

# X線分光法による放射性セシウムおよび放射性ヨウ素の陸域表層での移行過程の解明

高橋嘉夫<sup>1</sup>, ファン・チャオファイ<sup>1</sup>, 東郷洋子<sup>2</sup>, 坂口綾<sup>1</sup>, 田中万也<sup>3</sup>

<sup>1</sup>広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

<sup>2</sup>産業技術総合研究所地質情報研究部門 〒305-8567 つくば市東 1-1-1 中央第 7

<sup>3</sup>広島大学サステナブル・ディベロップメント実践研究センター 〒739-8530 東広島市鏡山 1-3-1

## 要旨

福島第一原子力発電所の事故により放出された放射性核種（主にセシウムおよびヨウ素）は、環境中を様々な化学的プロセスを受けながら移動・拡散している。このうち特に陸域では、大気経由で表層に沈着した放射性核種が、水や土壌粒子の存在下で化学的な影響を受けながら移行している。こうした化学的素過程の解析には、放射光を用いたX線分光法が有効であり、従来から有害元素などを対象に行われている化学的素過程解明の解析法が応用できる。ただし、放射性核種は、放射能強度は高くてもモル濃度は低いので、放射性核種を直接分光法で検出することは容易ではない。そのため、放射能の分布や濃度測定を利用した古典的分析法と、上記のような分光法を組み合わせながら、放射性核種が受ける化学的素過程を解明していくアプローチが重要となる。こうした複合的な解析の結果、放射性セシウムの層状ケイ酸塩に対する吸着や、放射性ヨウ素の土壌有機物への取込みなどが、これら核種の移行に与える影響が明らかになった。

## 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）の事故により、大量の放射性物質が主に大気経由で放出・運搬され、重大な環境汚染を引き起こしている<sup>1,2)</sup>。現在でも、福島原発からは放射能で汚染された水の流出が続き、依然として予断を許さない状況が続いている。一方で、事故当初に放出された放射性ヨウ素により地域住民が将来甲状腺ガンを発症する懸念も拭いきれていない。事故から2年以上経た現在でも、今後の原発やエネルギー問題などの長期的な課題がかすむほど、福島原発の問題は予断を許さない状況が続いている。

このような中で、我々の研究グループは内閣府総合科学技術会議の科学技術戦略推進費による「放射性物質の分布状況等に関する調査研究」、文部科学省からの委託事業である平成23年度放射能測定調査委託事業「福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の第二次分布状況等に関する調査研究」、平成24年度放射能測定調査委託事業「福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の長期的影響把握手法の確立」、科学研究費補助金（新学術領域研究：研究領域提案型）「福島原発事故により放出された放射性核種の環境動態に関する学際的研究」などに参画し<sup>3-6)</sup>、主に土壌-河川-海洋の系での放射性核種の移行挙動に関する調

査・研究を進めてきた。

これらの研究における現在の課題は、汚染水の処理などの工学的な課題以外では、環境中で起きている現象解明であり、そのために、(i)事故当初に飛散した放射性核種の分布と濃度の推定(特に半減期が短い放射性ヨウ素について)、(ii)二次的な移行過程の把握とメカニズム解明、(iii)これらの現象のモデル化と将来予測、などの研究が進められている。また今回の事故では、一部放射性ストロンチウムなどに関する報告もあるが<sup>7)</sup>、恐らくは幸いにして、広域に放出された主要な核種は放射性ヨウ素（主要な核種である<sup>131</sup>Iの半減期は8.02日）および放射性セシウム（主要な核種は<sup>137</sup>Csと<sup>134</sup>Csで、半減期はそれぞれ2.07年および30.2年）に限られる<sup>1)</sup>。さらに現在も残留している放射線量からいえば、その移行挙動が研究されているのは殆どの場合放射性セシウムである。

一方、放射性核種の分布と移行挙動を解明する上で常につきまとう問題は、放射性核種の移行を支配する素過程である。例えば陸域では、放射性核種は主に大気経由で地表に沈着した後で、浸食等で河川に流入し海洋に運ばれるか、地層中を浸透し地下水に流入し長期間かけて河川・海洋に運ばれるプロセスが考えられる。例えば、水への溶解性の高いストロンチウムでは地下水への移行も考えられる。ヨウ素はハロゲンであり、塩素同様に-1価のヨウ化物イオンとして挙動すれば、水溶性が高く移動しやすいと

考えられるが、実際の環境では他の化学種も重要になる。セシウムの挙動は土壌粒子への親和性の高さのために、土壌に強く吸着されたり、森林では表層のリター層に強く保持されることが分かっている。しかし、これらの挙動解析には、実際に起きている化学的素過程の把握が必要であり、そのためには核種の濃度分析に加えて、化学種の情報を明らかにする何らかの手法を適用する必要がある。

## 2. 環境中の放射性物質の化学種の解明

そうはいつても、これらの放射性核種が実際にどのような化学種として存在するかを解明することは容易ではない。我々の研究グループでは、岩石、土壌、エアロゾルなどの様々な環境物質に対して放射光を用いたX線吸収微細構造法(X-ray absorption fine structure; XAFS)やX線マイクロビームを用いた蛍光X線法(XRF)を適用することで、それら試料に含まれる(放射性核種に限らず)様々な元素の化学種を解明する研究を行ってきた(詳細は過去の著書・総説<sup>8-14)</sup>参照)。しかし、放射性核種の化学種の解明においては、これらの放射性核種の物質量が大きな足かせになってしまう。福島県土壌で<sup>137</sup>Cs濃度が高いところでは、放射線量でいえば数1000 Bq/kgを超える場所があり、例として10000 Bq/kgを仮定すると、そのモル濃度は $2.28 \times 10^{-11}$  mol/kg (= 3.12 ppt)となる。この1000倍、つまりppbレベルの<sup>137</sup>Csを含む試料を対象にしたとしても、XAFS法で検出できるレベルではない(例えば、バックグラウンドを下げて高感度化した蛍光分光XAFS法<sup>15-16)</sup>でも検出できるのは数ppmレベル)。他の化学種解析法でXAFS法以上に高感度なものはなく、放射能測定以外の方法による<sup>137</sup>Csの直接検出が如何に困難であるかが分かる。そのため、XAFS法を利用するには、同じ元素を試料に必要量添加して調べるほかない。XAFS測定に必要な濃度はppmレベルであるので、実際の濃度の1000倍以上のCsを加えないとXAFS法などの分光法は適用できない。この場合、XAFS法で得られた情報が、実際の<sup>137</sup>Csがとる化学種と同じである保証はない。

一方で、試料に物理的・化学的操作を加えて、放射能測定による濃度変化を調べることはしばしば行われる。例えば、放射性セシウムを含む水を様々な孔径のメンブランフィルターでろ過をして放射能濃度を測定すれば、放射性セシウムが水に溶けているのか、水中の粒子に含まれているかが分かる。土壌試料を様々な試薬で溶解することで、放射性セシウムが微量元素のホスト相として、例えばイオン交換相、炭酸塩相、酸化鉄相、有機物相などにどの程度含まれるかを推定できる(選択的抽出法)。さらに放射線により励起され、レーザー照射により蛍光を発するイメージングプレートを用いれば、100ミクロン程度の分解能で試料中の放射能分布を知ることができる。しかし、これらの

手法は、価数や結合状態などを直接見ることはできず、得られたデータを基に化学種を推定しているに過ぎない。

以上のことから、環境試料中の放射性核種の化学種を把握するには、実際の試料に目的元素を添加して得た分光法による情報と、放射能測定で得た情報を複合的に解釈し、2つの手法が抱える濃度差を適切な物理化学モデルで補間しながら、その実像に迫る必要がある。本稿では、前者に属する放射光を利用した分析法をセシウムやヨウ素に適用した結果を紹介しながら、後者に属する情報も用いて複合的に研究を進めた例を紹介する。

## 3. ヨウ素

放射性ヨウ素は、体内に取り込んだ場合に甲状腺障害を引き起こすため、福島の事故以前から様々な系でのヨウ素の挙動が研究されてきた。我々も、福島原発事故以前から放射性廃棄物の地層処分に関する基礎研究として、ヨウ素の環境挙動の研究を進めてきた<sup>17-20)</sup>。特に福島原発事故で放出された放射性ヨウ素(<sup>131</sup>I)は、半減期が8.02日と短く、実際の試料の放射能測定による研究は3ヶ月程度で困難になってしまう(長寿命の<sup>129</sup>Iを用いた実験は可能だが、検出には加速器質量分析計が必要)。そのため、類似のプロセスを模擬したアナログ研究が重要になる。我々は、無機態であるヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)を多量に含んだ温泉水が流れ込む水-土壌系(千葉県養老地域)で、主に土壌表層から数10cmの深さまでのヨウ素の化学種と挙動を調べる研究を行った<sup>18)</sup>。この土壌中のヨウ素濃度は20-60 mg/kgで、土壌深度プロファイルは有機炭素濃度のそれと類似しており、ヨウ素が有機物に取り込まれることが示唆された。

このことを確かめるために、SPring-8のビームラインBL01B1を用いて、この土壌中のヨウ素のK吸収端XANESのスペクトル(Fig. 1)を測定した<sup>18,20)</sup>。また比較のために重要な参照試料のスペクトルもFig. 1に示した。X線吸収端近傍構造(X-ray absorption near-edge structure; XANES)の解析では、スペクトルの形状を比較することで、対象とする元素の化学種を判定する(指紋法)。ヨウ素K吸収端XANESは特徴の少ないスペクトルで、異なる化学種を区別する上で好都合ではないが、それでも無機態であるヨウ化物やヨウ素酸の化学種と土壌中のヨウ素のスペクトルは異なることが分かる。一方で、ベンゼン環にヨウ素が結合した化合物(triiodo-thyronine)や、天然に存在する腐植物質(土壌中の有機物の主成分;芳香族炭素を多く含む)に含まれるヨウ素のスペクトルは、土壌試料中のヨウ素のスペクトルと同様の形状を示した。このことは、この土壌試料中でヨウ素が腐植物質に結合した状態、特に腐植物質中のベンゼン環に共有結合した状態でヨウ素が存在していることを示唆している。

同様のことは、マイクロビームを用いた蛍光X線分析

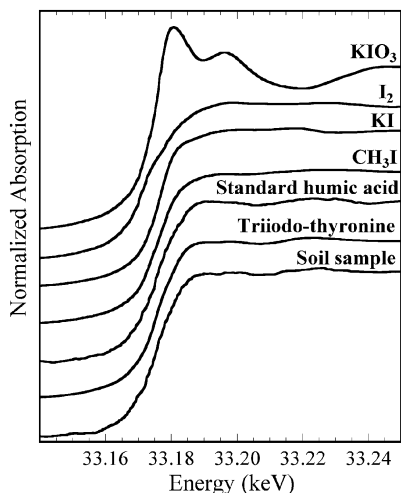


Fig. 1 Iodine K-edge XANES spectra of standard materials and soil sample collected in Yoro area.

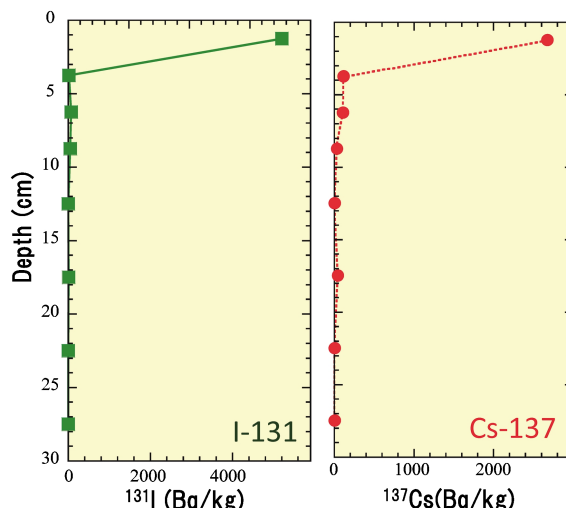


Fig. 3 (Color online) Depth profiles of radiocesium ( $^{137}\text{Cs}$ ) and radiiodine ( $^{131}\text{I}$ ) in the soil core collected on April 13, 2011 in Koriyama City, Fukushima.

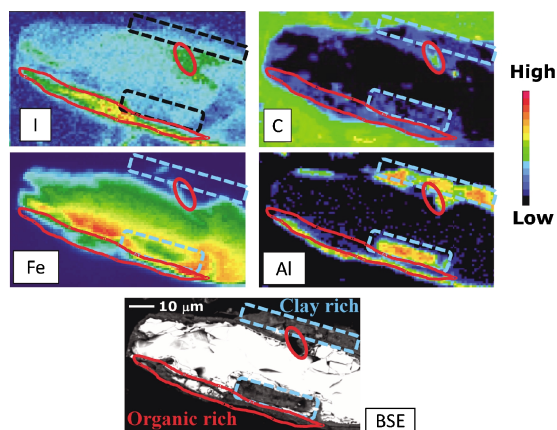


Fig. 2 (Color online) Distributions of iodine, carbon, iron, and aluminum in the soil particle in Yoro area.

( $\mu$ -XRF) によるヨウ素のマッピングからも示唆される。Fig. 2 には、SPRing-8 のビームライン BL37XU で測定したヨウ素と鉄の土壌粒子中の分布、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) で調べた炭素とアルミニウムの分布、そして EPMA による反射電子像を示した。土壌粒子には鉄やアルミニウムが分布する領域があるが、これはヨウ素の分布とは一致していない。一方、分析深度の問題 (炭素の EPMA 分析は試料表面をみているが、ヨウ素  $\text{K}\alpha$  線による  $\mu$ -XRF 分析は試料深部までみる) もあり、一部対応がっていないが、炭素とヨウ素の分布は比較的よく相関している。このことから、ヨウ素のホスト相として有機物が重要であることが示唆される。また、こうしたヨウ素の有機態化は室内モデル系でも確認された<sup>20,21</sup>。

ヨウ素が腐植物質と結合した有機態として存在しているか、ヨウ化物イオンとして存在しているかは、ヨウ素の挙動を大きく支配する。上記のように土壌と土壌水の両相に含まれるヨウ素の化学種を決定することで、有機態ヨウ素

とヨウ化物のそれぞれの土壌-水間の分配係数  $K_d$  ( $=[\text{土壌中のヨウ素濃度}]/[\text{土壌水中のヨウ素濃度}]$ ) を決定できる。その結果、有機態の方が10倍以上  $K_d$  が大きく、土壌に固定されやすいことが分かった<sup>20</sup>。

それでは、実際に福島で放出されたヨウ素は、土壌表層に沈着した後でどのように挙動したのだろうか。これまでの報告<sup>22,23</sup>では、事故後50日以内 (この間の降水量は90 mm 程度) に放射性ヨウ素の90%以上が土壌の表層4 cm 以内に存在していた (Fig. 3)。一方、我々の無機ヨウ素に関する土壌カラム実験 (添加水量は40 mm) では、ヨウ化物イオンでは10 cm 以上の深さまで到達した<sup>17</sup>。より吸着性の高いヨウ素酸イオンでも4 cm 以上の深さに到達し、XANES 分析から一部はヨウ化物イオンに還元していたことも分かった。なおこれらの実験では、添加ヨウ素濃度が高く展開時間が12時間と短かったので、有機ヨウ素成分の寄与は小さかった。このカラム実験の結果は、福島の土壌ではヨウ素が無機態としては存在していなかったことを示唆している。同様のことは、郡山市で2011年4月13日に採取された土壌に対して行った溶出実験からも支持される。この汚染土壌からのヨウ素の溶出は、pH が高い場合に上昇しその溶出液は茶色に着色していた (Fig. 4)<sup>20</sup>。またこの放射性ヨウ素を含むアルカリ性の溶液を pH 2 の酸性にすると黒色の沈殿が生じ、抽出されたヨウ素は沈殿側に分配した。これらの pH 変化で生じる溶解-沈殿挙動は、腐植物質自身の溶解-沈殿挙動が示す特徴と同じである。この結果は、放射性ヨウ素が腐植物質と結合した有機態として土壌中に存在し、その挙動は腐植物質の挙動に支配されることを示す。実際、微生物が放出する酵素により生成する  $\text{I}_2$  や  $\text{HIO}$  が求電子置換反応で腐植物質中のベンゼン環に付加する反応モデルが提案されている<sup>24,25</sup>。また広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray absorption fine



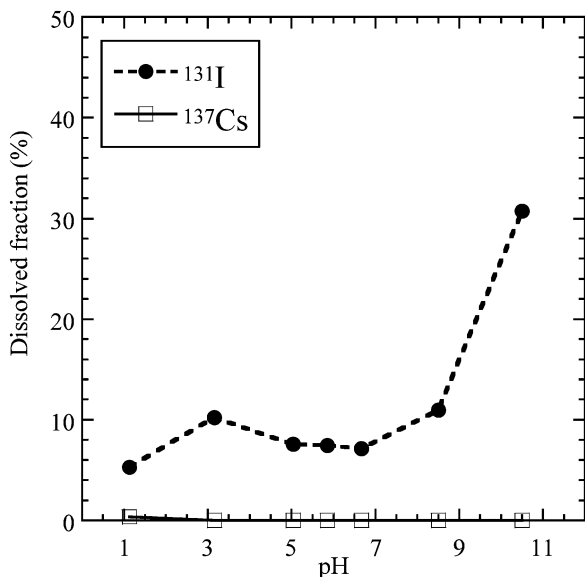


Fig. 4 Dissolved fraction of <sup>131</sup>I and <sup>137</sup>Cs leached from soil into water at various pH for the surface soil sample collected in Koriyama City, Fukushima.

structure; EXAFS) により腐植物質中のベンゼン環部位にヨウ素が結合していることも示されている<sup>26)</sup>。このような反応の起き易さは有機化学の分野ではよく知られており、ハロゲンでは I > Br > Cl という傾向を示し、ヨウ素は有機化しやすい元素なのである。

以上のように、XAFS を用いた天然系および室内モデル系の化学種解析の結果は、福島放射能測定から予想された推定とよく一致しており、2章で示した方法論を体現した結果になっている。また、こうして化学的素過程を特定することは、物質の環境挙動を予測する上でも重要である。例えば、もし腐植物質などの土壤有機物がヨウ素の動き易さを支配するのであれば、逆に土壤有機物濃度が小さい環境ではヨウ素の移動性が高まると予想される、などである。この有機態化については、今後有機態化の速度論的な検討が課題となる。

## 4. セシウム

### 4.1 福島の陸域での放射性セシウムの挙動

ではより広範に見出される放射性セシウムの地球表層での挙動はどのように理解されるであろう。放射性セシウム (<sup>137</sup>Cs) は、福島の事故以前から核実験やチェルノブイリ原発事故に由来して環境中に存在し、半減期が長いこともあり、その環境挙動は比較的よく調べられている。その結果、土壤中の放射性セシウムが水に溶けにくく、動きにくいことが指摘されてきた。今回の事故でもこれは同様であり、土壤中の深度プロファイルでは (Fig. 3) は、放射性セシウムの90%以上が表層5 cm以内に存在していることを示し<sup>22,23)</sup>、2011年の梅雨の時期の前後でもその分布は

変わらなかった<sup>27)</sup>。放射性セシウムは大気から土壤に沈着するので、この分布は放射性セシウムが土壤中で水に溶けず、動かない化学形態をとることを示している<sup>22,28,29)</sup>。

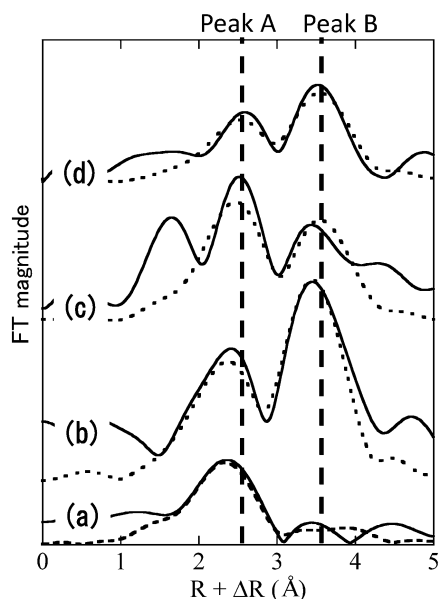
こうして土壤粒子に固定された放射性セシウムは、土壤粒子と共に浸食を受けて河川に流入し、海洋に運ばれると予想される。そこで、河川水を様々な孔径のろ紙で連続的にろ過しながら、ろ液中の放射性セシウムの分析を行った。その結果、大よそ70%以上の放射性セシウムがろ過され、河川水中の微小な粒子 (=粘土粒子) に吸着されたまま移動することが分かった<sup>28-30)</sup>。こうして得たフィルターをオートラジオグラフィで分析したところ、放射性セシウムはフィルター上に不均一に分布していた<sup>28)</sup>。この結果は、(i)河川中に無数にある懸濁粒子のごく一部が放射性セシウムを高濃度に保持した粒子であること、(ii)一度粒子に吸着された放射性セシウムは容易には脱着しないため懸濁粒子間で放射性セシウムが均質化しないこと、などを示す。

実際、土壤や河川懸濁粒子に水や酸を加えても、放射性セシウムは殆ど溶け出さない<sup>22,28)</sup>。例えば、先述の郡山市で採取した土壤に水や塩酸を添加した際の放射性セシウムの溶出率は、幅広い pH や酸濃度で1%以下であった (Fig. 4)。このことは、放射性セシウムが、土壤粒子・懸濁粒子に吸着したまま環境中を移動し易いことを示す。

### 4.2 層状ケイ酸塩へのセシウムの吸着

ではこの土壤粒子への高い親和性は、分子レベルではどのような現象に由来するのだろうか。この理解のためには、福島で採取した土壤や河川堆積物試料に加えて、セシウムの重要なキャリアと予想される粘土鉱物や雲母などの層状ケイ酸塩への吸着挙動を知る必要がある。ここでは、層状ケイ酸塩として、イライト、パーミキュライト、モンモリロナイトを用いた。イライトは、土壤に普遍的に存在する雲母鉱物で、一部層間が開いた部分にセシウムが安定に吸着されると考えられている。パーミキュライトとモンモリロナイトは、天然に広く産する代表的な2:1型粘土鉱物で、広い層間を有している。前者は層間に接したケイ素四面体シートに負電荷を持つが、後者はケイ素四面体シートにはさまれたアルミニウム八面体シートに負電荷を持つ。

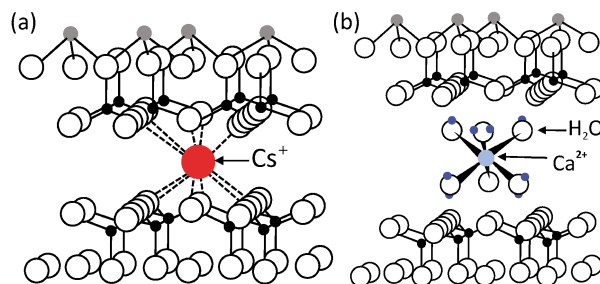
これらの試料への吸着実験では、固体試料の粉末を含む懸濁液にセシウム (安定同位体) を添加し、吸着された固相中のセシウム周囲の構造を EXAFS で調べた<sup>26,28-31)</sup>。セシウムの水和イオンと、イライト、パーミキュライト、モンモリロナイトに吸着された Cs のスペクトルをフーリエ変換して得た動径構造関数 (RSF) では、主に  $R + \Delta R = 2.0 - 2.5 \text{ \AA}$  および  $R + \Delta R = 3.5 - 4.0 \text{ \AA}$  に2つのピーク (Peak A および B とする) がみられた (Fig. 5)。まず水和イオンでは Peak A のみのみがみられ、これは水和水の酸素とセシウムの結合を示す。一方、イライト、パーミキュラ



**Fig. 5** Radial structural function (RSF; phase shift not corrected) of Cs LIII-edge EXAFS spectra of reference materials (a: hydrated Cs ion; b: Cs adsorbed on vermiculite) and Cs adsorbed on (c) soil and (d) river sediment samples collected in Fukushima. Solid lines are spectra obtained by experiments and dotted lines are fitted spectra by curve-fitting analysis.

イト、モンモリロナイトなどの2:1型層状ケイ酸塩では、新たに Peak B が現れる (Fig. 5 にはパーミキュライトの例を示した)。このピークは、Bostick et al. では層状ケイ酸塩の層間に存在し、セシウムと接するケイ酸四面体の酸素と直接結合した場合に現れる Cs-O および Cs-Si からの散乱を反映していると考えている<sup>32)</sup>。この場合、水溶液中で水和イオンを形成していたセシウムは、水を離して表面の酸素と直接結合を持つ内圏型の表面錯体 (内圏錯体) として吸着される。他の吸着種として、水和イオンがそのまま電荷に引き寄せられて吸着され、第一配位圈内には水分子のみ存在する外圏錯体がある (Fig. 6)<sup>8)</sup>。一方 Yaita は、内圏錯体を生成するケイ酸中の酸素とセシウムの Cs-O の寄与は  $R + \Delta R = 2.0\text{--}2.5 \text{ \AA}$  内にあり、ピーク B は Cs-Si の散乱に帰属している<sup>33)</sup>。いずれにしても、Peak B から存在が示される内圏錯体は、直接固相側の結合を持たない外圏錯体よりも安定な吸着種であり、Peak B が大きいことはそのセシウム吸着種が安定であることを示す。

セシウムはアルカリ金属で1価の陽イオンであり、表面電荷密度が小さく、通常の静電的な相互作用による錯生成は弱い。そのため、天然水中ではフリーなイオン (水和イオン) として水に溶ける。このことからすると、セシウムイオンが層状ケイ酸塩と安定な表面錯体を形成することは、単純な錯生成反応からは想起しにくい。これには、セシウムイオンの大きなサイズが影響していると考えられる。セシウムは水和状態では8個の水分子と酸素を介し



**Fig. 6** (Color online) Schematics of inner-sphere and outer-sphere complexes of (a) Cs<sup>+</sup> and (b) Ca<sup>2+</sup> adsorbed on 2:1 phyllosilicates.

て結合するが、大きなセシウムイオンでは水和が弱い。一方このように大きな陽イオンは、ケイ酸4面体シートが層間に作る六員環にサイズの的にフィットする。この状態は、水和状態より安定であるため、セシウムイオンの特異的な吸着が起きる<sup>31,34)</sup>。

一方、EXAFS などの分光法で粘土鉱物や雲母への様々な金属イオンの吸着種を調べた場合、カルシウムイオン (Ca<sup>2+</sup>) などでは水和イオンの酸素以外の寄与は見られず、外圏錯体として水和したまま吸着されることが分かる。希土類元素のような3価の陽イオンでも、モンモリロナイトへの吸着種は、低 pH で端面の水酸基がプロトン化している場合には、やはり外圏錯体が主になる (pH が高い場合には、解離した水酸基との内圏錯体が生成する)<sup>35,36)</sup>。通常は2価や3価のイオンの方が安定な錯体を作るので、セシウムの方が内圏錯体を作りやすいという結果は、セシウムと層状ケイ酸塩との特異的な相互作用に原因があると考えられる。

同じセシウムでも、イライト、モンモリロナイト、パーミキュライトへの吸着種が異なることは、Peak A と Peak B の大きさの比から理解できる。Peak B の Peak A に対する大きさは、Fig. 7 から分かる通り、モンモリロナイト < イライト < パーミキュライトとなり、この順に内圏錯体の寄与が大きくなると考えられる。これにはいくつかの要因が考えられるが、例えばモンモリロナイトよりもパーミキュライトで内圏錯体の寄与がより大きいことは、層構造の中の電荷の分布で説明される。モンモリロナイトでは、セシウムなどの吸着種と直接接しないアルミニウム8面体層中に Al<sup>3+</sup> → Mg<sup>2+</sup> の置換に由来する負電荷があるため、ケイ酸4面体との直接の結合は生じにくい。一方、パーミキュライトの負電荷は、Si<sup>4+</sup> → Al<sup>3+</sup> に由来し主にケイ酸4面体中に存在するため、セシウムとの直接的な結合の生成に寄与できる。その結果、パーミキュライトの方がモンモリロナイトよりも安定にセシウムを吸着できる。このように、EXAFS が示す内圏錯体の特徴は、これまで考えられている粘土鉱物・雲母鉱物の基本的な性質と整合的である<sup>31)</sup>。

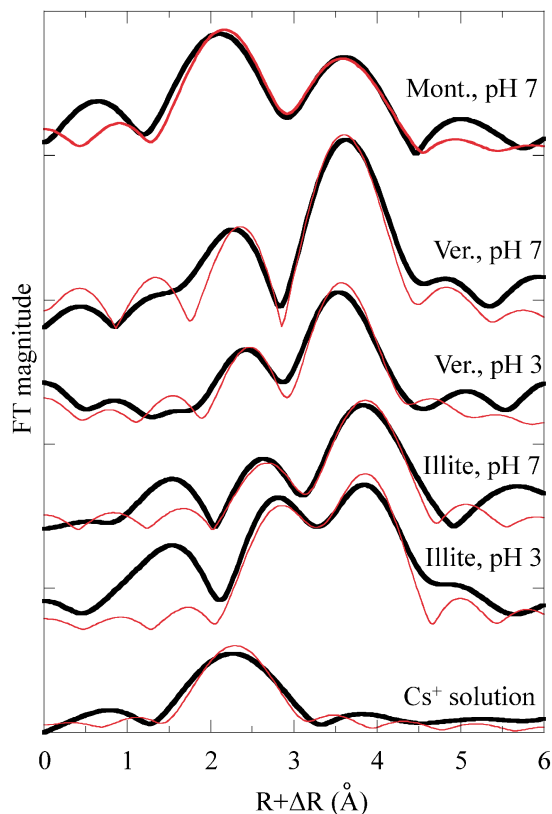


Fig. 7 (Color online) RSF of Cs LIII-edge EXAFS spectra for Cs adsorbed on montmorillonite, vermiculite, and illite at pH 4.0 or 7.0. Black and red lines are experimental and fitted data, respectively.

#### 4.3 天然土壌・堆積物試料へのセシウムの吸着

それでは、福島のとちぎの土壌や堆積物試料に吸着されたセシウムは、どのようなスペクトルを与えるだろうか。得られたスペクトルには Peak B が明確にみられた<sup>28,29,31</sup>。そのため、これらの土壌や堆積物中には、放射性セシウムと内圏錯体を形成する能力がある物質が含まれており、そのために放射性セシウムの水溶解性は低く (Fig. 4)、土壌表層で固定化されやすい (Fig. 3) ということが理解される。もちろん EXAFS の実験では、実際の放射性セシウムよりも $10^9$  以上も高い濃度で、また土壌中に存在する安定同位体セシウム ( $^{133}\text{Cs}$ ; 土壌中の濃度は 1 ppm 前後) と比べれば $10^3$  以上の高い濃度で添加したセシウムをみている。しかし、こうした大量のセシウムに対してでも内圏錯体を生成できる土壌や堆積物は、はるかに低い濃度で存在する放射性セシウムに対しても、少なくとも同等に安定な吸着種を生成し得ると考えられる。

一方で、異なる土壌や堆積物試料に対して吸着されたセシウムは、常に同じようなスペクトルを与える訳ではなく、Peak A と Peak B の強度比は異なる。例えば、Fig. 5 の堆積物では、内圏錯体を表す Peak B の相対的なピーク強度が、土壌のそれより大きい。このことは、堆積物試料の方がより安定にセシウムを吸着することを示唆する。そこ

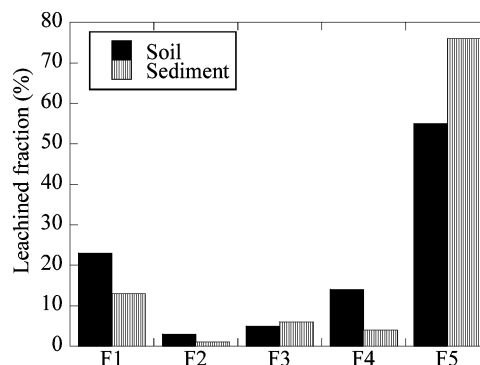


Fig. 8 Sequential extraction of Cs adsorbed on soil and sediment collected in Fukushima. F1: exchangeable ions leached by the addition of 1.0 M NaCl (pH 7.0); F2: carbonate phase leached by 0.11 M acetic acid; F3: reducible phase leached by 0.50 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ; F4: organic phase leached by 8.8 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 2.0 with  $\text{HNO}_3$ ); F5: residue (insoluble phase).

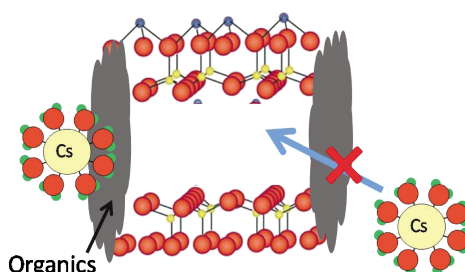


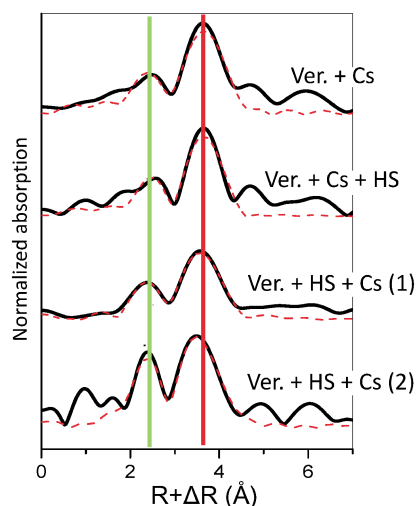
Fig. 9 (Color online) Schematic of inhibition of adsorption of hydrated Cs ion into the interlayer of phyllosilicate by soil organic matter.

で、このことを EXAFS と同様にセシウムを添加した試料に対して、2章で述べた選択的抽出法を適用して確かめた (Fig. 8)。F1 は NaCl 溶液で容易に溶解するイオン交換成分で、土壌の方がこの割合が大きい。一方、いずれにも溶解しない F5 (残渣) 画分の割合は、堆積物の方で大きくなっている。これらのことは、層間で内圏錯体を生成して安定化する成分が堆積物で多いことを示し、EXAFS のピーク B の相対強度が堆積物でより大きく、吸着種が安定であることと整合的である。

では、これらの違いは根本的には何に依存するのだろうか。まず考えられることは、(i)堆積物の方が土壌に比べて内圏錯体を生成する鉱物の割合が多いことであるが、この他に(ii)天然に普遍的に存在する高分子有機物 (腐植物質) がこれら鉱物表面を覆う効果、も考えられる。この場合、Fig. 9 に示すようにセシウムの層間への侵入が妨げられるため、選択的抽出法では残渣成分 (F5) の割合が減少し、外圏錯体 (=F1 成分) が増加すると考えられる。

この有機物による内圏錯体生成の阻害効果を確認するために、パーミキュライトに有機物を添加した場合の吸着挙動と EXAFS の結果を示す<sup>31</sup>。パーミキュライトにセシウムを添加した後で腐植物質を添加した場合、セシウムの





**Fig. 10** (Color online) RSF of Cs LIII-edge EXAFS spectra for Cs adsorbed on vermiculite in the absence and presence of humic substances (HS). Amount of HS adsorbed on vermiculite was larger in (1) than in (2). Black and red lines are experimental and fitted data, respectively.

吸着割合は大きな変化をみせなかった (図は省略)。しかし、腐植物質を添加した後でセシウムを添加すると、吸着割合が減少した。このような場合、腐植物質は対象元素と固相との相互作用を妨げる役割をする<sup>37)</sup>。また EXAFS では、腐植物質を添加した場合に Peak B の相対強度が減少し、外圏錯体の割合が増加すると考えられる (Fig. 10)。さらに選択的抽出法でも、交換性イオンの割合が増加し、容易に脱離しない残渣の割合が減少した (図は省略)。これらのいずれもが、パーミキュライトに対する腐植物質の吸着がセシウムの層間への取込みを阻害することで説明可能である。これらのことから、有機物含量が多い系では層状ケイ酸塩に対する腐植物質の吸着が卓越するため、そのような環境では放射性セシウムの固相側への吸着が阻害される可能性があることが示唆された。

## 5. まとめ

以上のように、ヨウ素やセシウムの土壌中や河川系での挙動を調べる場合、2章で述べた通り、基本的な分配実験と XAFS 法・XRF 法のような分光的手法を併用することで、その化学的素過程が明瞭に理解できることが分かって頂けたらう。まずヨウ素では、土壌中の有機物に対する共有結合形成による取り込みが重要であることが XAFS 法などにより明らかになった。一方、福島原発事故に伴い我々が2011年4月13日に採取した福島土壌で、沈着した放射性ヨウ素の有機態が生成していたとすれば、およそ1か月以内にはヨウ素は有機化したことになる。ヨウ素による被ばくは初期に多く、短期間での速度論的効果が重要であることを考えると、このヨウ素の有機化が土

壤中でどの程度の速さで起きるかを調べることは、今後の重要な課題である。

一方、放射性セシウムについて、実際の福島の土壌、堆積物、河川懸濁物試料に添加したセシウムで内圏錯体の生成が確認されたことは、放射性セシウムのこれら固相への吸着態が安定であることを示す。こうした固相への高い親和性は、河川系での放射性セシウムの再分配でみられる現象とも整合的である。例えば、2011年6月と11月の文部科学省による航空機観測の結果から、我々が調査した阿武隈水系では、中流で盆地になっている宮城県角田市や河口域の岩沼市で、放射性セシウムの量が11月に相対的に増加していることが示された。こうした傾向は、放射性セシウムが固相に吸着された状態、つまり粒子態で挙動し、中流の盆地や河口域で堆積するために生じたと考えられる。これらのことは、逆にいえばセシウムの層間への内圏錯体型の吸着を阻害する因子があれば、セシウムが動きやすくなることを示唆する。例えば、本研究で示した通り、腐植物質などの有機高分子は層間へのセシウムの侵入を妨げ、安定な内圏錯体の生成を阻害する。また  $K^+$  や  $NH_4^+$  の濃度が高い環境では、セシウムの吸着が減少する可能性がある。従って、これらの効果が考えられる有機物含量の多い土壌・堆積物や、イオン強度が高い河口域や海洋では、セシウムの移動性が高まるであろう。

このように、放射光を用いた XAFS 法や XRF 法は、放射性核種が環境中で受ける物理化学的素過程の解明に大きく貢献することが分かる。そして、これら素過程を明らかにすることは、放射性核種の挙動の将来予測をする上で極めて重要であり、さらに精緻で詳細な移行モデルの構築にこれらの知見が活かされることが期待される。

## 謝辞

ここで紹介した研究で大変にお世話になりました筑波大学の恩田裕一教授、香港大学の岩谷北斗博士に感謝いたします。本総説に示した研究成果は、SPring-8 (課題番号: 2007B1175, 2009A1242, 2011B1569, 2012B1564) および Photon Factory (2011G635, 2011G644) で行った実験により得られました。

## 参考文献

- 1) N. Yoshida and Y. Takahashi: *Elements* **8**, 201 (2012).
- 2) S. Tanaka: *Proc. Japan Acad.* **B88**, 471 (2012).
- 3) 文部科学省: 福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の長期的影響把握手法の確立. <http://fukushima.jaea.go.jp/initiatives/cat03/entry03.html> (2013.10.30確認).
- 4) ISET-R: 福島原発事故により放出された放射性核種の環境動態に関する学際的研究. <http://isetr.suiri.tsukuba.ac.jp/> (2013.10.30確認).
- 5) 田中万也, 坂口 綾, 岩谷北斗, 高橋嘉夫: *放射化学* **27**, 12 (2013).
- 6) 高橋嘉夫, 東郷洋子, 田中万也, 坂口 綾: *表面科学* **34**, 119 (2013).

- 7) S. Oikawa, H. Takata, T. Watabe, J. Misonoo and M. Kusakabe: *Biogeosci.* **10**, 5031 (2013).
- 8) 佐野有司, 高橋嘉夫: *地球化学 (共立, 東京, 2013)*.
- 9) 田中 剛, 吉田尚弘: *地球化学実験法, 地球化学講座 8 (培風館, 東京, 2010)*.
- 10) 高橋嘉夫: *化学と工業* **65**, 764 (2012).
- 11) 高橋嘉夫: *ぶんせき* 2009, 189 (2009).
- 12) 高橋嘉夫: *放射光* **21**, 204 (2008).
- 13) 高橋嘉夫: *化学と工業* **60**, 884 (2007).
- 14) 高橋嘉夫: *放射光* **15**, 86 (2002).
- 15) Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, S. Nakai and H. Shimizu: *Anal. Chim. Acta* **558**, 332 (2006).
- 16) Y. Yamamoto, Y. Takahashi, Y. Kanai, Y. Watanabe, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada and H. Shimizu: *Applied Geochem.* **23**, 2452 (2008).
- 17) S. Kodama, Y. Takahashi, K. Okumura and T. Uruga: *Sci. Total Environ.* **363**, 275 (2006).
- 18) Y. S. Shimamoto and Y. Takahashi: *Anal. Sci.* **24**, 405 (2008).
- 19) Y. S. Shimamoto, T. Itai and Y. Takahashi: *J. Geochem. Exploration* **107**, 117 (2010).
- 20) Y. S. Shimamoto, Y. Takahashi and Y. Terada: *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2086 (2011).
- 21) N. Yamaguchi, M. Nakano, R. Takamatsu and H. Tanida: *J. Environ. Radioact.* **101**, 451 (2010).
- 22) K. Tanaka, Y. Takahashi, A. Sakaguchi, M. Umeo, S. Hayakawa, H. Tanida, T. Saito and Y. Kanai: *Geochem. J.* **46**, 73 (2012).
- 23) H. Kato, Y. Onda and M. Teramaga: *J. Environ. Radioact.* **111**, 59 (2012).
- 24) F. Xu: *Appl. Biochem. Biotechnol.* **59**, 221 (1996).
- 25) M. Seki, J. Oikawa, T. Taichi, T. Ohnuki, Y. Muramatsu, K. Sakamoto and S. Amachi: *Environ. Sci. Technol.* **47**, 390 (2013).
- 26) M. L. Schlegel, P. Reiller, F. Mercier-Bion, N. Barr and V. Moulin, V.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 2006, 70, 5536-5551.
- 27) T. Matsunaga, J. Koarashi, M. Atarashi-Andoh, S. Nagao, T. Sato and H. Nagai: *Sci. Total Environ.* **447**, 301 (2013).
- 28) K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. Kanai, H. Tsuruta, A. Shinohara and Y. Takahashi: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **295**, 1927 (2013).
- 29) H. Qin, Y. Yokoyama, Q. Fan, H. Iwatani, K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. Kanai, J. Zhu, Y. Onda and Y. Takahashi: *Geochem. J.* **46**, 355 (2012).
- 30) A. Sakaguchi, K. Tanaka, H. Iwatani, H. Chiga, Q. Fan, Y. Onda and Y. Takahashi: submitted to *J. Environ. Radioact.*
- 31) Q. H. Fan, M. Tanaka, K. Tanaka, A. Sakaguchi and Y. Takahashi: submitted to *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- 32) B. C. Bostick, M. A. Vairavamurthy, K. G. Karthikeyan and J. Chorover: *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2670 (2002).
- 33) T. Yaita: *Goldschmidt 2013 Conference Abstracts*, p. 2535.
- 34) 山口紀子, 高田裕介, 林健太郎, 石川 寛, 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, 平館俊太郎: *農環研報* **31**, 75 (2012).
- 35) Y. Takahashi, A. Tada and H. Shimizu: *Anal. Sci.* **20**, 1301 (2004).
- 36) Y. Takahashi, T. Kimura and Y. Minai: *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1 (2002).
- 37) Y. Takahashi, Y. Minai, S. Ambe, Y. Makide and F. Ambe: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 815 (1999).

## 著者紹介

**高橋嘉夫**

広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻教授

E-mail: ytakaha@hiroshima-u.ac.jp

専門・地球化学, 環境化学, 放射化学

**【略歴】**

1997年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修了, 博士(理学)。1997年日本学術振興会特別研究員。1998年広島大学助手。2000年同助教授。2007年同准教授(職名変更)。2009年同教授。

**坂口 綾**

広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻准教授

**【略歴】**

2007年金沢大学大学院自然科学研究科物質科学専攻修了。博士(理学)。日本学術振興会特別研究員, 広島大学原爆放射線医科学研究所助教を経て, 2009年に広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻助教。2013年4月より現職。

**ファン・チャオフェイ**

広島大学大学院理学研究科外国人研究員

**【略歴】**

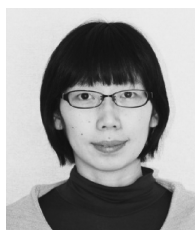
2011年中国・蘭州大学大学院核科学工学研究科博士課程修了。2011年11月日本学術振興会外国人特別研究員(広島大学所属)。2012年12月より現職。

**田中万也**

広島大学サステナブル・ディベロップメント実践研究センター特任講師

**【略歴】**

2004年名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻修了。博士(理学)。日本学術振興会特別研究員(PD), 日本原子力機構博士研究員を経て2011年4月より現職。

**東郷洋子**

産業技術総合研究所(AIST)地質情報研究部門研究員

**【略歴】**

2011年広島大学大学院理学研究科博士課程修了。2011年4月より現職。



---

# An X-ray spectroscopy study on the migration processes of radiocesium and radioiodine at land surface

Yoshio TAKAHASHI<sup>1</sup>, Qiaohui FAN<sup>1</sup>, Yoko TOGO<sup>2</sup>,  
Aya SAKAGUCHI<sup>1</sup> and Kazuya TANAKA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dept. Earth and Planetary Systems Sci., Graduate School of Sci., Hiroshima Univ.

<sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

<sup>3</sup>Institute for Sustainable Sciences and Development, Hiroshima University

---

**Abstract** Radionuclides, such as radiocesium and radioiodine, released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident have been migrating controlled by various chemical processes in environment. On land surface, radionuclides deposited from atmosphere have moved under the influence of chemical effects of water and soil particles. X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy using synchrotron radiation is a powerful tool to understand the elementary processes of the migration, which has been employed in other studies on the migration and chemical processes of toxic elements. To estimate the behavior of radionuclides, however, the mole concentration of radionuclides is too low to be detected by such direct speciation method, even if the radioactivities are very high. Hence, it is essential to couple (i) classical methods such as distribution of radionuclides by radiochemical method and sequential extraction technique and (ii) spectroscopic method written above to compensate these two approaches each other. Based on the multiple analyses, it was found that (i) radiocesium is strongly adsorbed on phyllosilicate and (ii) radioiodine is effectively incorporated into humic substances in Fukushima soil, which can be a basis to understand their migration behaviors in land area.