

コロイド物質の移動に伴う Cs の移動 Colloid facilitated transport of radioactive Cs in Fukushima

西村 拓

東京大学大学院農学生命科学研究科

要旨(Abstract)

Cs は土-水系内では固相へ分配され易く、Freundlich 型もしくは Langmuir 型の交換等温線でその特性が表現できる。これに基づくと土中の放射性 Cs 移動は小さいはずであるが、実際にはかなりの移動が生じることがある。これが有機コロイドによる移動促進であるという作業仮説を立て、カラム実験を行った。

キーワード：放射性 Cs、有機コロイド、イオン交換選択性、遅延係数

Key words: radioactive Cs, organic colloid, ion exchange coefficient, retardation factor

1. セシウムの吸着

セシウム(Cs⁺)はイオン半径が大きい(0.169nm)水和し難い。水和の程度は、土-水系における Cs の動態に様々な側面で影響している。たとえば、Tippen&Miller(2005)は分子動力学の数値シミュレーションを適用して、水和し難い Cs よりも水和しやすい K の方が水に分配されやすい、すなわち土粒子から見ると Cs の方が K よりもイオン交換選択性が高いことを示した。また、水和の有無(イオン半径の大小)、水和半径の大小による影響もある(たとえば、Comans et al. (1991)。層状ケイ酸塩鉱物の層間に K や Cs が十分入ってしまうと、層間が 1~1.8nm(10~10.8Å)に収縮してしまう。強く水和して大きい Ca²⁺イオンは層状ケイ酸塩鉱物の層間内部に入れず、結果として、層間にある K や Cs との交換が進行しない。

Comans et al.(1991)は、イライト粘土について、Cs がアクセスしやすい平面部(III)、平面部にある六員環孔(II)、端面部にある乱れた層間 (Frayed edge site, FES, I) の3つに吸着サイトを整理し、I < II < IIIの順で吸着可能なサイト量が増える一方でIIIからIに向けて他のイオンに対する Cs の選択性が増すことを示した。他方、Comans&Hockley (1992)は、瞬時平衡、速い反応、遅い反応と速さの異なる3つのイオン交換を仮定し、実測した吸着量変

化と比較して、速い反応が時間単位、遅い反応が100日単位であったことを報告している。

Cs の関わるイオン交換現象は、選択性(反応エネルギー)と反応時間の両方を考えなければならぬ複雑な現象である。しかし、3種のサイトと3つの反応速度が関連していると考え、サイトIIIについて水和の程度がサイトIIIの選択性を決めると仮定すると、従来のイオン交換平衡の考え方を適用することも可能になる。

2. イオン交換と溶質移動の遅延

線形吸着 $S=K_dC$ (S :吸着量、 K_d :選択係数、 C 液相の濃度)を仮定すると、遅延係数 R は

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_d \quad \text{となる}$$

θ :体積含水率、 ρ_d :乾燥密度、

ここで、Freundlich 式($\eta=0$)や Langmuir 式($\eta \neq 0$)を考えると

吸着等温線 $S = \frac{k \cdot C^\beta}{1 + \eta C^\beta}$ に対して

$$R = \frac{\rho_d}{\theta} \frac{k\beta \cdot C^{\beta-1}}{(1 + \eta C^\beta)^2}$$

ただし、 k 、 η 、 β は定数である。この場合、溶質移動の遅延は、液相の濃度に応じて生じる。

Cs の吸着(イオン交換)は Freundlich 式でうまく表現できることが多い。線形吸着から Freundlich 式に等温線の形が変わるとそれに

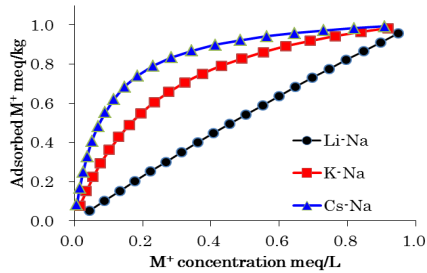


Fig.1 M(Li, K, Cs)とNaの交換等温線

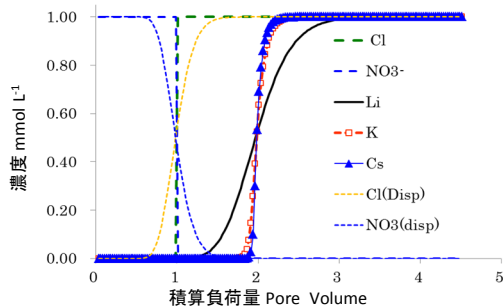


Fig.2 イオン交換特性と破過曲線

応じて、土中の溶質移動の破過曲線が変わる。

Fig.1,2 は Appelo&Postma(2005)内の値を用いて試算したもので、初期に NaNO_3 で満たされていた土層に Na に対して交換選択性の異なる陽イオン M を含む塩化物溶液 (M は Li, K, Cs) を負荷した際の流出濃度変化の例である。イオン交換による遅延の後の破過曲線の形がイオン交換等温線の形によって異なることがわかる。Cs イオンの移動の場合、線形吸着から導出されるような破過曲線のブロードは無く、吸着可能な容量を超えるまで漏れないピストン流に似た形状になると考えられる。

以上を踏まえると、多くの場合、土壤の陽イオン交換容量は、環境に負荷された Cs 量に対して非常に大きな値を持っていると考えられるため、Cs の移動は、地表から限定された狭い範囲にあると予想できる。しかし、実際には必ずしもそうならない。

3. 有機コロイドによる Cs 移動促進

Fig.3 は、福島県相馬郡飯舘村深谷の明神岳南東斜面(約 300m 長)で調査した土中の放射性 Cs 分布結果の一部である。斜面上部で尾根に近く、上流からの侵食の影響のない#1,#2 両地点において、深さ 15cm で 1000Bq/kg を超え

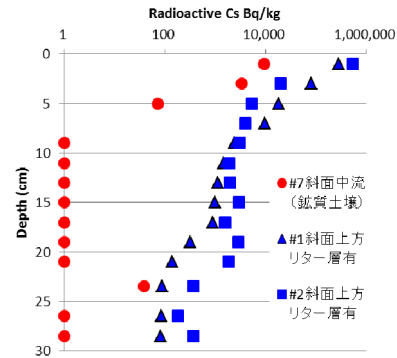


Fig.3 明神岳斜面における放射性 Cs 分布 (2013.5 採取試料)

る放射性 Cs を検出し、30 cm でも 80~360Bq/kg であった。比較のために示した中流部の#7 地点では、表層 5 cm 未満で放射性 Cs が検出され、それ以深では、NaI 検出器の検出限界を下回った。#1#2 では地表面に 4cm 程のリター層があるのに対して、#7 は、地表まで鉍質土壤であった。同様に地表に植物残差がある#8 でも下方への放射性 Cs の移行が著しかったことから、有機物の多い状況と農地土壤によく見られる鉍質土壤では、放射性 Cs の移動の様子が異なる可能性があると考えられる。

そこで、#1 近辺で採取したリターから蒸留水を用いて有機懸濁物質を分画し、約 1000Bq/L に調整した後に土壤を充填した円筒カラムに負荷する実験をおこなった。比較のために分画した懸濁液 A と A を過酸化水素水を加えて加熱処理した懸濁液 B を用いた。懸濁液 A では、カラム上端に懸濁液負荷後、速やかに放射性 Cs がカラムを通過し、下端排水から検出されたが、懸濁液 B ではカラム上層の土壤に大半の Cs が捕捉されカラム下方への流出はみられなかった(データ非掲載)。

謝辞：本研究は、明治大学震災復興支援・防災研究プロジェクト(代表 登尾浩助)、科研費基盤研究(B) 24380130、基盤研究(C) 25517005 の補助を受けた。ここに記して感謝する。

参考文献等

- Appelo&Postma (2005) *In Geochemistry, groundwater and pollution*, p255, Balkema publ.
- Comans et al., (1991) *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55: 433-440.
- Comans& Hockley (1992) *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56: 1157-1164.
- Tippen&Miller (2005) *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70:31-40