

セシウムの層状ケイ酸塩への吸着に及ぼす天然有機物の影響

高橋嘉夫^{1,3}, 菅大暉², 武市泰男³, ファンチャオファイ¹, 田中万也⁴,
坂口綾⁵, 宮本千尋⁶, 井波暢人³, 間瀬一彦³, 小野寛太³

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻,
³ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設, ⁴ 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, ⁵ 筑波大学アイソトープ環境動態研究センター, ⁶ 広島大学理学部地球惑星システム学科

Influence of Natural Organic Matter on the Adsorption of Cesium into Phyllosilicate Minerals

Yoshio TAKAHASHI^{1,3}, Hiroki SUGA², Yasuo TAKEICHI³, Qiaohui FAN¹, Kazuya TANAKA⁴, Aya SAKAGUCHI⁵,
Chihiro MIYAMOTO⁶, Nobuto INAMI³, Kazuhiko MASE³, Kanta ONO³

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, ³Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, ⁴The Institute for Sustainable Sciences and Development, Hiroshima University, ⁵Center for Research in Isotopes and Environmental Dynamics, University of Tsukuba, ⁶Department of Earth and Planetary Systems Science, Faculty of Science, Hiroshima University

Abstract

福島原発から環境中に放出された放射性セシウム (Cs) は、主に水圏を介して移行している。この過程において、土壌や河川・海洋中の固相への吸着が放射性 Cs の水溶性や生態系への移行のし易さを支配する。特に Cs は層状ケイ酸塩に対して特異的に高い親和性を示す一方で、腐植物質などの天然有機物にはその吸着を阻害する効果がある。放射光を用いた XAFS 法や STXM 法は、こうした水圏での Cs の挙動を支配する化学的素過程を調べる上で不可欠なツールである。

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主に大気経路で放出・輸送され、重大な環境汚染を引き起こした。今回の事故で放出された放射性核種は主に放射性セシウムと放射性ヨウ素である。その初期的な放出量や放出・拡散過程、そして陸域や海洋に沈着した放射性物質の二次的な移行過程について多くの研究が進められている [1-2]。このうち二次的な移行については、例えば文部科学省が行った陸域の航空機観測では、放射性セシウムの物理的減衰に伴う空間線量率の減少を超える空間線量率の減少が観測され、降雨等に伴う放射性セシウムの二次的な移行が原因と示唆されている。一方で、太平洋岸の河川の河口域などで空間線量率の増加が認められ、これも高濃度域からの放射性セシウムの再移動が原因とみられている [1-2]。

これらの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、その把握なしに今回の事故による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。地球化学は、地球で起きている現象を化学的に理解しようとする学問であり、こうした問題に直結する科学である。そして、元素の挙動に関する物理化学的情報を得る上では、放射光を用い

たX線分光法による化学的素過程の解析が不可欠である。本稿ではこうした観点から、水圏での放射性セシウムの挙動を支配する層状ケイ酸塩への放射性セシウムの吸着やそれに対する天然有機物の影響について、我々が Photon Factory で行っている研究を紹介したい。

2. 放射性セシウムの層状ケイ酸塩への吸着: Cs L_{III} 吸収端 EXAFS

主にエアロゾルとして大気中を拡散した放射性セシウム (¹³⁴Cs および ¹³⁷Cs) には、放射性セシウムを高濃度に濃縮した粒子が存在することが分かっている [3]。この粒子の放射性セシウムは水に溶けにくいと考えられているが、一方で事故当時に採取されたエアロゾルフィルターに捕集された放射性セシウムは、その 50-90% が水溶性であることが分かっている [4]。そのため、放射性セシウムを含むエアロゾルが地面に乾性沈着した場合、降雨などがあれば放射性セシウムの多くが水に一旦溶けたことが示唆される。あるいは湿性沈着では、その雨や雪の粒の中で放射性セシウムが一旦溶けたことが示唆される。

では土壌表面で溶けた放射性セシウムは、その後どのように挙動するだろうか。これについても、福島（川俣町山木屋地区）で採取した風化花崗岩の薄片上の放射性セシウムの分布をみても、放射性セシウムは土壌中に不均一

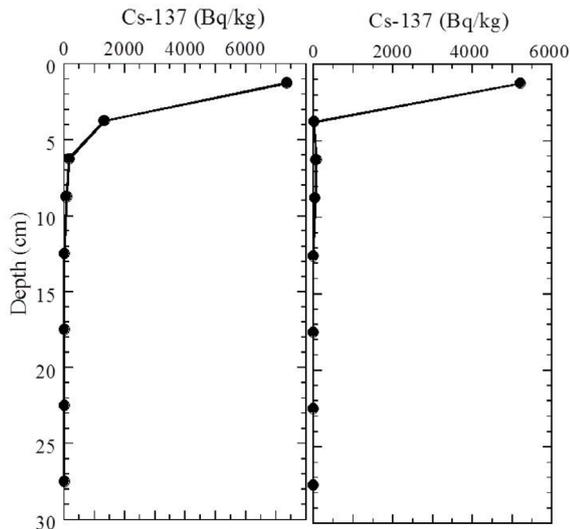


Figure 1 Vertical profiles of Cs-137 in gray lowland soil in Koriyama City in Fukushima collected on April 13, 2011 [6].

に分布していることが分かっている [4]。これらは、主に風化した黒雲母などの層状ケイ酸塩に吸着して存在しており [5]、その粒子は細粒で風化花崗岩中に広く分布する。従って、放射性セシウムは沈着した後に、(水が存在すれば) その場で層状ケイ酸塩に強く吸着され、それ以上は動かなくなると考えられる。放射性セシウムが土壌中で殆ど動かない、つまり殆ど水に溶けないことは、土壌中の鉛直分布からも明らかである。郡山市で 2011 年 4 月 13 日に採取された土壌中の深度プロファイル (Fig. 1) [6] を見ても分かる通り、放射性セシウムはその 90%以上が表層 5 cm 以内に存在しており、その傾向は梅雨などの多雨な時期を経ても変化しなかったことが分かっている [7]。放射性セシウムは大気から土壌に沈着するので、この分布は放射性セシウムが土壌中で水に溶けず、動かない化学形態をとることを示しており、これは層状ケイ酸塩に対する放射性セシウムの吸着特性によると考えられる。セシウムはアルカリ金属であり、環境中では水に溶け易い 1 価の陽イオンとして存在する。しかしセシウムは、層状ケイ酸塩 (雲母や 2:1 型粘土鉱物) に特異的に安定に結合することが知られている。これら層状ケイ酸塩は、ケイ素やアルミニウムの酸化物が 2 次元に広がった層が積み重なった構造を持ち、層と層の間の隙間 (層間) にセシウムイオンは安定に取り込まれる。この安定化にはセシウムイオンの大きなサイズが影響している。セシウムは水に溶けている場合、8 個の水分子と酸素を介して結合するが、大きなイオンであるためこの水和が弱い。一方セシウムイオンのような大きな陽イオンは、層状ケイ酸塩のケイ酸塩 4 面体シートが層間に作る六員環にサイズ的にフィットする。このような場合、セシウムはケイ酸塩 4 面体シートと直接結合を持つため (内圏錯体; Fig. 2)、水和状態より安定で、セシウムイオンの特異的な吸着が起きる。

このような内圏錯体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セシウム (安定同位体)

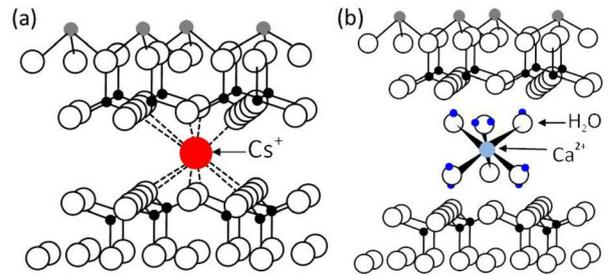


Figure 2 Schematic figures of inner-sphere complex of Cs^+ (a) and outer-sphere complex of Ca^{2+} (b) in the interlayer of vermiculite.

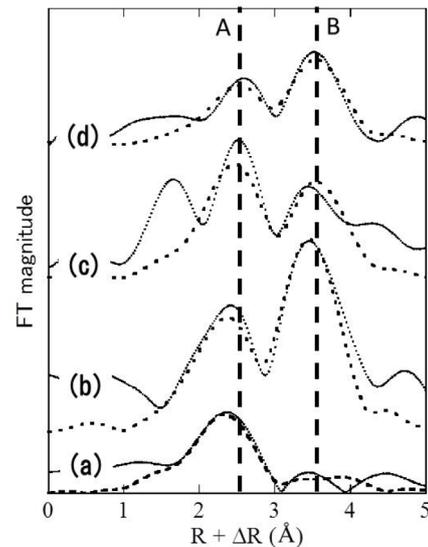


Figure 3 Radial structural function (RSF; phase shift uncorrected) of cesium L_{III} -edge EXAFS spectra of hydrated Cs ion in water (a) and Cs adsorbed on vermiculite (b), on soil in Fukushima (c), and on sediment in Fukushima (d). Solid lines are spectra obtained by experiments and dotted lines are fitted spectra by curve-fitting analysis [8-9].

を添加し、そのセシウム周囲の構造を X 線吸収微細構造法 (EXAFS 法) で調べた (Fig. 3) [8,9]。この測定は、Photon Factory の BL-9A あるいは BL-12C で行った。EXAFS から得られる Cs の動径構造関数には、2 つのピークがみられる。このうち短距離側のピーク A は、最近接の酸素とセシウムの結合と考えられる。一方、長距離側のピーク B は、水和イオンでは現れず、層状ケイ酸塩と内圏錯体を形成した場合に顕著になる [10]。フィッティングの結果、このピークは層状ケイ酸塩中の酸素およびケイ素に由来するピークであることが分かる。もしセシウムが、水和したまま層状ケイ酸塩の層間に取り込まれるとしたら、このピーク B の寄与は見られないはずである。もちろんこれらの構造情報は、試料に添加した安定同位体のセシウムに対して得られたものであるが、モル濃度がはるかに低い放射性セシウムでも、同様の構造かむしろより安定な構造を示す可能性が高い。そのため、内圏錯体由来のピーク B と水和イオン由来のピーク A の比は、その土壌のセシウム固定能を反映していると考えられる。

3. 放射性セシウムの層状ケイ酸塩への吸着に及ぼす有機物の影響：STXMの有用性

こうして土壌表層に固定された放射性セシウムは、浸食を受けて河川に流入し海洋に運ばれる。河川水を様々な孔径のメンブランフィルターでろ過をし、水に残った放射性セシウムを定量すると、大よそ70%以上の放射性セシウムが0.45 μm以上の画分に分配された[11]。つまり福島において放射性セシウムは、河川水中の微小な懸濁粒子に吸着されたまま移動していることが示唆される。

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セシウムは、70%以上が溶存態であり福島とは異なる傾向を示した[12]。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は20 mg/L程度と、福島の阿武隈川などのおおよそ5～10倍以上であった。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、放射性セシウムの吸着を阻害する可能性がある[13]。

そこで本研究では、まず室内のモデル実験として、セシウムを安定に吸着する代表的な層状ケイ酸塩であるバーミキュライトを水に懸濁させてセシウム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セシウムの吸着挙動がどのように変わるかを調べた。その結果、セシウム-層状ケイ酸塩系でフミン酸が存在しない場合に比べると、層状ケイ酸塩にフミン酸添加後にセシウムを加えた三元系では、セシウムの吸着率が減少した。これは、層状ケイ酸塩層間へのセシウム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。セシウム L_{III} 吸収端EXAFSを調べた結果、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、フミン酸が層状ケイ酸塩をコーティングしたために、層間中で内圏錯体を形成するセシウムの割合が相対的に減少したことを示

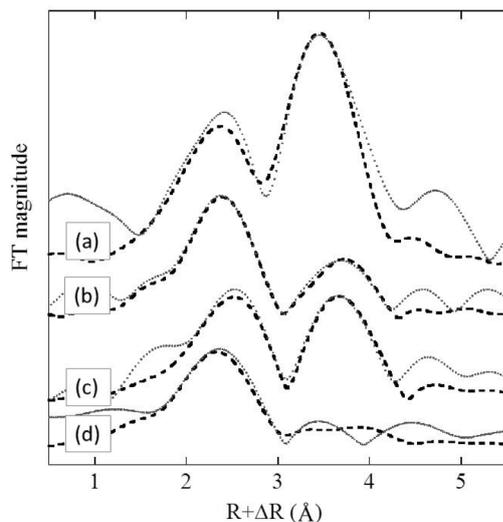


Figure 4 RSF of cesium L_{III} edge EXAFS for cesium adsorbed on vermiculate (a), particulate matters collected from Pripyat River before (b) and after (c) the removal of organic matter. The RSF for hydrated cesium ion (d) was also shown [9,15].

す (Fig. 4) [9,15]。

このような腐植物質によるセシウム吸着の阻害効果は、プリピャチ川で懸濁粒子へのセシウムの吸着が弱いことの原因と考えられた。そこで、プリピャチ川で採取された懸濁粒子にセシウムを添加して、 L_{III} 吸収端 EXAFS を測定した。またプリピャチ川の懸濁粒子から過酸化水素で有機物を除去後にセシウムを吸着させた試料も準備した。その結果、有機物が存在した場合には外圏錯体が優勢であったが、有機物除去試料では内圏錯体の割合が増加した。これは腐植物質など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セシウムの内圏錯体の生成が阻害されることを示している。放射性セシウムは、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と考えられ、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セシウム濃度が高い原因として、放射性セシウム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存在することを確かめるために、有機炭素の検出およびそのキャラクタリゼーションに有効な STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) を用いた。この方法は、ゾーンプレートによる集光で得た 50 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 次元的に走査することで、50 nm 程度の試料の透過マッピング像を得るという手法である。対象とする元素の吸収端前後でマッピング像を得て差をとることで特定の元素のマッピング像が得られ、またその像の中で興味あるポイントについて XAFS を得ることで、その元素の化学種を知ることができる。特に現在我々が進めている PF-S2 課題では、武市・小野らが中心となり独自の設計に基づくコンパクトな STXM (cSTXM) を組み立て、主に PF の BL-13 で運用している [14]。cSTXM は、市販品と変わらぬ性能を発揮しており、また光学素子の炭素汚染を除去できるシステムを備えている BL-13 の特徴も相まって、種々の試料の炭素の分布と局所化学種分析(官能基別マッピング)に cSTXM は大いに活躍している [15-17]。

そのひとつの応用として、プリピャチ川で採取された懸濁粒子を cSTXM で分析することで得た炭素、アルミニウム、カリウムの分布を Fig. 5 に示した。その結果、層状ケイ酸塩に多く含まれるアルミニウムやカリウムを取り囲むように炭素が存在していることが分かる [15]。またこの炭素の K 端 XANES を測定したところ、腐植物質とほぼ同様のスペクトルを示した。比較として示したフミン酸のスペクトルと比べると、プリピャチ川の試料では 287 eV 付近のピークが相対的に弱かった。これはフェノール基に含まれる炭素のピークであり、この寄与が小さいものは腐植物質のうち、フミン酸よりも水に溶けやすいフルボ酸という成分のスペクトルに類似している。いずれにしてもこれらの結果は、プリピャチ川中の懸濁粒子は、層状ケイ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、その結果放射性セシウムの吸着が阻害され

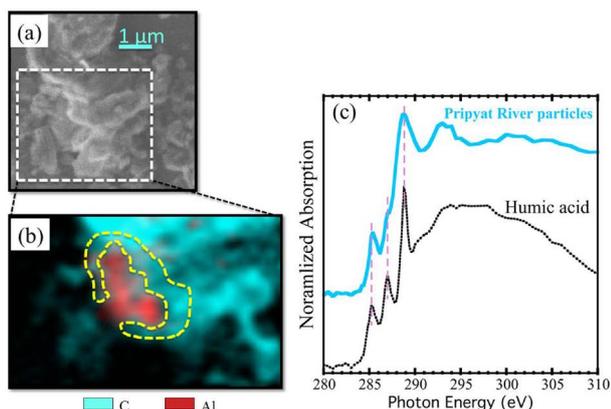


Figure 5 (a) SEM (secondary electron) image of particulate matters collected from the Pripyat River; (b) Color-coded chemical composite map, derived from cSTXM images (blue: C; red: Al) in the squared area of (a); (c) Carbon K-edge XANES spectrum in the area designated by yellow broken line in (b) and that of humid acid (the Suwanee River Humic Acid) as a reference material [15].

ていると解釈できる。

4. まとめ

放射性セシウムが水溶性であるか懸濁態など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セシウムの移行や、放射性セシウムの河川 - 河口 - 海洋系での移行挙動の把握などにおいて極めて重要な問題である。特に水圏における懸濁粒子など、セシウムのホスト相となる物質は、無機物と有機物が混合した複雑な形態を示している。このような媒体に対するセシウムの吸着種の把握や、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線分光法が不可欠である。特にEXAFSによる局所構造解明やSTXMによる有機物のキャラクタリゼーションは、X線分光によってのみ得られる情報である。これらを駆使することで、放射性セシウムの移行挙動や固液分配挙動に対する理解が深まり、今後の福島原発事故による環境汚染のよりよい解決に貢献することが期待される。

また本研究で扱った有機 - 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、電子線によるダメージがあるため、このような有機物の局所分析はこれまで困難であった。一方STXMは、このような有機物の特徴を局所的に調べられる殆ど唯一の手段であり、地球惑星化学・環境化学のみならず、微生物学や磁性材料科学、有機材料科学、高分子科学など、多くの分野で有効な手法である。今後日本でもSTXMが様々な分野の研究に有効に使われ、関連分野が大きく発展することを大いに期待したい。

引用文献

[1] N. Yoshida and Y. Takahashi, *Elements* **8**, 201(2012).
 [2] 中島映至, 大原利真, 植松光夫, 恩田 裕一, 原発事故環境汚染 福島第一原発事故の地球科学的側面,

東大出版会, 2014.

[3] K. Adachi, M. Kajino, Y. Zaizen, and Y. Igarashi, *Sci. Rep.* **3**, 2554 (2013).
 [4] K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. Kanai, H. Tsuruta, A. Shinohara, and Y. Takahashi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **295**, 1927 (2013).
 [5] H. Mukai, T. Hatta, H. Kitazawa, H. Yamada, T. Yaita, and T. Kogure, *Environ. Sci. Technol.* **48**, 13053 (2014).
 [6] K. Tanaka, Y. Takahashi, A. Sakaguchi, M. Umeo, S. Hayakawa, H. Tanida, T. Saito, and Y. Kanai, *Geochem. J.* **46**, 73 (2011).
 [7] T. Matsunaga, J. Koarashi, M. Atarashi-Andoh, S. Nagao, T. Sato, and H. Nagai, *Sci. Total Environ.* **447**, 301 (2013).
 [8] H. Qin, Y. Yokoyama, Q. Fan, H. Iwatani, K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. Kanai, J. Zhu, Y. Onda, and Y. Takahashi, *Geochem. J.* **46**, 297 (2012).
 [9] Q.H. Fan, M. Tanaka, K. Tanaka, A. Sakaguchi, and Y. Takahashi, *Geochim. Cosmochim. Acta* **135**, 49 (2014).
 [10] B. C. Bostick, M. A. Vairavamurthy, K. G. Karthikeyan, and J. Chorover, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2670 (2002).
 [11] A. Sakaguchi, K. Tanaka, H. Iwatani, H. Chiga, Q. Fan, Y. Onda, and Y. Takahashi, *J. Environ. Radioactivity* **139**, 379 (2015).
 [12] U. Sansone, M. Belli, O. V. Voitesekovitch, and V.V. Kanivets, *Sci. Total. Environ.* **186**, 257 (1996).
 [13] Y. Takahashi, Y. Minai, S. Ambe, Y. Makide, and F. Ambe, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 815 (1999).
 [14] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, K. Ono, and Y. Takahashi, *Chem. Lett.* **43**, 373 (2014).
 [15] H. Suga, Q. Fan, Y. Takeichi, K. Tanaka, H. Kondo, V. V. Kanivets, A. Sakaguchi, K. Kato, N. Inami, K. Mase, K. Ono, and Y. Takahashi, *Chem. Lett.*, **43**, 1128 (2014).
 [16] Y. Moritomo, T. Sakurai, T. Yasuda, Y. Takeichi, K. Yonezawa, H. Kamioka, H. Suga, Y. Takahashi, Y. Yoshida, N. Inami, K. Mase, and K. Ono, *Appl. Phys. Express* **7**, 052302 (2014).
 [17] S. Mitsunobu, M. Zhu, Y. Takeichi, T. Ohigashi, H. Suga, H. Makita, M. Sakata, K. Ono, and Y. Takahashi, *Chem. Lett.* **44**, 91 (2014).

(原稿受付：2015年1月20日)

著者紹介

高橋嘉夫 Yoshio TAKAHASHI
東京大学大学院理学系研究科 教授
〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL: 03-5841-4517 FAX: 03-5841-8791
e-mail: ytakaha@eps.s.u-tokyo.ac.jp

略歴：1992 年東京大学大学院理学系研究科博士課程終了，
1998 年広島大学助手，2000 年広島大学助教授，2009 年広
島大学教授，2014 年東京大学教授。博士（理学）。
最近の研究：分子環境地球化学。

菅大暉 Hiroki SUGA
広島大学大学院理学研究科 修士課程 2 年
e-mail: hiro-suga@hiroshima-u.ac.jp

武市泰男 Yasuo TAKEICHI
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 助教
e-mail: yasuo.takeichi@kek.jp

ファンチャオファイ Qiaohui FAN
東京大学大学院理学系研究科 研究員
e-mail: fanqh@eps.s.u-tokyo.ac.jp

田中万也 Kazuya TANAKA
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
e-mail: kt0830@hiroshima-u.ac.jp

坂口綾 Aya SAKAGUCHI
筑波大学アイソトープ環境動態研究センター
e-mail: ayaskgc@ied.tsukuba.ac.jp
宮本千尋 Chihiro MIYAMOTO
広島大学理学部 学部 4 年
e-mail: b112008@hiroshima-u.ac.jp

井波暢人 Nobuhito INAMI
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
特任助教
e-mail: nobuhito.inami@kek.jp

間瀬一彦 Kazuhiko MASE
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
准教授
e-mail: mase@post.kek.jp

小野寛太 Kanta ONO
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
准教授
e-mail: kanta.ono@kek.jp