

研究ノート

土壌におけるセシウムの微視的動態に関する研究

吉田 有輝、三島 史人、秋山 庸子*、西嶋 茂宏

大阪大学大学院 工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Study on Microscopic Dynamics of Cesium in Soils

Yuki YOSHIDA, Fumihito MISHIMA, Yoko AKIYAMA*, and Shigehiro NISHIJIMA

Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University
(2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

Summary

After the nuclear accident, many technologies have been developed for decontamination and volume reduction of contaminated soil such as classification and washing. In order to apply the technologies effectively to the actual contaminated soil, it is important to select the most suitable method corresponding to the current microscopic states of cesium in the soil. This study intends to clarify the states and migration dynamics of radioactive cesium in soils by the model experiment using the solution of radioactive cesium and semipermeable membrane. Firstly, the result showed that cesium was adsorbed on all the soil constituents. By comparing in adsorption amount per unit mass, clay minerals and organic substances adsorbed larger amount of cesium than other constituents. Secondly, it was confirmed that cesium in soils was once eluted by cations in rain water, and then shortly migrated to other constituents. In this process, cesium was mainly eluted from sand, and then migrates and concentrated into the clay minerals. These results showed experimentally the reason why Cs in soils was currently found mainly in the clay minerals.

Key Words: Radioactive cesium, Microscopic dynamics, Soil, Clay minerals, Rain water

1. はじめに

福島第一原子力発電所事故に伴い放出された放射性物質により、広範囲の土壌が汚染され、深刻な環境汚染を引き起こしている¹⁾。事故当時、主な核種は、¹³⁴Csと¹³⁷Csであったが、現在は半減期30年の¹³⁷Csが主要な核種となりつつある。政府は事故後から、汚染土壌の表土はぎ取りを実施しており、はぎ取った土壌は、中間貯蔵施設で保存、減容化した後、最終処分場に保管される予定である²⁾。

こういった状況下において、土壌中におけるCsの存在状態・移行動態を理解することは重要である。¹³⁷Csは、土壌に長期間存在するため、植物・微生物への取り込みを通じた食物連鎖や、水相への浸出の可能性があるが、時間経過に伴い、土壌中におけるCsの生物利用能は減少するという報告がある³⁾。これは土壌中において、Csの存在状態が経時的に変化していることを示唆し、今後、長期間、汚染土壌を安全に保管し、効率的に減容化するためには、このような時間変化に伴う状態変化の原因を明らかにする必要がある。

土壌は、固相(無機物、有機物)、液相(水、イオン)、気相(空気)の三相からなる。固相の大部分を占める無機物は、

国際法による土壌粒子の粒径区分に基づく、粒径の大きいものから順に、れき(粒径2 mm以上)、砂(20 μm ~ 2 mm)、シルト(2 μm ~ 20 μm)、粘土(2 μm以下)に分けられる。福島県の土壌においては、乾燥重量で、れき・砂が60 ~ 90 %、シルトが5 ~ 40 %、粘土が5 %未満を占めることが報告されている⁴⁾。一方、有機物としては、生物体や新鮮な生物遺体、および、微生物の分解作用等によって植物・動物遺体から生じる腐植が挙げられる。有機物の大部分は腐植が占め、代表的なものにフミン酸がある⁵⁾。

このうち、れき、砂、シルトは粒子縁辺部のイオン交換性の表面電荷によってCsを吸着する。この表面電荷は、主として粒子の表面水酸基が解離することで生じる負電荷である。また粘土のうち、粘土鉱物と呼ばれる層状ケイ酸塩鉱物は、この表面電荷に加え、非交換性の吸着サイトによってもCsを吸着する⁶⁾。粘土鉱物のうち、特にイライト、パーミキュライトは土壌のCs吸着に寄与すると言われ、これは、層間にFrayed edge siteと呼ばれるCsを強く固定化するサイトを有するためである^{7,8)}。通常、イライト、パーミキュライトの層間は、カリウムイオンを介して閉じている(層間距離1.0 nm程度)。

*Corresponding author: TEL: 06-6879-7897, FAX: 06-6879-7889, E-mail: yoko-ak@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

一方、末端部は、風化に伴いカリウムイオンが放出されるため、膨潤している(層間距離 1.4 nm 程度)^{7,8)}。この閉じた部分と膨潤した部分の中間領域を Frayed edge site と呼ぶ。この領域に Cs イオンが取り込まれると、Cs を介して層間が閉じる。ケイ素四面体シート表面には、ケイ素四面体の有する酸素から構成される六員環(半径 0.13 nm)が存在する。層間が閉じ、六員環空孔によって、Cs イオン(有効イオン半径 0.17 nm⁹⁾)が上下から挟みこまれることで固定される¹⁰⁾。Frayed edge site による Cs 固定量は、土壌の陽イオン交換吸着量のおよそ 1% にすぎないが、その高い選択性ゆえ、微量の放射性 Cs の動態に大きく寄与すると考えられる¹¹⁾。一方、有機物はカルボキシル基、カルボニル基、フェノール性水酸基等、さまざまな官能基を有し、主にカルボキシル基によって Cs を吸着する¹²⁻¹⁵⁾。土壌有機物の含有量は、Cs の動態に影響すると考えられているが、詳細は明らかにされていない¹⁶⁾。

以上のように、土壌には、2:1 型粘土鉱物の Frayed edge site、粒子縁辺部のイオン交換性の表面電荷、有機物の末端官能基の大きく 3 つの吸着サイトが存在し、これらが Cs の存在状態・移行動態に相互的に寄与すると考えられる¹⁵⁾。しかしながら、様々な成分・吸着サイトが存在する実際の土壌においては、土壌成分毎の Cs 吸着量、成分間での移行動態を明らかにすることは容易でない。これまでの研究報告によると、福島第一原子力発電所事故に伴い発生した実汚染土壌体系においては、Cs が粒径の小さな成分に多く存在していること、大部分が土壌表層から 5 cm 以内にとどまっていることが分かっている¹⁷⁻¹⁹⁾が、事故直後、土壌表層に様に沈着した Cs が、このような状態へ移行したメカニズムについては明らかになっていない。

そこで本研究では、事故後から現在までの、土壌における Cs の存在状態、移行動態の解明を目的とした模擬実験を行った。本研究の特徴は、半透膜を用いたことにある。これにより、様々な成分・吸着サイトが混在する実土壌体系において、イオンのみが通過できる膜に隔てられた状態に各土壌成分を保持したままで浸漬・乾燥・分析することで、Cs の成分間での移行を調査可能とした。

本研究で行った実験は、大きく 3 つに分けられる。まず予備実験として、本研究に用いた試料(れき、砂、フミン酸、カオリナイト、イライト、バーミキュライト、モンモリロナイト)の Cs 吸着特性を評価した。これらは、福島県の土壌を構成する代表的な成分である。各試料に個別に同量の Cs を添加することで、Cs 吸着量を求めた。次に、事故直後の Cs の存在状態として、実際の土壌を模擬した土壌混合系に Cs を添加し、土壌沈着後もない Cs の各土壌成分への吸着挙動を調査した。最後に、事故後の Cs の移行動態として、土壌に存在する Cs の状態変化に与える雨水の影響について調査した。以上の実験結果をもとに、事故後から現在までの、土壌における Cs の動態について考察を行った。

2. 実験ならびに結果と考察

(1) 実験試料

福島県の土壌構成成分を模擬し、れき(有限会社田宮園芸)、砂(同)、有機物としてフミン酸(和光純薬工業株式会社)、粘土鉱物として、カオリナイト、イライト(アロマ・フランス株式会社)、バーミキュライト(巴工業株式会社)、モンモリロナイト(有限会社アクアヴィーテ)の 7 種類を用いた。

モンモリロナイトはスメクタイトの一種である。粒径は、れきが 2 ~ 4 mm、砂が 75 μm ~ 2 mm、フミン酸・カオリナイト・イライト・バーミキュライト・モンモリロナイトは、いずれも数十 μm 程度以下である。

(2) 各試料の Cs 吸着特性

a) 実験方法

予備実験として、本研究で用いた各試料の Cs 吸着量を調査した。Cs 吸着量は、各試料に、個別に同量の Cs を添加することで求めた。まず各試料 2 g を半透膜(UC36 -32 -100、Viskase Companies, Inc.)で包んだ。半透膜の孔径は 500 nm、透過分子量は 14,000 である。半透膜に包んだ各試料 2 g を、Cs 濃度 10,000 Bq/L の ¹³⁷Cs 溶液 50 mL(公益社団法人日本アイソトープ協会、¹³⁷Cs 放射能標準溶液(CS010)、Cesium chloride in 0.1 M HCl、 9.65×10^4 Bq/g を蒸留水(pH= 約 5.6)により 10,000 倍希釈して使用)に、それぞれ個別に、固液比 1 : 25 で添加し、1 時間静置した。浸漬時間を 1 時間に設定した理由として、雨水は経時的に鉛直方向に浸透していくため、一般的な土壌の透水係数から大まかに定めた。溶液から半透膜に入った試料を回収し、ろ紙上で乾燥するまで静置した。その後、各試料の重量と放射線量を Ge 半導体検出器(GEM-25 P, ORTEC)により ¹³⁷Cs の 662 keV での cps を測定した(測定時間 10 分)。試料は検出器からの距離とサンプル形状がほぼ一定になるよう、 ϕ 56 mm $\times$ 39 mm のプラスチック容器中で圧縮して測定した。なお、本実験では半透膜ごとサンプルをすべて回収し、そのまま完全に乾燥してから測定しており、試料の重量は浸漬前後でほとんど変化していないことを確認したうえで、初期重量 2 g に対する計測値とした。この結果から、各試料の Cs 吸着量を算出した。ただし、各試料に対し、有機物除去処理は行っていない。これは処理過程において、過酸化水素・加熱により、粒子構成が破壊・変形し、吸着特性が変化することを防ぐためである¹¹⁾。

なお本研究ではすべての実験で、半透膜に各土壌成分のサンプルを入れて、そのまま乾燥させて吸着量を計測している。まず半透膜を用いた理由は、溶液中にすべての成分を混合して分散させると、各成分への再分離が不可能となるため、それぞれの成分を分離した状態で、しかも同じ溶液中に共存した状態を作り、浸漬後に再分離して各成分間の移行を追跡するためである。また吸引ろ過を用いず、ろ紙上で乾燥させたのは、雨水が浸透したのちに室温付近で徐々に乾燥するという、

実土壌での降雨 – 乾燥サイクルを模擬するためである。なお予備実験により、半透膜に包んだままの状態と取り出した状態で同じサンプルを計測し、線量の測定値の違いが数 % 程度であることをあらかじめ確認しており、半透膜に付着している量は無視できるといえる。

b) 結果と考察

実験結果を Fig.1 に示す。 ^{137}Cs の吸着量を放射線量により表すと、れき 0.17 ± 0.01 cps/g、砂 0.19 ± 0.02 cps/g、フミン酸 0.38 ± 0.03 cps/g、カオリナイト 0.58 ± 0.05 cps/g、イライト 0.43 ± 0.03 cps/g、バーミキュライト 0.39 ± 0.02 cps/g、モンモリロナイト 0.64 ± 0.03 cps/g となり、れき・砂に比べ、フミン酸・粘土鉱物のセシウム吸着量が大きくなった。

れき、砂は粒子表面のイオン交換性の表面電荷によって、フミン酸は官能基によって、粘土鉱物はイオン交換性の表面電荷と Frayed edge site によって Cs を吸着する。用いた各試料の粒径は、れきが 2 mm ~ 4 mm、砂が 75 μm ~ 2 mm、フミン酸と粘土鉱物が数十 μm 程度以下であった。ゆえに、フミン酸・粘土鉱物は、れき・砂に比べ比表面積が大きい。加えて、主にカルボキシル基、表面水酸基および同形置換によって、多くの負電荷を有する²⁰⁻²²⁾。このため、フミン酸・粘土鉱物はれき・砂に比べ、高い Cs 吸着量を示したと考えられる。

(3) 事故直後の Cs の存在状態

a) 実験方法

7 試料 (れき、砂、フミン酸、カオリナイト、イライト、バーミキュライト、モンモリロナイト) の混合系に Cs を同時に添加した際の、各試料の Cs 吸着量を調査した。本実験は、福島第一原子力発電所事故後まもない段階での、土壌における Cs の存在状態を明らかにすることを目的としている。半透膜に包んだ各試料 2 g を、全て同時に、Cs 濃度 10,000 Bq/L の ^{137}Cs 溶液 (Cesium chloride in 0.1 M HCl) 350 mL に添加

した (7 つの試料を 1 つの溶液に同時に添加した)。7 試料 (2 g $\times$ 7) と溶液 (350 mL) の固液比は 1:25 である。その後、1 時間静置し、溶液から半透膜を取り出し、半透膜から試料を回収して乾燥させた。各試料の重量と放射線量を Ge 半導体検出器により測定した (測定時間 10 分)。この結果から、各試料の Cs 吸着量を算出した。

b) 結果と考察

7 試料の混合系に、Cs を同時に添加した際の各試料の Cs 吸着量を Fig.2 に示す。各試料の ^{137}Cs の吸着量を放射線量により表すと、れき 0.06 ± 0.01 cps/g、砂 0.11 ± 0.02 cps/g、フミン酸 0.36 ± 0.04 cps/g、カオリナイト 1.33 ± 0.08 cps/g、イライト 1.12 ± 0.06 cps/g、バーミキュライト 0.47 ± 0.04 cps/g、モンモリロナイト 1.00 ± 0.05 cps/g となった。この結果より、土壌に Cs が添加された際には、Cs は全ての成分に吸着されることが分かった。

吸着量は、れき・砂より、フミン酸・粘土鉱物の方が大きい。これは、各試料に、個別に Cs を添加した際の結果 (Fig.1) と同様である。よって、土壌成分の混合物に一樣に Cs が添加された際、Cs は、各成分の吸着量の大きさに応じ、分配されることがわかった。また、フミン酸の Cs 吸着量が砂より大きい。このことから、実際の土壌において、有機質土壌では、砂質土壌に比べ、有機物に吸着された Cs 量が多いと予想される。

一方、粘土鉱物 4 種に着目した場合、Fig.1 と Fig.2 で大小関係が異なる (Fig.1: バーミキュライト < イライト < カオリナイト < モンモリロナイト; Fig.2: モンモリロナイト < イライト < カオリナイト < バーミキュライト)。この原因の一つとして各粘土鉱物の凝集が考えられる²³⁾。粘土鉱物の Cs 吸着量は、多くの研究で示されているように、カオリナイト < イライト < バーミキュライト < モンモリロナイトの順に大きい^{9, 21)}。しかし半透膜を用いた本実験では、凝集により、各試料の比表面積が減少し、吸着能が低下したと考えられる。また、もう一つの原因として、溶質である Cs の試料塊中への拡散侵入速度が既

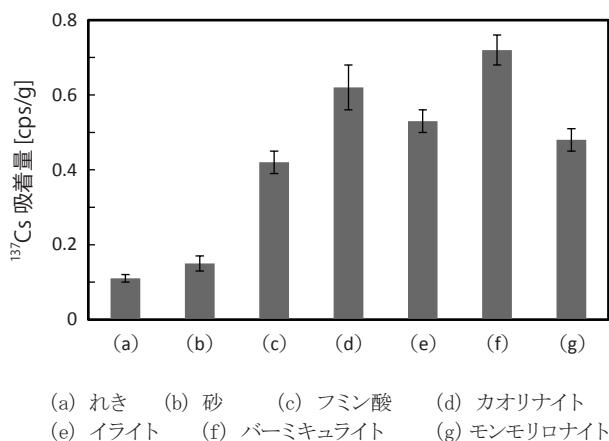


Fig.1 試料のセシウム吸着特性

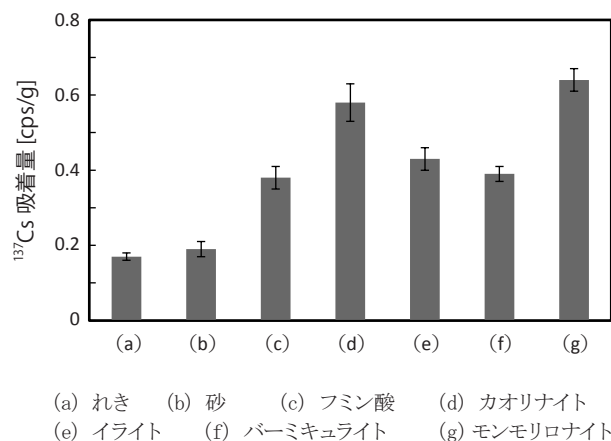


Fig.2 事故直後のセシウムの存在状態

存研究と異なったことの影響が考えられる。実際の環境中で土壌浸透において、吸着速度は土壌粒子中の拡散速度律速であると報告されているため²⁴⁾、短時間の吸着実験では試料中のCs拡散侵入速度が吸着量に大きく影響すると考えられる。単一種類の試料塊を使用した本実験では、微粒子を混合して水中に均一に懸濁させた吸着実験と比較して、吸着量を過少に評価している可能性もあると考えられる。以上の理由のため、粘土鉱物4種類の違いについては定量的な比較ができなかったが、本実験の結果から、事故直後、土壌表面に沈着したCsは、土壌を構成する各成分に分配されたが、単位質量当たりで比較すると、土壌の大部分を占める砂より、土壌に数%程度しか存在しない粘土鉱物の方が、大きなCs吸着量を持っていたと言える。

(4) 事故後のセシウムの移行動態

a) 実験方法

土壌に存在するCsの状態変化に与える雨水の影響について調査した。雨水中には、カリウム・ナトリウム・マグネシウム・カルシウムイオン等、陽イオンが数mg/L程度含まれる、これらはCsの挙動に影響すると考えられる²⁵⁾。本実験の試料としては、土壌の大部分を占める砂、代表的な有機物としてフミン酸、1:1型・2:1型粘土鉱物としてカオリナイト・バーミキュライト、の4種類を用いた。手順は大きく、1. 雨水添加前のCs存在量の算出、2. 雨水添加後のCs存在量の算出の2つに分けられる。

まず、半透膜に包んだそれぞれの試料2.0gを、全て同時に、Cs濃度10,000 Bq/Lの塩化Cs溶液200 mLに添加した(4つの試料を1つの溶液に同時に添加した)。1時間静置後、溶液から試料を包んだ半透膜を取り出し、キムタオル上で24時間、20℃で乾燥させた。その後、Ge半導体検出器を用いて、半透膜に包んだ状態のまま各試料の放射線量を測定した。測定時間は10分である。本結果を、雨水添加前のCs存在量とする。このとき、半透膜内の試料重量は2.0gであった。

次に、先ほどの半透膜に包んだ各試料を同時に、雨水を模擬した溶液200 mLに添加した。本溶液は、カリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムイオン濃度をそれぞれ5 mg/Lに調製したpH=6.9の溶液である。1時間静置した後、溶液から各試料を包んだ半透膜を取り出し、キムタオル上で24時間、20℃で乾燥させた。その後、半透膜に包んだままの状態各試料の放射線量を測定した。本結果を、雨水添加後のCs存在量とする。このとき、各試料の重量は2.0gであった。さらに、各試料から溶出したCsが、Csをまだ吸着していない土壌下層に移動した際の挙動について検討するため、試料を取り出した模擬雨水溶液中に、新たに別の未処理の砂・フミン酸・カオリナイト・バーミキュライト2.0gを同時に添加した。本過程は、実際の土壌において、雨水の影響により、土壌成分から水相に溶出したCsが、水相を介して、あるいは雨水自

体の浸透に伴い、他の成分に移行する可能性について検討している。1時間静置後、同様の方法で各試料を乾燥させ、放射線量を測定した。

また、本実験結果について考察するため、各試料のCs吸着強度を調査した。半透膜に包んだ各試料2.0gを、10,000 Bq/Lの塩化Cs溶液50 mLに、それぞれ個別に、固液比1:25で添加した。1時間静置した後、キムタオル上で24時間、20℃で乾燥させた。乾燥後、半透膜に包んだ状態で各試料の放射線量を測定した。本結果を、Cs吸着量(I)とする。続いて、先ほどの半透膜に包まれた各試料を0.5 mol/Lの酢酸アンモニウム溶液に、固液比1:25で添加し、1時間静置した。酢酸アンモニウム溶液は、粘土鉱物や有機物に吸着されている交換態Cs量を評価する際に用いられる試薬である^{26, 27)}。静置後、24時間、20℃で乾燥させ、半透膜に包んだままの状態各試料の放射線量を測定した。本結果を、Cs吸着量(II)とする。以下の式(1)を用いて、各試料からのCs抽出率を算出した。

$$\text{Cs抽出率}[\%] = \left(1 - \frac{\text{Cs吸着量(II)}}{\text{Cs吸着量(I)}}\right) \times 100[\%] \quad \cdots (1)$$

b) 結果と考察

Fig. 3 (a) に、1. 雨水添加前のCs存在量、2. 雨水添加後のCs存在量の測定結果を示す。雨水添加前の砂、フミン酸、カオリナイト、バーミキュライトのCs吸着量は、それぞれ 1.42 ± 0.03 cps/g、 1.85 ± 0.04 cps/g、 1.77 ± 0.04 cps/g、 2.01 ± 0.04 cps/g、雨水添加後の吸着量は、それぞれ 0.94 ± 0.03 cps/g、 1.59 ± 0.04 cps/g、 1.65 ± 0.04 cps/g、 1.85 ± 0.04 cps/gとなった。この結果より、雨水添加前後に関わらず、Cs吸着量の大きな試料が、多くのCsを吸着していることが分かった。また、雨水を添加することで、全ての試料のCs吸着量が減少した。これは、雨水に含まれるイオンとの交換反応によって、試料からCsが溶出したためと考えられる。

実際の雨水の多くは酸性であり、オキソニウムイオンを含む。また、実土壌中には、アルミニウムイオンやアンモニウムイオン等、様々な交換性陽イオンが含まれる。本実験では調査していないが、これらのイオンもCsイオンとイオン交換するため、実土壌においては、Cs溶出に寄与すると考えられる。

雨水添加前のCs存在量に対する雨水添加後のCs存在量は、砂 $66 \pm 3\%$ 、フミン酸 $86 \pm 3\%$ 、カオリナイト $93 \pm 3\%$ 、バーミキュライト $92 \pm 3\%$ となり、砂に比べ、フミン酸・粘土鉱物からはCsが移行しにくいことがわかった。これは、Cs吸着強度から説明できる。Table 1に示すように、Cs抽出率は、砂 $47 \pm 2\%$ 、フミン酸 $42 \pm 2\%$ 、カオリナイト $34 \pm 1\%$ 、バーミキュライト $7.4 \pm 0.2\%$ となり、砂<フミン酸<粘土鉱物の順に、Cs吸着強度が大きいことがわかる。これは、フミン酸はキレート化により一部のCsと錯体を形

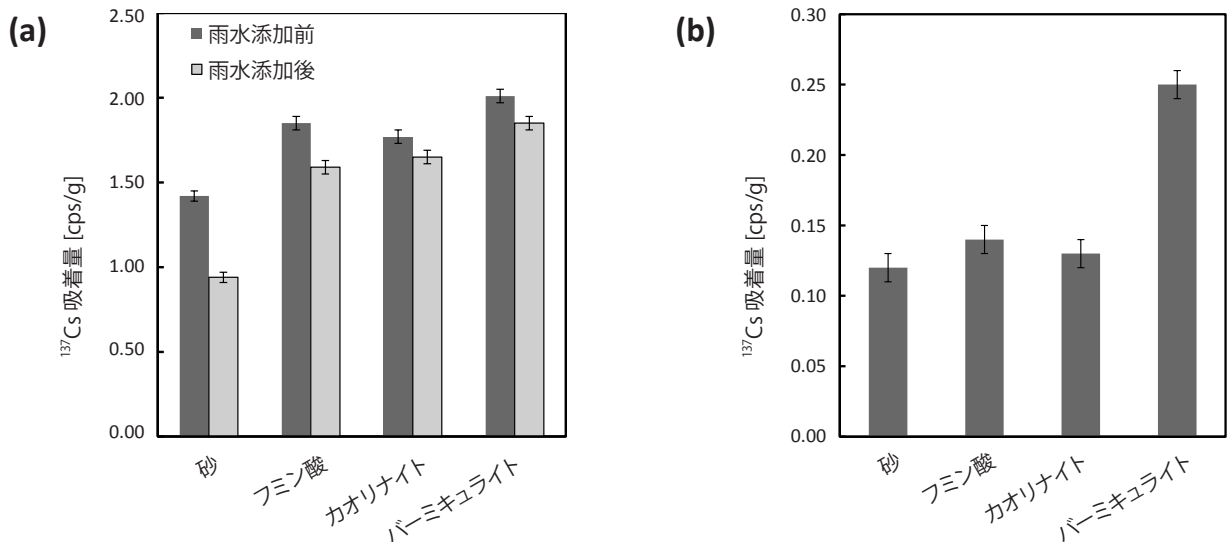


Fig.3 (a) 土壤に存在するセシウムの状態変化に与える雨水の影響、
(b) 模擬雨水溶液中に、新たに別の砂・フミン酸・カオリナイト・バーミキュライトを添加した際の、
各成分のセシウム吸着量

Table 1 セシウム抽出実験の結果

試料	砂	フミン酸	カオリナイト	バーミキュライト
抽出率 [%]	47±2	42±2	34±1	7.4±0.2

成するため、粘土鉱物は Cs 固定能を有するためと考えられる^{12, 28)}。よって、雨水が添加された際、Cs 吸着強度が低い成分の Cs 吸着量は減少しやすいことが分かった。

Fig.3 (b) は、試料を取り出した模擬雨水溶液中に、新たに別の砂・フミン酸・カオリナイト・バーミキュライトを添加した際の、各成分の Cs 吸着量を示す。吸着量は、砂、フミン酸、カオリナイトが 0.12 ± 0.01 cps/g、 0.14 ± 0.01 cps/g、 0.13 ± 0.01 cps/g、バーミキュライトが 0.25 ± 0.01 cps/g となった。この結果より、溶出した Cs は、新たに添加した試料に吸着されることが確認できた。したがって、雨水の影響で溶出した Cs は、他の成分に移行することが示された。

本実験で明らかになった点は、以下の通りである。事故後、土壤中の Cs は、雨水に含まれるイオンの影響により溶出した。この際、Cs 吸着強度の小さい砂からの溶出量が多く、吸着強度の大きい粘土鉱物からは少なかった。また溶出した Cs は、他の土壤成分に移行した。

(5) セシウムの微視的動態に関する考察

以上の結果より、事故直度から現在までの、土壤における Cs の存在状態と移行動態について考察する。まず、事故直後、土壤表面に様に沈着した Cs は、れき・砂・有機物・粘

土鉱物等、土壤を構成する全ての成分に吸着された。しかし、単位質量あたりで比較すると、Cs 吸着量の大きい有機物や粘土鉱物といった成分に多く吸着された。その後、降雨に伴い土壤中に添加された陽イオンとのイオン交換反応により、Cs 吸着強度に応じ、各成分の Cs 吸着量が減少した。同時に、溶出した Cs は別の成分に移行した。そして、長期間、降雨、Cs 溶出、移行のサイクルが繰り返されたことで、土壤における Cs の存在状態は安定化したと考えられる。これにより、事故直後、土壤に様に沈着した Cs が、現在、粒径の小さな成分に存在する理由が説明できる。また、Cs の大部分が土壤表層から 5 cm 以内にとどまっている理由については、雨水の影響により土壤成分から水相に溶出した Cs が、雨水の浸透に伴い鉛直方向に移行するが、その過程で 1 時間以内の短時間のうちに Cs 吸着強度の高い成分に吸着されることで、鉛直方向に深く浸透せず、表層付近に保持されたことから説明できる。ただし、鉛直方向の移行については、Cs を吸着した粒子自体の移行²²⁾も寄与すると考えられるため、より詳細な検討が必要である。

以上の考察より、将来の動態としては、Cs のイオンとしての移行は限られてくると考えられる。これは、時間が経過するにつれ、Cs はバーミキュライトなどの 2:1 型粘土鉱物の

Frayed edge site に移行して固定化されていくため、事故後年数が経過した時点ではぎ取った土壌は、事故直後にはぎ取った土壌と比較して、中間貯蔵施設を雨水が浸透する構造とした場合も、環境中への Cs の拡散リスクは減少する可能性を示している。同時に、今後汚染土壌の減容化技術を考える上で重要となるのは、Cs を強固に固定化する粘土鉱物であり、これに主眼を置いた技術を開発することで、効果的な減容化が実現できると考えられる。

3. 結論

本研究は、福島第一原子力発電所事故に伴い放出された放射性 Cs の、事故後から現在までの、土壌における存在状態、移行動態の解明を目的とし、半透膜と各土壌成分のモデル材料を用いた模擬実験を行った。

まず、事故直後の Cs の存在状態を模擬し、実際の土壌を模擬した土壌成分の混合系に Cs を添加することで、土壌沈着後まもない Cs の各土壌成分への吸着挙動を調査した。この結果、事故直後、土壌に降下した Cs はすべての土壌成分に吸着されたが、単位質量当たりで比較した場合、粘土鉱物や有機物に多く吸着されることが分かった。次に、事故後の Cs の移行動態として、土壌に存在する Cs の状態変化に与える雨水の影響について調査した。その結果、雨水に含まれるイオンとの交換反応によって、各成分から Cs がいったん溶出し、その後速やかに他の成分に移行することが確認できた。この際、Cs 吸着強度の小さい砂から溶出量が大きく、吸着強度の大きい粘土鉱物からは小さいことが分かった。ゆえに、Cs は、降雨、溶出、移行のサイクルが繰り返されたことで、大部分が、Cs 吸着強度の高い土壌成分（粘土鉱物）に移行したと考えられる。

以上の過程は、現在、Cs が粒径の小さな成分に多く存在していること、大部分が土壌表層から 5cm 以内にとどまっていることなどの理由として考えられる。しかしながら、本研究は実験的に各土壌成分間での短時間での溶出と移行の一連の傾向を追跡したことにとどまるため、土壌中での Cs の微視的動態を定量的に評価するためには、より詳細な実験条件の検討が必要である。本研究の特徴は、土壌中の各成分のモデル物質を半透膜で隔離して同一の溶液に浸漬した条件下での吸着実験により、土壌成分間の移行を実験的に追跡したことであるが、実際の土壌中では様々な土壌成分が混在しており、それらが空隙を含んだ凝集体を形成した状況下で雨水が浸透し、Cs が拡散する。それに対して本手法では、単一成分が一塊となり凝集していること、Cs イオンが半透膜を通過して吸着することなど、実際の土壌の条件とは異なる部分があり、そのことに伴う多くの因子の複合的な影響が考えられる。したがって、上記に示す結果は限定的な条件のもとでの傾向であり、実際の土壌中での移行挙動の定量的評価を行うことは困難であるが、本実験結果における相

対的な吸着量の大小関係から推定すると、雨水の浸透によって、れき・砂から粘土粒子への Cs 吸着量が経時的に増加していく傾向が定性的に示されたと言える。

謝 辞

本研究の一部は環境省総合推進費「セシウムの動態解析に基づく除染シナリオの構築と磁気力制御型除染法の開発」(5Z-1301) によって行われた。

参 考 文 献

- 1) T. Fujiwara, T. Saito, Y. Muroya, H. Sawahata, Y. Yamashita, S. Nagasaki, K. Okamoto, H. Takahashi, M. Uesaka, Y. Katsumura: Isotopic ratio and vertical distribution of radionuclides in soil affected by the accident of Fukushima Dai-ichi nuclear power plants. *J. Environ. Radioactiv.*, **113**, 37-44 (2012)
- 2) 「除染で取り除いた土壌等の処理の流れ」環境省 HP (http://josen.env.go.jp/soil/storage_procedure.html)、2014 年 12 月閲覧
- 3) G. Wang, S. Staunton: Dynamics of caesium in aerated and flooded soils: experimental assessment of ongoing adsorption and fixation. *Eur. J. Soil Sci.*, **61**, 1005-1013 (2010)
- 4) 齊藤 公明、青木 和弘、谷畑 勇夫:「土壌中における放射性物質の震度分布の確認」(<http://fukushima.jaea.go.jp/initiatives/cat01/pdf05/02-03.pdf>)、2014 年 12 月閲覧
- 5) E. A. Ghabbour, A. C. Scheinost, G. Davies: XAFS studies of cobalt (II) binding by solid peat and soil-derived humic acids and plant-derived humic acid-like substances. *Chemosphere*, **67**, 285-291 (2007)
- 6) K. Z. Szabó, B. Udvardi, Á. Horváth, Z. Bakacsi, L. Pásztor, J. Szabó, L. Laczkó, C. Szabó: Cesium-137 concentration of soils in Pest Country, Hungary. *J. Environ. Radioactiv.*, **110**, 38-45 (2012)
- 7) A. Nakao, S. Ogasawara, O. Sano, T. Ito, J. Yanai: Radiocesium sorption in relation to clay mineralogy of paddy soils in Fukushima, Japan. *Sci. Total Environ.*, **468-469**, 523-529 (2014)
- 8) M. Okumura, H. Nakamura, M. Machida: Mechanism of strong affinity of clay minerals to radioactive cesium: First-principles calculation study for adsorption of cesium ad frayed edge sites in muscovite. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 1-5 (2013)
- 9) B. A. Moyer, Y. Sun: Chapter 6. Principles of Solvent Extraction of Alkali Metal Ions. In “Ion Exchange and Solvent Extraction”, Ed. by J. A. Marinsky, Y. Marcus,

- Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 302 (1997)
- 10) G. Sposito, N. T. Skipper, R. Sutton, S. Park, A. K. Soper, J. A. Greathouse: Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3358 - 3364 (1999)
 - 11) S. Staunton, C. Dumat, A. Zsolnay: Possible role of organic matter in radiocesium adsorption in soils. *J. Environ. Radioactiv.*, **58**, 163-173 (2002)
 - 12) A. A. Helal, H. A. Arida, H. E. Rizk, S. M. Khalifa: Interaction of Cesium with Humic Materials: A Comparative Study of Radioactivity and ISE Measurements. *Radiochemistry*, **49**, 523-529 (2007)
 - 13) O. Celebi, A. Kilikli, H. N. Erten: Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid. *J. Hazard. Mater.*, **168**, 695-703 (2009)
 - 14) S. Lofts, E. W. Tipping, A. A. Sanchez, B. A. Dodd: Modeling the role of humic acid in radiocaesium distribution in a British upland peat soil. *J. Environ. Radioactiv.*, **61**, 133-147 (2002)
 - 15) 久馬 一剛(編著):「最新土壌学」、朝倉書店(1997)
 - 16) E. Valcke, A. Cremers: Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils. *Sci. Total Environ.*, **157**, 275-283 (1994)
 - 17) T. Fujita, L. P. Wang, K. Yabui, G. Dodbiba, K. Okaya, S. Matsuo, K. Nomura. Adsorption of Cesium Ion on Various Clay Minerals and Remediation of Cesium Contaminated Soil in Japan. *Resources Processing*, **60**, 13-17 (2013)
 - 18) H. Kato, Y. Onda, M. Teramaga: Depth distribution of ^{137}Cs , ^{134}Cs and ^{131}I in soil profile after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident. *J. Environ. Radioactiv.*, **111**, 59-64 (2012)
 - 19) M. Nakano, R. N. Yong. Overview of rehabilitation schemes for farmlands contaminated with radioactive cesium released from Fukushima power plant. *Eng. Geol.*, **155**, 87-93 (2013)
 - 20) D. M. Ozdoda, J. C. Blyth, R. F. Engler, H. Dinel, M. Schnitzer: Leonardite and Humified Organic Matter. In “Humic Substances: Structures, Models and Functions”, Ed. by E. A. Ghabbour, G. Davies, The Royal Society of Chemistry, Great Britain, pp. 309 -314 (2001)
 - 21) A. Nakao, Y. Thiry, S. Funakawa, T. Kosaki: Characterization of the frayed edge site of micaceous minerals in soil clay influenced by different pedogenetic conditions in Japan and norther Thailand. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **54**, 479-489 (2008)
 - 22) K. Akiba, H. Hashimoto, T. Kanno: Distribution Coefficient of Cesium and Cation Exchange Capacity of Minerals and Rocks. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**, 1130 - 1135 (1989)
 - 23) X. Guichet, M. Fleury, E. Kohler: Effect of clay aggregation on water diffusivity using low field NMR. *J. Colloid Interf. Sci.*, **327**, 84-93 (2008)
 - 24) P. N. Chiang, M. K. Wang, P. M. Huang, J. J. Wang, C. Y. Chiu: Cesium and strontium sorption by selected tropical and subtropical soils around nuclear facilities. *J. Environ. Radioactiv.*, **101**, 472-481 (2010)
 - 25) I. ZELENSKÝ, A. HYBENOVÁ, D. KANIANSKY: Determination of Ammonium, Sodium, Potassium, Magnesium, and Calcium Cations in Rain Water by Column-Coupling Capillary Isotachophoresis. *Chem. Papers*, **51**, 221-225 (1997)
 - 26) R. N. Yong, M. Nakano, R. Pusch: Chapter 2. Nature of Soils. In “Environmental Soil Properties and Behavior”, Taylor and Francis, pp. 52 (2012)
 - 27) T. Matsunaga, J. Koarashi, M. Atarashi-Andoh, S. Nagao, T. Sato, H. Nagai: Comparison of the vertical distributions of Fukushima nuclear accident radiocesium in soil before and after the first rainy reason, with physicochemical and mineralogical interpretations. *Sci. Total Environ.*, **447**, 301-314(2013)
 - 28) M. Okumura, H. Nakamura, M. Machida: Mechanism of Strong Affinity of Clay Minerals to Radioactive Cesium: First-Principles Calculation Study for Adsorption of Cesium at Frayed Edge Sites in Muscovite. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, No. 033802 (2013)

2015 年 1 月 14 日受付

2015 年 3 月 29 日修正

2015 年 5 月 7 日受理

和 文 要 約

放射性セシウムによって汚染された土壌について、分級、洗浄など様々な除染・減容化技術が研究されている。これらの技術を効果的に利用するためには、現在の土壌中のセシウムの状態に応じた最適な除染方法を選択する必要がある。このため、事故から現在、将来にかけての土壌中におけるセシウムの存在状態や移行動態を解明することが重要である。そこで本研究では、半

透膜を用いた模擬実験により、様々な無機・有機成分を含む土壌中におけるセシウムの存在状態、および各成分間での移行動態を検討した。その結果、れき、砂、粘土、有機物といった成分から構成される土壌において、セシウムは粘土鉱物と有機物に多く吸着されること、また、セシウムは土壌成分にいったん沈着した後、降雨により砂れきから徐々に粘土に移行・濃縮されることが実験的に確認された。

