

土壌中の化学物質の移動

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

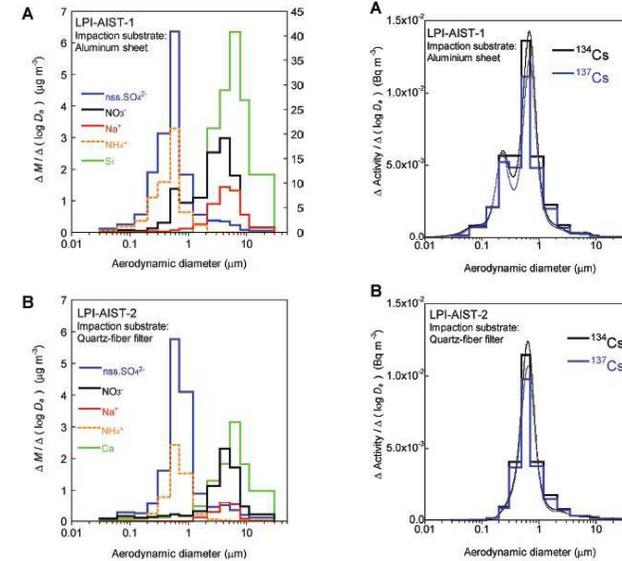
<http://soil.en.a.u-tokyo.ac.jp/lecture.html>

2015.10.29

お断り: 途中でスライドの順序が変わります。

1

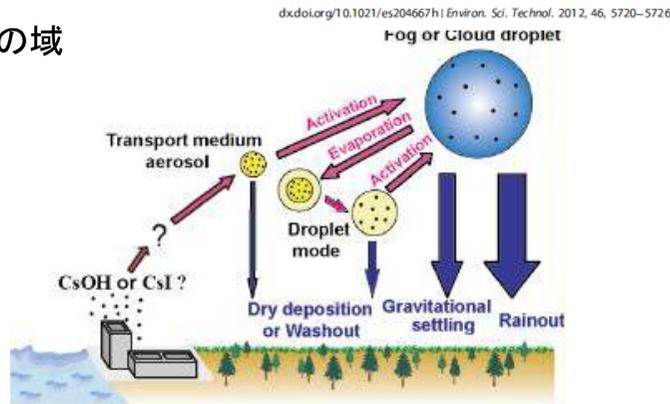
Aerosolの粒径分布(左:化学物質別、右:放射性Cs別)



[dxdoi.org/10.1021/es204667h](https://doi.org/10.1021/es204667h) Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 5720–5726

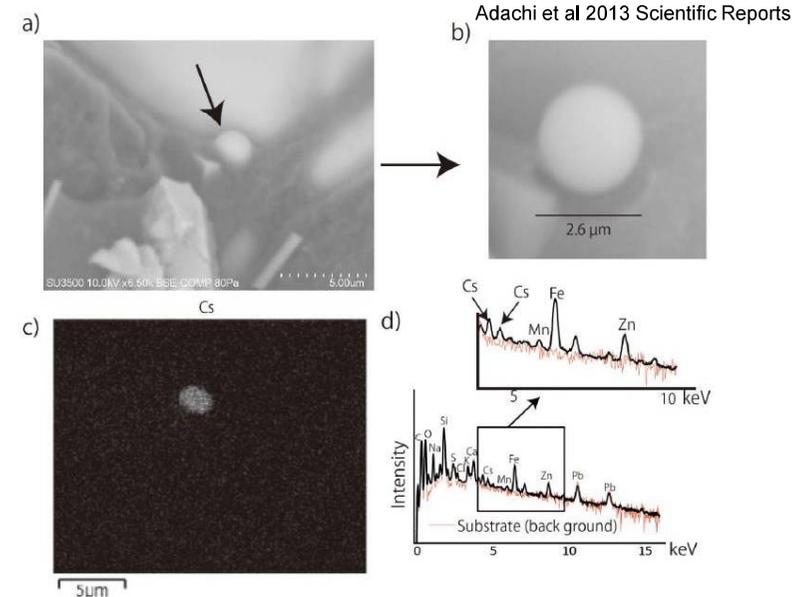
2

推察の域



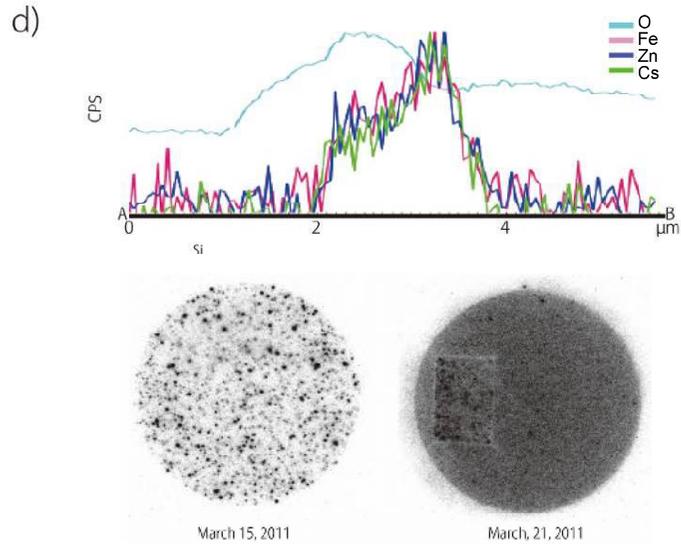
- ✓ 0.1~2μm (特に0.49~0.7μm)のaerosolに放射性Csが検出される
- 大気中の浮遊物の粒径組成および化学組成から
- ✓ 海水起源ではない(NH₄)₂SO₄、(NH₄)HSO₄(ammonium bisulfate)aerosolが放射性Csの運搬役と考えられる(類似の現象は²²²Rnでは指摘されてる)。
- ✓ Aerosolの大きさ: 0.5μm程度が主、表面でなく核の部分にCsがあると考えられる
- ✓ 土粒子由来のものは考えられない

3



Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident, Adachi et al 2013 Scientific Reports

4



Adachi et al 2013 Scientific Reports 5

イオン態と吸着態は大違い

Frayed Edge Site (FES)

$< 4\text{nm}$

Dolcater et al. Soil Sci.Soc.Am Proc. 32:795-798 (1968)

内部空孔への水和セシウムイオン吸着

約0.5nm

Fe-OH-Fe-NC-Fe

0.6 nm

D=6 nm

モルデナイト(ゼオライト)
<http://www9.canet.ne.jp/users/soken/zeolito.html>

クリノプチロライト(0.3nm)

森林落ち葉から抽出したコロイド>80nm

プルシアンブルー(フェロシアン化鉄(III)) $\text{C}_{18}\text{Fe}_7\text{N}_{18}$
地圏環境リスク研究グループ
http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20120905/nr20120905.html

土壌の生成

一次鉱物 (岩、レキ、砂)

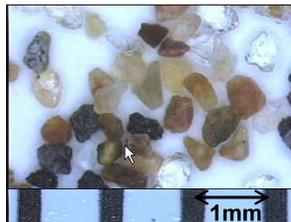
二次鉱物(粘土) ← 物理的、化学的作用で一次鉱物から作られたもの (風化過程)

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



土を構成する粒子の大きさ区分

1.1.2

	2.0 μm		20 μm					2.0mm							
	粘土		シルト					砂				国際土壌科学連合			
粒径	10 μ		100 μ		1mm			10mm							
ふるい目の大きさ	5 μ	74 μ	105 μ	250 μ	420 μ	840 μ	4.76mm	9.52mm	19.1mm	25.4mm					
ふるい番号	5 μ	# 200	# 100	# 60	# 40	# 20	# 4	3/8"	3/4"	1"					
名称	粘土	シルト	細砂	中砂	粗砂	礫 (レキ)									
	粘土	シルト	砂			レキ									

1 μ (ミクロン) = 10^{-3}mm # : ふるい番号 # : インチ 1インチ = 2.54cm

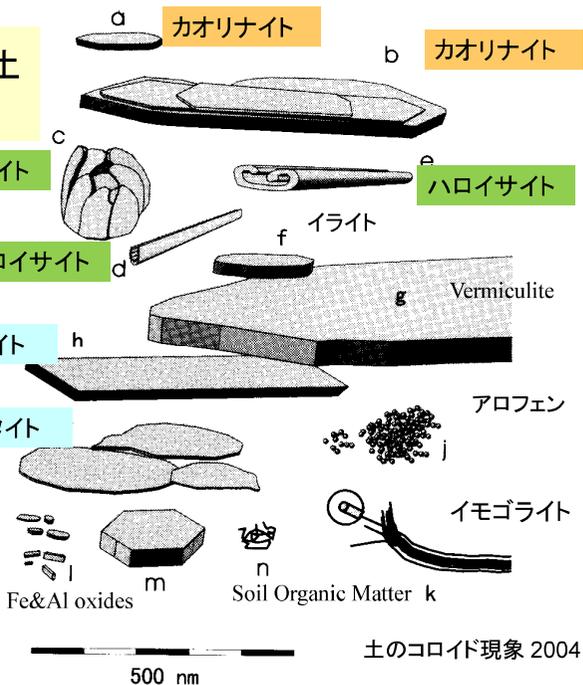
図 1.4 粒径の区分と名称 (統一分類法による)

土質試験の方法と解説 丸善 2004

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



土のコロイド現象 東京化学同人から

1.1.4

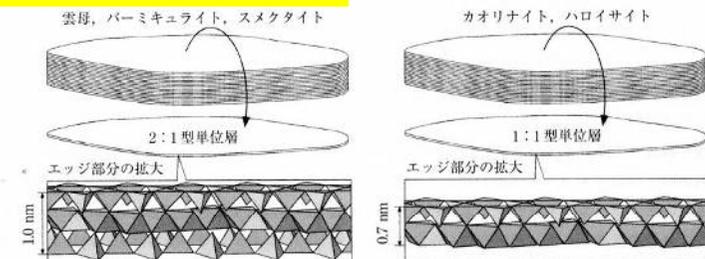


図 1.2.2 層状ケイ酸塩の構造の模式図。層状ケイ酸塩は単位層の積み重ねからなる。単位層には、厚さ1.0 nmの2:1型単位層と厚さ0.7 nmの1:1型単位層の2種類ある。

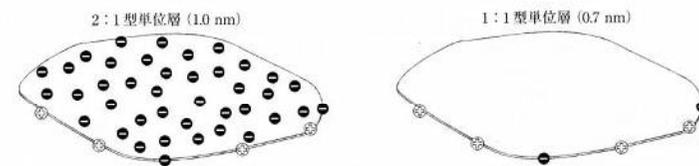


図 1.2.3 層状ケイ酸塩の単位層での電荷の分布。2:1型単位層では至る所で見られる負電荷が、1:1型単位層では見られない。しかし、エッジ部分の正電荷と負電荷は、2:1型でも1:1型でも見られる。

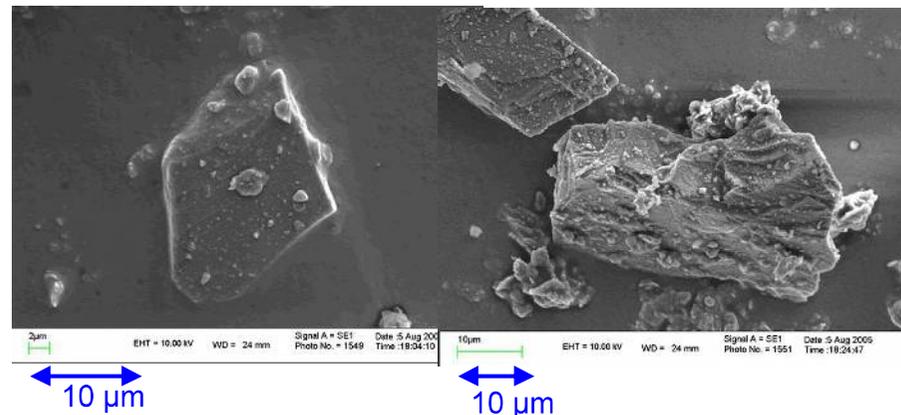
どの位荷電があるか→陽イオン交換容量(Cation Exchange Capacity: mmol_c/kg)

Cation Exchangeable Capacity: 陽イオンをどの位吸着するか

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.



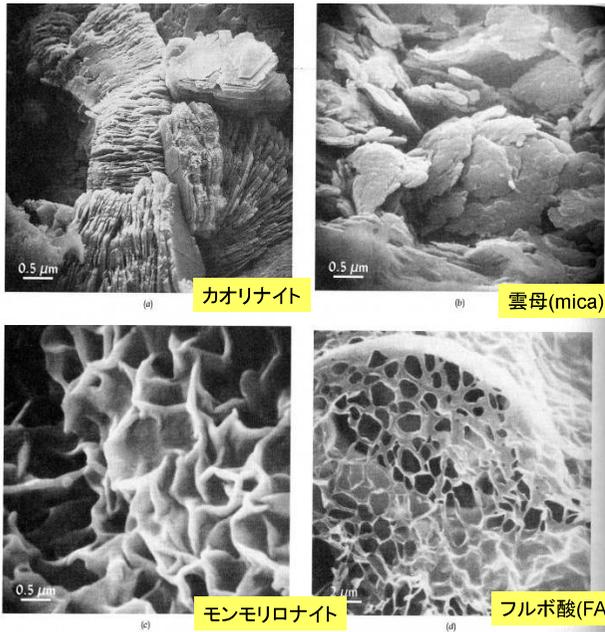
Quartz (石英:左): and Feldspar (長石:右): 一次鉱物

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.)"

1.1.4

粘土の電子顕微鏡写真



カオリナイト

雲母(mica)

モンモリロナイト

フルボ酸(FA)

FIGURE 8.3 Crystals of three silicate clay minerals and a photomicrograph of humic acid found in soils. (a) Kaolinite from Illinois (note hexagonal crystal at upper right). (b) A muscovite mica from Wisconsin. (c) Montmorillonite (a smectite group mineral) from Wyoming. (d) Fulvic acid (a humic acid) from Georgia. [(a)–(c) Courtesy of Dr. Bruce F. Bohor, Illinois State Geological Survey; (d) from Dr. Kim H. Tan, University of Georgia, used with permission of Soil Science Society of America]

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

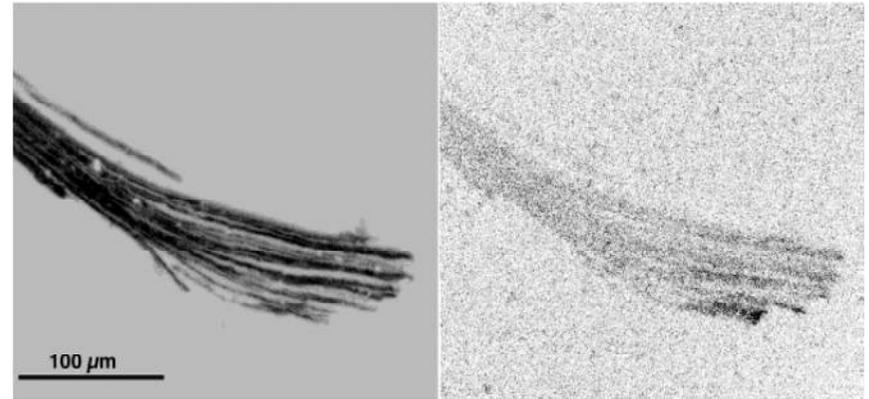
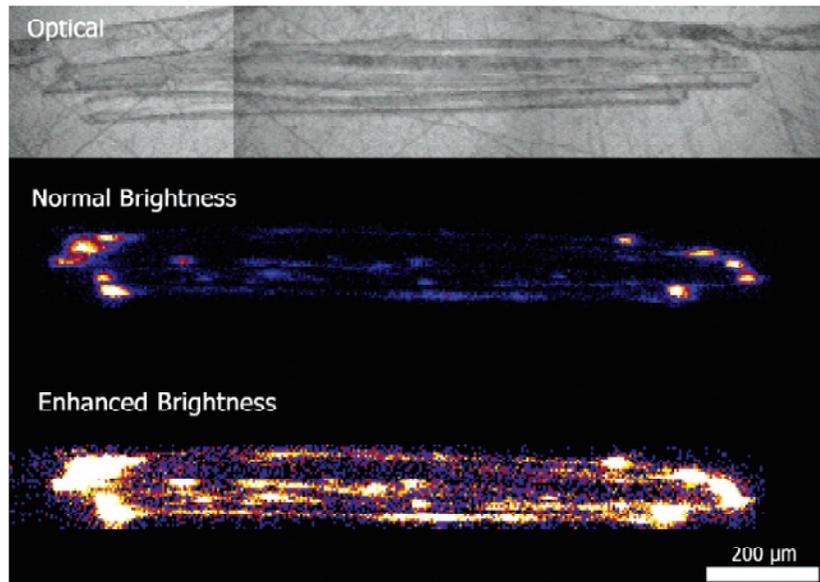


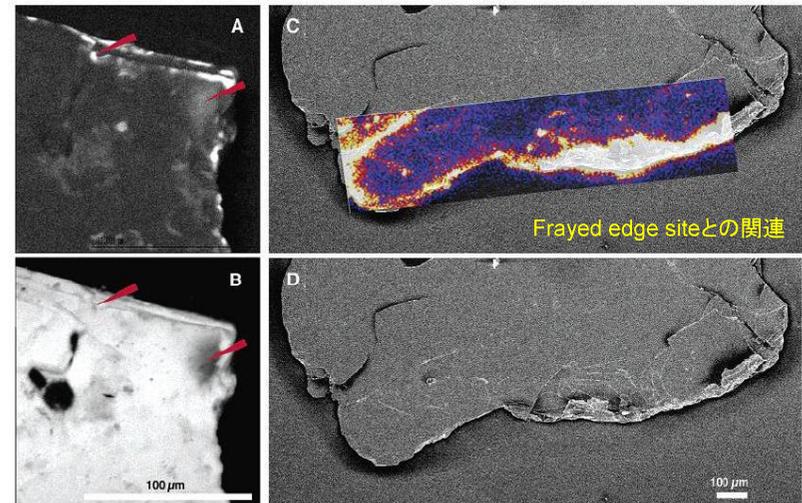
FIGURE 3. EMP elemental abundance maps for K (left) and Cs (right) on splayed muscovite. Darkness is proportional to concentration
McKinley et al 2004 EST 38: 1017-

14



McKinley et al 2004 EST 38: 1017-

15

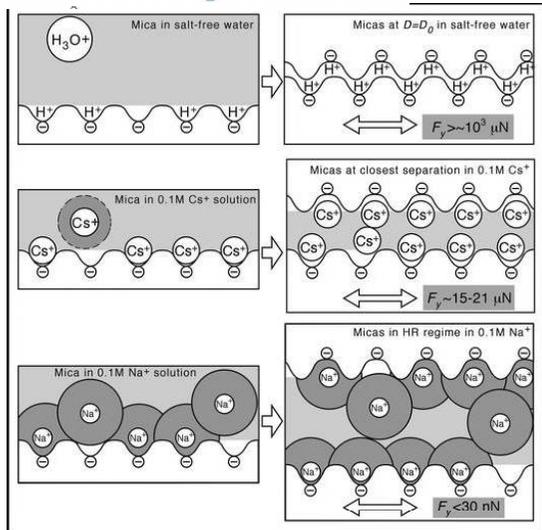


McKinley et al 2004 EST 38: 1017- (A,B:biotite, C,D: muscovite)
(A)abundance map for Cs, (B) abundance map for K
(C) Cs 分布 (波長分散型X線分析から構成), (D) 走査型電子顕微鏡 (SEM)のみ
Cs+ was preferentially sorbed where individual sheet boundaries were expressed as steps on the clast surfaces

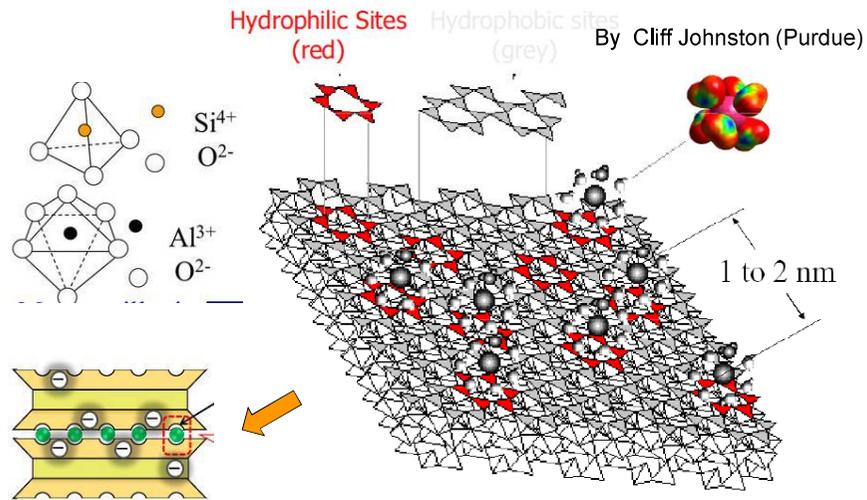
16



イオンの水とイオン交換選択性

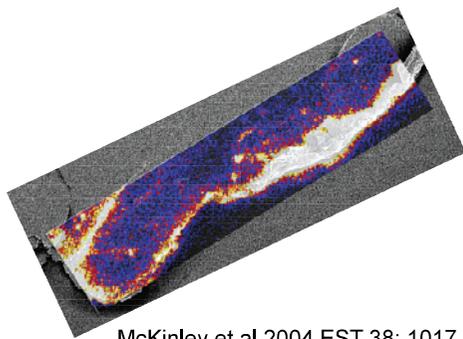
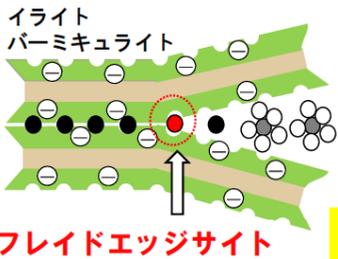


Perkin et al. (2008) Faraday Discussions, Vol.141
Dynamic properties of confined hydration layers
DOI: 10.1039/b805244a



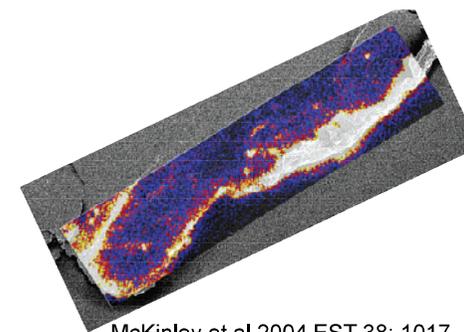
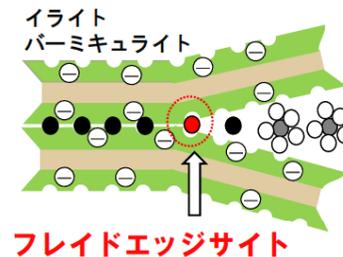
K⁺やNH₄⁺が填る孔にCs⁺もちょうどうまく填ることができる
共存するK⁺やNH₄⁺その他のイオンとの割合に応じてCsが入る
さっきの写真で面部にCsがなかったのは、Cs濃度が非常に低い¹⁸ため

土壌肥料学会 & 農業環境技術研究所

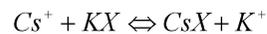
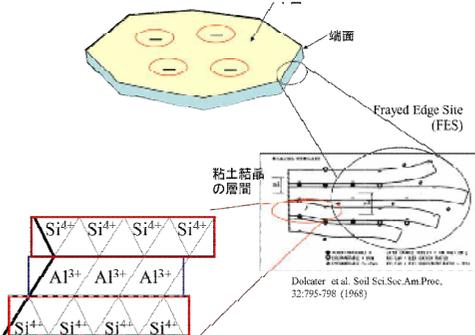


McKinley et al 2004 EST 38: 1017-

土壌肥料学会 & 農業環境技術研究所



McKinley et al 2004 EST 38: 1017-



イオン交換だが、入ったら出られないのでCsが吸収されると見る

$$C_{s,ads} (mmol/kg) = K_{D(Cs-K)}^{FES} \times C_{s,sol} (mmol/L)$$

$$K_{Cs-K} \approx 1000 L/kg \quad \text{過去の研究の代表値}$$

1000倍
親和性: Cs⁺ >>> NH₄⁺ > K⁺
200倍

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

cmol(0.01mol)をmmol(0.001mol)にする
ところで一桁加わる

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 kg ⁻¹		mmol kg ⁻¹
カオリナイト*	1/10000	0.0006	6
スメクタイト*	1/10000	0.01	100
イライト*	1/20	1.2	11800
パーミキュライト(Vt) *	1/40	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

土壤肥料学会 & NIAES

➢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)

測定可能な量

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？

現象のモデル化, 定量化

一般の吸着等温線(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 $C_{ads} = K \times C_{liq}^\beta$

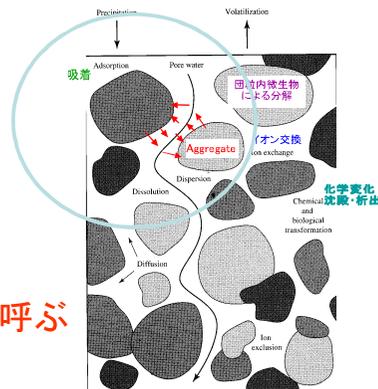
Langmuir式 $C_{ads} = \frac{a \cdot b \cdot C_{liq}}{1 + b \cdot C_{liq}}$

K, a, b, β: 定数

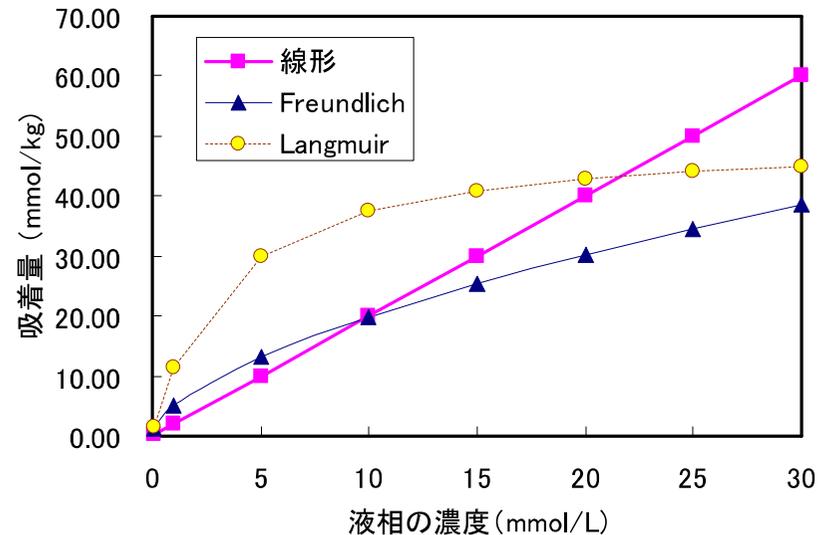
Kを特に選択係数、分配係数と呼ぶ

C_{ads}: 吸着濃度

C_{liq}: 液相の濃度



吸着モデルの特徴



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

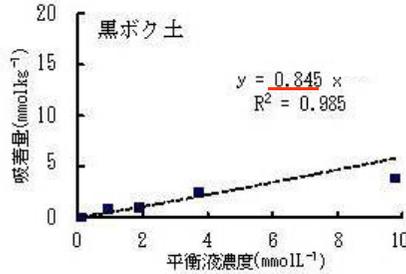
$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_d$$

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)



$\rho_d = 0.6 \text{ g cm}^{-3}$, $K_d = 0.845 \text{ L kg}^{-1}$ 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)

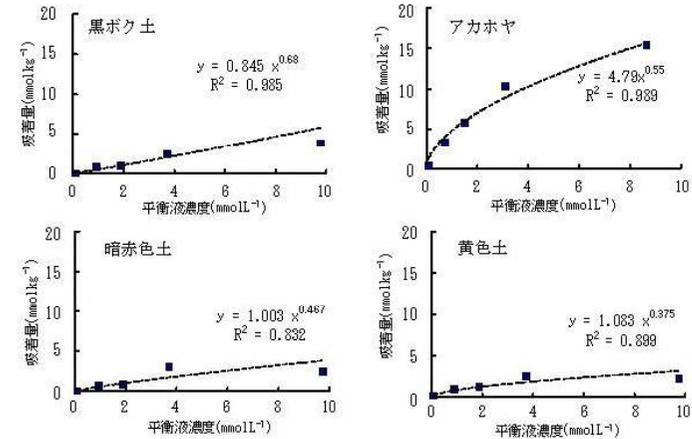
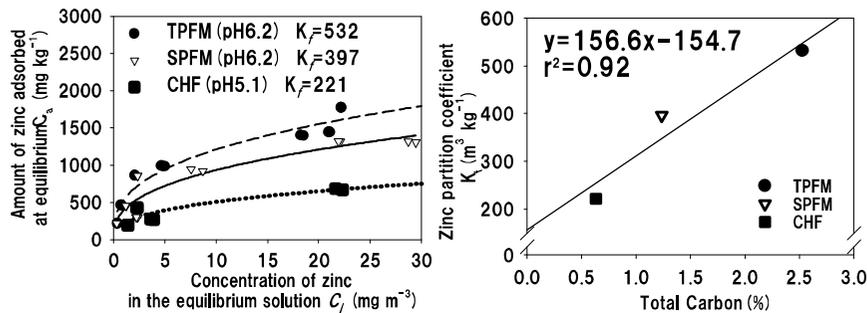


図1 各種土壌における吸着等温線 (バツア吸着試験)

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 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) 26



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

IAEA Technical report 472

TABLE 12. K_d VALUES FOR SELECTED RADIONUCLIDES IN SOIL: GROUPED ACCORDING TO THE TEXTURE/ORGANIC MATTER CRITERION (L kg⁻¹)

Element	Soil group	N	Mean	GSD ^a	Minimum	Maximum
U	All soils	469	1.2×10^2	7.0	4.3	3.8×10^5
	Sand	114	5.3×10^2	5.8	9.6	3.5×10^4
	Loam + clay	227	3.7×10^2	3.6	3.9×10^1	3.8×10^5
	Organic	108	2.7×10^2	6.8	4.3	9.5×10^4
Th	Loam + clay	227	3.7×10^2	3.6	3.9×10^1	3.8×10^5
	Organic	108	2.7×10^2	6.8	4.3	9.5×10^4
I	All soils	178	2.0×10^2	12	7.0×10^{-1}	6.7×10^4
	Mineral	146				
Cd	Organic	9				
	All soils	46				
I	Mineral	25				
	Organic	5				
I	All soils	250				
	Mineral	196				
Cd	Organic	11	3.2×10^1	3.3	8.5	5.8×10^2
	All soils	61	1.5×10^2	9.4	2.0	7.0×10^3

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

石川他 2007 Radio Isotopes 56:519-

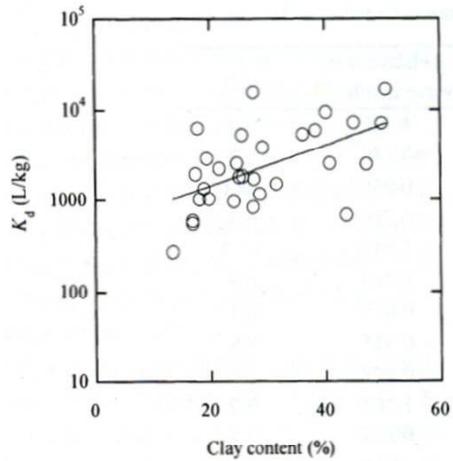


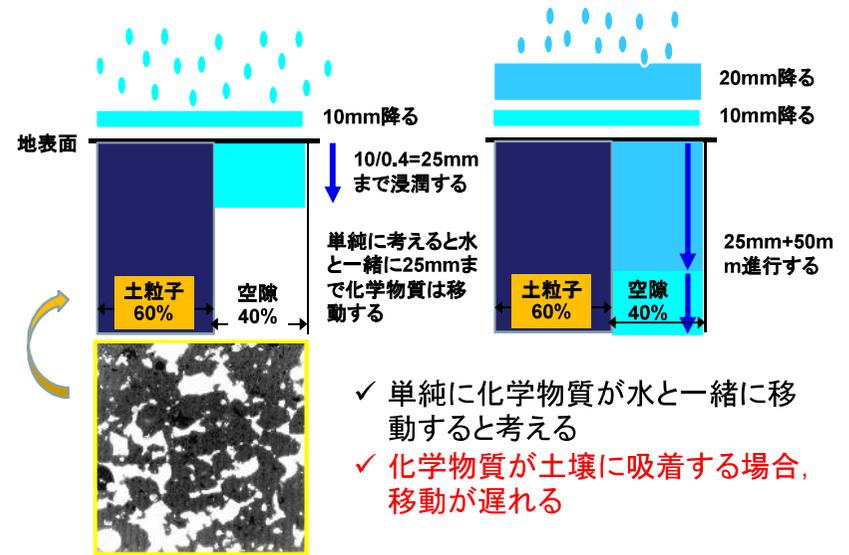
Fig.2 Correlation between clay content and K_d ($R_c = 0.55, p < 0.005$).

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。

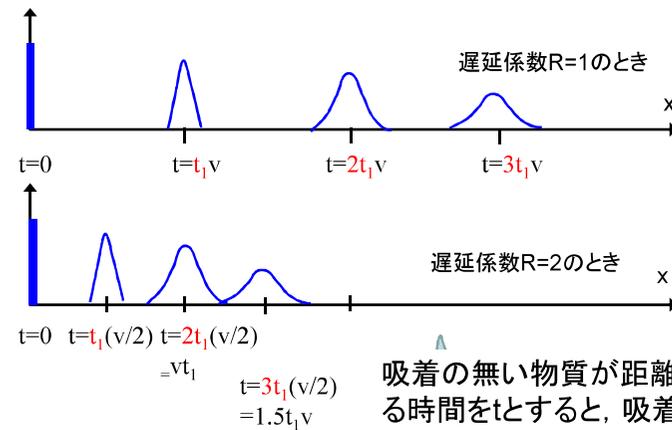
$\rho_d := 1.0 \text{ g cm}^{-3}$, $K_d := 1000 \text{ L kg}^{-1}$ とすると
飽和時
 $R = 1 + 1.0/0.6 \times 1000 = 1667$
 $\theta = 0.5$ の時
 $R = 1 + 1.0/0.5 \times 1000 = 2001$

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

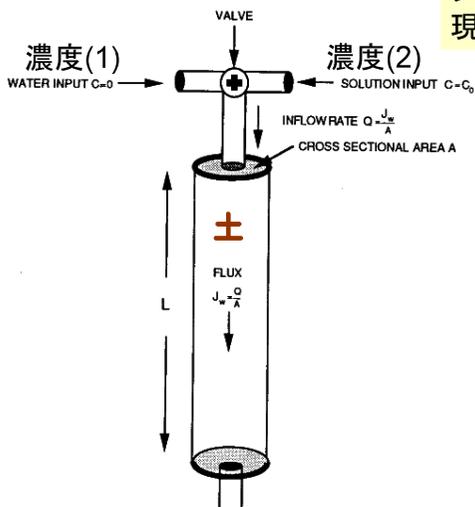
単純なピストン流型の移動



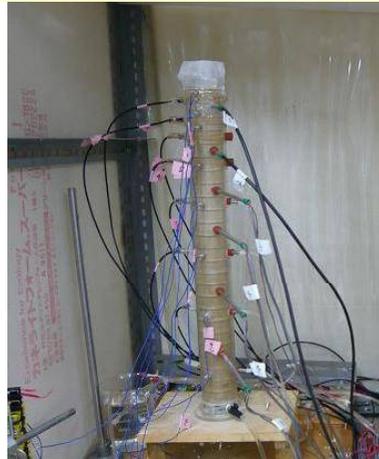
土壌中を平均間隙流速vで水が浸透しているときの溶質濃度分布の例



吸着の無い物質が距離Lに達する時間をtとすると、吸着のあるときには同じL移動するのに $t_b = R \times t$ だけ時間を要する。



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

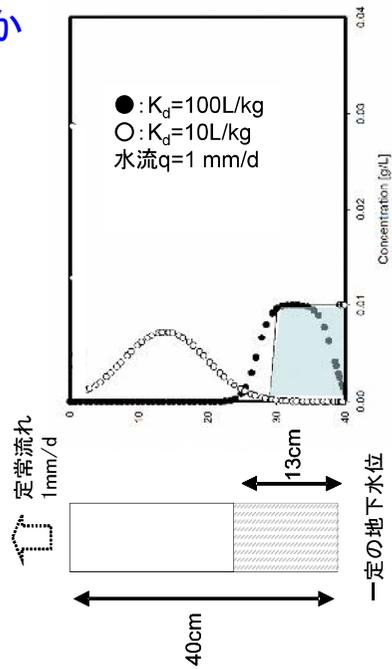


室内実験で汚染物質移動を検討する方法

積算流量

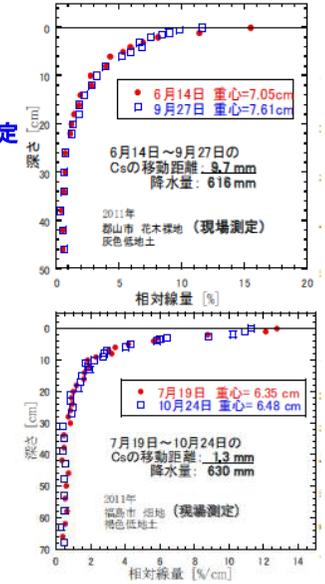
吸着がどの位効くか

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)

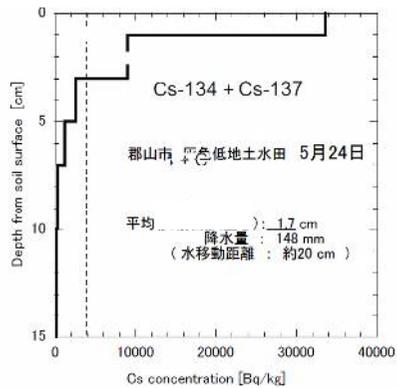


高い選択性から予想されるよりも速く動いた

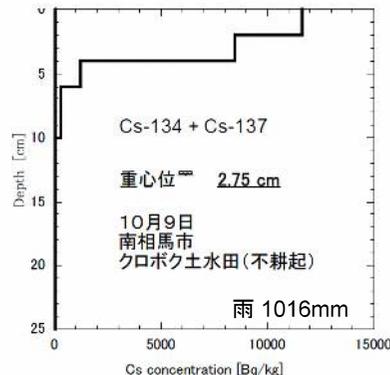
	農業総合センター花 木園裸地(郡山市)	
期間1 2011年3月11日~ 重心移動距離 (土壌サンプリングによる) 期間降水量	~2011年6月14日 21.6 mm 189 mm	間隙率50%仮定 378mm
期間2 重心移動距離 期間降水量	~2011年9月29日 9.7 mm 616 mm	1232mm
期間3 重心移動距離 期間降水量	~2012年3月28日 5.4 mm 340 mm	680mm



塩沢ら 2012 農業農村工学会講演要旨集



(塩沢・田野井・根本ら. RADIOISOTOPES, 60, 2011)



(東大RI総合センターと南相馬市によるRI分析)

14.8cm ÷ 0.5 (間隙率) = 29.6cm
遅延が効いて1/100程度でも3mm

102cm ÷ 0.5 (間隙率) = 204cm
遅延が効いて1/100でも2cm
87cm ÷ 0.5 / 100 = 1.74cm ⇒ (2.75 - 1.7) = 1.05cm

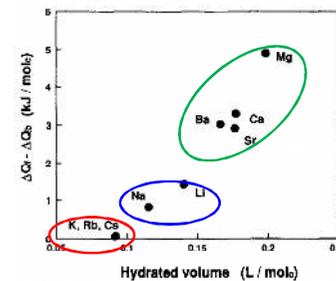
どうして予想よりも多く動く?

- ①不均一性, ②イオンではなくコロイドと一緒に移動, ③イオン交換の理解が甘い?

Csのイオン交換と移動

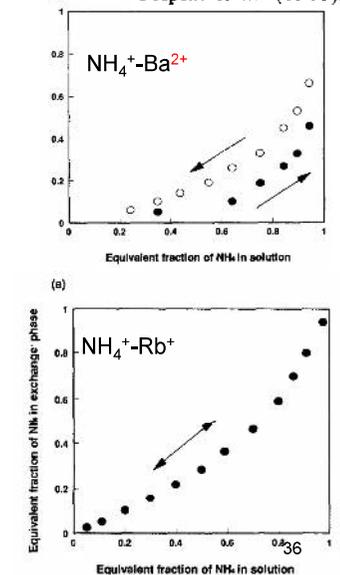
Verburg & Baveye (1994) Clays and Clay Minerals

I	II	III
Na^+, Li^+	$\text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

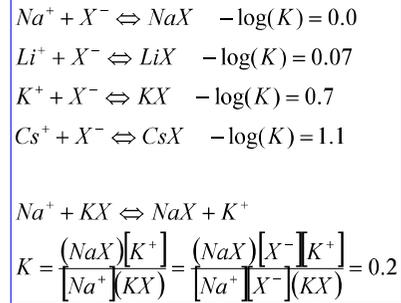


水合の程度, 六員環のサイズ, 反応速度, 粘土結晶の構造 (amberliteでは違いが出ない), 膨潤の有無等々理由が検討されている

Fripiat et al. (1965),

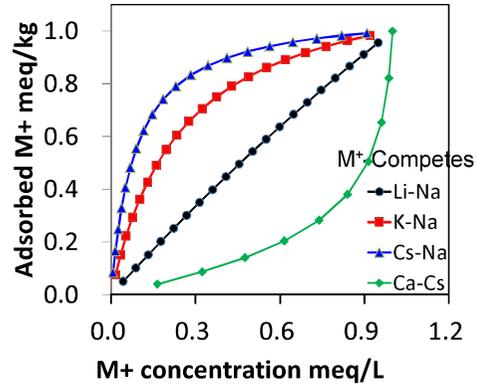


Capture of Cs⁺ as ion exchange

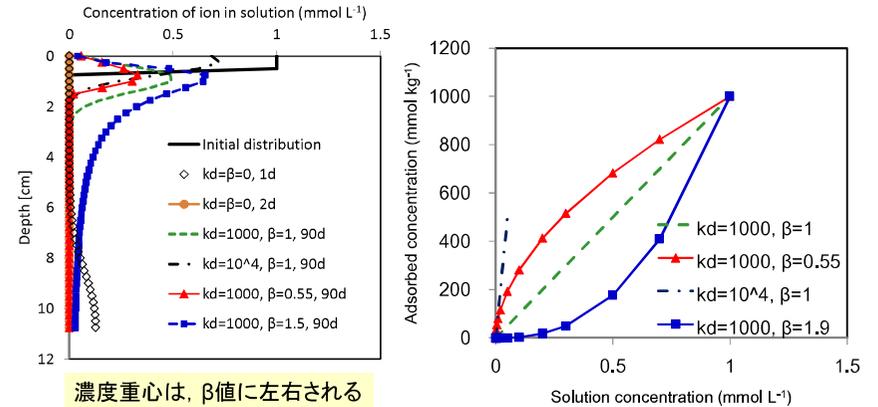


前頁③には、イオンの価数と水合の程度が効く

An example of ion exchange isotherm. Gains-Thomas conversion after Appelo&Postma (2005). Equilibrium constants are originally from Chap. 5 in Soil Chemistry B edited by G.H. Bolt (1979)

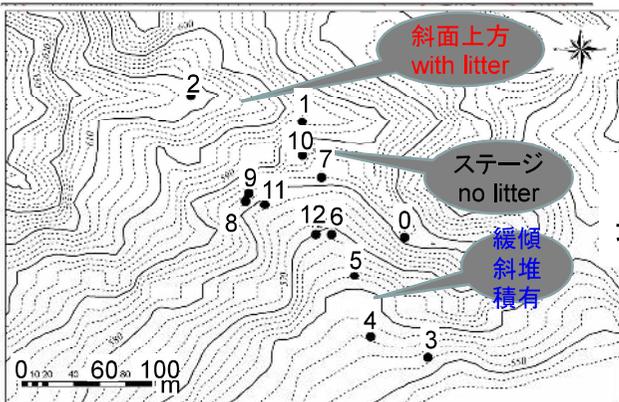
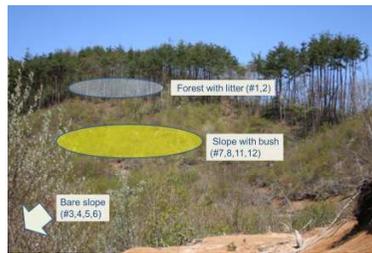


Capture of Cs⁺ as ion exchange



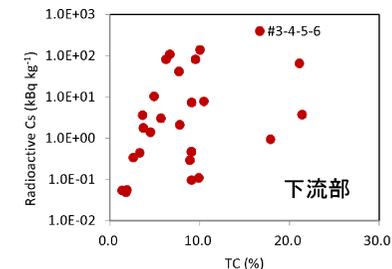
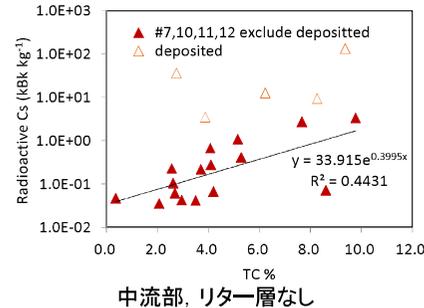
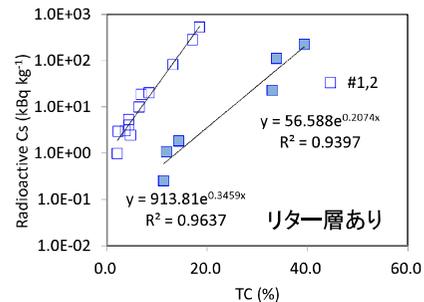
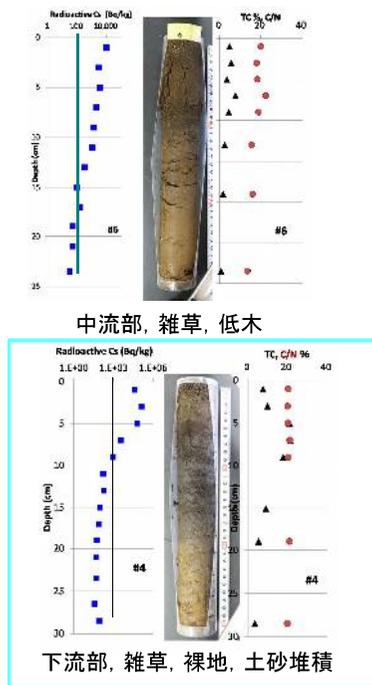
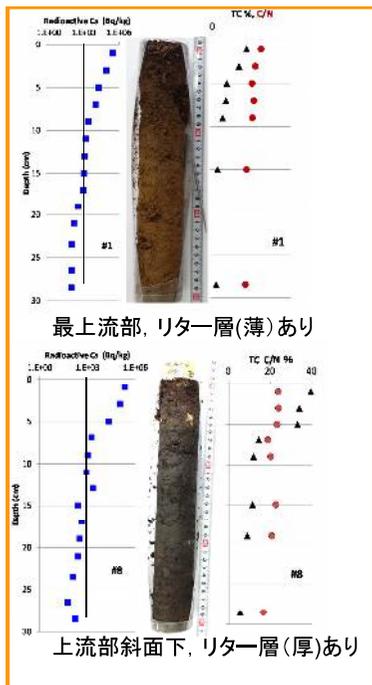
$\rho_d = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$, $K_d = 1000 \text{ L kg}^{-1}$
 とすると
 飽和時
 $R = 1 + 1.0/0.6 \times 1000 = 1667$

$$S = K_d \cdot C^\beta \quad \text{Freundlich type}$$



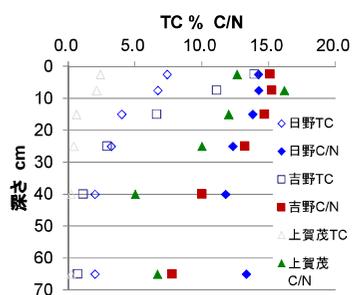
森林土壌の場合(調査例)





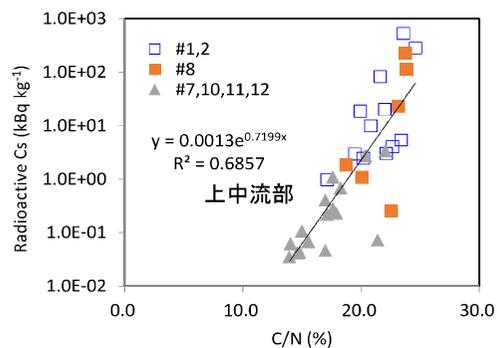
41

42

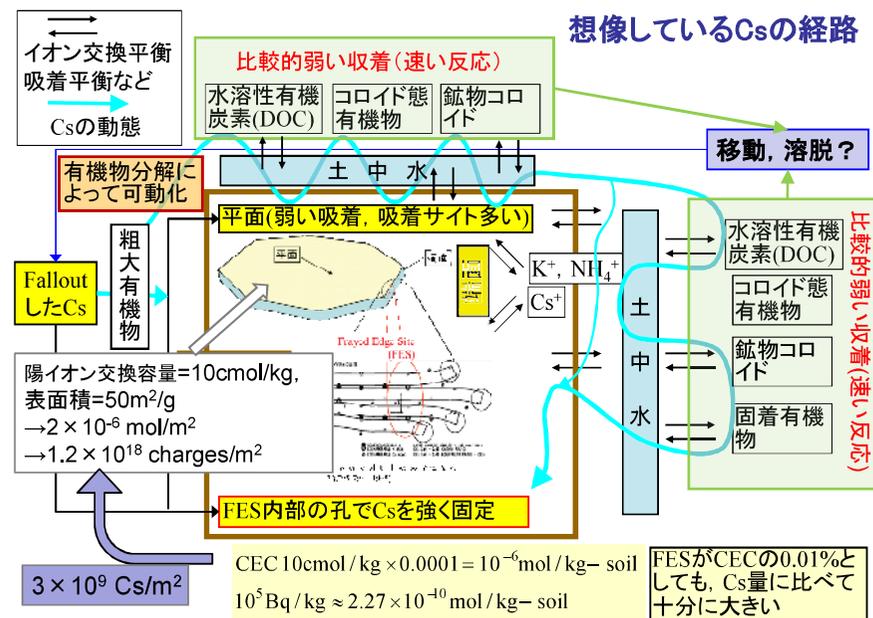


奈良県吉野, 滋賀県日野, 京都府上賀茂の森林土壌(非火山灰土)

河原輝彦 (1970): 日本林学会誌, 52(3):71-19

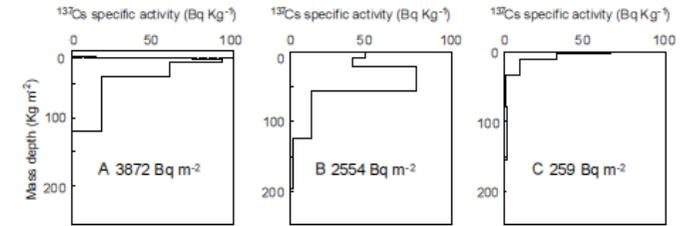


F層(かなり分解されているが, 目で元の形が認められる段階), H層(さらに分解が進み, 目では元の形がわからない程細くなった段階) A_o層(堆積腐植層あるいは有機物層) 有機物分解に伴ってCs放出?



Csはよく土に吸着するので...

- 1960年代の核実験によって排出した分
- チェルノブイリ原発(黒鉛炉)の爆発による暴露のCsをトレーサーとして土壌侵食の量を推定する試み世界中で行われている。

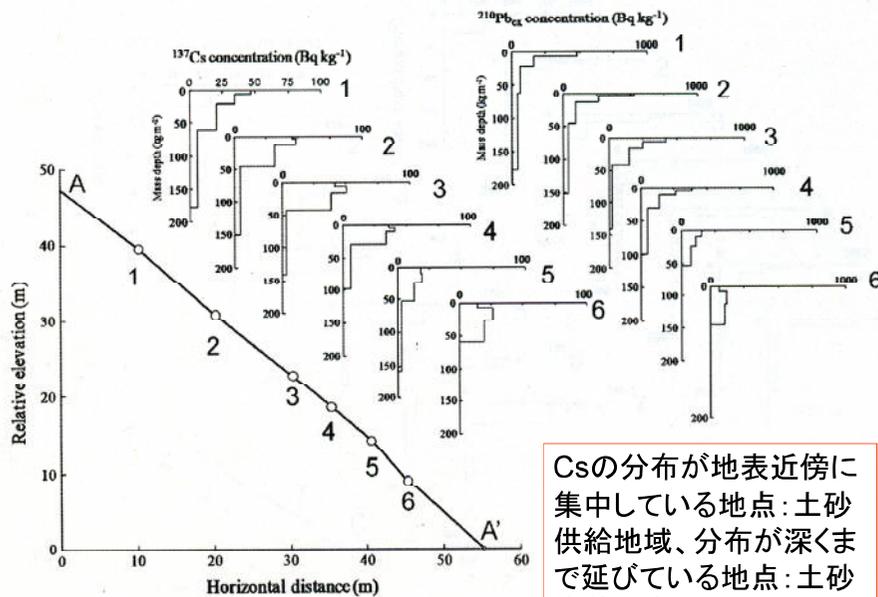
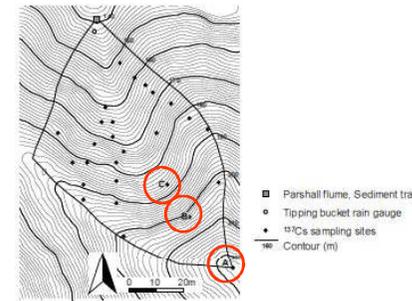


Locations of A, B and C are shown in figure 2.

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)



Csの分布が地表近傍に集中している地点: 土砂供給地域、分布が深くまで延びている地点: 土砂堆積地点

Fig. 5. Depth distributions of radionuclides at each sampling point on the tr

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