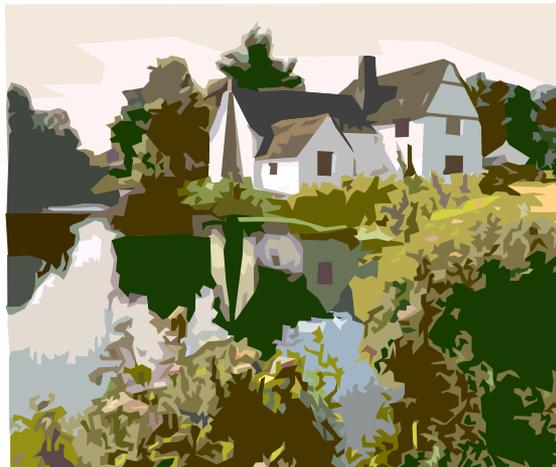


放射性核種汚染土壌の修復—原理と方法— 土の物質移動学の立場から

東京大学名誉教授 中野政詩



本資料は、平成23年7月15日に開催された平成23年度第1回原環センター講演会で使用したスライドに講師が加筆等を行ったものです。

＜始めに＞

(1) 汚染土壌の修復についてー土壌中の物質移行現象から見れば

1. 修復すべき汚染土壌とは？

(a) 地表近傍の高濃度に汚染された土壌

(b) 地下深くに発生した希薄な濃度の汚染土壌

(c) 付随して、地表にごく近い深さに存在する汚染された地下水

2. 現場における修復の拠り所は

(a) 土壌に核種保持能力がある

(b) 土壌中に核種の希釈や分散作用がある

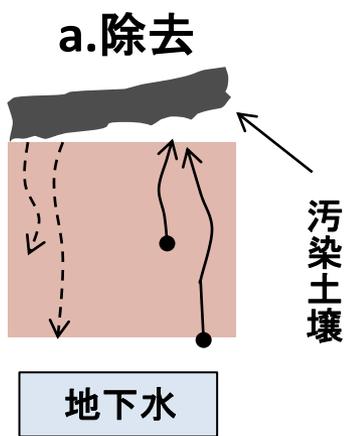
(c) 植物に元素吸収能力がある

(d) 土壌に放射線の吸収・遮蔽能力がある

(2) 現場修復の方策は

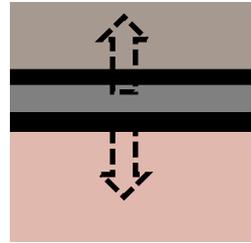
現場における修復手段の一覧

註) 汚染の程度によりa.からg.までの手段を使い分ける。a.は汚染程度が高い場合、g.は汚染が最も軽微の場合。

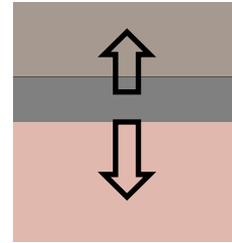


除去された汚染土壌は現場埋込 (bまたはc) 処理も一法である。

b.埋込 (I)
(ライナー有)

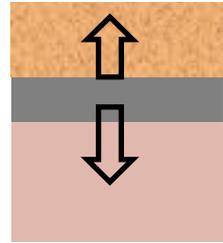


c.埋込 (II)
(ライナー無)



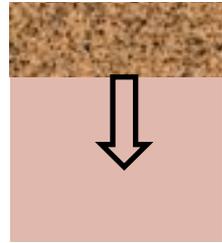
改良材投与有

d.覆土

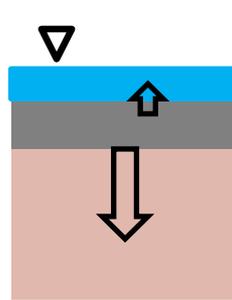


改良材投与有

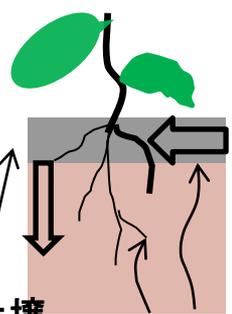
e.客土
(混合)



f.湛水・散水



g.植物利用

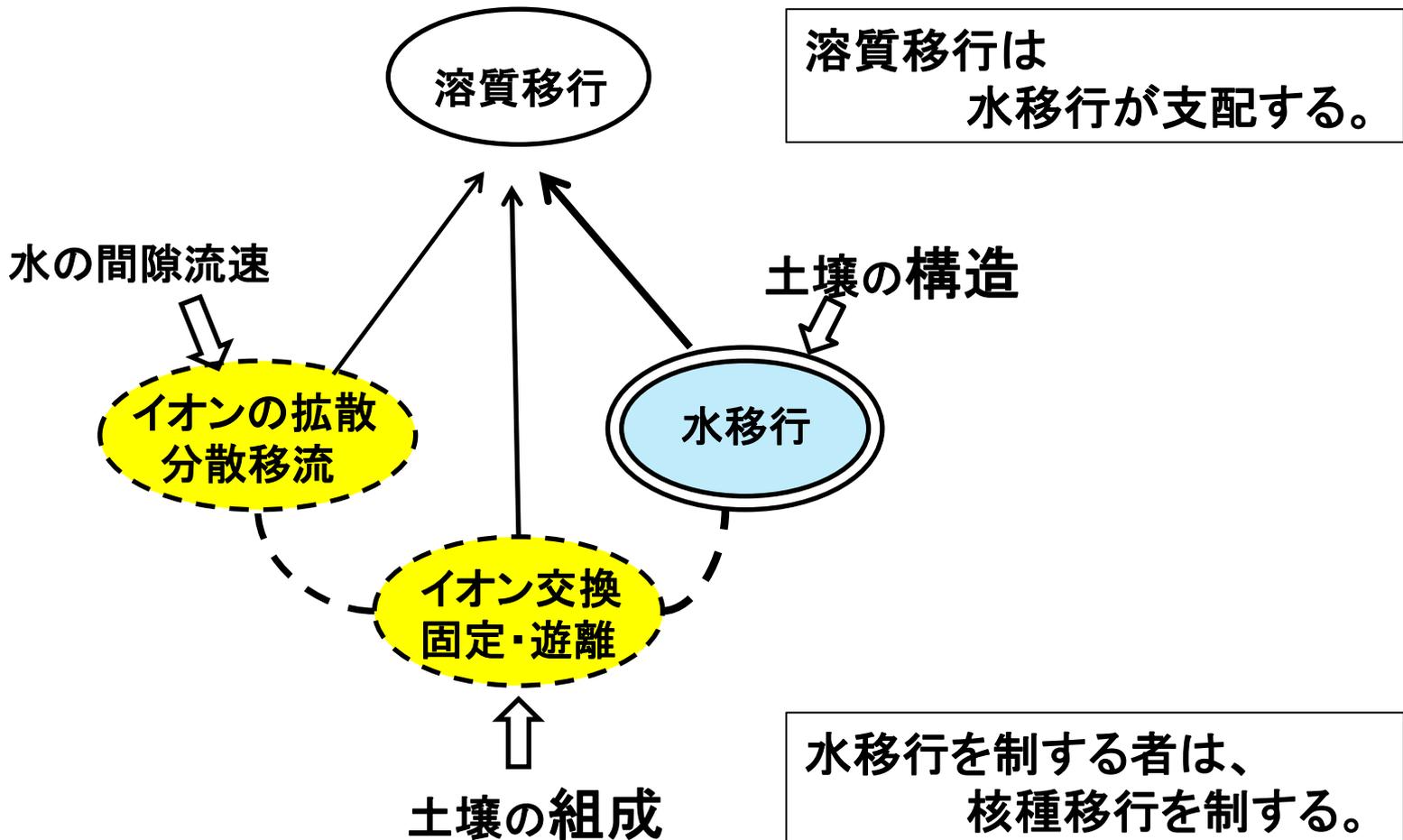


改良剤投与有

しかし、どの修復手段も、
水移行と溶質移行の自然現象
に付きまといわれている……大法則。
核種移行の可能性はある

(3) 核種移行の可能性の理由

— 土壌の五大特性にある —



＜今日の話題＞

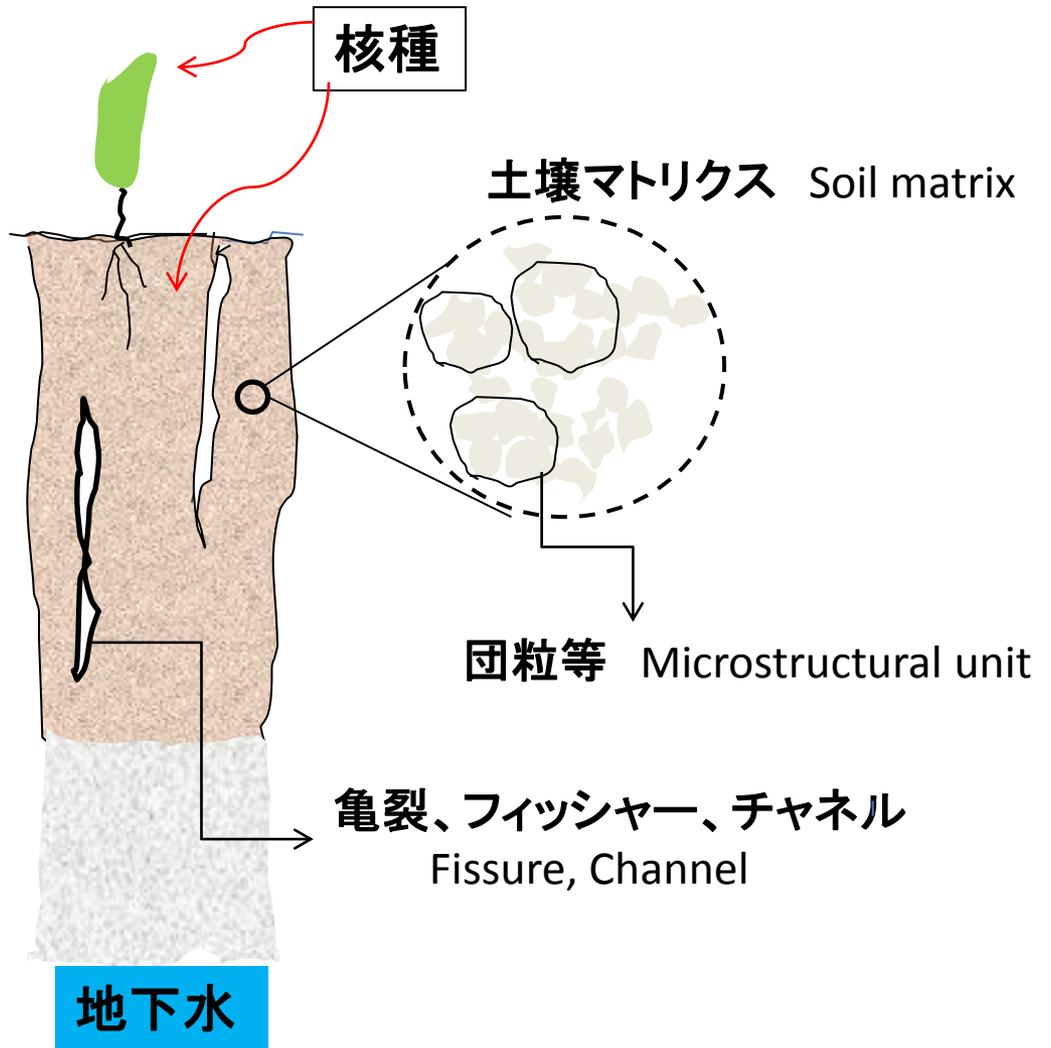
水移行と溶質移行の自然現象を制御して 土壌修復に成果を収めるために

1. 土壌 その構造と組成
2. 水移行 下降移行
上昇移行
3. 溶質(核種)の吸着
4. 溶質(核種)移行 下降移行
上昇移行と地表集積
5. 現場における土壌修復の事業
方針
土壌改良材
きめ細かい設計と施工
広域汚染地下水修復システム
6. 結びにかえて
研究開発の可能性
修復のゴール

<土壌とは>

(1)構造

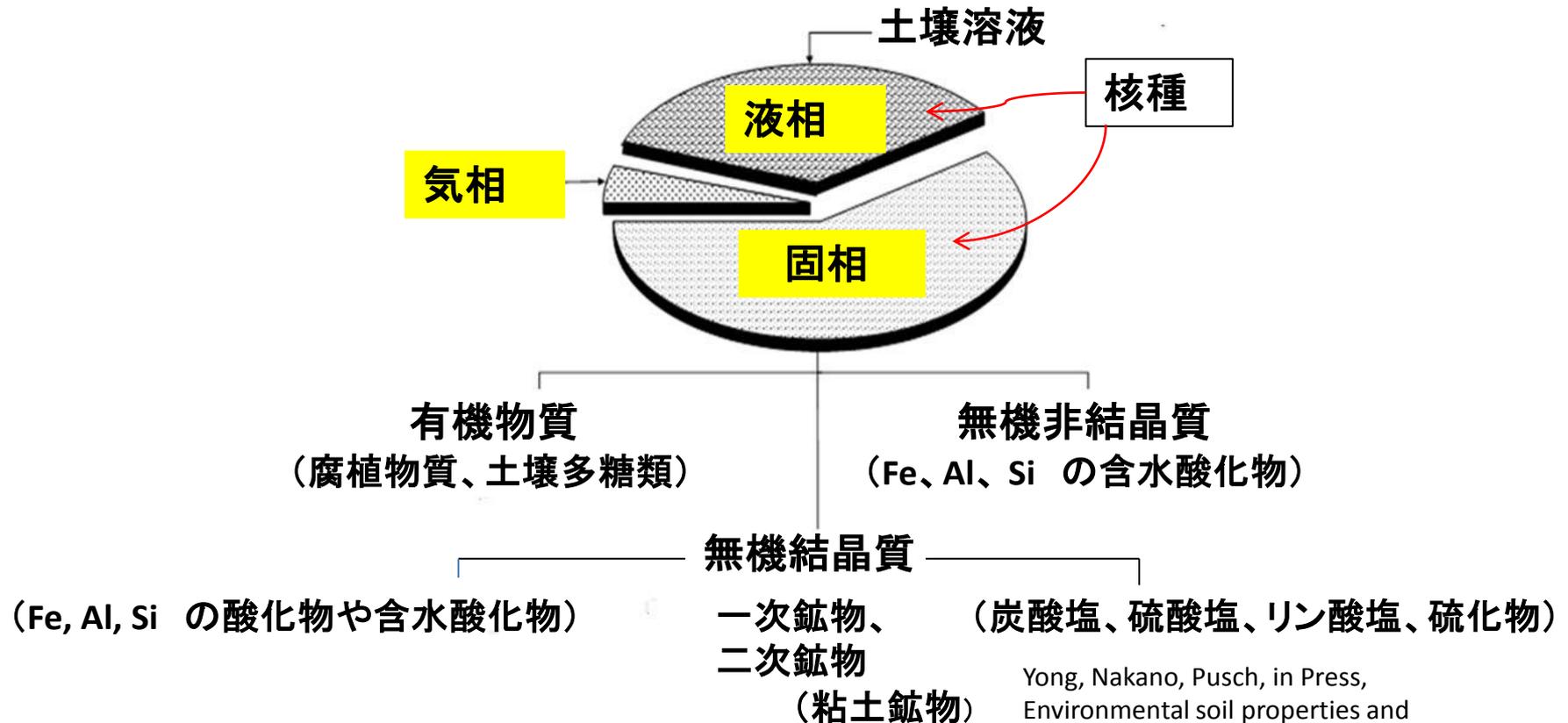
- 土壌とは
- (1)間隙等微細構造がある(土壌マトリクス)
 - (2)有機物質を含む
 - (3)亀裂、フィッシャー、チャンネルがある
 - (4)成層している
 - (5)地下水をもつ



土壌とは(2)－組成と核種－

土壌は何からできているか？

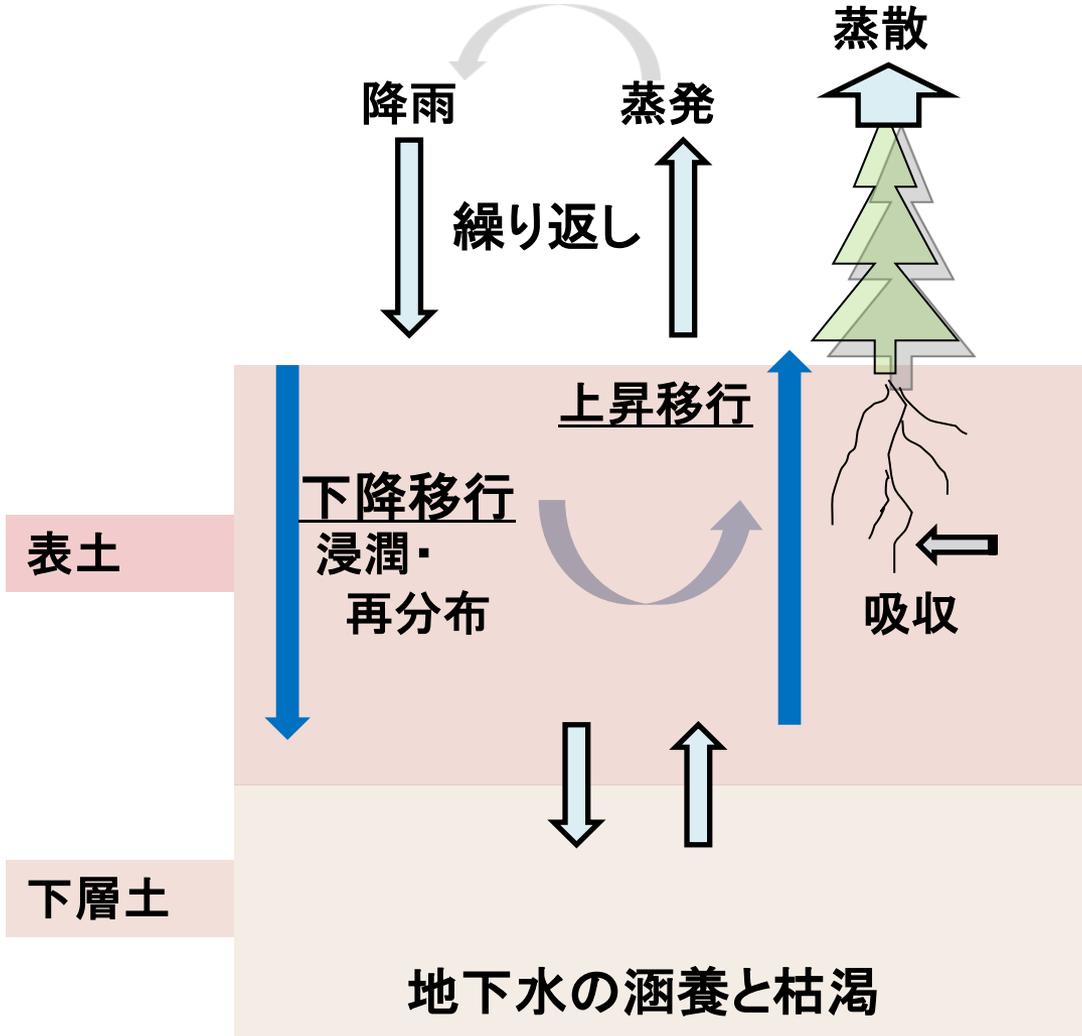
(土壌に物質の移行と吸着がある理由)



Yong, Nakano, Pusch, in Press, Environmental soil properties and behavior, CRC Press, Taylor & Francis Group, Florida.

<水移行とは>

(1) 土壤に見る水循環



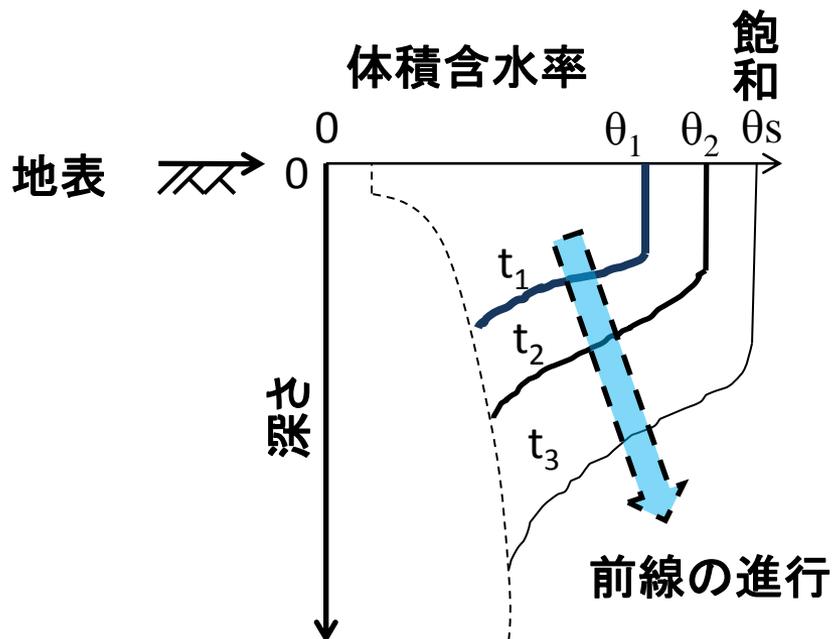
Nakano, Yong, Pusch, in Press, Workshop, 2011, Landfills of hazardous waste and its implications on health and environment, Lulea Univ. of Technology, Sweden

水の下降移行(1) -表面から水の浸潤- (土壌マトリクスの流れ)

(点線のような水分プロファイルのときに降雨がきたとする)

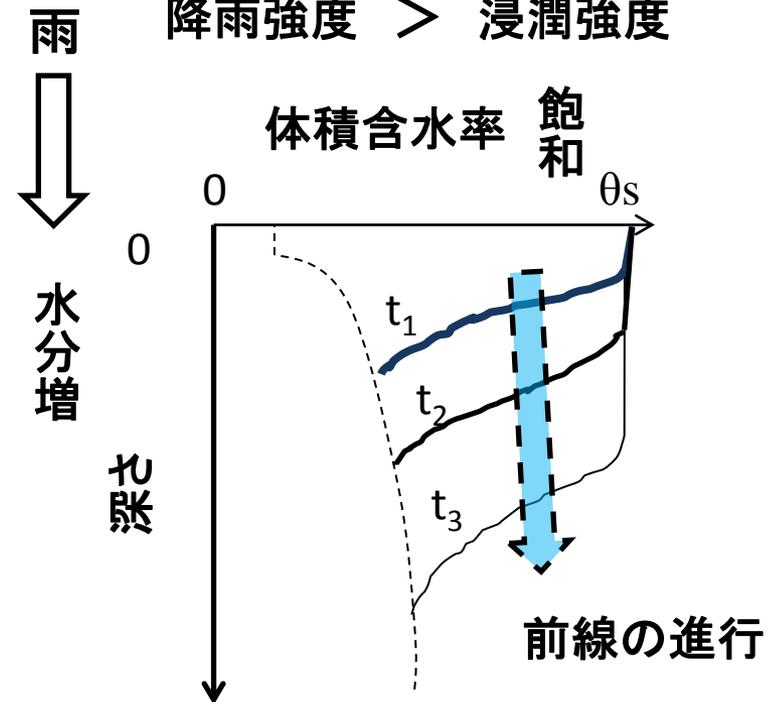
Case 1

降雨強度 < 浸潤強度



Case 2

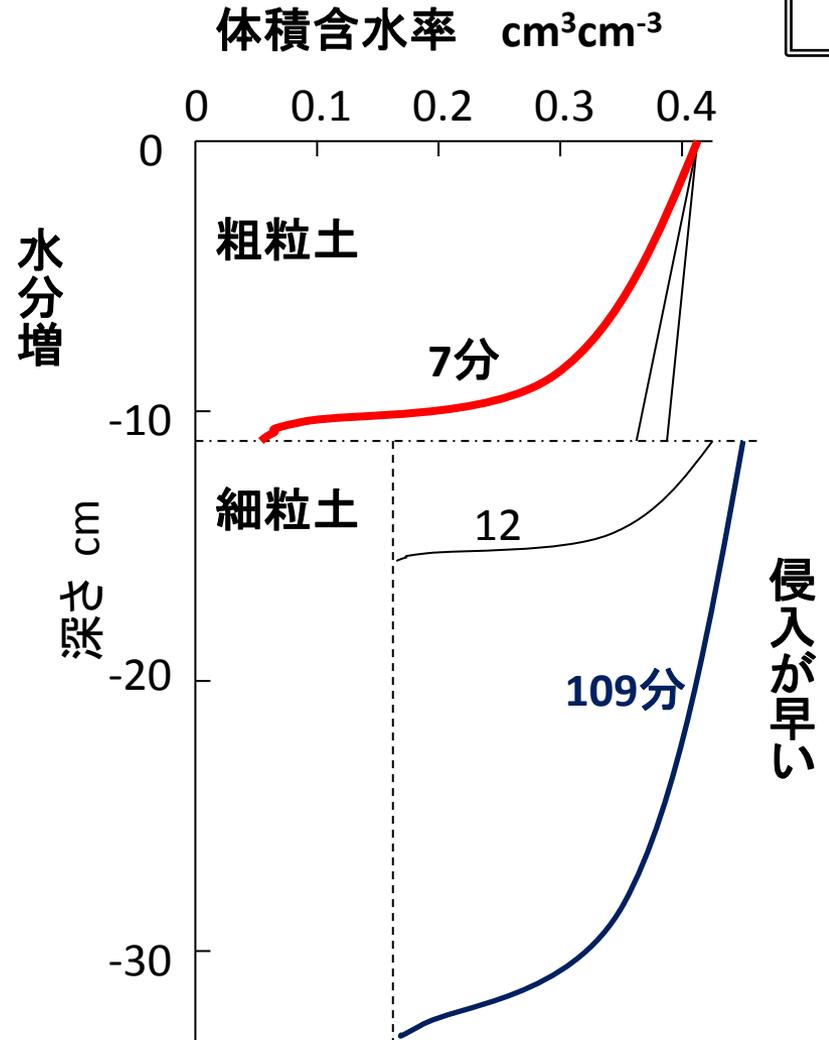
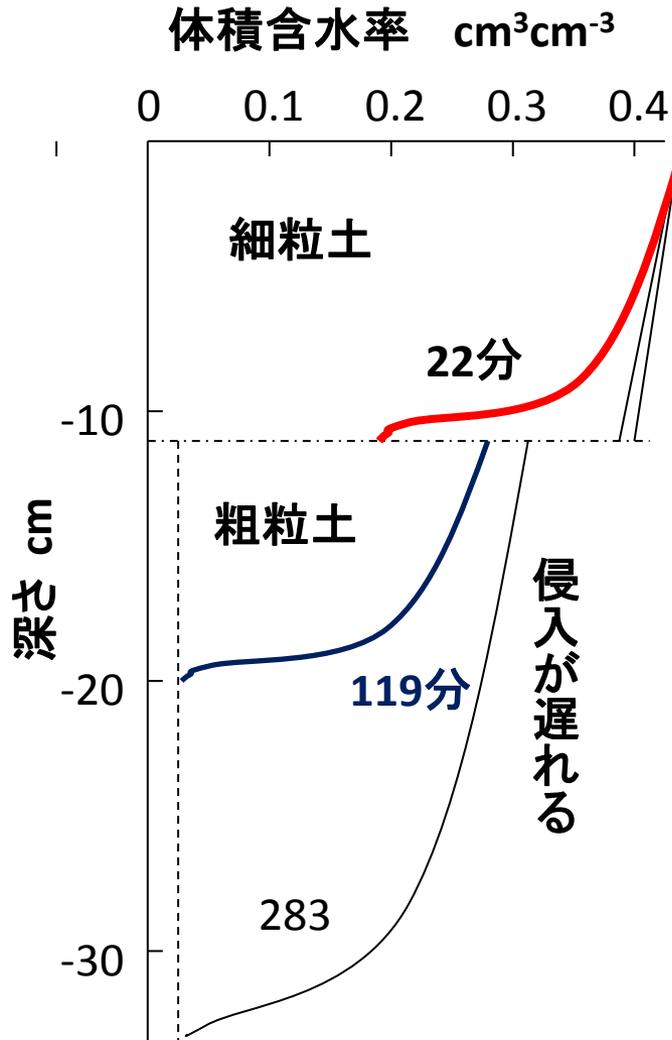
降雨強度 > 浸潤強度



水の降下移行(2) - 成層土 - (土壌マトリクス中の流れ)

(降雨中の水の浸潤)

p5



層の境界で不連続である

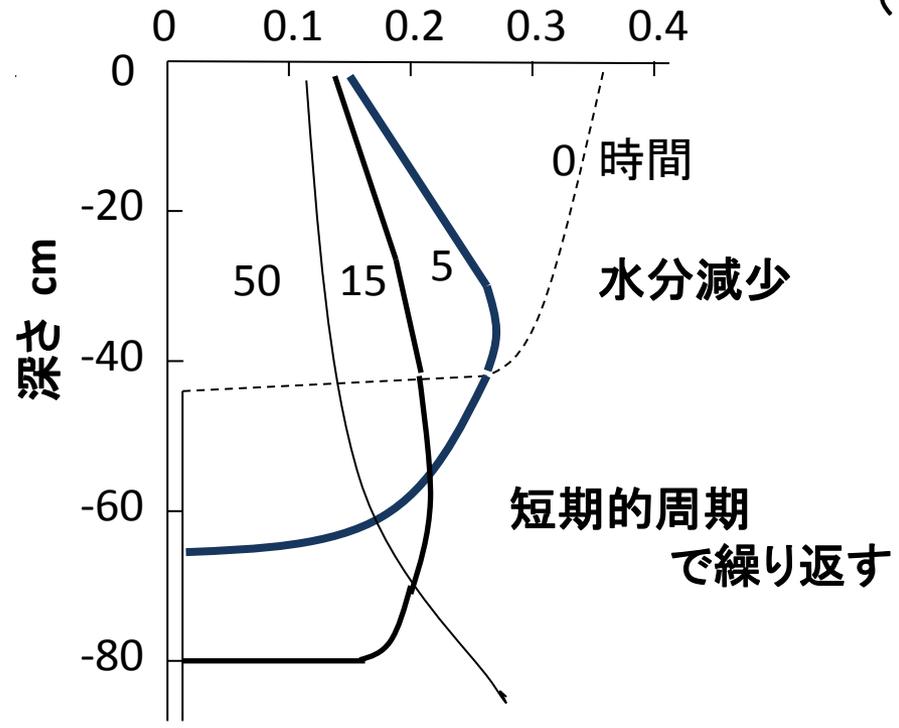
Hanks, R.J., and Bowers, S.A., 1962, Numerical solution of the moisture flow equation for infiltration into layered soil, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26:530-534

水の下降移行(3) - 再分布と深層 - (土壌マトリクス中の流れ)

A. 表層土

体積含水率 $\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$

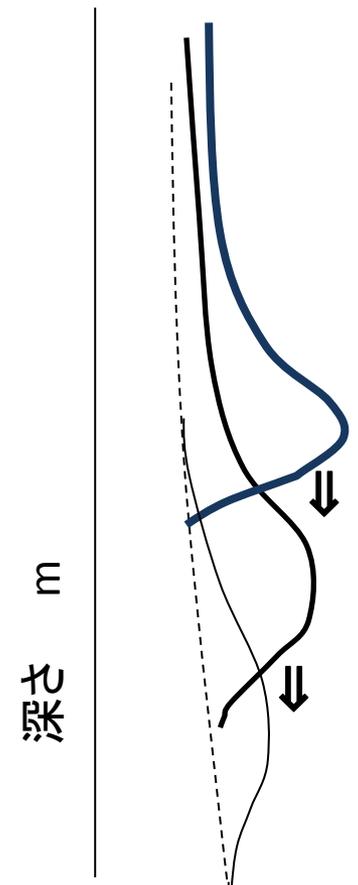
(雨が降り止んだ後の水の下降移行)



深い位置では
こうなっている



B. 深層



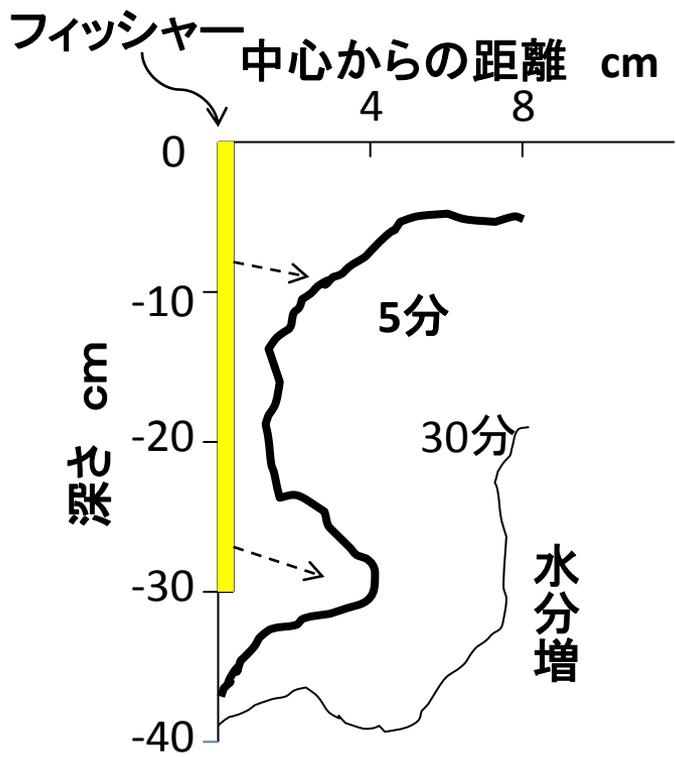
波の伝播のように見える

長期的周期
で繰り返す

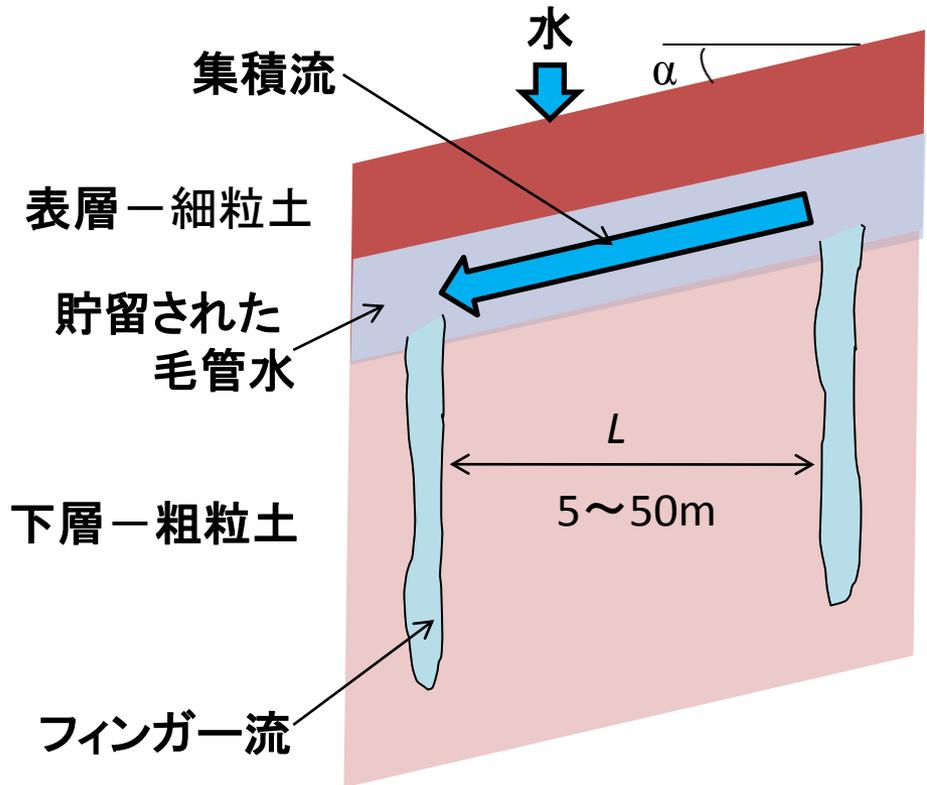
Vachaud, G. and Thony, J.L., 1971, Hysteresis during infiltration and redistribution in a soil column at different initial water content, Water Resour. Res., 7:111-125

水の下降移行(4) - 特異な移行 - (土壌の構造による)

(a) フィッシャー流 (亀裂があるとき)



(b) フィンガー流 (斜面で成層しているとき)



- 1. 核種は素早く深部に到達する
- 2. 局所的に深部に侵入する



- 1. 深部の汚染は観測しにくい
- 2. 深部の汚染を見落とす

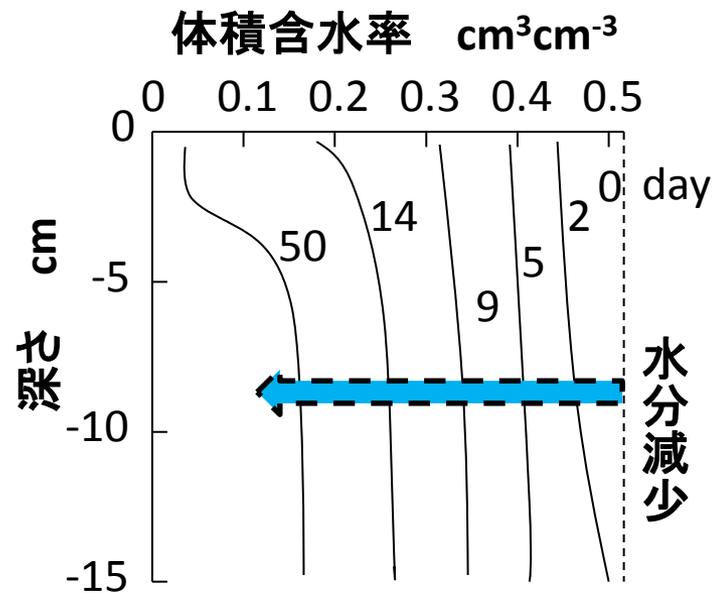


いつの間にか
地下水汚染

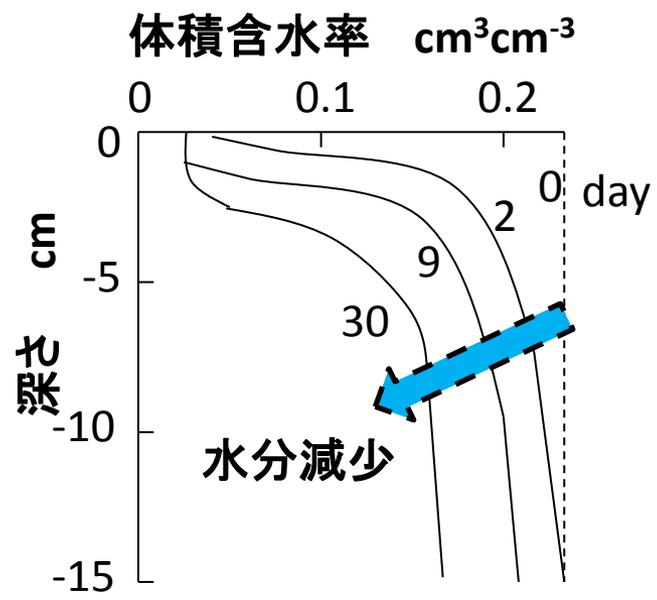
(ここから上昇移行)

水の上昇移行(1)ー裸地からの水の蒸発による移行ー

(a)蒸発ポテンシャル < 地表面の水フラックス



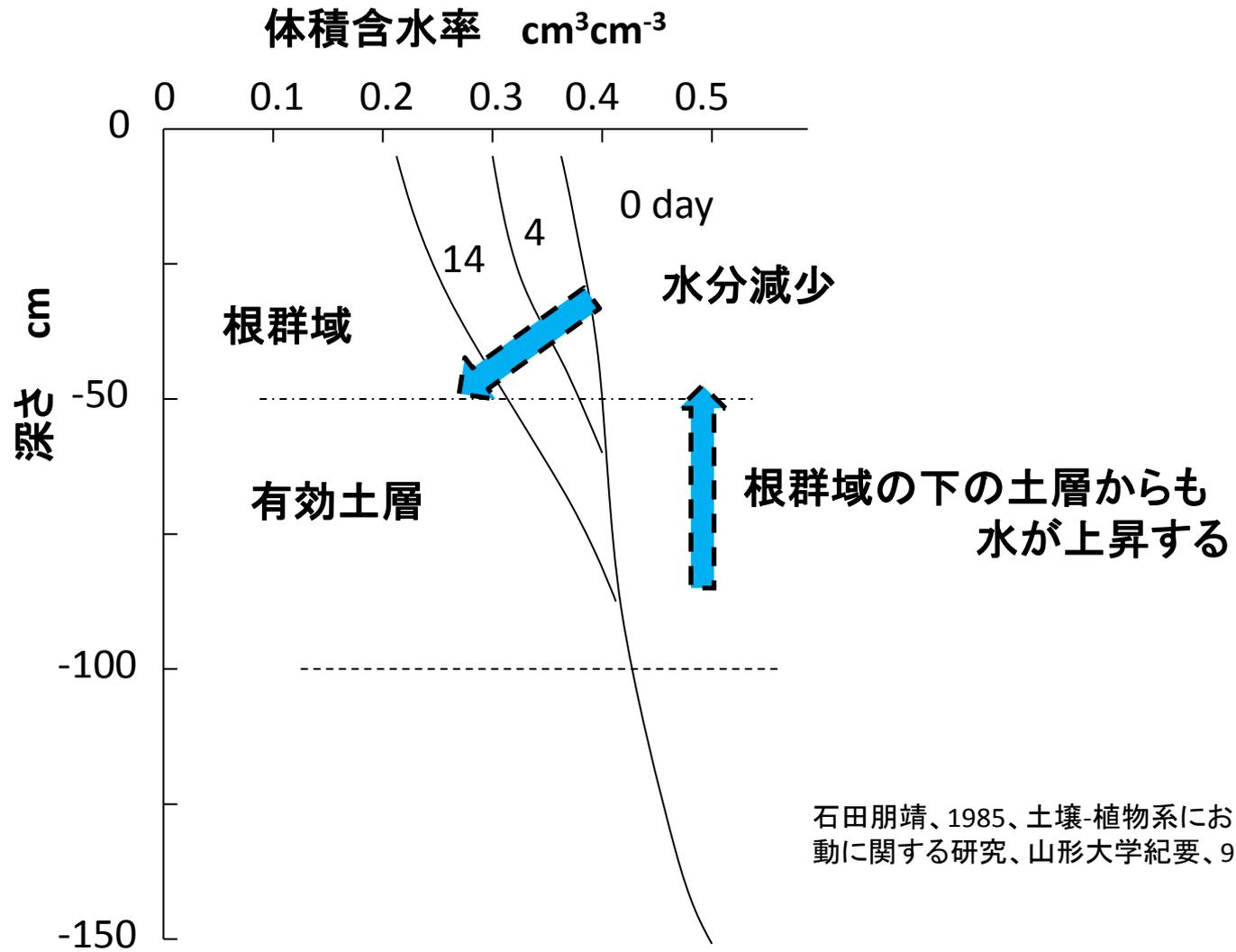
(b)蒸発ポテンシャル > 地表面の水フラックス



- 1. 後期に 蒸発ポテンシャル > 水フラックス となる
後期に乾燥クラスト(層)が発生する

- 1. 始めから乾燥クラスト(層)が発生する

水の上昇移行(2) - 植物の水の蒸散による移行 -



石田朋靖、1985、土壤-植物系における水分移動に関する研究、山形大学紀要、9:573-707

以上の水移行は予測解析出来ますが……

**水移行の予測結果の信頼性のチェックが必要である。
そのポイントは**

- 1. 初期条件の設定は現場状況を表現しているか？**
- 2. 地表に与える境界条件の設定は現場状況を表現しているか？**
- 3. 不飽和透水係数の与え方は適切か？**
- 4. 水分保持曲線のヒステリシスが考慮されているか？**

＜溶質（核種）の吸着とは＞

（1）吸着の意味

- (a) 土壤固相の粘土鉱物や腐植物質によるイオン交換吸着（物理吸着）。
容易に他の元素と交換される
 - (b) 土壤の構成元素との共有結合（配位子結合）による固定的な結合。
（化学吸着）
 - (c) 無機結晶・非結晶質化合物との沈殿生成反応による固定。
- (b)および(c)は、pHや酸化還元状態の変化によっては溶解や分解を通じて他の元素との交換の可能性はある。

(2) 土壌のイオン交換吸着の能力ー交換容量ー

	陽イオン交換容量 (CEC) eqkg ⁻¹	陰イオン交換容量 (AEC) eqkg ⁻¹
土壌		
褐色森林土	0.16-0.45	—
赤黄色土	0.1-0.3	0-0.02
黒ボク土	0.08-0.4	0-0.08
灰色低地土	0.15前後	—
粘土鉱物		
バーミキュライト	1.0-1.5* ²	
モンモリロナイト	0.8-1.5	0.05-0.1
イライト	0.1-0.15* ²	
カオリナイト	0.03-0.15	—
アロフェン	0.2-1.3	0.1-0.2
腐植物質		
腐植酸	2.0-5.0	—

ゼオライト* ¹	CEC mol/kg
A	7.0 (Si/Al =1)
X	6.4 (Si/Al =1.25)
Y	5.0 (Si/Al =2)

*1) データ: 妹尾学他、1991、イオン交換、講談社サイエンティフィクから

*2) データ: 波多野隆介、1987、土壌中におけるイオンの挙動、移動現象、日本土壤肥料学会編、博友社、pp.41 から

データ: 中野政詩、1991、土の物質移動学、東京大学出版会から

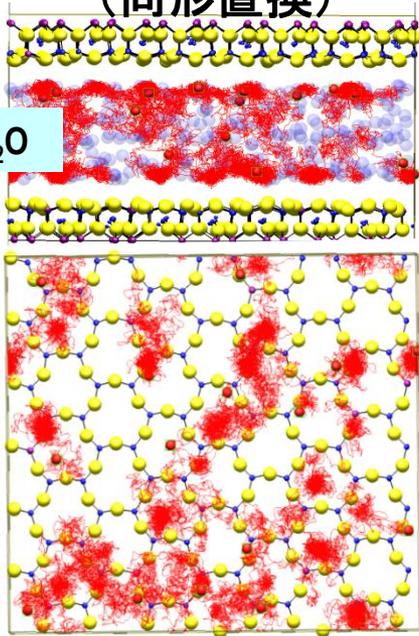
(3) イオン交換吸着がなぜ発生するか —粘土鉱物の構造により荷電が発生する—

(a)スメクタイト(水田粘土)

(b)アロフェン(火山灰土)

負の永久荷電の発生
(同形置換)

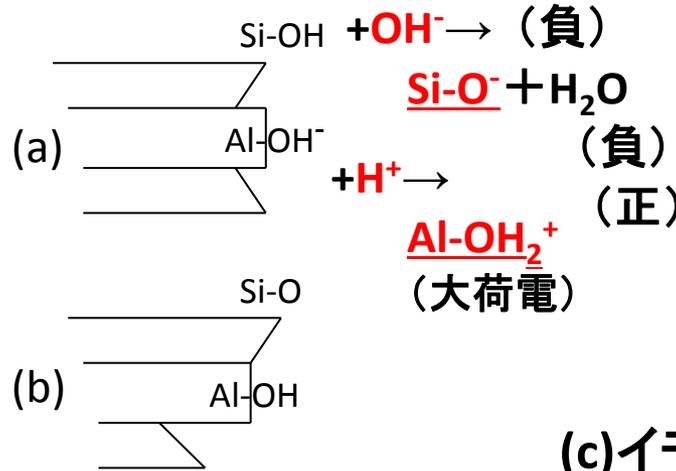
7.5 H₂O



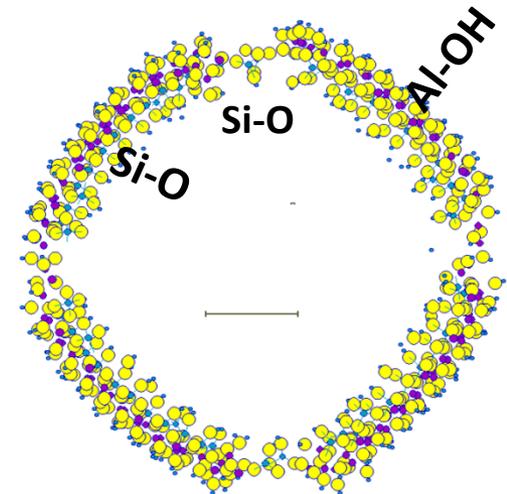
(i)スメクタイト平面上
のCs揺動

(河村雄行教授(岡山大)提供)

pH依存荷電の発生



(ii)スメクタイト
切断面

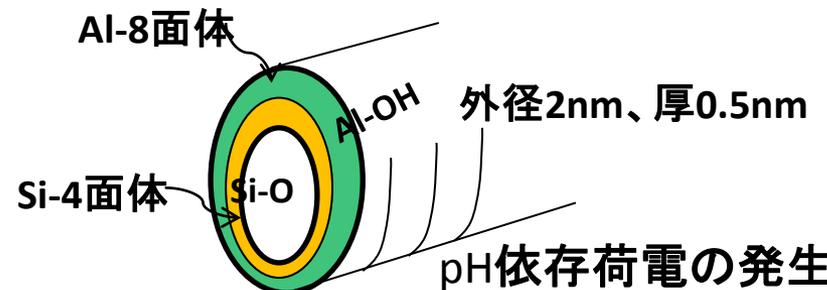


pH
依存
荷電
の
発生

外径3.5-5.5nm、厚0.7-1.2nm

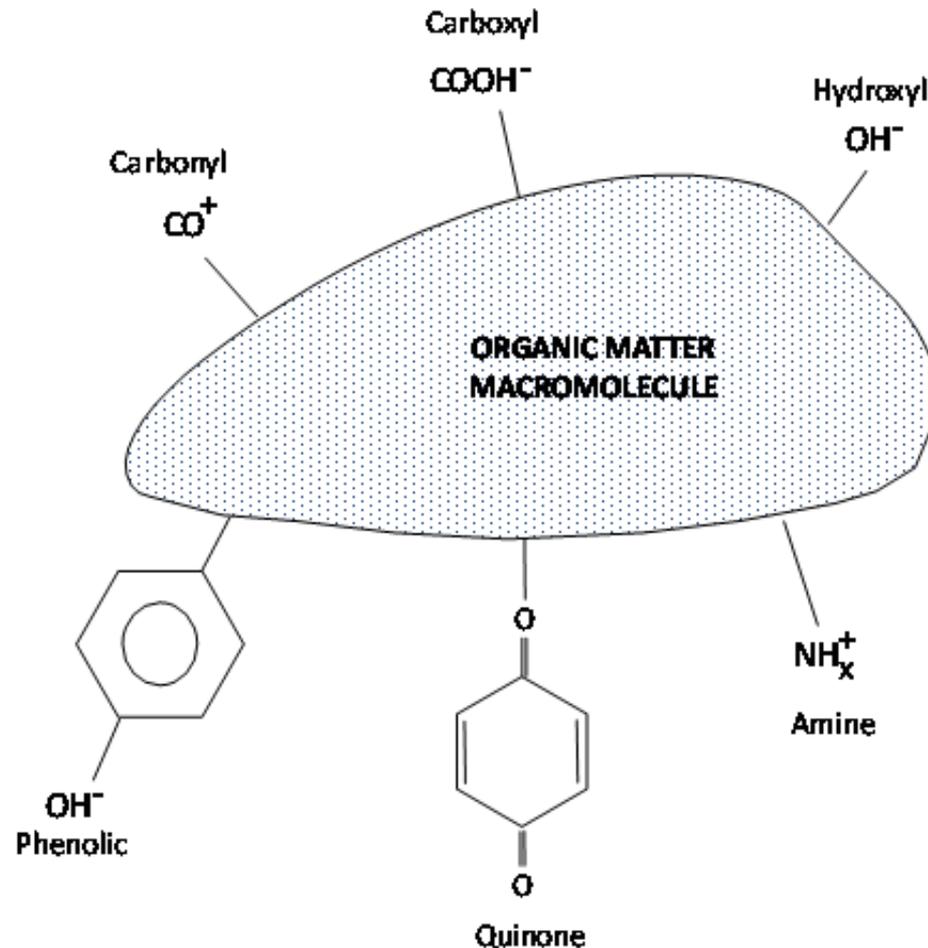
(河村雄行教授(岡山大)提供)

(c)イモゴライト(火山灰土)



(4) 腐植物質では—さまざまな官能基— イオンの吸着サイトになる

(カルボキシル基(COOH)やフェノール基(OH)が負の荷電を作り、陽イオンを吸着するが、pH依存性がある。)

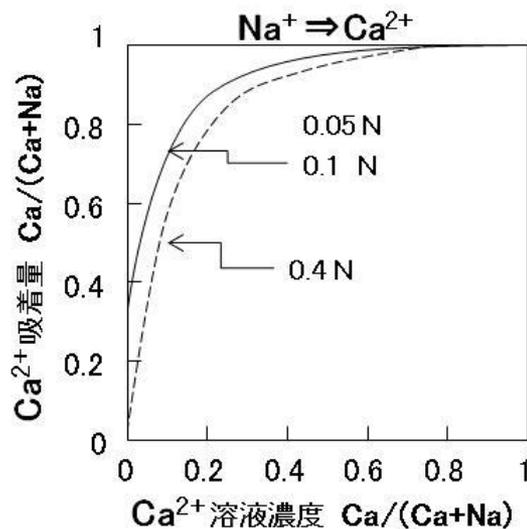


Yong, Nakano, Pusch, in Press,
Environmental soil properties
and behavior, CRC Press, Taylor
& Francis Group, Florida.

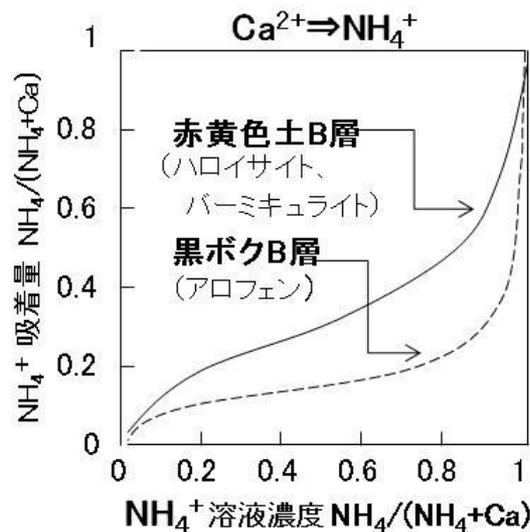
(酸化物や水酸化物(例えばAlやFe)もpH依存荷電をもつ⁷⁾。)

(5)陽イオンの多様な交換吸着平衡の例

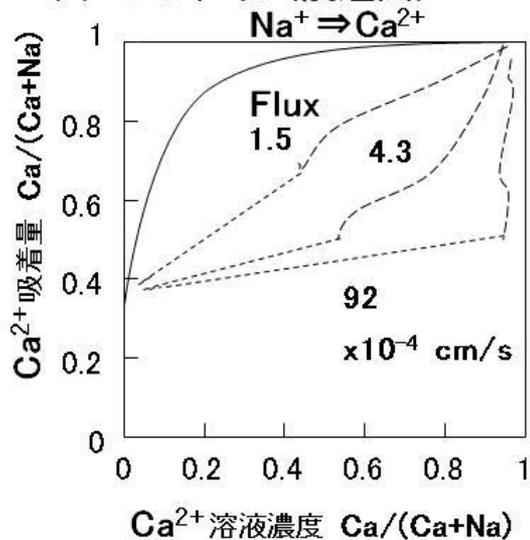
(a)ベントナイト(振とう法)



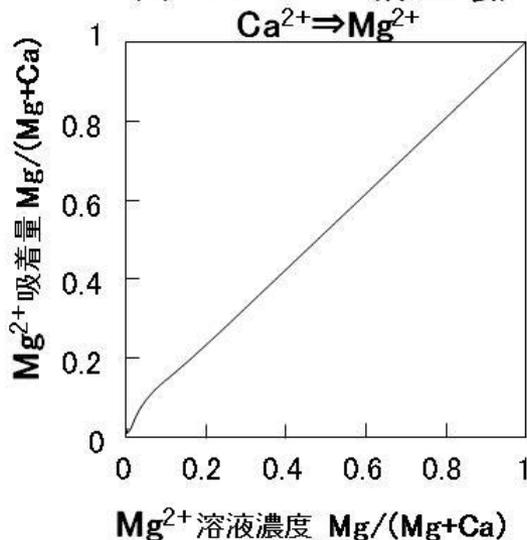
(c)火山灰土(畑土壤)



(b)ベントナイト(浸透法)



(d)Yolo ローム(畑土壤)



A.溶質濃度依存性

1. 上に凸型
2. 下に凹型
3. 直線型

B.水の間隙流速依存性

1. 構造が原因になる
2. 流速が大きいほど
交換反応が少ない
3. 流速小さいほど
全反応に近づく

C.吸着に共存するイオンがある

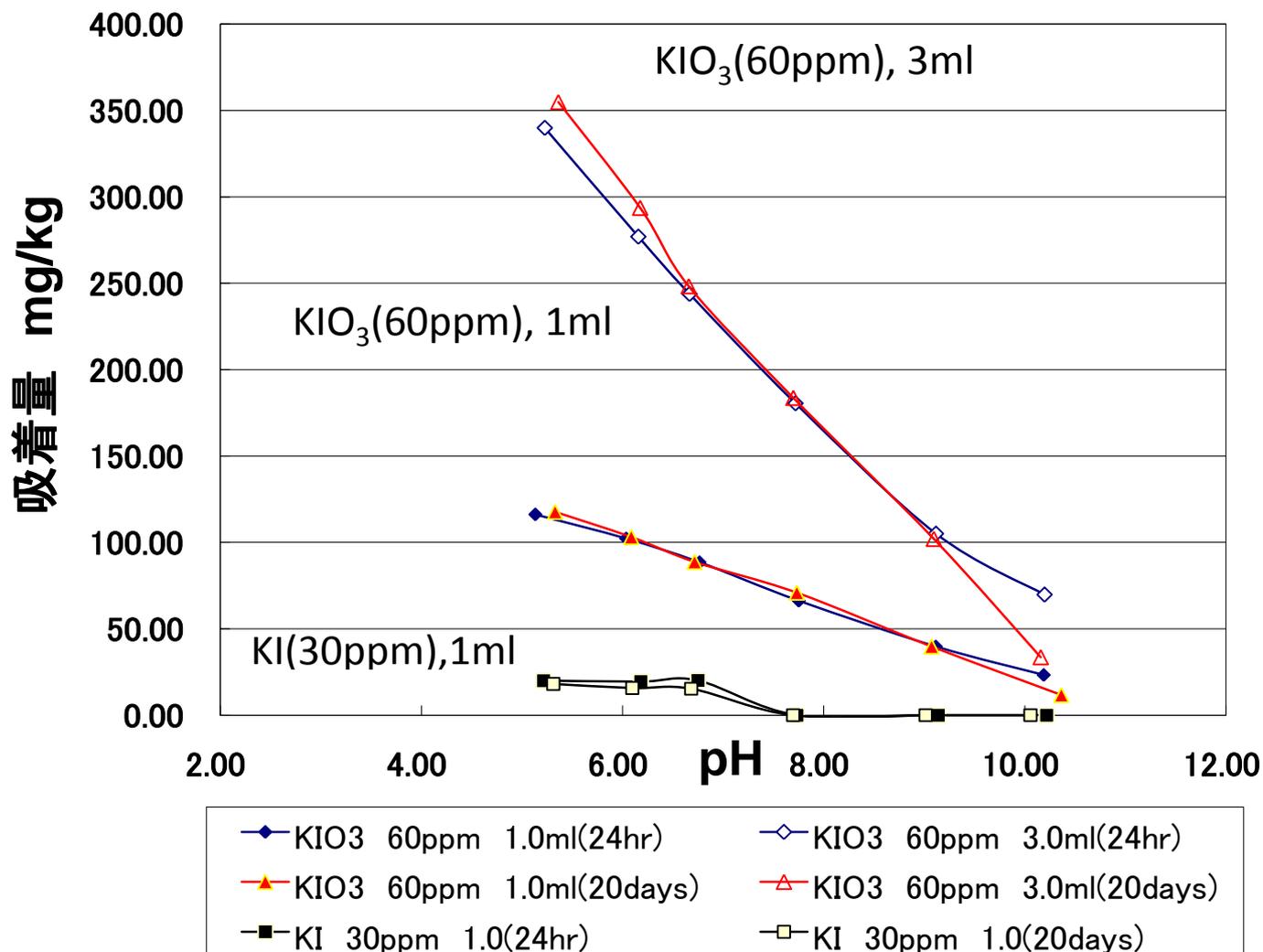
(a),(b) 取出伸夫、1990、粘土中のCa²⁺・Na⁺のイオン交換と移動に関する研究、学位論文(東京大学)

(c) 和田光史、1981、土壤粘土におけるイオンの交換・吸着反応—土壤の吸着反応、日本土壤肥料学会編、博友社

(d) Lai, S.H., et al., 1978, Multicomponent cation adsorption during convective-dispersive flow through soils, Soil Sci. Am. J., 42:240-243.

(6)陰イオン吸着の pH依存性

—火山灰土(アロフェン)による IO_3^- の吸着の例—



(7) イオンの共存と吸着の選択性

1. イオンは吸着に際し他のイオンと競合し、選択的に吸着される。
粘土鉱物の種類とイオンの種類により異なる。

従って、放射性降下物にはどのような種類の核種が混在しているか
詳細に調べる必要がある。

2. 陽イオンの交換吸着の能力については、例えば次の序列があり、



価数が大きいほど、有効イオン半径が大きいほど、吸着されやすいとされる。
とはいえ、交換体や環境条件によって序列が異なる。

3. 陰イオンの選択的吸着の序列は、
 $NO_3^- < Cl^- < SO_4^{2-} \ll PO_4^{3-} < SiO_4^{4-}$ の例があるが、

PO_4^{3-} や SiO_4^{4-} は配位子交換反応によるものであり不可逆的な吸着(固定)である。

(8) 広義の吸着？の現象

(溶質(降下核種)が土壤に吸着されたかのように見える！)

A. 溶質の沈殿化合物

土壤粒子の接合部やフィッシャー・チャンネルの壁面に沈積し、コロイドとしても水移動によって移行し、土層の境界部に集積する。

B. コロイドや複合体の間隙中の停留(篩分け捕獲と沈積)

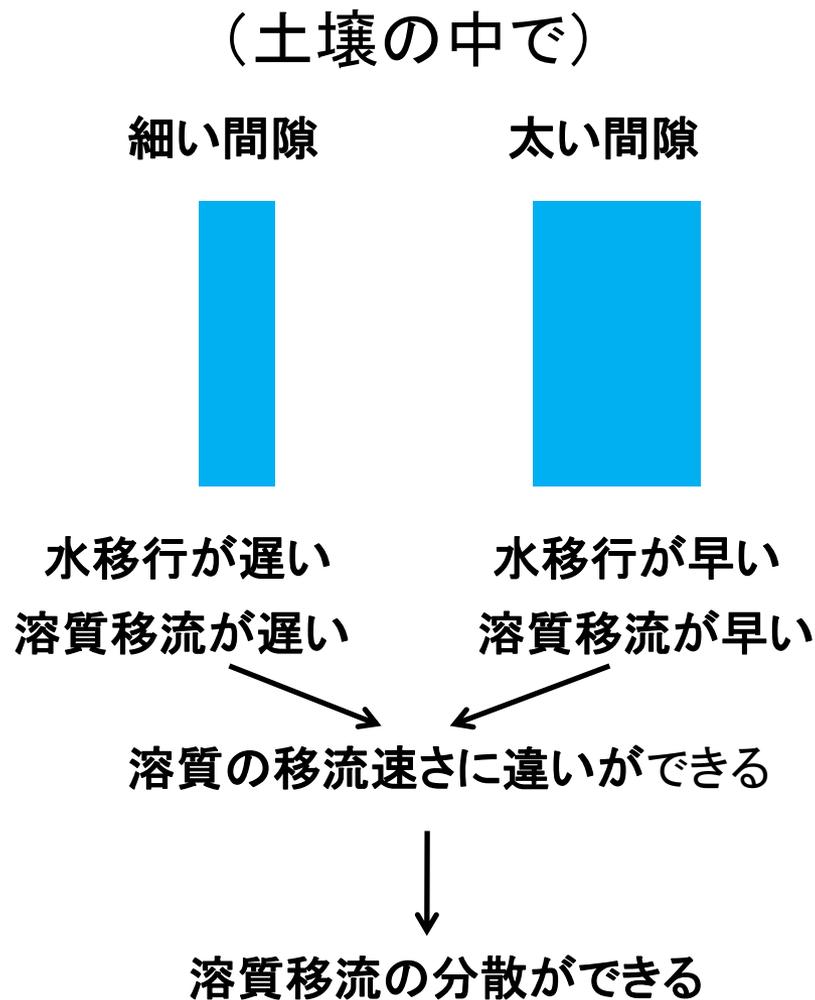
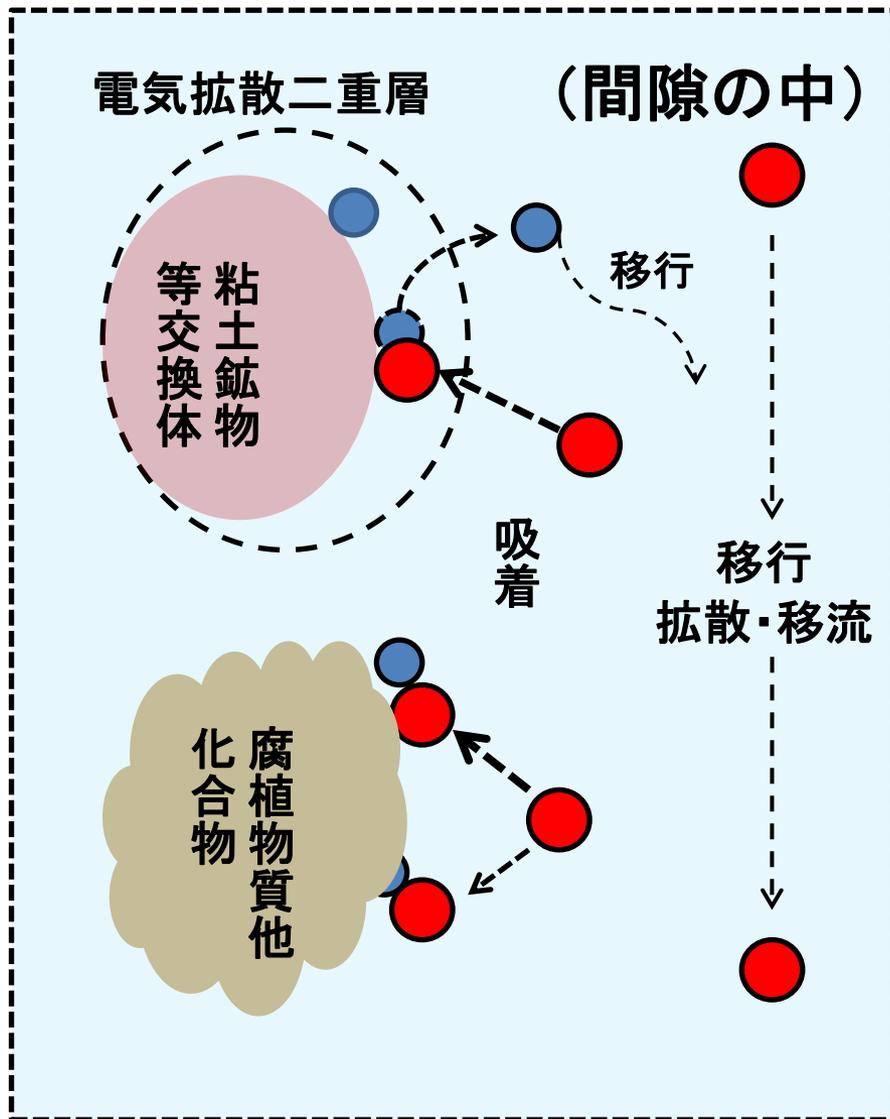
粘土鉱物、腐植物質、沈殿化合物は、個別に存在するものではなく、かなり強固に結合して複合体を形成し、一次鉱物粒子の接触部に沈積して一次鉱物粒子を接着している。

C. 地表面に停留、篩分け、沈積

地表面に露出する土壤固相粒子や有機物質は、地表面に停留して篩分けられ沈積する。

一方で、地表の小亀裂や小孔を通過し乾燥層の裏側に沈積する。

<溶質の移行とは>

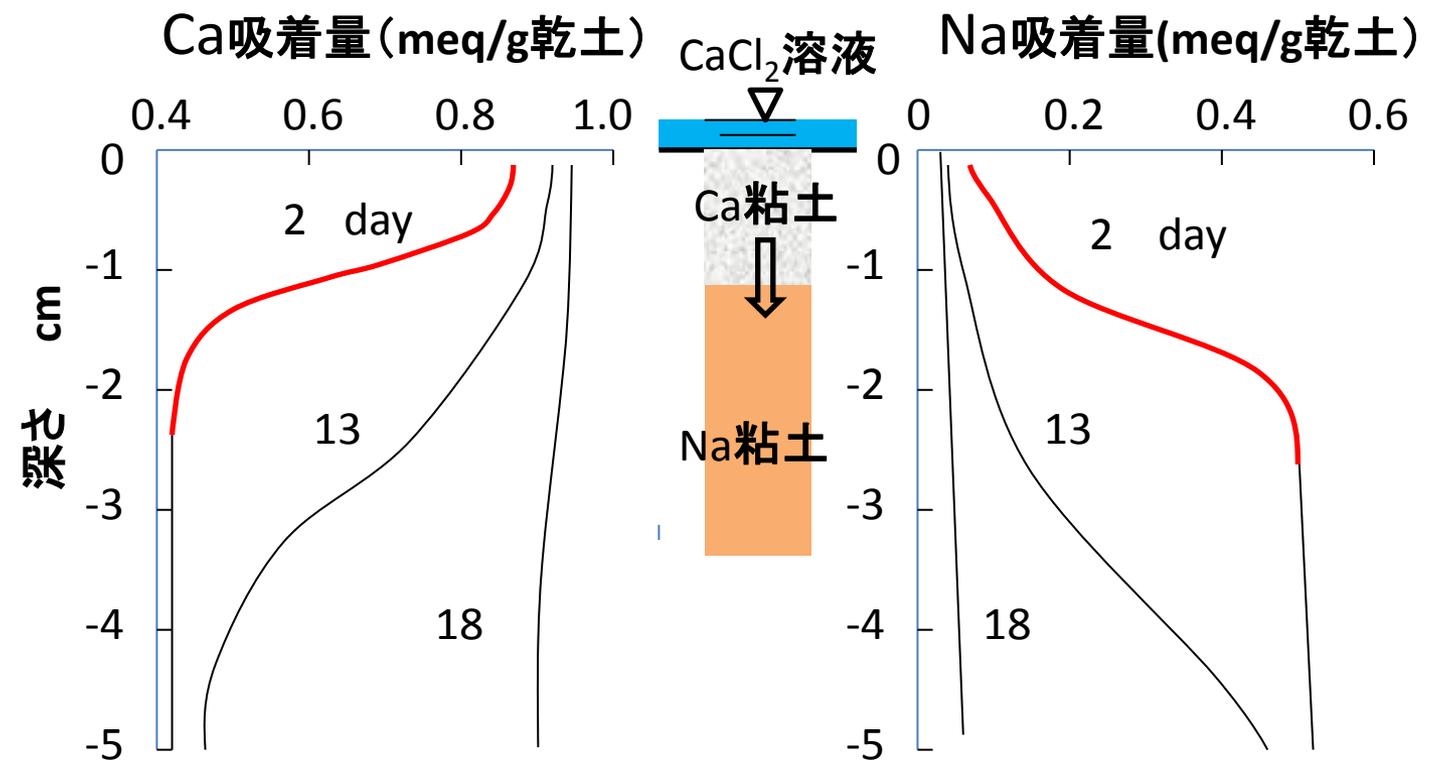


溶質の下降移行(1)

—典型的なイオン交換を伴う例—

(Na-ベントナイトにCa溶液が浸入するとき)

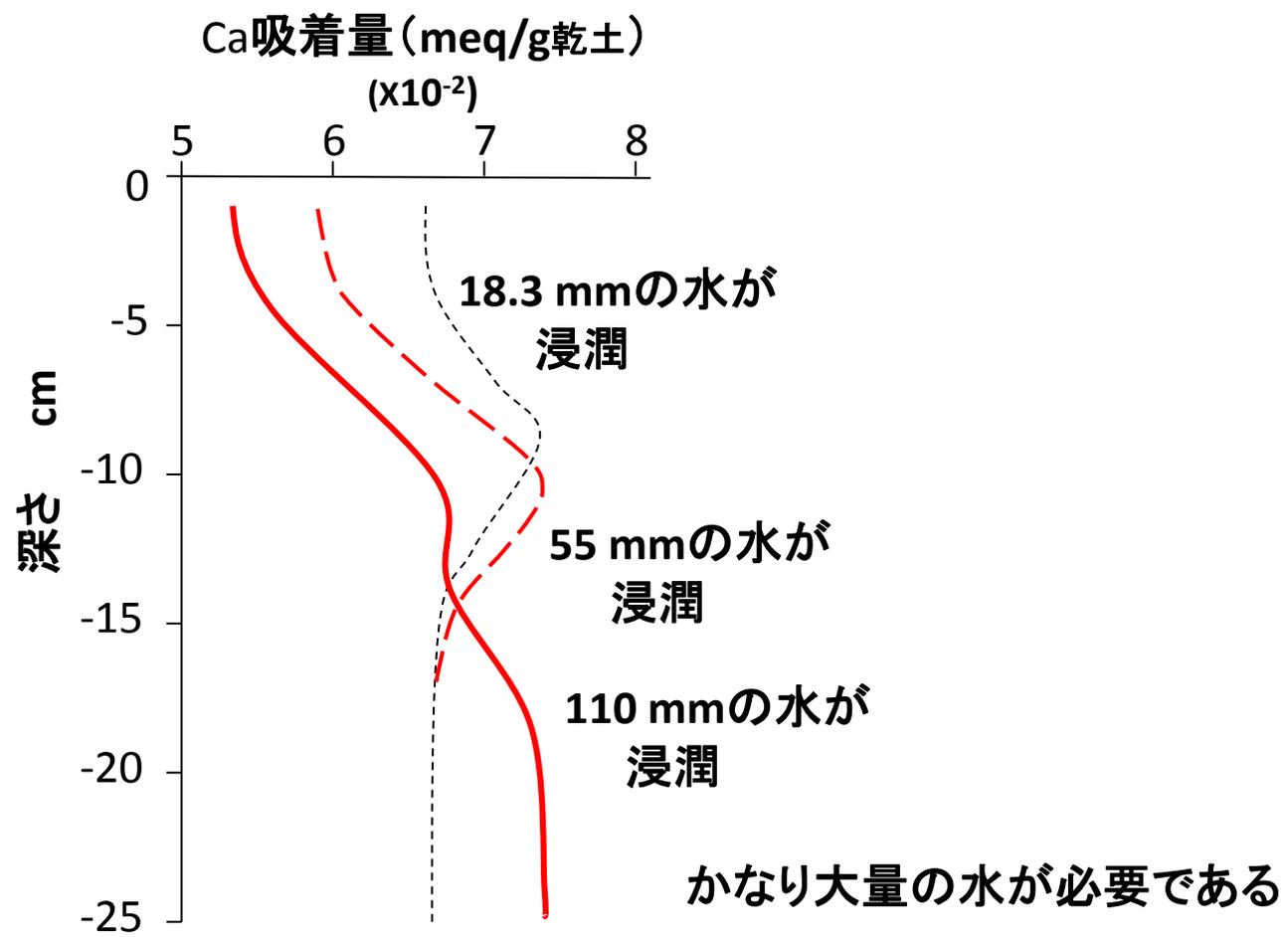
Ca-ベントナイトができる



データ: 取出伸夫、1990、粘土中のCa²⁺・Na⁺のイオン交換と移動に関する研究(学位論文、東京大学)。

溶質の下降移行(2)

— 一定量の水によるリーチングのとき —

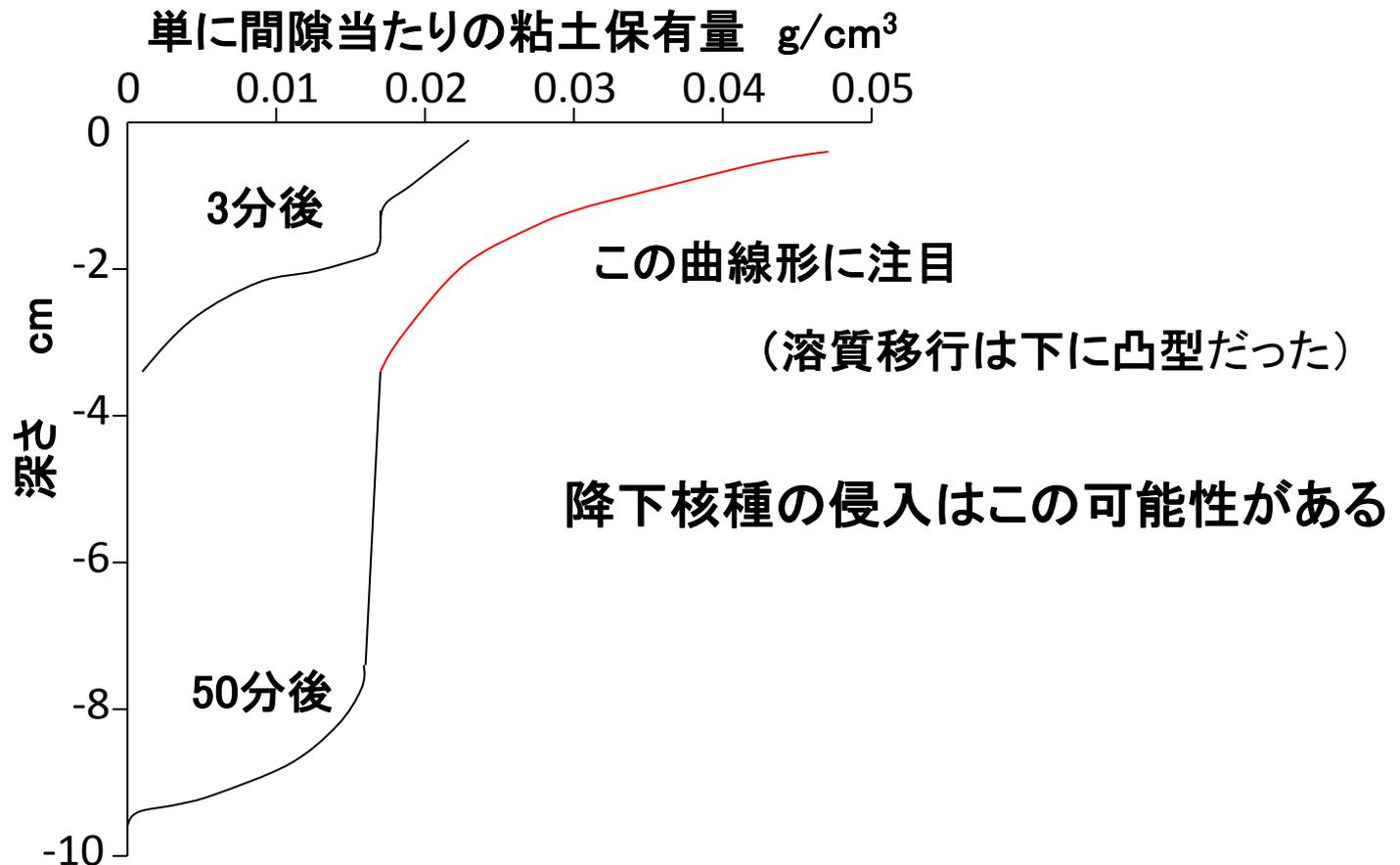


データ: 飯塚文男、佐久間敏雄、岡島秀夫、1981、畑土壌における水分と無機塩類の挙動(3)、日本土壌肥料学会会誌、49:76-81

溶質の下降移行(3)

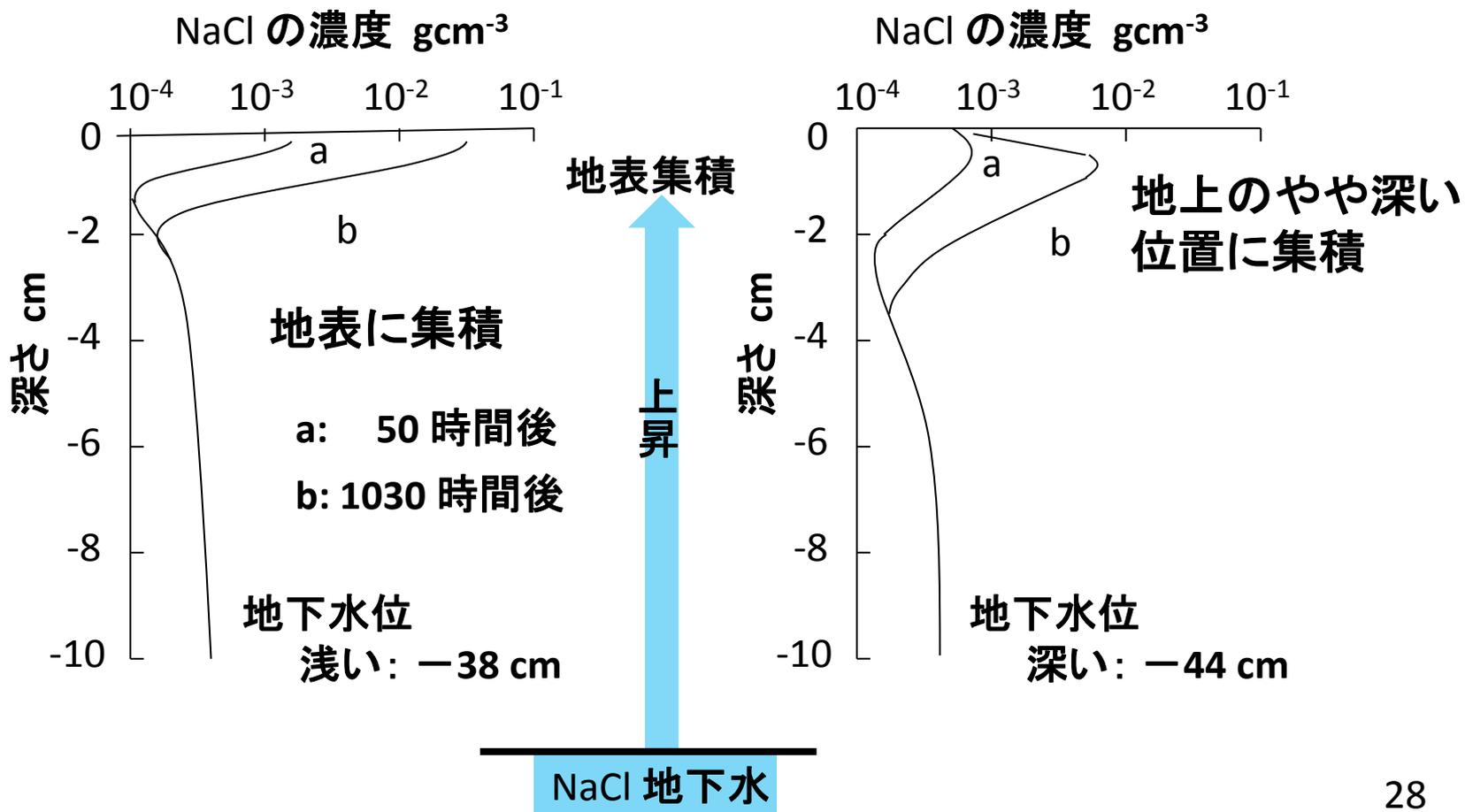
—コロイドの下降移行(捕獲と沈積)—

(0.05 mm の石英砂層に2%のベントナイトけん濁液が地表から侵入する例)



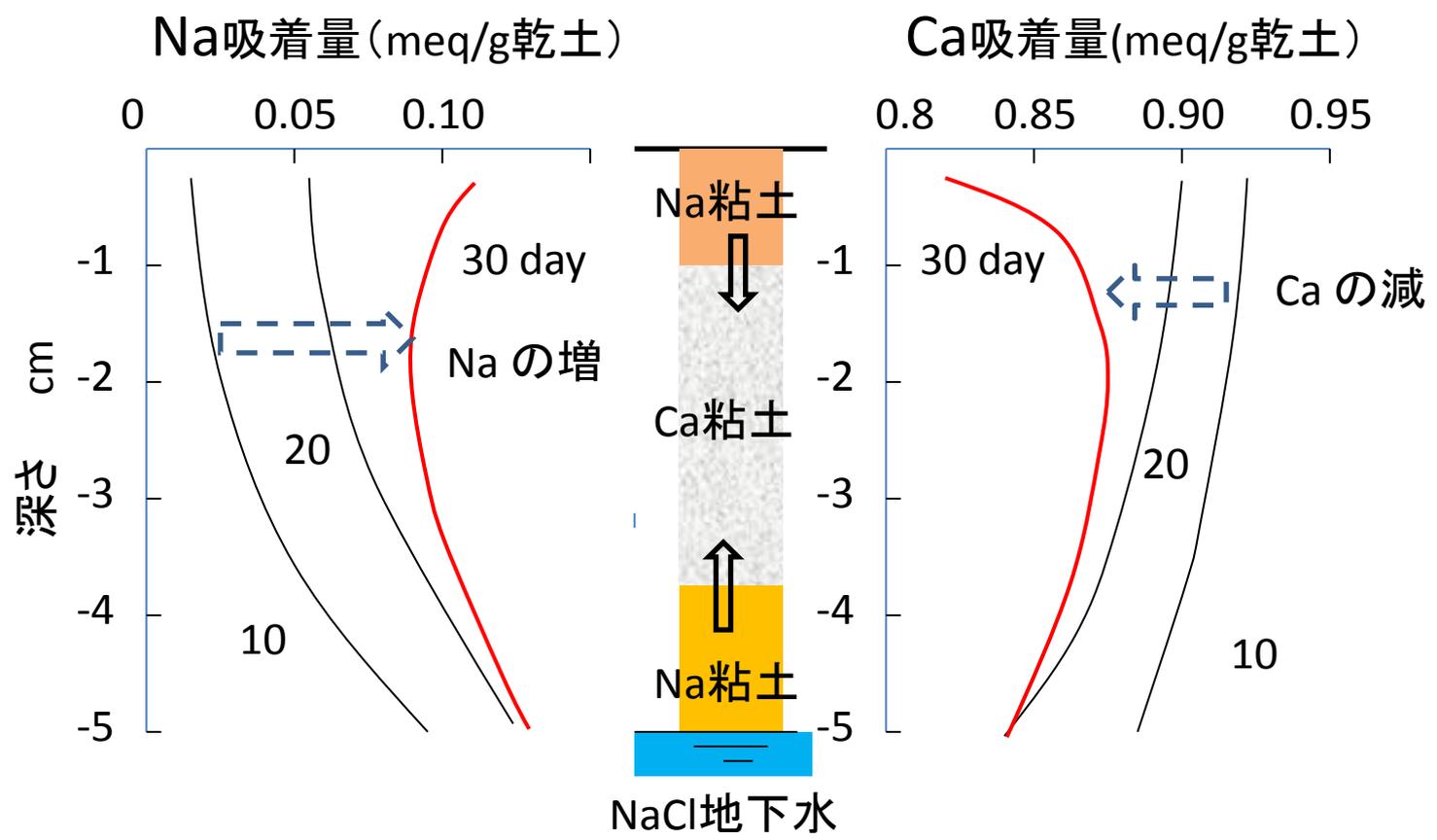
溶質の上昇移行と地表集積(1)

(地表の再汚染の可能性がうかがわれる)



溶質の上昇移行と地表集積(2)

—Ca粘土からNa粘土に—吸着選択性の序列に逆行する例—



データ: 取出伸夫、1990、粘土中のCa²⁺・Na⁺のイオン交換と移動に関する研究(学位論文、東京大学)

以上の溶質移行は予測解析出来ませんが……

**溶質移行の予測結果の信頼性のチェックが欠かせない。
そのポイントは、**

1. 初期条件および境界条件の設定は現場状況を表現しているか？
2. 交換吸着平衡曲線が適切に使われているか？
3. ガス移行はどのように考慮されているか？
4. 水移行の予測解析結果の信頼性は高いか？

＜現場における土壌修復の事業＞

土壌修復の方法(1)－方針－

1. 修復の基本方針は、

- (a)汚染土壌を完全に取り除く
- (b)不動態化して土壌中に閉じ込める
- (c)可溶態化して土壌深部に拡散希釈する(リーチング)
- (d)植物に吸収させて取り除く
- (e)土壌改良材を使用する

2. 修復手段の選択は、

- (a)核種濃度
- (b)土壌の質
- (c)地表水・地下水の水質
- (d)土地利用の状況
- (e)土壌改良材の性質

を勘案して決める。

土壌修復の方法(2)－土壌改良材－

土壌改良材は、

(a)無毒、無害であり、

(b)長期的に機能が維持(耐用性)され、

(c)大量に入手可能で、

(d)安価である、

(e)従前の土地利用と修復後の土地利用方針に沿って

(f)とくに農地使用の場合は、作物生育や農作業に支障をきたさない、

(g)地域環境とくに生態系を損なわない、

ものでなければならない。

土壌修復の方法(3) - 土壌改良材の選択 -

基本方針と手段	土壌の性質	流入水の水質	土壌改良材	備考
(a)不動態化して閉じ込め (耐久性(持続性)、未反応性、溶解性、微生物作用有り)				
(地下埋込)	粘土鉱物の種類	酸性かアルカリ性か	粘土-ス멕タイト、バーミキュライト、イライト	Cs型、Sr型を作る
(覆土)	腐植物質の有無	(酸性雨)	火山性土-アロフェン、イモゴライト	リン酸の固定がある
[ライナー]	無機化合物の種類	溶解イオン	グリーン・タフ-ゼオライト	
	交換態イオンの種類	コロイドの種類	人工ゼオライト(Y、X型)	
			腐植物質	
			アパタイト(燐灰石:Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl))	Sr ₃ (PO ₄) ₂ (不溶)を作る
			Ca-クエン酸塩-リン酸	SrHPO ₄ (不溶)を作る
			リン酸(H ₃ PO ₄)	SrCO ₃ (難溶)を作る
			クエン酸(C ₆ H ₈ O ₇ ・H ₂ O)	
			クエン酸カルシウム(C ₆ H ₅ O ₇) ₂ Ca ₃ ・4H ₂ O)	
			クエン酸アンモニウム(C ₃ H ₄ (OH)(CO ₂ NH ₄) ₂)	
			尿素(ウレア)(CO(NH ₂) ₂)	
			酸(ex.H ₂ SO ₄)	SrSO ₄ (難溶)を作る
(b)可溶態化して拡散希釈 (肥料の影響、灌漑水の影響、深層・地下水の汚染有り)				
(リーチング)	同上	同上	酢酸アンモニウム(NH ₄ CH ₃ COO)	CEC測定に用いる
	透水性		クエン酸アンモニウム(C ₃ H ₄ (OH)(CO ₂ NH ₄) ₂)	
	吸着性		NH ₃ ガス	
(c)植物による吸収 (肥料の影響、地表集積、植物体内濃縮およびその管理有り、収穫物の処理必要、深層および地下水汚染有り)				
(マルチング)	同上	同上		
<化学肥料>		肥料成分		
<灌漑水>			窒素肥料: 硫酸アンモニウム((NH ₄) ₂ SO ₄),	SrSO ₄ (難溶)を作る
<刈取>			硝酸アンモニウム(NH ₄ NO ₃)	
			燐酸肥料: ex.燐灰石	SrHPO ₄ (不溶)を作る

土壌修復の方法(4)－きめ細かい設計と施工を一

1. 本来的に備わっている土壌の性質を損なわないように。

表層土壌の透水性や吸着性等の機能の維持、特に修復後に農地等の利用を意図する際には欠かせない配慮である。

2. 付帯事項をきめ細かく駆使して施工する。

例えば、(a)地下埋込では、汚染土壌の固化や圧縮・締固め、埋込土壌周りの床締め(締固めた層)を施工する。

(b)リーチングでは、使用する水は真水ではなく、イオン交換用カウンターイオンとCl⁻等の対イオンを含む希薄塩溶液を用い排水回収装置用の明・暗渠を付設するなど。

3. 複合修復効果を期待する。

(a)手段は、どれか一つを施工したからそれで良いというものではない。

(b)二つ、三つ、と幾つかの手段を同時に並行して施工し、各々が持つ効果を複合した修復効果を期待することがよい。

例えば、(a)表層の汚染土壌の除去には、その後のリーチングの併用、

(b)地中埋込み・覆土には、土壌改良材投与による不動態化の併用、

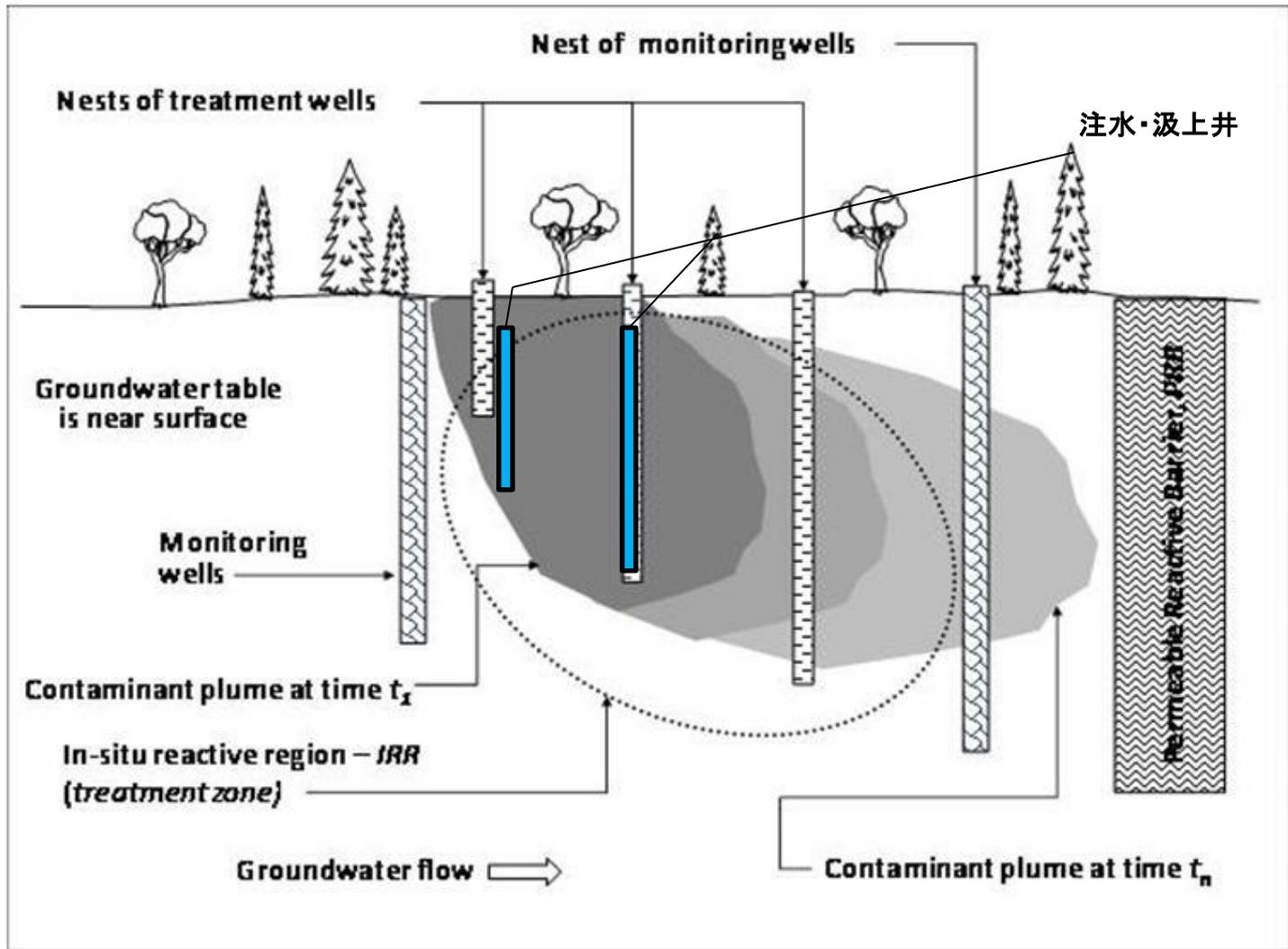
(c)リーチングには、植物利用の併用、

4. 施工後には**周辺モニタリング**(核種の濃度観察)は欠かせない。

土壤修復の方法(5)－広域汚染地下水の修復システム－

p26

(広域の地下汚染が発生、あるいは予想される際に)



結びにかえて

1. **電気泳動現象を利用した汚染核種の回収可能性研究**
室内実験規模の試験からはじめて、
除去した汚染土壌から核種を取り除くプラント技術として、
現場適用可能な修復技術として成立する可能性があるか？
詳細な検討にチャレンジする意義は大きい。
2. **核種汚染土壌修復のゴール**
土壌を品質（組成や構造）と機能（透水性や吸着性）で見れば、
修復によって
 - (1)品質が元通りに復元され、機能も元通りに復活された、
 - (2)品質がやや変更されたが、機能は元通りに復活した、
 - (3)品質は元通りに復元され、機能がやや変更された、
 - (4)品質がやや変更されたし、機能もやや変更された、**の4種のゴール**がある。

終

＜土壤は天然資源であり、人と生物の生存に欠かせないものであることを思うとき、
人の健康と命の安全、生態系の持続性を保証するために、
放射性核種汚染土壤の修復はどのゴールを目指すのか。＞

＜地域環境と地球環境の未来を見通して、理想と現実の狭間の中で冷静に、総合的に考えることが望まれる。＞

