

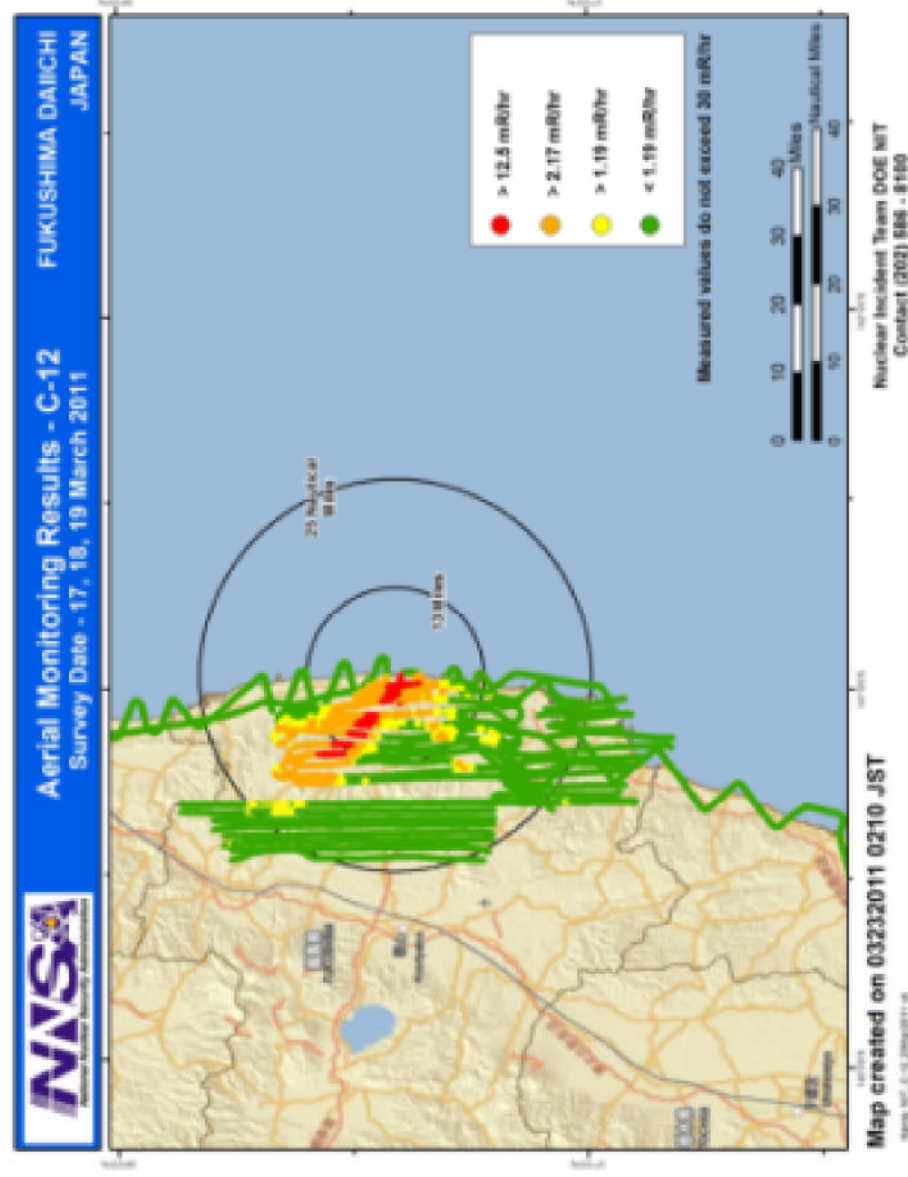
アグリコクーン講義

セシウムの土壌への吸着

東京大学大学院農学生命科学研究科
生物・環境工学専攻環境地水学研究室
西村 拓

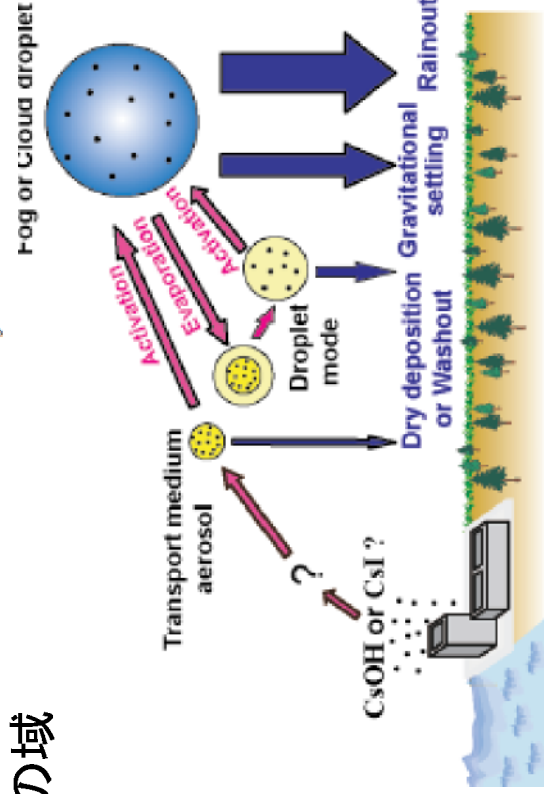
2014.04.28

1



2

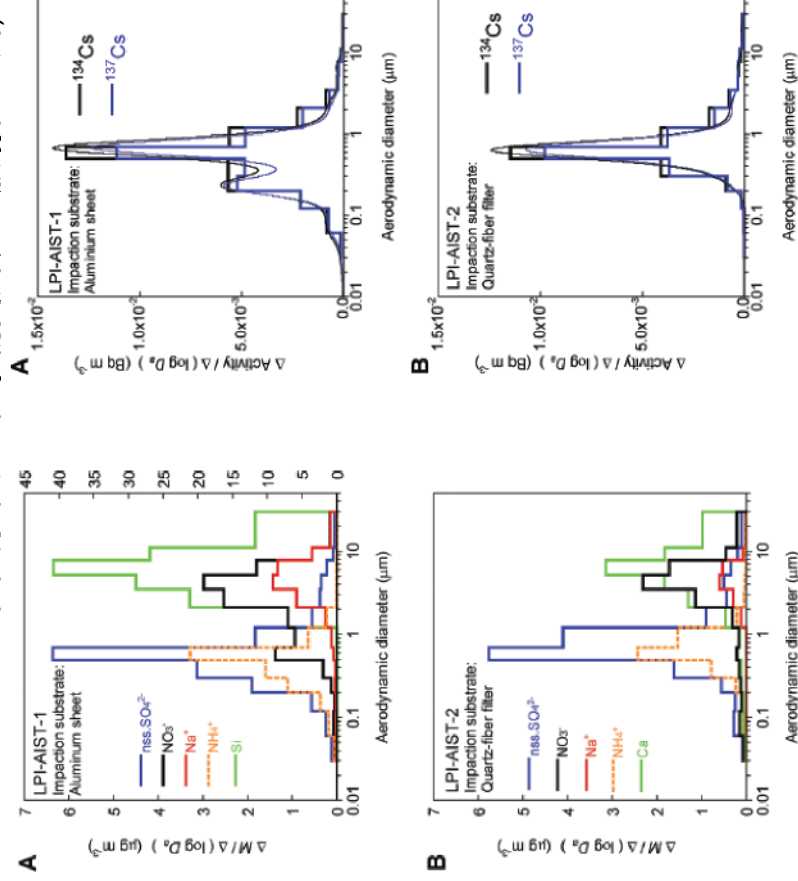
推察の域



- ✓ 0.1~2 μm (特に0.49~0.7 μm)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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ (ammonium bisulfate) aerosolが放射性Csの運搬役と考えられる(類似の現象は ^{222}Rn では指摘されてる)。
- ✓ Aerosolの大きさ: 0.5 μm 程度が主、表面でなく核の部分にCsがあると考えられる
- ✓ 土粒子由来のものは考えられない

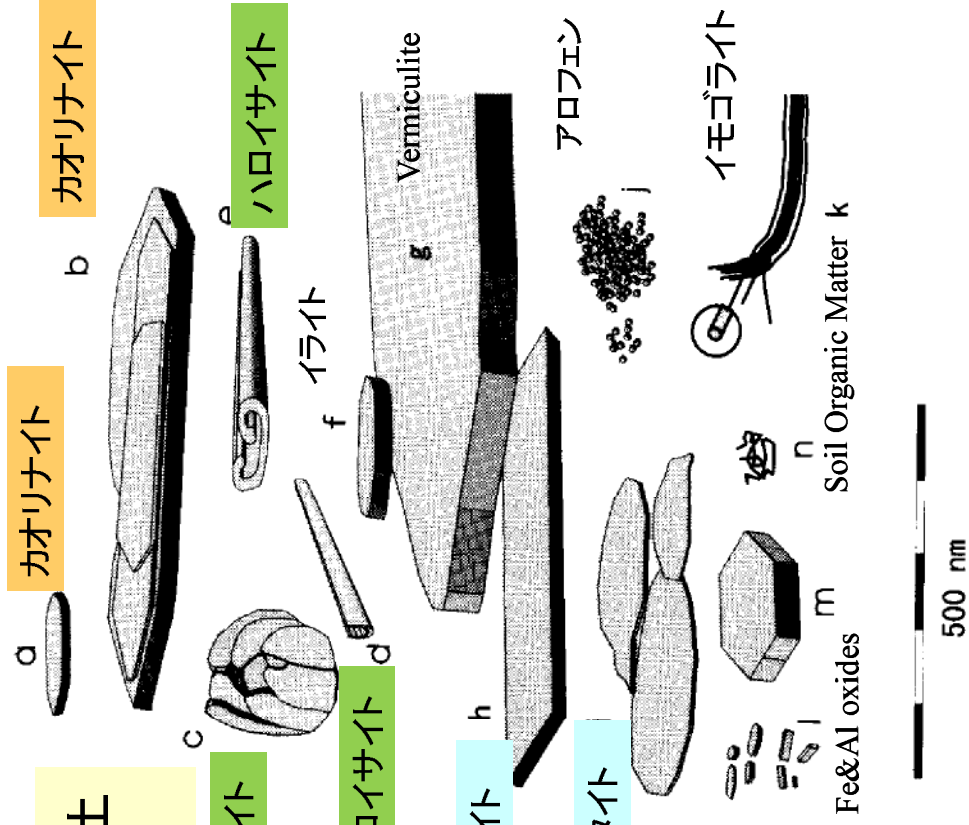
3

Aerosolの粒径分布 (左:化学物質別、右:放射性Cs別)



4

土壌：主として粘土
に吸着する。

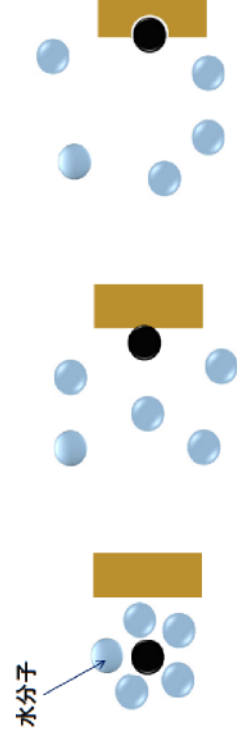


粘土鉱物の種類と
典型的な形状

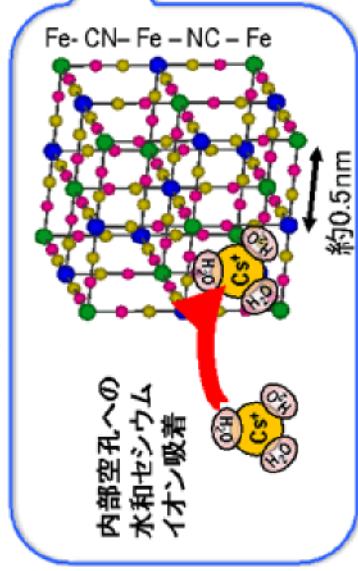
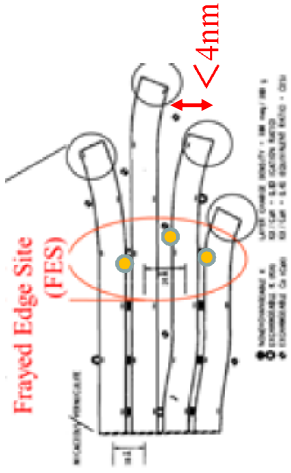
- ✓ 粒径が小さい：単位質量あたりの表面積（比表面積）大きい
- ✓ 粒子が負の荷電を持つ

土のココロ現象から

原子半径、 atom radii	イオン半径(nm)、 ionic radii	水和半径 hydration radii
Cs⁺ 0.26	(VI)0.169	0.226
Na⁺ 0.186	(IV)0.10	0.178-0.358
K⁺ 0.227	(IV) 0.133、(VI)0.151	0.232
NH₄⁺ —	0.148-0.161	
Li⁺ 0.152	(IV)0.076	0.34
Ca²⁺ 0.18	0.099	0.26-0.412
Ba²⁺ 0.215	0.135	

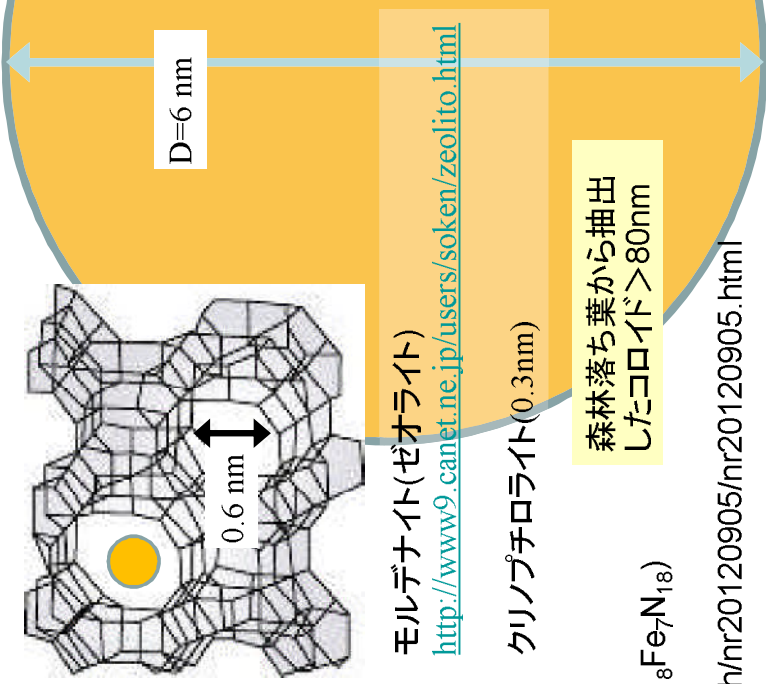


イオン態と吸着態は大違い

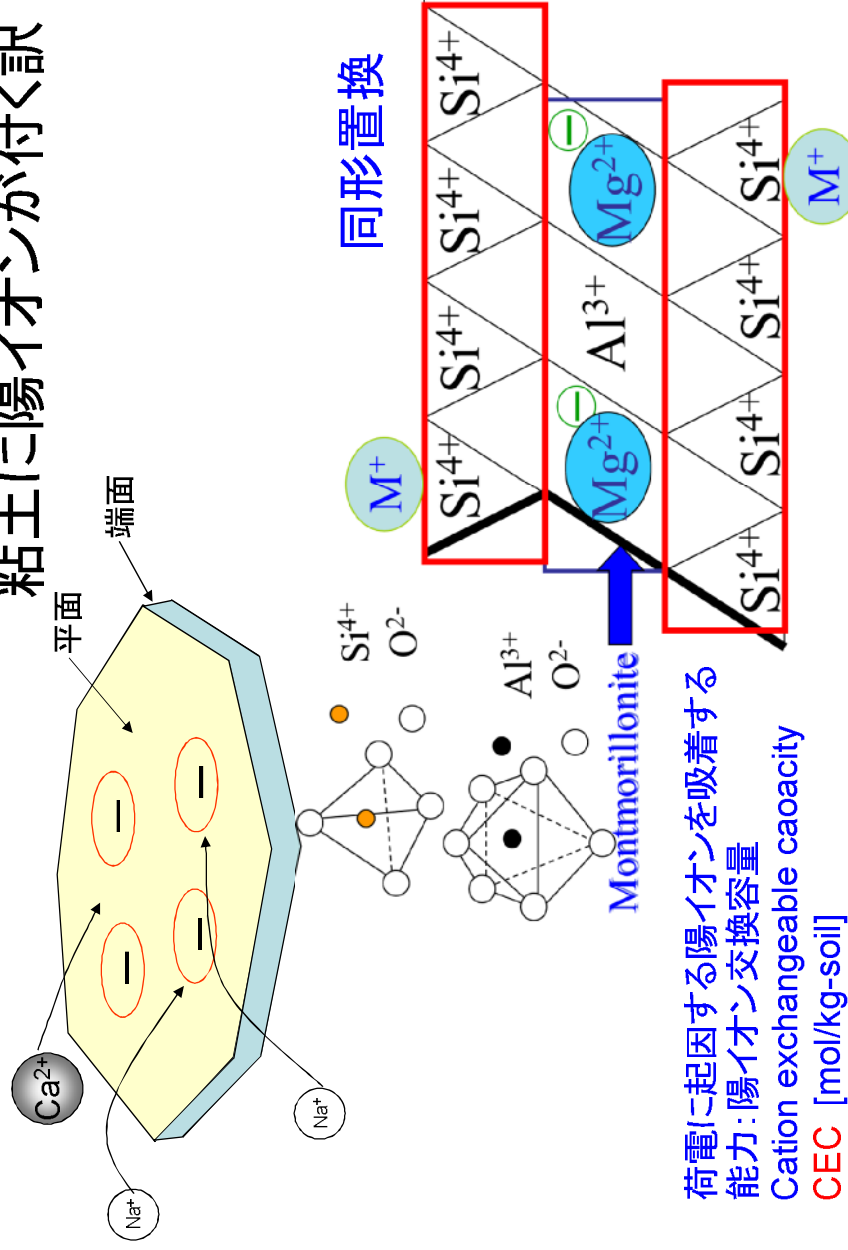


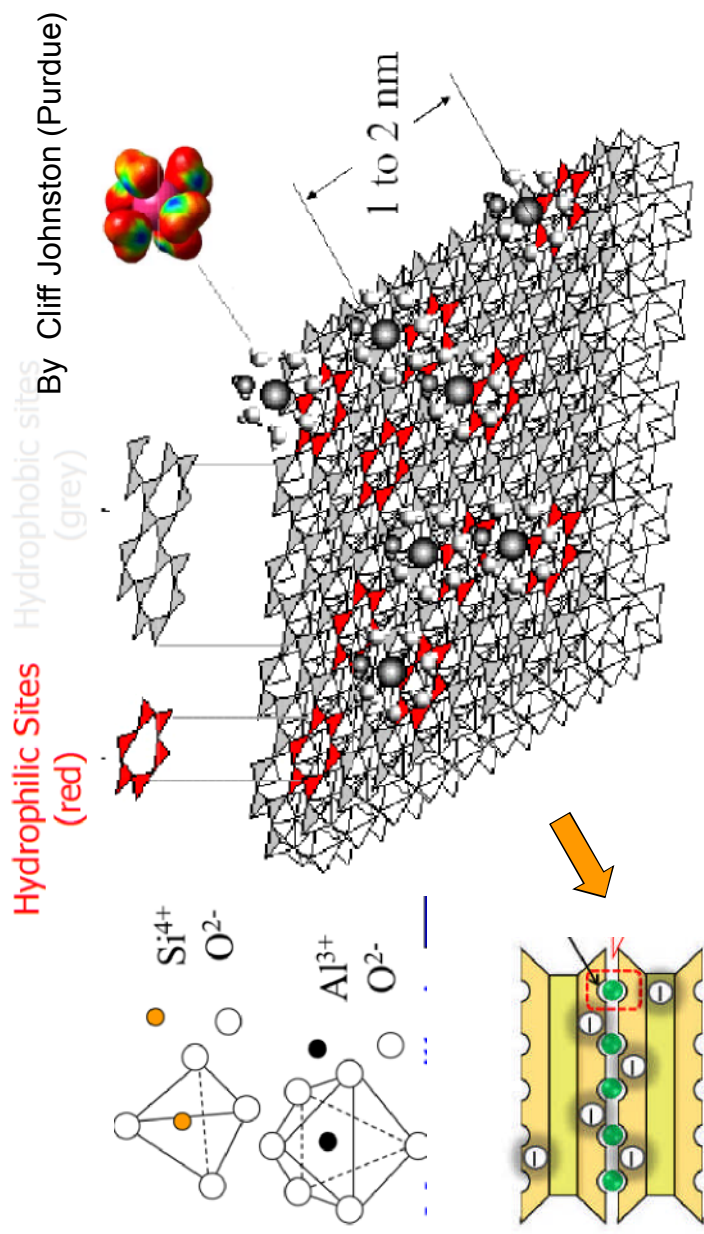
プルシアンブルー(フェロシアン化鉄(III)) $C_{18}Fe_7N_{18}$
 地圏環境リスク研究グループ

http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/hr20120905/hr20120905.html



粘土に陽イオンが付く訳

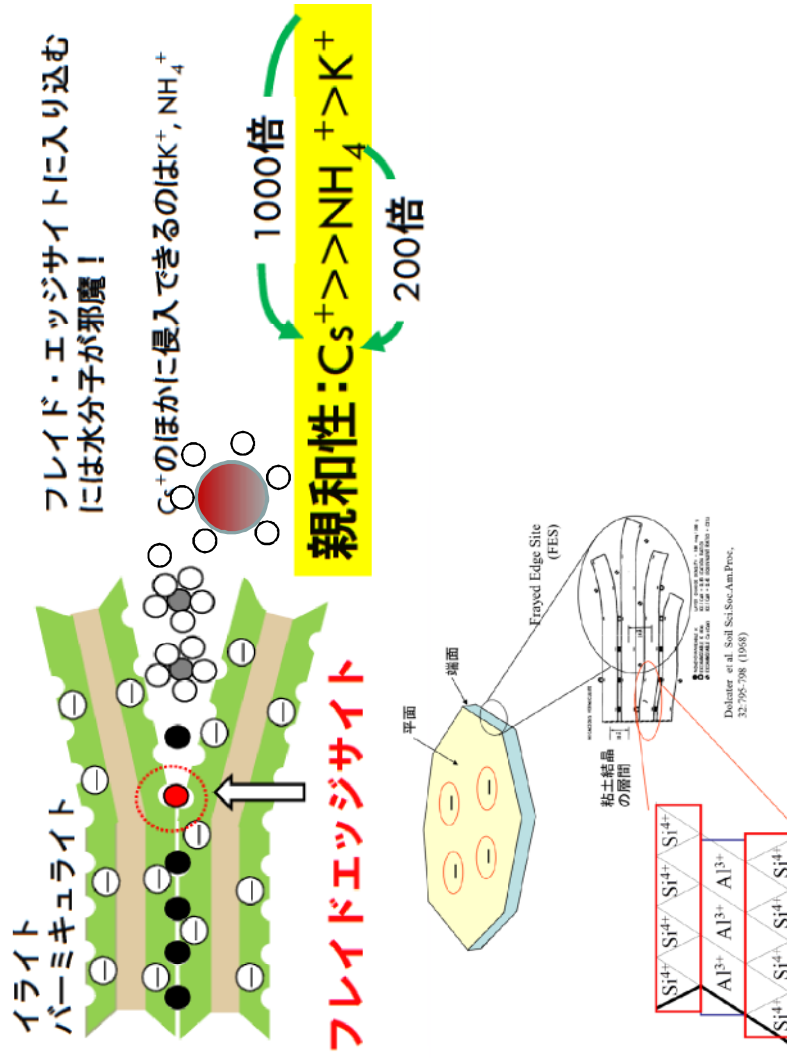




K^+ や NH_4^+ が填る孔に Cs^+ もちようどうまぐ填ることができる

9

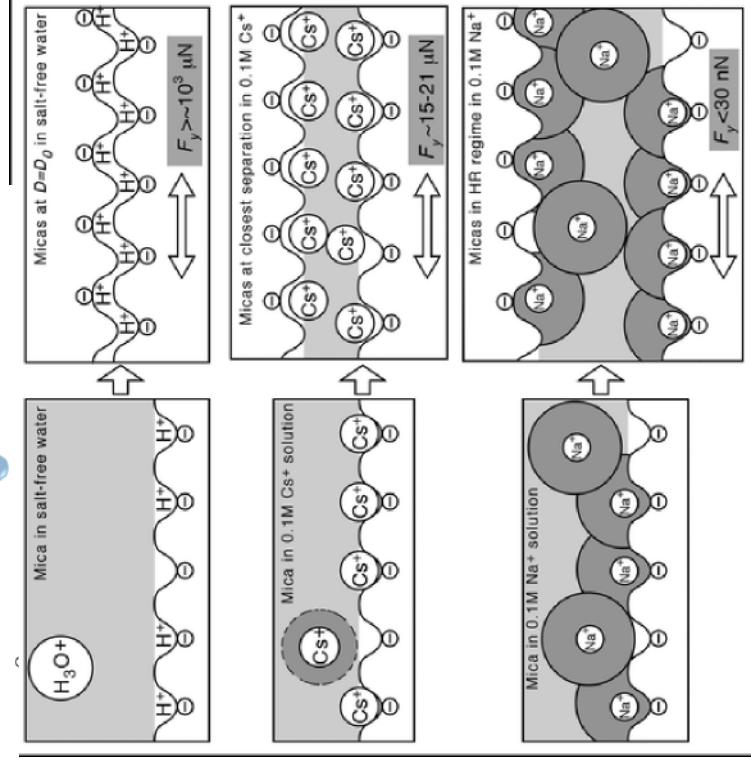
土壤肥料学会&農業環境技術研究所



10



イオンの水合と イオン交換選択性



Perkin et al. (2008) Faraday
Discussions, Vol.141
Dynamic properties of confined
hydration layers
DOI: 10.1039/b805244a

11

$$RIP = K_{D(Cs-K)}^{FES} \times FES$$

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)	フレッド エッジサイト	放射性セシウム 捕捉ポテンシヤル(RIP)
	cmol _c kg ⁻¹		mmol kg ⁻¹
カオリナイト*	1/10000	5	0.0006
スメクタイト*	1/10000	91	0.01
イライト*	1/20	25	1.2
バーミキュライト(Vt) *	1/40	89	2.6
Vtを含まない黒ボク土**		19	0.059
Vtを含む黒ボク土**		23	0.12
			6
			100
			11800
			25900
			587
			1186

➢CECとRIPに関連なし

土壌肥料学会 & NIAES

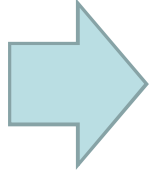
➢バーミキュライトを多く含む土壌でRIPが高い傾向

(Delvaux et al., 2000)

12

陽イオン交換容量=10cmol/kg
 表面積=50m²/g
 →2×10⁻⁶ mol/m²
 FESがCECの0.01%として
 →2×10⁻¹⁰ mol/m²

放射性Cs含量10万Bq/kg÷2.3×10⁻¹⁰ mol/kg
 表面積=50m²/g
 →4.5×10⁻¹⁵ mol/m²



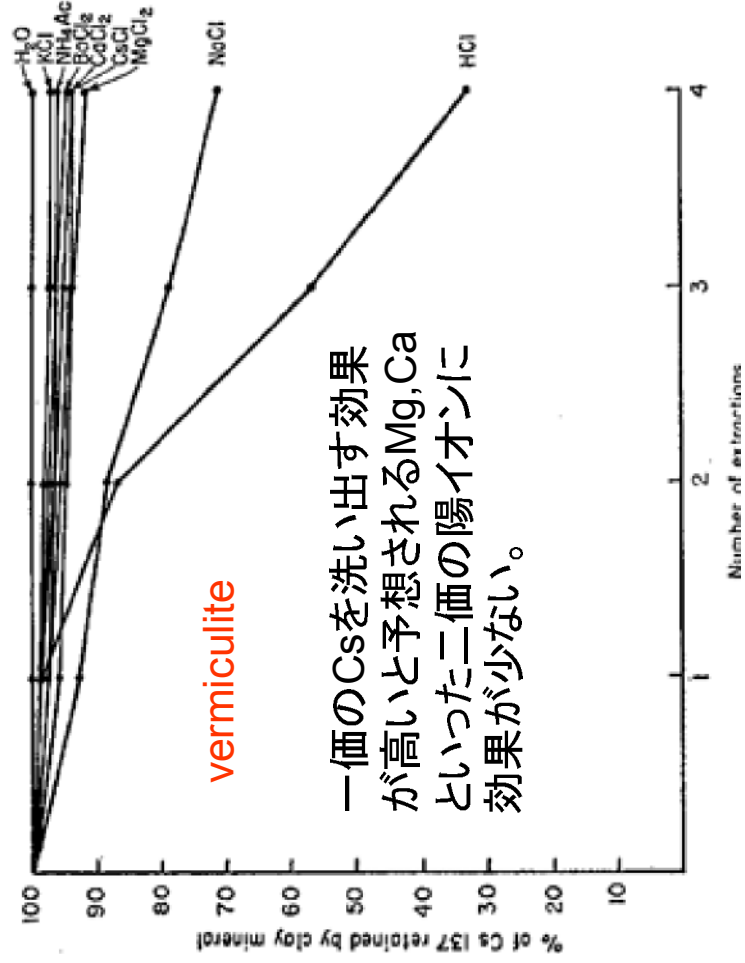
十分時間をかければ、すべての放射性Cs
 がFESに捕捉されることが期待できる
 「十分」とは？
 「捕捉」されたものは絶対に出てこない？
 「十分」でないときはどうなる？

TABLE 3

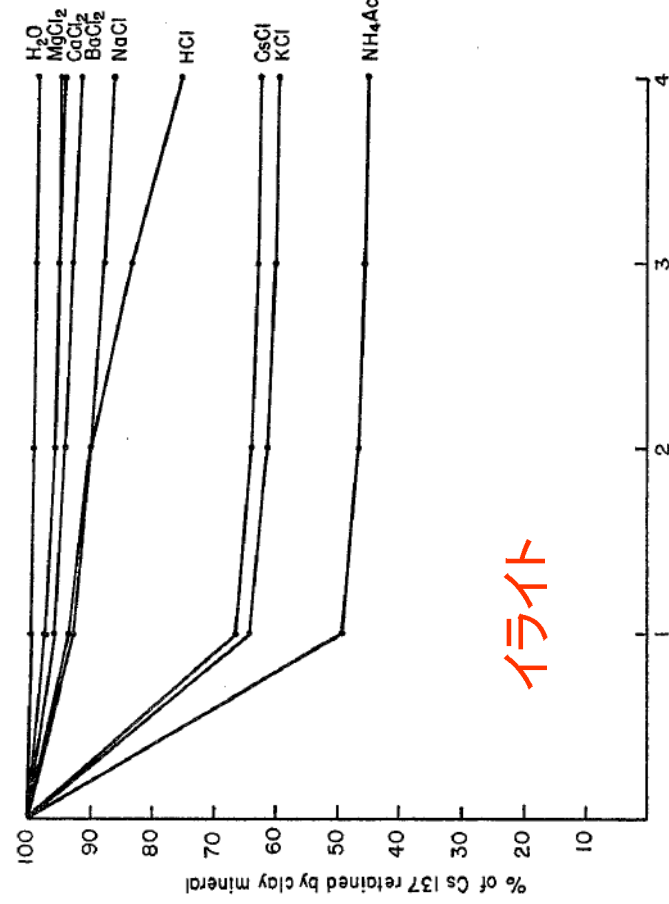
Percentage of Cs exchangeable with 1 N BaCl₂ after 1, 4, 9 and 22 days of incubation (soil: solution ratio 1:20)

Soil	Equilibration time in days							
	Undried soil		Dried soil					
	1	4	9	22	1	4	9	22
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	3.2	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(BaCl₂)では、ほとんどCsが交換・抽出できない。

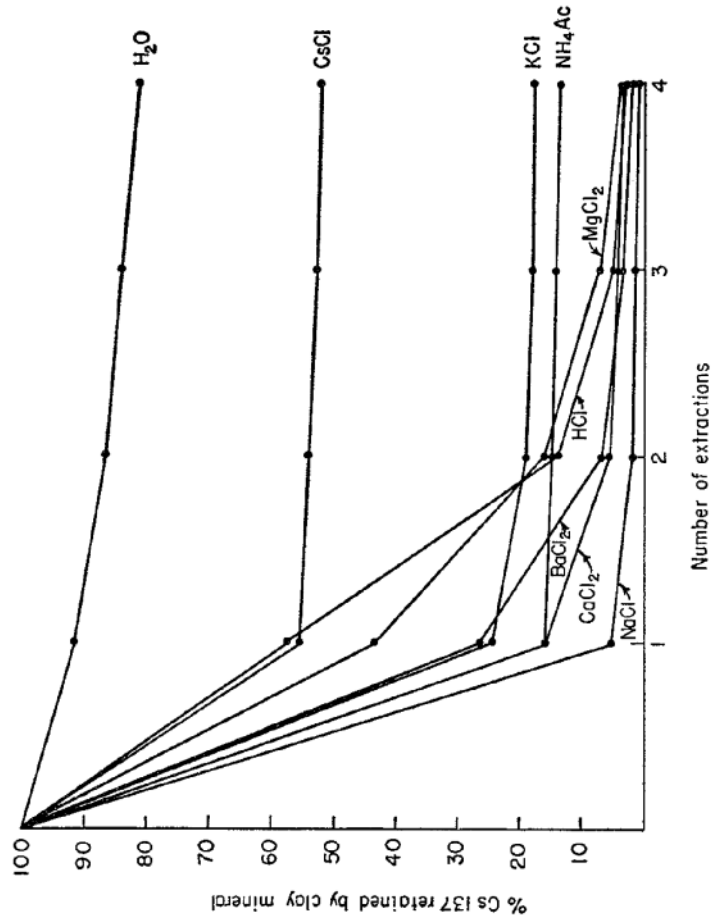


15



一旦汚染したCsを色々な溶液で洗淨して、Csが出てくるかどうかと言
う実験。イライト粘土では、K、NH₄⁺による溶出が目立つ
特にMg, Caを含んだ洗淨液では効果が無い

16



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

Aging (時間)効果

1993Shenber-Eriksson Sci
Total Env.138.tif

Percentage of Cs exchangeable with 1 N NH₄Cl after 1, 4, 9, and 22 days of incubation (soil: solution ratio 1:20)

Soil	Equilibration time in days				Dried soil			
	Undried 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	26.3	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	26.8	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

塩化バリウム(BaCl₂)では、Csが土から抽出できなかった。ところが塩化アンモニウムではある程度溶脱する。しかし、時間がたつと...

一般の物質の吸着等温線(adsorption isotherm)

- 化学物質の吸着の程度の指標
- 液相の濃度に応じて吸着する

線形吸着 $C_{ads} = K \times C_{liq}$

Freundlich式 $C_{ads} = K \times C_{liq}^{\beta}$

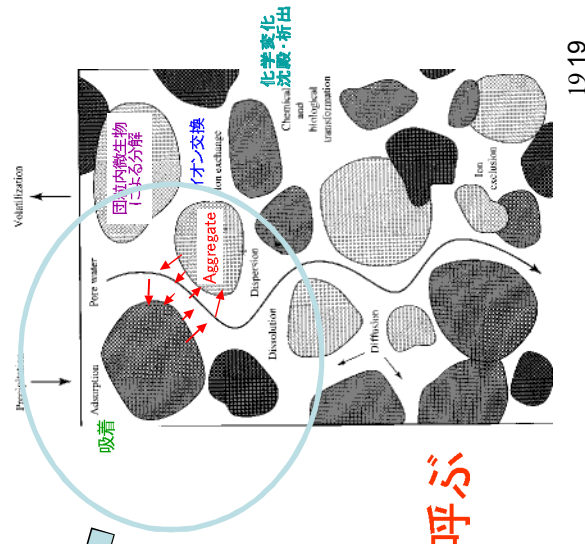
Langmuir式 $C_{ads} = \frac{a \cdot b \cdot C_{liq}}{1 + b \cdot C_{liq}}$

K, a, b, β : 定数

Kを特に選択係数、分配係数と呼ぶ

C_{ads} : 吸着濃度

C_{liq} : 液相の濃度



19 19

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

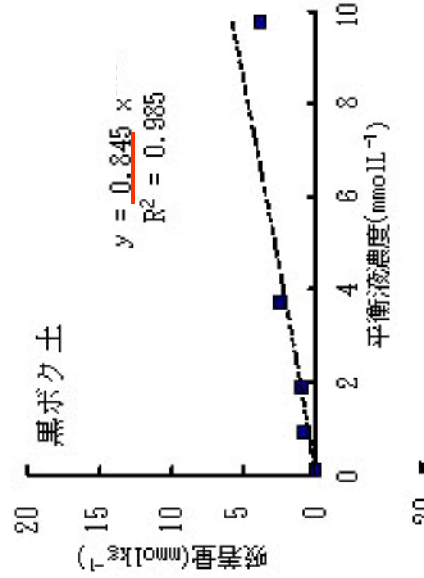
$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_d$$

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)



ρ_d : =0.6g cm⁻³, K_d : =0.845L 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 $R \div 120$

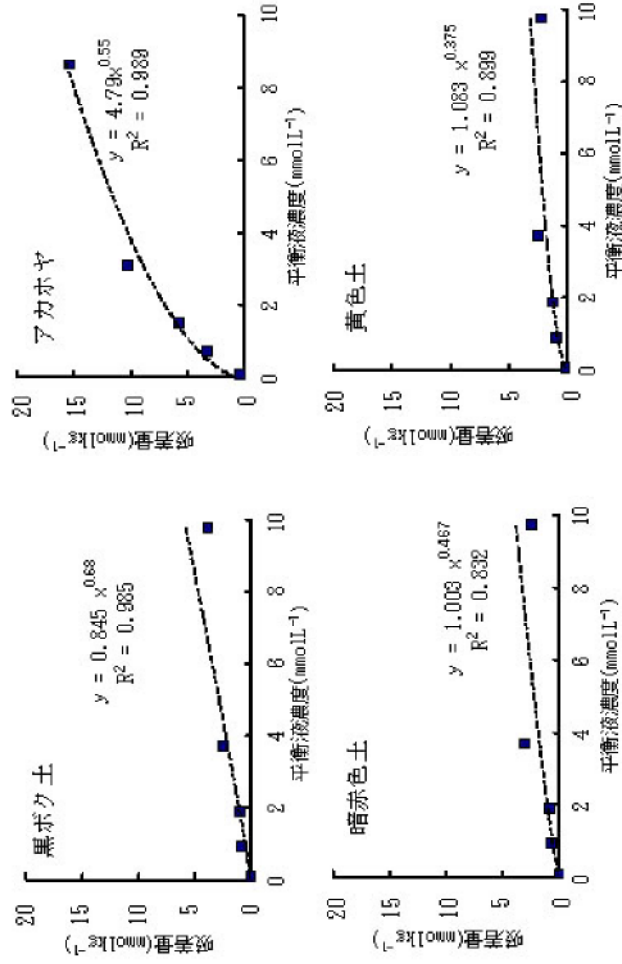
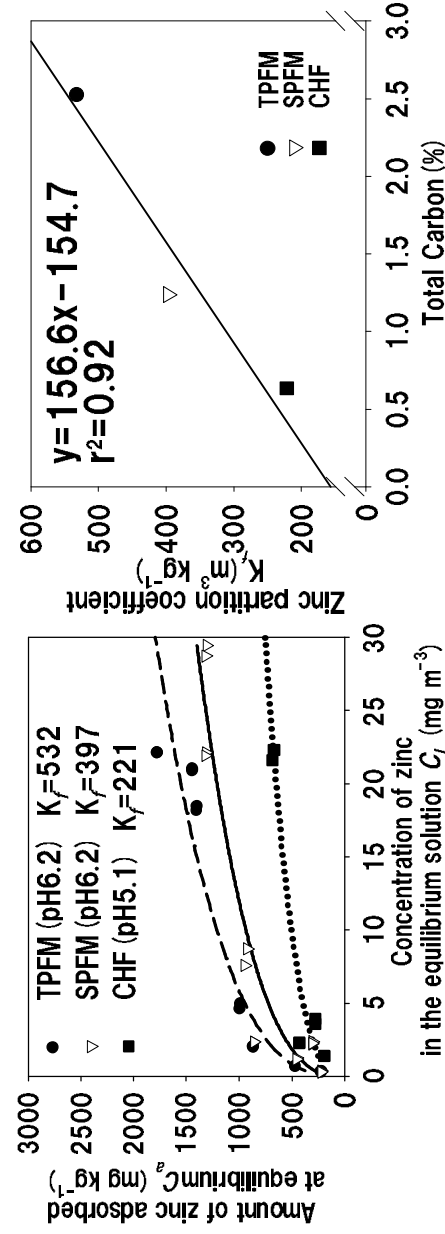


図 1 各種土壌における吸着等温線（バッチ吸着試験）

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 ～ 10 mmol L⁻¹ の硝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。

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） 21



Asada他2009

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。しかし、その場合も、吸着等温線のモデル式に従うことは多い

土壌中の**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）**に応じて吸着特性は変化する**

TABLE 12. K_d VALUES FOR SELECTED RADIONUCLIDES IN SOILS GROUPED ACCORDING TO THE TEXTURE/ORGANIC MATTER CRITERION ($L \cdot kg^{-1}$)

Element	Soil group	N	Mean	GSD*	Minimum	Maximum
Sr	All soils	255	5.2×10^3	5.9	4.0×10^{-1}	6.5×10^3
	Sand	65	2.2×10^3	6.4	4.0×10^{-1}	2.4×10^3
Th	All soils	46	1.9×10^3	10	1.8×10^1	2.5×10^3
	Mineral	25	2.6×10^3	10	3.5×10^1	2.5×10^3
I	Organic	5	7.3×10^3	44	1.8×10^1	8.0×10^4
	All soils	250	6.9	5.4	1.0×10^{-2}	5.8×10^2
Cd	Mineral	196	7.0	5.2	1.0×10^{-2}	5.4×10^2
	Organic	11	3.2×10^3	3.3	8.5	5.8×10^2
Co	All soils	61	1.5×10^3	9.4	2.0	7.0×10^2
	Mineral	39	1.1×10^3	8.1	2.0	2.7×10^3
Ni	Organic	13	6.5×10^2	6.0	9.6	7.0×10^2
	All soils	118	4.8×10^2	16	2.0	1.0×10^3
Zn	Sand + loam	89	6.4×10^2	16	2.0	1.0×10^3
	Clay	10	3.8×10^3	5.7	5.4×10^2	9.9×10^4
	Organic	17	8.7×10^3	9.5	4.0	5.8×10^3
	All soils	64	2.8×10^2	7.0	3.0	7.2×10^3
	Sand + loam	40	1.4×10^3	7.8	3.0	7.2×10^3
	Clay + organic	20	9.8×10^2	2.1	2.5×10^2	5.0×10^3
	All soils	92	9.5×10^2	11	9.0×10^{-1}	1.5×10^3
	Sand	17	1.1×10^3	23	9.0×10^{-1}	2.8×10^4
	Loam + clay	56	2.4×10^3	3.6	2.1×10^2	1.5×10^3
	Organic	12	5.6×10^2	7.6	9.7	7.6×10^4

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

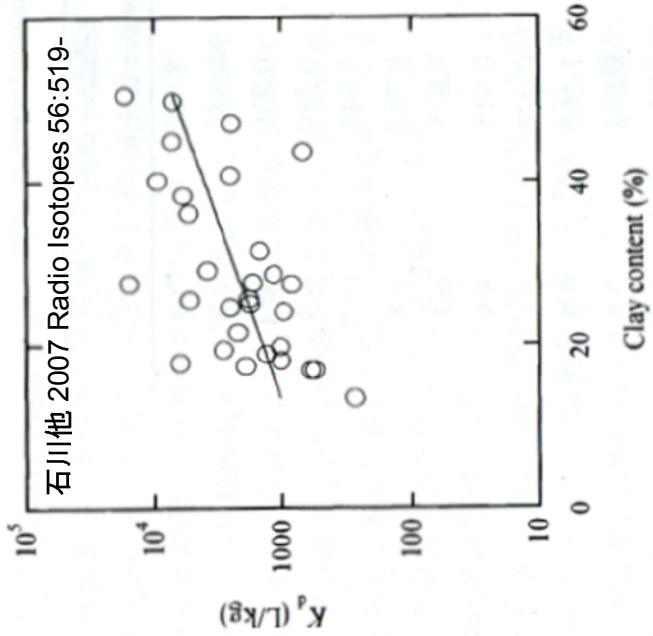


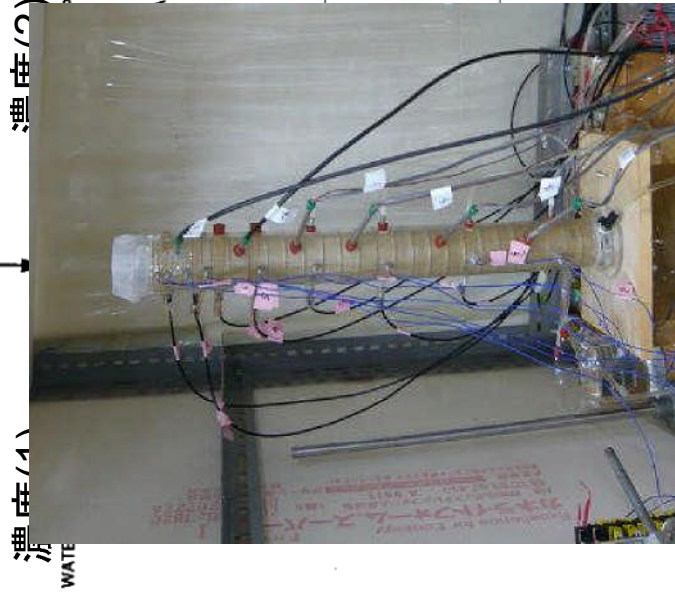
Fig. 2 Correlation between clay content and K_d ($R_c = 0.55, p < 0.005$).

土壌に対する、Csの選択係数(K_d)は非常に大きい
1000を超えることもある。

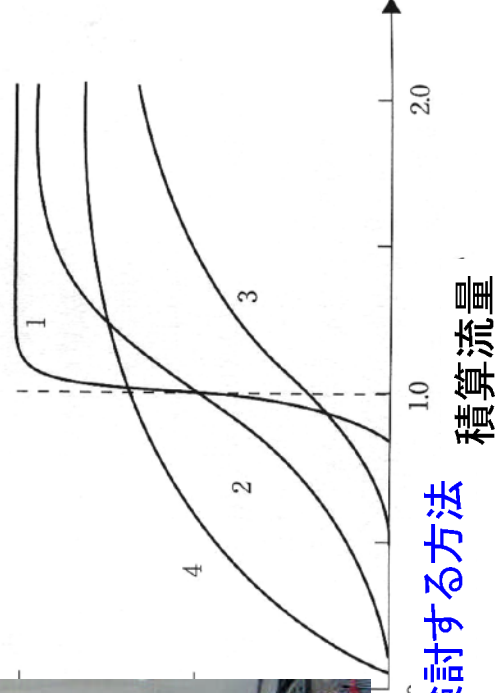
$\rho_d := 1.0g \text{ cm}^{-3}, K_d := 1000L \text{ kg}^{-1}$ とすると
飽和時
 $R = 1 + 1.0 / 0.6 \times 1000 = 1667$
 $\theta = 0.5$ の時
 $R = 1 + 1.0 / 0.5 \times 1000 = 2001$

水溶性の(イオンになってい
る)Csを仮定するとほとんど
動かないと考えられる

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

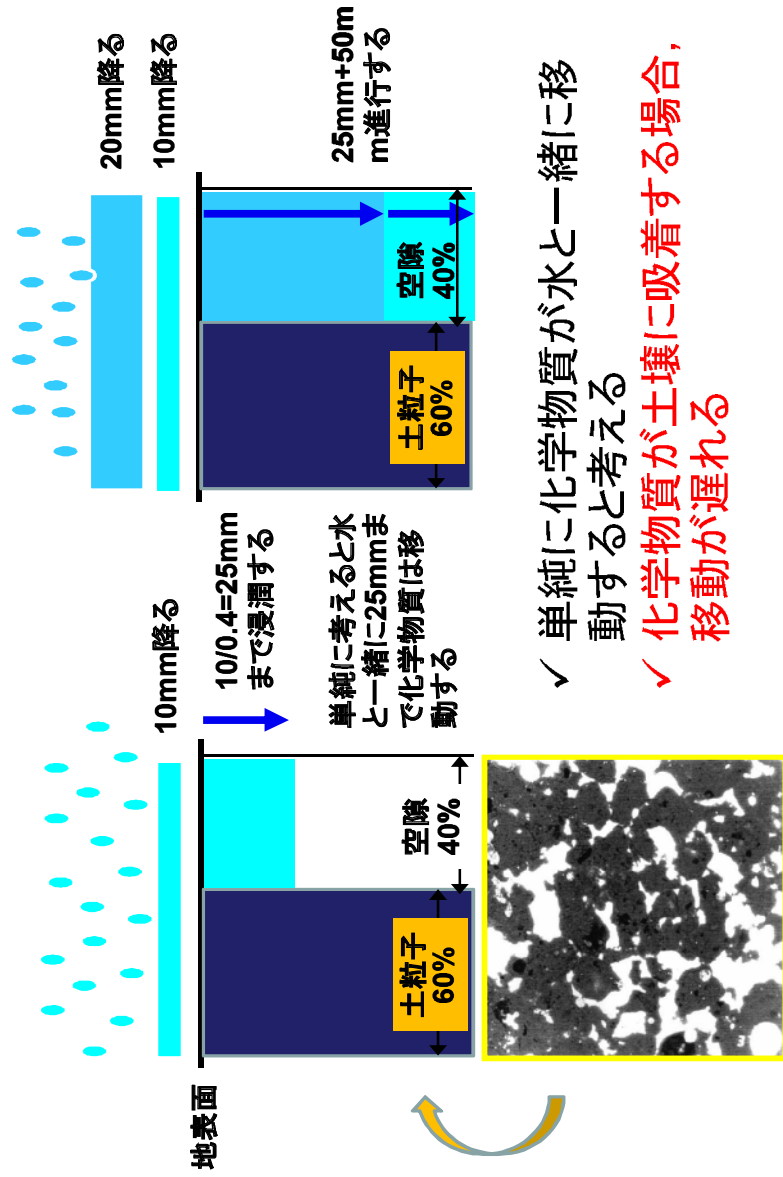


1. 移流が主の場合
2. 拡散, 移流, 水力学的分散が効く場合
3. さらに吸着現象が効いている場合
4. マクロポアなどの不均一が効いている



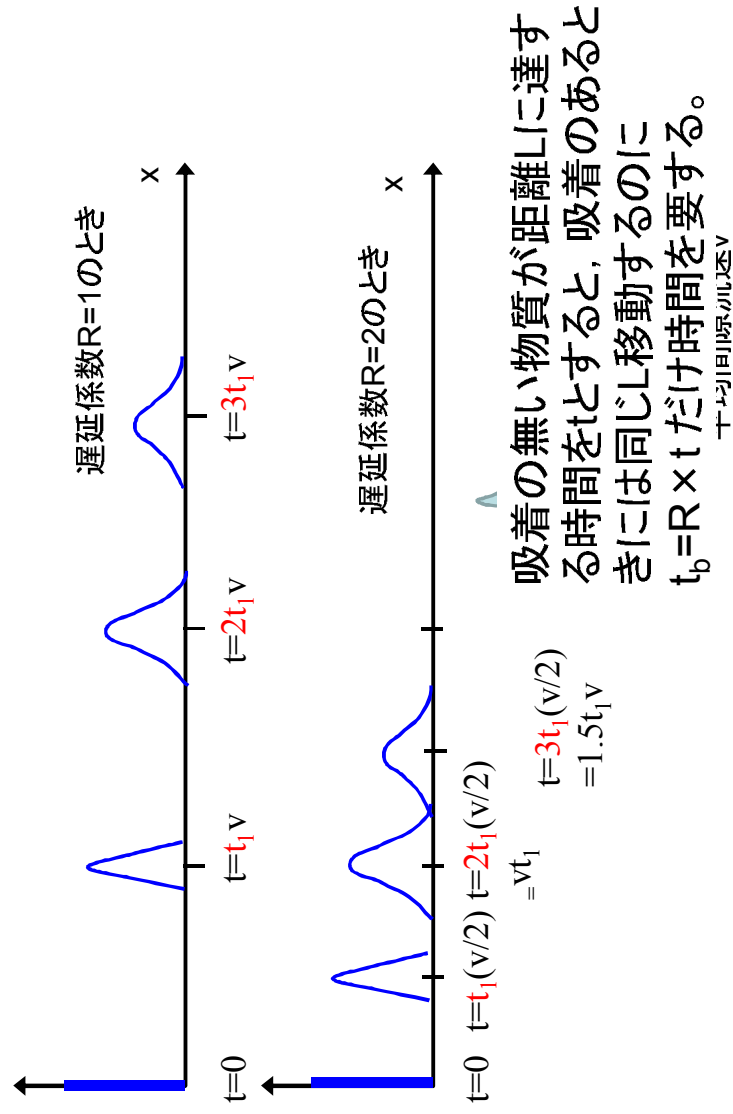
室内実験で汚染物質移動を検討する方法

単純なピストン流型の移動



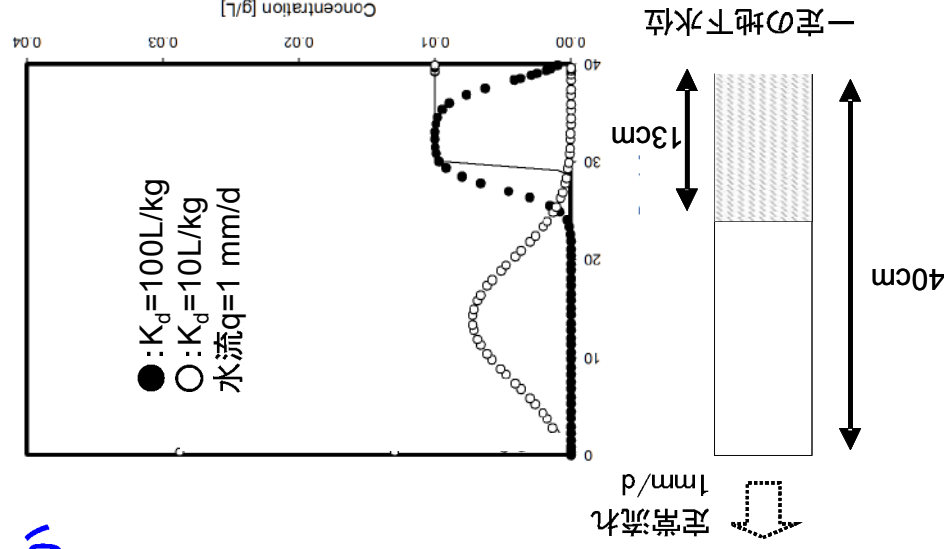
- ✓ 単純に化学物質が水と一緒に移動すると考える
- ✓ 化学物質が土壌に吸着する場合, 移動が遅れる

土壌中を平均間隙流速 v で水が浸透しているときの 溶質濃度分布の例



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)



高い選択性から予想されるよりも速く動いた

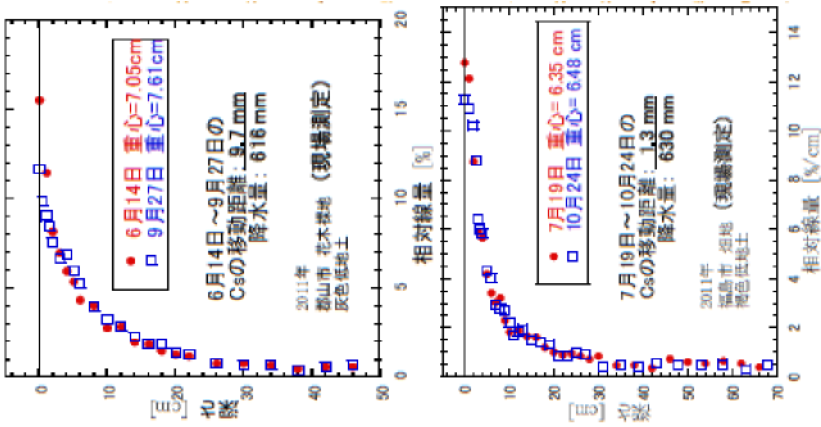
	農業総合センター花 木園裸地(郡山市)
期間1 2011年3月11日～ 重心移動距離 (土壌サンプリングによる) 期間降水量	～2011年6月14日 21.6 mm 189 mm
期間2 重心移動距離 期間降水量	～2011年9月29日 9.7 mm 616 mm
期間3 重心移動距離 期間降水量	～2012年3月28日 5.4 mm 340 mm

間隙率50%仮定

378mm

1232mm

680mm



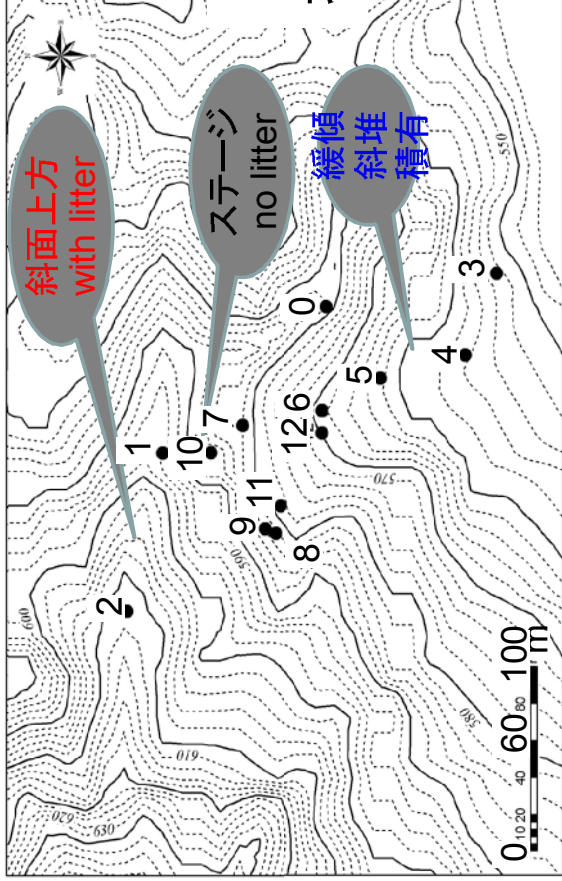
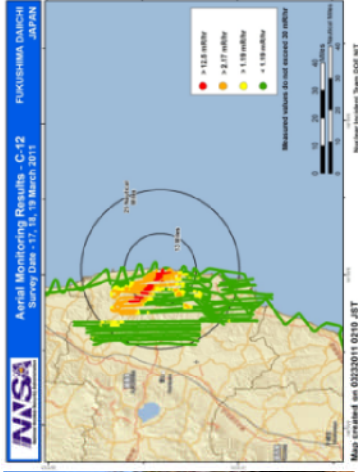
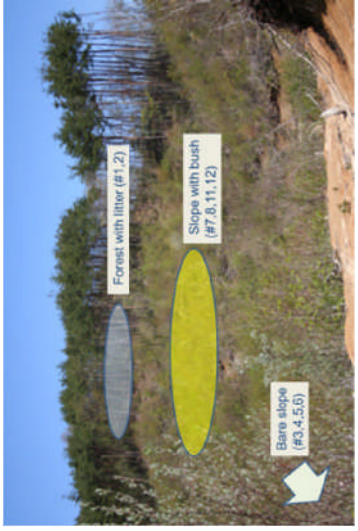
塩沢ら 2012 農業農村工学会講演要旨集

Cation Exchangeable Capacity: 陽イオンをどの位収着するか

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

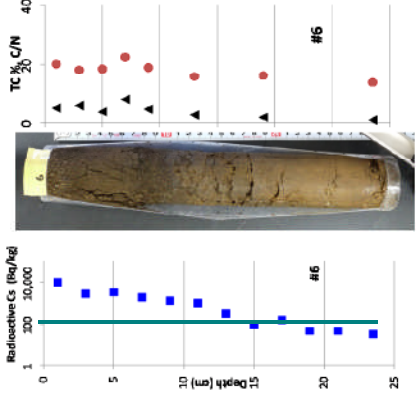
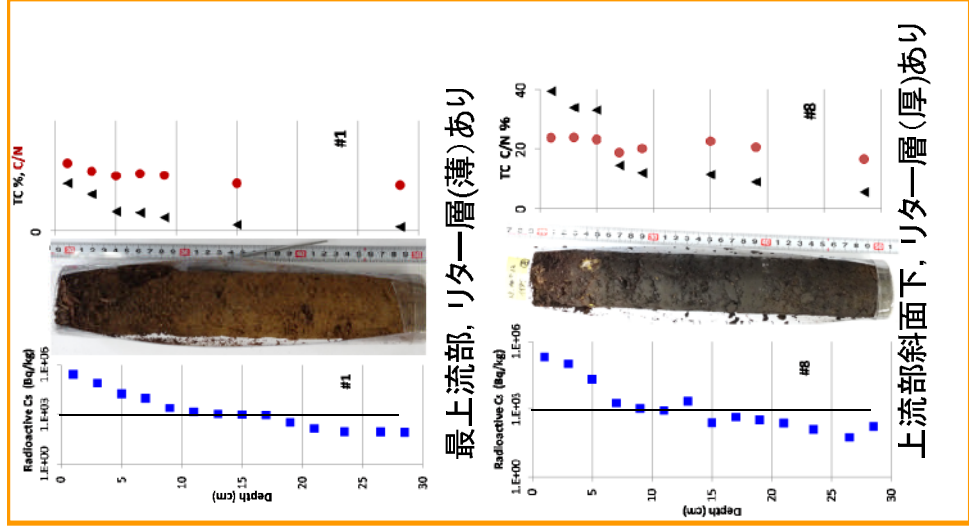
Buffer pH	Clay fraction (cmol kg ⁻¹ clay)	Organic fraction (cmol kg ⁻¹ SOM)	% of CEC due to SOM
2.5	38	36	19
3.5	45	73	28
5.0	54	127	37
6.0	56	131	36
7.0	60	163	40
8.0	64	215	45

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

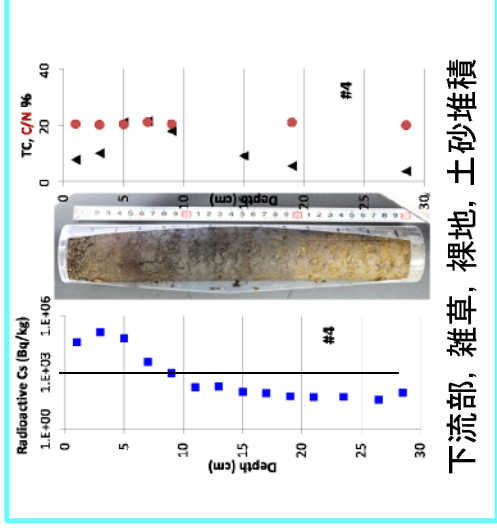


森林土壌の 場合(調査例)



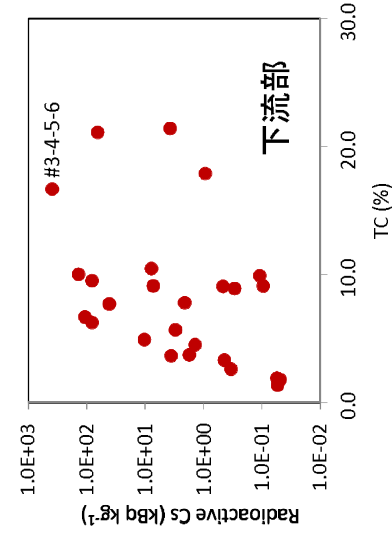
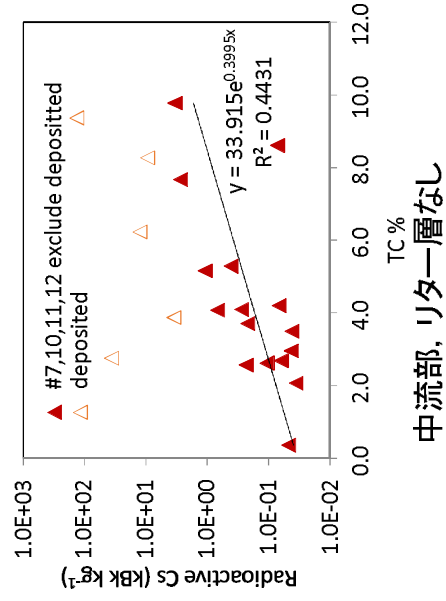
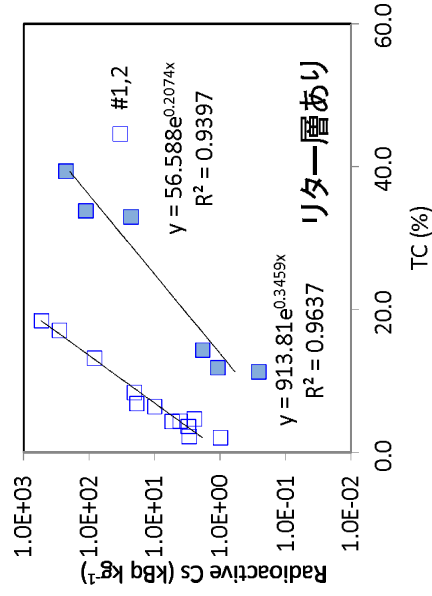


中流部、雑草、低木



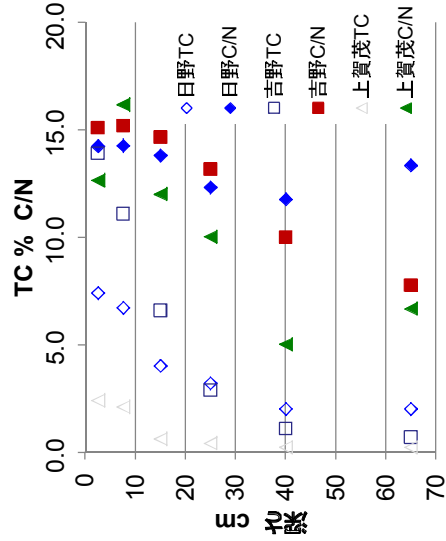
33

下流部、雑草、裸地、土砂堆積



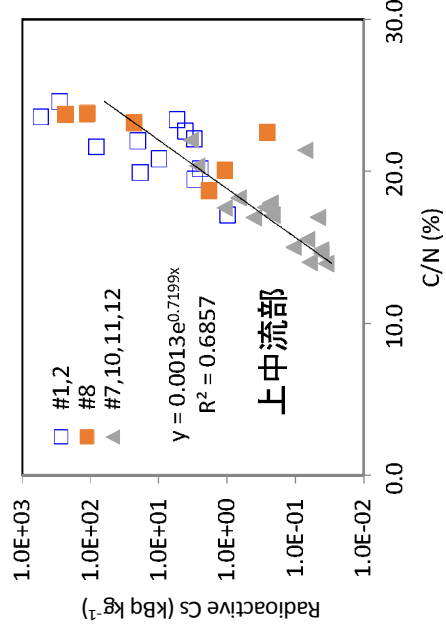
中流部、リター層なし

34



奈良県吉野、滋賀県日野、京都府上賀茂の森林土壌(非火山灰土)

河原輝彦 (1970): 日本林学会誌, 52(3):71-19

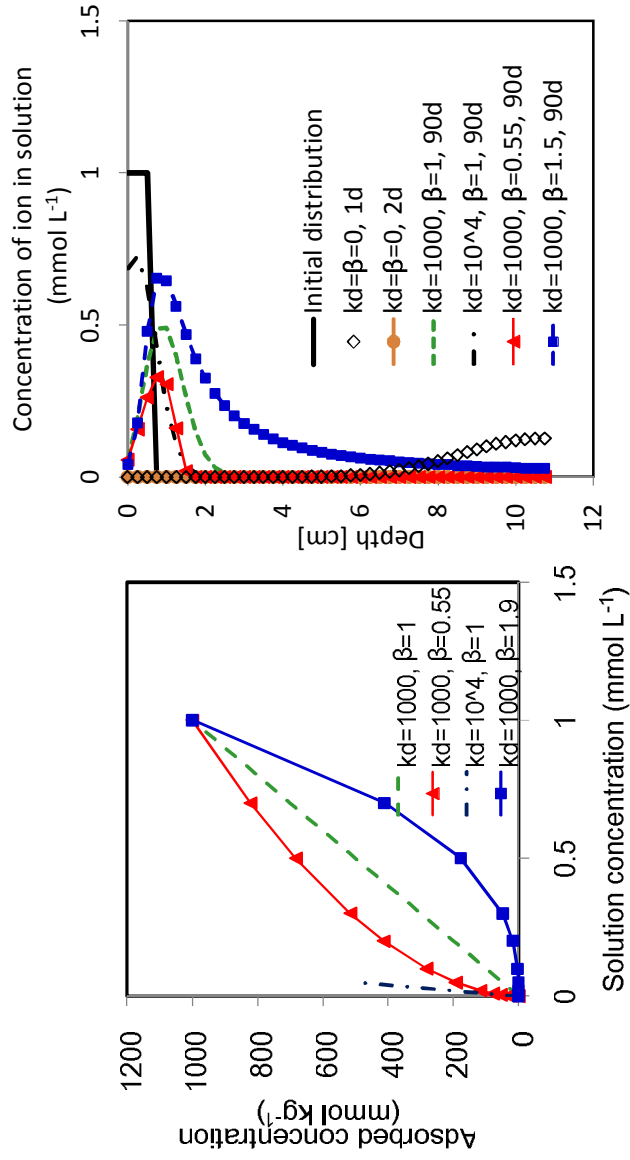


F層(かなり分解されているが, 眼で元の形が認められる段階),
H層(さらに分解が進み, 眼では元の形がわからない程細かくなった段階)
Ao層(堆積腐植層あるいは有機物層)

課題

- 非常に低いCs濃度
 $10^5 \text{Bq/kg} \div 10^{-10} \text{ mol/kg-soil}$
濃度が現象を左右する場合がある
- 薄く広くへの対策
どの分野でもこれが課題
バイオマスエネルギーでも同様
- 既往の知見の非有効活用

吸着等温線と移動



Csは土壌の攪乱がなければ、多くの場合、表層に限定して存在する。

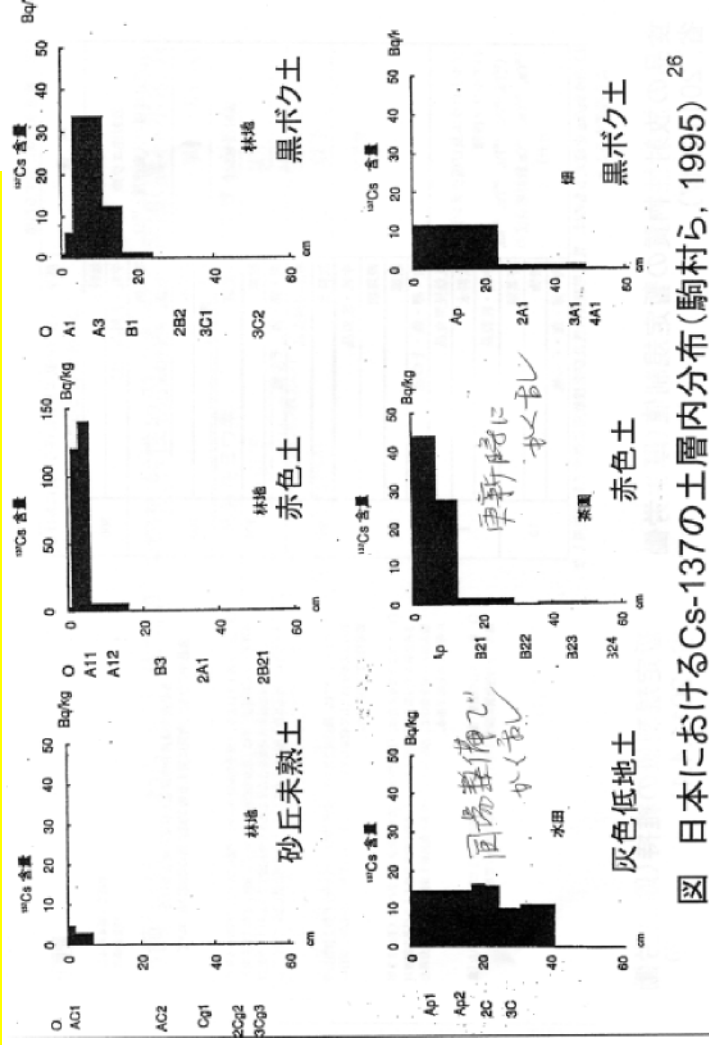
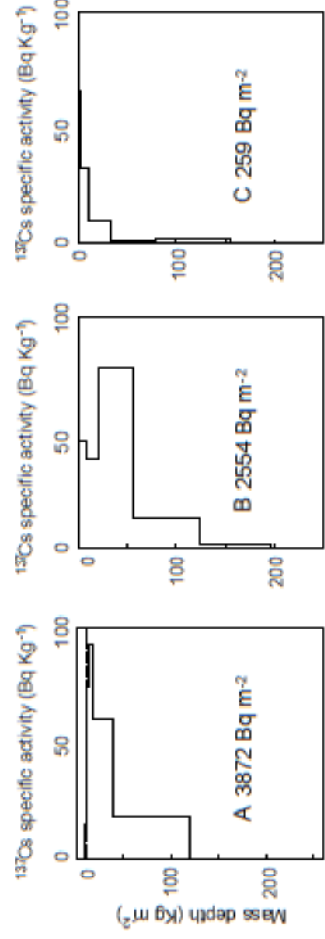


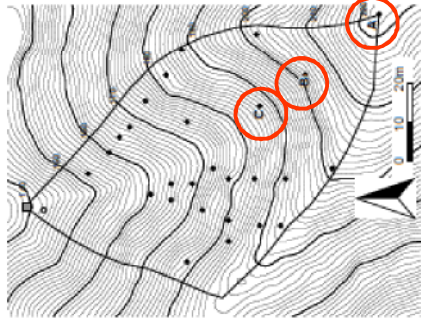
図 日本におけるCs-137の土層内分布(駒村ら, 1995) ²⁶

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ている傾向が見られる。
 大気核実験で放出された核種なので, 約30年間の移動結果



Locations of A, B and C are shown in figure 2.

ured at an undisturbed ridge top (A), at the upper part of the slope (B), and at the lower



物質座標: kg m^{-2} : 土の乾燥密度
が 1.0g/cm^3 で一定と仮定すると土
の厚さ 1cm が 10kg/m^2 に対応する。

(土の乾燥密度が一定で無く、密度
に依存して測定結果が現われるた
め、このような処理をしている)

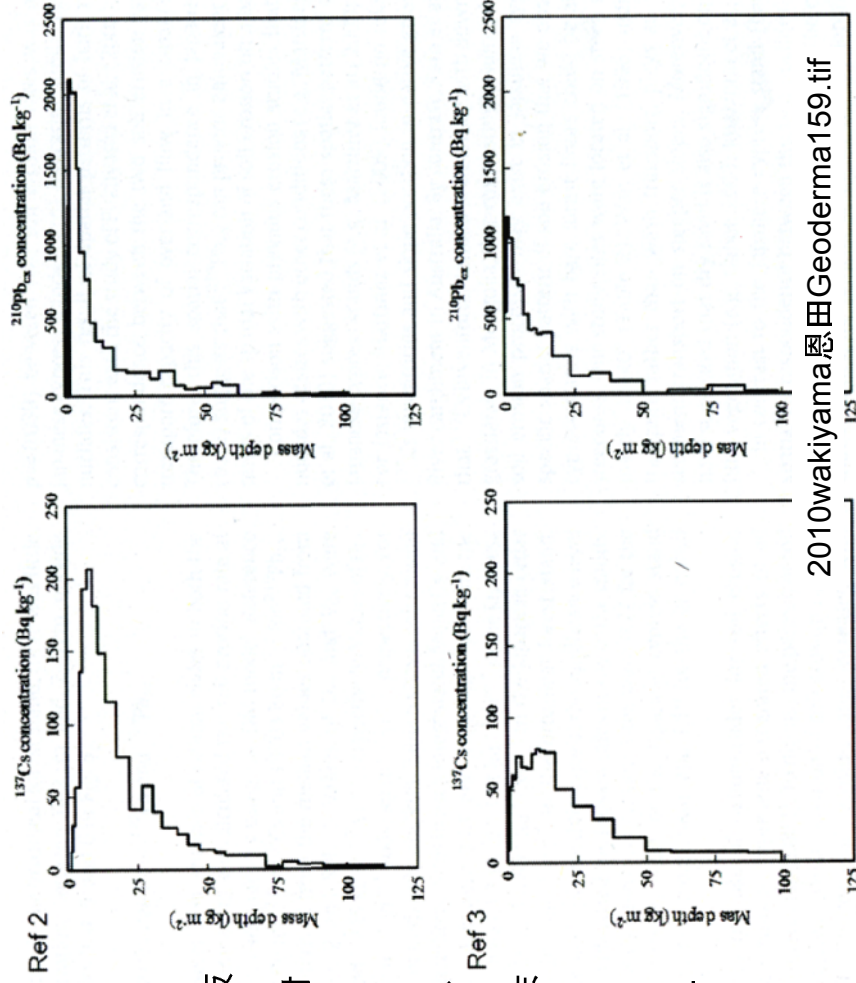


Fig. 4. Depth distributions of radionuclides at the reference site (left: ^{137}Cs ; right: $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$).

物質座標: kg m^{-2} :
土の乾燥密度が
 1.0g/cm^3 で一定と仮
定すると土の厚さ
 1cm が 10kg/m^2 に対
応する。

国内の森林土壌に
ついて、場所でも少
のばらつきはある
が、 $7\sim 10\text{cm}$ 程度ま
でCsが分布

また、濃度にも依る
がこの測定には、土
壌試料を採取後、
Geシンチレーション
で1サンプルあたり
 10 時間程の積算を
する場合もある。