

土壤中の物質の移動

東京大学大学院農学生命科学研究科
 卓越農学研究分野 復興土壌学研究室
 濱本昌一郎

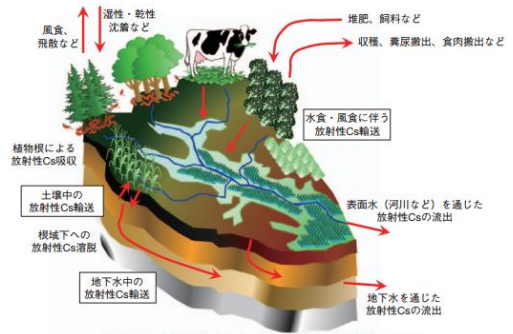
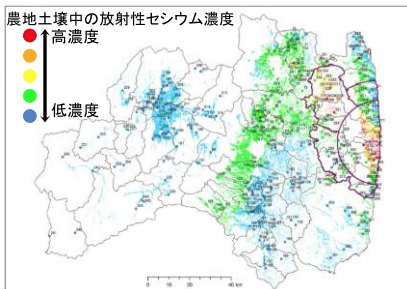


図5-1 集水域内における放射性Cs動態の概要

山口ら 農環研報 (2012)

農地土壤中の放射性セシウム濃度



福島県の農地土壤中の放射性セシウム濃度分布推定図
 (農林水産省, 2012を改変)

土壤中でのCs分布(事故前)

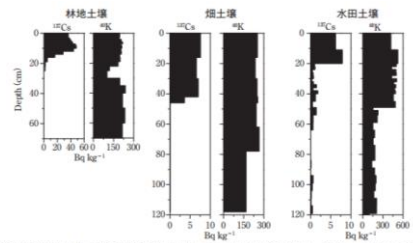


図1-1 東電原発事故前の農業環境技術研究所内林地 (黒ボク土1999.6.14採取)、畑地 (黒ボク土1998.2.16採取)、水田土壤 (細粒質灰色低地土1992.2.25採取) における¹³⁷Csの深度分布

山口ら 農環研報 (2012)

土壌の生成

一次鉱物 (岩、レキ、砂)

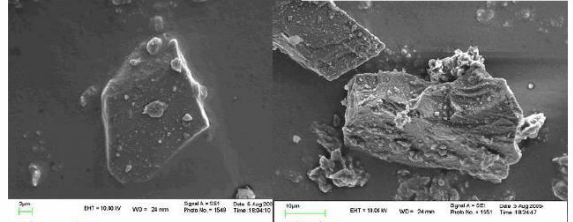
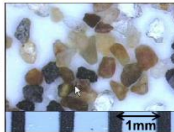
二次鉱物 (粘土) ← 物理的、化学的作用で一次鉱物から作られたもの (風化過程)

化学的風化: 溶解 ⇒ 反応 ⇒ 沈殿 ⇒ 粘土
風化: 温度 (高いほど化学反応が進む)

水 (反応の媒体)

物理的風化: 研磨、機械的に細粒化

1000年単位で進む現象



Quartz (石英: 左): and Feldspar (長石: 右): 一次鉱物

http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0327-07932007000200005

"Image reproduced from the 'Images of Clay Archive' of the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland and The Clay Minerals Society (www.minersoc.org/gallery.php?id=2.)"

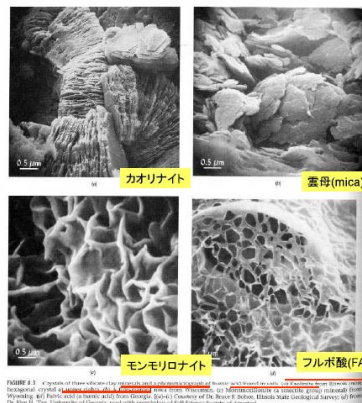
粒子の大きさ区分

		粒 径 (mm)										
		0.005	0.075	0.25	0.85	2	4.75	19	75	300		
粘土	シルト	細砂	中砂	粗砂	細礫	中礫	粗礫	粗石 (コブ)	巨石 (ガク)			
		砂			礫			石				
細粒分		粗粒分						石分				

土質試験の方法と解説

1.1.4

粘土の電子顕微鏡写真



The Nature and Properties of Soils
14th edition,
Brady & Weil 2008

FIGURE 1.3 Crystals of these clay minerals are shown at the top of the page. The images are reproduced from the book 'The Nature and Properties of Soils' by M. R. Brady and R. E. Weil, 14th edition, John Wiley & Sons, 2008. The images are reproduced from the book 'The Nature and Properties of Soils' by M. R. Brady and R. E. Weil, 14th edition, John Wiley & Sons, 2008. The images are reproduced from the book 'The Nature and Properties of Soils' by M. R. Brady and R. E. Weil, 14th edition, John Wiley & Sons, 2008.

粘土鉱物の構造

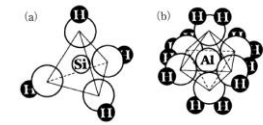


図-2 Siは水溶液中でケイ酸 H_4SiO_4 として存在する (a)。ケイ酸は、 Si^{4+} に OH^- が配位して、四面体構造をとる。一方、 Al^{3+} は水溶液中で、水分子が6配位した、八面体状の水和イオンとして存在する (b)。

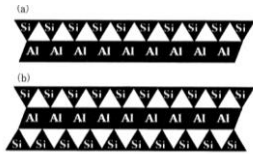


図-6 1:1型単位層(a)は、Al八面体シートとSi四面体シートが一枚ずつ結合している。2:1型単位層(b)では、両側からサンドイッチする形で結合する。

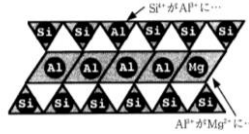
層状ケイ酸塩鉱物

族	種	層の型
雲母	省略	2:1型
パーミキュライト	省略	2:1型
スメクタイト	バイズワイト モンモリロナイト	2:1型 2:1型
(中間層鉱物)	なし	2:1型
クロロライト (緑泥石)	省略	2:1型
カオリナイト	カオリナイト ハロイサイト	1:1型 1:1型

中原 農土誌 (1997)

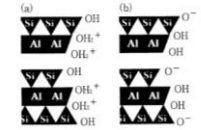
粘土鉱物が持つ荷電

同形置換による永久荷電



中原 農土誌 (1997)

エッジ表面での変異荷電

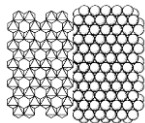


酸性条件: $Al-OH \rightarrow Al-OH_2^+$
アルカリ条件: $Si-OH \rightarrow Si-O^-$

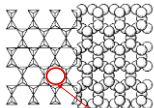
Fe・Al酸化物や水酸化物、腐植も変異荷電を有する

粘土鉱物の有する荷電 \Rightarrow 陽・陰イオン類の吸着

Al八面体シート



Si四面体シート



Ca , K などのイオンがすっぽり嵌る。

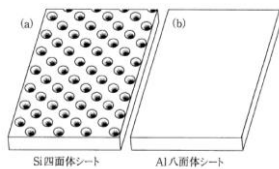


図-5 (a)はSiの四面体シートの模式図。(b)はAl八面体シートの模式図。なお、1:1型単位層は表が(a)で裏が(b)、2:1型単位層は表も裏も(a)である。

中原 農土誌 (1997)

土のコロイド現象 東京化学同人から

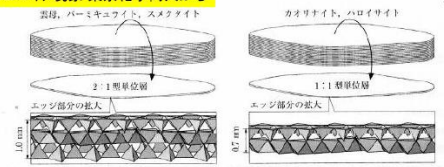


図 1.2.2 層状ケイ酸塩鉱物の構造の模式図。層状ケイ酸塩は単位層の積み重ねからなる。単位層には、厚さ1.0 nmの2:1型単位層と厚さ0.7 nmの1:1型単位層の2種類ある。

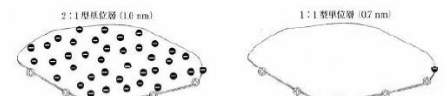


図 1.2.3 層状ケイ酸塩の単位層での電荷の分布。2:1型単位層では至る所で見られる負電荷が、1:1型単位層では見られない。しかし、エッジ部分の正電荷と負電荷は、2:1型でも1:1型でも見られる。

どの位荷電があるかー陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity: $mmol_C/kg$)

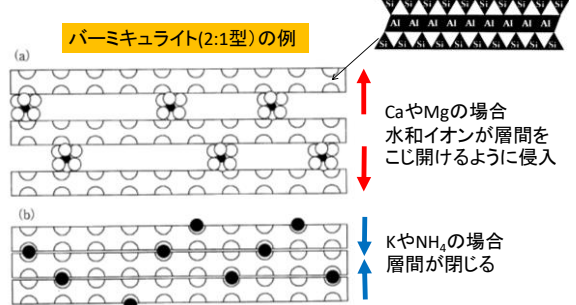
1.1.4

主な粘土鉱物のCEC値 単位 meq/100g。

カオリナイト	3~15	モンモリロナイト	80~100
ハロイサイト	10~40	パーミキュライト	100~150
メタハロイサイト	5~10	クロライト	10~40
雲母粘土鉱物(イライト)	10~40	アロフェン	15~40

(参考；褐色森林土壌 2.0、黒ボク土壌 3.0~4.0、砂土 3~1.0 meq/100g)

イオンの吸着(荷電の中和)



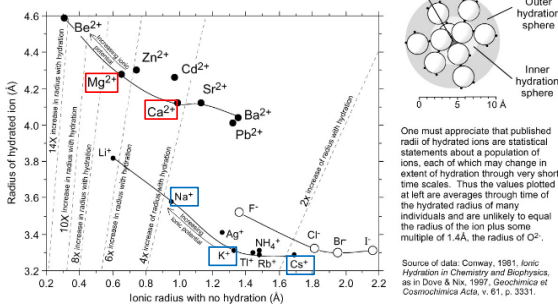
中原 農土誌 (1997)

イオンの種類(水合半径の違い)によって吸着形態は大きく異なる

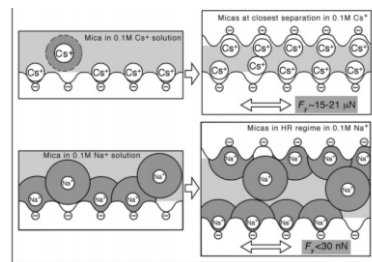
イオンの水和

Variation in hydrated radius of ions

Hydration of an ion depends on the electrostatic attraction of water molecules to that ion. Because attraction of water molecules around an ion depends on that ion's density of charge, smaller ions (and thus ions of greater ionic potential) attract more water molecules. The result is the inverse relationship between non-hydrated radius and hydrated radius shown below.



Source of data: Conway, 1981, Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics, as in Dove & Nix, 1997, Geochemical & Cosmochimica Acta, v. 61, p. 3331.



粘土表面での中和

層間での中和

Perkin et al. (2008)

Csの吸着形態

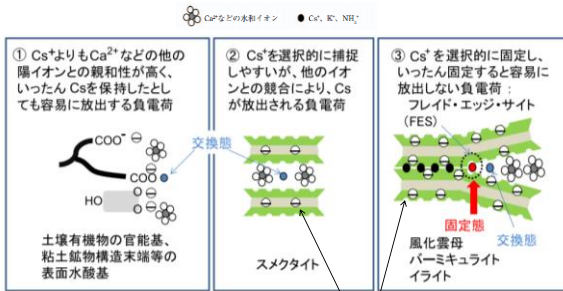


Fig. 1 土壤中でCs⁺を吸着・固定する負電荷。

負電荷の発現場所に注目

山口 (2014)

RIP (FESの¹³⁷Cs親和性を評価する方法)

FESにおけるK⁺と¹³⁷Cs⁺の交換反応を利用したCs⁺高選択性サイトの評価方法として放射性Cs捕捉ポテンシャルの指標 (Radiocaesium interception potential, RIP)

$$RIP = K_c^{FES} (C_s - K) \times FES$$

FESにおけるK⁺に対する¹³⁷Cs⁺の選択係数 (K_c^{FES}) と FES 濃度 ([FES], mol kg⁻¹) の積

$$K_c^{FES} (Cs - K) = \frac{FES \text{ に吸着した } ^{137}Cs \text{ 濃度}}{\text{吸着平衡溶液中 } ^{137}Cs \text{ 濃度}} \times \frac{\text{吸着平衡溶液中 K 濃度}}{FES \text{ に吸着した K 濃度}}$$

FESの存在

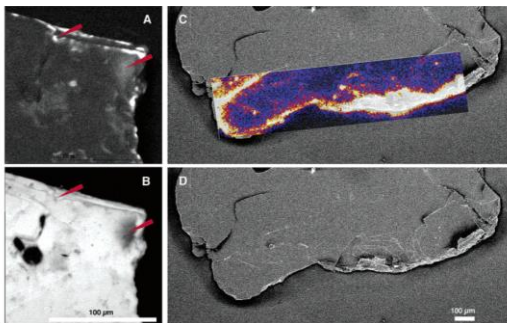


FIGURE 2. Cs on mica surfaces: left, Cs associated with biotite, elemental abundance map for Cs (A) and K (B); right, Cs associated with muscovite, superimposed secondary-electron SEM and false-color XMP image (C) and SEM image alone (D).

McKinley et al. (2014)

粘土鉱物・土壌のCECとRIP

CsがKより1000倍選択性が高いとみなして算出

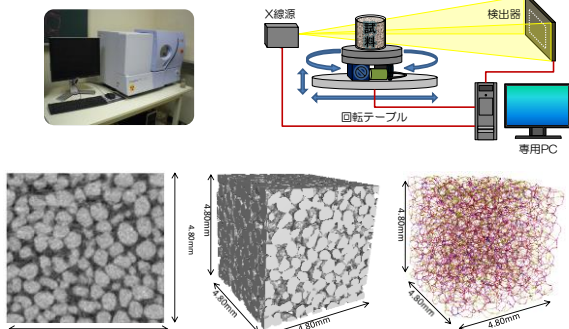
	陽イオン交換容量 (CEC)	フレイドエッジサイト	放射性セシウム捕捉ポテンシャル (RIP)
	cmol _c kg ⁻¹		mmol kg ⁻¹
カオリナイト*	5	0.0006	6
スメクタイト*	91	0.01	100
イライト*	25	1.2	11800
パーミキュライト (Vt) *	89	2.6	25900
Vtを含まない黒ボク土**	19	0.059	587
Vtを含む黒ボク土**	23	0.12	1186

CECとRIPに関連なし

パーミキュライトを多く含む土壌でRIPが高い傾向

(Delvaux et al., 2000)

土壌の構造



Csは複雑な間隙ネットワークの中で吸着されながら移動する。

鹿児島県の主な畑土壌における硝酸態窒素の吸着特性

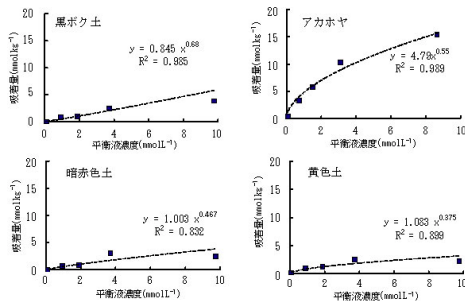


図1 各種土壌における吸着等温線 (バッチ吸着試験)
 注) 1. 実験方法: 風乾土 2gに固液比 1:10で、HClで pH5に調整した 0~10nmol/L¹の硝酸カリウム溶液を添加し 1時間振とう後速心分離し、上澄み液の硝酸イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定する。土壌の硝酸イオン吸着量は、添加溶液と平衡溶液の硝酸イオン量の差として求める。
 九州沖縄農業研究センター, H19報告

マクロな吸着をどう表現するか

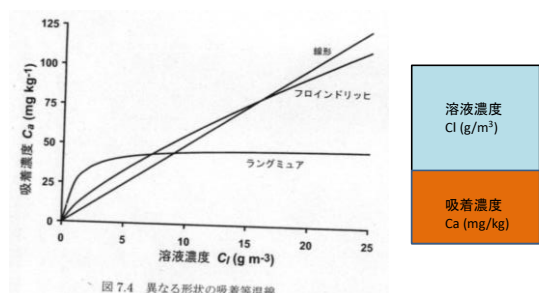


図 7.4 異なる形状の吸着等温線。

宮崎ら, 土壌物理学, 朝倉書店

移動の遅れを表す係数
 ↓ 土壌体積当たりの乾土重

吸着量 (mol/kg) = $K_d \times$ 溶液中濃度 (mol/L)

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

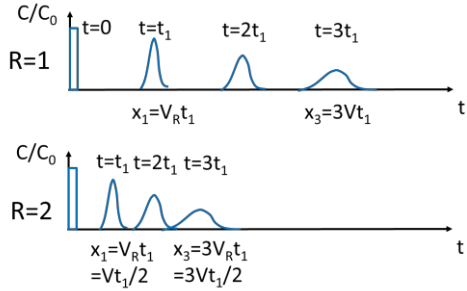
R: 遅延係数
 ρ_d : 乾燥密度 (g/cm³)
 θ : 体積含水率
 K_d : 分配係数 (L/kg)

黒ボク土
 $y = 0.845 \cdot x$
 $R^2 = 0.985$

$\rho_d = 0.6 \text{ g cm}^{-3}$, $K_d = 0.845 \text{ L kg}^{-1}$ とすると
 飽和時 $R = 1 + 0.6/0.77 \times 0.845 = 1.66$
 $\theta = 0.5$ の時 $R = 1 + 0.6/0.5 \times 0.845 = 2.01$
 $K_d = 100$ だと $R \approx 120$

硝酸イオンの吸着 (九州沖縄農業研究センターH19年成果から抜粋)

間隙流速Vで水が流れているときの土壌中の溶質濃度分布の例



Csに対する分配係数

パラメータ	土壌グループ	データ数	幾何平均
K_d (L kg ⁻¹)	全土壌	469	1.2×10^2
	砂質土壌	114	5.3×10^2
	壤質土壌 + 粘質土壌	227	3.7×10^2
	有機質土壌	108	2.7×10^2
RIP 類型別	RIP < 150	47	7.4×10^1
	150 < RIP < 1000	78	3.2×10^2
	1000 < RIP < 2500	72	2.4×10^3
	RIP > 2500	60	7.2×10^3

山口ら 農環研報 (2012)

表1 分配係数による遅延係数の推定

土壌	遅延係数 (Rf)	分配係数 (Kd)	孔隙率 (n)	仮比重 (ρ)
黒ボク土	1.52	0.85	0.79	0.48
アカホヤ	3.25	4.79	0.83	0.39
黄色土	2.08	1.08	0.74	0.74
暗赤色土	2.28	1.00	0.70	0.88

注1) 分配係数 (K_d) は、平衡液濃度が 1 mmol L^{-1} の固液分配比を用いた。
 注2) 孔隙率 (n) と仮比重 (ρ) は、土壌カラム試験から得た。
 注3) 遅延係数 (Rf) = $1 + \rho K_d / n$

表1 分配係数による遅延係数の推定

九州沖縄農業研究センター, H19報告

Csの分配係数

石川他 2007 Radio Isotopes 56:519-

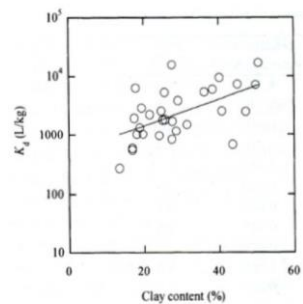


Fig. 2 Correlation between clay content and K_d ($R_s = 0.55, p < 0.005$).

土壌中のCs移動の計算例

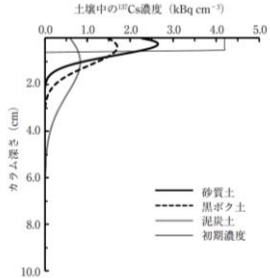


図5-2 自然気象条件下でのカラム土壌中の¹³⁷Csの土層内分布の計算値。津村ら(1984)の実験は、東京都北区西ヶ原、旧農業技術研究所内の放射線管理区域で行われた。

山口ら 農環研報 (2012)

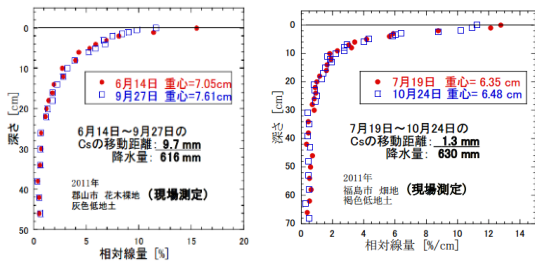
Table 1. 土中の放射線量鉛直分布の重心から求めた放射性セシウムの平均移動距離と降水量
Average distance of radioactive Cs movement in soil obtained from centroids of measured does profiles.

	農業総合センター花 木園裸地(郡山市)	東北農研センター畑 地(福島市)	大森城山公園 (福島市)
期間1 2011年3月11日～ 重心移動距離 (土壌サンプリングによる) 期間降水量	～2011年6月14日 21.6 mm 189 mm	～2011年7月19日 19 mm 301 mm	～2011年7月19日 13 mm 301 mm
期間2 重心移動距離 期間降水量	～2011年9月29日 9.7 mm 616 mm	～2011年10月21日 2.3 mm 630 mm	～2011年10月21日 4.9 mm 630 mm
期間3 重心移動距離 期間降水量	～2012年3月28日 5.4 mm 340 mm	～2012年3月27日 2.0 mm 315 mm	

塩沢ら 農業農村工学会要旨集 2012

間隙率50%仮定: 期間降水量189mm ⇒ 378 mm (吸着無し) ⇒ 3.78 (R=100)

土壌中のCs分布の測定例



実際にCsは土壌表面近くで強く吸着されている。

競合イオン存在下でのCsの吸着

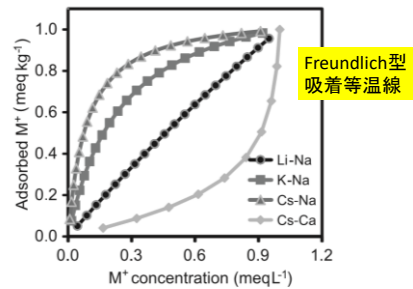
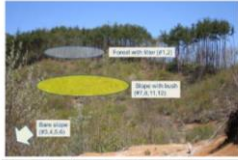
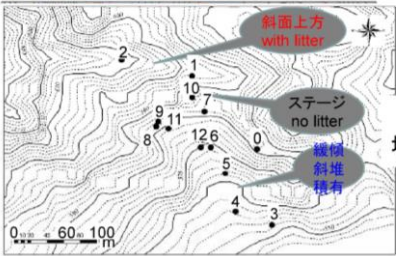


Fig. 2 イオン種による吸着等温線の違い (凡例は、M⁺-競合イオン種)。

Csの吸着は競合イオンによって大きく変わる 西村 土壌の物理性 2014



森林土壌におけるCs動態調査事例



森林土壌の場合(調査例)

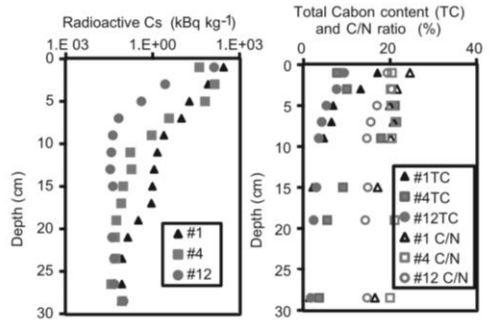


Fig. 6 福島県飯館村内森林 A の地表条件の異なる 3 地点における放射性 Cs 含量, 全炭素, C/N 比の分布.

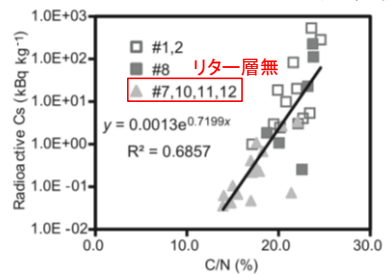


Fig. 8 福島県飯館村内森林 A における土壌の放射性 Cs 含量と C/N 比の関係.

C/N比の低下⇒有機物の分解を反映
 地表の有機物分解によって生じた二次生成物(有機コロイドなど)が土中を下方へ移動するに伴って放射性Csが下方へ移動?

課題

- Csとその他イオン類との競合
→実際に存在する濃度条件ではどうなる？
- 移動メカニズム
→有機物や微粒子(コロイド物質)に伴ったCs移動の寄与
- Cs分布の不均一性
- 非常に低いCs濃度
→ $10^5 \text{ Bq/kg} \doteq 10^{-10} \text{ mol/kg-soil}$
- 根との相互作用
→どこにどういう形で存在するCsを作物は吸収するのか