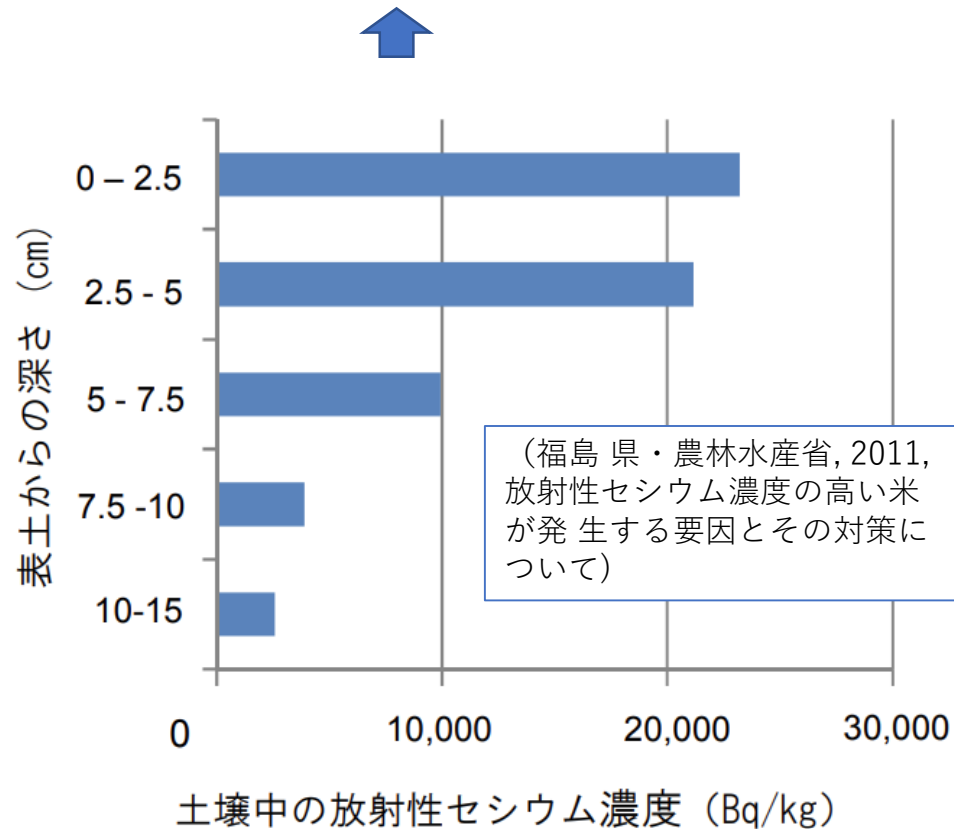


Csはなぜ表土に留まっているのか??



2011年度産玄米から高濃度放射性Csが検出された地域での土壤中のCs濃度と深さとの関係. Csのほとんどは表層に留まっている.

文献

中尾 淳・山口紀子, 2012, 放射性物質の土壤中での動き. 農業技術 土壌施肥, v.4 (特集 東日本大震災の農地汚染に挑む).

中尾 淳, 2012, セシウムの土壌吸着と固定. 学術の動向, 特集1 放射能汚染の土壌科学—森・田・畑から家庭菜園まで, 2-7.

山口紀子, 2014, 土壌への放射性Csの吸着メカニズム. 土壌の物理性, no.126, 11-21.

Mukai, H, Yaita, T. et al., 2014, Speciation of radioactive soil particles in the Fukushima contaminated area by IP autoradiography and microanalyses. Environmental Science Technology, v.48, 13053-13059.

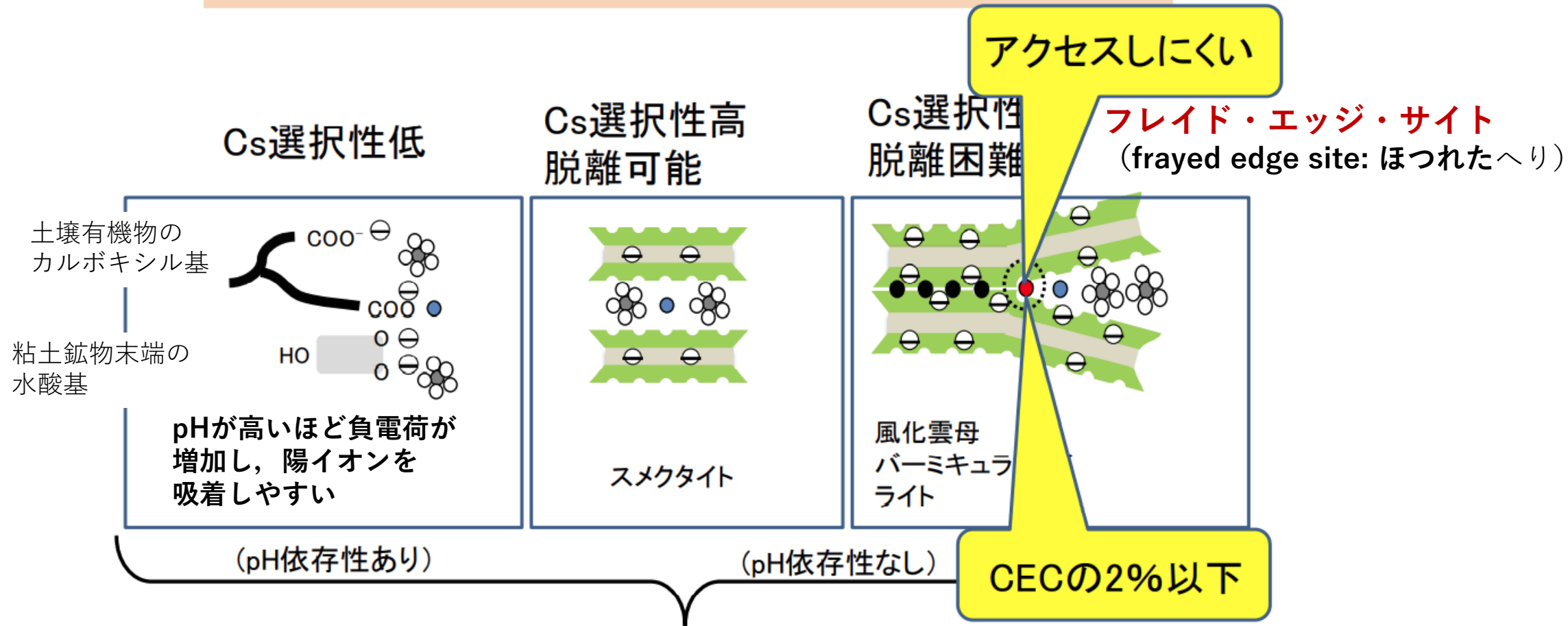
Motokawa, R., Yaita, T. et al., 2014, Collective structural changes in vermiculite clay suspensions induced by cesium ions. Scientific Reports, v.4, 6585-1-6585-6.

Mukai, H., Yaita, T. et al., 2016, Cesium adsorption/desorption behavior of clay minerals considering actual contamination conditions in Fukushima. Scientific Reports, v.6, 21543-1-21543-7.

* 2012年発行 最新農業技術 土壌施肥vol.4には「東日本大震災の農地汚染に挑む」の特集が組まれている. B5版, 288p., 農山漁村文化協会出版, ¥6,285.

話の概要

Cs選択性で土壤中負電荷を分類



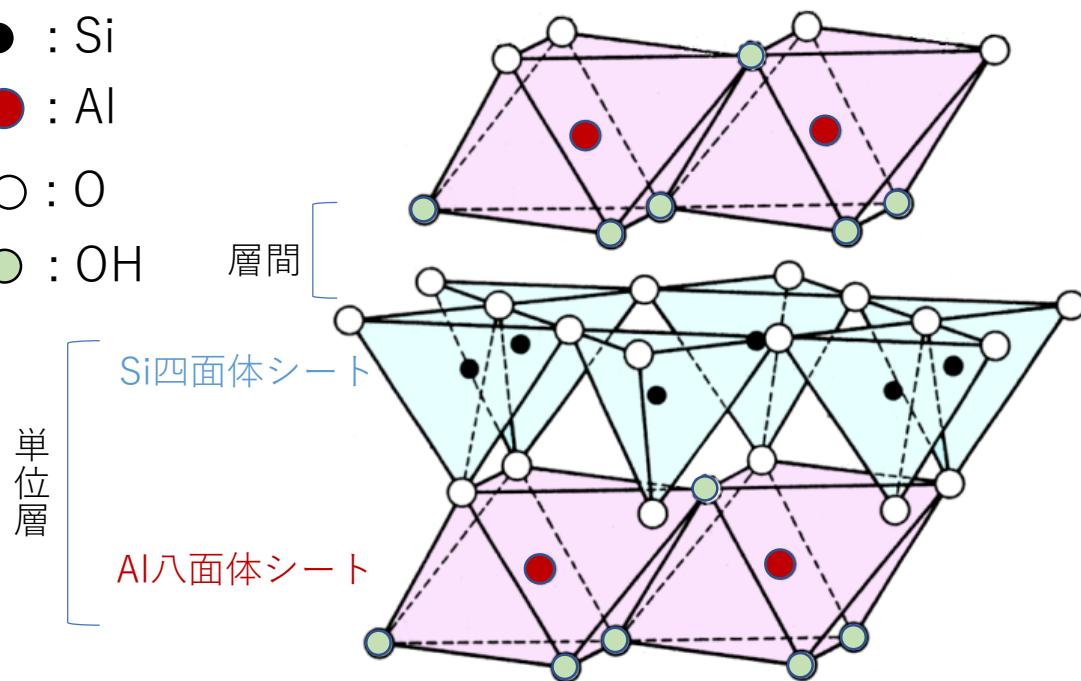
陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity, CEC)

エイジングにより、時間とともにより安定な形態へ推移

(独) 農業環境技術研究所
山口紀子のパワポから借用

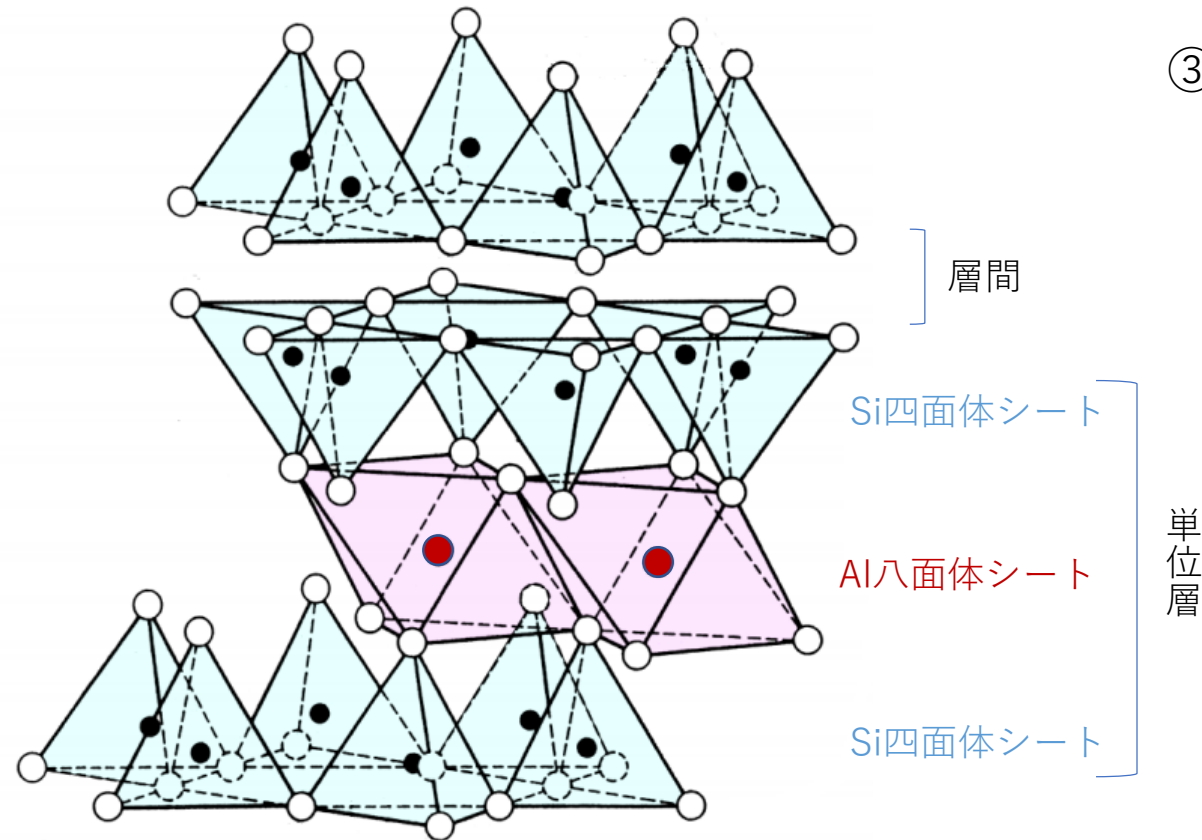
粘土鉱物の基本構造

- : Si
- : Al
- : O
- : OH



1:1型鉱物 (カオリン, ハロイサイト)

- ・ 単位層間の結合力：Si四面体の底面酸素とAl八面体の表面のOH基との**水素結合**
- ・ 層間に何も入らなければ → カオリナイト
- ・ 層間に水分子層が入れば → ハロイサイト



2:1型鉱物 (雲母, スメクタイト, バーミキュライト)

- ・ Si四面体シートのSi⁴⁺の一部がAl³⁺に置き換わる, またはAl八面体シートのAl³⁺の一部がMg²⁺やFe²⁺などに置き換わることで (**同型置換**) 単位層が負の**層電荷**を持つ. そのため, 層間に陽イオンが入り込み, **クーロン力**で結合
- ・ 層間に陽イオンが入れば → 雲母
- ・ 層間に陽イオンと水分子層が入れば → スメクタイト, バーミキュライト

どんな陽イオン吸着されやすいか？（その1）

○ 予備知識ーその1

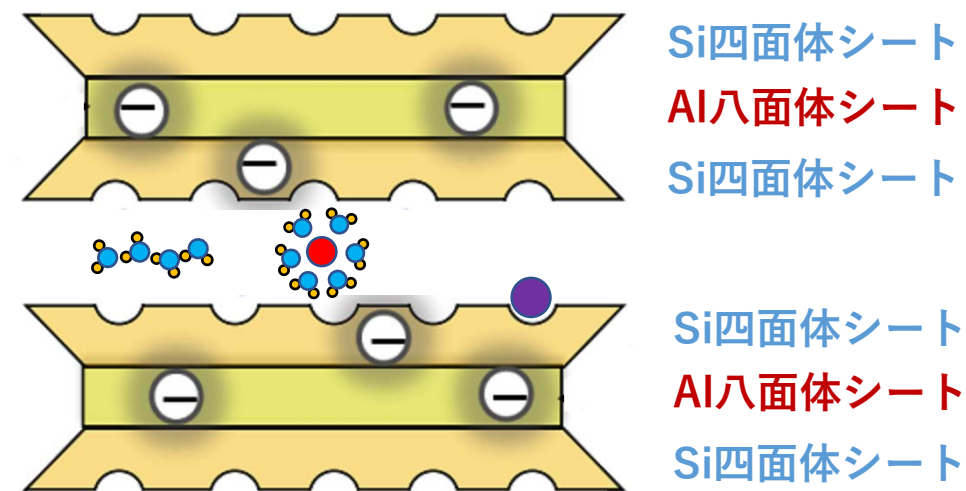
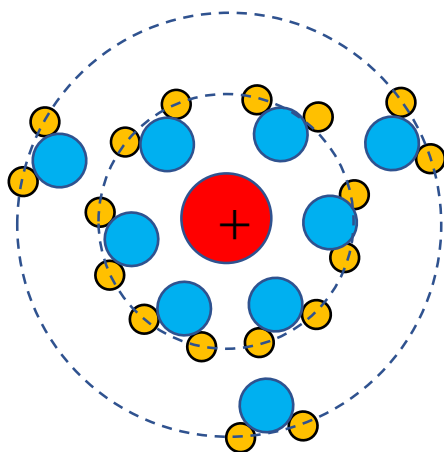
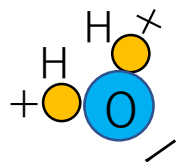
イオンの電荷は元素ごとに異なる

（例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} ・・・）

○ 予備知識ーその2

水分子は**極性分子**で、陽イオンは**水和殻**で取り囲まれている。

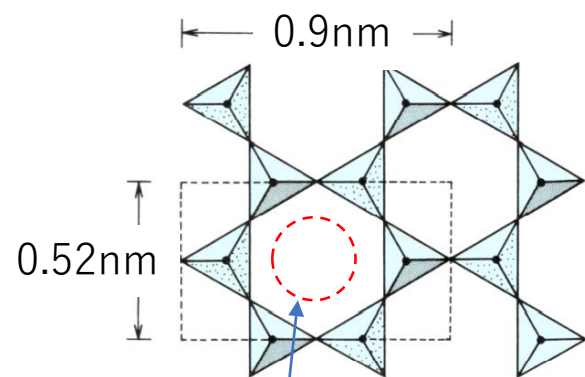
水和力は Cs^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ < Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+}



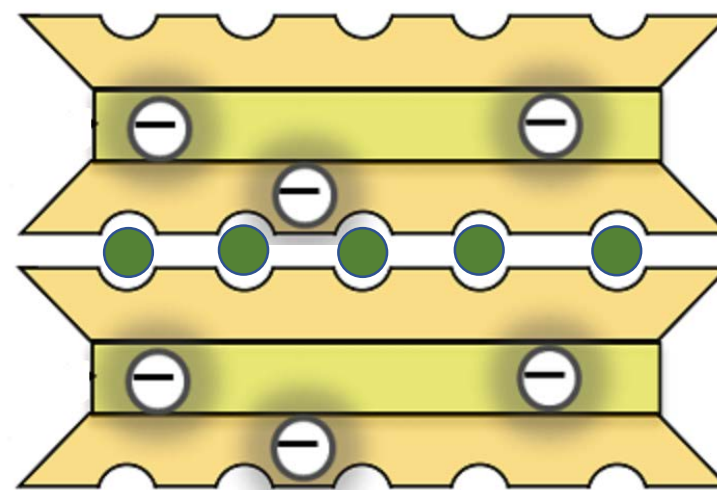
↑ 2:1型粘土鉱物の模式図

1. 電荷が大きいイオンほど吸着されやすい。
2. 原子番号が大きいほどそのイオンの**水和殻**は小さい。そのため、層電荷発現位置と陽イオン電荷中心との距離が近くなり、より強く**吸着**される。すなわち、
 $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$
3. 層電荷発現位置と陽イオン電荷中心との距離は、層電荷発現位置がSi四面体シート内にある場合には近く、Al八面体シート内にある場合にはより遠い。
 例えば、モンモリロナイトの層電荷発現位置はAl八面体シート内にあるので、層間陽イオンの吸着力は弱く、 Sr^{2+} や Cs^+ などが一旦吸着されても、 Ca^{2+} などと交換されやすい。

どんな陽イオン吸着されやすいか？（その2）



Si四面体シートの底面には
直径**0.26nm**の穴が規則的に配列



Si四面体シート

Al八面体シート

Si四面体シート

Si四面体シート

Al八面体シート

Si四面体シート

Cs^+ , K^+ , NH_4^+ は水和力が小さく、水和殻を脱いで層間に入り込み易い。

これらのイオンの大きさは0.26nmに近いので、Si四面体シート底面の穴にぴったりとはまり、両側の層を引き寄せ、容易には抜け出せなくなる

後から供給されるCsが固定される仕組みは？

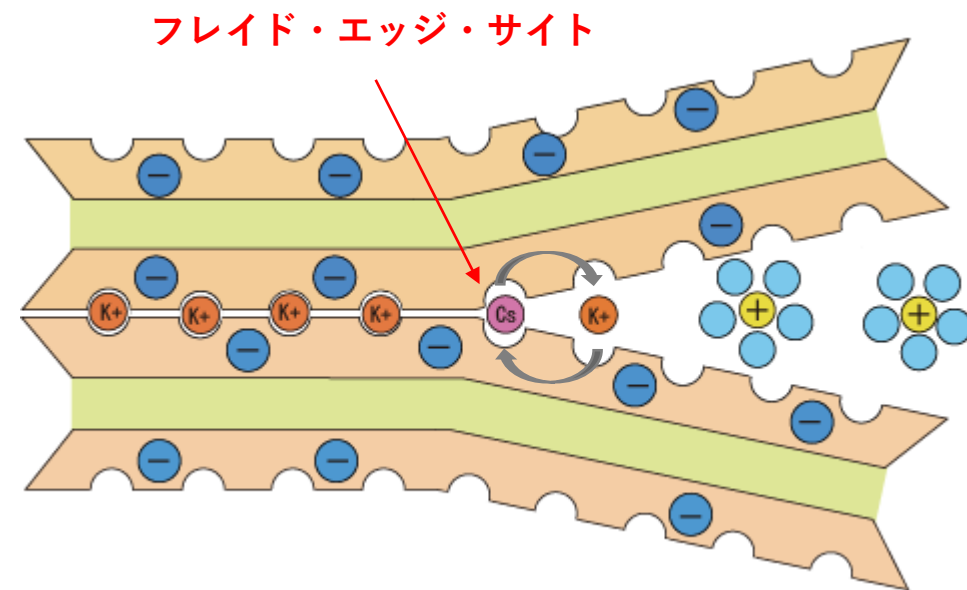
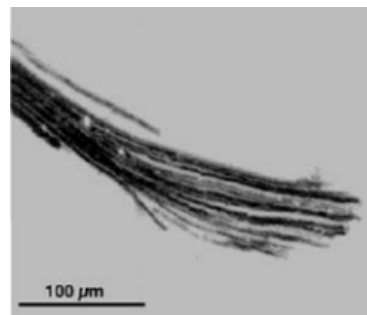
[復習]

- ① 層間に陽イオンを吸着するのは、雲母、スメクタイト、バーミキュライトなどの2:1型の粘土鉱物。
- ② しかし、層電荷が小さく、吸着力が弱いスメクタイトとバーミキュライトは Cs^+ を固定し続けることができない。
- ③ 層電荷が大きい雲母では、一旦Si四面体底面の“0.26nmの穴”にぴったりとはまった Cs^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ などは抜け出せなくなる。

[疑問]

土壌中には K^+ が豊富なので、“0.26nmの穴”はすでに K^+ で占有されているはず。
そこに新参の Cs^+ が到着しても、 K^+ を追い出して取って代わるのは難しいはず。

➡ そこに登場するのが
フレイド・エッジ・サイト
(frayed edge site: ほつれたへり)



- ・雲母が風化すると周縁部がほつれ (frayed), そこに水分子が侵入して膨潤する. その間を Cs^+ がすり抜けて奥へと移動する. ほつれの奥にフレイド・エッジ・サイトができる.
- ・層間の“0.26nmの穴”は K^+ ですでに占められているが、 Cs^+ のフレイド・エッジ・サイトに対する親和性は NH_4^+ の200倍、 K^+ の1,000倍も高いので、 Cs^+ は K^+ と交代し、固定される.
- ・フレイド・エッジ・サイトの数は陽イオン交換容量の10万～100万分の1しか無い. しかし、放射性Csの量もごく微量 (たとえば、5,000Bq/kgの ^{137}Cs は陽イオン交換容量の1兆～10億分の1以下) なので、フレイド・エッジ・サイトの数は十分すぎるほど有る.