



福島(陸域)の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

福島第一原子力発電所からの放射性物質の放出

Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant : FDNPP



原子炉建屋での爆発

1号機: 2011/3/12/15:36

3号機: 2011/3/14/11:01

2,4号機: 2011/3/15/6:00頃



大気への放出量

^{131}I : 1.5×10^{17} Bq

^{137}Cs : 1.3×10^{16} Bq

(Chino et al., 2011)

沸点

I: 184°C

Sr: 1655°C

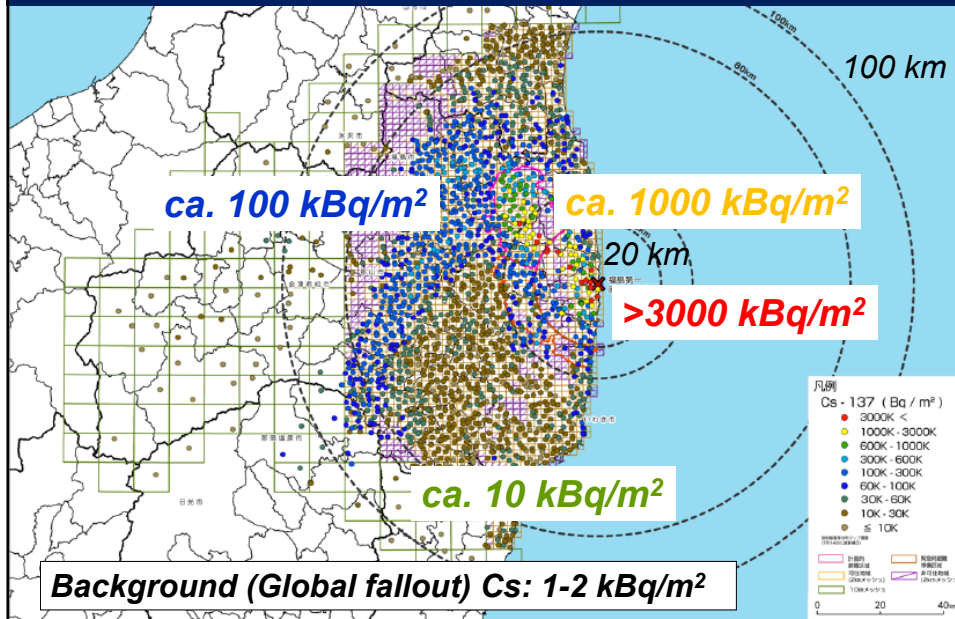
Cs: 671°C

Pu: 3228°C

U: 4131°C

Map of Cs-137 (Bq/m²)

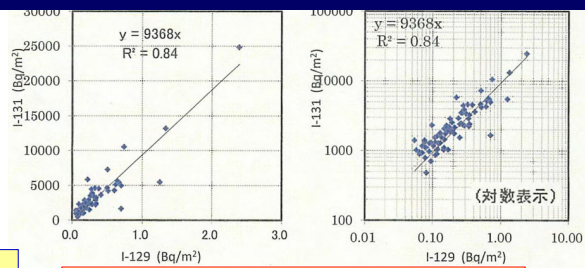
- More than 10,000 samples collected by 400 researchers



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

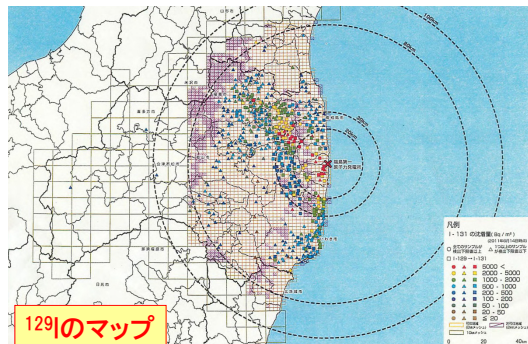


I-131の当初分布を推定



将来的な補償問題などに
必須の情報(甲状腺ガン
など)

I-129の分布は、I-131の分布と相関している



福島(陸域)の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

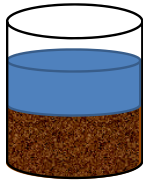
工学的な問題: 汚染水の処理、除染

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)

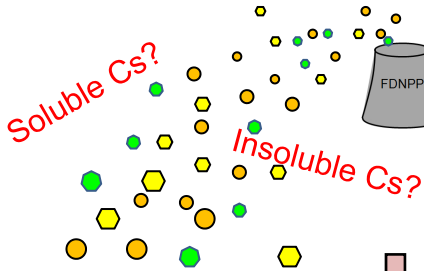


熱力学的モデリング、分子シミュレーション
室内モデル実験
StableとRI比較(同じならStable調べる?)
(濃度の違いをモデルから補償する)

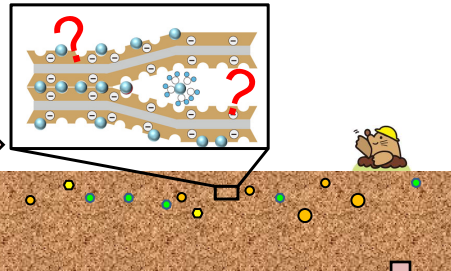
福島で起きていることを理解するには、
classicalな手法とadvancedな手法を組み合わせることが必須

福島の陸域での¹³⁷Csや¹³¹Iの挙動で重要なこと

水溶性か不溶性か?



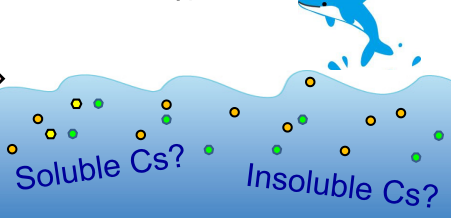
土壌中での化学状態は?



河川では溶存態か懸濁態か?



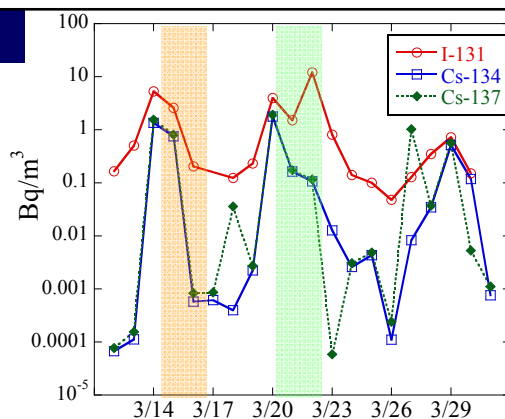
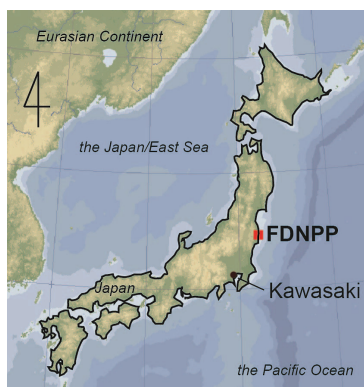
海水との混合・塩効果
による脱着?



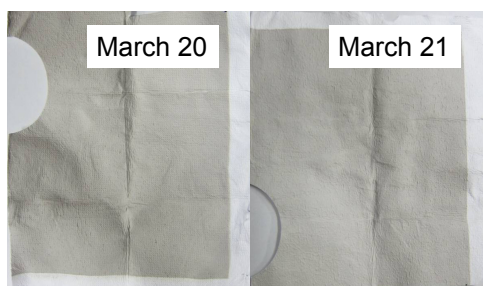
大気から土壌へ

エアロゾル中の ^{137}Cs ・ ^{131}I

方法: ハイボリウムエアサンプラー
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



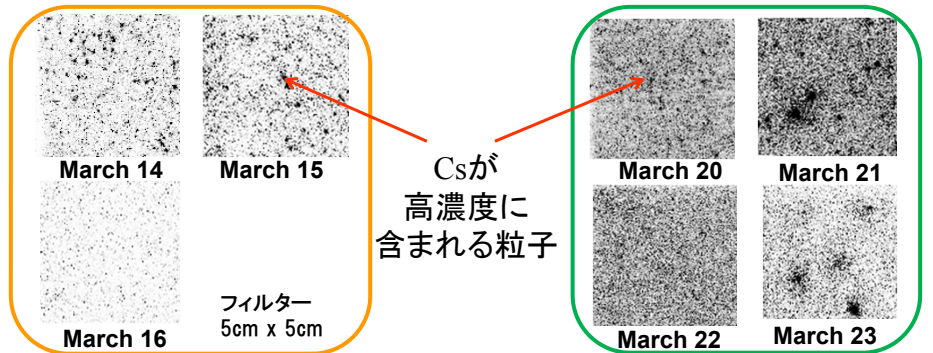
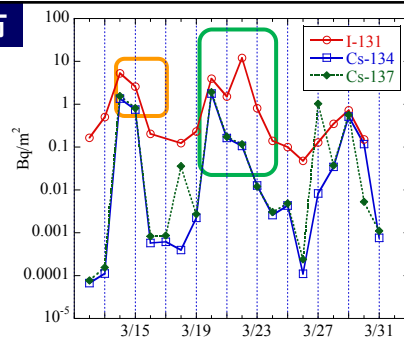
エアロゾルフィルター上の放射能分布

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)

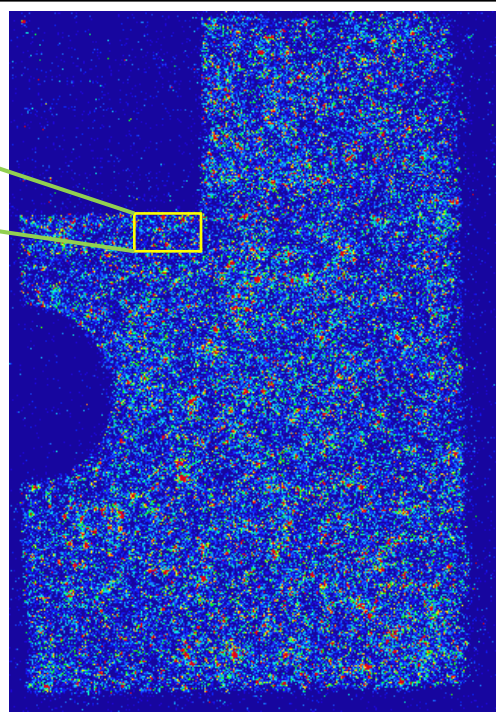
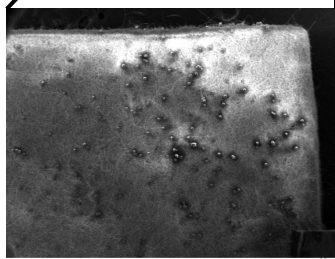
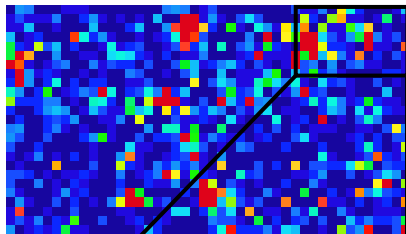
フィルターをプレートに密着させて露光
 (露光時間24時間程度)

* 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-137は
 どんな粒子にいるのか？
 (SEM観察)



エアロゾルフィルターの水抽出実験

- (1) エアロゾルフィルターの一部カットし放射能測定
- (2) MQ水に浸し、30分間超音波洗浄器にかける
- (3) MQ水で軽く流し乾燥、洗浄液は0.45 μm でろ過
- (4) フィルター、洗浄液、洗浄液ろ過フィルターなどの放射能測定

| 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。

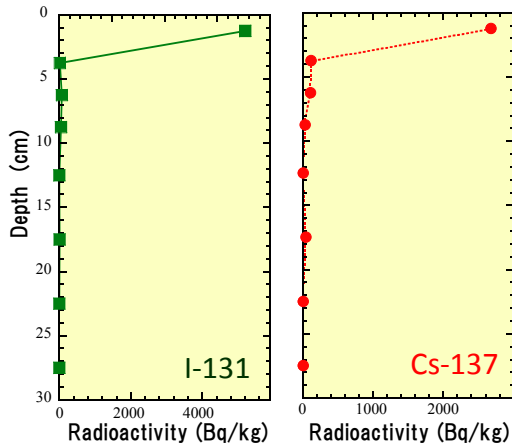
セシウムおよびヨウ素の
土壌鉛直プロファイル

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)

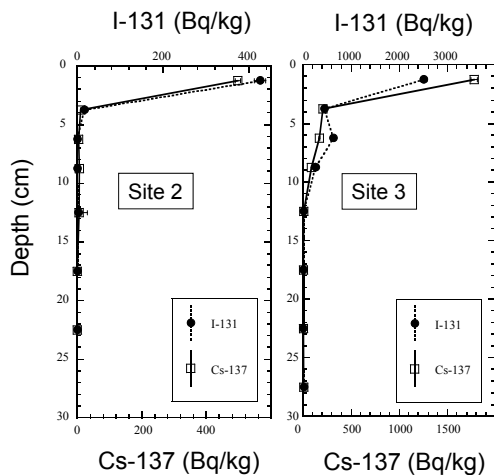
他のアルカリ金属イオンやハロゲンだったら、より深層に移行する
(もしナトリウムイオンや塩化物イオンなら、もっと深くに移行したはず)

3月11日以降の降水量: 31 mm



放射性ヨウ素と放射性セシウムの深度プロファイル

放射性セシウムに比べて放射性ヨウ素の方がより深層に移行

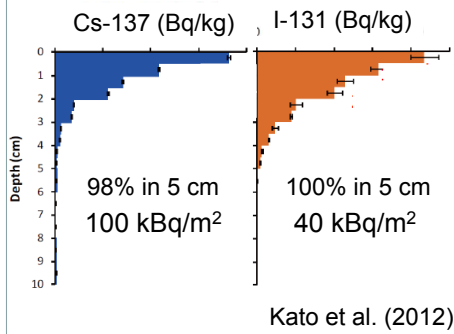


| Sample | (0-2.5 cm)/Total | |
|----------|------------------|------------|
| | iodine (%) | cesium (%) |
| Site 1-1 | 90.3 | 97.1 |
| Site 1-2 | 61.0 | 82.4 |
| Site 2 | 95.8 | 94.8 |
| Site 3 | 64.7 | 78.1 |

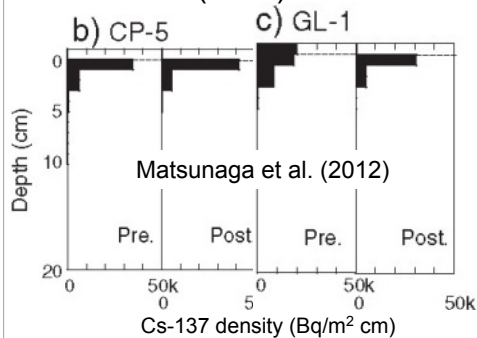
その他のグループによる報告

Csは土壌表層に強く吸着

Collected on April 28, 2011



Before and after the rainy season (June) in 2011



移動性: I > Cs

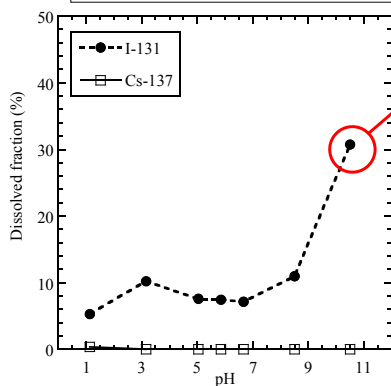
梅雨を経てもCsの
深度プロファイルは不変

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！！
*極めて安定に土壌に吸着（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)

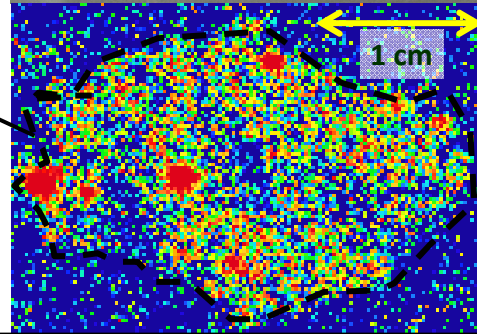
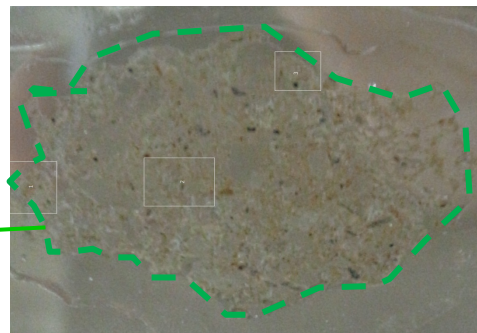
ガラスに岩石を接着後に研磨し、岩石の薄片(薄膜)試料を作成

・ 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

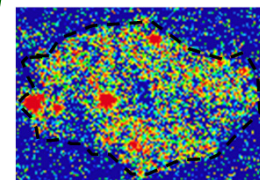
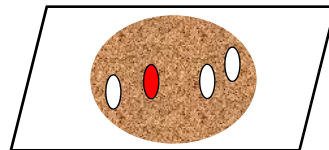
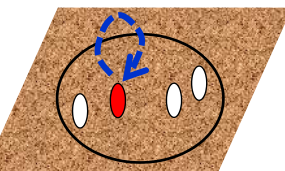


エアロゾルから土壌へ沈着

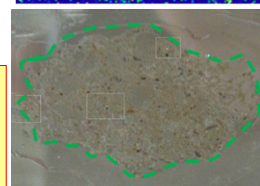
主に水溶性

^{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

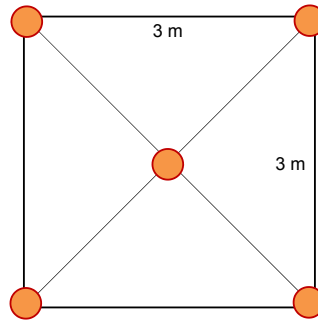


セシウムの化学種は、土壌沈着後に変化。しかし不均質性は保持される。



土壌採取方法（恩田法）

- 3 m×3 mで、5点は最低採取する。
- ミクロスケールの不均質性が、マクロスケールの不均質性の原因



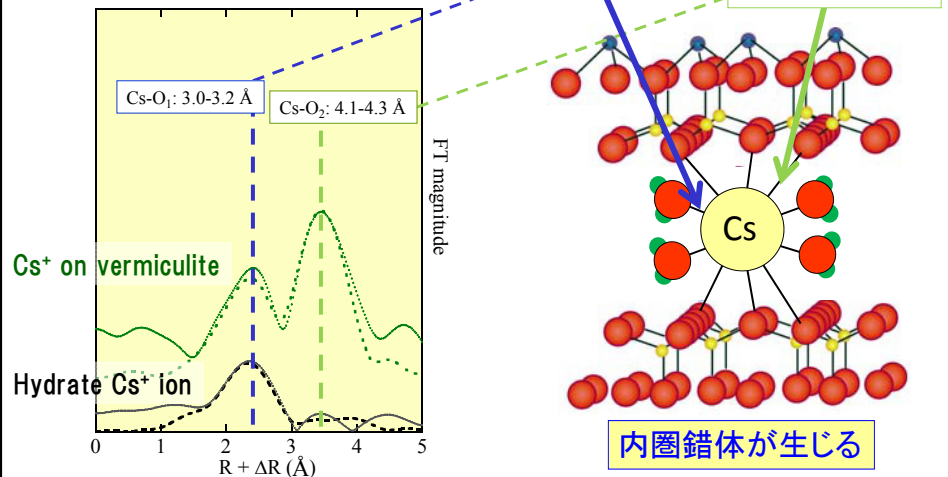
| 土壌試料 | 分析実施機関 | 空間線量率 ($\mu\text{sv/h}$) | 試料番号 | Ce134濃度 (Bq/km ²) | Cs137濃度 (Bq/km ²) |
|-------|----------|----------------------------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|
| サンプル① | 大学 | 1.52 | サンプル①-1 | 2.12E+11 | 2.18E+11 |
| | | | サンプル①-2 | 2.16E+11 | 2.17E+11 |
| | | | サンプル①-3 | 1.40E+11 | 1.41E+11 |
| | | | サンプル①-4 | 1.58E+11 | 1.61E+11 |
| | | | サンプル①-5 | 1.60E+11 | 1.64E+11 |
| | | | 算術平均 | 1.77E+11 | 1.80E+11 |
| | | | in-situ分析結果 | 1.93E+11 | 2.10E+11 |
| サンプル② | 日本分析センター | 2.15 | サンプル②-1 | 5.92E+11 | 6.82E+11 |
| | | | サンプル②-2 | 2.09E+11 | 2.43E+11 |
| | | | サンプル②-3 | 1.96E+11 | 2.22E+11 |
| | | | サンプル②-4 | 6.23E+11 | 7.12E+11 |
| | | | サンプル②-5 | 2.97E+11 | 3.53E+11 |
| | | | 算術平均 | 3.83E+11 | 4.42E+11 |
| | | | in-situ分析結果 | 2.03E+11 | 2.20E+11 |
| サンプル③ | 大学 | 1.44 | 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 | 2.11E+11 | 2.29E+11 |

セシウムの 土壌鉛直プロファイル

粘土粒子へのセシウムの取り込み

Cs L_{III}-edge EXAFS

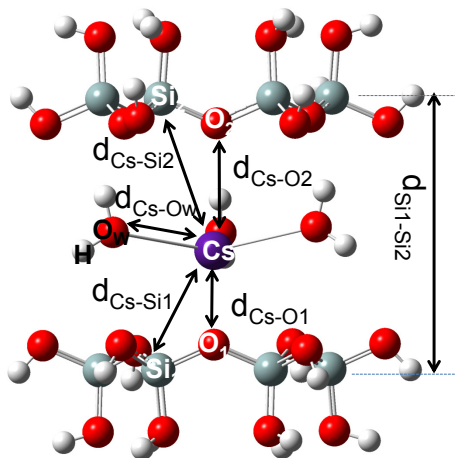
- 水和したCs⁺イオン
- 2:1型粘土鉱物に吸着したCs⁺イオン(vermiculite)



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)

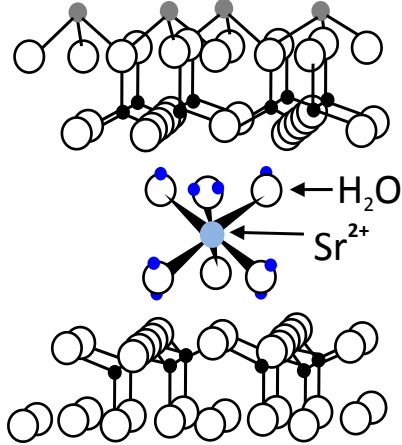
| | QC | EXAFS ^{a)} |
|---|------|---------------------|
| $\bar{d}_{\text{Cs-Ow}}$ | 3.10 | 3.08-3.19 |
| $\bar{d}_{\text{Cs-O1}}$ | 3.60 | (4.05) 4.06-4.13 |
| $\bar{d}_{\text{Cs-O2}}$ | 4.50 | |
| $\bar{d}_{\text{Cs-Si1}}$ | 4.09 | (4.77) 4.57-4.68 |
| $\bar{d}_{\text{Cs-Si2}}$ | 5.22 | |
| $d_{\text{Si1-dSi2}} = 7.28$ (unit cell $c = 12.9$ Å) | | |

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⁺、Ca²⁺、Sr²⁺

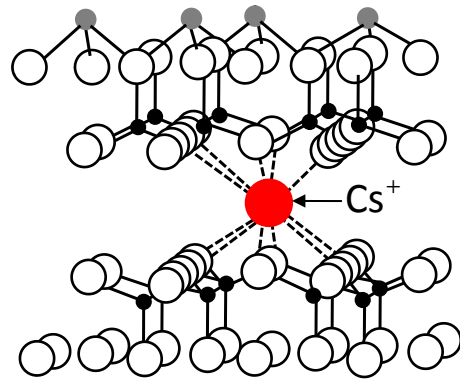
完全に水和した状態
→容易にイオン交換し、溶脱



外圏型表面錯体(外圏錯体)

Cs⁺

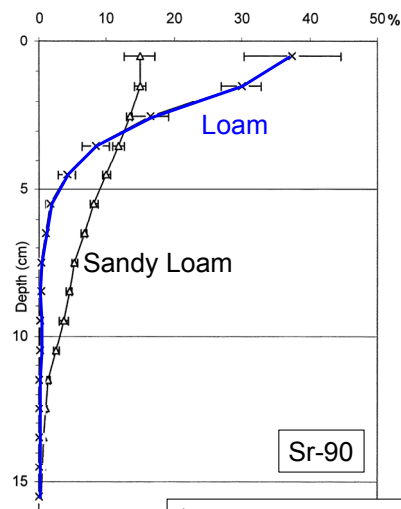
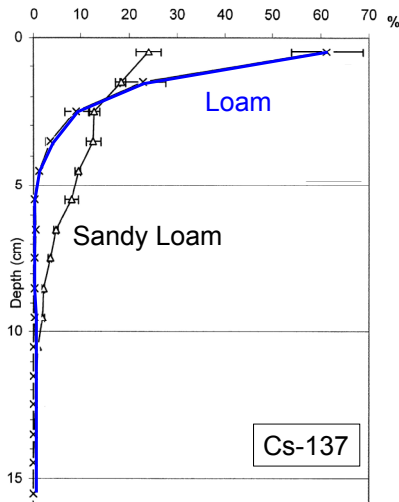
一部の水和水が粘土のSiO₂層の酸素と結合
→安定に結合し、溶脱しない



内圏型表面錯体(内圏錯体)

Cs-137とSr-90の深度プロファイル

Srの方がより動きやすい(但しわずか)
土壌への親和性が異なる(内圏錯体 vs. 外圏錯体)



(Forsberg et al., 2000)

土壤中でのヨウ素の有機化

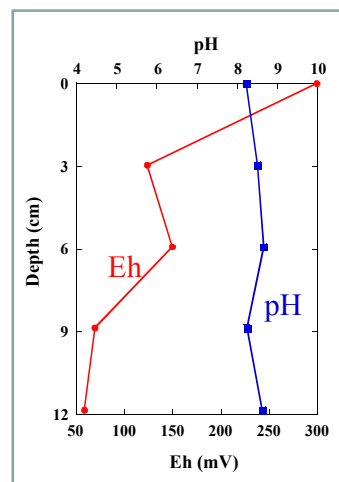
千葉県養老温泉でのサンプリング

* 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。

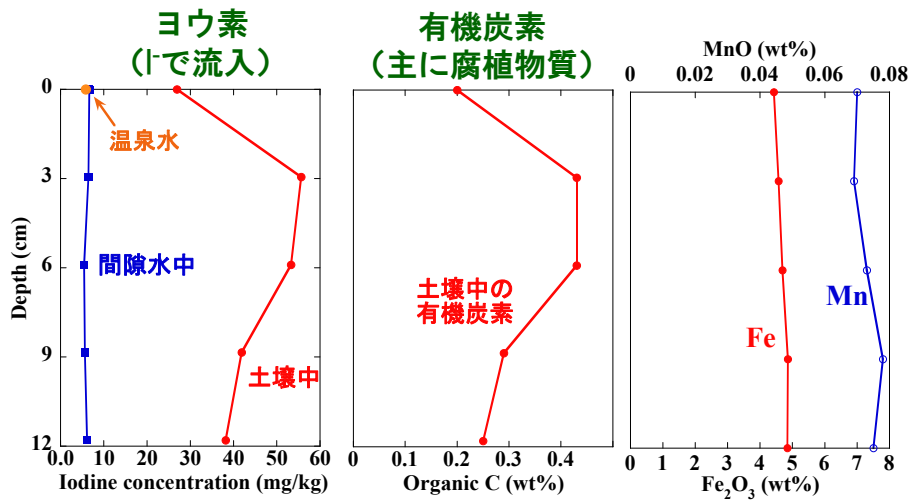
温泉の排水口に形成された水たまり
温泉水は上部から供給

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

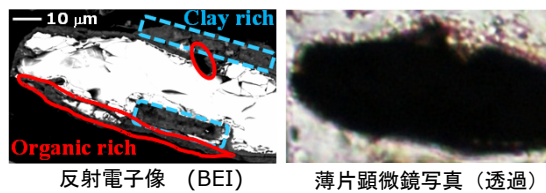


間隙水および土壌中のヨウ素濃度など

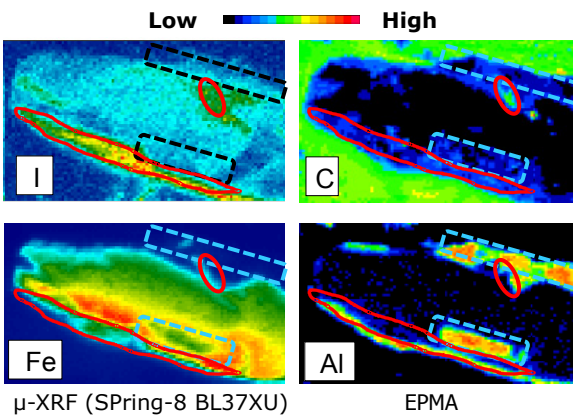


土壌中のヨウ素と有機炭素は強く相関する

土壌粒子のヨウ素のマッピング micro-XRF



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.

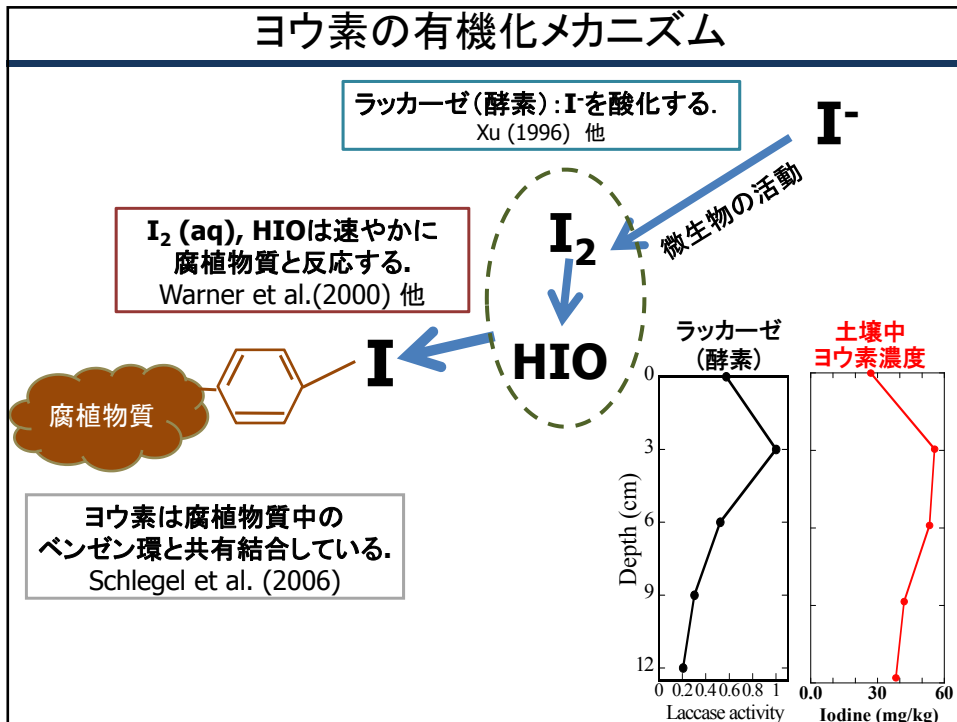


炭素とヨウ素の分布が相関

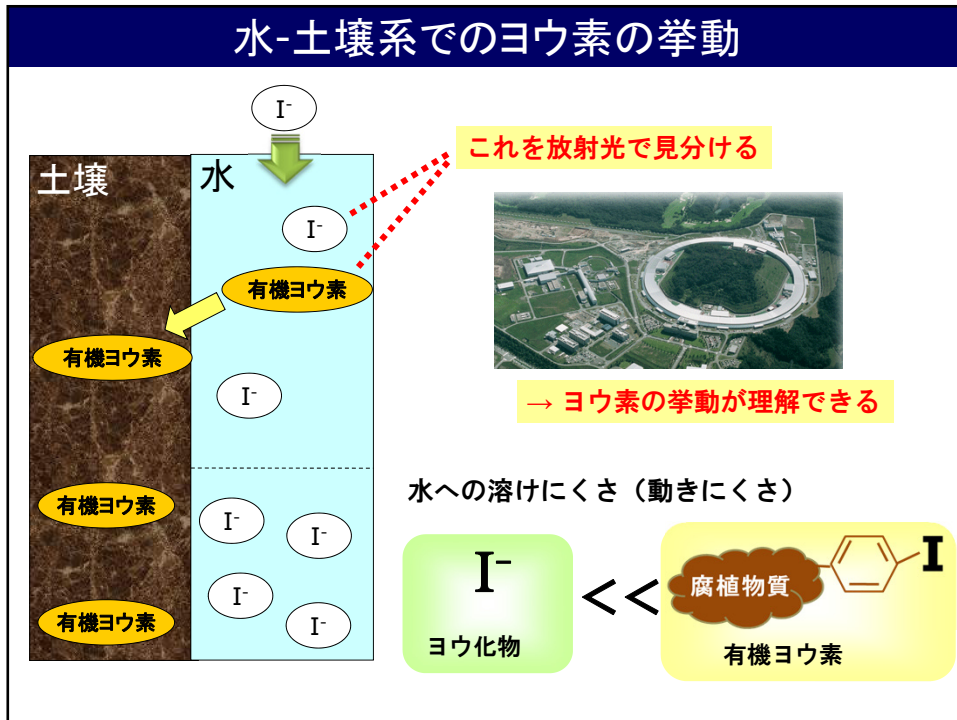


有機ヨウ素の存在を支持

ヨウ素の有機化メカニズム



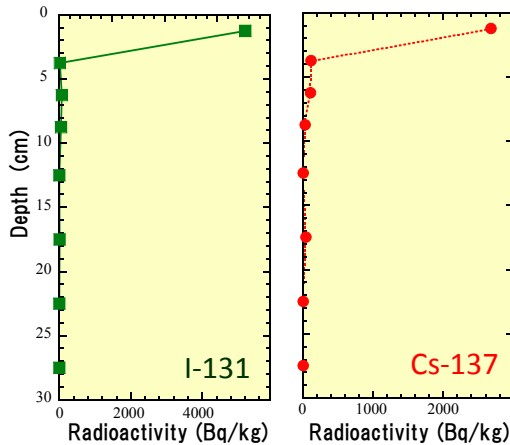
水-土壌系でのヨウ素の挙動



福島土壌コア試料サンプリング(4月13日)

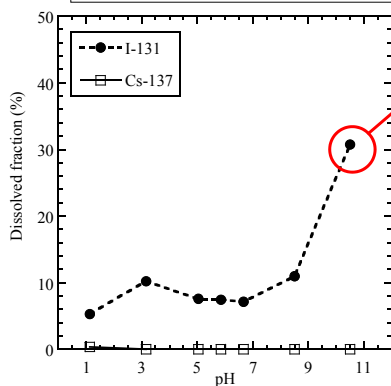
90%以上の放射性セシウム・放射性ヨウ素は表層 5 cm以内に存在
(除染作業において重要な情報)

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)



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

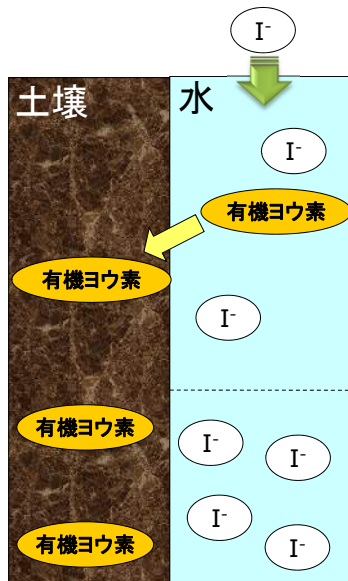
- *フルボ酸沈殿
- *さらに10%のヨウ素が除去

(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

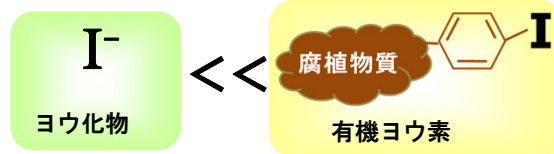
水-土壌系でのヨウ素の挙動



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）



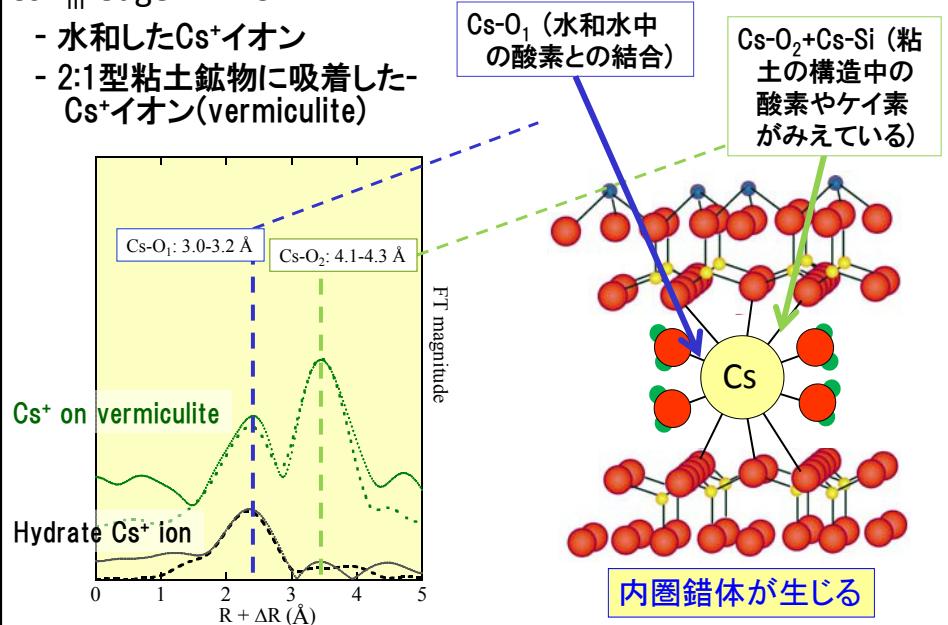
セシウム吸着のさらなる解析

- 粘土鉱物の種類
- Generalized adsorption model
- 有機物の影響
- Frayed edge説の検証

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)



粘土鉱物の種類によるEXAFSの違い (Fan et al., submitted)

モンモリロナイト

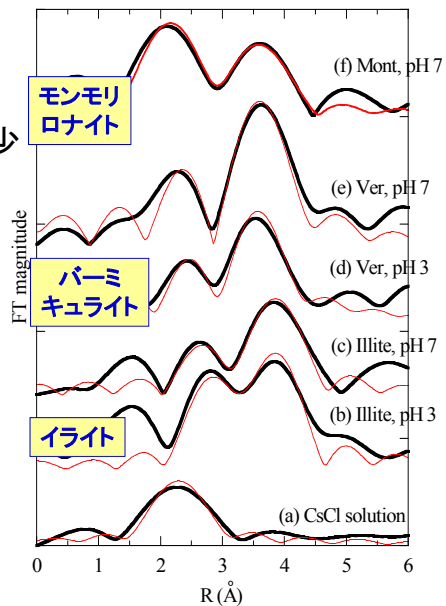
- 内圏錯体の寄与小さい
- Al³⁺→Mg²⁺の同形置換卓越
その結果、Si₂Oxaneとの直接結合少
内圏錯体の寄与少

バーミキュライト

- 層間 (15 Å) が広く、膨潤性大
- Si⁴⁺→Al³⁺の同形置換卓越
その結果、内圏錯体の寄与大
- イライトよりも内圏錯体の寄与大

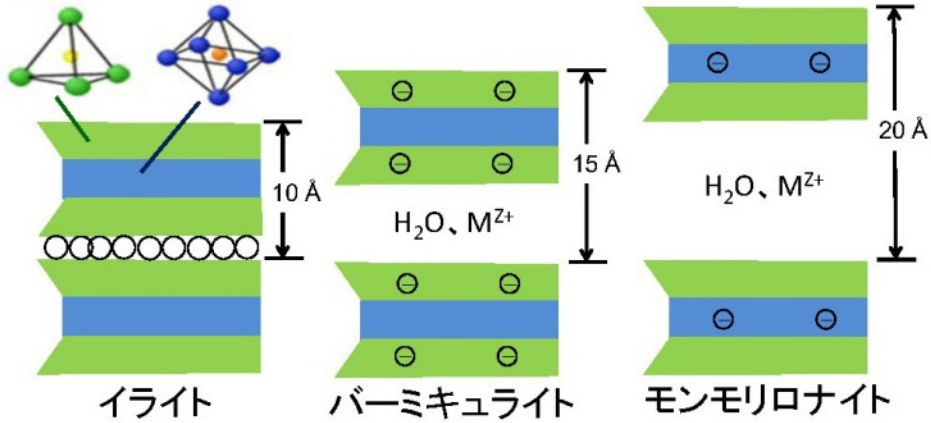
イライト

- 内圏錯体の寄与あり(層間10 Å)
- 内圏錯体の寄与がpHと共に増加



粘土鉱物の種類による違い

ケイ素 4面体シート
アルミニウム 8面体シート



風化と共に層間が開き
Csが侵入可能になる。
pHと共に内圏錯体増加。

Si⁴⁺→Al³⁺の同形置換卓越。
層間が開き、Csが侵入し易い。
イライトより内圏錯体増加。

Al³⁺→Mg²⁺の同形置換卓越。
内圏錯体生成する解離酸素が
バーミキュライトよりも少なく、
外圏錯体増加。

N_i/N_o比によるCs吸着種安定性評価 (Fan et al., submitted)

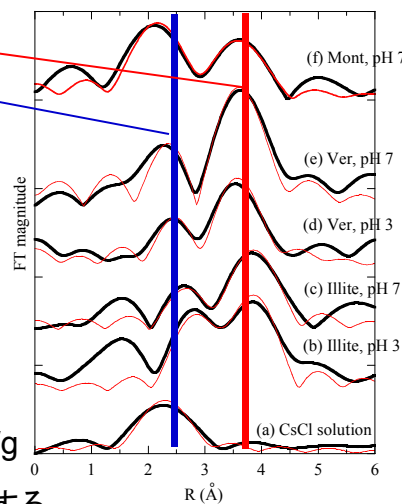
内圏錯体の配位数 (N_i)

外圏錯体の配位数 (N_o)



N_i/N_o 比

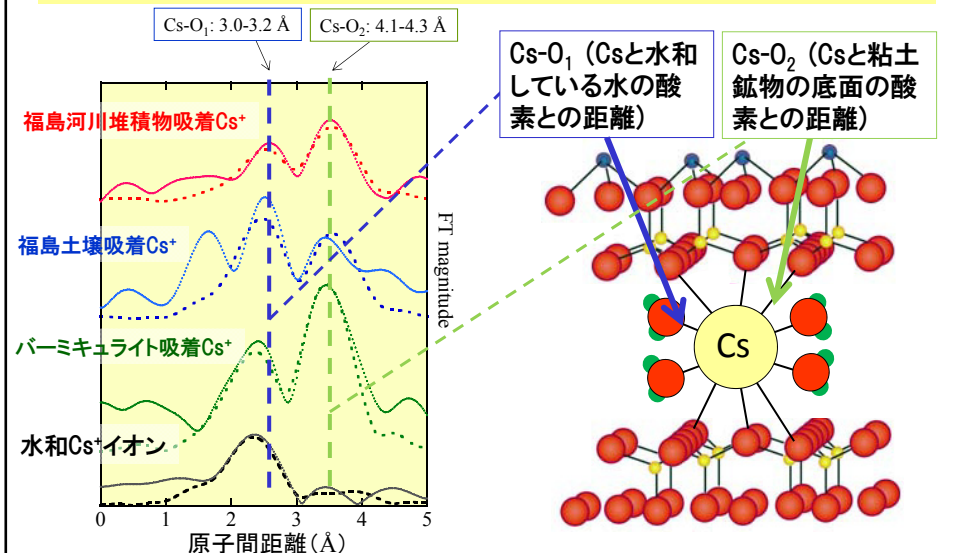
- 各鉱物試料や土壌試料に対するCs吸着種の安定性の指標になる
- K_dとN_i/N_o比は相関する
 - イライト: N_i/N_o = 2.2, K_d = 91 mL/g
 - バーミキュライト: N_i/N_o = 5.6, K_d = 330 mL/g
- 内圏錯体の割合が増えればK_dが増加する



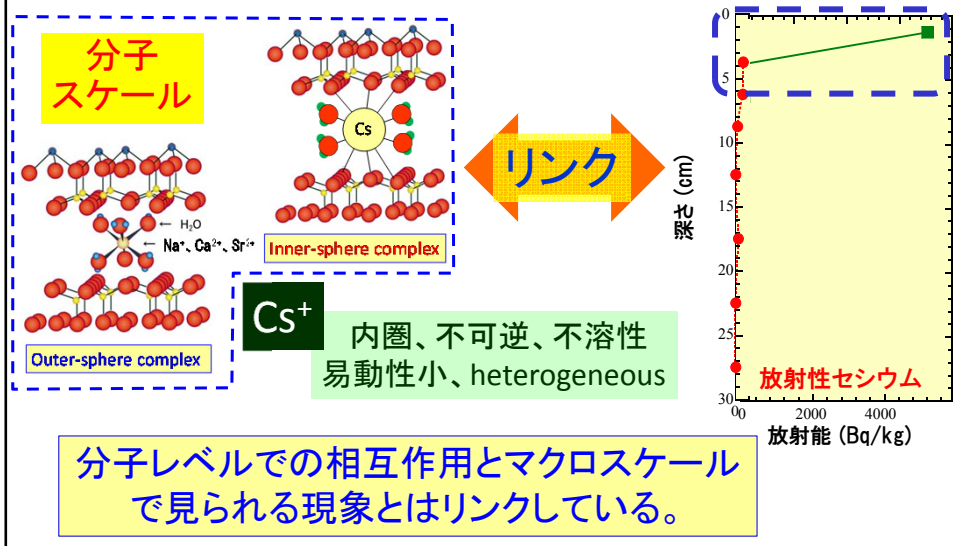
鉱物や土壌の性質は、CsのEXAFSに反映される。
N_i/N_o比は、K_d値と相関する。

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



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



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。

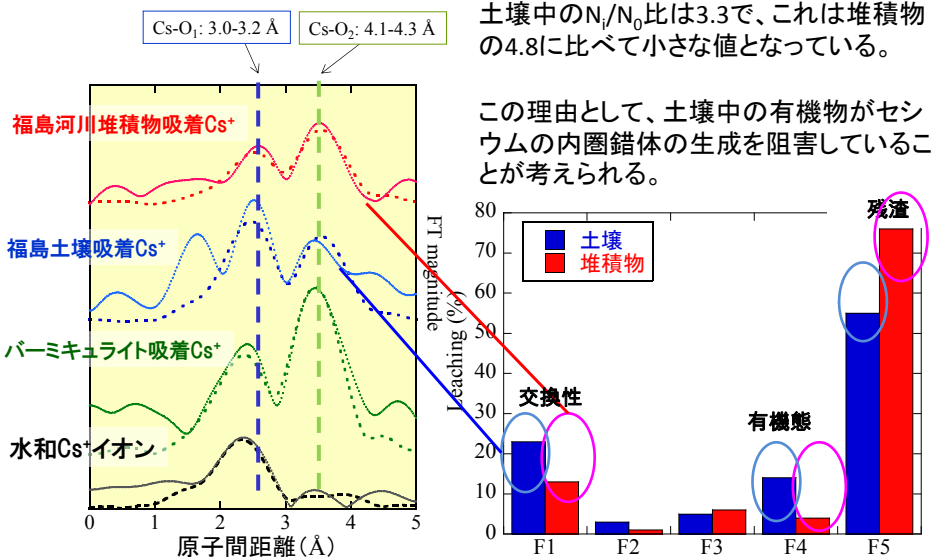
セシウム吸着のさらなる解析

- 粘土鉱物の種類
- Generalized adsorption model
- 有機物の影響
- Frayed edge説の検証

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

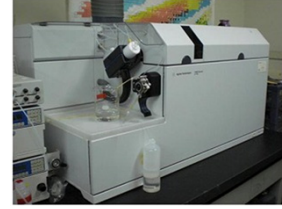
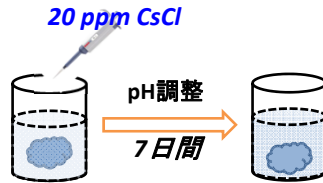
Csは福島土壌/堆積物中の粘土鉱物に強く固定



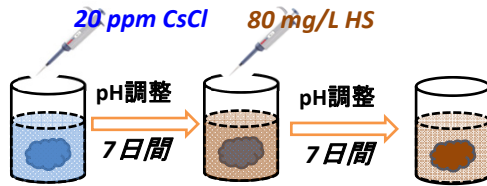
三元系(バーミキュライト+腐植物質(HS)+Cs)の実験

1. Ver. + Cs

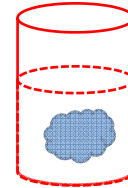
10 g/L vermiculite
0.010 M NaCl



2. Ver. + Cs + HS

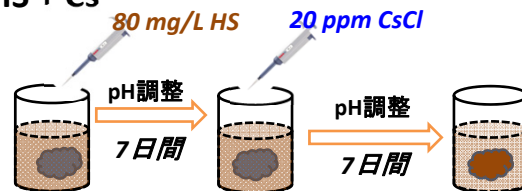


HS: 腐植物質

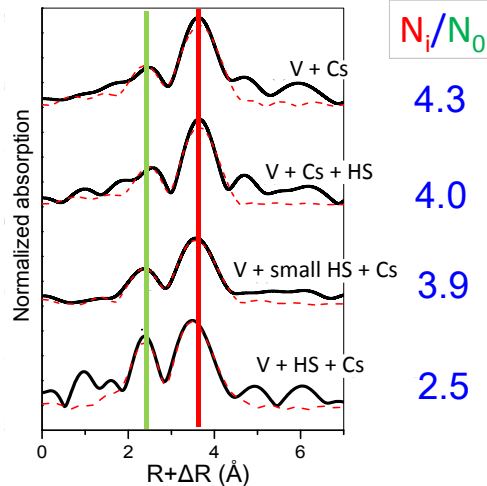
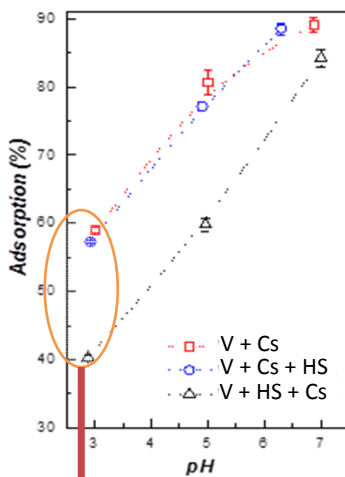


選択的
抽出実験

3. Ver. + HS + Cs



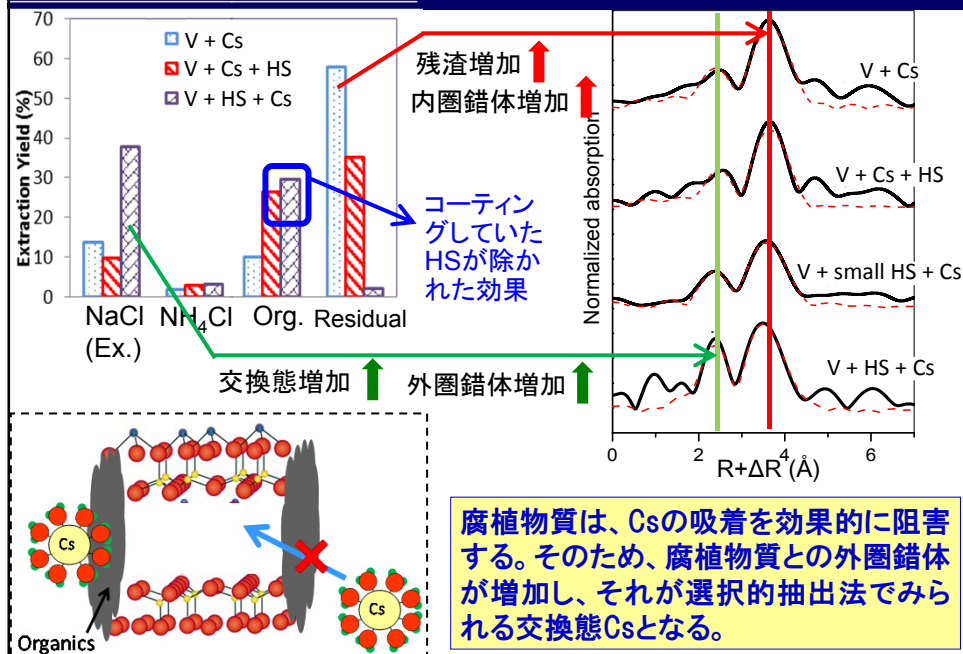
バーミキュライトへのCs吸着に及ぼす腐植物質の影響



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

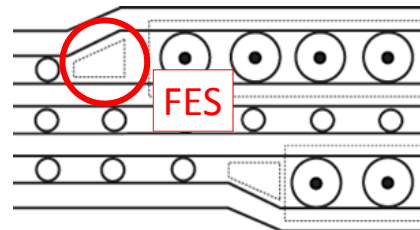


EXAFS法を用いたRIPを持つ意味の考察

RIP値 (Radiocesium Interception Potential; Cremers et al., 1988):
放射性セシウムがどの程度土壌に固定されるかを表す指標

$$\text{RIP (mol/kg)} = K_C^{\text{FES}}(\text{Cs-K}) \times [\text{FES}]$$

- FES: Frayed Edge Site (膨潤層と非膨潤層の間の楔形の部位)
- $K_C^{\text{FES}}(\text{Cs-K})$: KIに対するCsの選択係数で1000程度の値



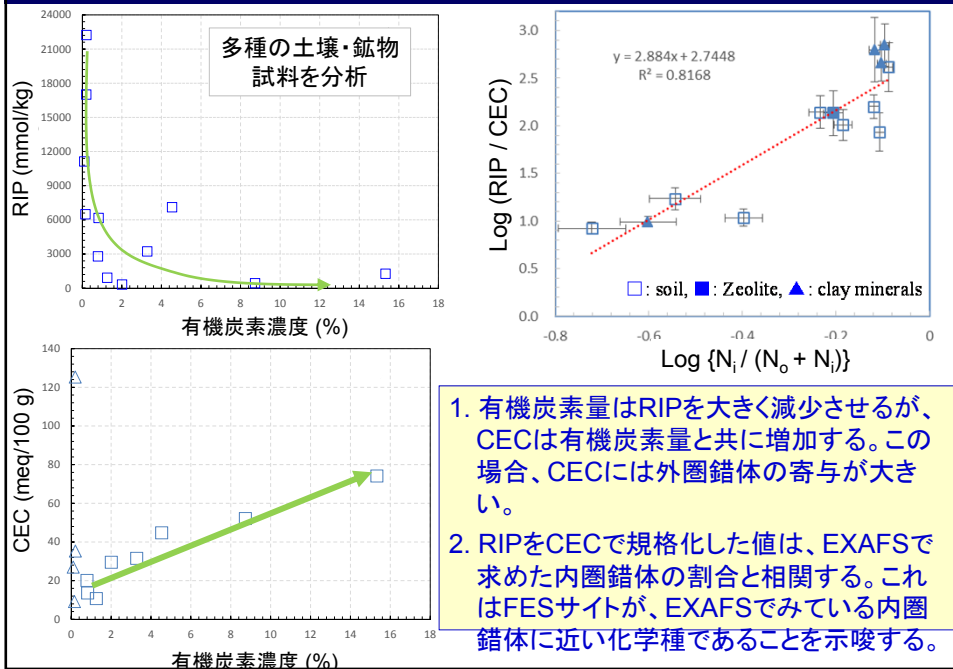
RIPと他のパラメータを比較

- CEC (陽イオン交換容量)
- OC (有機炭素濃度)
- $N_i/(N_i + N_o)$ 比 (EXAFS)

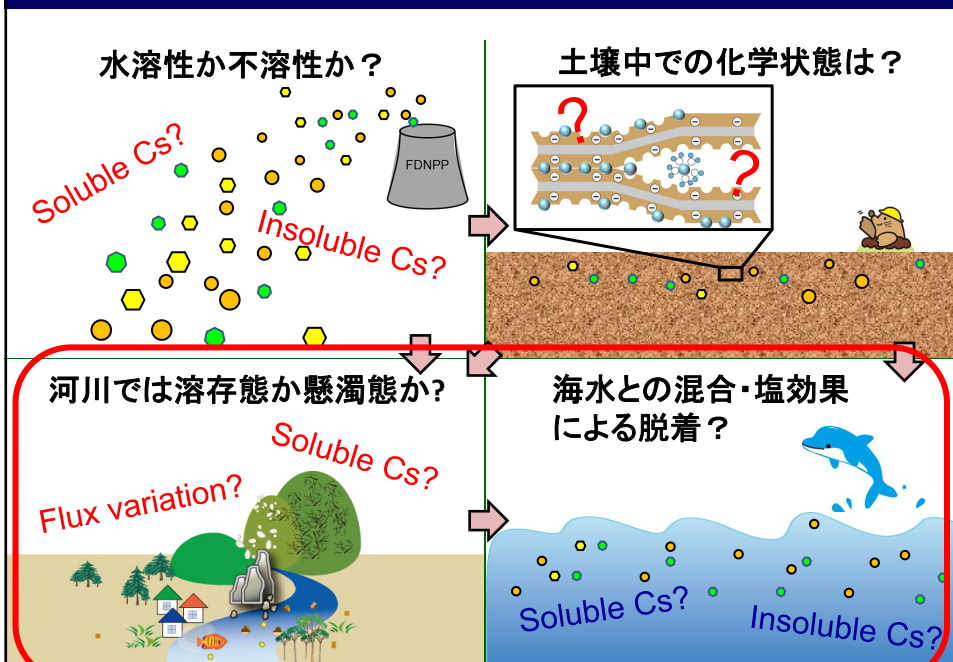
試料:

RIP値の異なる土壌 + 2:1型層状ケイ酸塩試料

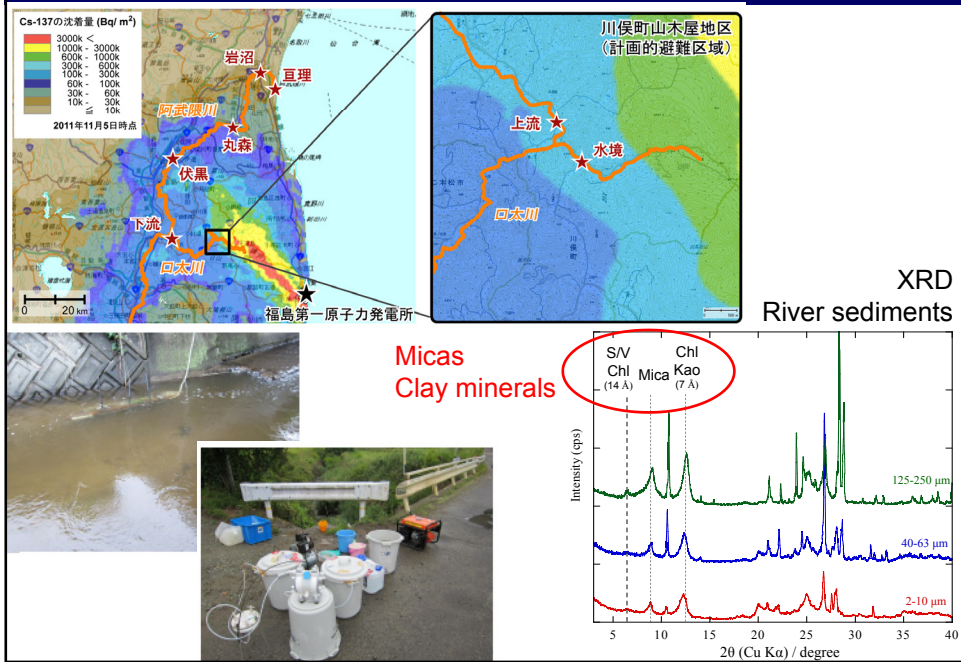
EXAFS法を用いたRIPが持つ意味の考察



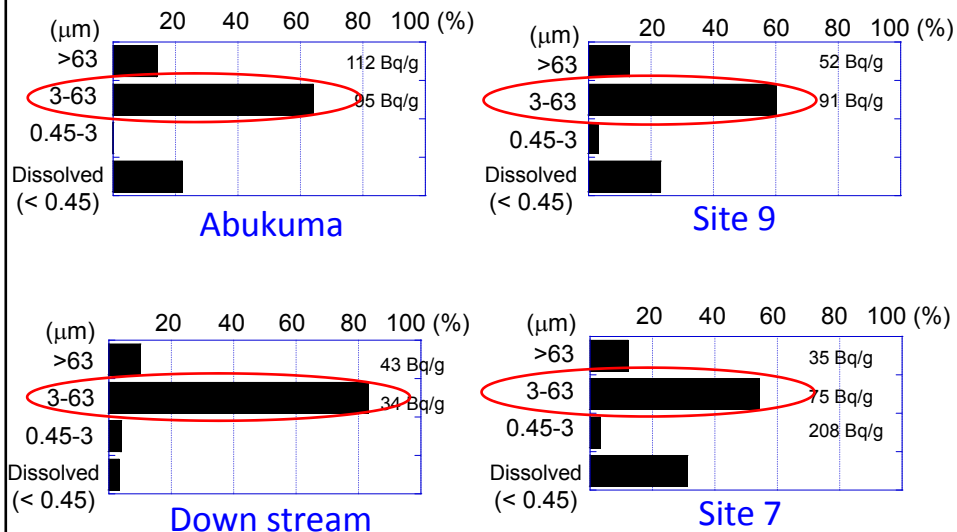
福島の陸域での¹³⁷Csや¹³¹Iの挙動で重要なこと



Radiocesium in river water

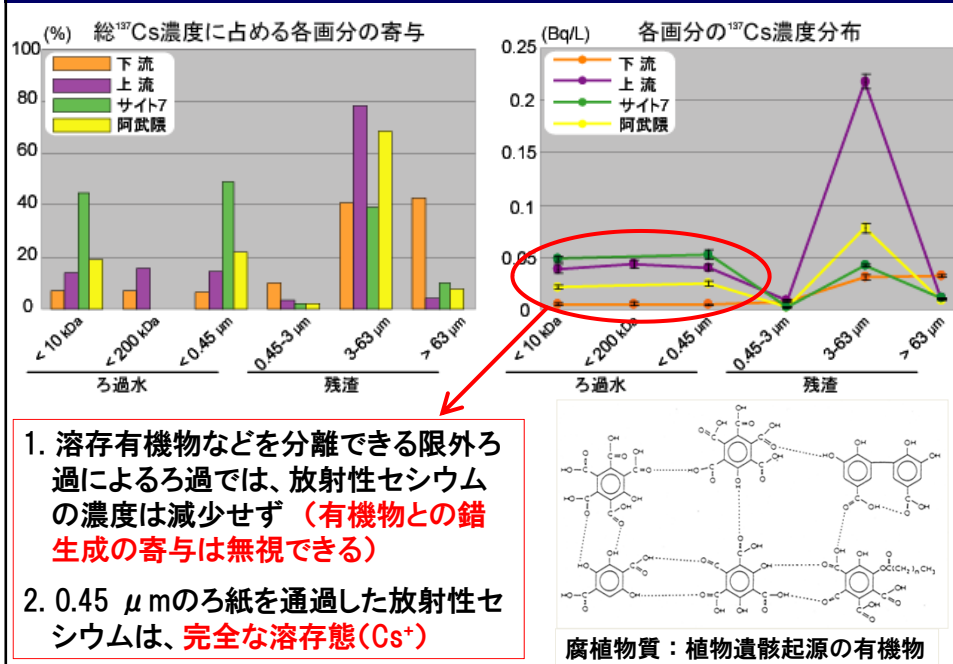


河川中の溶存Csの割合 (Sakaguchi et al., to be submitted.)

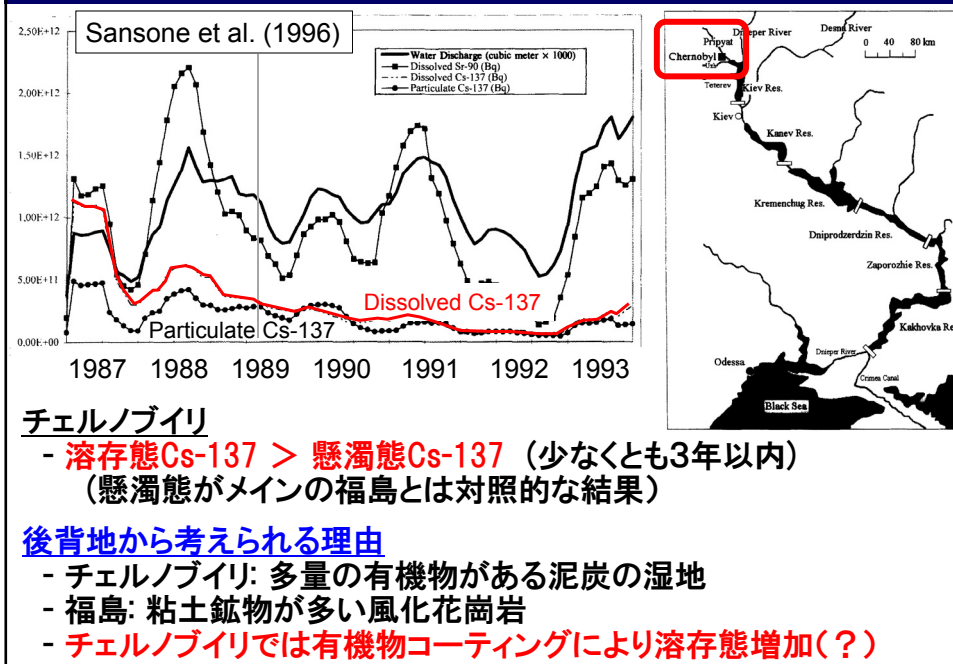


福島では、河川中の60%以上のCsが懸濁態として挙動

限外ろ過による分画



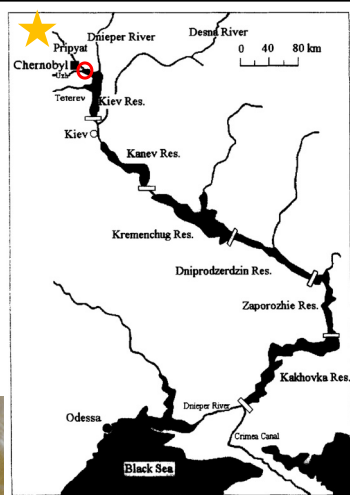
チェルノブイリ後の河川データとの比較



Water and particulate matter samples were collected in Prypiat River in Chernobyl City in this August

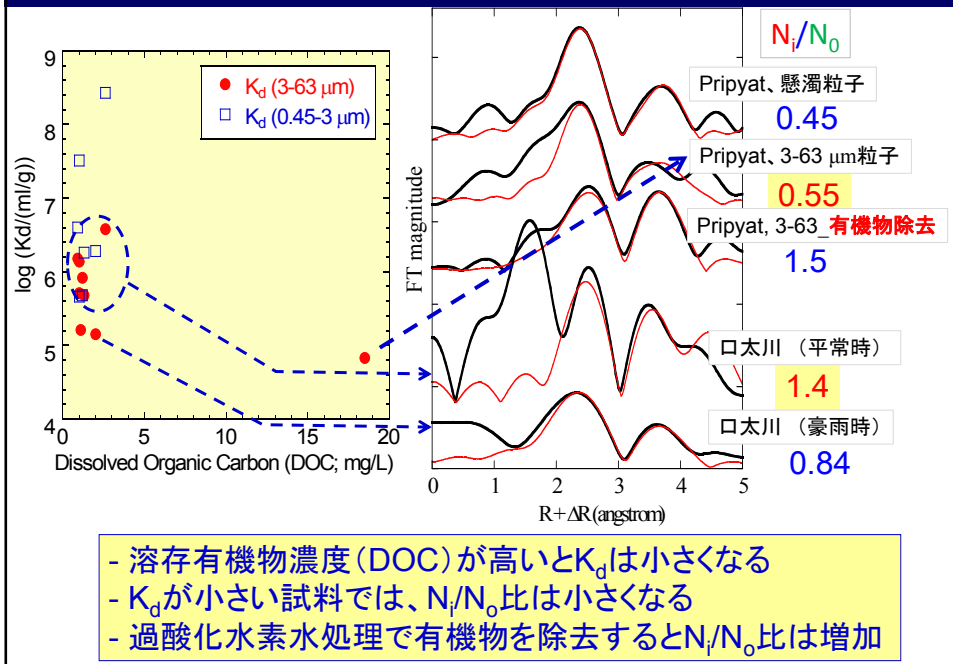


チェルノブイリ市Pripyat川調査 (2013年8月4日)



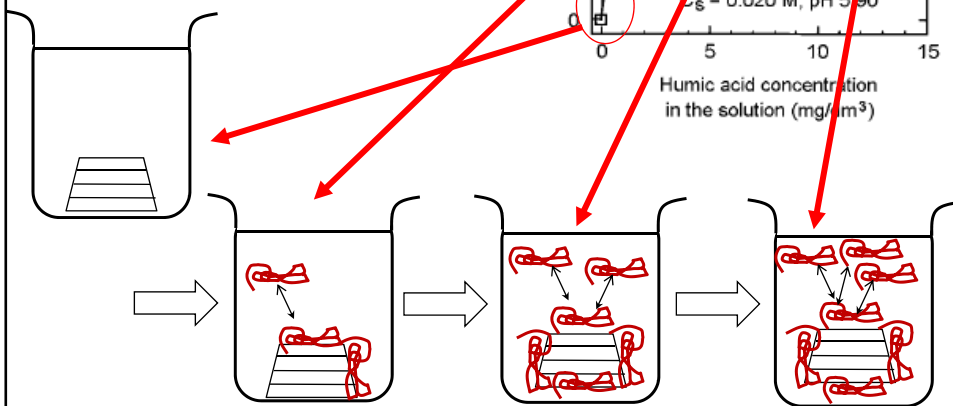
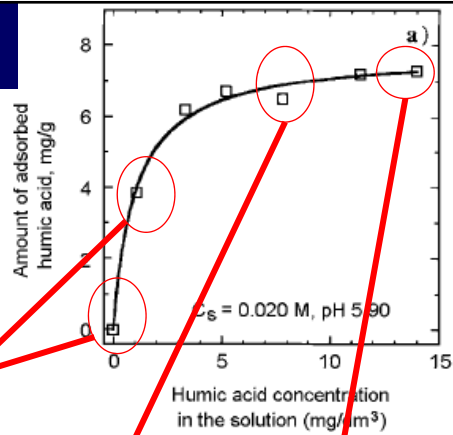
溶存有機物濃度
 - 福島・阿武隈川: 1-2 mg/L
 - Pripyat川: 19 mg/L
 * 予想通りPripyatでは有機物濃度大
 * EXAFSで外圏錯体検出を予

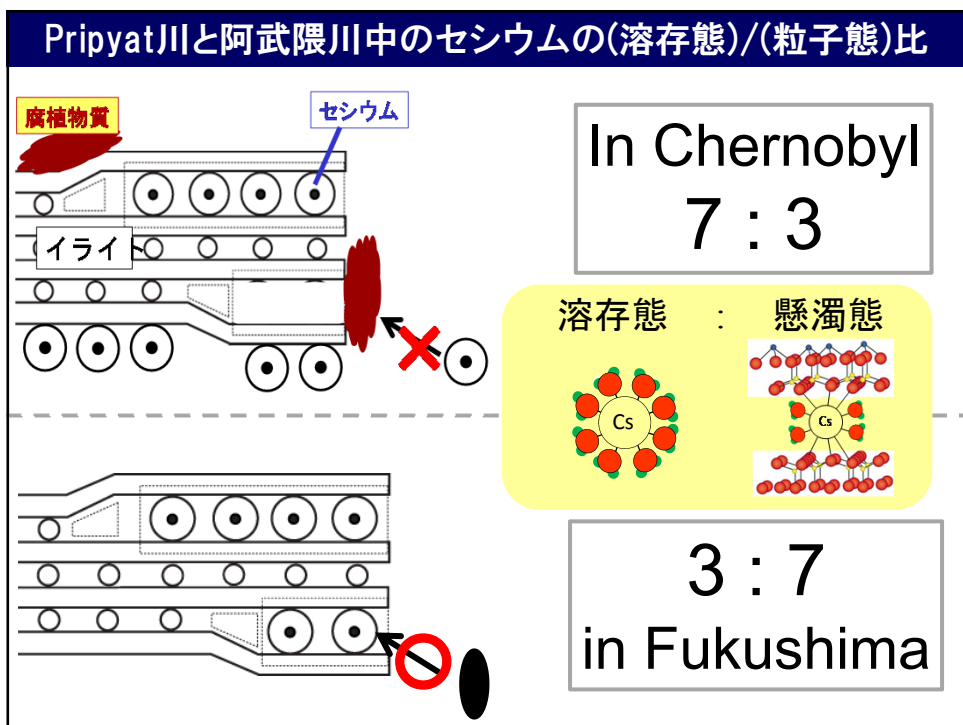
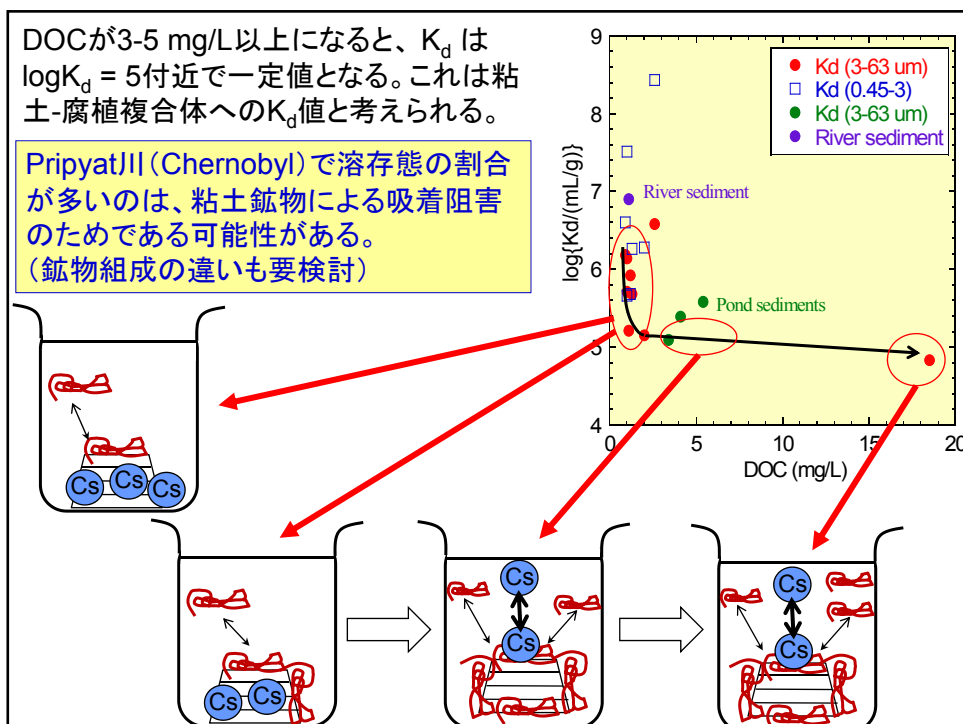
K_d値およびDOCとN_i/N₀比の関係



粘土鉱物(カオリナイト)への腐植物質の吸着

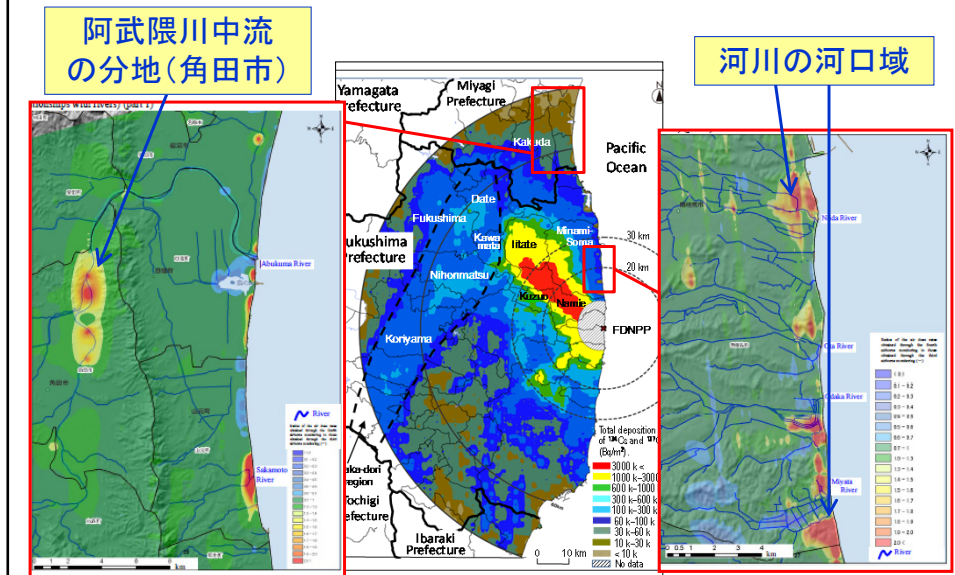
- 腐植物質は、水溶性だが、粘土鉱物などの固相にも吸着し易い。
- 腐植物質濃度が薄い領域で飽和吸着量に達する。



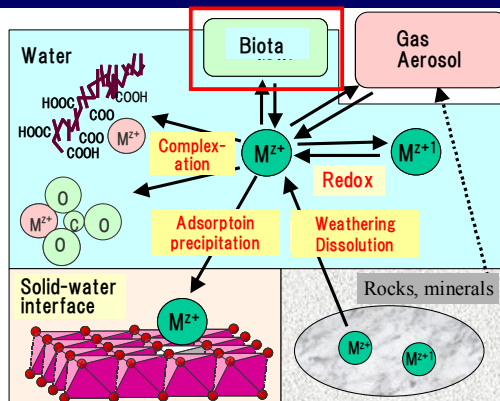
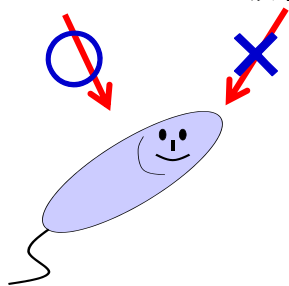
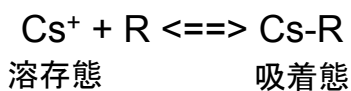


(第4回航空機観測-11月) / (第3回航空機観測-6月)

河川による運搬でCsが再分配される



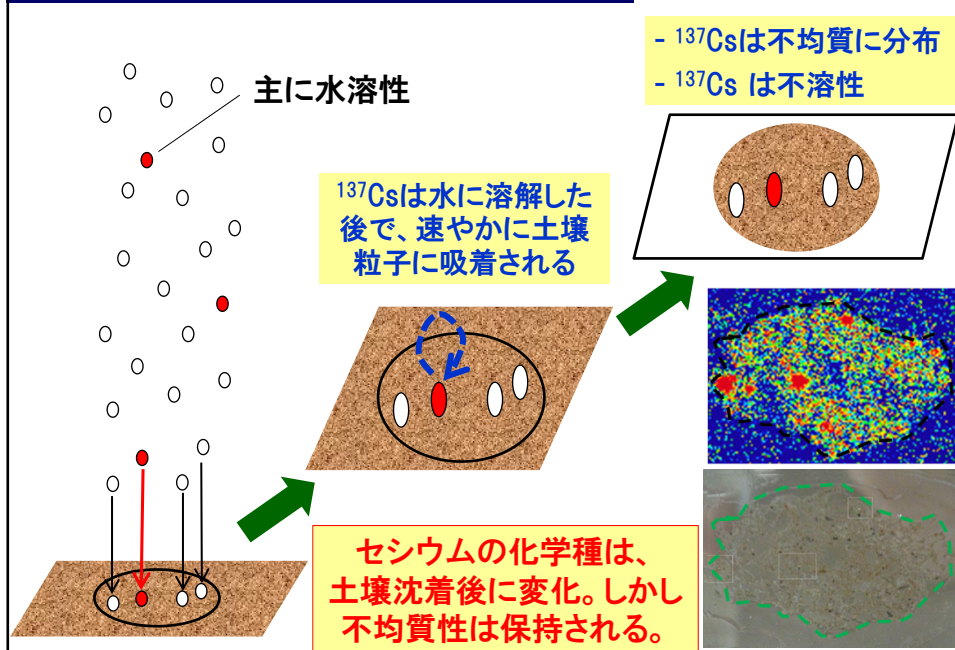
フリーなイオンの重要性: free ion model (FIM)



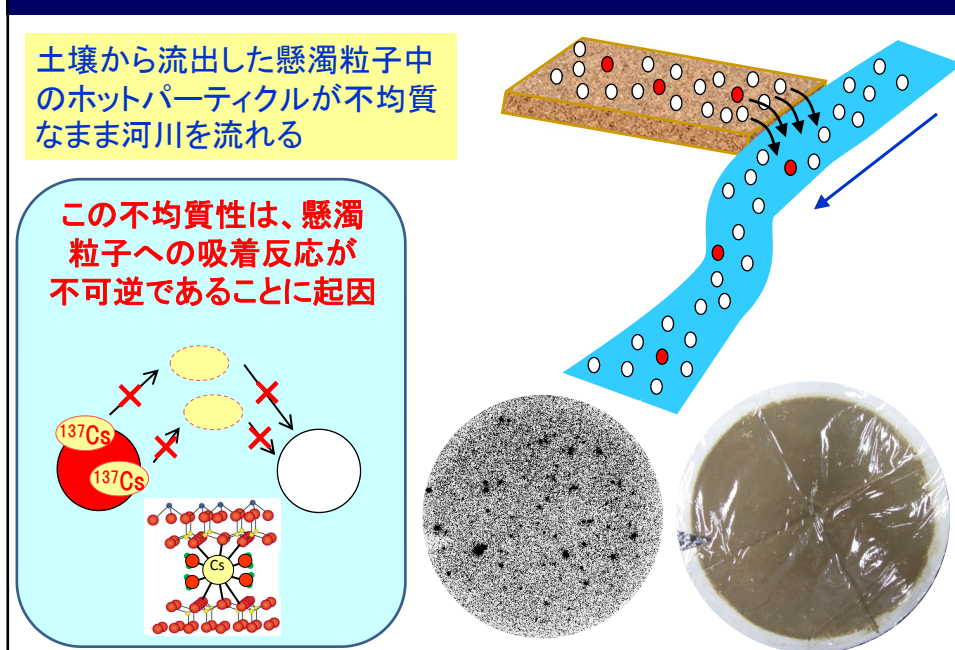
植物プラクトンへのCsの移行も福島とチェルノブイリで異なる

- 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

エアロゾルから土壌へ沈着



土壌浸食・流出と河川中の不均質性

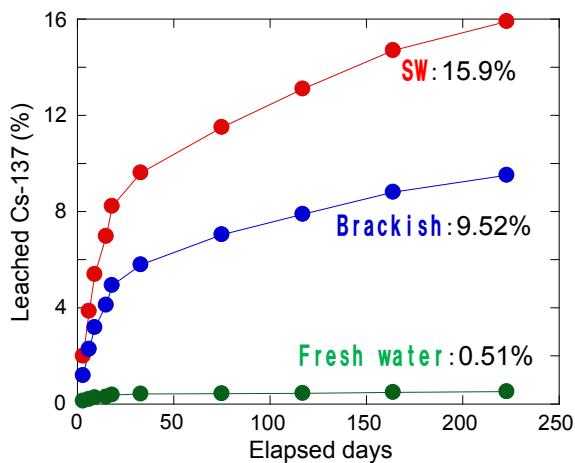


海水との混合による脱着

海水との混合により、20%のセシウムが脱着

Soil samples from Fukushima were in contact with

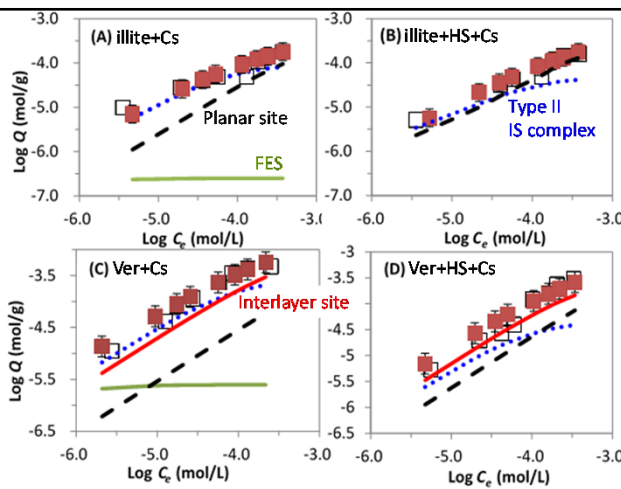
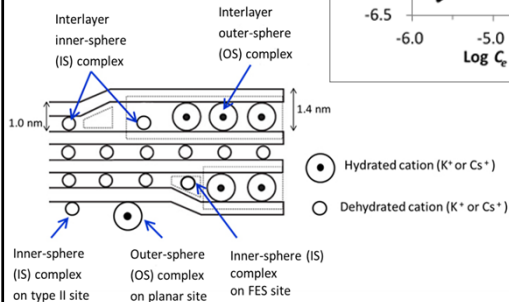
- MQ-water (MQ)
- Synthetic seawater (SW)
- Brackish water (MQ : SW = 1:1)



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

GAMによるCs吸着のモデル化

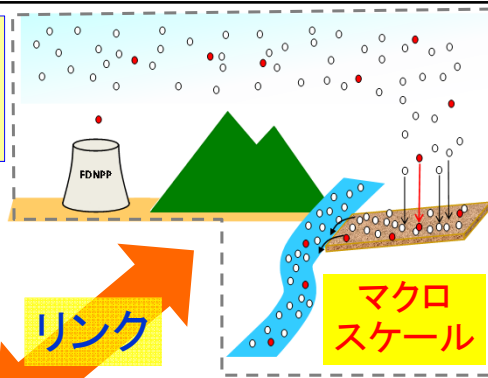
General Adsorption Model (GAM)



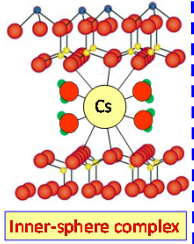
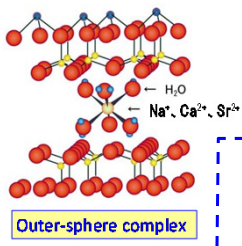
Ref.

- Poinssot et al., GCA, 1999
- Bradbury and Baeyens, J. Contamin. Hydrol., 2000
- Koning and Comans, GCA, 2004

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



マクロ
スケール

[Cs⁺] : 内圏、不可逆、不溶性
易動性小、heterogeneous

[Sr²⁺] : 外圏錯体、可逆、水溶性
易動性大、homogeneous