込み，厚さ50 μm程度の薄片を作成.

Low  High



μ-XRF (SPring-8 BL37XU)



EPMA

炭素とヨウ素の分布が相関



有機ヨウ素の存在を支持

ヨウ素の有機化メカニズム

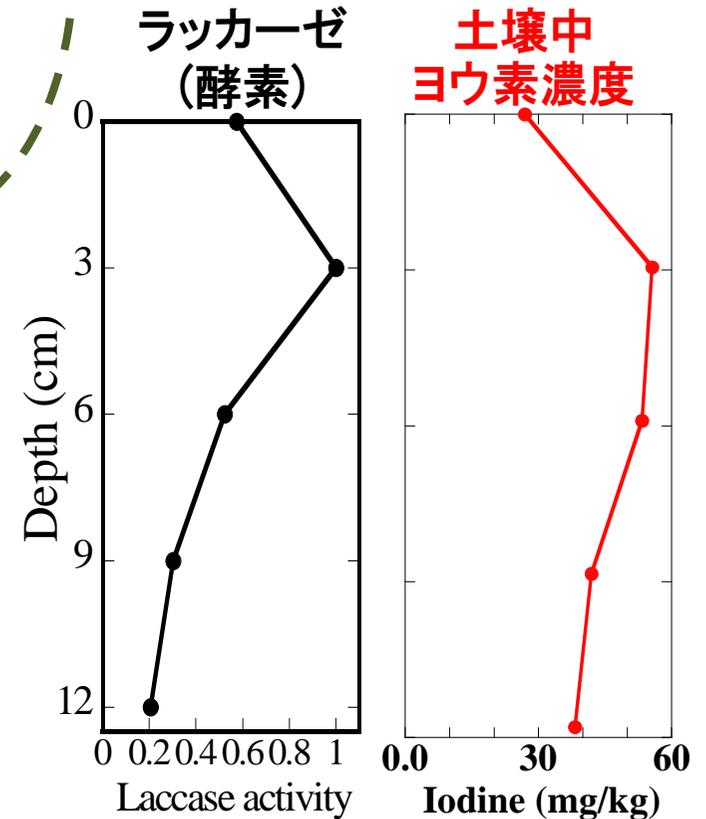
ラッカーゼ(酵素): I⁻を酸化する.
Xu (1996) 他

I₂ (aq), HIOは速やかに腐植物質と反応する.
Warner et al.(2000) 他

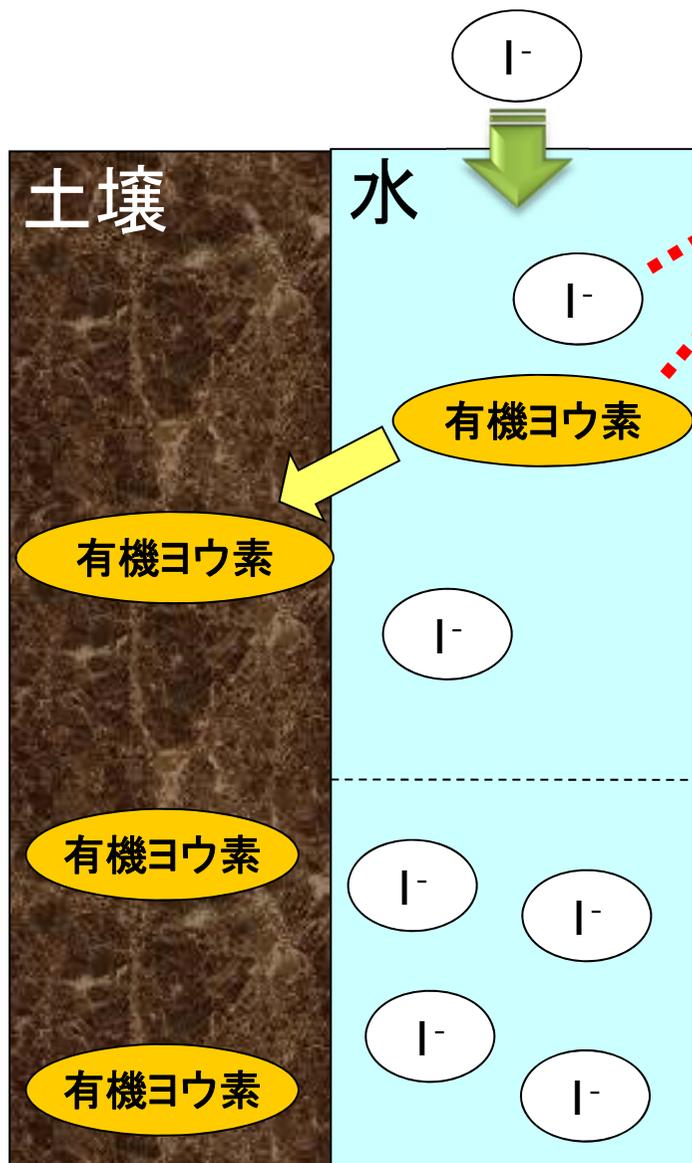


ヨウ素は腐植物質中のベンゼン環と共有結合している.
Schlegel et al. (2006)

微生物の活動



水-土壌系でのヨウ素の挙動

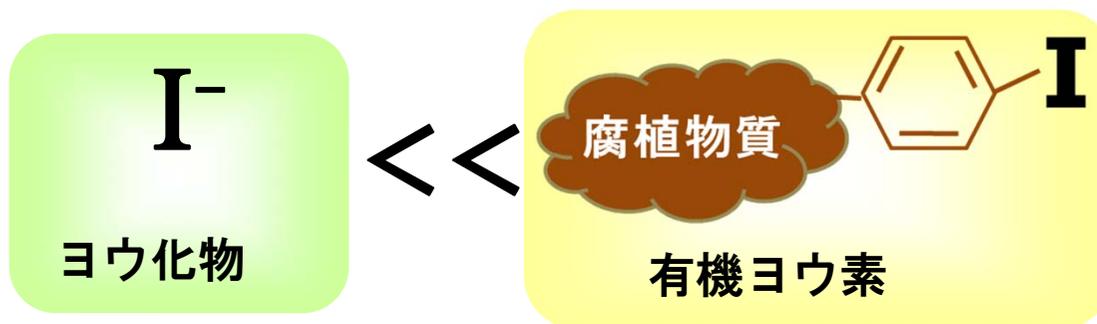


これを放射光で見分ける



→ ヨウ素の挙動が理解できる

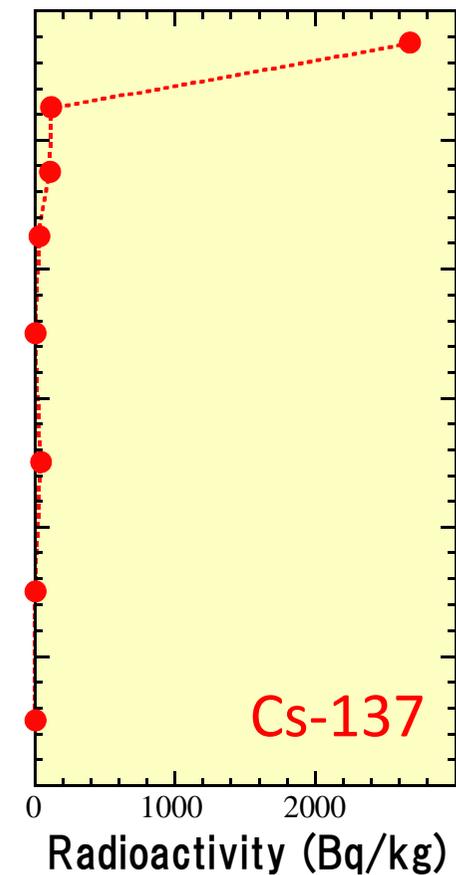
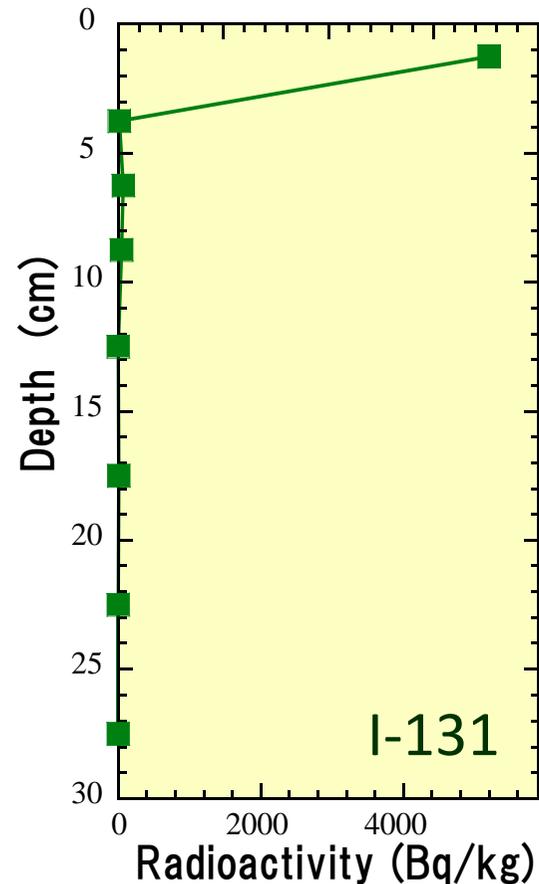
水への溶けにくさ（動きにくさ）



福島土壤コア試料サンプリング(4月13日)

90%以上の放射性セシウム・放射性ヨウ素は表層 5 cm以内に存在
(除染作業において重要な情報)

他のアルカリ金属イオンやハロゲンだったら、より深層に移行する
(もしナトリウムイオンや塩化物イオンなら、もっと深くに移行したはず)



水による溶出実験

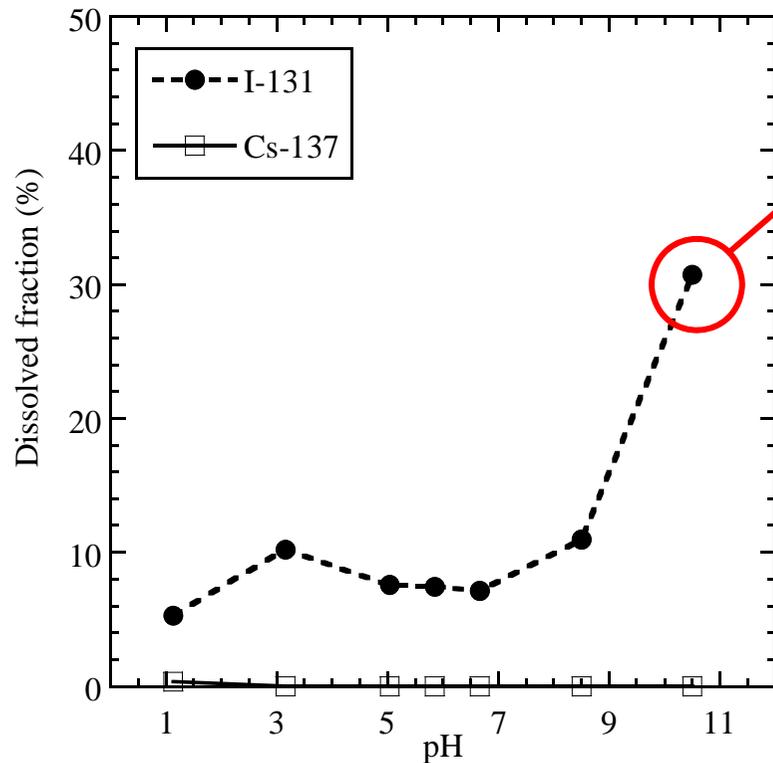
セシウム：水への溶出1%以下；2 M HClでも溶出率も1%以下！！

*極めて安定に土壤に吸着（粘土鉱物へ結合）

ヨウ素：水への溶出率10-30%、アルカリ側で溶出率大

フミン酸+フルボ酸成分が全体の70以上を占める

溶出のし易さ：ヨウ素 > セシウム



0.1 M NaOHで抽出

*フミン酸、フルボ酸溶出

*約30%のI-131溶出

pH 2へ酸性化

*フミン酸沈殿

*溶出ヨウ素の60%が沈殿

Ca-oxalateと共沈

*フルボ酸沈殿

*さらに10%のヨウ素が除去

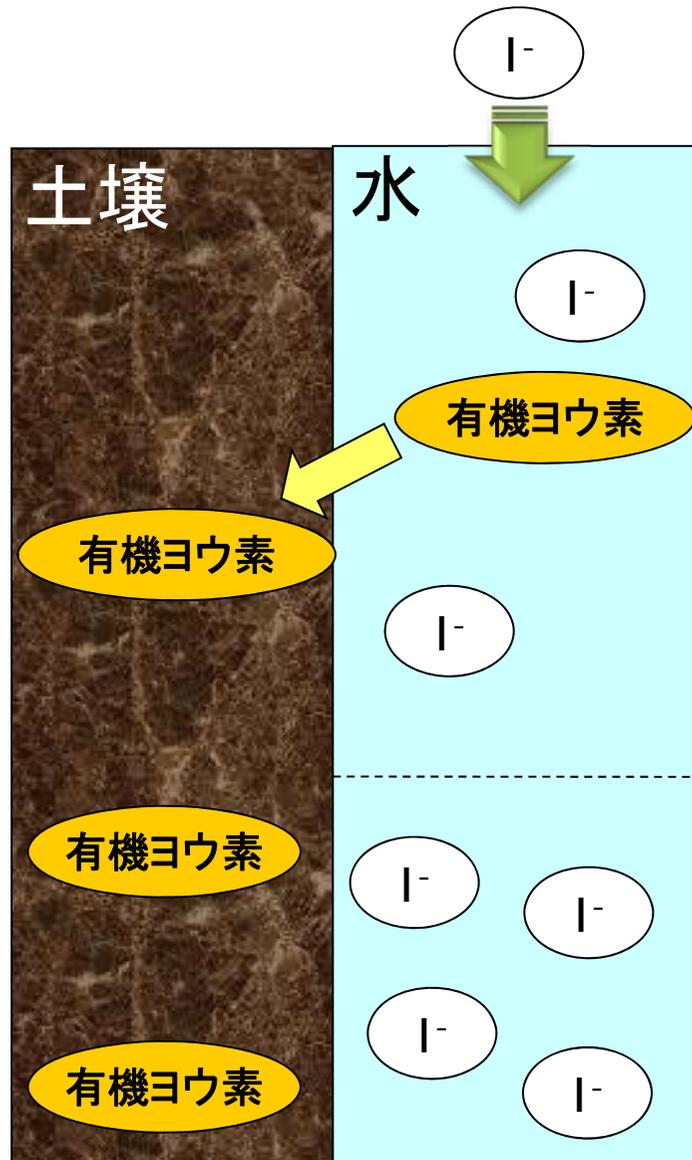
(60+10)%のヨウ素が有機化！！

水溶性：ヨウ素 > セシウム



ヨウ素の方がより深層に移行

水-土壌系でのヨウ素の挙動

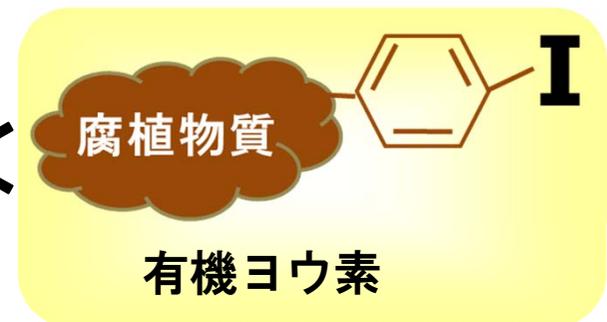


ヨウ素は様々な土壌で表面に固定
(¹³¹Iの検出+現在の¹²⁹Iの分布)



どれだけ速やかに有機化されるのか？
大気への再揮散はないのか
⇒ 内部被ばくを評価する上で重要

水への溶けにくさ（動きにくさ）

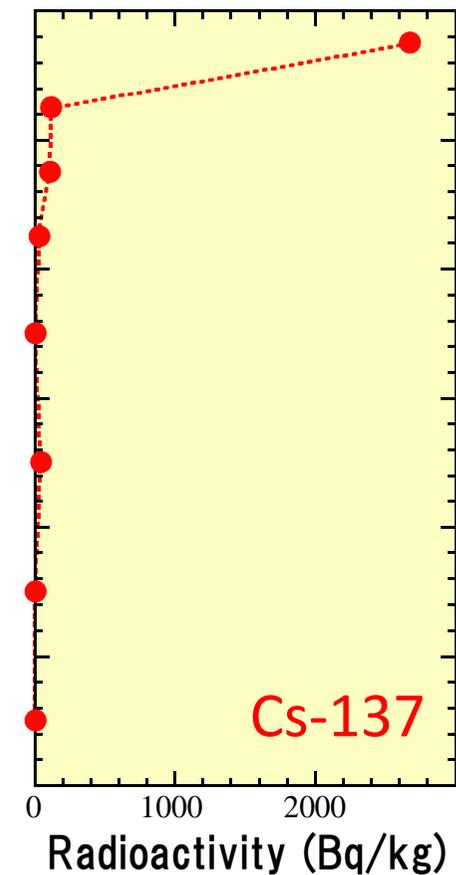
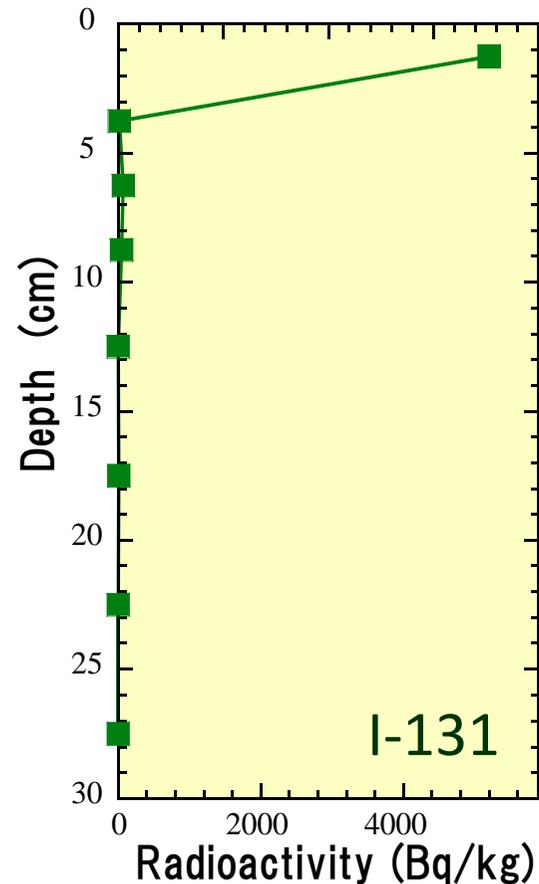


セシウムの層状ケイ酸塩 への吸着

福島土壤コア試料サンプリング(4月13日)

90%以上の放射性セシウム・放射性ヨウ素は表層 5 cm以内に存在
(除染作業において重要な情報)

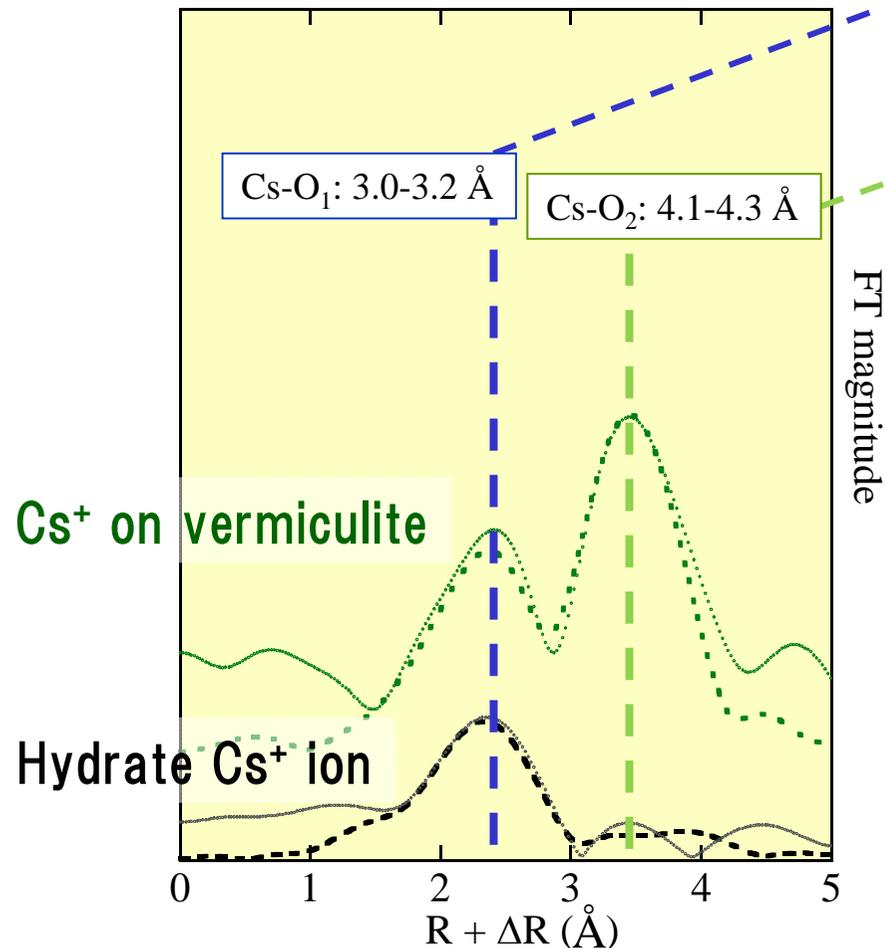
他のアルカリ金属イオンやハロゲンだったら、より深層に移行する
(もしナトリウムイオンや塩化物イオンなら、もっと深くに移行したはず)



粘土粒子へのセシウムの取り込み

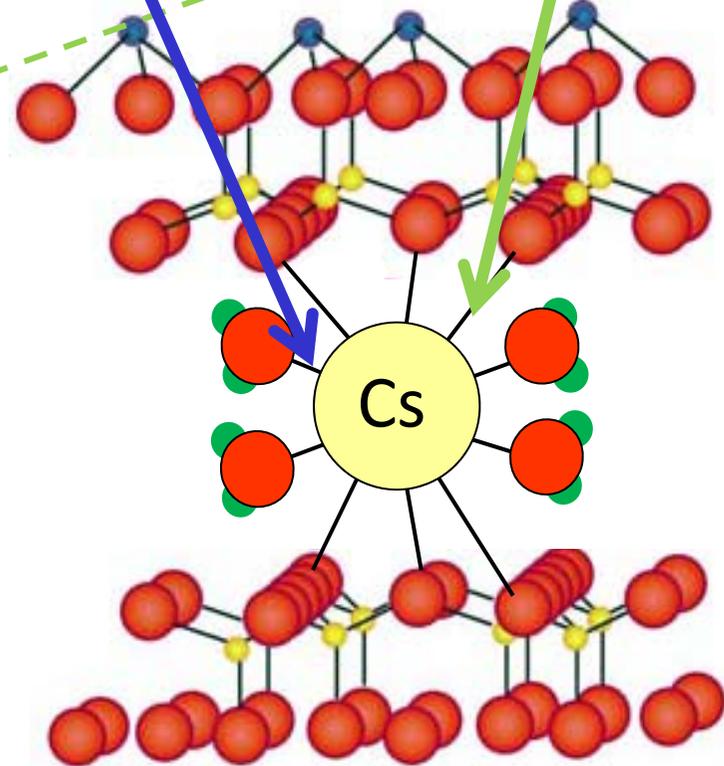
Cs L_{III}-edge EXAFS

- 水和したCs⁺イオン
- 2:1型粘土鉱物に吸着したCs⁺イオン(vermiculite)



Cs-O₁ (水和水中の酸素との結合)

Cs-O₂+Cs-Si (粘土の構造中の酸素やケイ素がみえている)

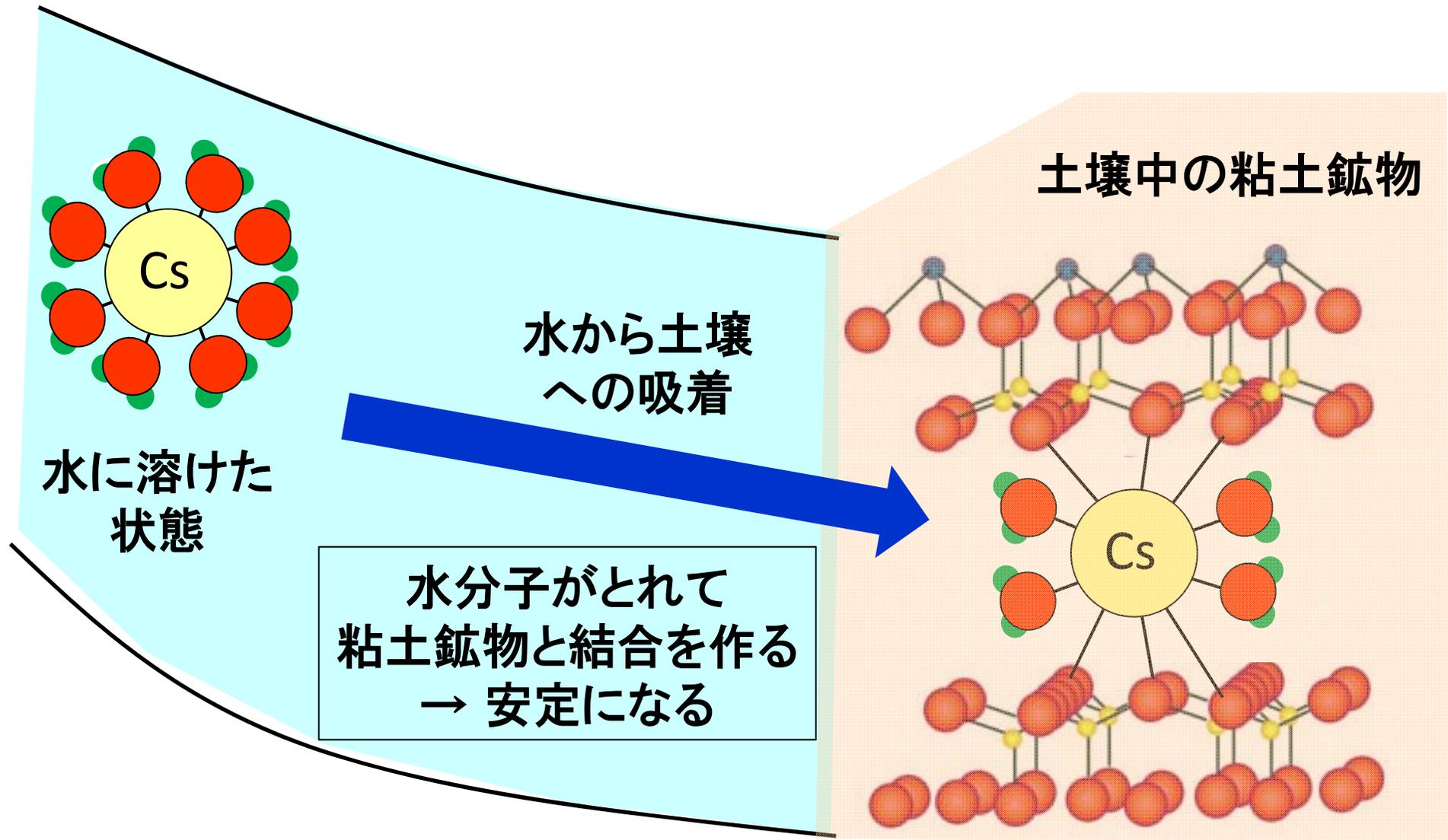


内圏錯体が生じる

粘土鉱物へのCsの取り込み

Cs L_{III}-edge EXAFS:

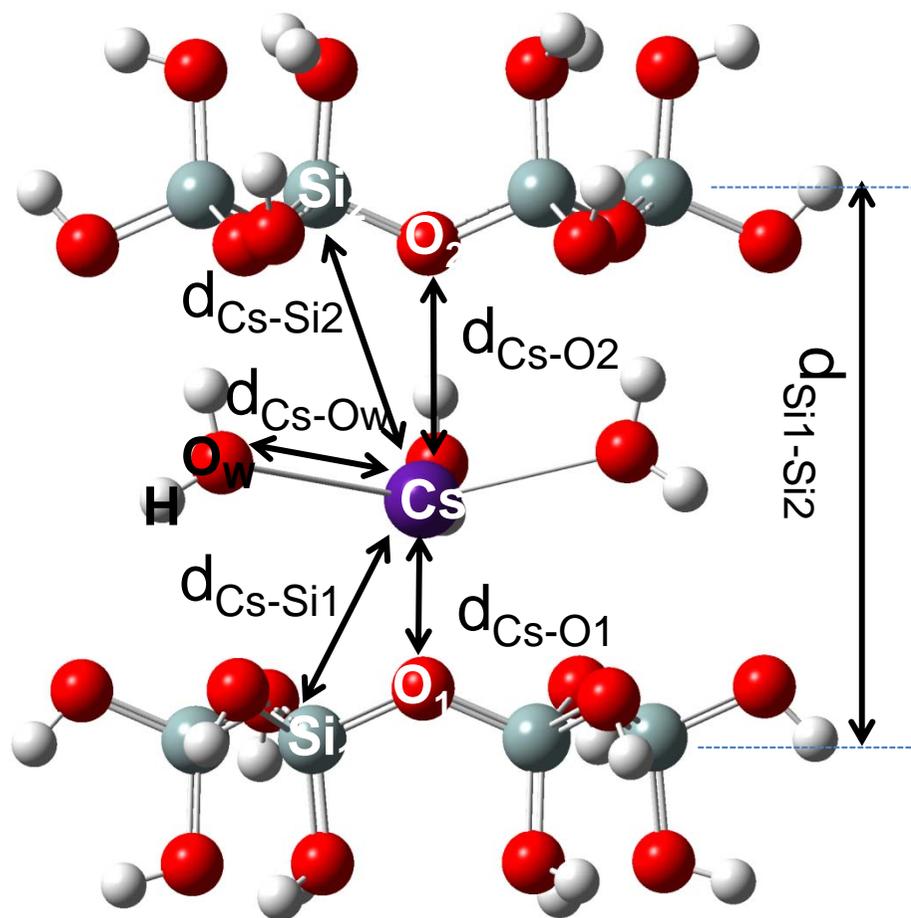
バーミキュライト(粘土鉱物、土壌中に存在)とCs: 直接結合する



量子化学計算を用いた構造推定 (Fan et al., submitted)

EXAFSから得られた構造 (Cs-Oの距離など)

- 2:1層状ケイ酸塩の層間中のCs⁺の分子軌道法を用いた計算結果と整合的
- Bostick et al. (2002)のEXAFSの結果とも合致



分子軌道法から得られた
Csの原子間距離(Å)

	QC	EXAFS ^{a)}
\bar{d}_{Cs-Ow}	3.10	3.08-3.19
\bar{d}_{Cs-O1}	3.60	
\bar{d}_{Cs-O2}	4.50 (4.05)	4.06-4.13
\bar{d}_{Cs-Si1}	4.09	
\bar{d}_{Cs-Si2}	5.22 (4.77)	4.57-4.68

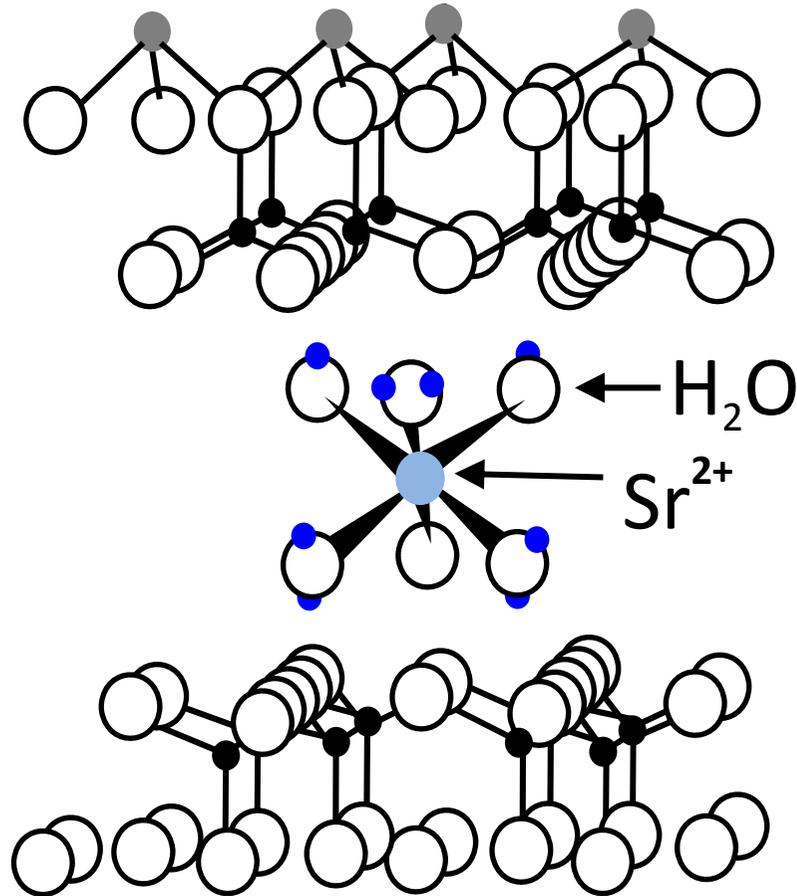
$$d_{Si1-dSi2} = 7.28 \text{ (unit cell } c = 12.9 \text{ \AA)}$$

B3LYP/LANL2DZ;6-31G*

セシウムとそれ以外の陽イオンの吸着形態の違い

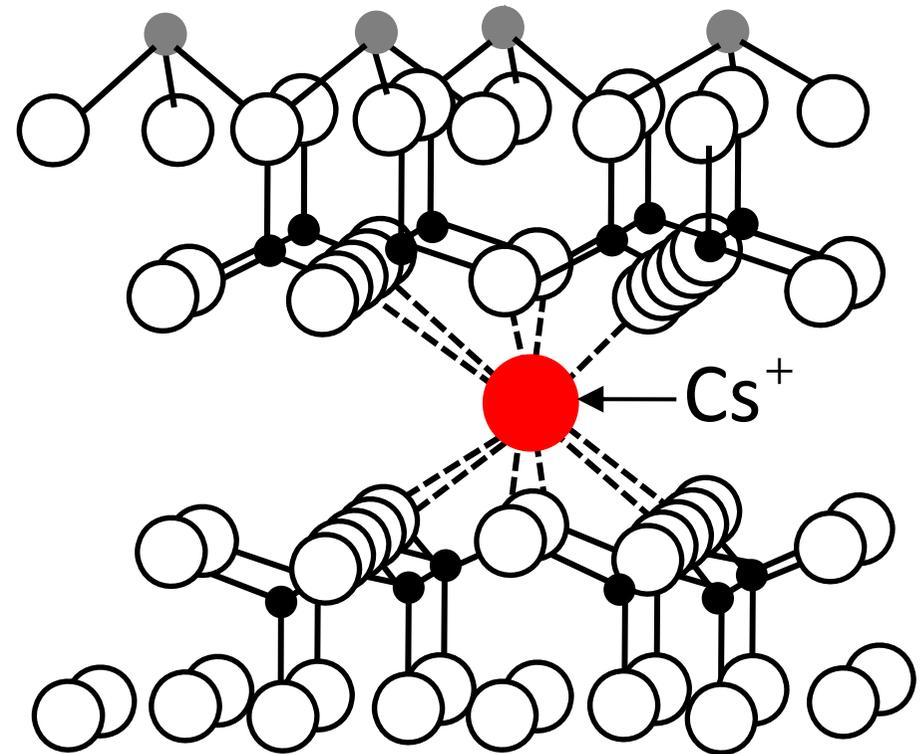
Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+}

完全に水和した状態
→容易にイオン交換し、溶脱



Cs^+

一部の水和水が粘土の SiO_2 層
の酸素と結合
→安定に結合し、溶脱しない

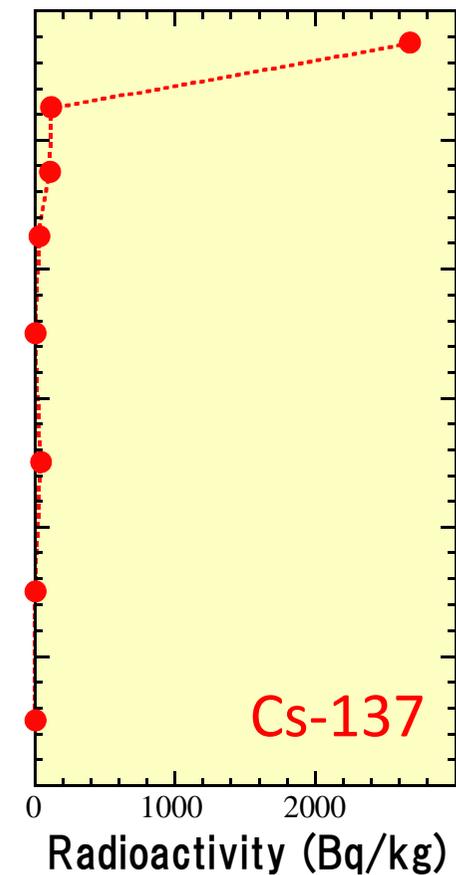
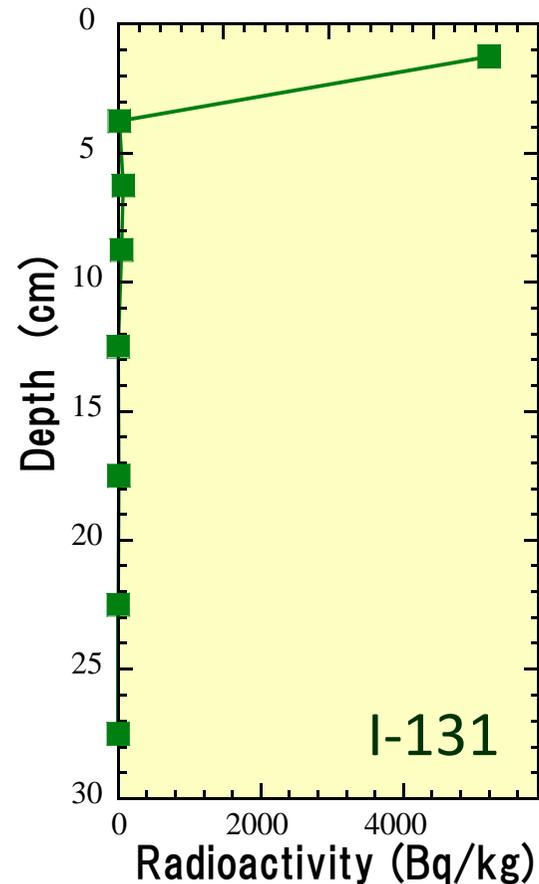


福島の土壌・堆積物への セシウムの吸着

福島土壤コア試料サンプリング(4月13日)

90%以上の放射性セシウム・放射性ヨウ素は表層 5 cm以内に存在
(除染作業において重要な情報)

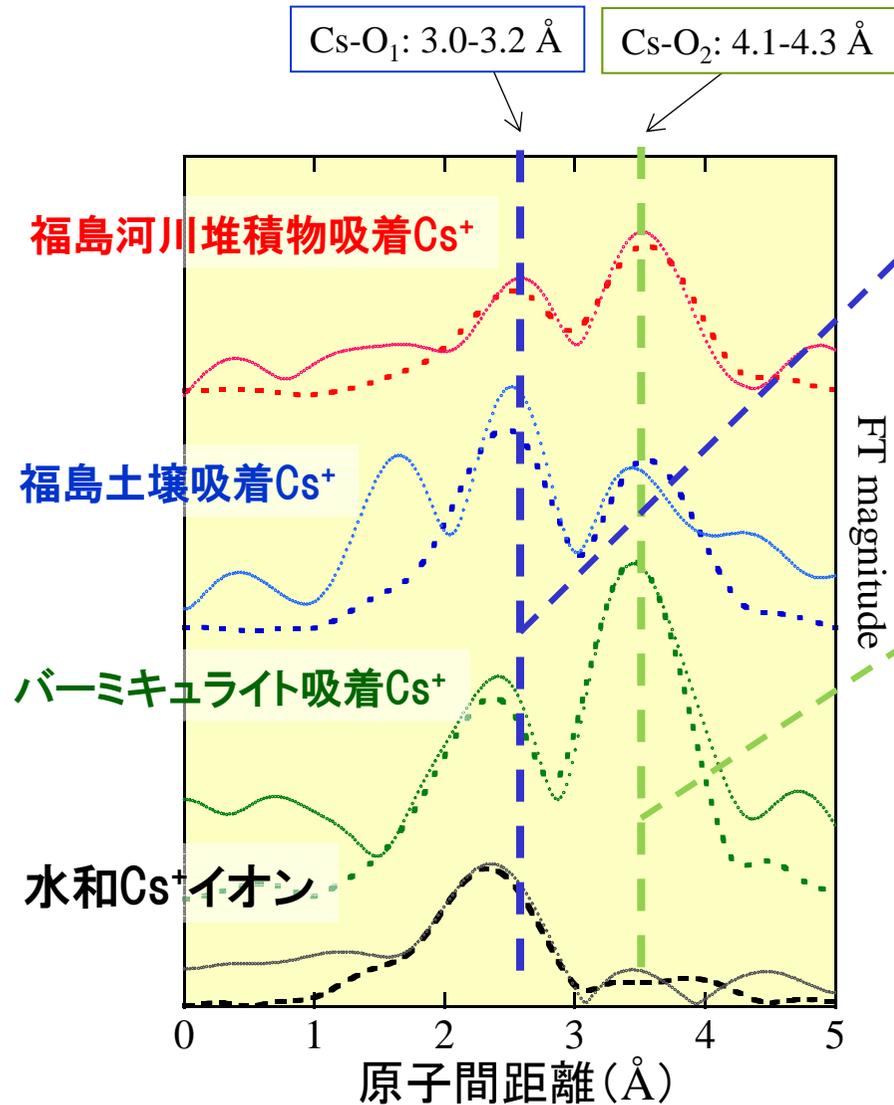
他のアルカリ金属イオンやハロゲンだったら、より深層に移行する
(もしナトリウムイオンや塩化物イオンなら、もっと深くに移行したはず)



福島で採取した土壌・堆積物にCsを吸着させてEXAFS測定

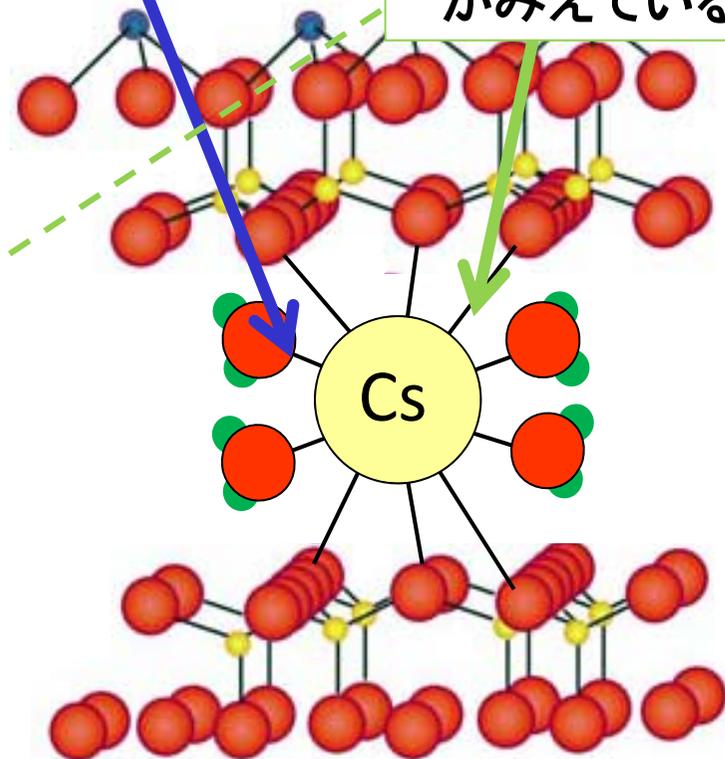
福島試料：粘土鉱物吸着Csと同様のスペクトル

Csは福島土壌/堆積物中の粘土鉱物に強く固定



Cs-O₁ (Csと水和している水の酸素との距離)

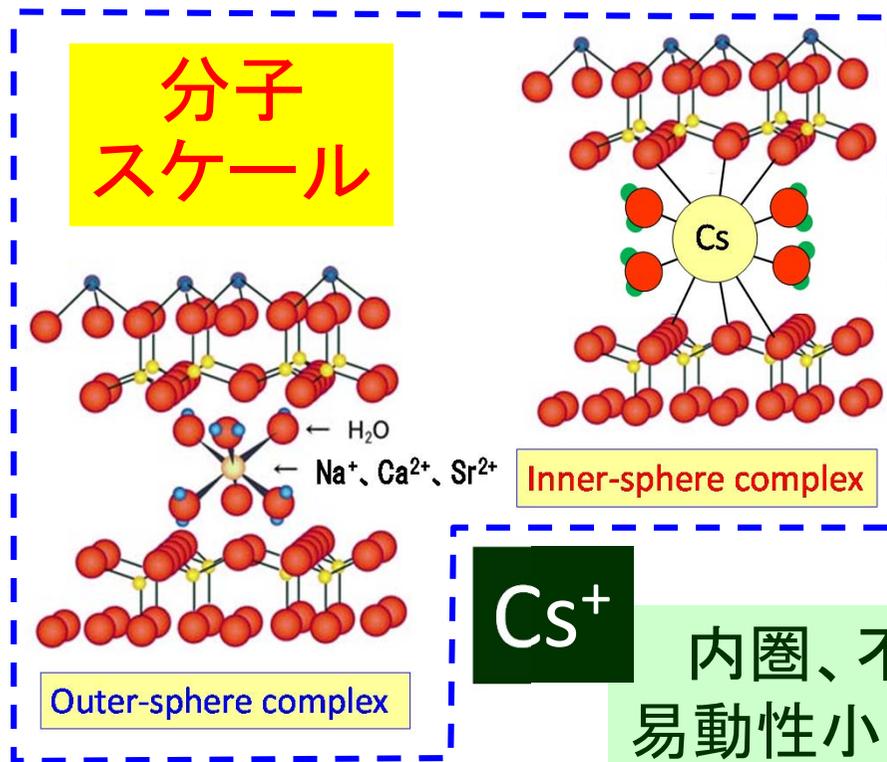
Cs-O₂+Cs-Si (粘土の構造中の酸素やケイ素がみえている)



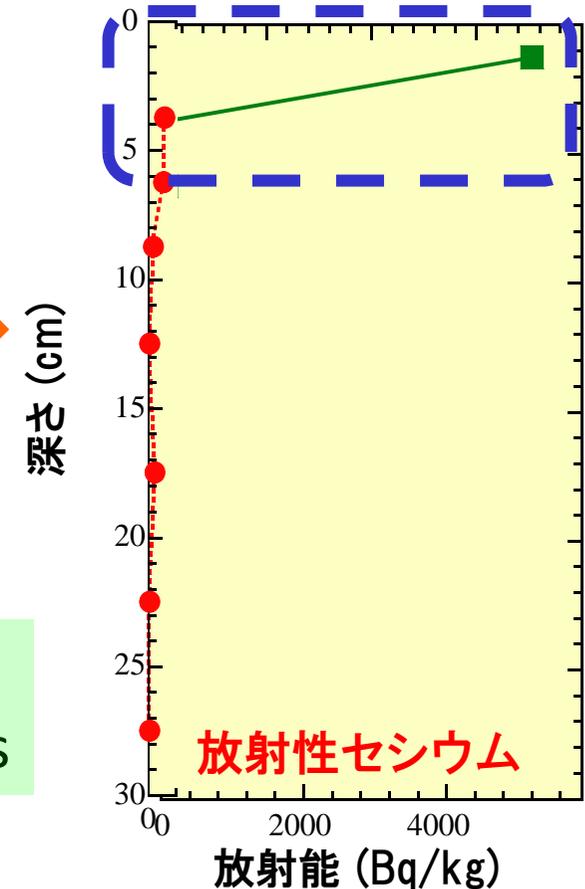
安定なセシウム-粘土複合体の生成

→ 土壌表層で固定化する理由

* 除染方法確立において重要な知見



内圏、不可逆、不溶性
易動性小、heterogeneous



分子レベルでの相互作用と
マクロスケールで見られる
現象とはリンク

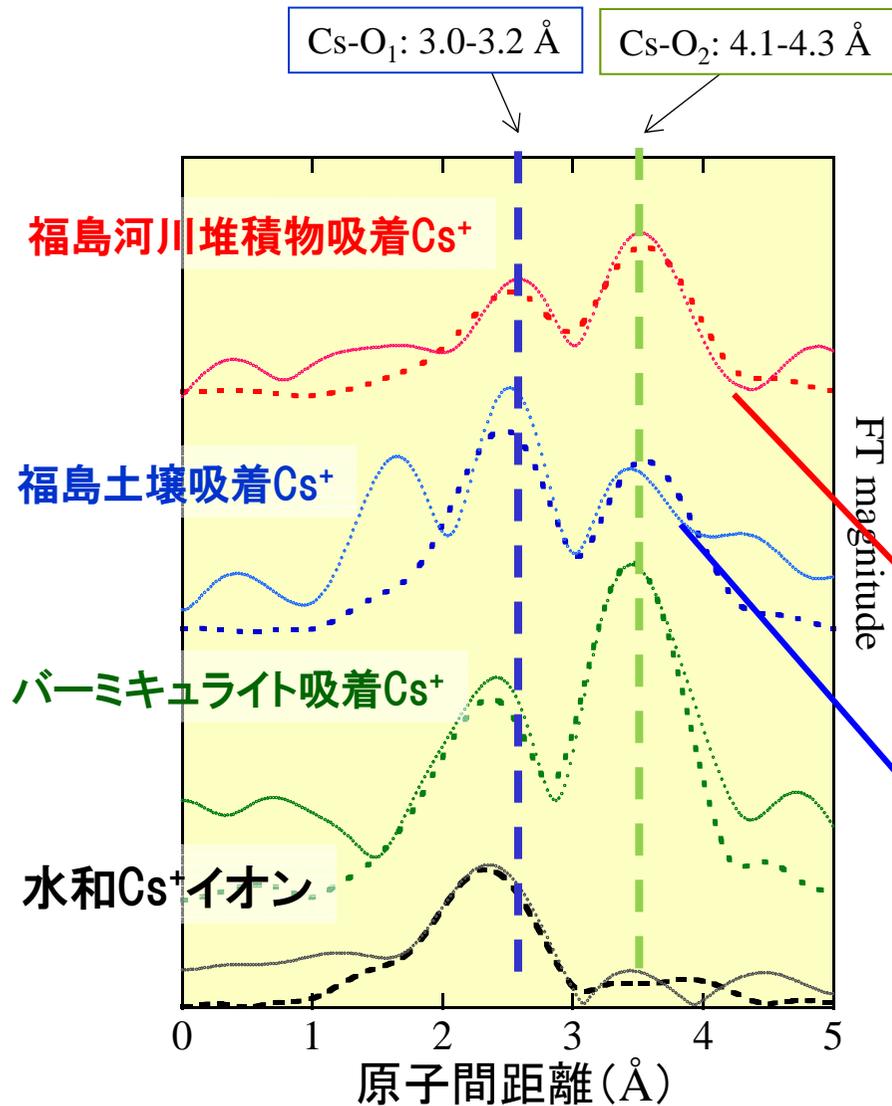
例えば...
砂地なら違くと予想可能

セシウムの吸着に及ぼす 土壌有機物の影響

福島で採取した土壌・堆積物にCsを吸着させてEXAFS測定

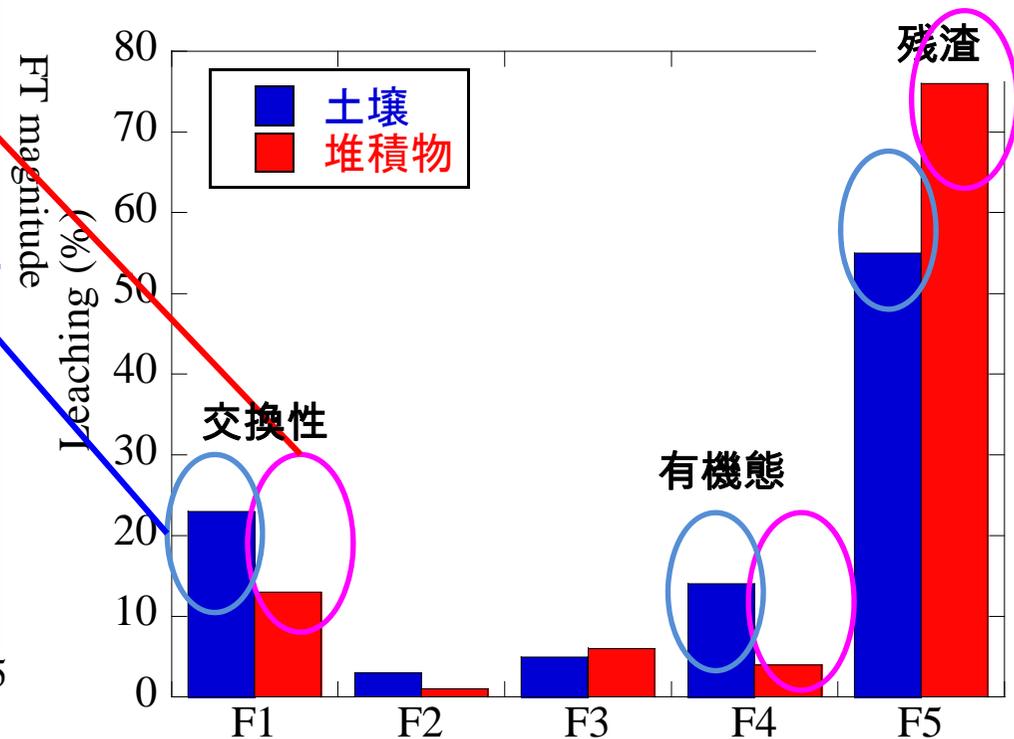
福島試料：粘土鉱物吸着Csと同様のスペクトル

Csは福島土壌/堆積物中の粘土鉱物に強く固定



土壌中のN_i/N₀比は3.3で、これは堆積物の4.8に比べて小さな値となっている。

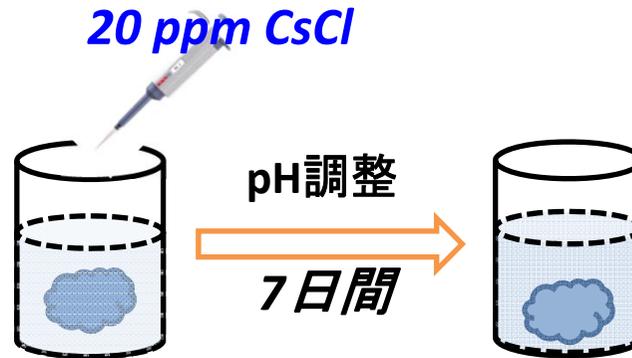
この理由として、土壌中の有機物がセシウムの内圏錯体の生成を阻害していることが考えられる。



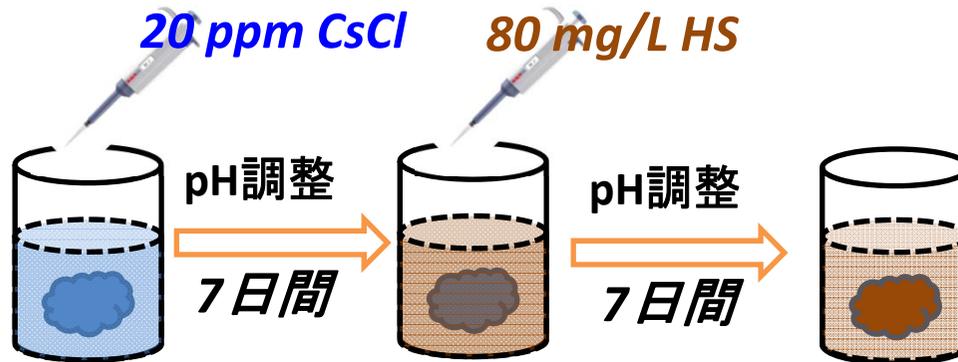
三元系(バーミキュライト+腐植物質(HS)+Cs)の実験

1. Ver. + Cs

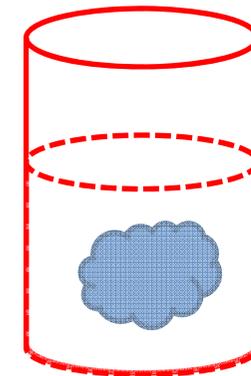
10 g/L vermiculite
0.010 M NaCl



2. Ver. + Cs + HS

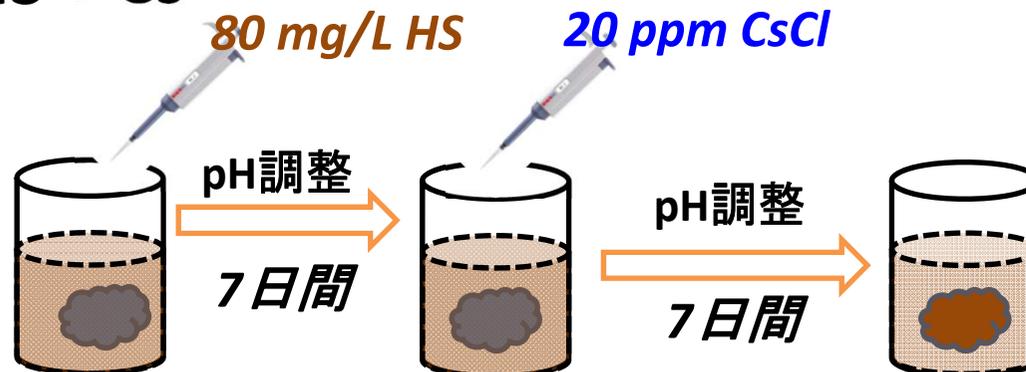


HS: 腐植物質

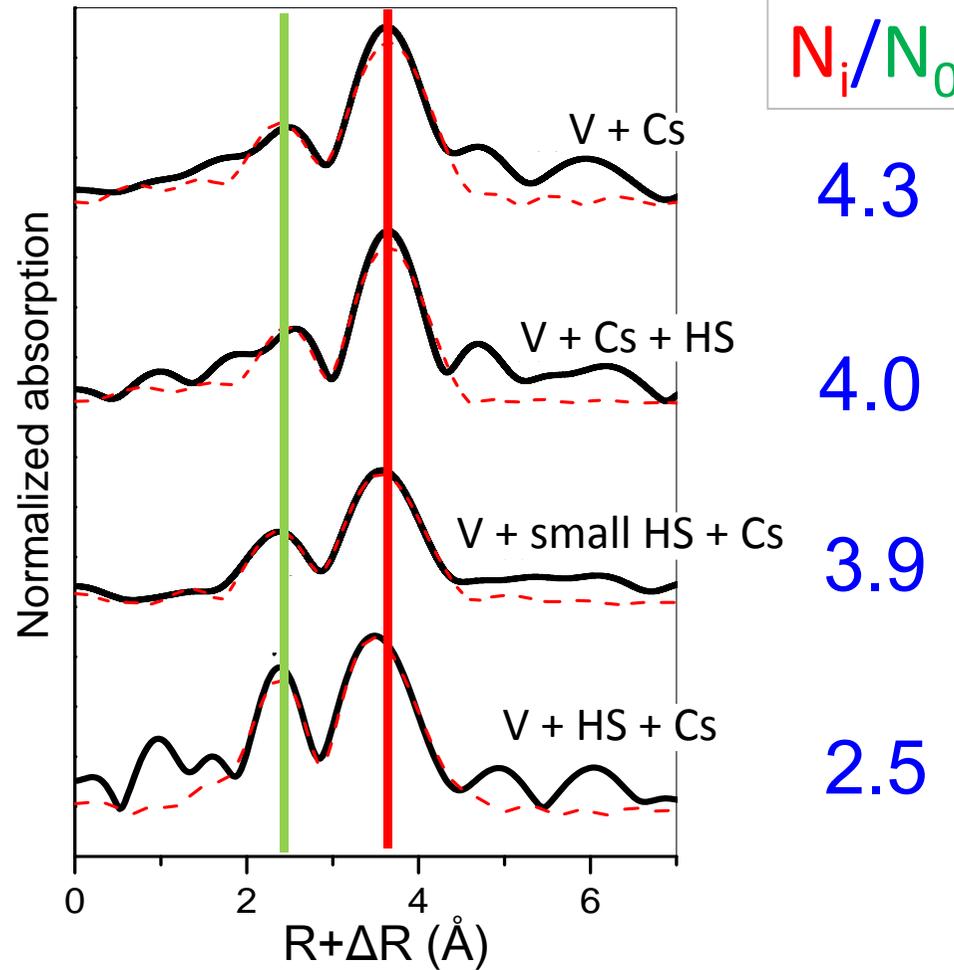
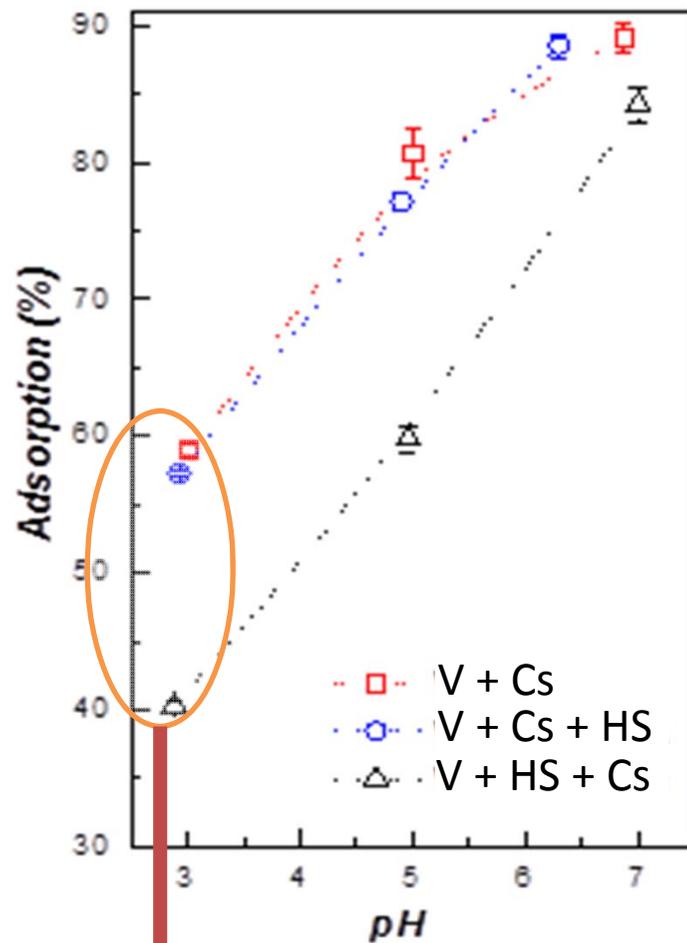


選択的
抽出実験

3. Ver. + HS + Cs



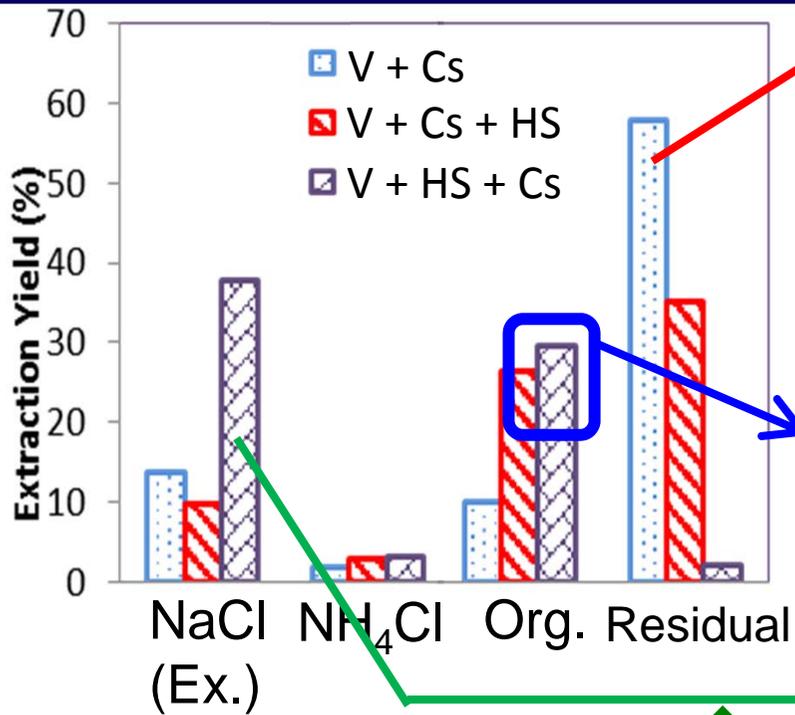
バーミキュライトへのCs吸着に及ぼす腐植物質の影響



腐植物質の添加によりCsの吸着が著しく阻害された

腐植物質の存在下では、外圏錯体の割合が増加した。これは腐植物質が粘土鉱物の層間へのCsの侵入をブロックするためである。

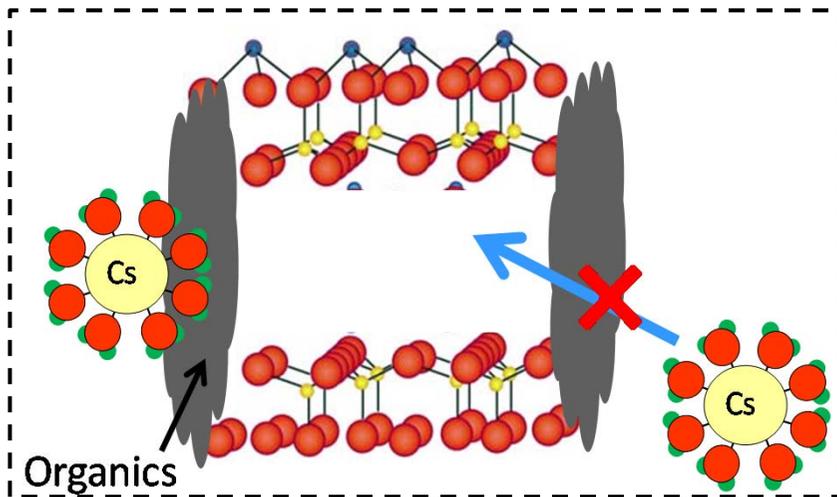
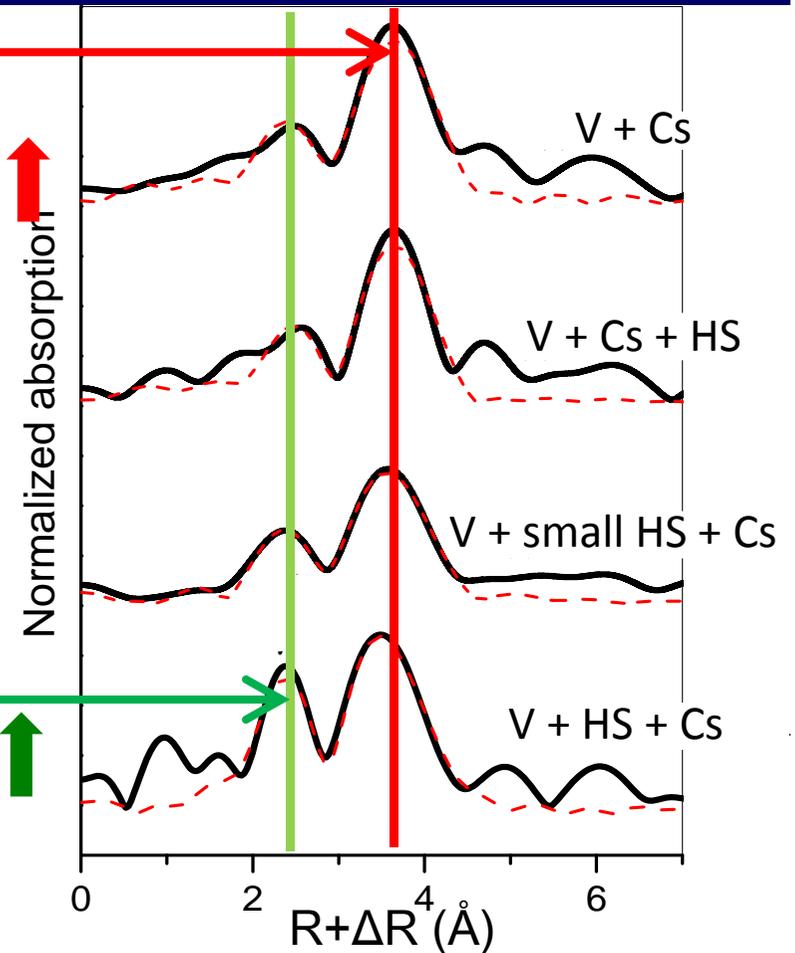
選択的抽出法との比較



残渣増加 ↑
内圏錯体増加 ↑

コーティングしていたHSが除かれた効果

交換態増加 ↑ 外圏錯体増加 ↑



腐植物質は、Csの吸着を効果的に阻害する。そのため、腐植物質との外圏錯体が増加し、それが選択的抽出法で見られる交換態Csとなる。

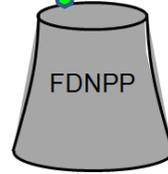
セシウムの河川系での挙動

福島陸域での ^{137}Cs や ^{131}I の挙動で重要なこと

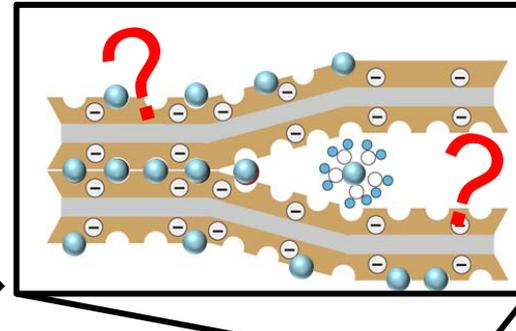
水溶性か不溶性か？

Soluble Cs?

Insoluble Cs?



土壌中での化学状態は？



河川では溶存態か懸濁態か？

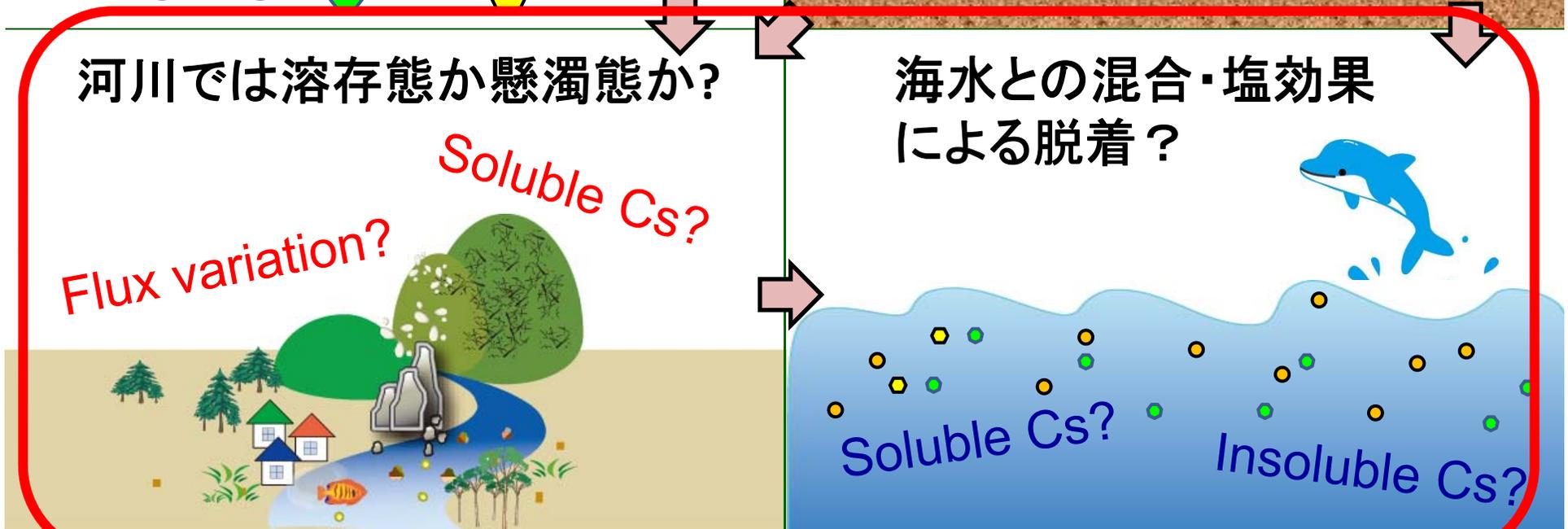
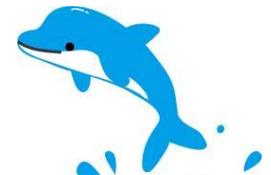
Flux variation?

Soluble Cs?

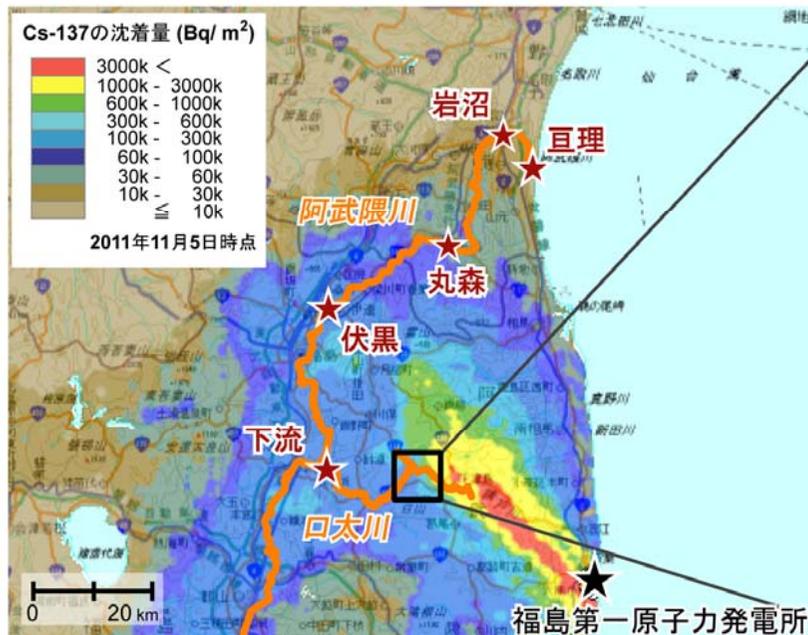
海水との混合・塩効果による脱着？

Soluble Cs?

Insoluble Cs?



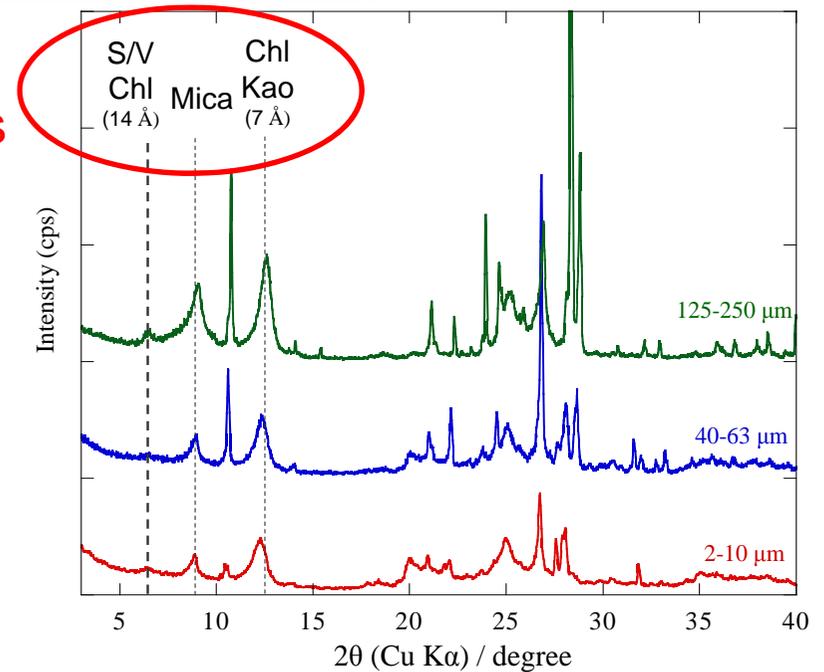
Radiocesium in river water



XRD
River sediments

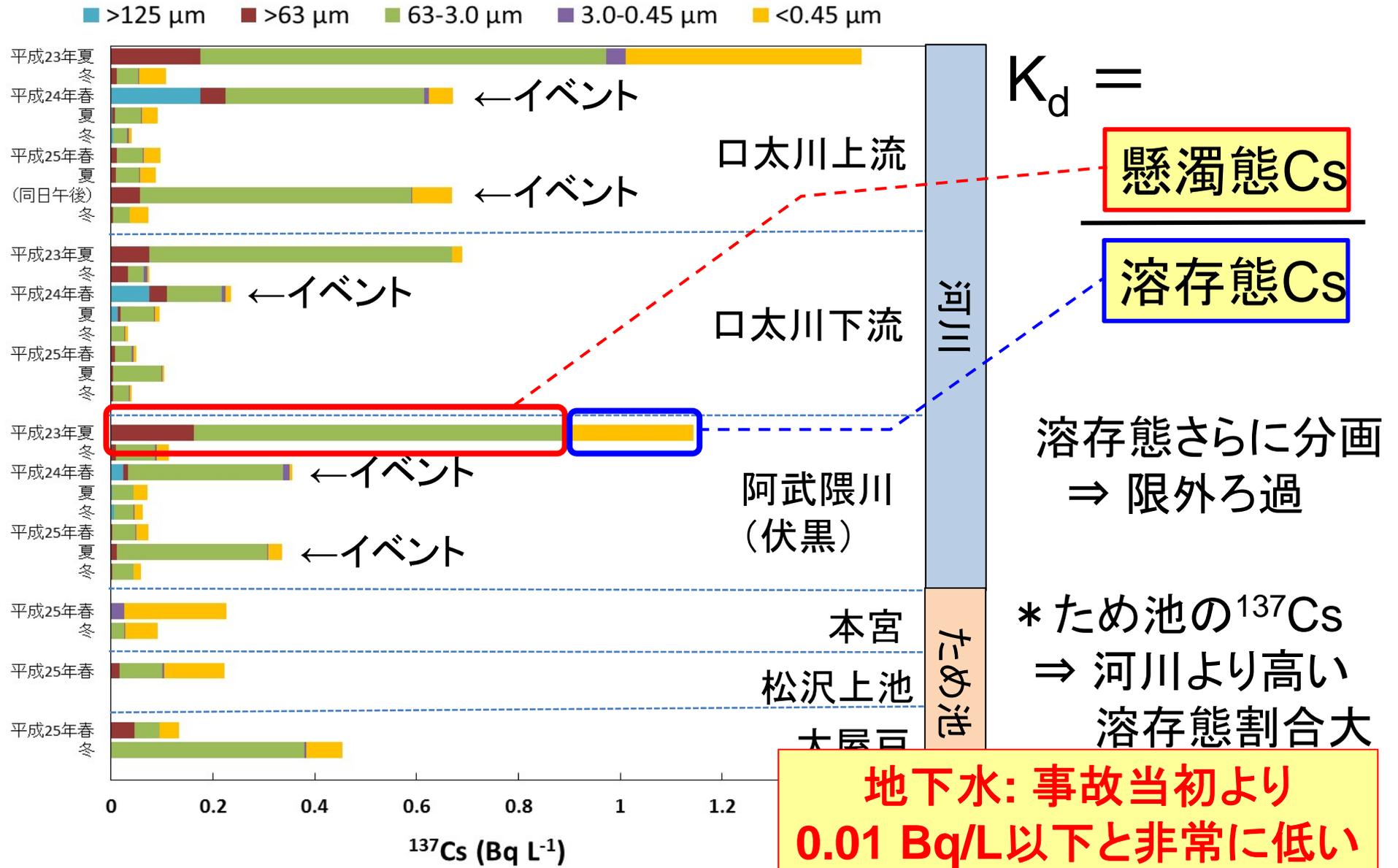


Micas
Clay minerals



河川水中の溶存および懸濁態¹³⁷Cs濃度の経時変化(図2)

* 事故後減少し(降雨時除く)、ほぼ一定濃度になりつつある



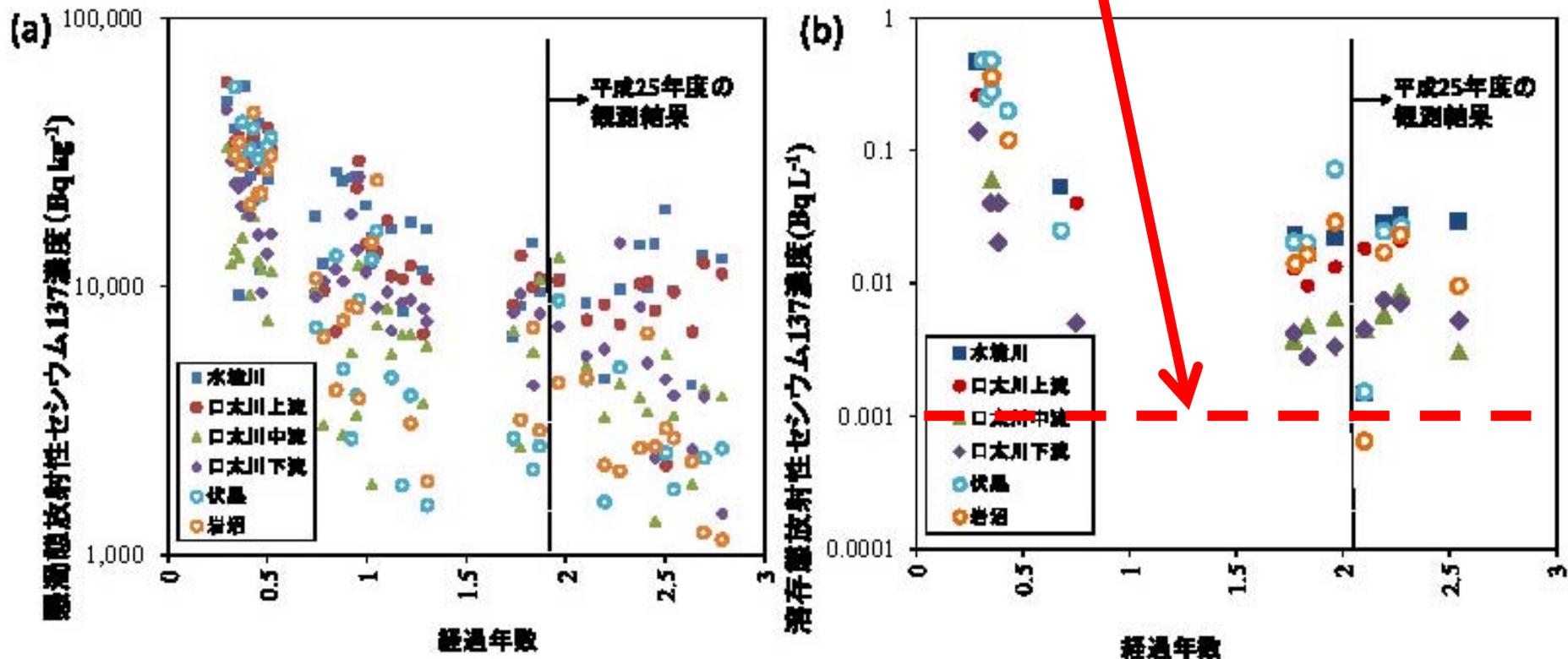
河川水中の放射性セシウム濃度の減衰

(筑波大・恩田研)

通常の河川水
中の濃度

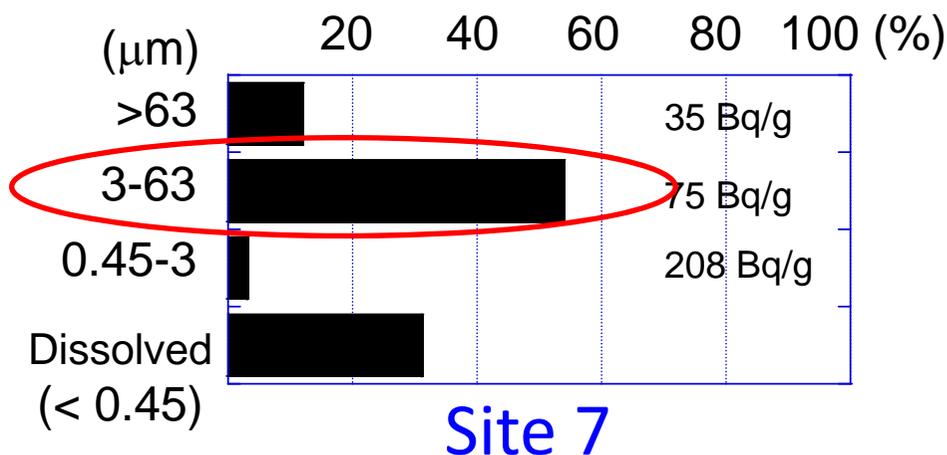
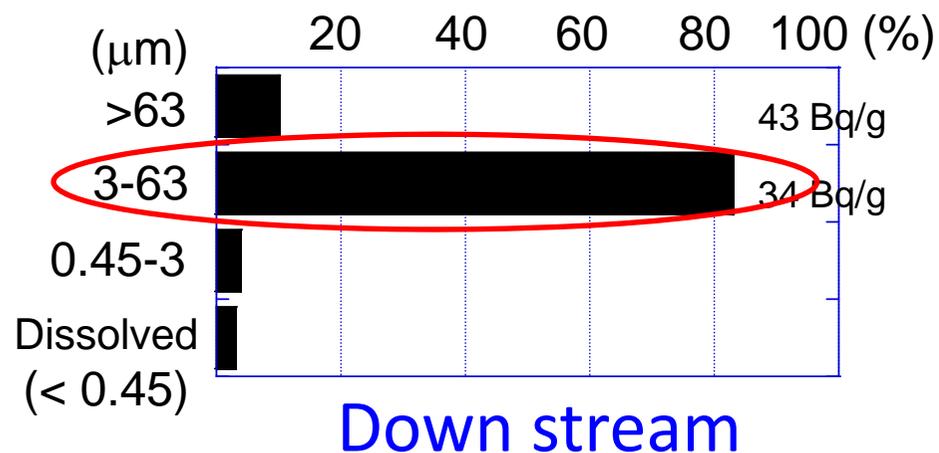
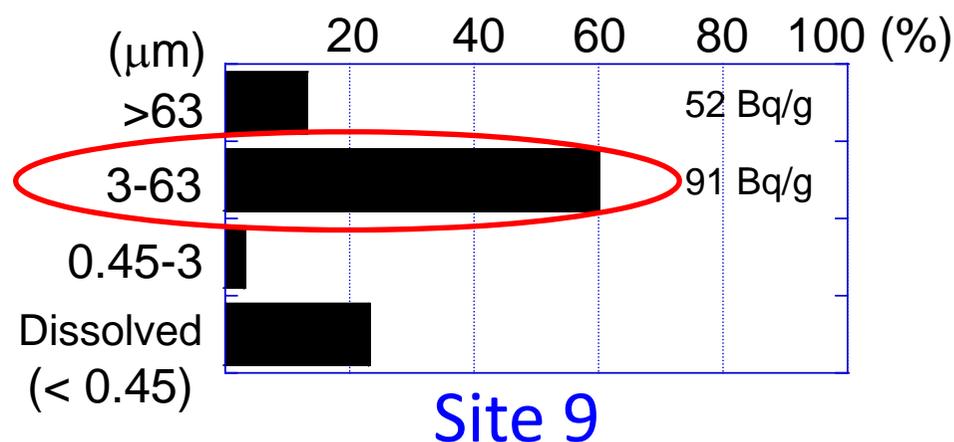
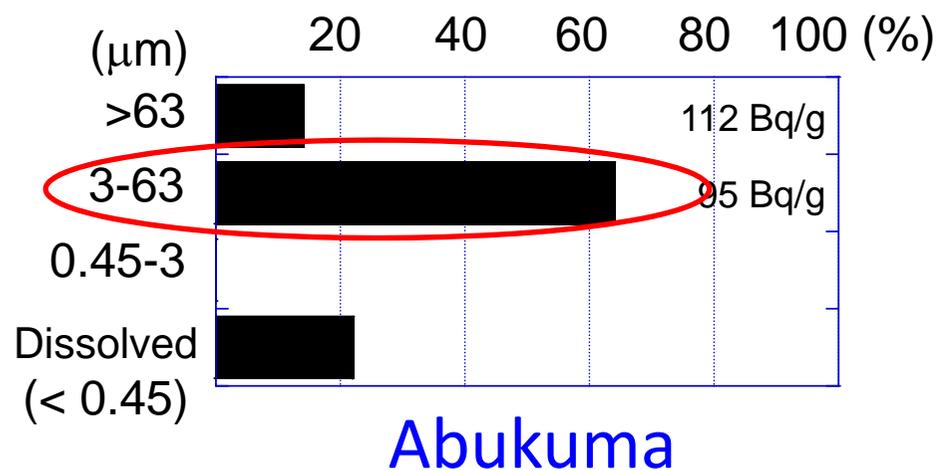
利根川 (1985-1987): 0.085-0.39 mBq/L (Hirose et al., 1989)

久慈川 (1987-1989): 0.09-1.0 mBq/L (Matsunaga et al., 1991)



地下水: 事故当初より0.01 Bq/L以下と非常に低い

河川中の溶存Csの割合 (Sakaguchi et al., in revision)

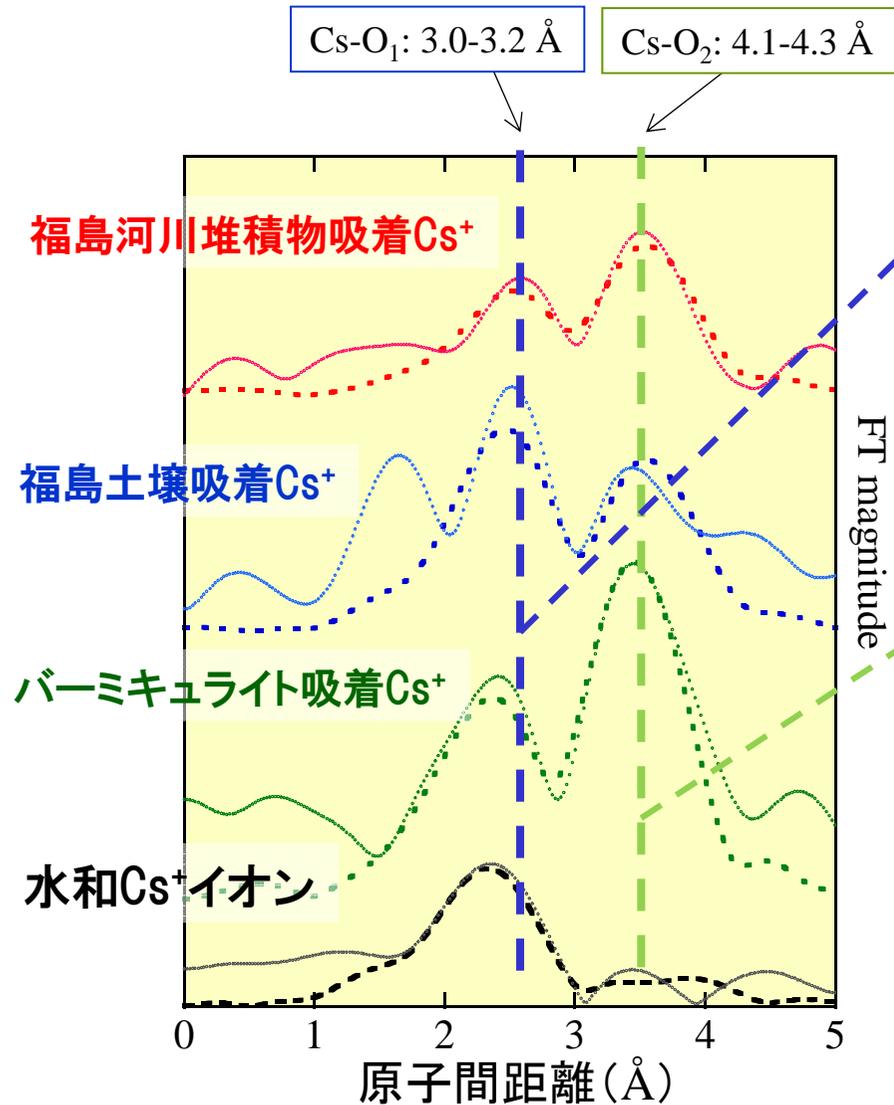


福島では、河川中の70%以上のCsが懸濁態として挙動

福島で採取した土壌・堆積物にCsを吸着させてEXAFS測定

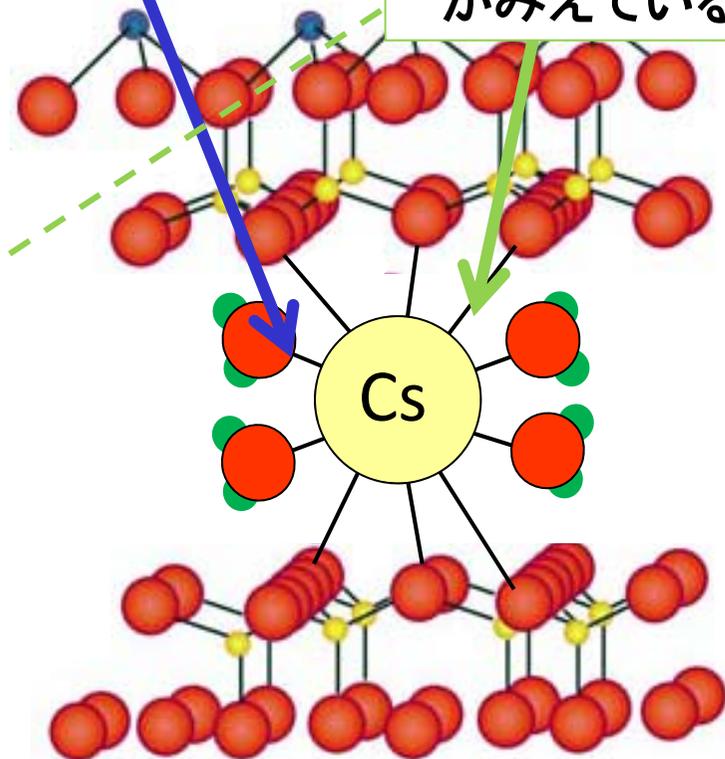
福島試料：粘土鉱物吸着Csと同様のスペクトル

Csは福島土壌/堆積物中の粘土鉱物に強く固定



Cs-O₁ (Csと水和している水の酸素との距離)

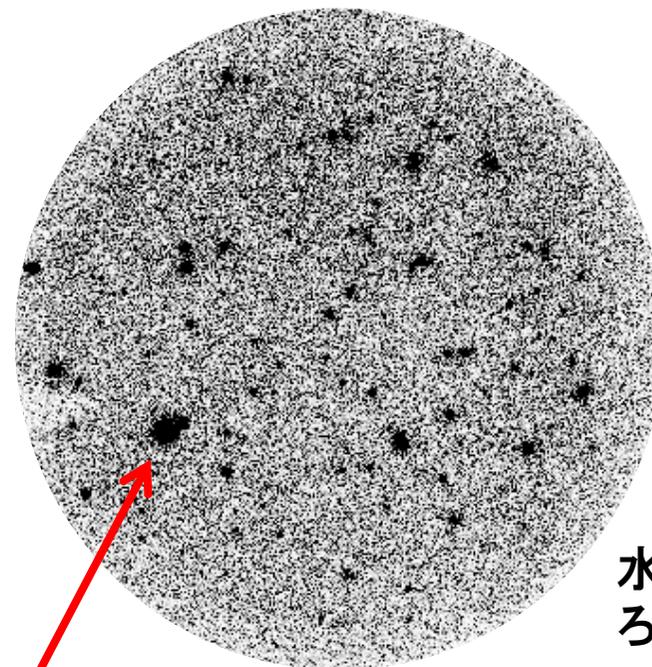
Cs-O₂+Cs-Si (粘土の構造中の酸素やケイ素がみえている)



河川懸濁粒子のオートラジオグラフィー

口太川下流メンブランフィルター（粒径: 3 μm 以上 63 μm 以下）

- ろ紙に均一に懸濁粒子は付着
- Cs-137の分布は不均質



水ろ過量: 約10 L
ろ紙直径: 14.2 cm

これらの粒子の単離。
1点で0.1 Bq.程度の放射能強度。
しかし、これらはCs濃縮粒子ではなかった

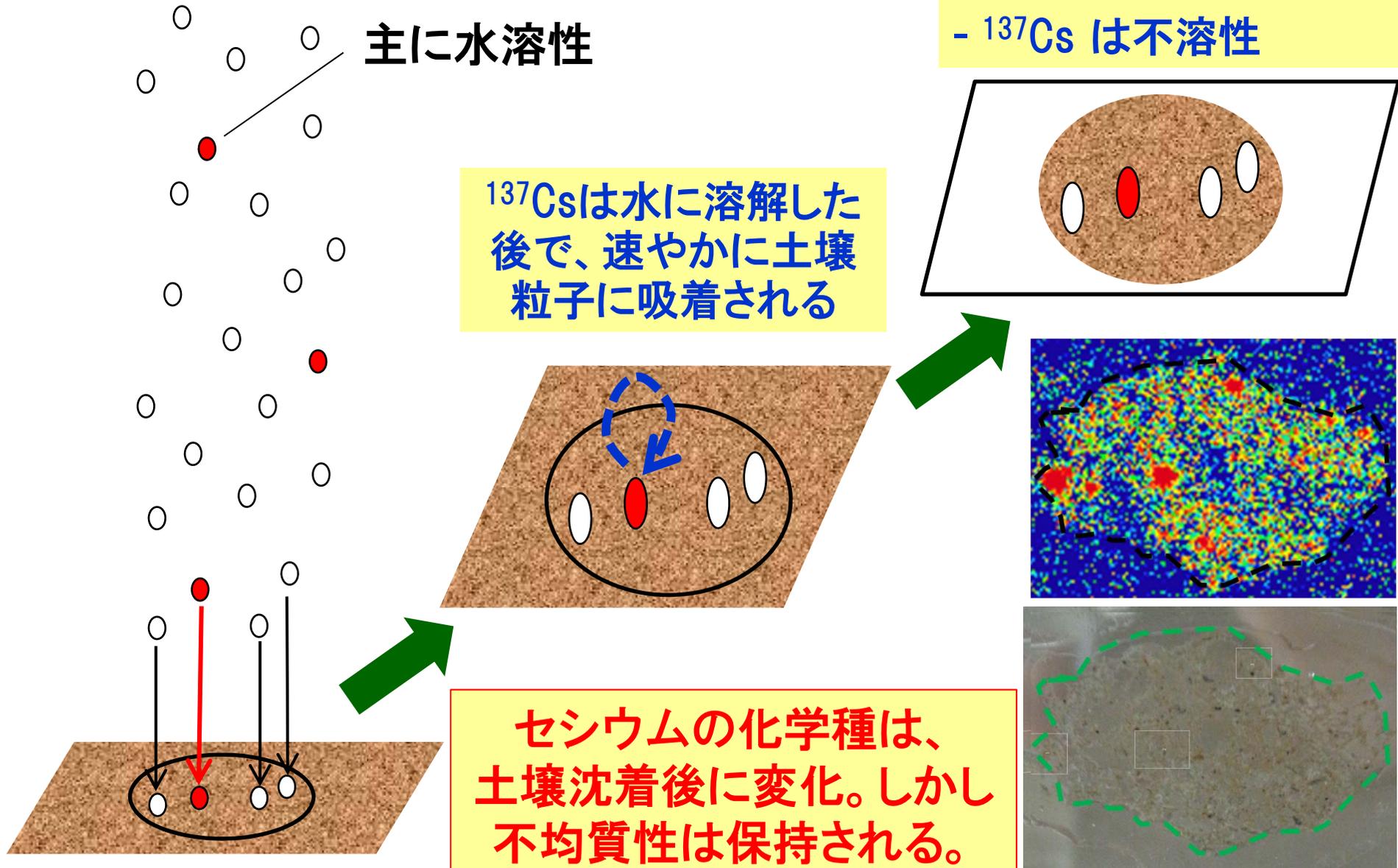
エアロゾルから土壌へ沈着

主に水溶性

^{137}Cs は水に溶解した後で、速やかに土壌粒子に吸着される

- ^{137}Cs は不均質に分布
- ^{137}Cs は不溶性

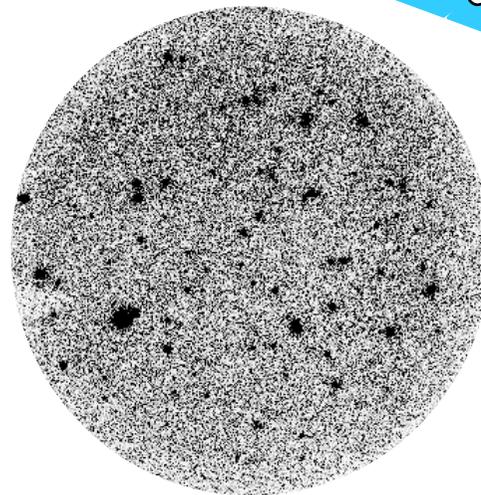
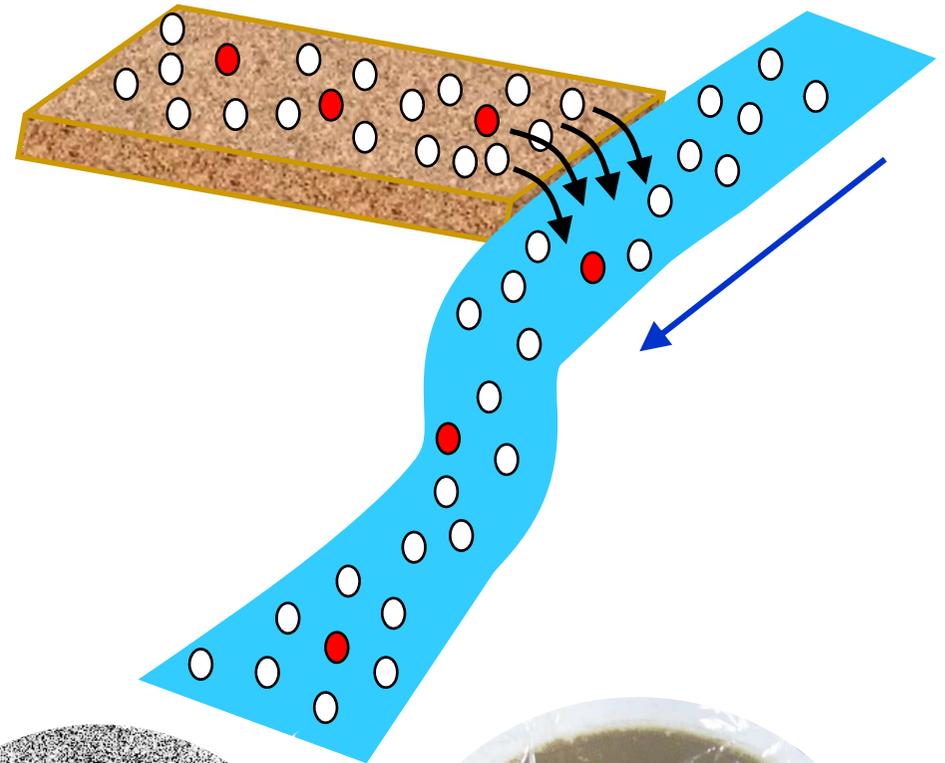
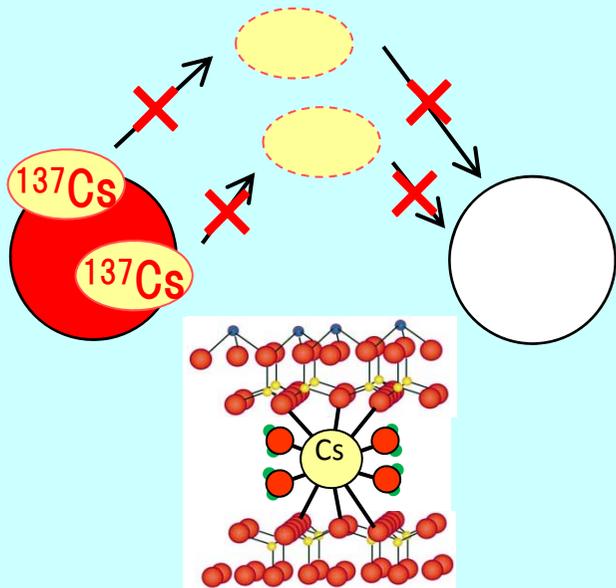
セシウムの化学種は、土壌沈着後に変化。しかし不均質性は保持される。



土壌浸食・流出と河川中の不均質性

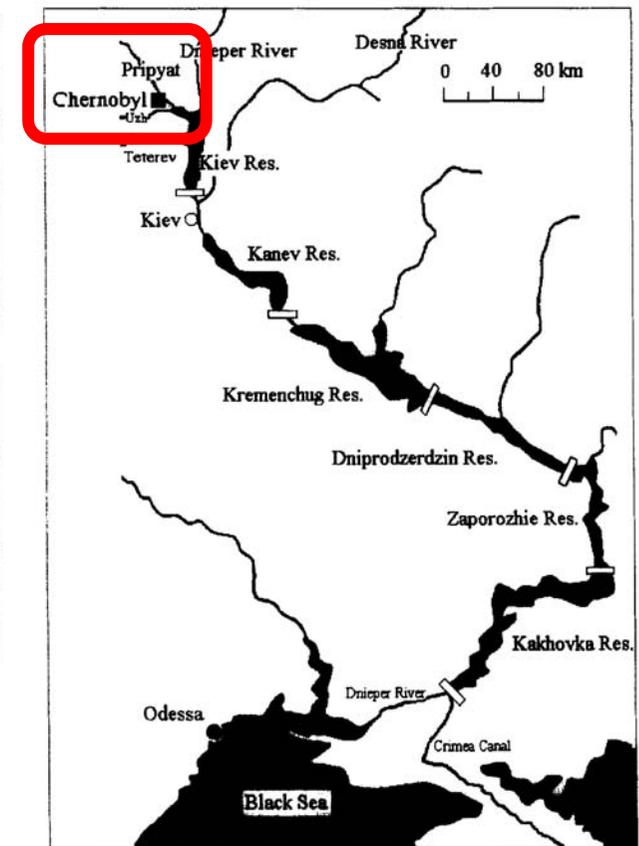
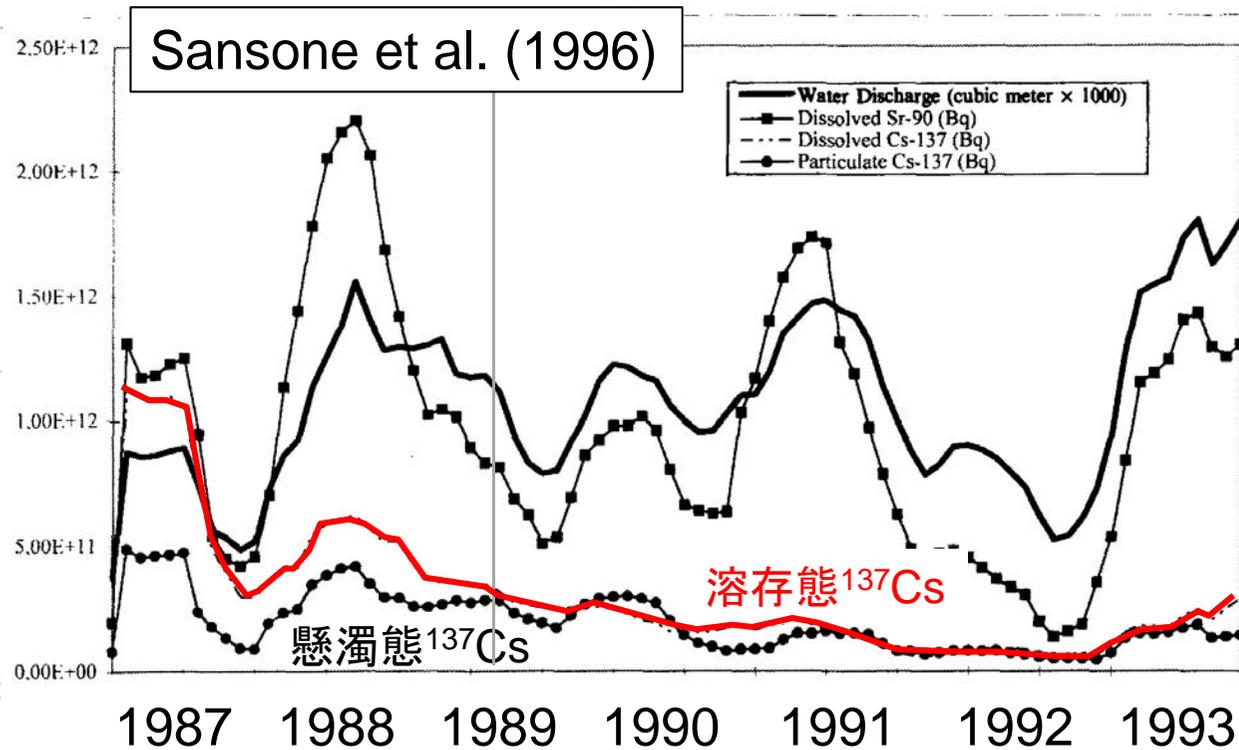
土壌から流出した懸濁粒子中のCsを含む粒子は、不均質なまま河川を流れる

この不均質性は、懸濁粒子への吸着反応が不可逆であることに起因



チェルノブイリとの比較

チェルノブイリ後の河川データとの比較



チェルノブイリ

- 溶存態Cs-137 > 懸濁態Cs-137 (少なくとも3年以内)
(懸濁態がメインの福島とは対照的な結果)

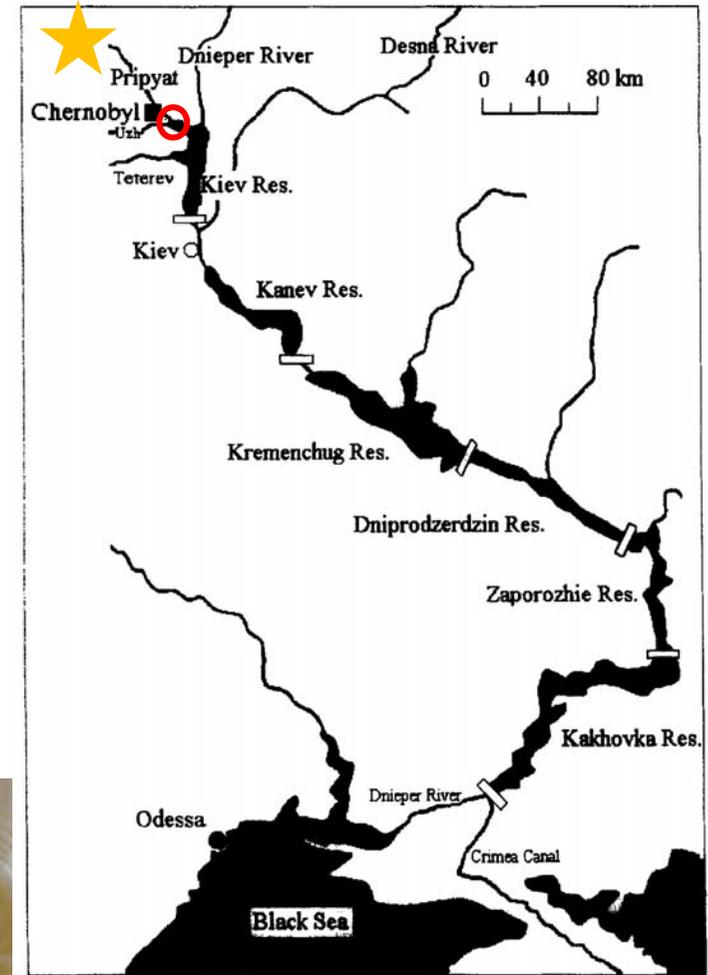
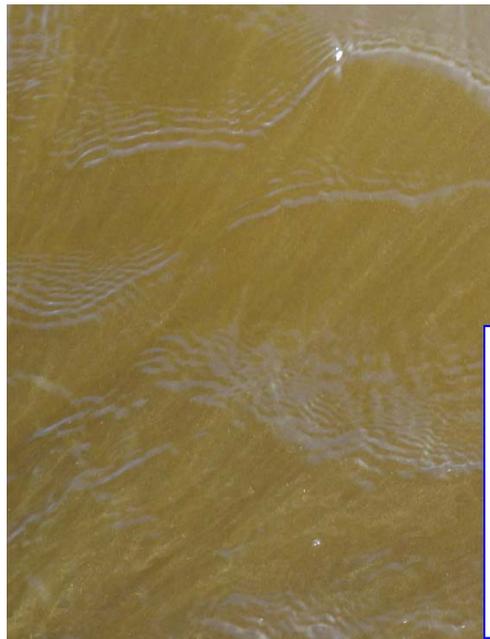
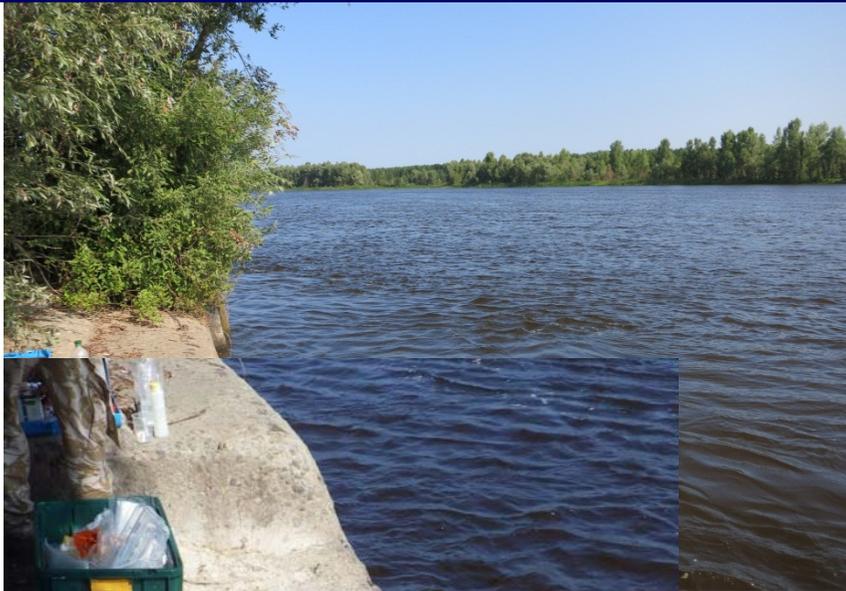
後背地から考えられる理由

- チェルノブイリ: 多量の有機物がある泥炭の湿地
- 福島: 粘土鉱物が多い風化花崗岩
- チェルノブイリでは有機物コーティングにより溶存態増加(?)

チェルノブイリ市Pripyat川での調査



チェルノブイリ市Pripyat川調査 (2013年8月4日)

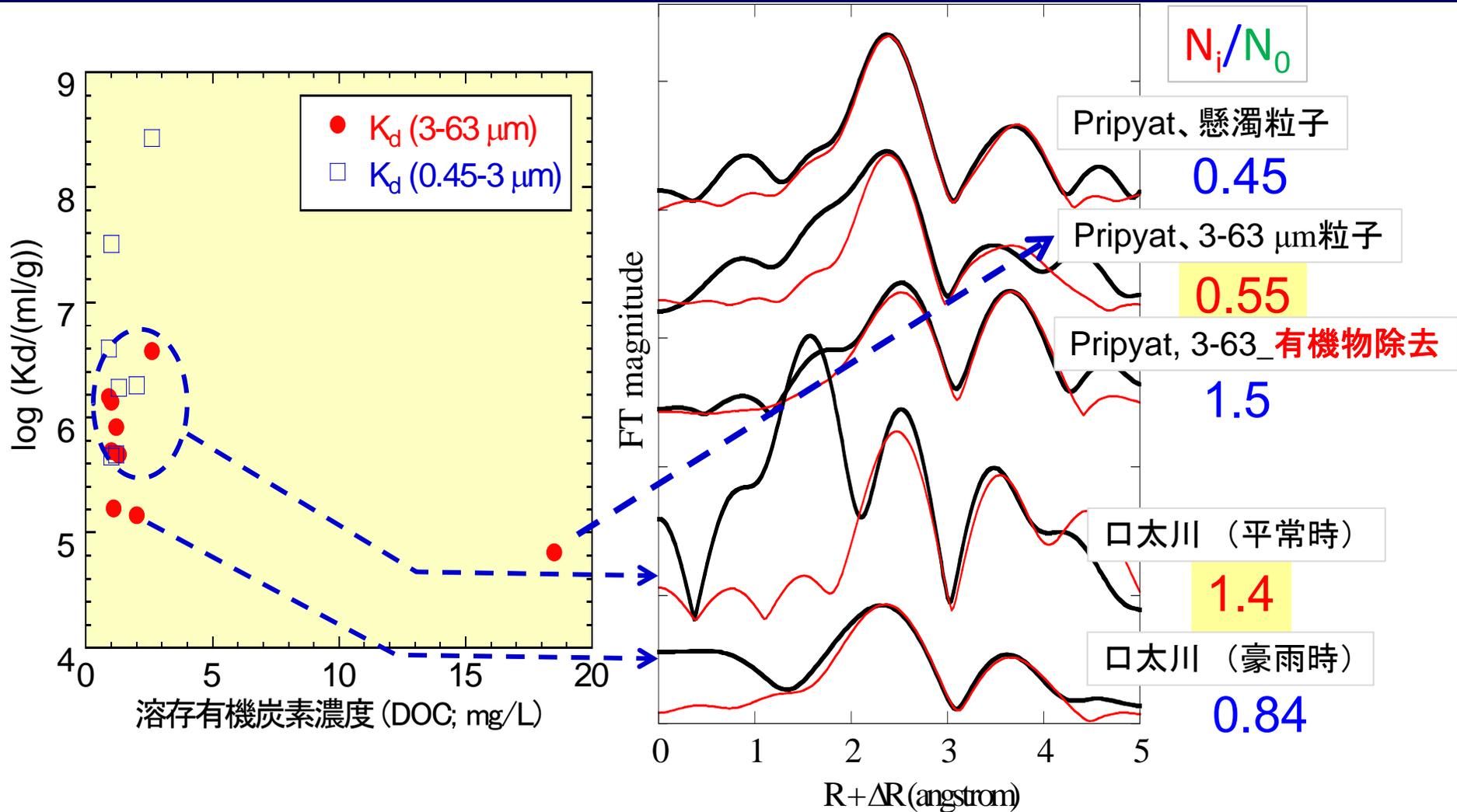


溶存有機物濃度

- 福島・阿武隈川: 1-2 mg/L
- Pripyat川: 19 mg/L

* 予想通りPripyatでは有機物濃度大

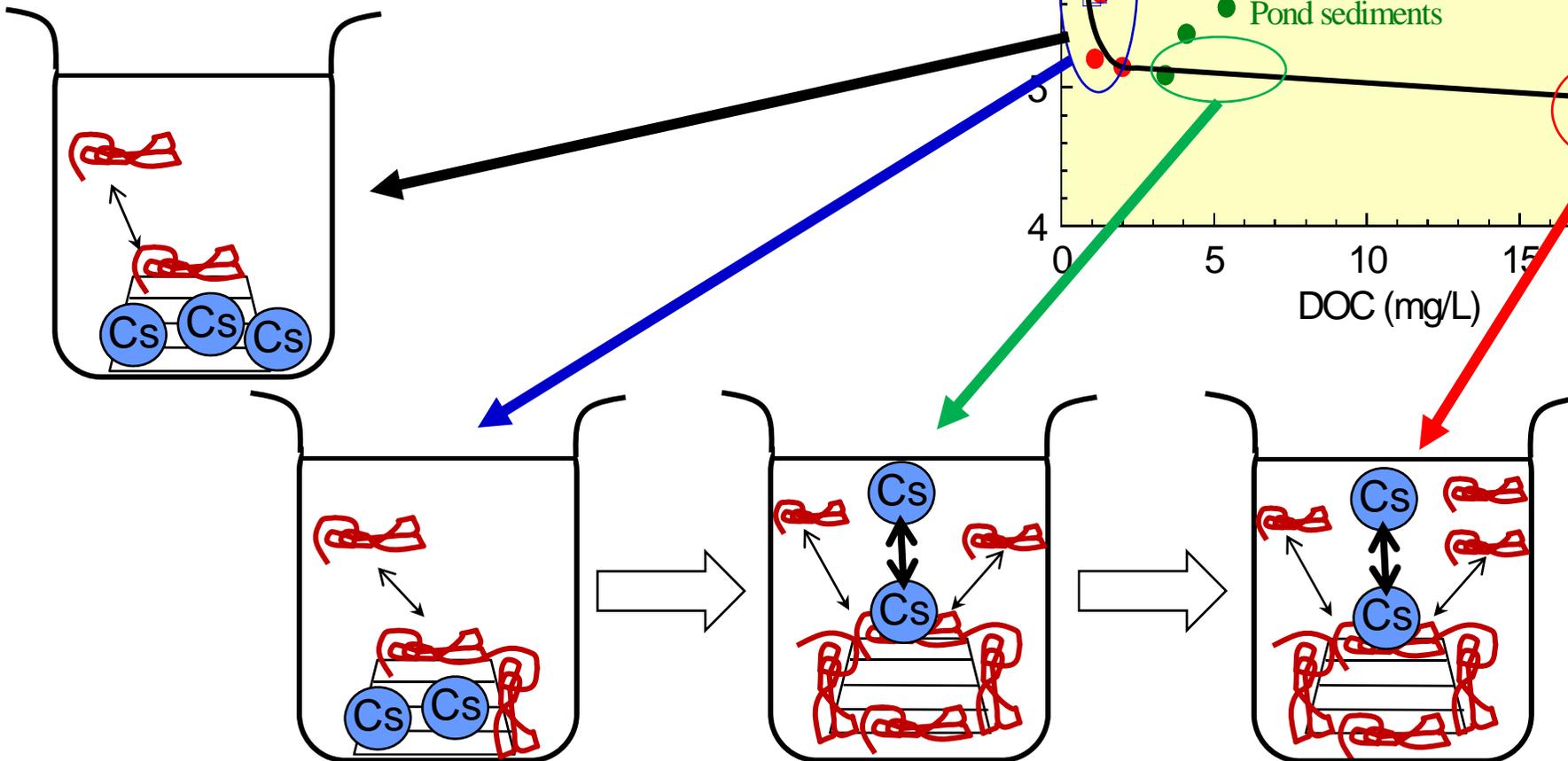
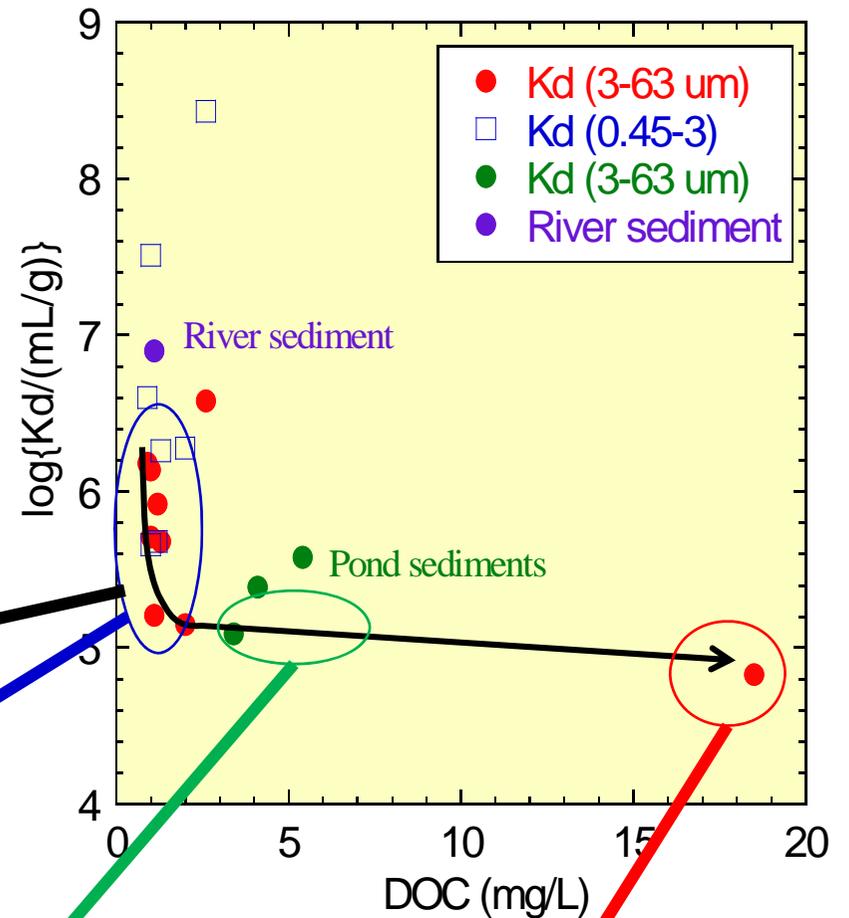
K_d値およびDOCとN_i/N_o比の関係



- 溶存有機炭素濃度 (DOC) が高いと K_d は小さくなる
- K_d が小さい試料では、 N_i/N_o 比は小さくなる
- 過酸化水素水処理で有機物を除去すると N_i/N_o 比は増加

DOCが3-5 mg/L以上になると、 K_d は $\log K_d = 5$ 付近で一定値となる。これは粘土-腐植複合体への K_d 値と考えられる。

Pripyat川 (Chernobyl) で溶存態の割合が多いのは、粘土鉱物による吸着阻害のためである可能性がある。
(鉱物組成の違いも要検討)

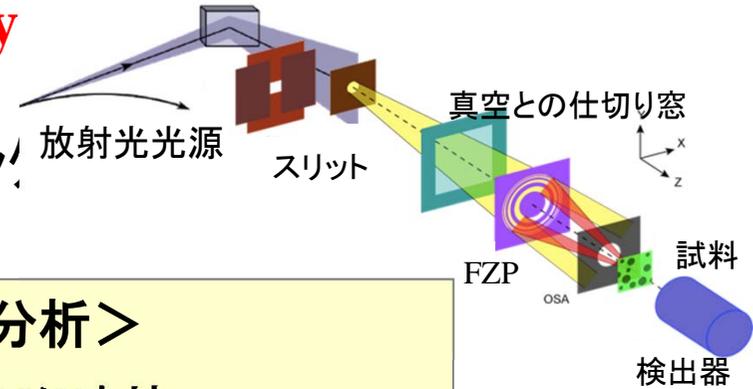


有機物は粘土を覆う？ -軟X線顕微鏡-

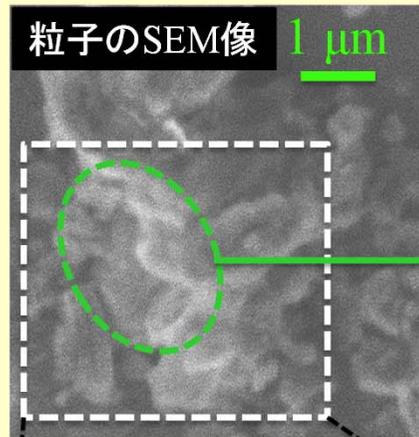
Scanning Transmission X-ray Microscopy

(STXM)の開発 (PFとの共同研究)

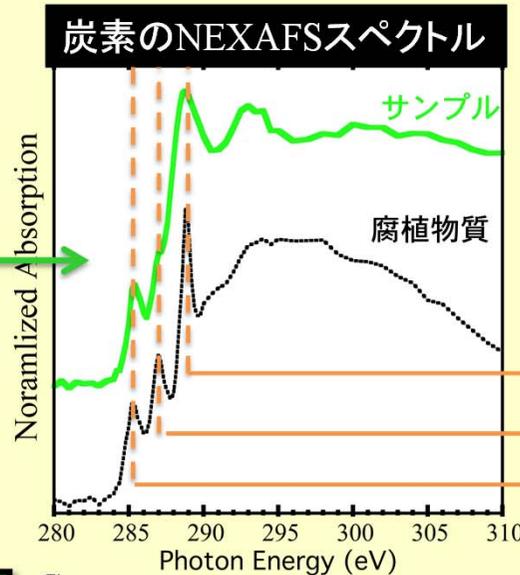
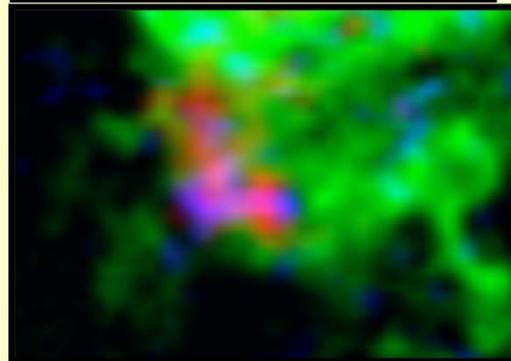
- 空間分解能50 nmで元素の化学種マッピング
- 軟X線の利用: 炭素の官能基マッピング



<チェルノブイリ河川懸濁粒子のSTXM分析>



STXMによる元素別イメージ



STXMにより
炭素の官能基を区別

- カルボキシル基
- フェノール基
- 芳香族炭素

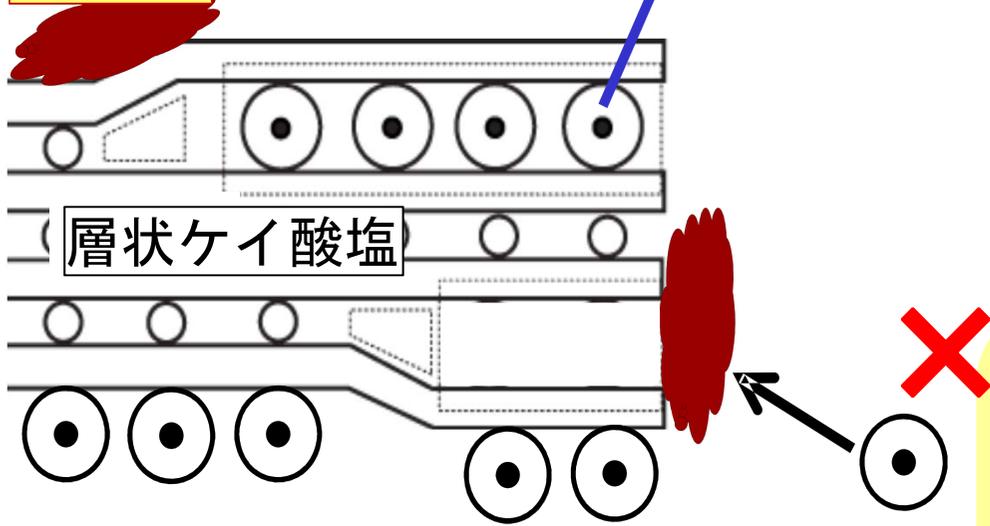
電子線と違い
試料ダメージがないので局所有機物
分析(官能基
同定)が可能

- 粘土鉱物(Al, K)の周りを有機物がコート
 - スペクトル解析から、有機物は腐植物質であることが分かる
- ⇒ 有機物がCsの粘土鉱物へのアクセスを阻害する

Pripyat川と阿武隈川中のセシウムの(溶存態)/(粒子態)比

腐植物質

セシウム

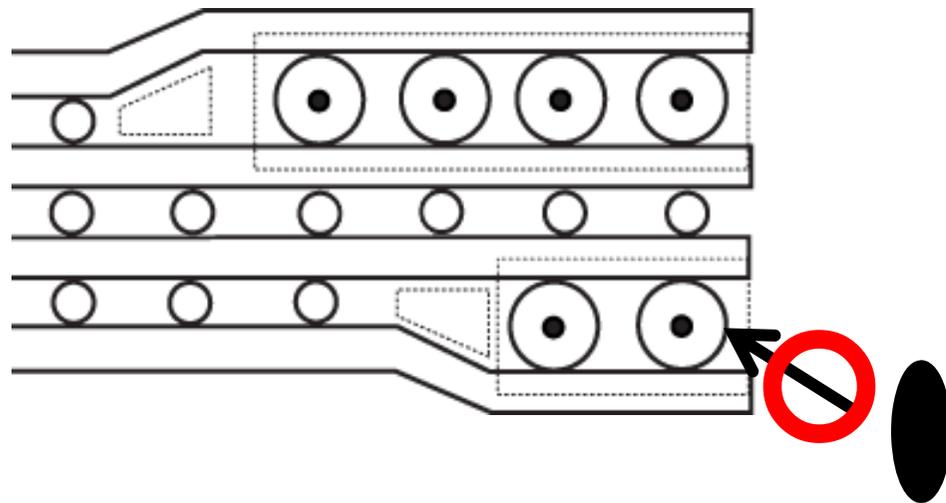
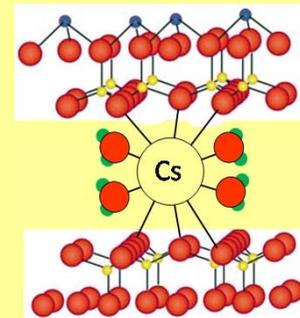
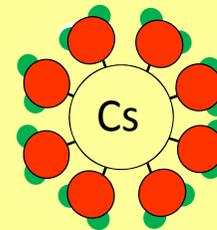


層状ケイ酸塩

In Chernobyl

7 : 3

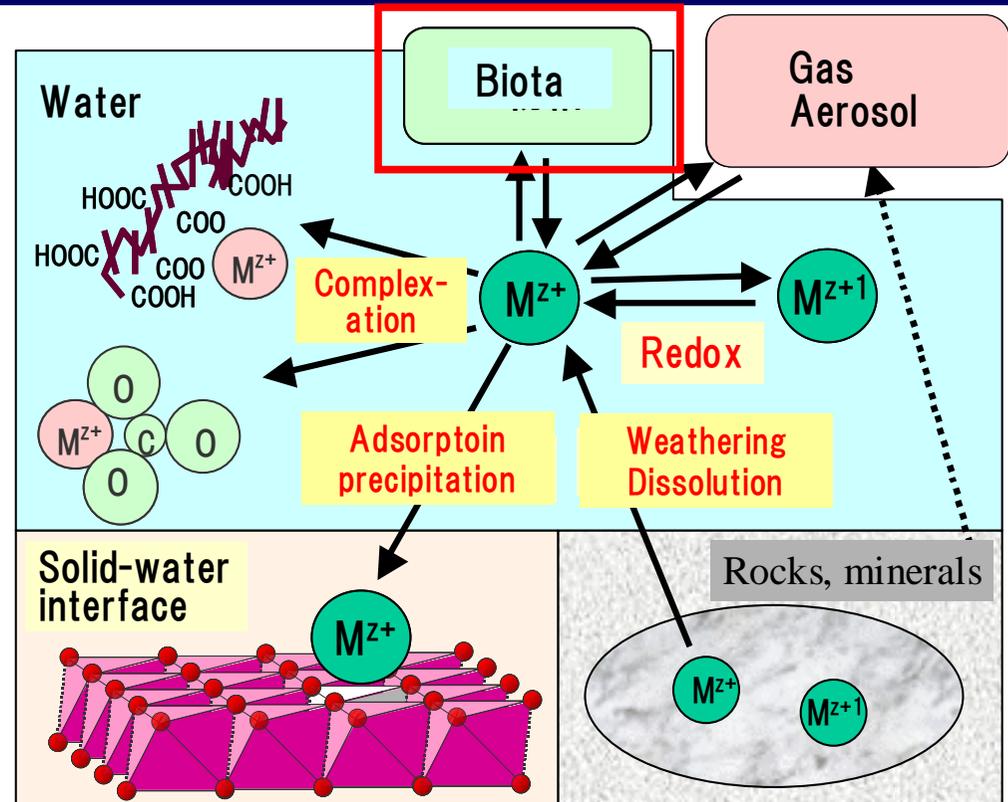
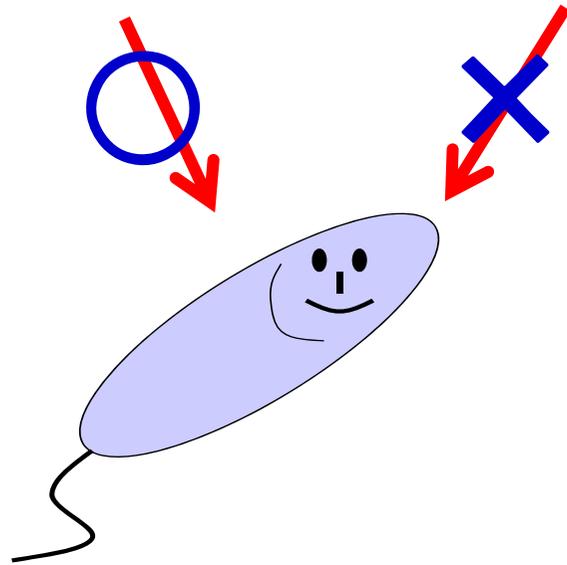
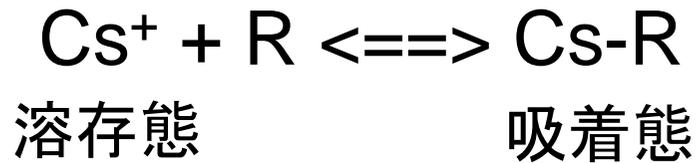
溶存態 : 懸濁態



3 : 7

In Fukushima

フリーなイオンの重要性: free ion model (FIM)



植物プラクトンへのCsの移行も福島とチェルノブイリで異なる

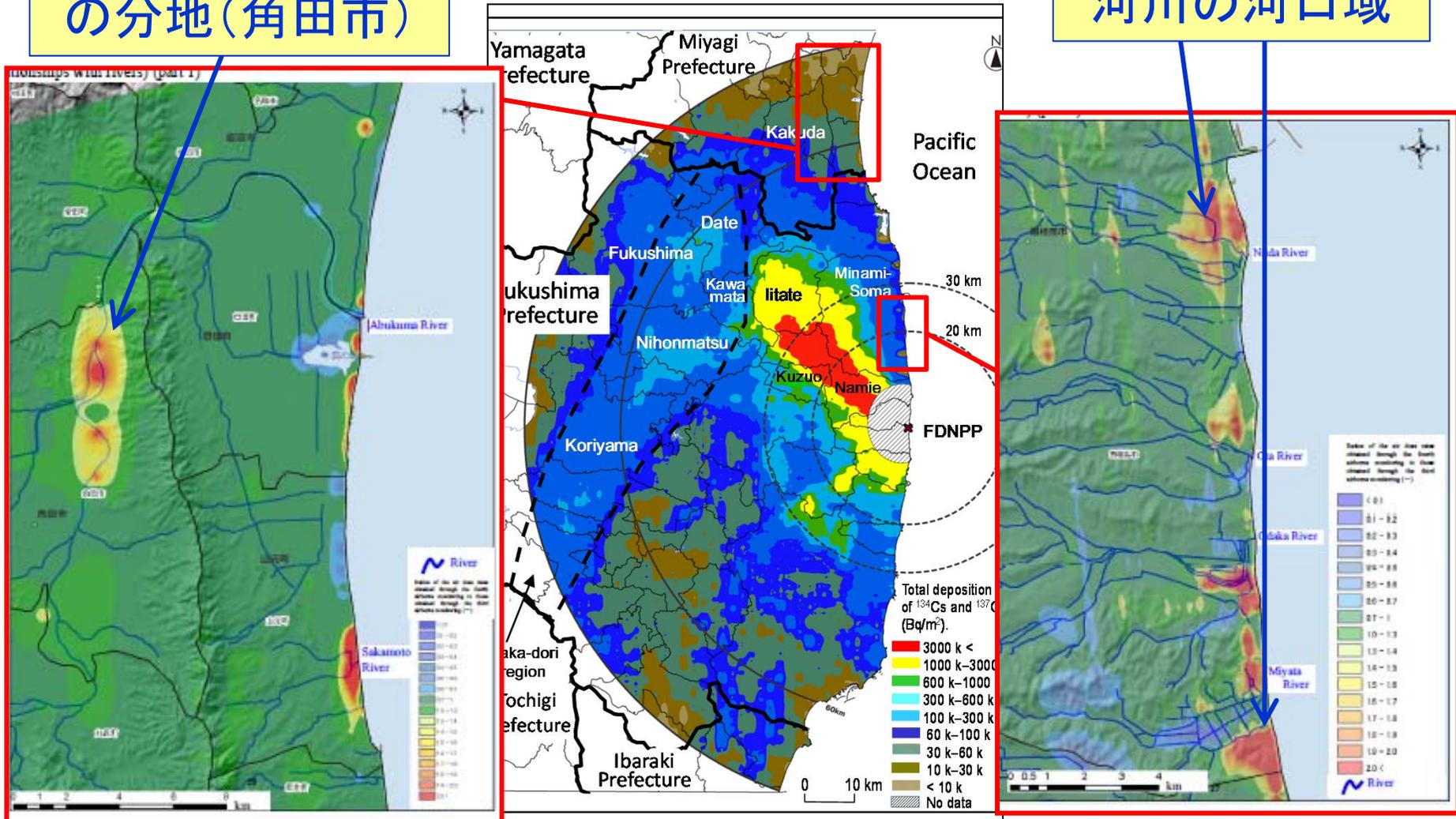
- 溶存態の割合が違う
- 溶存していても腐植物質とは錯体を作らない
- 生態系・食物連鎖へのinputが変わる

(第4回航空機観測-11月) / (第3回航空機観測-6月)

河川による運搬でCsが再分配される

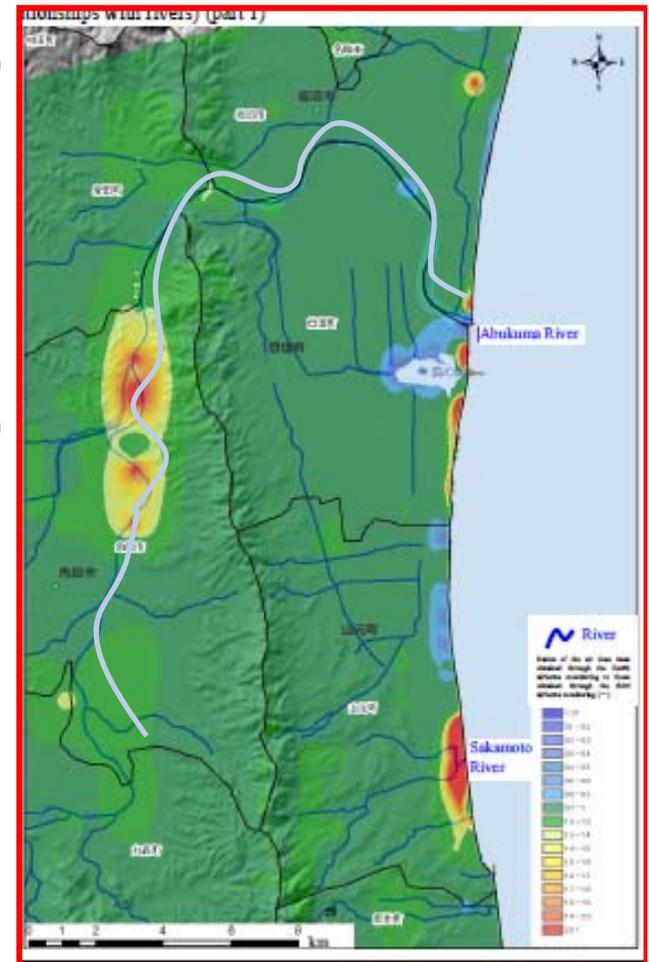
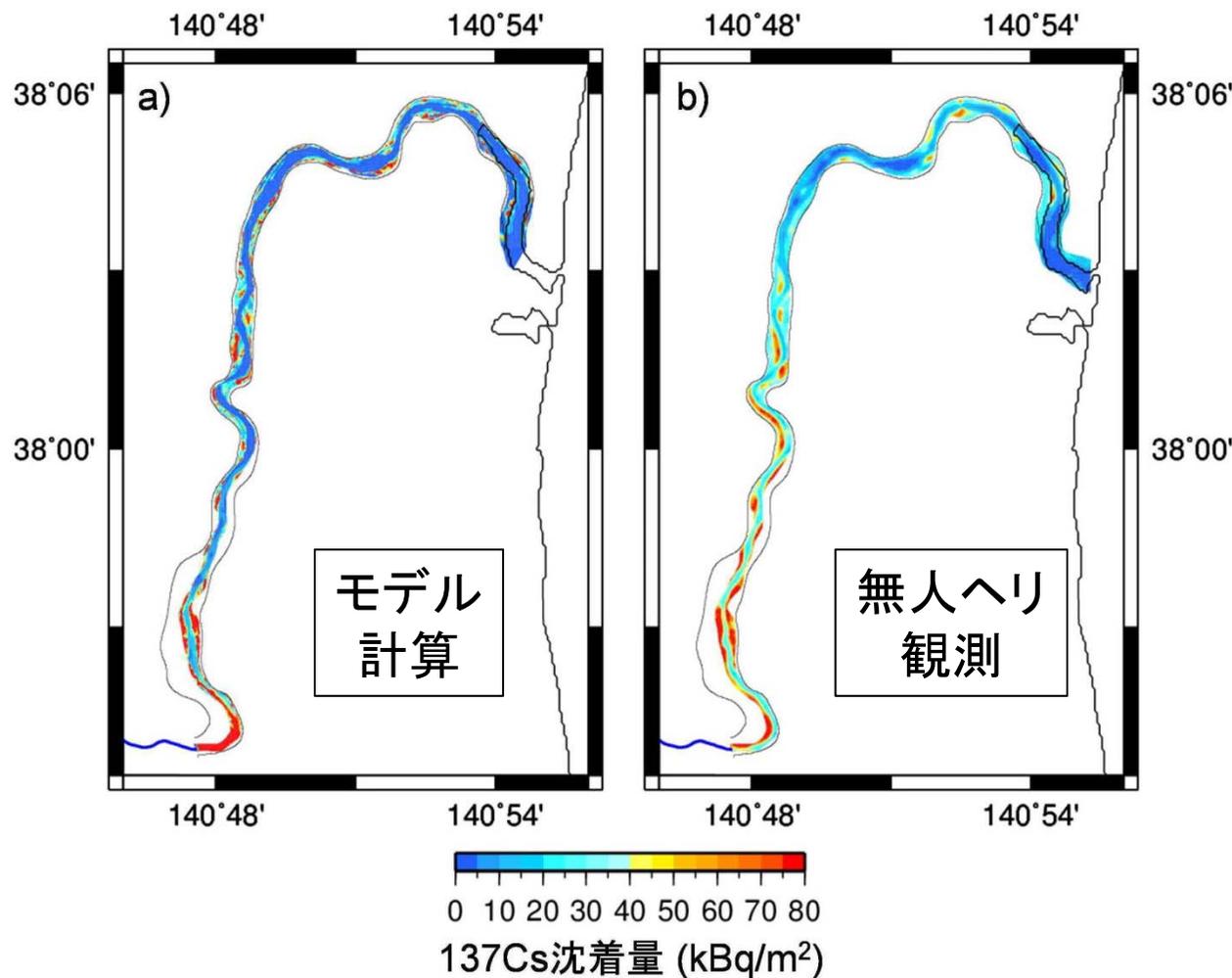
阿武隈川中流
の分地(角田市)

河川の河口域

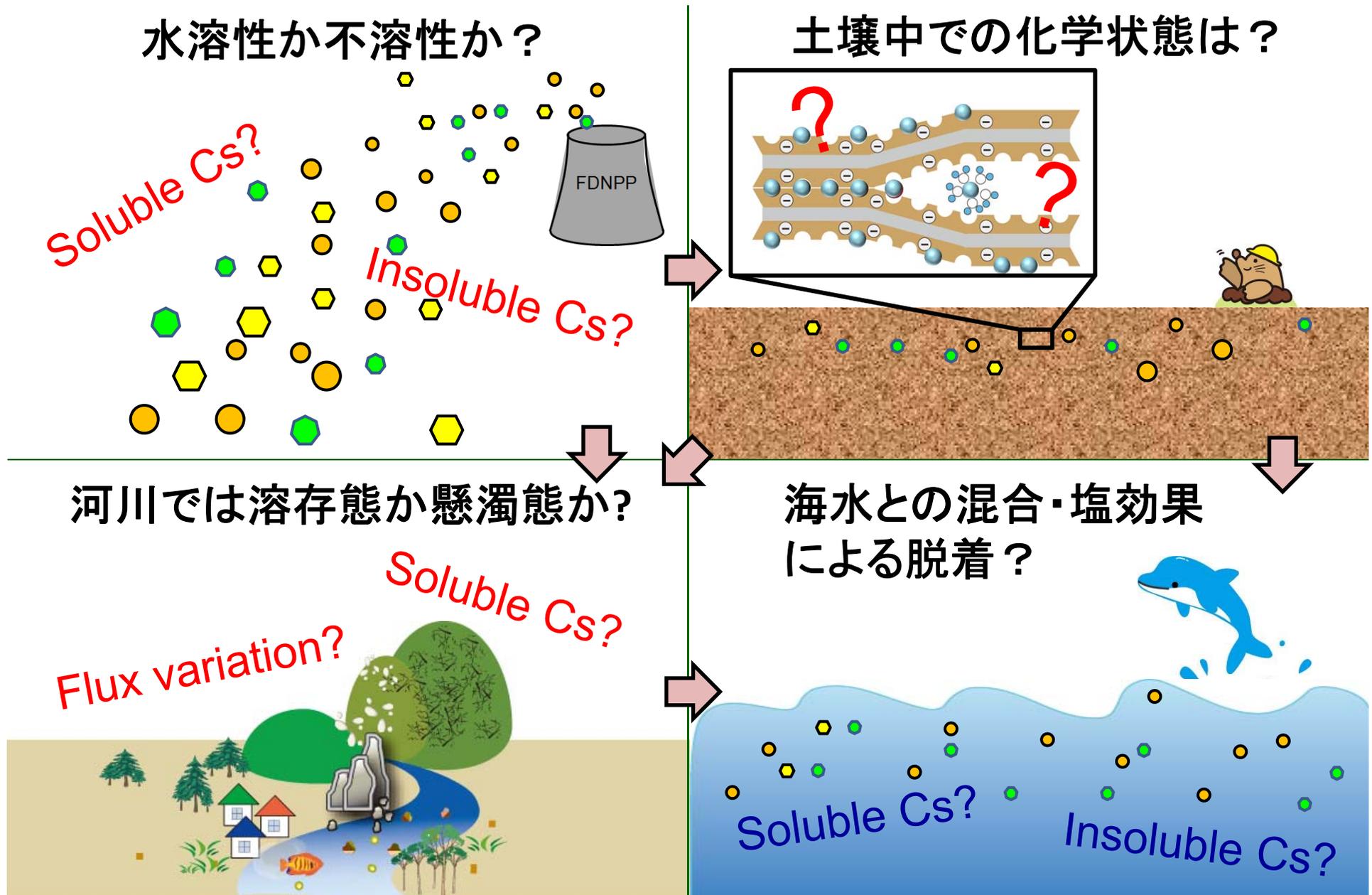


流域から河川に放出された土砂による放射性セシウムの移行堆積 (北大・清水研)

阿武隈川・角田市周辺での土砂(セシウム含む)の 堆積が予測可能



福島陸域での ^{137}Cs や ^{131}I の挙動で重要なこと

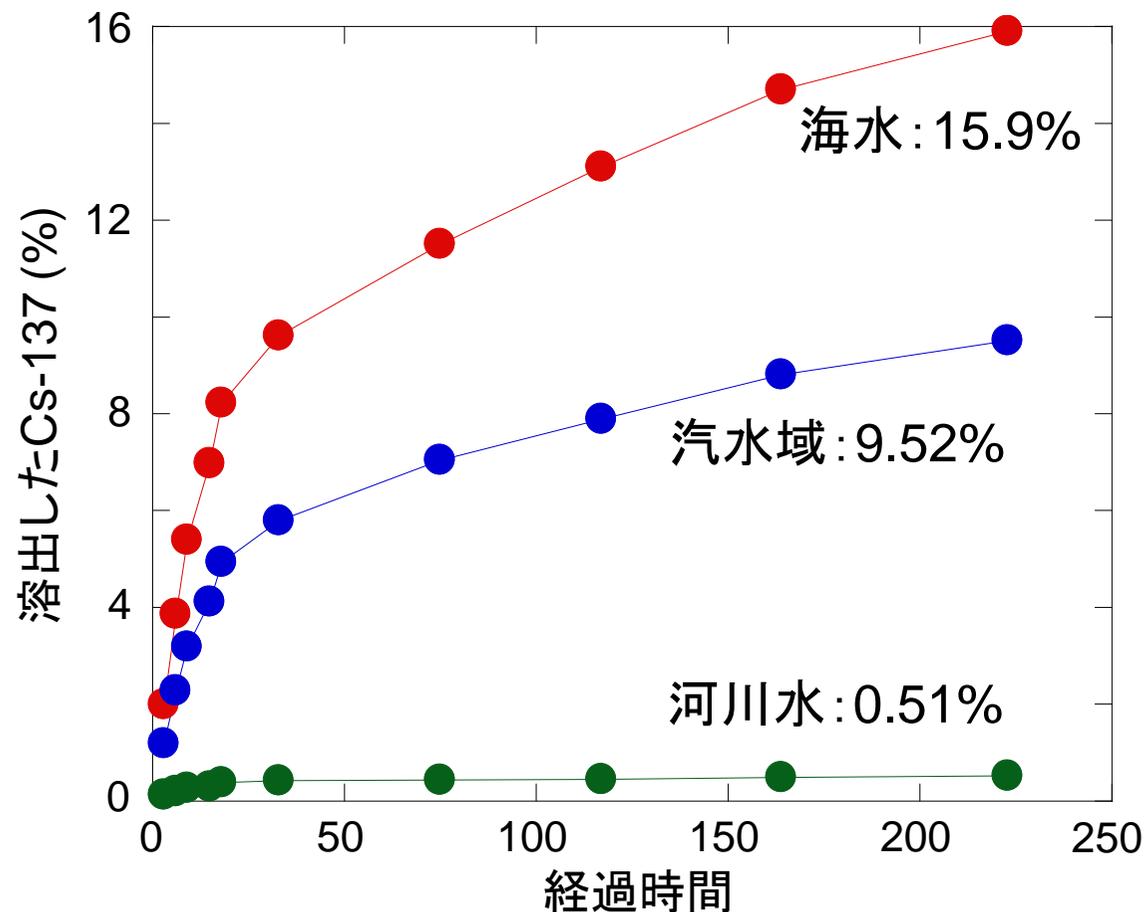


海水との混合による脱着

海水との混合により、20%のセシウムが脱着

福島で採取した土壌からセシウムを様々な溶液で溶出させる

- MQ水 (MQ)
- 人工海水 (SW)
- 汽水域の水 (MQ : SW = 1:1)

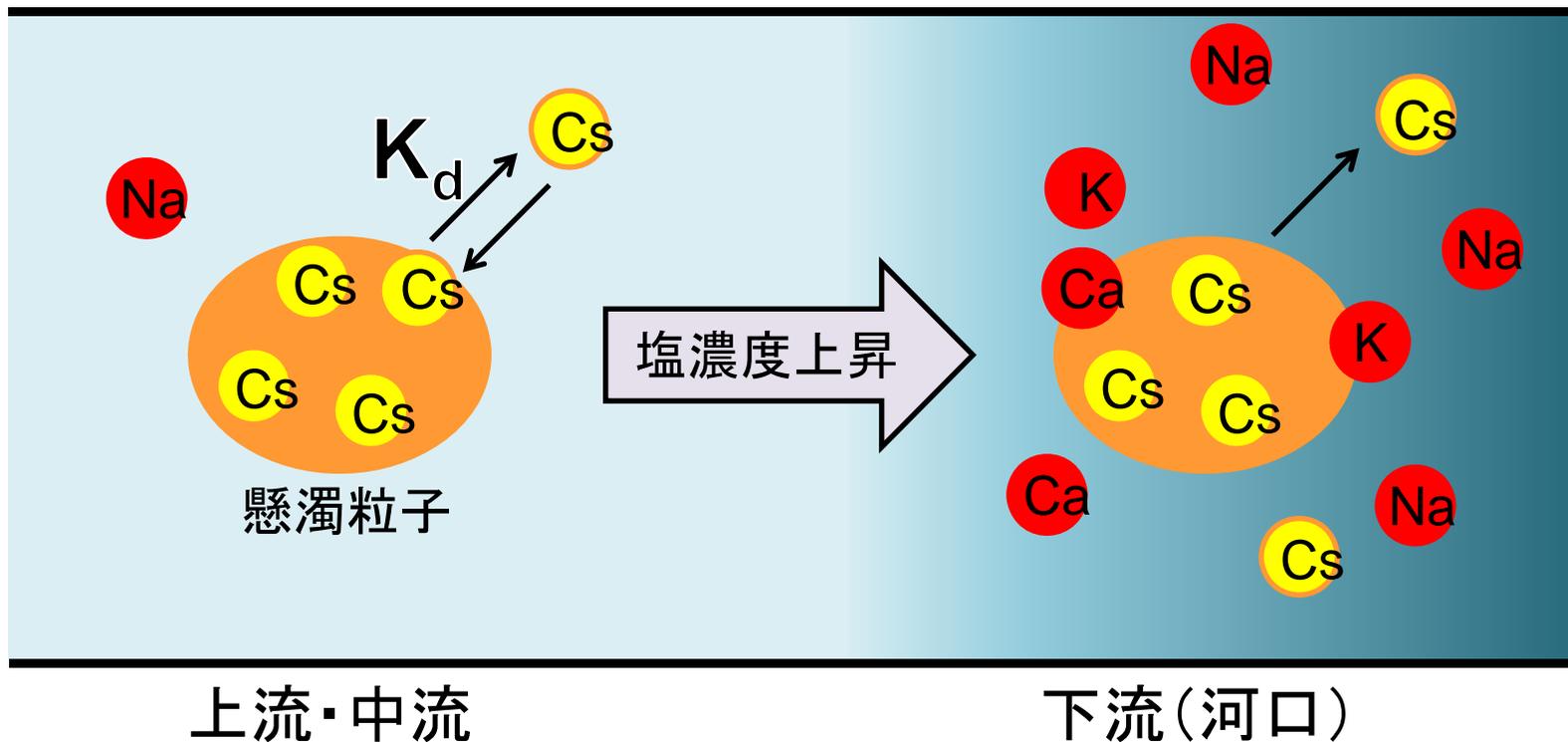


脱着は、何らかの熱力学的モデルにより表現する必要がある

本研究の成果：溶存Cs濃度の予測モデルの構築

Generalized adsorption modelによる K_d のモデル化
⇒ 河口域などでの溶存態の ^{137}Cs の割合を予測可能

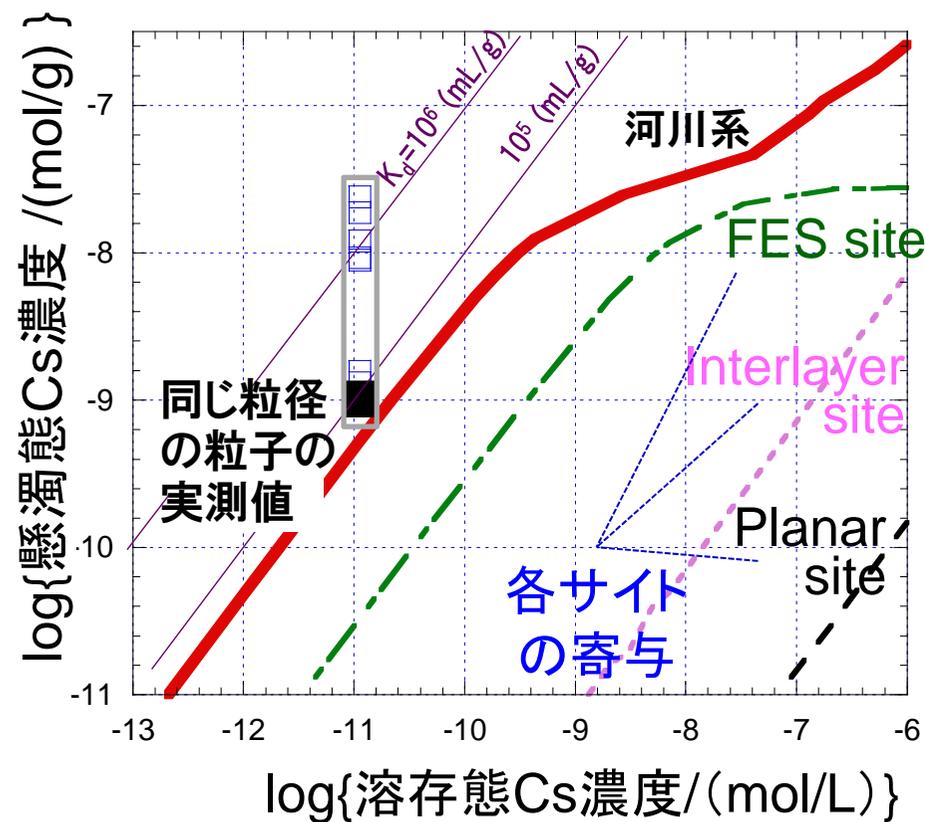
※ K_d に影響を与える因子：鉱物組成、有機物濃度



GAMの河川・河口・海水系への適用

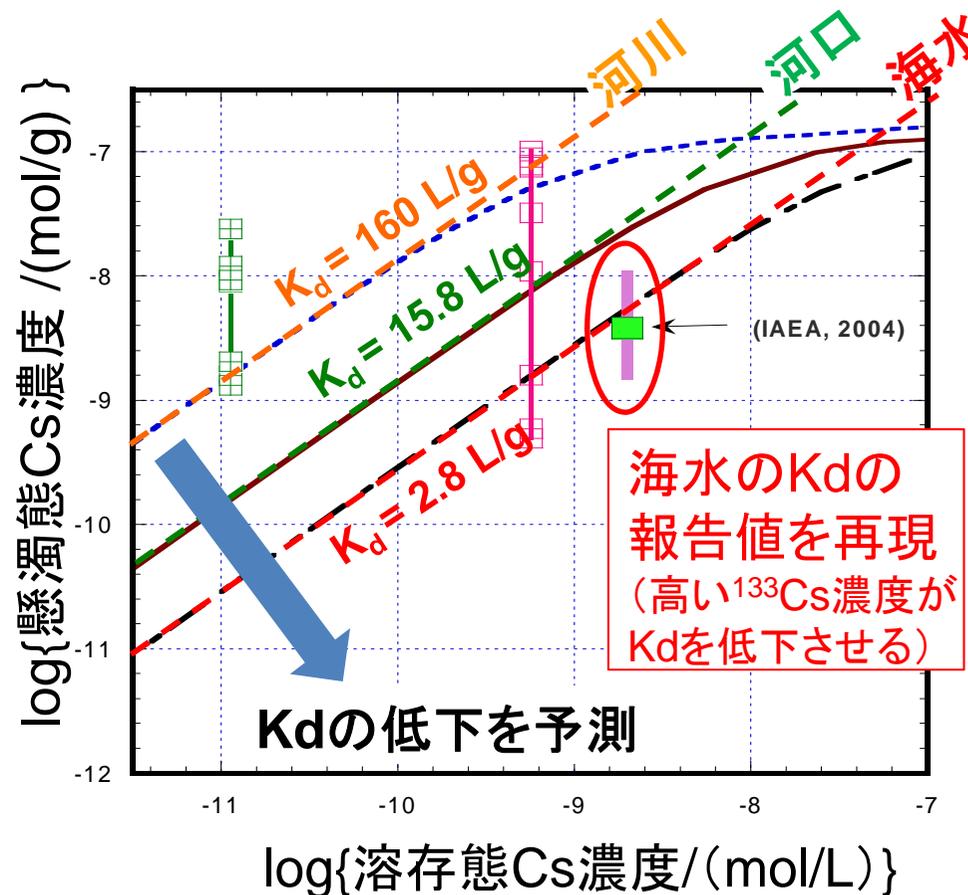
河川系(口太川下流)

- ・GAMの適用
 - ・[懸濁態]/[溶存態]比(K_d)再現
 - ・FESサイトの寄与大
- ⇒ 同じ粒径の粒子を用いた実験から得たモデルで溶存態予測可



河口域(亶理)および海水系

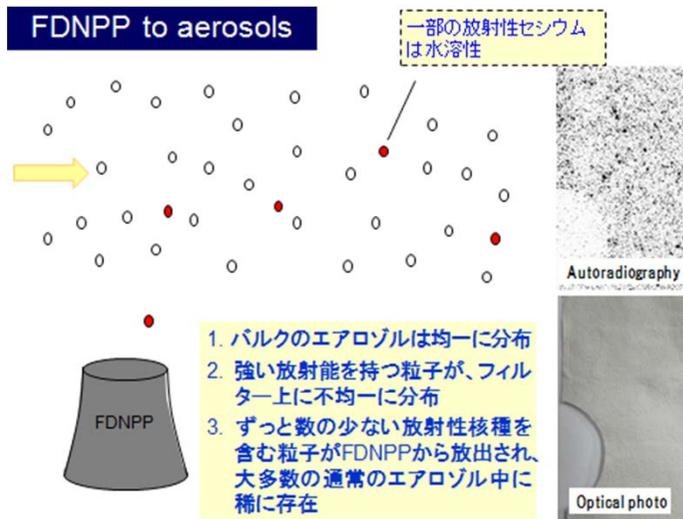
- ・GAMの適用(水質データ入力)
 - ・河川よりも K_d が大きく減少
 - ・海水ではさらに K_d 低下予想
- ⇒ 河口・海水の溶存態増 予測可



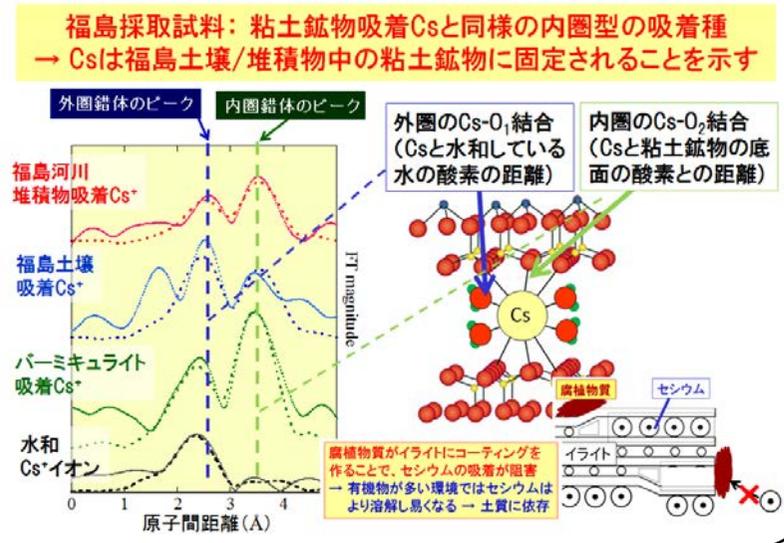
まとめ： 陸域での放射性セシウムと放射性ヨウ素の挙動

1. **放射性セシウム**は、陸域では土壤表層に固定される。これは、層状ケイ酸塩に対するセシウムの高い親和性に起因する。この高い親和性は、EXAFSによる**内圏錯体の検出**からも支持される。
2. 粒子への高い親和性のため、河川水中では70%以上の放射性セシウムが懸濁粒子中に保持される。これはセシウムの二次的移動を支配する。0.45 μm のメンブランフィルターを通過する“溶存態”は、完全に溶存したフリーなイオンとして溶けていると推定される。

降下時の化学形態は？

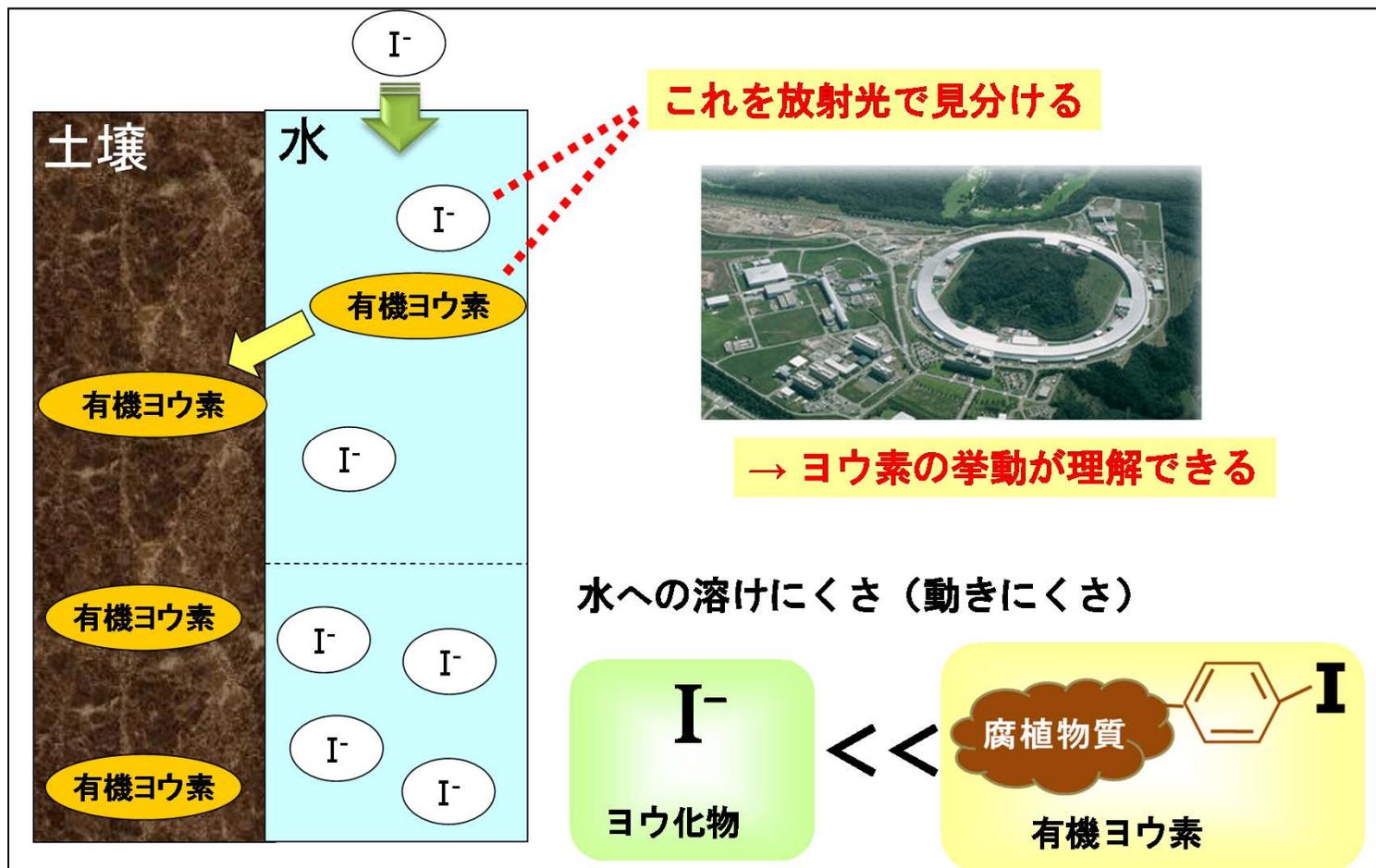


表層での存在形態・挙動は？

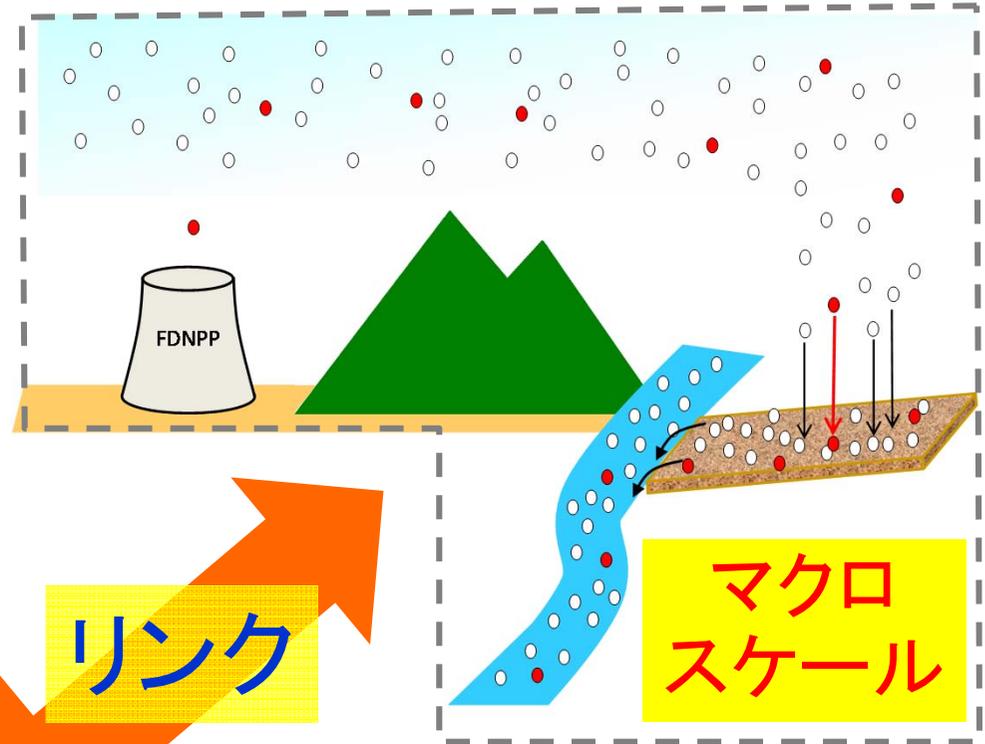


まとめ： 陸域での放射性セシウムと放射性ヨウ素の挙動

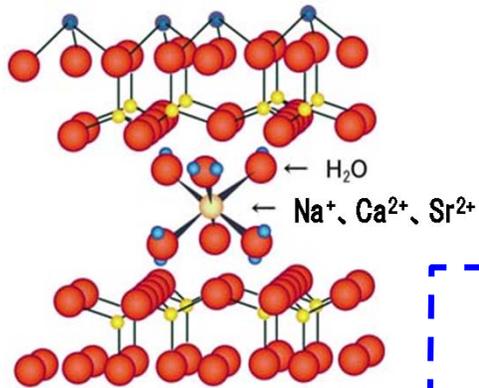
5. 放射性ヨウ素は、表層土壤中ですぐに腐植物質との複合体を形成する。そのためヨウ素は、ヨウ化物として存在した場合に比べて、土壌カラム中を浸透しにくい。



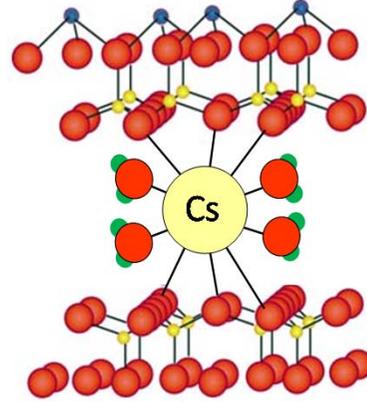
分子レベルでの相互作用
とマクロスケールで見られ
る現象とはリンクしている。



分子
スケール



Outer-sphere complex



Inner-sphere complex

$[Cs^+]$

: 内圏、不可逆、不溶性
易動性小、heterogeneous

$[Sr^{2+}]$

: 外圏錯体、可逆、水溶性
易動性大、homogeneous

「夢のある研究」と「役に立つ研究」

