

福島県の放射性汚染土壌-とくに黒い物質-の鉱物組成と放射性 Cs の存在状態
**Mineralogy of radiocesium polluted dirt from Fukushima, with a special reference to the
influence of interaction of clay minerals and organic matter on the uptake of radiocesium**

鈴木和博^{1*}・千葉茂樹²・片岡達也³・諏訪兼位⁴

Kazuhiro Suzuki¹, Shigeki Chiba², Tatsuya Kataoka³, Kanenori Suwa⁴

¹名古屋大学年代測定総合研究センター・²福島県立小野高等学校平田校・³名古屋大学
環境学研究科・⁴名古屋大学名誉教授

¹ Center for Chronological Research, Nagoya University

² Fukushima Prefectural Ono High School Hirata Branch

³ Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

⁴ Professor Emeritus, Nagoya University

*Correspondence author. E-mail: suzuki@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

Patches of dark dirt along with extraordinarily high radiation occur in hollows on roads, parking lots, residential quarters, and lawn and grass lands in Fukushima. These appear suddenly after rain and often disappear in few weeks. The surface of dirt is very fine-grained with the silk luster and characterized by the development of hexagonal sun cracks. The dirt, referred often as “black soil”, consists of clay minerals including smectite and organic matter as well as grains of quartz, feldspars, amphibole and biotite, and contains radiocesium ¹³⁷Cs and ¹³⁴Cs. Studies were undertaken to examine the influence of interaction of clay minerals and organic matter on the uptake of radiocesium.

Plants were screened for the Cs uptake potential by analyzing Rb and K with XRF. *Nostoc commune* gives the highest Rb/K along with the lowest Rb concentration. The Rb concentration is covariant with the K concentration, suggesting that no plant is responsible to the high concentration of Radiocesium. X-ray diffraction and XRF analysis of vermiculite and smectite indicated that Cs, unlike K, in the interlayer space was hardly removed even by the conventional ion-exchange experiment with 1M-CaCl₂ solution. This suggests that Cs taken once into clays by ion exchange with rainwater is not removed on the next ion-exchange with rainwater. The high affinity of Cs toward vermiculite and smectite caused selective and gradual uptake of Cs from environment. Micrometer-sized clay minerals are normally blown away by wind and/or washed away by rainwater. They, however, can aggregate with organic matter and deposit in a pool ball on ground. Such pool balls became the patches of dark dirt by drying-up.

Keywords: 黒い土; 放射性セシウム; 福島; スメクタイト; 層間陽イオン; 植物の化学組成

1. はじめに

放射線量が極めて高い有機質土壌が福島県各地（千葉, 2011, 2012, 2013 ; 千葉ほか, 2013; 千葉 2013; Chiba, 2013）や関東地域（東京連合子どもを守る会, <http://tokyo-mamoru.jimdo.com/>高濃度汚染路傍の土-情報/）から見つかっている。この土壌は、一般に「黒い土」あるいは「路傍の土」と呼ばれ、駐車場・道路脇・住宅地などの片隅に雨水で洗い集められたように集積している。乾燥すると乾裂（sun crack, 表面が亀甲状あるいは蓮の葉状に割れる干割れ）が発達する。本稿で記載する試料 430（2012 年 4 月 30 日採集）の場合、2013 年 7 月 10 日の測定時点で、 ^{134}Cs : 430 万 Bq/kg, ^{137}Cs : 1000 万 Bq/kg の線量を記録した（千葉, 2013; Chiba, 2013）。福島の事故が起きるまで、「核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律」は、放射性 Cs が 100Bq/kg を越えるものを放射性廃棄物として管理することを義務づけていた。「黒い土」の線量の異常さは容易に理解できよう。このような高線量の物質が、場所を選ばずに忽然と出現したり、一度なくなった跡に繰り返して出現したりする。生活空間が知らないうちに放射能汚染されてしまうところが危険である。「黒い土」は問題視されていても、その性状がよく分かっているとは言い難い。

「黒い土」は黒褐色ないし黒色を呈しており、植物起源の微細片も混入している。一般に、黒色の度合いが強いほど有機物が多くなり、また、線量が高くなる。このため、放射性セシウムは主として植物が濃集したと考えられることが多い。しかし、福島県下の放射性 Cs で汚染された牧草のほとんどは「放射性物質汚染対策特別措置法」の基準 (8,000Bq/kg) を下回っている（農林水産省, <http://www.maff.go.jp/j/chikusan/sinko/shiryo/faq.html#12>）。通常の植物を乾燥（「黒い土」状態化）しても 100 万 Bq/kg を越える線量にはなり得ない。通常の植物ではなく、地衣類や藍藻（イシクラゲ）が Cs を選択吸収して高線量になったという報告がある（例えば福島民報, 2012 年 6 月 26 日 ; 高割合でセシウム吸収, 微細藻類「イシクラゲ」）。一方, Cs は土壌の粘土粒子に濃集しているという説もある。しかし, 粘土粒子は地表土壌に普遍的に存在しているものであるが, 「黒い土」以外の場所では極端に高い線量は測定されていない（例えば, 千葉ほか, 2013）。「黒い土」の粘土粒子が特別に Cs を濃集しているなら, その原因を開明することが必要である。

我々は、「黒い土」の高線量や集散の原因を知るために、福島県で採取した試料の鉱物組成・化学組成を調べてきた。また、イシクラゲと共存植物の化学分析や 2:1 型層状珪酸塩鉱物の層間陽イオンの交換実験を行って、放射性セシウム濃集の原因物質を検討してきた。これまでに、(1) 「黒い土」は普遍的に有機物のスメクタイト（パーミキュライト）がからまった有機物の黒色細片を含むこと、(2) イシクラゲや地衣類は比較的大きな Rb/K を示すが、その Rb 含有量自体は共存植物より明らかに小さい—イシクラゲや地衣類は Cs を選択吸収しない可能性が高い—こと、(3) スメクタイトの層間に一旦入った Cs は他の第 1 属・第 2 属元素より安定であるため、Cs を含む水（雨水など）とイオン交換するたびに他の層間イオンの放出と Cs の取り込みがおきて濃縮が進んでいくこと、が明らかになった。本稿では、代表的な「黒い土」の試料の鉱物組成・化学組成を記載し、実験に基づいて Cs 濃集した「黒い土」の形成過程を考察する。本報告は、2013 年の名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XXIV) に掲載された千葉ほか (2013) の報告と対になるものである。

2. 「黒い土」の産状と鉱物・化学組成

2.1. 産状

著者の一人(千葉)は、2011年6月から福島県内の放射線量の測定を実施してきた。その過程で局所的(一般に数平方mの範囲)に高い放射線が測定されると、その中心付近の地表面は「黒色であること」、「表面に大きさが3~10cm程度の亀甲状の亀裂がある」、「縮緬状の皺模様がある」という共通の特徴を持つことに気づいた。この特徴的な地表面は、駐車場のアスファルトやコンクリート・道の端・住宅の雨どいの出口付近・緩傾斜の裸地など、周りより低くなって雨が降った時に水溜りになる所で普遍的に観察でき、いずれの場所でも厚さ数mmから10mm程度の細粒の「黒い土」が積もっていた。亀甲状の亀裂は「黒い土」が乾燥収縮してできた乾裂である。「黒い土」の分布面積は広くても1m²程度である。千葉ほか(2013)は次のような場所で「黒い土」の産状と線量を報告した。地表線量はRad Monitor GM1(cps)とLUDLUM3+44-9(cpm)で測定し、地表1mの高さの空間線量($\mu\text{Sv/h}$)はHE $\ddot{\text{I}}$ BA製IP-001と日立アロカ製TCS-172Bで測定している。なお、2011.07.03は2011年7月3日に測定したことを表す。

福島市-伊達市境界の道路、(GM1: 230cps, 2011.07.03)

福島市渡利字八幡町、堀切川水防倉庫、(GM1: 1300cps, IP-001: 0.72 $\mu\text{Sv/h}$, 2012.04.21)

福島市渡利字岩崎町、仏眼寺(LUDLUM3+44-9: 15200cpm, IP-001: 0.72 $\mu\text{Sv/h}$, 2012.04.21)

福島市渡利岡部ヘルシーランド(LUDLUM3+44-9: 18500cpm, IP-001: 1.83 $\mu\text{Sv/h}$, 2012.04.21)

飯館村ニュートラックいいたて駐車場(LUDLUM3+44-9: 80000cpm, IP-001: 3.24 $\mu\text{Sv/h}$, 2012.04.30, 試料430)

飯館村長泥(LUDLUM3+44-9: 90000cpm, TCS-172B: 8.01 $\mu\text{Sv/h}$, 2012.05.19, 試料519)

磐越自動車道郡山東IC近傍の道路(LUDLUM3+44-9: 15200cpm, IP-001: 1.11 $\mu\text{Sv/h}$, 2012.03.20)

平田村永田(LUDLUM3+44-9: 900cpm, IP-001: 0.19 $\mu\text{Sv/h}$, 2012.03.26)

猪苗代町磐里(GM1: 40cps, 2012.04.21)

岩手県-関市花泉町永井(LUDLUM3+44-9: 10000cpm, 2012.01.09)

高線量の「黒い土」は移動することが確認されている(千葉ほか, 2013)。福島市渡利字岩崎町の仏眼寺の場合、2011年7月4日には「黒い土」があつて地表線量(GM1)が500cpsに達していたが、1ヶ月後の8月18日には「黒い土」の代わりに粗粒砂が存在して地表線量(GM1)は40cpsに下がった。そして、2012年4月21日には、再度、乾裂の発達した「黒い土」が確認され、地表線量(LUDLUM3+44-9)は15200cpm(GM1に換算すると92cps)に上昇した。2011年7月4日から8月18日までの間に、福島市には大雨洪水警報が複数回発令された。その豪雨で地表に多量の雨水が流れ、「黒い土」が洗い流されたと考えられている。また、岩手県-関市花泉町永井の住宅の雨樋の下で2012年1月9日に「黒い土」を見つけた。その地表線量(LUDLUM3+44-9)は10000cpm(GM1換算で76cps)である。2011年8月の時点では、雨樋の下に「黒い土」は無かった。これらの観察から、高線量の「黒い土」は地表を流れる雨水に運ばれて、降雨の時に水溜まりとなっていた窪地に堆積したと考えることができる。

本稿で鉱物組成や化学組成を記載する「黒い土」は、飯館村長沼（試料 519）、飯館村ニュートラックいいたて駐車場（試料 430）および猪苗代町の住宅地（試料 006A, 試料 006B, 試料 006C）で採取したものである。猪苗代町の住宅地の産状を図 1 に示す。2012 年 9 月下旬から 10 月 3 日にかけて台風 17, 18, 19 号が東北地方に接近して断続的に降雨があった。「黒い土」は地面が乾いてきた 10 月 5 日に顕在化した。「黒い土」は、このように安全と考えて住んでいる住宅地にも、雨の後に忽然と出現する。006A, 006B, 006C の地表から 1m の空間線量（2012 年 10 月 6 日）は、それぞれ、0.12, 0.16, 0.11 μ S/h（地表から 1 cm の線量は 0.33, 0.81, 0.43 μ S/h）である。

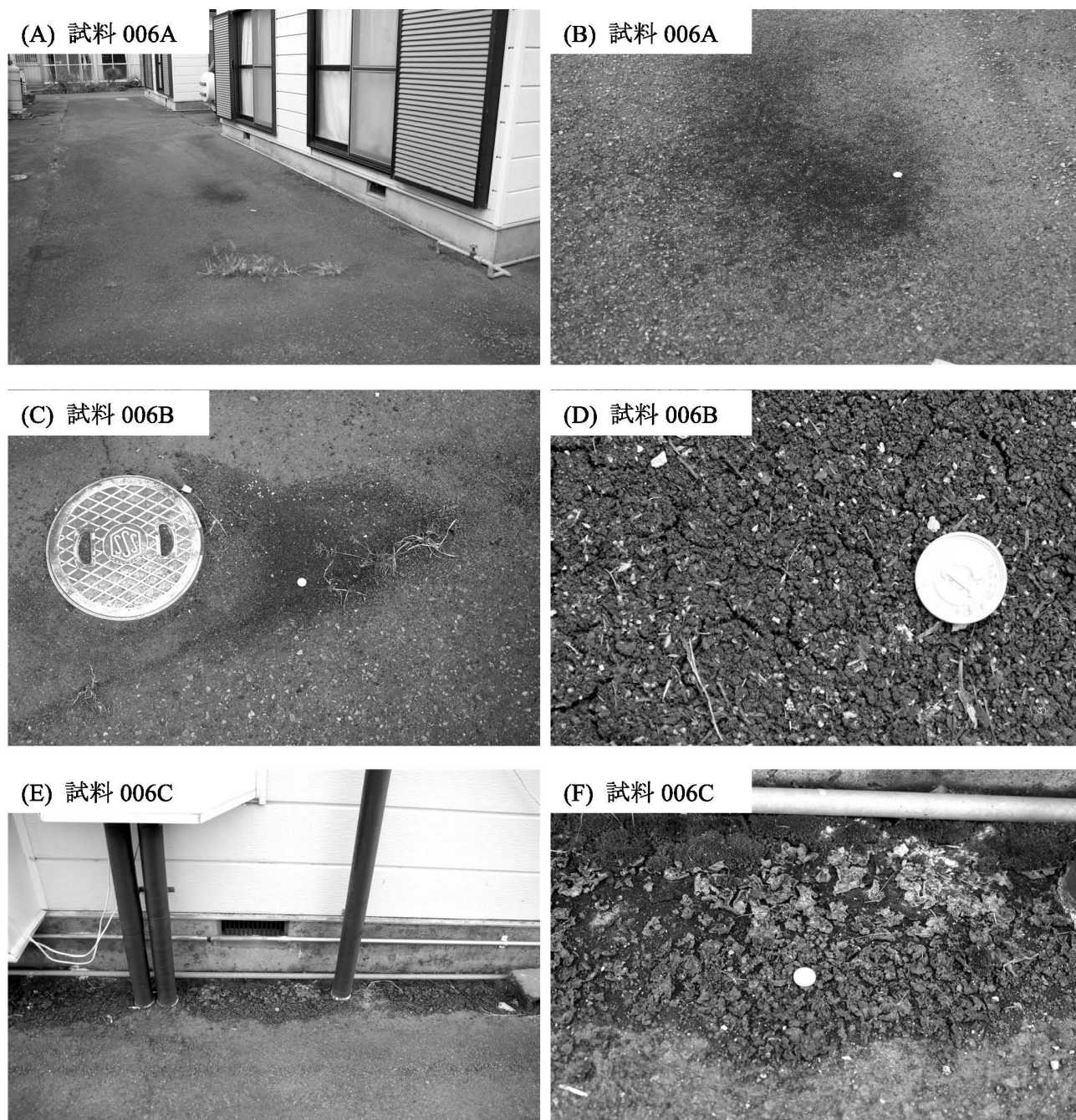


図 1 2012 年 10 月 6 日に福島県耶麻郡猪苗代町の住宅地で確認された「黒い土」(試料 006A, 006B, 006C)。厚く堆積した試料 006B や 006C には乾裂が生じている。

2.2. 「黒い土」の鉱物組成

「黒い土」の表層部はシルトないし粘土サイズの鉱物粒子と植物起源と思われる不規則形の黒色細片からなる。下層部は粗粒シルトやサンドサイズの鉱物粒子・岩石片や黒色細片・植物片が多くなる。飯館村のニュートラックいいたて駐車場（試料 430）の「黒い土」の表層部は極めて細粒であり、暗黒色である（図 2A）。このような試料では肉眼で植物片とわかるものは少ない。顕微鏡下では、細胞膜が観察できる黒色細片（図 2B）もある。また、イシクラゲ（図 2C）や草の茎（図 2D）も観察できる。800°Cで灰化すると、黒色が消えて茶褐色の土になり、重量が 55~60%に減少する。もとの組織が見えなくなった黒色細片も有機物であり、植物起源と考えられる。

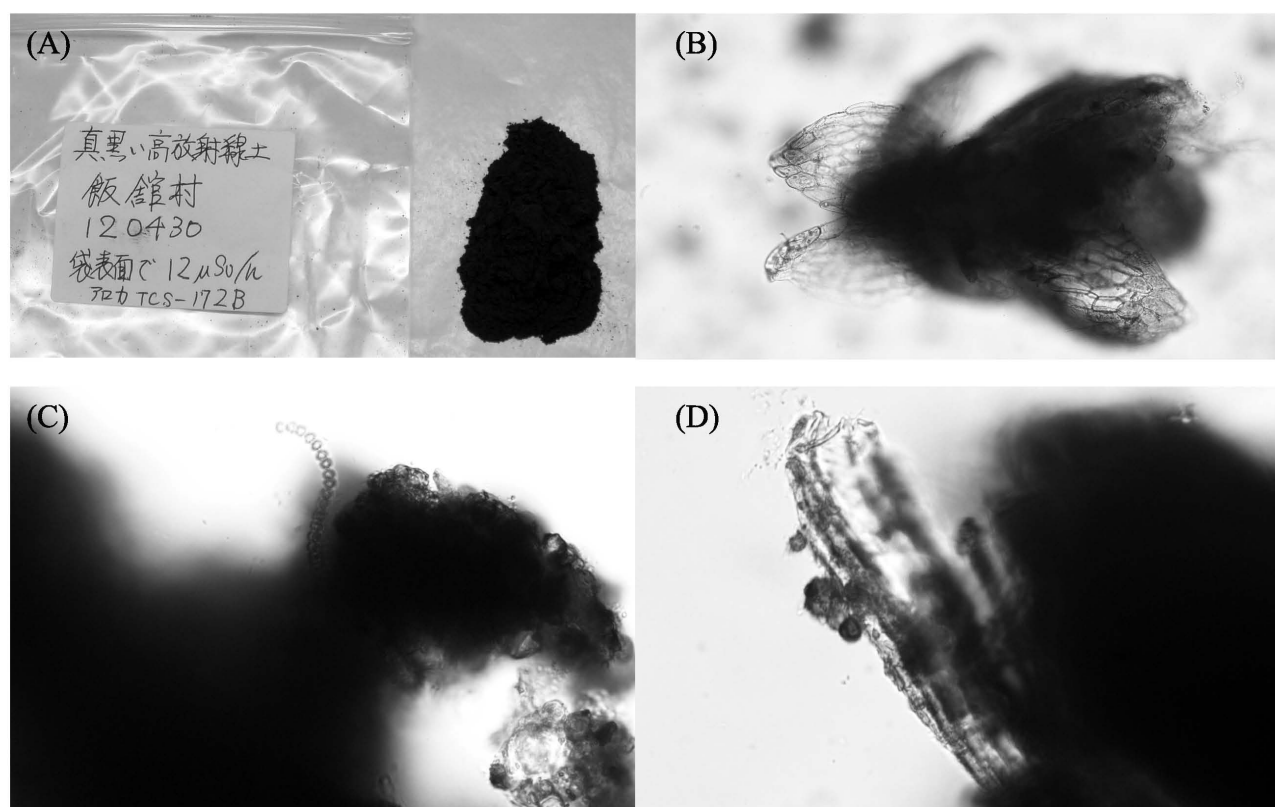


図 2 (A) 線量の高い細粒の「黒い土」(試料 430). (B) 試料 430 中の細胞膜が残っている黒色細片. (C)写真中央上の○が連なったものがイシクラゲ(念珠藻). (D) 植物破片.

試料 519 と試料 430 の全試料 X 線回折結果を図 3A に示す。主な鉱物は石英・斜長石・カリ長石・角閃石であるが、他に 1.4nm と 0.71nm の回折を示す鉱物が存在する。1.4nm と 0.71nm の回折は他の「黒い土」でも普遍的に認められる。この回折を示すのは緑泥石、2:1 型の膨潤性鉱物（スメクタイトあるいはパーミキュライト）、1:1 型鉱物（カオリナイト、蛇紋石）か、それらの混合である。この判定には、2:1 型の膨潤性鉱物はエチレングリコール(EG)に飽和させると面間隔が広がること、緑泥石や 2:1 型の膨潤性鉱物の多くは 6 N-HCl に溶解すること、が利用できる。試料を常温で 6 N-HCl に 6 時間浸した後、洗浄して X 線回折すると、1.4nm と 0.71nm のピークが見られなくなる。従って、「黒い土」にカオリナイトが入っていたとしても、その量は僅かである。EG 飽和

処理すると、0.71nm の低角側 (0.74nm 付近) に明瞭なショルダーが現れるので (図 3B), 緑泥石に加えてスメクタイトあるいはパーミキュライトが存在することが確実である。なお、図 3B の 1.0nm のピークは雲母の底面反射である。厳密に見ると試料 430 の黒雲母の底面間隔は 1.0nm より広く、EG 飽和処理を行うと狭くなる。試料 006A では、1.0nm のピークの低角側にショルダーがあり、1.4nm ピークの高角側にも巾の広いピークがある (図 3B)。これらは雲母とスメクタイト (またはパーミキュライト) の不規則混合層の回折である。「黒い土」に共通して存在する細粒粘土鉱物は緑泥石・スメクタイト (パーミキュライト)・雲母・雲母—スメクタイト (パーミキュライト) 不規則混合層である。粘土鉱物粒子と有機物の黒色細片は強く絡み合っていて、超音波洗浄などの手段を使っても分離することが困難である。

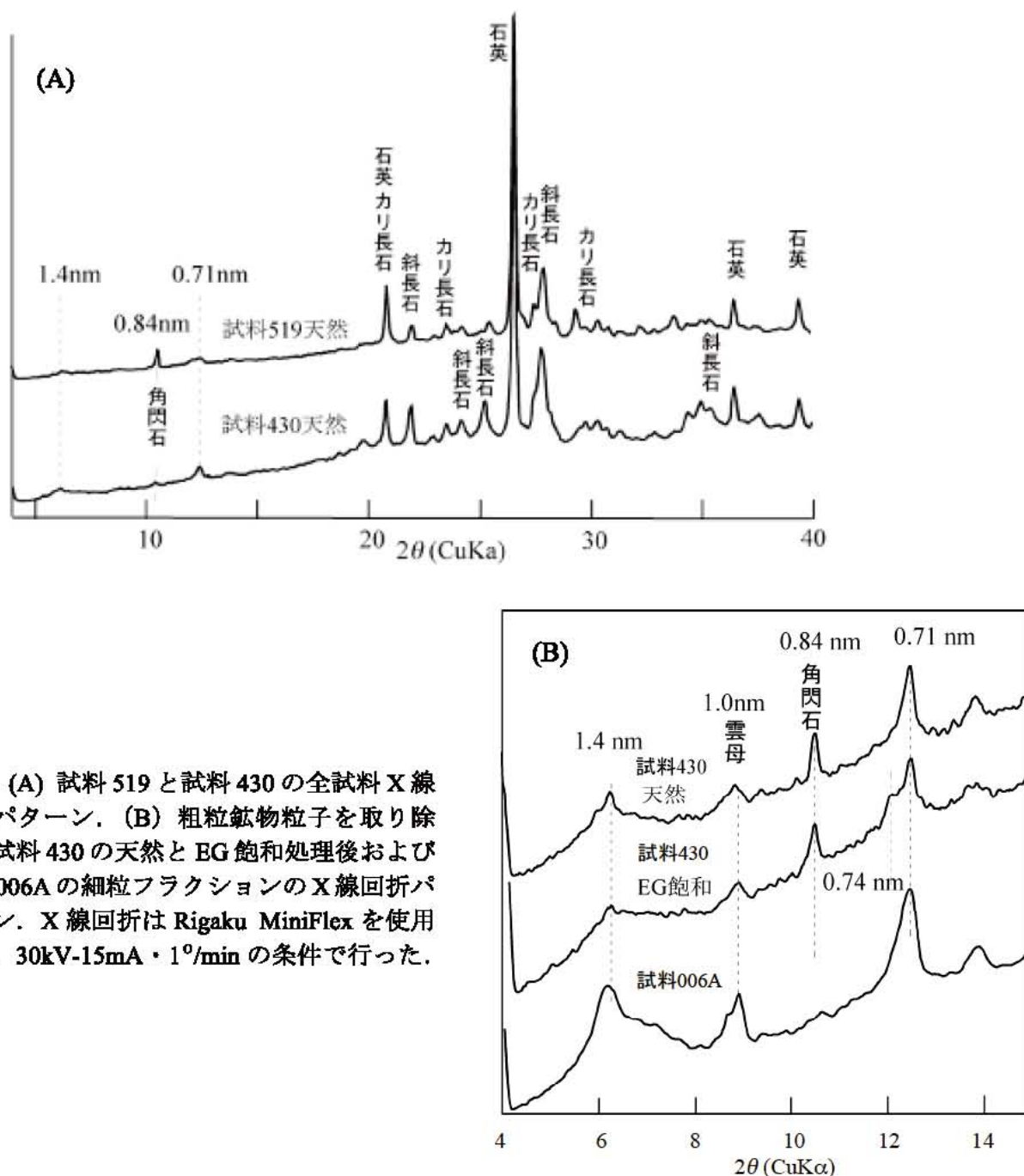


図3 (A) 試料 519 と試料 430 の全試料 X 線回折パターン。(B) 粗粒鉱物粒子を取り除いた試料 430 の天然と EG 飽和処理後および試料 006A の細粒フラクションの X 線回折パターン。X 線回折は Rigaku MiniFlex を使用して、30kV-15mA・1°/min の条件で行った。

2.3. 「黒い土」の化学組成

「黒い土」は有機物の量が多いため、灰化した試料を蛍光 X 線分析した。もともと細粒の試料 519 と試料 430 は、粒度を分けずに、全試料を灰化した。試料 006A, 006B, 006C は、粗粒な鉱物粒子や植物片が混在するため、細粒(<75 μm 程度)フラクションを選別して灰化した。灰化試料はメノウ乳鉢で粉末にして分析に供した。分析結果を表 1 に示す。

試料 519 と試料 430 は主に石英・斜長石・角閃石からなるが、ノルム計算すると、

	Qtz	C	Or	Ab	An	Di	Hy	Il	Ap
試料 519	15.2	-	13.2	16.5	27.6	11.5	10.5	1.39	1.2
試料 430	17.1	1.7	11.3	14.3	25.1	-	20.0	5.1	1.3

試料 430 にはコランダムが計算される。これは、試料 430 が多量の過 Al 鉱物を含むことを示し、X 線回折でスメクタイト、緑泥石、黒雲母-K バーミキュライト不規則混合層が認められることと調和する。

微量成分では Cr, Cu, Zn, Pb 含有量が大きい。特に、Zn や Pb の濃度は通常の土壌や地殻構成岩の範囲を逸脱している。これらは、放射能汚染とは別に、人為的に放出されたものと考えられる。例えば、Pb は四エチル鉛あるいは四メチル鉛として、エンジンのノッキング防止のためにガソリンに添加されていた。これは、1975 年にレギュラーが、1987 年にハイオクがソリンを含めて全てが無鉛化されるまで、ガソリンの燃焼で気化して大気中に放出されていた。酸化亜鉛はタイヤゴムの主要な添加物であり、また、亜鉛メッキ鋼板(トタン板)は普通の建築資材である。試料 006A, 006B, 006C の高 Zn は住宅地の錆びたトタン屋根と関係するのであろう (図 1)

表 1 「黒い土」の蛍光 X 線分析結果。粒度分別した試料 006A, 006B, 006C は微量成分のみが分析してある。主成分分析用は試料粉末 0.7g と無水ホウ酸リチウム 6g, 微量成分分析用は試料粉末 2g と無水ホウ酸リチウム 3g を混合してガラスビードを作成した。分析は島津 XRF1800 を用いて 40kV-70mA (微量成分は 95mA) の条件で行った。

試料	主成分 (%)		微量成分 (ppm)					
	519	430	519	430	006A	006B	006C	
SiO ₂	58.54	55.53	V	131	204	133	155	91
TiO ₂	0.73	2.66	Cr	130	197	347	1022	248
Al ₂ O ₃	15.76	15.79	Co	17	22	24	36	17
FeO	6.05	7.89	Ni	41	77	48	64	24
MnO	0.18	0.22	Cu	228	154	112	248	58
MgO	2.50	3.82	Zn	1256	1010	8024	16688	3518
CaO	9.10	5.80	Rb	142	126	103	100	62
Na ₂ O	1.95	1.69	Sr	319	257	166	160	189
K ₂ O	2.24	1.91	Y	55	57	35	35	20
P ₂ O ₅	0.51	0.56	Zr	270	229	141	155	151
Total	97.56	95.87	Nb	nd	3	14	17	13
			Ba	764	476	454	366	623
			Pb	148	188	179	270	97
			Th	13	6	9	9	12

2.4. 「黒い土」の線量

「黒い土」の γ 線スペクトルを図 4 に示す。662keV の ¹³⁷Cs と共に 605keV や 796keV など ¹³⁴Cs 壊変に伴う強い γ 線が出ている。これが「黒い土」の高い線量の原因である。半減期が 2.0652 年の ¹³⁴Cs が容易に検出できる (多く存在している) ことは、「黒い土」中の放射性 Cs が、1940-1960 年代の核実験や 1986 年のチェルノブイリ原子力発電所事故で放出されたものではないことを示す。

「黒い土」の放射性 Cs は 2011 年の福島第 1 原子力発電所事故で大気中に放出されたものである。

「黒い土」の高い線量は、有機物の黒色細片か鉱物のどちらかが放射性 Cs を吸収（吸着）しているためである。前述のように、黒色細片と鉱物粒子の分離は困難である。ここでは、有機物量と線量の関係および鉱物の陽イオン交換と線量の関係から、Cs の存在形態を検討してみた。

試料の細粒(<75 μm 程度)フラクションを沈降法で更に分けると、粒度によって灰化減量（黒色細片と鉱物粒子の割合）が違ってくることがある。粒度分けした試料 2g を白金皿に取って灰化して重量減を測定した。その後、ホウ酸リチウムを加えて一定形状のガラスビードを作成して線量を測定した。線量の中央値は、細粒が 0.25 μS 、中粒が 0.18 μS 、粗粒が 0.14 μS である（表 2）。試料中の有機物量は、細粒が 26.4%、中粒が 32.8%、粗粒が 37.7% である。有機物が多いほど線量が低い。これは Cs が有機物の黒色細片ではなく、鉱物に含まれていることを示唆する。

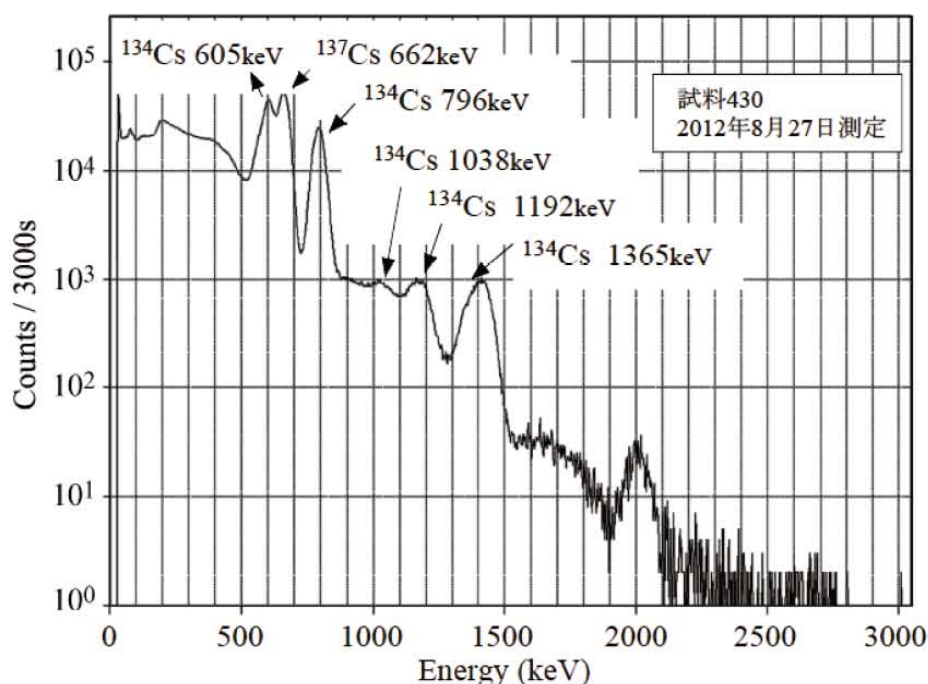


図 4. 試料 430 の γ 線スペクトル。米国、キャンベラ社製 InSpector 1000 ポータブルスペクトロメーターに 2×2 インチ NaI 検出器を装着して測定。

表 2. 試料 006A の細粒部分の粒度別有機物含有量と線量。試料 2g を平底白金坩堝に入れ、灰化前後の重量差を有機物重量とした。線量は灰化後試料に 5g 無水ホウ酸リチウムを加えて作成したガラスビード（直径 40mm）にラップした Aloka TCS-171 の検出器を当てて測定した中央値。

粒径	<5 μm 程度	5-10 μm 程度	10-30 μm 程度
試料重量	2.000g	2.000g	2.000g
灰化後重量	1.472g	1.345g	1.246g
有機物重量	0.538g	0.655g	0.754g
割合	26.4%	32.8%	37.7%
線量	0.25 $\mu\text{S}/\text{h}$	0.18 $\mu\text{S}/\text{h}$	0.14 $\mu\text{S}/\text{h}$

Cs が鉱物に入っている場合、それはスメクタイト（バーミキュライト）の層間イオンとなっている可能性が高い。通常、スメクタイト（バーミキュライト）の層間イオンは交換性（他のイオンを含む水溶液に浸したとき、鉱物の層間イオンと溶液のイオンとの間で交換が起こること）なので、イオン交換することによって線量が下がることが期待できる。試料 006B の細粒(<75 μm 程度)フラクシヨンの一部を 2 つに分け、一方は 1M-MgCl₂、他方は脱イオン水に 4 回浸し、1M-MgCl₂ 処理試料に Cl がなくなるまで共に洗浄をくり返して、化学組成（X 線強度）と線量を測定した（表 3）。1M-MgCl₂ 処理した試料は、脱イオン水処理した試料に比べて、CaK α 、SrK α 、KK α の計数が減少し MgK α の計数が増加している。他の元素は殆ど変化が見られない。この組成変化は試料中のスメクタイトの層間陽イオンが Mg に交換されたことを反映している。しかし、線量は脱イオン水処理が 0.42 μS 、1M-MgCl₂ 処理が 0.36 μS なので、層間にある放射性 Cs が交換されたとは言いがたい。層間イオンの交換実験は、放射性 Cs がスメクタイトの層間に含まれていないか、あるいは、スメクタイトの層間の Cs が Ca や K ほど容易に交換されないことを示す。

表 3. 試料 006B の細粒部分を脱イオン水と 1M-MgCl₂ 溶液で洗浄した化学組成（特性 X 線強度, kcps）と線量。線量は灰化後試料に 5g 無水ホウ酸リチウムを加えて作成したガラスビード（直径 40mm）にラップした Aloka TCS-171 の検出器を当てて測定した中央値と範囲。

	H ₂ O	1M-MgCl ₂
NaK α	1.39 kcps	1.38 kcps
AlK α	94.67	94.10
SiK α	322.66	321.34
PK α	7.51	7.58
KK α	70.49	69.27
TiK α	7.19	7.29
VK α	0.28	0.28
CrK α	0.51	0.52
FeK α	145.82	149.05
CoK α	1.19	1.20
NiK α	1.10	1.07
CuK α	2.33	2.28
RbK α	2.78	2.77
YK α	1.33	1.31
ZrK α	5.93	5.65
MgK α	4.66	7.50
CaK α	119.30	66.03
SrK α	6.71	5.29
線量 $\mu\text{S}/\text{h}$	0.42 (0.38-0.47)	0.36 (0.32-0.41)

3. 植物の化学組成

植物に放射性セシウムが濃縮されるのは、栄養素としてカリウムを取り込むメカニズムに同じ第 1 族元素に属する放射性セシウムが入り込んでいるためである。土の有機物量は多くても 50% 程度であるが、その線量は同じ地域に育っている普通の植物より桁違いに高い。「黒い土」の放射性 Cs が黒色細片に入っているなら、そのもとの植物は普通の植物より効果的に Cs を取り込むものでなければならない。黒色細片が Cs を濃集するバクテリア (Akai et al., 2013) という可能性もあるが、顕微鏡観察からバクテリアの寄与は少ないと判断した。効果的に Cs を取り込む植物の候補として、これまでに、地衣類や藍藻 (イシクラゲ) が挙げられている (例えば福島民報, 2012 年 6 月 26 日)。ここでは、Cs の代わりに土壌中で存在量がより大きい Rb を使って、イシクラゲ等に Rb (Cs) の選択吸収があるかどうかを検討する。

表 4. 植物の化学組成. 110℃乾燥植物粉末 2g と無水ホウ酸リチウム 5g を混合・熔融して作成したガラスビードを島津 XRF-1800(40kV-95mA)で測定した特性 X 線強度 (kcps).

	名古屋市平針					豊田市平松					
	イシクラ ゲ	スギナ	チガヤ	ヨモギ	クワ	イシクラ ゲ	ワラビ	スギナ	チガヤ	ヨモギ	クワ
NaKα	1.28	0.04	0.11	0.06	0.05	1.21	0.00	0.04	0.05	0.01	0.02
MgKα	3.65	3.18	1.11	1.70	1.54	3.52	1.31	1.23	0.52	2.05	1.86
AlKα	3.62	0.17	1.44	0.40	0.16	8.10	0.15	0.35	0.34	0.34	0.20
SiKα	17.12	281.06	70.55	12.59	58.66	27.19	46.19	161.73	48.31	9.63	34.57
PKα	22.86	10.32	15.79	16.00	28.72	12.44	30.97	18.83	12.96	50.38	41.04
SKα	6.63	52.07	2.94	5.59	0.80	3.28	2.06	60.90	3.64	9.75	4.61
ClKα	0.00	1.76	0.09	5.67	1.05	0.07	0.63	2.02	0.13	1.51	0.28
KKα	44.12	189.63	140.03	341.94	230.98	36.78	294.99	411.87	160.76	341.18	400.57
CaKα	246.69	275.61	52.57	168.12	291.53	219.72	67.57	205.13	37.89	132.70	225.58
TiKα	0.21	0.01	0.11	0.04	0.01	0.52	0.00	0.03	0.02	0.03	0.01
MnKα	0.41	1.24	0.47	2.03	0.61	0.69	0.61	0.28	0.22	0.96	0.41
FeKα	5.60	0.88	2.38	1.57	1.09	13.06	0.87	1.03	0.86	1.33	1.01
CoKα	0.24	0.14	0.15	0.14	0.10	0.25	0.13	0.10	0.13	0.12	0.13
NiKα	2.59	0.71	2.20	0.95	0.71	2.25	1.00	0.67	1.98	1.02	0.81
CuKα	3.77	0.50	0.75	1.32	0.43	3.44	0.65	0.45	0.54	0.98	0.59
ZnKα	4.06	2.14	2.06	4.16	1.06	2.63	1.21	1.17	0.88	1.76	1.36
RbKα	0.57	2.72	2.70	9.85	1.74	0.60	1.69	1.38	0.65	3.53	1.86
SrKα	52.03	10.44	1.36	3.61	4.96	40.04	46.82	9.94	0.79	4.70	6.43
YKα	0.31	0.19	0.19	0.41	0.19	0.31	0.16	0.15	0.17	0.21	0.21
CsKα	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
BaLβ1	1.29	0.14	0.03	0.06	0.08	0.34	0.38	0.04	0.01	0.02	0.02
PbLβ1	0.19	0.11	0.08	0.11	0.10	0.16	0.09	0.10	0.09	0.09	0.07

	アオミドロ		豊田市長洞								
	ミズゴケ	イシクラ ゲ	クワ	へビゴケ	ゼニゴケ	ヨモギ	スギナ	ワラビ	ススキ	ミョウガ	
NaKα	0.23	0.13	0.99	0.01	0.20	0.65	0.02	0.03	0.01	0.03	0.09
MgKα	2.00	1.77	2.65	1.67	1.42	1.45	1.85	2.80	1.96	0.88	1.85
AlKα	3.79	3.69	18.95	0.22	11.57	11.87	0.31	0.75	0.13	0.18	0.46
SiKα	31.57	13.41	42.17	75.67	25.33	38.86	20.13	166.84	88.79	59.30	18.95
PKα	16.57	11.40	9.17	20.84	13.28	19.54	35.42	29.94	10.52	13.88	7.69
SKα	26.14	3.56	3.43	2.35	0.61	5.44	6.24	22.50	0.27	0.74	2.69
ClKα	0.72	0.24	0.12	0.06	0.00	0.50	7.16	11.84	0.30	0.13	4.33
KKα	105.57	67.42	36.44	269.01	54.75	165.61	373.26	347.06	212.93	155.86	322.47
CaKα	192.54	116.09	228.51	300.21	83.08	82.23	154.75	235.79	45.22	44.50	220.36
TiKα	0.15	0.23	0.71	0.00	0.53	0.67	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01
MnKα	36.95	3.41	1.03	0.79	1.36	1.04	2.03	0.58	5.58	2.27	3.65
FeKα	57.61	6.94	18.33	1.15	13.14	15.67	1.18	1.11	0.58	0.93	0.97
CoKα	0.51	0.18	0.26	0.12	0.23	0.25	0.14	0.10	0.14	0.15	0.12
NiKα	0.93	1.81	1.01	0.72	2.18	1.20	0.78	0.71	1.42	1.65	0.90
CuKα	1.95	1.63	1.33	0.58	0.86	2.43	0.87	0.47	0.50	0.61	0.54
ZnKα	2.45	2.68	2.54	0.76	2.47	4.15	2.10	1.51	0.88	1.41	3.07
RbKα	2.10	0.67	0.64	0.64	0.66	2.16	2.42	1.10	4.27	0.97	1.28
SrKα	12.31	7.82	45.82	18.06	6.43	4.60	9.82	14.92	35.71	2.41	9.75
YKα	0.58	0.28	0.56	0.18	0.34	0.45	0.29	0.20	0.24	0.24	0.16
CsKα	0.03	0.03	0.02	0.05	0.04	0.04	0.10	0.07	0.04	0.05	0.06
BaLβ1	0.44	0.12	0.55	0.04	0.07	0.07	0.05	0.07	0.45	0.04	0.11
PbLβ1	0.14	0.25	0.17	0.04	0.24	0.15	0.06	0.11	0.10	0.13	0.11

表 4. (続き).

	トクサ	フキ	シソ	チガヤ	マツバ	ドクダミ	ハーブ	アヤメ	シイタケ	ダイダイダケ	ウメノキゴケ
NaK α	0.07	0.16	0.00	0.01	0.00	0.06	0.11	0.02	0.02	0.02	0.17
MgK α	0.87	2.13	2.09	0.61	1.07	2.72	2.38	0.65	1.03	0.67	0.98
AlK α	2.03	4.96	0.52	0.29	1.35	0.96	6.15	1.20	0.17	0.32	8.58
SiK α	97.00	27.91	1.84	97.89	6.20	45.00	24.50	4.98	0.64	1.07	21.24
PK α	9.10	20.93	42.46	13.55	10.09	14.95	31.79	14.93	28.73	14.12	7.75
SK α	1.87	19.73	0.78	1.44	0.36	0.55	11.45	4.60	1.58	0.45	0.85
ClK α	0.85	12.46	0.00	0.00	0.00	4.15	5.14	1.93	0.61	0.00	0.43
KK α	259.57	661.25	233.88	91.04	74.51	373.88	431.42	158.15	295.36	127.52	43.92
CaK α	201.00	223.42	93.92	58.38	109.54	159.01	146.37	279.62	2.07	20.11	224.71
TiK α	0.07	0.15	0.03	0.02	0.01	0.04	0.23	0.06	0.01	0.02	0.46
MnK α	0.46	0.65	1.50	1.06	2.99	1.97	1.10	2.76	0.31	1.58	0.66
FeK α	2.08	4.59	0.96	1.04	2.47	1.08	5.92	1.60	1.22	1.44	11.62
CoK α	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.12	0.15	0.14	0.13	0.14	0.22
NiK α	0.86	0.62	1.08	1.84	1.70	0.69	0.80	1.22	1.27	1.06	0.94
CuK α	0.40	0.65	0.34	0.49	0.50	0.28	0.56	0.46	0.53	0.56	0.64
ZnK α	2.22	1.23	1.87	1.15	1.54	1.55	1.17	2.64	2.20	1.30	4.77
RbK α	3.12	2.54	0.29	0.55	0.45	1.60	1.41	1.17	7.45	1.44	0.72
SrK α	6.49	16.98	5.04	2.58	5.06	6.64	8.31	16.45	0.00	1.02	7.49
YK α	0.29	0.31	0.16	0.16	0.17	0.20	0.21	0.21	0.32	0.26	0.91
CsK α	0.07	0.09	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.06	0.04	0.02	0.03
BaL β 1	0.06	0.06	0.06	0.03	0.02	0.09	0.06	0.13	0.01	0.05	0.05
PbL β 1	0.14	0.09	0.11	0.07	0.09	0.12	0.12	0.08	0.13	0.06	0.55
	シイタケ ₂						徳島市城山			福島県平田	
	ホダ木	キノコ	コケ	クリ	ナラ	イシクラゲ	スズメノカタビラ	芝生	イシクラゲ	コケ	
NaK α	0.04	0.03	0.35	0.14	0.21	0.03	1.01	0.12	0.15	1.23	1.09
MgK α	1.06	1.59	0.95	2.14	0.41	0.22	3.33	3.94	1.47	3.63	3.43
AlK α	0.37	0.30	16.90	2.02	0.20	0.11	2.33	1.01	1.33	62.99	90.45
SiK α	1.31	0.59	54.91	7.60	0.63	0.60	12.87	25.13	35.57	119.64	313.21
PK α	35.67	1.10	58.59	27.10	0.63	2.22	19.76	31.63	22.23	4.90	7.94
SK α	0.92	0.83	4.63	6.46	0.38	0.64	2.71	7.15	16.79	4.42	6.77
ClK α	0.00	0.00	2.29	0.74	0.12	0.00	0.00	8.98	1.67	0.00	0.00
KK α	326.77	13.07	297.99	104.46	26.62	15.73	36.66	453.50	173.52	56.39	63.05
CaK α	7.56	175.18	27.31	169.26	56.92	41.58	264.38	60.93	52.91	247.28	93.84
TiK α	0.01	0.00	0.78	0.22	0.00	0.02	0.18	0.06	0.12	4.31	7.76
MnK α	1.04	9.73	1.22	0.88	1.50	0.75	1.31	2.00	1.85	5.03	4.43
FeK α	0.69	0.73	17.56	4.58	0.70	1.03	5.48	2.34	2.96	75.51	107.73
CoK α	0.13	0.17	0.25	0.15	0.12	0.15	0.17	0.14	0.15	0.64	0.87
NiK α	1.05	1.58	0.79	1.93	2.73	6.78	1.31	0.85	1.22	0.76	1.10
CuK α	0.51	0.59	0.66	1.28	0.53	0.63	1.45	0.76	1.05	0.91	3.07
ZnK α	1.77	0.24	1.69	6.04	0.38	0.41	3.05	3.88	2.12	2.42	189.43
RbK α	6.33	0.44	1.64	0.66	0.38	0.37	0.44	2.83	1.66	1.37	2.10
SrK α	0.35	10.54	2.00	7.58	4.15	2.15	27.38	3.41	2.14	80.50	9.78
YK α	0.26	0.25	0.43	0.23	0.27	0.16	0.28	0.25	0.25	0.66	1.05
CsK α	0.00	0.00	0.03	0.03	0.04	0.03	0.05	0.03	0.02	0.03	0.13
BaL β 1	0.02	0.08	0.06	0.06	0.09	0.02	0.15	0.02	0.02	0.58	0.39
PbL β 1	0.11	0.09	0.17	0.28	0.11	0.12	0.21	0.10	0.13	0.19	2.64

地質（土壌）条件の異なる名古屋市平針（鮮新統）、豊田市の平松と長洞（花崗岩）、徳島市の城山（三波川変成岩）のイシクラゲや植物の化学組成を検討した。長洞では雑木林・草地・畑を含むやや広い範囲から採取し、他の地域では半径 5m の円内に共存する植物を採集した。試料、特にイシクラゲは、超音波洗浄と流水洗浄を繰り返して付着物質を可能なかぎり除去した。その後、風乾して、さらに 110℃で 24 時間以上乾燥してアルミナ乳鉢で粉碎した。2g を分取して 5g の無水ホウ酸リチウムと混合して灰化後、白金坩堝で溶融してガラスビードを作成して蛍光 X 線分析した。分析結果は、1 秒間あたりの X 線計数 (kcps) で表した (表 4)。

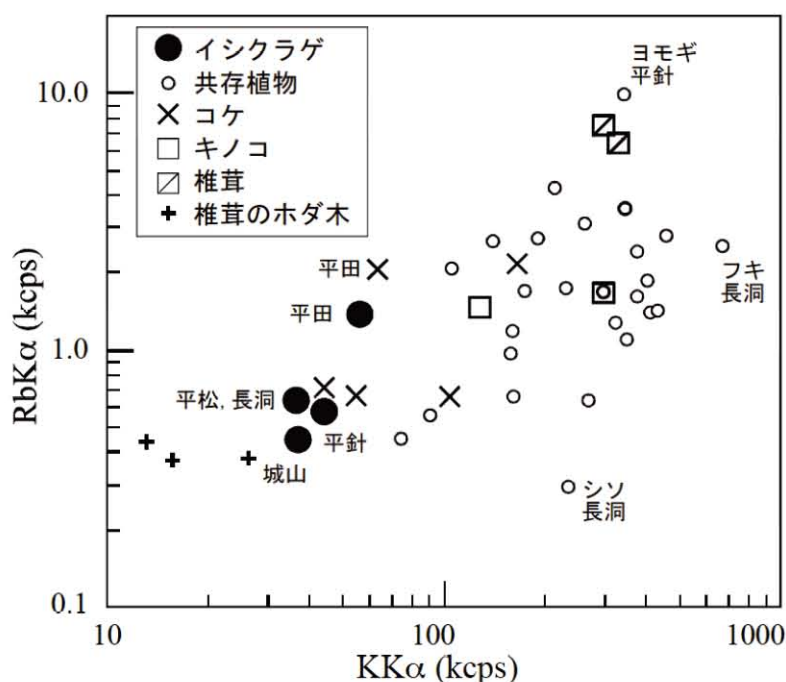


図5. 植物の K 含有量(KKα 強度)と Rb 含有量(RbKα 強度)の関係.

分析した全植物試料の KKα と RbKα 強度を図 5 に示す。イシクラゲの RbKα 計数(kcps)は 0.44 ないし 1.37 であり、同じ地域に生育するコケ (<2.1kcps) や他の植物より小さい。イシクラゲの RbKα/KKα が比較的大きい (0.013-0.024) のは K が少ない (KKα < 56.4kcps) ためである。今回の測定した試料で Rb が最も多い植物は名古屋市平針（鮮新統）産のヨモギ (RbKα=9.85kcps) である。このヨモギには K (KKα=341.93kcps) も多く、RbKα/KKα は 0.029 である。平針でヨモギと共存するチガヤとクワの RbKα/KKα は 0.019 と 0.004 である。豊田市平松（花崗岩地域）で共存するヨモギ、チガヤ、クワの RbKα/KKα は、それぞれ、0.010, 0.004, 0.004 である。測定試料中で Rb が最も少なかった植物は長洞の畑のシソ (RbKα=0.29kcps) であり、その RbKα/KKα は 0.001 である。このシソに隣り合って生えているフキは Rb (RbKα=2.54kcps) と共に K (KKα=661.25kcps) も多くなるが、RbKα/KKα は 0.004 と低い。このように普通の植物では、生育条件によって Rb/K が異なるが、K が多いほど Rb を多く含む傾向がある。

豊田市平松の植物のアルカリ金属・アルカリ土類元素含有量をイシクラゲの含有量で規格化して図 6 に示す。データ点が 1 の線上にあれば、元素含有量が等しいことを意味し、10 ならイシクラゲ

の10倍濃集していることを意味する。ミズゴケのデータ点は、NaやSr・Baを除くと、1の線の近傍に集まっている。ミズゴケはイシクラゲに似た組成を持つと見なすことができる。他の植物は、イシクラゲより、Naや第2族元素が著しく少なくなって、Kを極端に濃集している。イシクラゲは、他の植物より、吸収する元素を分別しないのである。高Rb条件下で生育するとKの代わりに相当量のRbを吸収し得る。この性質は実験的に求めるイシクラゲのCsの濃縮計数（生物体内の濃度 C_B と外圍環境中の濃度 C_W との比 C_B/C_W ）を大きくする可能性がある。しかし、図5と図6から明らかなように、イシクラゲがKよりもRbを優先して吸収するわけではないし、単位重量あたりが吸収するKやRbの量も他の共存植物より少ない。

イシクラゲは、他の植物よりRb含有量が少ないので、Cs含有量も少ないと考えられる。コケも同様にRbが少ない。従って、イシクラゲやコケは「黒い土」の高線量の原因ではない。他の植物は、Kと共にRbやCsを多く吸収し得る。しかし、「黒い土」に匹敵する線量を持つ植物は福島県の汚染地域から見つかっていない。また、「黒い土」では有機物の少ないフラクションほど高線量であるので（表2）、放射性Csを吸収（吸着）した植物が混在するために線量が高くなったと考えることには無理がある。放射性Csは粘土鉱物によって濃縮されたと考えるのが妥当である。

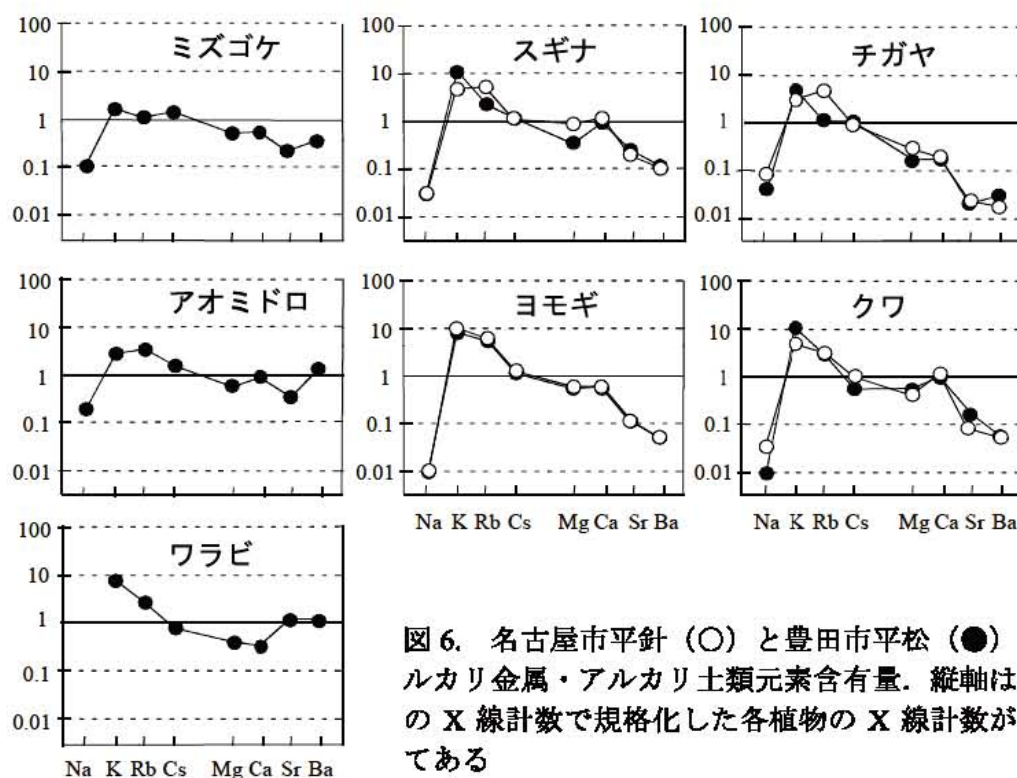


図6. 名古屋市平針 (○) と豊田市平松 (●) の植物のアルカリ金属・アルカリ土類元素含有量。縦軸はイシクラゲのX線計数で規格化した各植物のX線計数が対数で示してある

4. スメクタイト・パーミキュライトの層間陽イオンの挙動

粘土鉱物が放射性Csを濃集するメカニズムとして表面吸着と層間の陽イオン交換が考えられる。「黒い土」の線量は、脱イオン水や1M-MgCl₂溶液による繰り返し洗浄した前後で、殆ど変化して

いない。これは、表面吸着の寄与は小さいことを示唆する。スメクタイト・バーミキュライトの層間に取り込まれた放射性 Cs はイオン交換しにくくなると考えざるを得ない。層間に取り込まれた Cs の安定性を考察する前に、スメクタイト・バーミキュライトの構造と層間イオンの一般的な挙動を理解しておきたい。

珪酸塩鉱物の基本的な骨組みとなっているのは珪素 (Si) 原子と酸素 (O) 原子がつくる SiO_4 四面体である。これは4個の酸素原子の間の空間に珪素原子が含まれているもので、酸素原子の中心を互いに結ぶと正四面体になる(図 7A)。層状珪酸塩では SiO_4 四面体が図 7B のように層状に連結して層格子(四面体層)を構成している。それぞれの四面体は4つの頂点のうち、3つの頂点は隣の四面体と連結しているが、ひとつの頂点だけは連結せずと同じ方向を向いている(図 7B では紙面手前を向いている)。一方、Si より大きな Al や Mg は6個の酸素原子がつくる空間に入る。6個の酸素原子の中心を互いに結ぶと正八面体になる(図 7C)。図 7C では、下側に3つの酸素原子(破線で結んだ三角形)が、上側にも3つの酸素原子(実線で結んだ正三角形)が配置している。このような正八面体を図 7D のように層状に連結すると八面体層を形成する。

四面体層や八面体層は、ある単位(破線で囲った部分)が周期的に繰り返すことによって平面的に広がった構造である。四面体層の場合(図 7B)、この単位の中に、O は辺上に8個、内部に6個あるため、全体では実質的に10個($= 1/2 \times 8 + 1 \times 6$)ある。またこの中に四面体は辺上に4個、内部に2個あるので、全体では4個存在する。ひとつの四面体の中にひとつの Si が入っていることから、Si の数もやはり4個である。したがって Si と O の比は4:10である。

八面体層ではOが12個、八面体が6個ある(図 7D)。八面体層のみからなる鉱物(ギブサイトやブルーサイト)では、酸素原子は水素と結合して OH となり、総電荷は -12 である。Al³⁺ の場合、6個の八面体のうち4個に入ると、+12 ($= +3 \times 4$) となるので、残りの2個の八面体内は空席になる。このように 2/3 の八面体に陽イオンが入り、1/3 の八面体は空席となる八面体層を2八面体層(図 7D)という。これに対して、Mg²⁺ の場合では、6個の八面体の中にすべて入ると、+12 ($= +2 \times 6$) となって電荷のバランスがとれる。このように全ての八面体の中に陽イオンが入る八面体層を3八面体層という。

層状珪酸塩は四面体層と八面体層の両方を含んでいる。四面体層と八面体層とでは周期の単位(太い点線の四角)がほぼ同じ大きさなので(図 7B と図 7D)、八面体層の底面の OH (塗りつぶしたものの4個)を四面体層の頂点酸素で置き換えて共有して結合する。こうして四面体層2枚と八面体層1枚が結合すると、2:1の3層構造が形成される(図 8)。この3層構造では、単位内に、Si が4+4個、O を10+10個、OH を4 ($= 12 - 4 - 4$) 個含む。そして、四面体層の Si (+4 価)を8個に2個の割合で Al (+3 価)に置換すると、単位の3層構造に -2 の負電荷が生じる。この負電荷を補完するために層間に K が単位内に2つ加えられた鉱物が雲母であり、三層構造が積み重なる周期(底面間隔)は 1.0nm である。2八面体型の雲母が白雲母 ($\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Al}_2\text{Si}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) であり、3八面体型が金雲母 ($\text{K}_2\text{Mg}_6(\text{Al}_2\text{Si}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) である(図 8)。金雲母中の Mg を Fe が置換して Fe の割合が多くなると、黒雲母と呼ばれるようになる。

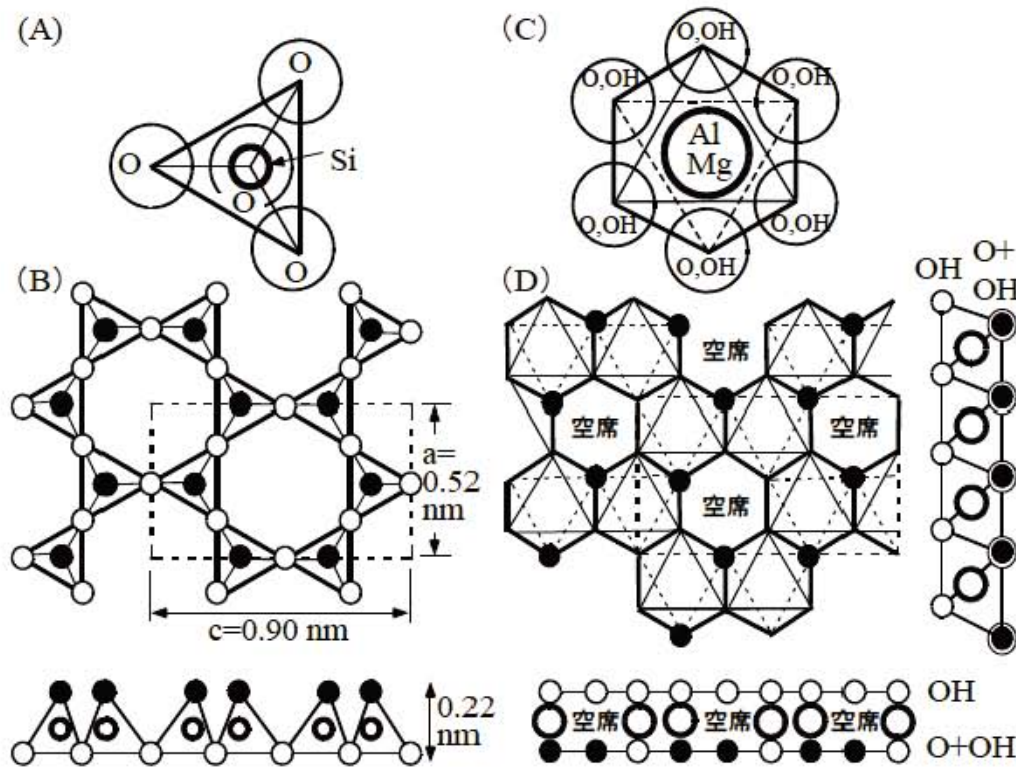


図 7. (A) SiO_4 四面体, (B) 四面体層を上面と a 軸方向から見た図. ●が頂点酸素, ○が底面酸素. 太い○は Si. (C) AlO_6 (MgO) 八面体, (D) 八面体層を上面, b 軸, a 軸方向から見た図. 四面体層と結合すると●が四面体層の頂点酸素になる. 八面体層の席は 2 八面体層では図のように 1/3 が空席になるが, 3 八面体層では空席は生じない. 太い○は Al あるいは Mg (Fe^{2+}).

四面体層の Si を置換する Al は, 8 個に 2 個の割合より, 大きいことも小さいこともある. 単位の四面体層中の数が 1.8~1.2 個のものはパーミキュライト, 1.2~0.4 個のものはスメクタイトと呼ばれている. パーミキュライトやスメクタイトは層間に Ca, Mg, Na, K などの陽イオンと水分子層が入る. この層間陽イオンは交換性である. パーミキュライトやスメクタイトの底面間隔は層間陽イオンが水和すると長くなる. その長さは, 層間陽イオンの種類や三層構造の負電荷・水蒸気圧によって異なる. 通常の湿度条件下では, スメクタイトの層間 K は水和しないので, 底面間隔が 1.0nm に止まっている. Na-飽和型の底面間隔は 1.25nm (1 水分子層), Mg-飽和型と Ca-飽和型は 1.5nm (2 水分子層) であることが多い. スメクタイトは水に接すると層間の水分子層の数が無限大に増加 (底面間隔が広がって) して膨潤する性質がある. 三層構造の負電荷が大きいパーミキュライトの場合, 通常の湿度条件下では層間イオンの水和が不十分で, Mg-飽和型や Ca-飽和型の底面間隔が 1.25nm であったり, あるいは 1.0nm に止まっていたりすることがある.

南アフリカ Phalaborwa 産の金雲母が変質したパーミキュライトと花崗岩中の断層ガウジのスメクタイトを使って, 層間陽イオンの交換実験を行った. 各種陽イオン飽和型の X 線回折結果を図 9 に示す. 天然のパーミキュライト (底面反射 1.15nm) を Mg-飽和型にすると, 底面反射が 1.44nm と 1.23nm に分離する. これは, 層電荷が部分ごとに違っていて, Mg に対して 2 水分子層が形成される領域と 1 水分子層が形成される領域があること, その領域は X 線に干渉できる大きさ以上に広がって

いること、を意味する。Ca-飽和型は、底面反射が鋭くてピークが1.20nmになるので、全領域が1水分子層になっていると推定される。Cs-飽和型は底面反射が弱くなると共に幅が広がり、ピークが1.11nmになる。Cs-飽和型では水分子層の無い領域と1水分子層の領域が、X線に可干渉な大きさ以下の規模で、不規則に混合していると考えられる。Ca-飽和型にCs-飽和处理を行うと、底面反射が1.11nmに縮小してCs-飽和型と殆ど同じ回折パターンになる。一方、Cs-飽和型にCa-飽和处理をしたものの回折パターンは、Ca-飽和型の回折パターンにはならず、Cs-飽和型に類似したままである。Phalaborwa産のパーミキュライトの場合、層間Caは1M-CsCl溶液のCsと容易に交換するが、層間Csは1M-CaCl₂溶液のCaと容易に交換しない。Csの場合は、イオン交換による吸着に止まらず、粘土の構造自体を変化させるために安定化すると考えられている (Kogure et al., 2012)。

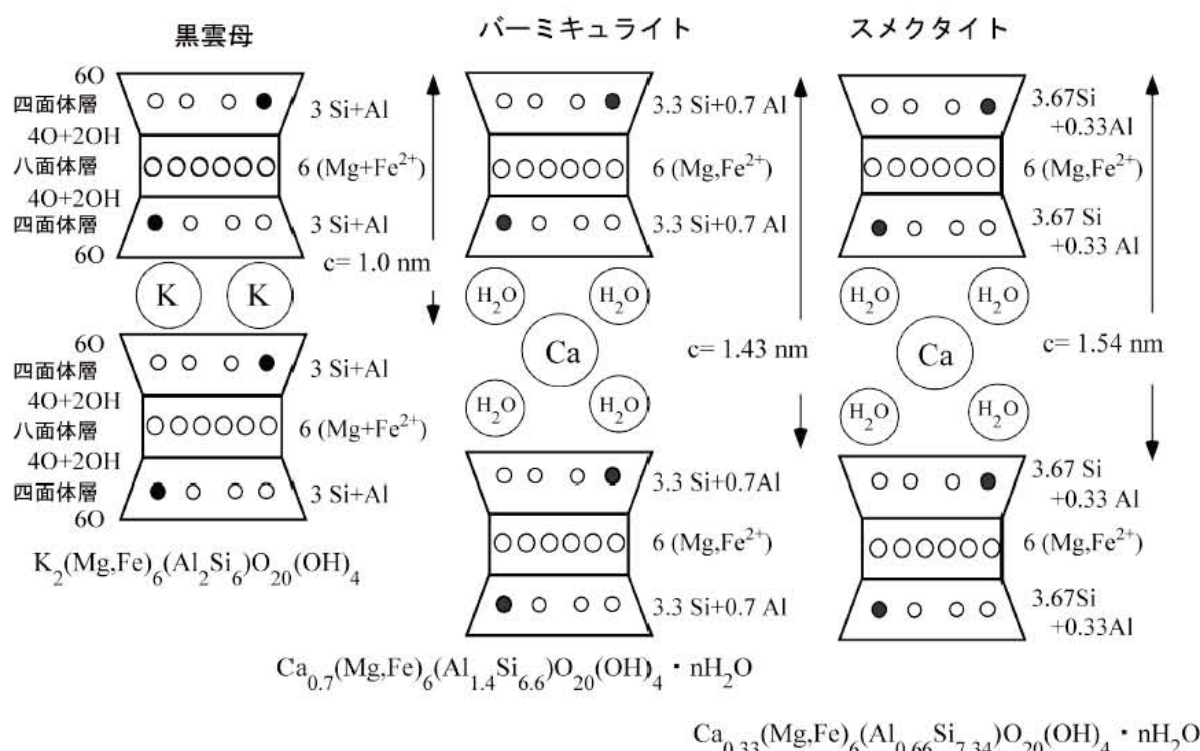


図 8. 3八面体型の黒雲母、パーミキュライト、スメクタイトの a 軸方向から見た結晶構造を模式的に比較した図。横長の長方形が八面体層、台形が四面体層を表す。小さい○が Si, 大きい○が Al と Mg, ●が Si を置換した Al.

断層ガウジのスメクタイトは、天然状態で 1.49nm の底面反射を示す (図 9B)。この主要回折線の高角側 ($2\theta=8.6$ 付近) に明瞭なショルダーがあり、グリセロール飽和处理により約 1.0nm のブロードな回折が分離して現れる。この試料には雲母もしくは雲母を主とする混合層鉱物が混在しているが、ここではスメクタイトと見なすことにする。

スメクタイトの Mg-飽和型の底面間隔は 1.44nm, Ca-飽和型が 1.49nm, K-飽和型が 1.04nm である (図 9B)。Cs-飽和型は、回折強度が著しく弱くなって、底面間隔が 1.21nm である。K-飽和型に Ca-飽和处理を行なうと、回折強度が上がり、底面間隔が 1.04nm から 1.48nm に広がる。Cs-飽和型

に Ca-飽和処理を行った場合は、ピーク位置が 1.31nm に変化するが、Ca-飽和型の 1.48nm にはならない。Ca-飽和型に類似した回折パターンを回復するには Ca-飽和処理が 2 回 (合計 8 回の 1M-CaCl₂ 洗浄) 必要であった。層電荷の小さいスメクタイトでも、層間の Cs は層間の K に比べて安定 (溶液の Ca と交換しにくい) である。

断層ガウジから分離したスメクタイトの層間イオンを交換して蛍光 X 線分析した結果を表 5 に掲げる。NH₄-飽和型は、天然のものに比べて、CaO が明らかに少ない。また、MgO, Na₂O, K₂O も NH₄-飽和型で少なくなっている。NH₄-飽和型で減少した Ca, Mg, Na, K を天然試料の層間イオンと仮定すると、その総量は 64.2me/100g である。なお、NH₄-飽和型の試料には 2.56% の K₂O がある。X 線回折から雲母あるいは雲母を主とする混合層が存在していることは疑いない。しかし、回折線の強度から雲母の量は 10%程度あるいはそれ以下と見積もられるので、NH₄-飽和型の K₂O 量を雲母だけで説明することはできない。図 9B の約 1.49nm の回折線をもつ鉱物は、化学分析からも、スメクタイトを主とするスメクタイト-雲母不規則混合層であることを示唆する。

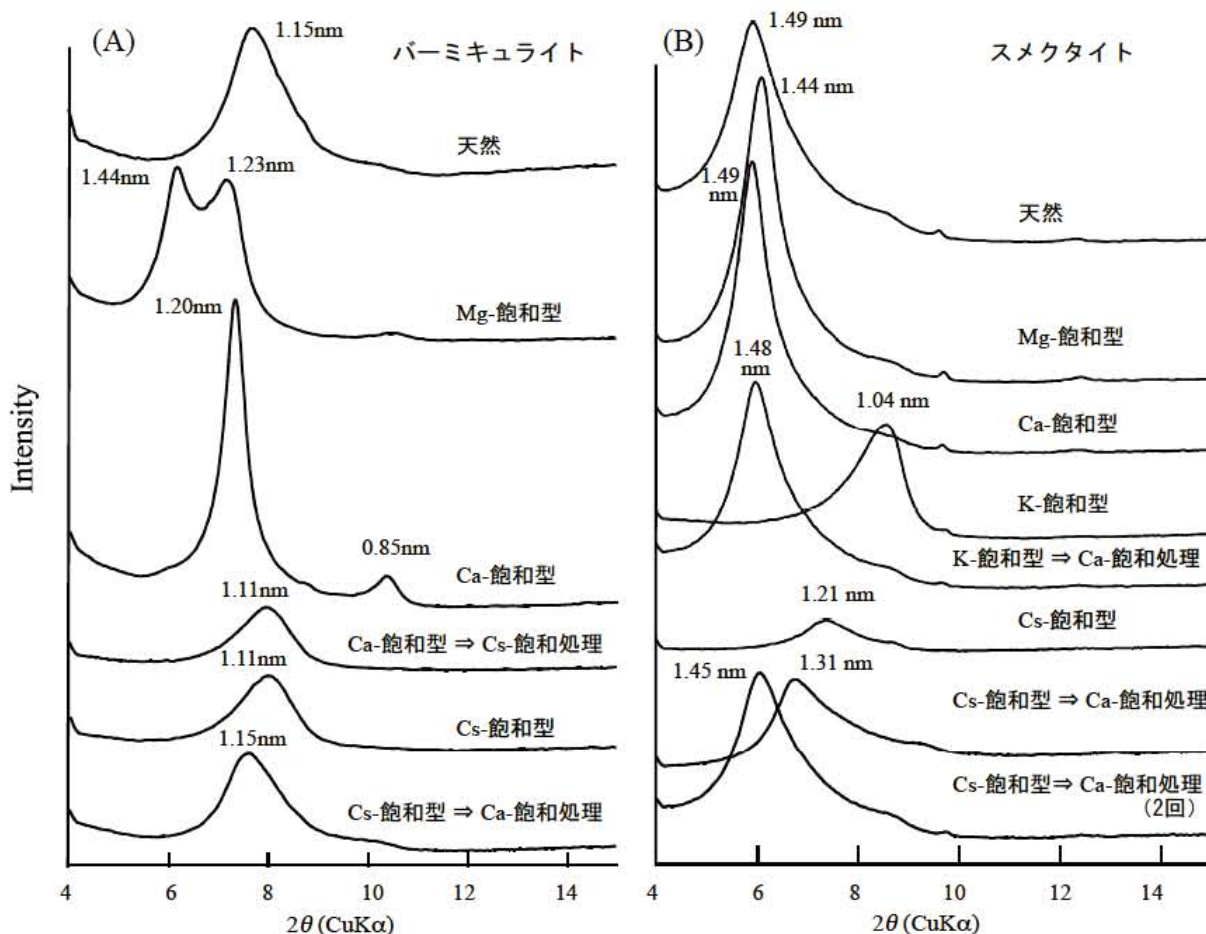


図 9. 南アフリカ, Phalaborwa 産パーミキュライト(A)と断層ガウジから分離したスメクタイト(B)の X 線回折パターン。飽和処理は、ガラス製遠沈管の中で試料粉末 3g を 50ml の 1M 塩化物溶液に懸濁して、60 分間攪拌後に遠心分離することを 4 回繰り返して行った。その後、上澄み液から硝酸銀水溶液反応で塩素が検出されなくなるまで脱イオン水で洗浄して、Rigaku MiniFlex (30kV・15mA・1°/min) で X 線回折を行った。

天然試料の層間イオンは主に Ca である。K-飽和型では CaO, MgO, Na₂O 含有量が NH₄-飽和型のレベルに減少して、K₂O が 5.86% になっている。この K₂O の増加分は 70.1me/100g になる。この値は、NH₄-飽和型と天然あるいは Ca-飽和型との含有量の差から推定した陽イオン交換能と大きな矛盾はない。スメクタイトの層間にあるイオンは、1M 塩化物溶液に懸濁する飽和处理で、完全に交換されている。Cs-飽和型のスメクタイトは 9.98% の Cs₂O (70.8me/100g) を含む。これに Ca-飽和处理を施すと、CaO が 1.7% 増加するが、Cs₂O が 2.27% 残っている。化学組成からも、スメクタイトの層間に入った Cs は安定（溶液の Ca と交換しにくい）であることが確かめられた。

表 5. スメクタイトの蛍光 X 線分析結果。層間イオンの飽和处理は、試料粉末を 10g, 1M 塩化物溶液を 80ml にして、X 線回折用の試料と同じように行った。島津 XRF1800 を用いて 40kV-70mA の条件で分析した。

	天然	NH ₄ -飽和型	K-飽和型	Ca-飽和型	Cs-飽和型	Cs-飽和型 Ca-飽和处理
SiO ₂	54.44	55.01	54.56	54.61	52.18	54.32
TiO ₂	0.62	0.65	0.63	0.62	0.57	0.61
Al ₂ O ₃	18.71	18.80	18.67	18.70	18.14	18.67
FeO	6.89	7.03	6.88	6.87	5.89	6.56
MnO	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08
MgO	3.77	3.46	3.45	3.41	3.25	3.39
CaO	1.66	0.30	0.29	2.26	0.30	2.00
Na ₂ O	0.18	0.09	0.09	0.15	0.05	0.09
K ₂ O	2.65	2.56	5.86	2.60	2.27	2.40
Cs ₂ O	-	-	-	-	9.98	2.27
P ₂ O ₅	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06
Total	89.04	88.02	90.55	89.34	92.75	90.45
層間						
MgO	0.31	-	-	-	-	-
CaO	1.36	-	-	1.96	-	1.70
Na ₂ O	0.09	-	-	-	-	-
K ₂ O	0.09	-	3.30	-	-	-
Cs ₂ O	-	-	-	-	9.98	2.27
me / 100g	64.2		70.1	69.8	70.8	76.7
Mg	0.0077					
Ca	0.0242			0.0349		0.0303
Na	0.0003					
K	0.0001		0.0701			
Cs					0.0708	0.0161

5. まとめ

(1) 福島県各地から見つかる放射線量が極めて高い有機質土壌の表層部はシルトないし粘土サイズの鉱物粒子と植物起源と思われる不規則形の黒色細片からなる。下層部は粗粒シルトやサンドサイズの鉱物粒子・岩石片や黒色細片・植物片が多くなる。分析した試料に共通して存在する細粒鉱物は緑泥石・スメクタイト（パーミキュライト）・雲母・雲母—スメクタイト（パーミキュライト）不規則混合層である。鉱物粒子と黒色細片は強く絡み合っていて、超音波洗浄などの手段を使っても分離することが困難である。

(2) 「黒い土」の高い線量の原因は ^{137}Cs と ^{134}Cs である。一般に、黒色の度合いが強いほど有機物が多くなり、また、線量が高くなる傾向がある。

(3) イシクラゲ・コケ類と共存植物を乾燥して、Rb・K および主要な元素含有量を蛍光 X 線分析した。イシクラゲは Rb/K が比較的大きいが、Rb 含有量は共存植物に比べて圧倒的に少ない。イシクラゲの高 Rb/K 値は K が少ないためである。これはイシクラゲが選択的に放射性 Cs を吸収したために、「黒い土」の線量が高くなったという仮説を棄却する。同一地質条件下で生育した植物の Rb 含有量は K 含有量に比例して大きくなる。これから類推すると、K 含有量の高い植物ほど Cs 含有量も高くなる。しかし、福島県下の植物で「黒い土」に匹敵する線量を示すものは見つかっていない。

(4) スメクタイトやバーミキュライトはイオン交換によって層間に Cs を取り込む。層間に入った Cs は、K と異なって、1M-CaCl₂ 溶液で Ca-飽和処理を施しても未交換分が残るほど安定である。

我々は、「黒い土」の高線量はスメクタイト（バーミキュアイト）が放射性 Cs を層間に取り込んでいるためと考えている。これらの鉱物は風化作用で生成して、ミクロンサイズの粒子として土壤中に普遍的に存在する。地表に降り注いだ雨水は、土壌を溶解して無機成分の濃度を上げていく。この雨水が干上がっていくと、Ca, Mg, Na, K などの濃度が高くなって、スメクタイト（バーミキュライト）の層間イオンと交換する。もし、雨水中に Cs があれば、Cs も層間に取り込まれる。次の雨の時、最初は雨水の水素イオンとの交換で層間イオンが溶脱し、後で雨水に溶けていた Ca, Mg, Na, K などとの交換が起きる。この時に、出ていくのは主に Cs 以外の層間イオンであるが、入ってくるものには Cs も含まれている。このプロセスが繰り返されることによって、環境中に極めて微量しか存在しない Cs が次第にスメクタイト（バーミキュライト）に濃集していく。

地表付近のスメクタイト（バーミキュライト）などの粘土粒子は風で飛散したり、雨水で流されたりして移動する。細粒であるため、多くの場合は水に懸濁したまま流されて、雨が降った時にできる水溜りには殆ど堆積しない。しかし、腐食しかけた植物片やイシクラゲの断片があると、それに凝集して住宅地・道路・駐車場の水溜りなどの流れが緩やかになる場所で沈澱する。このような水溜りが干上がって乾裂が発生したものが「黒い土」である。水溜りに沈澱することなく雨水で洗い流された粘土粒子も問題である。池などに達して水の流れが止まると、粘土粒子でも沈澱する確率が高くなる。「黒い土」だけでなく、池などの底に堆積している泥の線量変化にも注意を払っていく必要がある。

謝辞

本研究を実施するにあたり、名古屋大学年代測定総合研究センター長の中村俊夫教授には、「黒い土」の取り扱いで遺漏がないように適切な御指導をいただき、また、種々の措置をとっていただいた。名古屋大学の田中剛名誉教授には実験試料の線量測定を教示していただいた。試料の X 線回折・蛍光 X 線分析および陽イオン交換実験は名古屋大学年代測定総合研究センターで実施した。ここに記して感謝する。

引用文献

- Akai, L., Nomura, N., Matsushita, S., Kudo, H., Fukuhara, H., Matsuoka, S., Matsumoto, J. (2013): Mineralogical and geomicrobial examination of soil contamination by radioactive Cs due to 2011 Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Physics and chemistry of the Earth*, **58-60**, 57-67.
- 千葉茂樹 (2011, 2012, 2013): 福島原発事故の汚染. そくほう. 670. 677. 678. 679. 681. 683. 685. 地学団体研究会.
- 千葉茂樹(2013):福島原発大事故に伴う福島県の放射性物質汚染 —汚染地域の住民から見た汚染の実態—. <http://www.geosociety.jp/faq/content0463.html>
- Chiba S. (2013) The radioactive substance pollution of Fukushima Prefecture due to Fukushima Daiichi nuclear power plant accident –The actual condition of the pollution seen from the inhabitant of the polluted area–. <http://www.geosociety.jp/english/content0025.html>
- 千葉茂樹・諏訪兼位・鈴木和博(2013): 福島県の放射性汚染土壌-とくに黒い物質-の野外の産状について. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書. XXIV. 78-96.
- 福島県: 堆肥の放射性セシウム検査について. 福島県トップページ(Home)> 組織別> 農林水産部> 環境保全農業課> 堆肥の放射性セシウム検査> 堆肥の放射性セシウム検査について http://www.cms.pref.fukushima.jp/pc_portal/PortalServlet?DISPLAY_ID=DIRECT&NEXT_DISPLAY_ID=U000004&CONTENTS_ID=25789
- 福島民報; 高割合でセシウム吸収, 微細藻類「イシクラゲ」, 2012年6月26日
- Kogure, T., Morimoto, K., Tamura, K., Sato, H., Yamagishi, A. (2012): XRD and HRTEM evidence for fixation of Cesium ions in vermiculite clay. *Chemistry letters*, **41**, 380-382,
- 東京連合子どもを守る会: 高濃度汚染-路傍の土-情報, <http://tokyo-mamoru.jimdo.com/高濃度汚染-路傍の土-情報/>

日本語要旨

高線量の高い有機質土壌「黒い土」は主にシルト～粘土サイズの鉱物粒子と植物起源と推定される不規則形の黒色細片からなる。細粒鉱物は緑泥石・スメクタイト（バーミキュライト）・雲母・雲母—スメクタイト（バーミキュライト）不規則混合層である。鉱物粒子と黒色細片は強く絡み合っていて分離することが困難である。「黒い土」の高い線量の原因は ^{137}Cs と ^{134}Cs である。

イシクラゲ・コケ類と共存植物の化学分析から、Cs を選択的に高濃縮する植物は無いと判断した。一方、スメクタイトの層間に入った Cs は安定であり、他の第1族・第2族元素がイオン交換で出て行っても、層間にとどまっている。これにより、スメクタイトは雨水等に溶けている放射性 Cs を段階的に濃縮する。細粒のスメクタイト、多くの場合、雨が降った時にできる水溜りには堆積しない。しかし、腐食しかけた植物片などがあると、それに凝集して住宅地・道路・駐車場の水溜りで沈殿する。このような水溜りが干上がって乾裂が発生したものが高線量の「黒い土」である。