

JAERI-Review
2001-018



JP0150718



河川における放射性核種の移行と存在形態に関する研究

2001年6月

松永 武

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布を行っております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2001

編集兼発行 日本原子力研究所

河川における放射性核種の移行と存在形態に関する研究

日本原子力研究所 東海研究所 環境科学研究部

松 永 武*

(2001年4月12日受理)

本報告は、大気中に放出され、地表に降下・蓄積した人工放射性核種の長期的移行挙動の理解に寄与することを目的とした研究の中で、大気から地表に降下した数種の放射性核種の河川流域における挙動についての研究を取りまとめたものである。掲載した一連の研究では、1) 河川流域における核種の移行、2) 河川における核種の存在形態の2つの面から研究が行われた。国内の河川流域における核実験フォールアウトの ^{137}Cs ならびに自然起因の ^7Be 、 ^{210}Pb を利用した移行収支の研究の結果、これらの放射性核種の河川移行では、河川水中の懸濁物質が放射性核種の移行媒体として重要であること、さらに、河川流域からの核種の年間流出量を河川流量との回帰式で近似できることが示された。チェルノブイル原子力発電所近傍の地域において、チェルノブイル事故により放出された放射性核種の河川水・湖沼水中の存在形態について固液分配の観点から研究が進められた。その結果、実験室系ならびに異なる環境条件で得られた固液分配比を特定の野外の系に適用する上での妥当性と留意点が実際の観測に基づいて示された。また、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am については、高分子量の溶存有機物との溶存性の錯体形成がそれら核種の溶存と移行に大きな役割を有していることが明らかにされた。さらに、この錯体形成に係わる実験結果の解釈については化学平衡論に基づくモデルが適用された。同種のモデルは放射性核種の保持体として重要な河底堆積物中の鉄・マンガン相の挙動に対しても用いられた。これらの研究で得られた成果は地表面環境の広域的な汚染が起きた場合の長期的な環境影響の定量化に役立つものと考えられる。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

* 現在) 原子炉安全工学部 安全評価研究室

A Review on Studies of the Transport and the form of Radionuclides in the Fluvial Environment

Takeshi MATSUNAGA

Department of Environmental Sciences
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received April 12, 2001)

The Japan Atomic Energy Research Institute has conducted studies with an aim to contribute to understanding the long-term behavior of atmospherically-derived radionuclides deposited on the ground. The present report reviews a series of studies among them which have especially dealt with the behavior of those radionuclides in a fluvial environment. The studies cited here include investigations of 1) the evaluation of the transport rate of the atmospherically-derived radionuclides from the ground via a river to the downstream areas where the affected water is consumed; 2) the physico-chemical form of the radionuclides in the fluvial environment. An investigation in the Kuji river watershed with ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be has validated i) the importance of suspended particulate materials in the fluvial discharge of those radionuclides, and ii) a methodology to estimate the discharge of those radionuclides based on the regression analysis with the river water flow rate. From a viewpoint of their distribution between water and suspended particles, the form of radionuclides released by the Chernobyl accident in rivers and lakes in the vicinity of the Chernobyl Nuclear Power Plant were analyzed. As a result, a general reasonability and some cautions were suggested when commonly reported distribution ratios obtained in the laboratory and the different environment are applied to describe the partitioning of the radionuclides in specific natural environmental conditions. This experimental investigation in Chernobyl also revealed the role of natural dissolved organics in affecting the dissolution and transport of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am through complexation to form soluble species. Further, a chemical equilibrium model was applied to describe this complexation. The similar model was also applied for the behavior of iron and manganese (hydr)oxides in river recharged aquifers which can bear riverborne radionuclides and can influence their migration. The obtained findings and the developed methodologies in these studies will be important in quantifying environmental affections caused by a broad, radioactive contamination in a river watershed which might come in future.

Key words: Radionuclide, Suspended Particles, Organics, River, Watershed, Fluvial Discharge, Transport, Partitioning, Complexation, Chernobyl

目 次

| | |
|--|-----|
| 1. 序 論 ----- | 1 |
| 1.1 はじめに ----- | 1 |
| 1.2 これまでの関連研究と研究課題 ----- | 2 |
| 1.3 本報告の構成 ----- | 6 |
| 2. 河川流域における放射性核種の移行収支に関する研究 ----- | 9 |
| 2.1 はじめに ----- | 9 |
| 2.2 河川流域における ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 、 ^7Be の移行特性 ----- | 9 |
| 2.3 ^{137}Cs の流域からの移行割合の経年変化の解析 ----- | 32 |
| 2.4 まとめ ----- | 39 |
| 3. チェルノブイル地域の河川水系における放射性核種の存在形態に関する研究 ----- | 43 |
| 3.1 はじめに ----- | 43 |
| 3.2 事故の経緯と放射性汚染の現状 ----- | 43 |
| 3.3 実験手法 ----- | 50 |
| 3.4 結果と考察 ----- | 54 |
| 3.5 まとめ ----- | 70 |
| 4. 河川水中の放射性核種挙動の化学平衡モデルによる解析 ----- | 72 |
| 4.1 はじめに ----- | 72 |
| 4.2 河川水中腐植物質と放射性核種の錯形成の研究 ----- | 72 |
| 4.3 河底堆積物中の鉄・マンガン酸化物の循環機構の研究 ----- | 81 |
| 4.4 まとめ ----- | 98 |
| 5. 結 語 ----- | 100 |
| 謝 辞 ----- | 101 |
| 参考文献 ----- | 102 |
| 補遺 1 河川水中の放射性核種の捕集・測定技術について ----- | 111 |
| 補遺 2 腐植物質の錯形成モデルの類型について ----- | 115 |

Contents

| | | |
|-----|---|-----|
| 1. | Preface ----- | 1 |
| 1.1 | Introduction ----- | 1 |
| 1.2 | Related Studies and Subjects in Past ----- | 2 |
| 1.3 | Structure of the Present Review ----- | 6 |
| 2. | Study on Budget of Radionuclides in a Watershed ----- | 9 |
| 2.1 | Introduction ----- | 9 |
| 2.2 | Fluvial Discharge of ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^7Be in a Watershed ----- | 9 |
| 2.3 | Temporal Change in Fluvial Discharge of ^{137}Cs ----- | 32 |
| 2.4 | Short Summary ----- | 39 |
| 3. | Form of Radionuclides in River Water in the Chernnoby Area ----- | 43 |
| 3.1 | Introduction ----- | 43 |
| 3.2 | General Aspect of the Accident and the Radioactive Contamination ----- | 43 |
| 3.3 | Experimental Method ----- | 50 |
| 3.4 | Results and Discussion ----- | 54 |
| 3.5 | Short Summary ----- | 70 |
| 4. | Analysis of the Behavior of Fluvial Radionuclide by a Chemical Equilibrium Model ----- | 72 |
| 4.1 | Introduction ----- | 72 |
| 4.2 | Complexation of Radionuclides with Dissolved Organics ----- | 72 |
| 4.3 | Cycling of Iron and Manganese Hydroides in River Bottom Sediment ----- | 81 |
| 4.4 | Short Summary ----- | 98 |
| 5. | Concluding Remarks ----- | 100 |
| | Aknowledgement ----- | 101 |
| | References ----- | 102 |
| | Appendix 1 Methodology of Collection and Measurement of Fluvial Radionuclides ----- | 111 |
| | Appendix 2 Complexation Models of Radionuclides with Humic Substances ----- | 115 |

図 目 次
List of Figures

| | |
|-----------|---|
| (1 章) | |
| Fig. 1-1 | General pathways of atmospherically-derived radionuclides in a river watershed in (a) regional scale and (b) local scale. ----- 8 |
| (2 章) | |
| Fig. 2-1 | Location of the river water sampling point and related observations at Kuji River watershed. ----- 11 |
| Fig. 2-2 | Sampling and analytical system of river water for determination of dissolved ^{137}Cs and particulate forms of ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be . ----- 13 |
| Fig. 2-3 | Dependence of collection efficiency of ^{137}Cs in dissolved form on the amount of water passed through a KCFC adsorbent column in a laboratory experiment. ----- 19 |
| Fig. 2-4 | Radioactivity concentrations of ^{137}Cs in dissolved and particulate forms in the Kuji River observed at the Iwafune bridge. ----- 23 |
| Fig. 2-5 | Changes in properties of particulate materials with river water flow rate.-- 25 |
| Fig. 2-6 | Particle size distribution expressed as volumetric density of particles.----- 25 |
| Fig. 2-7 | Dependency of discharge of radionuclides and particulate materials on the river water flow rate. ----- 29 |
| Fig. 2-8 | Scheme of annual budget of ^{137}Cs in the Kuji River watershed (1987-1988). ----- 31 |
| Fig. 2-9 | Location of the Hi-i river watershed and the Lakes Shinji and Naka-umi.-- 34 |
| Fig. 2-10 | Regressions found between (a) annual deposition of ^{137}Cs in Shimane and that in Tsukuba-Tokyo in 1970-1995, and (b) monthly deposition of ^{137}Cs in Shimane and that in Tottori in 1970-1985. ----- 36 |
| Fig. 2-11 | Analytical procedure to deduce the sedimentation rate of ^{137}Cs in Lake Shinji. ----- 37 |
| Fig. 2-12 | Examined contributions of fluvial discharge and atmospheric fallout for the sedimentation rate of ^{137}Cs in the bottom sediment of the Lake Shinji. ----- 41 |
| Fig. 2-13 | Scheme of annual contribution of atmospherically-derived ^{137}Cs from fluvial and atmospheric fluxes to the bottom sediment of Lake Shinji in the Hi-i river watershed. ----- 42 |
| (3 章) | |
| Fig. 3-1 | Location of the Chernobyl Power Plant. ----- 46 |
| Fig. 3-2 | Contamination of ^{137}Cs around the Chernobyl Power Plant. ----- 47 |
| Fig. 3-3 | Major streams and lakes around the Chernobyl Exclusion Zone. ----- 48 |
| Fig. 3-4 | Radioactivity concentration of ^{137}Cs and ^{90}Sr in soil samples and suspended solid relative to $^{239,240}\text{Pu}$. ----- 59-60 |
| Fig. 3-5 | Distribution of particulate and dissolved radionuclides in surface waters in the Chernobyl Exclusion Zone. ----- 61-62 |
| Fig. 3-6 | Apparent distribution of radionuclide between particulate and dissolved forms in the surface waters in the Chernobyl Exclusion Zone. ----- 63 |
| Fig. 3-7 | Distribution of dissolved radionuclides and organic carbon over different molecular sizes collected from Sahan river. ----- 66 |

| | | |
|-------------|--|-------|
| Fig. 3-8 | Distribution of dissolved radionuclides and organic carbon over different molecular sizes in the surface waters in the Chernobyl Exclusion Zone. --- | 67-68 |
| Fig. 3-9 | Phase distribution of radionuclides in suspended solid collected from Glubokoye lake. ----- | 69 |
| (4 章) | | |
| Fig. 4-1 | Concentration of dissolved organic carbon observed in the Kuji river water. ----- | 78 |
| Fig. 4-2 | Geochemical cycle of (a) iron minerals and (b) manganese minerals. ----- | 82 |
| Fig. 4-3 | Schematic diagram of the field study at the Glatt river. (a) cross section of the study site. (b) typical concentration profiles of dissolved iron and managese observed in summer season in infiltrated river water. ----- | 85 |
| Fig. 4-4 | Illustration of the column experiment to simulate the field at the Glatt river and the used inlet water composition collected from the field. ----- | 86 |
| Fig. 4-5 | Simulated results for aqueous concentrations of (a) iron and manganese, (b) nitric species and (c) sulphuric species compared to their observed values. ----- | 90 |
| Fig. 4-6 | Results of sensitivity analysis on reaction rates for (a) organic matter, and dissolving minerals (b) ferrihydrite and (c) birnessite. ----- | 91 |

表 目 次
List of Tables

| | |
|-----------|---|
| (2章) | |
| Table 2-1 | Water quality and concentration of selected dissolved ions at the Kuji River sampling point under normal flow conditions. ----- 15 |
| Table 2-2 | Water quality and concentration of selected dissolved ions at the Kuji River sampling point under high flow conditions. ----- 16 |
| Table 2-3 | Collection efficiency for selected radionuclides by KCFC adsorbent after 900 litres of water flowed through the adsorbent column. ----- 18 |
| Table 2-4 | Hydrology, particulate material, radioactivity and discharge of ^{137}Cs under normal flow conditions. ----- 24 |
| Table 2-5 | Hydrology, particulate material, radioactivity and discharge of ^{137}Cs under high flow conditions. ----- 26 |
| Table 2-6 | Activity concentration and daily load of ^{210}Pb and ^7Be . ----- 27 |
| (3章) | |
| Table 3-1 | Estimated inventory and released activity into the environment in the Chernobyl accident for selected radionuclides. ----- 45 |
| Table 3-2 | Ion concentrations and water quality in sampling locations. ----- 49 |
| Table 3-3 | Radioactivity concentrations of ^{137}Cs , ^{90}Sr and some TRU elements in selected sampling points in the Chernobyl Exclusion Zone. ----- 56-58 |
| (4章) | |
| Table 4-1 | Parameter values in chemical speciation for selected surface water bodies in the Chernobyl Exclusion Zone. ----- 77 |
| Table 4-2 | Parameter values in chemical speciation for Kuji river water bodies of Japan. -- 77 |
| Table 4-3 | Results of chemical speciation for selected surface water bodies in the Chernobyl Exclusion Zone -(1) Am-. ----- 79 |
| Table 4-4 | Results of chemical speciation for selected surface water bodies in the Chernobyl Exclusion Zone -(2) Pu-. ----- 79 |
| Table 4-5 | Results of chemical speciation for Kuji river water bodies -(1) Am-. ----- 80 |
| Table 4-6 | Results of chemical speciation for Kuji river water bodies -(2) Pu-. ----- 80 |
| Table 4-7 | Reactions and adopted equilibrium formation constants of minerals and organic matter. ----- 92 |
| Table 4-8 | Rate constants for reactions of minerals and organic matter in the mass transport simulation. ----- 93-94 |
| Table 4-9 | Simulated reactions dominated in the experimental column. ----- 96-97 |

This is a blank page.

1. 序論

1.1 はじめに

本報告は、大気から地表に降下した数種の放射性核種の河川流域における挙動について日本原子力研究所で行った研究¹⁾⁻¹¹⁾をまとめたものである。これらの研究は、1987年から1999年の間、環境安全研究部及び環境科学研究部において実施された。その目的は、大気中に放出され、地表に降下・蓄積した人工放射性核種の長期的移行挙動の理解に寄与することである。これら一連の研究で得られた知見ならびに実験・解析にわたる方法論は、河川流域の広域的な放射性汚染が起きた場合の環境影響の定量化に役立つものと考えられる。以下に研究背景を述べる。

原子力発電所等の安全評価においては、施設の有する包括的なリスクを評価するために、原子炉内の機器の信頼性評価から、環境に放出された放射性核種により起こり得る健康影響に至るまでの評価が行われる。環境影響評価の段階において、環境中の放射性核種の移行挙動の評価は、多くの場合、大気・土壌・農作物に関わるモデルから構成されている (Togawa & Homma¹²⁾)。大気降下物によって直接に、あるいは土壌を経由して河川水が汚染され、飲料水・灌漑水などに移行する経路も存在するが、従来は、その寄与が小さなものとして、重視されてこなかった。

しかしながら、チェルノブイル原子力発電所の事故は、河川移行経路の重要性を明確に示した。チェルノブイル事故地域近傍の地表面は大きな放射性汚染を受け、その汚染は、河川を経由して下流のキエフ人造湖、ドニエプル水系に移行し、一部は黒海まで到達している (Vakulovsky ら¹³⁾)。この結果、ドニエプル川の流域では、河川水を利用したり、川魚を食べることによる住民の被ばくへの寄与が平均で37%、地域的には2-68%と評価されている (Berokovski ら¹⁴⁾)。河川上流の地域の放射性汚染が下流へ到達する例は、チェルノブイル近傍のみならず英国でも報告されている (Walling ら¹⁵⁾)。また、わが国では Hirose ら¹⁶⁾ が、チェルノブイル事故由来の放射性降下物の降下に対応して、国内河川水中の¹³⁷Cs濃度の増加を報告している。

これらの事例は、大気から地表面への沈着に続いて、河川移行の経路を人への影響評価の上で評価対象経路に含めるべきであることを明確に示している。チェルノブイル事故の影響を受けたドニエプル水系の例 (Berokovski ら¹⁴⁾) に見るように、河川移行経路の寄与の大きさは水利用の形態・程度により幅広く変わる。したがって、個々の環境における河川移行寄与の大きさを河川移行モデルという一定の枠組みに、地域特性を反映したパラメータを用いて判断していく必要がある。本報告に述べる研究では、移行モデルを構築するための基礎として、河川における放射性核種の流出特性の研究によりモデルの枠組みを検討した。そして、地域特性・核種の相違が及ぼす河川水中の放射性核種の存在形態について、野外実験と化学平衡モデルによる解析を加えて論じた。

1.2 これまでの関連研究と研究課題

1.2.1 河川流域からの放射性核種の移行モデル

河川における放射性核種の移行のモデル化については、大きく2つの手法が考えられる。すなわち、1) 移流拡散方程式を用いる手法、2) 流域を1つの応答系と見なす手法である。放射性核種を含めて微量元素全体に通ずる事柄であるが、水中の懸濁物そして河底堆積物との吸着・脱着反応はそれら放射性核種(元素)の挙動に大きな影響を持つ。移流拡散方程式を用いる方法は、こうした吸着・脱着反応、そして懸濁物自体の輸送も直接考慮する方法であるために、多数の水理学的なパラメータとその空間分布を必要とする。原子力施設事故時にリアルタイムで影響予測を行うシステムの一部である RIVTOX は河川についての1次元の移流拡散モデルである¹⁷⁾。このモデルは1次元であるが、懸濁物・河底堆積物の粒径分布に至るまでの詳細なパラメータを必要とする。

一方、流域全体を1つの応答系と見なす方法は、リンや有機物による河川・湖沼の汚濁の問題に関して発展した手法である¹⁸⁾。降水は、それら着目物質を含む表面土壌の浸食ならびに土壌からの溶出を通じて、流域土壌に蓄積した着目物質を移動させる。一方、降水は河川流量も増加させて、河川における物質の運搬力・運搬量を増加させる。流域に蓄積した着目物質の河川による移行とは、流域土壌から河川への移動、そして、河川における上流から下流への運搬の2つの過程を含んでいる。流域土壌から河川への移動を、降水量ではなく、降水により同時に起こる河川流量の増加に関係づけることができる。いわば降水量の代替として河川流量を置くことができる。こうすると、流域に蓄積した放射性核種の河川による移行全体を河川流量を主変数として経験的に表すことが可能になる。流域全体を1つの応答系と見なし、河川流量を主変数に取る第2の手法は、以上の考慮に基づいた手法である。また、応答のパラメータについては、流域内の場所における違いを与えず、流域全体で1組に“集中させた”(“lumped”)取り扱いをする。ただし、実際の問題では、流域を土地利用の違いなどにより複数の小流域に分割することが一般的である。そして、それぞれの小流域が1つの応答系とされ、加算により全体を構成する。ここで述べた研究は、2つめの手法に沿った考え方を放射性核種について適用したものである。

1.2.2 河川流域からの放射性核種の移行割合

河川の長期的な放射性汚染がもたらされる経路として、「大気放出-地表沈着-河川流出」の経路が考えられる。この経路の実際の典型は、大気圏内核実験により生成した核分裂生成物の大気降下物(核実験フォールアウト)によるものである。日本国内の河川流域において、現存する¹³⁷Csの大部分は、この過去の大気圏内核実験に由来する(渡部¹⁹⁾)。その後の1986年に起きたチェルノブイル原子力発電所の事故により、欧州のいくつかの国では、核実験フォールアウトとしての蓄積¹³⁷Csの量に匹敵する、あるいは、それを上回る汚染を受けた(事故地域近傍の汚染の状況については別途述べる)。しかしながら、日本では、チェルノブイルから飛来して降下した¹³⁷Csの量は、その時点の¹³⁷Cs蓄積量の3-5%であった。

国内において、核実験フォールアウトに着目した河川水系の研究には、まずYamagata(山県)ら²⁰⁾の研究がある。山県らは核実験フォールアウトの降下量が大きかった1960年代初期にお

いて、 ^{137}Cs の河川による流出を調べた。そして、国内の河川全体での推定値として、その年に降下したフォールアウトでは1.3%、そしてその年以前に降下したフォールアウトでは0.06%の年間移行割合を与えた。鎌田ら²¹⁾は江戸川、阿賀野川、淀川水系において核実験フォールアウトの ^{90}Sr の流出を研究した。鎌田らによると、時間的変動の観点から ^{90}Sr の河川への流出は3つの成分に分けられた。降水の流出過程と対応させると、表面流出は降水と一致し、浅層地下水層による流出「中間流出」は1-2年遅れ、深層地下水による流出「地下水流出」は5-6年遅れであった。上記3つの成分に関する流出量の式を回帰的に導くとともに、 ^{90}Sr が土壌から河川への流出で失われる速度(流亡率)を求めた。さらに鎌田ら²²⁾は、河川水の浄水過程における核実験フォールアウトの除去についても考察した。

1. 2. 3 河川における放射性核種の存在形態に関するこれまでの研究

(1) 化学的存在形態

河川流域からの放射性核種の移行を考える上では、河川における放射性核種の物理化学的存在形態とその成因についての理解の一層の充実が必要と考えられる。放射性核種の化学的存在形態の研究、すなわちどのような鉱物相あるいは化合物に存在するかを明らかにするためには、放射性核種分析に加えて物質相を同定することが必要となる。固相における放射性核種の化学的存在形態については、河底堆積物について研究が進められてきた。Spalding & Cerling²³⁾はORNLの廃棄物処分施設周辺の河川において、放射性核種(^{60}Co 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs)による河底堆積物の汚染状況を調べた。河底堆積物による固定化の機構は次のように核種ごとにそれぞれ異なることが分かった。 ^{60}Co はマンガンとともに水酸化物として河底堆積物表面に沈着する。 ^{90}Sr は交換性陽イオンとして粘土鉱物、有機物、鉄・マンガン酸化物の表面に存在する。わずかな部分が非交換性の形でマンガン酸化物中に存在する。 ^{137}Cs はイライト粘土鉱物に不可逆的に保持されている。Förstner & Schoer²⁴⁾はドナウ川、ヴッセー川、ローヌ川、オークリッジクリークの河底堆積物の選択的抽出実験から、人工放射性核種は対応する安定同位体よりも遊離し易い存在形態であり、環境条件の変化によっては速やかに溶存化する可能性を示唆した。河川水中の溶存態の人工放射性核種の化学的な存在形態についての報告は少ない。Nelsonら^{25), 26)}は、北米の複数の湖水において、核実験由来の $^{239,240}\text{Pu}$ の一部が溶存有機錯体として存在する事を示唆した。浅層地下水に浸透する河川水中での、チェルノブイル事故に起因する放射性核種の粒径の研究では、コロイドサイズまで含んだ物理的な形態分析の報告がなされている(Waberら²⁷⁾)。

以上をまとめると、河川中の放射性核種の化学的存在形態については、「溶存態」、そして「懸濁態」という移動相についての研究がさらに必要である。特に、懸濁態については、堆積物に比較して、化学形態分析のために多量の試料を用意することが難しいために、ほとんど報告がない。

(2) 物理的存在形態

河川水中での放射性核種についての、物理的存在形態すなわち「溶存態」・「懸濁態」の分別の必要性はモデルの上でも実験的研究の上でも認識されているものの、具体的な実験的評価が行われた例は限られている。イタリアのポー川においてBattaglia²⁸⁾は、原子力発電所の排水放出口から下流にかけて、河川水中の発電所起因の ^{137}Cs の存在形態を調べた。その結果、陽イオン

として存在している ^{137}Cs と懸濁物に取り込まれた ^{137}Cs の割合が、発電所の貯蔵タンクで 96:4、放出口で 60:40、10km 下流で 40:60 と流下につれて、懸濁物に取り込まれていくことが見いだされた。また、粒径範囲 5-10 μm の懸濁物が ^{137}Cs の大部分を運んでいることを報告している。

チェルノブイル事故の後、この事故由来の放射性核種の河川経由の移行について研究が進められた。Higgitt ら²⁹⁾、Walling ら¹⁵⁾ はチェルノブイル事故後、英国のウエールズにおいて、高濃度の ^{137}Cs の降下を受けた上流域からの河川水懸濁物質の移動により下流で二次的な汚染が生ずる事例を報告し、河川移行の重要性を示した。Zheleznyak²⁰⁾ はチェルノブイル事故地近傍における、洪水時の二次放射能汚染を評価するためのモデル開発を行なっている。事故地近傍においては、ドニエプル水系における ^{137}Cs と ^{90}Sr の移行が研究され、両核種の振る舞いの相違、また人造湖という地形が河川に流出した ^{137}Cs のトラップとなり、また、そこでの生物汚染をもたらすことが報告されている。このことは、 ^{90}Sr に比べて ^{137}Cs が懸濁態として運ばれている割合が多いこと、または人造湖において懸濁物に捕捉されることを反映した結果と推定される。

物理的存在形態（溶存しているか懸濁物に含まれているか）は、河川における放射性核種の運搬に関わる重要な性質であるが、実際の研究例数、対象核種が限られており、TRU 核種を含めた研究の蓄積が必要と考えられる。この「溶存態」、「懸濁態」の分別については次に示す「分配係数」（あるいは「分配比」）の概念が広く用いられてきた。

(3) 分配係数

河川において水相（河川水）の目的放射性核種濃度（ Bq/mL ）に対する固相（水中懸濁物・河底堆積物）の核種濃度（ Bq/g ）の比として定義される分配係数は、固相・水相が共存する系における放射性核種の挙動を表す重要なパラメータとして用いられてきた。固相・水相との間で化学平衡が成り立った時点での値を「分配係数」とするのが本来の定義である。本報告では、他研究者が「分配係数」という用語を用いている限り、その通りに引用する。後に述べる本研究で得た値は、実際の河川の中での値であり、平衡については不明であるので、本来の「分配係数」と区別して「分配比」と記す (Richard & Shultis³¹⁾)。

河川環境における分配係数に着目した研究、その修飾因子の研究は、1980 年代に米国のグループが積極的に行った。これは、米国における放射性廃棄物処理処分施設から河川への放射性核種の漏洩問題と関係したものと推測される。しかし、近年は、冒頭に述べたとおり、一般の原子力発電所の想定事故時において河川経路が重視されなかったために、研究は少ない。以下に、1980 年代の米国での研究³²⁾⁻³⁷⁾を中心に要点を記す。

複数の研究をまとめると ^{137}Cs の淡水系における分配係数は、 10^3 - 10^4 (mL/g) であると報告されている^{33), 38)}。 ^{137}Cs と並び、環境影響評価の上で一般に重要な Sr、Pu 同位体においてその分配係数は、それぞれ $\sim 10^2$ (mL/g)³⁴⁾、 $\sim 10^5$ (mL/g)³⁵⁾ のオーダーである。吸着過程と脱着過程では、一般に脱着過程における分配係数が大きな傾向が認められる³³⁾⁻³⁶⁾。Schell ら³³⁾ は ^{137}Cs の分配係数について次のように報告している。淡水とその堆積物との間の分配係数は吸着過程では 17-1740 (mL/g)、脱着過程では 1790-3650 (mL/g) である。同様の系で、 ^{85}Sr については、34.8-113.0 (mL/g) (吸着過程)、486 (mL/g) (脱着過程) である³⁴⁾。Pu 同位体では、分配係数 9300-47100 (mL/g) (吸着過程)、75700-441000 (mL/g) (脱着過程) と見いだされ

た³⁵⁾。なお、その実験³⁵⁾では、測定の便宜のために²³⁷Puが用いられている。Hiroseら¹⁶⁾は、日本の7河川で、1985-1987年の間、河川水中の¹³⁷Cs、^{239,240}Puを懸濁態と溶存態に分けて定量した。この結果、¹³⁷Csの分配係数は $1.0 \times 10^4 - 3.2 \times 10^5$ (mℓ/g)、^{239,240}Puについては $4.1 \times 10^4 - 2.3 \times 10^6$ (mℓ/g)であった。分配係数のこのような大きな値は、両核種、特にPuの水中浮遊土壌への高い吸着性を実証している。

固液分配に対する修飾因子には、溶液のpH、共存イオン、溶存有機物などがある。¹³⁷Csの分配係数についてpHの影響は小さい。環境中で一般的なpH 4-9の範囲では、¹³⁷Csの分配係数のpH依存性は認められない。⁸⁵SrではpHは効果を持ち、pH 4-9の範囲で、pHが大きくなると、その分配係数は数倍増大する。Pu同位体については、²³⁷Puを用いた試験でpHが大きくなると、分配係数は約一桁増加することが見いだされた。

堆積物に吸着した¹³⁷Csの水中のNa、K、Caに対する置換性は一般に小さい。しかし、共存する陽イオン(K⁺)との競合のために河川水と堆積物との間の¹³⁷Csの分配係数が 2×10^3 (mℓ/g)と低い値が報告される場合もある(Vaz Carreiro & Sequeira³⁹⁾)。¹³⁷CsについてはNH₄⁺イオンとの置換性の存在が知られている。Evansら⁴⁰⁾は、米国サバンナリバープラントの冷却水貯水池堆積物を調べて、¹³⁷Csの最大20%がNH₄⁺イオン等と置換して溶存することを見いだした。一方、他の研究では、ホワイトオークレイク(米国オークリッジ研究所構内)ではずっと置換性の割合は少ない。この相違はサバンナリバープラント貯水池では、カオリナイト粘土鉱物が多くマイカ系粘土鉱物が少ないためと推定している。

Claytonら⁴¹⁾は⁵⁷Co、¹⁰⁶Ru、¹³⁷Cs、²⁴¹Amの分配係数に対する水中の有機物化合物の影響を調べて、次の結果を得た。1)EDTAは、一般に分配係数を小さくする方向に働く。2)EDTAの効果は他の塩濃度が大きいと(それらの塩との競合のために)小さくなる。また、恐らく同じ理由からEDTA自身の濃度が低いとその効果は無い。3)有機物化合物には分配係数を大きくするように働くものも有る。これは、その化合物が核種と錯体をつくり、かつ固相と親和性があるためと考えられる。

土壌ないし水中に浮遊した土壌構成物質への¹³⁷Csの分配係数が大きなこと、すなわち吸着性が高い事実は、室内実験により、鉱物学的には土壌に含まれるマイカ系粘土鉱物(バーミュキライト、マイカ、イライト)による強固な、かつ、選択性の高いCsイオンの吸着に基づくと理解されている。すなわち、ちょうどCsのイオン半径の大きさの層間距離を持っているバーミュキライト層間またはマイカ、イライトの層の端にCsが捕捉される(Colemanら⁴²⁾; Gal & Rich⁴³⁾)。対照的に、マイカ系粘土鉱物の少ない熱帯土壌、ピート土壌、酸性砂質ポドソルでは土壌への¹³⁷Csの固定は相対的に小さい。Francis and Brinkley⁴⁴⁾は、種々の鉱物の混合系である実際の河底堆積物に対して、遠心分離法で鉱物分離を行った、ムスコバイト(マイカ成分)と¹³⁷Cs濃度の分布の一致を見いだした。これは、上述のマイカ系粘土鉱物による¹³⁷Csの選択的な吸着を野外の系ではじめて立証した研究である。

以上のように、分配比については、¹³⁷Csを中心に研究の蓄積がある。ただし、他の核種、とりわけPu、Amについてはデータが乏しい。また、これまでの研究はそれぞれ少数の核種についての研究が多いことから、長期的な環境影響評価を考えるとときに重要な一連の核種について同

一の環境条件での一斉分析が必要と考えられた。「分配係数」（「分配比」）は普遍的な定数ではなく、その環境条件・核種の存在形態に依存するパラメータである。したがって、チェルノブイル事故におけるような燃料粒子の放出という類例のない条件においてのデータ蓄積は、この意味で重要である。

1.2.4 環境中の放射性核種の挙動についての化学平衡モデルの適用

ここで、化学平衡モデルとは、液相における元素の化学形を、多成分間の化学平衡モデルに基づいて解く手法をいう。対象の系に固相を含める場合、また一部の反応に反応速度を用いる場合もある。近年、環境中の化学物質、放射性核種の動態を定量的に把握する必要が高まるなかで、化学平衡モデルの有効性は重みを増してきている。それは、元素の易動性、生物への取り込まれ易さが化学形と存在形態に大きく依存するためであり、またモデルは対象環境における微量元素の挙動の将来予測を可能にするからである。

化学平衡モデルの分野における現在の大きな問題点は、(a)環境中で重要な反応について平衡定数が十分知られていないことと、(b)化学平衡の仮定の合理性である。(a)に関しては、とりわけ中性付近の錯体化学種、水和化学種についての知識が不十分である。環境中でしばしば遭遇する天然有機化合物（フミン酸、フルボ酸）と放射性核種との間の錯形成反応については基礎的な研究が進められており、応用が待たれる状況となってきた。(b)は、いいかえれば、反応速度の問題である。化学反応が平衡に至るには時間を要するのであって、現実の系は常に非平衡にあるとあってよい。とくに、酸化還元反応はすべての化学種に互って一様には進まないことがよく知られている。この意味で、化学形推定計算（chemical speciation）で用いられる化学平衡の前提の結果は、最終平衡状態の予測を与えるもので、現実の系の化学形を必ずしも与えていない。化学形推定計算の結果と現実との距離の評価、そして速度論を導入してモデルの結果を現実に接近させる方向が求められている。

1.3 本報告の構成

本報告では、大気を経由して地表面土壌が放射能汚染を受けた場合の、特に長期的な影響評価の研究を対象としている。核分裂生成放射性核種には半減期が長く、土壌に長く留まる核種が存在する。土壌から河川へのそれらの流出は長く続くものであり、河川移行経路の1つの特徴である。本報告に述べる一連の研究では、研究目標を(1)流域からの放射性核種の移行割合の評価、(2)放射性核種の物理的存在形態に関する特性研究、(3)放射性核種の化学的存在形態に関する特性研究に置いて、国内そしてチェルノブイル地域において研究を進めて来た。

Fig. 1-1 は、流域土壌から河川への放射性核種の流入経路と、河川内で考えられる挙動を示したものである。放射性核種の河川移行経路が評価目的とする量は、河川あるいは接続する湖沼水中の着目放射性核種の存在形態別濃度である。その濃度を与える起点となるのは、「土壌粒子の流入」ならびに「溶出成分の流入」による流域から河川への放射性核種の移行である。この移行割合は、流域の自然環境に依存する地域性の大きな事項と考えられる。そこで、移行割合評価に関しては、ある定まった流域において放射性核種の河川水中の濃度定量から移行割合までを系統的に解析する手法の整備を目指した。

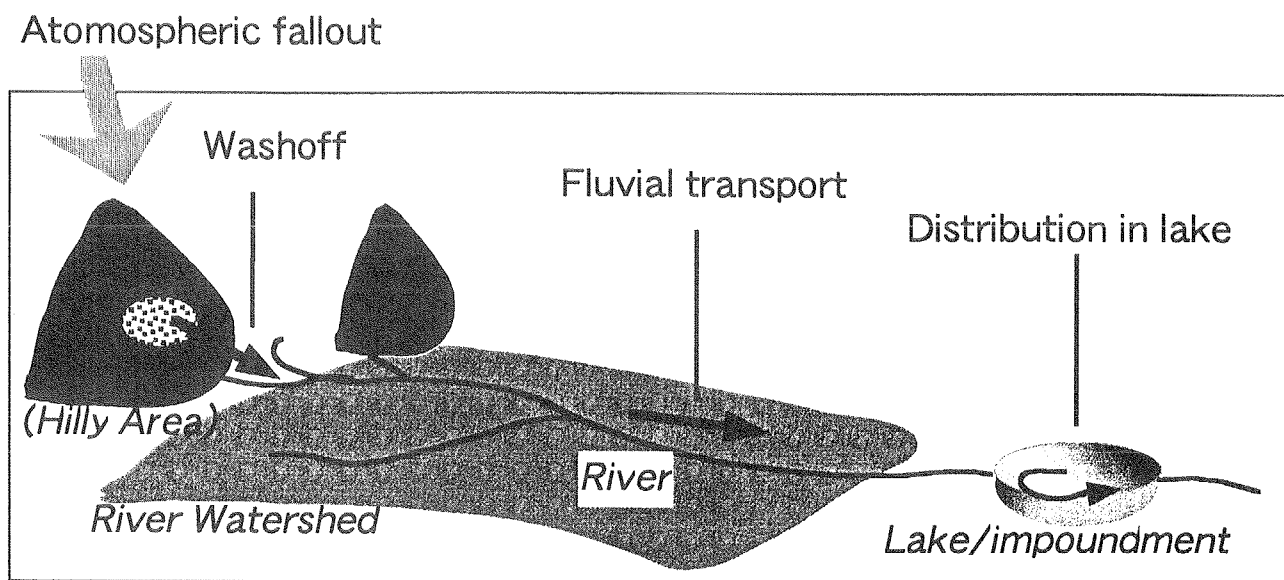
河川水中の放射性核種の存在形態には、物理的存在形態と化学的存在形態の2つの面がある。物理的存在形態、すなわち、水中に溶解した状態「溶存態」であるか、懸濁物質に含まれた状態「懸濁態」であるかの相違は、放射性核種の遠方への移動性や、堆積による二次的な汚染場の形成など、核種の空間的分布を規定する。化学的存在形態は、放射性核種の「溶出」、「吸着」の反応に関わり、物理的存在形態を定める要因となっている。一般に河川水中の人工放射性核種の濃度は低いために、それらの物理的・化学的存在形態の研究は限られてきた。そこで、事故により高度の水系汚染がもたらされたチェルノブイル発電所近傍の河川・湖沼では、この存在形態の研究が可能と考えて、現地での野外研究を展開した。特に、植物遺骸などから形成されて河川水・湖沼水に、そして僅かながら地下水にも普遍的に分布する溶存有機物（腐植物質）の役割を示すこと、そして懸濁物を構成する種々の化合物が核種を保持する特性を示すことは、水環境に共通する課題と考えた。

野外研究などで得られる実験的知見を反応の機構から理解することは、知見の一般化、また異なる環境条件での挙動の予測のために重要である。そこで、本研究では、河川水中の放射性核種の挙動に関わる錯形成反応等について化学反応モデルを用いた解析を行った。

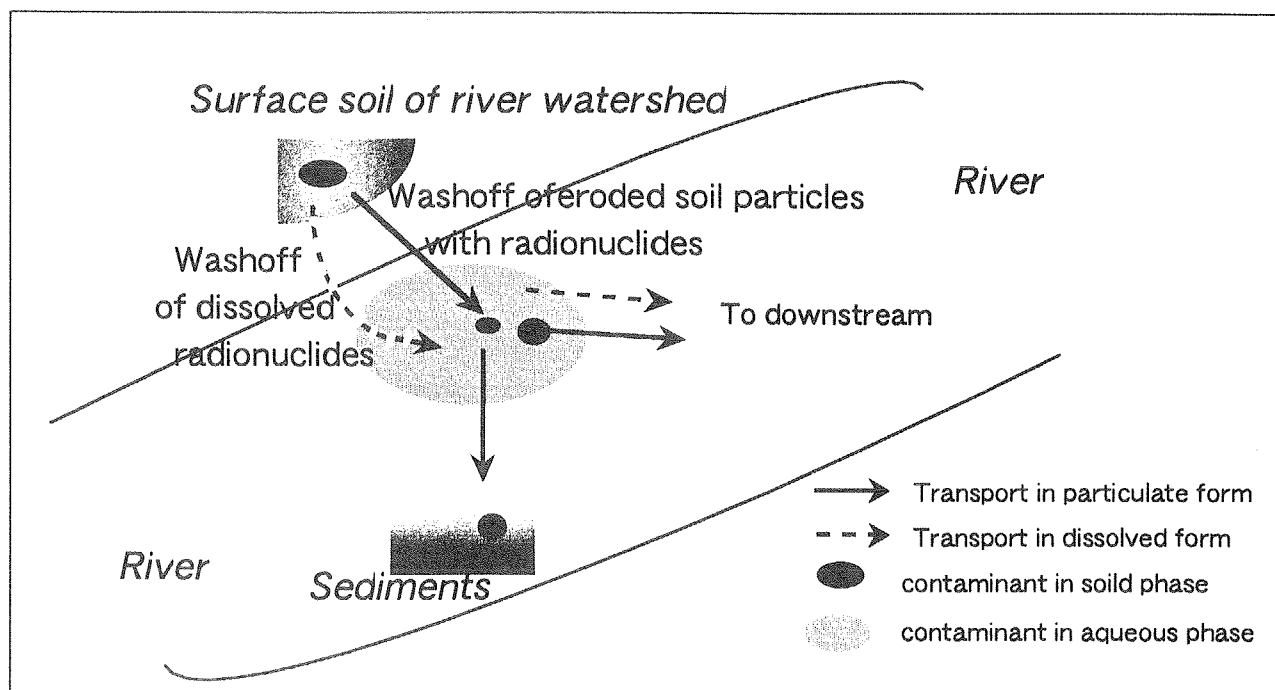
2章では、核実験フォールアウト起源の ^{137}Cs ならびに自然起因の ^7Be 、 ^{210}Pb を用いて、河川流域における放射性核種の移行割合の解析手法について述べた。これらの3つの核種は土壌構成物質への吸着性が高い。そのため、これらの核種の研究は、河川へ流出した土壌粒子が核種移行に果たす役割を見出すのに有効である。この移行割合の研究では、国内の2つの河川流域、久慈川（茨城県）と斐伊川流域（島根県）で研究を行った。移行割合導出に加えて、河川流域におけるそれらの放射性核種の移行収支を考察した。

3章では、河川水中の放射性核種の存在形態についての研究成果を述べた。この研究では、チェルノブイル原子力発電所近傍の地域において、チェルノブイル事故により放出された放射性核種（ ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am ）の河川水・湖沼水の固液分配と水中・懸濁物質中におけるそれら放射性核種の溶存担体・吸着担体を研究した。

最後の4章においては、(1)河川水におけるPu・Am同位体と腐植物質との錯体形成反応、(2)河川水の地下浸透経路における鉄・マンガン水酸化物の形成反応を化学平衡モデルによる研究を述べた。水中に存在する溶存有機物（とりわけ腐植物質）が溶存する金属元素と結びついて、その溶解性を高め得ることが1980年代以来指摘されており（Saar⁴⁵；宮島⁴⁶）、放射性核種についても、また同様に溶存有機物錯体の形成により水中での移動性が増し、水系での挙動に影響を及ぼすことが示唆されている（Nelsonら^{25, 26}；Choppin⁴⁷；Orlandiniら⁴⁸）。そこで、本研究では、チェルノブイル地域での実験結果についての錯形成モデルによる解釈を行った。鉄・マンガンの水酸化物・酸化物は、土壌・堆積物など多くの場面で、それらが放射性核種を含む微量元素の保持体として重要なことはよく知られてきた。しかしながら、そのモデル化の研究例は少なく、Holdrenら⁴⁹による湾内堆積物中のマンガン酸化物の消長についての研究に限られた先駆的な研究として挙げられる。4章後半では、河川が涵養する地下水を利用する地域では、河川から地下水への水移行経路における汚染の伝播は重要な問題である点に着目して、河川水からの地下水への浸透水という水移動系での鉄・マンガンの水酸化物・酸化物のモデル化を述べた。



(a)



(b)

Fig. 1-1 General pathways of atmospherically-derived radionuclides in a river watershed in (a) regional scale and (b) local scale.

2. 河川流域における放射性核種の移行収支に関する研究

2. 1 はじめに

原子力施設から放射性核種が放出された場合の長期的な環境影響評価手法の基礎を与えることを目的とし、河川流域における放射性核種の移行収支の評価手法を研究した^{1)-4), 7), 8)}。研究対象核種には、次の2つの観点から核実験起因の¹³⁷Cs、自然起因により大気中で生成する²¹⁰Pb、⁷Beを選んだ。すなわち、i) 原子力施設から大気中に放出された後の経路を模擬するために、大気中から地表面に降下・蓄積し、その一部が河川に流出するという移行経路を備えていること、ii) 野外環境で分析可能な濃度レベルに存在すること。具体的な研究目標は、河川による年間移行量の算出式を野外実験に基づいて導くことである。こうして算出した河川による年間移行量を、流域への降下量・蓄積量と合わせて流域における移行収支の理解を目指した。このように総合的な移行収支を考えると、流域蓄積量に対する河川による年間移行割合という数値が得られる。この値が、放射性核種の降下後の年推移にともないどのように変化するかについても考察した。年間移行割合の年推移は、短期から長期にかけての河川への影響予測のために重要である。

本章で適用した移行量の算出式の考え方を、一般汚染物質の分野の視点から述べておく。流域から河川への放射性核種の流出の問題は、河川流域における物質の移動という一般的な問題でもある。特に湖沼などの閉鎖性水域の富栄養化問題との関わりにおいて、流域からのリン・窒素化合物そして人為的な有機物という、放射性核種以外のいわゆる一般汚染物質の流出の研究が進められてきた。汚染物質の空間的な分布に関しては特定の排出源による「点源負荷」と、降水・降下塵埃に由来したり、山林・農耕地に由来する「面源負荷」がある。下流のある評価地点（例えば、湖沼への河川の流入点）における「負荷量」（移行量）は、「点源負荷」については発生量に「流達率」（負荷発生地点から評価地点に汚染物質が到達する割合）を乗ずる。そして、「面源負荷」については、河川流量のべき乗式 $L = aQ^b$ （L: 流出負荷量、Q: 河川流量、a, b: 定数）を基礎式におくことが最も広く用いられている。これは、空間的な拡がりを持つ系を、「集中系」に置き換える考え方である。流域が農地、山林、都市域など様々な場合には、流域を複数の小流域に分けて、小流域を木構造でつなぐことが行われる。そして、小流域について同様な基礎式を適用する。最後に評価地点で、小流域からの全寄与を加算する。このときは、結局、「面源」から、「点源のネットワーク」への置き換え、「面」→「線」→「点」という集約を行うことになる。以上の考え方に沿って表現すれば、本章に述べる研究は、河川の流域を全く1個の集中系に置き換えて、下流の1地点において、放射性核種の流出を評価したものである。

2. 2 河川流域における¹³⁷Cs、²¹⁰Pb、⁷Beの移行特性^{1), 2), 4), 7), 8)}

2. 2. 1 対象核種の起源

核実験フォールアウト起源の¹³⁷Csならびに自然起因の²¹⁰Pb、⁷Beを用いた研究を行った。これらの3つの核種は土壌構成物質への吸着性が高い。そのため、これらの核種の研究は、河川へ流出した土壌粒子が核種移行に果たす役割を見出すのに有効である。

¹³⁷Csは核実験による生成割合が最も多い核種の1つである。過去の大気圏内核実験の多くは1950 - 1962年に行われたが（United Nations⁵⁰⁾；Wise⁵¹⁾）、1963年に調印された宇宙・大

気・海洋における核実験停止条約により、ほぼ停止された。この時代の大気圏内核実験により大気圏に注入された ^{137}Cs は 960 PBq (960×10^{15} Bq) と推定されている (United Nations⁵⁰)。

^{210}Pb は大気中では、地表土壌から散逸した自然系列核種の ^{222}Rn (ガス状) から放射性壊変でつくられる。ついで、大気中の浮遊塵埃に取り込まれ、徐々に地表に降下する。土壌・岩石中に存在する ^{210}Pb は、 ^{226}Ra と放射平衡になっている場合が多く、放射性壊変による減少分は、常に系列の上位から供給され、放射能の強さは一定であることが多い。一方、大気中に散逸した ^{222}Rn から生成する ^{210}Pb は、 ^{226}Ra と共存していないため、地表に降下後も、放射性壊変による減少分は、常に系列の上位から供給されず、自らの放射性半減期で減少する一方となる。こうした ^{226}Ra からの継続的供給の有無の意味で、土壌・岩石中に存在する ^{210}Pb を “supported ^{210}Pb ” と呼び、大気中に散逸した ^{222}Rn から生成した ^{210}Pb を “unsupported ^{210}Pb ” と呼ぶ。本報告では、それぞれを「系列性 ^{210}Pb 」、「非系列性 ^{210}Pb 」と記す。非系列性 ^{210}Pb は、生成率の一定性、適度な物理的半減期、土壌・堆積物構成物質への強い吸着性を備える。このため、水生堆積物の年代測定にしばしば用いられてきた (Wise⁵¹)。あるいは、また重金属の挙動研究のためのトレーサーとしても着目されてきた (Lewis⁵²)。ベリリウム-7 (^7Be) は、大気中の ^{14}N と ^{16}O から宇宙線の破碎反応で生ずる。 ^7Be もまた非系列性 ^{210}Pb と同様な理由で土壌構成物質の移動研究における放射性トレーサーとして用いられる (Krishnaswami ら⁵³; Olsen ら⁵⁴)。本研究では ^{210}Pb 、 ^7Be については大気-土壌-河川という移行経路を持つ点に着目し、人工放射性核種の模擬核種と考えて、その移行挙動を研究した。

2. 2. 2 研究地域

放射性核種の河川流出に対しては、現象が広域的であるため、とりわけ多くの自然環境因子が働く。したがって、それらの因子が複合・競合して総合的にどのような効果を放射性核種の移行にもたらしているかを探るためには、実際の野外条件での研究が不可欠である。本研究で対象としている大気降下由来放射性核種の流出過程には、土地傾斜のある上・中流域の山林が面源負荷として関与すると考えられる。そこで、その負荷の結果を観測できるように、人工的擾乱が少ない河川流域を研究地域に設定した。

北関東の福島県-茨城県を流れる久慈川は国内で中規模の、そして流域に自然を比較的残す河川である。久慈川は、福島県の南西、栃木県との県境に位置する八溝山に発して、南東に流下して太平洋に流れ込む。その流域面積は 1490 km^2 、本流の流路長は約 120 km である。本研究では、この久慈川を研究地域に選定し、 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 、 ^7Be の移行特性研究を行った。流域図を Fig. 2-1 に示す。

2. 2. 3 研究構成

久慈川河川水中に溶存する ^{137}Cs (溶存態)、浮遊する懸濁物に含まれる ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 、 ^7Be (懸濁態) を延べ 13 回の野外調査において定量した。溶存態 ^{137}Cs の流出特性を安定無機イオンと比較して理解する目的で、水中の主要な溶存イオンの分析も調査ごとに実施した。懸濁物質については、その粒径分布と強熱減量 (有機物含量指標) を分析して、懸濁態放射性核種の流出特性を検討した。

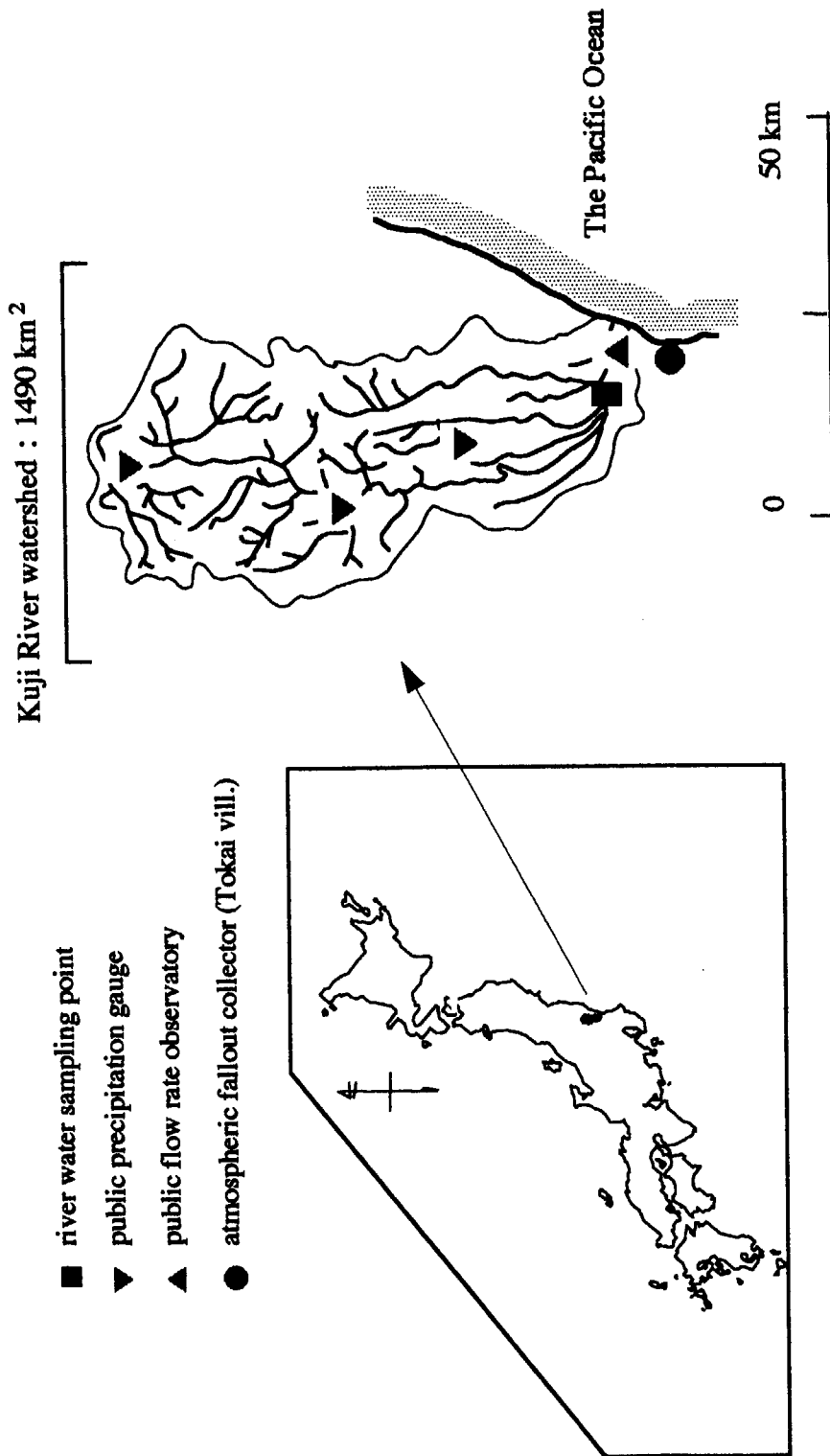


Fig. 2-1 Location of the river water sampling point and related observations at Kuji River watershed.

調査ごとに測定した河川流量と対象放射性核種濃度から、対象放射性核種の日流出量を評価し、河川流量から対象放射性核種の日流出量を与える経験式を導出した。この経験式に、水文資料から得た年間の日流量記録を適用することにより、年間の対象放射性核種流出量を評価した。この放射性核種の河川流出量評価に、対応する流域への降下量・流域蓄積量の評価を加えて、対象放射性核種の久慈川流域における移行収支を考察した。

2. 2. 4 試料採取

(1) 採取地点

久慈川の下流、河口まで約 10 km の地点（岩舟橋、茨城県常陸太田市内）で、サンプリングを行った。この地点は流域面積をほぼ（85 %）包含する地点である。また、河口から同地点に至る数地点での塩分濃度の予備調査により、岩舟橋の地点では海水の遡上がないことを確かめた。

(2) 採取方法

河川水中の懸濁物質と溶存態の放射性セシウムを現場で捕集した。用いた捕集系を Fig.2-2 に示す。岩舟橋での流心付近水中に錘を付けた耐圧ビニール管（直径 12 mm）をロープで固定した。ビニール管を橋桁沿いに河岸まで引いてローラーポンプ（古江サイエンス）に接続して採水した。ローラーポンプの回転ヘッドがあたる部分は、タイゴンチューブとした。ローラーポンプにより採水した河川水原水をカートリッジフィルタ（公称孔径 1 μm 、東洋ろ紙、TCW-1CSS）に通水し、懸濁物質（懸濁態放射性核種）を捕集した。カートリッジフィルタ通過後の河川水について溶存態の放射性セシウムをフェロシアン化コバルトカリウム（KCFC）添着吸着材（以下、KCFC 吸着材）で捕集した。この化合物はセシウムに特異的な吸着能を有しており、これをアクリル繊維上に添着した吸着材は樋口・野中⁵⁵⁾により開発されたものである。KCFC 吸着材をアクリル樹脂製の 2 段円筒カラムに充填し、吸着材と河川水との接触がカラム半径方向で均等になるように、円筒カラム下部から通水した。カラム通過後に、瞬時流量計（エステック社）と積算流量計（同）により流量を計測した。瞬時流量（流速）は、ローラーポンプの駆動速度により 2-3 ℓ/min の間に調整した。流速が 3 ℓ/min を越えないようにしたのは、大きな流速では、吸着効率の低下の可能性があるためである⁵⁵⁾。また、流速 2 ℓ/min 以下では、全体の操作時間が非常に長時間となるおそれがあった。

KCFC 吸着材の調整は予め次のように行った。乾燥重量約 800 g の KCFC 吸着材を手で展延し、円筒カラムに、少量の水道水を用いて充填した。別に用意した KCFC 吸着材カラムを通して水道水にバックグラウンドとして含まれる可能性のある放射性セシウムを除去した水道水（約 100 ℓ ）を円筒カラムに通水し、繊維から剥離した KCFC を洗い流した。採水に、ローラーポンプを用いたのは、金属の接液部なしに採水を行うことができるからである。ただし、その揚程は約 2m と小さいので、水面際に足場を作り、そこで採水するように工夫した。ローラーポンプの電源には、携帯用の発電機を用いた。採水ビニール管には吸引の負圧がかかるので、繊維入りのビニール管を用いた。

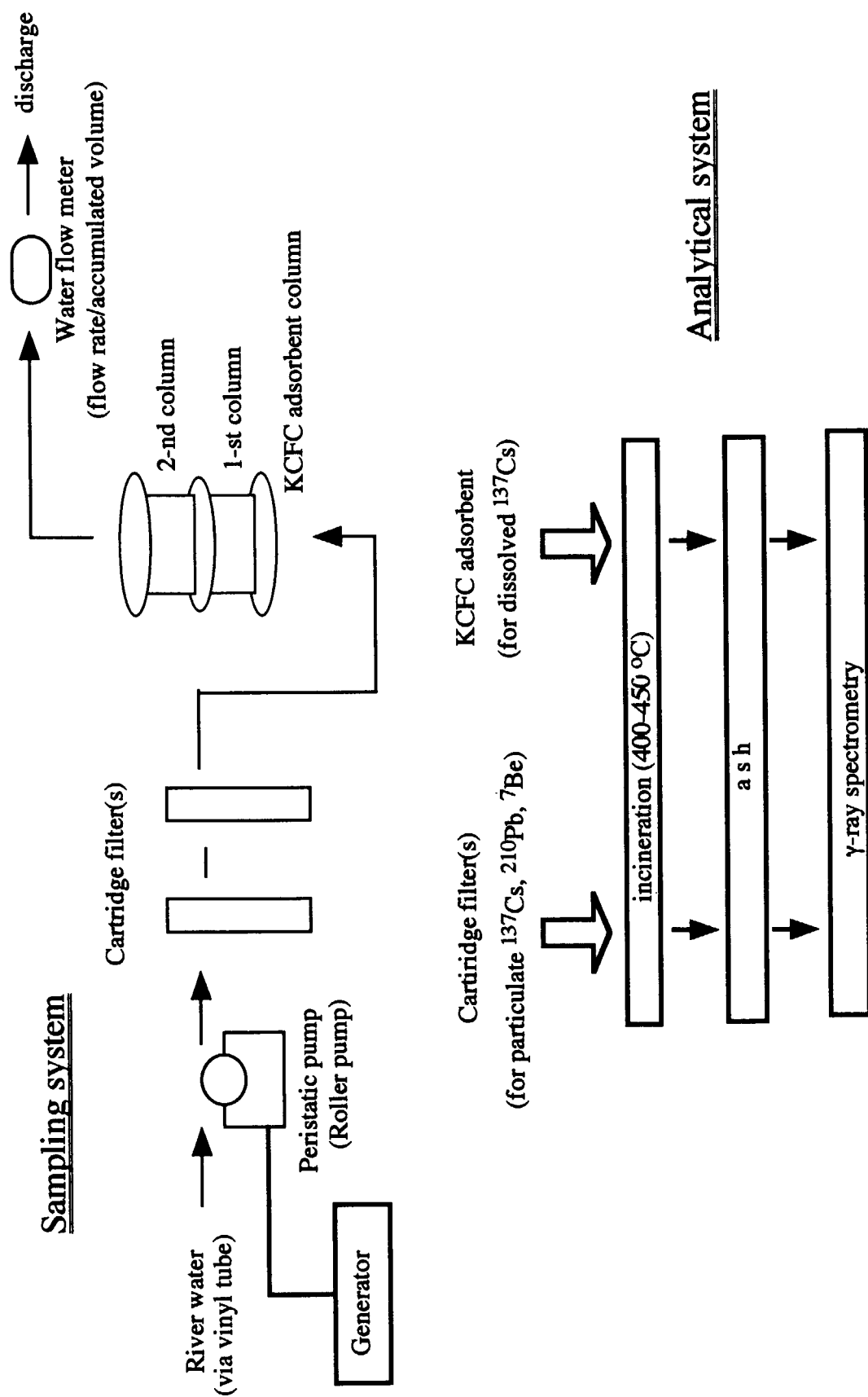


Fig.2-2 Sampling and analytical system of river water for determination of dissolved ^{137}Cs and particulate forms of ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be

(3) 採取期日

降雨による増水時から、冬季の低水位時まで種々の流況の下で、河川水試料を採取した。1987年12月から1989年10月までの間、平水時延べ8日、降雨増水時延べ5日の試料採取を実施した。降雨時の採取は、連続した5日間の採取である。ここで、平水時および増水時とは、先行する5日間の総降雨量がそれぞれ15 mm以下および以上の場合と本研究では定義する。

2. 2. 5 測定方法

(1) 河川流量

岩舟橋地点での流れの横断方向に河川断面を仮想的に区分し、各区間で水深・流速を測定して流量を求めた。全川幅を10個の等間隔に区分した。各区間の中心点で、橋上から、錘りを付けた測線で水深を計測した。つぎに、流速計を水中に吊して流速を測定した。流速は、一般に下層で小さく上層で大きい。ここでは、ほぼ平均値を与える位置、すなわち下底から2/3の深さ位置で測定した。測定には、電磁式流量計を用いた(東邦電探(株))。ただし、流速が1 m/s以下の場合には精度を上げるためにプロペラ式の回転流速計(同)を用いた。水深(m)と区分幅(m)から、流れの区間断面積(m^2)を求め、これに流速(m/s)を乗じて、区間流量(m^3/s)を算出した。区間流量の合計を、その時の河川流量(m^3/s)とした。

(2) 水質・溶存イオン濃度

河川水採取地点の流心区間表層水を容器(約5ℓ)で採水し、橋上で直ちに水温、pH、電気伝導度を測定した。また、各区間の表層水約1ℓを採水し、ポリエチレン容器に入れて実験室に持ち帰った。これを、孔径0.45 mmのメンブランフィルタでろ過した後、主要溶存イオン濃度をイオンクロマトグラフィー(Dionex 2000i、Dionex社)により測定した。陽イオン(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})の測定にはCS3カラム(Dionex社)を用い、陰イオン(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)の測定にはAG3カラム(同)を用いた。平水時、降雨増水時におけるこれらの水質の条件はそれぞれTable 2-1、Table 2-2に示すものであった。

(3) 懸濁物特性

河川水中の懸濁物質の粒径分布を、コールターカウンタにより計測した。粒径分布は体積密度(cm^3/ℓ) (試料水単位体積(ℓ)あたりにおいて、ある粒径区間に属する粒子の総数が占める体積(cm^3))により表した。河川水中の懸濁物重量濃度については、河川水1ℓを、孔径0.8 μm の重量既知のメンブランフィルタにより「ろ過」して、110℃で2時間乾燥し、ろ過残渣重量を測定することにより求めた。有機物含有量の簡便な指標である強熱減量については、懸濁物重量濃度測定後のメンブランフィルタを、600℃で2時間加熱し、重量の減少割合(%)を測定することにより求めた。懸濁物重量濃度、強熱減量の測定では2組の試料を測定し、その平均値を分析値とした。

(4) 放射性核種濃度

1) 溶存態 ^{137}Cs

Table 2-1 Water quality and concentration of selected dissolved ions at the Kuji River sampling point
under normal flow conditions

| Experiment | Sampling date | time | Water quality | | | Dissolved ions | | | | |
|------------|---------------|-------|-----------------------|-------------------|--------|-----------------|----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| | | | water temperature (C) | conductivity (ms) | pH (-) | Na ⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
| N1 | 1987-11-17 | 13:30 | 12.7 | 115.2 | - | 7.2 | 1.5 | 6.8 | - | - |
| N2 | 1987-12-04 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| N3 | 1987-12-10 | 11:20 | 4.9 | 94.3 | - | 6.4 | 1.5 | 6.9 | 5.1 | 16.0 |
| N4 | 1988-01-19 | 15:05 | 4.3 | 91.3 | 7.1 | 6.7 | 1.3 | 6.9 | 4.8 | 15.5 |
| N5 | 1988-06-01 | 13:25 | 19.4 | 159.3 | 7.1 | 8.9 | 2.1 | 8.2 | 4.1 | 22.0 |
| N6 | 1988-08-10 | 14:40 | 26.9 | 142.3 | 7.4 | 6.5 | 2.0 | - | - | - |
| N7 | 1988-10-27 | 15:30 | 14.5 | 111.3 | 7.8 | - | - | - | - | - |
| N8 | 1989-10-25,26 | | 16 | 157.0 | 8.0 | - | - | - | - | - |

Table 2-2 Water quality and concentration of selected dissolved ions at the Kuji River sampling point under high flow conditions

| Experiment | Sampling date | time | Water quality | | | Dissolved ions | | | | |
|------------|---------------|-------|-----------------------|-------------------|--------|-----------------|----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| | | | water temperature (C) | conductivity (ms) | pH (-) | Na ⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
| H1 | 1988-04-14 | 13:40 | 13.6 | 114.5 | 7.0 | 6.3 | 1.7 | 5.3 | 6.2 | 16.1 |
| H2 | 1988-04-15 | 13:50 | 13.8 | 96.7 | 6.8 | 6.2 | 1.9 | 5.4 | 6.3 | 15.2 |
| H3 | 1988-04-16 | 13:45 | 13.9 | 97.6 | 6.7 | 0.8 | 0.2 | 1.0 | 0.6 | 3.3 |
| H4 | 1988-04-17 | 13:25 | 14.0 | 99.8 | 7.1 | 6.4 | 1.7 | 5.5 | 5.7 | 15.5 |
| H5 | 1988-04-18 | 13:20 | 14.2 | 102.8 | 6.9 | 4.1 | 0.9 | 3.1 | 2.9 | 9.2 |

フェロシアン化コバルトカリウムを添着したアクリル繊維、KCFC 吸着材を室内に持ち帰り、カラムから取り出して、ホーロー引きバットに広げた。これを、電気乾燥器で、80 °C、24 時間の条件で乾燥した。乾燥後の吸着材を磁製の容器に入れて、電気炉で灰化を行った。300 °C-6 時間、420 °C-6 時間、450 °C-12 時間として、ステップ状に昇温を行った。

黒色、粉体状の灰化物をプラスチック円筒容器（直径 59 mm、高さ 120 mm）に充填した。内容物を軽くプレスして成形し、試料の高さを 50~70 mm として、測定試料とした。同軸型のゲルマニウム半導体検出器により ^{137}Cs を測定した。測定時間は原則的に 30 万秒とした。 γ 線スペクトル解析は、科学技術庁測定マニュアルに基づいた解析プログラム（セイコーEG&G）により行った。測定試料と同一の測定容器で内容物の高さを変えた標準溶液を作成して、高さ別の測定効率を求めた。つぎに、これらの効率の内挿により、実試料の高さでの効率を求めた。

2) 懸濁態 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 、 ^7Be

懸濁物を捕集したカートリッジフィルタをホーロー引きバットに載せて、電気乾燥器で 110 °C、24 時間の条件で乾燥した。乾燥後のフィルタをカッターナイフで切断して、細分した。これを磁製容器に入れて、300 °C-6 時間、420 °C-18 時間の条件で電気炉で灰化を行った。KCFC 吸着材灰化物と同様に、フィルタ灰化物を測定試料に成形して、ゲルマニウム半導体検出器により ^{137}Cs および ^7Be を定量した。懸濁物質中の ^{210}Pb (total) は、大気から降下した非系列性 ^{210}Pb に加えて、懸濁物質土壌粒子中の ^{226}Ra に由来する系列性 ^{210}Pb を含んでいる。本研究の追跡の対象は非系列性 ^{210}Pb であり、これを次のように弁別した。

$$[\text{非系列性 } ^{210}\text{Pb}] = [\text{全 } ^{210}\text{Pb}] - [\text{系列性 } ^{210}\text{Pb}] \quad (2.1)$$

$$[\text{系列性 } ^{210}\text{Pb}] = [^{226}\text{Ra}] \quad (2.2)$$

$$[^{226}\text{Ra}] = [^{214}\text{Bi}] \quad (2.3)$$

[]: その放射性核種の懸濁物質中濃度 (Bq/g)

すなわち、非系列性 ^{210}Pb 濃度は全 ^{210}Pb 濃度から系列性 ^{210}Pb 濃度を差し引いて求めた(式 2.1)。懸濁物質中の系列性 ^{210}Pb はそこに含まれる ^{226}Ra と放射平衡にあるものと近似する(式 2.2)。 ^{226}Ra は γ 線も放出するが、その主要 γ 線のエネルギーは他の自然系列核種の γ 線と近接しており、 γ 線スペクトロメトリーにより直接定量することはできない。そこで、試料を密封系にして、希ガスの ^{222}Rn を経由して生成する ^{214}Bi の γ 線スペクトロメトリーにより定量した(式 2.3)。 ^{210}Pb (全濃度)の測定では、その放出 γ 線のエネルギーが 47 keV と低いので、試料の厚みが大いいと自己吸収による減弱が大い。このために、柳瀬ら (Yanase & Sekine⁵⁰) の用いた方法により ^{210}Pb を測定した。すなわち ^{137}Cs 、 ^7Be 測定後の灰化物試料から少量試料 2-4 g を取り、これを底板の薄いプラスチック容器に充填して、低エネルギーの γ 線の測定に適したシリコン半導体検出器により測定した。この試料容器は O-リングを施した蓋で密封性を備えたものである。この密封性は、上述のように系列性 ^{210}Pb を ^{214}Bi の測定から定量するために必要である。試料を密封後、2 週間置いて、 ^{226}Ra と ^{214}Bi との間の放射平衡が成立してから、 ^{214}Bi を γ 線スペクトロメトリーにより定量した。

Table 2-3 Collection efficiency for selected radionuclides by KCFC adsorbent after 900 litres of water flowed through the adsorbent column.

| Nuclide | Collection Efficiency (%) | |
|---------|---------------------------|----------------------|
| | By direct method | By two-column method |
| Cs-137 | 100 ± 7 | 94 ± 6 |
| Ce-139 | 105 ± 7 | n.a. |
| Co-60 | 95 ± 6 | 92 ± 6 |
| Am-241 | 100 ± 7 | n.a. |
| Sr-85 | 23 ± 2 | n.a. |

n.a.: not applicable

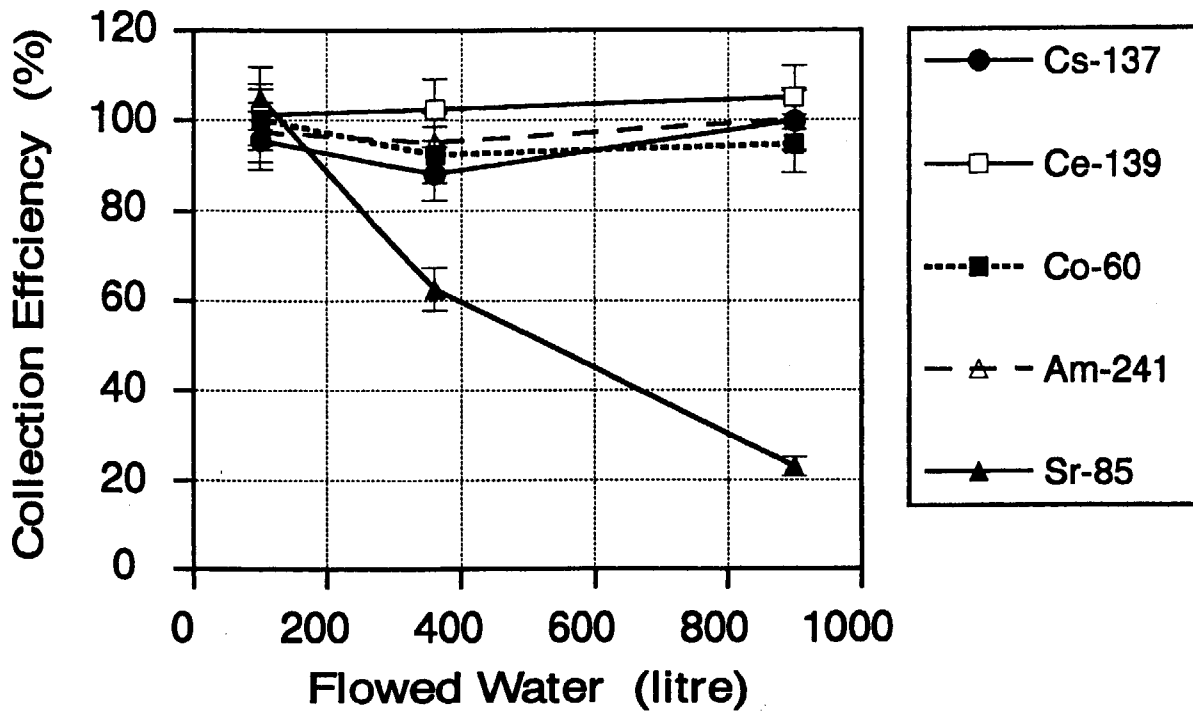


Fig. 2-3 Dependence of collection efficiency of ^{137}Cs in dissolved form on the amount of water passed through a KCFC adsorbent column in a laboratory experiment.

(5) 捕集効率

河川水中の溶存態 ^{137}Cs の KCFC 吸着材による捕集効率は、実験室において流下試験を行って求めた。この試験では、まず、既知量の ^{137}Cs を含み、そして久慈川河川水の陽イオン組成・濃度を模擬した標準溶液 20 ℓ を 2 段式の KCFC 吸着材カラムに流下して、KCFC 吸着材への ^{137}Cs の吸着操作を行った。野外では、1000 ℓ 程度の河川水を通過させることから、吸着後の ^{137}Cs の脱着効果を調べるため、同一条件で ^{137}Cs を吸着させたカラムを 3 式用意して、 ^{137}Cs を含まない模擬河川水をそれぞれ 100、360、900 ℓ 通水した。通水後、カラムを分解し、前項に述べた手順で各操作における各段のカラムの ^{137}Cs を定量した。結果を Fig. 2-3 に示す。初めに流下した既知量の ^{137}Cs とカラムに存在した ^{137}Cs の放射性核種量を比較して、捕集効率を求めた。この結果、KCFC 吸着材による溶存態 ^{137}Cs の捕集効率は 95 % と求められた (Table 2-3)。これは、吸着後の通水量に無関係であり (Fig. 2-3)、吸着後の脱着は認められないことも明らかとなった。

カートリッジフィルタ (公称孔径 1 μm) による懸濁態 ^{137}Cs の捕集効率は、次のように評価した。野外において、カートリッジフィルタを用いた捕集実験と平行して、他の方法で懸濁物を捕集して、両方法における懸濁態 ^{137}Cs の捕集量を比較して、カートリッジフィルタによる捕集効率を得た。比較のために用いた捕集方法とは、増水時には自然沈降法を用い、平水時には凝集剤を用いた捕集方法を用いた。いずれも、カートリッジフィルタ法に比較して労力が大きく、降雨時の連続日採水などには用いることが困難であるが、捕集効率は極めて高いと考えられる。この実験では、この 2 つの別法による結果を 100 % の捕集結果と仮定して、カートリッジフィルタ法の捕集効率を求めた。その結果、平水時の状況では 83 %、降雨時の状況では 65 % と評価した。降雨時に捕集効率が低いのは、降雨増水時には河底堆積物の巻き上げによる微細粒子の寄与が大きいためと推定される (後述、粒径分布結果参照)。懸濁態 ^{210}Pb 、 ^7Be については、懸濁態 ^{137}Cs と同じカートリッジフィルタにより捕集された懸濁物に含まれるものであるところから、懸濁態 ^{137}Cs と同じ捕集効率とした。以下に示す河川水中の ^{137}Cs 濃度は、溶存態、懸濁態それぞれ、ここに記した捕集効率で補正をした値である。また、半減期の短い ^7Be については、捕集時の放射性核種濃度に減衰補正をした値である。

2. 2. 6 結果と考察

(1) 放射性核種濃度の特徴

1) 河川水中の ^{137}Cs 濃度

久慈川河川水中の ^{137}Cs 濃度の平水時における定量結果を Fig. 2.4 (左図)、Table 2.4 に示す。平水時の水中濃度 (河川水単位体積あたりの濃度) レベルは溶存態・懸濁態合わせて 0.1~0.3 mBq/ℓ であった。溶存態 ^{137}Cs は 0.07 - 0.12 mBq/ℓ であり、懸濁態 ^{137}Cs 濃度 0.02-0.09 mBq/ℓ を、やや上回った。

降雨増水後の調査結果を Fig. 2-4 (右図)、Table 2-5 に示す。この降雨では、流域平均で 40 mm の降雨があり、流量は 75 m^3/s まで増加し、その後、数日間をかけて減じた。この降雨増水後の観測期間には、懸濁態が顕著に増加し、溶存態を大きく上回る結果が見出された。平水時に比較して溶存態濃度も増加した。

2) 懸濁態 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 、 ^7Be の特性

懸濁物質の単位重量あたりの ^{137}Cs 濃度を算出し、流量に対して表示した結果を Fig. 2-5 に示す。この濃度は変動が大きいが、流量に対して概ね一定である。一方、懸濁物質自体の水中濃度は流量とともに大きく増加する。このことから、増水時の懸濁態 ^{137}Cs の水中濃度の増加の理由は、懸濁物質単位重量あたりの ^{137}Cs 濃度の増加にあるのではなく、その単位重量あたりの ^{137}Cs 濃度をほぼ一定とする懸濁物質自体の量の増加にあることがわかる。

懸濁物質の特性として、その強熱減量を調べると、平水時（18-47 %、平均 26 %）に比べて増水時（15-22 %、平均 19 %）の方が小さな値であった（Fig.2-5）。また粒度分布測定の結果は、増水時の体積密度分布の中央値は 9-13 μm であり、平水時の値 10-19 μm に比較して、より細かな粒子が増加することを示している（Fig. 2-6）。これらの特性分析結果は、増水時の懸濁物質が平水時の懸濁物質と等質なものではないことを示している。したがって、懸濁物質単位重量あたりの ^{137}Cs 濃度が流量に対して概ね一定である観測結果は、増水時・平水時の懸濁物質の等質性のためではなく、この濃度の増減に関係するいくつかの因子が複合した結果である。

3) 溶存態 ^{137}Cs の特性

増水時の溶存態 ^{137}Cs 濃度の変動と河川水中の主要溶存無機イオンの濃度変動は異なっていた。増水時の主要溶存イオンの濃度（Table 2-2）は、増水後の逡減中期において、各イオンとも減少した。これは、溶存イオン濃度の少ない降水が土壌浅層に浸透後、数日の遅れで河川に流出した結果と考えられる。この地下水流出は中間流出とよばれる（Trudgill⁵⁷⁾）。一方、溶存態 ^{137}Cs の対応する減少は主要溶存無機イオンに比べて非常に小さかった。河川水中の溶存態 ^{137}Cs 濃度が、中間流出の影響をあまり受けないことは、その起源が河川水懸濁物質中の ^{137}Cs にあり、懸濁物質中 ^{137}Cs （懸濁態 ^{137}Cs ）との分配によって溶存態 ^{137}Cs 濃度が定まることを示唆している。したがって、懸濁態 ^{137}Cs の懸濁物質中濃度 (Bq/g) と溶存態 ^{137}Cs の濃度 (Bq/ml) との比（分配比）は、特性パラメータとして重要と考えられる。

(2) 放射性核種の移行量解析

1) 観測時における放射性核種の移行量

平水時、増水時の各調査回での試料採取地点（久慈川・常陸太田市）における流量を、区間断面面積と区間流速に基づいて算出した。その流量に河川水中濃度を乗じて放射性核種の流出量を得た。一般化のために、この流出量を流域単位面積あたりの日移行量に換算した（式 2-4）。結果を Table 2-4、2-5（右欄）に示す。

$$Q_i = C_i \cdot r \cdot 86400 / S \quad (2.4)$$

Q_i : 河川水中の放射性核種 i の日移行量 (Bq/d/km²)

C_i : 河川水中の放射性核種 i の河川水中濃度 (Bq/m²)

(懸濁態、溶存態を区別)

r : 河川流量 (m²/s)

86400 : 時間換算係数 (s/d)

S : 岩舟橋地点が包含する流域面積 (km²)

溶存態 ²¹⁰Pb、⁷Be の C_i については、本研究では測定を行っていないが懸濁物質上の ²¹⁰Pb、⁷Be 濃度 (懸濁物質単位重量あたりの濃度、Bq/g) の測定値に文献 (Joshi ら⁵⁸⁾) から得られる分配比を適用して推定した。²¹⁰Pb、⁷Be に関して、環境条件依存性は比較的小さく、一次近似として、一定の分配比から溶存種の濃度を推定することは可能と判断した。本研究では、²¹⁰Pb、⁷Be の分配比をそれぞれ 2x10⁵、4x10⁴ (ml/g) と定めて、溶存態 ²¹⁰Pb、⁷Be 濃度 (C_i) を推定した。

放射性核種の移行量を河川流量に対して図示すると、放射性核種濃度で検討した平水時、増水時の特性が一層顕著に見いだされる (Fig.2-7)。すなわち、平水時には、いずれの放射性核種においても、溶存態としての移行量が多いが、河川流量が増加するとともに、懸濁態としての移行量が卓越してくる。

2) 放射性核種の移行量と河川流量との関係

一般に、河川における浮遊懸濁物ならびに溶質の移行量は、流量のべき関数で近似できることが知られてきた^{59), 60)}。ここでは、このことをべき乗則と記す (式 2.5)。このべき乗則は次の背景から成り立っている。浮遊懸濁物については、流域土壌から雨水により洗い出される土壌粒子と河川流量の増減は、降水を共通のトリガーとしている。そこで、洗い出される土壌粒子の量の増減を河川流量と見かけの上で関係付けられる。また、河底からの巻上がり、河岸の浸食により流れに加わる堆積物・土壌の量は流量の増大により当然増大する。また、溶質については、土壌間隙水ならびに地下水中に滞留していた溶解成分が、降水の浸透により河川に加わることや (濃度の増加)、溶質濃度の低い降水のために希釈を受ける (濃度の減少) ために、降雨時には濃度変動が起こる。全体の効果として、濃度が増加するか減少するかは溶質の種類 (起源) や地域の条件に依存するが、濃度の“変動”をもたらす主因子は降水・河川水である。以上の事柄のためにべき乗則が成り立っている。しかしながら、これは原則であって、実際の現象は複雑である。例えば、極めて大きな流量での移行量の「頭打ち」や、出水の増水期と逓減期での移行量応答の相違など、べき乗則の限界も存在する。浮遊懸濁物の移行は河川の流量の大きさだけでなく、河底と接する境界での流速、河底の形状など、一定の流量の場合でも河川の区間で異なるパラメータと関係している。河川における物質移行の詳細な物理過程の研究のためには、見かけの経験則ではない研究手法が必要であるが、限られた情報から、物質の移行量を算出する目的では、べき乗則は大きな実用上の意義があると考えられる。

これまで、べき乗則は、無機イオン・栄養塩など一般の化学物質や浮遊懸濁物で成立することが述べられてきた (Wallig & Webb⁶⁰⁾; Ebise⁶¹⁾)。しかしながら、放射性核種についての検討はこれまで報告されていない。そこで、久慈川での観測結果に基づいて、流域に蓄積した放射性核種の河川移行についてべき乗則が成り立つかどうかを検討した (Fig. 2-7)。その結果、同図において、河川流量と放射性の回帰分析を行うと両者は両対数軸上で、ほぼ直線で近似できることが分かった。すなわち、これらの放射性核種の移行量は、河川流量の「べき乗」で近似することができる。

$$Q_i = a \cdot r^b \quad (2.5)$$

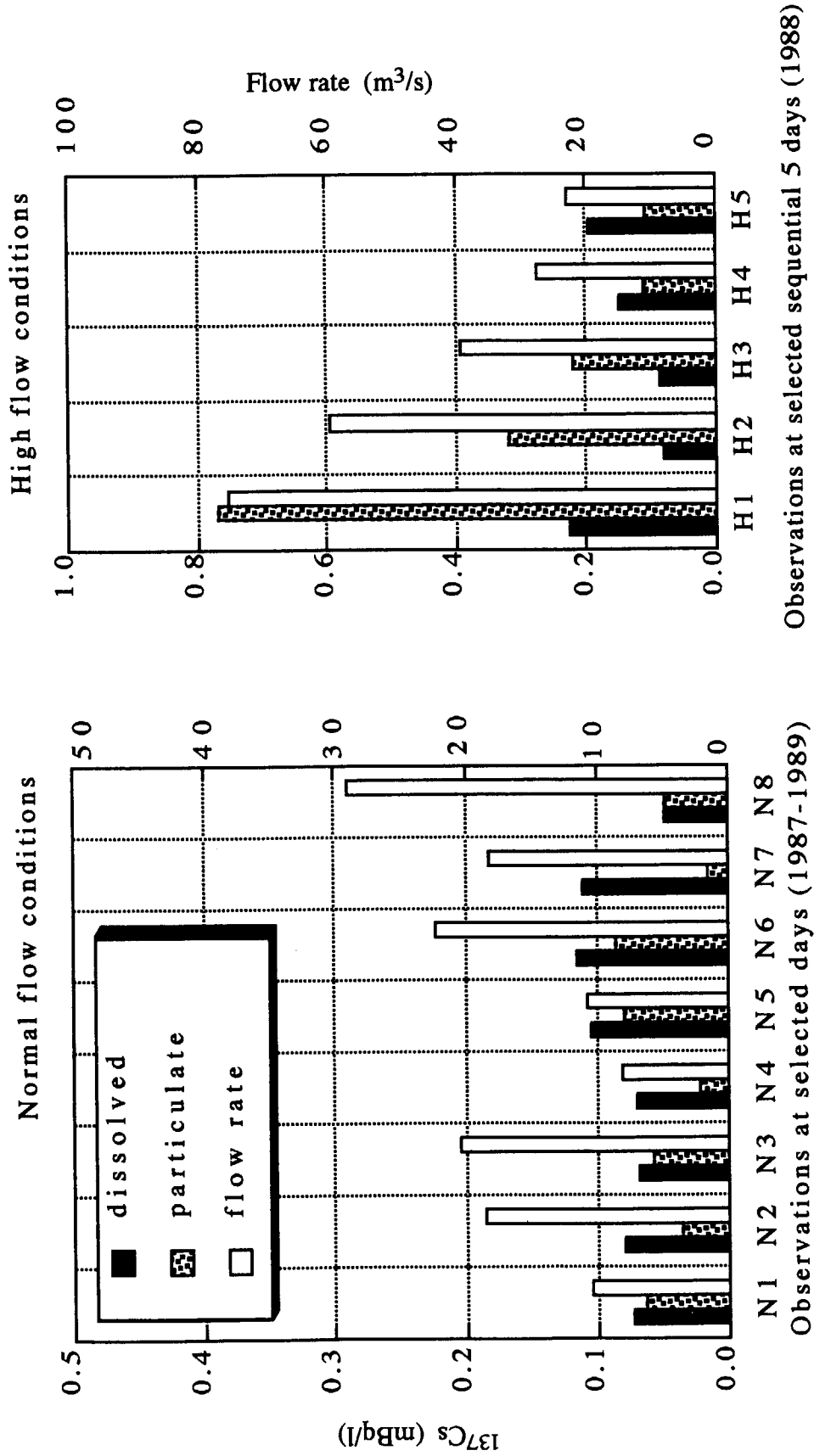


Fig.2-4 Radioactivity concentrations of ^{137}Cs in dissolved and particulate forms in the Kuji River observed at the Iwafune bridge.

Table 2-4 Hydrology, particulate material, radioactivity and discharge of ^{137}Cs
under normal flow conditions.

| Experiment | Sampling date | Hydrological condition | | | | | Radioactivity of ^{137}Cs | | | |
|------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------------|---|-----------|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--|
| | | Preceding precipitation* (mm) | Flow rate (m^3/s) | Particulate material Concentration (mg/l) | IL*** (%) | Concentration | | Discharge | | |
| | | | | | | Dissolved (mBq/l) | Particulate (mBq/l) | Dissolved (Bq/d/ km^2) | Particulate (Bq/d/ km^2) | |
| N1 | 1987-11-17 | 2.9 | 10.5 | 4.4 | 47 | 0.07(16)# | 0.06(17) | 55(16) | 47(18) | |
| N2 | 1987-12-04 | 7.6 | 18.5 | *** | - | 0.08(14) | 0.04(15) | 104(15) | 46(18) | |
| N3 | 1987-12-10 | 13.5 | 20.4 | 5.3 | 32 | 0.07(11) | 0.06(5) | 237(19) | 603(7) | |
| N4 | 1988-01-19 | 0.4 | 8.1 | 2.1 | 30 | 0.07(14) | 0.02(15) | 285(10) | 216(9) | |
| N5 | 1988-06-01 | 6.7 | 10.8 | - | - | 0.10(25) | 0.08(7) | 79(27) | 60(12) | |
| N6 | 1988-08-10 | 10.1 | 22.3 | 12.7 | 17 | 0.12(10) | 0.09(7) | 180(11) | 135(8) | |
| N7 | 1988-10-27 | 0.0 | 18.3 | 2.8 | 18 | 0.11(10) | 0.02(23) | 141(14) | 20(25) | |
| N8 | 1989-10-25,26 | 0.0 | 28.9 | - | - | 0.05(16) | 0.05(8) | 99(18) | 99(13) | |

* as preceding 5 days total of the mean in the watershed.

** ignition loss.

*** not measured.

figure in parenthesis denotes error in %.

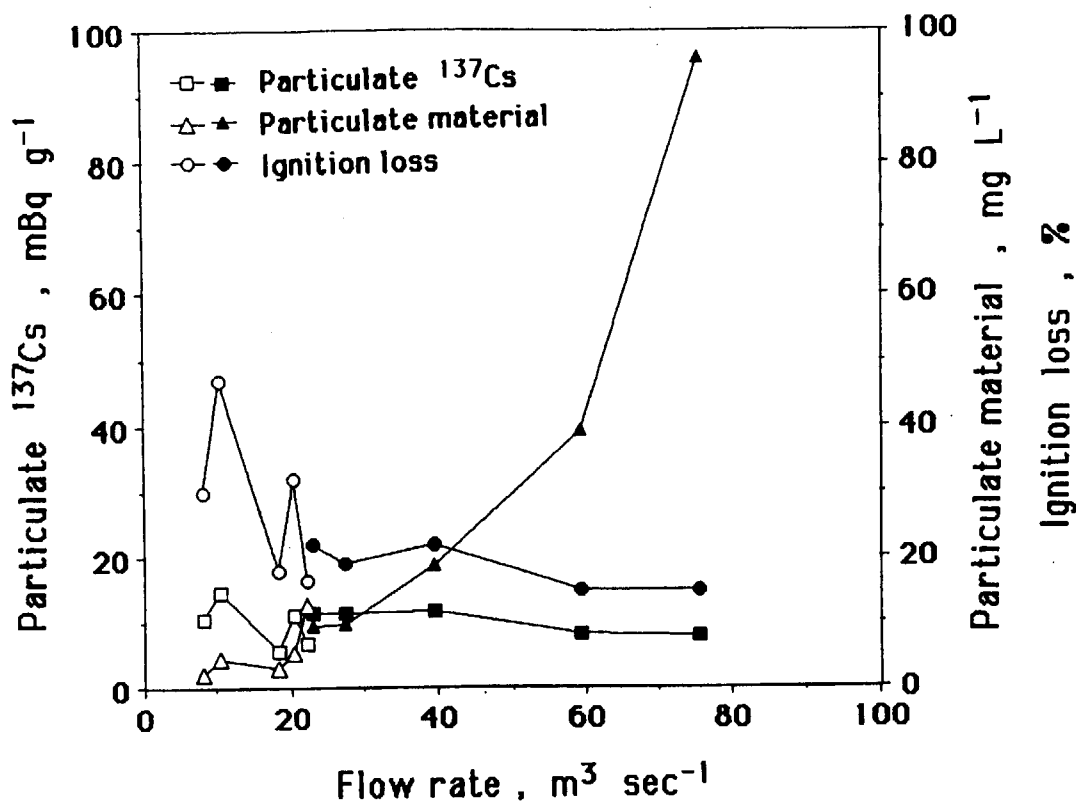


Fig. 2-5 Changes in properties of particulate materials with river water flow rate.

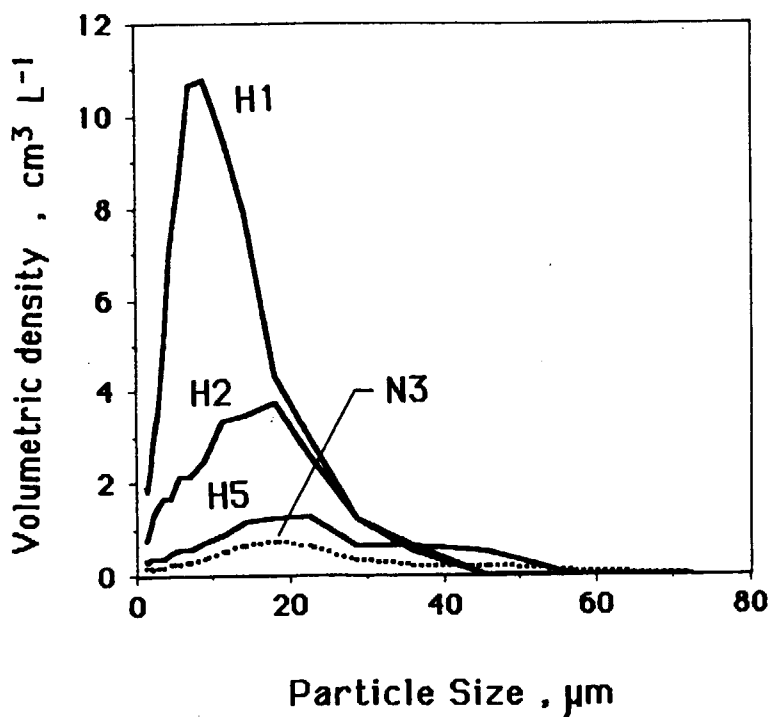


Fig. 2-6 Particle size distribution expressed as volumetric density of particles. Notations of H1, H2, H5, and N3 are shown in Table 2-1 and 2-2.

Table 2-5 Hydrology, particulate material, radioactivity and discharge of ¹³⁷Cs under high flow conditions.

| Experiment | Sampling date | Hydrological condition | | | | | Radioactivity of ¹³⁷ Cs | | | |
|------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------|---|-----------|-----------|------------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| | | Preceding precipitation* (mm) | Flow rate (m ³ /s) | Particulate material Concentration (mg/l) | IL*** (%) | IL*** (%) | Concentration Dissolved (mBq/l) | Concentration Particulate (mBq/l) | Discharge Dissolved (Bq/d/km ²) | Discharge Particulate (Bq/d/km ²) |
| H1 | 1988-04-14 | 31.3** | 75.4 | 96 | 15 | 0.23(8)# | 0.77(7) | 1188(10) | 4058(8) | |
| H2 | 1988-04-15 | 8.5 | 59.4 | 39.3 | 15 | 0.08(14) | 0.04(15) | 333(16) | 1325(6) | |
| H3 | 1988-04-16 | 0.2 | 39.3 | 18.7 | 22 | 0.07(11) | 0.06(5) | 237(19) | 603(7) | |
| H4 | 1988-04-17 | 0.0 | 27.5 | 9.8 | 19 | 0.07(14) | 0.02(15) | 285(10) | 216(9) | |
| H5 | 1988-04-18 | 0.0 | 23.1 | 9.5 | 22 | 0.10(25) | 0.08(7) | 313(19) | 176(10) | |

* as preceding 1 day of the mean in the watershed, except for H1.

** as preceding 2 days of the mean in the watershed.

*** ignition loss.

figure in parenthesis denotes error in %.

Table 2-6 Activity concentration and daily load of ^{210}Pb and ^7Be .

| Run No. | Activity Concentration (mBq/g. ash) | | Activity load (kBq/km ² /d) | | | |
|---------|--|---------------|---|------------------------|------|------|
| | ^{210}Pb | ^7Be | Unsupported ^{210}Pb | ^7Be | | |
| | Total | Unsupported | Particulate Dissolved* | Particulate Dissolved* | | |
| N1 | 160±10 | 140±21 (88%) | 0.54 | 0.52 | 1.0 | 4.7 |
| N2 | 129±8 | 102±13 (78%) | 0.42 | 0.67 | 1.5 | 11.7 |
| N3 | 119±11 | 76±10 (64%) | 0.70 | 0.55 | 3.2 | 12.6 |
| N4 | 171±9 | 145±18 (85%) | 0.18 | 0.42 | 0.3 | 3.4 |
| N5 | 159±12 | 134±20 (84%) | 0.70 | 0.52 | 1.5 | 5.3 |
| N6 | 132±12 | 94±14 (71%) | 1.20 | 0.75 | 2.1 | 6.6 |
| N7 | 223±12 | 189±23 (69%) | 0.62 | 1.23 | 0.3 | 2.9 |
| N8 | 91±11 | 63±12 (69%) | 0.86 | 0.65 | 1.1 | 4.0 |
| H1 | 92±9 | 56±8 (62%) | 37.6 | 1.51 | 94.9 | 19.2 |
| H2 | 125±9 | 82±9 (66%) | 16.5 | 1.73 | 67.2 | 35.2 |
| H3 | 132±10 | 94±11 (71%) | 7.0 | 1.31 | 19.2 | 18.0 |
| H4 | 123±9 | 87±11 (69%) | 1.4 | 0.85 | 5.3 | 15.5 |
| H5 | 109±12 | 75±12 (69%) | 1.7 | 0.62 | 3.6 | 6.4 |

* Estimated by using K_d values.

ここで、 a 、 b は放射性核種ごとに、かつ形態（溶存態・懸濁態）ごとに与える定数である。同式を適合させると、放射性核種 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 、 ^7Be に関する回帰直線の傾き（係数 b ）は、およそ 2.3 から 2.5 に収斂し、また、懸濁物質に関する回帰直線の傾き 2.7 と類似する結果が得られた。この類似性は、前述したところの、単位重量あたりのそれら放射性核種濃度が比較的一定であることに由来している。また、これまでに浮遊懸濁物の場合に知られている傾きの範囲（ $b=2\sim 3$ ）⁵⁹⁾にあることが分かった。この解析結果は、懸濁態放射性核種の河川移行量が、懸濁物質自体の移行にほぼ従うという重要な特徴を示唆している。

3) 放射性核種の年間移行量

上記 ii) の解析で得られた放射性核種の移行量と河川流量との経験的な関係式から、年間の移行量を推定した。まず、実験地点岩舟橋における、ある 1 年間にわたる河川の日流量を式 2.5 に代入した。そして、評価対象放射性核種の日移行量を推定し、和を取って、その年間移行量 D を推定した（式 2.6）。

$$D = \sum_j a \cdot r_j^b \quad (2.6)$$

ここで、 r_j 河川の日流量、 a 、 b は式 2-5 におけるその放射性核種について定まる経験的な係数である。

実験地点の岩舟橋での日流量年間値を、下流 5 km の「榑橋」に位置する公的観測施設での連続記録（建設省⁶²⁾）から求めた。次に岩舟橋で流量を実測した場合について、岩舟橋、榑橋両地点での流量の相関式を導いた。この相関式を用いて実験地点岩舟橋における、1 年間（1987 年 11 月から 1988 年 10 月）にわたる河川の日流量を求めた。その日流量に基づいて、 ^{137}Cs の年間移行量を推定値した。この結果に見いだされる特徴は、降雨時（建設省⁶³⁾）における、懸濁態放射性核種の移行量の卓越性である。この年次における算定では、年間移行量の 90 % を懸濁態が占めた。端的に述べると、年間の僅少な日数に起きる大きな降雨増水が、その年の年間移行量をほぼ支配すると云える。

(3) 久慈川流域における ^{137}Cs の移行収支

次に、流域全体を、一つのシステムとみなして ^{137}Cs の移行収支を考えた。この収支に関して考慮した ^{137}Cs に関する量は、大気からの降下量、土壌における蓄積量、そして、河川による移行量（流出量）である。以下に、それぞれの量の推定について述べる。

1) 大気降下量

大気からの ^{137}Cs の降下量に基づき、河川試料の採取を行った時期（1988）における累積降下量を流域土壌における蓄積量とした。まず ^{137}Cs の降下量記録を、以下のように整理した。関東地方における ^{137}Cs の降下量の継続的な記録に関しては気象研究所（Meteorological Research Institute⁶⁴⁾）により東京・つくば市での観測結果が報告されている。また、久慈川流域に近い東海村では、1976 年以降について笠井ら（Kasai et al.⁶⁵⁾）、上野ら（未発表）の観測値がある。次項に述べるように、これらの観測値は、ほぼ一致する。実験を行った 1987-1988 年の大気降下量には、上野らの東海村における観測値を用いた。

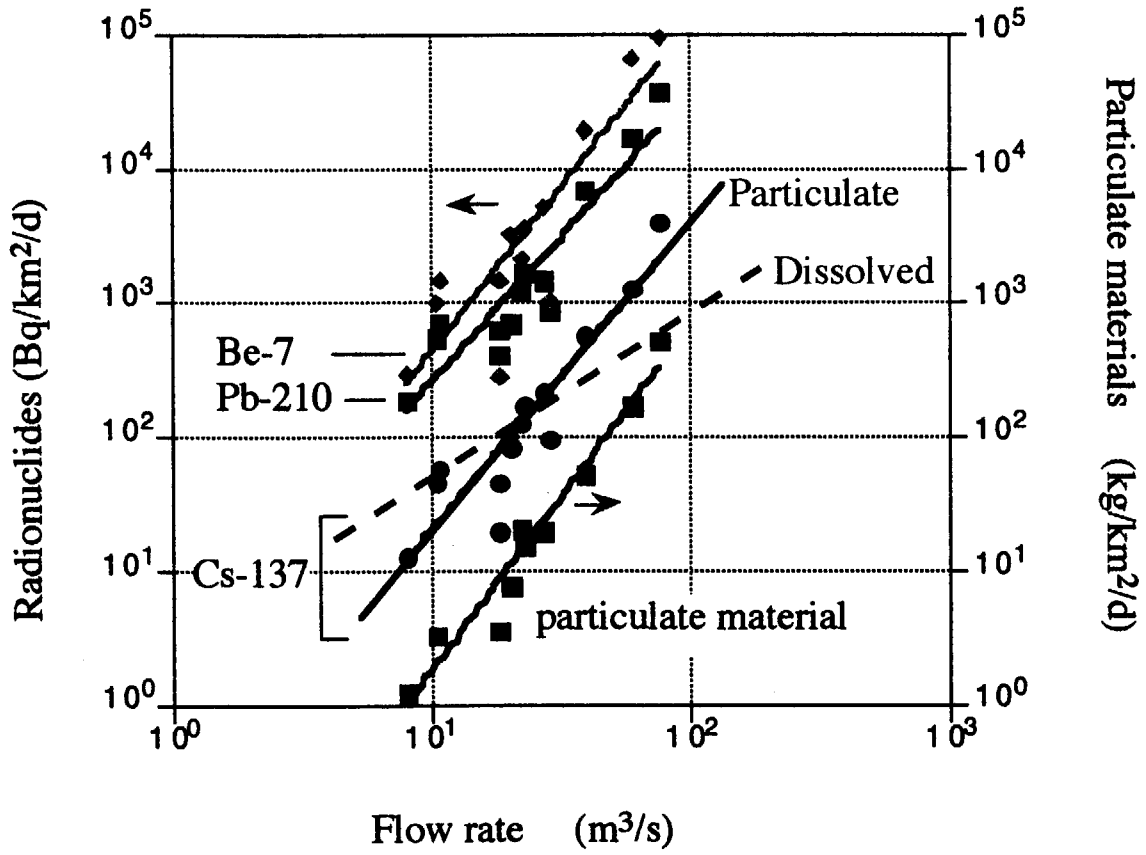


Fig.2-7 Dependency of discharge of radionuclides and particulate materials on the river water flow rate .

2) 土壌蓄積量

大気圏内核実験が多く行われた 1950 年代後半から国際条約により核実験がほぼ停止される 1962 年までが、最も降水量の多い時期であり、この時代の降下が現在の蓄積量の大部分を構成している (Meteorological Research Institute⁶⁴⁾; Hirose⁶⁶⁾)。したがって、¹³⁷Cs 蓄積量については、この時期を包含している気象研究所の記録を用いる必要がある。気象研究所による東京-つくばでの降水量が、久慈川流域にも適用可能であるかを判断するために、気象研究所観測値、東海村観測値が共に存在する 1976 年以後について、両観測値を比較した。この結果、両観測値の一致は良好であることが分かった。そこで、気象研究所での観測値に基づいて、本研究を実施した 1988 年における流域蓄積量を次式のように求めた。

$$A = S_i F_i \cdot \exp[-\lambda \cdot (1988 - y_i)] \quad (2-7)$$

ここで、

A : 1988 年末における ¹³⁷Cs の流域蓄積量 (MBq/km²)

F_i : y_i 年における ¹³⁷Cs の降水量 (MBq/km²)

λ : ¹³⁷Cs の壊変定数 (1/y)

1988 : 野外実験年 (本研究における主要な野外実験期間は 1987-1988 年であるが、1988 年末でこの期間を代表させる。)

y_i : 降水量観測年 i (西暦年号)

上式による算出を行って、1988 年における ¹³⁷Cs の久慈川流域の蓄積量を 3700 MBq/km² と推定した。

3) 河川による ¹³⁷Cs の移行量

前節 2) で導いた通り、¹³⁷Cs の日移行量経験式に年間の日流量記録を適用して、年間の移行量を求めると、当該野外実験実施期間 (1987-1988) における ¹³⁷Cs の年間流出量は 1.7 MBq/km² と推定される。その約 90% が懸濁態の形で、残りの 10% が溶存態の形と推定される。

以上のように求めた量から、久慈川流域における ¹³⁷Cs の移行収支を考えると、Fig.2-8 に示す描像が得られる。この当時における、大気からの年間降水量は、2.5 MBq/km² (1987、1988 2 か年の平均) である。流域蓄積量 3700 MBq/km² のうち 1.7 MBq/km² が河川を經由して 1 年間に流出する。放射性壊変による年間減衰量は、100 MBq/km² である。これらの年間の量は流域蓄積量に対して、大気降下 0.06%、河川移行 0.05%、放射性壊変 2.3% という比率になる。土壌中の ¹³⁷Cs の下方浸透の遠方移行への寄与は小さい (Bunzl ら⁶⁷⁾)。河川經由による移行量の年間割合 0.05% は小さな値であるが、¹³⁷Cs の遠方への移動経路としては、河川經由の流出が最大の寄与を有すると考えられる。前節での議論から明らかなように、河川による ¹³⁷Cs の移行量は、その年の降雨状況に大きく依存する。降雨状況による、年々での相異がどの程度であるかを、1979 年から 1988 年までの降雨記録に基づいて、2) 節の方法により予備的な解析を行ってみると、懸濁態 ¹³⁷Cs、溶存態 ¹³⁷Cs の年間移行量はそれぞれ、 1.6 ± 1.0 MBq/y/km²、 0.14 ± 0.03 MBq/y/km² となる。すなわち、ここで中心的に議論した ¹³⁷Cs の移行割合は、この程度の変動

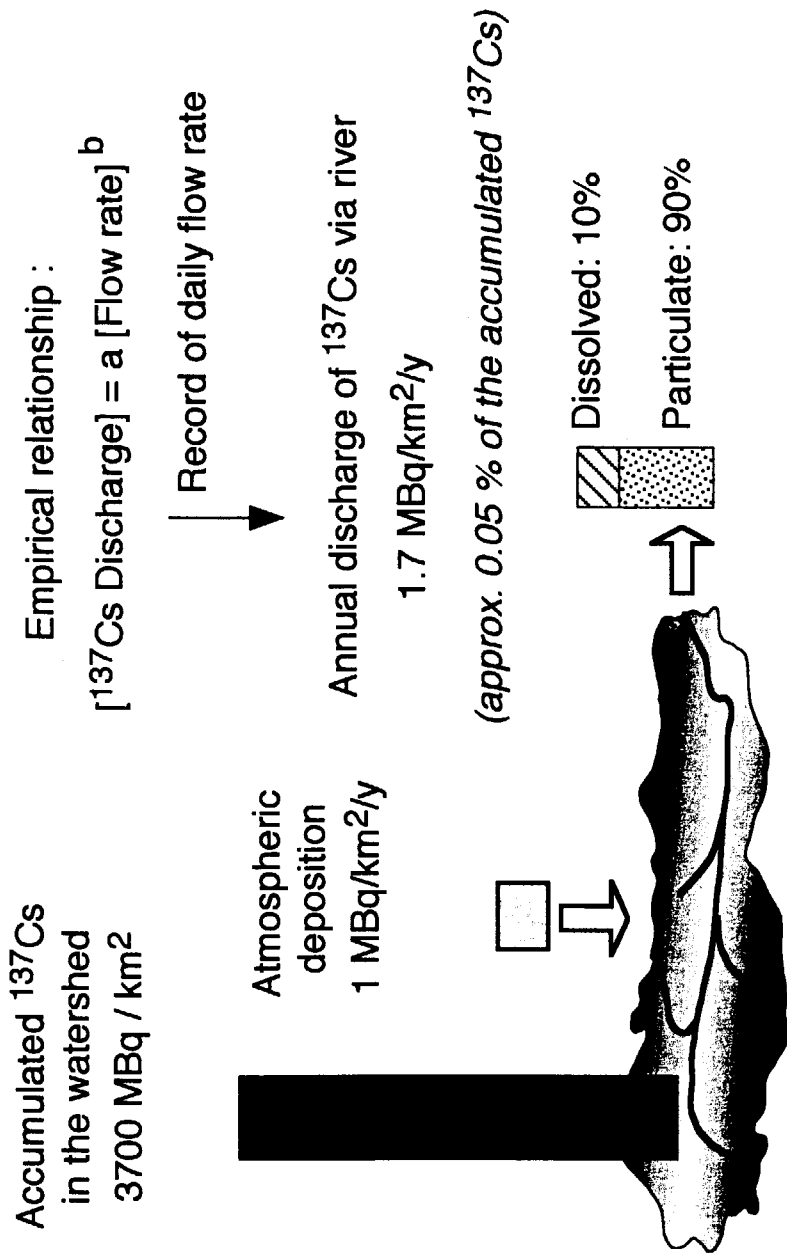


Fig. 2-8 Scheme of annual budget of ^{137}Cs in the Kuji River watershed (1987-1988)

性を備えている。この比率は土壤に降下後の ^{137}Cs の存在形態や、その鉛直分布の経年変化にも関係することが推測される。次節では、この問題を論ずる。

(4) 久慈川流域における ^{210}Pb 、 ^7Be の河川移行量解析

^{210}Pb ならびに ^7Be について算出した久慈川流域での年間移行量の特徴を解析した。この2つの放射性核種は天然起源である。核実験起因の ^{137}Cs とは異なって、大気から地表面土壤に定常的な供給があり、この供給が両核種の移行の起点となっている。そこで、両核種については、土壤中蓄積量ではなく、大気降水量と河川移行量との関係を解析した。

^{210}Pb ならびに ^7Be の月間降水量については、久慈川流域に近接する茨城県東海村における上野ら（未発表）の調査結果から評価した。その降水量は、降水に取り込まれて降下する量(wet deposition)と晴天時の降下塵埃に含まれた量（dry deposition）両者を合計して採取し、分析した値である。3月から10月の雨の多い時期に、降水量も多い。 ^{210}Pb 、 ^7Be の年間降水量はそれぞれ $1.57 \times 10^2 \text{ MBq/km}^2$ (1988)、 $1.74 \times 10^2 \text{ MBq/km}^2$ (1988) であった。他の資料（Amano & Kasai⁶⁸⁾）を参照すると、東海村におけるこの降水量は年度により大きく変わらないことが分かり、上述の数値は代表的な値と考えてよいことが示された。

久慈川河川による両核種の年間移行量(年間河川移行量)は、前節の手法により算出すると、 ^{210}Pb 10.2 MBq/km^2 、 ^7Be 57.6 MBq/km^2 と推定される。この結果、年間河川移行量の年間降水量に対する比率は、 ^{210}Pb 、 ^7Be でそれぞれ6.5%、3.3%と導かれた。実験的に把握した ^{210}Pb と ^7Be の流出挙動は、Fig.2-7 に示した通り、類似している。また、固相・液相分配係数は両者とも 10^4 (ml/g) 以上であり、懸濁物への強い吸着を示している。したがって、河川移行の比率の差は、両核種の流出の難易の差というより、その物理的半減期のためと考えられる。 ^7Be ($T_{1/2}=53.29$ 日) は ^{210}Pb ($T_{1/2}=22.3$ 年) に比較して短半減期であるため、地表面土壤における滞留の間の物理的減衰がより大きい。そのために、 ^7Be では、より小さな移行比率になっていると考えられる。

本節に述べた研究により、大気降下から、地表面土壤に河川水中に浮遊する土壤粒子などの懸濁物質が ^{137}Cs の河川経由の移行媒体として重要であることが示された。懸濁物質の移行媒体としての重要性は、 ^{137}Cs と同様に一般に土壤構成物質への吸着性の高い ^{210}Pb ならびに ^7Be についても成り立つことが明らかとなった。

2. 3 ^{137}Cs の流域からの移行割合の経年変化の解析^{3), 7), 8)}

前節では、久慈川流域を研究対象として、過去の核実験由来 ^{137}Cs の現在の移行のスキームを明らかにした。しかし、環境中における放射性核種の移行挙動においては、一般に、経年変化という面が存在する。このことは、環境中における放射性核種の将来の移行挙動予測という問題にとり大変重要である。そこで、大気から地表面環境に降下した人工放射性核種の河川移行量の経年変化の研究を行った。

2. 3. 1 研究地域

島根県東部の斐伊川流域の流域末端には宍道湖、中海の2つの湖があり、それらの湖底には流

域表面土壌から流出した ^{137}Cs と湖面に降下した ^{137}Cs が蓄積している。この ^{137}Cs のほとんどが核実験由来であり、ごく一部がチェルノブイル事故の降下物である。堆積物中の ^{137}Cs の鉛直分布は、湖底に堆積した量の時間的な記録となっている。そこで、湖面降下、流域流出それぞれの原因項である大気からの ^{137}Cs 降下量、地表面土壌における累積蓄積量の年次別の推定結果と、堆積物中 ^{137}Cs について年間堆積量を解析した結果とを比較することにより、流域からの ^{137}Cs の流出割合の経年的な変化を明らかにした。

2. 3. 2 実験手法

(1) 試料採取・調製

斐伊川の流域図を Fig.2-9 に示す。斐伊川は、島根県の東部に位置し、その流域面積は 2070 km^2 である。その下流には、宍道湖（面積 79.7 km^2 、最大深度 5.5 m ）、中海（面積 97.7 km^2 、最大深度 17 m ）が位置している。宍道湖と中海の集水域は斐伊川流域のうちそれぞれ 915.3 km^2 、 587 km^2 を占めている（経済企画庁⁶⁹；島根大学⁷⁰）。

宍道湖と中海のそれぞれ中央部で湖底堆積物を採取した（1994年7月）。採取には、直径 11 cm のアクリルパイプを備えた採泥器を用いて、柱状の堆積物試料を得た。この試料を深さ方向 2 cm 区分で分け、 110°C で乾燥後、粉碎・混合して、放射性核種の測定試料とした。

(2) 放射性核種の測定

混合した深さ別試料から、その一部を分取して ^{137}Cs の濃度をウエル型形状の高効率ゲルマニウム半導体検出器で測定した（Ueno ら⁷¹；Chandrajith⁷²）。 ^{137}Cs と同時に ^{210}Pb も定量して ^{210}Pb 法による各区分の年代付けを行った。 ^{210}Pb の定量では、 47 keV という低エネルギーの γ 線を測定するために、試料中での自己吸収ならびに検出器材料中の吸収を補正する必要がある。そこで、いくつかの試料を、そのような吸収が十分小さい、低エネルギー用途の検出器でも測定し、両検出器での測定結果の比較から、自己吸収による減弱を補正した（Yanase & Sekine⁵⁶）。

2. 3. 4 結果と考察

(1) 斐伊川流域における ^{137}Cs の大気降下量と土壌蓄積量

この流域における核実験由来フォールアウトの ^{137}Cs の大気からの ^{137}Cs の年降下量を、関係文献から収集・整理した。国内における放射性塵埃の降下量は科学技術庁の事業として、各都道府県で測定され、その測定結果は（財）日本分析センターにおいてデータベースに構築されている。島根県地方では 1971 年以降、この体制の下で、観測が継続されている。そこで、同年以降の ^{137}Cs の年間降下量には、この観測結果を用いた。降下量記録のない年代については、他地域の記録に基づいて推定した。1971 年以前については利用できる限り、隣県である鳥取の降下量から推定した。鳥取でも欠測の場合には、東京・つくばの記録（Meteorological Research Institute⁶⁴）から推定した。すなわち、降下量記録のそろった年代（1971-1995）から回帰式を得た。次に、この回帰式に基づいて、島根における降下量を推定した。1964-1970 については鳥取での記録から、1954-1963、1973、1974 については東京・つくばでの記録から島根県における降下

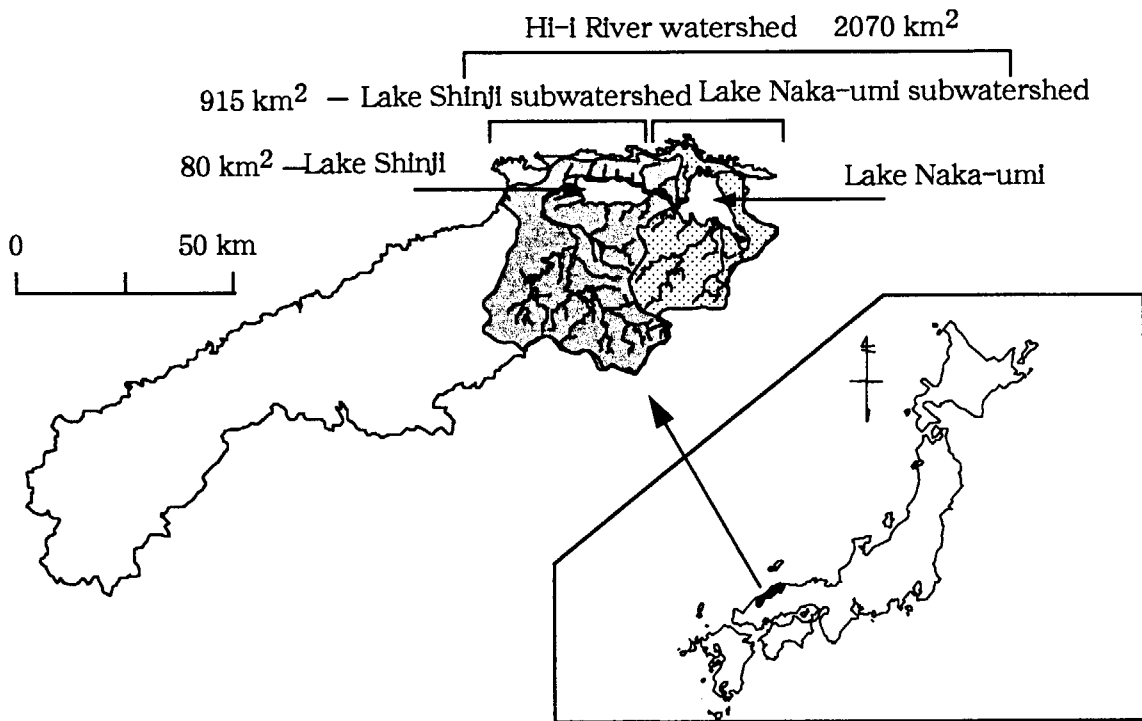


Fig.2-9 Location of the Hi-i river watershed and the Lakes Shinji and Naka-umi.

量データを推定した。これらの回帰分析の結果を Fig. 2-10 に、整理した降下量の年次変化を Fig.2-11 に示す。上記の手順により構成した ^{137}Cs の年降下量から、1954 年から 1993 年の各年において、放射性崩壊補正をした累積量を求めた。この量を斐伊川流域土壌における ^{137}Cs の蓄積量とした。

(2) 湖底堆積物中の ^{137}Cs の堆積フラックス

湖底堆積物中の ^{137}Cs の鉛直分布を Fig.2-11 (a) に示した。1960 年代前期に相当する層に、核実験フォールアウトのピークが見出された。この堆積物試料ではこのピークが明瞭であることから、採取地点では堆積物の擾乱は極めて少なかったと考えられる。したがって、堆積物の年代推定に ^{210}Pb 法 (Wise⁵¹⁾) を適用することができる。堆積物の堆積速度は、 ^{210}Pb 法により、宍道湖で 0.59 cm/y、中海で 0.31 cm/y と求められている (Ueno ら⁷¹⁾)。この堆積速度を用いて、堆積物試料の各区分 (2 cm ごと) の平均堆積フラックス (単位面積あたり堆積する ^{137}Cs の量、 $\text{Bq}/\text{m}^2/\text{y}$) を次式により推定した。

$$F_i = [(C_i \cdot M_i) / (S \cdot R)] \cdot 10000 \quad (2.8)$$

ここで、

- F_i : ^{137}Cs の平均堆積フラックス ($\text{Bq}/\text{m}^2/\text{y}$)
- C_i : 区分 i における ^{137}Cs の濃度 ($\text{Bq}/\text{g.dry}$)
- M_i : 区分 i の重量 (g.dry)
- S : 堆積物コアの断面積 (cm^2)
- R : 堆積速度 (cm/y)
- 10000 : 面積の単位換算係数 (1 cm^2 から 1 m^2 への換算)

区分 i は厚さ 2 cm であるが、その中心、すなわち 1 cm の位置の年代を次式により推定した。

$$Y_i = (D_i/R) + Y_0 \quad (2.9)$$

ここで、

- Y_i : 区分 i の中心の年代 (y)
- Y_0 : 堆積物表面の年代 (堆積物採取を行った前年、1993)
- D_i : 堆積物表面から区分 i の中心までの深さ (cm)
- R : 堆積速度 (cm/y)

F_i を各区分の中心での ^{137}Cs の堆積フラックスとみなすことにより、区分中心での { ^{137}Cs の堆積フラックス、その堆積年代} というデータセットを得た。このデータセットに基づいて、補間法により、1954 年以降の各年における ^{137}Cs の堆積フラックスを得た。結果を Fig. 2-12 (図中点線) に示す。

(3) 湖底への ^{137}Cs の供給過程の解析

大気からの ^{137}Cs 降下量、地表面土壌におけるその累積蓄積量、堆積物中 ^{137}Cs の年間堆積フラックスを比較して、湖底への ^{137}Cs の供給過程を解析した。堆積物への ^{137}Cs の供給を河川流出寄与と湖面降下寄与の 2 つに分けて考えた。湖面降下寄与とは、湖水面に降下した ^{137}Cs の中

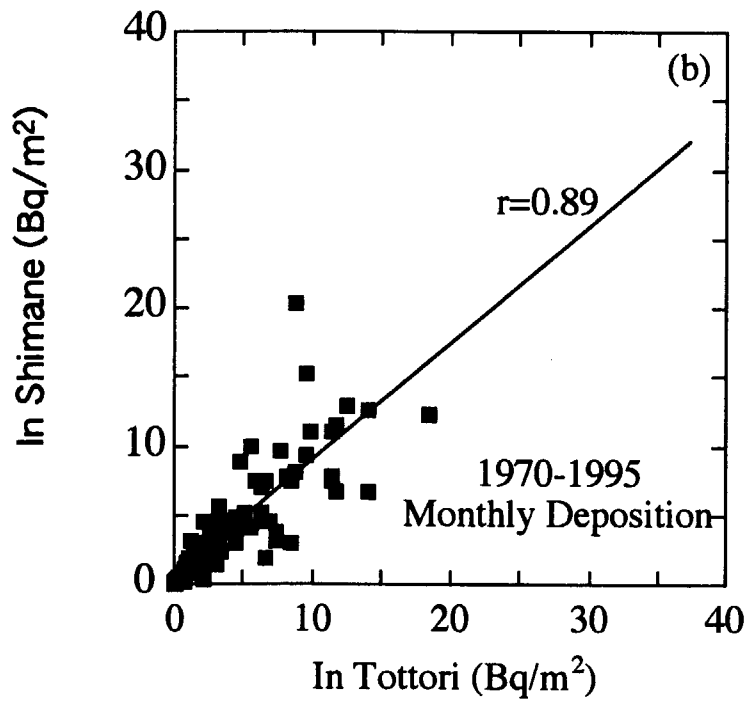
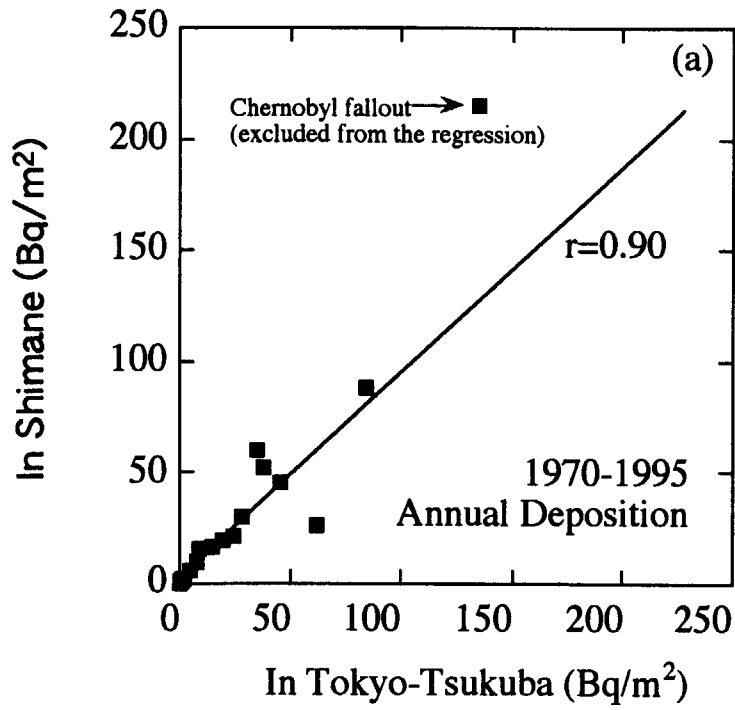


Fig. 2-10 Regressions found between (a) annual deposition of ¹³⁷Cs in Shimane and that in Tsukuba-Tokyo in 1970-1995, and (b) monthly deposition of ¹³⁷Cs in Shimane and that in Tottori in 1970-1985.

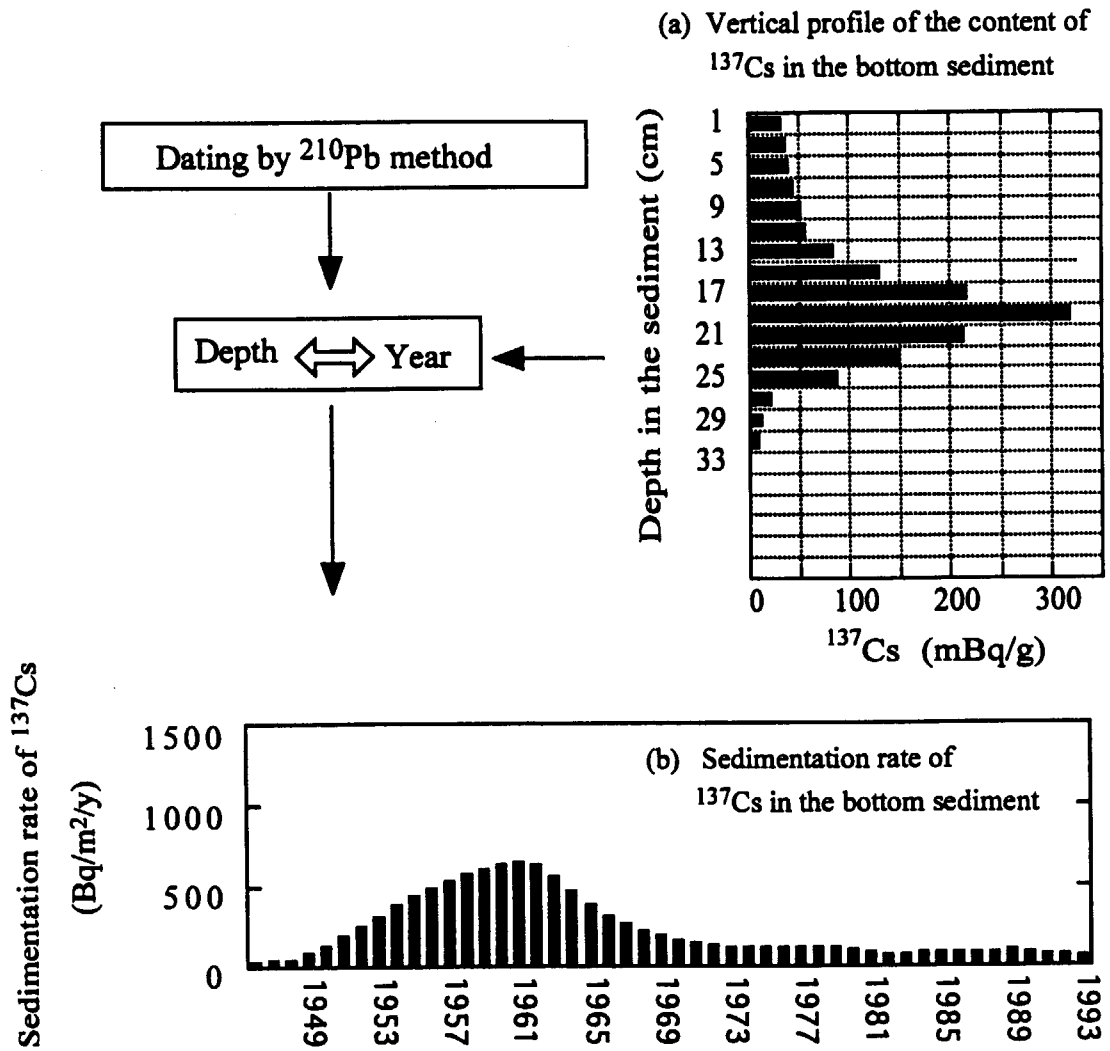


Fig. 2-11 Analytical procedure to deduce the sedimentation rate of ^{137}Cs in Lake Shinji

で湖底堆積物に移行する部分である。

1) 年代の集約

大気からの降下量は、月間降下量の実測値を一年間にわたり集約した値である。一方、 ^{137}Cs の堆積フラックスは、厚さ 2 cm の堆積物（年数では 3.4 年に相当する）に基づく量から、1年ごとの値を補間した値である。したがって、後者の時間分解能は、前者に比べて劣る。そのため、両者を、1年ごとに比較することは妥当ではない。そこで、この解析では、年代を次のように4つに集約した。

- 1954 - 1969 : もっとも大気降下量が多かった年代
 1970 - 1979 : 大気降下量は一定値までに減少し、その一方で、数度の新たな核実験による小さな増加を伴った年代
 1980 - 1989 : 大気降下量はさらに減少していった年代。ただし、後期にチェルノブイル起因の突然の増加が加わった。
 1990 - 1993 : 大気降下量は、ほぼ一定であり、また、過去最小のレベルの時代。

2) 近年の河川寄与

流域土壌に蓄積する ^{137}Cs のうち、ある一年に河川に流出して湖底に蓄積する比率を次式により定義する。

$$P = [(C \cdot W) / (S \cdot L)] \cdot 100 \quad (2.10)$$

ここで、

- P : 対応流域の土壌中蓄積量のうち、その1年に河川に流出して湖底に蓄積する比率 (%/y)
 C : 湖底堆積物中の ^{137}Cs の、その1年の堆積フラックスのうち河川に由来する部分 ($\text{Bq}/\text{m}^2/\text{y}$)
 S : その年における流域土壌中の ^{137}Cs の蓄積量 (Bq/m^2)
 W : 湖の面積 (m^2)
 L : 流域面積 (湖の集水域面積) (m^2)

すでに記した通り、湖底堆積物への ^{137}Cs の蓄積は、河川流出寄与と湖面降下寄与の両者の和である。近年、1990年代以降は、年間の湖面への大気降下量が、湖底堆積物への ^{137}Cs の年間の蓄積量に比べて極めて小さい。すなわち、大気降下量のうちで湖底に堆積する割合にかかわらず、湖面降下寄与を、無視することができる。このとき、湖底堆積物への ^{137}Cs の蓄積はすべて河川寄与と近似できる。すなわち、上式 2.10 において、C は、堆積物コアの対応する分析値そのものと置くことができる。このように考えて、ここでの解析における最新年 1993 年における、流域からの流出比率 P を上式により算出した。1993 年における流域蓄積量の総量は 3.4×10^6 MBq と見積もられるので、河川経由の流入量は流域蓄積量の約 0.15% と推定される。

3) 過去の堆積状況の解析

河川寄与の大きさが、過去においても流域蓄積量の 0.15%であったと仮定して、過去の年代における湖底への ^{137}Cs の供給状況を推定した。湖水面全降下量のうち湖底堆積物に移行する割合については2つのケースを仮定した。1つは 100% 堆積したとする場合である。Fig.2-12 (上図、Case 1) は、湖底への供給量を河川寄与と湖水面寄与 (Case 1 : 降下量の 100%堆積の仮定) に分けて推定した合算量と、実際の堆積物の解析から得られた量とを比較した結果を示している。この結果では、 ^{137}Cs の湖底堆積量観測値は中期の年代では河川寄与と湖水面寄与の推定値の合算量によりほぼ再現されているが、1950~1960 年代では、少し供給不足の結果になっている。

次に湖水面寄与をチェルノブイル事故の寄与の検討から湖水面全降下量のうち湖底堆積物に移行する割合を推定した場合 (Case 2) を述べる。チェルノブイル事故時の湖水面降下量と、同降下に基づく推定される湖底堆積量の増加分とを比較すると、同事故由来降下量の約 40%が湖底に堆積したと推定することができる。この 40%という数値を用いて、湖底への ^{137}Cs の供給状況の評価を行った結果を Fig. 2-12 下図 に示す (Case 2)。この Case 2 では水面降下寄与を減ずるので、1950~1960 年代での湖底堆積量の供給不足は、Case 1 よりも、さらに大きい。

この 1950~1960 年代での供給不足に関して、次のような解釈を行った。すなわち、その年代では河川寄与が、1980 年代以降より大きかったものと考えられる。1950~1960 年代は、頻繁に大気圏内核実験が行われたため降下量が多かった時代である。そのため雨水による再移動作用を最も強く受ける地表面土壌表面が最も ^{137}Cs 濃度が高かったのではないかと考えられる。また、土壌への降下後の土壌構成物質との (しばしば不可逆的な) 固定化も、現在に比較して進んでいなかったのではないかと推定される。つまり、論議中の供給不足を河川からの供給がより大きかったと考えることは合理的である。以上から、1950~1960 年代において、観測値と推定値との整合を図ると、この時代における河川経路による湖底堆積の寄与は、流域土壌に蓄積した ^{137}Cs の年間約 1%に達していた可能性が示唆される (Fig. 2-12, Case 2)。

4) 斐伊川-宍道湖水系における ^{137}Cs の移行収支

以上を総括すると、斐伊川-宍道湖のシステムでは ^{137}Cs について以下のような収支を導くことが可能である (Fig. 2-13)。湖底堆積への河川への流出寄与は近年では流域蓄積量の約 0.15%と考えられる。チェルノブイル事故による降下量を手がかりに湖水面降下寄与を湖水面降下量の 40%と仮定すると、1950-60 年代では、河川寄与は 1980 年代以降より大きな 1% 程度と考えられる。年代による河川寄与の大きさの相違は、降下物の地表面土壌における埋没・固定化の進行のためと考えられる。

2. 4 まとめ

表面土壌に蓄積した人工放射性核種が、雨水の作用などにより放射性核種が河川を経由して下流に再移動する経路は、下流域・河口域まで長距離を運ばれるという特性を備え、また水利用による人間活動と密接なつながりを有している。核実験ファールアウトの ^{137}Cs 、ならびに自然起因

の ^{210}Pb 、 ^7Be を利用した研究により、その経路における放射性核種の移行様式の上で、河川水中に浮遊する土壌粒子などの懸濁物質が移行媒体として重要であることを示した。また、放射性核種の流出量と河川流量との間に成り立つ関係式を示した。これらの移行様式の特徴は土壌構成物質への吸着性の高い放射性核種について一般に成り立つものと考えられる。斐伊川流域末端の穴道湖堆積物中 ^{137}Cs の年間堆積量の解析と大気降下量の解析を行うことにより、湖底に堆積する ^{137}Cs への河川流出の寄与と湖面に直接降下して堆積する寄与をそれぞれ評価した。その結果、斐伊川流域における ^{137}Cs の流出割合が、1950～1960 年代に比べて、1990 年代では約 1/6 に減少した推定される。この結果は、土壌への降下後の放射性核種の長期的な移行挙動予測で考慮すべき因子、「経年変化」を具体的に示している。

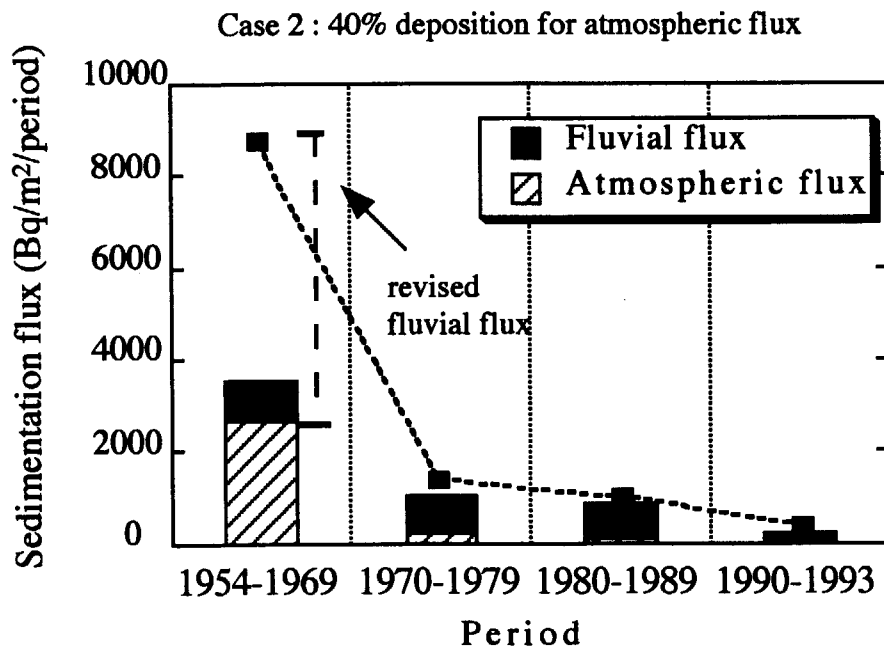
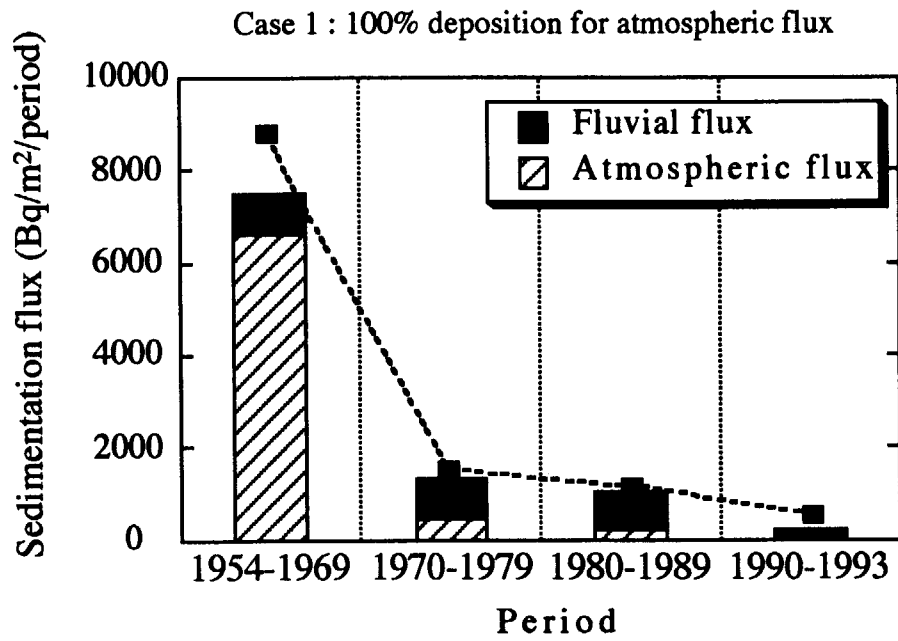


Fig. 2-12 Examined contributions of fluvial discharge and atmospheric fallout for the sedimentation rate of ^{137}Cs in the bottom sediment of the Lake Shinji.

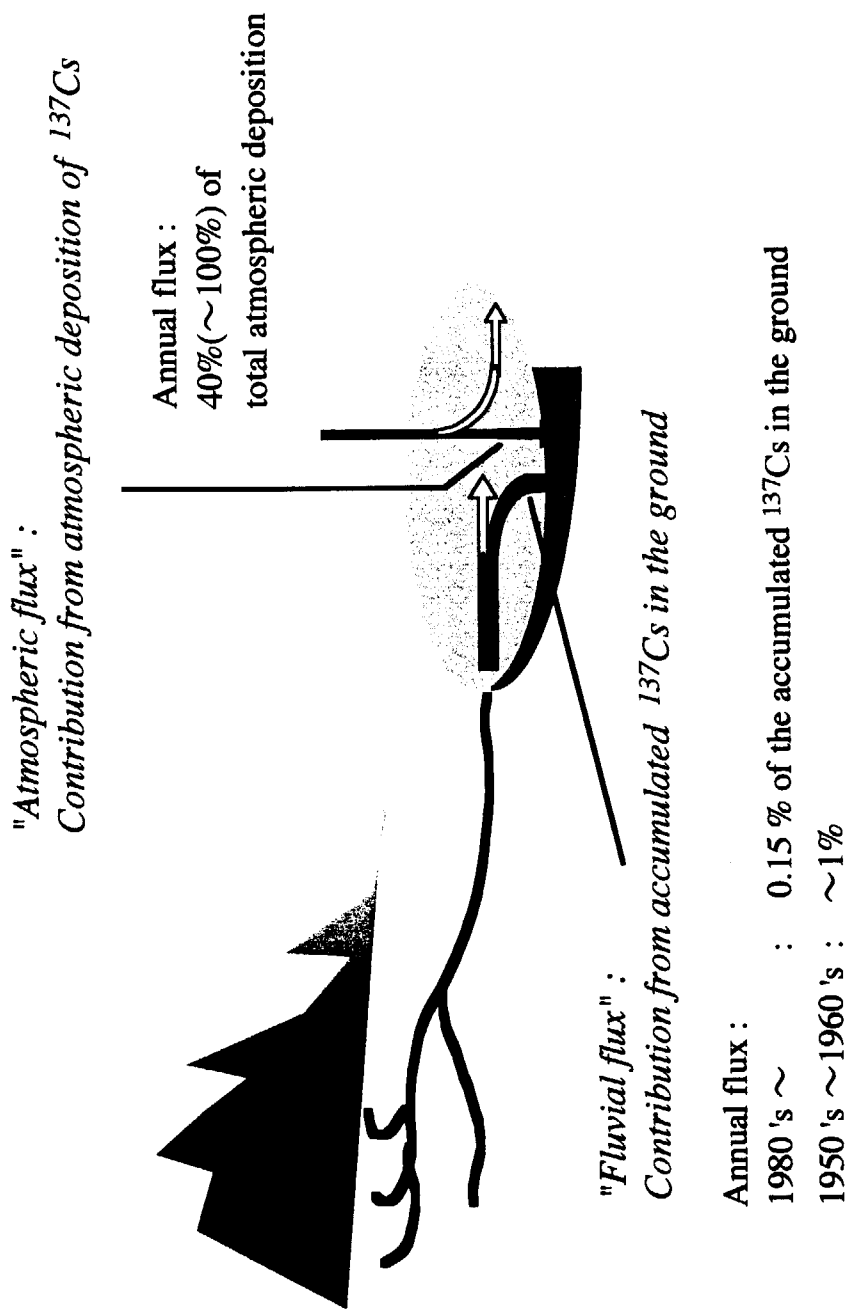


Fig.2-13 Scheme of annual contribution of atmospherically- derived ^{137}Cs from fluvial and atmospheric fluxes to the bottom sediment of Lake Shinji in the Hi-i river watershed.

3. チェルノブイル地域の河川水系における放射性核種の存在形態に関する研究

3. 1 はじめに

2章では、河川流域における放射性核種（おもに核実験フォールアウト起源の ^{137}Cs ）の移行収支を述べた。そうした収支の背後にある種々の反応機構にも、留意していく必要がある。土壌系・水系における放射性核種の固相・液相分配はマクロな移行を定めるに違いない大きな要素である。そこで、実際の野外の水系環境において、環境要因が放射性核種の分配・移行をいかに規定しているかを知るために、チェルノブイル事故地域で研究を行った。^{5),6),8),9)}

チェルノブイル事故により、事故の起きた発電所の周辺環境は、とりわけ大きな放射能汚染を受けた。原子力施設の実事故が環境に与えた影響の実態を把握し、今後の事故時対策に役立てるために、事故起源の放射性核種についての長期的な研究が必要である。河川・湖沼を合わせて、ここでは表面水系と記す。表面水系における放射性核種の溶解性は、核種の移動に関わる重要な特性である。固液分配比がその1つの指標になるが、実験室系での値の野外への適用性の検証、同一環境での複数核種の相互比較の実現が課題となってきた。また、固液分配を規定する因子に関しては、おもに実験室系で研究がなされてきた TRU 核種と溶存腐植物質との錯形成が実環境でどう表れるかについての研究の蓄積は少ない。懸濁物質上の構成物質との結びつきに関しては、数多くの研究がなされてきたが、核実験フォールアウトに加えて、実事故起因の放射性核種についての研究が求められている。そこで、これらの課題追求を目的として、チェルノブイル地域の河川・湖沼の各地点で、チェルノブイル事故に起因する放射性核種の一斉分析を行った。放射性核種の存在形態を調べるために、溶存態核種については「限外ろ過」分析を、懸濁態核種については存在相分析を行った。

3. 2 事故の経緯と放射性汚染の現状

(1) 事故の経緯

1986年4月26日に起きたチェルノブイル原子力発電所4号炉の事故経緯は次のとおりである（Nuclear Energy Agency⁷³⁾；Science and Technology Center in Ukraine⁷⁴⁾）。同4号炉は、前日から、予め定められた点検整備のため原子炉を停止する作業を行っていた。一方、この停止直前の低出力条件で発電機タービンが駆動している状況を利用して、緊急時にタービンの慣性から非常電源を得る緊急時対策の実証試験が行われた。この試験のために、低出力を維持しようとする間に、冷却水流量低下による炉心からの熱除去が十分とならず、炉心内での蒸気の発生が急激に増加した。この原子炉は、本質的な設計の上で、低出力運転時における水蒸気ポイドに対する反応度係数が正であったために、この急激な蒸気発生は、核反応をより進行させる結果となった。このとき、炉心緊急停止装置(ECCS)は、上記試験を遂行するために切られていた。また、緊急用の制御棒が挿入されたが、炉心への挿入速度が遅い設計であった。つまり、急激な核反応を抑制する手段にも欠けていた。このため制御されずに進行した核反応の結果、生成した蒸気の圧力で圧力管（燃料管と冷却水流路を含んだ構造体）が爆発的に破壊した。つづいて二次爆発が起きたが、これは、破損した燃料管材質と周辺の水との反応で生じた水素の爆発と推定されている。この二度の爆発の結果、炉心が大きく破壊した。この原子炉は、炉心全体を覆う耐圧格

納構造を持たなかったために、爆発的な炉心破壊により、炉心内の放射性物質の一部は外部環境に放出される結果となった。結局、この事故は、1) 過度の核反応の開始、2) 核反応抑止の失敗、3) 放射性物質の閉じこめ不能、という3つの段階で進行した反応度事故である。各段階には、それぞれ、1) 低出力運転の継続・ボイド係数正の設計、2) 運転員の不適切な操作（ECCSの解除など）・緊急制御棒の能力不備、3) 格納構造の欠落という原因が認められる。

(2) 事故により放出された放射性核種

この事故で炉心から環境に放出された放射性の物質は装荷されていた核燃料、放射性核種と混じり合った炉心構造材・冷却材黒鉛などである。これらに含まれる放射性核種は、事故までの運転で生成した核分裂生成物、ならびに燃料中のウラン同位体の中性子捕獲反応とこれにつづく放射性壊変で生ずる Pu、Am 等の超ウラン元素である。放射性核種の放出は、事故の当日の1986年4月26日以降も継続し、10日後にほぼ収束した。事故の時点における原子炉内の放射性核種の量、事故により原子炉施設外の環境中に放出された放射性核種の量は Table 3-1 のように推定されている（Science and Technology Center in Ukraine⁷⁴⁾）。

環境中に放出された放射性核種の中で、放射能として大きな比率を占めたのは⁸⁵Kr、¹³¹I等のガス状放射性核種である（Table 3-1、グループ1）。ついで、短半減期の非ガス状核分裂生成核種⁹⁵Zr、¹⁴⁴Ceなどである（グループ2）。これらの核種は、半減期が数日以内から、長くとも1年程度なので、事故後の時間経過と共に大きく減衰した。事故後10年以上が経過した現在、チェルノブイル原子力発電所近傍では、¹³⁷Csと⁹⁰Srが主要な汚染核種となっている（グループ3）。両核種に比較しては微量ではあるが、^{239,240}Pu等の超ウラン元素も放出された（グループ4）。現在は、放出された²⁴¹Puから放射性壊変により生成した²⁴¹Amを、この超ウラン元素のグループに加える必要がある。

(3) 事故地域近傍の放射性汚染の現況

1) 近傍土壌

事故の起きたチェルノブイル原子力発電所は、ウクライナの北部のプリピャチ市にあり、キエフから約120 km北に位置している（Fig.3-1）。周囲の地勢は平坦な低地であり、沼沢、湿地が多いことが特徴である。土壌は氷河堆積物に由来する砂層からおもに構成され、ポドソル土、泥炭土も一部に見られる。発電所近傍の概略半径30 km以内は、住民が移転し、立ち入り制限区域となっている。この区域における¹³⁷Csの地表面汚染密度は、1998年時点でおよそ370 kBq/m²～3700 kBq/m²である（Fig.3-2）。限られた場所では、さらに1桁高い。核実験フォールアウトに起因する日本国内の現在の¹³⁷Csの地表面密度は、ほぼ3.7 kBq/m²であるので、国内よりも2～3桁、部分的には4桁高い汚染密度になっている。現在、立ち入り制限区域の土壌では放射性核種濃度として¹³⁷Csが最も高く、⁹⁰Srが¹³⁷Csのおよそ6割の濃度を示している。¹³⁷Cs、⁹⁰Srに比較すると放射性核種濃度としては、2～4桁低いが、事故起因の²³⁸Pu、²³⁹Pu、²⁴⁰Pu、²⁴¹Pu、²⁴¹Am等の超ウラン元素（TRU）も、「立ち入り制限区域」（Exclusion Zone）を中心として存在する。

Table 3-1 Estimated inventory and released activity into the environment in the Chernobyl accident for selected radionuclides.

(based on United Nations, 1999)

| Radionuclide | Hal-life | Inventory* | Activity Released | Fraction Released |
|--|----------|--|---|-------------------|
| | | (PBq, 10 ¹⁵ Bq) (Sich et al. 1994) | (PBq, 10 ¹⁵ Bq) (Kruger et al., 1996) | (%) |
| [Group 1 : Noble Gas and volatile elements of short half-lives] | | | | |
| ¹³³ Xe | 5.25 d | 6510 | 6500 | 100 |
| ¹³¹ I | 8.04 d | 3080 | 1800 | 58 |
| [Group 2 : Refractory elements of short half-lives] | | | | |
| ⁹⁵ Zr | 64 d | 5850 | 140 | 2.4 |
| ¹⁴⁴ Ce | 284 d | 3920 | 90 | 2.3 |
| [Group 3: Elements of intermediately long half-lives, other than transuranics] | | | | |
| ¹³⁴ Cs | 2.06 a | 170 | 50 | 29 |
| ¹³⁷ Cs | 30.0 a | 260 | 86 | 33 |
| ⁹⁰ Sr | 29.12 a | 230 | 8 | 3.5 |
| [Group 4: Transuranics] | | | | |
| ²³⁸ Pu | 87.74 a | 1.3 | 0.033 | 2.5 |
| ²³⁹ Pu | 24065 a | 0.95 | 0.0334 | 3.5 |
| ²⁴⁰ Pu | 6537 a | 1.5 | 0.053 | 3.5 |
| ²⁴¹ Pu | 14.4 a | 180 | 6.3 | 3.5 |
| ²⁴¹ Am | 432 a | 0.17 | (0.06)** | (3.5)** |
| ²⁴⁴ Cm | 18.1 a | 0.43 | (0.015)** | (3.5)** |

Several radionuclides are excluded from this table for the sake of legibility.

* Decay corrected to 26 April 1986.

** Release activity was estimated by the present author by assuming the released fraction to be 3.5 %.

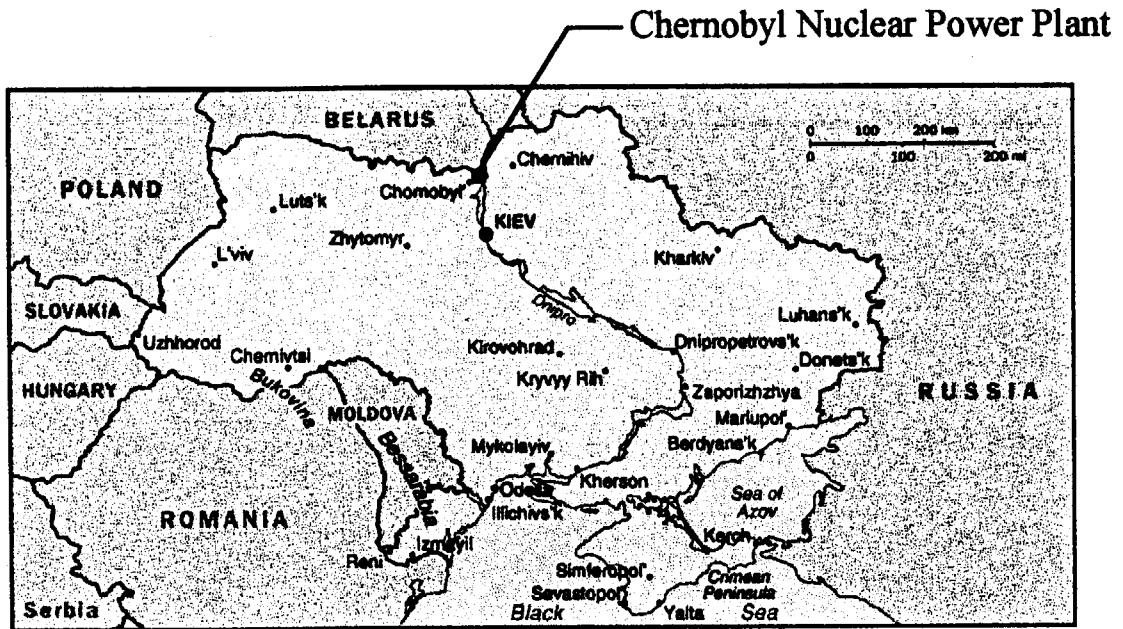


Fig. 3-1 Location of the Chernobyl Power Plant.

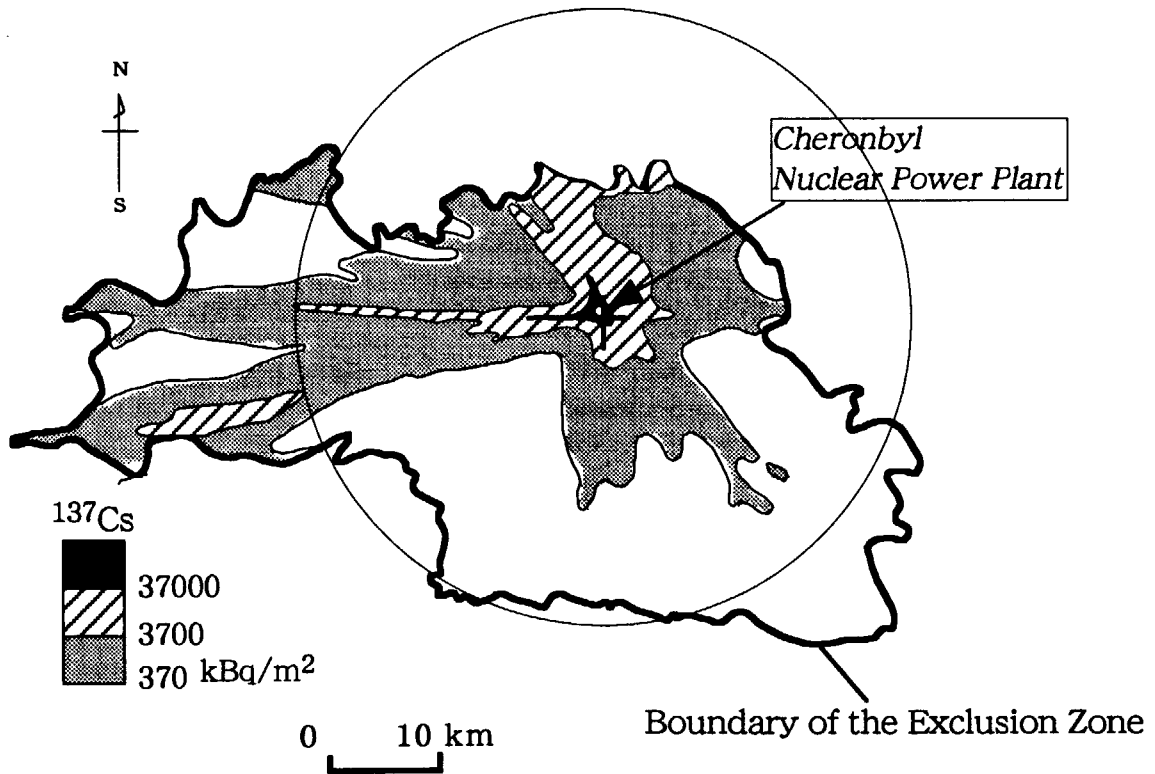


Fig. 3-2 Contamination of ^{137}Cs around the Chernobyl Power Plant.

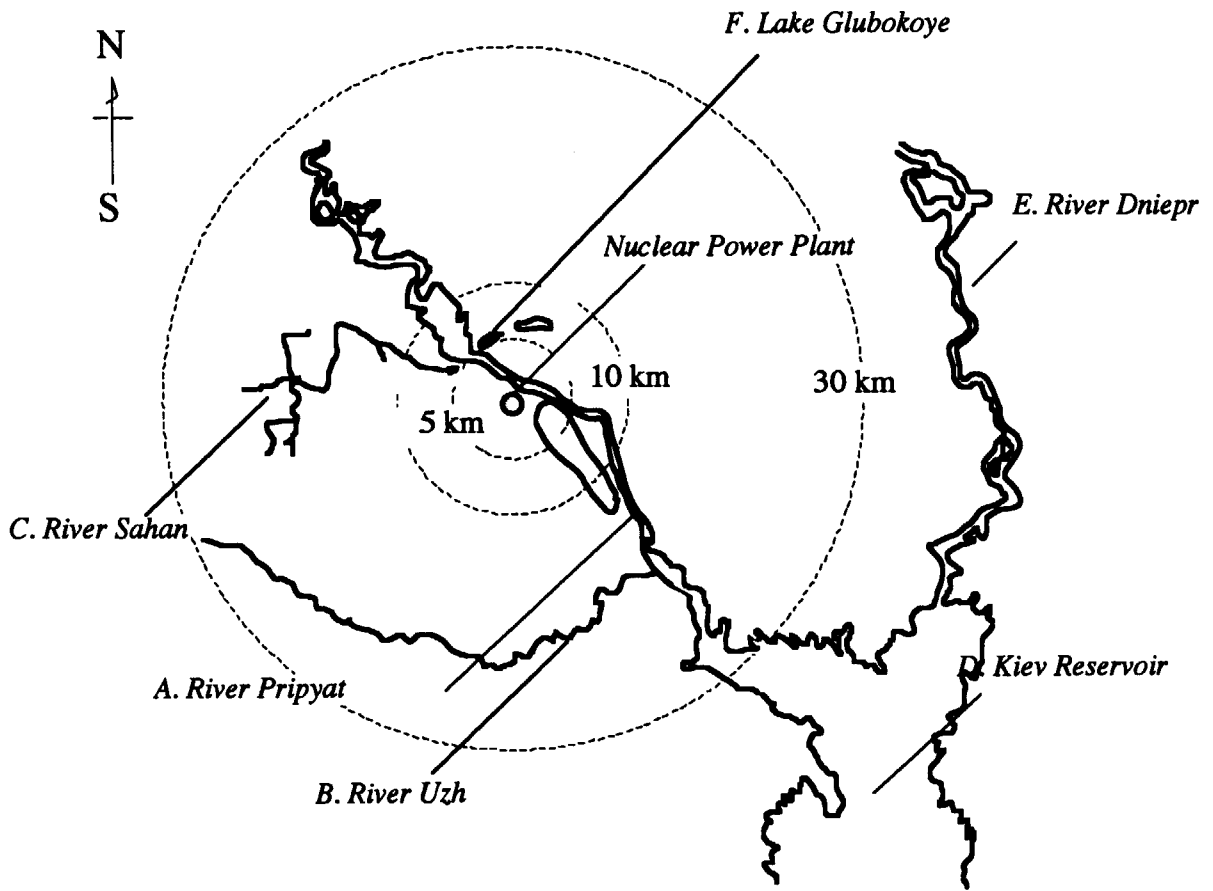


Fig.3-3 Major streams and lakes around the Chernobyl Exclusion Zone.

Table 3-2 Ion concentrations and water quality in sampling locations

| Location No. | Location | Sampling Date | (mg/l) | | | | | | | DOC (mgCl) | pH | Temp. (C) (Day time) | | |
|--------------|----------------------------|---------------|--------|-----|------|------|------|-------|--------|------------|----------|-------------------------|--------|-------|
| | | | Na+ | K+ | Mg++ | Ca++ | Cl- | SO4-- | NO3- | | | | HCO3- | CO3-- |
| 1 | R. PRIPYAT (Dovljady) | 4/7/95 | 9.3 | 1.9 | 3.7 | 59.7 | 13.8 | 50.3 | 4.9 | 149 | 4.6 | 15.2 | 9.2 | 5.7 |
| | | 9/23/95 | 13.1 | 3.4 | 6.7 | 55.1 | 22.2 | 28.2 | 0.4 | 156 | n.d. | 13.3 | n.m. b | n.m. |
| 2 | R. PRIPYAT (Chernobyl) | 4/3/95 | 8.5 | 2.1 | 3.4 | 57.3 | 15.4 | 39.7 | 5.7 | 163 | 2.1 | 15.6 | 8.7 | 4.9 |
| | | 9/22/95 | 12.7 | 3.4 | 6.5 | 54.4 | 21.8 | 27.5 | 0.3 | 160 | u.d.l. c | 12.6 | 8.9 | 14.8 |
| | | 3/28/96 | 20.2 | 3.7 | 10.3 | 72.7 | 27.8 | 27.5 | 6.5 | 230 | u.d.l. | 6.8 | 7.3 | 1.2 |
| 3 | R. PRIPYAT (Plutovisch) | 4/7/95 | 8.9 | 2.5 | 3.2 | 55.1 | 14.3 | 38.1 | 5.3 | 155 | 3.2 | 17.9 | 9.0 | 5.9 |
| | | 9/23/95 | 12.9 | 3.5 | 6.1 | 51.6 | 22.1 | 28.5 | 0.2 | 166 | u.d.l. | 11.5 | n.m. | n.m. |
| 5 | R. UZH | 4/4/95 | 8.4 | 2.1 | 4.1 | 34.4 | 9.2 | 43.0 | 0.6 | 104 | u.d.l. | 8.4 | 9.4 | 6.9 |
| | | 9/23/95 | 10.2 | 3.8 | 4.1 | 39.1 | 18.1 | 27.4 | 2.8 | 96 | u.d.l. | 14.4 | 8.6 | 8.3 |
| 6 | R. SAHAN | 4/2/95 | 5.2 | 1.9 | 2.5 | 32.0 | 8.6 | 36.4 | 1.1 | 106 | u.d.l. | 16.8 | 7.6 | 5.0 |
| | | 9/23/95 | 7.4 | 3.3 | 4.5 | 44.7 | 15.5 | 24.8 | 0.4 | 111 | u.d.l. | 11.0 | 7.6 | 10.7 |
| | | 3/29/96 | 5.9 | 2.7 | 4.4 | 30.0 | 8.9 | 20.2 | 1.9 | 89 | u.d.l. | 8.2 | 6.9 | 0.8 |
| | | 8/28/96 | 6.3 | 1.9 | 4.3 | 26.7 | 12.3 | 18.6 | 0.3 | 80 | u.d.l. | 10.6 | 7.0 | 18.2 |
| 7 | L. GLUBOKOYE | 9/20/95 | 6.0 | 1.2 | 2.2 | 36.3 | 7.1 | 9.0 | u.d.l. | 107 | u.d.l. | 15.7 | 6.8 | 14.1 |
| | | 8/26/96 | 5.3 | 1.3 | 3.5 | 26.3 | 6.8 | 3.9 | 1.2 | 103 | u.d.l. | 16.9 | 7.4 | 19.9 |

a. SS: Suspended solids b. n.m.: not measured c. u.d.l.: under detection limit

2) 近傍水系

チェルノブイル原子力発電所を中心とする事故地域の水系を Fig.3-3 に示す。同発電所は、ドニエプル川の主要な支流の1つであるプリピャチ (Pripyat) 川 (Fig.3-3, A) に面しており、この川から原子炉運転に必要な冷却水を得ている。プリピャチ川は発電所から約 30 km 下流でキエフ人造湖 (長さ 110 km、最大幅 12 km、面積 922 km²、最大深度 14.6 m) (Fig.3-3, E) に入り、ここでドニエプル (Dniepr) 川 (Fig.3-3, F) と合流している。その後、ドニエプル川はキエフ (Kiev) 人造湖を含めて6つの人造湖を経て黒海に至っている。

発電所の近傍の「立ち入り制限区域」に限って見てみると、プリピャチ川は、この地域最大の河川である。プリピャチ川は流域面積 115 km²、年平均流量が 250-800 m³/s の河川である。厳冬期、水面の凍結により、流れが閉塞して河岸が冠水することが数年に1度起こる。例年、3月から4月の融雪期に、川幅が広がり年間最大流量 (およそ 1000-2000 m³/s) を示す。区域内でプリピャチ川に合流するその支流ウージュ (Uzh) 川 (Fig.3-3, B) が区域第2位の河川である。さらに小川サハン (Sahan) 川 (Fig.3-3, C) がある。発電所北側のプリピャチ川両岸には湿地帯があり、ここからもプリピャチ川への流入がある。

水系汚染の中心をなしている核種は、事故後数カ月以降からおよそ1年間は ¹³⁷Cs (プリピャチ河川水の平均濃度 1986年: 22 Bq/ℓ) であったが、¹³⁷Cs 濃度の低下のため、1989年以降は ⁹⁰Sr となっている (同平均 1993-1995年: 0.3-1.2 Bq/ℓ)。現在、⁹⁰Sr は放射能濃度の90%以上を占める。

チェルノブイル事故では、原子炉燃料が飛散した結果として ^{239,240}Pu、²⁴¹Am 等の超ウラン元素による汚染が発電所近傍で見出される。これらの飛散した燃料粒子 (および放射性核種を取り込んだ原子炉構造材の一部) はホットパーティクルと呼ばれる。土壌あるいは水底の環境におけるその物理化学的变化 (「風化」) に伴う放射性核種の溶出が水系への継続的な汚染源の1つと考えられ、事故後の核種の環境中挙動の上で重要因子になっている。融雪期に流域土壌が冠水する事象に対応して、核種の溶出・土壌粒子の洗い出しが起こり、この時期は、土壌中の核種の河川への流入が増加する (Voitsekhovitch ら⁷⁵⁾)。このことは季節的变化として重要な特徴となっている。ただし、この融雪期の核種流入については積雪量や気温と関連しているため年ごとの相違も大きい。遠方汚染に関しては、高濃度地域に発した放射性核種は各人造湖で捕捉され、黒海まで到達する量は少ない。特に懸濁物・堆積物への吸着性の高い ¹³⁷Cs では、ドニエプル水系に事故以来流入した量の98%が黒海までの6つの人造湖で捕捉されたことが Voitsekhovitch ら^{75), 76)} ならびに Vakulovsky ら⁷⁷⁾により報告されている。

3.3 実験手法

3.3.1 実験地域

発電所近傍を流れるプリピャチ川の化学組成としては、HCO₃⁻とCa²⁺が主要イオンであり、それぞれ当量濃度の約70%を占める (Table 3-2)。発電所近傍の上流、下流でも溶存イオンの組成・濃度の差はない。日本国内の河川に比較して溶存有機物濃度 (Dissolved Organic Carbon: DOC) が高いことが、一つの特徴となっている。プリピャチ川本流では、DOC濃度として12-13 mg/ℓである。上流域も含め、流域の湿地がこのDOCの重要な供給源と推定される。

プリピアチ川の河跡湖である閉鎖性のグルボキ (Glubokoye) 湖 (発電所北 10 km) では、DOC 濃度は 15-17 mg/ℓ と さらに高い。また、プリピアチ川の河底堆積物は砂質であり、シルト・粘土分が少ないことも特徴的である。

3.3.2 試料の採取

上述の河川 (プリピアチ川、サハン川、ウージュ川)、湖沼 (Glubokoye 湖、Kiev 人造湖) で、1996 年から 1998 年にかけて地点毎に 1-3 回、河川水中の懸濁態と溶存態を分別して採取した。固液分配比の研究試料の採取には、久慈川での研究 (2 章) と同様の方法を用いた。採水地点でカートリッジフィルタに 100-200 リットルの河川水を通水して懸濁物を捕集した。カートリッジフィルタには、公称孔径 1.0 μm (綿糸製; 東洋ろ紙、TCW-1CSS)、0.45 μm (アセテートセルロース)、0.20 μm (アセテートセルロース) の 3 種を連結して用いた。最終段の孔径 0.20 μm フィルタ通過水を、Cs 吸着材を充填したカラムに通水して、溶存態の ^{137}Cs を捕集した。別に、フィルタ通過水の 40-60 ℓ を計量して、共沈法により、Sr、Pu、Am 同位体を捕集した。溶存放射性核種の担体分析には、そのフィルタ通過水を用いて限外ろ過を行った。懸濁物のマトリクス分析ならびに存在形態分析には、河川 (湖沼) 水の原水から、連続式遠心機により懸濁物を捕集した。懸濁物について種々の化学分析、特性分析を行うために、以下の手順で連続型の遠心機により固液分離をして、懸濁物を未変性で水中から濃縮・回収した。採水地点で河川水 40-60 ℓ を電動ハンドポンプにより、ポリエチレン容器に採取した。現地の実験室において、この水試料を、一定流速 (200 ml/min) でローラーポンプにより連続型遠心機 (国産遠心機、本体型式-600S、ローター型式 Os、内容積 1000 ml) に送り込んだ。回転数 14000 rpm (17,980 g) で固液分離し、懸濁物をローター内部に捕集した。送液終了後、ローター内部の懸濁物を約 1 ℓ の蒸留・脱イオン水によりピーカーに洗い出した。この濃縮液から、卓上遠心機を用いて、5000 rpm x 20 min の条件で二次遠心を行い、遠心管底部の固相を回収した。この固相試料を水中懸濁物試料とし、凍結して保存した。凍結した懸濁物試料を室温で融解し、ガラス製試料容器 (200 ml) に移して、再凍結後に、凍結乾燥機により乾燥した。乾燥試料 (1 地点あたり約 0.3-1.2 mg) を混合して分析試料とした。このようにして連続式遠心機を用いて得た懸濁物を、以降「未変性懸濁物」と記す。

3.3.3 溶存態放射性核種の放射化学分析

定法 (Amano & Yanase ⁷⁸⁾; Amano ら ⁷⁹⁾ により、水酸化鉄沈殿に溶存する Pu、Am、Cm 同位体を集め、炭酸塩沈殿に ^{90}Sr を集めた。用いた操作手順はつぎの通りである。孔径 0.20 μm フィルタ通過水の 40-60 ℓ を、重量により計量して、容量 70 ℓ のプラスチック容器に入れた。これに化学収率確認用のトレーサーとして既知量の ^{243}Pu 、 ^{243}Am 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を加えた。塩酸性とし、 Fe_2Cl_2 を加え、攪拌機でよく攪拌した後、1 晩静置した。静置後に、NaOH により pH およそ 9 として、さらに静置し、水酸化鉄沈殿を得た。水酸化鉄沈殿の上澄みを別容器に移し、1 晩静置した。静置後に炭酸塩沈殿 $\text{Ca}(\text{Sr})\text{CO}_3$ を得た。水酸化鉄沈殿を酸溶解し、イオン交換樹脂法で、Pu、Am、Cm 同位体を精製・分離した。Pu 同位体を、ステンレス板上に電着し、α

線スペクトロメトリーにより、 ^{238}Pu 、 $^{239,240}\text{Pu}$ を定量した。一部の試料については、電着板上の Pu 画分を再溶解し、液体シンチレーション法により ^{241}Pu を定量した (Watanabe ら⁸⁰⁾)。Am、Cm 同位体画分について、電着- α 線スペクトロメトリーにより、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm を定量した。ただし ^{244}Cm については、多くの試料で検出下限以下であった。

3.3.4 懸濁態放射性核種の放射化学分析

灰化または圧縮により減容した試料の γ 線スペクトロメトリーにより、 ^{137}Cs 、 ^{134}Cs を定量した。 ^{241}Am については、 γ 線スペクトロメトリーにより予備的に定量した。灰化物を酸溶解し、放射化学分析により Pu、Am、Cm 同位体を定量した。操作手順は次の通りである。

孔径 1.0 μm の綿糸製のカートリッジフィルタについては、2章で述べたと同様な方法で、乾燥・灰化した。灰化物を、直径 10 mm のプラスチック容器に充填し、ウエル型 Ge 半導体検出器により ^{137}Cs 、 ^{134}Cs 、 ^{241}Am を定量した。ウエル型 Ge 半導体検出器は、特に低エネルギーの γ 線の測定効率が高いので (たとえば、80 % 以上) ^{241}Am の定量が可能である。この測定体系において、測定試料中の ^{241}Am の自己吸収は、放射化学分析結果との比較により、およそ 10 % であることを見出している。ウエル型 Ge 半導体検出器による γ 線スペクトロメトリーにおける測定効率には、 ^{137}Cs 、 ^{134}Cs 、 ^{241}Am を含む標準溶液で測定した結果を、各核種に直接対応させた値を用いた。このようにしたのは、ウエル型検出器では高効率のために、カスケードで崩壊する γ 線についてはサム効果が顕著なためである (柳瀬、私信)。

γ 線スペクトロメトリーの後、灰化物を酸溶解した。この溶解試料に、前記と同様の放射化学手順を適用して、 ^{238}Pu 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{90}Sr を定量した。チェルノブイル事故地域近傍の環境試料には、核燃料細片が含まれて、化学的に難溶性の可能性がある。そこで、チェルノブイル地域の土壌試料を用いて、溶解法の比較を行った。比較した溶解法は硝酸とフッ酸を用いる方法で、最も完全な溶解結果を与えると考えられるアルカリ熔融塩と同等であることを確認済みの方法である。この結果、 $^{239,240}\text{Pu}$ で見ると、ここで用いた硝酸・過酸化水素水を用いた方法は、硝酸・フッ酸手法の 90 % 以上の溶解結果を与えており、良好な方法と判断できる。さらに、全試料について、酸溶解後の「残さ」中の ^{137}Cs を γ 線スペクトロメトリーにより定量した結果、未溶解の比率は 8 % 以下であった。

未変性懸濁物に対して、「選択的抽出法」により、懸濁物に含まれる放射性核種の存在相分析を行った。選択的抽出法とは土壌や堆積物などの固体試料にいろいろな試薬を反応させ、溶出する物質の特徴を探る方法である。選択的抽出法にはこれまでいろいろな方法が考案され、その方法の有用性について様々な検討がなされてきた。中でも Tessier⁸¹⁾ の方法は多くの研究者が採用し、また部分的な変更もいくつか報告されている。近年、Ure ら⁸²⁾ は、これまで研究者ごとに異なった方法で行われていた選択的抽出法の標準的方法について検討することを目的としたワークショップにおいて、BCR 法 (European Communities Bureau of Reference) と呼ばれる、一つの方法を提案した。これは水生堆積物ならびに土壌中の微量金属元素の分析を前提として、Tessier⁸¹⁾ の方法を参考にしつつ、抽出相の総数を限定して、分析の単純化・多数試料の一斉比較を図ったものである。本研究では、同法に従って、懸濁物中の放射性核種を、以下の 4 つの存在相に分けて逐次的に抽出し、定量した。

1. "exchangeable" (炭酸塩などの相に存在し、水中の Mg、Ca イオンなどと交換しやすい形態で存在する部分)
2. "reducible" (鉄・マンガン酸化物相に存在し、還元的な条件では、溶解することが考えられる部分)
3. "oxidizable" (天然有機物相-腐植物質相-に存在し、酸化分解を受けると、溶解することが考えられる部分)
4. "residual" (以上の 1-3 の相の残りの部分。粘土鉱物他の結晶性鉱物に結びついている部分)

また、選択的抽出法により得られる存在相分析結果の解釈のために、懸濁物質自体の特性分析-X線回折・電子顕微鏡観察-を行った(真田ら、未発表)。

3.3.5 溶存態放射性核種の限外ろ過分析

このチェルノブイル地域の水系における研究では、「溶存態」とは、孔径 0.2 μm のカートリッジフィルタを通過した成分を意味している。一般に孔径 0.2 μm 以下には、粘土鉱物も、動物性の微生物もほとんど存在しないが、天然の有機物・ケイ酸塩・鉄酸化物などの分子が凝集して安定化したコロイドが存在する。溶存態の放射性核種が、こうした無機・有機のコロイドと結びついて存在するか、または、解離したイオンとして存在するのを知るために、「限外ろ過」により、溶存サイズ別の分析を行った。溶存態放射性核種を、分画分子量 1 千、1 万、10 万のフィルタにより分別した。分別した各区分について、放射性核種 (^{90}Sr 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am) の定量、元素 (Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, Sr) の定量、そして溶存有機炭素 (Dissolved Organic Carbon、以下 DOC と記す) 濃度測定を行った。以下に操作の詳細を記す。

限外ろ過には攪拌セル法を用いた。まず、攪拌セル(容量 2 ℓ 、型式、東洋濾紙(株))と使用する限外ろ過フィルタを洗浄した(Bousselar ら⁸³⁾)。限外ろ過セルはアルカリ性洗剤に浸漬した後、脱イオン水でリンスした。脱イオン水には 2 回蒸留水を紫外光照射付き純水製造装置で精製したものをを用いた。フィルタを少量の脱イオン水ですすいだ後、セルにセットし、窒素ガスによるセル加圧を行って 0.05 N NaOH (1 ℓ) を通過させた。次に、脱イオン水でセルをすすいだ後、0.01N HCl (1 ℓ) を通過させた。脱イオン水でセルを再度すすいで、脱イオン水 200 ml を入れて通過させた。最後に供給した脱イオン水と、通過終了直前のフィルタ通過液を保存し、フィルタからの溶出成分の有無判別の試料とした。そして、実際のろ過操作の直前に、試料水少量をセルに入れてすすいだ後、セル上部から取り除いた。これは実試料中の成分がセルやフィルタに吸着により失われることを防ぐためである。

サハン川試料(1996年3月採取、1996年8月採取)、Glubokoye 湖試料(1996年9月採取)、そして Kiev 人造湖試料(1996年9月採取)について、公称分画分子量 1 万の限外ろ過フィルタ(UK-10、東洋濾紙(株)、または YM10、Millipore 社)を用いた 2 成分分画を行った。サハン川試料(1997年4月採取)については、分画分子量 1 千、1 万、10 万のフィルタの 3 種のフィルタ(YM1、YM10、YM100、Millipore 社)を用いた 4 成分分画を行った。その地点の核種濃度レベルと現地で許容される操作時間を考慮して、2 ℓ から 6 ℓ の試料を用いた。ろ過操作は、1 バッチおよそ 1.5-2 ℓ 単位で行い、1 地点の試料について複数のバッチ試料(通過液

と残留液の組)を得た。ろ過操作での濃縮比(当初液量と残留液量との比)は、他研究者によるこれまでの関連実験(Bouesselerら⁸³⁾)を参考に「10」に定めた。

それぞれのバッチ試料ごとにその一部を分取して元素濃度ならびに溶存有機炭素濃度を測定した。元素濃度測定には、イオンクロマトグラフィー(Na、K)とICP-AES(Ca、Mg、Si、Fe、Sr)を用いた。溶存有機炭素濃度の測定は白金触媒による燃烧酸化法に基づく機器分析(TOC-5000、島津製作所(株))により行った。試料水30 mlに濃塩酸(およそ11N、35%)50 μ lを加えてpH 2以下の酸性とすることにより、炭酸イオン(HCO_3^- 、 CO_3^{2-})として存在する溶存無機炭素を二酸化炭素に転換した。ここで、炭素含有気体の十分低い合成空気を通気することにより二酸化炭素を水中から除去した。この溶液20-60 μ lを白金触媒を充填した680 $^{\circ}$ Cの石英管炉に導入した。合成空気雰囲気中で溶存有機炭素から生成する二酸化炭素を赤外吸収法で定量した。分析精度はおよそ2-5%であった。放射性核種の分析では、各地点試料において、複数バッチの通過液・残留液それぞれを合併し、前述の方法で ^{90}Sr 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am を分析した。

3.4 結果と考察

3.4.1 チェルノブイル地域水系における放射性核種濃度

(1) 全体的特性

Table 3-3に、河川(湖沼)水中の放射性核種の分析結果を示す。この表に示したのは、標記地域の代表的地域である。同表において、地点Aは、地域の主流プリピアチ川である。地点Bサハン川は地域内に典型的に見いだされる林地を水源とする支流である。そして、その流域は事故時に発電所西方に生じた最も高濃度の放射性雲の一つの飛跡("West Trace")にあたるために、放射性降下物濃度が特に高い。そのため、地表面土壌からの、放射性核種の流出特性がよく表れると考えられる地点である。地点Cのウージュ川は、プリピアチ川に対する地域内第1の支流であり、また、その上流部は"West Trace"の影響を受けている。発電所北方約7 kmの地点Dは、他の一つの高濃度放射性雲飛跡("North Trace")に位置する。過去にプリピアチ川の築堤により生じた河跡湖である。この湖を含めて、プリピアチ川の左岸は湿地が多い。この湖における結果は、左岸の低湿な地帯における事故起因放射性核種の特徴を表すものと考えられる。

すでに記したように、他研究者の報告(Voitsekhovitchら⁷⁵⁾)によれば、河川水中 ^{137}Cs 濃度は事故後数年間は ^{90}Sr 濃度よりも高いレベルにあったが、その後に ^{137}Cs の土壌中での固定化が進んだために、表面土壌から河川への ^{137}Cs の流出が大きく低下した。そのために、 ^{137}Cs の河川水中の濃度は事故後の10年間で2桁低下した。一方で、この期間の ^{90}Sr の河川水中濃度の低下は小さく、数分の1となったに過ぎない。その結果、事故後約10年を経過した時点の水系汚染の状況として、 ^{90}Sr の水中放射性核種濃度が ^{137}Cs を含めた他の核種に比べて最も高い。

事故地域水系中のPu、Am等TRU核種濃度は本研究が初めて報告したものである。プリピアチ川においては $^{239,240}\text{Pu}$ 10^{-6} - 10^{-5} (Bq/l)、 ^{241}Am 10^{-5} - 10^{-4} (Bq/l)というレベルである(1995-1996年)。これらTRU核種の起源がチェルノブイル事故にあることは、 ^{238}Pu と $^{239,240}\text{Pu}$ の濃度比が事故時の原子炉内インベントリーの値0.5 (Science and Technology Center in Ukraine⁷⁴⁾)と一致することから示される。 ^{241}Am は、事故時にはほとんど存在しなかった核

種であるが、環境中に散逸した ^{241}Pu から放射性壊変で生成したものである。

地点別に見ると、Glubokoye 湖での放射能汚染が最も高い。これは、同地点周辺の土壤汚染の大きさ、そして、湖という閉鎖性のためと考えられる。ついでサハン川における濃度が高いが、これは、流域の土壤汚染が高いこと、また小河川のために、その汚染の高い流域に集水域が限られているためと推定される。プリピアチ川は、事故による高濃度汚染地域全体からの寄与を受けている。同時に、比較的汚染の少ない上流からの流れの影響を受ける。このため、サハン川など集水域全体が汚染した河川に比較すると、水中の放射性核種濃度は低い。

土壤中の放射性核種の水系への移行を考えるために、集水域が限定されている Saha 川と Glubokoye 湖において、核種組成比を検討した。サハン川においては、河岸近くの森林の土壤における深さ別の放射性核種の分析結果 (Amano ら^{84), 85)} と、河川水中の懸濁態放射性核種の分析結果 (Table 3-3) から ^{137}Cs と ^{90}Sr の濃度比を、 $^{239,240}\text{Pu}$ に対する相対値で示した (Fig.3-4)。懸濁物については、懸濁物単位重量あたりの放射性核種濃度である。Glubokoye 湖においては、湖岸の高放射性核種濃度の土壤と湖岸から約 20 m の林地内の表面土壤 (0-1 cm)、そして湖水内の懸濁物について示した。 $^{239,240}\text{Pu}$ を基準としたのは、次の理由による。チェルノブイル事故時の放射性放出物には、i) 揮発性の高い Cs, Ru 同位体から成る部分と、ii) 燃料粒子から成る部分が存在した (Sandalls ら⁸⁶⁾)。そして、地点により両者が様々の割合で混在している。そこで、懸濁態放射性核種の帰属の検討のためには、単一起因 (ii) の $^{239,240}\text{Pu}$ を、作業仮説の基準に選択することが適切である。 $^{239,240}\text{Pu}$ は一般に移動性が小さいため、他核種の移動の程度の推察にも、 $^{239,240}\text{Pu}$ を基準とすることは有効と考えられる。この結果、事故時の原子炉内の核種組成 (インベントリー) と比較すると、土壤試料の ^{137}Cs ではインベントリーと、ほぼ一致し、両地域ともに、燃料細片による汚染が主要であったことを示している。土壤試料の ^{90}Sr では、インベントリーに比較して減少している。これは、土壤からの ^{90}Sr の溶出を明確に示している。懸濁態における結果との比較については、「懸濁態放射性核種の供給経路」において後述する。

(2) 溶存態・懸濁態の固液分配

河川水中の核種濃度を、溶存態と懸濁態に分けて、いくつかの地点で図示したのが Fig. 3-5 である。この図から、 ^{90}Sr は地点、時期によらず、ほとんど溶存して存在することが分かる。一方、 ^{137}Cs では、プリピアチ川で 50 %以上が懸濁態として存在するが、サハン川での懸濁態割合は少ない。これは、懸濁物自体の濃度が、プリピアチ川では多い (10-20 mg/l) が、サハン川では少ない (3-5 mg/l) ためと考えられる。すなわち、放射性核種が懸濁態として存在する割合に関しては、 ^{137}Cs の例のように、放射性核種の吸着固相としての懸濁物自体の水中濃度もまた支配要因であることが分かる。Glubokoye 湖では、懸濁物濃度が 10-20 mg/l と比較的大きいにもかかわらず、 ^{137}Cs の懸濁態割合は小さい。一方で、 $^{239,240}\text{Pu}$ の大部分が、この地点では懸濁態で存在することが分かった。強熱減量を指標とした懸濁物の有機物含有量を見ると、Glubokoye 湖懸濁物では 50 %を越え、他地点に比較して、非常に有機物に富むことが示唆された。以上の結果から、Glubokoye 湖の環境では、Pu 同位体と ^{137}Cs との有機物親和性の差が、

Table 3-3 Radioactivity concentrations of ^{137}Cs , ^{90}Sr and some TRU elements
in selected sampling points in the Chernobyl Exclusion Zone.

| | | (Bq/l) | | |
|-----------------------|-----------|---|---|---|
| | | River Pripyat / Chernobyl | | |
| Date of sampling | | 4/3/1995 | 9/23/1995 | 3/28/1996 |
| ^{137}Cs | suspended | $4.3 \times 10^{-2} \pm 1.5 \times 10^{-4}$ | $5.4 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-4}$ | $5.9 \times 10^{-4} \pm 1.2 \times 10^{-5}$ |
| | dissolved | $1.8 \times 10^{-2} \pm 2.2 \times 10^{-4}$ | $5.4 \times 10^{-2} \pm 4.8 \times 10^{-4}$ | $3.8 \times 10^{-2} \pm 4.2 \times 10^{-4}$ |
| ^{90}Sr | suspended | $4.4 \times 10^{-3} \pm 1.3 \times 10^{-4}$ | $6.9 \times 10^{-3} \pm 1.3 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{-3} \pm 4.7 \times 10^{-5}$ |
| | dissolved | - | $2.2 \times 10^{-1} \pm 1.2 \times 10^{-3}$ | $2.6 \times 10^{-1} \pm 9.3 \times 10^{-4}$ |
| $^{239,240}\text{Pu}$ | suspended | $1.2 \times 10^{-4} \pm 1.5 \times 10^{-5}$ | $1.8 \times 10^{-4} \pm 2.0 \times 10^{-5}$ | $2.6 \times 10^{-6} \pm 6.3 \times 10^{-7}$ |
| | dissolved | - | $6.2 \times 10^{-5} \pm 2.4 \times 10^{-5}$ | $5.2 \times 10^{-6} \pm 1.2 \times 10^{-6}$ |
| ^{238}Pu | suspended | $4.9 \times 10^{-5} \pm 7.4 \times 10^{-6}$ | $7.5 \times 10^{-5} \pm 8.7 \times 10^{-6}$ | $1.5 \times 10^{-6} \pm 4.7 \times 10^{-7}$ |
| | dissolved | - | $2.5 \times 10^{-5} \pm 1.8 \times 10^{-5}$ | $3.1 \times 10^{-7} \pm 4.0 \times 10^{-7}$ |
| ^{241}Am | suspended | $1.1 \times 10^{-4} \pm 1.8 \times 10^{-5}$ | $1.8 \times 10^{-4} \pm 2.6 \times 10^{-5}$ | $2.0 \times 10^{-6} \pm 6.3 \times 10^{-7}$ |
| | dissolved | - | $3.2 \times 10^{-5} \pm 1.7 \times 10^{-5}$ | $1.4 \times 10^{-5} \pm 2.8 \times 10^{-6}$ |

Table 3-3 Radioactivity concentrations of ^{137}Cs , ^{90}Sr and some TRU elements
in selected sampling points in the Chernobyl Exclusion Zone.

(continued)

| | | (Bq/l) | | |
|-----------------------|-----------|---|---|---|
| | | River Sahau /N-Shepelichi | | |
| Date of sampling | | 4/2/1995 | 3/29/1996 | 8/28/1996 |
| ^{137}Cs | suspended | $3.3 \times 10^{-2} \pm 1.5 \times 10^{-4}$ | $6.1 \times 10^{-3} \pm 3.7 \times 10^{-5}$ | $1.6 \times 10^{-2} \pm 7.0 \times 10^{-5}$ |
| | dissolved | $1.8 \times 10^{-1} \pm 6.0 \times 10^{-4}$ | $1.6 \times 10^{-1} \pm 9.0 \times 10^{-4}$ | $1.8 \times 10^{-1} \pm 4.1 \times 10^{-4}$ |
| ^{90}Sr | suspended | $4.4 \times 10^{-2} \pm 1.5 \times 10^{-4}$ | $1.2 \times 10^{-2} \pm 5.8 \times 10^{-6}$ | $8.9 \times 10^{-3} \pm 1.1 \times 10^{-5}$ |
| | dissolved | $1.3 \times 10^0 \pm 4.1 \times 10^{-3}$ | $4.9 \times 10^{-1} \pm 1.3 \times 10^{-3}$ | $8.2 \times 10^{-1} \pm 2.1 \times 10^{-3}$ |
| $^{239,240}\text{Pu}$ | suspended | $7.4 \times 10^{-5} \pm 1.1 \times 10^{-5}$ | $4.0 \times 10^{-5} \pm 5.8 \times 10^{-6}$ | $8.0 \times 10^{-5} \pm 1.1 \times 10^{-5}$ |
| | dissolved | $8.5 \times 10^{-4} \pm 1.8 \times 10^{-4}$ | $1.6 \times 10^{-4} \pm 1.8 \times 10^{-5}$ | $3.2 \times 10^{-5} \pm 6.6 \times 10^{-6}$ |
| ^{238}Pu | suspended | $3.4 \times 10^{-5} \pm 6.4 \times 10^{-6}$ | $1.7 \times 10^{-5} \pm 4.1 \times 10^{-6}$ | $4.3 \times 10^{-5} \pm 6.9 \times 10^{-6}$ |
| | dissolved | $6.0 \times 10^{-4} \pm 1.7 \times 10^{-4}$ | $6.0 \times 10^{-5} \pm 7.4 \times 10^{-6}$ | $1.9 \times 10^{-5} \pm 5.0 \times 10^{-6}$ |
| ^{241}Am | suspended | $6.3 \times 10^{-5} \pm 8.5 \times 10^{-6}$ | $3.6 \times 10^{-5} \pm 5.8 \times 10^{-6}$ | $9.1 \times 10^{-5} \pm 1.0 \times 10^{-5}$ |
| | dissolved | $7.3 \times 10^{-3} \pm 8.1 \times 10^{-4}$ | $1.1 \times 10^{-4} \pm 1.7 \times 10^{-5}$ | $6.3 \times 10^{-5} \pm 4.5 \times 10^{-5}$ |

Table 3-3 Radioactivity concentrations of ^{137}Cs , ^{90}Sr and some TRU elements
in selected sampling points in the Chernobyl Exclusion Zone.

(continued)

| | | (Bq/l) | | |
|-----------------------|-----------|---|---|---|
| | | River Uzh / Cherevach | Lake Glubokoye | |
| Date of sampling | | 9/23/1995 | 3/29/1996 | 8/28/1996 |
| ^{137}Cs | suspended | $1.6 \times 10^{-2} \pm 7.9 \times 10^{-5}$ | $9.2 \times 10^{-1} \pm 3.6 \times 10^{-3}$ | $8.3 \times 10^{-1} \pm 3.2 \times 10^{-3}$ |
| | dissolved | $1.0 \times 10^{-1} \pm 5.3 \times 10^{-4}$ | $1.6 \times 10^1 \pm 3.0 \times 10^0$ | $1.0 \times 10^1 \pm 4.0 \times 10^{-2}$ |
| ^{90}Sr | suspended | $2.7 \times 10^{-3} \pm 3.5 \times 10^{-5}$ | $3.4 \times 10^0 \pm 8.6 \times 10^{-3}$ | $1.8 \times 10^0 \pm 4.5 \times 10^{-3}$ |
| | dissolved | - | $1.2 \times 10^2 \pm 3.1 \times 10^{-1}$ | $1.3 \times 10^2 \pm 3.3 \times 10^{-1}$ |
| $^{239,240}\text{Pu}$ | suspended | $1.8 \times 10^{-5} \pm 2.9 \times 10^{-6}$ | $1.5 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-4}$ | $1.4 \times 10^{-3} \pm 1.7 \times 10^{-4}$ |
| | dissolved | - | $8.3 \times 10^{-4} \pm 1.2 \times 10^{-4}$ | $6.0 \times 10^{-4} \pm 6.7 \times 10^{-5}$ |
| ^{238}Pu | suspended | $9.4 \times 10^{-6} \pm 1.9 \times 10^{-6}$ | $8.3 \times 10^{-4} \pm 8.8 \times 10^{-5}$ | $6.6 \times 10^{-4} \pm 8.0 \times 10^{-5}$ |
| | dissolved | - | $2.6 \times 10^{-4} \pm 5.1 \times 10^{-5}$ | $2.8 \times 10^{-4} \pm 3.4 \times 10^{-5}$ |
| ^{241}Am | suspended | $8.9 \times 10^{-6} \pm 1.5 \times 10^{-6}$ | $1.7 \times 10^{-3} \pm 1.8 \times 10^{-4}$ | $1.7 \times 10^{-3} \pm 1.9 \times 10^{-4}$ |
| | dissolved | - | $8.4 \times 10^{-4} \pm 9.9 \times 10^{-5}$ | $7.3 \times 10^{-4} \pm 8.8 \times 10^{-5}$ |

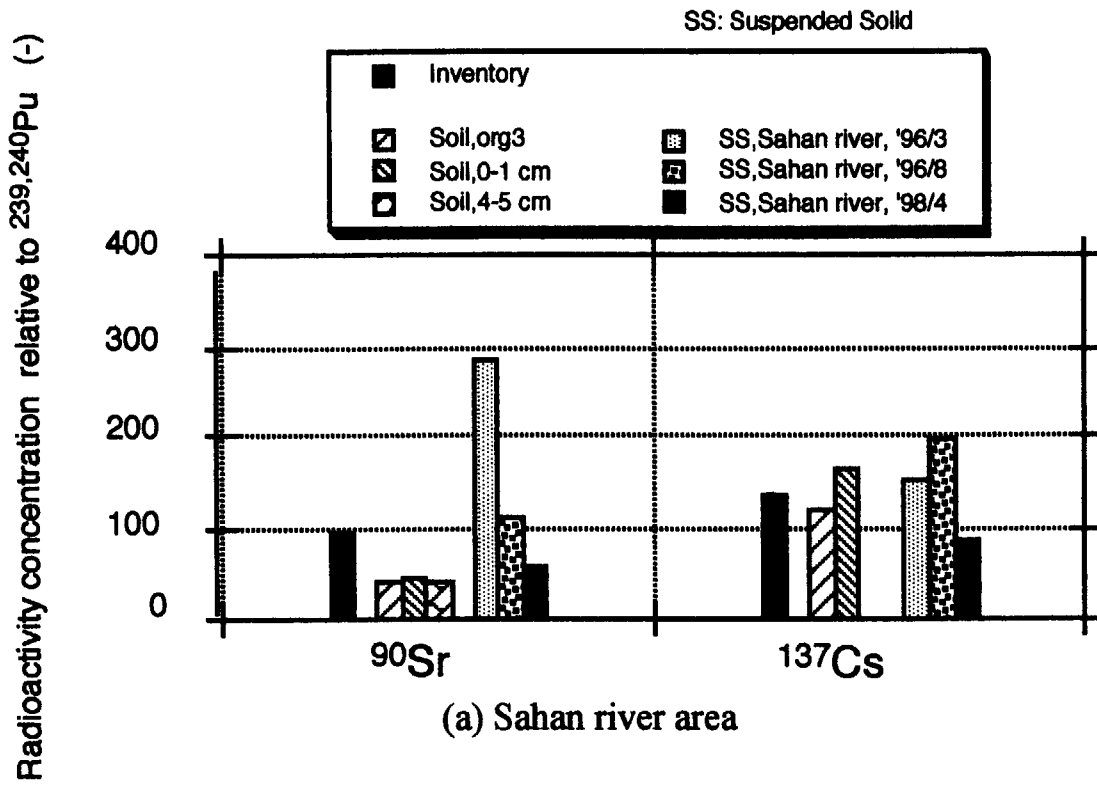
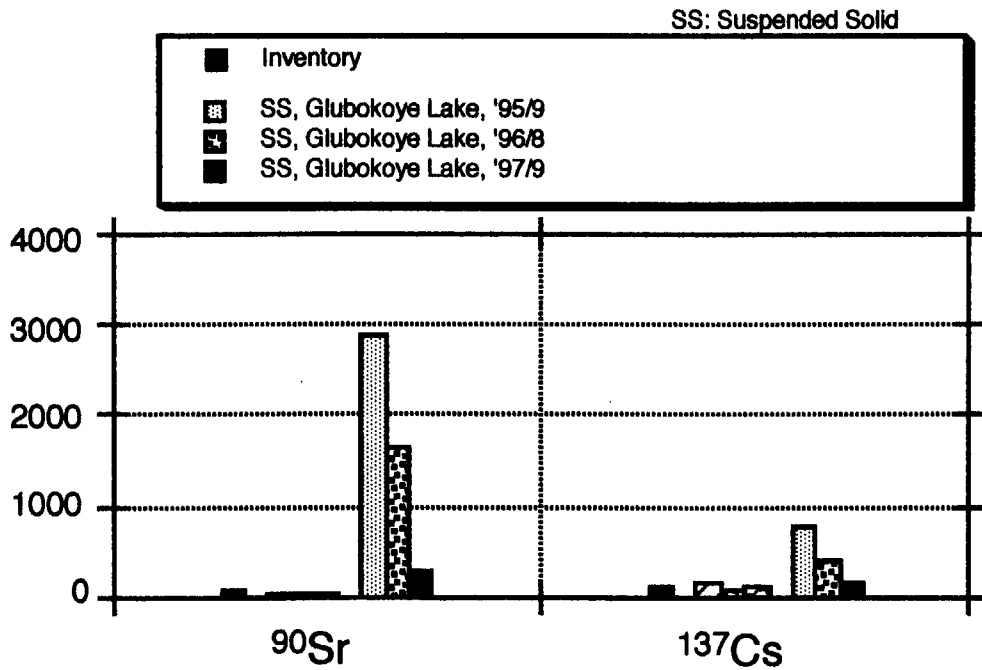
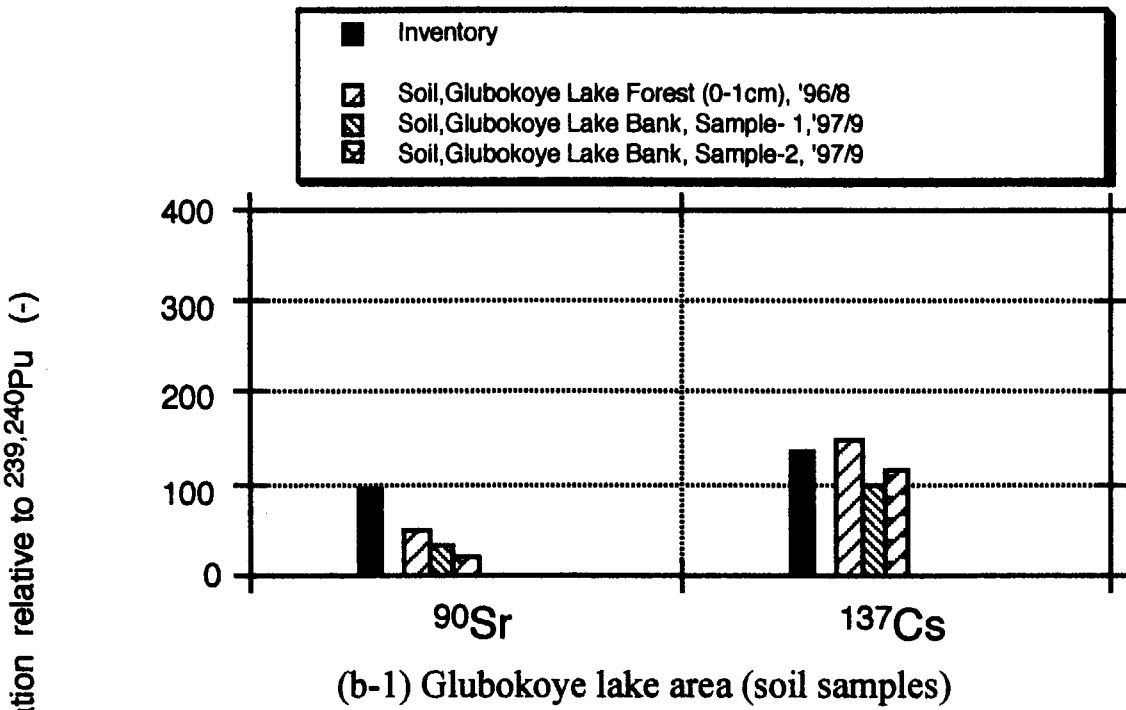


Fig.3-4 Radioactivity concentration of ^{137}Cs and ^{90}Sr in soil samples and suspended solid relative to $^{239,240}\text{Pu}$



(b-2) Glubokoye lake area (Suspended solid samples)

Fig.3-4 Radioactivity concentration of ^{137}Cs and ^{90}Sr in soil samples and suspended solid relative to $^{239,240}\text{Pu}$ (continued)

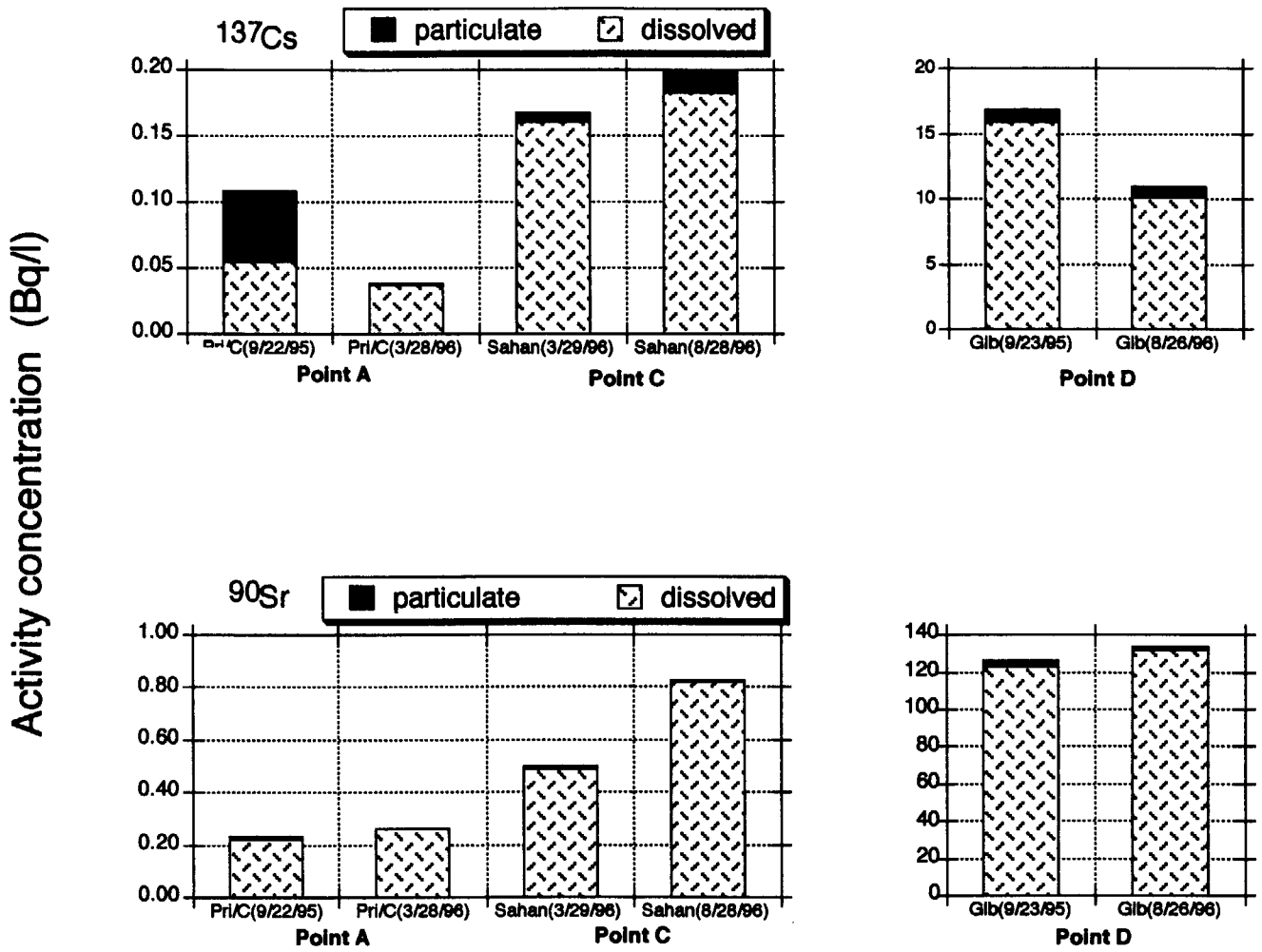


Fig.3-5 Distribution of particulate and dissolved radionuclides in surface waters in the Chernobyl Exclusion Zone.

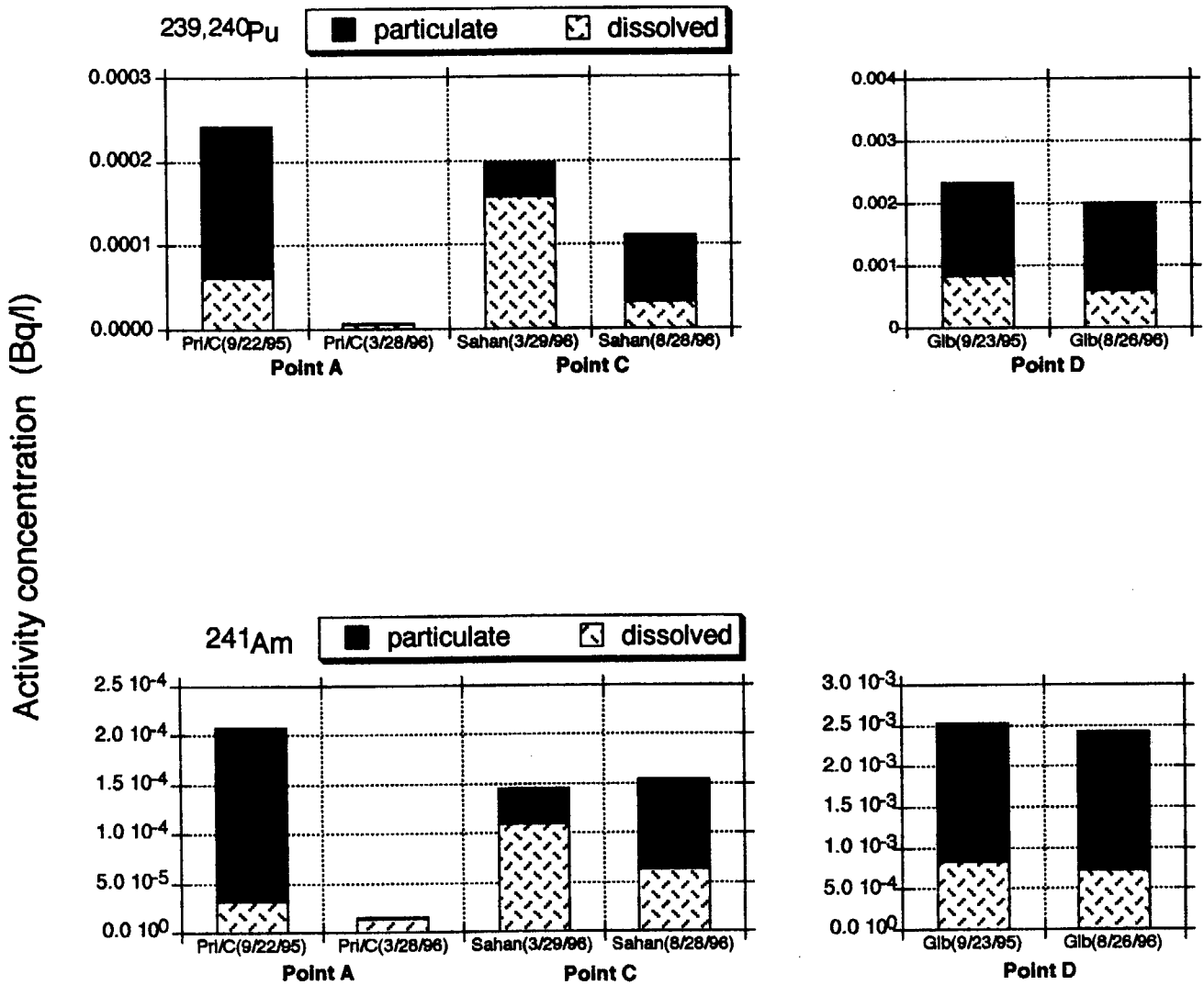


Fig.3-5 Distribution of particulate and dissolved radionuclides in surface waters in the Chernobyl Exclusion Zone. (Continued)

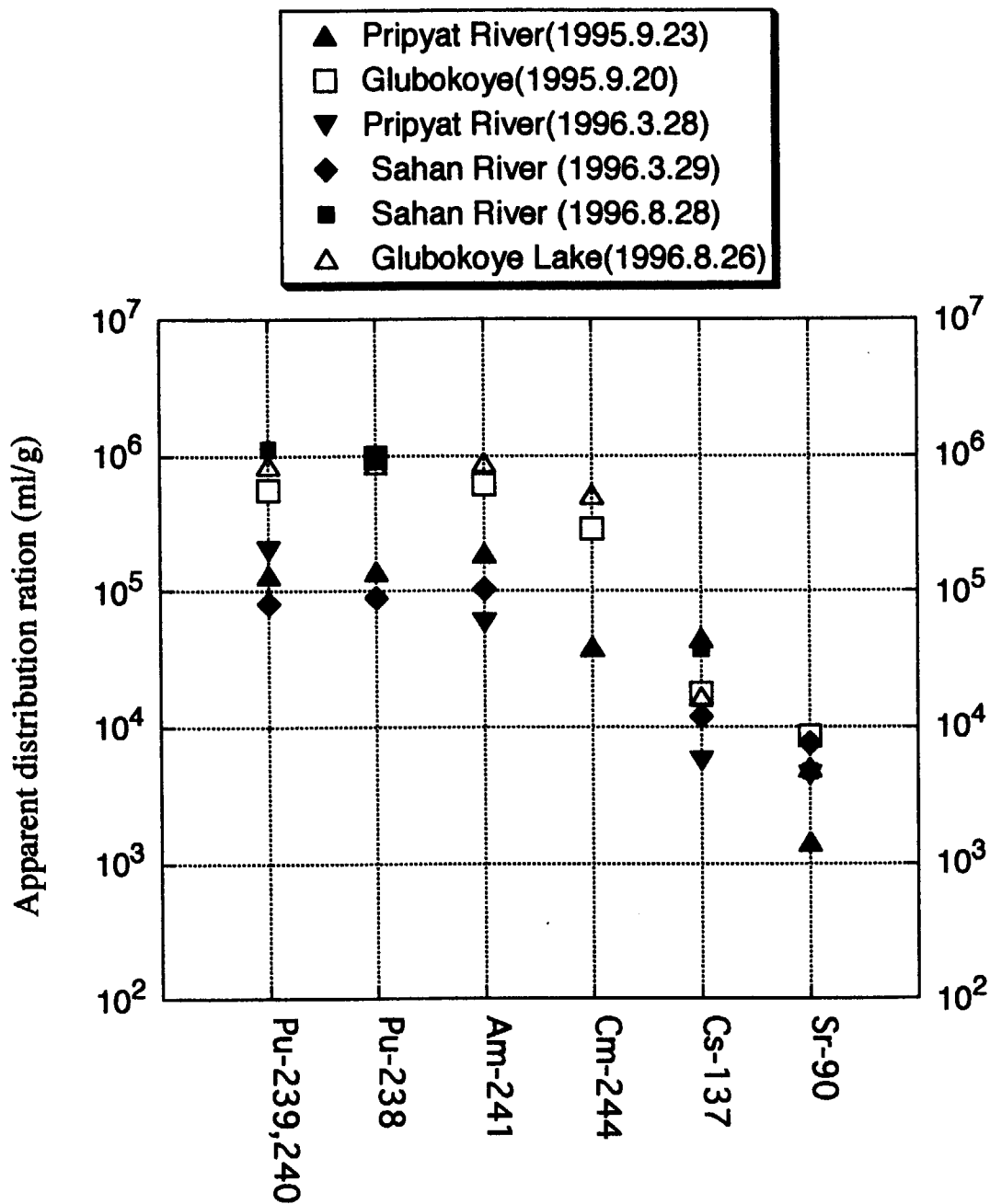


Fig. 3-6 Apparent distribution of radionuclide between particulate and dissolved forms in the surface waters in the Chernobyl Exclusion Zone.

懸濁態割合の違いを生じているものと推察される。つまり、懸濁物質の量のみならず、その構成物質の内容もまた懸濁態存在割合の支配要因の1つであることが示唆される。

懸濁態に含まれる放射性核種の懸濁物単位重量あたりの濃度 (Bq/g) と、溶存態放射性核種の河川水単位体積あたりの濃度 (Bq/ml) との比を算出した。この値を、懸濁物-河川水間の放射性核種の分配を表す指標 (分配比) と考えた (Fig.3-6)。各採水地点での分析結果を集約すると、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm の場合に最も分配比は大きく 10^5 - 10^6 (ml/g) であった。ついで ^{137}Cs $1\sim 5 \times 10^4$ (ml/g) であり、 ^{90}Sr では最も小さな範囲 10^3 - 10^4 (ml/g) であった。この結果から、河川水中の放射性核種の固液分配を、TRU のグループ、 ^{137}Cs 、そして ^{90}Sr という3つのグループに分けて考えることができることが分かった。この順に水中への溶解性が大きくなると解釈できる。この溶解性順位は、これまでの多くの研究報告 (例、Coughtrey ら ⁸⁷⁾) とほぼ一致するものであるが、実際の自然条件の下で行った点、そして、多数の核種の同時比較による検証という点で大きな意義がある。

3.4.2 溶存態放射性核種の存在形態

(1) 限外ろ過結果

放射性核種が水中の溶存化学種や懸濁物中構成物質とどのように結びついているかを知るために、存在形態分析を行った。溶存態については、「限外ろ過」の手法により、コロイドサイズの溶存化学種との結びつきを調べた。分画分子量 10 万、1 万、1 千のフィルタを用いて「限外ろ過」により溶質の弁別を行った結果を Fig. 3-7 に示す。分画分子量はあくまで目安であり、分離は分子の形状にも依存するので、実体上の分子量そのものを意味していないことに留意しておく。サハン川の河川水についての結果は、 ^{90}Sr と TRU 核種である $^{239,240}\text{Pu}$ ・ ^{241}Am で対照的となった。 ^{90}Sr では分画分子量 1 千以下が卓越したのに対して、Pu、Am 同位体では 1 万から 10 万の成分が中心であった。溶存有機物の指標となる溶存有機炭素濃度は、分画分子量 1 千以下がもっとも多く、約 40 % を占める。Fig. 3-8 は、サハン川で他の時期に行った結果、ならびに地域内の他の地点で行った結果である。これらについては、分画分子量 1 万を用いた 2 成分分画を行った。サハン川河川水についての 1996 年 3 月ならびに 8 月に採取した試料の結果、また Kiev 人造湖 (1998 年 4 月採取) での結果は、Pu、Am 同位体で分画分子量 1 万以上の分画が主であり、 ^{90}Sr では同 1 万以下の分画が主であった。この結果は、上述の 4 成分分画結果と整合している。ただし、Glubokoye 湖試料では、 $^{239,240}\text{Pu}$ の分画分子量 1 万以上の割合が約 40 % であり、 ^{241}Am についても同割合は約 55 % と、他地点と比べてやや少ない結果であった。

サハン川試料についての溶存元素の分画では、主要陽イオンである Ca、Mg は、その 97 % 以上が分画分子量 1 万以下に存在した。またケイ酸塩コロイドを形成し得る Si についても同様であった。以上の元素についての、限外ろ過操作における回収率はほぼ 100 % であった。水酸化コロイドを形成し得る Fe については、その 1-12 % が分画分子量 1 万以下に見出された。Fe の回収率は、およそ 50 % にとどまり、限外ろ過操作中の容器への吸着などの損失が多かった。このため、溶存放射性核種のコロイドへの結びつきに関する Fe の関与については本研究では明らかでない。

(2) 溶存態放射性核種の保持体

溶存放射性核種についての分析結果は、Pu、Am 同位体が高分子量の溶質と結びついていることを示している。元素分析の結果を考慮すると、その溶質はケイ酸アルミニウムなどの無機コロイドではなく、高分子量の天然有機物の一部であることが示唆される。Fe に関しては、天然有機物に含まれて、核種の保持に二次的な役割を果たしている可能性がある。

表面水中には、天然の溶存有機物が存在し、そのうち 60-80 %が植物の遺骸等に由来する腐植物質である (Drever⁸⁸⁾)。腐植物質は、分子量数百から数十万にわたる幅広い分布を持った高分子量物質の集合体である (筒木⁸⁹⁾)。多数の室内実験により、腐植物質は、Pu、Am 同位体と強い錯形成能を有することが知られている (e.g. Yamamoto & Sakanoue⁹⁰; Choppin⁹¹; Ticknor⁹²)。さらに、Tanaka ら⁹³)、田中⁹⁴) は、腐植物質のうち、分子量 3 万~10 万のサイズのフミン酸が、Am と特に強い錯形成を行うことを示した。また、長尾ら (未発表) は、腐植物質の蛍光特性を利用した室内錯形成実験において、高分子量の腐植物質が、Pu、Am 同位体と高い親和性を有することを示唆している。これらの他の研究者の研究結果を考慮すると、本研究で見いだした限外ろ過結果は、チェルノブイル地域の河川水に溶存する Pu、Am 同位体の多くが、高分子量の溶存腐植物質と特異的に錯体をつくり溶存錯体として安定化していることを示唆している。一方、⁹⁰Sr では、そうした錯体の形成程度が小さく、単独のイオン形で存在していると考えられる。

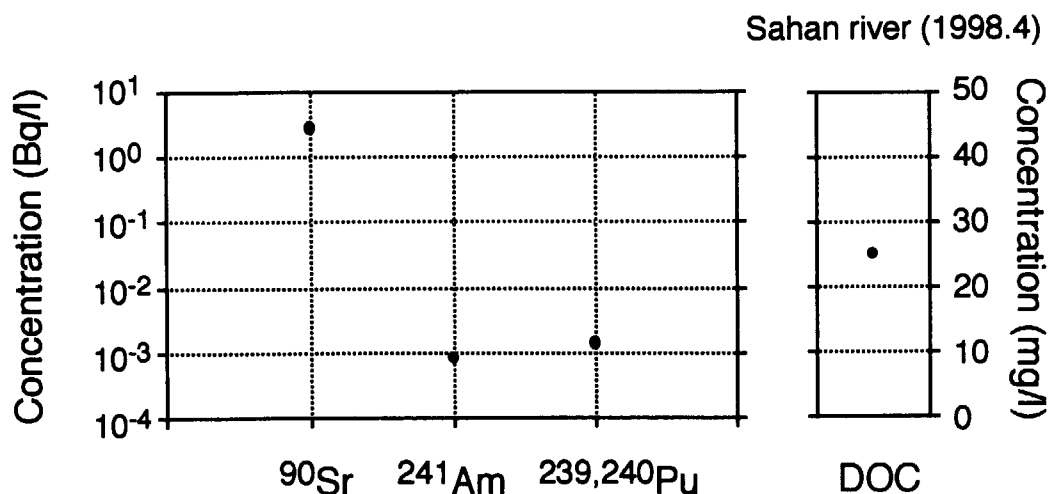
3.4.3 懸濁態放射性核種の存在形態

(1) 懸濁態放射性核種の存在相分析結果

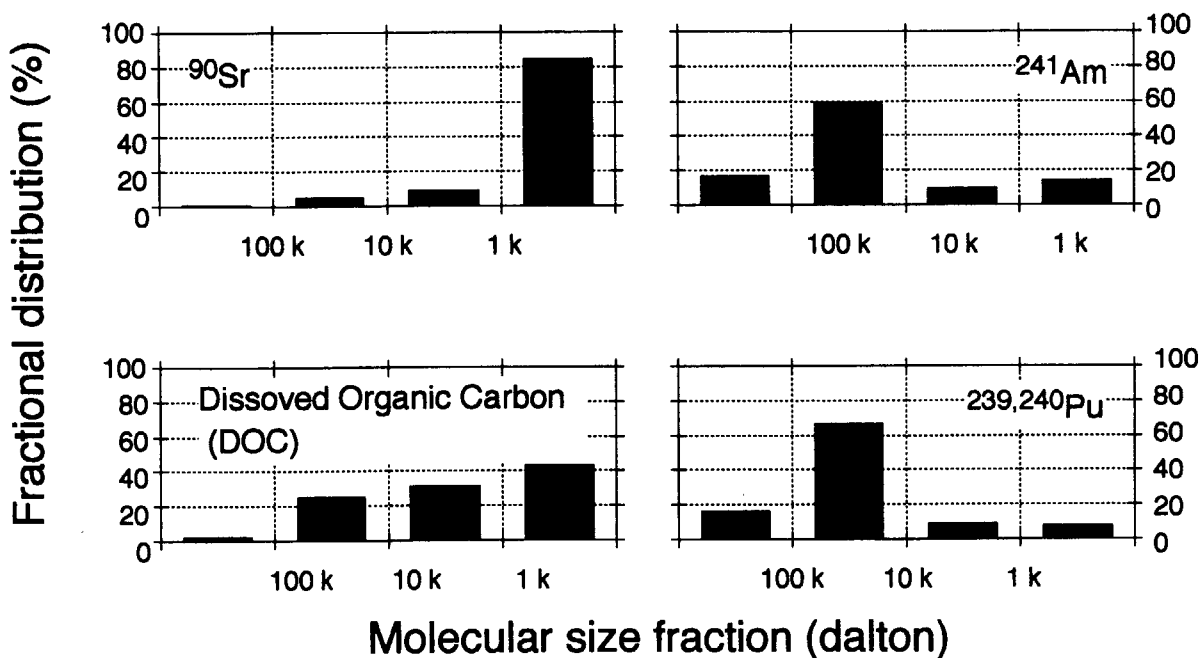
Fig. 3-9 は懸濁物上の放射性核種の存在相の分析結果である。ここで用いた懸濁物は、連続式遠心機により捕集した「未変性懸濁物」である。Glubokoye 湖で得た懸濁物での放射化学分析では次の結果が得られた。⁹⁰Sr は“exchangeable”相 (炭酸塩化合物等) ないし“reducible”相 (鉄・マンガン酸化物等) に多い。^{239,240}Pu では“oxidizable”相 (有機物等)、¹³⁷Cs では“residual”相 (鉱物相等) に多い。サハン川懸濁物においては、⁹⁰Sr では“oxidizable”相に多くが見いだされ、他の点については Glubokoye 湖試料と同様な傾向であった。

(2) 懸濁物の特性分析結果

X 線回折の結果、Glubokoye 湖懸濁物には、鉱物成分の回折ピークは見いだせなかった。一方、サハン川、プリピアチ川の懸濁物には土壌から流入した粒子に由来すると考えられる石英が確認された。粘土鉱物の回折ピークは、いずれの地点の懸濁物にも見出されなかった。表面水環境の懸濁物において、粘土鉱物が皆無ということは考えにくい。X 線回折により粘土鉱物が見出されなかったことは、それらが皆無ではなく、存在量が少ないことを意味している。電子顕微鏡観察では Glubokoye 湖懸濁物では、粒径が 50 μm 程度の粗大な粒子に富むこと、そして、Fe がしばしば多く含まれることが他地点と異なる特徴であった。この試料では石英 (Quartz) が見出されなかったことも考慮すると、Glubokoye 湖の浮遊懸濁物は、流入土壌粒子由来のものは少なく、藻類の遺骸などが核になっているものが多いと推測される。

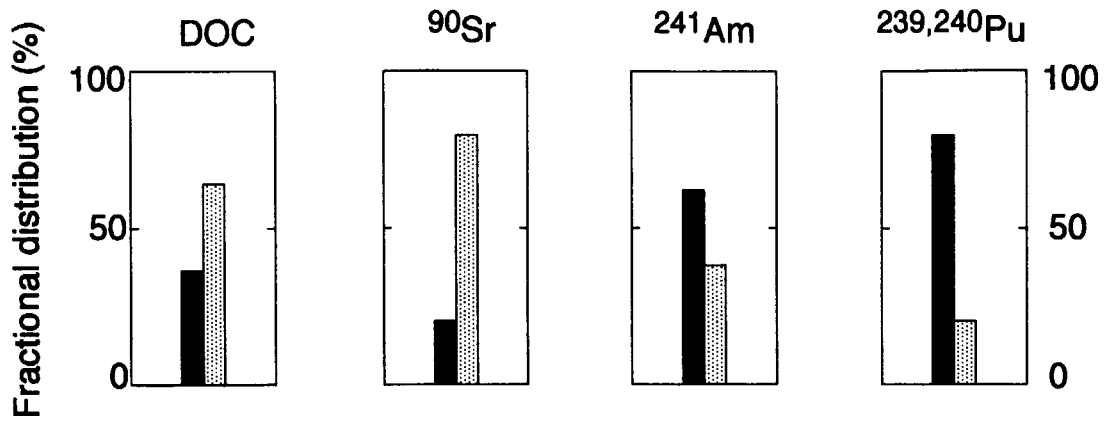


(a) Total concentration of radioactivity and dissolved organic carbon (DOC)

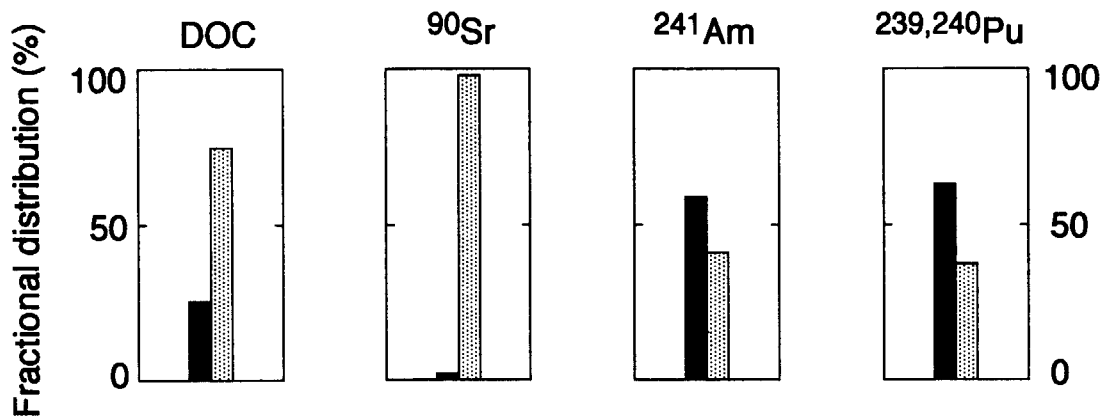


(b) Fractional distribution of radionuclides and dissolved organic carbon

Fig. 3-7 Distribution of dissolved radionuclides and organic carbon over different molecular sizes collected from Sahan river .



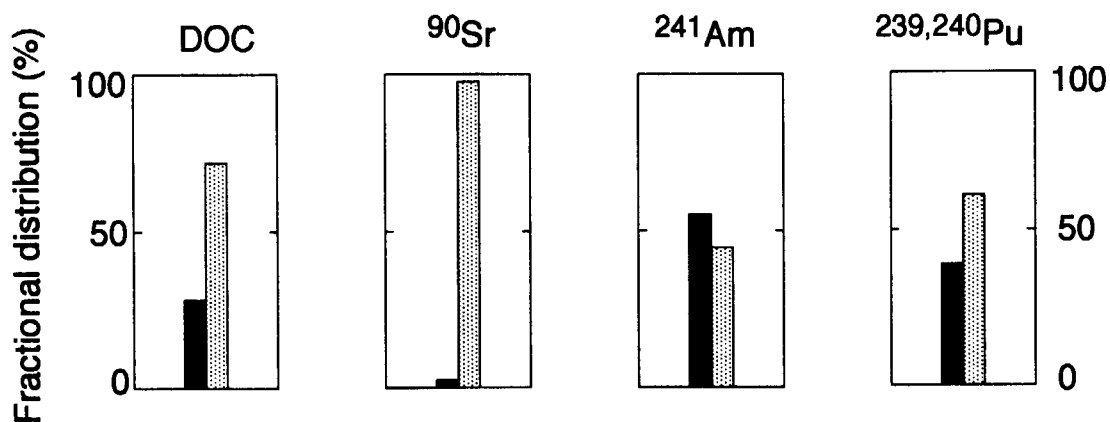
(a) Sahan river (1996/3)



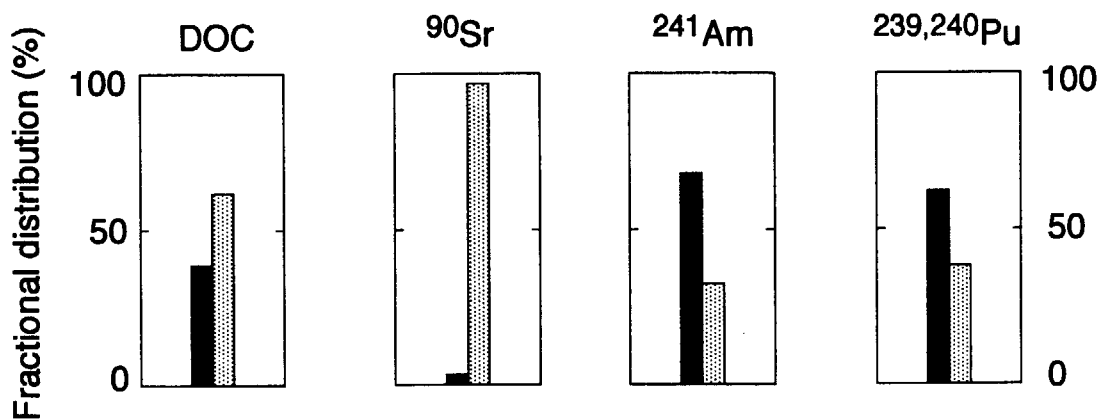
(b) Sahan river (1996/8)

Fig. 3-8 Distribution of dissolved radionuclides and organic carbon over different molecular sizes in the surface waters in the Chernobyl Exclusion Zone.

(Time of sample collection is denoted in the parenthesis)



(c) Glubokoye lake (1996/8)



(d) Kiev reservoir (1998/4)

Fig. 3-8 Distribution of dissolved radionuclides and organic carbon over different molecular sizes in the surface waters in the Chernobyl Exclusion Zone. (Continued)

(Time of sample collection is denoted in the parenthesis)

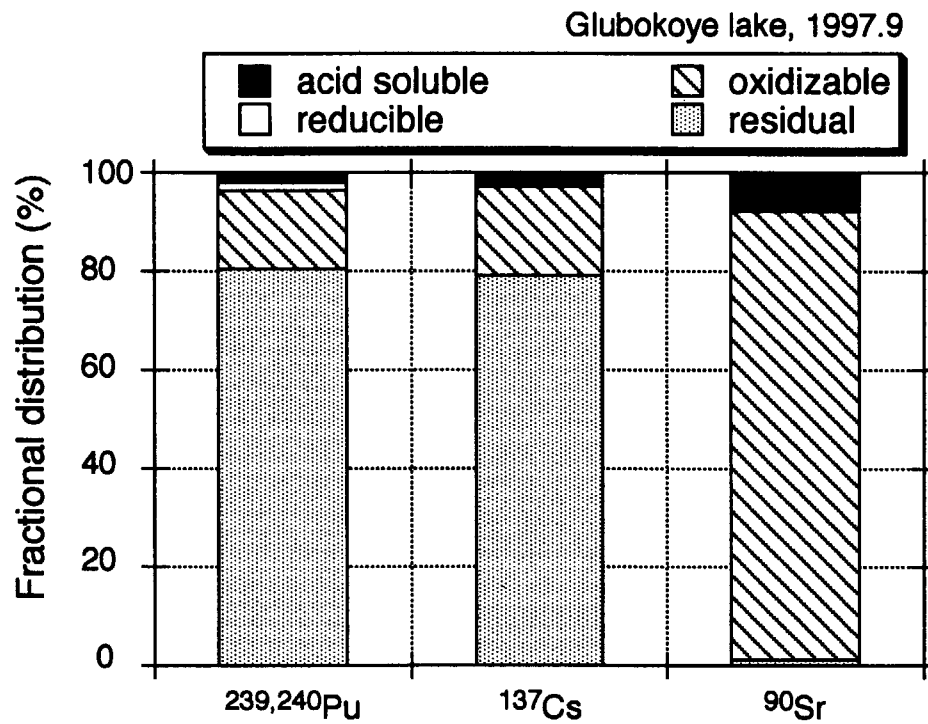


Fig. 3-9 Phase distribution of radionuclides in suspended solid collected from Glubokoye lake.

(3) 懸濁態放射性核種の供給経路

懸濁物中の放射性核種濃度の核種組成を、近傍土壌の核種組成と比較すると、類似性が高い。また、Gubokoye 懸濁物を除いたすべての地点で、懸濁物には石英が見出された。この結果から、懸濁物に含まれる放射性核種の多くの部分は、放射性核種を含んだ土壌粒子が、雨や雪解け水などの表流水の作用で河川に流れ込んだものであると推定される。しかし、次に述べる Glubokoye 湖の検討から、河川水中に溶存した部分から懸濁物へ取り込まれる過程も存在すると考えられる。

チェルノブイル発電所北方約 7 km に位置する Glubokoye 湖周辺は、前述のとおり、事故時の高濃度の放射性雲が通過した地域である。湖面に降下した放射性物質の一部は、湖岸に漂着して、放射性濃度の特に高い帯状の部分が湖岸に形成した。この帯状部分の土壌（以下「湖岸土壌」）と湖近傍の林地内の土壌、湖水中の懸濁物それぞれについて、核種組成比を比較した（Fig.3-4）。その結果、林地内の土壌の核種組成比は ^{90}Sr がやや少ないが、事故時の炉心内の核種組成比とほとんど一致する。林地内土壌の核種組成比は、湖一帯の放射性汚染が事故時に放出された燃料粒子の降下に起因することを示している。つぎに、湖岸土壌の組成比を調べると ^{90}Sr と ^{137}Cs の欠損が見出された（Fig.3-4）。このことは、両核種の一部が湖水への溶出したことを意味しているものと解釈される。

実際、湖水には Pu 同位体に比較して、高濃度の ^{90}Sr と ^{137}Cs が存在している（Table 3-3）。湖水中の懸濁物においては、 ^{90}Sr と ^{137}Cs の核種組成比が、湖岸土壌よりも多い。これは、両核種が湖水から懸濁物へ取り込まれていることを示している。 ^{90}Sr と ^{137}Cs とを比較すると、 ^{90}Sr の方が湖岸土壌からの溶出、湖水への溶存、そして懸濁物への吸着いずれも大きいと考えられる。放射性核種の存在相分析の結果は、湖水中懸濁物の ^{90}Sr 、 ^{137}Cs では、湖岸土壌に比較して、不溶性の割合が少なく、酸可溶性の成分が多くなっている（Fig.3-9）。 $^{239,240}\text{Pu}$ では、2つの試料で不溶性の割合の変化はないが、鉄・マンガンなどの水酸化物相に対応する成分が増えている。以上の結果は、湖水中懸濁物状の ^{90}Sr 、 ^{137}Cs の多くが、水中から取り込まれて、懸濁物の構成物質と比較的「弱い」結合をしていることを示している。Glubokoye 湖以外の地点においても、懸濁態の核種組成比の上で、 ^{90}Sr が土壌に比べて大きな場合が見出された。その結果は、Glubokoye 湖懸濁物に関する考察から、それらの地点でも水中に溶出した ^{90}Sr の一部が懸濁物に取り込まれているためと推定される。

3. 5 まとめ

以上のチェルノブイル地域での研究の結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 懸濁態放射性核種と溶存態放射性核種との間の固液分配比は、TRU（Pu, Am 同位体）、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr の3つに区分できる。分配比の値は $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm の場合に $10^5\text{--}10^6$ (ml/g)、 ^{137}Cs $1\sim 5 \times 10^4$ (ml/g)、 ^{90}Sr $10^3\text{--}10^4$ (ml/g) と見出された。これら分配比の値は、実験室系の報告値と比較して TRU では同等、 ^{137}Cs ならびに ^{90}Sr ではやや大きい傾向であった。
- (2) 溶存放射性核種に対する限外ろ過分別の結果、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am は高分子量の溶存有機物（大部分は腐植物質）と特異的に錯形成をして存在することが示唆された。

(3) 懸濁態放射性核種に対する存在相分析の結果、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 $^{239,240}\text{Pu}$ それぞれの特性が明らかとなった。すなわち、 ^{90}Sr では“exchangeable”相（炭酸塩化合物等）ないし“reducible”相（鉄・マンガン酸化物等）に多い。 $^{239,240}\text{Pu}$ では“oxidizable”相（有機物等）、 ^{137}Cs では“residual”相（鉱物相等）に多い。また、これらの存在相の分析結果は、懸濁物上の放射性核種の履歴と対応することが示された。

4. 河川水中の放射性核種挙動の化学平衡モデルによる解析

4. 1 はじめに

チェルノブイル地域の河川水における放射性核種の化学的な存在形態の研究では、溶存有機物（大部分は腐植物質）とPu・Am同位体との錯体の形成を示した（3章）。以下の4. 2節では、チェルノブイル地域で見出されたこの特性の一般性を、錯形成モデルを用いて解析した結果⁸⁾⁻¹⁰⁾について述べる。4. 3節では、微量元素・放射性核種の挙動予測に寄与するため、それらの担体として重要な鉄・マンガン酸化物挙動のモデル化を河底の堆積物系で行った結果¹¹⁾について述べる。

3章で述べたように、溶存有機物の特性の研究の結果、錯形成に与る溶存有機物は「腐植物質」であることが示唆された。腐植物質は「フミン物質」とも称されるが、「植物残渣や微生物、プランクトン遺体が微生物による分解を受け、その分解産物から化学的、生物的に合成された暗色の高分子有機酸の混合物」である。腐植物質は土壌・表面水・地下水に普遍的し、環境中の有機物の物質循環の上で極めて重要な構成要素である（筒木⁸⁹⁾）。

溶存する放射性核種と腐植物質の形成により水中での移動性が増大する可能性が室内実験により論じられているが(Choppin⁹¹⁾ 他)、野外環境でその錯体形成が研究された例は限られており(Nelsonら^{95), 96)}; Orlandiniら⁹⁷⁾)、研究の蓄積が求められていた。そこで、チェルノブイル地域での実験結果に対して、錯形成モデルによる解釈と国内河川(久慈川)の環境条件でのAm・Pu同位体の錯形成反応を推定した。一方、浅層地下水、河川、湖沼等における放射性核種(ならびに微量元素)の挙動の研究において、重要な課題の1つは核種の動きやすさ(易動性、mobility)の問題である。核種・微量元素の易動性を支配する現象の1つに、鉄、マンガン、アルミニウムの酸化物・水酸化物相への吸着現象がある。すなわち、堆積物表面に生成するそれらの酸化物・水酸化物相に放射性核種・微量元素は強く吸着することが知られている(Förstner and Wittmann⁹⁸⁾)。そこで、その鉄・マンガン相自体の生成・消失をより正確に理解することを目的として、鉄・マンガンの水酸化物(または酸化物)の形成予測に化学平衡モデルを室内実験結果に適用し、河川浸透水中の鉄・マンガン濃度の変動のモデル化を行った。

4. 2 河川水中腐植物質と放射性核種の錯形成の研究⁸⁾⁻¹⁰⁾

4. 2. 1 腐植物質に関わる錯形成モデル

(1) 基本的考え方

腐植物質はカルボニル基、フェノール基などの官能基を備えた複合物質である。素反応としての錯形成はそれら官能基(単数または複数)との間で考えることができる。最も簡単なモデルでは次式のように表現される。



$$K = [ML] / ([M][L]) \quad (4.2)$$

ここで、M、Lはそれぞれ目的元素と配位子を示し、MLは両者の錯体を示す。[]の値は、それらのモル濃度を示す。Kは反応平衡定数であり、低分子量の無機・有機化合物錯体では一般的な

定数である。しかしながら、腐植物質の場合では、その局所的に形成される錯体の化学構造、関与する官能基そしてその数（密度）を知ることはできない。そのため、後述する種々のモデルから理解される通り、上式の K は、一般的定数ではなく、そのモデルの考え方に依存した、モデル固有のパラメータとなる。この意味で、 K は interaction coefficient と呼ばれることがある。

次に、腐植物質では溶液中の配位子の濃度 $[L]$ の表現が、低分子量の無機・有機化合物の場合と異なる。腐植物質の場合では、着目する錯形成に関与する配位子のモル濃度は直接測定できる量ではなく、直接測定が可能な量は水中の腐植物質重量濃度 $(HS)_{total}$ である。そこで、 $[L]$ ではなく、 $(HS)_{total}$ を用いた平衡定数の式を次のように定義する。

$${}^cK = [MHS] / [M] (HS)_{total} \quad (4.3)$$

そして、腐植物質重量濃度 (g/l) と、単位重量あたりの結合形金属元素モル数の最大数 SCC (Site Complexation Capacity, mol/g) という 2 つの量で配位子濃度を定義する。

$$[L]_{total} = (HS)_{total} \cdot SCC \quad (4.4)$$

$$[L]_{total} = [L] + [ML] \quad (4.5)$$

SCC については滴定実験、官能基分析、着目する金属元素の最大吸着量（モル濃度）等実験的に定める手段がある。いずれの手段にしても SCC の値を得るための実験結果の解釈では、用いるモデルを前提として、実験データに適合するよしたうに SCC を定めるものである。すなわち、 SCC もまた、 K と同様にモデルに依存したパラメータである。

(2) 錯形成モデル

腐植物質と放射性核種または金属元素（以後、「目的元素」と記す）との錯形成モデルには、複数のモデルが提案されている（付録 2 参照）。腐植物質が様々な化学構造の部位から成ること、また単一の化合物ではなく分子量サイズも異なる物質群の複合体であることを考えれば、単純な単一サイトモデルに比較して、複数の錯生成サイトと錯形成機構によるモデルが実際の現象をより正確に表現し得ると考えられる。また、広い環境条件にわたって一貫したモデル表現と解釈を達成するという意味においてもそのような高度なモデルが研究されている。しかし一方、モデルの利用目的を（野外観測での条件付近の）限定された環境条件における、腐植物質の役割評価という事柄に限れば、単一サイトモデルも有効であると考え、Hummel⁹⁹⁾ が示した単一サイトモデルに則り解析を行った。

Hummel⁹⁹⁾ は、これまでの Cm 、 Eu 、 Am についての複数の研究者の報告値を総合して標的要素の極低濃度（ $\sim 10^{-15}$ M）を含めてモデル表現した。このモデルは標的要素濃度の 2 つの濃度範囲 10^{-15} M $\sim 10^{-9}$ M、 10^{-9} M $\sim 10^{-4}$ M それぞれを単一サイトモデルで近似し、その 2 つの単一サイトモデルを接合させたものである。実際の自然環境で遭遇するのは、目的元素が極低濃度（ $< 10^{-10}$ M）の場合である。その条件での腐植物質の錯形成に関わるモデル化の報告は非常に限られている。チェルノブイルの河川における放射性核種（標的要素）の濃度範囲（ $^{239,240}Pu$: 10^{-14} M $\sim 10^{-15}$ M; ^{241}Am : 10^{-16} $\sim 10^{-17}$ M; ^{90}Sr : 10^{-12} $\sim 10^{-14}$ M）に対しては低濃度側の濃度範囲が対応し、そこでの単一サイトモデルの定数は次の通りである。

$$\log {}^cK = 8 \text{ (pH } 7 - 7.5) \quad (Cm, Eu, Am \text{ について}) \quad (4.6)$$

$$\log \text{SCC} = -5.0 \quad (\text{SCC は } 0.01 \text{ mmol/g の条件}) \quad (4.7)$$

$\log {}^cK$ は、腐植物質全体としての錯形成に関わる定数であり、ここから、さらに錯形成サイトでの錯形成に関わる定数 $\log K$ に変換すると、

$$\log K = 17 \quad (4.8)$$

となる。補遺 2 にその導出方法を示した。

腐植物質と金属イオン（および多価原子価の放射性核種）との間の錯形成定数は、おもに錯形成サイトにおける水素イオンのプロトン交換反応との競合のため、pH 依存性を持つ。たとえば、Eu ($[\text{Eu}] < 10^{-12} \text{ M}$) では、pH=4 の場合に比べて pH=7 では、錯形成定数は対数の値で約 3 単位大きくなる。この効果は、金属（核種）濃度が 10^{-12} M 以下の低濃度で顕著であり、高濃度の場合の pH 依存性は小さい。このチェルノブイルでのケースは、対象とする Pu、Am の濃度は、 10^{-14} M 以下であり、pH 依存性を考慮すべき条件である。この解析では、フェノール類の OH 基を錯形成に係わる官能基と仮定して、そのプロトン交換反応を考慮し、実験条件の pH における錯形成定数を推定した（補遺 2）。

本解析では、この定数を用いて解析を行った。また、 K 、 SCC が目的核種の錯形成割合に及ぼす効果を知るため、両者を仮想的に変動させた解析も行った。Pu についての腐植物質との錯形成定数の報告は見出されなかったため、Pu の錯形成定数は Am と同一とした。

${}^{90}\text{Sr}$ についてのこれまでの報告値は、

$$\text{Sr} + [\text{L}] \rightleftharpoons \text{Sr} [\text{L}], \quad \log K = 3.1 \sim 4.5 \quad (4.9)$$

である。ここでは、腐植物質が最大の寄与をした場合の効果のみをみることにして、最大の値を採用した。

[${}^{90}\text{Sr}$ について]

$$\log K = 4.5 \quad (4.10)$$

サイト数 $[\text{L}]_{\text{total}}$ (mol/l) は 4.4 式により定めた。

もう一度、記すと

$$[\text{L}]_{\text{total}} = \text{SCC} * (\text{HS})_{\text{total}}$$

ここで、

SCC: 腐植物質単位重量あたりのサイト数 (mol/g) (Site Complexing Capacity)

$(\text{HS})_{\text{total}}$: 腐植物質の重量濃度 (g/l)

上式において、 $(\text{HS})_{\text{total}}$ (g/l) は、次のように推定した。

$$(\text{HS})_{\text{total}} = ([\text{DOC}] \cdot a) / b \quad (4.11)$$

ここで、

[DOC]: 溶存有機炭素 (mgC/l)

a: 溶存有機炭素のうち、腐植物質に由来する割合 (-)

b: 腐植物質の有機炭素含有率平均値 (重量割合) (gC/g)

これまでの一般的知見から、

$$a = 0.5 \quad (4.12)$$

$$b = 0.5 \quad (4.13)$$

と仮定して、

$$(\text{HS})_{\text{total}} = 1 \cdot [\text{DOC}] \quad (4.14)$$

を得た。

腐植物質との錯形成に関して Am、Pu と競合する無機の化学種としては濃度・錯形成能の点で最も寄与が大きいと考えられる Ca を競合種に設定した。その interaction constant には下記の Ephraim ら¹⁰⁰⁾ の報告値を用いた。



4.2.2 適用計算条件

上で述べた錯形成反応を、地球化学計算コード EQ3NR を用いて解析し、放射性核種 M (ここでは、^{239,240}Pu、²⁴¹Am、⁹⁰Sr) について、腐植物質 L との錯体を含む化学形計算を行った。上述の錯形成定数以外の平衡定数については EQ3NR のデータベース、ならびに山口・武田¹⁰¹⁾ の TRU に関する熱力学データの検討成果を用いた。

(1) チェルノブイルの測定条件下での適用

チェルノブイル地域において、その試料水について限外ろ過試験を行った地点 (サハン川、Glubokoye 湖) について、Table 4-1 により錯形成計算を行った。

(2) チェルノブイルの仮想条件下での適用。

腐植物質濃度 (錯形成サイト密度[L]) を、仮想的に次の範囲で変動させた。

$$[\text{L}] : 1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-10} \text{ (mol/l)} \quad (4.16)$$

(3) 日本国内の環境条件例への適用 (久慈川河川水)

北関東の久慈川で行ってきた河川の水質調査結果¹⁰⁾ (Fig. 4-1) を用いて、国内の河川の環境条件の例では、Pu、Am と溶存腐植物質との錯形成が、どの程度の割合になるかを解析した。久慈川の調査結果の中で、溶存有機物の濃度の最低地点 (久慈川上流部、「上野宮」、福島県) と最高地点 (同下流部、「常陸大宮」、茨城県) の 2 地点の条件 (Table 4-2) で検討した。Pu、Am の濃度測定を、この久慈川では行っていない。サハン川 (1996 年 8 月試料採取) における ^{239,240}Pu 濃度、²⁴¹Am 濃度を計算上用いた。ここで、その濃度の意味は目的核種の化学濃度のレベルを低濃度においたという点にあり、絶対値は意味を持たない。

4.2.3 結果と考察

(1) チェルノブイルの測定条件下での適用

Am、Pu についての結果をそれぞれ Table 4-3、Table 4-4 に示す。Am では、いずれの場合でもその 99 % 以上の割合が腐植物質と錯体を形成して存在するという結果となった。Pu でも、80 - 90 % 以上が腐植物質と錯体を形成すると評価された。また、いずれの条件でも ⁹⁰Sr については、腐植物質との錯体は形成されない。

(2) チェルノブイルの仮想条件下での適用結果

腐植物質濃度（錯形成サイト密度[L]）を変動させた結果、Am の場合には[L] が 1×10^{-7} (mol/ℓ) から 1×10^{-9} (mol/ℓ) に至るまでに Am-L の存在割合は約 100 % から約 70 % まで徐々に低下し、 5×10^{-10} (mol/ℓ) では、Am-L は存在しない。Pu の場合には[L] が 1×10^{-7} (mol/ℓ) から 5×10^{-9} (mol/ℓ) に至るまでに Am-L の存在割合は約 100 % から 70 % まで徐々に低下し、 1×10^{-9} (mol/ℓ) では、Pu-L は約 4 % となり、 1×10^{-9} (mol/ℓ) 未満では腐植物質との錯体は形成されない結果となった。

(3) 日本国内の環境条件例への適用結果

久慈川の環境条件での錯形成結果を Table4-5、Table4-6 に示す。この結果は、Am そして Pu についても、80 % 以上というほとんどの部分が、腐植物質と錯体を形成して溶存することを示唆している。

(4) 考察

チェルノブイル地域の条件での計算結果は、Pu、Am の多くの部分が、腐植物質と錯形成するという点で、そして、 ^{90}Sr では錯形成が（ほとんど）起こらないという点で、限外ろ過実験の結果と定性的に一致する。この計算では、前提とする条件に多くの推定を含んでいるので、限外ろ過結果と計算結果、あるいは、計算結果間での存在割合数値の詳細比較は行うことはできない。さて、国内の河川で Pu・Am について限外ろ過分析を行うことは、それらの濃度の分析下限の点で、大変困難である。そこで、計算によりその化学形を推定したものである。その結果、久慈川の溶存有機物濃度（1-2 mg/ℓ）はチェルノブイル地域河川（8-30 mg/ℓ）に比較して1桁低い。その環境条件でも河川水中の Pu・Am の大部分は腐植物質と錯形成して存在するであろうと推定される。いいかえれば、1-2 mg/ℓ の溶存有機物濃度は、そのような錯形成を起こすのにまだ十分な濃度であることが示唆される。溶存有機物が 10^{-1} (mg/ℓ) 以下では、腐植物質との錯体の存在割合は 10 % 以下となり、代わって炭酸錯体が優先してくると推定される。このような低濃度の溶存有機物の環境は、例えば地下水である。地下水の場合では酸化還元雰囲気をはじめ、環境条件は河川水と大きく異なるので、Pu・Am の存在形態推定は系全体で再構成しなければならない。

核種の移行の観点からは、チェルノブイル地域での観測では、溶存有機物濃度と河川水中の Pu 濃度との正相関から、この錯形成は TRU の土壌からの溶出を促していることが示唆される。ここでのモデル計算結果は、国内河川の環境条件でも、錯形成による TRU 溶出の促進過程が潜在していることが示唆される。一方、TRU の固液分配比は大きい。したがって、土壌粒子に含まれた形態で河川に流入する移行経路、流入後の河川で溶出し溶存性の錯体を与える経路も重要と考えられる。 ^{90}Sr については、溶存有機物とその移行に与える効果は小さいと考えられる。

Table 4-1 Parameter values in chemical speciation for selected surface water bodies in the Chernobyl Exclusion Zone.

| Run of analysis | Water bodies | logK * (Pu,Am) | SCC (mol/g) | (HS)total (mg/l) | [L]total (= SCC x (HS)total) (mol/l) |
|-----------------|-----------------------------|----------------|--------------------|------------------|--------------------------------------|
| 1 | Sahan river (April-1996)** | 17.1 | 1×10^{-5} | 8.2 | 8.2×10^{-8} |
| 2 | Sahan river (August-1996) | 17.1 | 1×10^{-5} | 10.6 | 1.06×10^{-7} |
| 3 | Glbokoye Lake (August-1996) | 16.4 | 1×10^{-5} | 16.9 | 1.69×10^{-7} |

* Protonation reaction was considered. See Annex 2 for derivation.

** Data in parenthesis denotes the date of sampling of water for ultrafiltration and water quality analysis. See also Table 4-3.

Table 4-2 Parameter values in chemical speciation for Kuji river water bodies of Japan.

| Run of analysis | Water bodies | logK (Pu,Am) | SCC (mol/g) | (HS)total (mg/l) | [L]total (= SCC x (HS)total) (mol/l) |
|-----------------|-----------------------------|--------------|--------------------|------------------|--------------------------------------|
| 1 | Upstream * of Kuji river | 17.1 | 1×10^{-5} | 0.95 | 9.5×10^{-9} |
| 2 | Downstream ** of Kuji river | 17.1 | 1×10^{-5} | 2.77 | 2.77×10^{-8} |

* Uenomiya, Fukushima Pref.

** Hitachi-Ohta, Ibaraki Pref.

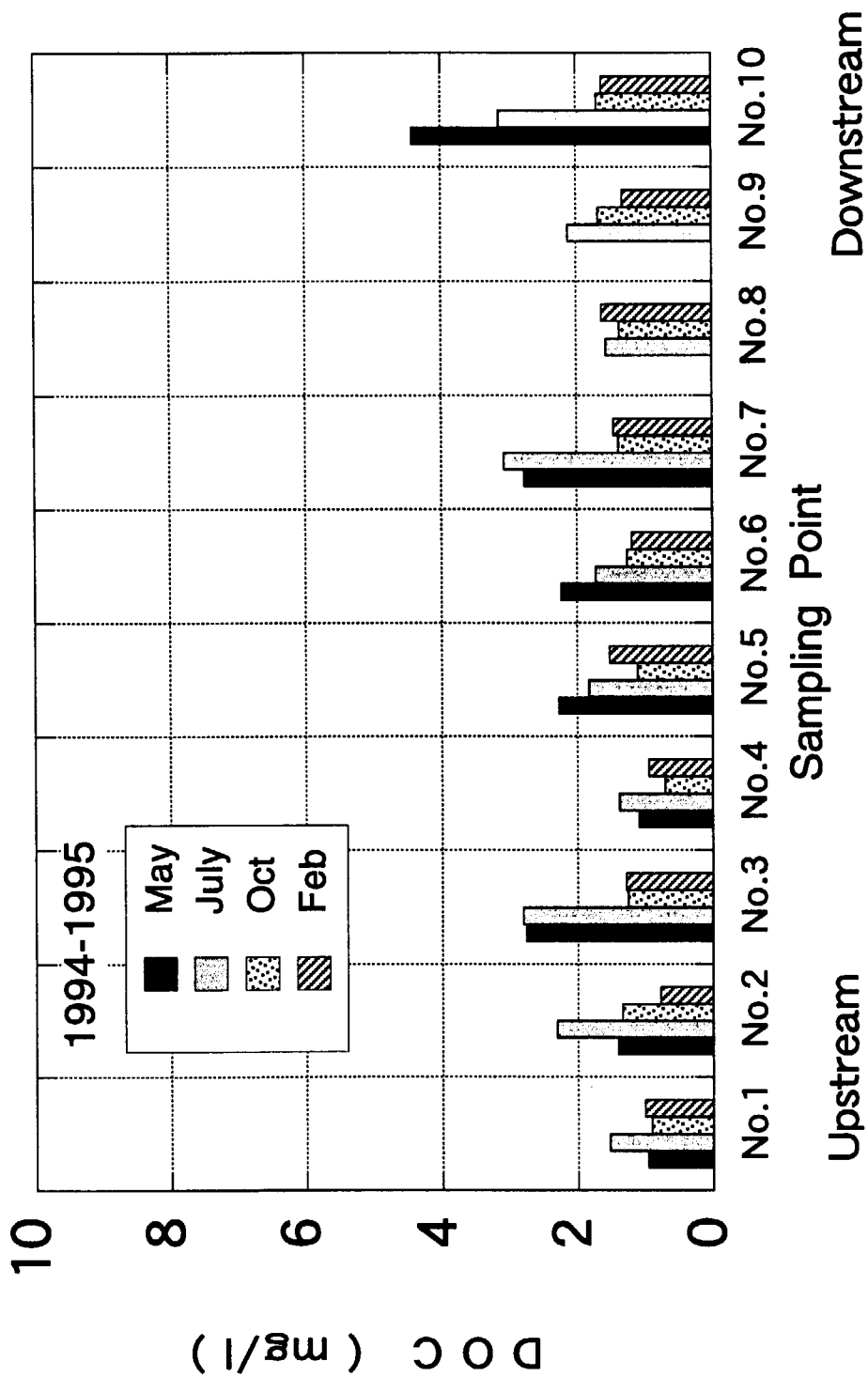


Fig. 4-1 Concentration of dissolved organic carbon observed in the Kuji river water.

Table 4-3 Results of chemical speciation for selected surface water bodies
in the Chernobyl Exclusion Zone – (1) Am –

| Run of analysis | Water bodies | Chemical form * | Concentration (mol/l) | Fraction of the form (%) |
|-----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| 1 | Sahan river (April-1996) | Am-L | 2.3×10^{-15} | 99.8 |
| 2 | Sahan river (August-1996) | Am-L | 6.9×10^{-15} | 99.0 |
| 3 | Glbokoye Lake (August-1996) | Am-L | 4.4×10^{-16} | 99.1 |

* "Am-L" denotes a complex between Am and humic substance ligand.
Chemical form of a fraction less than 1 % is omitted in this table.

Table 4-4 Results of chemical speciation for selected surface water bodies
in the Chernobyl Exclusion Zone – (2) Pu –

| Run of analysis | Water bodies | Chemical form | Concentration (mol/l) | Fraction (%) |
|-----------------|-----------------------------|--|-----------------------|--------------|
| 1 | Sahan river (April-1996) | PuO ₂ -L | 1.4×10^{-14} | 96.9 |
| | | PuO ₂ CO ₃ (aq) | 3.7×10^{-16} | 2.5 |
| 2 | Sahan river (August-1996) | PuO ₂ -L | 2.7×10^{-15} | 88.6 |
| | | PuO ₂ CO ₃ (aq) | 2.7×10^{-16} | 9.0 |
| | | PuO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ | 5.4×10^{-18} | 1.8 |
| 3 | Glbokoye Lake (August-1996) | PuO ₂ -L | 2.7×10^{-15} | 84.0 |
| | | PuO ₂ CO ₃ (aq) | 2.7×10^{-16} | 8.8 |
| | | PuO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ | 5.4×10^{-18} | 6.8 |

* "Pu-L" denotes a complex between Pu and humic substance ligand.
Chemical form of a fraction less than 1 % is omitted in this table.

Table 4-5 Results of chemical speciation for Kuji river water bodies -(1) Am-

| Run of analysis | Water bodies | Chemical form*** | Fraction (%) |
|-----------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------|
| 1 | Upstream * of Kuji river | Am-L | 98.4 |
| | | AmCO ₃ ⁺ | 0.9 |
| 2 | Downstream** of Kuji river | Am-L | 99.3 |

* Uenomiya, Fukushima Pref.

** Hitachi-Ohta, Ibaraki Pref.

*** "Am-L" denotes a complex between Am and humic substance ligand.

Chemical form of a fraction less than 1 % is omitted in this table.

Concentration of each form is not presented because of little significance.

Chemical form of a fraction less than 1 % is omitted in this table.

Table 4-6 Results of chemical speciation for Kuji river water bodies -(2) Pu-

| Run of analysis | Water bodies | Chemical form*** | Fraction (%) |
|-----------------|----------------------------------|--|--------------|
| 1 | Upstream * of Kuji river | PuO ₂ -L | 82.5 |
| | | PuO ₂ CO ₃ (aq) | 13.2 |
| | | PuO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ | 2.5 |
| | | PuO ₂ OH ⁺ | 1.4 |
| 2 | Downstream** of Kuji river | PuO ₂ -L | 91.1 |
| | | PuO ₂ CO ₃ (aq) | 6.1 |
| | | PuO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ | 2.3 |

* Uenomiya, Fukushima Pref.

** Hitachi-Ohta, Ibaraki Pref.

*** "Pu-L" denotes a complex between Pu and humic substance ligand.

Chemical form of a fraction less than 1 % is omitted in this table.

Concentration of each form is not presented because of little significance.

Chemical form of a fraction less than 1 % is omitted in this table.

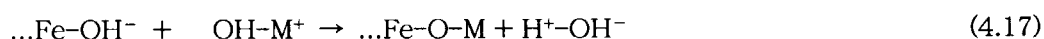
4. 3 河底堆積物中の鉄・マンガン酸化物の循環機構の研究¹¹⁾

4. 3. 1 研究の背景

(1) 鉄・マンガン酸化物の役割

鉄・マンガンの化合物である ferrihydrite、birnessite ならびに、堆積のもっとも初期に形成される非晶質 (amorphous) な酸化 (水酸化) 物は、土壌、河川・湖沼堆積物微量元素の挙動に大きな影響を及ぼしている (Means ら¹⁰²⁾)。それは、これらの準安定な鉱物と (特に) 非晶質化合物は大きな比表面積を有し、かつ、その表面に負電荷が存在するからである。この特性のために銅、亜鉛等多くの微量金属 (陽イオン) はこれら鉄・マンガンの化合物表面に強く吸着される。したがって、鉄・マンガンの化合物との相互作用は、放射性核種・微量元素の環境中挙動を支配する大きな要因の1つである。

ある適当な pH 領域では、それら酸化物の表面の Fe (または Mn) 原子に水分子が解離した OH⁻ が配位し、負に帯電した表層が作られる。一方、このとき水和しながらも正に帯電した金属原子がこの表層に近づくと、



の吸着反応がおこる。この吸着は、それら酸化物が形成される概ね pH 4 以上の領域で、かつ、吸着される微量金属の炭酸塩形成が進まない pH 8 以下の領域で重要である。この中性の pH 領域 (pH 4-8) は、自然環境中でもっとも一般的な pH 領域である。また、環境中において鉄・マンガン元素は広く分布している。そのため、鉄・マンガンの (水) 酸化物が、微量金属ならびにの吸着担体として重要となり、そして、これらの微量金属の移動性を支配する1つの要因となる。放射性核種に対しても、同様である。特に、超ウラン元素 (Pu, Am 等) では、多価原子価のため酸化物表面での吸着がより強く、一層重要である。

(2) 地表面環境における鉄・マンガン化合物

陸圏、水圏を含め地表面に見いだされる両元素の主な起源は、鉄については地下・大洋底深部の硫化物鉱物であり、マンガンについてはケイ酸塩鉱物である。そうした深部の鉱物から地表面に到達した両元素は、水、酸素、有機物、光に富む地表面でさまざまな反応を経て滞留するが、いずれもまた硫化物、ケイ酸塩等最も安定な鉱物を形成して深部にもどる (Fig. 4-2)。地表面における鉄の一般的な固相化合物は、goethite (FeOOH)、hematite (Fe₂O₃) 等の酸化鉱物である。なかでも、ferrihydrite (Fe(OH)₃) は、他の酸化鉱物の前駆体として、表層の環境にもっとも広く見いだされる。マンガンの場合に最も安定な酸化物は pyrolusite (MnO₂) である。これに至る準安定な化合物として birnessite (Mn₇O₁₃ · 5H₂O) 等が表層の環境に分布する。一方、鉄・マンガンの振舞いは酸化還元電位、pH ならびに共存イオンの濃度に依存する。微量元素の吸着特性ならびに主要な共存イオンの存在形態もまた、自然環境で一般的な中性の pH 領域で、顕著な pH 依存性を示す。そこで鉄・マンガンならびに微量元素の振舞いを整合性を保って考えるためには、多数の成分を含む水相と固相の環境 (例、浸透地下水-沈澱物、堆積物-間隙水) を1つの系として包括的に扱うことが必要である。この取扱いを可能にするのが、次に述べる化学反応モデルである。

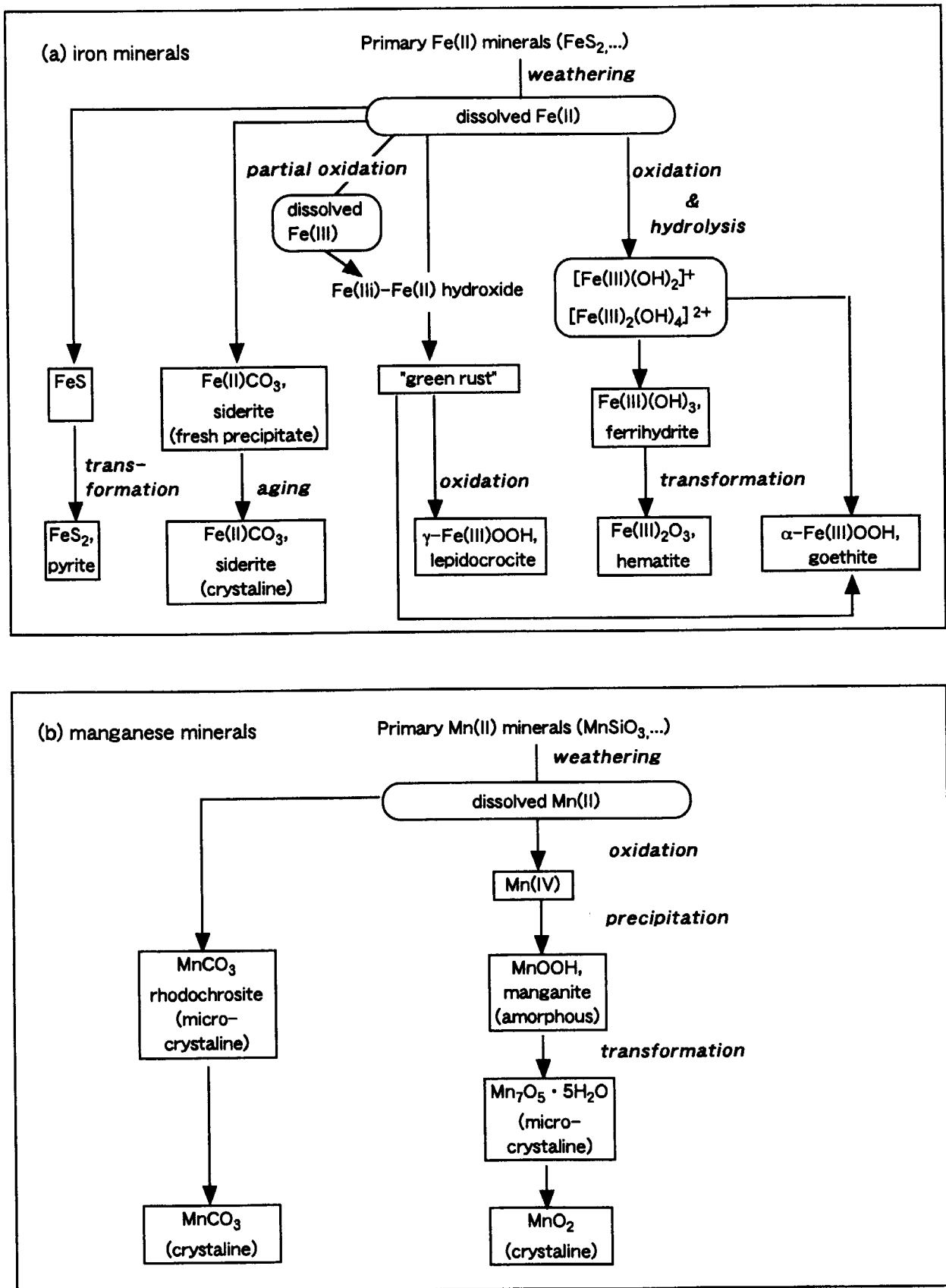


Fig. 4-2 Geochemical cycle of (a) iron minerals and (b) manganese minerals.

4. 3. 2 河川浸透水中の化学反応のモデル化

化学反応モデルは、多成分系において、各成分相互の反応をもれなく考慮するために用いられる数学的手法である。化学平衡を仮定した化学形の推定（Chemical speciation）にしばしば用いられる。移流拡散現象と組み合わせて、化学物質の地下水中移動の予測にも応用される。また、鉱物の溶解、沈澱現象と結合させて地球化学上の問題を扱う場合も多い。

いずれの適用分野においても基本となるのは、chemical speciation における手法である。この場合の手法を簡単に述べる。

一般に化学反応式を次のように表す。



あるいは、簡単に

$$\sum_i a_i A_i = \sum_j b_j B_j \quad (4.19)$$

ここで、

A_i, B_j : 反応化学種、生成化学種

a_i, b_j : 化学量論係数。

反応式 4-19 の平衡定数を K とすると、

$$K = \frac{\prod_j \{B_j\}^{b_j}}{\prod_i \{A_i\}^{a_i}} \quad (4.20)$$

ここで、

$\{A_i\}, \{B_j\}$: 以下で与えられる化学種 A_i, B_j の活動度（chemical activity）。

$$\{A_i\} = C_{ai} [A_i] \quad (4.21)$$

$$\{B_j\} = C_{bj} [B_j] \quad (4.22)$$

ただし、

C_{ai}, C_{bj} : 活動度係数（activity coefficient）

$[A_i], [B_j]$: 質量化学濃度（molality, mol/kg）

活動度係数は、溶液のイオン強度と成分の電荷により定まる係数である。活動度係数を与える式は数種提案されているが、改良型 Debye-Huckel 式または Davies 式が一般に用いられている。

最終的に、各成分の質量化学濃度を、以上の3つのグループの式（化学反応式：4.19、化学平衡式：4.20、活動度式：4.21、4.22）の連立から求める。化学物質の移流拡散の問題においては、各成分ごとの通例の移流拡散式を立てるとともに、各計算点（時間、場所）において上述の化学形計算を行い化学反応による成分変化分を求める手法がとられる。鉱物相を含む問題の場合には、鉱物と溶存成分との間の化学反応式を追加する。この固相-水相反応については、目的により平衡式、速度式どちらも用いられる。

4. 2. 4 河川環境における鉄・マンガン酸化物挙動のモデル化

(1) 概念モデル

河川の汚染に関して懸念すべきことの1つは、河川と水理的につながっている水系の汚染である。ヨーロッパのアルプス山地の裾野では、地質構造上、河川が浅層地下水を涵養している場合が多く、そしてまた、この地下水が飲料水源の80%を占める(Von Gunten & Kull¹⁰³)。したがって、その地下水に河川水とともにもたらされ得る有害な重金属や放射性核種の移行挙動は、そのような地域では、とりわけ重要な研究課題である。そこで、地表面の水環境における鉄・マンガン酸化物の化学的挙動の理解をさらに一般化するために、そして、微量元素・放射性核種の挙動予測に寄与するため、河川環境における鉄・マンガン酸化物挙動のモデル化を行った。

スイスのチューリヒ湖の北方約20 kmにあるグラット川において、河川浸透水の化学の研究が1980年以来、ベルン大学、PSI研究所、EAWAG研究所のグループにより進められてきた(Jacobsら¹⁰⁴、Waberら²⁷、von Guntenら¹⁰⁵、Karametaxas¹⁰⁶)。グラット川は、スイス東端のアルプス氷河に源流を持ち、中流部で小規模の湖を経て、ライン河に至る小河川である。同グループは、この川からの浸透水流路に沿って観測井(5-10 m深)を200 m間に5点配置して、定期的な観測を継続した(Fig. 4-3(a))。流路に沿った溶存金属イオン(Zn、Cd、Fe、Mn)濃度のプロファイルを冬季、夏季で比較すると、これらのイオンの濃度が流路の一部分で夏季に高く冬季に低いという季節変動が見いだされた(Fig. 4-3(b))。この季節変動の原因は、夏季に活発となる生物活動(有機物の嫌氣的分解)により、河床堆積物中においてCu等の微量元素を吸着していたFe、Mn酸化物が還元溶解を受けるためと推定された。

(2) 室内実験

上記の現象を詳細に調べるために、野外実験地点の状況を模擬した室内カラム実験がKarametaxas¹⁰⁶により行われた。すなわち、グラット川の河床堆積物を充填したカラムにグラット川で得た水を通過させて、カラム内の水中の溶存金属イオン濃度を流路に沿って分析した。その結果は、野外における夏季の観測結果と同様に、流下水中に鉄・マンガンイオンの濃度ピークが見いだされた。この実験においては、カラムに多数のサンプリング弁が設けられたので、水の流路に沿って、モデルによる解析が可能なデータが得られた。本研究は、この野外環境を模擬した室内カラム実験結果をモデルにより解析したものである。

カラム実験の詳細(Karametaxas¹⁰⁶)を以下に述べる。円筒形のカラム(内径9 cm、長さ34 cm)を用いグラット川の河床堆積物を模擬するような構造に、実際のグラット川堆積物を充填した。Fig. 4-4に示すように、第1区分には河床の表面堆積物を充填した。この堆積物は微生物に起因する有機物に富んでいた。第2区分にはより下層の堆積物のうち粒径の小さな部分を、第3の区分には粒径の大きな部分を充填した。空隙率は第1、2、3区分でそれぞれ0.53、0.39、0.26、全体平均で0.35であった。実験室に用意したグラット川の河川水を、カラムの底部から1 ml/分で流した(平均線流速 7.6×10^{-4} cm/s)。この河川水の成分は、Fig. 4-4中に示す通りである。底部から、河川水を流し続けている状態で、カラム内の通過水をカラム側部に付けた10個のサンプリング孔から採取して、溶存イオン(元素)の分析を行なった。河川水流下実験完了後に、カラムを分解して、堆積物中のFe、Mnを選択的抽出方法によって分析して、Fe、Mnの反応量の推定を行なった。カラム実験の結果は、後のモデル解析結果と共に示すFig. 4-5(a)(小円：鉄イオン、大円：マンガンイオン)に示すものとなった。つまり、流入後、Fe、Mnの水相

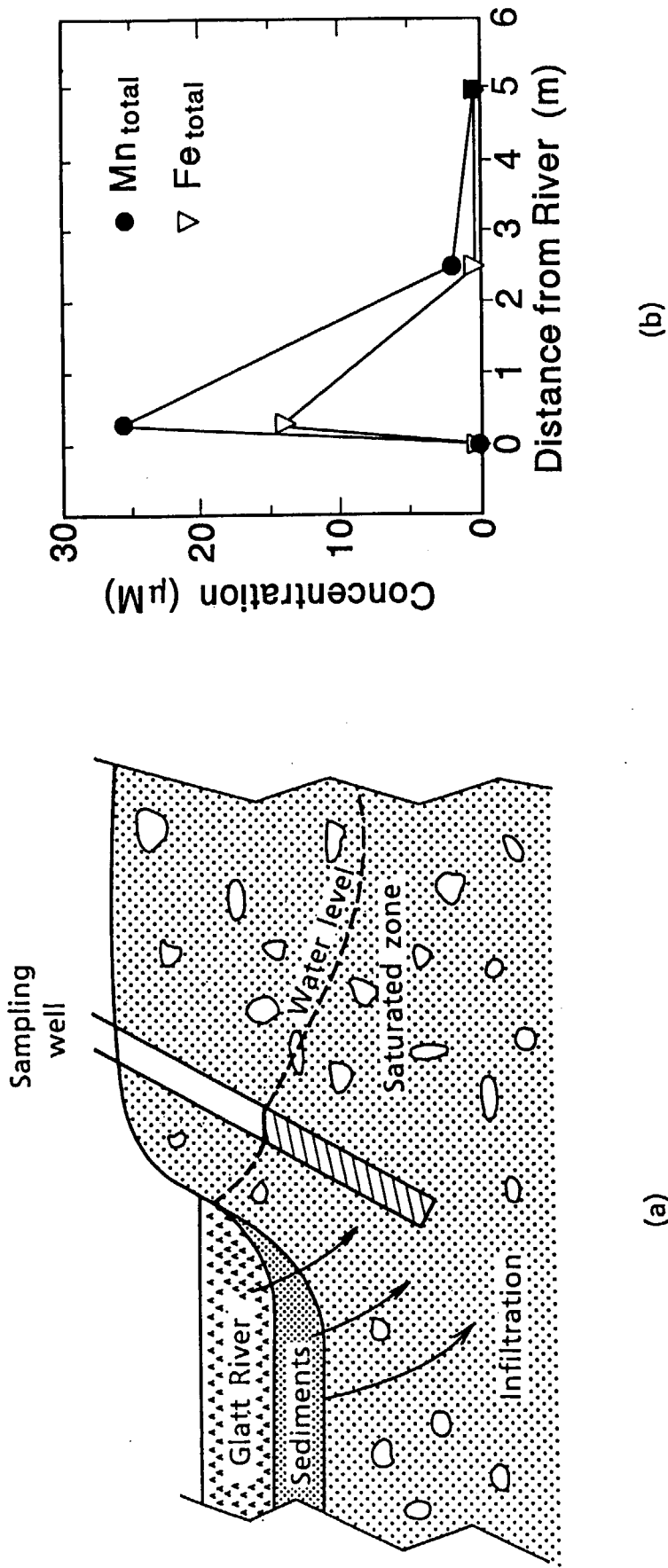


Fig. 4-3 Schematic diagram of the field study at the Glatt river. (a) cross section of the study site. (b) Typical concentration profiles of dissolved iron and manganese observed in summer season in infiltrated river water (Karametaxas 1991).

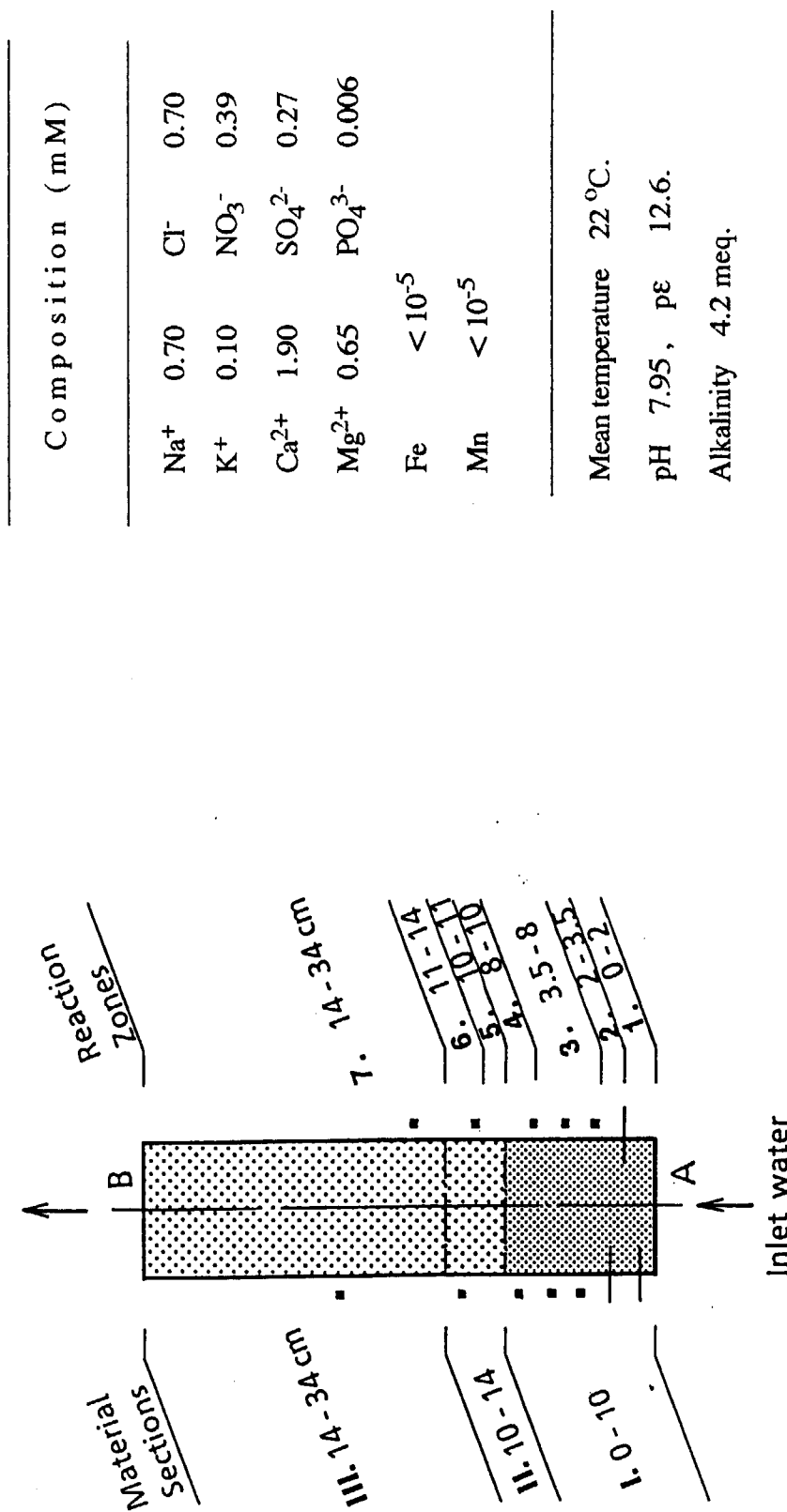


Fig. 4-4 Illustration of the column experiment to simulate the field at the Glatt river and the used inlet water composition collected from the field.

中濃度は増加し約 10 cm で極大を示した後、再び減少を示した。このパターンは、空間尺度は異なるが、グラット川で見いだされた夏季の観測結果と一致するものであった。

(3) モデルの定式化

上述の実験カラム内の化学反応と成分の移動の定式化を行った。用いた数理モデルは、1次元多孔質媒質中の物質の移流拡散式と化学反応式とを組み合わせたモデルである (Lichtner 1977)。すなわち、前記の室内実験系において、カラムの断面方向には系は均一であるように固相 (河底砂) が充填され、かつカラムの断面に亘り均一な流速を得るように、下方から上方へ向かって水が流されたことを根拠に、系はカラムの軸方向の1次元系と考えた。まず、水相成分、固相 (鉱物相) の成分間の化学量論的關係を、一般に式 4.23、4.24 で表すことができる。

$$\sum_j v_{ji} C_j = C_i \quad (i \neq j) \quad (4.23)$$

$$\sum_j v_{jr} C_j = C_r \quad (j \neq r) \quad (4.24)$$

ここで、 $\{C_j\}$ は主成分と定義され、水相中の他の成分 $\{C_i\}$ 、鉱物相 $\{C_r\}$ は、化学量論係数 $\{v_{ji}\}$ 、 $\{v_{jr}\}$ で主成分 $\{C_j\}$ により与えられる。また、成分 j を含む水相中化学種の濃度の総和を Ψ_j (水相全濃度) と定義する (次式)。 Ψ_j は式 4.23 の係数 v_{ji} を用いて、次式で与えられる。

$$\Psi_j = C_r + \sum_i v_{ji} C_i \quad (4.25)$$

例えば、イオウ (S) の全濃度は、

$$\begin{aligned} [S] = & [SO_4^{2-}] + [HS^-] + [H_2S(aq)] + [CaSO_4^0] \\ & + [MgSO_4^0] + [FeSO_4^0] + [MnSO_4^0] + \dots \end{aligned} \quad (4.26)$$

と、定義される。

このとき、水相 (移動相) 成分の移流拡散式は次式で与えられる。

$$D (\partial^2 \Psi_j / \partial x^2) - (v/f) (\partial \Psi_j / \partial x) = (1/\phi) \sum_r v_{jr} (\partial F_r / \partial t) \quad (4.27)$$

ここで、

- D : 拡散係数 (cm²/sec)
- Ψ_j : 成分 j の水相全濃度 (molality)
- x : 流速方向座標変数 (cm)
- v : Darcy 速度 (カラム単位断面積 (cm²) あたりの単位体積の通過速度、cm³/(cm²·sec) = cm/sec)
- F_r : 主成分 j を含む鉱物のカラム内単位体積あたりの量 (mol/cm³)
- t : 時間変数 (sec)

ここで考慮した水相中の物質の収支の要素は、移流、拡散という物理要素と、溶解、固相化という化学反応要素である。物理要素のうち、拡散項については、他の類似研究から推定すると、拡散の効果を見捨てるほど実験カラムは短いと考えられる。そこで、前式において拡散項を省いた。

一般に溶存化学種間の化学反応は、固相-水相反応に比べて十分早い。そこで、後者の反応が律速であると考えて、化学反応の速度に関しては、水相の化学種は計算上の微小空間内で局

所的化学平衡にあると仮定した。水相の化学種濃度は、したがって 4.28 式で与えられる。水相-固相間の反応は擬 1 次速度式 4.29 で与えられると仮定した (Lichtner¹⁰⁷⁾)。

$$C_i = \gamma_i^{-1} K_i \prod_j (\gamma_j C_j)^{\nu_{ji}} \quad (4.28)$$

K_i : 平衡定数

γ_i : 活動度係数

$$(\partial F_r / \partial t) = \alpha_r k_r (Q_r - K_r^{-1}) \quad (4.29)$$

α_r : 鉱物 r の比表面積

k_r : 単位表面積あたりの反応速度定数

Q_r : 鉱物 r を構成する水相成分のイオン積

K_r : 平衡定数

(4) パラメータ

1) 関与化合物

水相の化学種ならびに固相の鉱物としていかなる化合物をどれだけ与えるかは、モデルを用いる側の問題である。ここでは、水相化学種に関しては、存在可能性の小さな化学種を含めた予備計算を行い、寄与の大きな化学種を選択した。固相の鉱物種については、理想的には、実際の試料について X 線回折による分析を行って同定した結果を用いるべきである。しかしながら、本問題における分析の結果、実験カラムの試料中に鉄・マンガンの結晶性鉱物は同定されなかった。(この理由は、おそらく、鉄・マンガンが X 線回折では見いだされない非晶質の形態で存在したか、あるいは極めて微少な結晶で存在したためと考えられる。)そこで、鉱物学の立場から最も可能性の高い鉱物相を仮定した。還元溶解を受ける鉱物にはフェリハイドライト (ferrihydrite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) とビルネサイト (birnessite, $\text{Mn}(\text{III})_2\text{Mn}(\text{IV})_5\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を考えた。再堆積をする鉱物として非晶質 FeS、シデライト (siderite, FeCO_3) ならびにロードクロサイト (rhodochrosite, MnCO_3) を与えた。この鉱物選択が適切であることは、他の鉱物を用いたモデル計算を実施することにより間接的に確認を行った。固相中の有機物については、Redfield¹⁰⁸⁾ が示した水生有機物の一般形 $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ の中心となる化学形 CH_2O で代表した。

2) 平衡定数

平衡定数の重要性は、専門家からしばしば指摘されてきたとおりである。ここでは、広範な文献調査を行って十分な吟味 (critical evaluation) の行われた値を採用した。吟味の上、本解析で選択した反応と、対応する平衡定数を Table 4-7¹⁰⁹⁾⁻¹¹⁴⁾ に示す。これらの平衡定数については、後に述べるように報告されている値の「幅」を用いた感度解析を行った。

3) 反応速度

鉱物の反応速度については、(4-29)式 の k_r (表面積あたり) が普遍的な定数であろう。それは、 k_r が鉱物表面の反応サイト (溶解、堆積の反応開始点) あたりの反応速度に等価となる

からである。しかしながら、 k_r と対となる個々の鉱物ごとの比表面積 α_r を知ることは難しいために、 k_r を本問題で用いることはできない。そこで、それらの積である $\alpha_r \cdot k_r$ を1つの定数とみなして考えた。本稿において、以後 $\alpha_r \cdot k_r$ を反応速度定数とよぶ。これは、単位時間あたり、カラム単位体積あたりの鉱物 r の反応量 (mol) を意味する。

あらたに定義した反応速度定数 $\alpha_r \cdot k_r$ の値に関しては、値を可変としてモデル計算を行い、実験値 (溶存の鉄・マンガン濃度) に最も適合する速度定数を求めた。こうして得た速度定数の合理性は、適合に用いた溶存の鉄・マンガン濃度以外の実験結果 (炭素の収支分析、固相の鉄鉱物の変化量分析) および類例文献により検証した。

4) 実験条件

以下の因子については、実測値を与えた (Fig. 4-4 参照)。

- A. 実験カラムの体系に関する量-カラム寸法、固相液相比、流速。
- B. 河川水の水質に関する量-成分濃度、pH、温度。

4. 3. 3 結果と考察

(1) 室内実験のモデル解析結果

(i) 鉄・マンガンの溶存濃度

実験カラム内の間隙水中の成分濃度について、モデル計算値と実験値を対比した (Fig. 4-5)。この研究の最大の対象である、溶存の鉄とマンガン濃度について、計算により実験をほぼ再現することができた。この再現の結果、見出された反応速度定数を Table 4-8 に示す。鉄については、カラム内で早期に濃度が高くなる実験結果であったが、計算ではこの点を再現できていない。この不一致の理由は不明である。マンガンについては、カラム後半で実測された濃度の低減が計算で再現されていない。この相違の理由は、カラム後半 (粗粒径層) での固相マンガンの反応性 (反応速度または反応可能量) が実際のカラムでは低下しているためと推定される。この粒径の違いを考慮して、カラム後半において、マンガンの溶解鉱物に、より小さな反応速度を与えると、実験結果再現性は向上したこのように、溶存する鉄・マンガンの濃度の流路に沿った変化を良好に再現できたことは、鉄・マンガンの鉱物の選択が適切であることを示している。他の鉱物種では、溶解性に乏しく、このような結果を得られなかった。ただし、非晶質硫化鉄は mackinawite または pyrrhotite に変成するが、これら3種の硫化鉄鉱物は非常に類似した結果 (Fig. 4-5 (a); a: amorphous FeS; m: mackinawite; p: pyrrhotite) になり、FeS の形態としてはこの3種のいずれの可能性もある。

(ii) 他の溶存化学種濃度

次項で述べるように、カラム内では酸化還元反応が重要な役割を果たしている。したがって、硝酸イオン (NO_3^-) - アンモニウムイオン (NH_4^+)、硫酸イオン (SO_4^{2-}) - 硫化水素 (HS^-) の酸化還元反応の検証は重要である。 NO_3^- について、実験とモデル計算はよく一致している (Fig. 4-5 (b))。しかし一方、計算で予測される NH_4^+ は実験においては見いだされなかった。

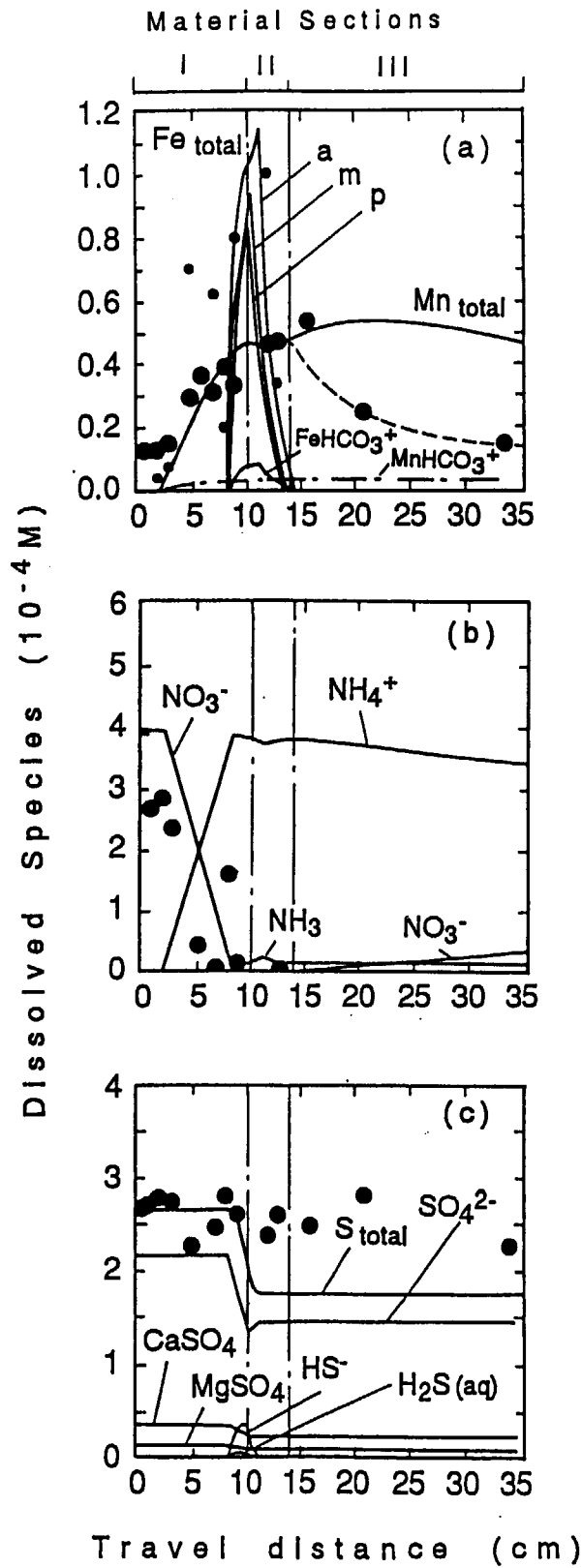


Fig. 4-5 Simulated results for aqueous concentrations of (a) iron and manganese, (b) nitric species and (c) sulphuric species compared to their observed values.

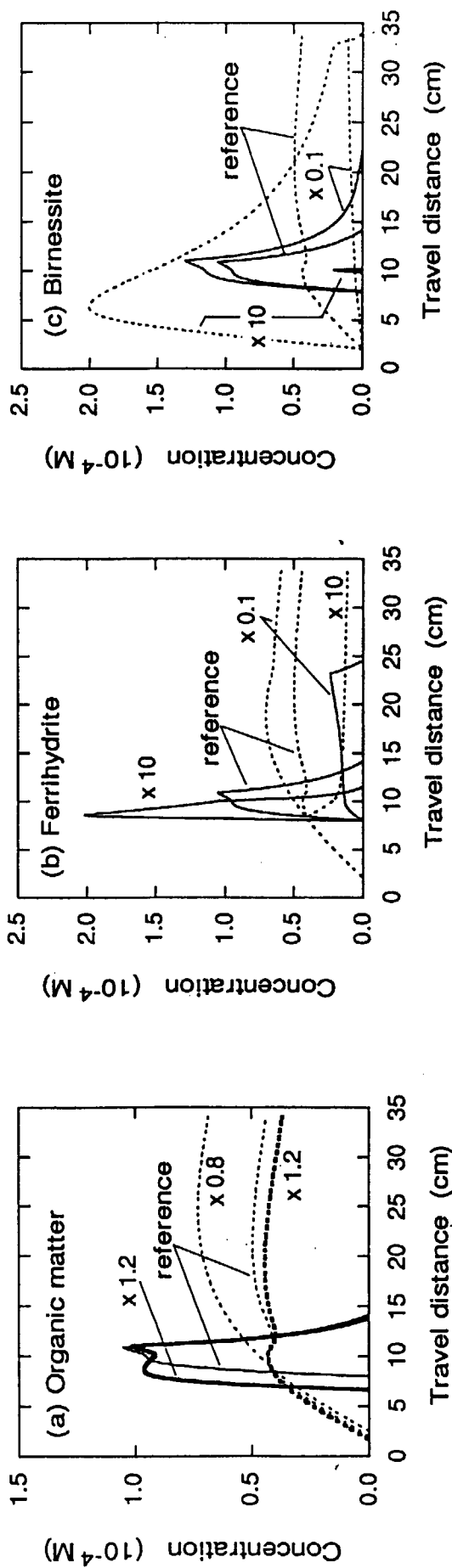


Fig. 4-6 Results of sensitivity analysis on reaction rates for (a) organic matter, and dissolving minerals (b) ferrihydrite and (c) birnessite.

Table 4-7 Reactions and adopted equilibrium formation constants of minerals and organic matter.

| | Reaction formula | $\log K_r$ (25 °C) | $\log K_r^a$ (22 °C) | Ref. |
|--------------------------|--|-----------------------|-------------------------|--------------------|
| Ferrihydrite | $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ | 3.43 | 3.58 | 1 |
| Goethite | $\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | -1.0 | -0.9 | 1 ^b , 2 |
| Siderite | $\text{FeCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ | -0.12 ^c | -0.08 ^d | 2 |
| FeS(amorphous) | $\text{FeS} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ | -3.92 | -3.92 ^e | 3 |
| FeS(mackinawite) | $\text{FeS} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ | -4.65 | -4.65 ^e | 3 |
| FeS(pyrrhotite) | $\text{FeS} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ | -6.04 | -6.03 | 1 ^b , 3 |
| Birnessite | $\text{Mn(III)}_2\text{Mn(IV)}_5 \text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}^+$ $= 7\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2(\text{g})$ | 4.9 ^f | 4.9 ^e | 4 |
| Pyrolusite | $\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$ $= \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2(\text{g})$ | -0.12 | -0.14 | 1 ^b , 2 |
| Manganite | $\text{MnOOH} + 2\text{H}^+$ $= \text{Mn}^{2+} + 1.5\text{H}_2\text{O} + 0.25\text{O}_2(\text{g})$ | 4.59 | 4.59 ^e | 2 |
| Rhodochrosite | $\text{MnCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ | -0.061 ^g | -0.023 ^d | 2 |
| Calcite | $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ | 1.85 | 1.94 | 2 |
| Dolomite (disordered) | $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+$ $= \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ | 4.118 | 4.13 | 2 |
| Quartz | $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4^0$ | -3.98 | -4.03 | 2 |
| Organic matter | $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ | 84.8 | 85.2 | 5, 6 ^b |

References:

1. Wagman et al. (1982)¹⁰⁹⁾.
2. Nordstrom et al. (1990)¹¹⁰⁾.
3. Berner (1967)¹¹¹⁾.
4. Parc et al. (1989)¹¹²⁾.
5. Lindsay (1979)¹¹³⁾.
6. Pedley et al. (1986)¹¹⁴⁾.

a. Calculated from ΔH_r^0 (change in the enthalpy of formation, given by the Ref.)

by the van't Hoff equation, neglecting ΔC_p^0 for small differences in temperature.

b. Reference for the enthalpy of formation.

c. For a precipitated mineral.

d. ΔH_r^0 for crystalline phase.

e. Assumed to be the same as at 25°C due to lack of thermodynamic data.

f. Mean value obtained from the Ref.

g. For a synthetic mineral.

Table 4-8 Rate constants for reactions of minerals and organic matter in the mass transport simulation.

| | Attribution | Effective rate constant (αk_p) mol(element) cm ⁻³ s ⁻¹ | | Amount of solid source (m) mol(element) g ⁻¹ | Specific reaction rate ^a ($\alpha k_r \rho^{-1} m^{-1}$) mol(element) s ⁻¹ mol(element) ⁻¹ | |
|------------------------|---|--|-------------------------|---|---|--|
| | | fitted ^b | estimated | | This study | Others ^c |
| | | | | | | |
| <i>[Dissolving]</i> | | | | | | |
| Source minerals | | | | | | |
| Fe (hydr)oxide | Fe(OH) ₃ ,ferrihydrite | 3 x 10 ⁻¹¹ | 2 x 10 ⁻¹¹ | 9 x 10 ^{-5 d} | 3 x 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁶ - 10 ^{-7 e, f} |
| Mn oxide | Mn ₇ O ₁₃ .5H ₂ O,birnessite | 2 x 10 ⁻¹² | - | 10 ⁻⁵ - 10 ^{-8 g} | 10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁷ | 2 - 3 x 10 ^{-6 f, h} |
| <i>[Precipitating]</i> | | | | | | |
| Product minerals | | | | | | |
| Fe sulfide | FeS,amorphous | 1 x 10 ⁻¹⁴ | - | - | - | - |
| carbonate | FeCO ₃ ,siderite | 4 x 10 ⁻¹³ | - | - | - | - |
| oxide | Fe(OH) ₃ ,ferrihydrite | 3 x 10 ⁻¹¹ | - | - | - | - |
| Mn carbonate | MnCO ₃ ,rhodochrosite | 1.5 x 10 ⁻¹³ | - | - | - | - |
| <i>[Decomposing]</i> | | | | | | |
| Organic matter | 'CH ₂ O' ⁱ | 3.5 x 10 ⁻¹¹ | 1 x 10 ^{-11 j} | 2 x 10 ⁻³ | 2 x 10 ⁻⁸ | 10 ⁻⁷ - 10 ^{-8 e, k} |

Table 4-8 Rate constants for reactions of minerals and organic matter in the mass transport simulation.

FOOTNOTES

- a. Dissolution rate of a 'source mineral' (Fe, Mn) or decomposition rate of organic matter (C) in moles per second per mole of the element in solids, derived from the fitted effective rate constant of this table, ρ (bulk density of the column material in Section I, 1.2 g cm^{-3}), and m ($\text{mol}^{(\text{element})} \text{ g}^{-1}$).
- b. Obtained from a fit to the experimental concentration profiles.
- c. Calculated by the present authors from the studies indicated.
- d. From extraction with 15% HCl (Karametaxas, 1991; Lévesque and Mathur, 1988).
- e. Lovley and Phillips (1986).
- f. Lovley and Phillips (1988).
- g. The highest (10^{-5}) and lowest (10^{-8}) values are from analyses of the bulk material and extractions by EDTA, respectively (Karametaxas, 1991).
- h. Myers and Nealson (1988).
- i. Simplified Redfield composition $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16} (\text{H}_3\text{PO}_4)$ (Redfield, 1958).
- j. Estimated minimum (see text).
- k. Assuming TOC of sediments to be 1 - 0.1 % in that study.

NO_3^- の還元的消費の結果当然生ずる NH_4^+ はカラム内の微生物に利用されたものと推定される。 SO_4^{2-} については、計算値は実験値の約 1/1.5 である (Fig. 4-5 (c))。すなわち、 SO_4^{2-} は計算で推定されるほど消費されていない。この相違の理由は不明であるが、1/1.5 という相違は十分小さいものと考えられる。

(iii) 固相化合物量

実験カラムのセクション(I)においては、Fe は III 価鉄から II 価鉄に変化するというシミュレーションの結論に基づいて、実験後のカラムのセクション(I)中の III 価鉄減少量を、III 価鉄の選択抽出により分析した(Karametaxas¹⁰⁶)。この結果から、source mineral としての III 価鉄の実効反応定数を計算すると 2×10^{-11} となり、シミュレーションからの適合値 3×10^{-11} とよい一致を示した。マンガンについては、source mineral の Mn と product mineral の Mn とを分析的に区別することはできないため、このような検証はできない。有機物については、実験前後の水相有機物のマスバランスから、分解有機物量の下限値が求められたので、これから下限の反応速度を推定すると 1×10^{-11} が得られた。これが下限値の推定値であることに留意すると、シミュレーション値の 3.5×10^{-11} とはよい一致と云うことができる。

(iv) 卓越反応

モデル計算により算出された個々の化学種の濃度、反応速度を詳細に検討した結果、Table 4-9 に示す基礎反応を明らかにすることができた。一般に、実験において元素の濃度を化学形ごと (例 SO_4^{2-} , HS^-) に測定することは簡単ではない。また、多成分系においては、成分相互の多数の反応の結果どの反応が優勢となるかを反応式の視察から見通すことも容易ではない。従って、このように基礎反応の解析が可能であることは化学平衡モデルによるアプローチ固有の長所であり、本研究が示した成果の一つであると考えられる。

(2) 感度解析

本モデルに含まれる主要なパラメータについて感度解析を行った。すなわち、本モデルで与えた最良の値 (標準値、reference と記す) のまわりで値を変えてモデル計算を行った。結果を Fig. 4-6 に示す。

(i) 有機物分解速度

このパラメータは非常に支配的であることが明らかとなった。有機物の分解速度が小さいと、硝酸イオン (NO_3^-) の消費は完全には進まない。そのため、系の酸化還元電位は、 $\text{NO}_3^- - \text{NH}_4^+$ の平衡電位以下には下らない。そして、より低い電位の (還元性の) 環境で還元溶解する性質のフェリハイドライトは、その条件では溶解しない。結果として、間隙水中の Fe 濃度はほとんどゼロとなる。Mn に関しては、溶存酸素の消費が完全に進まないほど有機物分解速度が小さい場合には、Fe の場合と同様に、ビルネサイトの溶解が進行しないために間隙水中 Mn 濃度は急激にゼロとなる。

Table 4-9 Simulated reactions dominated in the experimental column.

| Reaction zone ^a | Reactions | Reaction rate β (mol cm ⁻³ s ⁻¹) |
|----------------------------|---|---|
| 1. 0-2cm | - Oxygen consumption. (a) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$. | 3.5×10^{-11} |
| 2. 2-3.5cm | - Nitrate reduction. (b) $\text{CH}_2\text{O} + (1/2)\text{NO}_3^- + (1/2)\text{H}_2\text{O} \rightarrow (1/2)\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$. | 3.5×10^{-11} |
| | - Dissolution of birmessite (c) $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ with decomposition of organic matter. $\rightarrow 7\text{Mn}^{2+} + 3\text{HCO}_3^- + 12\text{H}_2\text{O}$. | 3.0×10^{-13} |
| | - Nitrate reduction. reaction (b) | 3.4×10^{-11} |
| 3. 3.5-8cm | - Dissolution of birmessite. reaction (c) | 3.0×10^{-13} |
| | - Precipitation of rhodochrosite. (d) $\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MnCO}_3 + \text{H}^+$. | $0 \rightarrow 6.0 \times 10^{-13} \gamma$ |
| | - Sulfate reduction. (e) $\text{CH}_2\text{O} + (1/2)\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + (1/2)\text{HS}^- + (1/2)\text{H}^+$. | 2.8×10^{-11} |
| 4. 8-10cm | - Dissolution of ferrihydrite with decomposition of organic matter. (f) $(1/4)\text{CH}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + (1/4)\text{HCO}_3^- + (3/4)\text{H}_2\text{O} + (7/4)\text{OH}^-$ | 3.0×10^{-11} |
| | - Precipitation of siderite. (g) $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{FeCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+$ | 1.4×10^{-11} |
| | - Precipitation of iron sulfide. (h) $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS}(\text{s}) + \text{H}^+$ | 1.5×10^{-11} |
| | - Dissolution of birmessite. reaction (c) | 3.0×10^{-13} |
| | - Precipitation of rhodochrosite. reaction (d) | $0.6 \times 10^{-12} \rightarrow 2.0 \times 10^{-12} \gamma$ |

Table 4-9 Simulated reactions dominated in the experimental column.
(Continued)

| Reaction zone α | Reactions | Reaction rate β (mol cm ⁻³ s ⁻¹) | |
|------------------------|---|--|--|
| 5. 10-11cm | - Dissolution of ferrihydrite with oxydation of sulfide. | (i) $\underline{\text{Fe(OH)}}_3 + (1/8) \text{HS}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + (1/8) \text{SO}_4^{2-} + (15/8) \text{OH}^- + (5/8) \text{H}_2\text{O}$. | 3.0x10 ⁻¹¹ |
| | - Precipitation of siderite. | reaction (g) | 1.4x10 ⁻¹² \rightarrow 2.4x10 ⁻¹¹ γ |
| | - Precipitation of iron sulfide. | reaction (h) | 1.5x10 ⁻¹¹ \rightarrow 0 γ |
| | - Dissolution of birnessite with oxydation of sulfide. | (j) $\underline{\text{Mn(IV)}}_5 \underline{\text{Mn(III)}}_2 \underline{\text{O}}_{13} \underline{\text{5H}_2\text{O}} + (3/2) \text{HS}^- + (25/2) \text{H}^+ \rightarrow 7 \text{Mn}^{2+} + (3/2) \text{SO}_4^{2-} + 12 \text{H}_2\text{O}$. | 3.0x10 ⁻¹³ |
| | - Precipitation of rhodochrosite. | reaction (d) | 2.0x10 ⁻¹² \rightarrow 3.0x10 ⁻¹² γ |
| 6. 11-14cm | - Dissolution of birnessite with oxydation of ferrous iron. | (k) $\underline{\text{Mn(IV)}}_5 \underline{\text{Mn(III)}}_2 \underline{\text{O}}_{13} \underline{\text{5H}_2\text{O}} + 12 \text{Fe}^{2+} + 10 \text{OH}^- + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 7 \text{Mn}^{2+} + 12 \text{Fe(OH)}_3$. | 3.0x10 ⁻¹³ |
| | - Precipitation of rhodochrosite. | reaction (d) | 3.0x10 ⁻¹² \rightarrow 1.6x10 ⁻¹² γ |
| | - Precipitation of siderite. | reaction (g) | 2.4x10 ⁻¹¹ \rightarrow 0 γ |
| | - Dissolution of birnessite with nitrate reduction. | (l) $\underline{\text{Mn(IV)}}_5 \underline{\text{Mn(III)}}_2 \underline{\text{O}}_{13} \underline{\text{5H}_2\text{O}} + (3/2) \text{NH}_4^+ + 11 \text{H}^+ \rightarrow 7 \text{Mn}^{2+} + (3/2) \text{NO}_3^- + (27/2) \text{H}_2\text{O}$. | 3.0x10 ⁻¹³ |
| 7. 14-34cm | - Precipitation of rhodochrosite. | reaction (d) | 1.6x10 ⁻¹² \rightarrow 2.3x10 ⁻¹² γ |

α . Reaction zone(s) 1-4, 5-6 and 7 correspond to the material sections I, II and III, respectively (Fig.4-3).

β . Values are for underlined species.

γ . The reaction rate changes within a reaction zone.

現実の系においては、有機物分解速度は、この分解の触媒反応を司る生物活性が低下する冬季に小さいものと考えられる。実際、グラット川の野外実験川において、冬季に河川浸透水中の Fe、Mn 濃度が低下すること、Mn に比較して Fe の低濃度期間が長いことは、本モデル結果とよく整合している。

(ii) 鉱物反応速度定数

鉱物の反応速度定数に関する感度解析の結果を要約すると、本モデルにおける溶解鉱物（フェリハイドライト、ピルネサイト）の速度定数の影響が大きいことが分かった。これらの速度定数が 10 倍になると、間隙水中の対応のイオン（Fe または Mn）濃度は約 6 倍に増加する。速度定数が、標準値の 1/10 の場合、対応イオン濃度は約 1/10 となる。この速度定数は、先に述べた通り比表面積を含む定数である。そこで、自然の系との対応を考えると、フェリハイドライト、ピルネサイトとしての Fe、Mn の濃度、または鉱物の粒径が比表面積換算で、この感度解析で調べた程度に異なる系であれば間隙水中の Fe、Mn 濃度がここで得られた結果のように増減することが示唆される。しかし、鉱物の反応速度は、結晶化の程度、不純物原子の存在、鉱物表面の結晶欠陥（反応の起点となりやすい）の多寡等にも支配されるので、これらの因子にも留意が必要である。

(iii) 平衡定数

一般に、平衡定数には、その平衡定数の算出上の誤差と、'自然中'というべき不確実性がともなっている。ある化学反応の平衡定数を得るのに、対象の化学反応そのものの実験結果から算出することが最良である。しかしながら、知りたい平衡定数について、そのような直接的な測定が必ず行われているとは限らない。そのために、他の化学反応の平衡定数あるいは、Gibbs の自由エネルギーから間接的に平衡定数が算出されることがある。特に、水溶液中の化学種については、間接的に算出しなければならない例が多い（Nordstrom ら¹¹⁰）。この間接的な算出方法は化学反応系（自由エネルギーの測定実験の化学反応系と問題としている化学反応系）の相違のために、算出される平衡定数の誤差が生ずる。一方、鉱物と溶液中の化学種との化学平衡においては、平衡定数が反応速度と同様に鉱物粒径等に依存することが知られている。従って、この場合、平衡定数には'自然な中'が存在する。平衡定数に関して、文献値から得た広がり範囲で感度解析を行ったところ次のことが明らかとなった。

- 溶解鉱物（フェリハイドライト、ピルネサイト）の平衡定数の影響は非常に小さい。
- 堆積鉱物の平衡定数の変動は、間隙水中の Fe（または Mn）の濃度を標準値の結果に比べて 1.2-0.25 倍変化させる。

4. 4 まとめ

腐植物質と TRU 核種との強い錯形成は、これまで室内研究で知られていたが、本研究は、これを実環境で検証した意義をもつ。核種の移行の観点からは、溶存有機物濃度と河川水中の Pu 濃度との正相関から、この錯形成は TRU の土壌からの溶出を促していることが示唆される。

さて、この解析では、放射性核種と腐植物質との間の作用について、それぞれ水中に溶存す

る成分間での結びつきを検討した。しかしながら、実際の河川では、河川水・浮遊懸濁物・堆積物という3つの場それぞれに放射性核種と腐植物質が存在して、それぞれ溶出・析出（収着）という「場」の交換反応と、錯形成反応が起きているはずである。したがって、本来は多成分系の問題である。本研究では、実験的に考えれば、懸濁物・堆積物という固相をろ過で取り去った後の系について分析し、モデル解析を行っているので、溶存核種-溶存有機物という組み合わせについて“切り出して”調べたことになっている。（ただし、試料の採取・ろ過分別の直前まで接していた、懸濁物・堆積物の影響が潜在している。）本研究は、例えば、溶存核種と懸濁物中腐植物質との錯形成反応など、上記以外の組み合わせについての問題を扱っていない。今後、実際の系として、多成分系の問題を扱うためには、まず実験的に個別の組み合わせを実現して研究を進めることが必要である。この方向では、すでに、チェルノブイルの河川の溶存有機物を濃縮精製し、実験室系において放射性トレーサーや類似元素を用いた錯形成実験を進めている。また、腐植物質自体の特性研究も行っている¹¹⁵⁾⁻¹¹⁷⁾。こうした個別の実験結果が整った後の多成分系の解析には、この4章の4.1、4.2で記した化学平衡モデルが有力なツールとなると考えられる。

国内河川の溶存有機物濃度（1-2 mg/l）はチェルノブイル地域河川（8-30 mg/l）に比較して1桁程度低いが、錯形成モデルを用いた計算解析の結果、国内河川的环境条件でもPu・Am同位体について同様の錯形成が期待され、錯形成によるTRU溶出の促進される可能性を明らかにした。一方、⁹⁰Srについては、溶存有機物とその移行に与える効果は小さいと考えられる。

河底堆積物における鉄・マンガン化合物の循環に関しては、鉱物の溶解・析出を熱力学により取り扱うモデルに基づき、鉄・マンガン鉱物の酸化還元反応モデルを作成した。本モデルにおいて、鉄・マンガンの初期堆積性鉱物（ferrihydrite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$; birnessite, $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）が、溶存する酸素ならびに硝酸イオンによる有機物の酸化分解の結果もたらされる還元性の条件で溶解する。すなわち、溶存酸素存在下（カラム入り口）では、まず反応aにより有機物分解が進む。ついで水中で高濃度となった鉄・マンガンイオンがその後再び析出する過程が表現でき、酸素が消費されると、硝酸イオンが酸素の代わりに電子受容体として働き、反応bが起こる。硝酸イオンも消費されてしまい、還元的雰囲気が進むと、硫酸イオンを消費する反応cが始まる。このような、酸化還元反応の連鎖の結果、鉄・マンガン鉱物の溶解、沈積が生ずるために、水相の鉄・マンガンイオン濃度の変化に至る。

パラメータの感度解析の結果、有機物の分解速度が最も決定的であり、ついで source mineralとしてのFe, Mn 鉱物の反応速度が決定的であることがわかった。つまり、野外の条件で例えば、冬季のために温度が低下して有機物分解速度が低下したり、Fe, Mn 鉱物がより熟成して反応性が乏しい状況では、観測される現象（水相中のFe, Mn濃度変化）は大きく異なり得るということを意味している。微量元素ならびに放射性核種の吸着マトリクスとして重要な鉄・マンガン化合物の消長を基礎的な化学から理解する筋道を示したことは、それら微量物質の河川環境での移行挙動に関わる本質的な理解に寄与できたものと考えられる。

5. 結 語

日本原子力研究所において実施した、河川流域における大気降下由来の放射性核種の移行挙動研究をまとめた。大気圏内核実験起因の ^{137}Cs そして自然起因の ^{210}Pb 、 ^7Be などの土壌吸着性の大きな放射性核種に関する研究では、地表面土壌から河川経路による移行様式の解析では、懸濁態の形態の重要性が定量的に示された。また、放射性核種の河川経路の移行量を河川流量から推定可能なことが示された。斐伊川流域とその流域内の宍道湖の系では、 ^{137}Cs の流出に関する経年的な解析を行い、大気から降下した ^{137}Cs の流出割合が経年的に低下することを示し、長期的な移行評価の上で考慮すべき事象が指摘された。

河川水中放射性核種の存在形態に関する研究がチェルノブイリ原子力発電所の近傍地域で行われた。この結果、Pu、Am 同位体を含む事故起源の水系の放射性汚染の状況を明らかにした。水中に溶存するPu、Am 同位体については、分子量サイズの大きな溶存有機物との結合の重要性を野外環境で実証された。

懸濁物や堆積物など、水と接する固相において、放射性核種の吸着マトリクスとして重要な鉄・マンガン相自体の生成・消失をを鉱物・溶存化学種の多成分系の反応モデルを用いて説明された。この研究では、複雑系といわれ様々な要因が混在する野外環境を模した系における現象も、基礎化学の示す秩序によって理解する道筋を示されたことに意義がある。

ウクライナで行われたチェルノブイリ事故後の公衆への長期的な被ばく線量解析によれば、その上流に事故炉近傍の高度の放射性汚染地域が位置するドニエプル川水系の流域の住民における預託線量に対する水利用による寄与の割合は最大で約70%を占めると推定された。河川の流域を離れば、水利用による寄与はより小さなものと考えられる。しかしながら、この経路に対する、人々の懸念は大変大きいことも同時に報告されている。そのような、社会的関心・懸念に依っていくことにも、河川による放射性核種の流達研究の意義があるものとする。河川流域の核種移行に関わり、本報告で述べた研究で示された概念・数値・定量化手法は、地表面環境の放射性汚染が河川経路でどのように拡大し、長期的な影響をもたらすかを評価するために大いに役立つものと考えられる。

なお、ここで記した研究は、日本原子力研究所において、松永 武、天野 光、柳瀬信之、上野 隆、長尾誠也、武田聖司（以上、日本原子力研究所）、笠井 篤（前 日本原子力研究所）、小林義威（前日本原子力研究所）、奥村 稔（島根大学）、橋谷 博（前 島根大学）、T. Chandradjith（前 島根大学）、前 日本原子力研究所特別研究生）、渡辺美紀（前 日本原子力研究所特別研究生）、眞田幸尚（前 日本原子力研究所特別研究生）、新名俊明（前 日本原子力研究所特別研究生）、小沼義一（財）放射線計測協会）、Yu. V. Tkachenko、A. V. Kovalyov、A. K. Sukhoruchikin、S. V. Kazakov（以上、前 チェルノブイリ国際研究センター）、G. Karametaxas、H. R. Von Gunten、P. C. Lichtner（以上、前 ベルン大学）により行われたものである（一部、在外研究を含む）。

謝 辞

ここに収載した研究においては、日本分析センター 樋口英雄氏、野中信博氏、同センター データ管理部、建設省常陸工事事務所の御協力をいただきました。記して感謝いたします。

前 日本原子力研究所 関根敬一氏、日本原子力研究所 安藤麻里子氏、半澤有希子氏からは、研究遂行のための御助力と御助言をいただきました。日本原子力研究所 阿部清治氏、石島清見氏、小林健介氏からは、収載した研究の意義付けについて多くの示唆を頂きました。報告書全体にわたり、日本原子力研究所 安達武雄氏、天野 光氏は構成上の有用な御指摘を下さいました。

本報告を編むにあたり北海道大学 澤村貞史教授、大西俊之教授、大橋弘士教授、清水達夫教授から得た御理解に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) Matsunaga, T., Amano, H., Yanase, N. : Discharge of dissolved and particulate ^{137}Cs in the Kuji River, Japan, *Applied Geochemistry*, **6**, 159-167 (1991).
- (2) Matsunaga, T., Amano, H., Ueno, T., Yanase, N., Kobayashi, Y. : The role of suspended particles in discharge of ^{210}Pb and ^7Be in the Kuji River watershed, Japan, *J. Environ. Radioactivity*, **26**, 3-17 (1995).
- (3) Matsunaga, T., Ueno, T., Chandradjith, R. L. R., Amano, H., Okumura, M. and Hashitani, H. : A study on ^{137}Cs and mercury contamination in lake sediments, *Chemosphere*, **39**, 269-283 (1999).
- (4) 松永 武 : 河川水中における放射性セシウムの移行挙動, 「環境中微量物質動態」 専門研究会報告書 (福井正美, 松鶴秀夫編), KURRI-KR-18, 145-153, 京都大学原子炉実験所 (1998).
- (5) Matsunaga T., Ueno, T., Amano, H., Onuma, Y., Watanabe, M., Nagao, S., Kovalyov, A. V., Tkachenko, Yu. V., Sukhoruchikin, A. K. and Kazakov, S. V. : Migration behavior of the released radionuclides in the river system in the exclusion zone of the Chernobyl Nuclear Power Plant. In *One Decade after Chernobyl: Summing up the Consequences of the Accident*, pp.172-177, IAEA-TECDOC-964 (1997).
- (6) Matsunaga, T., Ueno, T., Amano, H., Tkatchenko, Y., Kovalyov, A., Watanabe M. and Onuma, Y. : Characteristics of Chernobyl-derived radionuclides in particulate form in surface waters in the exclusion zone around the Chernobyl Nuclear Power Plant, *J. Contaminant Hydrology*, **35**, 101-113 (1998).
- (7) Matsunaga, T. : The fate of several radionuclides derived from atmospheric fallout in a river watershed, "Trace metals in the environment " (eds. B.Markert & K.Friese), Elsevier Science B. V., Oxford., 549-564 (2000).
- (8) 松永 武 : 河川による放射性核種の移行, クロスオーバー研究シンポジウム「放射性物質の環境移行研究の新たな展開」報告集, JAERI-Conf 99-001, 258-269 (1999).
- (9) 松永 武, 長尾誠也, 武田聖司, 上野 隆, 天野 光, 小沼義一, Y. Tkachenko : チェルノブイル近傍表面水系における放射性核種の溶存形態, 日本保健物理学会第 34 回研究発表会講演要旨集, 82 (1999).
- (10) 新名俊明, 松永 武, 天野 光 : 久慈川における水質特性-溶存イオン・溶存有機物濃度の地点変化と季節変化-, JAERI-Research 96-002 (1996).
- (11) Matsunaga, T., Karametaxas, G., Von Gunten, H. R., Lichtner, P. C. : Redox chemistry of iron and manganese minerals in river-recharged aquifers: A model interpretation of a column experiment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 1691-1704 (1993).
- (12) Togawa, O. and Homma, T. : Health effects estimation code development for accident consequence analysis, "Proc. Int. Conf. Radiation Effects and Protection," Japan Atomic Energy Research Institute, 267-272 (1992).

- (13) Vakulovsky, S. M. Nitikin, A. I. Chumichev, V. B., Katric, I. Yu, Voittsekhovich, O. A., Medinets, V. I., Pisarev, V. V., Bovkum, L. A., and Khersonsky, E. S. : Cesium-137 and strontium-90 contamination of water bodies in the area affected by releases from the Chernobyl Nuclear Power Plant accident: An overview, *J Environ. Radioactivity*, 23, 103-122 (1994).
- (14) Berkovski, V. and Ratia, G. and Nasvit, O. : Internal doses to Ukrainian populations using Dniepr river water, *Health Phys.*, 71, 37-44 (1996).
- (15) Walling, D. E., Rowan, J. S. and Bradley S. B. : Sediment-associated transport and redistribution of Chernobyl fallout radionuclides, "*Sediment and the Environment*" (Eds. R. F. Hadley and E. D. Ongley), IAHS Publ. no.184, 37-45 (1989).
- (16) Hirose, K., Aoyama, M. and Sugimura, Y. : Plutonium and cesium isotopes in river waters in Japan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 141, 191-202 (1990).
- (17) Raskob, W. : Modelling of hydrological pathways in nuclear emergency management systems such as RODOS, *Kerntechnik*, 62, 129-135 (1997).
- (18) 国松孝男, 村岡浩爾 : "河川汚濁のモデル解析", 技報堂出版, 東京 (1989).
- (19) 渡部輝久 : 核爆発実験に由来する粒子状放射性物質の挙動, "環境放射能" (佐伯誠道 編), ソフトサイエンス社, 東京, 83-94 (1984)
- (20) Yamagata, N, Matsuda, S. and Kodaira, K. : Run-off of caesium-137 and strontium-90 from rivers, *Nature*, 200, 668-669 (1963).
- (21) 鎌田博, 湯川雅枝, 佐伯誠道 : ^{90}Sr の河川への流亡に関する研究, *Radioisotopes*, 22, 279-185 (1973).
- (22) 鎌田博, 湯川雅枝, 佐伯誠道 : 上水道環境における ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{144}Ce の挙動に関する研究, *衛生化学*, 19, 334-339 (1973).
- (23) Spalding, B. P. and Cerling, T. E. : Association of radionuclides with streambed sediments in White Oak Creek watershed, ORNL/TM-6895, Oak Ridge National Laboratory (1979).
- (24) Förstner, U. and Schoer, J. : Diagenesis of chemical associations of ^{137}Cs and other artificial radionuclides in river sediments. *Environ. Technol. Lett.*, 7, 295-306 (1984).
- (25) Nelson, D. M. and Orlandini, K. A. : "The role of natural organic compounds in determining the concentrations of americium in natural waters", CONF-850473-2, Argonne National Laboratory (1985).
- (26) Nelson, S. D., Penrose, W. R., Karttunen, J. O. and Mehlhaff, P. : Effects of dissolved organic carbon on the adsorption properties of plutonium in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 127-131 (1985).
- (27) Waber, U. E., Lienert C. and von Gunten, H. R. : Colloid-related infiltration of trace metals from a river to shallow groundwater, *J. Contam. Hydrology*, 6, 251-265 (1990).
- (28) Battalio, A., Bazzano, E. and Queirazza, G. A.: A method for field determinations of the chemical and physical characteristics of radionuclides after release into the river water, "Proc. 6th Int. Congress of the Int. Radiat. Protection Association (IRPA-6)", Berlin (Germany, F. R.) (1984).

- (29) Higgitt, D. L., Rowan, J. S. and Walling, D. E. : Catchment-scale deposition and redistribution of Chernobyl radioceisum in upland Britain, *Environment International*, 19, 155-166(1993).
- (30) Zheleznyak, M. J., Tklich, P. V., Lyashenko, G. B. and Marinets, A. V. : Aquatic dispersion models—first approaches to integration into the CEC decision support system based on post-Chernobyl experience, *Radiation Protection Dosimetry*, 50, 235-241 (1993).
- (31) Richard, E. F. and Shultis, J. K.: "*Radiological assessment : Sources and doses*", American Nuclear Society, Inc., La Grange Park, Illinois, USA, 477-522 (1999).
- (32) Schell, W. R., Sibley, T. H., Nevissi, A. E., Sanchez, A. L., Clayton, J. R. Jr., and Wurtz, E. A.: Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments - Methodology -, NUREG/CR-1852 Vol.1, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1981).
- (33) Schell, W. R., Sanchez A. L. and Sibley, T. H.: Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments - Adsorption and desorption studies of ^{137}Cs , NUREG/CR-1852 Vol.2, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1981).
- (34) Schell, W. R., Sanchez A. L. and Sibley, T. H.: Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments - Adsorption and desorption studies of ^{85}Sr , NUREG/CR-1852 Vol.4, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1981).
- (35) Sanchez, A. L., Schell, W. R. and Sibley, T. H.: Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments - Adsorption and desorption studies of plutonium and americium, NUREG/CR-1852 Vol.5, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1981).
- (36) Schell, W. R., Sanchez, A. L. and Sibley, T. H.: Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments - Adsorption and desorption studies of ^{244}Cm , NUREG/CR-1852 Vol.7, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1981).
- (37) Clayton, J. R., Jr., Sibley, T. H. and Schell, W. R.: Effects of dissolved organic compounds on the distribution coefficients of ^{57}Co , ^{106}Ru , ^{137}Cs , and ^{241}Am , NUREG/CR-1853 Vol.1, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1981).
- (38) Struxness, E. G., Carrigan, P. H. Jr., Churchill, M. E., Cowser, K. E., Morton, R. J., Nelson, D. J. and Parker, F. L.: Comprehensive Report of the Clinch River Study, ORNL-4035, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1967).
- (39) Vaz Carreiro, M. C. and Sequeira, M. M.: Cesium-137 in the Portuguese rivers Duoro and Tejo, *J. Environ. Radioactivity*, 5, 363-177 (1987).
- (40) Evans, D. W., Alberts, J. J. and Clark III, R. A. : Reversible ion-exchange fixation of cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1041-1049 (1983).
- (41) Clayton, J. R., Jr., Sibley, T. H., Schell, W. R.: Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments, NUREG/CR-1852 Vol.1, Oak Ridge National Laboratory (1981).
- (42) Coleman, N. T., Lewis, R. J. and Craig, D. : Sorption of cesium by soils and its displacement by salt solutions, *Soil Sci. Proc.* 1963, 290-294 (1963).

- (43) Gal., M. and Rich, C. I. : Selectivity effect of cesium on clay size watershed mica; Transmission electron microscopy studies, *Clays and Clay Minerals*, 20, 175-179 (1972).
- (44) Francis, C. W. and Brinkley, F S. : Preferential distribution of ^{137}Cs to micaceous minerals in contaminated freshwater sediment, *Nature*, 260, 511-513 (1976).
- (45) Saar, R., Weber, J. H. Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 510A-517A (1982).
- (46) 宮島 徹: 金属化学種と腐植物質の相互作用, 水環境学会誌, 18, 286-269 (1995).
- (47) Choppin, G. R. : The role of natural organics in radionuclides migration in natural aquifer systems, *Radiochimica Acta*, 58/59, 113-120 (1992).
- (48) Orlandini, K. A., Penrose, W. R., Harvey, B. R., Lovett. M. B., and Findlay, M. W. : Colloidal behavior of actinides in an oligotrophic Lake, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 706-712 (1990).
- (49) Holdren, G. R., Bricker, O. P. and Matisoff, G. : A model for the control of dissolved manganese in the interstitial waters of Chesapeake Bay, "Marine Chemistry in the Coastal Environment" (ed. T. M. Church), Am. Chem. Soc. series no.18, Washington, 364-381 (1975).
- (50) United Nations: "Ionizing Radiation : Sources and Biological Effects", UNSCEAR 1982 Report, ANNEX E, UN, New York (1982).
- (51) Wise, S. M. : Caesium-137 and Lead-210 : A review of the techniques and some applications in geomorphology, "Timescales in Geomorphology" (eds. R. A. Cullingford, D. A. Davidson & J. Lewin), John Wiley & Sons Ltd., 109-127 (1980).
- (52) Lewis D. L. : The use of ^{210}Pb as a heavy metal tracer in the Susquehanna River system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1557-1564 (1977).
- (53) Krishnaswami, S., Benninger, L. K. Aller, R. C. and Von Damm K. L. : Atmospherically-derived radionuclides as tracers of sediment mixing and accumulation in near-shore marine and lake sediments: Evidence from ^7Be , ^{210}Pb and $^{239,240}\text{Pu}$, *Earth and Planetary Science Letters*, 47, 307-318 (1980).
- (54) Olsen, C. R., Larsen, I. L., Lowry, P. D., Cutshall, & Nichols, M. M.: Geochemistry and deposition of ^7Be in river-estuarine and coastal waters, *J. Geophys. Res.*, 91, 896-908 (1986).
- (55) Higuchi H. and Nonaka N. : In-situ sampling method of radionuclides in sea water, *Japan Chemical Analysis Centre Pub.*, 10, 65-71(1985).
- (56) Yanase, N., and Sekine, K. : Measurement of uranium series radionuclides in rock and groundwater at the Koongarra ore deposit, Australia by gamma spectrometry, *Mat. Res. Soc. Symp.*, 353, 1235-1242 (1995).
- (57) Trudgill, S. T. : "Soil and Vegetation Systems", Oxford University Press (1988).
- (58) Joshi, S. R., Mcree, R. C., Shukla, B. S. and Roy, J. -C. : Partitioning and transport of lead-210 in the Ottawa river watershed, *Water, Air, and Soil Pollution*, 59, 311-320 (1991).
- (59) Richards, K. : "Rivers,- Form and Process in Alluvial Channels", Routeledge Kegan & Paul, London (1982).

- (60) Walling, D. E. and Webb, B. W. : The dissolved loads of rivers: A global overview, "Dissolved Loads of Rivers and Surface Water Quantity/Quality Relationships" IAHS Publ. no.141, 3-20 (1983).
- (61) Ebise, S. : Storm run-off loading of nutrients and pollutants in upper rivers, *Jpn. J. Limnol.*, 52, 241-253 (1991).
- (62) 建設省 (編) (1979-1988), 流量年表, 日本河川協会.
- (63) 建設省 (編) (1979-1988), 雨量年表, 日本河川協会.
- (64) Meteorological Research Institute : "Geochemical studies and analytical methods of anthropogenic radionuclides in fallout samples", Technical Reports of the Meteorological Research Institute No.36, Meteorological Research Institute (1996).
- (65) Kasai, A., Sekine K., Imai T., Amano H., Yanase N. and Matsunaga T.: "Survey Data of Radionuclides in Environmental Materials (I)", JAERI-M 86-047 (1986).
- (66) Hirose K., Aoyama M., Katsuragi Y. and Sugimura Y. : Annual deposition of Sr-90, Cs-137 and Pu-239, 240 from the 1961-1980 nuclear explosions : A simple model. *J. Meteor. Soc. Japan*, 65, 259-277 (1987).
- (67) Bunzl, K. and Förster, H, Kracke, W. and Schimmack, W. : Residence times of fallout $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am and ^{137}Cs in upper horizons of an undisturbed grassland soil, *J. Environ. Radioactivity*, 22, 11-27 (1994).
- (68) Amano, H. and Kasai, A., Concentration of ^7Be in the lower atmosphere and fallout rate in Tokai, 保健物理, 16, 99-103 (1981).
- (69) 経済企画庁 : "西日本主要水系調査書", 経済企画庁国土調査課編, 57-80 (1972).
- (70) 島根大学 : "宍道湖・中海水質月報", 島根大学理学部化学科 環境分析化学研究室 (1994).
- (71) Ueno, T., Amano, H., Chandrajith, R.L.R. and Okumura, M.: Vertical distribution of radionuclides and mercury in lake sediments, "Proc. Int. Workshop on the Fate of Mercury in Gold Mining and Measures to Control the Environmental Pollution in Various Countries", NIMD 001-1997, National Institute for Minamata Disease, Minamata, Kumamoto, 52-60 (1997).
- (72) Chandrajith, R. L. R. : "Historical deposition rates and behavior of mercury, compared with other heavy metals in sediments from lakes, Jinzai and Biwa, Japan", M. Sc. Thesis, Shimane University, Matsue, Shimane (1994).
- (73) Nuclear Energy Agency : "Chernobyl Ten Years On - Radiological and Health Impact -", Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Co-operation and Development, Paris (1995).
- (74) Science and Technology Center in Ukraine : Comprehensive risk assessment of the consequences of the Chernobyl accident (Eds.V.Bar'yakhtar, V. Kukhar', I. Los, V. Polykarkov, V. Kholosha, V. Shestopalov), Kyiv, Ukraine (1998).
- (75) Voitsekhovitch, O. V. et al. : Hydrological Processes and their influence on radionuclide behaviour and transport by surface water pathways as applied to water protection after Chernobyl accident, "Proc. UNESCO Workshop on Hydrological impact of Nuclear Power

- Plant System*", UNESCO Press, Paris, 83-105 (1993).
- (76) Voitsekhovitch, O. et al. : NATO Advanced Study Institute, Advanced Course on Radioecology, Zarechny, 19-28 June, Russia. (1995).
- (77) Vakulovsky, S. M., Nitikin, A. I., Chumichev, V. B., Katrich, I. Yu., Voitsekhovich, O. A., Medinets, V. I., Pisarev, V. V. and Bovkum, L. A. and Khersonsky, E. S. : Cesium-137 and strontium-90 contamination of water bodies in the areas affected by releases from the Chernobyl Nuclear Power Plant Accident: An Overview, *J. Environmental Radioactivity*, 23, 103-122 (1994).
- (78) Amano, H. and Yanase N. : Measurement of Sr-90 in Environmental Samples by Cation Exchange and Liquid Scintillation Counting, *Talanta*, 37, 585-590 (1990).
- (79) Amano, H., Matsunaga, T., Nagao, S., Watanabe, M., Han-zawa, Y., Ueno, T., Onuma, Y. : Analysis of long-lived radionuclides transferred from surface soils to river water in the exclusion zone (30 km zone) around the Chernobyl Nuclear Power Plant, "Proc. on XIII Int. Symp. Environ Biogeochem - Matter and Energy Fluxes in the Anthropocentric Environment", 129, Sep.21-26, 1997, Monopoli (Bari), Italy (1997).
- (80) Watanabe, M., Amano, H., Onuma, Y., Ueno, T., Matsunaga, Yanase, N. : Speciation of radionuclides in soils and surface organic matters samples around the Chernobyl nuclear power plants, " Proc. 4th Int. Conf. on nuclear and radiochemistry (NRC4) , Extended Abstracts" (eds. F. David and J.C. Krupa) , Vol.II, E-P43, Sep. 8-13, 1996, St. Malo, France (1996).
- (81) Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- (82) Ure, A. M., Quevauviller, Ph., Muntau, H. and Griepink, B. : Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 135-151 (1993).
- (83) Bouesseler, K. O., Bauer, J. E., Che, R. F., Eglinton, T. I., Gustaffson, O., Landing, W., Mopper, K., Moran, S. B., Santschi, P. H., VernonClark, R. and Wells, M. L. : An intercomparison of cross-flow filtration techniques used for sampling marine colloids: Overview and organic carbon results, *Marine Chemistry*, 55, 1-31 (1996).
- (84) Amano, H., Watanabe, M., Onuma, Y., Ueno, T., Matsunaga, T., Kuchma, N. : Speciation of natural organic substances with Cs, Sr and transuranic elements in surface soil, "The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection" (Eds. J. Drozd, S.S. Gonet, N. Senesi, J. Weber), Polish Society of Humic Substances, Wroclaw, Poland. 709-716 (1997).
- (85) Amano, H., Watanabe, M., Onuma, Y., Ueno, T., Matsunaga, Speciation of long-lived radionuclides in surface soils sampled in exclusion zone (30 km zone) around the Chernobyl Nuclear Power Plant, In: *Proc. Sixth Int. Conf. on Chemistry and Migration Behavior of*

- Actinides and Fission Products in the Geosphere (MIGRATION '97)*, PB1-09, Oct. 26-31, 1997, Sendai, Japan. (1997)
- (86) Sandalls, F. J., Segal, M. G. and Victorova, N. Hot particles from Chernobyl: A Review, *J. Environ. Radioactivity*, 18, 5-22 (1993).
- (87) Coughtrey, P. J., Jackson, D., and M. C.: "Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems", Volume Six: A Compendium of Data, A. A. Balkema, Rotterdam, Netherlands (1985).
- (88) Drever, J. I.: "*The Geochemistry of Natural Waters*" (Second Edition), Prentice Hall Inc., New Jersey 37-47 (1998).
- (89) 筒木 潔 : フミン物質 (腐植物質) の生成機構とその性質, *水環境学会誌*, 18, 252-256 (1995).
- (90) Yamamoto, M. and Sakanoue, M.: Interaction of humic acid and Am(III) in aqueous solution, *J. Radiat. Res.*, 23, 261-271 (1982).
- (91) Choppin, G. R.: The role of natural organics in radionuclides migration in natural aquifer systems, *Radiochimica Acta*, 58/59, 113-120 (1992).
- (92) Ticknor, K. V., Vilks, P. and Vandergraff, T. T.: The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals, *Applied Geochemistry*, 11, 555-565 (1996).
- (93) Tanaka, T. and Senoo, Muneaki: Molecular size and functional groups of humic substance complexing with ^{60}Co and ^{241}Am , *Radioisotopes*, 44, 99-102 (1995).
- (94) 田中 忠夫: "通気層表層における放射性核種の吸着移行挙動に関する研究", 学位論文, 北海道大学 (1998).
- (95) Nelson, D. M. and Orlandini, K. A.: "The role of natural organic compounds in determining the concentrations of americium in natural waters", Argonne National Laboratory, CONF-850473-2 (1985).
- (96) Nelson, S. D., Penrose, W. R., Karttunen, J. O. and Mehlhaff, P.: Effects of dissolved organic carbon on the adsorption properties of plutonium in natural waters, *Environ., Sci. Technol.*, 19, 127-131 (1985).
- (97) Orlandini, K. A., Penrose, W. R., Harvey, B. R., Lovett, M. B., and Findlay, M. W.: Colloidal behavior of actinides in an oligotrophic Lake, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 706-712 (1990).
- (98) Förstner U. and Wittmann G. T. W. (eds.): "*Metal Pollution in the aquatic environment*", Springer-Verlag, 486 pp. (1983).
- (99) Hummel, W.: Binding Models for Humic Substances, "*Modeling in Aquatic Chemistry*", OECD/NEA, 153-206, (1997).
- (100) Ephraim, H. J. and Allard, B.: Metal Ion Binding by Humic Substances, "*Modeling in Aquatic Chemistry*", OECD/NEA, 207-244 (1997).
- (101) 山口徹治、武田聖司: 地下水における元素の溶解度及び化学形を推定するための熱力学データの検討 第1編: Tc, U, Am, JAERI-Data/Code 99-001 (1999).

- (102) Means, J. L., Crerar, D. A. and Borcsik, M. P. : Adsorption of Co and selected actinides by Mn and Fe oxides in soils and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1763-1773 (1978).
- (103) Von Gunten, H. R. and Kull, T. P. : Infiltration of inorganic compounds from the Glatt river, Switzerland, into groundwater aquifer, *Water, Air and Soil Pollution*, 29, 333-346 (1986).
- (104) Jacobs L. A., von Gunten H. R., Keil R. and Kuslys M. : Geochemical changes along a river-groundwater infiltration flow path: Glattfelden, Switzerland, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2693-2706 (1988).
- (105) von Gunten H. R., Karametaxas G., Krähenbuhl, U., Kuslys, M., Giovanoli, R., Hoehn E. and Keil R. : Seasonal biogeochemical cycles in riverborne groundwater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3597-3609 (1991).
- (106) Karametaxas, G. : "Redox-Prozesse bei der Infiltration von Flusswasser. Labor- und Feldstudien", Ph. D. dissertation, Universität Bern, Switzerland (1991).
- (107) Lichtner P. C. : The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 143-165 (1988).
- (108) Redfield, A. C. : The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci.*, 46, 205-221 (1958).
- (109) Wagman, D. D., Evans W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L. and Nutall R. L. : The NBS tables of chemical thermodynamic properties - Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, Suppl. 2 (1982).
- (110) Nordstrom D. K. et al. : "Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations", *Chemical modelling of aqueous systems II*, ACS Symposium Series 416, American Chemical Society. 398-413 (1990).
- (111) Berner, R. A. : Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides, *Am. J. Sci.*, 265, 773-785 (1967).
- (112) Parc, S., Nahon, D., Tardy, Y. and Vieillard, P. : Estimated solubility products and fields of stability of cryptomelane, nsutite, birnessite, and lithiophorite based on natural lateritic weathering sequences, *American Mineralogist*, 74, 466-475 (1989).
- (113) Lindsay, W. L. : "Chemical Equilibria in Soils", John Wiley & Sons, Inc (1979).
- (114) Pedley, J. B., Naylor, R. D. and Kirby, Y. S. P. : "Thermodynamic Data of Organic Compounds" (2nd ed.), Chapman and Hall Ltd., New York (1986).
- (115) Nagao S., Suzuki, Y., Matsunaga, T., Amano, H. : Characterization of humic substances in the Kuji River waters by high-performance GEL permeation chromatography, "The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection" (eds. J. Drozd et al.), Polish Society of Humic Substances, Wroclaw, Poland, 611-616 (1997).
- (116) Nagao S., Matsunaga, T., Suzuki, Y., Amano, H., Kovalyov, A.V., Tkatchenko, V. :

- Flourescence properties of humic substnces in river waters from Chernobyl, Ukraine, *ibid*, 617-622 (1997),
- (117) Suzuki, Y. Nagao S., Matsunaga, T., , Amano, H., Kovalyov, A.V., Tkatchenko, V. : Three-dimensional excitation emmission matrix spetcra of humic substances in natural waters, *ibid*, 623-628 (1997).

補遺 1 河川水中の放射性核種の捕集・測定技術について

補 1. 1 移行形態の重要性

河川水中の放射性核種は、水中に溶存し（溶存態）、あるいは、水中に浮遊する土壌粒子・藻など粒子状物質に含まれて存在する（懸濁態）。本報告では、この溶存態・懸濁態の別を「移行形態」と称する。移行形態を分けて評価することは、河川を經由する放射性核種の移行挙動を研究する上で不可欠と考えられる。自明であるが、移行形態が異なれば移動性は大きく異なる。Voitsekhovich ら¹⁾、Sansone ら²⁾はチェルノブイル事故により放射性の汚染を受けたドニエプル川水系を調査した。その結果、発電所の下流に連なる複数の人造湖が¹³⁷Csの「トラップ」として作用していることを見いだした。これは、¹³⁷Csが主に懸濁態として存在し、人造湖の湖底に堆積するためである。一方、⁹⁰Srでは溶存態が多いために、人造湖に捕捉されず、¹³⁷Csより遠方へ移行している。事故地の近傍から運ばれた¹³⁷Csの多くの部分が堆積しているキエフ人造湖では、現在、水中の¹³⁷Cs濃度は、事故地近傍よりも高い²⁾。このような放射性汚染の局所性、また水中での溶解状態が食物連鎖や水利用を通じての人へのインパクトにどうつながるかは、自然条件・社会的条件に依存して、ケースごとに評価されるべき課題である。しかしながら、移行形態が、そのインパクトに関わる大きな因子の一つであることは明白である。

補 1. 2 移行形態の分別技術

移行形態として、「溶存態」と「懸濁態」に分けて考えることが重要と述べた。しかしながら、この区分は固定的なものではない。「懸濁態」においては、「ホスト」となる懸濁物質として、地表から流入する土壌粒子・植物遺骸などの固形有機物、藻、巻き上がり堆積物など様々なものがある。それらの物理的大きさも多様であり、たとえば粘土粒子はおよそ0.2 μm付近まで分布する。一方、「溶存態」においても、イオンのみならず、粘土粒子の一部などの非常に微細な粒子、鉄・ケイ酸等の無機コロイド、溶存腐植物質による有機コロイドなど、様々な物質・サイズの「ホスト」が存在する。これらの個別の相は、サイズの上では、連続的に、重複しながら存在すると考えられる。このため、「溶存態」と「懸濁態」を1線で画することは困難であり、実験的には、用いた分離技術に依存する「操作便宜的」な区分である。しばしば用いられる両区分の大きさは0.45 μmである。これは、沈降瓶で自然沈降をしない粘土粒子の大きさに相当する。

このように「溶存態」、「懸濁態」の内容は、多様であり、その区分も操作便宜的であるが、形態区分は、放射性核種ごとの特性付けに有効である。たとえばチェルノブイル地域での研究（3章）に示すように、チェルノブイル原子力発電所近傍の河川水・湖沼水において、孔径0.20 μmのカートリッジフィルタを通過した成分を「溶存態」とし、孔径1.0 μmのカートリッジフィルタに捕捉された成分を「懸濁態」と定義して、両成分に含まれる放射性核種の濃度比、すなわち、本研究でいう分配比を調べると、Fig. 3-6（3章）に示す結果が得られる。この濃度比は放射性核種ごとに、ほぼ収斂した値となり、この分配比が、それぞれの放射性核種の特徴を表す指標となることを示している。以下では、主に放射性セシウムを対象として、陸水（河川水・湖沼水）から放射性核種を捕集する上での留意点といくつかの捕集方法それぞれの利点・欠点について述べる。

補 2. 3 懸濁態放射性核種の捕集

自然起因の ^7Be 、 ^{210}Pb また核実験起因の ^{137}Cs などの放射性核種を対象にすると、溶存態・懸濁態を通じて、捕集の上で最も考慮しなければならないのは、それらが陸水中ではかなり低濃度で存在することである。たとえば、核実験起因の ^{137}Cs の国内での陸水中の近年の濃度は、溶存態・懸濁態を含めておよそ $0.1 \sim 1.0 \text{ mBq/l}$ である。ゲルマニウム半導体検出器により、これを検出しようとする、少なくとも 200 l の試料水が必要である。

そこで、捕集においては、こうした大量の試料水を取り扱えることが第一の条件となる。捕集の手段は、現地で放射性核種の回収処理を行う場合と、必要なだけの試料水を実験室に持ち帰って処理を行う場合に大別されるが、大量の試料水の輸送を避けて現地で回収することが原則的には有利である。現地で回収を行う方法は、一般に、懸濁物質を捕集するフィルタと、溶存態を捕集する吸着剤で構成される。フィルタには、平板型のフィルタ（メンブランフィルタ）と中空円筒に巻いて厚みを持たせたフィルタ（カートリッジフィルタ）がある。いまの場合の大量の水のろ過の用途には、カートリッジフィルタが必須である。カートリッジフィルタには、種々のフィルタ材質があるが、放射性核種の分析上の要請である捕集後の灰化・減容のためには、綿糸を用いたものが適している。綿糸製カートリッジフィルタとして入手可能な最小孔径は $1 \mu\text{m}$ である。このフィルタ 1 本に最大 5 g 程度までの懸濁物質を保持させることができ、陸水中の懸濁物質濃度が $10 - 100 \text{ mg/l}$ とすれば、 $500 - 50 \text{ l}$ の通水が可能である（東洋ろ紙製、TCW-1CSS、長さ 30 cm を使用した場合）。この数字はあくまで目安であり、現場ごと、状況ごとの懸濁物質の内容に依存する。

この綿糸製カートリッジフィルタの欠点は、捕集される粒子の粒径の定まり方がメンブランフィルタに比べて明確でないことである。これは、綿糸を巻いた緊密度で捕集粒子の大きさに対応させる構造上、不可避の性質である。標準粒径物質（ラテックス球）を用いた試験では孔径 $1 \mu\text{m}$ の綿糸製カートリッジフィルタの捕集効率は、 $2-5 \mu\text{m}$ に対して 82% 、 $5-10 \mu\text{m}$ に対して 93% である。実際の使用における捕集効率に関しては、先に捕集された物質がフィルタのように働く効果を認識しておく必要がある。この効果を予め定量的に評価することは難しい。捕集効率を評価するには、試料水を多量に採水して自然沈降あるいは凝集剤による沈降など、手数を必要とするが、懸濁物質をほとんど回収できると考えられる方法により捕集した懸濁物質中の目的放射性核種の量と、フィルタにより捕集した量とを比較する方法が可能である。

また、溶存態との同時採取の場合には、綿糸製カートリッジフィルタの後段に、メンブランフィルタを折り畳んで製作したメンブラン仕様のカートリッジフィルタを置くことが適切である。メンブラン仕様のカートリッジフィルタは捕集可能粒径がより明確であるので、この方法により、フィルタ系に捕集される粒径をより一定にすることができる。いいかえれば、フィルタ系に捕集されずに、「溶存態」として定義される内容物をより一定にすることができる。メンブラン仕様カートリッジフィルタで捕集した懸濁物質の回収は、その材質の燃焼灰化（乾式灰化）が難しいため、酸による抽出（湿式灰化）が適切である。 ^{137}Cs が目的なら、プレス成形物を利用できる。

カートリッジフィルタを用いた捕集では、懸濁物質の回収に、乾式・湿式の灰化が必要になる。このために、鉱物組成など懸濁物質のあるがままの特性を調べることはできない。懸濁物質を未

変性で捕集する手段として、連続遠心機を用いる方法がある。これは、単に大量の試料水から懸濁物質を回収する手段としても、フィルタ法と並んで用いられてきた (Lammers³⁾; Walling & Bradley⁴⁾; Joshi ら⁵⁾)。遠心機のローター下底に一定流速で試料水を注入する。上部を狭くした漏斗状のローターには高速の回転を与え内部で固液分離を行い、液相をローター上部から排出する。ローター内壁には固相が残留する。これを、少量の水で回収して懸濁物質試料とする。その濃厚な懸濁物質試料溶液を凍結乾燥させ、粉体試料を得ることができる。凍結乾燥の前に、懸濁物質試料溶液を通常の遠心機で上清を除いて減容し、凍結乾燥に要する時間の軽減や、試料の二次輸送の便宜を考えることもある。この方法の欠点は、まず水試料を実験室まで運搬しなければならないことである。連続遠心機の重量、その電源の確保を考えると、野外の現場で行うことは難しい。もう1つの欠点、あるいは留意点は、遠心操作中の温度上昇である。ローターの回転数は数千 rpm から1万 rpm を越えるために、装置の発熱が試料の温度を上げることになる。1つの例では、供給試料を摂氏6度に冷却した条件で排出液温は摂氏28度になる。分析の目的によっては、冷却装置を設けるなどの昇温への対策が必要となる。市販の連続遠心機では冷却装置は備えられていない。連続遠心機を用いた場合の他の留意点は、比較的長い操作時間を要することである。本研究の例では、試料の供給速度はおおよそ10 l/h である。したがって、その陸水の懸濁物質濃度が10 mg/l であり、1 g の試料を得ようとする場合には100 l の試料を10時間かけて操作することになる。

連続遠心機の場合には捕集した試料の重量が分かるので、捕集効率を重量で評価することができる。供給液、排出液中の懸濁物質の重量濃度を比較すると、重量での捕集効率を見いだすことができる。この重量による捕集効率試験では、風袋重量が少なく、粒径分画に優れた点でメンブランフィルタを用いる。少量の試料 (0.5-1 l) で行うために、放射性核種の定量による捕集効率の評価は、一般には困難である。本研究では、未変性の懸濁物質の捕集の目的で、連続遠心機を用いた。

補1. 4 溶存態放射性セシウムの捕集

溶存態の放射性核種の捕集においては、その放射性核種の元素的性質が大変重要となる。この点で、懸濁態の放射性核種の捕集と大いに異なる。懸濁態の放射性核種の捕集の場合は、端的には懸濁物質の捕集であり、方法論はその懸濁物質に保持されている放射性核種すべてを含んで適用される。溶存態の捕集では、その放射性核種が直接の捕集の対象となる。野外の現場で何らかの吸着剤を用いる方法でも、室内において水酸化鉄などの沈殿に放射性核種を吸着させて捕集する共沈法でも、化学的性質の近い数種の放射性核種ごとに、吸着剤ないし形成沈殿を選択する必要がある。

放射性セシウムについては、1960年代からすでにフェロシアン化合物が特異的な吸着能を有することが知られてきた (Folsom ら⁶⁾, Mann ら⁷⁾)。これは、 $MFe(CN)_6$ の構造式を有するもので、M には、Co などの遷移金属または Na などのアルカリ金属が入る。これまでにしばしば用いられてきたのは、 $K_2FeCo(CN)_6$ フェロシアン化コバルトカリウム (Potassium hexacyanocobalt(II) ferrate(II)) であり、KCFC と略称される。その粒状結晶を充填したカラムを、「懸濁態」捕集フィルタの後段に置いて通水し溶存態の放射性セシウムを捕集するシステム

が有効である。この種の方式で、吸着剤の形状として、吸着剤とする化合物を繊維の表面にさせて用いることも行われてきた。たとえば、Mann ら⁷⁾ は海水中の放射性セシウムの捕集に、二酸化マンガン添着繊維を用いた。繊維を用いる理由は通水抵抗を減らして、通水量を増加させて、対象放射性核種が低濃度であっても適用できるようにするためである。樋口ら⁸⁾ は、KCFC をアクリル繊維に添着させた素材（KCFC 吸着材）を開発し、海水中の低濃度の放射性セシウムの捕集に適用できることを示した。陸水では、核実験起因の¹³⁷Cs 濃度は海水に比べてさらに低い。したがって、この吸着材を陸水へ使用することは効果的である。捕集後の吸着材は灰化・減容する。そして、ゲルマニウム半導体検出器により¹³⁷Cs を（存在すれば¹³⁴Cs も）定量することができる。その元素的性質から、灰化時に放射性セシウムが揮散することが考えられるが、本研究での試験の結果、用いる灰化条件（摂氏450度、6～12時間）ではほとんど揮散しないことが分かっている。KCFC 吸着材の欠点は、その製作と使用までの準備にある。現在、この素材は市販されていないので、自作する必要があるが、アクリル繊維の加工から行うことは必ずしも容易ではない。ウッズホール海洋研究所は、類似の素材として、カートリッジフィルタに KCFC を添着させる方法を示している。KCFC 吸着材では、作成後に KCFC の一部が繊維から剥離する。そこで、吸着材を“ほぐして”、カラムに充填した後、予備通水をして剥離した KCFC を洗い流す必要がある。この予備通水に使用する水に環境レベルであっても放射性セシウムが含まれていては意味がないため、別に用意した KCFC 吸着材充填カラムを通して、放射性セシウムをできるだけ減らした水（水道水で可）を用いることが必要である。KCFC 吸着材の放射性セシウム捕集効率は90%以上である。また、予備通水の通水量として100ℓ程度必要であり、実際の試料の通水量には500 - 1000ℓ用いる。以上の数値から、予備通水により付加される放射性セシウムの量は本試料での量の1-2%にとどまることが分かる。

カラム法における放射性核種の捕集効率は、2つの同一のカラムを連結して用い、それぞれのカラムに捕集された対象放射性核種の量を測定することにより評価できる。第1段、第2段カラムでの捕集効率は等しいと仮定して、これを捕集効率を E とすると、式1.1、1.2が成り立つ。

$$A_1 = E \cdot A_0 \quad (\text{補 1.1})$$

$$A_2 = E \cdot (A_0 - A_1) \quad (\text{補 1.2})$$

ここで、

A_0 : 通水された試料水中の対象放射性核種の全量（未知）（Bq）

A_1 : 第1段カラムに見いだされた対象放射性核種の全量（測定値）（Bq）

A_2 : 第2段カラムに見いだされた対象放射性核種の全量（測定値）（Bq）

そして、式1.3を得る。

$$E = 1 - (A_2 / A_1) \quad (\text{補 1.3})$$

捕集効率は、吸着剤と放射性核種との接触状況に関係するため、カラムの大きさ、試料水の流速で変化することがあるので、一定の流速を維持することが望ましい。

補遺 2 腐植物質の錯形成モデルの類型について

以下は、Hummel⁹⁾の解説に沿って、腐植物質の錯形成モデルの類型を記したものである。本文4章の解析は(1)のモデルを用いたものである。

(1) Single Site Model (単一サイトモデル)

このモデルでは、腐植物質は、ただ1種類の錯形成サイト L を有する物質と考える。ここで、先の ML を、腐植物質 (Humic Substance) との錯体という意味で MHS と書き改める。M、L はそれぞれ目的元素と配位子を示し、ML は両者の錯体を示す。[] の値は、それらのモル濃度を示す。

$$[\text{MHS}] = [\text{ML}] \quad (\text{補 2.1})$$

4章に示した基礎式(4.1)-(4.5)



$$K = [\text{ML}] / ([\text{M}][\text{L}]) \quad (4.2)$$

$${}^cK = [\text{MHS}] / [\text{M}](\text{HS})_{\text{total}} \quad (4.3)$$

$$[\text{L}]_{\text{total}} = (\text{HS})_{\text{total}} \cdot \text{SCC} \quad (4.4)$$

$$[\text{L}]_{\text{total}} = [\text{L}] + [\text{ML}] \quad (4.5)$$

と組み合わせると、 cK と K との関係について次式 2.2 を得る。 $(\text{HS})_{\text{total}}$ は腐植物質の重量濃度 (g/l)、SCC (Site Complexation Capacity, mol/g) は単位重量あたりの結合形金属元素モル数の最大数と定義する。

$${}^cK = (K / (1 + K[\text{M}])) \text{SCC} \quad (\text{補 2.2})$$

ここで、分母にある $K[\text{M}]$ は $[\text{ML}] / [\text{L}]$ であり、サイトの充填度に対応する。もし、サイトの充填度が非常に小さい場合 (金属元素濃度が極低)、 $[\text{ML}] < [\text{L}]$ となる。したがって、 $1 > K[\text{M}]$ である。

結局、

$${}^cK = K \cdot \text{SCC} \quad (\text{補 2.3})$$

を得る。

すなわち、金属元素濃度が極低濃度では cK は $[\text{M}]$ に依存せず一定となる。この金属元素の低濃度実験を行い、4.3 式 (4章)

$${}^cK = [\text{MHS}] / [\text{M}](\text{HS})_{\text{total}} \quad (4.3)$$

により、 cK を得て、補 2.3 式を適用すると、より本質的な“定数” K が得られる。一方、金属濃度が非常に大きく、サイトの充填度が非常に小さい場合、 $[\text{ML}] > [\text{L}]$ である。したがって、

$${}^cK = \text{SCC} / [\text{M}] \quad (\text{補 2.4})$$

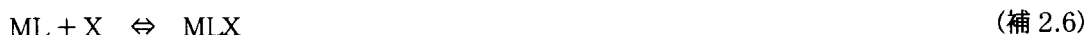
すなわち、 $\log {}^cK$ は傾き -1 で、 $[\text{M}]$ に依存して変動することになる。実験的には、SCC は、この高濃度条件下で得られる。

$$SCC = [MHS]_{\max} / (HS)_{\text{total}} \quad (\text{補 2.5})$$

この single site model を用いた解釈には、見かけの式が異なる場合があるが、ここでの表現に帰着できる。

(2) Mixed Ligand Models

これは、金属元素等 M が腐植物質上の ligand L が形成した錯体 ML に、さらに CO_3^{2-} 、oxalate などが配位する複合錯体の形成を考慮するモデルである。以下の関係式から、



$$K_{\text{mix}} = [MLX] / ([ML][X]) \quad (\text{補 2.7})$$

$$[MHS] = [ML] + [MLX] \quad (\text{補 2.8})$$

$$[L]_{\text{total}} = [L] + [ML] + [MLX] \quad (\text{補 2.9})$$

結局、

$${}^cK = (K(1 + K_{\text{mix}}[X]) / (1 + K(1 + K_{\text{mix}}[X])[M])) SCC \quad (\text{補 2.10})$$

を得る。

金属元素等 M の濃度が高く、錯体形成が進行した場合には、

$$1 < K[M]$$

$$1 < K_{\text{mix}}[X]$$

であるので、

$${}^cK \sim SCC / [M]$$

となり、この状況では mixed ligand model と single site model との区別はつかない。

金属元素等 M の濃度が低い場合は、

$${}^cK \sim K(1 + K_{\text{mix}}[X]) SCC \quad (\text{補 2.11})$$

となる。すなわち、この時、 cK は X への濃度依存性を示し、 $[X] \rightarrow$ 大 ${}^cK \rightarrow$ 大となる。しかしながら、実験的にはこの複合錯体の形成は明瞭に示されていない。その錯生成定数報告も少ない。

また一方で、複合錯体 MLX よりも MX_2 の安定度が高い場合という示唆も得られている。

(3) Multi-site Model

先の single-site model では、ただ 1 種類の錯形成サイトを考えた。これは、実際には、様々な官能基が存在し、局所的なポテンシャルも周囲の化学構造のために種々異なるであろう現実の腐植物質を平均化したモデルである。single-site model の平均化した描像に対し、multi-site model は 2 種類以上の錯形成サイトを考えるものである。

このモデルでは、各成分濃度は次式のように表される。以下で添字 i はサイトの種類を示している。

$$[MHS] = S [ML_i] \quad (\text{補 2.12})$$

$$[L]_{\text{total}, i} = [L_i] + [ML_i] \quad (\text{補 2.13})$$

$$(\text{HS})_{\text{total}} \text{SCC}_i = [\text{L}]_{\text{total}, i} \quad (\text{補 2.14})$$

Overallな定数 cK は次のようになる。

$${}^cK = \sum_i (K_i / (1 + K_i [M])) \text{SCC}_i \quad (\text{補 2.15})$$

あるいは、 $(\text{HS})_{\text{total}}$ の含まれない表式として、

$$[\text{MHS}] / [\text{M}] = {}^cK (\text{HS})_{\text{total}} = \sum_i (K_i / (1 + K_i [M])) [\text{L}]_{\text{total}, i} \quad (\text{補 2.16})$$

となる。研究者によっては $(\text{HS})_{\text{total}}$ の評価(測定)を省略し、こちらの表式を用いる場合があるので、注意を要する。

このモデルを適用すると、複数の研究者によるこれまでの研究報告に基づく Eu、Cm、Am に関する実験データセットは、金属元素濃度 $[\text{M}]$ がおよそ 10^{-9} (mol/l) で区分される2領域でそれぞれ K 、 SCC の異なる2つのサイトを仮定することで、良好に表現できる。ここで、このモデルを解説している Hummel によるとサイトが2種類で表現できたことは偶然というべきであり、現実にはもっと多数の種類のサイトが存在すると考えられる。また、同様 Hummel によると、河川堆積物中有機物に対して5サイトモデルを適用した報告の中で指摘されているように、サイトの種類数はモデルのためのパラメータであって、現実のサイトの存在状況と同一視すべきではない。サイトについては、「弱い結合性の多数のサイト」と「強い結合性の少数のサイト」という2種類のサイトの存在が示唆される。「強い結合性の少数のサイト」は全体のサイト数に占める割合は小さいが、金属等が極低濃度の領域ではそこでの錯体形成を支配するサイトとなる。

(4) Continuous Distribution Model

ここまで述べたモデルでは、サイト種類ごとに固定した平衡定数 K を前提としてきた。一方、錯生成サイトの周りの local な化学構造のために K には広がり(値の幅)があると考えられることができる。すなわち、ある中心値の周りに K の連続的な分布を考えるモデルが continuous distribution model である。この model の1つの近似的な表現は次式となる。

$${}^cK = (K_s [M] A - (1 / (1 + K_s [M] A))) \text{SCCs} \quad (\text{補 2.17})$$

K_s 、 SCCs 、 A は定数である。 A は正規分布での偏差(拡がり)に対応するパラメータである ($0 \leq A \leq 1$)。 $A=1$ の時、上式は single site model に帰着する。

金属元素が高濃度で、サイトがほぼ飽和している状況では、

$$K_s [M] A > 1$$

なので、

$${}^cK \sim \text{SCC} / [\text{M}] \quad (\text{補 2.18})$$

となり、single site model と continuous distribution model との区別はなくなる。

金属元素が低濃度の場合、

$${}^cK \sim K_s \text{SCCs} [\text{M}] A^{-1} \quad (\text{補 2.19})$$

となる。 $A=1$ の場合、 cK は定数となるが、それ以外の時、 $\log {}^cK$ は $\log [\text{M}]$ に対して傾き $A-1$ をもって変化する。

「continuous distribution model」についての、ここまでの議論では1種類のサイト中心を前

提としている。すなわち1組の K_s 、 $SCCs$ 、 A を考えた。ここで、複数のサイト中心を考えることもできる。このときは、multi-sitecontinuous distribution model というものである。例えば、2サイト中心を考えた、 $SCC(K)$ の bimodel な分布モデルの報告がある。

こうした詳細なモデルに対しては、実験値の精度が問題となる。実際、詳細モデルの検証に用いる実験データセットの誤差問題には近年焦点があてられている。

(5) モデルの pH 依存性

これまで述べてきたモデルでは、金属元素等は腐植物質上の解離した、deprotonated した部位 (carboxyl 基など) と反応することを暗黙に仮定してきた。この解離部位の数は当然、周囲の H^+ 濃度、すなわち pH に依存する。しかしながら、 cK の pH 依存性については、proton 交換反応を反映させた理論式ではなく、これまでのところ経験的な依存式で扱われることが多い。この経験的な扱いを以下に示す。便宜のため、まず基本的な考え方を再度記した。

(cK の導入)

腐植物質 (HS) 全体と金属元素 (M) との錯形成の程度を表すパラメータとして cK を定義する。

$$^cK = [ML] / \{ [M] (HS)_{total} \} \quad (\text{補 2.20})$$

ここで、

[ML]: 腐植物質と錯形成している金属元素濃度 (mol/l)

[M]: フリーの金属元素濃度 (mol/l)

(HS)_{total}: 腐植物質の水中濃度 (g/l)

[ML]、[M]、(HS)_{total} はいずれも実験的に観測できる量である。つまり、 cK が、実験的に定められる値となる。したがって、以下に述べるように、ある錯形成モデルを設定し、その枠組みに沿って cK を表現することにより、モデルの検証あるいはモデルパラメータのフィッティングを行うことができる。

(protonation を考慮した錯形成モデル)

金属 M は、腐植物質上のサイト L と錯形成定数 K をもって、錯形成するものとする。



$$K = [ML] / \{ [M] [L] \} \quad (\text{補 2.22})$$

また、サイト L では proton 交換反応 が起こると考える。



この交換反応は、形式的に、サイト L の protonation (補 2.24) を伴うものである。



$$\beta^H = [HL] / \{ [H] [L] \} \quad (\text{補 2.25})$$

一方、腐植物質の全体濃度とサイト数密度との関係は、次式で与えられるものとする。

$$(\text{HS})_{\text{total}} \cdot n = [\text{L}]_{\text{total}} \quad (\text{補 2.26})$$

$$[\text{L}]_{\text{total}} = [\text{L}] + [\text{H}^+\text{L}] + [\text{ML}] \quad (\text{補 2.27})$$

ここで、

n : 腐植物質単位重量あたりのサイト数 (モル濃度表現) (mol/g)

$[\text{L}]_{\text{total}}$: サイト数密度 (mol/l)

(腐植物質が多様な部分の集合であることを考えれば、(補 2.25)式は、その腐植物質全体についての平均的な量を考えていることになる。)

変形して、

$$[\text{ML}] = K \cdot \{[\text{M}] [\text{L}]\} \quad (\text{補 2.22})'$$

$$[\text{H}^+\text{L}] = \beta^{\text{H}} \cdot \{[\text{H}^+] [\text{L}]\} \quad (\text{補 2.24})'$$

(補 2.22)'、(補 2.24)'、(補 2.26)、(補 2.27)を(補 2.20)に適用すると、次式を得る。

$${}^{\text{c}}K = n \cdot K / \{1 + \beta^{\text{H}} \cdot [\text{H}^+] + K[\text{M}]\} \quad (\text{補 2.28})$$

上式は、モデルパラメータ n 、 β^{H} 、 K を含んでいる。

$[\text{M}]$ が十分大きい場合、上式分母は $K[\text{M}]$ となるので

$${}^{\text{c}}K = n / [\text{M}] \quad (\text{補 2.29})$$

となる。すなわち、金属濃度が十分大きな条件での実験結果から n を定めることができる。

Hummel は、 $\log n = -3$ を導いた。

β^{H} と K を独立に定めることはできない。プロトン交換反応に係わる可能性のある官能基はフェノール類の OH 基と考えられるので、これを仮定して、 $\text{pKa} (= \log \beta^{\text{H}}) = 13$ とする。そして、実験結果に一致するように K を定める。

いま、 $[\text{M}]$ が十分低濃度の場合に限ると、

$${}^{\text{c}}K = n \cdot K / \{ \beta^{\text{H}} \cdot [\text{H}^+] \} \quad (\text{補 2.30})$$

と近似できる。

これから、

$$\log K = \log {}^{\text{c}}K + \text{pKa} - \text{pH} - \log n \quad (\text{補 2.31})$$

を得る。

以上の手順で、モデルパラメータを確定すると、例えば $\text{pH} = 6.5$ においては、実験値を総合して $\log {}^{\text{c}}K = 7$ であるので、

$$\log K = 7 + 13 - 6.5 + 3 = 16.5 \quad (\text{補 2.32})$$

となる。

この $\log K$ は、proton 交換反応を考慮しない single model における $\log K$ の値に比べて、大変大きな値であるが、両 $\log K$ は、モデルが異なるので、同じ意味ではないことに留意する必要がある。

proton 交換反応を考慮しない single model では、十分低濃度では、

$${}^{\text{c}}K = n \cdot K \quad (\text{補 2.33})$$

となる。これを(補 2.29)式と対比させると、

$$\log K, \text{no-protonation} \sim \log K / \{ \beta^{\text{H}} \cdot [\text{H}^+] \}, \text{protonation}$$

の対応となることが分かる。(補 2.32)の値は、 $\text{pH}=6.5$ という 1 点では $\log K, \text{no-protonation}$ と

して 10 に相当する。結局、あくまでも、モデルパラメータとしての $\log K$ という注意が必要である。

以上に従って、 $\log {}^cK$ の pH 依存性をサイトの proton 交換反応により考慮したモデルで、チェルノブイルの河川の pH 条件における $\log K$ の値を推定すると、下表のようになる。ここで、 $\log {}^cK$ は、Hummel がまとめた、Am、Eu、Cm の $\log {}^cK$ の実験値の pH 依存性のデータセットから得た値である。

| Location | Date of sampling | pH | $\log {}^cK$ | $\log K$ |
|----------------|------------------|--------|--------------|----------|
| Sahan river | March 29, 1996 | 6.86* | 8.1 | 17.1 |
| | August 28, 1996 | 7.03* | 8.1 | 17.1 |
| Glubokoye lake | August 26, 1996 | 7.38** | 7.8 | 16.4 |

* pH = 7 として $\log K$ を導いた。 $\log K = 8.1 + 13 - 7 + 3 = 17.1$

** pH = 7.4 として $\log K$ を導いた。 $\log K = 7.8 + 13 - 7.4 + 3 = 16.4$

補遺の参考文献

- (1) Voitsekhovitch, O. V. et al.: Hydrological Processes and their influence on radionuclide behaviour and transport by surface water pathways as applied to water protection after Chernobyl accident, *Proc. UNESCO Workshop on Hydrological impact of Nuclear Power Plant System*, UNESCO Press, Paris, pp.83-105 (1993).
- (2) Sansone, U., Voitsekhovitch, O. V. et al. : Modelling and study of the mechanisms of the transfer of radioactive material from the terrestrial ecosystem to and in water bodies around Chernobyl, *Final Report - ECP3 Project*, CEC, Brussels (1996).
- (3) Lammers, W. T. : The distribution of cobalt-60, ruthenium-106, and cesium-137 among suspended and dissolved particles in White Oak Lake K-1758, Union Carbide Corporation, Oak Ridge, Tennessee (1968).
- (4) Walling, D. E. and Bradley, S. B. : Some applications of cesium-137 measurements in the study of erosion, transport and deposition. In: *Erosion, Transport and Deposition Processes*. IAHS Publ. no.189, 179-203 (1990).
- (5) Joshi, S. R., Mcrea, R. C., Shukla, B. S. and Roy, J.-C. : Partitioning and transport of lead-210 in the Ottawa river watershed. *Water, Air, and Soil Pollution*, 59, 311-320 (1991).
- (6) Folsom, T. R., Hansen, N., Tatum, T. J. and Hodge, V. F. : Recent improvements in methods for concentrating and analyzing radiocesium in sea water, *J. Radiat. Res.*, 16, 19-27 (1975).
- (7) Mann R. D. and Casso, S. A. : In situ chemisorption of radiocesium from seawater, *Marine Chemistry*, 14, 307-318 (1984).
- (8) Higuchi H. and Nonaka N. : In-situ sampling method of radionuclides in sea water., *Japan Chemical Analysis Centre Publication*, 10, 65-71 (1985).
- (9) Hummel, W. Glaus, M. and Van Loon, L. R., Binding of radionuclides by humic substances : The "Conservative Roof" approach, In *Binding Models Concerning Natural Organic Substances in Performance Assessment*, pp.251-262, OECD/NEA, Paris (1995).

This is a blank page.

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

| 量 | 名称 | 記号 |
|-------|--------|-----|
| 長さ | メートル | m |
| 質量 | キログラム | kg |
| 時間 | 秒 | s |
| 電流 | アンペア | A |
| 熱力学温度 | ケルビン | K |
| 物質質量 | モル | mol |
| 光度 | カンデラ | cd |
| 平面角 | ラジアン | rad |
| 立体角 | ステラジアン | sr |

表2 SIと併用される単位

| 名称 | 記号 |
|---------|-----------|
| 分, 時, 日 | min, h, d |
| 度, 分, 秒 | °, ', " |
| リットル | l, L |
| トン | t |
| 電子ボルト | eV |
| 原子質量単位 | u |

$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$
 $1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$

表5 SI接頭語

| 倍数 | 接頭語 | 記号 |
|------------|------|-------|
| 10^{18} | エクサ | E |
| 10^{15} | ペタ | P |
| 10^{12} | テラ | T |
| 10^9 | ギガ | G |
| 10^6 | メガ | M |
| 10^3 | キロ | k |
| 10^2 | ヘクト | h |
| 10^1 | デカ | da |
| 10^{-1} | デシ | d |
| 10^{-2} | センチ | c |
| 10^{-3} | ミリ | m |
| 10^{-6} | マイクロ | μ |
| 10^{-9} | ナノ | n |
| 10^{-12} | ピコ | p |
| 10^{-15} | フェムト | f |
| 10^{-18} | アト | a |

表3 固有の名称をもつSI組立単位

| 量 | 名称 | 記号 | 他のSI単位による表現 |
|---------------|--------|--------------------|---|
| 周波数 | ヘルツ | Hz | s^{-1} |
| 力 | ニュートン | N | $\text{m} \cdot \text{kg} / \text{s}^2$ |
| 圧力, 応力 | パスカル | Pa | N / m^2 |
| エネルギー, 仕事, 熱量 | ジュール | J | $\text{N} \cdot \text{m}$ |
| 工率, 放射束 | ワット | W | J / s |
| 電気量, 電荷 | クーロン | C | $\text{A} \cdot \text{s}$ |
| 電位, 電圧, 起電力 | ボルト | V | W / A |
| 静電容量 | ファラド | F | C / V |
| 電気抵抗 | オーム | Ω | V / A |
| コンダクタンス | ジーメン | S | A / V |
| 磁束 | ウェーバ | Wb | $\text{V} \cdot \text{s}$ |
| 磁束密度 | テスラ | T | Wb / m^2 |
| インダクタンス | ヘンリー | H | Wb / A |
| セルシウス温度 | セルシウス度 | $^{\circ}\text{C}$ | |
| 光束度 | ルーメン | lm | $\text{cd} \cdot \text{sr}$ |
| 照射度 | ルクス | lx | lm / m^2 |
| 放射能 | ベクレル | Bq | s^{-1} |
| 吸収線量 | グレイ | Gy | J / kg |
| 線量当量 | シーベルト | Sv | J / kg |

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

| 名称 | 記号 |
|----------|--------------|
| オングストローム | \AA |
| バール | bar |
| ガリ | Gal |
| キュリー | Ci |
| レントゲン | R |
| ラド | rad |
| レム | rem |

$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$
 $1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$
 $1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$
 $1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm} / \text{s}^2 = 10^{-2} \text{ m} / \text{s}^2$
 $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$
 $1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C} / \text{kg}$
 $1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$
 $1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- bar は, JIS では流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

| 力 | N (=10 ⁵ dyn) | kgf | lbf |
|---|--------------------------|----------|----------|
| | 1 | 0.101972 | 0.224809 |
| | 9.80665 | 1 | 2.20462 |
| | 4.44822 | 0.453592 | 1 |

粘度 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s} (\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2) = 10 \text{ P} (\text{ポアズ}) (\text{g} / (\text{cm} \cdot \text{s}))$

動粘度 $1 \text{ m}^2 / \text{s} = 10^4 \text{ St} (\text{ストークス}) (\text{cm}^2 / \text{s})$

| 圧 | MPa (=10 bar) | kgf/cm ² | atm | mmHg (Torr) | lbf/in ² (psi) |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|
| | 1 | 10.1972 | 9.86923 | 7.50062×10^3 | 145.038 |
| 力 | 0.0980665 | 1 | 0.967841 | 735.559 | 14.2233 |
| | 0.101325 | 1.03323 | 1 | 760 | 14.6959 |
| | 1.33322×10^{-4} | 1.35951×10^{-3} | 1.31579×10^{-3} | 1 | 1.93368×10^{-2} |
| | 6.89476×10^{-3} | 7.03070×10^{-2} | 6.80460×10^{-2} | 51.7149 | 1 |

| エネルギー・仕事・熱量 | J (=10 ⁷ erg) | kgf·m | kW·h | cal (計量法) | Btu | ft·lbf | eV | 1 cal = 4.18605 J (計量法) = 4.184 J (熱化学) = 4.1855 J (15 °C) = 4.1868 J (国際蒸気表) |
|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--|
| | 1 | 0.101972 | 2.77778×10^{-7} | 0.238889 | 9.47813×10^{-4} | 0.737562 | 6.24150×10^{18} | |
| | 9.80665 | 1 | 2.72407×10^{-6} | 2.34270 | 9.29487×10^{-3} | 7.23301 | 6.12082×10^{19} | |
| | 3.6×10^6 | 3.67098×10^5 | 1 | 8.59999×10^5 | 3412.13 | 2.65522×10^6 | 2.24694×10^{25} | |
| | 4.18605 | 0.426858 | 1.16279×10^{-6} | 1 | 3.96759×10^{-3} | 3.08747 | 2.61272×10^{19} | 仕事率 1 PS (仏馬力) |
| | 1055.06 | 107.586 | 2.93072×10^{-4} | 252.042 | 1 | 778.172 | 6.58515×10^{21} | = 75 kgf·m/s |
| | 1.35582 | 0.138255 | 3.76616×10^{-7} | 0.323890 | 1.28506×10^{-3} | 1 | 8.46233×10^{18} | = 735.499 W |
| | 1.60218×10^{-19} | 1.63377×10^{-20} | 4.45050×10^{-26} | 3.82743×10^{-20} | 1.51857×10^{-22} | 1.18171×10^{-19} | 1 | |

| 放射能 | Bq | Ci |
|-----|----------------------|---------------------------|
| | 1 | 2.70270×10^{-11} |
| | 3.7×10^{10} | 1 |

| 吸収線量 | Gy | rad |
|------|------|-----|
| | 1 | 100 |
| | 0.01 | 1 |

| 照射線量 | C/kg | R |
|------|-----------------------|------|
| | 1 | 3876 |
| | 2.58×10^{-4} | 1 |

| 線量当量 | Sv | rem |
|------|------|-----|
| | 1 | 100 |
| | 0.01 | 1 |

