

海底堆積物中の Co-60 について

塩崎 愈*・柴山信行*

ON COBALT-60 IN MARINE SEDIMENTS

Masaru Shiozaki and Nobuyuki Shibayama

Received 21 October 1975

Abstract

The analytical method of cobalt-60 in marine sediments are first described: Cobalt-60 in marine sediments were leached from the sediments using heated 8N-hydrochloric acid after the organic materials were decomposed by mixing the sediment with antiformin and by heating, and the leached solution was passed through the anion exchange column. Cobalt was eluated by 4N-hydrochloric acid, and it was further purified as it being passed through the cation exchange column which had been equilibrated with hydrochloric acid and tetrahydrofran mixture. Then, the purified cobalt was electroplated on the copper plate. Determination of the radioactivity and identification of the cobalt-60 were made using the low back-ground beta-ray spectrometer and the Ge (Li)-gamma-ray spectrometer.

The determination was made to cobalt-60 in the marine sediments collected at the coastal area of Japan and the deep sea bottom of the western North Pacific Ocean. As the result, cobalt-60 was detected from almost all samples, and the range of cobalt-60 contents was found to be 0-12 pCi/kg of dry mud. As the origin of cobalt-60 in marine sediments, fallout, recent iron materials and cooling water from atomic piles can be pointed out. It is considered that the cobalt-60 from fallout is predominant in the widespread distribution of this nuclide. Cobalt-60 was also detected from the marine sediments collected at the depth of about 3000 m. Hence, it is considered that the cobalt-60 was brought there by precipitation of detritus of plankton which had concentrated the nuclide preliminarily at the surface layer.

1. はじめに

コバルト-60 は通常非放射性のコバルト元素に中性子を照射した際に $^{59}\text{Co}(\mu, \gamma) ^{60}\text{Co}$ 反応により生成される放射性核種であり、ウラン-235やプルトニウム-239の核分裂の際に生成される収率は極めて低く、ほとんど無視される。したがって、これまで原水爆実験等の際に放出される核分裂生成物(死の灰)にはコバルト-60は含まれておらず、原子炉の冷却水特有のものであるとし、自然界、特に海洋に存在するコバルト-60は原子炉の冷却水の影響によるものとされ、その判定の重要な指標核種として用いられてきた。しかしながら、このコバルト

* 海象課海洋汚染調査室

-60 は1960年頃、ビキニ、エニウエトック環礁で行われた原爆実験後の周辺海域の魚類及びプランクトンからかなりの量発見されており (Lowman 1960, Palumbo 1963, Seymour 1963, Welander and Palumbo 1963), また air-borne dust 中に存在することも確認されている (Parkins, et al, 1965). また最近では放射性トレーサーとして鉄鋼中に含まれており, 環境中における コバルト-60 の存在が一般化されてきており, もはや原子炉の一次冷却水特有のものとして コバルト-60 を単純には使用することが出来ない状況になっている. しかしながら原子炉の冷却水中で 8.5436×10^{-2} Ci/年/MWe のコバルト-60 が発生し, そのうちの 3.5646×10^{-7} Ci/年/MWe が液体放出物として排出されている (中島, 1973). また今後, 原子力発電所・原子力船等の増加が考えられるが, これら動力用原子炉の冷却水の海洋に及ぼす影響を把握するために, コバルト-60 の調査が有効であることもまた否定出来ない. したがって, 日本周辺海域のコバルト-60 の汚染レベルの現状を把握し, 今後の原子炉の冷却水による放射能汚染の評価が出来得るように備えておく必要がある. このような考えに基づき, ここ数年, 日本周辺海域における海底堆積物の コバルト-60 の測定が行われて来たが, これまでに得られた結果と見聞について報告する.

2. 試料及び分析法

分析法についてはすでに別の論文 (Shiozaki, et al, 1972) で報告したので, ここでは分析法の概要及び検討について述べる.

1) 試料

海底堆積物を約80°C で乾燥し, 粉碎し, 孔径2 mmの篩を通したものを試料として用いた. 通常, 海底堆積物に含まれている コバルト-60 は極く微量であるので, 試料は出来る限り多量に用いる方が良いが, 実験操作の規模から考えて, 300~500 g用いた.

2) 分析法

分析法を作成するに当たって, 次の点に考慮を払った.

i) 陰イオン交換分離

海底堆積物中には, 多量の鉄・アルミニウム・マンガン・カルシウム等が含まれており, これらから簡単にコバルトを分離するために, 塩酸-陰イオン交換樹脂系を用いた. そのため泥からのコバルトの抽出液にはコバルトがカラムに吸着するに必要な8 M塩酸を用いた. また, 強塩基性陰イオン交換樹脂としては Amberlite-CG-400, Dowex-1 等があるが, 後者の場合, 8 M塩酸抽出液を通した際, コバルトのバンドの移動が前者の場合よりも激しく, 8 M塩酸洗浄液を流し終わる前に一部のコバルトが流出し, 収率が低下するので, 陰イオン交換樹脂としては Amberlite CG-400 が最適である.

ii) 酸化剤

海底堆積物中のコバルトは有機物との間に錯化合物あるいはキレート化合物を形成していることが考えられるので, 予め有機物を分解しておく必要があるが, 後の陰イオン交換のさい, 妨害にならないように, 酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いた. したがって, 有機物の分解が完全であるとは言いがたい難点がある.

iii) 他元素からの分離

通常コバルトは塩酸-陰イオン交換樹脂系でかなりの純度まで精製出来るが, ルテニウムや銅からの分離が不完全である. したがって, これらの元素や, 海底堆積物中に多量に存在する放射性希土類元素や天然の放射性元素からの分離を一層確実にするために, テトラヒドロフラン (THF) -塩酸混液を用いる陽イオン交換法 (Korkisch and Ahluwalia, 1966) を併用した.

iv) 電着

コバルト-60の放射能の測定には計数効率の良い β 線測定が用いられるが、コバルト-60の β 線のエネルギーが弱いため(0.312 MeV)、自己吸収を出来るだけ少なくする必要があり、そのため電着法が用いられた。また化学的収率は電着された金属状のコバルトの重量を用いた。表1に示す通り、担体量と電着量は良い一致を示す。上記の検討を基に次の操作法を用いた。

5ℓビーカーに500gの乾土を秤取し、これにコバルト担体及び次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、加熱し、有機物を分解した後、塩酸を加え酸濃度を8Mとし、よく攪拌し、抽出する。抽出液はガラスフィルターでろかし、ろ液を陰イオン交換カラム(Amberlite-CG-400, 4cm ϕ ×30cm)に通し、コバルト及び鉄を吸着させる。カラムを8M塩酸で洗浄後、4M塩酸でコバルトを溶離させる。流出液に過酸化水素水を加え、蒸発乾涸した後、少量の8M塩酸に溶解し、再度小型の陰イオン交換カラムに通し、コバルトを精製する。

Table 1 The results of the separation experiments of cobalt-60 from other radionuclides

試料重量 (g)	担体量 (mg)	トレーサー	量 (dpm)	電着重量 (mg)	放射能 (cpm)
10.0	11.6			11.4	0.14±0.51
10.0					0.37±0.13
10.0	11.6	¹⁴⁴ Ce- ¹⁴⁴ Pr	2520	11.6	0.03±0.18
10.0	11.6	¹⁰⁶ Ru- ¹⁰⁶ Rh	3050	11.7	0.13±0.20
10.0	11.6	⁵⁴ Mn	3770	11.3	-0.17±0.17

精製されたコバルトは蒸発乾涸した後、少量の20% 3M塩酸—80% THF 混液に溶解し、同じ混液で飽和された陽イオン交換樹脂に通す。同じ混液で洗浄後、10% 6M塩酸—90% THF 混液でコバルトを溶離し、再度陽イオン交換法でコバルトとTHFを分離した後、蒸発乾涸後、アンモニア塩基性で、還元剤として酸性亜硫酸ナトリウムを加え、銅円板を陰極として、コバルトを銅板上に電着。電着されたコバルトの重量と担体量から化学的収率を算出し、電着板はそのまま β 線測定を行った。

3) 放射能測定

放射能の測定には低バックグラウンド β 線スペクトロメーター(ピコベーター、富士電機製)を用いた。コバルト-60の確認には β 線スペクトル及びGe(Li)半導体検出機による γ 線スペクトルにより行った。代表的なスペクトルを図1に示す。上記の分析法による他核種からの分離を確認するために、幾つかの放射性同位元素を用いて分離の度合いを確認した。その結果を表1に示す。これから明らかな如く、¹⁴⁴Ce、¹⁰⁶Ru等からの分離は完全であり、また図1に示すスペクトルからもその他の核種の影響が無いことが判る。また試薬のブランクテストの結果、0.14±0.09、0.08±0.09 cpmの結果が得られた。このことから試薬によるブランクは問題にならないことが判る。

3. 沿岸域の海底堆積物中のコバルト-60

測定結果を表2に示す。海上保安庁水路部で採取された試料は、スミスマッキンタイヤ型採泥器またはエクマンバージ型採泥器を用いて採取された泥の表面から3cmけずり取ったものであるが、底質の関係上、上記採泥器が使用出来ない場合のみ円筒型採泥器を用いた。コバルト-60の値は福井の675 pCi/kgの高い値を除けばほぼ

Table 2 The Results of Cobalt-60 Determinations of Marine Sediments
Collected at Coastal Area

採 取 位 置	採 取 年 月 日	水 深	Co-60 pCi/kg	Ce-144 pCi/kg	Ru-106 pCi/kg
室蘭港内	昭和47年7月19日		0.9±0.5		
日本鋼管鶴見造船所前	47 6 28		0.7±0.5		
宮津湾, 黒崎沖	47 7 10		5.7±0.6		
舞鶴湾, 三浜沖	47 7 10		5.2±0.6		
広島三菱重工広島造船所付近	47 8 23		1.8±0.6		
斐伊川河口	47 7 3		0.1±0.5		
33°55' N, 130°51' E	47 8 16		1.4±0.6		
三菱重工長崎造船所前	47 6 22		2.1±0.6		
福井			675 ±8		
36°01' N, 141°00' E	47 9 5	240m	4 ±1	237 ±18	184 ±33
36°10' N, 140°50' E	47 9 5	120	5 ±1	230 ±21	39 ±33
36°20' N, 140°43' E	47 9 5	40	1 ±1	123 ±14	140 ±25
36°20' N, 140°50' E	47 9 5	110	5 ±1	226 ±21	164 ±30
36°21' N, 141°01' E	47 9 5	460	3 ±1	39 ±9	82 ±24
36°30' N, 141°00' E	47 9 5	310	10 ±2	110 ±13	107 ±30
36°40' N, 141°00' E	47 9 5	110	6 ±1	24 ±8	55 ±22
36°50' N, 141°00' E	47 9 7	91	7 ±1	575 ±33	142 ±28
37°00' N, 141°10' E	47 9 6	120	9 ±2	93 ±12	80 ±24
37°10' N, 141°10' E	47 9 6	125	9 ±2	125 ±13	75 ±23
37°20' N, 141°11' E	47 9 6	80	5 ±1	256 ±21	30 ±19
37°30' N, 141°10' E	47 9 6	48	1 ±1	54 ±10	118 ±53
37°30' N, 141°22' E	47 9 6	110	4 ±1	78 ±11	65 ±23
37°30' N, 141°30' E	47 9 6	160	2 ±1	126 ±14	154 ±31
37°30' N, 141°41' E	47 9 6	270	6 ±1	109 ±12	86 ±23
37°30' N, 141°50' E	47 9 6	410	8 ±1	78 ±11	99 ±23
37°30' N, 142°00' E	47 9 6	560	3 ±1	54 ±10	23 ±18
37°10' N, 141°10' E	48 9 27	100	11 ±2	235 ±14	50 ±14
37°20' N, 141°10' E	48 9 27	69	5 ±1	152 ±11	48 ±15
37°30' N, 141°10' E	48 9 27	41	7 ±1	177 ±12	80 ±13
37°41' N, 141°10' E	48 9 27	39	1 ±1	60 ±8	41 ±17
37°50' N, 141°04' E	48 9 27	30	5 ±1	49 ±8	42 ±15
37°51' N, 141°15' E	48 9 28	48	2 ±1	42 ±8	35 ±16
38°00' N, 141°15' E	48 9 28	44	2 ±1	33 ±8	64 ±21
38°10' N, 141°05' E	48 9 30	29	6 ±1	181 ±12	115 ±16
38°10' N, 141°05' E	48 9 30	29	1 ±1	25 ±7	38 ±11
38°10' N, 141°15' E	48 9 28	40	2 ±1	58 ±8	44 ±14
38°16' N, 141°11' E	48 9	25	12 ±1	178 ±12	104 ±16
43°35' N, 141°09' E	48 7 13	75	5 ±1	166 ±13	59 ±14
35°42' N, 135°57' E	48 7 14	52	7 ±1	391 ±18	66 ±16
37°58' N, 139°02' E	48 8 7	38	3 ±1	234 ±28	

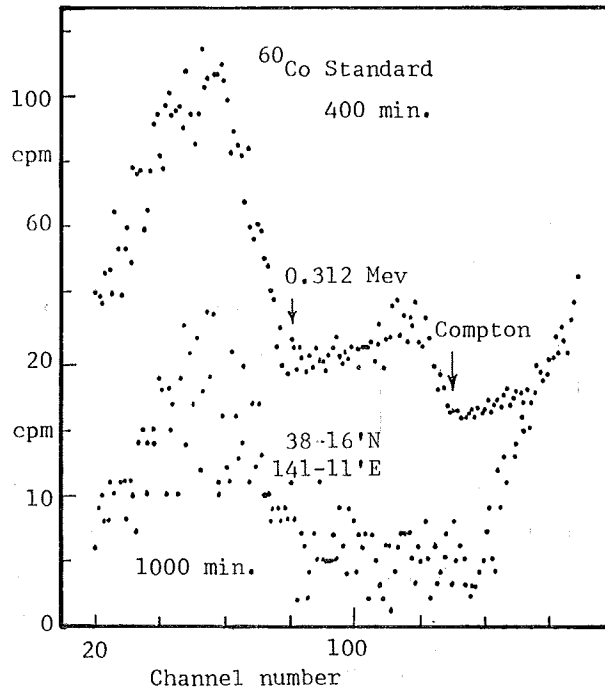


Fig. 1 β -Ray Spectra of Chemically Separated Co-60 from Marine Sediments

0~12 pCi/kg の範囲に入り、標準偏差の3倍以下のものは全体の約1/3であり、大半の試料から極微量ではあるがコバルト-60の存在が認められた。これらのコバルト-60の起源については、次のものが考えられる。

- i) 放射性降下物
- ii) 原子力発電に伴う冷却水
- iii) 比較的最近の鉄材

i) については、1962年から1964年までの間 Perkins ら (1965) によって測定された結果によれば、約 5~324 dpm/Ft³ の値が得られており、これは ¹³⁷Cs の約 1/100~1/200 に相当する。ii) については原子力発電所あるいは原子力軍艦等の原子炉の冷却水中に含まれているものである。iii) は最近の鉄材にはコバルト-60が含まれており、予定値としては 3 pCi/g 鉄の値が見込まれていたが、千葉ら (1973) によれば 0.03~0.06 pCi/g 鉄のコバルト-60が検出されている。福井の 675 pCi/kg 乾土及び昭和47年に採取された常磐沖の 10 pCi/kg 等は場所等を考慮すると原子炉の冷却水によるものと考えられるが、ii) 及び iii) は比較的地域的なものであり、それ以外の海域のコバルト-60については、放射性降下物によるものとするのが妥当と思われる。常磐沖で採取された試料については ¹⁴⁴Ce 及び ¹⁰⁶Ru の測定が同時に行われたので、これらの核種との比較を行ったが一定の関係は見出せなかった。コバルト-60を深度別に見ると図2の如くなり、200m以浅では値は大幅にばらつくがこれは複雑な海況と堆積物の粒度及び鉱物組成の相異によるものと思われる。200m以深は点数が少なく明確なことは言えないが、300m付近で高く、500m以深で減少している。¹⁴⁴Ce/⁶⁰Coの値を深度別にプロットしたものが図3であり、200m以浅では10~120の値が得られたが、これは Perkins ら (1965) の得た約2000に較べると可成り小さく、¹⁴⁴Ce に対して ⁶⁰Co の濃縮が見られる。これは ⁶⁰Co の半減期が ¹⁴⁴Ce の半減期に対して長いため、⁶⁰Co の方がより以前から蓄積されているためである。300m以深では ratio は 10~20 でかなり低い値であるが、これは放射性降下物が吸着する懸濁物の量が少なくなると同時に微粒子化し、海底に達するまでに

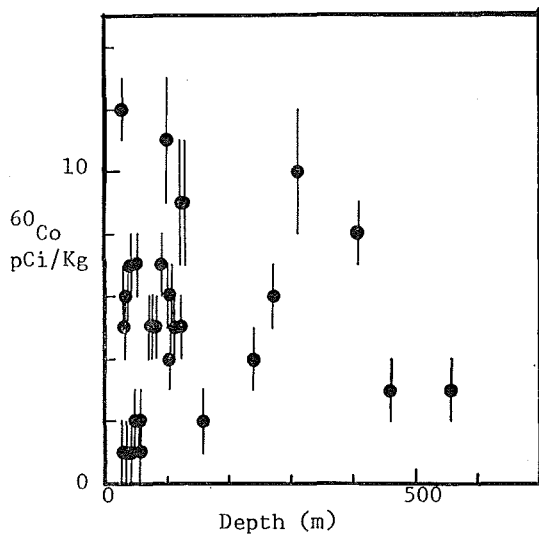


Fig. 2 The Relationship Between ^{60}Co of Sediments and Depth

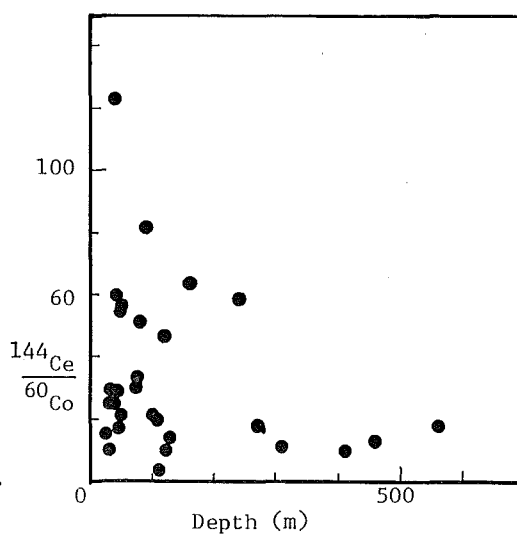


Fig. 3 The Relationship Between $^{144}\text{Ce}/^{60}\text{Co}$ of Sediments and Depth

より長時間を要し、寿命の短い ^{144}Ce に対して ^{60}Co の方がより多く海底に達するためと思われる。

4. 深海底土中のコバルト-60

深海底土の ^{60}Co の分析結果及び同時に測定された ^{90}Sr , ^{137}Cs の結果を表3に示す。A, B, C点ではいずれも ^{60}Co は検出限界以下であったが、D点では47, 49年ともほとんど同じ値を示し、しかも標準偏差の3倍を超える値であった。これらの放射能が ^{60}Co であることを確認するため銅板上に電着したものについて、 β 線スペクトルと Ge(Li) 半導体検出機による γ 線スペクトルをとったが、結果を図4, 5に示す。これらのスペクトルから ^{60}Co が確認される。またD点では ^{90}Sr 及び ^{137}Cs も他の海域より高く、 $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ が通常の放射性降下物の値(2.8)の約2倍を示し、 ^{137}Cs の濃縮が見られる。また $^{137}\text{Cs}/^{60}\text{Co}$ は約10で Perkinsら(1965)の値(100)よりも1桁小さく、 ^{137}Cs よりも ^{60}Co が更に濃縮されている。もともと放射性降下物中の ^{60}Co の量は極く微量であり、また放射性降下物が深海底に達するまでに長時間かかるとすれば、半減期約5年の ^{60}Co が深海底で検出されることは一般の予想に反することである。Lowman(1960)のEniwetokの原爆実験のさい

Table 3 The Results of ^{60}Co Determinations of Deep Sea Sediments

St. No.	Position		Sampling Date	Depth	Radioactivity (pCi/kg)		
	Lat.	Long.			Sr-90	Cs-137	Co-60
B	30°08' N,	146°58' E	Aug.10th, 1972	6260m	4.8±0.5	3.7±0.8	-3±1
	29°51' N,	146°50' E	Mar. 9th, 1974	6265	2.6±0.4	2.0±0.6	0±1
	30°00' N,	146°55' E	Mar. 9th,	6215	8 ±1	5 ±1	0±2
	30°09' N,	147°09' E	Mar.11th,	6255	4.5±0.9	2 ±1	1±2
C	29°55' N,	159°46' E	Jul. 30th, 1974	5710	3.0±0.4	3.1±0.7	0±1
	30°01' N,	159°58' E	Jul. 30th,	5686	2.3±0.4	5.5±0.8	0±1
	30°09' N,	160°16' E	Jul. 31st,	5695	2.6±0.4	5.6±0.9	-1±1
D	35°59' N,	157°58' E	Jul. 30th, 1972	3370	11.0±0.9	69 ±3	7±2
	36°03' N,	158°12' E	Aug. 4th, 1974	3345	11.5±0.9	65 ±2	6±1

Fig. 4 β -Ray Spectrum of Chemically Separated ^{60}Co from Marine Sediments Collected at St. D

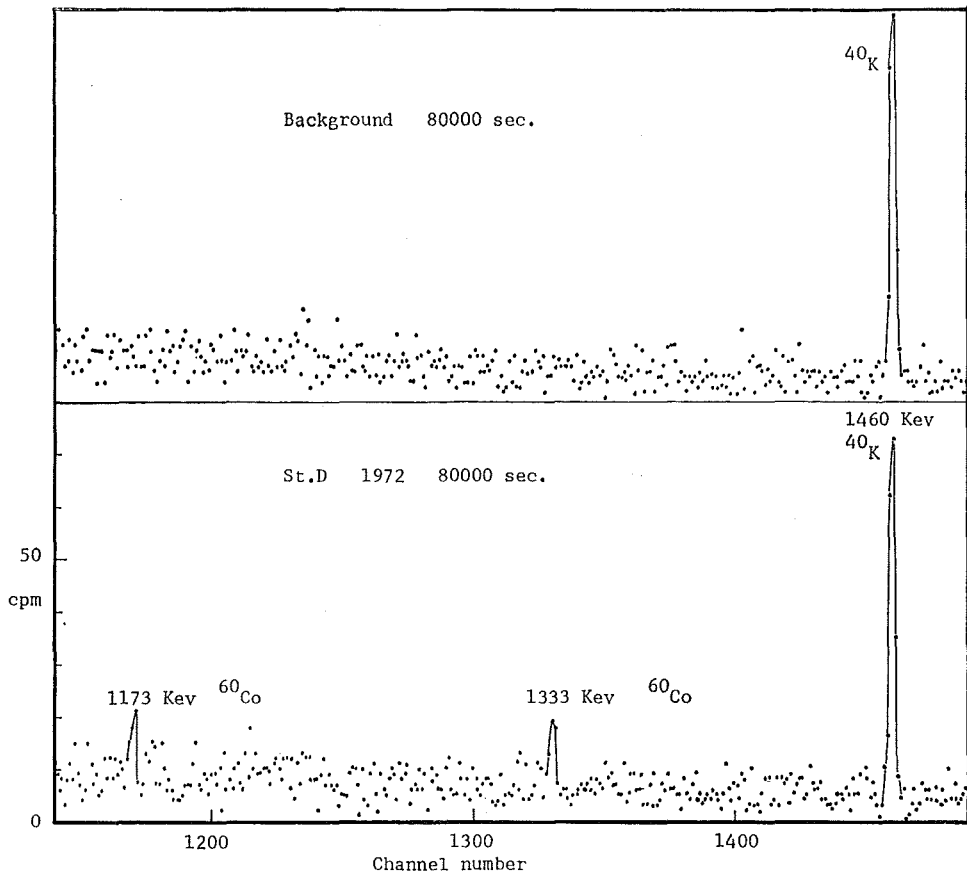
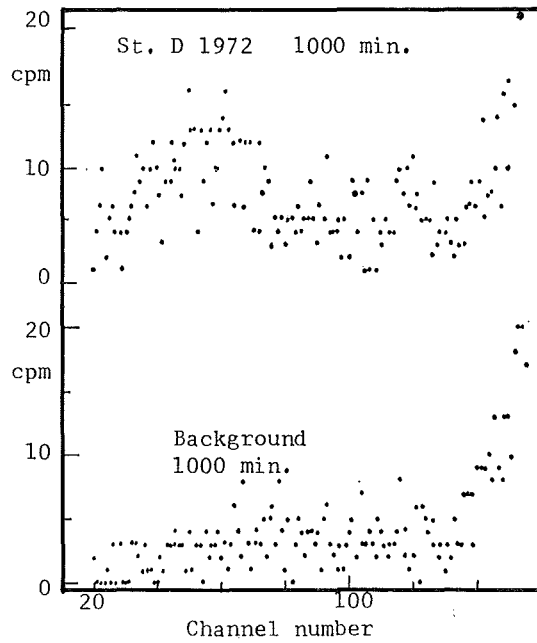


Fig. 5 γ -Ray Spectrum of chemically Separated ^{60}Co from Marine Sediments Collected at St. D

の、海洋生物への放射性物質の影響の調査によれば、 ^{60}Co は最初プランクトンに濃縮され次にこれを食べる魚類に摂取される。

海洋魚中での ^{60}Co の turnover rate は速く、比較的すみやかに体外に排出される。したがって魚類にはほとんど濃縮されないが、排出された ^{60}Co は再びプランクトンに濃縮され、結局プランクトンに濃縮されることが指摘されている。またD点は地形的にはシャッキー海膨の西端に位置し、深度は約3000mで、周囲より約2000m浅くなっている。また底質は有孔虫軟泥であり、有孔虫の遺骸がかなりの量含まれており、その上の水中は生物に富んだ海域であると考えられる。このことは東海区水産研究所の調査結果(1973)によっても裏付けられる。

これらの事柄を考慮すると次の如き機構が考えられる。即ち、まず放射性降下物中の ^{60}Co がプランクトンに濃縮され、その遺骸と共に沈降し、比較的速やかに海底に達したものである。また深度が約3000mであったため生物の遺骸が溶けきらなかったことも重要な要素と考えられる。深海底土の試料の分析例が少なく、十分な結論は得られないが、今後更に多くの試料について分析を行い深海底土への放射性物質の濃縮機構を明確にしていきたい。

参 考 文 献

- Korkisch, J. and S. S. Ahluwalia 1966, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 34, 208-313
- Lowman, F. G. 1960, *Disposal of Radioactive Wastes*, Vol. 2, IAEA, Vienna, 105-138
- 中島篤之助 1973, 科学 43巻 11号 703-712
- Palumbo, R. F. 1963, *Radionuclide Content of Foodstuffs Collected at Christmas Island and at Other Islands of the Central Pacific During Operation Dominic, 1962*
- Perkins, R. W., C. W. Thomas, and J. M. Nielsen 1965, *AEC Symposium Series 5, Proceedings of the Second Conference Germantown, Maryland, November 3-6, 1964*
- Seymour, A. H. 1963, *Gamma-Emitting Radionuclides in Tuna Samples from the Tokyo Central Fish Market, 1962*
- Shiozaki, M., K. Oda, T. Kimura, and Y. Seto 1972, *Researches in Hydrography and Oceanography Commemoration Publication of the Centenary of the Hydrographic Department of Japan Tokyo, 1972*
- 千葉盛人, 大里宏二, 浅利健一, 石井実, 河合堯昭 1973 第15回放射能調査研究成果発表会, 論文抄録集, 科学技術庁, 118-123
- 東海区水産研究所 1973, 放射性固体廃棄物の海洋処分に伴う海産生物等に関する調査, 昭和47年度, 予備調査報告書, 4
- Welander, A. D. and R. F. Palumbo 1963, *Radionuclide Content of Oceanic Fish, Plankton, and Water in the Vicinity of Christmas Island, March Through August, 1962*