



# 土壌への放射性 Cs の吸着メカニズム

山口紀子<sup>1</sup>

## Adsorption mechanism of radiocesium on soil

Noriko YAMAGUCHI<sup>1</sup>

### 1. はじめに

一度土壌に吸着した放射性セシウム (Cs) が土壌溶液に再分配される割合は非常にわずかである。このことが農作物による放射性 Cs の経根吸収量を最小限に抑えている一方で、空間線量を下げることが目的とした土壌の除染を難しいものにする一因ともなっている。警戒区域内の農耕地土壌 (0 ~ 15 cm) における放射性 Cs 濃度の最大値は <sup>134</sup>Cs で 91173 Bq kg<sup>-1</sup> 乾土、<sup>137</sup>Cs で 111922 Bq kg<sup>-1</sup> 乾土であった (Takata et al., 2014, 基準日は 2011 年 11 月 5 日)。このような汚染程度の高い土壌であっても、Bq 単位を mol 単位に換算すると Cs 濃度は、 $2.7 \times 10^{-10}$  mol kg<sup>-1</sup> である。土壌中における吸着・動態モデルを考えるうえで、放射性 Cs 濃度は物質質量として極めて低濃度であることに留意する必要がある。

<sup>134</sup>Cs と <sup>137</sup>Cs の半減期はそれぞれ 2.06 年、30.2 年である。放出直後の <sup>134</sup>Cs と <sup>137</sup>Cs の放射能比はほぼ 1 : 1 であり、イネの作付け制限対象となった 5000 Bq kg<sup>-1</sup> の水田土壌では <sup>134</sup>Cs、<sup>137</sup>Cs 濃度はいずれも約 2500 Bq kg<sup>-1</sup> である。30 年後、<sup>134</sup>Cs は 0.1 Bq kg<sup>-1</sup> まで減衰するが、<sup>137</sup>Cs は 1255 Bq kg<sup>-1</sup> が残存している。<sup>137</sup>Cs 濃度が事故前の水田土壌の平均値 23 Bq kg<sup>-1</sup> (Komamura et al., 2005) まで放射壊変のみで減衰するには 200 年を要する。一方、前述の Takata ら (2014) の報告にある放射性 Cs 濃度が最大値を示した土壌では、200 年経過しても 1129 Bq kg<sup>-1</sup> の <sup>137</sup>Cs が残存する。このように半減期は通過点に過ぎず、どの程度のタイムスケールで放射性 Cs の挙動を追跡する必要があるかは、放射性 Cs の沈着量により異なる。

Spezzano (2005) は、チェルノブイリ事故から 8 年後の土壌を分析し、粘土画分の <sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs 比はバルク土壌よりも低いことを示した。これは、大気圏内核実験のフォールアウト由来の <sup>137</sup>Cs が粘土画分に濃縮されていたことに起因する。放射性 Cs は土壌中で、粘土鉱物に強固に捕捉された形態で存在する割合が多い (Tsukada

et al., 2008)。大気圏内核実験やチェルノブイリ事故由来の放射性 Cs の土壌中での反応挙動については多くの研究成果が発表されている。これらは東京電力福島第一原子力発電所事故由来の放射性 Cs の挙動を解析するうえで有用である。本稿では、特に放射性 Cs の土壌中での動態モデルや植物移行モデルを開発・精緻化するために必要な知見として、放射性 Cs が土壌構成成分に保持されるメカニズム、および土壌の放射性 Cs 固定能の評価法について概説する。

### 2. 放射性 Cs の固液分配を表す指標

#### 2.1 分配係数

土壌と土壌溶液が平衡状態にあるとき、放射性 Cs がどのような割合で土壌と土壌溶液に分配されるかを示す最も単純な指標は分配係数 ( $K_d$ , L kg<sup>-1</sup>) である。

$$K_d = \frac{\text{土壌中の放射性 Cs 濃度 (Bq kg}^{-1}\text{)}}{\text{土壌溶液中の放射性 Cs 濃度 (Bq L}^{-1}\text{)}} \quad (1)$$

分配係数は、現場で採取した土壌および土壌溶液中放射性 Cs 濃度の実測値から算出することができる。しかし土壌溶液中の放射性 Cs 濃度はきわめて低濃度であるため、大量の土壌溶液サンプルを採取し、濃縮して定量する必要がある。このため多地点における分配係数を現場データから取得するのは一般に困難である。そこで室内実験により放射性 Cs を土壌に添加し、反応前後の液相中の放射性 Cs 濃度を測定することによっても分配係数を求めることができる。放射性 Cs の土壌への分配係数は、4.3 ~ 380000 L kg<sup>-1</sup> (IAEA, 2010)、日本の農耕地土壌では 270 ~ 36000 L kg<sup>-1</sup> (Kamei-Ishikawa et al., 2008) などの報告値がある。東京電力福島第一原子力発電所事故以前の報告では、現場で採取した試料にもとづく分配係数に比べ、室内実験で求めた分配係数は一般に低い傾向があることが確認されている (IAEA, 2010)。これは、環境中に存在する放射性 Cs は、大気圏内核実験やチェルノブイリ事故によるフォールアウト起源であり、室内実験に比べ土壌との接触時間が長いからである。

<sup>1</sup>National Institute for Agro-Environmental Sciences, 3-1-3 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8609, Japan. Corresponding author: 山口紀子, (独) 農業環境技術研究所  
2014 年 1 月 22 日受稿 2014 年 3 月 16 日受理

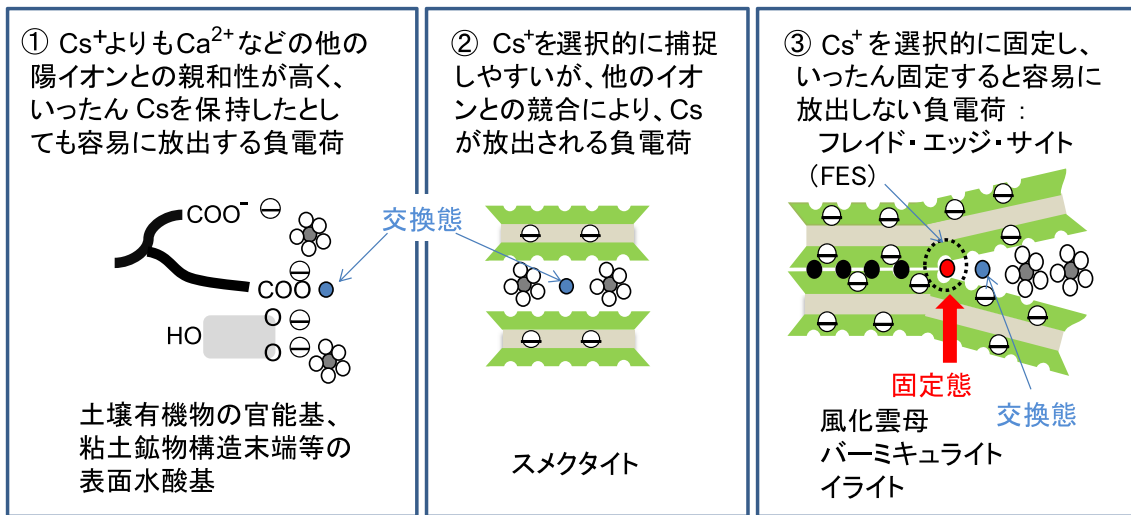


Fig. 1 土壌中でCs<sup>+</sup>を吸着・固定する負電荷.

分配係数は、吸着等温線の直線性の成り立つ部分（吸着平衡溶液の濃度と吸着量をプロットしたグラフの傾きが一定である領域）では濃度依存性のない定数として取り扱うことができる。しかし、放射性Csの場合、吸着等温線の直線性は $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>以上では成り立たず (Staunton, 1994)、分配係数は、液相中の放射性Cs濃度が高いほど低くなる。Takeda et al. (2013)は、安定Cs (<sup>133</sup>Cs) が $0.5$  mg kg<sup>-1</sup> 乾土（溶液中濃度として $4 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>）までであれば添加してもキャリアフリー<sup>137</sup>Cs（安定Csを含まない<sup>137</sup>Cs、極低濃度の放射性核種溶液は、安定核種（キャリア）を添加して分離・精製するため、放射性核種だけでなく、安定核種を含むことが多い。）の分配係数に影響しないと報告している。室内実験により放射性Csの分配係数を評価する際は、 $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>を上限とみなして実験系を組む必要があるだろう。イオン濃度の増加とともに分配係数が減少、すなわち吸着されずに液相に取り残されるイオンの割合が増加するのは、吸着媒が飽和に近づいた場合にみられる現象である。Cs<sup>+</sup>の吸着の場合、土壌全体の吸着容量が飽和に近づくよりもさらに低濃度で分配係数が減少する。これは、土壌中にCs<sup>+</sup>親和性のきわめて高い吸着サイトが存在し、親和性の高いサイトが先に飽和に近づくと放射性Csの固液分配の傾向が変化するためである。放射性Csの鉱物や土壌への吸着等温線はフロイドリッヒ式に適合する (Goto et al., 2008; Staunton, 1994; Staunton and Levacic, 1999; Staunton and Roubaud, 1997)。

## 2.2 選択係数

固液分配係数は、土壌溶液のイオン組成によっても変動する。放射性Cs<sup>+</sup>の吸着サイトの性質だけでなく、その吸着サイトと競合する他のイオンの性質によっても固液分配の傾向が変動するためである。放射性Cs<sup>+</sup>が他の陽イオンに対してどれだけ土壌に分配されやすいかは、選択係数 ( $K_c$ ) によって評価することができる。Cs<sup>+</sup>と価数の等しいカリウムイオン (K<sup>+</sup>) に対する選択係数は、以下のように表す。

$$K_{c(\text{Cs-K})} = \frac{K_d(\text{Cs})}{K_d(\text{K})} = \frac{\text{土壌固相中放射性 Cs 濃度}}{\text{溶液中放射性 Cs 濃度}} \times \frac{\text{土壌溶液中 K 濃度}}{\text{土壌固相中 K 濃度}} \quad (2)$$

カルボキシ基が負電荷の主体である腐植物質では、カルボキシ基と錯体を形成することのできるCa<sup>2+</sup>やAl<sup>3+</sup>の方がCs<sup>+</sup>よりも選択性が高い。一方、粘土鉱物ではCs<sup>+</sup>の選択性がきわめて高いことが、土壌に沈着した放射性Cs<sup>+</sup>が溶液に分配しにくい決定要因であるといえる。

Cs<sup>+</sup>はなぜ、2:1型層状ケイ酸塩鉱物への選択性が高いのだろうか。それは、Cs<sup>+</sup>が水和しにくいイオンであるためである。イオンの周りの静電場には水分子が引きつけられ、配向している。これは水和という現象である。イオンが吸着媒表面に直接吸着するためには、土壌鉱物とイオンとの吸着相互作用エネルギーが、イオンと水の相互作用（水和エネルギー）よりも大きくなる必要がある。したがって、水和エネルギーの小さいイオンほど吸着されやすい傾向にある。イオン表面での電場が強いほどより水分子を引き付ける力が強いため、イオン半径が小さく、価数の大きなイオンほど水和力が強い。水和力の強いイオンに水和した水分子はイオンの電場に拘束されており、バルクの水分子（イオンに水和していない水分子）よりも動きにくい。このためイオンは単独ではなく、水和水分子を引き連れた集団である水和イオンとして行動する。一方、イオン半径が大きく水和力の弱いCs<sup>+</sup>の水和圏の水分子は、バルクの水分子よりもむしろ動きやすい。このためCs<sup>+</sup>は、水和水を比較的容易に放出できる (荒川, 1991)。K<sup>+</sup>、ルビジウムイオン (Rb<sup>+</sup>)、アンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) も同様である。水和水を放出することで距離が近くなるため、その分イオンの正電荷と吸着媒の負電荷が強くひきあうことができるようになる。さらに水和水をもたない単独のCs<sup>+</sup>の大きさが、

後述するように粘土鉱物の持つ空孔のサイズにちょうどフィットすることも  $\text{Cs}^+$  が土壌に強く保持される重要な要因である。

### 3. $\text{Cs}^+$ の吸着サイト

土壌への放射性  $\text{Cs}^+$  の分配係数、他のイオンに対する選択係数を決定づけるのは、土壌中にどのような  $\text{Cs}^+$  吸着サイトがどの程度存在しているかである。1 価の陽イオンである  $\text{Cs}^+$  は土壌中の負電荷を持つ部位に吸着される。土壌中の負電荷量は、陽イオン交換容量 (CEC) として定量的に表現できる。 $\text{Cs}^+$  の保持メカニズムという観点から整理すると土壌の負電荷は、①  $\text{Cs}^+$  よりも  $\text{Ca}^{2+}$  などの他の陽イオンのほうが選択性が高く、一時的に  $\text{Cs}^+$  を保持したとしても容易に放出する負電荷、②  $\text{Cs}^+$  を選択的に保持しやすいが、他のイオンとの競合により、 $\text{Cs}^+$  が放出される負電荷、③  $\text{Cs}^+$  を選択的に固定し、いったん固定すると容易に放出しない負電荷の 3 種類に大別できる (Fig. 1)。

#### 3.1 $\text{Cs}^+$ 選択性の低い負電荷

$\text{Cs}^+$  選択性の低い負電荷は、腐植物質の解離したカルボキシ基あるいはカルボキシレート基 ( $\text{R-COO}^-$ )、層状ケイ酸塩鉱物の構造末端やアロフェン、イモゴライトに存在する表面水酸基に存在する。これらは pH により電荷の発現量が異なり、pH 依存性電荷、変異荷電とも呼ばれる。pH 依存性電荷で負電荷が発現するのは、土壌 pH が電荷ゼロ点よりも高い場合に限られる。したがって、フェリハイドライトやギブサイトなど電荷ゼロ点が高 pH 側に存在する鉱物の持つ pH 依存性電荷は、通常の土壌 pH では負に帯電しておらず、 $\text{Cs}^+$  の吸着サイトとはならない。pH 依存性の負電荷と  $\text{Cs}^+$  の間に働く相互作用は、水和力の弱い  $\text{Cs}^+$  であってもその水和水を排除するほど強くないため、 $\text{Cs}^+$  は水和水を保持したまま外圏錯体として可逆的に吸着する。土壌から抽出した腐植酸への  $^{134}\text{Cs}^+$  の分配係数は、pH2~5 の範囲では、pH が高いほど高く、 $\text{Ca}^{2+}$  の共存により低下する (Lofts et al., 2002)。腐植物質含量が高い土壌であっても、腐植物質の放射性  $\text{Cs}^+$  吸着への寄与はきわめて小さい (Cremers et al., 1988; Lofts et al., 2002; Wauters et al., 1996)。また、Mon et al. (2005) はアロフェンに吸着された  $\text{Cs}^+$  は、 $\text{Na}^+$  および  $\text{K}^+$  によるイオン交換で 100% が回収できることを示しており、アロフェンへの  $\text{Cs}^+$  の吸着も可逆的である可能性がある。ただし、Mon et al. (2005) は、大量の  $^{133}\text{Cs}^+$  をアロフェンに添加しており、微量に存在する  $\text{Cs}^+$  高選択性サイトの存在を抑えられていない可能性もある。

#### 3.2 $\text{Cs}^+$ 選択性の高い可逆吸着負電荷

$\text{Cs}^+$  選択性が高いが、吸着は可逆的である負電荷は、2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の層間に存在する。2:1 型層状ケイ酸塩鉱物は、 $\text{Si}^{4+}$  に 4 つの  $\text{O}^{2-}$  が配位した四面体が平面的につながった四面体シートと、 $\text{Al}^{3+}$  に 6 つの  $\text{O}^{2-}$  が配位した八面体が平面的につながった八面体シ

トで構成されている (Fig. 2)。2 枚の四面体シートと 1 枚の八面体シートが酸素を共有し、1 枚の単位層 (2:1 層) を形成している。2:1 型層状ケイ酸塩鉱物は 2:1 層が積み重なった構造を有しており、各層が重なったすきまを層間とよぶ。四面体シートの  $\text{Si}^{4+}$  あるいは八面体シートの  $\text{Al}^{3+}$  が大ききの似た価数の異なる元素 (たとえば  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) と置き換わっていること (同形置換) により、2:1 層で正電荷が不足、すなわち層間に負電荷が発現する。このように粘土鉱物の構造に由来して発現する電荷のことを構造由来電荷、あるいは永久荷電とよぶ。層間の負電荷には、電気的中性を保つため陽イオンが保持される。陽イオンの保持力は、負電荷量が多いほど強い。さらに負電荷量が同じでも、層間に近い部分である四面体シートで負電荷が発現している方が陽イオンの保持力が強くなる。

層間に保持された陽イオンは常に土壌溶液中の陽イオンと入れ替わっており、選択性の高い陽イオンほど層間の負電荷側に存在する確率が高い、すなわち吸着量が多い。また、陽イオンの濃度が高いほど、層間の負電荷と相互作用する確率が増え、層間の負電荷占有度も高くなる。放射性  $\text{Cs}^+$  の場合、層間への負電荷への選択性は高いものの、その濃度は  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{K}^+$  などの土壌中陽イオンに比べ桁違いに低い。たとえば 10 万 Bq の  $^{134}\text{Cs}$  は 2 ng,  $^{137}\text{Cs}$  は 30 ng に相当するにすぎず、汚染程度が高い土壌であっても物質量としての放射性 Cs の存在量は微量であることがわかる。構造由来の負電荷に保持された放射性  $\text{Cs}^+$  は、高濃度の塩溶液により抽出可能であり、吸脱着反応は可逆的である。

構造由来電荷がどの程度土壌に存在するかを評価する手法が Anderson and Sposito (1991) により提案されている。構造由来の電荷は腐植物質などの持つ pH 依存性電荷と異なり、 $\text{Li}^+$  に比べ  $\text{Cs}^+$  の選択性が高いことを利用した手法である。まず、土壌の負電荷を  $\text{Cs}^+$  で飽和し、エタノールで洗浄することによって吸着していない  $\text{Cs}^+$  を除去する。 $\text{Cs}^+$  の内圏錯体形成を促進するため

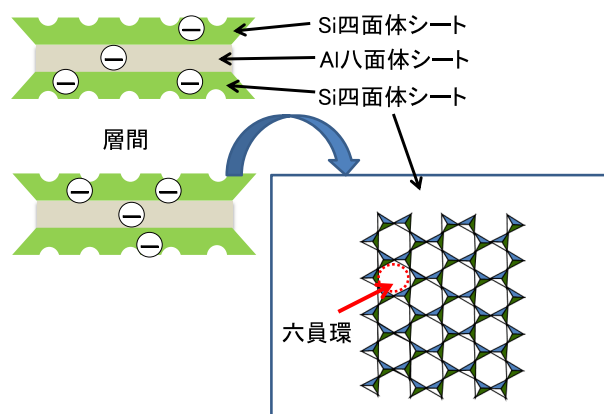


Fig. 2 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の構造概略図。Si 四面体シートが 2 枚なることでできる直径 0.26 nm の空孔 (六員環) は、水和水を持たない  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  の大きさに近い。Si 四面体シートに同形置換が多い場合、層間に  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  が固定される。

65°C で 48 時間乾燥後、まず  $\text{Li}^+$  溶液で抽出する。 $\text{Li}^+$  で抽出されるのは、pH 依存性電荷に吸着した  $\text{Cs}^+$  である。 $\text{Li}^+$  溶液で抽出されなかった  $\text{Cs}^+$  を酢酸アンモニウム溶液で抽出する。酢酸アンモニウムで抽出された  $\text{Cs}^+$  の量が構造由来電荷の量に相当する。ただし、Anderson and Sposito (1991) は、この手法は膨潤性のパーミキュライトを含む場合には適用できないと指摘している。それは、酢酸アンモニウムでは  $\text{Cs}^+$  が抽出されない  $\text{Cs}^+$  高選択性サイトが存在するからである。

### 3.3 $\text{Cs}^+$ を固定する負電荷—フレイド・エッジ・サイト

2:1 型層状ケイ酸塩鉱物で層間に面した四面体シートには、四面体 6 個で構成される環状構造の中央部に空孔 (六員環) がある (Fig. 2)。2:1 層の四面体シート同士が密着すると、上下の層の空孔が合わさった直径 0.26 nm の空洞ができる。この空洞内には、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Rb}^+$  がおさまることができる。いずれも水和力が小さく、イオンと吸着媒間の相互作用がイオンと水と水の相互作用を上回ると、水和水を放出し、内圏型吸着錯体として吸着できるイオンである。このとき、層状ケイ酸塩鉱物の四面体シートで同形置換がおこっており、負電荷が層間に近い部位で発現していると、空洞に入り込んだ  $\text{Cs}^+$  や  $\text{K}^+$  の正電荷が上下の層の負電荷と強く引き合い、層間にイオンを閉じ込めたまま上下の層が離れなくなる。層間が収縮することにより脱離が困難となり、イオンは固定される。一方、イオンサイズそのものは小さくても水和水が強い  $\text{Na}^+$  や  $\text{Ca}^{2+}$  のようなイオンは、配位した水和水が障壁となるため、空洞には収まらず、固定されない。また、モンモリロナイトのように同形置換が八面体シートで発生している場合は、空洞に入り込んだ  $\text{Cs}^+$  や  $\text{K}^+$  と負電荷の距離が遠く、層間の収縮によってイオンを閉じ込めることはできない。すなわちモンモリロナイトには  $\text{Cs}^+$  は固定されない。

四面体シートで同形置換している 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物のうち土壌中に存在するものには、雲母、イライト、パーミキュライト、バイデライト、ノントロナイトがある。風化程度の低い雲母類では、六員環はすでに  $\text{K}^+$  で占有されており、後から添加された  $\text{Cs}^+$  は侵入できない。雲母類の風化が進むと、端面付近の層間から  $\text{K}^+$  が除去され、膨潤する。このことにより、層間への吸着選択性の高い  $\text{Cs}^+$  が入り込む余地ができる。さらに、層の膨潤した領域と膨潤していない領域の境界にあたる部分に  $\text{Cs}^+$  が到達すると、 $\text{Cs}^+$  がバインダーとなって一度膨潤しかけた層間が再び閉じる。 $\text{Cs}^+$  は層間の収縮により強固に固定され、容易に脱離できなくなる。非膨潤層と膨潤層の境界にあるくさび形に開いた部分は、フレイド・エッジ・サイト (Frayed edge site, FES, Fig. 1 ③) と呼ばれる (Sawhney, 1972)。水和した  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Na}^+$  などと競合しないため、FES は  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Rb}^+$  の選択性がきわめて高い。また、これらの水和水の弱いイオンの中でも  $\text{Cs}^+$  の選択性が最も高く、 $\text{K}^+$  の 1000 倍、 $\text{NH}_4^+$  の 200 倍である (Brouwer et al., 1983)。Wampler et al. (2012) は、雲母の風化が進行するにつれ、土壌の

$^{133}\text{Cs}/\text{K}$  比が増大することを示した。これは、雲母の風化により増加した FES から  $\text{K}$  が溶脱し、そこに  $^{133}\text{Cs}$  が蓄積するためであり (McKinley et al., 2004; Nakao et al., 2008)、FES への  $\text{Cs}^+$  の選択性が  $\text{K}^+$  よりも高いために観察される現象である。イライトへの  $^{137}\text{Cs}^+$  の吸着に  $\text{Ca}^{2+}$  の共存が影響しないことも証明されている (Stepina and Popov, 2013)。パーミキュライト、バイデライト、およびノントロナイトにおいても、層間に  $\text{K}^+$  が固定されれば、風化雲母と同様、FES が形成される。ベントナイトに炭酸カリウムを添加し、層間の  $\text{Ca}^{2+}$  を炭酸塩として排除しつつ  $\text{K}^+$  で層間を飽和させ、さらに乾湿あるいは凍結・融解を繰り返すことで FES 様のサイトが形成されるとの報告もある (Degryse et al., 2004)。Zachara et al. (2002) は、 $\text{Cs}^+$  濃度が高い条件下で吸着実験をすると、パーミキュライトの層間が収縮し、そこがあらたな高選択性サイトとなるため環境中における FES の過大評価に繋がると述べている。

#### 3.3.1 FES 容量の定量

FES には空間的制約から大きなイオンが吸着できない。この性質を利用し、負電荷への親和性が高く、かつサイズの大きなイオンで FES 以外の負電荷 (Regular exchange site, RES, Fig. 1 ①, ②) を飽和シマスクすることで、FES のみで  $\text{Cs}^+$  の吸着反応を進行させることができる。FES 以外の負電荷をマスクするためには、チオ尿素銀 ( $\text{AgTU}$ ) が使われる。土壌あるいは土壌鉱物の RES を  $\text{AgTU}$  でマスクした状態で数段階の濃度で  $\text{Cs}^+$  溶液を添加し、FES への  $\text{Cs}^+$  吸着量を測定する。吸着等温線をラングミュア式でフィットし、最大吸着量を求める (Cremers et al., 1988; Koning et al., 2007)。Koning et al. (2007) は、FES の容量は粒径 2  $\mu\text{m}$  のイライトで 14.3  $\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$ 、パーミキュライトで 58.1  $\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$ 、アロフェンで 10.5  $\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$  であり、イライト、パーミキュライトでは CEC の 2%、アロフェンでは 10% が  $\text{Cs}^+$  高選択性であったと報告している。 $\text{AgTU}$  により RES をマスクする手法で測定すると、アロフェンにも  $\text{Cs}^+$  高選択性の負電荷があることが示されたが、吸着された  $\text{Cs}^+$  が脱離困難となるかどうかは吸着実験のみからは判断できない。アロフェンは直径 3.5 ~ 5.5 nm の中空球状の構造をしており (Harsh et al., 2002)、中空構造の内側には Si-OH 基が突き出ている。中空構造の内側は大きな水とイオンがアクセスしにくい負電荷となりうるが、 $\text{Cs}^+$  が吸着すると層間が収縮し、 $\text{Cs}^+$  が固定されるイライトやパーミキュライトとは異なり、アロフェンでは  $\text{Cs}^+$  の吸着によって構造が変化することはないだろう。土壌では、FES が土壌の CEC に占める割合は 0.001 ~ 6% であり (Cremers et al., 1988; Delvaux et al., 2000)、土壌の負電荷への FES の量的寄与は非常に小さい。仮に土壌中に  $^{137}\text{Cs}$  が 10 万  $\text{Bq kg}^{-1}$  存在するとし、これを CEC と同じ単位に換算すると  $2 \times 10^{-8} \text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  となる。CEC が 10  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  の場合、その 2% が FES であるとする、FES は 0.2  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  であり、 $^{137}\text{Cs}$  の  $10^7$  倍存在する計算になる。土壌中には放射性  $\text{Cs}^+$  を吸着す

るのに十分な量の FES が存在し、きわめて Cs<sup>+</sup> への選択性が高いこと、土壌中の FES を Cs<sup>+</sup> と競合するイオンは、K<sup>+</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> のみであることから、FES は土壌中放射性 Cs<sup>+</sup> の主要な吸着サイトであるといえる。

### 3.3.2 FES 容量の定量

先述の吸着等温線を利用した FES の定量的評価は、FES 存在量の少ない有機質土壌では Cs<sup>+</sup> 吸着量が少ないことから吸着等温線をうまくフィットできず適用が困難である (Koning et al., 2007)。また、土壌中に存在する K<sup>+</sup> が、Cs<sup>+</sup> と FES を競合するため、K<sup>+</sup> 濃度に Cs<sup>+</sup> の吸着量が依存してしまう。Cremers et al. (1988) は、FES における K<sup>+</sup> と <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> の交換反応を利用した Cs<sup>+</sup> 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 (Radiocaesium interception potential, RIP) という指標を提案した。RIP は、FES における K<sup>+</sup> に対する <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> の選択係数 ( $K_c^{FES}{}_{(Cs-K)}$ ) と FES 濃度 ([FES], mol kg<sup>-1</sup>) の積として定義され、次式で表すことができる。

$$RIP = K_c^{FES}{}_{(Cs-K)} \times FES \quad (3)$$

$K_c^{FES}{}_{(Cs-K)}$  は次式で定義される。

$$K_c^{FES}{}_{(Cs-K)} = \frac{FES \text{ に吸着した } ^{137}\text{Cs 濃度}}{\text{吸着平衡溶液中 } ^{137}\text{Cs 濃度}} \times \frac{\text{吸着平衡溶液中 K 濃度}}{FES \text{ に吸着した K 濃度}} \quad (4)$$

RIP を測定するためには、まず、FES 以外の負電荷を AgTU でマスクし、FES を K<sup>+</sup> で飽和させる。ここにキャリアフリー <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> 溶液を添加し、<sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> に対して過剰の K<sup>+</sup> が存在する条件下で K<sup>+</sup> と <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> のイオン交換反応を FES のみで進行させ、平衡になるまで反応させる。添加した <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> の濃度は K<sup>+</sup> に比べきわめてわずかであるので、FES に吸着した K<sup>+</sup> 濃度は近似的に FES の濃度と仮定できる。原子吸光分析法や ICP-MS 分析などによる元素としての分析感度に比べ放射能測定感度が格段に高いからこそ、この仮定が可能となる。FES に吸着した K 濃度が FES の濃度と等しいと仮定すると、式 (4) は以下のように書き換えることができる。

$$K_c^{FES}{}_{(Cs-K)} = \frac{FES \text{ に吸着した } ^{137}\text{Cs 濃度}}{\text{吸着平衡溶液中 } ^{137}\text{Cs 濃度}} \times \frac{\text{吸着平衡溶液中 K 濃度}}{[FES]} \quad (5)$$

土壌に添加した <sup>137</sup>Cs 濃度と吸着平衡溶液中の <sup>137</sup>Cs 濃度の差、あるいは土壌固相・液相中 <sup>137</sup>Cs 濃度の直接分析により、固相・液相中の <sup>137</sup>Cs 濃度および吸着平衡溶液中の K 濃度を実験的に求めれば、[FES] と  $K_c^{FES}{}_{(Cs-K)}$  の積として定義される RIP を求めることができる。

AgTU は不安定な化合物であり、調整後すぐに実験に用いる必要があるなど取扱いに注意が必要である。そこ

で Wauters et al. (1996) は、AgTU のかわりに Ca<sup>2+</sup> で RES をマスクできる条件を検討し Cremers et al. (1988) による原法を簡便化した。現在は Ca<sup>2+</sup> を使って RES をマスクする改良法の方がよく使われている。著者らが採用している手法では、透析膜に封入した土壌と 0.1 mol L<sup>-1</sup> Ca<sup>2+</sup>, 0.5 mmol L<sup>-1</sup> K<sup>+</sup> 溶液 (Ca-K 溶液) を固液比 1:100 で反応させ、1日2回新しい Ca-K 溶液に交換する操作を1週間繰り返した後 <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> を添加し、5日間平衡後に吸着平衡溶液中の <sup>137</sup>Cs 濃度を定量する。<sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> の固液分配係数を求め、溶液中の K 濃度を乗じて式 (3) と (5) にもとづき RIP を算出する (Takeda et al., 2013)。 $K_c^{FES}{}_{(Cs-K)}$  は Brouwer et al. (1983) により 1000 と見積もられているのでこの文献値を採用すれば、FES 容量を求めることができる。しかし、 $K_c^{FES}{}_{(Cs-K)} = 1000$  という仮定が、土壌中に存在する FES においても成り立つかどうかは検討が必要であると考えられる。

FES における吸着反応において放射性 Cs<sup>+</sup> と競合するのは K<sup>+</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> である。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は K<sup>+</sup> の5倍 Cs<sup>+</sup> に対する選択性が高く、FES における <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> の K<sub>d</sub> と RIP、および土壌溶液中の K (C<sub>K</sub>), NH<sub>4</sub> (C<sub>NH<sub>4</sub></sub>) 濃度の間には、以下の関係が成り立つ (Wauters et al., 1994)。

$$K_d^{FES} = \frac{RIP}{C_K + 5C_{NH_4}} \quad (6)$$

式 (6) の関係を用いれば、RIP と土壌溶液中 K 濃度と NH<sub>4</sub> 濃度から FES における放射性 Cs<sup>+</sup> の K<sub>d</sub> を求めることもできる。

一部の放射性 Cs<sup>+</sup> は RES にも分配されるため、土壌の全負電荷への K<sub>d</sub> は、

$$K_d = K_d^{RES} + K_d^{FES} \quad (7)$$

と表現できる。Sanchez et al. (2002) は、RES では Cs<sup>+</sup> と K<sup>+</sup> の選択性に差がないことを利用し、交換性 K 濃度と土壌溶液中 K 濃度から計算した K<sup>+</sup> の K<sub>d</sub> が、Cs の RES における K<sub>d</sub> と等しいと仮定している。しかし、モンモリロナイトへの Na<sup>+</sup> に対する Cs<sup>+</sup> の選択係数は、K<sup>+</sup> の10倍であるという報告もあり (Gast, 1972)、Cs<sup>+</sup> と K<sup>+</sup> の RES における選択性の差は、土壌の粘土鉱物組成に依存すると考えた方がよいだろう。RES における Cs<sup>+</sup> の分配係数は、FES の存在が無視できる高濃度の <sup>133</sup>Cs<sup>+</sup> を添加した吸着実験により、実験的に求めることもできる。

## 4. 土壌中の FES の起源と変動要因

### 4.1 土壌分類、鉱物組成との関係

Vandebroek et al. (2012) は、88点の土壌の RIP を調べ土壌群ごとに比較した。黒ボク土、ポトゾル、フェラソルでは、他の土壌群に比べ RIP が有意に低い傾向があったが、同じ土壌群であっても RIP には大きな変動幅があり、土壌分類のみからは放射性 Cs<sup>+</sup> の捕捉能を

説明できないことが示された。Waegeneers et al. (1999) が、ベルギーの牧草地土壌の RIP と土壌一般理化学性の関係を統計的に解析したところ、ベルギー北部の風成堆積物由来の土壌では粘土含量と RIP に相関があったが、南部では相関が認められなかった。Kruyts and Delvaux (2002) も RIP は粘土含量や CEC とは相関がなかったと報告している。一方、RIP と粘土鉱物の組成には関係が認められている。土壌の RIP とパーミキュライト含量 (Delvaux et al., 2000; Maes et al., 1999a), 福島の水田土壌の粘土画分の RIP と雲母族鉱物含量 (Nakao et al., 2014) の間に高い相関が認められている。また、RIP の低いカオリン、スメクタイト族の標準粘土 (Ogasawara et al., 2013) や有機質土壌 (Wauters et al., 1996) の RIP は微量に含まれるイライトの存在に依存する。すなわち土壌中では主要成分とはいえない存在量であっても、FES を有する雲母族鉱物の存在が、放射性 Cs の挙動を支配しているといえる。RIP はイライトよりもパーミキュライトの方が大きい (Nakao et al., 2008)。また、Maes et al. (1999b) はテトラフェニルホウ酸ナトリウム処理により黒雲母から層間の K を除去することで風化を再現しパーミキュライト様の構造を作り出すと、吸着した  $^{137}\text{Cs}^+$  が脱離される割合が減少することを示した。Guivarch et al. (1999) は、 $\text{Cs}^+$  吸着能の低い砂質ポトゾルでは、根による K 吸収によっても  $^{137}\text{Cs}^+$  添加濃度が低濃度のときの  $K_d$  が増加することを示した。パーミキュライトの層間にヒドロキシアルミニウムポリマーイオンが入り込み 1.4 nm 中間種鉱物になると RIP (Nakao et al., 2009) および放射性  $\text{Cs}^+$  保持能は減少し (Maes et al., 1999a), 吸着した  $^{137}\text{Cs}^+$  が脱離される割合は増加する (Maes et al., 1999b)。雲母族鉱物の風化度合も土壌の放射性  $\text{Cs}^+$  固定能の支配要因である。

Joussein et al. (2004) は、雲母類を含まないカメルーンの黒ボク土に RIP の高い農耕地土壌があることを示した。この土壌では、施肥により K が多量にある条件下でスメクタイト族鉱物の乾湿が繰り返された結果、FES 様のサイトが形成されたのではないかと推測している。中尾ら (2011) は、イライトおよびスメクタイトが主要粘土鉱物である低地土、アロフェン質黒ボク土を K 飽和し乾湿を 10 回繰り返すと、低地土では  $\text{Cs}^+$  の  $K_d$  が増加することを実証した。しかし K 飽和・乾湿処理によって増加した  $K_d$  は、 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$  による K 溶脱により減少することから、スメクタイトに形成された FES 様の構造は、安定に存在するものではない可能性があるとは指摘している。また、Nakao et al. (2014) の調査でスメクタイト含量の多い水田土壌において RIP と雲母含量の間に必ずしも高い相関が成り立たなかったのも、スメクタイトを含む土壌では K 施肥と施肥後の履歴が FES 様の構造の生成に影響しているからかもしれない。Absalom et al. (1995) は、土壌に  $\text{K}^+$  を添加してから  $^{137}\text{Cs}^+$  を添加すると  $^{137}\text{Cs}^+$  の  $K_d$  が減少するが、 $^{137}\text{Cs}^+$  を添加した後で  $\text{K}^+$  を添加すると  $^{137}\text{Cs}^+$  の  $K_d$  が増加することを明らかにした。 $\text{K}^+$  を先に添加したときは  $\text{K}^+$  との競合

により  $^{137}\text{Cs}^+$  の吸着が阻害されるが、 $^{137}\text{Cs}^+$  添加後に  $\text{K}^+$  を添加すると 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の層間が収縮し、吸着した  $^{137}\text{Cs}^+$  が脱離しにくくなるためであると Absalom et al. (1995) は解釈している。K が溶脱あるいは供給されるタイミングも放射性  $\text{Cs}^+$  の固定反応に関与している。

土壌の RIP を資材施用によって増加させることによって、植物への放射性 Cs の移行を低減させようという試みもある。Vandenhove et al. (2005) は、RIP の低い砂質ポトゾルに K 型ベントナイトを添加してライグラスを栽培すると、3 作目から放射性 Cs の移行係数が減少し、5 作栽培後の土壌の RIP がベントナイト施用量に応じて増加することを示した。RIP が  $24 \text{ mmol kg}^{-1}$  の土壌に RIP が  $7700 \text{ mmol kg}^{-1}$  の粘土 (polygorskite) を  $10 \sim 30 \text{ t ha}^{-1}$  添加しても資材施用後土壌の RIP は変化しないが、土壌の乾湿を繰り返すことで放射性  $\text{Cs}^+$  の脱離割合が減少したとの報告もある (Camps et al., 2003)。ただし、このような移行係数低減効果は元来 RIP の高い土壌では顕在化しにくいものと考えられる。RIP が高い土壌では、土壌の持つ RIP を超える量の資材を添加することは現実的ではない。

RIP で評価しているのは、FES そのものではなく、あくまで  $\text{Ca}^{2+}$  あるいは  $\text{AgTU}$  に比べ  $^{137}\text{Cs}^+$  の選択性が高い吸着サイトである。FES 等の高選択性サイトに  $\text{Cs}^+$  が吸着したとしてもそこに  $\text{Cs}^+$  が固定されるかどうかは、 $\text{Cs}^+$  吸着後に 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物が収縮するかどうかによって依存する。植物の根による Cs の吸収は、上限はあるものの K 施肥により低減できる。K の添加が層間の収縮を誘導し、 $\text{Cs}^+$  の固定反応に有効に働くのであれば、K 施肥はきわめて有効な移行低減対策といえるだろう。しかし層間の収縮の促進に、乾湿の繰り返しが必須であれば、土壌を乾燥させる工夫ができるとういかもしれない。今のところ現場レベルで K 施肥による 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の層間の収縮が促進されるかどうかを示すデータはない。

## 4.2 FES への到達速度とエイジング効果

土壌に沈着した放射性 Cs は時間とともに土壌溶液に分配しにくい形態へと変化し、Cs の植物への移行係数は、土壌に  $\text{Cs}^+$  が添加されてから時間が経過するにつれて減少する (Takeda et al., 2013)。エイジング効果と呼ばれるこの現象は、RES に保持されていた放射性  $\text{Cs}^+$  が FES に分配される割合が増加し、さらに層間が収縮することで放射性  $\text{Cs}^+$  の固定割合が時間とともに増加することによっておこる。FES が 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の膨潤層から離れた部分に存在する場合、放射性  $\text{Cs}^+$  は、膨潤層に吸着している水和イオンとイオン交換を繰り返して内部へ拡散し、FES へ到達する必要がある。Wauters et al. (1994) は、イライトを  $\text{K}^+$  のみで飽和した後で放射性  $\text{Cs}^+$  を吸着させた場合と比較し、 $\text{K}^+$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の混合溶液、あるいは  $\text{K}^+$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の混合溶液で飽和した場合の方が放射性  $\text{Cs}^+$  が固定される割合が高いことを示した。これは、放射性  $\text{Cs}^+$  よりも選択性の低い水和した

$\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  が膨潤層を飽和していることにより、膨潤層内の放射性  $\text{Cs}^+$  の移動が速くおきるためであると述べている。粘土鉱物の外部平坦面などと比較し、粒子内拡散過程の反応速度は遅い (Sparks, 2003)。土壌のような不均一な表面を持つ吸着媒における粒子内拡散の反応速度への影響は  $\text{Cs}^+$  以外でも農薬の吸着等多くの研究例があるが (Pignatello and Xing, 1995)、数か月から年単位で吸着量が増加し、エイジング時間が長いほど脱離割合が減少する傾向がある。イライトへの  $\text{Cs}^+$  吸着反応には、最初の速い可逆的な反応過程に続き、数週間から数か月単位の不可逆的な反応過程が存在する (Comans et al., 1991; Comans and Hockley, 1992)。McKinley et al. (2004) は、白雲母に  $^{133}\text{Cs}^+$  を添加し、走査型電子顕微鏡を用いて  $\text{Cs}$  の分布を観察した。 $\text{Cs}$  は白雲母端面で最も多いが、粒子の内部にも分布しており、内部への拡散がエイジング効果により  $\text{Cs}$  が抽出されにくくなる要因であると述べている。ただし、大部分の放射性  $\text{Cs}^+$  は、沈着直後に水や酢酸アンモニウムでは抽出されない形態になる。Takeda et al. (2013) による  $^{133}\text{Cs}$  を土壌に添加した実験結果でも、添加 1 日後には 70 % が酢酸アンモニウムでは抽出されない形態であった。エイジング効果により交換態から固定態へ移行するのは、沈着初期に固定されなかったごく一部の放射性  $\text{Cs}^+$  である。

### 4.3 有機物の影響

土壌有機物が放射性  $\text{Cs}^+$  の吸着サイトとして機能しているのは、粘土鉱物含量がきわめて少ない有機質土壌に限られ (Rigol et al., 2002)、 $\text{Cs}$  吸着サイトとしての有機物由来の負電荷の寄与はきわめて小さい (Lofts et al., 2002)。フルボ酸の共存下では放射性  $\text{Cs}^+$  の  $K_d$  が減少すること (Staunton and Roubaud, 1997)、イライトを有機物で被覆すると放射性  $\text{Cs}^+$  の吸着量が減少すること (Bellenger and Staunton, 2008)、土壌粘土画分から有機物を除去すると放射性  $\text{Cs}^+$  の  $K_d$  が増加すること (Staunton et al., 2002) などから、土壌有機物は放射性  $\text{Cs}^+$  の土壌固相への吸着を妨げる効果を持つことがわかる。福島周辺での調査結果では RIP と土壌の炭素含量には負の相関が認められ (農林水産省, 2013)、有機物含量の多い土壌ほど放射性  $\text{Cs}^+$  を固定する能力が低い傾向にある。また、Absalom et al. (1995) は、有機質土壌では添加した  $^{137}\text{Cs}^+$  の  $K_d$  が時間とともに増加し、平衡に達するのに時間がかかることを示した。有機物が吸着していることにより 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の膨潤層と非膨潤層の境界が、層のエッジにあたる部分から離れた部分になること (Dumat and Staunton, 1999)、 $\text{Cs}^+$  吸着にともなう層間の収縮が制限されること (Dumat et al., 2000) が要因としてあげられている。Dumat and Staunton (1999) と Staunton et al. (2002) は、イライト、モンモリロナイトへの放射性  $\text{Cs}^+$  吸着への腐植酸およびフルボ酸の影響の違いに一定の傾向が見られないことから、有機物の存在により  $\text{Cs}^+$  の吸着がブロックされる効果は単に有機物が立体的に  $\text{Cs}^+$  のアクセスを制限しているというだけでは説明できないと述べている。負電荷を持つ腐植物質

は層間の四面体に接する部分よりはむしろエッジ部分に吸着し、粘土鉱物の粒子同士を凝集させるバインダーとなっていると考えられる。粘土-腐植複合体のような凝集体が形成されていることにより、2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の層間への  $\text{Cs}^+$  のアクセスが制限されているとも考えられる。

土壌中には腐植物質のように分解が進んだ有機物だけでなく、植物や微生物由来の比較的新鮮な有機物も存在する。その寄与は農耕地よりも森林表層土の方が大きい。森林の表層土では、大気圏内核実験フォールアウト由来の  $^{137}\text{Cs}$  濃度と全炭素含量に正の相関が認められており (Takenaka et al., 1998)、有機物が放射性  $\text{Cs}$  のシンクとなっている。これは、放射性  $\text{Cs}^+$  が吸着した有機物ではなく、植物が吸収した放射性  $\text{Cs}$  が落葉などを通して土壌に還元された有機物である。森林土壌の表層は、放射性  $\text{Cs}^+$  を吸着する粘土鉱物が少なく、一度植物に吸収された放射性  $\text{Cs}$  が比較的動きやすい形態で生態系内を循環しているためである。Zhong et al. (2007) は 40 年前に人為的に  $^{137}\text{CsCl}$  を添加したローム土壌では約 0.2 % の  $^{137}\text{Cs}$  が微生物体内に取り込まれていたことを示した。Parekh et al. (2008) は、鉱物を含まない落葉由来の有機物を滅菌、非滅菌条件下で培養した結果、微生物活動により水溶性  $^{137}\text{Cs}$  が減少することを報告している。このように放射性  $\text{Cs}$  は微生物体内にも取り込まれるが、東京電力福島第一原子力発電所事故から 1 年後の森林土壌では、クロロホルム燻蒸前後の放射性  $\text{Cs}$  抽出率に差はなく、微生物体内に取り込まれている画分は小さかったとの報告がある (Koarashi et al., 2012)。

## 5. 土壌固相の放射性 Cs の液相への再分配

土壌固相から土壌溶液へ分配される放射性  $\text{Cs}$  は土壌全体に含まれる放射性  $\text{Cs}$  に占める割合としてはわずかである。しかし、土壌中放射性  $\text{Cs}$  濃度が高い場合は、そのわずかな放射性  $\text{Cs}$  量が無視できない。Smith and Comans (1996) は、固定態から交換態への逆反応の半減期は 10 年のオーダーであり、30 年間で 20 % の  $^{137}\text{Cs}$  が堆積物から水に再分配される計算になると述べている。また、固相と接する溶液の  $\text{NH}_4^+$  濃度の増加により、 $\text{Cs}^+$  の液相への分配が増加する。たとえば Comans et al. (1989) は、湖沼堆積物の還元的な領域で間隙水中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度が高く、堆積物の  $^{137}\text{Cs}$  の  $K_d$  と  $\text{NH}_4$  濃度に負の相関があることを示した。また、Evans et al. (1983) は底泥を還元培養したときの  $\text{NH}_4^+$  濃度と  $^{137}\text{Cs}^+$  濃度に相関があることから夏季に底泥の  $^{137}\text{Cs}^+$  が可溶化するのは  $\text{NH}_4^+$  濃度の上昇によると述べている。水田でも類似の現象がおこっており、天正ら (1961) は、水稲が陸稲より放射性  $\text{Cs}$  の移行係数が高いのは、水田における還元期の  $\text{NH}_4^+$  濃度の上昇が原因であると述べている。

酸や塩溶液による放射性  $\text{Cs}$  抽出法は、Fig. 1 ①、②の RES サイトからの交換抽出にくわえ、抽出剤に含まれるカチオンと放射性  $\text{Cs}^+$  の FES をめぐる競合反応を

ともなう。FES への選択性の低い Ca 塩などを抽出剤として用いると、放射性 Cs<sup>+</sup> が FES に再吸着され、抽出されない。交換態放射性 Cs の抽出法として 1 mol L<sup>-1</sup> 酢酸アンモニウム溶液による抽出がよく用いられている。この抽出法では高濃度の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> との競合により、交換抽出された放射性 Cs<sup>+</sup> の再吸着を防ぐことができるが、Wauters et al. (1994) は、RES だけでなく FES に吸着した放射性 Cs<sup>+</sup> も抽出してしまうと指摘している。Wauters et al. (1994) は、RES に吸着した放射性 Cs の抽出操作として、透析膜にイオン交換体を全交換容量 (K<sub>d</sub> × 質量) が土壌の 10 倍以上となるように封入し、土壌懸濁液と共存させる方法を提案している。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> を使った脱離反応は粘土の収縮を引き起こす側面もある (Rigol et al., 1999)。Koning and Comans (2004) はイライトに反応時間 5 分で吸着させた放射性 Cs<sup>+</sup> はプルシアンブルーを入れた透析膜と共存させると 100% 脱離するが、プルシアンブルーを入れた透析膜および 1 mol L<sup>-1</sup> 酢酸アンモニウム溶液と共存させると 20% が脱離しなくなることから、1 mol L<sup>-1</sup> 酢酸アンモニウム抽出は NH<sub>4</sub><sup>+</sup> により層間が収縮し、脱離量を過小評価することを示した。十分低濃度の塩溶液 (イライトからの抽出の場合 10<sup>-4</sup> mM NH<sub>4</sub>) を使って抽出すれば、FES に吸着した Cs<sup>+</sup> はイオン交換可能であり、放射性 Cs<sup>+</sup> の環境中での吸脱着反応の可逆性は、一般に考えられているよりも高い可能性がある (Koning and Comans, 2004)。層間の収縮は脱離量だけでなく、脱離速度にも影響する。0.001 ~ 1 mol L<sup>-1</sup> の Cs<sup>+</sup> を添加した場合の Cs<sup>+</sup> の脱離反応の半減期が約 2 年であるのに対し、Cs<sup>+</sup> 添加濃度が 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> のときは 0.94 年であった (Koning and Comans, 2004)。

## 6. おわりに

最近の研究では、事故発生後初期の段階で、水溶性の低い粒子状の形態での放射性 Cs の沈着があったことが指摘されている。たとえば Adachi et al. (2013) は、つくば市内で 2011 年 3 月 14 ~ 15 日に採取した降下物に、直径 2 μm 程度の粒子状の放射性 Cs が存在することを示した。伊藤ら (2013) にも土壌や植物の葉の表面に、放射性 Cs を濃縮した粒子が存在することを示している。水溶性の低い放射性 Cs の沈着量と分布領域は明らかにされていないが、これらの存在は土壌中での挙動、エイジングプロセス、植物への吸収傾向を考えるうえで無視できないだろう。水溶性の低い粒子に含まれる放射性 Cs が徐々に溶出し、土壌鉱物と反応することも考慮する必要がある。

Adachi et al. (2013) は、3 月 20 ~ 21 日に採取した降下物中においては、水溶性の放射性 Cs が主体であったと報告している。降下物中の放射性 Cs のサイズ分布が硫酸エアロゾルのサイズ分布と一致することから、事故由来の放射性 Cs は硫酸エアロゾルで降下したことを示した Kaneyasu et al. (2012) の結果と一致する。放射性 Cs の降下が収まってからも農作物から経根吸収由来の放射性 Cs が検出されること、酢酸アンモニウム抽出に

よる交換性放射性 Cs 分析結果などから、土壌に沈着した放射性 Cs が溶解し、土壌構成成分と反応するプロセスがあったことは確実である。また、土壌から放射性 Cs が水によりほとんど抽出されないのは、降下物中の放射性 Cs がすべて不溶性であったからではなく、土壌に強固に固定される割合が多いからである。本稿で述べてきたように、土壌中には放射性 Cs の固定に十分な量のフレイド・エッジ・サイトが存在するにもかかわらず、一部の放射性 Cs は固定されず交換態として存在している。放射性 Cs が固定される障壁となっているのはなにか、エイジングによって固定割合がどのような条件でどう変化するかについてはまだ不明な点も多い。土壌によって放射性 Cs を吸着する鉱物の風化度合や有機物による被覆程度が異なることを考慮し、土壌中における反応メカニズム、エイジングプロセスの解明を進める必要がある。

## 引用文献

- Absalom, J.P., Young, S.D. and Crout, N.M.J. (1995): Radiocesium fixation dynamics — Measurement in 16 Cumbrian soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 46: 461–469.
- Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y. and Igarashi, Y. (2013): Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. *Sci. Rep.* 3.
- Anderson, S.J. and Sposito, G. (1991): Cesium adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 1569–1576.
- 荒川 弘 (1991): 4°C の謎 水の本質を探る. pp. 152–165, 北海道大学図書刊行会, 札幌.
- Bellenger, J-P and Staunton, S. (2008): Adsorption and desorption of <sup>85</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs on reference minerals, with and without inorganic and organic surface coatings. *J. Environ. Radioact.*, 99: 831–840.
- Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A. and Cremers, A. (1983): Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.*, 87: 1213–1219.
- Camps, M., Rigol, A., Vidal, M. and Rauret, G. (2003): Assessment of the suitability of soil amendments to reduce Cs-137 and Sr-90 root uptake in meadows. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2820–2828.
- Comans, R.N.J. and Hockley, D.E. (1992): Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 56: 1157–1164.
- Comans, R.N.J., Haller, M. and Depreter, P. (1991): Sorption of cesium on illite — Nonequilibrium behavior and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 433–440.
- Comans, R.N.J., Middelburg, J.J., Zonderhuis, J., Woittiez, J.R.W., Lange, G.J.D., Das, H.A. and Weijden, C.H.V.D. (1989): Mobilization of radiocaesium in pore water of lake sediments. *Nature*, 339: 367–369.
- Cremers, A., Elsen, A., Depreter, P. and Maes, A. (1988): Quantitative-analysis of radiocesium retention in soils. *Nature*, 335: 247–249.



- Degryse, F., Smolders, E. and Cremers, A. (2004): Enhanced sorption and fixation of radiocaesium in soils amended with K-bentonites, submitted to wetting-drying cycles. *Eur. J. Soil Sci.*, 55: 513–522.
- Delvaux, B., Kruyts, N. and Cremers, A. (2000): Rhizospheric mobilization of radiocesium in soils. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1489–1493.
- Dumat, C., Quiquampoix, H. and Staunton, S. (2000): Adsorption of cesium by synthetic clay-organic matter complexes: Effect of the nature of organic polymers. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2985–2989.
- Dumat, C. and Staunton, S. (1999): Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *J. Environ. Radioact.*, 46: 187–200.
- Evans, D.W., Alberts, J.J. and Clark, R.A. (1983): Reversible ion-exchange fixation of Cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1041–1049.
- Gast, R.G. (1972): Alkali-metal cation-exchange on Chambers montmorillonite. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 36: 14–19.
- Goto, M., Rosson, R., Wampler, J.M., Elliott, W.C., Serkiz, S. and Kahn, B. (2008): Freundlich and dual Langmuir isotherm models for predicting Cs-137 binding on Savannah River Site soils. *Health Phys.*, 94: 18–32.
- Guivarch, A., Hinsinger, P. and Staunton, S. (1999): Root uptake and distribution of radiocaesium from contaminated soils and the enhancement of Cs adsorption in the rhizosphere. *Plant and Soil*, 211: 131–138.
- Harsh, J., Chonover, J. and Nizeyimana, E. (2002): Soil mineralogy with environmental application. *SSSA Book Series No. 7*, pp. 291–322, Soil Science Society of America, Madison.
- IAEA. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments. *Technical Reports Series*, 472, 2010: 1–194.
- 伊藤純雄, 高橋 茂, 加藤直人, 淵山律子, 江口哲也, 山口紀子, 藤原英司 (2013): 土壌や植物表面に存在する放射性粒子の特性と成因. *Proceedings of the 14th Workshop on Environmental Radioactivity*, 271–277.
- Joussein, E., Kruyts, N., Righi, D., Petit, S. and Delvaux, B. (2004): Specific retention of radiocesium in volcanic ash soils devoid of micaceous clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68: 313–319.
- Kamei-Ishikawa, N., Uchida, S. and Tagami, K. (2008): Distribution coefficients for  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in Japanese agricultural soils and their correlations with soil properties. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 277: 433–439.
- Kaneyasu, N., Ohashi, H., Suzuki, F., Okuda, T. and Ikemori, F. (2012): Sulfate Aerosol as a Potential Transport Medium of Radiocesium from the Fukushima Nuclear Accident. *Environ. Sci. Technol.* 46: 5720–5726.
- Koarashi, J., Atarashi-Andoh, M., Matsunaga, T., Sato, T., Nagao, S. and Nagai, H. (2012): Factors affecting vertical distribution of Fukushima accident-derived radiocesium in soil under different land-use conditions. *Sci. Total Environ.* 431: 392–401.
- Komamura, M., Tsumura, A., Yamaguchi, N., Kihou, N. and Kodaira, K. (2005) Monitoring  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in rice, wheat, and soil in Japan from 1959–2000. *Mis. Publ. Natl. Inst. Agr. Environ. Sci.*, 28: 1–56.
- Koning, A. and Comans, R.N.J. (2004): Reversibility of radiocesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 2815–2823.
- Koning, A., Konoplev, A.V. and Comans, R.N.J. (2007): Measuring the specific caesium sorption capacity of soils, sediments and clay minerals. *Appl. Geochem.* 22: 219–229.
- Kruijts, N. and Delvaux, B. (2002): Soil organic horizons as a major source for radiocesium biorecycling in forest ecosystems. *J. Environ. Radioact.*, 58: 175–190.
- Lofts, S., Tipping, E.W., Sanchez, A.L. and Dodd, B.A. (2002): Modelling the role of humic acid in radiocesium distribution in a British upland peat soil. *J. Environ. Radioact.*, 61: 133–147.
- Maes, E., Iserentant, A., Herbauts, J. and Delvaux, B. (1999a): Influence of the nature of clay minerals on the fixation of radiocesium traces in an acid brown earth-podzol weathering sequence. *Eur. J. Soil Sci.*, 50: 117–125.
- Maes, E., Vielvoye, L., Stone, W. and Delvaux, B. (1999b): Fixation of radiocesium traces in a weathering sequence mica → vermiculite → hydroxy interlayered vermiculite. *Eur. J. Soil Sci.*, 50: 107–115.
- McKinley, J.P., Zachara, J.M., Heald, S.M., Dohnalkova, A., Newville, M.G. and Sutton, S.R. (2004): Microscale distribution of cesium sorbed to biotite and muscovite. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1017–1023.
- Mon, J., Deng, Y.J., Flury, M. and Harsh, J.B. (2005): Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86: 277–286.
- Nakao, A., Funakawa, S. and Koasaki, T. (2009): Hydroxy-Al polymers block the frayed edge sites of illite minerals in acidic soils: studies in southwestern Japan at various weathering stages. *Eur. J. Soil Sci.*, 60: 127–138.
- Nakao, A., Thiry, Y., Funakawa, S. and Kosaki, T. (2008): Characterization of the frayed edge site of micaceous minerals in soil clays influenced by different pedogenetic conditions in Japan and northern Thailand. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54: 479–489.
- Nakao, A., Ogasawara, S., Sano, O., Ito, T. and Yanai, J. (2014): Radiocesium sorption in relation to clay mineralogy of paddy soils in Fukushima, Japan. *Sci. Total Environ.*, 468–469, 523–529.
- 中尾 淳, 武田 晃, 塚田祥文, 舟川晋也, 小崎 隆 (2011) カリウム飽和・乾湿処理によるスメクタイト質土壌のセシウム保持能の向上とその持続性 — スメクタイト質土壌とアロフェン質土壌の比較 —. *日本土壌肥科学雑誌*, 82: 290–297.
- 農林水産省 (2013): ほ場環境に応じた農作物への放射性物質移行低減対策確立のための緊急調査研究の成果について. <http://www.s.affrc.go.jp/docs/press/130709.htm> (2014年2月10日).

- Ogasawara, S., Nakao, A. and Yanai, J. (2013): Radiocesium interception potential (RIP) of smectite and kaolin reference minerals containing illite (micaceous mineral) as impurity. *Soil Science Plant Nutr.*, 59: 852–857.
- Parekh, N.R., Poskitt, J.M., Dodd, B.A., Potter, E.D. and Sanchez, A. (2008): Soil microorganisms determine the sorption of radionuclides within organic soil systems. *J. Environ. Radioact.*, 99: 841–852.
- Pignatello, J. J. and Xing, B. (1995): Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1–11.
- Rigol, A., Vidal, M. and Rauret, G. (1999): Effect of the ionic status and drying on radiocesium adsorption and desorption in organic soils. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3788–3794.
- Rigol, A., Vidal, M. and Rauret, G. (2002): An overview of the effect of organic matter on soil-radiocaesium interaction: implications in root uptake. *J. Environ. Radioact.*, 58: 191–216.
- Sanchez, A.L., Smolders, E., Van den Brande, K., Merckx, R., Wright, S.M. and Naylor, C. (2002): Predictions of in situ solid/liquid distribution of radiocaesium in soils. *J. Environ. Radioact.*, 63: 35–47.
- Sawhney, B.L. (1972): Selective sorption and fixation of cations by clay-minerals: a review. *Clays Clay Miner.*, 20: 93–100.
- Smith, J.T. and Comans, R.N.J. (1996): Modelling the diffusive transport and remobilisation of Cs-137 in sediments: The effects of sorption kinetics and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 995–1004.
- Sparks, D.L. (2003): *Environmental soil chemistry*. pp.207–210, Academic Press, San Diego.
- Spezzano, P. (2005): Distribution of pre- and post-Chernobyl radiocaesium with particle size fractions of soils. *J. Environ. Radioact.* 83: 117–127.
- Staunton, S. (1994): Adsorption of radiocesium on various soils — Interpretation and consequences of the effect of soil-solution ratio and solution composition on the distribution coefficient. *Eur. J. Soil Sci.*, 45: 409–418.
- Staunton, S. and Levacic, P. (1999): Cs adsorption on the clay-sized fraction of various soils: effect of organic matter destruction and charge compensating cation. *J. Environ. Radioact.*, 45: 161–172.
- Staunton, S. and Roubaud, M. (1997): Adsorption of Cs-137 on montmorillonite and illite: Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays Clay Miner.*, 45: 251–260.
- Staunton, S., Dumat, C. and Zsolnay, A. (2002): Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *J. Environ. Radioact.*, 58: 163–173.
- Stepina, I.A. and Popov, V.E. (2013): Influence of calcium ion concentration on the selective sorption of  $^{137}\text{Cs}$  with illite. *Radiochem.*, 55: 492–496.
- Takata, Y., Kohyama, K., Obara, H., Maejima, Y., Ishitsuka, N., Saito, T. and Taniyama, I. (2014) : Spatial prediction of radioactive Cs concentration in agricultural soil in eastern Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, doi 10.1080/00380768.2013.879528
- Takeda, A., Tsukada, H., Nakao, A., Takaku, Y. and Hisamatsu, S. (2013): Time-dependent changes of phytoavailability of Cs added to allophanic Andosols in laboratory cultivations and extraction tests. *J. Environ. Radioact.* 122: 29–36.
- Takenaka, C., Onda, Y. and Hamajima, Y. (1998): Distribution of cesium-137 in Japanese forest soils: Correlation with the contents of organic carbon. *Sci. Total Environ.*, 222: 193–199.
- 天正清, 葉可霖, 三井進午 (1961): 水稲による特異的セシウム吸収の機構. *日本土壌肥科学雑誌*, 32: 139–144.
- Tsukada, H., Takeda, A., Hisamatsu, S. and Inaba, J. (2008): Concentration and specific activity of fallout  $^{137}\text{Cs}$  in extracted and particle-size fractions of cultivated soils. *J. Environ. Radioact.*, 99: 875–881.
- Vandebroek, L., Van Hees, M., Delvaux, B., Spaargaren, O. and Thiry, Y. (2012): Relevance of Radiocaesium Interception Potential (RIP) on a worldwide scale to assess soil vulnerability to  $^{137}\text{Cs}$  contamination. *J. Environ. Radioact.*, 104: 87–93.
- Vandenhove, H., Cremers, A., Smolders, E. and Van Hees, M. (2005): Effect of K and bentonite additions on Cs-transfer to ryegrass. *J. Environ. Radioact.*, 81: 233–253.
- Waegeneers, N., Smolders, E. and Merckx, R. (1999): A statistical approach for estimating the radiocesium interception potential of soils. *J. Environ. Qual.*, 28: 1005–1011.
- Wampler, J.M., Krogstad, E.J., Elliott, W.C., Kahn, B. and Kaplan, D.I. (2012): Long-term selective retention of natural Cs and Rb by highly weathered coastal plain soils. *Environ Sci Technol* 46: 3837–3843.
- Wauters, J., Vidal, M., Elsen, A. and Cremers, A. (1996): Prediction of solid/liquid distribution coefficients of radiocaesium in soils and sediments .2. A new procedure for solid phase specification of radiocaesium. *Appl. Geochem.*, 11: 595–599.
- Wauters, J., Sweeck, L., Valcke, E., Elsen, A. and Cremers, A. (1994): Availability of radiocesium in soils — A new methodology. *Sci. Total Environ.*, 157: 239–248.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, C.X., McKinley, J.P., Serne, R.J. and Gassman, P.L. (2002): Sorption of  $\text{Cs}^+$  to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 193–211.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, C.X., McKinley, J.P., Serne, R.J. and Gassman, P.L. (2002): Sorption of  $\text{Cs}^+$  to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 193–211.
- Zhong, W.L., Rosen, K. and Martensson, A. (2007): Effects of ageing and microbial component on chemical availability of  $^{137}\text{Cs}$  in a long-term experimental site. *Environ. Monit. Assess.*, 129: 309–314.

## 要 旨

土壌に沈着した放射性 Cs<sup>+</sup> は雲母類の持つ Cs<sup>+</sup> 高選択性の負電荷であるフレイド・エッジ・サイトに固定される。一方、土壌中には放射性 Cs の固定に十分な量のフレイド・エッジ・サイトが存在するにもかかわらず、一部の放射性 Cs は固定されず、2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の層間に存在するイオン交換サイトに交換態として存在している。土壌中で放射性 Cs が固定態として存在しているか、交換態として存在しているかを評価することは、土壌中での動態や植物移行を考慮するために重要である。本総説では、土壌中での放射性 Cs 動態モデルや植物移行モデルを開発・精緻化するために必要な知見として、放射性 Cs の吸着・固定メカニズム、土壌が放射性 Cs を捕捉するポテンシャル（放射性 Cs 捕捉ポテンシャル, RIP）の評価法、有機物や反応時間など固定反応に影響をおよぼす因子について解説した。

**キーワード：**フレイド・エッジ・サイト, 放射性 Cs 捕捉ポテンシャル (RIP)