

X線分光を用いた放射性核種の移行挙動の素過程解析

高橋 嘉夫
(東京大・院理)

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。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。

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」、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、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、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、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(主な核種である ^{131}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 ^{137}Cs と ^{134}Cs で、半減期はそれぞれ2.07年および30.2年である)に限られる。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。

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(Photon FactoryやSPring-8など)を用いたX線吸収微細構造法(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(分子地球化学)。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

きな足かせになってしまう。福島で¹³⁷Cs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 2.28×10^{-11} mol/kg (=3.12 ppt) となる。この1000倍、つまりppbレベルの¹³⁷Cs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た高感度化した蛍光分光XAFS法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¹³⁷Cs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¹³⁷Cs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。本講演では、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。主な研究成果は以下の通りである。

- (1) 放射性セシウム・放射性ヨウ素の福島土壌層での深度プロファイル: 福島でエアロゾルとして拡散したヨウ素やセシウムは、土壌などの地球表層に沈着後、その多くは土壌のごく表面に留まる。
- (2) 土壌中のヨウ素の化学変化と固定: ヨウ化物イオン(I⁻)として土壌に供給されたヨウ素は、微生物による酸化酵素に促進されて高分子有機物に付加し、土壌に固定され易くなる。
- (3) 土壌表層でのセシウムの挙動: セシウムは多くの場合土壌表層数cm以内に留まっており、その原因として粘土鉱物層間への内圏錯体の生成が考えられる。この内圏錯体の安定性は対象とする粘土鉱物によって異なり、それはEXAFSで得られた構造情報を相関する。
- (4) 福島の河川での放射性セシウムの挙動: 土壌侵食により河川に流入した放射性セシウムは、主に河川中の懸濁粒子に吸着された状態で移行する。
- (5) 福島とチェルノブイリの比較: 一方でチェルノブイリ事故後の周囲の河川で、放射性セシウムは主に溶存態として存在していた。これは、多量の有機物が懸濁粒子を被覆することで、懸濁粒子への放射性セシウムの吸着が阻害されるためであることが、EXAFSの結果などから示唆された。