

JAERI-Research

95-044



砂に吸着した放射性核種の脱離挙動に
及ぼす乾燥の効果

1995年6月

田中忠夫

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。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 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おこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 株式会社原子力資料サービス

砂に吸着した放射性核種の脱離挙動に及ぼす乾燥の効果

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

田中 忠夫

(1995年5月18日受理)

降雨と蒸発が繰り返し行われる自然界の通気層土壌中における放射性核種の吸着・脱離挙動を明らかにするため、海岸砂に吸着させた ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs を乾燥と湿潤が繰り返し生じる条件下で脱離させるバッチ法脱離実験を実施した。

全ての放射性核種の脱離率は乾燥期間の影響を受けなかった。乾湿脱離条件下での ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の脱離率は連続脱離条件下での値に比較して増加したが、 ^{60}Co の脱離率は連続脱離条件下での値との有意な差はみられなかった。また、乾湿脱離条件下では砂表面の崩壊が生じ、それに伴い砂からイオン及び土壌微細粒子が液相中へ溶離された。乾湿脱離条件下における ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の脱離率の増加は、 ^{137}Cs を固定した土壌微細粒子の発生及び水に接している間に生じる砂表面の変質に起因させられた。

Effects of Drying on Desorption Behavior of Radionuclides Adsorbed on A Sand

Tadao TANAKA

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

(Received May 18, 1995)

In order to study on adsorption and desorption behavior of radionuclide in a natural aerated soil layer repeated a cycle of rainfall and evaporation, desorption experiments of ^{60}Co , ^{85}Sr and ^{137}Cs adsorbed on a coastal sand have been performed by a batch method, in which a drying and an elution with deionized water were repeated.

Desorption ratios of the three radionuclides to the sorbed ones were not affected by the drying period. The desorption ratios of ^{85}Sr and ^{137}Cs under the discontinuous elution cycled drying and elution were larger than that under the continuous elution, while no differences in the desorption ratio of ^{60}Co were observed between both the elution procedures. The sand surface was weathered under the discontinuous elution, so that some ions and fine soil particles were dissociated from the sand into the eluents. Increase of the desorption ratios of ^{85}Sr and ^{137}Cs under the discontinuous elution could be attributable to a degradation of the sand surface during contact period with water and to a generation of the fine soil particles fixed ^{137}Cs .

Keywords: Adsorption, Desorption, Cobalt 60, Strontium 85, Cesium 137, Batch Method, Fine Soil Particle, Drying Period, Coastal Sand, Degradation.

目 次

| | |
|------------------------------|----|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 実 験 | 1 |
| 2.1 調 整 砂 | 1 |
| 2.2 放射性核種の吸着・脱離実験 | 1 |
| 3. 放射性核種の脱離挙動に及ぼす乾燥の効果 | 3 |
| 4. 考 察 | 3 |
| 5. 結 言 | 6 |
| 謝 辞 | 6 |
| 参考文献 | 7 |
| 付録1 | 17 |
| 付録2 | 19 |

Contents

| | |
|--|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Experimental | 1 |
| 2.1 Prepared Sand | 1 |
| 2.2 Adsorption and Desorption Experiments of Radionuclides | 1 |
| 3. Effects of Drying on Desorption Behavior of Radionuclides | 3 |
| 4. Discussion | 3 |
| 5. Conclusion | 6 |
| Acknowledgement | 6 |
| References | 7 |
| Appendix 1 | 17 |
| Appendix 2 | 19 |

1. 緒 言

低レベル放射性廃棄物の浅地中処分において安全評価の対象地層の1つとなる通気層では、地下水層中に比べて非定常かつ不均一な地中水の流れが生じている。特に地表面付近では、不定期に起こる降雨による湿潤と蒸発との繰り返しのため、水の挙動は非常に複雑になる。このような通気層中で生じる複雑な水の挙動と放射性核種の土壤中移行との関係を明らかにするため、通気層中の水分率と放射性核種の地中移行性の関係⁽¹⁾、水の蒸発と放射性核種の地中移行性の関係⁽²⁾等が研究されてきた。

筆者らは、放射性核種の通気層中移行に及ぼす地中水の不連続な流れの影響について調べ、これまでに、連続な流れに比べて不連続な流れの条件下では、移行しやすい $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ 等の粒子性化学種の存在割合が高くなること⁽³⁾、並びに陽イオン性 ^{85}Sr の移行速度が大きくなることを示唆する結果を得てきた⁽⁴⁾。

乾燥と湿潤の繰り返し条件が放射性核種の移行性に変化を引き起こす原因として、流れの停止による水分率や流れの変化が移流・拡散現象に及ぼす影響、並びに乾燥と湿潤が繰り返されることによる土壌の変質が脱離現象に及ぼす効果等が考えられる。

本研究では、海岸砂質土壌に吸着させた ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs を乾燥と湿潤が繰り返し生じる条件下で脱離させるバッチ法脱離実験を実施し、乾湿条件下における放射性核種の土壌からの脱離現象を連続的な湿潤条件の下での脱離現象との比較から明らかにするとともに、乾湿脱離条件下における放射性核種の脱離メカニズムについて検討する。

2. 実 験

2.1 調整砂

日本原子力研究所東海研究所の敷地内のより採取した海岸砂質土壌を調整した後、放射性核種の吸着脱離媒体として使用した。土壌試料の粒度分布、鉱物組成等の物理的性質をTable 1に、また化学組成、交換性陽イオン量等の化学的性質をTable 2に示す。採取した土壌試料は風乾した後、J I S標準篩で1.68mm以上の礫分を取り除いた。さらに、脱イオン水で十分洗浄し、粘度及びシルト分を除去した砂粒子分を乾燥して調整した。

2.2 放射性核種の吸着・脱離実験

放射性核種の調整砂への吸着実験及び脱離実験はバッチ法により行った。対象とした放射性核種は ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs である。日本アイソトープ協会より購入した塩化物形 ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の塩酸酸性溶液（比放射能はそれぞれ、 1.7×10^{11} 、 5.0×10^{12} 及び $9.4 \times 10^{11}\text{Bq/g}$ ）を脱イオン水で希釈することにより、各放射性核種濃度が $3.7 \times 10^3\text{Bq/ml}$ 程度の混合放射性水溶液を得た。なお、pHは1 mol/lの水酸化ナトリウムを用いて中性に調節した。この混合放射性水溶液100mlと調整砂

1. 緒 言

低レベル放射性廃棄物の浅地中処分において安全評価の対象地層の1つとなる通気層では、地下水層中に比べて非定常かつ不均一な地中水の流れが生じている。特に地表面付近では、不定期に起こる降雨による湿潤と蒸発との繰り返しのため、水の挙動は非常に複雑になる。このような通気層中で生じる複雑な水の挙動と放射性核種の土壤中移行との関係を明らかにするため、通気層中の水分率と放射性核種の地中移行性の関係⁽¹⁾、水の蒸発と放射性核種の地中移行性の関係⁽²⁾等が研究されてきた。

筆者らは、放射性核種の通気層中移行に及ぼす地中水の不連続な流れの影響について調べ、これまでに、連続な流れに比べて不連続な流れの条件下では、移行しやすい $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ 等の粒子性化学種の存在割合が高くなること⁽³⁾、並びに陽イオン性 ^{85}Sr の移行速度が大きくなることを示唆する結果を得てきた⁽⁴⁾。

乾燥と湿潤の繰り返し条件が放射性核種の移行性に変化を引き起こす原因として、流れの停止による水分率や流れの変化が移流・拡散現象に及ぼす影響、並びに乾燥と湿潤が繰り返されることによる土壌の変質が脱離現象に及ぼす効果等が考えられる。

本研究では、海岸砂質土壌に吸着させた ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs を乾燥と湿潤が繰り返し生じる条件下で脱離させるバッチ法脱離実験を実施し、乾湿条件下における放射性核種の土壌からの脱離現象を連続的な湿潤条件の下での脱離現象との比較から明らかにするとともに、乾湿脱離条件下における放射性核種の脱離メカニズムについて検討する。

2. 実 験

2.1 調整砂

日本原子力研究所東海研究所の敷地内のより採取した海岸砂質土壌を調整した後、放射性核種の吸着脱離媒体として使用した。土壌試料の粒度分布、鉱物組成等の物理的性質をTable 1に、また化学組成、交換性陽イオン量等の化学的性質をTable 2に示す。採取した土壌試料は風乾した後、J I S標準篩で1.68mm以上の礫分を取り除いた。さらに、脱イオン水で十分洗浄し、粘度及びシルト分を除去した砂粒子分を乾燥して調整した。

2.2 放射性核種の吸着・脱離実験

放射性核種の調整砂への吸着実験及び脱離実験はバッチ法により行った。対象とした放射性核種は ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs である。日本アイソトープ協会より購入した塩化物形 ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の塩酸酸性溶液（比放射能はそれぞれ、 1.7×10^{11} 、 5.0×10^{12} 及び $9.4 \times 10^{11}\text{Bq/g}$ ）を脱イオン水で希釈することにより、各放射性核種濃度が $3.7 \times 10^3\text{Bq/ml}$ 程度の混合放射性水溶液を得た。なお、pHは1 mol/lの水酸化ナトリウムを用いて中性に調節した。この混合放射性水溶液100mlと調整砂

10gとをパイレックス製ガラスフラスコ内で、時々振とうさせながら室温で3日間接触させた。固液接触後の液相を特に固液分離操作を行わずに採取し、その放射性核種濃度をORTEC社製Ge半導体検出器で測定した。調整砂への放射性核種吸着量は、固液接触前後の放射性核種濃度の変化から次式により算出した。

$$Q = \frac{C_0 - C_1}{C_0} W$$

ここで、 C_0 は固液接触前の液相中放射性核種濃度(Bq/ml)、 C_1 は固液接触開始から3日後の液相中放射性核種濃度(Bq/ml)、 W は液量(ml)、 Q は10gの調整砂に吸着した放射性核種量(Bq)である。

脱離実験のフローチャートをFig. 1に示す。上記の吸着実験の系から液を取り除いてから、放射性核種を吸着させた調整砂を乾燥させた。7日間放置した後、この乾燥調整砂を100mlの脱イオン水と24時間接触させ、吸着している放射性核種を脱離させた。この乾燥と脱離の操作を1, 2, 3, 4及び5回繰り返すD-1~5の乾湿脱離実験を実施した。比較実験として、乾燥を行わず脱イオン水による24時間脱離を連続して1~5回繰り返すW-1~5の連続脱離実験を実施した。おのこの連続脱離及び乾湿脱離実験によって脱イオン水中に脱離された放射性核種の量を脱離液中の放射性核種濃度の測定値から求めた。また、脱離液中の K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 濃度及びpHを東亜電波製イオンメータIM-7Bを用いたイオン電極法により、並びに土壤微細粒子濃度を島津製作所製UV-240を用いたUV吸収スペクトル法によりそれぞれ測定した(付録1参考)。脱イオン水を用いた各回数の脱離実験後の調整砂に吸着しているイオン交換性の放射性核種の残存量を確認するため、1mol/lのKCl水溶液100mlと24時間接触させ、KCl水溶液中に脱離した放射性核種の量を求めた。なお、放射性核種の脱離挙動に及ぼす乾燥期間の影響についても確認するため、乾燥期間を0~110日の間で変化させた条件で放置した後、脱イオン水100mlと24時間、続いて1mol/lのKCl水溶液100mlと24時間接触させ、これら液相中へ脱離した放射性核種の量を測定する乾湿脱離実験T-0~110を行った。実施した脱離実験のタイプをTable 3にまとめて示す。

調整砂への放射性核種の吸着メカニズムを調べるため、次に示す5種類の抽出試薬を用いて調整砂に吸着した放射性核種の連続抽出を行った⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

- ・ 1段目の抽出： Ca^{2+} と交換可能な吸着形態にあるフラクションを脱離させるため、0.5mol/lの $CaCl_2$ 水溶液で3回抽出
- ・ 2段目の抽出： K^+ で脱離可能な吸着形態にあるフラクションを0.5mol/lのKCl水溶液で2回抽出
- ・ 3段目の抽出：マンガン水酸化・酸化物と結合しているフラクションを脱離させるため、0.1mol/lの $NH_2OH \cdot HCl$ 塩酸溶液(pH 2)で2回抽出
- ・ 4段目の抽出：鉄水酸化・酸化物と結合しているフラクションを脱離させるため、0.2mol/lのK-oxalate(シュウ酸カリウム水溶液)で2回抽出
- ・ 5段目の抽出：有機態やCalciteと結合しているフラクションを脱離させるため、60°Cで30%の H_2O_2 と6時間反応

おのおのの抽出液中の放射性核種濃度を測定し、各抽出フラクションの割合を求めた。

3. 放射性核種の脱離挙動に及ぼす乾燥の効果

乾燥期間の影響について調べた乾湿脱離実験T-1~110における液相中への放射性核種の脱離率、すなわち調整砂に吸着させた放射性核種量 Q (Bq) に対する脱イオン水及びKCl水溶液による脱離量 E (Bq) の割合をFig. 2に示す。調整砂の乾燥期間を0から110日まで変えても、脱イオン水及びKClによる各放射性核種の脱離率に有意な変化は観察されなかった。この結果は、放射性核種の種類によらず、調整砂からの脱離挙動は乾燥期間の影響を受けないことを示している。

Figure 3は、乾湿脱離D-1~5及び連続脱離W-1~5の両実験について、調整砂に吸着した放射性核種の脱イオン水による脱離率の平均値を脱離回数に対してプロットしたものである(付録2参考)。両実験において ^{60}Co は、1回目の脱離操作では吸着量の1%ほどが脱離したが、2回目以降は脱離率が著しく小さくなり、その後脱離回数が増すに従って脱離率は徐々に減少する傾向が観察された。また、連続脱離と乾湿脱離の両実験の間で、脱離率の有意な差は見い出されなかった。これに対し、連続脱離実験における ^{85}Sr の脱離率は脱離回数とともに増加した。バラツキは大きい。乾湿脱離実験においても同様の傾向が見られた。さらに、乾湿脱離実験における ^{85}Sr の脱離率は連続脱離実験に比較して大きくなる傾向を示した。 ^{137}Cs の脱離率は、 ^{60}Co 及び ^{85}Sr に比べ著しく小さく、乾湿脱離及び連続脱離の両実験において脱離回数によらずほぼ一定であった。また、乾湿脱離実験における脱離率は、連続脱離実験に比較して明らかに大きい値を示した。

放射性核種によって異なる乾燥と湿潤の繰り返しによる脱離率の増大の効果を明らかに示すため、連続脱離条件に対する乾湿脱離条件での脱離率の比を脱離回数ごとに得た(Fig. 4)。乾湿脱離条件下での脱離率の増加は ^{137}Cs で最も顕著に見られ、連続脱離条件に比較して砂からの脱離率は約4倍高くなることを見い出された。乾湿脱離条件における ^{85}Sr の脱離率は、連続脱離条件に比較して1回目が5倍、2回目が3倍高かった。脱離回数が増すに従ってその差は減少し、5回目ではほぼ同じになり、乾湿脱離条件は初期の脱離現象にのみ効果があることが分かった。 ^{60}Co の脱離率の比は脱離回数によらずほぼ1であり、乾湿脱離の効果は見られなかった。

4. 考 察

以上の結果から、脱イオン水による調整砂に吸着した放射性核種の脱離挙動に及ぼす乾燥の影響の大きさは、放射性核種の種類によって異なることを見い出された。これは、 ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の調整砂への吸着・脱離メカニズムがそれぞれ異なることに起因するものと考えられる。

Table 4は、調整砂に吸着した ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の結合形態を連続抽出法によって調べた結果である。 ^{85}Sr は Ca^{2+} によって98%、さらに続く K^{+} による連続抽出によって100%が脱離された。これは、 ^{85}Sr の調整砂への吸着メカニズムが、イオン交換に基づく単純な可逆反応であることを示している。

おのおのの抽出液中の放射性核種濃度を測定し、各抽出フラクションの割合を求めた。

3. 放射性核種の脱離挙動に及ぼす乾燥の効果

乾燥期間の影響について調べた乾湿脱離実験 T-1~110における液相中への放射性核種の脱離率、すなわち調整砂に吸着させた放射性核種量 Q (Bq) に対する脱イオン水及びKCl水溶液による脱離量 E (Bq) の割合を Fig. 2 に示す。調整砂の乾燥期間を 0 から 110 日まで変えても、脱イオン水及びKClによる各放射性核種の脱離率に有意な変化は観察されなかった。この結果は、放射性核種の種類によらず、調整砂からの脱離挙動は乾燥期間の影響を受けないことを示している。

Figure 3 は、乾湿脱離 D-1~5 及び連続脱離 W-1~5 の両実験について、調整砂に吸着した放射性核種の脱イオン水による脱離率の平均値を脱離回数に対してプロットしたものである (付録 2 参考)。両実験において ^{60}Co は、1 回目の脱離操作では吸着量の 1% ほどが脱離したが、2 回目以降は脱離率が著しく小さくなり、その後脱離回数が増すに従って脱離率は徐々に減少する傾向が観察された。また、連続脱離と乾湿脱離の両実験の間で、脱離率の有意な差は見い出されなかった。これに対し、連続脱離実験における ^{85}Sr の脱離率は脱離回数とともに増加した。バラツキは大きい。乾湿脱離実験においても同様の傾向が見られた。さらに、乾湿脱離実験における ^{85}Sr の脱離率は連続脱離実験に比較して大きくなる傾向を示した。 ^{137}Cs の脱離率は、 ^{60}Co 及び ^{85}Sr に比べ著しく小さく、乾湿脱離及び連続脱離の両実験において脱離回数によらずほぼ一定であった。また、乾湿脱離実験における脱離率は、連続脱離実験に比較して明らかに大きい値を示した。

放射性核種によって異なる乾燥と湿潤の繰り返しによる脱離率の増大の効果を明らかに示すため、連続脱離条件に対する乾湿脱離条件での脱離率の比を脱離回数ごとに得た (Fig. 4)。乾湿脱離条件下での脱離率の増加は ^{137}Cs で最も顕著に見られ、連続脱離条件に比較して砂からの脱離率は約 4 倍高くなることを見い出された。乾湿脱離条件における ^{85}Sr の脱離率は、連続脱離条件に比較して 1 回目が 5 倍、2 回目が 3 倍高かった。脱離回数が増すに従ってその差は減少し、5 回目ではほぼ同じになり、乾湿脱離条件は初期の脱離現象にのみ効果があることが分かった。 ^{60}Co の脱離率の比は脱離回数によらずほぼ 1 であり、乾湿脱離の効果は見られなかった。

4. 考 察

以上の結果から、脱イオン水による調整砂に吸着した放射性核種の脱離挙動に及ぼす乾燥の影響の大きさは、放射性核種の種類によって異なることを見い出された。これは、 ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の調整砂への吸着・脱離メカニズムがそれぞれ異なることに起因するものと考えられる。

Table 4 は、調整砂に吸着した ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の結合形態を連続抽出法によって調べた結果である。 ^{85}Sr は Ca^{2+} によって 98%、さらに続く K^{+} による連続抽出によって 100% が脱離された。これは、 ^{85}Sr の調整砂への吸着メカニズムが、イオン交換に基づく単純な可逆反応であることを示している。

おのおのの抽出液中の放射性核種濃度を測定し、各抽出フラクションの割合を求めた。

3. 放射性核種の脱離挙動に及ぼす乾燥の効果

乾燥期間の影響について調べた乾湿脱離実験T-1~110における液相中への放射性核種の脱離率、すなわち調整砂に吸着させた放射性核種量 Q (Bq) に対する脱イオン水及びKCl水溶液による脱離量 E (Bq) の割合をFig. 2に示す。調整砂の乾燥期間を0から110日まで変えても、脱イオン水及びKClによる各放射性核種の脱離率に有意な変化は観察されなかった。この結果は、放射性核種の種類によらず、調整砂からの脱離挙動は乾燥期間の影響を受けないことを示している。

Figure 3は、乾湿脱離D-1~5及び連続脱離W-1~5の両実験について、調整砂に吸着した放射性核種の脱イオン水による脱離率の平均値を脱離回数に対してプロットしたものである(付録2参考)。両実験において ^{60}Co は、1回目の脱離操作では吸着量の1%ほどが脱離したが、2回目以降は脱離率が著しく小さくなり、その後脱離回数が増すに従って脱離率は徐々に減少する傾向が観察された。また、連続脱離と乾湿脱離の両実験の間で、脱離率の有意な差は見い出されなかった。これに対し、連続脱離実験における ^{85}Sr の脱離率は脱離回数とともに増加した。バラツキは大きい。乾湿脱離実験においても同様の傾向が見られた。さらに、乾湿脱離実験における ^{85}Sr の脱離率は連続脱離実験に比較して大きくなる傾向を示した。 ^{137}Cs の脱離率は、 ^{60}Co 及び ^{85}Sr に比べ著しく小さく、乾湿脱離及び連続脱離の両実験において脱離回数によらずほぼ一定であった。また、乾湿脱離実験における脱離率は、連続脱離実験に比較して明らかに大きい値を示した。

放射性核種によって異なる乾燥と湿潤の繰り返しによる脱離率の増大の効果を明らかに示すため、連続脱離条件に対する乾湿脱離条件での脱離率の比を脱離回数ごとに得た(Fig. 4)。乾湿脱離条件下での脱離率の増加は ^{137}Cs で最も顕著に見られ、連続脱離条件に比較して砂からの脱離率は約4倍高くなることを見い出された。乾湿脱離条件における ^{85}Sr の脱離率は、連続脱離条件に比較して1回目が5倍、2回目が3倍高かった。脱離回数が増すに従ってその差は減少し、5回目ではほぼ同じになり、乾湿脱離条件は初期の脱離現象にのみ効果があることが分かった。 ^{60}Co の脱離率の比は脱離回数によらずほぼ1であり、乾湿脱離の効果は見られなかった。

4. 考 察

以上の結果から、脱イオン水による調整砂に吸着した放射性核種の脱離挙動に及ぼす乾燥の影響の大きさは、放射性核種の種類によって異なることを見い出された。これは、 ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の調整砂への吸着・脱離メカニズムがそれぞれ異なることに起因するものと考えられる。

Table 4は、調整砂に吸着した ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の結合形態を連続抽出法によって調べた結果である。 ^{85}Sr は Ca^{2+} によって98%、さらに続く K^+ による連続抽出によって100%が脱離された。これは、 ^{85}Sr の調整砂への吸着メカニズムが、イオン交換に基づく単純な可逆反応であることを示している。

これに対し、 Ca^{2+} や K^+ で抽出されるイオン交換性の ^{60}Co は全吸着量の50%程度であり、他のほとんどは $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ で抽出された。 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 抽出フラクションは、マンガン水酸化・酸化物と選択的に結合した ^{60}Co とみなすことができるので、調整砂への ^{60}Co の吸着は主として化学吸着によって支配されていることが示された。乾湿脱離の影響を最も顕著に受けた ^{137}Cs は、 Ca^{2+} や K^+ で40%ほど脱離されるものの、30%以上の ^{137}Cs はいずれの抽出試薬によっても脱離されず、砂に固定されていることが分かった。また、いずれの放射性核種もK-oxalate及び H_2O_2 によってはほとんど抽出されなかった。

脱イオン水による脱離実験後の調整砂からのKClによる脱離率をFig. 5に示す。Fig. 5(c)から、KClによる ^{137}Cs の脱離率は20%前後であり、Table 4の結果と一致した。また、脱イオン水による脱離回数が多いほどKClによる脱離率は増加する傾向を示し、脱イオン水で5回脱離を行った調整砂からの脱離率は脱離を行わなかった砂に比べて約20%高くなった。これは、脱離回数が多いほど砂に残存する ^{137}Cs の量が減少するにも係わらず、KClによる脱離量は増加したことを意味する。同様に、乾湿脱離条件下にあった調整砂からのKClによる ^{137}Cs の脱離率は、脱イオン水によって連続脱離の約4倍の ^{137}Cs が脱離した(Fig. 3)にも係わらず、連続脱離条件下にあった場合と比較して10%ほど高かった。これらの知見は、脱イオン水による脱離を行うほど、また乾燥回数が多いほど脱離可能な ^{137}Cs 量が増加したことを示している。

連続脱離及び乾湿脱離実験において、各々の脱離回数における脱イオン水脱離液中の K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の濃度、pH及び土壤微細粒子濃度をFig. 6の(a)~(f)にそれぞれ示す。 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} 濃度は、両実験の間で差はみられなかった。一方、 Na^+ 濃度は乾湿脱離実験の方が4倍ほど高くなった。pH及び K^+ 濃度も乾湿脱離実験の方が多少高くなることが分かった。土壤微細粒子濃度は、連続脱離実験では0.00g/l以下であったが、乾湿脱離実験では0.02~0.12g/l程度検出された。

土壤微細粒子が連続脱離条件下で検出されなかったのに対し、乾湿脱離条件下で検出されたという事実は、乾燥の過程で調整砂の表面の崩壊現象が生じたことを示している。また、乾湿脱離条件下ではpH、 K^+ 及び Na^+ 濃度が増加したが、これは乾燥する過程において表面付近の構造が破壊されるとともに表面のイオンが溶出しやすくなった結果であると考えられる。したがって、乾湿脱離条件下で生じる砂表面の崩壊現象に伴う放射性核種の溶出及びイオンの溶出に伴う放射性核種のイオン交換脱離の増加の結果として、放射性核種の脱離量は連続脱離実験に比べ増大することが期待される。

特に乾燥の影響を最も強く受けた ^{137}Cs は、ある種の粘土鉱物の層間へ選択的に固定されるため⁽⁷⁾⁽⁸⁾、土壤中微細粒子に吸着した形態での液中への脱離現象は重要である。脱イオン水による乾湿脱離実験から得た脱離液をNa型陽イオン交換樹脂DOWAX-80X充填カラム中を透過させた。その結果、20%以上の ^{137}Cs が樹脂相を透過する非陽イオン性の ^{137}Cs 化学種であることが確認された。これは、乾湿脱離条件下での ^{137}Cs の脱離率の増加が、乾燥を経て脱イオン水と接触した際に起こる砂表面の崩壊に伴い発生する土壤微細粒子に吸着したまま液相中に脱離された粒子性 ^{137}Cs の増加に起因することを示している。Fig. 6(f)から明らかのように、このような砂表面の崩壊に伴う土壤微細粒子は湿潤から乾燥への過程が繰り返されるたびに発生するので、乾湿脱離実験での ^{137}Cs の脱離率は連続脱離実験に比べて脱離回数に依らず高くなったものと理解できる。

Fig. 5 (a)のKClによる ^{60}Co の脱離率は10%前後であり、脱離回数が増すに従って僅かに減少する傾向を示した。 ^{60}Co は、中性から塩基性の水溶液中で加水分解して、非陽イオン性の水酸化物： $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ を形成する⁽⁹⁾。吸着実験の過程において、水溶液中に存在する $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ の調整砂への吸着性は小さいが、その一部が付着することによって、あるいは砂表面や細孔内で加水分解することによって、砂表面には $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ が存在すると考えられる。このような $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ は簡単に脱離するので、1回目の脱イオン水による脱離で液相中に排除されることが期待される。また、 ^{60}Co も ^{137}Cs と同様に20%程度が陽イオン交換樹脂相を透過し、非陽イオン性の ^{60}Co 化学種であることが確認された。したがって、Fig. 3 (a)でみられた、1回目の脱離操作で著しく高い ^{60}Co の脱離が観察された事実は、 $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ の脱離によるものであると解釈できる。しかしながら、マンガン水酸化・酸化物への化学吸着に支配されている ^{60}Co は容易に脱離されないので、2回目以降の脱離率は両脱離実験条件において小さかったものと推察される。また、Fig. 6 (e)から、連続脱離と乾湿脱離の両脱離液中の間に $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ の発生を支配するpHの変化はみられなかったので、乾湿脱離条件の影響はほとんど受けなかったものと考えられる。

脱イオン水による脱離実験後の調整砂に吸着している ^{85}Sr はKClによって約70%が脱離された (Fig. 5 (b))。また、KClによる脱離率は脱離回数が増すに従って減少した。脱イオン水による脱離を実施しなかった場合を除いて、連続脱離条件下にあった砂からの脱離率は、乾湿脱離条件下にあった砂の場合に比較して10%ほど高い値を示した。この差は、Fig. 3 (b)で観察された乾湿脱離の効果による ^{85}Sr の脱離率の増大分に相当する。また、放射性核種を吸着させた直後の調整砂からのKClによる脱離率は明らかに小さく、1回目の脱イオン水による ^{85}Sr の脱離率が2回目以降に比較して明らかに小さかったこと (Fig. 3 (b)) と一致する。これらの結果は、調整砂に吸着した ^{85}Sr は、 ^{60}Co とは逆に吸着直後は脱離しにくいことを示している。

調整砂への吸着メカニズムがイオン交換反応に基づいている ^{85}Sr は、 ^{60}Co に比較して中性から弱塩基性水溶液中において安定な陽イオンとして存在する。また、 ^{137}Cs に比較して土壌微細粒子への吸着も可逆的で小さい⁽¹⁰⁾。したがって、 ^{85}Sr の脱離は、砂表面から溶出されるか、あるいは液相中の溶存イオンと交換されるかのどちらかであると思われる。Fig. 6 から、 ^{85}Sr との交換性が高い⁽¹¹⁾ Mg^{2+} 及び Ca^{2+} の脱離液中濃度は、乾湿脱離実験と連続脱離実験との間で有意な差は観察されなかった。乾湿脱離実験において Na^+ の濃度は増加したが、 ^{85}Sr の脱離傾向と一致しない。これらの結果から、乾湿脱離条件下における ^{85}Sr の脱離率の増加は、液相中の溶出イオンとのイオン交換に直接起因させることはできない。一方、吸着直後は比較的小さい ^{85}Sr の脱離率が脱離回数に伴って増加する現象は、水に接している間に砂表面の ^{85}Sr の吸着サイトが徐々に変質し、 ^{85}Sr が溶出しやすくなった可能性を示唆している。これらの結果から、脱イオン水による ^{85}Sr の脱離率の増大は、乾燥によって生じる砂表面の崩壊に伴う離脱及び水に接している間に生じる砂表面イオン交換サイトの変質に基づいているものと考えられる。

5. 結 言

海岸砂に吸着させた ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の脱離実験を乾燥と湿潤とを繰り返す条件下で実施し、以下の結果を得た。

1. 全ての放射性核種の脱離率は乾燥期間の影響を受けなかった。
2. 乾湿脱離条件下では砂表面の崩壊が生じ、それに伴い砂からのイオン及び土壤微細粒子が液相中へ溶離された。
3. 乾湿脱離条件下での ^{60}Co の脱離率は連続脱離条件下での値との有意な差はみられなかった。脱離される ^{60}Co の化学形は砂への吸着性が低い $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ とみなされ、その脱離率は脱離回数が増すに従って著しく減少した。
4. 乾湿脱離条件下での ^{85}Sr の脱離率は連続脱離条件下での値に比較して増加した。イオン交換に基づく ^{85}Sr の脱離率は、 ^{60}Co とは対称的に脱離回数が増すに従って大きくなった。これは、乾燥によって生じる砂表面の崩壊及び水に接している間に生じる砂表面イオン交換サイトの変質に起因させられた。
5. ^{137}Cs の脱離率は、乾湿脱離の効果を最も強く受け、連続脱離条件下に比較して4倍になった。この増加は、乾湿脱離条件下で発生する土壤微細粒子に特異吸着した粒子性 ^{137}Cs の脱離量に相関した。

謝 辞

本報をまとめるにあたり貴重なご助言を頂きました環境安全研究部天然バリア研究室の村岡進室長、並びに山本忠利主任研究員に深く感謝の意を表します。

5. 結 言

海岸砂に吸着させた ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の脱離実験を乾燥と湿潤とを繰り返す条件下で実施し、以下の結果を得た。

1. 全ての放射性核種の脱離率は乾燥期間の影響を受けなかった。
2. 乾湿脱離条件下では砂表面の崩壊が生じ、それに伴い砂からのイオン及び土壤微細粒子が液相中へ溶離された。
3. 乾湿脱離条件下での ^{60}Co の脱離率は連続脱離条件下での値との有意な差はみられなかった。脱離される ^{60}Co の化学形は砂への吸着性が低い $^{60}\text{Co}(\text{OH})_2$ とみなされ、その脱離率は脱離回数が増すに従って著しく減少した。
4. 乾湿脱離条件下での ^{85}Sr の脱離率は連続脱離条件下での値に比較して増加した。イオン交換に基づく ^{85}Sr の脱離率は、 ^{60}Co とは対称的に脱離回数が増すに従って大きくなった。これは、乾燥によって生じる砂表面の崩壊及び水に接している間に生じる砂表面イオン交換サイトの変質に起因させられた。
5. ^{137}Cs の脱離率は、乾湿脱離の効果を最も強く受け、連続脱離条件下に比較して4倍になった。この増加は、乾湿脱離条件下で発生する土壤微細粒子に特異吸着した粒子性 ^{137}Cs の脱離量に相関した。

謝 辞

本報をまとめるにあたり貴重なご助言を頂きました環境安全研究部天然バリア研究室の村岡進室長、並びに山本忠利主任研究員に深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) G.G.Eichholz, J.Whang: "Proceedings of Waste Management '87: Vol.3-Low-Level Waste", pp.219, Arizona, (1987).
- (2) 堀内将人, 井上頼輝, 森澤眞輔: 衛生工学研究論文集, 22, 23 (1986).
- (3) T.Tanaka, T.Yamamoto; *J.Nucl.Sci.Technol.*, 31[4], 308 (1994).
- (4) 田中忠夫, 山本忠利: *RADIOISOTOPES*, 43[7], 389 (1994).
- (5) A.Tessier, P.G.C.Campbell, M.Bisson: *Anal.Chem.*, 51, 844 (1979).
- (6) T.Tanaka, H.Ogawa, Z.Li, H.Kamiyama: *JAERI-M 94-077*, (1994).
- (7) D.W.Oscarson, R.L.Watson, H.G.Miller: *Applied Clay Sci.*, 2, 29 (1987).
- (8) T.Tamura, D.G.Jacobs: *Health Phys.*, 2, 391 (1960).
- (9) C.F.Baes, R.E.Mesmer: "The Hydrolysis of Cations", pp.238 (1976), John Wiley & Sons, Inc., New York.
- (10) M.Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", pp.151, pp.325 (1966), Pergamon Press Ltd., London.
- (11) T.Tanaka, K.Sriyotha, H.Kamiyama: "Proceedings of the third international conference on Nuclear fuel reprocessing and waste management (RECOD '91)", pp.1011, 仙台, (1991).

Table 1 Physical properties of coastal sandy soil.

| | |
|---|------------------|
| Particle size distribution (weight percent) | |
| 1.68 ~0.85 mm | 7.4 |
| 0.85 ~0.40 mm | 37.3 |
| 0.40 ~0.25 mm | 36.6 |
| 0.25 ~0.11 mm | 14.8 |
| 0.11 ~0.075 mm | 0.3 |
| 0.075~0.002 mm | 2.8 |
| 0.002 mm under | 0.8 |
| Density (g/cm ³) | 2.6 |
| Mineral composition | |
| Quartz | Major component |
| Plagioclase | Medium component |
| K-feldspar | Minor component |
| Hornblende | Trace component |
| Sericite | Trace component |
| Chlorite | Trace component |
| Specific surface area (m ² /g) | 1.5 |

Table 2 Chemical properties of coastal sandy soil.

| | |
|---|-------|
| Chemical composition (weight percent) | |
| SiO ₂ | 78.20 |
| Al ₂ O ₃ | 8.31 |
| TiO ₂ | 0.36 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.46 |
| CaO | 1.95 |
| MgO | 0.98 |
| Na ₂ O | 2.55 |
| K ₂ O | 2.70 |
| MnO | 0.07 |
| H ₂ O | 2.04 |
| Total | 99.61 |
| Cation exchange capacity (meq/100g) | 1.9 |
| Amount of exchangeable cations (meq/100g) | |
| K ⁺ | 0.82 |
| Na ⁺ | 1.15 |
| Mg ²⁺ | 0.30 |
| Ca ²⁺ | 5.80 |
| Distribution coefficient (ml/g) | |
| ⁶⁰ Co | 180 |
| ⁸⁵ Sr | 80 |
| ¹³⁷ Cs | 440 |

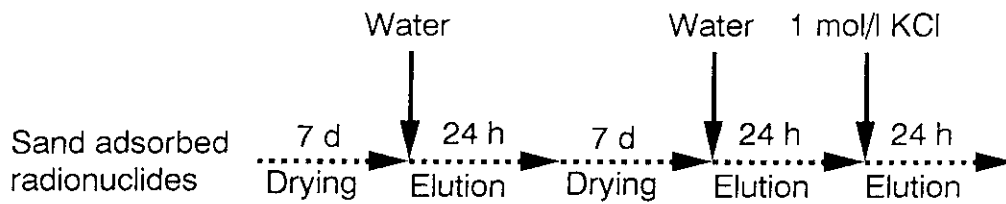
Table 3 Experimental conditions.

| Run No. | Elution type | Drying period (d) | Drying times | Elution times | |
|---------|---------------|-------------------|--------------|---------------|-----|
| | | | | Water | KCl |
| D-0 | Discontinuous | 7 | 1 | 0 | 1 |
| D-1 | Discontinuous | 7 | 1 | 1 | 1 |
| D-2 | Discontinuous | 7 | 2 | 2 | 1 |
| D-3 | Discontinuous | 7 | 3 | 3 | 1 |
| D-4 | Discontinuous | 7 | 4 | 4 | 1 |
| D-5 | Discontinuous | 7 | 5 | 5 | 1 |
| W-0 | Continuous | 0 | 0 | 0 | 1 |
| W-1 | Continuous | 0 | 0 | 1 | 1 |
| W-2 | Continuous | 0 | 0 | 2 | 1 |
| W-3 | Continuous | 0 | 0 | 3 | 1 |
| W-4 | Continuous | 0 | 0 | 4 | 1 |
| W-5 | Continuous | 0 | 0 | 5 | 1 |
| T-0 | Discontinuous | 0 | 1 | 1 | 1 |
| T-1 | Discontinuous | 1 | 1 | 1 | 1 |
| T-2 | Discontinuous | 2 | 1 | 1 | 1 |
| T-5 | Discontinuous | 5 | 1 | 1 | 1 |
| T-10 | Discontinuous | 10 | 1 | 1 | 1 |
| T-25 | Discontinuous | 25 | 1 | 1 | 1 |
| T-56 | Discontinuous | 56 | 1 | 1 | 1 |
| T-110 | Discontinuous | 110 | 1 | 1 | 1 |

Table 4 Fraction percent of radionuclides extracted by each reagent.

| Extracting reagent | Percent (%) | | |
|-------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | ^{60}Co | ^{85}Sr | ^{137}Cs |
| CaCl ₂ | 42.6 | 98.4 | 19.3 |
| KCl | 11.1 | 1.6 | 26.2 |
| NH ₂ OH·HCl | 42.6 | 0.0 | 11.1 |
| K-oxalate | 1.7 | 0.0 | 5.8 |
| H ₂ O ₂ | 1.2 | 0.0 | 4.1 |
| Residue | 0.8 | 0.0 | 33.5 |

Discontinuous elution: D-2



Continuous elution (reference) : W-4

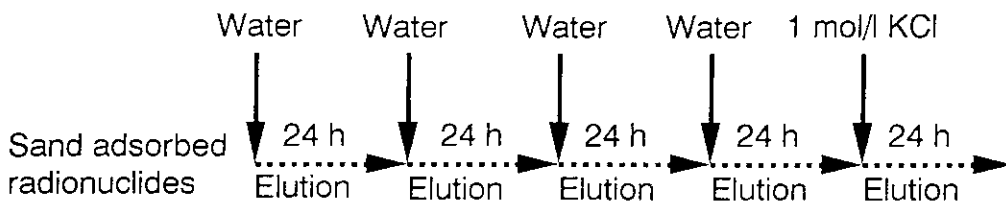


Fig.1 Flow chart of desorption experiments.

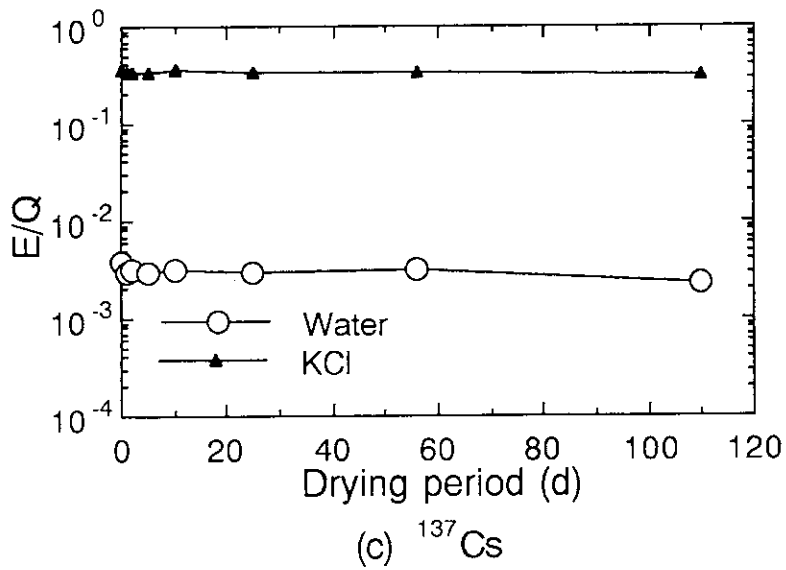
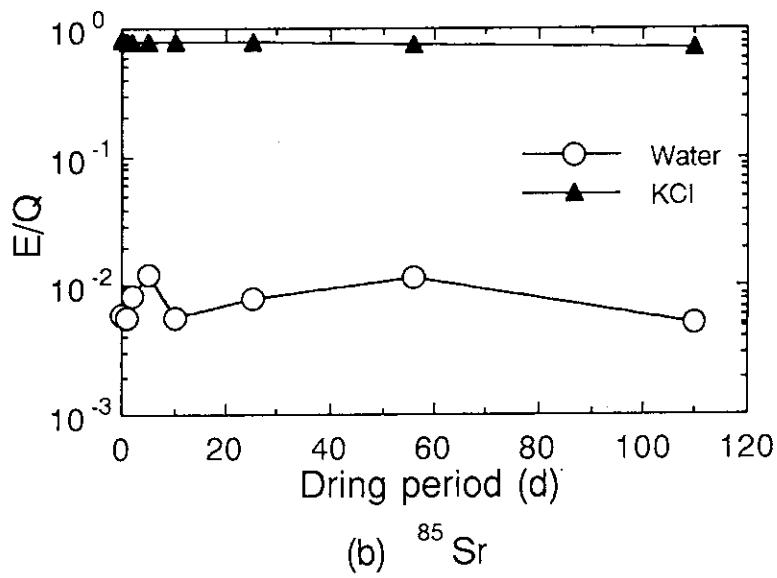
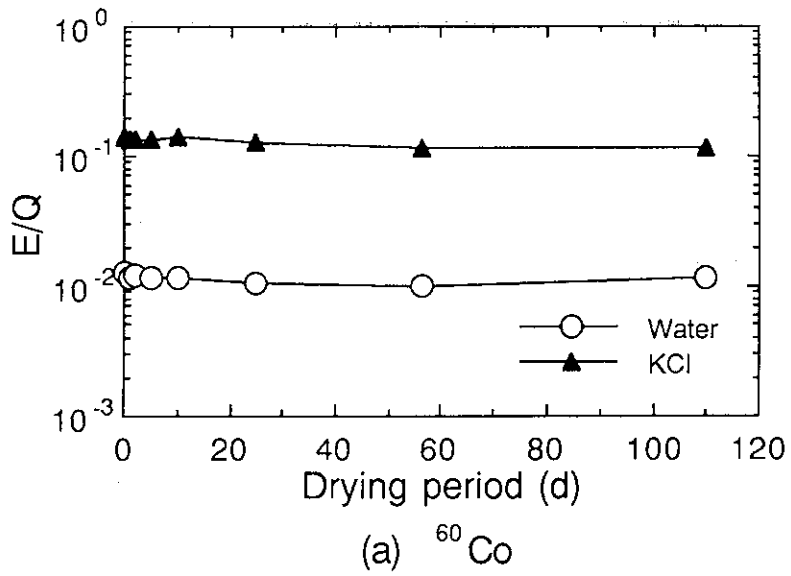


Fig.2 Influence of drying period on the desorption ratio of radionuclides

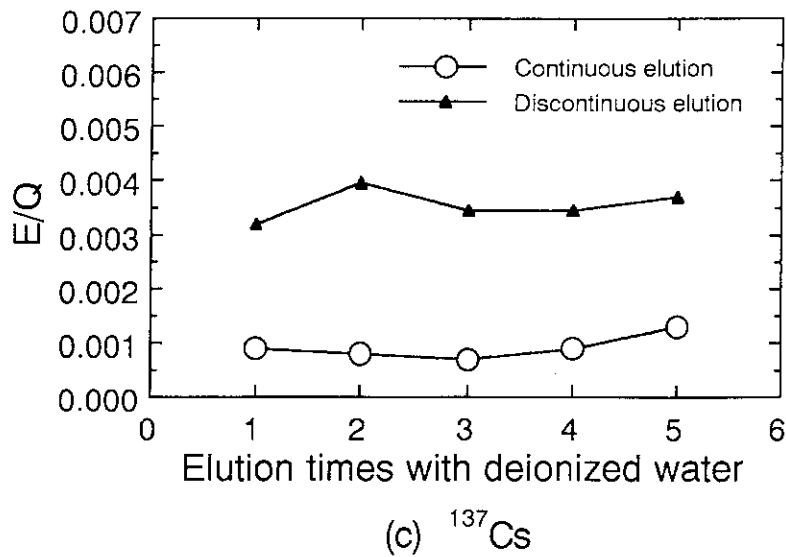
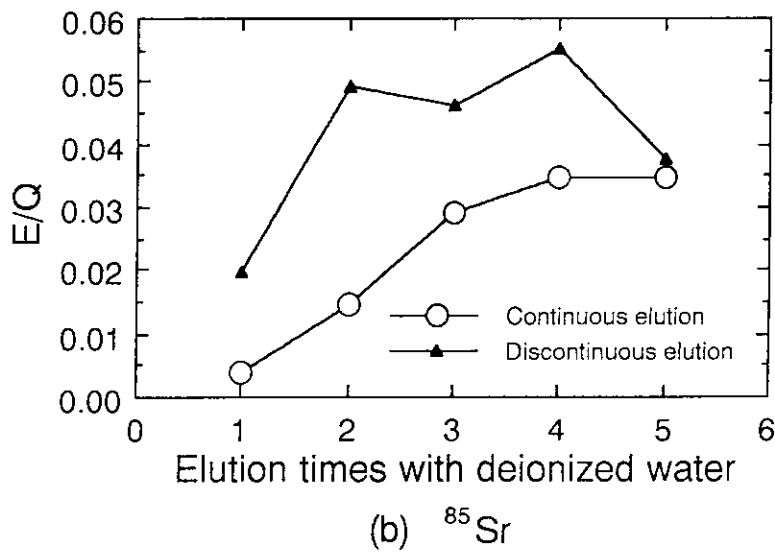
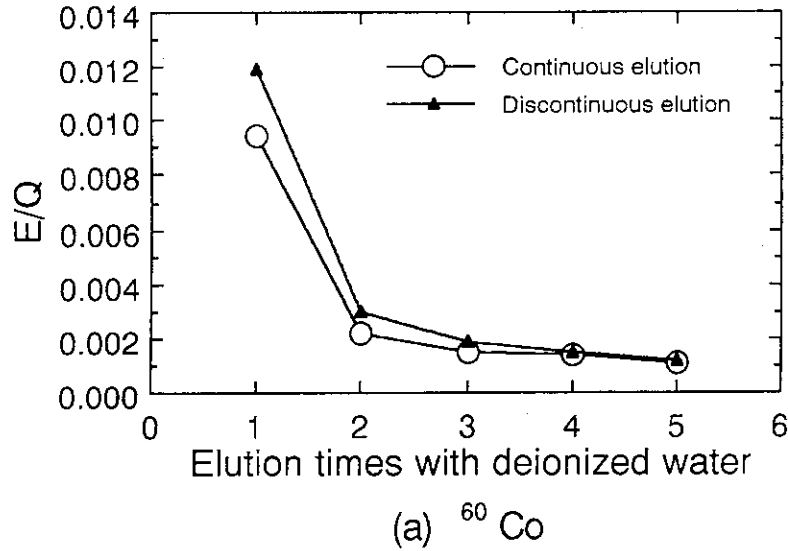


Fig.3 Influence of elution times on the desorption ratio of radionuclides

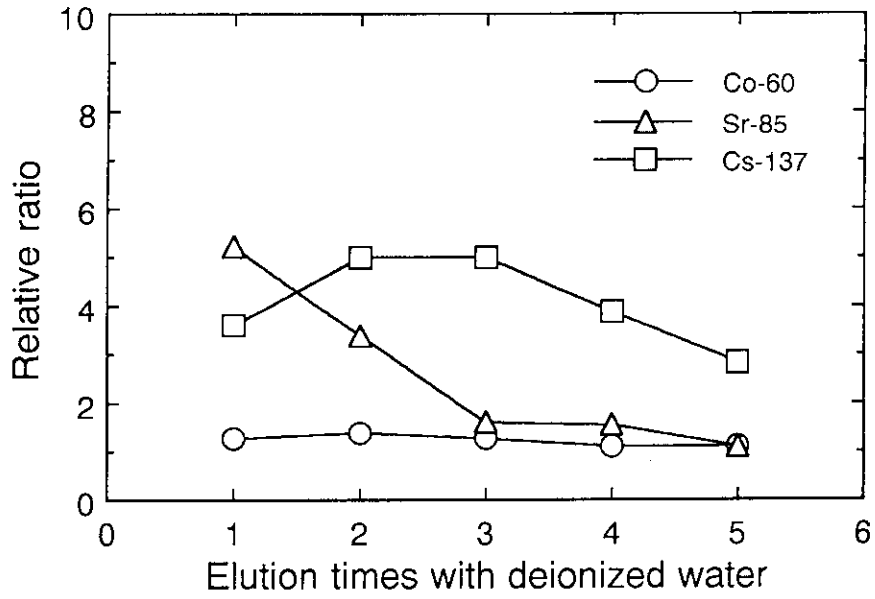


Fig.4 Comparison of the desorption ratio between discontinuous and continuous elution conditions.

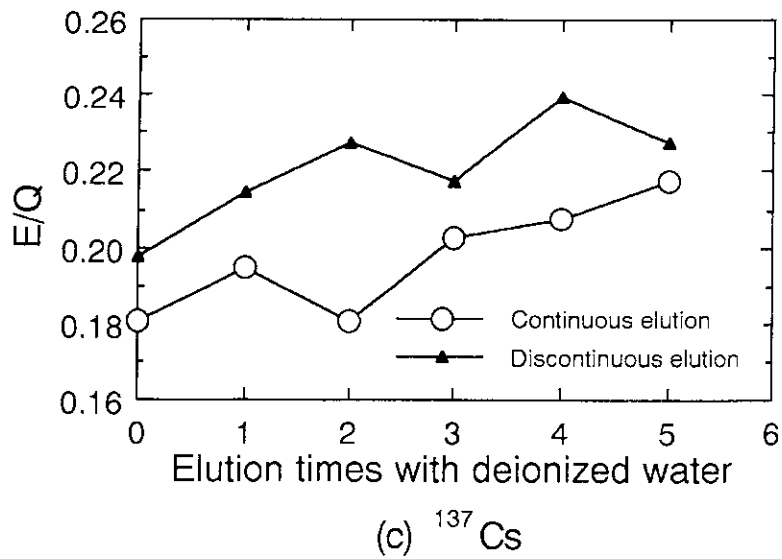
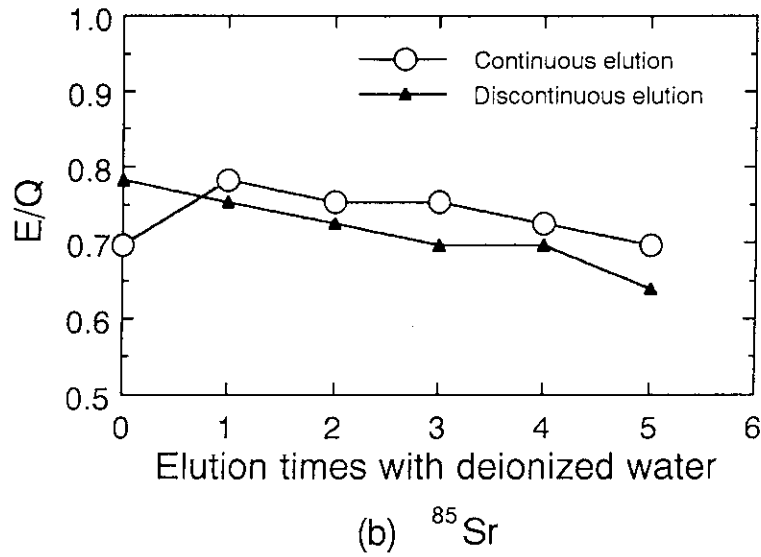
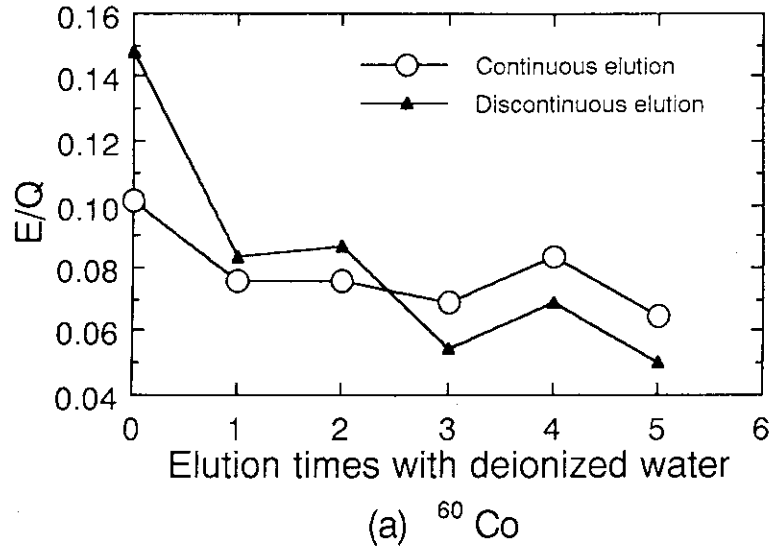
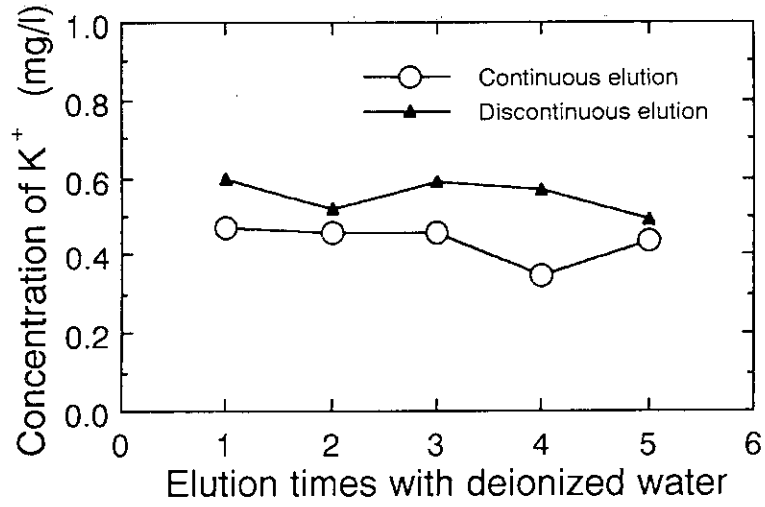
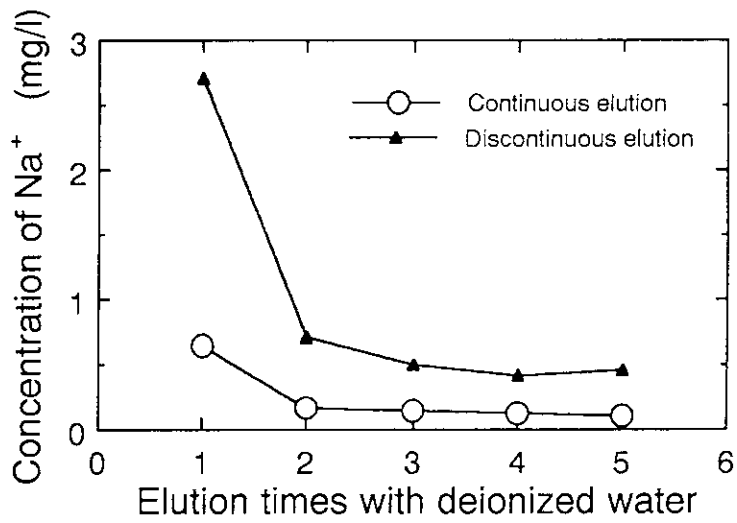


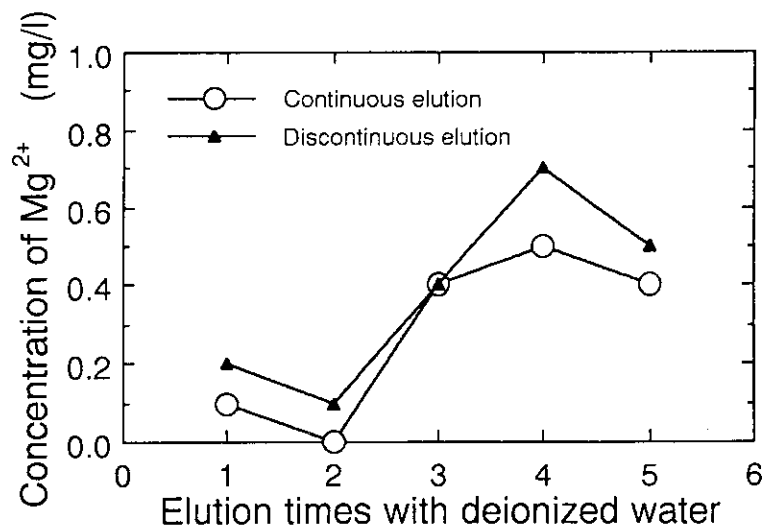
Fig.5 The desorption ratio of radionuclides desorbed with 1 mol/l KCL.



(a) K^+

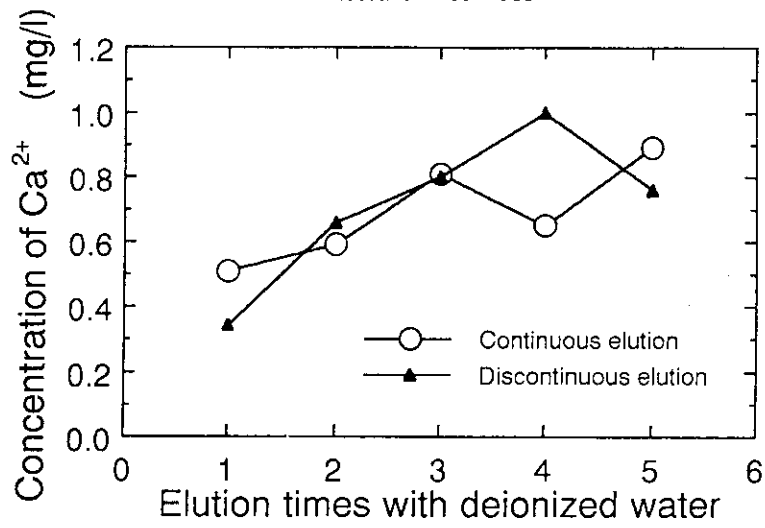


(b) Na^+

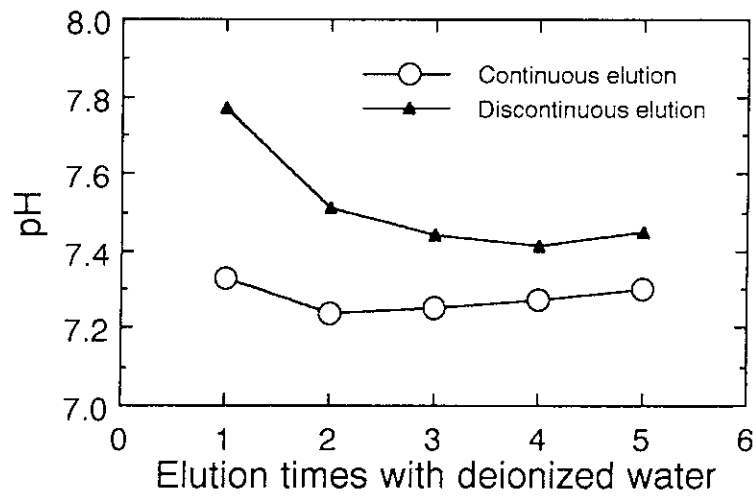


(c) Mg^{2+}

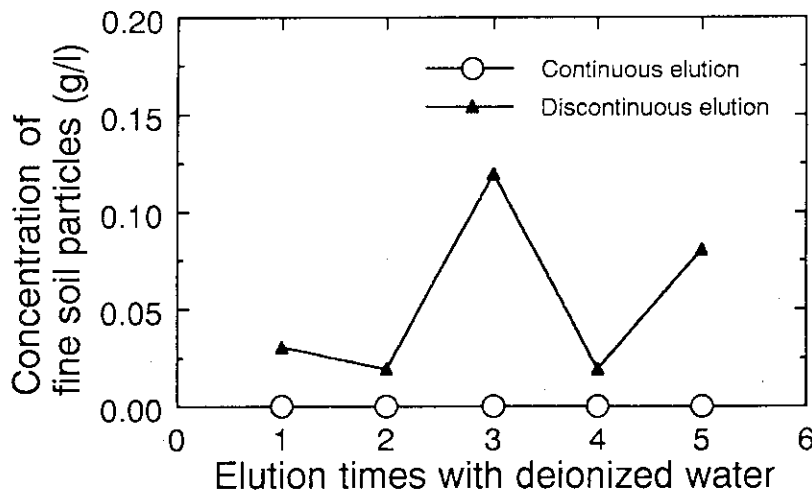
Fig.6 Concentrations of cations and fine soil particles and pH in each eluent.



(d) Ca^{2+}



(e) pH



(f) Fine soil particles

Fig.6 Concentrations of cations and fine soil particles and pH in each eluent.

付録 1

未調整の海岸砂質土壌310gを内径5cm高さ10cmに充填したアクリル樹脂製カラムの上方から脱イオン水を流下させ、土壌微細粒子を含有する流出液を採取した。これを土壌微細粒子含有水原液とし、所定の濃度に希釈した後、島津製作所製UV-240:UV-VISスペクトロメータを用いて土壌微細粒子含有水のUV-VISスペクトルを測定した (Fig.A 1)。237nmにおける吸光度に関して土壌微細粒子濃度の検量線を得た (Fig.A 2)。検量線は、水溶液中土壌微細粒子濃度が0~0.3g/lの範囲で良好な直線を示した。したがって、サンプル液の土壌微細粒子濃度は、237nmにおける吸光度から決定した。

なお、原液中の土壌微細粒子濃度は、所定量の原液を110°Cで乾固し、乾燥土壌微細粒子の重量分析により決定した。

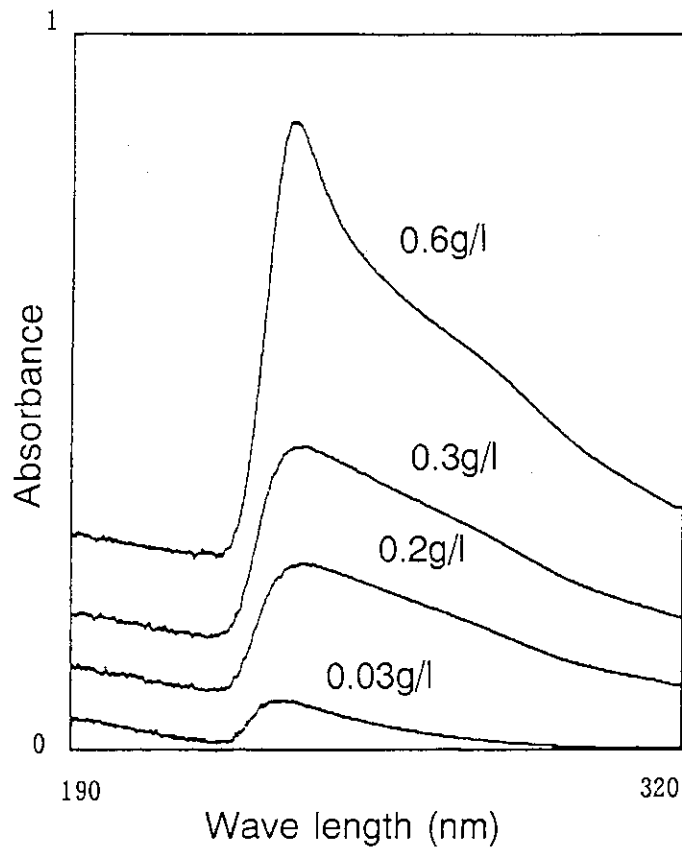


Fig.A1 Absorption spectra of fine soil particles in solution.

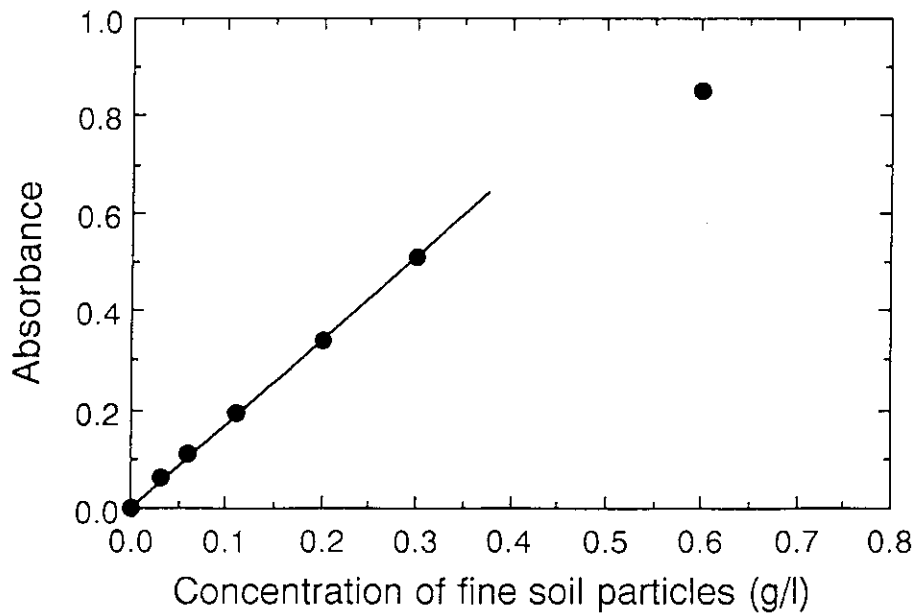


Fig.A2 Calibration curve of concentration of fine soil particles;
Wave length 237nm.

付録 2

乾燥期間を7日間に設定した脱イオン水及びKCl水溶液による乾湿脱離実験において、各々の回数の脱離操作で液相中へ溶離した ^{60}Co 、 ^{85}Sr 及び ^{137}Cs の量をFig. A 3 (a), (b), (c)に、並びに比較実験として実施した連続脱離実験の結果をFig. A 4 (a), (b), (c)にそれぞれ示す。乾湿脱離及び連続脱離の両実験において、脱イオン水中に脱離された放射性核種の濃度は $^{137}\text{Cs} < ^{60}\text{Co} < ^{85}\text{Sr}$ の順であった。各々の実験における同一脱離回数での脱離量の再現性は良好であり、複数のデータはこれらを平均化することにより実験誤差はさらに小さくなる。一方、KCl水溶液中に脱離される放射性核種の濃度は、 $^{60}\text{Co} < ^{137}\text{Cs} < ^{85}\text{Sr}$ の順であった。

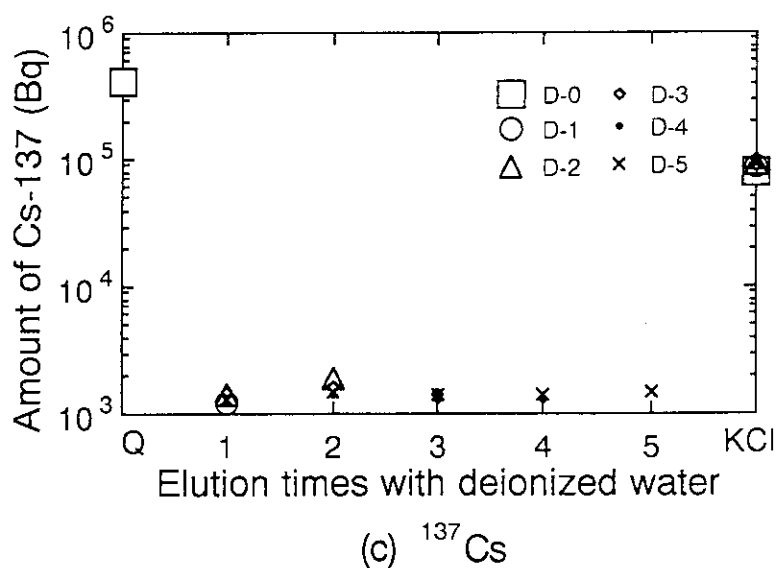
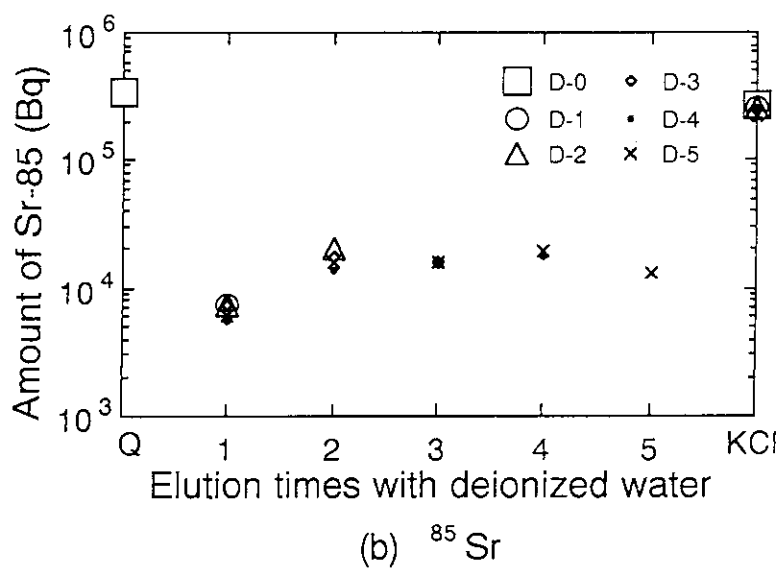
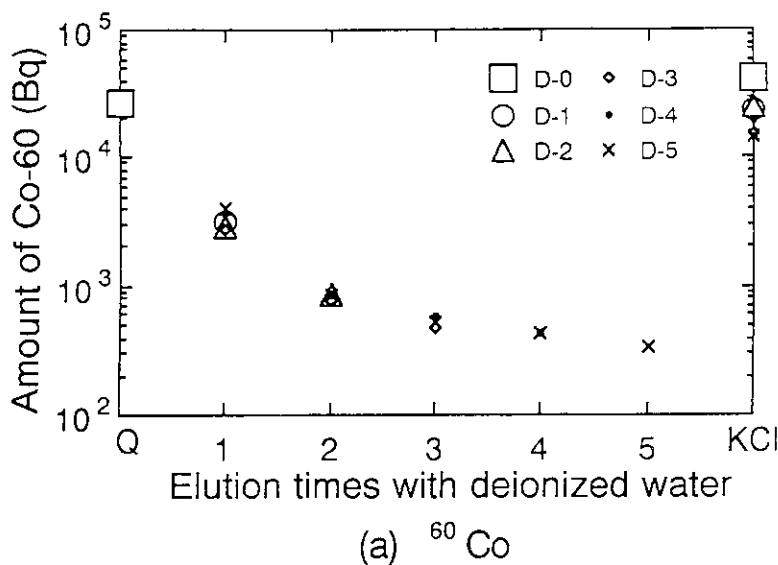


Fig.A3 Amounts of radionuclides desorbed form the sand into deionized water and 1 mol/l KCl under discontinuous elution condition.

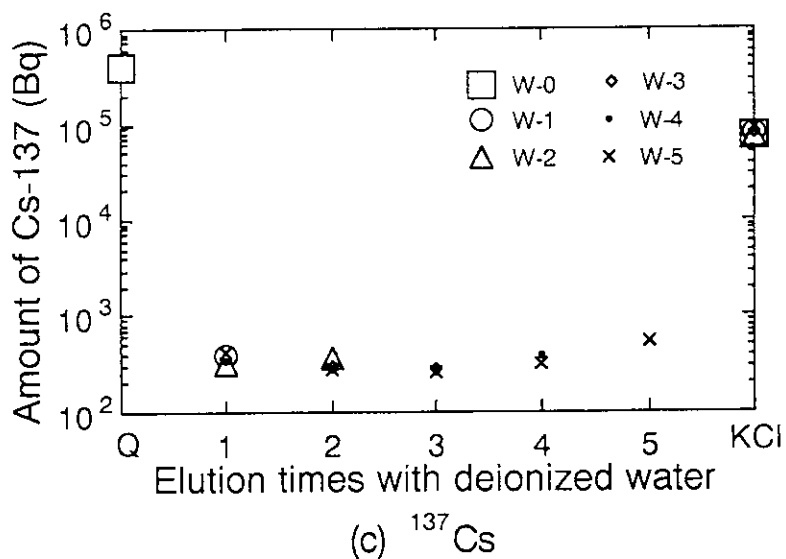
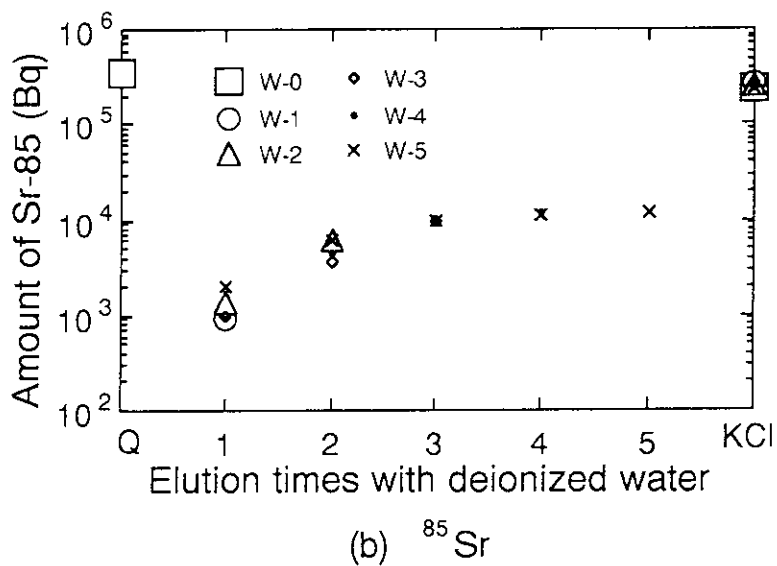
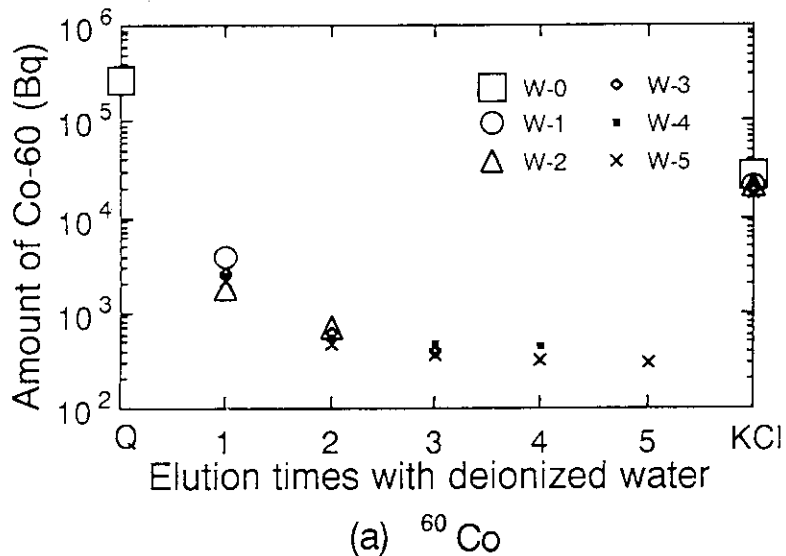


Fig.A4 Amounts of radionuclides desorbed from the sand into deionized water and 1 mol/l KCl under continuous elution condition.