J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 135 p.25 ～ 31 (2017)

土壌中の Cs の移動：速い現象・遅い現象

西村 拓 [1]

Fast and slow migration of Cs in soils. How do we understand ?

Taku NISHIMURA[1]

Abstract: We are on the way to remediate radioactive pollutants emitted from Fukushima daiichi nuclear power station after the great east Japan earthquake. Migration and redistribution of radioactive cesium was expected to be very slow. It was thought Cs must remain near the surface soil for years. However, rapid migration of radioactive cesium into deeper layer was observed in some area in Fukushima. In this article, factors affecting and causing rapid migration of radioactive cesium in soils are discussed. Frayed edge sites (FES) at the edge of illite and vermiculite clays are thought to retain Cs quite strongly. However, it might take time for cesium to reach the FESs. Unexpected migration of Cs may take place if a sort of transport phenomena such as percolation or infiltration of liquid water occurs during an approaching of Cs to the strongly bound sites. Besides, dissolved organic matter in soil would obstruct approach of cesium to FESs. This might be another factor to cause rapid migration of radioactive Cs into deeper layer.
Key Words：radioactive cesium, FES, rapid migration, dissolved organic matter, nonequilibrium reaction

1. はじめに

東日本大震災時の原子力発電所事故で放出された放射性物質のうち ^{137}Cs は，半減期が 30.1 年と長いこともあり，依然として除染等の対策を講じる対象となっている．また，除染後の廃棄物の保管や管理も今後残された課題である．

今回の事故，さらにはチェルノブイリ原発の事故や大気圏内核実験時に放出された Cs の研究では，放射性 Cs は土壌等の固体に収着して地表近傍に留まることや土壌侵食の際に流亡土壌と共に移動することが多く報告されている（山口ら, 2012）．他方，事故直後に予想以上に大きな下方への移動を示した事例（Shiozawa, 2013）や森林土壌で数年の間に 20 cm 程の下方への移行を示したという報告（西村, 2014）もある．また，一部の水田で夏季に水稲への放射性 Cs の移行が増えたという報告がある（Nemoto and Abe, 2013）．Comans et al.（1989）の指摘のように，夏季に土壌中の酸化還元状態が還元側に傾くことで間隙水中の NH_4^+ 濃度が上昇し，この NH_4^+ が土壌に吸着している Cs と交換した結果，放射性 Cs の水稲への移行が増すと考えられる一方，有機物の分解と共に有機物に収着していた Cs が放出された可能性や温度上昇に伴って吸着等温線が変化した可能性も残る．事故時に放出された放射性物質の形状や性質が放出のイベントごとに異なっているという指摘もある（江口, 2014）．このように，Cs の土壌中における動態については，まだ整理すべき点が残っていると考えられる．本稿では，土壌中の Cs の移動について Cs や競合イオンのイオン交換の選択性や時間スケールに着目して話を進める．

[1] 東京大学大学院 農学生命科学研究科
2016 年 12 月 5 日受稿　2017 年 1 月 30 日受理

2. イオン交換サイトの種類と Cs の保持

乾燥地の塩類集積に関連して Ca-Na イオンの交換とイオンの移動についての研究が行われてきた．その多くはイオンの価数に着目したイオン交換平衡を扱うものであった．しかし，同じ価数の陽イオンでもイオン半径の違いによってイオンの水和の程度も異なり，その結果，イオン交換（Shainberg and Kemper, 1966）や粘土の分散凝集（Donstova and Norton, 2002），透水性（Zhang and Norton, 2002）に違いが生じる．したがって，Na イオンに比べてイオン半径が大きく，水和エネルギーの小さい Cs は，従来議論されてきた Na イオン等の一価のイオンとは異なる挙動を示しても不思議ではない．

Cs は，イオン半径が大きな一価の陽イオンで，水和の程度が低く，内圏表面錯体の形で固体に強く吸着することが多い．また，NH_4^+ や K^+ と同様に，脱水和すると，粘土鉱物表面の Si 四面体層に形成する六員環にちょうどはまり込む．特に，粘土粒子の層間の六員環にはまり込んだまま層間が閉じると不可逆に近い形で Cs が粘土に固定化されると考えられ，この特異的に Cs を固定するサイトを Frayed edge site（FES）と呼ぶ．

2.1 Cs の吸着・脱着の速度

Na-Ca イオン交換等多くのイオン交換は非常に短時間で生じる（たとえば，Tang and Sparks, 1993）．しかし，たとえば，リン酸のイオン交換樹脂に対する吸着では，樹脂表面における拡散が律速となり，リンの吸着に

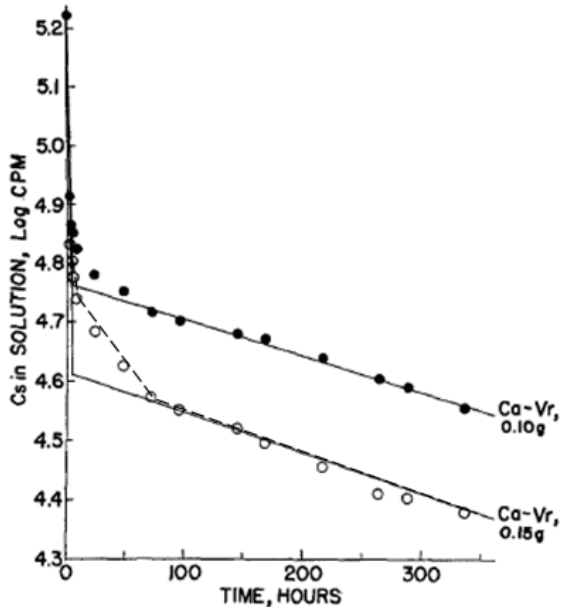


Fig. 1 Ca －バーミキュライトの放射性 Cs 収着速度の変化（Sawhney（1966）より作成，図中に破線を加筆）．

ある程度の時間を要する場合がある．また，Sparks and Jardine（1984）は，Ca 飽和試料に K を吸着させる吸着実験を行い，吸着開始後の時間経過に応じて吸着速度が変化する場合があることを報告した．放射性 Cs についても，Sawhney（1966）は，Ca 飽和試料と放射性 Cs を含んだ溶液を混合し，上澄み中の Cs 濃度の変化から，Cs の吸着速度が混合後の時間経過に伴って，二段階（もしくは三段階：Fig. 1 中に著者加筆）の変化を示すことを報告した（Fig. 1）．このとき，吸着開始後 10 時間程度の間に速い吸着が生じ，その後，吸着速度が低下した．このような時間的に変化する吸着速度は，複数のタイプの吸着サイトがあることを示唆している．

Mukai et al.（2016）は，雲母，風化雲母，イライトなど様々な粘土粒子をマニピュレータで選択し，パネルに固定した上で，0.185 から 18.5 Bq の ^{137}Cs を含んだ溶液で一定時間負荷を与えた後，純水で洗浄する実験を行った．実験後，イメージングプレート上で，粘土に吸着した ^{137}Cs を可視化した．その結果，風化雲母の粒は，^{137}Cs 負荷量によらず，純水では洗い流されない程度の強さで吸着した．吸着は濃度が高くなると増大し，18.5 Bq を 24 時間負荷した場合は，風化雲母だけではなく，雲母，イライト，アロフェン，イモゴライトにも純水で洗い流されない程度の強さで吸着した ^{137}Cs が検出された．さらに，1.85 Bq の ^{137}Cs 負荷を与えた後，塩酸（0.1 M）で処理して，吸着した Cs が脱離するかどうかを試したところ，負荷時間 1 時間，24 時間の場合は塩酸で半分近くの ^{137}Cs が脱離したものの，1 週間反応させると，0.1 M の塩酸でも 18% 程度しか脱離しなくなった．以上の例は，微量な放射性 Cs の粘土粒子への吸着が，いわゆる Na-Ca イオン交換のような瞬時に進むものではなく，時間を要する反応であることを表している．

2.2 イオン交換サイトと K_d

粘土鉱物の表面には，同形置換に由来する永久荷電が存在する．また，板状の粘土鉱物の端面やアロフェン，イモゴライトの表面に存在する表面水酸基には，pH に応じて，正もしくは負の値を示す変異荷電（pH 依存荷電）がある．環境中であり得る中性に近い pH 条件では，通常，永久荷電と変異荷電の和としての正味の電荷は負である．この負電荷に対して，陽イオンの静電気力による吸着をモデル化したのが拡散二重層理論である．電気的な力による吸着は，主に，水和しているイオンが粘土鉱物粒子表面に吸着する，いわゆる外圏表面錯体の形成と対応していると考えることができる．外圏表面錯体の形成は，一般に時間的には瞬時で，可逆である．

一方，詳細に検討すると，粘土表面における陽イオンの吸着は，外圏表面錯体を形成する単純に電気的なものだけではない．Commans et al.（1991）は，イライト粘土について Table 1 のようにイオン交換の生じるサイトを整理した．ここでサイト 1 が FES，サイト 2 が粘土粒子の外面に位置するケイ酸四面体層の六員環で内圏表面錯体を生じる部分，サイト 3 が外圏表面錯体を形成する可逆な吸着サイトと対応すると考えられる．サイト 1 から 3 のイメージを Fig. 2 にまとめた．いわゆる外圏表面錯体に加えて，粘土の層間の奥で六員環に固定されている Cs イオン（これは，Cs の吸脱着にはほとんど関わらないと考える），比較的端面に近く，層間距離が変化し得る位置にある FES，さらに外表面に面した六員環の 3 つの異なるサイトに Cs の内圏表面錯体が形成する．

Fan et al.（2014）は，EXAFS（広域 X 線吸収微細構造法, extended X-ray absorption fine structure），X 線回折，逐次抽出の結果から，イライトやバーミキュライトの端面近傍におけるイオンの吸着を Fig. 2 のように整理した．EXAFS の詳細については，たとえば橘本ら（2012）を参照されたい．EXAFS では，対象原子に隣接する原子の数，原子種，原子間距離を求めることができる．たとえば，Cs-O（水），Cs － O（内圏表面錯体），Cs-Si の距離はそれぞれ 0.31 nm，0.41 nm，0.477 nm である（Fan et al., 2014）．この原子間距離の結果や隣接原子数から，吸着している Cs が水和している Cs による外圏表面錯体なのか，脱水和した Cs による内圏表面錯体なのかを推定できる．ただし，バルク土壌を対象とした EXAFS の測定には，元素にもよるが少なくともサブ ppm レベルで対象とする原子が含まれていることが必要である．土壌

Table 1 イライト粘土の吸着サイトと Cs-K イオン交換の K_d（Comans et al.（1991）から作成）．

	サイト 1	サイト 2	サイト 3
ln（K_d）	9.4	3.2	1.5
Capacity（% of CEC）	0.25	2.5	97.25
% of total sorbed Cs	71.7	3.5	24.8
sorbed Cs（μ g g^{-1}）	37.1	1.8	12.8

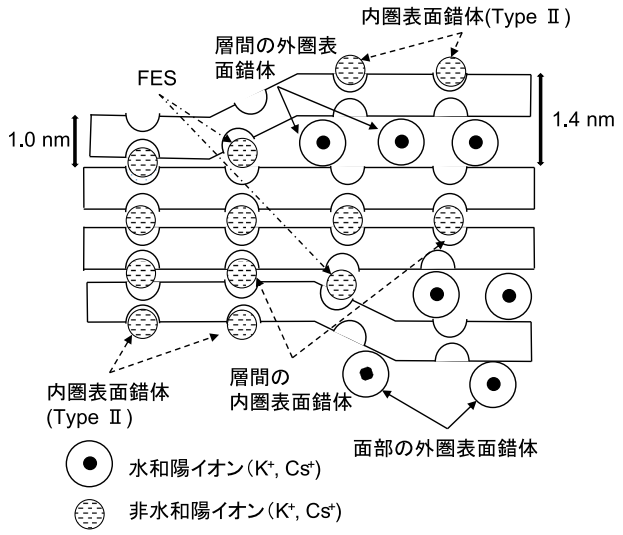


Fig. 2　2 : 1 粘土鉱物端面近傍の吸着サイトの（Fan et al., 2014 を参考に作成）.

中の放射性 Cs の量（たとえば，10 万 Bq kg^{-1} で ^{137}Cs が 0.03 ppm 程度）では，データが得られない．そのため，Fan et al.（2014）は，0.76 mol L^{-1} という高濃度の安定 CsCl 水溶液で平衡した試料を純水で洗浄し，過剰な塩を除去してから EXAFS 測定を行った．粘土鉱物の種や同じ粘土鉱物であっても産地によって CEC（陽イオン交換容量）が異なるので，あくまで一例ではあるが，Table 1 のイライト粘土では，FES は CEC の 1 % 未満である．FES の吸着容量に比べて過剰な CsCl で Cs を吸着していることから，FES の六員環だけではなく，外表面に開いた六員環（サイト 2）にも Cs が吸着していると考えられる．このときの分配係数（$\ln(K_\mathrm{d})$）は，イライトについて，FES（サイト 1），Type II（六員環，サイト 2），Planar site（Fig. 2 中の外表面における外圏表面錯体，サイト 3）それぞれが，10.6，3.45，1.15 であった．Poinssot et al.（1999）では，Cs-K 交換について FES で $\ln K_\mathrm{d}$ が 10.8，Type II では 3.1 であった．この数字と Table 1 の値を比較すると，Table 1 の吸着サイト 1 から 3 と Fig. 2 の FES，Type II 内圏表面錯体，外圏表面錯体の対応づけが妥当であるとみなせる．

Comans and Hockley（1992）は，イライト粘土について，複数の異なる反応速度をもった吸着サイトあると仮定して，放射性 Cs の吸着・脱着試験データから各吸着サイトの反応速度を評価した．その結果，Cs-K イオン交換では，反応の遅いサイトで約 200 日，速いサイトで 0.1 日という速度定数が得られた．土壌や粘土鉱物の「能力」としてどの程度の Cs を保持できるかという評価に関しては，たとえば，上述の 200 日を考慮した平衡実験系を設定する必要があるが，他方，分から時間単位の移動現象を考える場合には，Comans and Hockley（1992）の速い吸着サイトのような平衡状態の実験では得られない吸着特性を考慮する必要があると考えられる．

また，対象とする吸着サイトの違いが分配係数や反応の時間スケールを変えることは，系内の Cs の濃度の高低によって，現れる現象が異なることを示唆している．これに関連して，山口（2014）は，放射性 Cs の原位置における挙動を評価するためには，実験時の濃度を 10^{-6} mol L^{-1} 程度以下にする必要があると指摘している．

2.3 K_d の温度依存性

溶液中の固体による溶存物質の吸着において固液分配係数は，平衡状態を仮定したパラメータであり，温度の影響を受ける．そのため，特定の温度において溶液濃度と吸着量の関係を測定したものを吸着等温線と呼ぶ．一般に，温度が上昇すると分配係数は小さくなることが多い．もし，温度の影響が著しければ，液相の溶存 Cs の濃度の増減にも影響を及ぼす可能性がある．

温度 T^* の時の平衡定数 $K_\mathrm{d}(T^*)$ は，下記のようにあらわすことができる（たとえば，Atkins and de Pula, 2009）

$$\ln(K_\mathrm{d}(T^*)) = \frac{-\Delta G_m^{\ominus}}{RT}, \qquad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1)$$

ここで，$\Delta G_m^{\ominus}$ ：(T^*) は $T = T^*$ の時の標準ギブス関数 (J mol^{-1})，$\Delta H_m^{\ominus}$ ：(T^*) は $T = T^*$ の時の反応エンタルピー（J mol^{-1}），R: 気体定数（J mol^{-1} K^{-1}），T : 温度（K），K_d : イオン交換平衡の分配係数（L kg^{-1}），S : 反応のエントロピー（J mol^{-1} K^{-1}）である．

温度 T と T^* の二つの温度条件の K_d を考え，その差を取る．ただし，温度 T から T^* の間で $\Delta H_m^{\ominus}$（T^*）と ΔS は一定と仮定する．

$$\ln(K_\mathrm{d}(T)) \approx \ln(K_\mathrm{d}(T^*)) - \left(\frac{-\Delta H_m^{\ominus}(T^*)}{RT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right) \qquad (2)$$

$$K_\mathrm{d}(T) = K_\mathrm{d}(T^*) \times \exp\left[\frac{-\Delta H_m^{\ominus}(T^*)}{RT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \qquad (3)$$

Schramm and Kwak（1982）によって以下の反応の 20 °C における反応エンタルピー（20）が報告されている．

Na-Li イオン交換 : 0.08（kJ mol^{-1}）
Na-K イオン交換 : −4.85
Na-Cs イオン交換 : −11.08

これらの値を用いて強く水和する Li イオンと水和が弱い Cs イオンの Na とのイオン交換の温度依存性をプロットしたのが Fig. 3 である．図中の high，low は，それぞれ 20 °C，10 °C を基準として，そこからの温度増分 ΔT を考えたものである．比較的温度変化の影響を受けやすい Na-Cs イオン交換で 30 °C の温度上昇があっても分配係数の減少は 13 % 程度である．

Liu et al.（2003）は，酢酸 Na で前処理したハンフォード土壌について Cs 吸着等温線の温度依存性を測定した（Fig. 4）．実際に測定した例でも反応時の温度が K_d に与

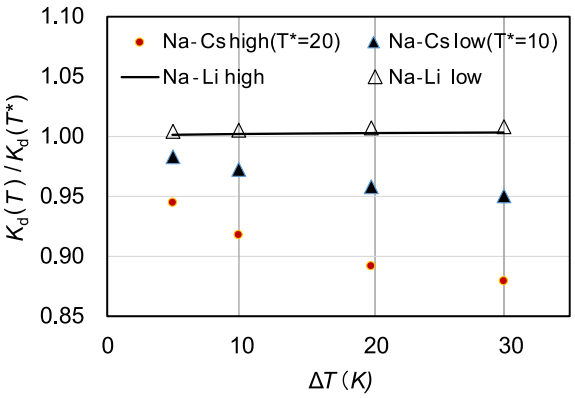


Fig. 3 Na，Li-Cs イオン交換の分配係数の温度依存性（本文中の式（3）の計算値）（図中，三角印は 10 °C を基準にした時 (low) の，丸印と実線は 20 °C を基準にした時（high）の相対分配係数）．

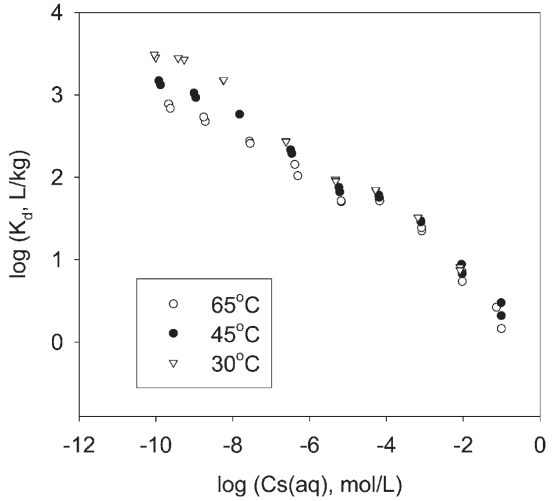


Fig. 4 酢酸アンモニウムで前処理した Hanford sediments の Cs^+ 分配係数と反応温度の関係．Reprinted with permission from Liu et al. (2003): Environ. Sci. Technol. 2003, 37: 2640–2645. Copyright（2016）American Chemical Society.

える影響は小さく，自然界にあり得る程度の温度変化によるイオン交換の変化は，それほど大きくないと考えられる．

2.4 粘土粒子近傍における溶質の移動

^{137}Cs の粘土粒子への吸着が時間によって変化する例を上述した．このような例は他にもあり，たとえば，リン酸のイオン交換樹脂に対する吸着において，樹脂表面における拡散が律速となってゆっくり吸着が進むことやその際のリン酸の拡散係数が水中における値の約 1/1000 であったという報告がある（Vaidyanathan and Talibudeen, 1970）．SSSA の Monograph（Rates of Soil Chemical Processes）の中で，Aharon and Sparks（1991）は，鉱物粒子表面の制限拡散を考慮した拡散係数 D を次式で表現している．

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (4)$$

ここで，D，D_0：それぞれ，鉱物表面近傍とバルクの拡散係数（$m^2\ s^{-1}$），E_d：活性化エネルギー（kJ mol^{-1}），R：気体定数（J $mol^{-1}\ K^{-1}$），温度：T（K）である．

これに関連して，Jensen and Radke（1988）は，モンモリロナイトゲルの中で一次元の拡散実験を行い，活性化エネルギーに 16.9 kJ mol^{-1} を報告している．このとき，拡散係数は，バルクの拡散係数に比べて約 1/1000 になる．Mon et al.（2005）は，層状ではないが，Cs を吸着させる格子状の結晶構造をもった鉱物（Cancrinite, Sodalite, Zeolite）の結晶内と Allophane の構造内の拡散を検討するために，Cs を添加した試料からの溶出の時間変化に対して，拡散方程式の解析解をあてはめ，拡散係数を評価した．その結果，鉱物粒子内部の拡散係数は，Allophane で 10^{-8} $cm^2\ d^{-1}$，Cancrinite，Sodalite で 10^{-5} $cm^2\ d^{-1}$，Zeolite で 1 $cm^2\ d^{-1}$ のオーダーであったと報告している．

他方，Comans and Hockley（1992）はイオン交換反応に反応速度式をあてはめ，吸着実験および脱着実験時の上澄みの濃度変化を再現するように Cs 吸脱着の速度定数を決めた（Table 2）．その後，上記の速度式を組み込んだ移流拡散方程式とイオン交換平衡を仮定した移流拡散方程式で大気圏核実験やチェルノブイリ事故で放出された ^{137}Cs の土壌中の分布を再現することを試みた（Smith and Comans, 1996）．彼らは，反応速度式を組み込んだ方が計算値と現地の測定値の誤差が少ないとしているが，この点についてはさらなる検討が必要と思われる．しかし，粘土粒子周辺におけるイオンの拡散速度が小さくなっているために，Cs のイオン吸脱着反応に速度論的な特徴が表れる点には留意すべきである．

3. 有機物と Cs の移動

Cs は土壌に強く吸着するため，発電所事故で放出された放射性 Cs の大半は，表層近傍に留まっていると考えられている．しかし，いくつかの事例で，予想外に大きな移動が観察されている．たとえば，Koarashi et al.（2012）は，事故直後から翌年にかけて福島県内の植生の異なる林地で林床における土壌採取を行い，事故後 3 か月で深さ 6 cm 程度，1 年後には，深さ 30 cm の位置で比較的高い濃度の放射性 Cs を検出し，その原因として，土粒子に吸着した有機物が粘土鉱物への放射性 Cs の強い吸着を阻害したためと考察した．西村（2014）は，飯舘村の放棄林地で不撹乱土壌の採取を行い，Koarashi et

Table 2 イライト粘土の反応サイトと反応時間の例 (Commans and Hockley(1992) から作成).

競合イオン種	Cs-K 交換	Cs-Ca 交換
遅い反応サイト	0.1（日）	0.14（日）
速い反応サイト	200（日）	330（日）

* 表中の数字は，速度定数（d^{-1}）の逆数

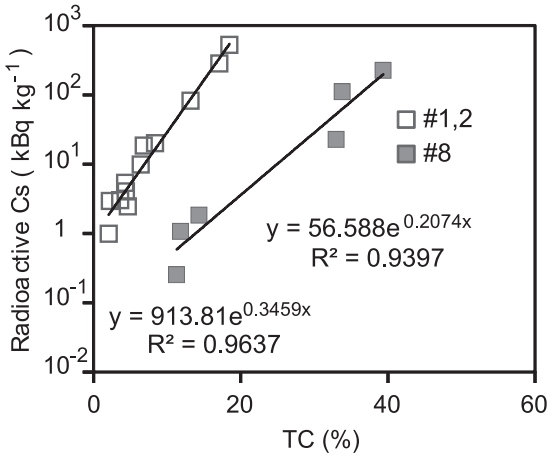


Fig. 5　林床の土壌の放射性 Cs 含量と全炭素量の関係（図中の番号は，調査地における採取地点番号，西村（2014）より）．

al.（2012）同様の放射性 Cs の下方への速い移行を報告した．西村（2014）はさらに，同じ試料を土壌中の有機炭素量（TC）と放射性 Cs 含量の関係について整理すると，土壌の撹乱が無い（少ない）地点において，有機炭素量と放射性 Cs 含量の間に高い相関があったとしている（Fig. 5）．また，農林水産省（2013）では，Cs を強く保持する能力の指標である RIP（radio cesium interception potential）と土壌の炭素含量の間に負の相関を報告している．これらの研究は，土壌有機物が何らかの形で，放射性 Cs の移動・再分布に影響を及ぼすことを示唆している．

3.1 有機物による Cs 吸着阻害

Rigol et al.（2002）は，植物根の吸収を念頭に，土壌有機物が Cs 吸着に与える影響について既往の研究を検討し，土壌中の有機物含量が増すと，土壌試料の CEC が変わらない場合でも，Cs を強く固定する能力の指標である RIP が低下することを示した．また，土壌に HA（フミン酸）を添加することで Cs に対する分配係数（K_d）が低下する傾向にあることを報告した．

Fan et al.（2014）は，イライト粘土とバーミキュライト粘土の懸濁液に Cs を添加した後に HA を加える場合と逆の順にした場合で Cs の吸着量の変化を検討し，イライトでは HA の添加順序の違いによる Cs 吸着量の変化が見られなかった一方で，バーミキュライトは，先に HA を加えると Cs 吸着量が大きく低下することを示した．また，EXAFS と逐次抽出，吸着モデルによる数値的な検討の結果を併せて考察し，イライトの場合，HA の粘土鉱物への吸着が Cs の FES や Type II サイトへのアクセスを阻害すると，その代わりに Cs が粘土鉱物の平面部において外圏表面錯体を作り，結果として HA を先に与えても後に与えても Cs 吸着量が変わらないとした（ただし，交換性である外圏表面錯体の Cs は増える）．他方，バーミキュライトでは，HA 添加後に Cs を加えた場合，外圏表面錯体形成には変化がない一方で FES や Type II への Cs の吸着が阻害されたために全体として吸着量が減ったとし，粘土鉱物種（結晶構造の特徴）と有機物の有無の両方に留意すべきであると指摘した．

3.2 有機無機コロイドと移動

一般に環境水サンプルを分析する際，0.45 μm（もしくは 0.2 μm）メッシュのフィルターを通過したものに含まれる元素を，溶存態と定義することが多い．しかし，林床のリターと純水を混合して得た懸濁液を 10000 rpm で 1 時間遠心分離した上澄みや 0.2 μm メッシュのメンブレンフィルターでろ過したろ液を用いて動的光散乱法（大塚電子，ELSZ 型）で粒子の分析を行うと，0.08 から 0.7 μm の粒子が検出された（未発表）．ここで，フィルターの目開きよりも大きな粒子があるのは，凝集が生じたためと考えられる．遠心分離処理の回転数，時間，ローター径と粒径から粒子の密度を推定すると，1.1 g cm^{-3} 程度であった（ダンら, 2015）．さらに，同じ試料に過酸化水素水を加えて加熱処理すると，粒子状の物質は検出されなくなった．以上のことから，溶存態と定義している試料の中に小さな有機物コロイドが入っていることがわかる．

有機物のカルボキシ基等に Cs が吸着する場合，外圏表面錯体を形成すると考えられるが，それでも 100 L kg^{-1} 程度の分配係数を持つ（Loft et al., 2002）ため，Cs が水溶の形ではなく，有機物に吸着したまま移動する可能性は高い．Zou and Zheng（2013）は，豚糞堆肥から採取した懸濁液の 0.45 μm メッシュフィルター通過画分について画分中のコロイド粒子のゼータ電位やコロイドによる化学物質の移動促進を報告した．FES や外表面の六員環への吸着を考えると，真に溶存態（水和イオン状態）であるのか，微細なコロイドに吸着しているのかで動態が大きく異なると考えられる．

林床など有機物の多い土壌で，短い期間に Cs の大きな下方への移行が見られているのは，FES をはじめとした強い吸着をするサイトへのアクセスの阻害と有機物コロイドが関わる化学物質移動促進が原因と推察されるが，これらについては，今後，数値モデル等を使った定量的な検討が必要である．

4. まとめ

放射性 Cs の予想以上に大きな移行速度は，除染や汚染物質の保管，今後再開される営農の中で課題となる作物への移行など様々な現象・事項と関わる．時間の要素や有機物の影響など，従来の平衡を仮定した移動論では説明しきれないことが今回の放射性 Cs 問題では重要になる．実験室内の均質な実験系で進められてきた検討で粘土鉱物種による違いや土壌有機物の影響のメカニズム等多少なりとも手がかりが見えてきたことから，もう一度，原位置の現象を見直す必要があると考えられる．その際には，土壌中の移動現象において放射性 Cs 負荷のスタートとなる，2011 年 3 月に福島第一原子力発電所の事故によって放出されたときの放射性 Cs の形態・性状がどのようなものであったかも念頭に検討する必要があると考えられる．

謝辞

本研究は，科研費（15H02467, 15KT0025）の補助を受けた．また，辰野宇大氏，D.Q. Thyuet 博士，NPO 法人ふくしま再生の会の協力を得た．ここに記して感謝する．

引用文献

Atkins, P. and de Pula, P. (2009): アトキンス物理化学 (上), 千原秀昭, 中村亘男訳, p.519. 東京化学同人.

Aharoni, C. and Sparks D.L. (1991): Kinetics of soil chemical reactions — a theoretical treatment. *In* SSSA Special Publication 27, Rates of Soil Chemical Processes, pp.1–18.

Comans, R.N.J., Middelburg, J.J., Zonderhuis, J., Woittiez, J.R.W., De Lange, G.J., Das, H.A. and van der Weijden, C.H. (1989): Mobilization of radiocaesium in pore water of lake sediments. Nature, 339(1): 367–369.

Comans, R.N.J., Haller, M. and de Preter, P. (1991): Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behavior and reversibility. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55: 433–440.

Comans, R.N.J. and Hockley, D.E. (1992): Kinetics of cesium sorption on illite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56: 1157–1164.

ダン クォック トゥエット, 井本博美, 濱本昌一郎, 西村 拓 (2015): 汚染リター中から分離した有機質コロイド画分に含まれる放射性 Cs. 平成 27 年度農業農村工学会大会講演要旨, pp. 454–455.

Donstova, K.M. and Norton, L.D. (2002): Clay dispersion, infiltration and erosion as influenced by exchangeable Ca and Mg. Soil Sci., 167: 184–193.

江口定夫 (2014): 放射性セシウムの沈着と農地土壌における輸送過程, 日本土壌肥料学雑誌, 85(2)：80–85.

Fan, Q.H., Tanaka, M., Tanaka, K., Sakaguchi, A. and Takahashi, Y. (2014): An EXAFS study on the effects of natural organic matter and the expandability of clay minerals on cesium adsorption and mobility. Geochimica et Cosmochimica Acta, 135: 49–65.

橋本洋平, 山口紀子, 久慈ゆかり, 東郷洋子, 太田充恒 (2012): 土壌の非破壊分析はどこまで可能になったか: 放射光源 X 線分析の可能性を探る (2011 年つくば大会シンポジウムの概要). 土壌肥料学会誌, 83(2): 197–202.

Jensen, D.J. and Radke, C.J. (1988): Caesium and strontium diffusion through sodium montmorillonite at elevated temperature. J. of Soil Sci., 39: 53–64.

Koarashi, J., Atarashi-Andoh, M., Matsunaga, T., Sato, T., Nagao, S. and Ngai, H. (2012): Factors affecting vertical distribution of Fukushima accident-derived radiocesium in soil under different land-use conditions. Sci. of the Total Environ. 431: 392–401.

Liu, C.X., Zachara, J.M., Qafoku, O. and Smith, S.C. (2003): Effect of temperature on Cs^+ sorption and desorption in subsurface3 sediments at the Hanford site. U.S.A., Environ. Sci. and Technology, 37: 2640–2645.

Loft S., Tipping, E.W., Sanchez, A.L. and Dodd, B.A. (2002): Modelling the role of humic acid in radiocaesium distribution in a British upland peat soil. J. of Environ. Radioactivity, 61: 133–147.

Mon, J., Deng, Y., Flury, M. and Harsh, J.B. (2005): Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite and allophane. Microporous and Mesoporous Materials, 86: 277–286.

Mukai H., Hirose, A., Motai, S., Kikukchi, R., Tanoi, K., Nakanishi, T., Yaita, T. and Kogure, T. (2016): Cesium adsorption/desorption behavior of clay minerals considering actual contamination conditions in Fukushima. Scientific Reports, doi:10.1038/srep21543.

Nemoto, K. and Abe, J. (2013): Chap. 3 Radiocesium absorption by rice in paddy field ecosystems. *In* Agricultural Implications of Fukushima Nuclear Accident (Eds. Nakanishi, T. and K. Tanoi), pp.19–26. Springer.

西村 拓 (2014): 土壌中の放射性 Cs の移動. 土壌の物理性, 126: 37–43.

農林水産省 (2013): 土壌の放射性セシウム固定力の分布の把握, http://www.s.affrc.go.jp/docs/press/pdf/ 130709-04.pdf (2016.12.25 確認).

Poinssot, C., Baeyens, B. and Bradbury, M.H. (1999): Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69: 3217–3227.

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. of Environ. Radioactivity, 58: 191–216.

Sawhney, B.L. (1966): Kinetics of cesium sorption by clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30: 565–569.

Schramm, L.L. and Kwak, J.C.T. (1982): Thermochemistry of ion exchange and particle interaction in clay suspensions. Can. J. Chemistry, 60: 486–494.

Shainberg, I. and Kemper, W.D. (1966): Hydration status of adsorbed cations. Soil Sci. Soc. Am. J., 30: 707–713.

Shiozawa, S. (2013): Vertical Migration of Radiocesium Fallout in Soil in Fukushima, *In* Agricultural Implications of the Fukushima Nuclear Accident (Eds. Nakanishi, T. and K. Tanoi), pp. 49–59. Springer.

Smith, J.T. and Comans, R.N.J. (1996): Modelling the diffusive transport and remobilization of ^{137}Cs in sediments: The effects of sorption kinetics and reversibility. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(6): 995–1004.

Sparks, D.L. and Jardine, P.M. (1984) Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed systems. Soil Sci., 138(2): 115–122.

Tang, L. and Sparks, D.L. (1993): Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation. Soil Sci. Soc. Am. J., 57: 42–46.

Vaidyanathan, L.V. and Talibudeen, O. (1970): Rate processes in the desorption of phosphate from soils by ion-exchange resins, J. of Soil Sci., 21: 173–183.

山口紀子, 高田雄介, 林健太郎, 石川 覚, 倉俣正人, 江口定夫, 吉川省子, 坂口 敦, 朝田 景, 和穎朗太, 牧野知之, 赤羽幾子, 平舘俊太郎 (2012): 土壌 – 植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因. 農業環境技術研究所報告, 31: 75–129.

山口紀子 (2014): 土壌への放射性 Cs の吸着メカニズム. 土壌の物理性, 126: 11–21.

Zhang, X.C. and Norton, L.D. (2002): Effect of exchangeable Mg on saturated hydraulic conductivity, disaggregation and clay dispersion of disturbed soils. J. of Hydrol., 260(1–4): 194–205.

Zou, Y. and Zheng, W. (2013): Modeling Manure Colloid-Facilitated Transport of the Weakly Hydrophobic Antibiotic Florfenicol in Saturated Soil Columns. Environ. Sci. and Technology, 47: 5185–5192.

要　　旨

2011 年の東日本大震災時の原子力発電所の事故で飛散した放射性物質の除染は今も継続している．事故で放出された放射性 Cs は，地表近傍に集積し，土壌下方への移行は遅いものと考えられているが，いくつかの現地調査では，速い移動も報告されている．本稿では，Cs の速い移動に関わる要因について既往の研究成果からの情報収集を中心に検討した．イライトやバーミキュライトの端面に生じる FES は，非常に強く Cs を保持する．ただ，FES に個々の Cs 原子が到達するまでに時間を要すると考えられ，その間に水流など移動現象があると，平衡実験で得られた結果とは異なる現象が生じる可能性がある．一方，土壌中の溶存有機物は，Cs の FES へのアクセスを阻害することで，移動性を高める可能性が示唆される．

キーワード：放射性セシウム，FES，速い移行，溶存有機物，非平衡反応