

海水系地下水中におけるベントナイトおよび 堆積岩に対するセシウムの収着挙動

Sorption Behavior of Cesium onto Bentonite and Sedimentary Rocks
in Saline Groundwaters

北村 暁 戸村 努* 佐藤 治夫 中山 雅

Akira KITAMURA, Tsutomu TOMURA*, Haruo SATO
and Masashi NAKAYAMA

地層処分研究開発部門
核種移行研究グループ

Radionuclide Migration Research Group
Geological Isolation Research and Development Directorate

March 2008

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

海水系地下水中におけるベントナイトおよび堆積岩に対するセシウムの収着挙動

日本原子力研究開発機構

地層処分研究開発部門

地層処分基盤研究開発ユニット

北村 暁, 戸村 努*, 佐藤 治夫⁺, 中山 雅⁺

(2008年1月8日受理)

海水系地下水中におけるベントナイトおよび堆積岩(砂岩および泥岩)に対するセシウムの収着分配係数を取得した。これらの固相に対するセシウムの収着挙動を明らかにすることを目的として, 種々の濃度における塩化ナトリウム水溶液および塩化カリウム水溶液においても, セシウムの収着分配係数を取得した。得られた収着分配係数の pH およびイオン強度依存性の結果より, セシウムの収着挙動は固相の収着サイトに対するイオン交換反応によるものと考えられた。また, イオン強度依存性を調べたところ, ベントナイトに対する収着ではナトリウムイオンとカリウムイオンのいずれの濃度に対しても依存性を示したのに対し, 堆積岩に対する収着ではナトリウムイオンに対する依存性を示さず, カリウムイオンとのみ競争的に反応することがわかった。堆積岩(特に砂岩)に対するセシウムの収着挙動は, イライトに対するイオン交換モデルによってうまく説明されることがわかった。

なお, 本研究は, 平成 14~15 年度に, 当時の核燃料サイクル開発機構東海事業所で実施したものである。

核燃料サイクル工学研究所(駐在): 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

⁺ 幌延深地層研究ユニット

* 検査開発株式会社

Sorption Behavior of Cesium onto Bentonite and Sedimentary Rocks
in Saline Groundwaters

Akira KITAMURA, Tsutomu TOMURA^{*}, Haruo SATO⁺ and Masashi NAKAYAMA⁺

Geological Isolation Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 8, 2008)

Distribution coefficients of cesium onto bentonite and sedimentary rocks (sandstone and mudstone) were determined in saline groundwaters. Distribution coefficients of cesium onto the solid phases were also determined in sodium chloride and potassium chloride solutions in order to elucidate sorption behavior of cesium. It was expected that the sorption behavior of cesium was regarded as ion exchange reactions with sorption sites of the solid phases from the results of dependencies of distribution coefficient on pH and ionic strength. It was found that only potassium ion was competed with cesium for the sorption onto sedimentary rocks, while both sodium and potassium ions were competed with cesium for the sorption onto bentonite. It was also found that sorption behavior of cesium onto sedimentary rocks (especially for sandstone) was well described using a model on the sorption of cesium onto illite.

The present study was performed in Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute (one of the predecessors of JAEA) in FY2002 – 2003.

Keywords: Cesium, Sorption, Distribution Coefficient, Sedimentary Rocks, Saline Groundwater, Illite

⁺ Horonobe Underground Research Unit

^{*} Inspection and Development Company

目 次

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | 緒言 | 1 |
| 2. | 実験 | 2 |
| 2.1 | 固相の溶解・浸出実験 | 2 |
| 2.1.1 | 実験に用いた固相 | 2 |
| 2.1.2 | 固相中に含まれる溶解性イオンの浸出実験 | 2 |
| 2.2 | バッチ法による収着実験 | 3 |
| 2.2.1 | 海水系モデル地下水 (SRHP) におけるバッチ実験 | 3 |
| 2.2.2 | 塩化ナトリウム水溶液中におけるバッチ実験 | 4 |
| 2.2.3 | 塩化カリウム水溶液中におけるバッチ実験 | 4 |
| 2.2.4 | 収着分配係数の Cs 濃度依存性を取得するためのバッチ実験 | 5 |
| 3. | 結果 | 12 |
| 3.1 | 浸出実験の結果 | 12 |
| 3.2 | バッチ実験の結果 | 13 |
| 3.2.1 | ベントナイトに対する収着分配係数 | 13 |
| 3.2.2 | 砂岩に対する収着分配係数 (pH および塩濃度依存性について) | 13 |
| 3.2.3 | 泥岩に対する収着分配係数 | 14 |
| 3.2.4 | 砂岩に対する収着分配係数 (平衡 Cs ⁺ 濃度依存性について) | 14 |
| 4. | 考察 | 26 |
| 4.1 | ベントナイトに対する収着挙動 | 26 |
| 4.2 | イライトモデルによる砂岩および泥岩に対する収着挙動の解析 | 26 |
| 4.2.1 | イライトモデル導入の背景 | 26 |
| 4.2.2 | モデルの概要 | 27 |
| 4.2.3 | 最小二乗法による適合結果および考察 | 28 |
| 5. | 結言 | 37 |
| | 参考文献 | 38 |

Content

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | Introduction | 1 |
| 2. | Experimental | 2 |
| 2.1 | Dissolution and leaching experiment of solid phase | 2 |
| 2.1.1 | Materials | 2 |
| 2.1.2 | Leaching experiment of solid phase | 2 |
| 2.2 | Sorption experiment by a batch method..... | 3 |
| 2.2.1 | Batch experiment in modeled saline groundwater (SRHP)..... | 3 |
| 2.2.2 | Batch experiment in NaCl solution..... | 4 |
| 2.2.3 | Batch experiment in KCl solution | 4 |
| 2.2.4 | Batch experiment to derive distribution coefficient as a function of concentration of cesium..... | 5 |
| 3. | Results | 12 |
| 3.1 | Results of Leaching Experiment..... | 12 |
| 3.2 | Results of Batch Experiment..... | 13 |
| 3.2.1 | Distribution coefficient on bentonite | 13 |
| 3.2.2 | Distribution coefficient on sandstone (as a function of pH and ionic strength) | 13 |
| 3.2.3 | Distribution coefficient on mudstone..... | 14 |
| 3.2.4 | Distribution coefficient on sandstone (as a function of concentration of equilibrated cesium)..... | 14 |
| 4. | Discussion | 26 |
| 4.1 | Sorption behavior on bentonite | 26 |
| 4.2 | Analysis of sorption behavior on sandstone and mudstone using illite model..... | 26 |
| 4.2.1 | Background to introduce the model..... | 26 |
| 4.2.2 | Introduction of the model | 27 |
| 4.2.3 | Analytical results by least squares fitting and discussion..... | 28 |
| 5. | Conclusion..... | 37 |
| | References | 38 |

目 次

| | | |
|------|--|----|
| 図 1 | 砂岩から溶出した各イオンの溶存濃度..... | 20 |
| 図 2 | 泥岩から溶出した各イオンの溶存濃度..... | 21 |
| 図 3 | 種々の溶液中におけるベントナイト（クニゲル VI®）に対する Cs の収着 分配係数..... | 22 |
| 図 4 | 種々の溶液中における砂岩に対する Cs の収着分配係数 （pH および塩濃度依存性）..... | 23 |
| 図 5 | 種々の溶液中における泥岩に対する Cs の収着分配係数..... | 24 |
| 図 6 | NaCl および KCl 溶液中における砂岩に対する Cs の収着分配係数 （平衡 Cs ⁺ 濃度（[Cs ⁺] _{eq.} ）依存性）..... | 25 |
| 図 7 | イライトモデルのイメージ図..... | 32 |
| 図 8 | イライトモデルを用いた砂岩に対する Cs の収着挙動の解析結果 （pH 依存性）..... | 33 |
| 図 9 | イライトモデルを用いた砂岩に対する Cs の収着挙動の解析結果 （平衡 Cs 濃度依存性）..... | 34 |
| 図 10 | イライトモデルを用いた泥岩に対する Cs の収着挙動の解析結果 （pH 依存性）..... | 35 |
| 図 11 | イライトモデルを用いた泥岩に対する Cs の収着挙動の解析結果 （平衡 Cs 濃度依存性）..... | 36 |

表 目 次

| | | |
|------|--|----|
| 表 1 | 砂岩に対する全岩化学分析結果..... | 6 |
| 表 2 | 粉末 X 線回折法 (XRD) による砂岩の構成鉱物の同定結果のまとめ..... | 7 |
| 表 3 | 泥岩に対する全岩化学分析結果..... | 8 |
| 表 4 | モード分析, 顕微鏡観察および粉末 X 線回折法 (XRD) による泥岩の構成鉱物の同定結果..... | 9 |
| 表 5 | バッチ収着実験に用いた海水系模擬間隙水および模擬地下水の組成..... | 10 |
| 表 6 | バッチ収着実験の実験条件一覧..... | 11 |
| 表 7 | 砂岩から溶出した各イオンの溶存濃度..... | 15 |
| 表 8 | 泥岩から溶出した各イオンの溶存濃度..... | 15 |
| 表 9 | ベントナイト (クニゲル V1 [®]) に対する Cs の収着分配係数 (K_d) | 16 |
| 表 10 | 砂岩に対する Cs の収着分配係数 (K_d) ($[Cs^+]_{init} = 1.5 \times 10^{-7} M$) | 17 |
| 表 11 | 泥岩に対する Cs の収着分配係数 (K_d) | 18 |
| 表 12 | 砂岩に対する Cs の収着分配係数 (K_d) ($[Cs^+]_{init}$ 依存性を調べたバッチ) | 19 |
| 表 13 | 最小二乗法で得られたベントナイトに対する Cs^+ と Na^+ および K^+ の競争反応の平衡定数..... | 29 |
| 表 14 | イライトモデルで用いたサイト容量および選択係数..... | 30 |
| 表 15 | 適合で得られたイライト含有量の最適値..... | 31 |

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価において、人工バリアおよび天然バリアにおける放射性核種の移行挙動を明らかにすることが求められている。セシウム (Cs) は、ガラス固化体中に半減期 2.3×10^6 年の Cs-135 (線量評価上の支配核種のひとつ¹⁾) が含まれていることから、安全評価上重要な元素のひとつとなっている。地層処分研究開発第 2 次取りまとめにおいては、レファレンスケースとして降水系還元性高 pH モデル地下水 (FRHP) における放射性核種の移行挙動を評価しており、地質環境変更ケースのひとつとして海水系還元性高 pH モデル地下水 (SRHP) における放射性核種の移行挙動を評価している¹⁾。FRHP と SRHP の最大の違いはイオン強度であり、FRHP が 0.02 mol.dm^{-3} 程度であるのに対して SRHP は 0.7 mol.dm^{-3} 程度と高い値をとることが知られている。これまでにベントナイトや結晶質岩に対する Cs の収着挙動を、主にイオン強度 0.1 mol.dm^{-3} 以下で調べた例は数多くある^{2,3)} が、堆積岩に対する調査例は少ない。SRHP のような高イオン強度における Cs の収着現象を調査した例はごくわずかである^{4,9)}。しかしながら、各種固相への Cs の K_d は水溶液のイオン強度に依存することが知られている^{10,11)} ことから、高イオン強度における Cs の K_d を取得するとともにその収着挙動を調査することが、安全評価の信頼性を向上する上で重要であることがわかる。

したがって、本研究では、堆積岩に対する Cs の収着挙動を中心に調べることにし、比較のためにベントナイトに対する収着挙動の調査を行うこととした。

なお、本研究は、平成 14～15 年度に、当時の核燃料サイクル開発機構東海事業所で実施したものである。

2. 実験

2.1 固相の溶解・浸出実験

2.1.1 実験に用いた固相

ベントナイト試料としては、クニミネ工業（株）製のクニゲル V1[®]を用いた。実験に際し、特に精製等は行わなかった。

砂岩としては、日本地科学社が標本試料として市販している和歌山県西牟婁郡白浜町産の細粒砂岩を用いた。この試料は、新第三紀（2,400～160 万年前）の田辺層群より採取されたものである¹²⁾。この試料について、真密度、鉍物分析および全岩化学分析などの物理化学特性については、すでに報告されている¹³⁾が、そのうち全岩化学分析と鉍物分析の結果を、それぞれ表 1 および表 2 に示す¹³⁾。また、水簸法により分離回収された粘土鉍物の含有率と分析も実施されており、粘土含有率が約 12.9 wt.%であること、かつ主たる粘土鉍物がイライトであることが明らかにされている¹⁴⁾。入手した砂岩は、粉碎後、粒径を 355 μm 以下に調整し、収着実験に用いた。粒度調整を行った砂岩の比表面積は、窒素ガスをを用いた BET 法により、7.60 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と測定された。

泥岩としては、独立法人産業技術総合研究所（旧：地質調査所）の岩石標準試料となっているスレート（宮城県登米郡登米町産）を用いた。泥岩についても、入手後に粉碎を行い、粒径を 355 μm 以下に調整したうえで収着実験に用いた。粒度調整を行った泥岩の比表面積は、窒素ガスをを用いた BET 法により、2.90 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と測定された。泥岩の全岩化学分析と鉍物分析の結果を、それぞれ表 3 および表 4 に示す。泥岩の鉍物分析においては、モード分析により粘土鉍物の組成が 4.5 wt.%であると報告されているが、詳細な同定は行っていない。

2.1.2 固相中に含まれる溶解性イオンの浸出実験

本研究で用いる固相については、とくに事前の洗浄等を行わずバッチ実験に供することとしたため、バッチ実験とは別に、予察的に溶解性イオンの浸出量を調べることにした。水溶液中におけるベントナイト中鉍物成分の溶解についてはすでに報告されている¹⁵⁾ことから、本研究では砂岩および泥岩について実験を行った。容量 30 ml のポリプロピレン製容器に固相 1 g と純水 20 ml を入れ、室温で約 1 週間振とうを行った。実験は、大気および窒素（ O_2 濃度 1 ppm 未満）の両方の雰囲気で行った。振とう後に液相の一部を採取し、0.45 μm のメンブレンフィルターもしくは分画分子量 10^4 の限外ろ過フィルターで固液を分離したのち、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）で溶存陽イオンの定量を行った。ここで定量した陽

イオンとしては、主に Cs の収着に際して競合しやすいと思われるカリウム (K)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg) のほか、固相の溶解の指標となるケイ素 (Si) および硫黄 (S) の定量も併せて行った。実験の再現性を確かめるため、各条件につき 3 試料ずつ実験試料を用意した。なお、ICP-AES 分析上の都合により、イオン強度の高い水溶液での浸出実験は行わなかった。

2.2 バッチ法による収着実験

2.2.1 海水系モデル地下水 (SRHP) におけるバッチ実験

海水系モデル地下水 (SRHP) における収着分配係数 (K_d) を測定することが本研究の当初の目的であったことから、液相として SRHP を用いたバッチ実験をはじめに行った。実験条件を表 6 に示す。容量 30 ml のポリプロピレン製容器に、固相 (ベントナイト、砂岩および泥岩) 1 g と SRHP 模擬水溶液 20 ml を導入し、放射性トレーサーとして Cs-137 が含まれている CsCl 溶液を添加することで、実験を開始した。水溶液中の Cs の初期濃度は、 1.5×10^{-7} M ($M: \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) とした。ここで、実験に用いた SRHP の組成を、表 5 に示す。第 2 次取りまとめで設定されている SRHP は、ベントナイト中における間隙水と岩盤中における地下水とで異なる組成をもっているため、表 5 に示すとおり、本研究で合成した SRHP もその組成になっている。また、本研究では Cs の収着挙動のみに注目していることから、SRHP を合成するにあたってすべての元素の添加は必要ないと考え、比較的含有量の高い成分のみで構成されている。一方、本研究には直接的な関係はないものの、実験系が還元条件を維持できるかどうかを調べるために、還元剤である亜二チオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) を添加した。SRHP で設定されている pH は、表 5 に示すとおり、間隙水で 7.8、地下水で 8.0 であるが、我が国の多くの地下水が pH 6~9 の範囲に分布しており、pH の変化に対する K_d の影響を調べることを目的として、pH を 6 および 9 に調整した実験も行った。また、測定値の精度を確かめるため、同じ条件の試料を 3 つずつ用意して実験を行った。以上のように、固相 3 × 液相 1 × pH 3 × 繰り返し数 3 = 27 試料を、回転式振とう器において 70 rpm で振とうすることで、実験を開始した。実験開始後も、適宜液相の pH を調整した。振とう開始から 2 週間および 4 週間経過したのち、液相の pH (および酸化還元電位) を測定したほか、液相の 0.2 ml を分取し、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターおよび分画分子量 (MWCO) 10^4 の限外ろ過フィルターを用いて固液を分離した。このうちのろ液 0.1 ml 中に含まれる Cs-137 の 661 keV の γ 線 (正確には、放射平衡にある娘核種 Ba-137m の γ 線) を NaI シンチレーション検出器で計数することにより、ろ液中の Cs 濃度の定量を行った。液相への炭酸ガス等の混入を防ぐことを目的とし

て、 γ 線測定以外の作業はすべて N_2 雰囲気グローブボックス (O_2 濃度 1 ppm 未満) で実施した。

2.2.2 塩化ナトリウム水溶液中におけるバッチ実験

前節で述べた SRHP は複数のイオンで構成されるために、収着メカニズムを調べるうえでは不向きである。このことから、単一電解質成分の液相における Cs の収着挙動を調べることとした。表 5 より明らかなように、SRHP では Na^+ と Cl^- の含有量が圧倒的に多いことから、塩化ナトリウム ($NaCl$) 水溶液中における Cs の K_d を測定することとした。実験条件を表 6 に示す。実験方法は、前節で述べた SRHP における収着実験とほぼ同様であるが、還元剤である $Na_2S_2O_4$ の添加は行わなかった。また、同条件の試料数 (繰り返し数) は 2 とした。 $NaCl$ 濃度は、SRHP と同様のイオン強度とするために 0.7 M に設定したほか、塩濃度依存性を調べるために、0.02 M (これは降水系モデル地下水 (FRHP) のイオン強度に等しい) および 0.1 M に調整した実験も行った。このとき、0.02 M および 0.1 M $NaCl$ 水溶液については、pH を 8 に調整した条件でのみ実験を行った。実験開始から 2 週間および 4 週間後、そして砂岩および泥岩における試料では 11 か月後に、液相中の Cs 濃度の定量を行った。この際、 K_d の大きい一部の試料については、液相 0.5 ml を分取して固液分離を行い、ろ液の 0.45 ml 中に含まれる Cs の定量を行った。実験は、SRHP と同様に N_2 雰囲気中で行った。また、孔径 0.45 μm と MWCO 10^4 のろ液中の Cs 濃度に差異が見られなかったことから、一部の試料については孔径 0.45 μm のみの固液分離とした。

2.2.3 塩化カリウム水溶液中におけるバッチ実験

詳しくは第 3 章で述べるが、砂岩および泥岩については、SRHP 中における K_d と 0.7 M $NaCl$ 水溶液中における K_d が一致しなかったことから、 Na^+ 以外に Cs^+ と競合する可能性の高い K^+ についても着目し、塩化カリウム (KCl) 水溶液中における Cs の K_d も測定することとした。実験条件を表 6 に示す。 KCl 濃度は、前節の $NaCl$ 水溶液と同様に、0.02 M、0.1 M および 0.7 M に調整した。前節までの実験で、 K_d の pH に対する依存性が見られないことがわかっていたことから、水溶液の pH については、8 に調整した水溶液のみで行った。同条件の試料数 (繰り返し数) は 2 とした。ただし、0.7 M KCl 水溶液については、確認のために 2 度収着実験を行った。前節までの実験と同様に、実験は N_2 雰囲気中で行い、実験開始から 2 週間および 4 週間後に、液相中の Cs 濃度の定量を行った。前節の $NaCl$ 水溶液での収着実験と同様に、孔径 0.45 μm と MWCO 10^4 のろ液中の Cs 濃度に差異が見られなかったことから、一部の試料につ

いては孔径 0.45 μm のみの固液分離とした。

2.2.4 収着分配係数の Cs 濃度依存性を取得するためのバッチ実験

前節までの実験で、ベントナイト、砂岩および泥岩に対する Cs の K_d の pH, NaCl 濃度および KCl 濃度依存性が得られたが、より詳細に収着メカニズムを検討することを目的として、 K_d の Cs 濃度依存性についても調べることにした。実験条件を表 6 に示す。この実験では、固相としては砂岩のみを用い、水溶液は 0.1 M NaCl および 0.1 M KCl とした。バッチ実験における液固比は、前節までの実験結果を参考に、0.1 M NaCl 水溶液では 100 ml.g^{-1} (液相 20 ml 対固相 0.2 g)、0.1 M KCl 水溶液では 20 ml.g^{-1} (前節までと同様に 20 ml 対 1 g) に設定した。初期 Cs 濃度 ($[\text{Cs}^+]_{\text{init}}$) は、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ の間で 6 点 (1 桁間隔) 設定し、 $[\text{Cs}^+]_{\text{init}} \geq 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ の試料については、Cs-137 を含む Cs 溶液のほかに、Cs キャリアーとして原子吸光分析用の Cs 標準原液 ($1,000 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CsCl}$ 水溶液; 関東化学 (株) 製) を添加し、 $[\text{Cs}^+]_{\text{init}}$ の調整を行った。前節までの実験と同様に、実験は N_2 雰囲気中で行い、実験開始から 2 週間および 4 週間後に、液相中の Cs 濃度の定量を行った。また、固液分離は孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターのみを用いて行った。

表 1 砂岩に対する全岩化学分析結果¹³⁾

| 項目 | 組成 | 分析/測定データ |
|--|--------------------------------|----------|
| 元素（酸化物換算）（wt%） | SiO ₂ | 77.23 |
| | TiO ₂ | 0.21 |
| | Al ₂ O ₃ | 12.01 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.36 |
| | FeO | 1.90 |
| | MnO | 0.02 |
| | MgO | 0.56 |
| | CaO | 0.68 |
| | Na ₂ O | 1.45 |
| | K ₂ O | 2.73 |
| | P ₂ O ₅ | 0.06 |
| | 全硫黄（wt%） | |
| 陰イオン（wt%） | SO ₄ ²⁻ | < 0.01 |
| | CO ₃ ²⁻ | 0.61 |
| 湿分（H ₂ O ⁻ ）（%） | | 0.12 |
| 化合水（H ₂ O ⁺ ）（%） | | 2.24 |

表2 粉末X線回折法(XRD)による砂岩の構成鉱物の同定結果のまとめ(文献¹³⁾を編集)

| | | 組成<鉱物名>等 | JCPDS No. |
|--------------------|------|--|--------------|
| 同定された鉱物 | | SiO ₂ <Quartz, Syn> | 33-116 |
| 存在する可能性の高い鉱物 | | NaAlSi ₃ O ₈ <Albite, ordered> | 9-466 |
| | | (FeAlMgMn) ₆ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ <Chamosite-10 _{lb} > | 13-29 |
| | | (MgFe) ₆ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ <Clinochlore-1M _{IIb} , ferroan> | 29-701 |
| | | (MgFeAl) ₆ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ <Clinochlore-1M _{Ia} , ferroan> | 7-78, 16-362 |
| 存在する可能性のある鉱物(判定困難) | 可能性高 | NaAlSi ₃ O ₈ <Albite, ordered> | 9-1184 |
| | | Mg ₂ Al ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ <Sudoite-1M _{IIb} > | 19-751 |
| | | KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ <Phlogopite-1M> | 10-495 |
| | | KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ <Muscovite-2M ₂ > | 43-685 |
| | | KAlSi ₃ O ₈ <Microcline, Intermediate> | 19-932 |
| | | CaAl ₂ Si ₂ O ₈ •4H ₂ O <Gismondine> | 20-452 |
| | 可能性低 | (NaK)(Si ₃ Al)O ₈ <Sanidine, Potassian, Disordered, Syn> | 10-357 |
| | | (NaK)(Si ₃ Al)O ₈ <Anorthoclase, Disordered> | 9-478 |
| | | (NaK)Al ₂ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ <Muscovite-2M ₂ > | 34-175 |
| | | Fe ₂ O ₃ <Maghemite-Q, Syn> | 25-1402 |
| | | Fe ₂ O ₃ <Maghemite-C, Syn> | 39-1346 |
| | | FeAl ₂ O ₄ <Hercynite, Syn> | 34-192 |
| | | CaAl ₂ O ₄ | 34-440 |
| | | CaCO ₃ <Calcite, Syn> | 5-586 |

表 3 泥岩に対する全岩化学分析結果

| 項目 | 組成 | 分析/測定データ |
|--|--------------------------------|----------|
| 元素 (酸化物換算) (wt%) | SiO ₂ | 51.25 |
| | TiO ₂ | 0.72 |
| | Al ₂ O ₃ | 15.08 |
| | Fe ₂ O ₃ | 4.07 |
| | FeO | 3.62 |
| | MnO | 0.10 |
| | MgO | 3.50 |
| | CaO | 9.18 |
| | Na ₂ O | 2.77 |
| | K ₂ O | 0.99 |
| | P ₂ O ₅ | 0.16 |
| | 全硫黄 (wt%) | |
| 全炭酸 (wt%) | | 1.58 |
| 陰イオン (wt%) | SO ₄ ²⁻ | -- |
| | CO ₃ ²⁻ | -- |
| 湿分 (H ₂ O) (%) | | 0.17 |
| 化合水 (H ₂ O ⁺) (%) | | 4.00 |

表4 モード分析, 顕微鏡観察および粉末X線回折法(XRD)による
泥岩の構成鉱物の同定結果

| 鉱物等 | モード分析による 鉱物組成 (wt%) | 顕微鏡観察による 鉱物量比 ⁺ | XRDによる分析 結果 ⁺ |
|-------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 石英 | 22.2 | ◎ | ◎ |
| 斜長石 | 2.2 | △ | ◎ |
| 白雲母 | 13.4 | | △ |
| 黒雲母 | | △ | |
| 方解石 | 34.9 | ◎ | ◎ |
| 緑レン石 | | * | |
| 緑泥石 | | | ◎ |
| 電気石 | | * | |
| 不透明鉱物 (磁鉄鉱と推定) | 4.1 | △ | |
| 粘土鉱物 | 4.5 | △ | |
| 炭質物 | 18.7 | ○ | |

⁺◎ : 多量, ○ : 中量, △ : 少量, * : 微量

表 5 バッチ収着実験に用いた海水系模擬間隙水および模擬地下水の組成

| | 海水系模擬間隙水 (対クニゲル V1 [®]) | 海水系模擬地下水 (対砂岩・泥岩) |
|---|--------------------------------------|----------------------|
| NaCl (M) | 5.6×10^{-1} | 5.8×10^{-1} |
| CaCl ₂ (M) | 1.4×10^{-2} | -- |
| KCl (M) | -- | 1.1×10^{-2} |
| NaHCO ₃ (M) | -- | 1.5×10^{-2} |
| Na ₂ S ₂ O ₄ (M) | 1.0×10^{-3} | 1.0×10^{-3} |
| 目標 pH | 7.8 | 8.0 |
| イオン強度 (M) | 0.60 | 0.64 |

表 6 バッチ収着実験の実験条件一覧

| 実験種類 | SRHP 収着実験 | | NaCl 収着実験 | | KCl 収着実験 | | Cs 濃度依存性取得 | |
|------------------------------|--|-------------|-------------------------|--------------------------|--------------|-------------------------|---|--------------|
| <節> | <2.2.1> | | <2.2.2> | | <2.2.3> | | <2.2.4> | |
| 液相 | SRHP 間隙水 | SRHP 地下水 | 0.7 M NaCl | 0.02 M, 0.1 M NaCl | 0.7 M KCl | 0.02 M, 0.1 M KCl | 0.1 M NaCl | 0.1 M KCl |
| 固相 | ベント ナイト | 砂岩, 泥岩 | ベントナイト, 砂岩, 泥岩 | | ← | | 砂岩 | |
| 目標 pH | 6, 8, 9 | | ← | 8 | 8 | | ← | |
| ORP 調整 | Na ₂ S ₂ O ₄ 添加 | | なし | | ← | | ← | |
| 液固比 (ml.g ⁻¹) | 20 | | ← | | ← | | 100 | 20 |
| トレーサー | Cs-137 | | ← | | ← | | ← | |
| 初期 Cs 濃度 (M) | 1.5×10 ⁻⁷ | | ← | | ← | | 1.0×10 ⁻⁸ , 1.0×10 ⁻⁷ , 1.0×10 ⁻⁶ , 1.0×10 ⁻⁵ , 1.0×10 ⁻⁴ , 1.0×10 ⁻³ | |
| pH 調整 | HCl, NaOH | | ← | | ← | | ← | |
| 固液分離 | 0.45μm | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | |
| | MWCO 1×10 ⁴ | 有 | 有 | 無 | 有 | 無 | 無 | |
| 雰囲気 | N ₂ (O ₂ < 1 ppm) | | ← | | ← | | ← | |
| 振とう期間 | 2 週, 4 週 | | 2 週, 4 週, 11 か月 8 か月 | | 2 週, 4 週 | | 2 週, 4 週 | |
| 振とう速度 | 約 70 rpm | | ← | | ← | | ← | |
| 定量法 | NaI シンチレーション 検出器による 661 keV の γ 線測定 | | ← | | ← | | ← | |
| 繰り返し数 | 3 | | 2 | | ← | | ← | |

← : 左記に同じ
← : 左記に同じ

3. 結果

3.1 浸出実験の結果

本研究では、浸出試験で得られた各元素の溶存濃度を次式により求めている。

$$C_{\text{Ich}} = C_{\text{mes}} - C_{\text{BG}} \quad (3-1)$$

ここで、 C_{mes} は ICP-AES で得られた浸出実験試料中の溶存イオン濃度、 C_{BG} は固相を含まないブランク試料中の溶存イオン濃度であり、最終的に得られた浸出イオン濃度を C_{Ich} で表している。

表 7 および図 1 に砂岩について、表 8 および図 2 に泥岩についての、それぞれ ICP-AES の分析で得られた各イオンの定量結果を示す。図表に示した誤差は、同一条件で行った 3 試料の結果のばらつきを、信頼度 95 % 区間（すなわち標準偏差の 1.96 倍）で示したものである。本研究では C_{mes} と C_{BG} の値が近い元素が多かったため、値の信頼性が担保できないほどの大きな誤差をもった結果も得られている。ここでは、おおまかな傾向をつかむことを目的としているので、誤差の大きな測定値も参考値として載せている。いずれの固相についても、もっとも浸出しているのは Ca^{2+} であることがわかる。この Ca^{2+} は、両固相に含まれる方解石 (CaCO_3) などから浸出してきたものであると考えられる。

表 7 に示す砂岩の場合は、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の固液分離においては、 K^+ の溶出が Ca^{2+} につづいて多く見られていることがわかる。ただし、分画分子量 10^4 （孔径に換算すると約 2 nm ）の固液分離ではごくわずかな量しか浸出してきていないことから、 K^+ は孔径 2 nm 以上のコロイドに含まれる形で溶存している可能性が考えられる。 Mg^{2+} については、フィルター孔径に関係なく、約 1 ppm ほど溶存したことがわかる。

表 8 に示す泥岩の場合は、砂岩と異なり K^+ の溶出がほとんど見られていないことがわかる。また、 Mg^{2+} の溶出量も、砂岩に比べて少ないことがわかる。一方、硫黄 (S) の溶出量は砂岩に比べて多いことがわかる。

いずれの固相についても、雰囲気の違いにおける溶出量の変化は見られなかった。また、本研究で得られた溶存濃度はいずれも 10^{-3} M 未満であったことから、後述するバッチ収着実験の塩濃度 ($0.02 \sim 0.7 \text{ M}$) には影響を与えないことがわかった。

3.2 バッチ実験の結果

3.2.1 ベントナイトに対する収着分配係数

本研究では、収着分配係数 (K_d) を次式により求めた。

$$K_d = \frac{C_0 - C_f}{C_f} \frac{V}{S} \quad (3-2)$$

ここで、 C_0 は初期 Cs^+ 濃度 (M), C_f は収着試験後の溶存 Cs^+ 濃度 (M), V は溶液の液量 (m^3), S は固相の重量 (kg) である。したがって、固相に収着した Cs^+ 量 (濃度) は、初期 Cs^+ 濃度から平衡到達後の溶存 Cs^+ 濃度を差し引くことによって得られている。なお、いずれの実験においても、 K_d に振とう期間およびフィルター孔径依存性が見られなかったことから、本研究ではこれらの実験条件の差異を区別しないものとした。

表 9 および図 3 に、種々の溶液条件で得られたベントナイト (クニゲル VI[®]) に対する Cs^+ の K_d を示す。SRHP 溶液における K_d は、「第 2 次取りまとめ」¹⁾ で設定された値よりも高いことがわかる。いずれの溶液においても K_d に pH 依存性が見られていないことがわかる。また、 K_d の塩濃度による影響については、NaCl 水溶液でも KCl 水溶液でも明確に見られており、特に KCl 濃度依存性が大きいことがわかる。その一方で、ほぼ同じイオン強度である SRHP、0.7 M NaCl および 0.7 M KCl における K_d が一致していることもわかる。これらの結果から、 Cs^+ は Na^+ と K^+ と競合してベントナイトに収着し、 K^+ との競合のほうがやや強いこと、それらの収着がイオン交換性のものであること、などが定性的に考えられる。このことは、 K^+ が Na^+ よりもイオン交換能が大きいことと一致する。

3.2.2 砂岩に対する収着分配係数 (pH および塩濃度依存性について)

表 10 および図 4 に、種々の溶液条件で得られた砂岩に対する Cs^+ (pH および塩濃度依存性について) の K_d を示す。参考までに、同じ砂岩を用いた過去の実験結果¹⁶⁾ も併せて示す。砂岩はベントナイト以上に強い pH 緩衝性を持っており、本研究のような液固比の低い (相対的に固相量が多い) 実験においては、pH を 7.5 以下に下げることができなかった。SRHP 溶液における K_d は、ベントナイトに対する結果と同様、「第 2 次取りまとめ」¹⁾ で設定された値よりも高いことがわかる。図 4 から、SRHP 中では K_d の pH 依存性は見られないことがわかる。また、NaCl 水溶液中においても、 K_d の pH 依存性はほとんど見られていない。注目すべきは、値のばらつきが大きいものの、 K_d の NaCl 濃度依存性が見られていないことである。このことは、 Cs^+ が砂岩に収着するにあつ

て Na^+ とは競合していないことを示す。一方、 K_d の KCl 濃度依存性は明確に得られていることから、 Cs^+ は K^+ とは競合して収着することを示す。また、 0.02 M KCl 中の K_d と SRHP (表 2-5 に示すように、 $[\text{K}^+] = 0.011 \text{ M}$ である) 中の K_d が一致していることから、 Cs^+ の収着が K^+ と競合していることが予想される。これらの結果は、前節で述べたベントナイトに対する K_d の傾向と大きく異なることから、砂岩に対する Cs^+ の収着メカニズムは、ベントナイトに対する収着とは大きく異なることが予想される。

3.2.3 泥岩に対する収着分配係数

表 11 および図 5 に、種々の溶液条件で得られた泥岩に対する Cs^+ の K_d を示す。参考までに、同じ泥岩を用いた過去の実験結果¹⁶⁾も併せて示す。泥岩も pH 緩衝性をもっており、砂岩ほどではないが、実験中の pH が上昇傾向となる試料が目立った。得られた K_d の pH 、 NaCl 濃度および KCl 濃度依存性については、ほぼ砂岩で得られた結果と同様の傾向を示しており、砂岩と同様のメカニズムで収着していることが予想される。さらに、本研究で用いた固相の比表面積で K_d を規格化すると、砂岩に対する K_d と泥岩に対する K_d がほぼ同じ値になる。このことは、砂岩と泥岩の両方に含まれる鉱物成分が、 Cs^+ の収着に支配的に寄与している可能性を示唆する。

3.2.4 砂岩に対する収着分配係数 (平衡 Cs^+ 濃度依存性について)

表 12 および図 6 に、砂岩に対する Cs の K_d の平衡 Cs^+ 濃度 ($[\text{Cs}^+]_{\text{eq}}$; (3-2)式における C_f) 依存性を示す。参考までに、同じ固相を用い、大気雰囲気中で K_d の $[\text{Cs}^+]_{\text{eq}}$ 依存性を調べた報告値¹⁷⁾を、併せて図 6 に示す。文献値¹⁷⁾と本研究で得られた値に若干の差異が見られるようではあるが、全体的には NaCl 、 KCl いずれの水溶液においても、 K_d は $[\text{Cs}^+]_{\text{eq}}$ の増大とともに減少していることがわかる。特に、 NaCl 水溶液の場合には、低 $[\text{Cs}^+]_{\text{eq}}$ での K_d が大きいことから、その差が顕著に見られている。また、図 6 の両対数グラフにおいて、 KCl 水溶液中における K_d の $[\text{Cs}^+]_{\text{eq}}$ 依存性は緩やかな曲線を描いている一方、 NaCl 水溶液中における K_d の $[\text{Cs}^+]_{\text{eq}}$ 依存性はほぼ直線に近い形をとっていることがわかる。

表7 砂岩から溶出した各イオンの溶存濃度

| 元素 | 大気-0.45 | 大気-10K | N ₂ -0.45 | N ₂ -10K |
|----|-----------|-----------|----------------------|---------------------|
| Mg | 0.90±0.11 | 1.25±0.11 | 1.04±0.11 | 0.73±0.10 |
| Si | 0.46±0.12 | 0.55±0.06 | 4.37±2.15 | 0.76±0.05 |
| S | 0.70±0.71 | 1.13±0.60 | 0.90±0.51 | 0.87±0.80 |
| K | 2.33±9.67 | 0.067±5 | 4.33±2.76 | <DL |
| Ca | 10.0±1.1 | 15.5±2.0 | 10.5±1.0 | 9.90±1.86 |

(単位 : ppm)

「0.45」は0.45 μm メンブレンフィルターによる固液分離, 「10K」は分画分子量 10⁴ の限外ろ過フィルターによる固液分離を示す。また, 「<DL」は検出限界未満を表す。

表8 泥岩から溶出した各イオンの溶存濃度

| 元素 | 大気-0.45 | 大気-10K | N ₂ -0.45 | N ₂ -10K |
|----|-----------|-----------|----------------------|---------------------|
| Mg | 0.64±0.45 | 0.82±0.09 | 0.51±0.04 | 0.49±0.02 |
| Si | 0.58±0.32 | 0.68±0.09 | 1.14±0.01 | 0.97±0.10 |
| S | 1.17±0.60 | 2.57±0.67 | 1.50±0.02 | 1.47±0.57 |
| K | <DL | <DL | 0.43±6 | <DL |
| Ca | 11.0±8.2 | 14.1±1.1 | 14.1±2.9 | 14.2±1.0 |

(単位 : ppm)

「0.45」は0.45 μm メンブレンフィルターによる固液分離, 「10K」は分画分子量 10⁴ の限外ろ過フィルターによる固液分離を示す。また, 「<DL」は検出限界未満を表す。

表9 ベントナイト（クニゲル V1®）に対する Cs の収着分配係数（ K_d ）

| 試料番号 | 溶液種類 | 振とう 2 週間 | | 振とう 4 週間 | | 振とう 8 か月 | |
|--------|------------|----------|------------------------------|----------|------------------------------|----------|-------------------------|
| | | pH | K_d ($m^3.kg^{-1}$) | pH | K_d ($m^3.kg^{-1}$) | pH | K_d ($m^3.kg^{-1}$) |
| NV01-1 | 模擬間隙水 | 7.30 | $(5.6\pm 0.6)\times 10^{-2}$ | 7.81 | $(5.1\pm 1.4)\times 10^{-2}$ | | |
| NV01-2 | 模擬間隙水 | 7.14 | $(5.8\pm 1.9)\times 10^{-2}$ | 7.73 | $(7.7\pm 4.3)\times 10^{-2}$ | | |
| NV01-3 | 模擬間隙水 | 7.42 | $(9.0\pm 2.6)\times 10^{-2}$ | 7.71 | $(9.3\pm 2.1)\times 10^{-2}$ | | |
| NV02-1 | 模擬間隙水 | 8.53 | $(6.9\pm 0.8)\times 10^{-2}$ | 8.47 | $(6.6\pm 0.7)\times 10^{-2}$ | | |
| NV02-2 | 模擬間隙水 | 8.13 | 6.1×10^{-2} | 8.36 | $(9.2\pm 4.5)\times 10^{-2}$ | | |
| NV02-3 | 模擬間隙水 | 8.13 | 7.3×10^{-2} | 8.35 | $(6.6\pm 1.4)\times 10^{-2}$ | | |
| NV03-1 | 模擬間隙水 | 8.56 | 6.3×10^{-2} | 8.55 | $(6.5\pm 1.1)\times 10^{-2}$ | | |
| NV03-2 | 模擬間隙水 | 8.70 | $(5.3\pm 4.9)\times 10^{-2}$ | 8.59 | $(6.1\pm 2.1)\times 10^{-2}$ | | |
| NV03-3 | 模擬間隙水 | 8.65 | $(8.4\pm 3.7)\times 10^{-2}$ | 8.51 | $(7.4\pm 1.8)\times 10^{-2}$ | | |
| NV04-1 | 0.7M NaCl | 7.79 | $(6.2\pm 1.5)\times 10^{-2}$ | 8.58 | $(5.5\pm 1.6)\times 10^{-2}$ | | |
| NV04-2 | 0.7M NaCl | 8.11 | $(6.2\pm 3.6)\times 10^{-2}$ | 8.11 | $(6.4\pm 0.9)\times 10^{-2}$ | | |
| NV05-1 | 0.7M NaCl | 8.51 | $(5.6\pm 0.8)\times 10^{-2}$ | 8.37 | $(5.8\pm 2.0)\times 10^{-2}$ | | |
| NV05-2 | 0.7M NaCl | 8.22 | $(7.0\pm 1.7)\times 10^{-2}$ | 8.21 | $(6.5\pm 1.1)\times 10^{-2}$ | | |
| NV06-1 | 0.7M NaCl | 8.42 | $(5.5\pm 0.6)\times 10^{-2}$ | 8.67 | $(5.8\pm 1.0)\times 10^{-2}$ | | |
| NV06-2 | 0.7M NaCl | 8.67 | $(6.0\pm 1.5)\times 10^{-2}$ | 8.58 | $(5.3\pm 0.4)\times 10^{-2}$ | | |
| NV07-1 | 0.7M KCl | 8.15 | $(4.5\pm 2.0)\times 10^{-2}$ | 8.22 | $(6.4\pm 2.8)\times 10^{-2}$ | | |
| NV07-2 | 0.7M KCl | 8.46 | $(3.5\pm 0.8)\times 10^{-2}$ | 8.49 | 5.7×10^{-2} | | |
| NN1-1 | 0.02M NaCl | 8.62 | n.d. | 8.50 | 8.8×10^{-1} | 9.45 | 1.2×10^0 |
| NN2-1 | 0.02M NaCl | 8.51 | 1.4×10^0 | 8.68 | 1.2×10^0 | 8.69 | 8.9×10^{-1} |
| NN3-1 | 0.02M NaCl | 8.82 | 1.8×10^0 | 8.99 | 1.0×10^0 | 9.58 | 9.9×10^{-1} |
| NN1-2 | 0.1M NaCl | 8.17 | $(1.8\pm 0.5)\times 10^{-1}$ | 8.42 | 2.4×10^{-1} | 8.54 | 2.9×10^{-1} |
| NN2-2 | 0.1M NaCl | 8.22 | $(2.4\pm 2.1)\times 10^{-1}$ | 8.38 | 3.5×10^{-1} | 8.62 | 3.0×10^{-1} |
| NN3-2 | 0.1M NaCl | 8.26 | 2.2×10^{-1} | 8.37 | 3.8×10^{-1} | 9.23 | 2.8×10^{-1} |
| NV08-1 | 0.02M KCl | 9.44 | $> 1\times 10^1$ | 9.40 | $> 1\times 10^1$ | | |
| NV08-2 | 0.02M KCl | 9.50 | $> 1\times 10^1$ | 9.47 | $> 1\times 10^1$ | | |
| NV09-1 | 0.1M KCl | 8.85 | $(1.5\pm 0.2)\times 10^0$ | 8.85 | 7.6×10^{-1} | | |
| NV09-2 | 0.1M KCl | 9.05 | 7.5×10^{-1} | 9.04 | 1.1×10^0 | | |
| NV10-1 | 0.7M KCl | 8.74 | 5.0×10^{-2} | 8.79 | 4.6×10^{-2} | | |
| NV10-2 | 0.7M KCl | 8.73 | 5.1×10^{-2} | 8.69 | 3.6×10^{-2} | | |

n.d. : $[Cs^+]$ が検出限界未満であったため K_d を決定できず
n.d. : $[Cs^+]$ が検出限界未満であったため K_d を決定できず

表 10 砂岩に対する Cs の吸着分配係数 (K_d) ($[Cs^+]_{init} = 1.5 \times 10^{-7} M$)

| 試料番号 | 溶液種類 | 振とう 2 週間 | | 振とう 4 週間 | | 振とう 8~11 か月 | |
|--------|------------|----------|--------------------------------|----------|---------------------------------|-------------|----------------------|
| | | pH | $K_d (m^3.kg^{-1})$ | pH | $K_d (m^3.kg^{-1})$ | pH | $K_d (m^3.kg^{-1})$ |
| NS01-1 | 模擬地下水 | 8.28 | $(9.1 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ | 8.46 | 1.1×10^{-1} | | |
| NS01-2 | 模擬地下水 | 7.76 | $(8.3 \pm 1.5) \times 10^{-2}$ | 9.07 | $(8.9 \pm 2.3) \times 10^{-2}$ | | |
| NS01-3 | 模擬地下水 | 8.02 | $(9.6 \pm 0.7) \times 10^{-2}$ | 8.22 | $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-1}$ | | |
| NS02-1 | 模擬地下水 | 8.76 | $(5.9 \pm 1.7) \times 10^{-2}$ | 9.22 | $(5.5 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ | | |
| NS02-2 | 模擬地下水 | 8.49 | $(5.4 \pm 0.6) \times 10^{-2}$ | 9.20 | $(4.2 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ | | |
| NS02-3 | 模擬地下水 | 9.12 | $(7.0 \pm 4.3) \times 10^{-2}$ | 9.45 | $(5.2 \pm 1.1) \times 10^{-2}$ | | |
| NS03-1 | 模擬地下水 | 8.81 | $(3.9 \pm 1.1) \times 10^{-2}$ | 9.05 | $(5.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ | | |
| NS03-2 | 模擬地下水 | 8.97 | $(5.0 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ | 9.08 | $(7.7 \pm 3.9) \times 10^{-2}$ | | |
| NS03-3 | 模擬地下水 | 9.21 | $(5.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ | 9.40 | $(5.3 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ | | |
| NS04-1 | 0.7M NaCl | 8.13 | $(9.8 \pm 0.2) \times 10^{-1}$ | 8.28 | $(2.7 \pm 0.6) \times 10^0$ | 9.69 | 1.2×10^0 |
| NS04-2 | 0.7M NaCl | 8.53 | $(2.1 \pm 1.7) \times 10^0$ | 8.67 | $(9.2 \pm 5.49) \times 10^{-1}$ | 9.80 | 1.7×10^0 |
| NS05-1 | 0.7M NaCl | 8.64 | $(7.5 \pm 0.5) \times 10^{-1}$ | 8.68 | $(6.0 \pm 0.7) \times 10^{-1}$ | 9.12 | 4.9×10^{-1} |
| NS05-2 | 0.7M NaCl | 8.55 | $(8.6 \pm 4.1) \times 10^{-1}$ | 8.6 | $(6.5 \pm 2.2) \times 10^{-1}$ | 9.32 | 1.1×10^0 |
| NS06-1 | 0.7M NaCl | 9.07 | $(7.0 \pm 1.1) \times 10^{-1}$ | 9.03 | $(1.5 \pm 1.2) \times 10^0$ | 9.56 | 2.0×10^{-1} |
| NS06-2 | 0.7M NaCl | 9.25 | $(7.4 \pm 2.5) \times 10^{-1}$ | 9.21 | $(8.4 \pm 0.4) \times 10^{-1}$ | 9.89 | 4.2×10^{-1} |
| NS07-1 | 0.7M KCl | 8.83 | $(5.6 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ | 8.81 | $(2.7 \pm 1.0) \times 10^{-3}$ | | |
| NS07-2 | 0.7M KCl | 8.93 | $(5.6 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ | 8.96 | $(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ | | |
| NN4-1 | 0.02M NaCl | 8.74 | 5.0×10^{-1} | 8.79 | 1.4×10^0 | 9.02 | 1.3×10^0 |
| NN5-1 | 0.02M NaCl | 9.15 | 5.8×10^0 | 9.01 | 9.3×10^{-1} | 8.65 | 2.0×10^0 |
| NN6-1 | 0.02M NaCl | 8.69 | n.d. | 8.81 | 2.0×10^0 | 8.56 | 1.6×10^0 |
| NN4-2 | 0.1M NaCl | 9.23 | $(5.6 \pm 7.5) \times 10^{-1}$ | 9.14 | $(6.0 \pm 3.5) \times 10^0$ | 9.78 | 1.7×10^0 |
| NN5-2 | 0.1M NaCl | 8.95 | $(6.4 \pm 0.3) \times 10^{-1}$ | 8.98 | 1.3×10^0 | 8.89 | 1.6×10^0 |
| NN6-2 | 0.1M NaCl | 9.21 | $(1.2 \pm 0.1) \times 10^0$ | 9.12 | $(1.7 \pm 0.3) \times 10^0$ | 9.03 | 6.8×10^{-1} |
| NS08-1 | 0.02M KCl | 9.26 | 7.0×10^{-2} | 9.33 | 5.1×10^{-2} | | |
| NS08-2 | 0.02M KCl | 9.18 | 5.5×10^{-2} | 9.18 | 5.2×10^{-2} | | |
| NS09-1 | 0.1M KCl | 9.24 | $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ | 9.20 | 1.0×10^{-2} | | |
| NS09-2 | 0.1M KCl | 9.21 | $(7.8 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ | 9.18 | $(9.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | | |
| NS10-1 | 0.7M KCl | 9.36 | $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | 9.30 | $(1.2 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ | | |
| NS10-2 | 0.7M KCl | 9.36 | $(6.3 \pm 1.9) \times 10^{-4}$ | 9.30 | $(1.6 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ | | |

n.d. : $[Cs^+]$ が検出限界未満であったため K_d を決定できず

表 11 泥岩に対する Cs の収着分配係数 (K_d)

| 試料番号 | 溶液種類 | 振とう 2 週間 | | 振とう 4 週間 | | 振とう 11 か月 | |
|--------|------------|----------|------------------------------|----------|------------------------------|-----------|-------------------------|
| | | pH | K_d ($m^3.kg^{-1}$) | pH | K_d ($m^3.kg^{-1}$) | pH | K_d ($m^3.kg^{-1}$) |
| ND01-1 | 模擬地下水 | 8.22 | $(3.4\pm 0.2)\times 10^{-2}$ | 8.48 | 3.5×10^{-2} | | |
| ND01-2 | 模擬地下水 | 7.20 | $(3.0\pm 0.9)\times 10^{-2}$ | 8.20 | $(4.5\pm 0.5)\times 10^{-2}$ | | |
| ND01-3 | 模擬地下水 | 7.43 | $(2.9\pm 0.9)\times 10^{-2}$ | 7.89 | $(4.7\pm 0.8)\times 10^{-2}$ | | |
| ND02-1 | 模擬地下水 | 8.49 | $(3.5\pm 0.7)\times 10^{-2}$ | 8.63 | $(2.9\pm 0.6)\times 10^{-2}$ | | |
| ND02-2 | 模擬地下水 | 8.40 | $(2.3\pm 0.5)\times 10^{-2}$ | 8.71 | $(3.0\pm 0.6)\times 10^{-2}$ | | |
| ND02-3 | 模擬地下水 | 8.41 | $(2.7\pm 0.3)\times 10^{-2}$ | 8.85 | $(3.7\pm 0.3)\times 10^{-2}$ | | |
| ND03-1 | 模擬地下水 | 8.95 | $(5.4\pm 4.1)\times 10^{-2}$ | 9.05 | $(3.5\pm 0.3)\times 10^{-2}$ | | |
| ND03-2 | 模擬地下水 | 8.97 | $(2.3\pm 0.2)\times 10^{-2}$ | 8.96 | $(4.0\pm 1.2)\times 10^{-2}$ | | |
| ND03-3 | 模擬地下水 | 9.26 | $(3.0\pm 0.8)\times 10^{-2}$ | 9.46 | $(2.7\pm 0.6)\times 10^{-2}$ | | |
| ND04-1 | 0.7M NaCl | 7.95 | $(2.1\pm 0.2)\times 10^{-1}$ | 8.27 | $(2.9\pm 0.2)\times 10^{-1}$ | 9.70 | 3.2×10^{-1} |
| ND04-2 | 0.7M NaCl | 7.81 | $(2.3\pm 0.1)\times 10^{-1}$ | 7.94 | $(1.8\pm 0.2)\times 10^{-1}$ | 8.85 | 3.6×10^{-1} |
| ND05-1 | 0.7M NaCl | 8.42 | $(1.7\pm 0.8)\times 10^{-1}$ | 8.62 | $(2.4\pm 0.5)\times 10^{-1}$ | 10.01 | 3.7×10^{-1} |
| ND05-2 | 0.7M NaCl | 8.66 | $(1.9\pm 0.8)\times 10^{-1}$ | 8.83 | $(2.9\pm 0.6)\times 10^{-1}$ | 9.73 | 3.5×10^{-1} |
| ND06-1 | 0.7M NaCl | 9.09 | $(1.5\pm 0.1)\times 10^{-1}$ | 9.15 | $(1.4\pm 0.4)\times 10^{-1}$ | 10.29 | 4.3×10^{-1} |
| ND06-2 | 0.7M NaCl | 9.18 | $(2.6\pm 0.9)\times 10^{-1}$ | 9.24 | $(2.5\pm 0.1)\times 10^{-1}$ | 10.35 | 4.5×10^{-1} |
| ND07-1 | 0.7M KCl | 8.91 | $(1.6\pm 0.4)\times 10^{-3}$ | 9.08 | $(4.4\pm 1.2)\times 10^{-3}$ | | |
| ND07-2 | 0.7M KCl | 8.80 | $(3.1\pm 1.1)\times 10^{-3}$ | 9.03 | $(2.9\pm 0.2)\times 10^{-3}$ | | |
| NN7-1 | 0.02M NaCl | 9.12 | 3.6×10^{-1} | 9.38 | 3.8×10^{-1} | | |
| NN8-1 | 0.02M NaCl | 9.20 | 6.6×10^{-1} | 9.34 | 1.0×10^0 | | |
| NN9-1 | 0.02M NaCl | 9.20 | 6.8×10^{-1} | 9.43 | 6.6×10^{-1} | | |
| NN7-2 | 0.1M NaCl | 9.19 | $(3.8\pm 0.1)\times 10^{-1}$ | 9.42 | 2.4×10^{-1} | | |
| NN8-2 | 0.1M NaCl | 9.13 | $(4.4\pm 0.2)\times 10^{-1}$ | 9.33 | $(1.2\pm 0.1)\times 10^0$ | | |
| NN9-2 | 0.1M NaCl | 9.16 | $(4.6\pm 0.2)\times 10^{-1}$ | 9.34 | 2.7×10^{-1} | | |
| ND08-1 | 0.02M KCl | 9.47 | 3.7×10^{-2} | 9.50 | 3.1×10^{-2} | | |
| ND08-2 | 0.02M KCl | 9.52 | 3.3×10^{-2} | 9.56 | 2.9×10^{-2} | | |
| ND09-1 | 0.1M KCl | 9.58 | $(7.7\pm 0.2)\times 10^{-3}$ | 9.62 | $(7.7\pm 0.1)\times 10^{-3}$ | | |
| ND09-2 | 0.1M KCl | 9.62 | $(8.0\pm 0.7)\times 10^{-3}$ | 9.70 | $(6.6\pm 0.3)\times 10^{-3}$ | | |
| ND10-1 | 0.7M KCl | 9.67 | $(3.9\pm 1.8)\times 10^{-4}$ | 9.67 | n.d. | | |
| ND10-2 | 0.7M KCl | 9.68 | $(3.2\pm 1.8)\times 10^{-4}$ | 9.67 | $(1.2\pm 0.6)\times 10^{-4}$ | | |

n.d. : $[Cs^+]$ が検出限界未満であったため K_d を決定できず

表 12 砂岩に対する Cs の吸着分配係数 (K_d) ($[Cs^+]_{init}$ 依存性を調べたバッチ)

| 試料 番号 | 溶液種類 | $[Cs^+]_{init}$ * | 振とう 2 週間 | | | 振とう 4 週間 | | |
|----------|-----------|----------------------|----------|------------------------|--------------------------------|----------|------------------------|--------------------------------|
| | | | pH | $[Cs^+]$ (M) | K_d ($m^3 \cdot kg^{-1}$) | pH | $[Cs^+]$ (M) | K_d ($m^3 \cdot kg^{-1}$) |
| NS11-1 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-8} | 9.73 | 5.84×10^{-10} | 1.4×10^0 | 9.74 | 1.65×10^{-9} | 4.6×10^{-1} |
| NS11-2 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-8} | 9.81 | 2.34×10^{-10} | 3.7×10^0 | 9.80 | 2.64×10^{-10} | 3.4×10^0 |
| NS12-1 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-7} | 9.62 | 2.32×10^{-9} | 3.7×10^0 | 9.62 | 2.26×10^{-9} | 4.0×10^0 |
| NS12-2 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-7} | 9.60 | 2.54×10^{-9} | 3.4×10^0 | 9.59 | 8.99×10^{-10} | 1.0×10^1 |
| NS13-1 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-6} | 9.74 | 1.37×10^{-7} | 5.5×10^{-1} | 9.85 | 1.55×10^{-7} | 5.0×10^{-1} |
| NS13-2 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-6} | 9.66 | 1.49×10^{-7} | 5.0×10^{-1} | 9.62 | 1.61×10^{-7} | 4.8×10^{-1} |
| NS14-1 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-5} | 9.61 | 6.30×10^{-6} | 4.1×10^{-2} | 9.61 | 5.59×10^{-6} | 6.6×10^{-2} |
| NS14-2 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-5} | 9.61 | 5.95×10^{-6} | 4.9×10^{-2} | 9.61 | 6.62×10^{-6} | 4.0×10^{-2} |
| NS15-1 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-4} | 9.60 | 8.53×10^{-5} | $(3.9 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ | 9.59 | 7.60×10^{-5} | 2.2×10^{-2} |
| NS15-2 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-4} | 9.60 | 6.89×10^{-5} | 2.9×10^{-2} | 9.59 | 8.08×10^{-5} | 1.5×10^{-2} |
| NS16-1 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-3} | 9.43 | 8.25×10^{-4} | $(7.4 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ | 9.43 | 8.60×10^{-4} | $(7.7 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ |
| NS16-2 | 0.1M NaCl | 1.0×10^{-3} | 9.43 | 8.69×10^{-4} | $(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ | 9.42 | 8.22×10^{-4} | 1.3×10^{-2} |
| NS21-1 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-8} | 9.30 | 5.74×10^{-9} | $(9.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ | 9.21 | 4.81×10^{-9} | 1.7×10^{-2} |
| NS21-2 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-8} | 9.34 | 3.91×10^{-9} | $(2.3 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ | 9.34 | 4.88×10^{-9} | $(1.6 \pm 1.9) \times 10^{-2}$ |
| NS22-1 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-7} | 9.22 | 5.83×10^{-8} | $(9.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | 9.18 | 5.72×10^{-8} | 1.1×10^{-3} |
| NS22-2 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-7} | 9.22 | 5.16×10^{-8} | 1.3×10^{-2} | 9.18 | 5.40×10^{-8} | 1.3×10^{-2} |
| NS23-1 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-6} | 9.21 | 6.12×10^{-7} | $(7.6 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | 9.17 | 5.81×10^{-7} | 1.0×10^{-2} |
| NS23-2 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-6} | 9.22 | 6.14×10^{-7} | $(7.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | 9.17 | 5.47×10^{-7} | 1.2×10^{-2} |
| NS24-1 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-5} | 9.23 | 7.62×10^{-6} | $(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | 9.18 | 8.11×10^{-6} | $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ |
| NS24-2 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-5} | 9.23 | 6.91×10^{-6} | $(4.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | 9.18 | 6.79×10^{-6} | $(6.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ |
| NS25-1 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-4} | 9.24 | 8.68×10^{-5} | n.d. | 9.19 | 7.36×10^{-5} | $(4.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ |
| NS25-2 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-4} | 9.25 | 8.05×10^{-5} | $(1.9 \pm 2.6) \times 10^{-4}$ | 9.20 | 7.61×10^{-5} | $(3.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ |
| NS26-1 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-3} | 9.13 | 8.37×10^{-4} | n.d. | 9.09 | 8.13×10^{-4} | $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ |
| NS26-2 | 0.1M KCl | 1.0×10^{-3} | 9.11 | 8.60×10^{-4} | n.d. | 9.08 | 8.15×10^{-4} | $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ |

* $[Cs^+]_{init}$: 計算上の値

n.d. : $[Cs^+]$ が検出限界未満であったため K_d を決定できず

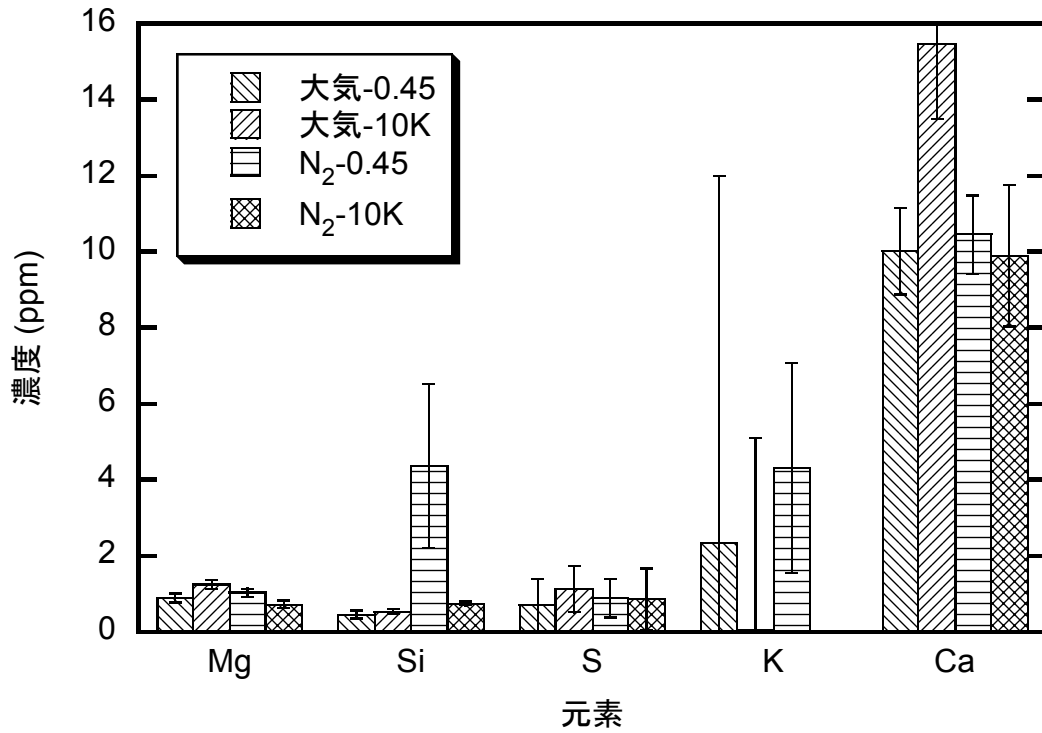


図1 砂岩から溶出した各イオンの溶存濃度

「0.45」は0.45 μm メンブレンフィルターによる固液分離, 「10K」は分画分子量 10⁴ の限外ろ過フィルターによる固液分離を示す。

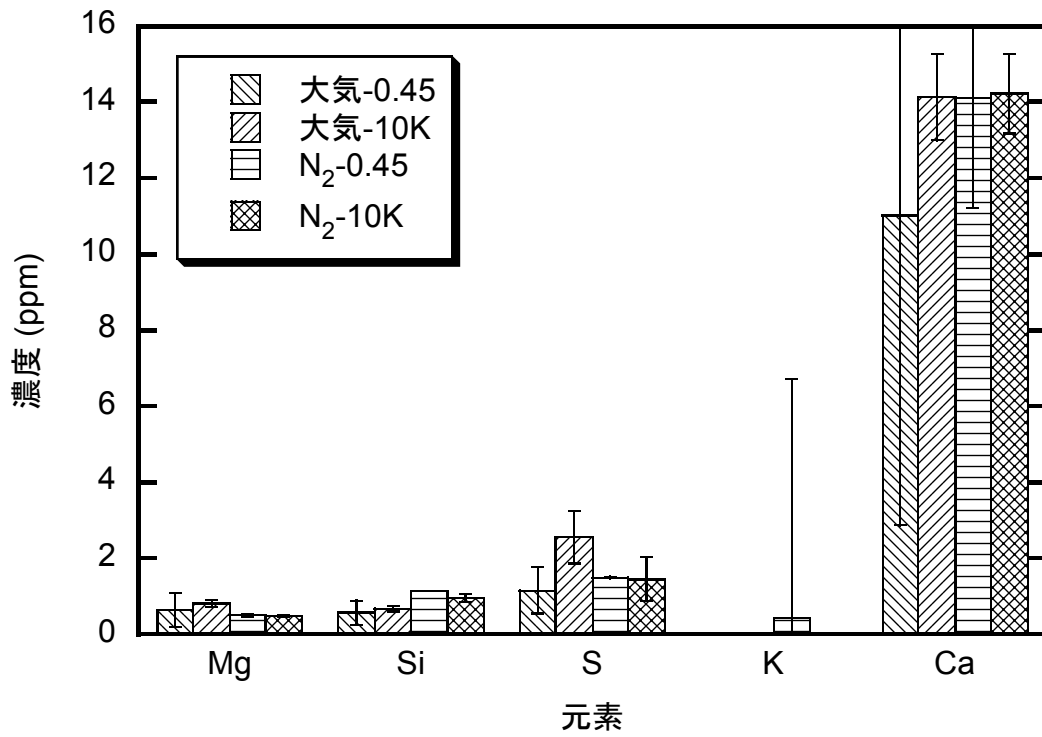


図2 泥岩から溶出した各イオンの溶存濃度

「0.45」は0.45 μm メンブレンフィルターによる固液分離, 「10K」は分画分子量 10⁴ の限外ろ過フィルターによる固液分離を示す。

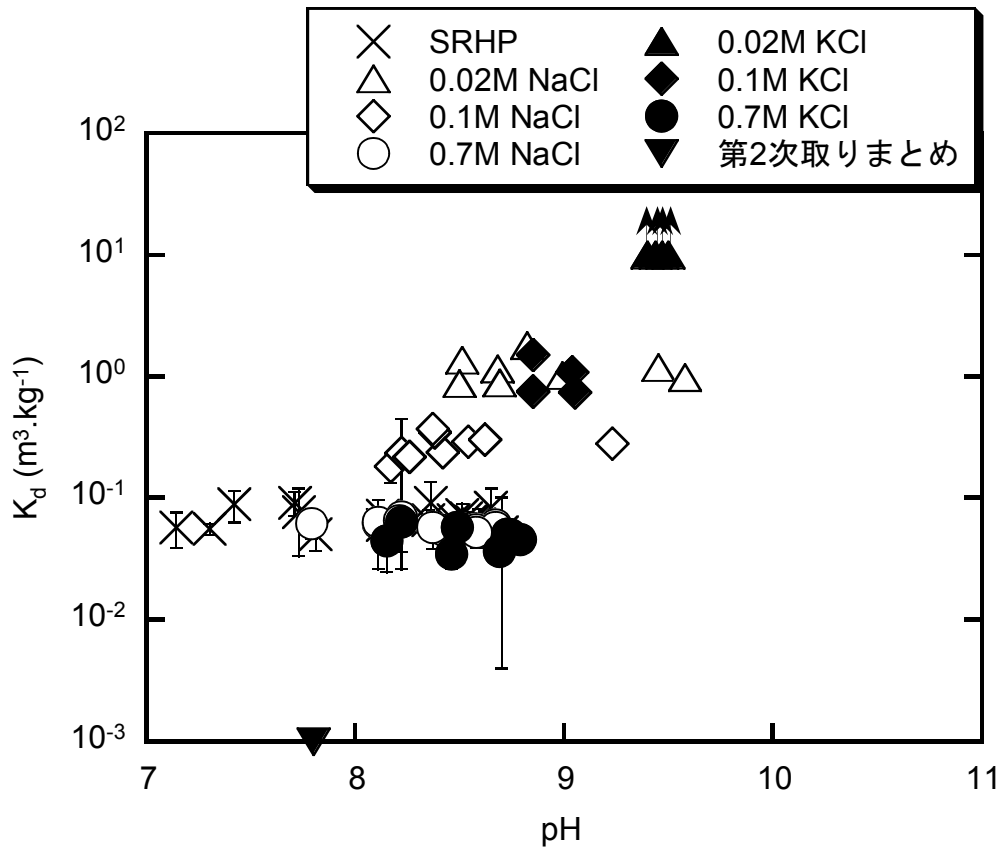


図3 種々の溶液中におけるベントナイト（クニゲル V1[®]）に対する Cs の吸着分配係数

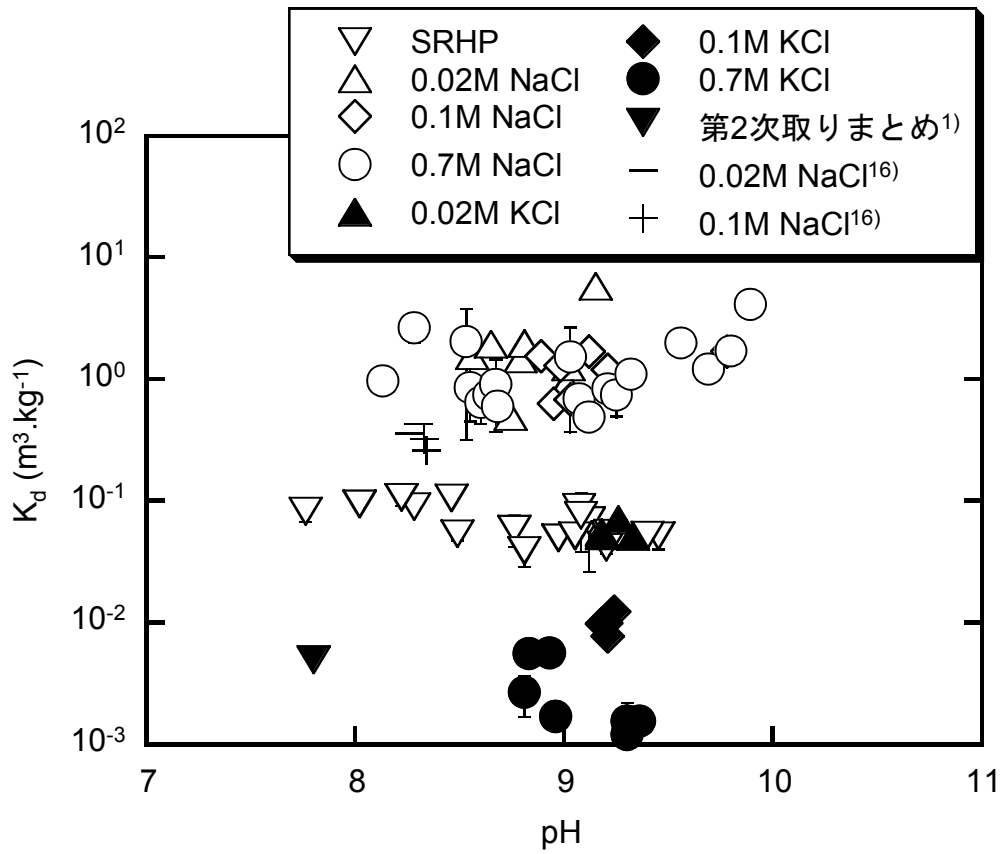


図4 種々の溶液中における砂岩に対するCsの収着分配係数
(pHおよび塩濃度依存性)

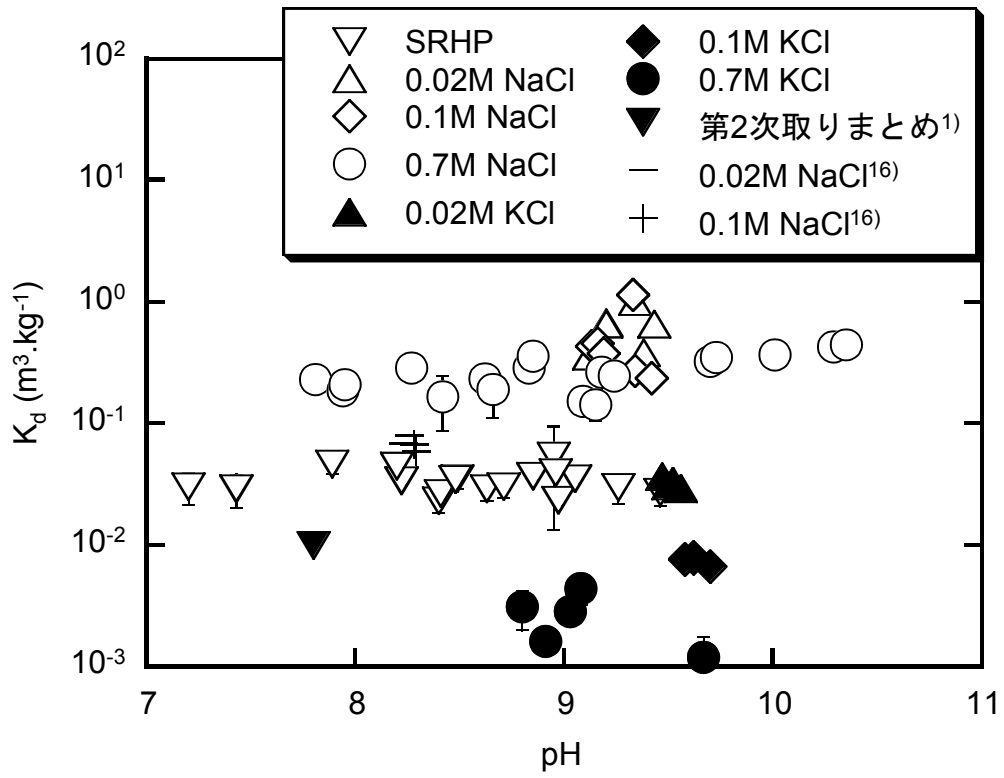


図5 種々の溶液中における泥岩に対するCsの吸着分配係数

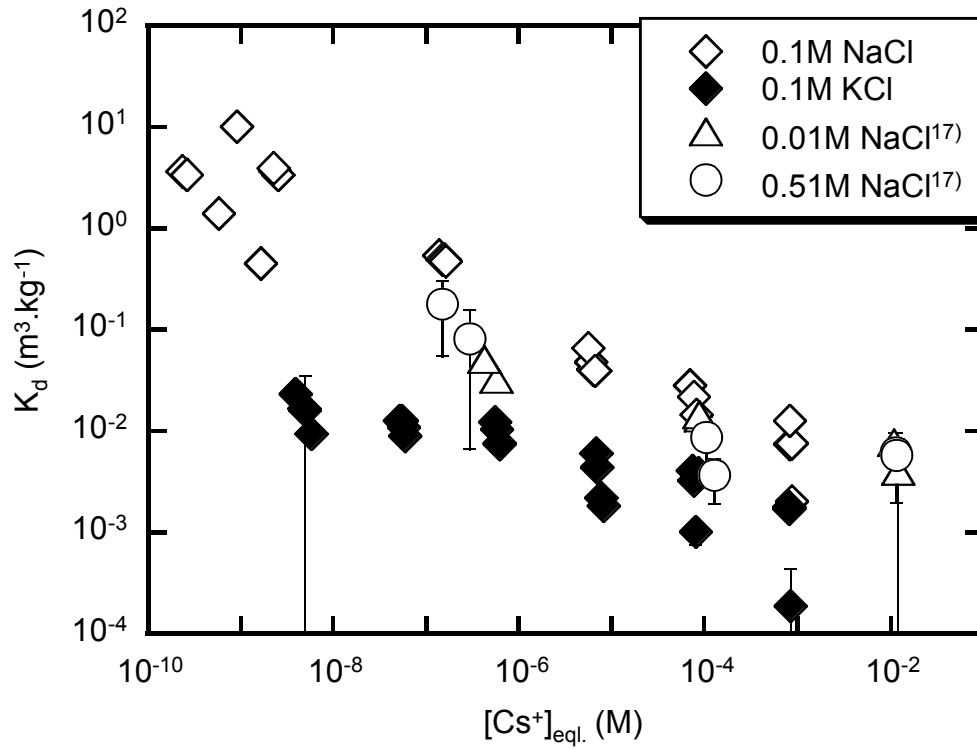


図6 NaCl および KCl 溶液中における砂岩に対する Cs の吸着分配係数
(平衡 Cs⁺濃度 ([Cs⁺]_{eq.}) 依存性)

4. 考察

4.1 ベントナイトに対する収着挙動

図3において示されているとおり、ベントナイト（クニゲルV1[®]）に対するCsの収着分配係数にはpH依存性が見られなかった。このことは、ベントナイトに対するCsの収着現象に水素イオン（H⁺）が関与していないことを示している。したがって、収着現象はCs⁺とNa⁺およびK⁺の間の競争反応のみであると判断される。本研究では、その反応の平衡定数を求めることとした。

ベントナイト表面におけるCs⁺-Na⁺間およびCs⁺-K⁺間の平衡反応は、それぞれ以下の式で表される。



ここで、Sは固相を表し、Na⁺やK⁺、Cs⁺が固相内のどこに存在しているかは問わず、単純なイオン交換反応が行われることとしている。(4-1)式および(4-2)式の平衡定数をそれぞれ $K_{\text{Cs/Na}}$ 、 $K_{\text{Cs/K}}$ とする。

$K_{\text{Cs/Na}}$ 、 $K_{\text{Cs/K}}$ をパラメータとして、図3の実験値に対して最小二乗適合を行った結果を、表13に示す。表5に示すとおり、クニゲルV1[®]に対する海水系模擬間隙水にはK⁺が含まれていないため、 $K_{\text{Cs/Na}}$ のみを決定した。海水系模擬間隙水と0.02~0.07 M NaClのそれぞれで得られた $K_{\text{Cs/Na}}$ を比較すると、両者の値は完全には一致していないものの、ほぼ同程度の値となっていることがわかる。また、 $\log K_{\text{Cs/Na}}$ の値が正であることから、クニゲルV1[®]に対する収着はCs⁺のほうがNa⁺より優勢であることがわかる。一方、 $\log K_{\text{Cs/K}}$ が負の値をとっていることから、クニゲルV1[®]に対するK⁺の収着がCs⁺の収着より優勢であることがわかる。

4.2 イライトモデルによる砂岩および泥岩に対する収着挙動の解析

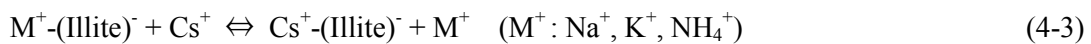
4.2.1 イライトモデル導入の背景

2.1.1で述べたように、砂岩には約12.9 wt%の粘土鉱物が含まれており、その主成分がイライトであることが明らかにされている¹⁴⁾。また、表4より、泥岩にも4.5 wt%程度の粘土鉱物が含まれていることが報告されている。これら堆積岩に対するCsの収着が粘土鉱物によって支配されているという証拠はないものの、3章で述べたとおりCsの K_d がNa⁺濃度に依存せずK⁺濃度に依存するという特徴的な傾向を示したことから、鉱物組成にカリウムを含むイライ

ト $([K_{0.61}Na_{0.02}Ca_{0.01}](Al_{1.29}Fe(III)_{0.41}Fe(II)_{0.19}Mg_{0.18}Ti_{0.04})[Si_{3.34}Al_{0.66}]O_{10}(OH)_2)$ が収着を支配しているものと考えられる。このことから、既存のイライト収着モデルを適用することによりその妥当性を検討することとした。

4.2.2 モデルの概要

本研究で採用するモデルは、Cs がイライト中の 1 価陽イオンとイオン交換反応により収着することを仮定している。すなわち、



という交換反応を前提とする。

Bradbury and Baeyens は、欧州の 4 種の粘土質岩 (Boom Clay, Oxford Clay, Palfris Clay and Opalinus Clay) に対して(4-3)式を用いたイオン交換モデルにより Cs の収着挙動を解析している¹⁸⁾。このモデルでは 3 種類の収着サイト、すなわち親和力が強くサイト容量が小さい「すり切れた端面のサイト (frayed edge site; FES)」と実験結果をより正確に説明するための「Type-II サイト」の 2 種類と、親和力が弱くサイト容量が大きい「平面サイト (planar site; PS)」から構成される。モデルのイメージ図を図 7 に示す。

本モデルによる K^+ と Cs^+ のイオン交換反応を例にとると、反応の選択係数 (${}^C_K K_c$) は次式で表される。

$${}^C_K K_c = \frac{N_{Cs}}{N_K} \frac{a_K}{a_{Cs}} = \frac{N_{Cs}}{N_K} \frac{\gamma_K}{\gamma_{Cs}} \frac{(K)}{(Cs)} \quad (4-4)$$

ここで、 a は活量、 γ は活量係数、 (K) はカリウムのモル濃度を表す。 Cs^+ および K^+ がいずれも 1 価であることから、活量係数はほぼ 1 である。 N_{Cs} および N_K は、収着量 $\Gamma_{Cs(or K)}$ [eq./kg] と収着サイト容量 Q [eq./kg] を用いて次式で表される。

$$N_{Cs(or K)} = \Gamma_{Cs(or K)} / Q \quad (4-5)$$

Cs の収着が低濃度領域で起こるものとする、(4-4)式で $N_{Cs} \ll 1$ 且つ $N_K \sim 1$ となるので、

$$\frac{C_s}{K} K_c = N_{Cs} \frac{(K)}{(Cs)} \quad (4-6)$$

となる。さらに、(4-6)式に(4-5)式を代入すると、

$$\frac{C_s}{K} K_c = \frac{\Gamma_{Cs}}{(Cs)} (K) \frac{1}{Q} \quad (4-7)$$

が得られる。(4-7)式より、Cs の吸着量は吸着サイト容量に比例することがわかる。ここで、Cs の吸着分配係数を ${}^{Cs}K_d$ とすると、 ${}^{Cs}K_d = \Gamma_{Cs} / (Cs)$ であることから、選択係数と吸着分配係数の関係は

$$\frac{C_s}{K} K_c = {}^{Cs}K_d (K) \frac{1}{Q} \quad (4-8)$$

で表される。

4.2.3 最小二乗法による適合結果および考察

本研究では、サイト容量および選択係数の値については表 14 に示す Bradbury and Baeyens¹⁸⁾ の値を採用し、イライト含有量のみをパラメータとして、実験結果に対する適合を行った。砂岩に対する適合結果を図 8 (pH 依存性) および図 9 (平衡 Cs⁺濃度依存性) に、泥岩に対する適合結果を図 10 (pH 依存性) および図 11 (平衡 Cs⁺濃度依存性) に示す。また、パラメータとしたイライト含有量の最適値を表 15 に示す。得られたイライト含有率は、砂岩の場合も泥岩の場合も、粘土鉱物全体の定量結果の半分程度の値となった。堆積岩中には、ベントナイトの主成分であるスメクタイト等も含まれていることから、表 15 に示す値は概ね妥当なものと思われる。

図 8 および図 10 を見ると、NaCl 水溶液における実験値に対する適合がうまくいっていないことがわかる。これは、NaCl 水溶液中における K⁺濃度を定量しておらず、暫定的に 0 M としていることによると思われる。堆積岩に対する Cs の吸着において、K⁺が重要な役割を果たすことが明らかになったことから、今後は K⁺濃度についても慎重に取り扱うことが重要であると考えられる。また、核種移行研究において、地下水系を模擬する実験として NaCl 水溶液 (K⁺が存在しない系) が多く用いられるが、本研究のように K⁺が重要な役割を果たす場合には実験系の設定についても慎重な対応が必要と思われる。

表 13 最小二乗法で得られたベントナイトに対する Cs⁺と Na⁺および
K⁺の競争反応の平衡定数

| 溶液 | log K _{Cs/Na} | log K _{Cs/K} |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 海水系模擬間隙水 (対クニゲル V1 [®]) | 0.60 ± 0.04 | |
| 0.02~0.7 M NaCl | 0.44 ± 0.07 | |
| 0.7 M KCl | | -0.83 ± 0.12 |

表 14 イライトモデルで用いたサイト容量および選択係数¹⁸⁾
 (陽イオン交換容量 (CEC) = 0.2 eq. g⁻¹)

| サイト種類 | FES | Type II site | PS |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| サイト容量 [eq. kg ⁻¹] | 5×10 ⁻⁴ | 4×10 ⁻² | 1.6×10 ⁻¹ |
| 選択係数 | | | |
| $\log \frac{Cs}{K} K_c$ | 4.6 | 1.5 | 0.5 |
| $\log \frac{Rb}{K} K_c^*$ | 2.2 | 0.5 | 0.5 |
| $\log \frac{Cs}{Na} K_c$ | 7.0 | 3.6 | 1.6 |
| $\log \frac{Cs}{NH_4} K_c$ | 3.5 | – | – |
| $\log \frac{K}{Na} K_c$ | 2.4 | 2.1 | 1.1 |
| $\log \frac{NH_4}{K} K_c$ | 1.1 | – | – |

*本研究では Rb が実験系に含まれていないため使用していない。

表 15 適合で得られたイライト含有量の最適値

| 固相 | 適合結果 (wt%) | 文献値 (粘土鉱物 wt%) |
|----|-------------------|----------------|
| 砂岩 | $5.34 \pm 0.57^*$ | 12.9 |
| 泥岩 | $2.40 \pm 0.40^*$ | 4.5 |

*適合結果の誤差は信頼度 95 % 区間 (標準偏差×1.96) を示す。

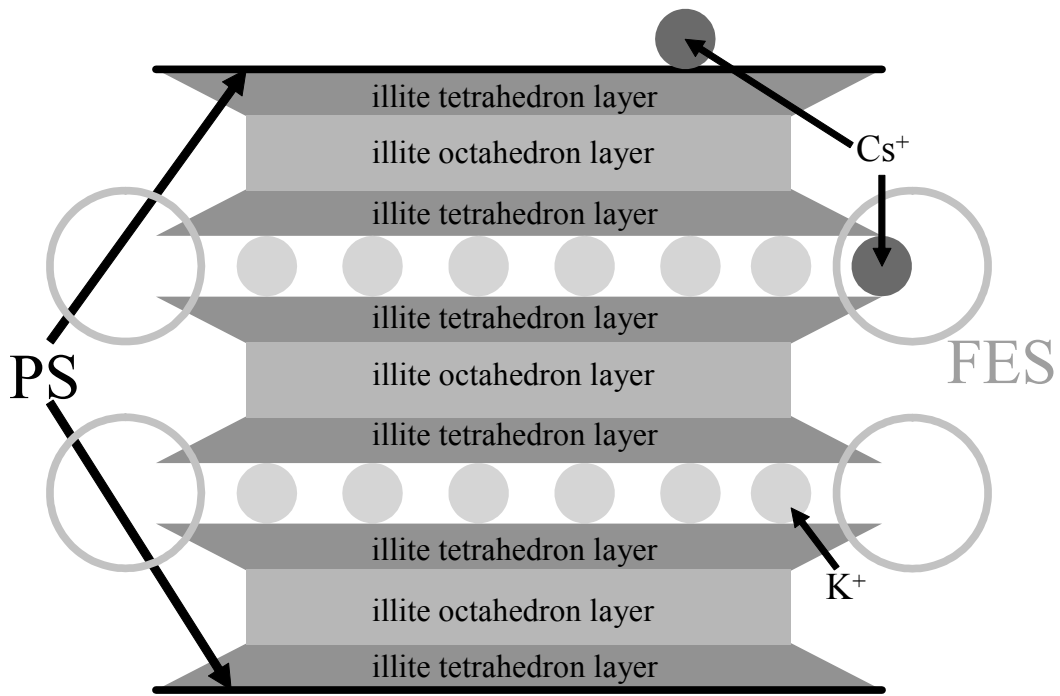


図7 イライトモデルのイメージ図

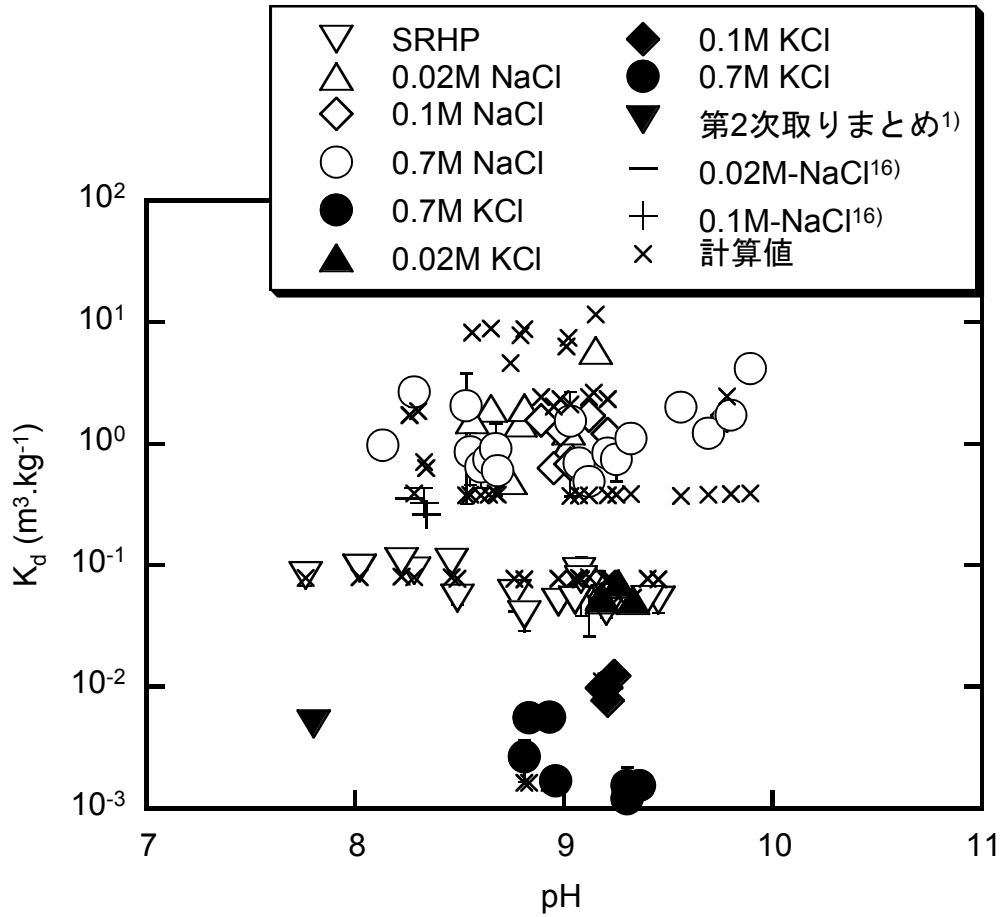


図8 イライトモデルを用いた砂岩に対するCsの収着挙動の解析結果
(pH依存性)

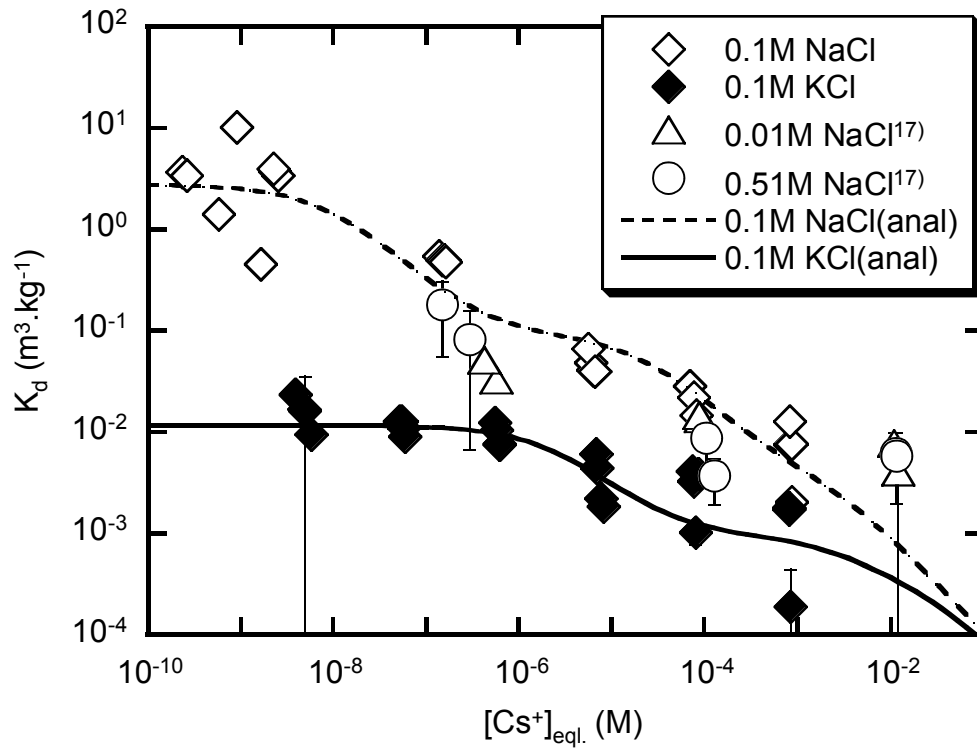


図9 イライトモデルを用いた砂岩に対するCsの収着挙動の解析結果
(平衡Cs濃度依存性)

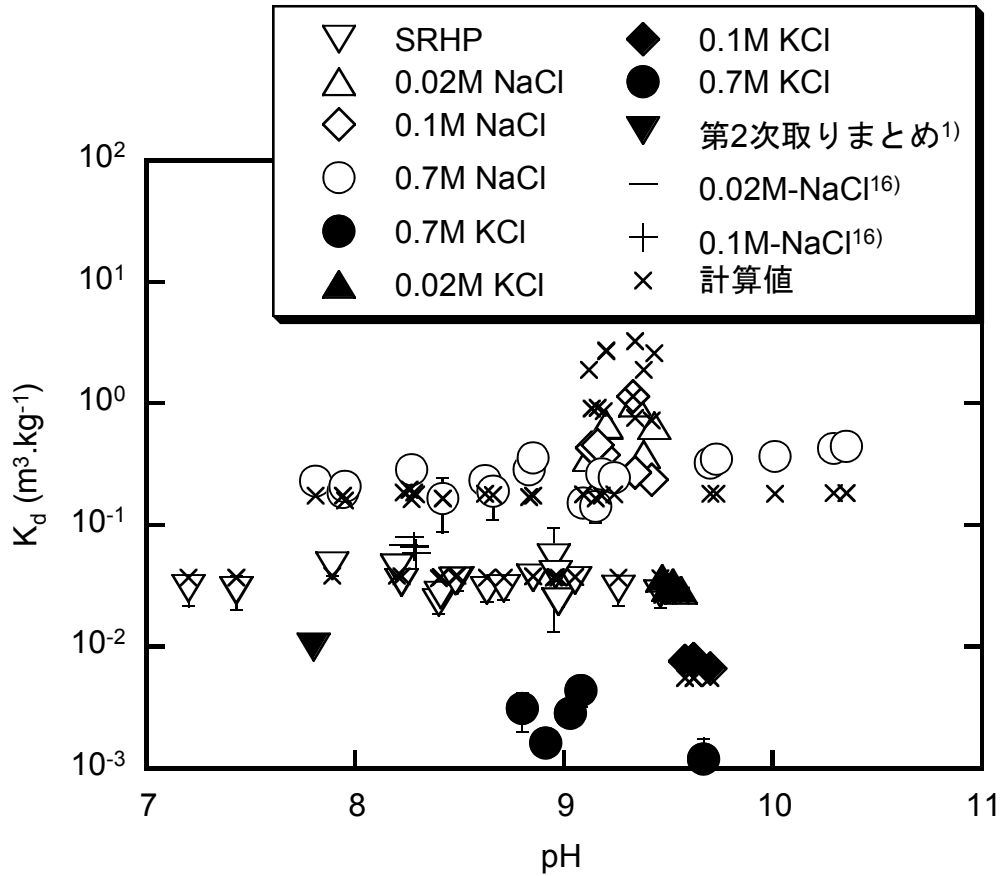


図10 イライトモデルを用いた泥岩に対するCsの吸着挙動の解析結果
(pH 依存性)

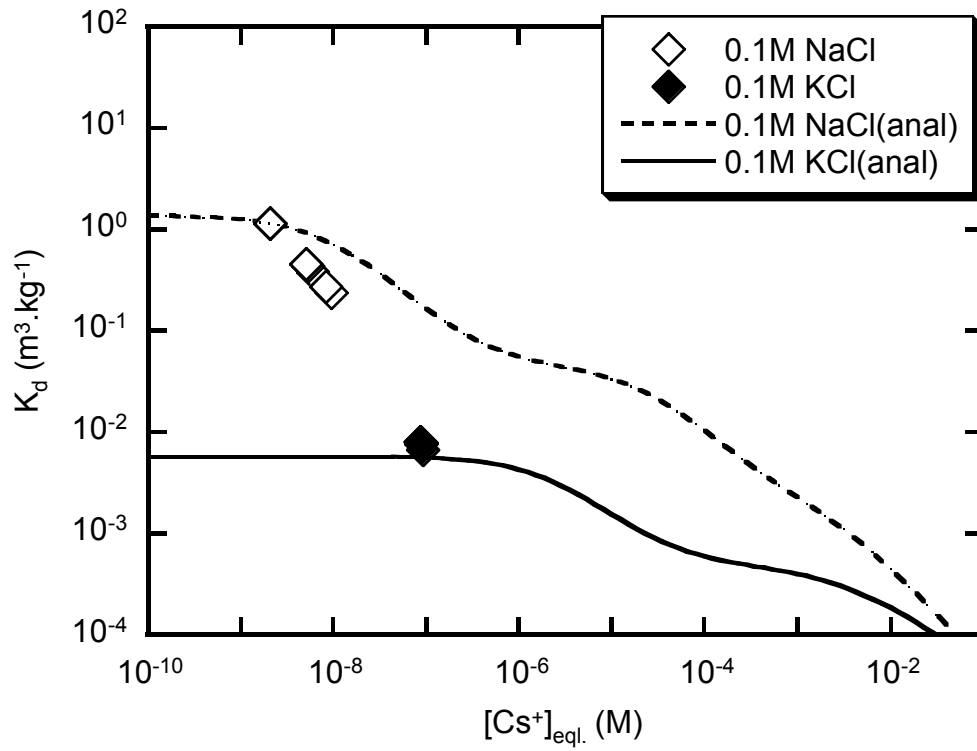


図 11 イライトモデルを用いた泥岩に対する Cs の収着挙動の解析結果
(平衡 Cs 濃度依存性)

5. 結言

海水系地下水中、塩化ナトリウム水溶液および塩化カリウム水溶液におけるベントナイトおよび堆積岩（砂岩および泥岩）に対するセシウムの収着分配係数を取得した。得られた分配係数の pH およびイオン強度依存性を調べたところ、いずれの固相に対してもセシウムは固相中の収着サイトとイオン交換反応によって収着していることが推定された。この際、ベントナイトに対する収着では、セシウムはナトリウムイオンとカリウムイオンのいずれとも競争的に反応するのに対し、堆積岩に対する収着ではセシウムはナトリウムイオンとは競合せず、カリウムイオンとのみ競争的に反応することがわかった。砂岩の主たる粘土鉱物はイライトであることと、泥岩にも粘土鉱物が含まれることが分かっており、これらの結果に基づいて堆積岩（特に砂岩）へのセシウムの収着挙動を考察した結果、支配的な収着サイトを堆積岩中のイライトによるものと仮定したモデルを用いて実験結果をよく説明できることがわかった。このように、岩石を構成する鉱物種と着目対象とするイオン種によっては塩濃度の高い海水系などの地下水を単なる塩化ナトリウム水溶液で模擬することが適切でない場合があり、今後の実験研究において慎重な対応が必要となる場合があることが示された。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構: “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—分冊3”, JNC TN1400 99-023 (1999).
- 2) 柴田雅博, 佐藤治夫, 小田治恵, 油井三和: “地層処分研究開発第2次取りまとめにおける緩衝材への放射性元素の分配係数の設定”, JNC TN8400 99-072, pp. 44-52 (1999).
- 3) 澁谷朝紀, 陶山忠宏, 柴田雅博: “性能評価で用いる岩石に対する核種の分配係数”, JNC TN8410 99-051, pp. 104-126 (1999).
- 4) E. K. Duursma: “Theoretical Experimental and Field Studies Comparing Reactions of Radioisotopes with Sediments and Suspended Particles of the Sea. Part A: Application to Field Studies”, Neth. J. Sea. Res., Vol. 16, No. 3. (1973).
- 5) L. L. Ames, J. E. McGarrah and B. A. Walker: “Basalt-Radionuclide Reactions: FY-1981 Annual Report”, RHO-BW-CR-127 P (1981).
- 6) A. Muurinen, J. Rantanen and P. Penttila-Hiltunen: “Diffusion Mechanisms of Strontium, Cesium and Cobalt in Compacted Sodium Bentonite”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 50, pp. 617-624 (1985).
- 7) J. J. W. Higgo, L. V. C. Rees, T. G. Coles, and D. S. Cronan,: “Distribution of Radionuclides through Deep-Sea Sediments”, DOE-RW-87053 (1987).
- 8) L. Gorgeon: “Contribution a la Modelisation Physico-Chimique de la Retention de Radioelements a vie Longue par des Materiaux Argileux”, THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6 (1994).
- 9) Fujikawa, Y. and Fukui, M.: Radionuclide Sorption to Rocks and Minerals: Effects of pH and Inorganic Anions. Part 1. Sorption of Cesium, Cobalt, Strontium and Manganese”, Radiochim. Acta, Vol. 76, pp. 153-162 (1997).
- 10) A. Kitamura, T. Yamamoto, H. Moriyama, S. Nishikawa: “Analysis of Adsorption Behavior of Cesium onto Quartz Using Electrical Double Layer Model”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 33, No. 11, pp. 840-845 (1996).
- 11) A. Kitamura, T. Yamamoto, H. Moriyama, S. Nishikawa: “Selective Adsorption of Cesium Ions onto Granite”, J. Nucl. Fuel Cycle and Environ, Vol. 4, No. 1, pp. 39-45 (1997).
- 12) 児玉敏孝, 清水博行, 他: “紀伊半島田辺層群の層序と構造”, 地球科学, Vol. 38, p. 249 (1981).
- 13) 佐藤治夫: “砂岩およびベントナイトに対する物理化学特性評価”, JNC TN1400 2003-013 (2004).
- 14) 佐藤治夫: “砂岩の粘土鉱物分析”, JNC TN1400 2005-005 (2004).

- 15) 小田知恵, 柴田雅博: “ベントナイト-水相互作用の実験とモデル化”, JNC TN8400 99-032(1999).
- 16) 芦田敬, 澁谷朝紀, 他: “クオリティにおける核種移行研究-第2次取りまとめ反映に向けたデータ取得-”, JNC TN8400 99-083(1999).
- 17) 佐藤治夫: “堆積岩系岩石マトリクス中のイオンの拡散移行過程に関する研究: バッチ法による砂岩への Cs⁺および I⁻イオンの収着分配係数の測定”, JNC TN1400 2003-012 (2003).
- 18) M. H. Bradbury and B. Baeyens: “A Generalised Sorption Model for the Concentration Dependent Uptake of Caesium by Argillaceous Rocks”, J. Cont. Hydrol., Vol. 42, pp. 141-163 (2000).

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

| 基本量 | SI 基本単位 | |
|-------|---------|-----|
| | 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 |
| 物質の量 | モル | mol |
| 光度 | カンデラ | cd |

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

| 組立量 | SI 基本単位 | |
|-----------------|--------------|--------------------|
| | 名称 | 記号 |
| 面積 | 平方メートル | m ² |
| 体積 | 立方メートル | m ³ |
| 速度 | メートル毎秒 | m/s |
| 加速度 | メートル毎秒毎秒 | m/s ² |
| 波数 | 毎メートル | m ⁻¹ |
| 密度 (質量密度) | キログラム毎立方メートル | kg/m ³ |
| 質量体積 (比体積) | 立方メートル毎キログラム | m ³ /kg |
| 電流密度 | アンペア毎平方メートル | A/m ² |
| 磁界の強さ (物質量の) 濃度 | アンペア毎メートル | A/m |
| 輝度 | モル毎立方メートル | mol/m ³ |
| 屈折率 | カンデラ毎平方メートル | cd/m ² |
| | (数の) 1 | 1 |

表5. SI 接頭語

| 乗数 | 接頭語 | 記号 | 乗数 | 接頭語 | 記号 |
|------------------|-----|----|-------------------|------|----|
| 10 ²⁴ | ヨタ | Y | 10 ⁻¹ | デシ | d |
| 10 ²¹ | ゼタ | Z | 10 ⁻² | センチ | c |
| 10 ¹⁸ | エクサ | E | 10 ⁻³ | ミリ | m |
| 10 ¹⁵ | ペタ | P | 10 ⁻⁶ | マイクロ | μ |
| 10 ¹² | テラ | T | 10 ⁻⁹ | ナノ | n |
| 10 ⁹ | ギガ | G | 10 ⁻¹² | ピコ | p |
| 10 ⁶ | メガ | M | 10 ⁻¹⁵ | フェムト | f |
| 10 ³ | キロ | k | 10 ⁻¹⁸ | アト | a |
| 10 ² | ヘクト | h | 10 ⁻²¹ | ゼプト | z |
| 10 ¹ | デカ | da | 10 ⁻²⁴ | ヨクト | y |

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

| 組立量 | SI 組立単位 | | | |
|---|-----------------------|-------------------|----------------------|---|
| | 名称 | 記号 | 他のSI単位による表し方 | SI基本単位による表し方 |
| 平面角 | ラジアン ^(a) | rad | | m ² ・m ⁻¹ =1 ^(b) |
| 立体角 | ステラジアン ^(a) | sr ^(c) | | m ² ・m ⁻² =1 ^(b) |
| 周波数 | ヘルツ | Hz | | s ⁻¹ |
| 力 | ニュートン | N | | m ² ・kg ² ・s ⁻² |
| 圧力, 応力 | パスカル | Pa | N/m ² | m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻² |
| エネルギー, 仕事, 熱量 | ジュール | J | N・m | m ² ・kg ² ・s ⁻² |
| 工率, 放射束 | ワット | W | J/s | m ² ・kg ² ・s ⁻³ |
| 電荷, 電気量 | クーロン | C | | s ² ・A |
| 電位差 (電圧), 起電力 | ボルト | V | W/A | m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻¹ |
| 静電容量 | ファラド | F | C/V | m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ² |
| 電気抵抗 | オーム | Ω | V/A | m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻² |
| コンダクタンス | ジーメン | S | A/V | m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ³ ・A ² |
| 磁束密度 | ウェーバ | Wb | V・s | m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻¹ |
| 磁束 | テスラ | T | Wb/m ² | kg ² ・s ⁻² ・A ⁻¹ |
| インダクタンス | ヘンリー | H | Wb/A | m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻² |
| セルシウス温度 | セルシウス度 ^(d) | °C | | K |
| 光照射度 | ルーメン | lm | cd・sr ^(c) | m ² ・m ⁻² ・cd=cd |
| 放射能 | ベクレル | Bq | lm/m ² | m ² ・m ⁴ ・cd=m ² ・cd |
| 吸収線量, 質量エネルギー当量, カーマ線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量 | グレイ | Gy | J/kg | m ² ・s ⁻² |
| | シーベルト | Sv | J/kg | m ² ・s ⁻² |

- (a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作る際のいくつかの用例は表4に示されている。
 (b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。
 (c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
 (d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

| 組立量 | SI 組立単位 | | |
|------------------------|-------------------|------------------------|---|
| | 名称 | 記号 | SI 基本単位による表し方 |
| 粘着力のモーメント | パスカル秒 | Pa・s | m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻¹ |
| 表面張力 | ニュートンメートル | N・m | m ² ・kg ² ・s ⁻² |
| 角速度 | ニュートン毎メートル | N/m | kg ² ・s ⁻² |
| 角加速度 | ラジアン毎秒 | rad/s | m ² ・m ⁻¹ ・s ⁻¹ =s ⁻¹ |
| 熱流密度, 放射照度 | ラジアン毎平方メートル | rad/s ² | m ² ・m ⁻¹ ・s ⁻² =s ⁻² |
| 熱容量, エントロピー | ワット毎平方メートル | W/m ² | kg ² ・s ⁻³ |
| 質量熱容量 (比熱容量), 質量エントロピー | ジュール毎キログラム | J/K | m ² ・kg ² ・s ⁻² ・K ⁻¹ |
| 質量エネルギー (比エネルギー) | ジュール毎キログラム | J/(kg・K) | m ² ・s ⁻² ・K ⁻¹ |
| 熱伝導率 | ジュール毎メートル毎ケルビン | J/(m・K) | m ² ・s ⁻² ・K ⁻¹ |
| 体積エネルギー | ワット毎メートル毎ケルビン | W/(m・K) | m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・K ⁻¹ |
| 電界の強さ | ジュール毎立方メートル | J/m ³ | m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻² |
| 体積電荷 | ボルト毎メートル | V/m | m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻¹ |
| 電気変位 | クーロン毎立方メートル | C/m ³ | m ⁻³ ・s ² ・A |
| 誘電率 | クーロン毎平方メートル | C/m ² | m ⁻² ・s ² ・A |
| 透磁率 | ファラド毎メートル | F/m | m ⁻³ ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ² |
| モルエネルギー | ヘンリー毎メートル | H/m | m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻² |
| モルエントロピー, モル熱容量 | ジュール毎モル | J/mol | m ² ・kg ² ・s ⁻² ・mol ⁻¹ |
| 照射線量 (X線及びγ線) | ジュール毎モル毎ケルビン | J/(mol・K) | m ² ・kg ² ・s ⁻² ・K ⁻¹ ・mol ⁻¹ |
| 吸収線量 | クーロン毎キログラム | C/kg | kg ⁻¹ ・s ² ・A |
| 放射線量率 | グレイ毎秒 | Gy/s | m ² ・s ⁻³ |
| 放射強度 | ワット毎ステラジアン | W/sr | m ⁴ ・m ⁻² ・kg ² ・s ⁻³ =m ² ・kg ² ・s ⁻³ |
| 放射輝度 | ワット毎平方メートル毎ステラジアン | W/(m ² ・sr) | m ² ・m ⁻² ・kg ² ・s ⁻³ =kg ² ・s ⁻³ |

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

| 名称 | 記号 | SI 単位による値 |
|------|------|--|
| 分 | min | 1 min=60s |
| 時 | h | 1 h=60 min=3600 s |
| 日 | d | 1 d=24 h=86400 s |
| 度 | ° | 1°=(π/180) rad |
| 分 | ′ | 1′=(1/60)°=(π/10800) rad |
| 秒 | ″ | 1″=(1/60)′=(π/648000) rad |
| リットル | l, L | 1 l=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³ |
| トン | t | 1 t=10 ³ kg |
| ネーパ | Np | 1 Np=1 |
| ベル | B | 1 B=(1/2) ln10 (Np) |

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

| 名称 | 記号 | SI 単位であらわされる数値 |
|----------|----|---|
| 電子ボルト | eV | 1 eV=1.60217733(49)×10 ⁻¹⁹ J |
| 統一原子質量単位 | u | 1 u=1.6605402(10)×10 ⁻²⁷ kg |
| 天文単位 | ua | 1 ua=1.49597870691(30)×10 ¹¹ m |

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

| 名称 | 記号 | SI 単位であらわされる数値 |
|----------|-----|--|
| 海里 | 海里 | 1 海里=1852m |
| ノット | ノット | 1 ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s |
| アール | a | 1 a=1 dam ² =10 ² m ² |
| ヘクタール | ha | 1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ² |
| バール | bar | 1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa |
| オングストローム | Å | 1 Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m |
| バール | b | 1 b=100fm ² =10 ⁻²⁸ m ² |

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

| 名称 | 記号 | SI 単位であらわされる数値 |
|--------|-----|---|
| エルグ | erg | 1 erg=10 ⁻⁷ J |
| ダイン | dyn | 1 dyn=10 ⁻⁵ N |
| ポアズ | P | 1 P=1 dyn・s/cm ² =0.1Pa・s |
| ストークス | St | 1 St=1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s |
| ガウス | G | 1 G=10 ⁴ T |
| エルステッド | Oe | 1 Oe=(1000/4π)A/m |
| マクスウェル | Mx | 1 Mx=10 ⁻⁸ Wb |
| スチル | sb | 1 sb=1cd/cm ² =10 ⁴ cd/m ² |
| ホト | ph | 1 ph=10 ⁴ lx |
| ガリ | Gal | 1 Gal=1cm/s ² =10 ⁻² m/s ² |

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

| 名称 | 記号 | SI 単位であらわされる数値 |
|-----------|--------|--|
| キュリー | Ci | 1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq |
| レントゲン | R | 1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg |
| ラド | rad | 1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy |
| レム | rem | 1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv |
| X線単位 | X unit | 1 X unit=1.002×10 ⁻⁴ nm |
| ガンマ | γ | 1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T |
| ジャンスキー | Jy | 1 Jy=10 ⁻²⁶ W・m ⁻² ・Hz ⁻¹ |
| フェルミ | fm | 1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m |
| メートル系カラット | carat | 1 metric carat=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg |
| トル | Torr | 1 Torr=(101 325/760) Pa |
| 標準大気圧 | atm | 1 atm=101 325 Pa |
| カリ | cal | |
| マイクロン | μ | 1 μ=1μm=10 ⁻⁶ m |

