J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 152 p.25 ～ 30 (2022)

土壌中の放射性 Cs の挙動と粘土鉱物，土壌有機物の関係 — 廃棄物の最終処分に関連して —

石川奈緒 [1]

Relationships between radiocesium behavior and clay minerals and soil organic matter in soil — in relation to final waste disposal —

Nao ISHIKAWA[1]

1. はじめに

放射性 Cs の土壌中での挙動については，これまで様々な研究が行われてきた．そもそも放射性 Cs は，大気圏核実験（1945 年 ～ 1980 年）やチェルノブイリの原子力発電所の事故（1986 年）により生じた放射性降下物として，福島第一原子力発電所の事故以前から環境中に存在している (Igarashi et al., 2015)．そのため，降下物が沈着した農地土壌中の放射性 Cs の挙動，また土壌から米への放射性 Cs の移行については 1959 年からモニタリングが行われていた（駒村ら, 2006）．一方，放射性 Cs の土壌中の挙動は，原子力発電に伴い発生する高レベル放射性廃棄物の処分に係わる環境影響評価の点からも重要な研究である．環境影響評価では地層処分後に処分場から放射性物質が漏出し，岩盤の切れ目を経由して地下水とともに地上へ移行することを想定しており，対象となる放射性核種について安全評価を実施している（核燃料サイクル開発機構，1999）．その対象核種に放射性 Cs (^{135}Cs，半減期 230 万年）が含まれており，処分場から地上に移行した放射性 Cs の土壌中，特に農地土壌についての研究が進められてきた．

基本的に Cs は土壌に吸着しやすく，また一度吸着するとなかなか溶出しない．これは，土壌中のイライト，バーミキュライトなどの鉱物が Cs を選択的に，強固に吸着するサイトを持つからである．海底堆積物ではイライトは高緯度地域に多く含有しており（須藤談話会, 2000），日本の土壌全般に含まれている粘土鉱物である．実際，日本全国 36 地点で採取した農地土壌中全てにイライトの含有を認めている（石川ら, 2007）．バーミキュライトは福島で一般的に存在しており，福島の汚染土壌中のバーミキュライトが放射性 Cs を強く固定していることが報告されている（Mukai et al., 2014）．これらの粘土鉱物が日本の土壌に広く分布していることから，福島第一原子力発電所の事故により拡散し地表に沈着した放射性 Cs は土壌中を移動しにくく，そのため多くの土地では薄く表層土壌のみを除去することで除染を可能とした．

事故当初問題となった放射性物質は放射性 Cs と放射性ヨウ素（^{131}I）であったが，Cs と I の土壌への吸着特性の違いは，浄水場で明確に現れた．浄水場で水道水をつくるための基本的な処理は，①河川等から取水した原水中の濁質成分（主要成分は土壌粒子）に凝集剤を加え凝集沈殿除去し，②上澄みをろ過した後，③塩素消毒する，という手順で行われる．ヨウ素は水環境中ではヨウ化物イオン（I^-）またはヨウ素酸イオン（IO_3^-）という陰イオンで存在するため土壌粒子に吸着しにくく，したがって浄水処理では十分除去されなかった．事故当初は一部の都市で水道水から放射性ヨウ素が検出され問題となったが，^{131}I の半減期が 8 日と短かったことが幸いし，水道水からの放射性ヨウ素の検出は長くは続かずに済んだ．一方 Cs は濁質成分に強く吸着しており凝集沈殿処理で除去されたため，水道水中に放射性 Cs が検出することはなかった．その反面，凝集沈殿物である浄水汚泥には放射性 Cs が濃縮した．いくつかの県では，放射性 Cs を高濃度に含む浄水汚泥は国が処分する指定廃棄物や地方自治体が処分する特定廃棄物となっており，適切な処分が進められている．

本解説では，当該事故に伴い発生した放射性 Cs を含む廃棄物の処分に着目し，土壌や粘土への Cs の吸着挙動やその土壌有機物の影響について筆者の研究紹介も含めて話題提供したい．

2. 土壌中の粘土鉱物が持つ選択的 Cs 吸着能

Cs に対して強い吸着保持能力を持つ粘土鉱物は，前述したイライトやバーミキュライトのほか，ゼオライト

[1]Iwate university, Ueda 4-3-5, Morioka, Iwate, Japan. Corresponding author: 石川奈緒, 岩手大学理工学部 システム創成工学科 社会基盤・環境コース.
2022 年 4 月 28 日受稿　2022 年 7 月 4 日受理

が挙げられる．これら粘土鉱物の Cs の吸着特性については多くの研究が実施され，また総説や解説も出されている（中尾, 2021; 山口, 2014）．イライトのような雲母鉱物やバーミキュライトは，陽イオン交換サイトである Regular Exchange Site（RES）の他，その板状粒子の端面に Frayed Edge Site（FES）と呼ばれる Cs を選択的に吸着するサイトを持っている．30 種類の水田土壌において，土壌に吸着した Cs のうち，陽イオン交換反応等では容易に脱離しない，強く固定された Cs の割合（Fix. Cs）は土壌中の相対的なイライト含有量（Relative illite content）と正の相関を有し（Fig. 1），FES を持つイライトの存在が土壌の Cs 固定能に多大な影響を及ぼすことが示されている（石川ら, 2007）．モルデナイト型ゼオライトでは，Cs の大きさと適合する細孔に Cs が選択的に保持される（奥村ら, 2013）．以上のように，いくつかの粘土鉱物は構造やメカニズムは異なるものの Cs を選択的に吸着保持するサイトを持っている．それらサイトの容量は鉱物の種類や風化の度合いに依存し，また土壌中には一般的に数種類の鉱物が混在しているため，場所によって土壌の Cs 吸着保持容量は異なる．そのため，鉱物や土壌について選択的な放射性 Cs の吸着保持容量の指標として Radiocesium Interception Potential（RIP）が用いられている．ごく簡単に言うと，RIP は，陽イオン交換サイトを強制的に K イオンで満たし，Cs が選択的に吸着できるサイトのみに放射性 Cs が吸着できる状態で，放射性 Cs 吸着量を求めている．この RIP は土壌中の植物が吸収できない放射性 Cs 量の指標ともなるため，土壌中の RIP と土壌から作物への ^{137}Cs 移行係数は高い相関が見られる（Takeda et al., 2014）．

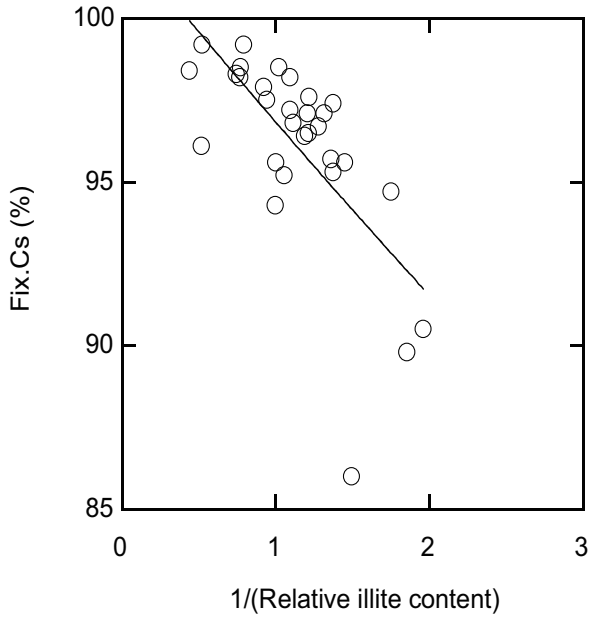


Fig. 1 ^{137}Cs 固定率（Fix.Cs）と相対イライト含有量の関係．石川ら (2007) より引用．
Relationship between Fix.Cs and relative illite content. Adapted from Ishikawa et al. (2007).

3. 管理型最終処分場での放射性 Cs を含む廃棄物の処分と土壌

3.1 特定一般廃棄物，特定産業廃棄物の最終処分に伴う土壌層の設置

福島第一原子力発電所の事故に伴い発生した放射性物質を含む一般廃棄物および産業廃棄物のうち，放射性 Cs 濃度が 8,000 Bq kg^{-1} 以下の廃棄物は特定一般廃棄物または特定産業廃棄物として，既存の管理型最終処分場に処分されている．管理型最終処分場では，降雨が処分場内に浸透した浸出水を集排水管で集め，浸出水処理施設で処理をした後，処理水を周囲の水域環境へ放流している（Fig. 2）．浸出水処理施設は有機成分や重金属等の有害物質を除去するために複数の処理工程から構成されている．しかし，既存の管理型最終処分場では放射性物質を埋め立てることを想定していないため，浸出水処理施設に放射性物質を除去する工程はなく，また一般的な処理工程で Cs を除去することは難しい（Ishikawa et al., 2014）．したがって，処分場内の放射性 Cs が浸出水とともに処分場から排出されないように，つまり処分場内に放射性 Cs を留めることが重要である．その対策として，管理型最終処分場への特定一般廃棄物，特定産業廃棄物の処分では，埋め立てられた廃棄物 3 m 以内の厚さに対して 50 cm 厚さの土壌層を設けている（Fig. 3）（環境省, 2013）．これは廃棄物から放射性 Cs が溶出した場合に周囲の土壌層で放射性 Cs を保持し処分場外への漏出を防ぐことを目的としている．

3.2 管理型最終処分場の土壌層の Cs 保持能向上に関する検討

著者らは，管理型最終処分場から放射性 Cs の漏出を防止する目的で，Fig. 3 に示す土壌層の土壌に粘土鉱物を混合することによる土壌層の Cs 保持能向上を検討した．最終処分場内の土壌層中の液相は前述の浸出水である．いくつかの管理型最終処分場の浸出水の水質を Table 1 に示す．浸出水には廃棄物から溶出した様々な物質が含まれており，Ca や K，Mg 濃度が高い．また，ここで示している Cs 濃度は安定同位体 Cs（^{133}Cs）の濃度である．浸出水中にはそもそも天然に存在する ^{133}Cs が μg L^{-1} オーダーという極低濃度で含まれている．加えて，溶存有機態炭素（DOC）も含まれている．土壌層中に粘土鉱物を混合することによる放射性 Cs の吸着保持量の向上の程度は，後述するように浸出水の水質に依存する．

3.3 吸着等温線から見る粘土鉱物への Cs 吸着に対する液相の水質依存と Cs 吸着サイトとの関係

Cs の土壌または粘土鉱物への吸着特性を示す吸着等温線は，吸着平衡後の液相中 Cs 濃度（C）と固相への Cs 吸着量（Q）からを求められるが，その多くが Freundlich モデルに適合する．

$Q = K_F \times C^n$

K_F：Freundlich 係数

n：Freundlich 指数

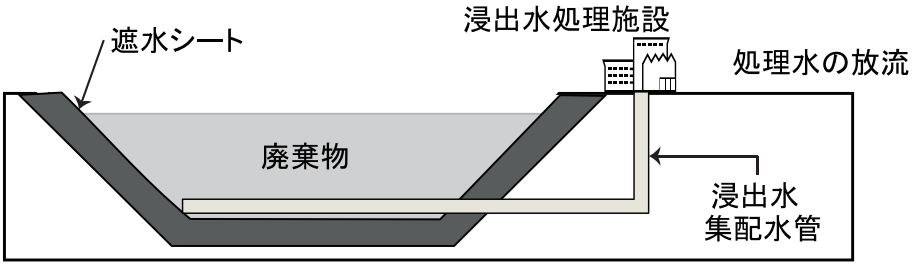


Fig. 2 管理型最終処分場の概要.
Schematic diagram of a controlled landfill site.

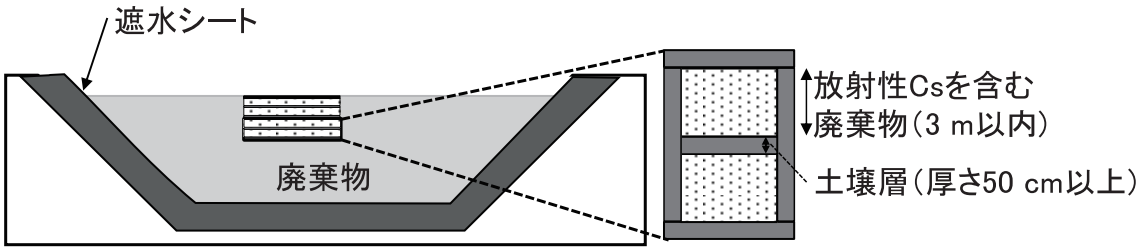


Fig. 3 特定一般廃棄物・特定産業廃棄物の埋立処分に係る処理基準の概要.
Schematic diagram of landfill standard for specified general and industrial wastes.

Table 1 管理型最終処分場の浸出水の水質.
Water quality of controlled landfill leachate.

処分場	Ca [mg L^{-1}]	K [mg L^{-1}]	Mg [mg L^{-1}]	Cs [μg L^{-1}]	pH	DOC [mg L^{-1}]
E 処分場	1554	604	106	16.6	7.4	23.8
I 処分場	2610	736	103	3.4	7.4	14.9– 23.4
M 処分場	2002	1633	1.4	24.9	7.2	38.3

Table 2 Freundlich 式のパラメータと相関係数．Ishikawa et al (2017) より引用し抜粋.
Freundlich isotherm parameter and correlation coefficient. Adapted from Ishikawa et al. (2017).

	Cs 水溶液			Cs 添加浸出液		
	K_F	n	R	K_F	n	R
Illite W	7.5×10^3	0.62	> 0.99	4.2×10^1	0.91	> 0.99
Illite Y	2.6×10^4	0.51	0.99	5.5×10^1	0.84	0.99
Zeolite	3.3×10^4	0.96	0.95	1.0×10^3	1.02	0.95

Freundlich 式は経験式であり，n と K_F の理論的な解釈は議論の余地があるものの，基本的に K_F は吸着容量に関連した係数であり，n は吸着サイトの均質性に対応した値である（Foo and Hameed, 2010）．n が 1 の場合である $Q = K_F \times C$ は Henry 式であり，この場合の K_F は濃度に依存しない吸着性を示す分配係数（K_d）となる．一方 n は収着の強度や収着サイトの不均質性に関連していることが知られており，1 に近い数値であるほど吸着サイトの均質性が高い（Foo and Hameed, 2010）．多くが Freundlich 式に適合する．

2 種類のイライト（illite W, illite Y）とモルデナイト型ゼオライトを用いた Cs のバッチ収着実験（Ishikawa et al., 2017）から得られた吸着等温線から，鉱物の Cs 吸着サイトについて議論したい．超純水に Cs を溶解した Cs 水溶液と，最終処分場浸出水に Cs を溶解した Cs 添加浸出液を試験液とし，遠沈管内で各鉱物と数段階の Cs 濃度の試験液を振とう混合し，吸着平衡後の液相中 Cs 濃度と固相への Cs 吸着量を求め吸着等温線を得た．どちらの試験液でも吸着等温線は Freundlich モデルに適合した．

各吸着等温線を Freundlich 式に当てはめた場合の各パラメータと相関係数を Table 2 に示す．イライトでは Cs 水溶液での n 値は 0.51 ～ 0.62 であり，Cs 含有浸出水での n 値は 0.84 ～ 0.91 であった．競合イオンが含まれて

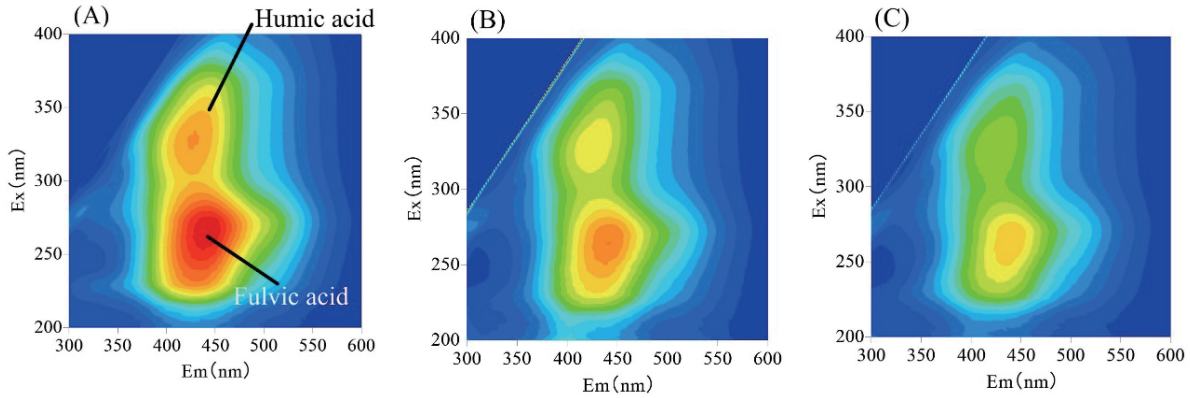


Fig. 4　土壌溶液の三次元蛍光スペクトル．（A）鉱物接触前，（B）ゼオライト接触後，（C）イライト接触後．Tameta et al. (2021) より一部抜粋．
Three-dimensional fluorescence spectrum: (A) soil solution; (B) after contact with zeolite; (C) after contact with illite. Adapted from Tameta et al.(2021).

いない Cs 水溶液ではイライトが持つ RES と FES 両方への Cs 吸着が可能であるために Cs が吸着できるサイトがより不均質となり n 値が小さくなる．それに対して Cs 含有浸出水では RES へは浸出水中に含まれる Ca や Mg などの他のイオンが優先的に吸着し，Cs は FES のみに吸着することとなるため，Cs が吸着できるサイトとしてはより均質性が高くなると言える．モルデナイトではどちらの試験液でも n は 1 前後であり，Cs が吸着するサイトに異質性が認められない．

3.4 放射性同位体 Cs と安定同位体 Cs の関係

浸出水中にはそもそも天然に存在する安定同位体 Cs（^{133}Cs）が μg L^{-1} オーダーという極低濃度で含まれている（Table 1）．^{133}Cs と ^{137}Cs は化学的にほとんど同じ挙動をするため，鉱物や土壌への浸出水中の放射性 Cs の吸着挙動を検討する場合には，その際の Cs 濃度を放射性 Cs 濃度ではなく元素としての Cs 濃度，すなわち ^{133}Cs，^{134}Cs，^{137}Cs の合算した濃度として考える必要がある．放射性 Cs の排水基準は，含まれる放射性 Cs が ^{137}Cs のみと考えた場合 90 Bq kg^{-1} であり，これはおおよそ 28 pg L^{-1} に相当する．排水基準の 1000 倍高い濃度の ^{137}Cs が浸出水中に含まれていたとしても 28 ng L^{-1} であり，浸出水中の ^{133}Cs の濃度と比較すると無視できるほど小さい．^{137}Cs 濃度は一定で ^{133}Cs 濃度を増加させた場合，^{137}Cs の K_d は顕著に低下する（福井 · 桂山, 1976）．実際に微量の ^{137}Cs を添加した浸出水を用いて ^{137}Cs の K_d を求めると，浸出水中の ^{133}Cs から求めた K_d と同等となる（伊藤ら, 2016）．上述のように ^{134}Cs と ^{137}Cs の濃度は ^{133}Cs と比較して無視できるほど微量なので，^{133}Cs 濃度のみで収着能を評価できる．したがって，廃棄物から溶出した放射性 Cs がどの程度土壌や鉱物に収着するのかは，浸出水中の ^{133}Cs 濃度に依存する．

3.5 Cs 収着に対する土壌有機物の影響

土壌にイライトまたはゼオライトを混合すると，Cs の吸着量は増加する．しかし，混合した粘土鉱物によって増加すると推定される Cs 収着量よりも実際の収着量は低い（千葉ら, 2019）．その理由は，土壌に混合した粘土鉱物へ土壌有機物が吸着することで，イライトの FES やゼオライトの細孔への Cs のアクセスを妨害するからであると考えられている．

土壌有機物は一般的に酸やアルカリへの溶解性からフミン酸，フルボ酸，ヒューミンに分類されている．土壌有機物には特定の構造を持たず，土壌によってその特性も異なるが，カルボキシル基や水酸基，カルボニル基など様々な官能基や芳香族化合物を持つことが知られており（熊田，1981），粘土鉱物と相互に作用する．また，^{13}C NMR と FT-IR 分析を利用することで，土壌中の芳香族化合物がイライトやクロライトなどの粘土鉱物表面に強く結合することが示されている（Hong et al., 2019）．イライトは，鉱物に溶存有機物がわずか 2 mg g^{-1} 吸着することで同じ方法による比表面積測定値が半分以下にまで減少したことが報告されている（Kaiser and Guggenberger, 2003）．また，イライトにフルボ酸を混合したことで分配係数が 1 桁低下したのに対し，モンモリロナイトでは 30 % 程度低下したのみであり（Staunton and Rouband, 1997），土壌有機物による粘土鉱物への Cs 収着阻害の度合いは鉱物によって異なると考えられる．

モルデナイト型ゼオライトとイライトへの Cs の収着に対する溶存有機物（DOM）の影響に関する研究（Tameta et al., 2021）を紹介する．黒ボク土壌と超純水を混合した後ろ過した DOM を含むろ液（土壌溶液）と，土壌溶液と粘土鉱物を接触混合した後の液をろ過したろ液について三次元蛍光分析を行った（Fig. 4）．鉱物接触前の土壌溶液（Fig. 4（A））ではフミン酸とフルボ酸のピークが確認できる．ゼオライト接触後（Fig. 4（B））およびイライト接触後（Fig. 4（C））では図のピークの色が薄くなっている．これは蛍光強度が低減した分の DOM が鉱物に吸着したことを意味し，特にイライトの方で吸着量が多い．この DOM の減少は，全有機体炭素計で鉱物接触前

後の試料を測定しても差が見られないほど小さい．しかしながら，あらかじめ鉱物と土壌溶液を接触させ DOM が吸着した状態で Cs を添加すると，DOM を事前に吸着させない場合より 70 % 以上も Cs 収着が阻害される．極少量の DOM の吸着が鉱物の Cs 収着に大きな影響を及ぼすことが示されている．

4. おわりに

土壌や鉱物への Cs の吸着に関する研究の歴史は比較的古く，特に福島第一原子力発電所の事故以降，活発に研究が行われてきた．さらに近年では分析機器の発展により，多角的な視点から吸着メカニズムなどミクロな情報や新たな知見が生まれており，まだまだ学術的に魅力的なテーマである．今後の研究の発展にも注目していきたい．

引用文献

千葉悠人, 佐々木綾香, 石川奈緒, 伊藤 歩, 海田輝之 (2019): 鉱物混合による土壌のセシウム保持能の向上に対する土壌有機物の影響. Radioisotopes, 68: 293–303.

Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010): Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chem. Eng. J., 156: 2–10, doi:10.1016/j.cej.2009.09.013.

福井正美, 桂山幸典 (1976): 飽和砂層内における Cs および Sr イオンの吸着モデルに関する研究. 土木学会論文報告集, 254: 37–48.

Hong, H., Chen, S., Fang, Q., Algeo, T.J. and Zhao, L. (2019): Adsorption of organic matter on clay minerals in the Dajiuhu peat soil chronosequence, South China. Appl. Clay Sci., 178: 105125, doi:10.1016/j.clay.2019.105125.

Igarashi, Y., Kajino, M., Zaizen, Y., Adachi, K. and Mikami, M. (2015): Atmospheric radioactivity over Tsukuba, Japan: a summary of three years of observations after the FDNPP accident. Prog. Earth Planet. Sci., 2: 44, doi:10.1186/s40645-015-0066-1.

石川奈緒, 内田滋夫, 田上恵子 (2007): 放射性セシウムの水田土壌への収着挙動における粘土鉱物の影響. Radioisotopes, 56: 519–528.

Ishikawa, N.K., Ito, A. and Umita, T. (2014): Evaluating removal of radionuclides from landfill leachate using generally practiced wastewater treatment processes. In Takahashi, S. (ed.) Radiation monitoring and dose estimation of the Fukushima nuclear accident, pp. 127–134. Springer, Tokyo.

Ishikawa, N.K., Kuwata, M., Ito, A. and Umita, T. (2017): Effect of pH and chemical composition of solution on sorption and retention of cesium by feldspar, illite, and zeolite as cesium sorbent from landfill leachate. Soil Sci., 182: 63–68, doi:10.1097/SS.0000000000000194.

伊藤美穂, 野呂田将史, 石川奈緒, 伊藤 歩, 海田輝之 (2016): 管理型最終処分場浸水中の Cs の天然鉱物ゼオライト, イライト, バーミキュライトへの収着特性. 土木学会論文集 G（環境）, 72: III_429–III_436.

Kaiser, K. and Guggenberger, G. (2003): Mineral surfaces and soil organic matter. Eur. J. Soil Sci., 54: 219–236.

核燃料サイクル開発機構 (1999): 高レベル放射性廃棄物の地層処分安全評価における生物圏のモデル化の検討, pp. 6–11. 核燃料サイクル開発機構, 茨城.

環境省 (2013): 特定一般廃棄物・特定産業廃棄物関係ガイドライン. https://www.env.go.jp/jishin/rmp/attach/haikibutsu-gl02_ver2.pdf.（2022 年 4 月 4 日）

駒村美佐子, 津村昭人, 山口紀子, 藤原英司, 木方展治, 小平潔 (2006): わが国の米，小麦および土壌における ^{90}Sr と ^{137}Cs 濃度の長期モニタリングと変動解析. 農業環境技術研究所報告, 24: 1–21.

熊田恭一 (1981): 土壌有機物の化学 第 2 版, pp. 47–56. 学会出版センター, 東京.

Mukai, H., Hatta, T., Kitazawa, H., Yamada, H., Yaita, T. and Kogure, T. (2014): Speciation of radioactive soil particles in the Fukushima contaminated area by IP autoradiography and microanalyses, Environ. Sci. Technol., 48: 13053–13059, doi:10.1021/es502849e.

奥村雅彦, 中村博樹, 町田昌彦 (2013): 粘土鉱物とゼオライトにおけるセシウムの吸着挙動; 第一原理計算から見るその微視的機構. 表面科学, 34: 135–142.

中尾 淳 (2021): 福島第一原子力発電所事故により放出された放射性セシウムの土壌中での動態と制御因子. 地球化学, 55: 96–109.

Staunton, S. and Roubaud, M. (1997): Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite: Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. Clays Clay Miner., 45: 251–260, doi:10.1346/CCMN.1997.0450213.

須藤談話会編 (2000): 粘土化学への招待, pp. 151–153. 三共出版, 東京.

Tameta, Y., Tamura, R., Kimura, M., Sasamoto, M., Ishikawa, N.K. and Ito, A. (2021): Effect of dissolved soil organic matter on cesium adsorption by zeolite and illite. J. Environ. Manage., 289: 112477, doi:10.1016/j.jenvman.2021.112477.

Takeda, A., Tsukada, H., Yamaguchi, N., Takeuchi, M., Sato, M., Nakao, A. and Hisamatsu, S. (2014): Relationship between the radiocesium interception potential and the transfer of radiocesium from soil to soybean cultivated in 2011 in Fukushima Prefecture, Japan. J. Environ. Radioact., 137: 119–124.

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.

要　　旨

放射性 Cs は，土壌中に存在する Cs を選択的に吸着固定できるサイトを持つ粘土鉱物により強く保持されるため，土壌中では非常に動きにくい．一方でその吸着特性は様々な要因に依存する．本解説では，福島第一原子力発電所の事故により発生した放射性物質を含む廃棄物の中でも特定廃棄物の最終処分において，管理型最終処分場に設置された土壌層に関連し，Cs の土壌および粘土鉱物への吸着挙動に影響を及ぼすいくつかの因子すなわち液相中に共存するイオンの濃度や，天然に存在している安定同位体 Cs，また土壌有機物の存在について，筆者のこれまで実施した研究を交え話題を提供する．

キーワード：放射性 Cs，安定同位体 Cs，管理型最終処分場，浸出水