

福島とチェルノブイリの河川中でのCsの水溶性が異なる要因

高橋 嘉夫
Takahashi Yoshio

1. はじめに

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震に伴って生じた東京電力福島第一原子力発電所（以後、福島原発と略）の事故によって、大量の放射性物質が放出され、重大な環境汚染を引き起こした¹⁾。7年を経た現在においても、その影響は未だに多くの問題を引き起こしている。また、今後人類がどのようにして持続可能なエネルギーを確保していくのかの道筋も不明確なままである。このような中で、福島原発事故の原因や放出された放射性核種の移行挙動を解明し、それを人類全体で共有することは、世界に対して日本が負った重要な使命といえる。その際、福島原発事故がチェルノブイリ原発事故等の他の放射性核種の環境汚染の事例と比較して、どのような特徴を持つかを示すことは、今後人類が直面するかもしれない同様の問題に適切に対応する上で有益な知見となる。本稿では、こうした観点から、我々が進めてきた河川での放射性セシウム（Cs）の水溶性に及ぼす因子について、福島とチェルノブイリを比較した研究を紹介する^{2,3)}。水への溶け易さの理解は、河川によるCsの運搬のされ易さや生物への移行性と関連しており、Csの環境影響を探る上で重要である。

放射性核種の環境中での挙動は、突き詰めれば原子・分子レベルの化学種や化学的素過程に左右されており、その把握無しに放射性核種の移行挙動の正しい理解や将来予測はできない（分子地球化学）⁴⁾。そして、元素の挙動に関する物理化学的情報を得る上で、放射光を用いたX線吸収微細構造（XAFS）法による化学素過程の解析は極めて有効である。本稿で紹介する研究では、XAFS法を様々な利用して

いる点も重要であり、その有用性もここで紹介する。

2. 土壌粒子への放射性Csの吸着

放射性Csは、雲母や粘土鉱物等の層状珪酸塩の層間で安定な錯体（内圏錯体）を形成するため、大気から沈着後は土壌表面に強く吸着され、土壌中で動きにくい⁵⁻⁷⁾。そのため、Csは福島地域に広く分布する風化花崗岩中の風化黒雲母や粘土鉱物等に強く吸着・固定されると考えられる。

このような安定な吸着種の生成の有無を調べるために、福島で採取した土壌や河川堆積物試料に水に溶かしたCs（安定同位体）イオンを添加し、土壌・堆積物に吸着されたCs周囲の構造を広域X線吸収微細構造（EXAFS）法で調べた（図1）。Cs L₃ 吸収端 EXAFS から得られる動径構造関数には、2つのピークがみられる。水とCsイオン（スペクトル(i)）では、このうち短距離側のピークAのみが観察され、このピークはCsと水と水の酸素との結合を示す。一方、長距離側のピークBは水とイオンでは現れず、層状珪酸塩（雲母や2:1型粘土鉱物、ここではバーミキュライト；スペクトル(vi)）に吸着されたCsで顕著であり、Csが層状珪酸塩中で内圏錯体を形成することを示す。この場合Csの吸着態は安定で、水に溶けにくくなる。同様のスペクトルは、福島で採取された土壌や河川堆積物（スペクトル(iv)）でも現れ、その結果Csが溶けにくいことが理解される^{2,5,7)}。

一方、例えば同じ環境中の放射性核種が重要なストロンチウム（Sr）の場合、層状珪酸塩中で水和したまま外圏錯体として吸着され、Srの水溶性が高いことと一致する⁸⁾。Csはアルカリ金属元素であり、

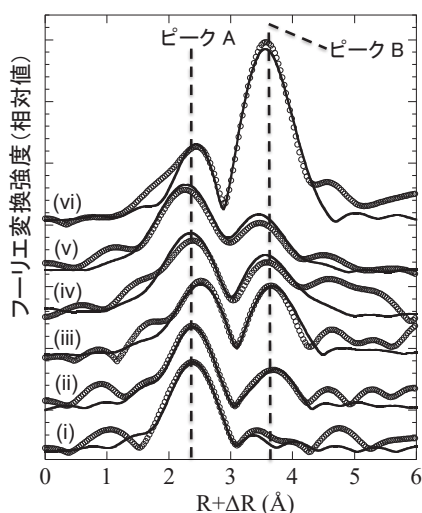


図1 様々な固相に吸着されたCsのL₃吸収端EXAFSの動径構造関数

(i) 水和イオン, (ii) プリピャチ川懸濁粒子, (iii) H₂O₂処理後のプリピャチ川懸濁粒子, (iv) 口太川懸濁粒子, (v) H₂O₂処理後の口太川懸濁粒子, (vi) パーミキュライト

環境中では水に溶け易い1価の陽イオンとしてふるまう。それなのにCsが層状珪酸塩に特異的に内圏錯体を形成する理由として、Csイオンの大きなサイズが考えられる。水和Csは8個の水分子と結合しているが、大きなイオンであるため水和が弱い。一方Csイオンのような大きな陽イオンは、層状珪酸塩中のシリカ4面体シートが作る六員環にサイズの適合し直接相互作用するため、水和状態より安定化し特異的な吸着が起きる。

3. 土壌から河川へのCsの移行

土壌表層に固定されたCsは、降雨等による浸食で河川に流入し、海洋に運搬される。その際、河川中で溶け易いと海洋に放出され易く、生物への移行性も高くなる。河川水中の微量元素の溶存濃度は、水中の微小な固体（懸濁粒子）と水の間での溶解-吸着平衡で決まる場合が多く、放射性Csの場合には、層状珪酸塩への吸着がこれを支配する。

実際に福島地域の阿武隈川やその上流の口太川の河川水を0.45 μmの細孔を持つメンブレンフィルターでろ過し、懸濁態と溶存態の放射性Csを分析すると、およそ70%以上の放射性Csが懸濁態であることが分かり^{2,9)}、固相中Cs濃度を溶存Cs濃度で割った分配係数 K_d (mL/g) は 10^5 以上であった(図2)。これらの結果は、福島地域の河川水中

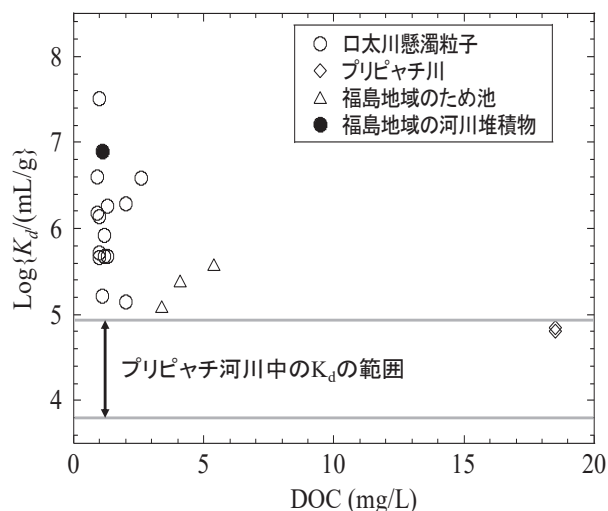


図2 福島の河川（懸濁粒子、堆積物）やため池（懸濁粒子）及びプリピャチ川（懸濁粒子）におけるCsの固液分配係数 K_d と溶存有機物（DOC）の関係

の放射性Csは、微小な懸濁粒子に吸着される傾向が強く、吸着態のまま移行していることが分かる。

一方、1986年のチェルノブイリ原発事故の際に下流のプリピャチ川を流れた放射性Csは、70%以上が溶存態で、 K_d は 10^5 以下であり、福島に比べて水溶性が高い(図2)^{10,11)}。この地域の周辺は泥炭地であり、プリピャチ川に含まれる溶存有機物濃度(DOC)は20 mg/L程度と、阿武隈川や口太川のおおよそ5~10倍以上であった(図2)。このような場合、分子量の大きな溶存有機物が懸濁粒子に吸着し、放射性Csの吸着を阻害する可能性がある(図2)^{2,7)}。

そこで室内のモデル実験として、Csを安定に吸着する層状珪酸塩であるパーミキュライトを水に懸濁させてCsを添加する二元系の実験に加えて、天然有機物の主成分と考えられる腐植物質（ここではフミン酸）をその系に添加し、腐植物質の存在下でCsの吸着挙動がどのように変わるかを調べた。その結果、Cs-層状珪酸塩系に比べると、層状珪酸塩にフミン酸添加後にCsを加えた三元系では、Csの吸着率が減少した。これは、層状珪酸塩層間へのCsの侵入がフミン酸によって阻害されたためと解釈できる。これらをCs L₃吸収端EXAFSで調べた結果、三元系ではピークBの強度がピークAに比べて相対的に減少した。これは、フミン酸が層状珪酸塩を被覆したため、層間で内圏錯体を形成するCsの割合が相対的に減少したことを示す⁷⁾。

このような腐植物質による Cs 吸着の阻害効果は、プリピャチ川で懸濁粒子への Cs の K_d が小さいことの原因と考えられる。そこで、プリピャチ川で採取された懸濁粒子に Cs を添加して L_3 吸収端 EXAFS を測定した (図 1; スペクトル (ii))。またこの懸濁粒子を過酸化水素で処理し有機物を除去後に Cs を吸着させた試料も調べた (スペクトル (iii))。その結果、有機物除去前は外圏錯体が優勢であったが、有機物除去後では内圏錯体の割合が増加することが分かった。これは腐植物質等の天然有機物が懸濁粒子中に存在することで、プリピャチ川の懸濁粒子に対する Cs の内圏錯体の生成が阻害されることを示している。放射性 Cs は、こうした有機-無機複合体である懸濁粒子が天然で生成した後に人為的に系に加わったため、この阻害効果の影響を受ける。従って、プリピャチ川において溶存放射性 Cs 濃度が高い原因として、放射性 Cs の吸着に対する有機物の阻害効果が考えられる。

このような有機-無機複合体が実際に生成していることを確かめるために、有機炭素の検出及びそのキャラクター化に有効な走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いた。この方法は、ゾーンプレートという光学素子で集光した 30 nm 程度の X 線を試料に照射し、透過 X 線を検出しながら試料を 2 次元走査することで、試料の透過 X 線像を得る手法である。その際、対象元素の吸収端前後や化学種に特徴的なエネルギー位置で透過像を得ることで、特定の元素や化学種のマッピング像が得られる。またその像の中で興味あるポイントについて XAFS を得ることもできる。そこで、この STXM をプリピャチ川及び口太川で採取された懸濁粒子に適用した (図 3)。分析は、ろ過により採取された懸濁粒子を Si_3N_4 メンブレンに超音波処理により分散した試料に対して行い、炭素 (C)、アルミニウム (Al)、カリウム (K) の分布を得ると共に、C の K 端 XAFS を測定した。その結果、特にプリピャチ川で層状珪酸塩 (X 線回折で確認) に多く含まれる Al や K を取り囲むように C が存在し、C と Al や K の吸収強度がプリピャチ川でより相関することが分かった (図 3 中段及び下段)。また C の XAFS から、この有機物は腐植物質 (フルボ酸、フミン酸) であることが分かった (図 3 上段)。またフルボ酸とフミン酸を比較すると、プリピャチ川の試料では 287 eV

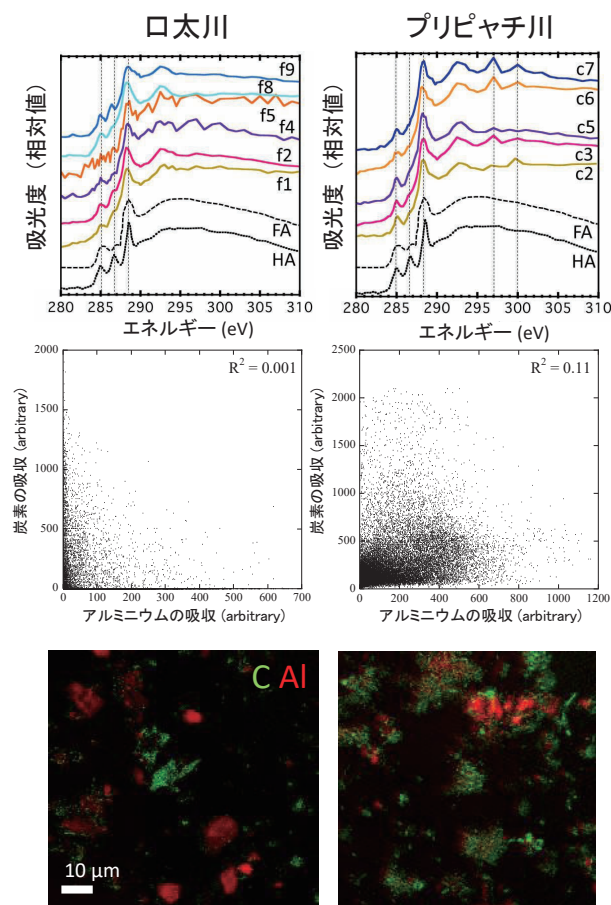


図3 口太川 (福島) 及びプリピャチ川 (チェルノブイリ) 中の懸濁粒子中の C と Al の元素イメージング (下段) とその相関図 (中段) 及びいくつかの部位での炭素 K 吸収端の局所 XAFS スペクトル (上段; FA: フルボ酸; HA: フミン酸; f1-9, c2-7: 口太川及びプリピャチ川の懸濁粒子中の有機物)

付近のピーク (フェノール基) が相対的に弱いことから、この腐植物質は主にフルボ酸からなると考えられる。これらの結果は、プリピャチ川中の懸濁粒子は、層状珪酸塩である無機の微細粒子を腐植物質という有機物が覆っている形態を示しており、その結果、放射性 Cs の吸着が阻害されると解釈できる。

4. チェルノブイリと福島と比較や Cs 濃集粒子 (Cs ボール) の影響

有機物による阻害効果によって 2 つの地域の河川で Cs の水溶性が異なることは、最終的に周辺の地質・土質の違いに起因すると考えられる。チェルノブイリ周辺の土壌は有機物含量が非常に高い泥炭であり、また地質はカルシウム (Ca) が多い炭酸塩岩に卓越する。そのため、河川中の DOC は福島

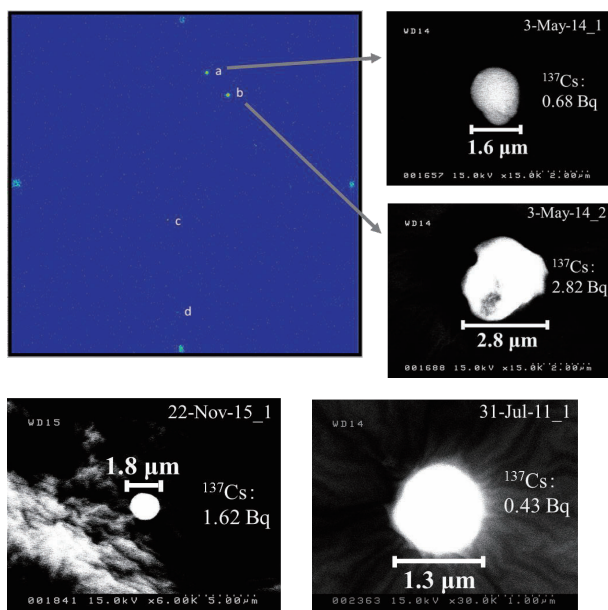


図4 口太川の懸濁粒子を採取したメンブレンフィルターをオートラジオグラフィで分析した場合の放射能の分布（左上）と、その強い放射能を示す部位から分離された放射性Cs含有シリカ微粒子の電子顕微鏡による反射電子像

上と河川水としては高い²⁾。この高いCaイオン濃度は、粘土鉱物と有機物の複合体の生成を促進するため、こうした河川での懸濁粒子は有機物に顕著に被覆されると考えられる。

一方、福島では（風化）花崗岩が主要な地質・土質で、粘土鉱物が多く生成し、有機物濃度は低い。そのため、福島地域の河川水中で有機物の阻害効果は小さく、放射性Csはより固相に吸着されると考えられる。

福島地域におけるCsの K_d がチェルノブイリより高い他の要因として、福島原発から放出された放射性Cs含有シリカ微粒子（Csボール等と呼ばれる）¹²⁾が影響している可能性が指摘されている¹¹⁾。この微粒子は水に不溶であるため、この不溶性微粒子の存在が、福島地域のCsの K_d をみかけ上増加させているという説である。そこで筆者らは、メンブレンフィルター上に回収された口太川の懸濁粒子から放射性Cs含有シリカ微粒子を分離し（図4）、その放射能を測定した。その結果、河川水中の懸濁粒子に含まれる全放射性Csに占める放射性Cs含有シリカ微粒子中の放射性Csの割合はおおよそ40%以下であり、両地域の K_d の大きな差を説明するには不十分であることが分かった。そのため、ここで示したような有機物による阻害効果等の懸濁粒子への吸着特

性の違いが両地域の違いを生むと解釈できる。

5. まとめ

放射性Csが水溶性であるか懸濁態等の固相に分配され易いかという固液分配の理解は、プランクトンによる取込みを起点とする生態系への放射性Csの移行や、放射性Csの河川-河口-海洋系での移行挙動の把握等において重要である。特に水圏においてCsを吸着する物質は、無機物と有機物が混合した複雑な形態を示している。このような物質へのCs吸着種の評価や、その吸着挙動に大きな影響を与える無機物と有機物の相互作用の解明には、放射光を用いたX線分光法（EXAFS, STXM）の利用が不可欠である。特に有機-無機複合体や有機物は環境中に普遍的に存在する物質であるが、電子顕微鏡を用いた場合、電子線による損傷が大きいため、有機物の局所分布を得ることはこれまで困難であった。一方STXMは、このような有機物やその官能基の局所分布を調べられる殆ど唯一の手段であり、地球惑星化学・環境化学において、今後重要な手法になると期待される。

本研究では、これらの手法を駆使することで、河川水中の放射性Csの水溶性が福島地域に比べてチェルノブイリ地域で高いのは、Csの懸濁粒子への吸着に及ぼす有機物の阻害効果の影響が大きいためであることが分かった。またその根本的要因として、2つの地域における地質・土質の違いが河川中でのCsの吸着反応に影響を与え、その水溶性を支配すると考えられた。福島で懸濁粒子への吸着種が安定であることは、Csの溶存濃度を下げ、生態系への移行や海への流出を低下させる方向に働くと考えられる。また、このような環境中での物質移行の理解には、地質・土壌・化学・生態系等の総合的な知識を基にした考察が必要なことも本研究から改めて理解される。

参考文献

- 1) Yoshida, N., *et al.*, *Elements*, **8**, 201-206 (2012)
- 2) Takahashi, Y., *et al.*, *Sci. Rep.*, **7**, 12407 (2017)
- 3) Miura, H., *et al.*, *Geochem. J.*, **52**, 145-154 (2018)
- 4) 高橋嘉夫, 地球化学, **52**, 1-28 (2018)
- 5) Qin, H., *et al.*, *Geochem. J.*, **46**, 355-360 (2012)

-
- 6) Mukai, H., *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 13053-13059 (2014)
- 7) Fan, Q.H., *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **135**, 49-65 (2014)
- 8) Yamaguchi, A., *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, in press.
- 9) Sakaguchi, A., *et al.*, *J. Environ. Radioactivity*, **139**, 379-389 (2015)
- 10) Sansone, U., *et al.*, *Sci. Total Environ.*, **186**, 257-271 (1996)
- 11) Konoplev, A., *et al.*, *J. Environ. Radioact.*, **151**, 568-578 (2016)
- 12) Adachi, K., *et al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 2554 (2013)
- (東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻)