

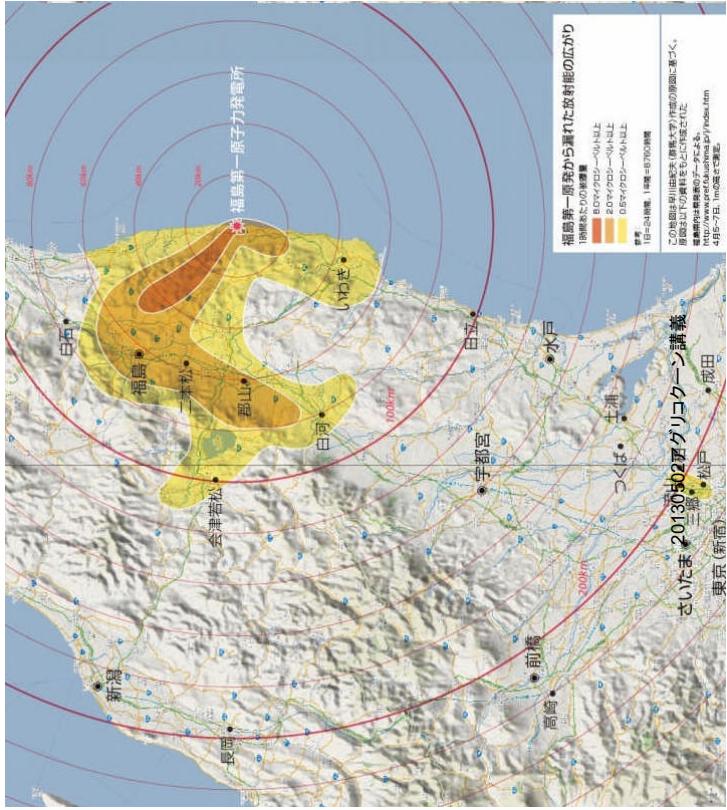
## アグリコケーション講義

## セシウムの土壤への吸着

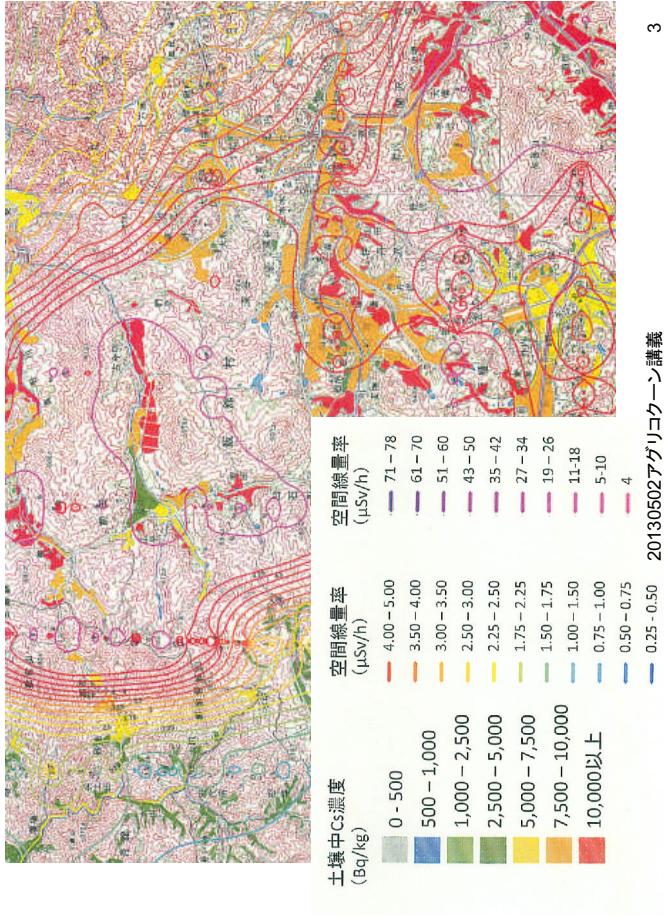
東京大学大学院農学生命科学研究所  
生物・環境工学専攻環境地水学研究室  
<http://soil.en.a.u-tokyo.ac.jp/>

西村 拓  
2013.05.02

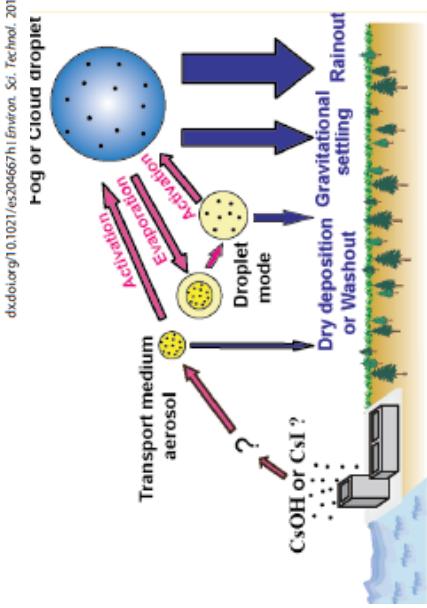
7



3



20130502アグリコーション講義



／ 0.1~2μm(特に0.49~0.7μm)のaerosolに放射性Csが検出される

大気中の浮遊物の粒径組成および化学組成から

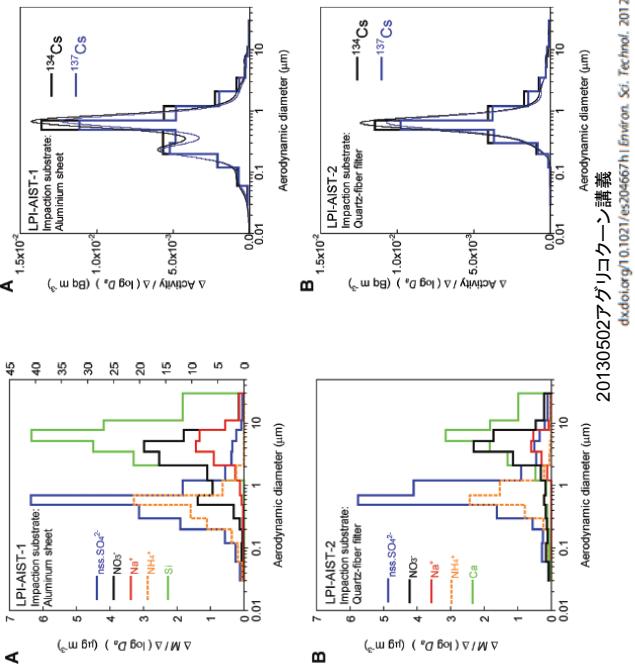
海水起源ではない $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (ammonium bisulfate) aerosolが放射性Csの運搬役となる場合に類似の現象は222Rnでは指摘されている。

射性Csの運搬便を考慮する類似の現象による可能性である。

20120502アガリコケ、説明

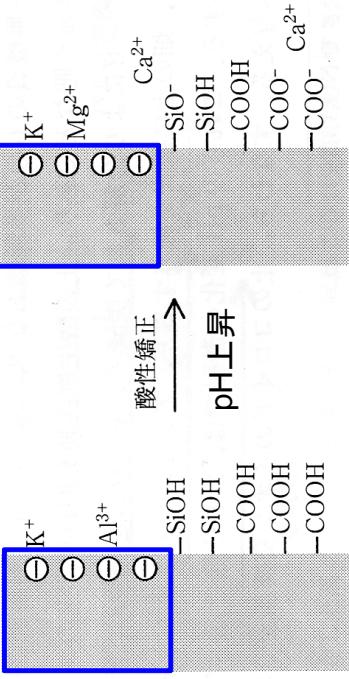
4

### Aerosolの粒径分布(左:化学物質別、右:放射性Cs別)



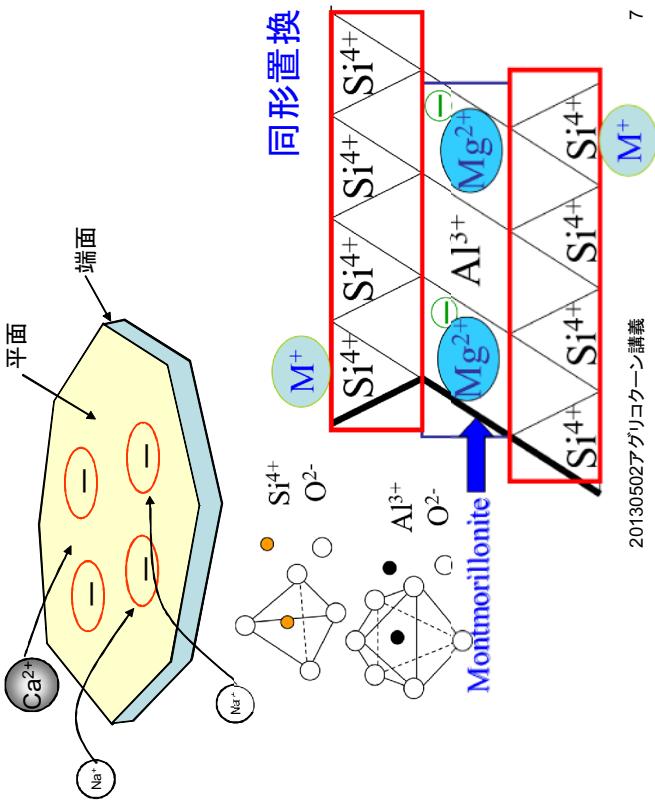
### 永久荷電(同形置換)とpH依存荷電:

pH6 ~ 7  
pH4 ~ 5

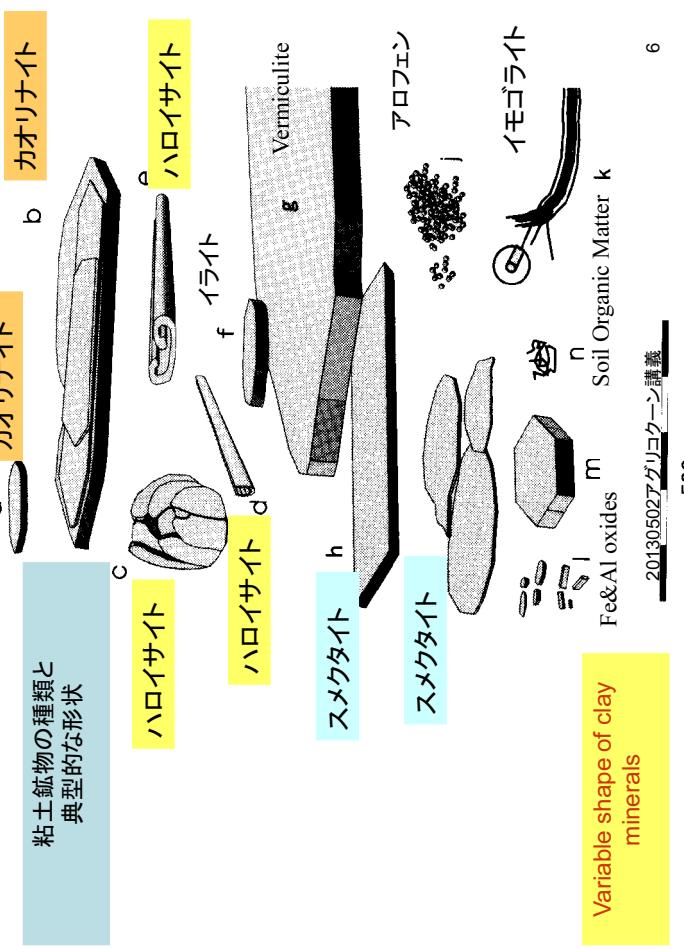


土の固層  
(ケイ酸塩, 腐植など)

図 2.1.6 酸性矯正に伴う土の解離基の状態と交換性イオン組成の変化。  
酸性矯正には  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  などが使われる。



### 粘土鉱物の種類と典型的な形態



一般の物質の吸着等温線(adsorption isotherm)

- ・ 液相の濃度に応じて吸着する
  - ・ 化学物質の吸着の程度の指標

**K**を特に選択係数、分配係数と呼ぶ  
 $C_{\text{ads}}$ : 吸着濃度  
 $C_{\text{liq}}$ : 液相の濃度  
K, a, b,  $\beta$ : 定数  
20130502アリコーン講義

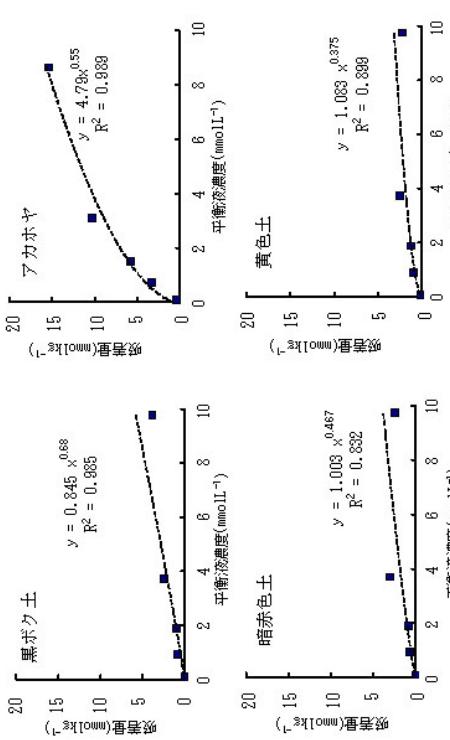


図1 各種土壤における吸着等温線（バッセ吸着試験）  
 (注) 1. 実験方法: 風乾土 2g に固液比 1:10 で、HCl で pH5 に調整した 0 ~ 10 mmolc L<sup>-1</sup> の酢酸カリウム溶液を添加し、1時間振とう後遠心分離し、上澄み液の酢酸イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定する。土壤の酢酸イオン吸着量は、添加溶液と平衡溶液の酢酸イオン量の差として求める。

ブレークスルーカーブ(破瓜曲線)  
現象論的に溶質移動を理解する

1. 移流が主の場合  
 2. 拡散、移流、水力学的分散が効く場合  
 3. さらには吸着現象が効いている場合  
 4. マクロポアなどの不均一が効いてる

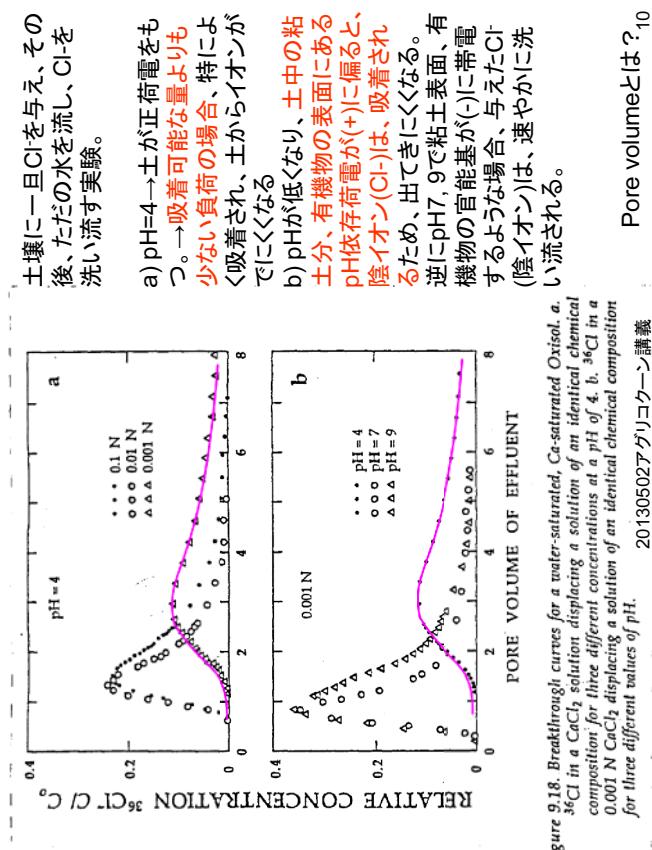
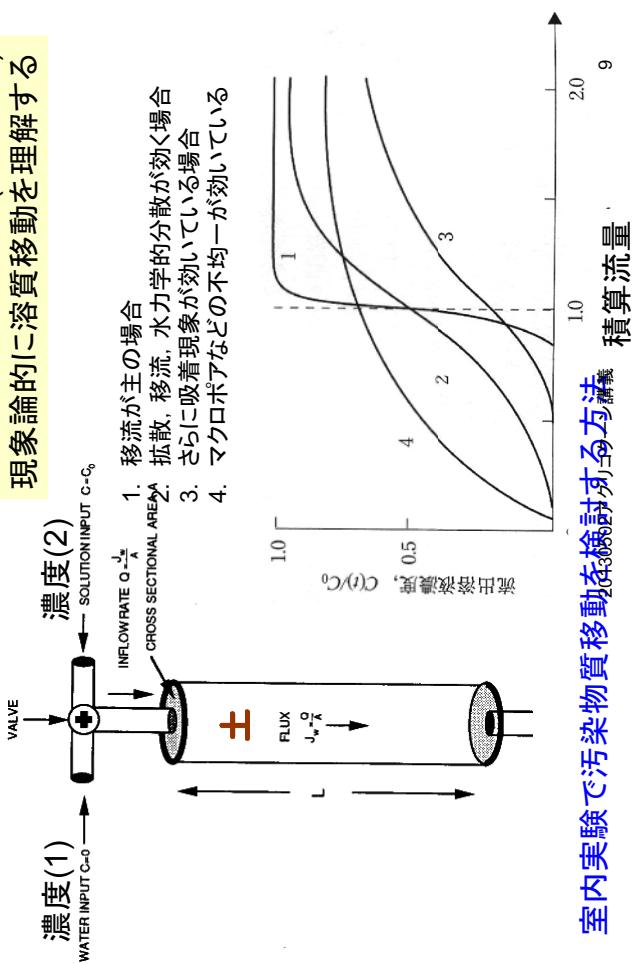


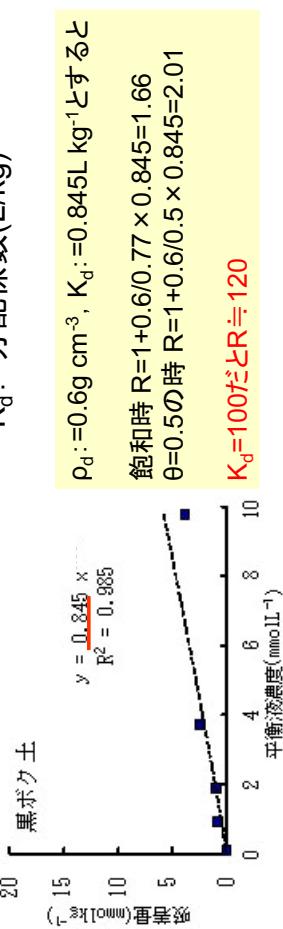
Fig.

硝酸イオウの吸着(十一)油繩農業研究セミナーH19年成果報告会

吸着量(mol/kg)= $K_d$  × 溶液中濃度(mol/L)

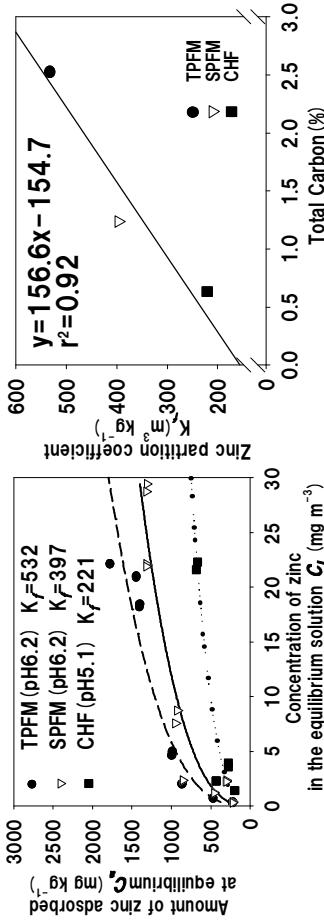
$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_d$$

R: 遅延係数  
 $\rho_d$ : 乾燥密度(g/cm<sup>3</sup>)  
 $\theta$ : 体積含水率  
 $K_d$ : 分配係数(L/kg)



2013/05/02 アグリコケーン講義

15



堆肥の施用と吸着特性の変化  
 有機物含量の増大に伴って吸着特性が変わることがある。  
 かし、その場合も、吸着等温線のモードルに従うことは多い。

土壤中の有機物含量(その他、粘土含量,pH、電解質濃度、競合イオンの有無など)により吸着性は変化する

13

## 単純なピストン流型の移動

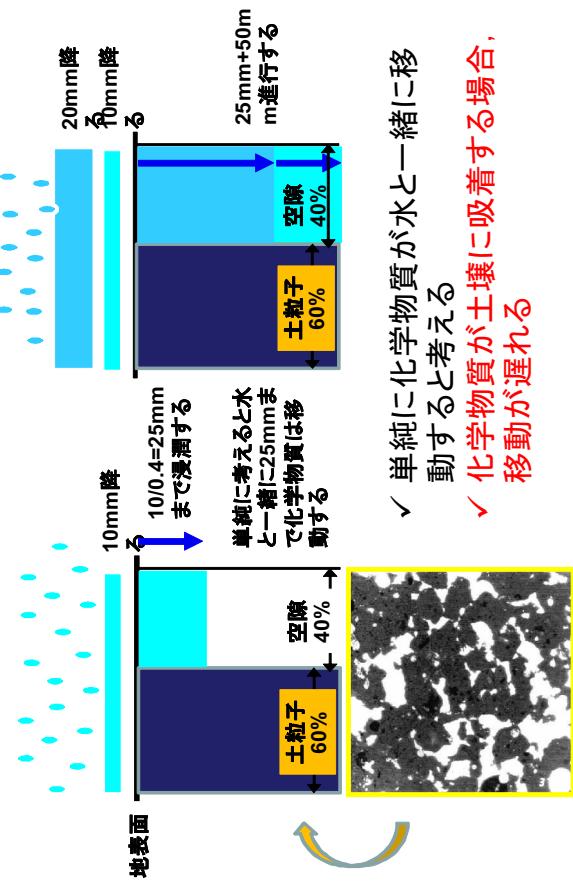
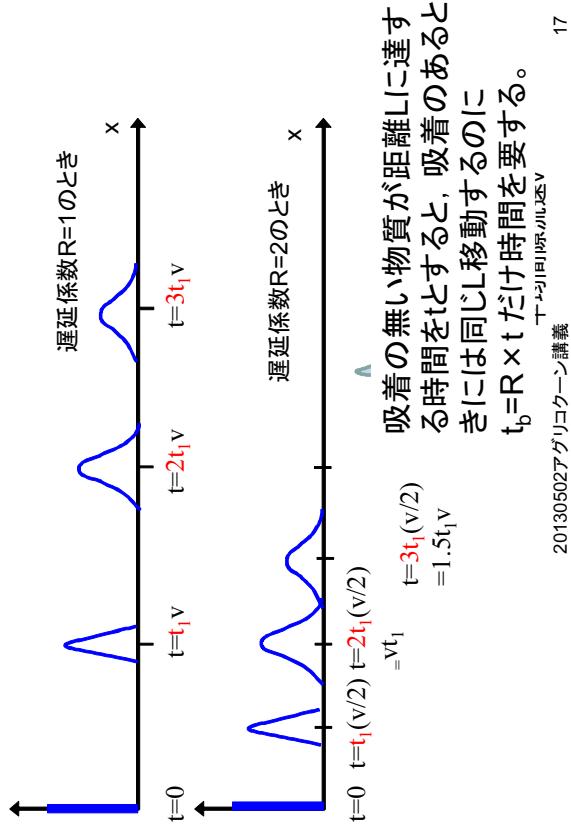
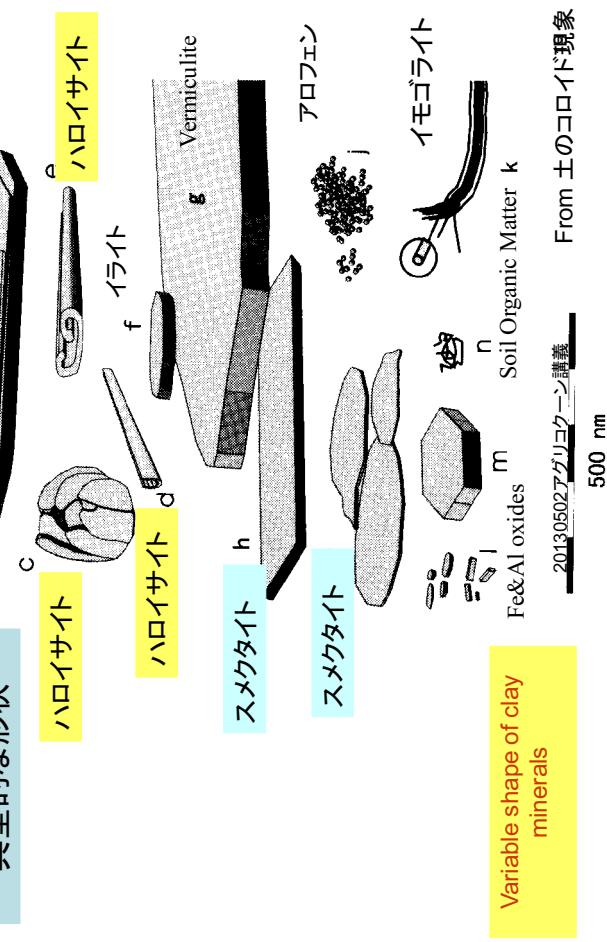


TABLE 3.12. Contribution of Organic Matter and Clay Fractions to Soil Cation Exchange Capacity as Influenced by pH

Buffer pH	Clay fraction (cmol kg⁻¹ clay)	Organic fraction (cmol kg⁻¹ SOM)	% of CEC due to SOM
2.5	38	36	19
3.5	45	73	28
5.0	54	127	37
6.0	56	131	36
7.0	60	163	40
8.0	64	215	45

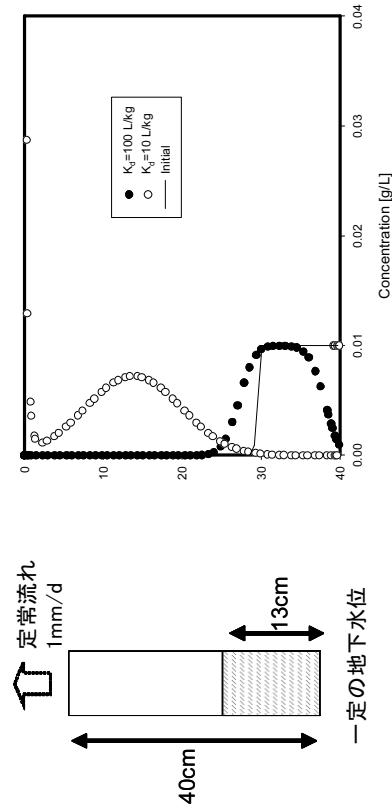
Note. Adapted from data of Helling *et al.* (1964), with permission.

## 土壤中を平均隙間流速vで水が浸透しているときの溶質濃度分布の例



17

## 吸着がどの位効くか



1日1mm (36.5cm/年)の水の流れがを想定  
地下水中の吸着性物質の移動 (10年後)



TABLE 3

Percentage of Cs<sup>+</sup> exchangeable with 1 N BaCl<sub>2</sub> after 1, 4, 9 and 22 days of incubation (soil: solution ratio 1:20)

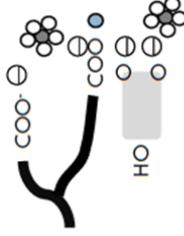
Soil	Equilibration time in days	Dried soil						
		1	4	9	22	1	4	9
L1	3.9	3.4	2.8	4.5	4.6	3.5	3.4	4.1
L2	2.2	1.7	1.9	1.7	2.2	1.9	1.9	2.0
L3	2.1	2.0	1.8	1.8	2.1	2.0	1.9	2.0
L4	1.7	1.6	1.5	1.8	1.7	1.7	1.6	1.6
L5	1.6	1.5	1.5	1.5	1.7	1.5	1.5	1.4
L6	1.7	1.6	1.6	1.4	1.5	1.5	1.5	1.3
L7	1.6	1.4	1.5	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4
S1	4.5	4.3	4.2	4.2	4.4	3.5	2.6	2.6
S2	5.4	4.8	3.9	2.8	3.2	3.2	2.8	2.8
S3	3.4	3.2	3.2	2.6	3.3	3.3	3.2	2.7
S4	2.9	2.5	1.6	1.3	1.8	1.6	1.4	1.2
S5	2.4	2.0	1.7	1.0	1.7	1.1	1.0	0.8

Cs汚染土に対して、通常使われる塩化バリウム(BaCl<sub>2</sub>)では、ほとんどCsが交換・抽出できなむ。Cl<sup>-</sup>が交換するCs<sup>+</sup>を多く含む。

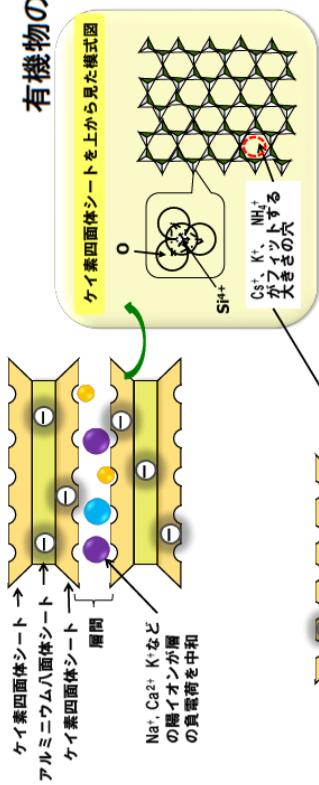
23

21

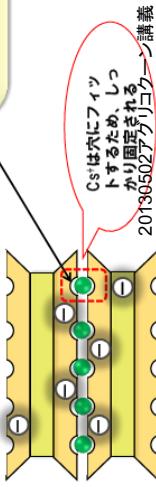
- ✓ 4面体シートの形成する孔にK<sup>+</sup>やNH<sub>4</sub><sup>+</sup>はうまくはまってしまう。これは、バーミキュライト、イライト(雲母)という粘土で顕著
- ✓ Csもバーミキュライト、イライトに対して同じように振舞うことが実験的にわかつている。



### 有機物の負電荷

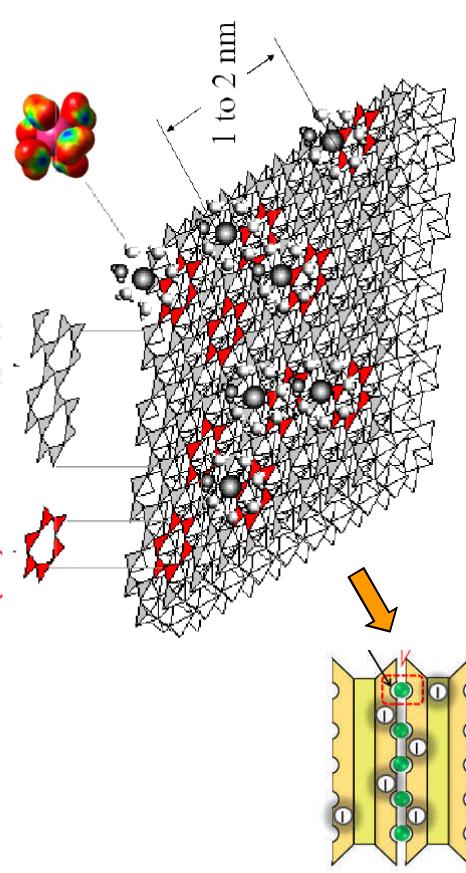


### 土壤肥料学会



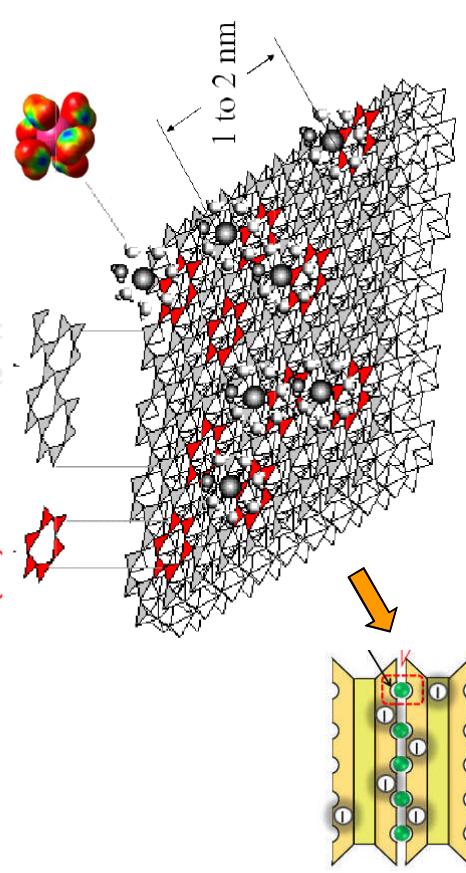
By Cliff Johnston (Purdue)

### Hydrophilic Sites (red)



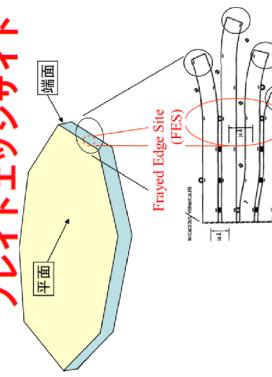
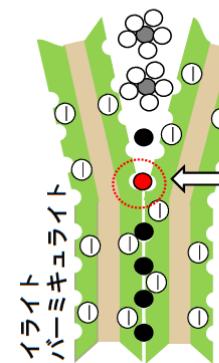
By Cliff Johnston (Purdue)

### Hydrophobic sites (grey)



フレイド・エッジサイトに入り込むには水分子が邪魔！  
Cs<sup>+</sup>のほかに侵入できるのはK<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

親和性: Cs<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup>  
1000倍  
200倍



Frayed Edge Site (FES)

平面

土壤肥料学会 & NIAES

2013/05/27 アグリコーン講義

24

K<sup>+</sup>やNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が填る孔にCs<sup>+</sup>もちようどうまく填ることができる

2013/05/27 アグリコーン講義

22

TABLE 12.  $K_d$  VALUES FOR SELECTED RADIONUCLIDES IN SOILS GROUPED ACCORDING TO THE TEXTURE/ORGANIC MATTER CRITERION (L kg<sup>-1</sup>)

		$FES$	$RJP$	$K$	$FES$
Sr	All soils	255	5.2-10 <sup>9</sup>	5.9	4.0-10 <sup>1</sup>
	Sand	65	2.3-10 <sup>9</sup>	6.4	4.0-10 <sup>1</sup>
All soils	469	1.2-10 <sup>9</sup>	7.0	4.3	3.8-10 <sup>5</sup>
Sand	114	5.3-10 <sup>2</sup>	5.8	9.6	3.5-10 <sup>4</sup>
Loam + clay	227	3.7-10 <sup>2</sup>	3.6	3.9-10 <sup>1</sup>	3.8-10 <sup>5</sup>
Organic	108	2.7-10 <sup>2</sup>	6.8	4.3	9.5-10 <sup>4</sup>
Th	All soils	46	1.9-10 <sup>7</sup>	10	1.8-10 <sup>1</sup>
	Mineral	25	2.6-10 <sup>7</sup>	10	3.5-10 <sup>1</sup>
	Organic	5	7.3-10 <sup>6</sup>	44	1.8-10 <sup>1</sup>
Cd	All soils	250	6.9	5.4	1.0-10 <sup>-3</sup>
	Mineral	196	7.0	5.2	1.0-10 <sup>-3</sup>
	Organic	11	3.2-10 <sup>7</sup>	3.3	8.5
Ni	All soils	61	1.5-10 <sup>2</sup>	9.4	2.0
	Mineral	39	1.1-10 <sup>2</sup>	8.1	2.0
	Organic	13	6.5-10 <sup>2</sup>	6.0	9.6
Co	All soils	118	4.8-10 <sup>6</sup>	16	2.0
	Sand + loam	89	6.4-10 <sup>7</sup>	16	2.0
	Clay	10	3.8-10 <sup>7</sup>	5.7	5.4-10 <sup>2</sup>
	Organic	17	8.7-10 <sup>7</sup>	9.5	4.0
Zn	All soils	64	2.8-10 <sup>2</sup>	7.0	3.0
	Sand + loam	40	1.4-10 <sup>2</sup>	7.8	3.0
	Clay + organic	20	9.8-10 <sup>2</sup>	2.1	2.5-10 <sup>2</sup>
	All soils	92	9.5-10 <sup>2</sup>	11	9.0-10 <sup>1</sup>
	Loam + clay	56	1.1-10 <sup>2</sup>	23	9.0-10 <sup>1</sup>
	Organic	12	5.6-10 <sup>2</sup>	3.6	2.1-10 <sup>2</sup>
				7.6	1.5-10 <sup>2</sup>
				9.7	7.6-10 <sup>1</sup>

まず、順当なデータ  
IAEAのreviewでは、Cs  
の土に対する吸着の選  
択性(分配係数)は、  
270～1200L/kg  
最大は380000！  
Cdで600程度、Iでは<10

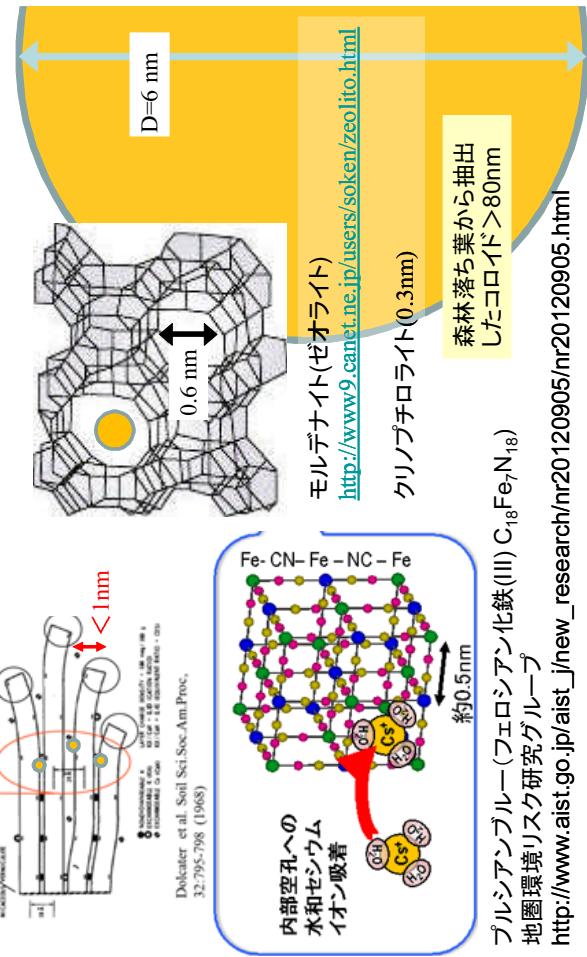
石川他 2007 Radio Isotopes 56:519.

Fig. 2 Correlation between clay content and  $K_d$

( $R_c = 0.55, p < 0.005$ ).  
20130502アリコクーン講義

25

## イオン態と吸着態は大違い



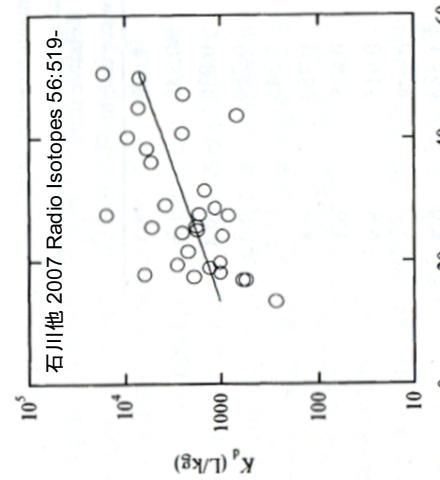
土壤に対する、Csの選択性  
数( $K_d$ )は非常に大きい、  
1000を超えることがある。

$$\rho_d = 1.0 \text{ g cm}^{-3}, K_d = 1000 \text{ L kg}^{-1}$$

$$R = 1 + 1.0 / 0.6 \times 1000 = 1667$$

$$\theta = 0.5 \text{ の時}$$

$$R = 1 + 1.0 / 0.5 \times 1000 = 2001$$

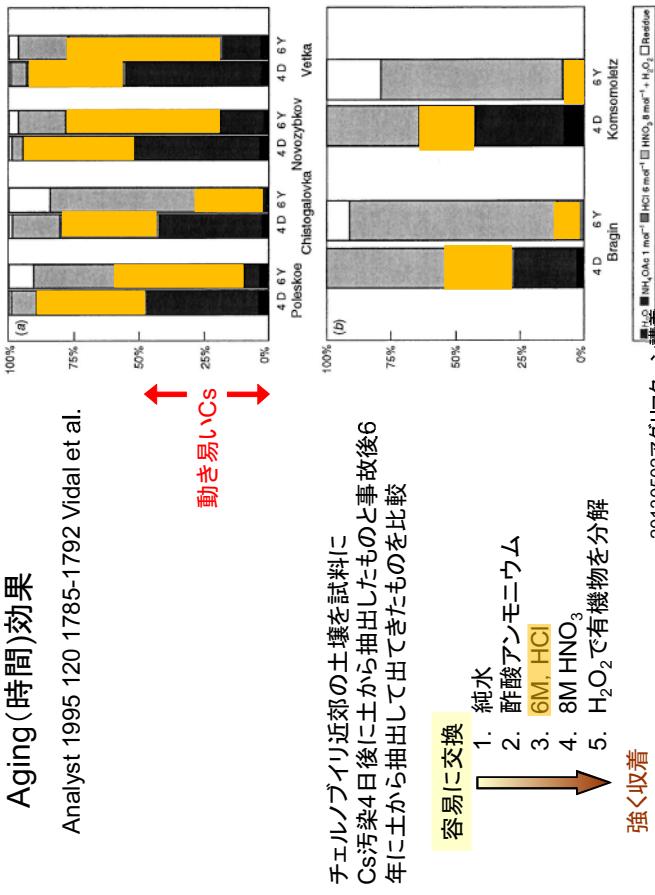


水溶性の(イオンになつていい  
る)Csを仮定するとほどんど  
動かないと考えられる

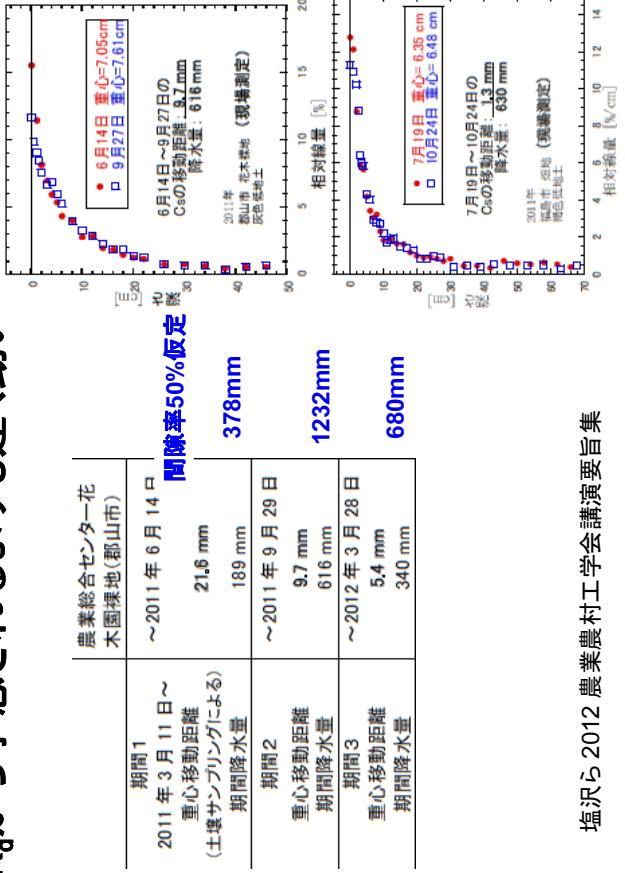
20130502アリコクーン講義

## Aging (時間)効果

Analyst 1995 120 1785-1792 Vidal et al.



## K<sub>d</sub>から予想されるよりも速く動い→

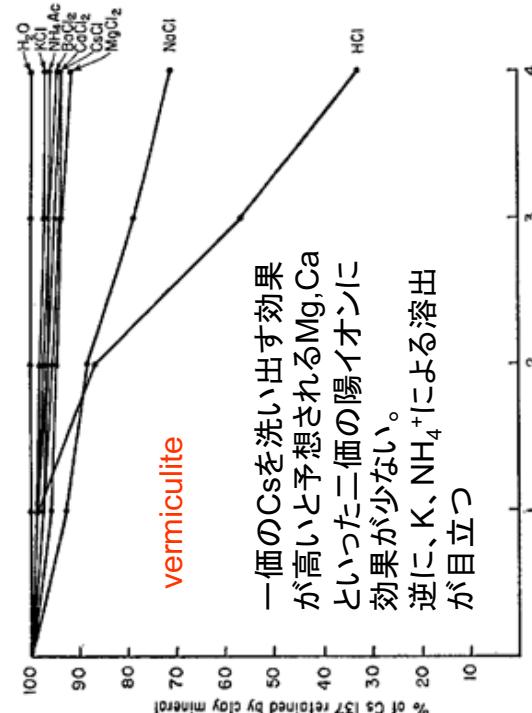


On the soil chemistry of Cs 137Schoultz Overstreet and Barshad 1960Soil Sci.

1993Shember-Eriksson Sci  
Total Env 138.tif

Soil	Equilibration time in days	Undried soil				Dried soil			
		1	4	9	22	1	4	9	22
L1	56.0	53.2	41.5	41.0	44.2	40.6	39.5	40.0	
L2	42.0	43.0	39.5	36.2	44.7	36.1	37.2	21.0	
L3	49.7	40.3	35.1	29.0	34.0	36.0	30.0	21.0	
L4	49.6	46.0	23.7	21.0	30.6	33.6	24.2	19.3	
L5	33.1	31.8	31.3	31.0	38.0	33.8	31.5	28.3	
L6	41.3	23.0	18.5	15.5	30.0	30.1	28.1	17.0	
L7	36.2	33.6	31.3	31.0	31.0	30.0	34.6	25.5	
S1	42.5	41.8	41.0	40.3	31.6	30.1	30.0	22.0	
S2	42.0	40.2	40.4	40.4	37.2	37.3	37.0	36.2	
S3	38.4	27.7	24.1	24.0	27.2	27.5	26.3	24.0	
S4	51.2	45.2	34.8	33.0	37.2	32.2	29.8	23.7	
S5	38.4	38.0	25.1	18.7	30.2	29.1	22.8	17.0	

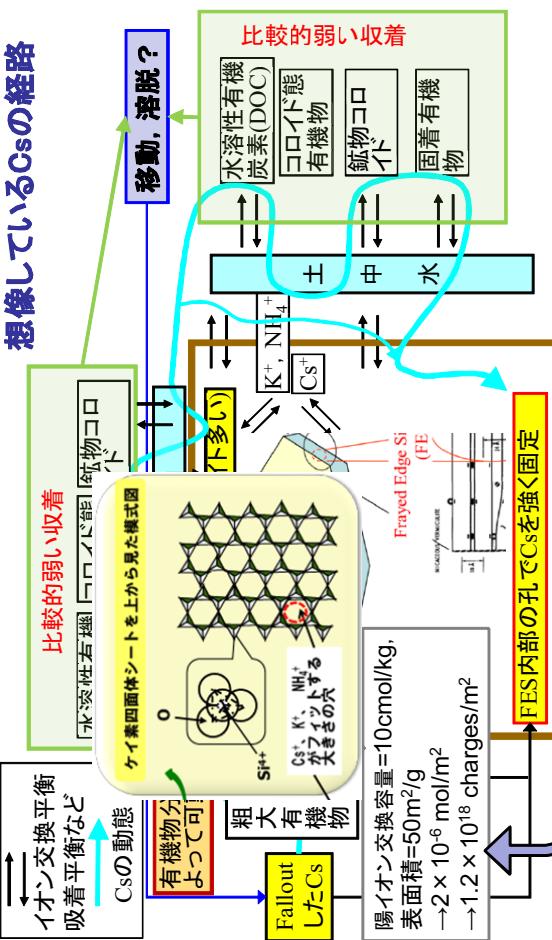
塩化ナトリウム(BaCl<sub>2</sub>)では、Csが土から抽出できなかつた。ところが  
塩化アンモニウムではある程度溶出する。しかし、時間がたつと…



一価のCsを洗い出す効果  
が大きいと予想されるMg,Ca  
といった二価の陽イオンに  
効果が少ない。  
逆に、K, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>による溶出  
が目立つ

## 想像しているCsの経路

On the soil chemistry of Cs 137 Schoultz Overstreet and Barshad 1960 Soil Sci.



$$FES = -D(CS_RIP) K \quad FES$$

CEC 10cmol/kg  $\times 0.0001 = 10^{-6}$  mol/kg-soil  
 $10^5$  Bq/kg  $\approx 2.27 \times 10^{-10}$  mol/kg-soil

3  $\times 10^9$  Cs/m<sup>2</sup>

一旦汚染したCsを色々な溶液で洗浄して、Csが出てくるかどうかと  
言う実験。イライト粘土では、ほとんど出てこない。特にMg,Caを含  
んだ洗浄液では効果が無い。  
2013/05/02アグリコーン講義

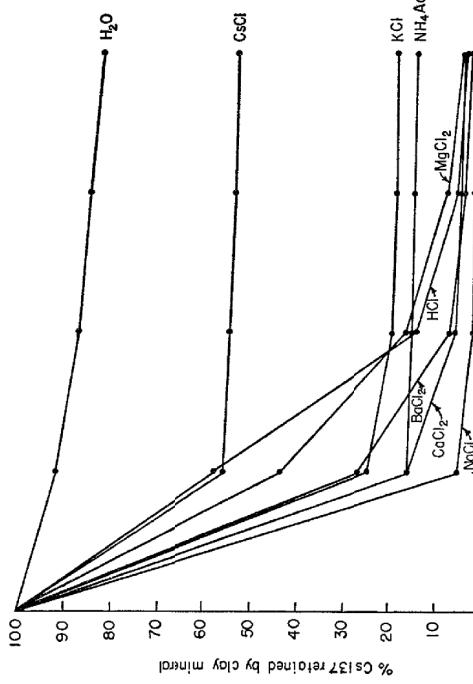
陽イオン交換容量(CEC)	FES	-D(CS_RIP)	K	FES
	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>		Csが%より100倍選択性 が高いとみなして算出
カオリナイト*	1/10000	5	0.0006	6
スメタイト*	1/10000	91	0.01	100
イライト*	1/20	25	1.2	11800
ハーミキュラライト(VI)*	1/40	89	2.6	25900
Vを含まない黒ボク土**	19	0.059	587	
Vを含む黒ボク土**	23	0.12	1186	

土壤肥料学会 & NIAES

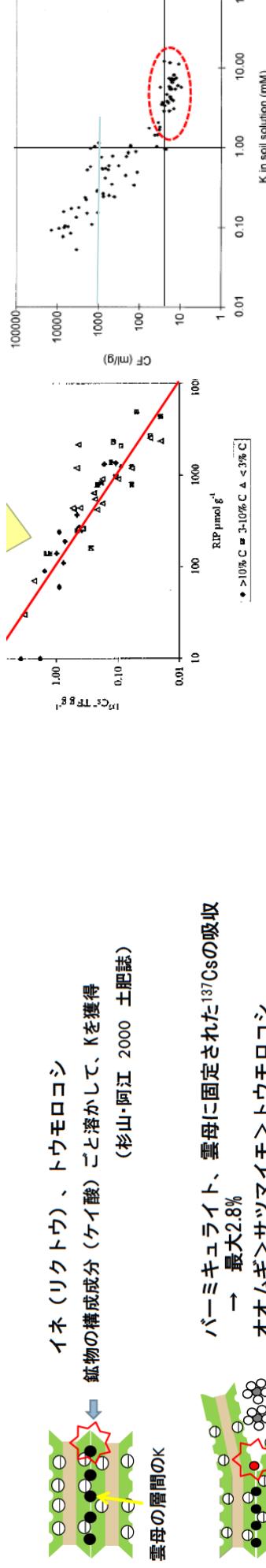
▷ CECとRIPに関連なし

▷ バーミキュライトを多く含む土壤でRIPが高い傾向  
(Delvaux et al., 2000)

Number of extractions



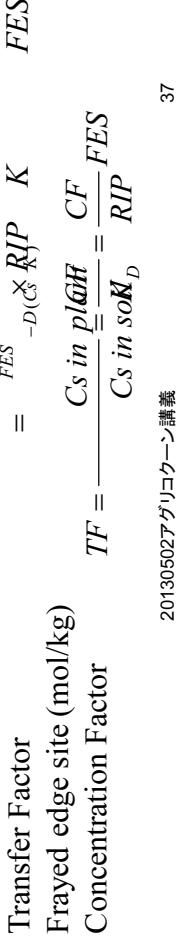
一旦汚染したCsを色々な溶液で洗浄して、Csが出てくるかどうか  
と言う実験。カオリナイト粘土では、イライトとは逆に、すぐに流出し  
てくる  
2013/05/02アグリコーン講義



20130502アグリコクーン講義  
39

(Delvaux et al., 2000 Environ. Sci. Technol.)

20130502アグリコクーン講義  
39



20130502アグリコクーン講義  
39

	CEC mmolc/k g	FES mmolck g	RIP* mmolc/k g	TF L/kg	TF L/kg
カオリナイト	50	0.006	6	0.030	1.000
スメクタイト	910	0.1	100	0.030	1.000
イライト	250	12	12000	0.030	1.000
バーミキュライト	890	26	26000	0.030	1.000
クロボク	190	0.6	600	0.030	1.000

\*CsがKよりも1000倍選択性が高いと仮定した結果

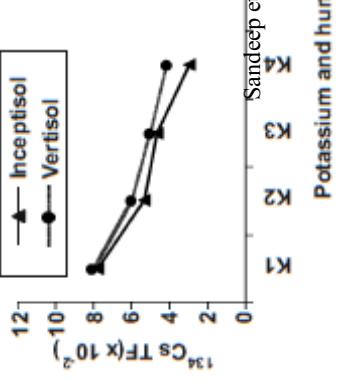


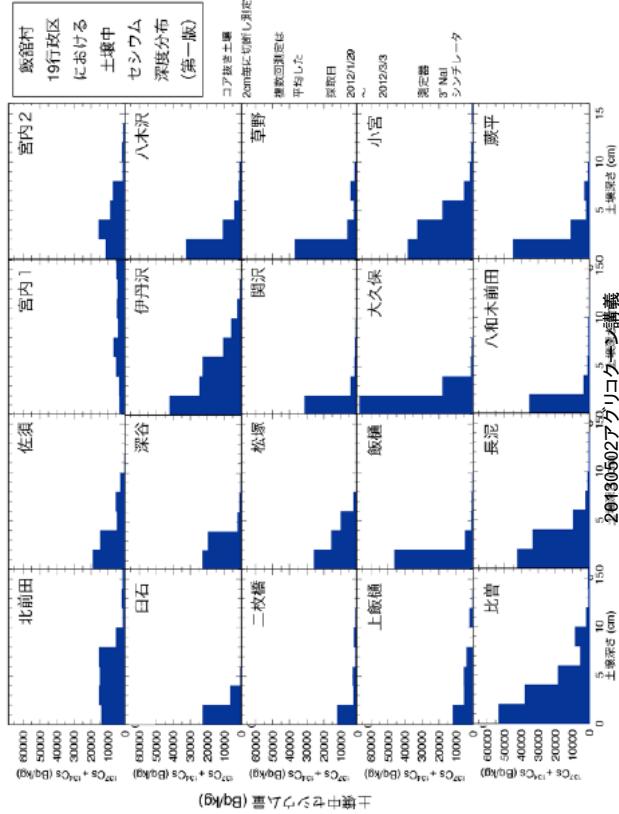
Fig. 5 Effect of increasing levels of potassium and humic acid treatments on <sup>134</sup>Cs transfer factor from Inceptisol and Vertisol in 17 days old wheat (TF × 10<sup>-2</sup>) grown in Neubauer unit

K(カリウム)を多用すると、土中のセシウムを植物(小麦)が吸わなくなる。類似の結果は、水耕栽培でKやNH<sub>4</sub><sup>+</sup>について得られている。

腐植酸の添加も見かけ上似た効果をします。

...CsはKやNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と似た動きをする

## 溝口およびふくしま再生の会、KEK



1

Csは土壤の搅乱がなければ、多くの場合、表層に限定して存在する。

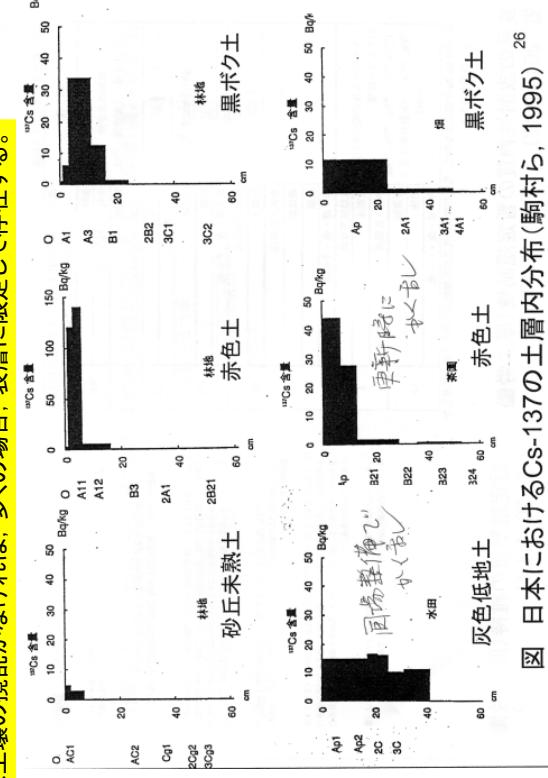


図 日本におけるCs-137の土層内分布(駒村ら, 1995)

農地で耕起、耕うんがあると、その範囲で均等化される。(灰色低地土、赤色土、クロボク土)  
クロボク土は、耕起範囲を超えて移動したので異なる傾向が見られる。

42



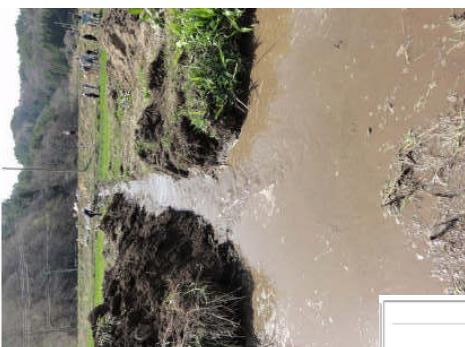
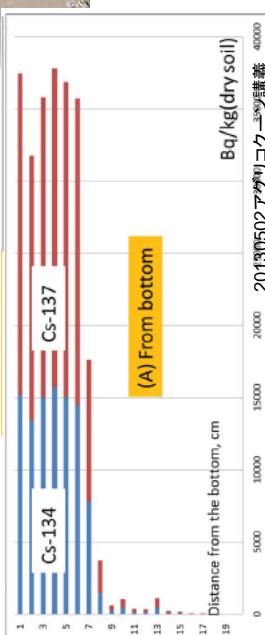
43



2013.05.02アグリコクーン講義

<b>実証事業のお知らせ</b>	
森林における放射性染素測定調査を行っており ます。工業用商等によりご迷惑をおかけします。 が、事業者間の連携を図るためにお願いします。	
事業期間	平成24年8月31日～平成25年3月15日
委託者	林野庁
受託者	森林における放射性染素測定調査実験委託事業体 一般社団法人 日本森林技術協会 産業技術委員会 運営代行人 一般社団法人 日本森林技術協会 03-3261-5281
現場代理人	一般社団法人 日本森林技術協会 03-0-4597-7128
連絡先	一般社団法人 日本森林技術協会 03-3261-5281

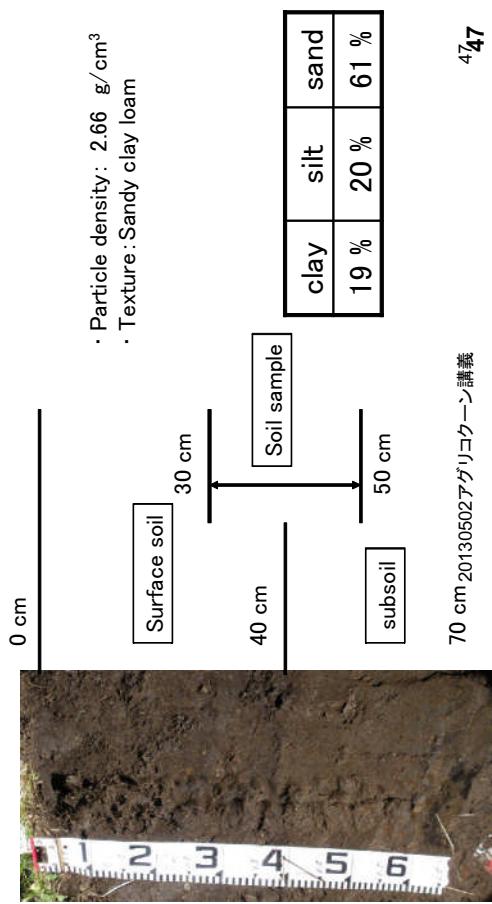
## 溝口およびふくしま再生の会



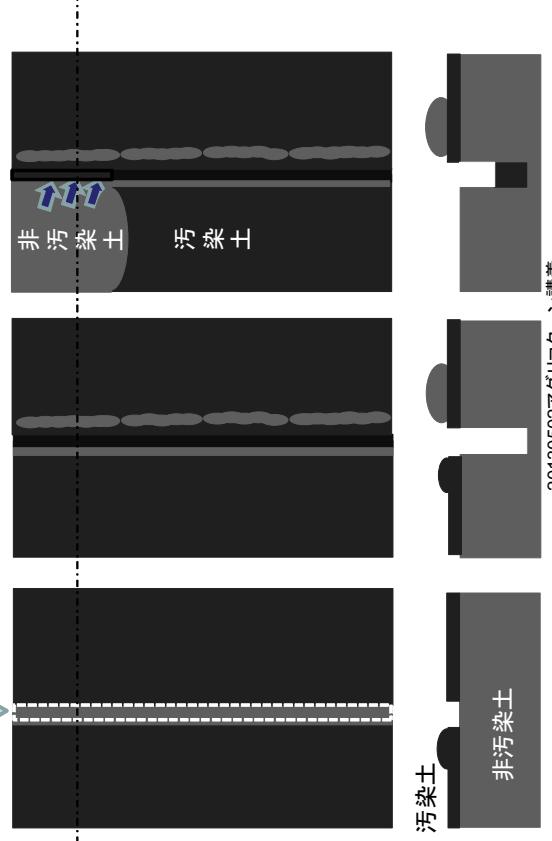
44

## Soil

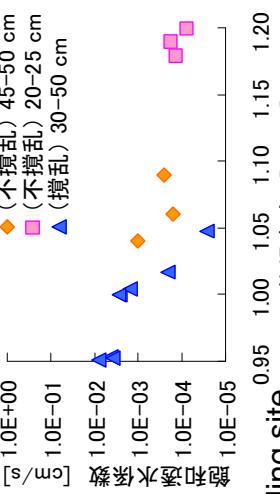
- Paddy soil (30-50 cm, Sasu, Iitachi, Fukushima)  
→ Passed through 2 mm mesh screen



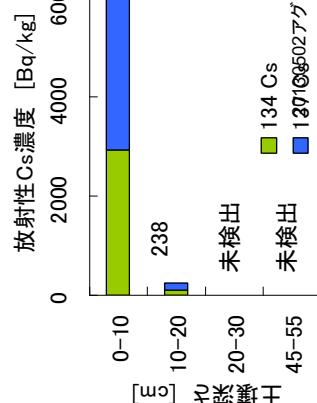
- ①畦部分表層の剥ぎ取り  
畦畔
- ②畦部分下層の掘削
- ③作土表面の剥ぎ取り  
ヒトレンチへの押し込み



- Ks (3cm/d程度)



- Radio active Cs at sampling site

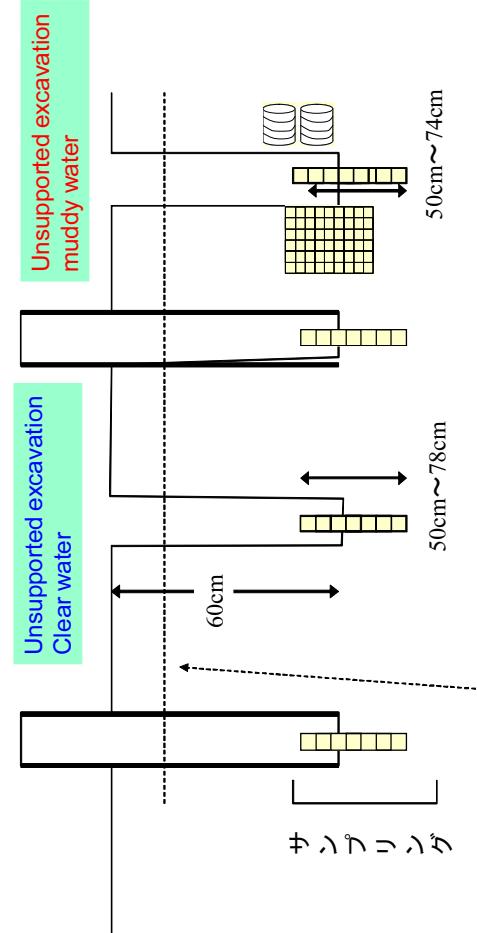


## Transport of Cs through soil



10/13～14: 掘削と泥水(or水)浸潤試験  
10/28 土壌サンプリング 20130502アグリコーン講義

Casing with PVC  
clear water



49

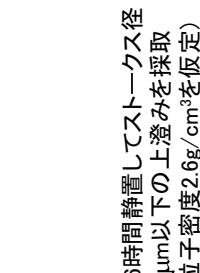
浸潤開始直後(底部から50cmまで)の調査(泥水)



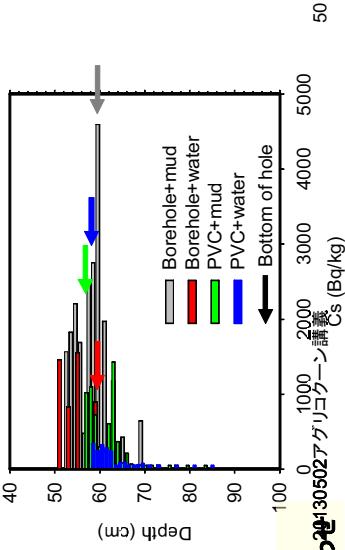
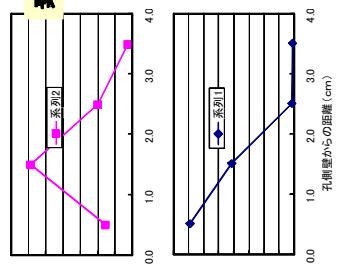
2013.5.2 アリコーン講義



ND <50Bq/kg-soil  
Empty: no sample



素掘り孔+泥水

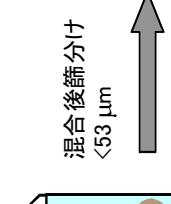
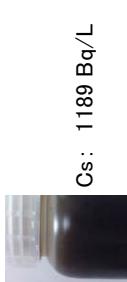
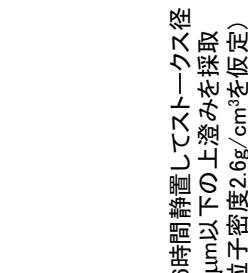


50

(素掘り孔, 塵ビ管) ×  
(泥水, 井戸水) の組み合せ

52

2013.5.2 アリコーン講義



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加えて加熱分解



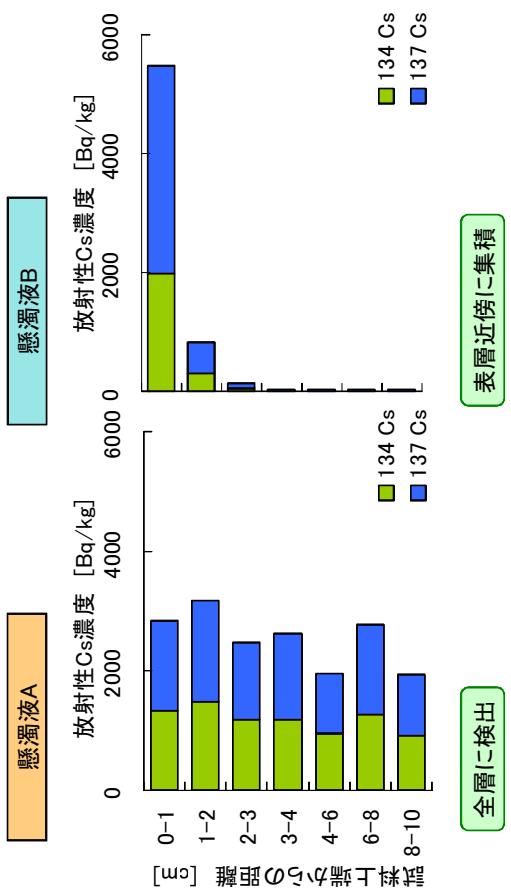
飯館村内森林の落葉 : 約44 g  
(Cs : 3.09 × 10<sup>5</sup> Bq/kg-dry)



Cs : 1189 Bq/L



Cs : 1056 Bq/L



20130502アグリコクーン講義

55

全てコロイド結合態

放射性Cs Bq/L 液中の粒子の粒径  
沈降物: 1189 (1μm)

上澄み: ND 0.2μm

After ( $H_2O_2 + Heat$ )  
treatment on Suspension A  
ND

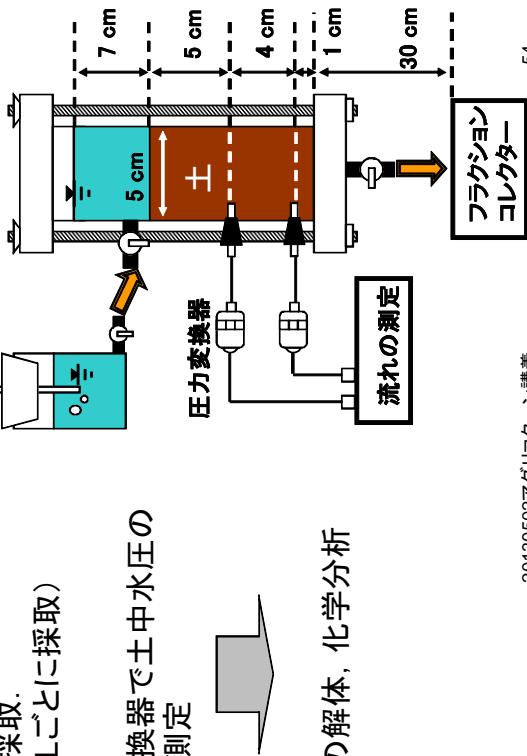
放射性Cs Bq/L	1056	液中の粒子の粒径 (1μm)	上澄み: 73 1.2μm (0.7<d<10μm) ND
) 沈降物:	983		67

20130502アグリコーン講義 53

- ・ フラクションコレクターで排水液を採取。  
(100mlごとに採取)

- ・ 圧力変換器で土中水圧の推移を測定

カラムの解体、化学分析



54