

**題目：福島県農耕地土壌において放射性セシウムの移動性を制御する地質学的・
鉱物学的要因**

本研究は、放射性セシウム (RCs) の土壌から植物への移動性を制御する要因を、特に福島県農耕地土壌における雲母鉱物の種類や量に注目して、地質学的・鉱物学的観点から解明したものである。

第1章：序論

2011年の福島第一原子力発電所の事故により土壌のRCs汚染が生じた福島県では、土壌から農作物へのRCsの移行を抑制するため、植物根における吸収プロセスでRCsと競合するカリウム (K) が肥料として慣行量に上乗せして施用されてきた。しかし近年では、圃場の移行リスクに応じたK施肥量の適正化が望まれており、K施肥量が減少した際の移行リスクに影響を与える土壌の特徴の解明が求められている。

土壌中の粘土鉱物の一種である雲母鉱物は、ケイ素やアルミニウム等の酸化物から成る層に K^+ を挟み込んだ構造を持ち、植物の要求に応じて K^+ を放出し、これにより生じた負電荷は RCs^+ を吸着する。特に、 K^+ を挟んで収縮した層と K^+ を放出して膨潤化した層の間に生じる楔形の構造はフレイドエッジサイト (FES) と呼ばれ、RCsを強く吸着 (固定) する。ゆえに、人為的なK施肥量が減少した条件下で、雲母鉱物はRCsの農作物への移行抑制に極めて重要な役割を果たすと考えられる。

しかしながら、別種の粘土鉱物もRCs固定能を持つ可能性が指摘されている他、雲母鉱物の膨潤化の程度とRCs固定能の定量的関係は不明である。また、福島県東部の主要な地質である花崗岩に含まれる黒雲母は、堆積岩に含まれるイライトに比べKを放出しやすく、これによる膨潤化に伴って比較的高いRCs固定能を持つことが予想されるが、地質 (雲母鉱物の種類) と土壌のRCs固定能やK供給能の関連を明らかにした研究はない。そこで本研究は、土壌に一般的に含まれる鉱物のRCs固定能を規定する鉱物学的要因を明らかにするとともに、特に福島県における農耕地土壌のRCs固定能およびK供給能と地質の関係を明らかにすることで、RCsの土壌から植物への移動性を制御する要因を解明することを目的とした。

第2章：スメクタイト及びカオリン純鉱物の放射性セシウム捕捉ポテンシャル (RIP) に対する微量の不純物の影響

第2章では、雲母以外の主要な粘土鉱物もRCs固定能を持つのか検証するために、市販のスメクタイトおよびカオリン鉱物計13試料を用い、RCs固定能の指標であるRCs捕捉ポテンシャル (RIP) を測定した。

X線回折法 (XRD) によるこれら13試料の粘土鉱物組成の分析では、雲母鉱物の存在は認められず、概ねスメクタイト、カオリン鉱物に特徴的な回折図が得られた。RIPは鉱物の種類によらず $2\sim 29800\text{ mmol kg}^{-1}$ と幅広い値域を示すとともに、各試料

中の全 K 量 ($0.172\sim 67.4 \text{ g kg}^{-1}$) と有意な正の相関を示した。この全 K は不純物として含まれる雲母鉱物由来であると見なしうするため、スメクタイトおよびカオリン鉱物の RIP の大きさは不純物として含まれる雲母鉱物の量に規定されることが明らかとなった。この微量の雲母鉱物の存在は XRD によって検出されなかったことから、RCs 固定能を持つ粘土鉱物の実態を正確に把握するためには、XRD と全 K 量の測定を組み合わせる必要があると結論づけられた。

第 3 章：黒雲母層間からのカリウム放出に伴う FES 量の段階的変化

第 3 章では、黒雲母からの K 放出に伴う層の膨潤化（バーミキュライト化）の程度と、その RCs 固定能を規定する FES 量との定量的関係を調べた。市販の黒雲母結晶を粉碎・篩別して調製した黒雲母試料から、テトラフェニルホウ酸四ナトリウム (NaTPB) を用いて層間の K を段階的に抽出した。FES 量は RIP から計算した。K の抽出量に加えて、黒雲母の膨潤化程度の指標としてバーミキュライト性電荷量 (Vt charge) を調べた。

黒雲母から抽出された K 量は $154\sim 803 \text{ mmol kg}^{-1}$ となり、K の抽出量が増えるにつれ FES 量は $4.33 \text{ mmol kg}^{-1}$ から $11.5 \text{ mmol kg}^{-1}$ まで増加した。Vt charge も同様に $17.1 \text{ mmol. kg}^{-1}$ から $329 \text{ mmol. kg}^{-1}$ まで増加した。黒雲母のバーミキュライト化初期において、FES 量および Vt charge は K の放出量に比例的な変化を示した。これに対して、その後のバーミキュライト構造が XRD 分析で検出される段階においては、さらなる K 放出に伴い Vt charge は増加したが、FES 量はほぼ一定の値で推移した。

以上の結果、雲母鉱物からの K 放出と膨潤化は、その初期にのみ顕著に RCs 固定能を増加させることが示された。

第 4 章：異なる表層地質上に生成した福島県農耕地土壌におけるカリウムおよび放射性セシウムの化学的抽出性

第 4 章では、土壌が位置する地域の表層地質の違いが、土壌の K 供給能および RCs 固定能に及ぼす影響を化学抽出により調べた。福島県内の花崗岩帯の土壌 (G 土壌) および堆積岩帯の土壌 (S 土壌) 各 14 試料について化学抽出を行い、抽出された K と RCs を定量した。抽出液は、① 1 M 酢酸アンモニウム溶液、② 1 M 硝酸、③ 濃硝酸、④ フッ化水素酸+過塩素酸の 4 種とした。

土壌から分離した粘土—シルト画分について XRD により鉱物組成を分析したところ、G 土壌は黒雲母等の三八面体型の 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物 (三八型鉱物) が主体だったのに対し、S 土壌はイライト等の二八面体型のもの (二八型鉱物) が主体で、三八型鉱物も混在していることが分かった。1 M 硝酸による抽出において、G 土壌の K 抽出率は S 土壌より有意に高く、G 土壌の高い K 供給能が示された。これに対して RCs 抽出率は、統計的有意差はなかったものの S 土壌より比較的低い値を示した。以上の結果を総合し、RCs の農作物への潜在的移行リスクの指標として求めた 1 M 硝酸抽出における RCs と K の抽出率比 (RCs/K 比) は、G 土壌の方が S 土壌よりも有意に低い値を示した。さらに、XRD による分析から求めた三八型鉱物の存在比の値は 1 M 硝酸抽出における RCs/K 比と有意な負の相関を示した。従って、地質の違いによる三八型鉱物の存在比の違いにより、G 土壌の潜在的な RCs の農作物への移行リスクは S 土壌よりも低いことが化学抽出性の面から明らかとなった。