



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Strontium adsorption and penetration in clays [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	宁, 兹功
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第12718号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/66089
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Ning_Zigong_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士（農学）	氏 名	Zigong Ning
審査担当者	主査	教授	石黒宗秀
	副査	教授	波多野隆介
	副査	講師	柏木淳一

学位論文題名

Strontium adsorption and penetration in clays
(ストロンチウムの粘土中における吸着と浸透)

本論文は英文 72 頁，図 14，表 4，7 章からなり，参考論文 1 編が付されている。

ストロンチウム (Sr) 90 は，放射性元素であり，原子力発電所事故により環境中に放出される環境汚染物質の一つである。Sr90 は，Ca と類似の元素であるため，生物体に吸収されやすく，ごく微量でも重大な被害を及ぼすため，その土壤環境中の動態予測が重要となっている。Sr は，土壤中でカチオンとして吸着するため，移動が抑制される。粘土は，土壤中においてカチオンを吸着する主要な物質である。そこで，典型的な構造と荷電特性を持つ粘土であるカオリナイト・イライト・バーミキュライト・アロフェンを用いて，それら粘土への Sr の吸着と粘土質土壤への浸透の特性を実験と理論モデルで明らかにした。福島第一原発は，海岸近くに立地しており，ナトリウム (Na) の影響が大きいと考えられるため，Na 溶液中における低 Sr 濃度条件に着目した。

1. Sr の粘土への吸着特性

4 種類の粘土，カオリナイト・イライト・バーミキュライト・アロフェンを用いて，Sr 吸着実験をバッチ法で行った。種々の NaCl 濃度 (0.1 mM, 1 mM, 10 mM) の条件で実験を行った。吸着理論式であるラングミュア式を用いて，粘土の吸着特性を明らかにした。4 種の粘土とも，ラングミュア式によく一致し，それぞれの粘土において，吸着サイトの吸着エネルギーが均一であることが明らかになった。実測吸着等温線がラングミュア式に一致することから，Sr の低濃度において，Sr 吸着量 Q_{Sr} と Sr 濃度 C_{Sr} が比例関係となり，一定値の分配係数 K_D を用いて， $Q_{Sr} = K_D C_{Sr}$ で表せることを示した。また，ラングミュア式の Sr 最大吸着量 $Q_{Sr,m}$ と吸着定数 K_L を用いて， $K_D = Q_{Sr,m} K_L$ であることを示した。Sr の低濃度における吸着の相対量を示す K_D は，アロフェン > バーミキュライト > イライト > カオリナイトの順であった。アロフェンが最大となったのは，Sr 最大吸着量と吸着定数の両方が最大であったためである。 K_D の大きさは，Sr 最大吸着量の大きさの順と一致した。吸着定数の大きさは，アロフェン > カオリナイト > バーミキュライト > イライトの順で，変異荷電が卓越するアロフェンとカオリナイトが大きく，永久荷電が卓越するバーミキュライトとイライトが小さい値であった。吸着定数 K_L は，吸着エネルギー ΔG と， $\Delta G = RT \ln(K_L)$ の関係にあり，吸着定数が吸着エネルギーの大きさに対応す

る。カオリナイトは、吸着定数が後者より大きいにもかかわらず、Sr 最大吸着量が最も小さいため、 K_D が最小となった。アロフェンは最も小さな球状粒子で、Sr が吸着できる表面が大きい。他の粘土は、層状粘土鉱物で、バーミキュライトでは層間が容易に開くのにに対し、イライト・カオリナイトでは層間が開かないため、前者の吸着表面が大きくなる。このような構造と荷電特性が、吸着特性を示す K_D に影響することを示した。Na 濃度が大きくなると、競合吸着と電場の遮蔽効果によって、Sr 吸着量と K_D が小さくなった。pH が小さくなると、変異荷電が卓越するアロフェンとカオリナイトで、荷電密度が減少するため、Sr 吸着量と K_D が小さくなった。

2. 粘土質土壌中における Sr の浸透

粘土質土壌中での吸着を伴う Sr の平均浸透距離について、理論モデルを用いて検討した。一定濃度で低濃度の Sr 溶液を浸透させた場合の、水の平均浸透距離に対する Sr の平均浸透距離の比を、測定 K_D 値を用いて計算した。粘土の吸着の影響で、Sr の浸透移動が顕著に遅延することが明らかになった。特に、アロフェン質土壌において最も遅延効果が大きく、浸透溶液の水が 1m 浸透するのにに対し、溶液中の Sr は $3.7\mu\text{m}$ の浸透であった。Sr の平均浸透距離は、 K_D の逆数にほぼ比例するため、Sr の浸透距離は、アロフェン<バーミキュライト<イライト<カオリナイトの順に短く、Sr の最大吸着量とラングミュアの吸着定数で示される粘土の荷電特性で説明できることを明らかにした。また、Na 濃度が大きくなると、競合吸着と電場の遮蔽効果によって、Sr 浸透距離が長くなることがわかった。

3. 粘土への Sr の吸着状態

Na 溶液条件下で、Sr 吸着量を変化させて粘土の表面近傍の電位を示すゼータ電位を測定した。永久荷電が卓越するバーミキュライトとイライトでは、Sr 吸着量が増加してもゼータ電位はほぼ一定値であるのに対し、変異荷電が卓越するアロフェンとカオリナイトでは、Sr 吸着量の増加に伴いゼータ電位の絶対値が低下したが、荷電の逆転やゼロ値への漸近は認められなかった。このことから、前者では拡散層中における吸着が主であるのに対し、後者では粘土表面で外圈錯体を形成することが示唆された。

以上、本研究では理論吸着式と吸着浸透モデルを用いて、低濃度における Sr の粘土質土壌中での浸透距離と浸透特性を明らかにすることができた。以上の成果は、原発事故後の放射性物質の動態に関する環境影響評価に寄与するものである。

よって審査員一同は、Zigong Ning が博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。