

# Desorption behavior of cesium from cesium bearing smectite by major cations

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-08-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00063649">https://doi.org/10.24517/00063649</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



## 論文

## 微量のセシウムを取り込んだスメクタイト からの主要陽イオンによるセシウム溶出挙動

山科友紀<sup>1</sup>, 福士圭介<sup>2</sup><sup>1</sup>金沢大学理工学域自然システム学類地球学コース

〒920-1192石川県金沢市角間町

<sup>2</sup>金沢大学環日本海域環境研究センター

〒920-1192石川県金沢市角間町

### Desorption behavior of cesium from cesium bearing smectite by major cations

Yuki YAMASHINA<sup>1</sup>, Keisuke FUKUSHI<sup>2</sup><sup>1</sup>Earth Science Course, School of Natural System, College of Science and Engineering, Kanazawa University

Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

<sup>2</sup>Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

#### Abstract

The desorption behaviors of Cs from Cs bearing smectite by major cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$ ) were systematically examined. The suspension of the Cs bearing smectite was prepared by reaction of 1g/L smectite with 75 nM  $\text{Cs}^+$  solution in 0.02 M NaCl solutions. The desorption behaviors of Cs were examined by adding the major cations of which concentrations ranged from  $10^{-3}$  to  $10^{-1}$ N to the smectite suspensions. All cations except for  $\text{K}^+$  lead to the desorption of Cs from smectite when the concentrations of the added cations increased. On the other hand,  $\text{K}^+$  plays a role for inhibition of Cs desorption from smectite. The order of the ability for the desorption of Cs from smectite by the major cations was summarized as follow:  $\text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . The selectivity coefficients based on Gaines-Thomas convention were estimated from the observed desorption behaviors.

**Keywords:** cesium, smectite, major cations, desorption

#### 1. はじめに

東北地方太平洋沖地震に起因する福島第一原発事故により、原発周辺の広範囲にわたる地域で放射能汚染が深刻な問題となっている。土壤汚染を引き起こしている最も重要な放射性物質は放射性セシウムであることが報告されている<sup>1)</sup>。水溶液中でセシウム ( $\text{Cs}$ ) は一価の陽イオン ( $\text{Cs}^+$ ) の形態をとり、天然環境では土壤に普遍的に含まれる粘土もしくは粘土鉱物に強く固定される性質を持つ<sup>2-10)</sup>。福島第一原発周辺の汚染土壤では放射性Csは土壤の表層部のみにとどまっていることが観察されており、これは溶解した  $\text{Cs}^+$  はほぼ移動することなく土壤

表層部の粘土もしくは粘土鉱物に濃集しているためと考えられている<sup>1)</sup>。Csを取り込んでいる鉱物種やその取り込み形態はいまだ明らかとなっていないが、福島の土壤は阿武隈花崗岩を母岩とすることが多いため、雲母および膨潤性粘土鉱物であるパーミキュライトやスメクタイトが重要な取り込み媒体である可能性が指摘されている<sup>1,2)</sup>。

膨潤性粘土鉱物は雲母と同じ層状の結晶構造を持っており、その層間は層状構造の原子の置換に起因して負の電荷を帯びている。そのため、電荷の偏りをなくすように、層間には水分子に囲まれた交換性陽イオンが一定量入ることができる。交換性陽イオンは外溶液中の陽イオ

ン種組成に依存して入れ替わる<sup>3)</sup>。イオンの結晶学的半径の大きいCs<sup>+</sup>は膨潤性粘土鉱物に強固に保持されることが期待される<sup>3)</sup>。一方、膨潤性粘土鉱物と接する溶液中の主要陽イオンが高濃度である場合、強固に保持されたCs<sup>+</sup>であっても、他の陽イオンとの競合により溶脱する可能性がある<sup>10)</sup>。主要陽イオンによる膨潤性粘土鉱物からのCs<sup>+</sup>溶出挙動は放射性Csの天然環境における拡散挙動や健康影響の理解に不可欠であると考えられる。これまでに、膨潤性粘土鉱物によるCs吸着挙動を調査した研究は数多くあるが<sup>6)</sup>、Cs脱離挙動を検討した研究は比較的少ない。本研究で普遍的に天然環境に存在する膨潤性粘土鉱物であるスメクタイトを対象に、主要陽イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>)による微量濃度で保持されたCs<sup>+</sup>の溶出挙動を室内実験とモデリングから検討した。

## 2. 試料および実験方法

### 2-1. 試料

実験には月布産Na型モンモリロナイト(クニピアF:クニミネ工業株式会社)を用いた。クニピアFの陽イオン交換容量は115meq/100gであり、交換性陽イオンの90%程度がNaであることが報告されている<sup>4,11)</sup>。本実験では固液比が1g/Lとなるように、クニピアFを0.02MのNaClと0.0001MのHCl混合溶液に添加し、スメクタイト懸濁液を作成した。実験の固液比はモンモリロナイトを用いてセシウム吸着実験を行った先行研究<sup>4,5)</sup>に準じている。スメクタイト懸濁液のNaCl濃度は、3000rpmによる回転速度を用いた30分間の遠心分離により固液分離が可能なイオン強度の下限として設定された。HClを添加しない場合、スメクタイト懸濁液はpH9以上のアルカリ性を示した。本実験では主要陽イオンとしてNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を利用する。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>はpHが9.3以上の条件において電荷を持たないNH<sub>3</sub>の化学形へと変化する。本研究ではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の形態変化を防ぐために、懸濁液にHClを添加しpHを6~7の中性条件に調整した。なおスメクタイトによるCs吸着のpH依存性は小さいことがこれまでに報告されている<sup>4,6,9)</sup>。

### 2-2. 実験方法

実験に用いた薬品は特級試薬以上の品質のものを用いた。容器類は希硝酸に一昼夜浸したのち、脱イオン水を用いてよく洗浄し風乾させたものを用いた。

1g/Lのスメクタイト懸濁液に75nM(10μg/L)になるようにCs標準液(1ppmCsCl溶液)を加えることでCs吸着スメクタイト懸濁液を作成した。なおCs標準液の添加体積は極微量であり、実験の固液比には影響を及ぼすほどではない。本実験のCs濃度は誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS: Thermo elemental: X7)において、反応実験後のろ液を十分な精度で測定できる濃度の下限として設定した。Cs脱離実験に先立ち、スメ

クタイト懸濁液によるCs取り込み速度実験を行った。実験はスメクタイト懸濁液をポリカーボネート製の遠心管にとり、初期濃度が75nMになるようにCs標準液を添加した。添加後遠心管の蓋を閉じ、ミックスローターを用いて室温で攪拌を行った。2, 6, 12, 24時間後に遠心管を3000rpmの回転速度で30分間遠心分離し、上澄みを得た。上澄み液を0.2μm径フィルタを用いてろ過し、微量の硝酸を添加し、適切に希釈したのちICP-MSによるCs濃度の測定を行った。それぞれの反応時間につき、最低3回のCs取り込み実験を行った。複数回の測定から得られた標準偏差を実験誤差とした。

主要陽イオンによるCs溶出実験では、微量のCsを含むスメクタイト懸濁液に対し、様々な陽イオンを様々な濃度で添加することにより、Csの溶出量を調べた。遠心管に1g/Lのスメクタイト懸濁液をとり、75nMになるようにCs標準液を添加した後、室温で2時間ミックスローターによる攪拌を行った。得られた懸濁液に対し、Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>が10<sup>-3</sup>(Na<sup>+</sup>以外)、10<sup>-25</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-15</sup>, 10<sup>-1</sup>N加わるようにそれぞれのイオンを含む塩化物溶液を微量添加した。添加後遠心管の蓋を閉じ、再度ミックスローターを用いて室温で2時間攪拌を行った。反応後、前述のように固液分離を行い、ろ液のCs濃度をICP-MSにより測定した。スメクタイトにより保持されたCs量は、系にはじめに添加したCs濃度とろ液のCs濃度の差から見積もった。それぞれの主要陽イオン濃度につき、最低3回の反応実験を行った。複数回の測定から得られた標準偏差を実験誤差とした。

## 3. 結果と考察

### 3-1. スメクタイトによるCs取り込み挙動

Fig. 1に各時間で得られた溶液中のCs濃度を示す。最少2時間から最長24時間まで、ろ液中のCs濃度に変化は認められなかった。この結果は、スメクタイトによるCs取り込み反応は少なくとも2時間以内に完了する早い反応であることを示唆している。先行研究でもスメクタイトによるCs吸着平衡は2時間で達し、500時間後も吸着量には変化がないことが報告されている<sup>6)</sup>。な

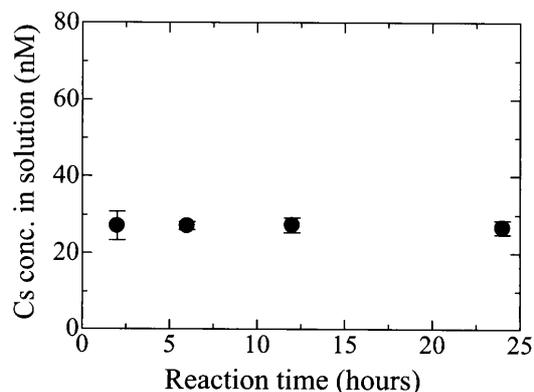


Fig.1 Cs sorption on smectite as function of a time.

お本実験と同じクニピア F を用いて Cs 吸着実験を行った Iijima et al<sup>4)</sup> は、実験期間 1 から 115 日では期間によらず、Cs 吸着の分配係数はほぼ一定であることを示している。本実験条件において、添加した 75nM の Cs のうち、 $27 \pm 2$ nM は溶液中に残存することから、スメクタイト中に Cs は  $48 \pm 2$ nmol/g 分配したと考えられる。実験に用いたスメクタイトの陽イオン交換容量は 1.15meq/g (一価の陽イオンで換算すると 1.15mmol/g) であるので、スメクタイト中の全交換容量に占める Cs の割合は 0.004% に相当する。

### 3-2. 主要陽イオンによる Cs 溶出挙動

Fig. 2 に各陽イオンで得られた各添加濃度における溶液中の Cs 濃度を示す。上述のようにスメクタイト懸濁液は 0.02M の NaCl を含んでいる。図中における Na<sup>+</sup> に関する添加濃度は、Cs 取り込み実験後に添加した Na 濃度を示している。図中における灰色の線は各競合イオンを添加していない条件 (0.02M NaCl) における溶液中の Cs 濃度を示す。したがって、灰色の線よりも高い Cs 濃度を示す場合、後から添加した各競合陽イオンにより Cs がスメクタイトから溶出したことを示している。

K<sup>+</sup> を除くと、添加濃度の増加に伴い Cs 溶出量が増加することが確認できる。2 価の陽イオンである Ca<sup>2+</sup> と Mg<sup>2+</sup> がいずれの添加濃度においても最も効果的に Cs を溶出させることが確認できる。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は 10<sup>-2</sup>N 以上の条件においては 2 価の陽イオンと変わらない溶出挙動を示す。Na<sup>+</sup> はデータにややばらつきが大きいものの、10<sup>-2</sup>N 以上の条件において Cs 溶出量は Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> および NH<sub>4</sub><sup>+</sup> よりも低い。一方 K<sup>+</sup> は高濃度に添加した場合でさえ Cs の溶出量は極めて低く、10<sup>-1</sup>N の条件では K<sup>+</sup> が存在することにより溶出量がやや減少しているようにも見える。

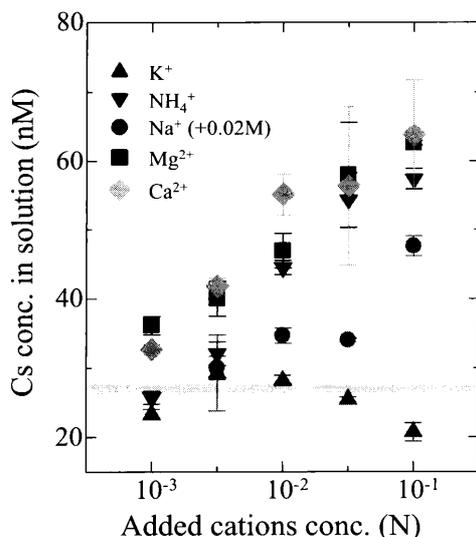


Fig.2 Relationship between dissolved Cs concentration in solution and added cation concentration (N) in the presence of 0.02N NaCl. The gray line shows the dissolved concentration of Cs in 0.02N NaCl solution.

本実験条件において各陽イオンのスメクタイトに保持された微量の Cs を脱離させる能力の序列は  $\text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$  であることが認められた。一般的にスメクタイトへの陽イオン交換の選択性を支配する最も重要な因子は陽イオンの価数であり、2 価の陽イオンは 1 価の陽イオンよりも高い交換選択性を有することが知られる<sup>3)</sup>。モンモリロナイトへの Cs 吸着におよぼす陽イオンの影響を検討した先行研究では<sup>6,9)</sup>、Ca<sup>2+</sup> 存在下では Na<sup>+</sup> 存在下よりも Cs の吸着量は低いことが報告されている。本研究でも Cs を脱離させる能力は 2 価の陽イオンが 1 価の陽イオンよりも高くこれと調和的である。ただし、Cs 濃度が微量 ( $\sim 10^{-9}$ M) の場合、0.02N 以上の陽イオン濃度条件では Na<sup>+</sup> 存在下のほうが Ca<sup>2+</sup> 存在下よりも Cs 吸着が阻害されるとの報告もあり<sup>5)</sup>、吸着と脱離の可逆性に関する今後の詳細な検討が必要とされる。

陽イオンが同じ価数である場合、イオンの結晶学的半径が大きいものほど、交換選択性が高いことが知られている。Bohn et al<sup>3)</sup> によると、1 価陽イオンの結晶学的半径は NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> の順番で大きい。Cs を脱離させる能力は NH<sub>4</sub><sup>+</sup> と Na<sup>+</sup> に関してはこれと調和的であるが、K<sup>+</sup> に関しては説明できていない。K<sup>+</sup> は系に存在する Cs<sup>+</sup> より 100 万倍高い濃度を添加した場合でも Cs<sup>+</sup> の溶出を示さなかった。Stauton and Roubaud<sup>5)</sup> は、様々な陽イオン濃度条件下における微量濃度 ( $\sim 10^{-9}$ M) での Cs 吸着実験を行い、0.01M 以上の陽イオン濃度条件では、K<sup>+</sup> 存在下のほうが Na<sup>+</sup> や Ca<sup>2+</sup> 存在下よりも Cs 吸着が阻害されることを示している。また、Atum and Lilişlioglu<sup>8)</sup> も K<sup>+</sup> の増加に伴い、スメクタイトへの Cs 吸着は大きく抑制されることを示している。以上の結果に基づくと、K<sup>+</sup> はスメクタイトへの溶液からのセシウムの吸着を強く阻害するものの、一度スメクタイトに吸着した Cs に対しては脱離を抑制する効果を示すと考えられる。

Morodome and Kawamura<sup>12,13)</sup> では Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> および La<sup>3+</sup> に飽和させたクニピア F の相対湿度の関数とした膨潤挙動をその場 X 線回折から検討している。その結果、K、Rb、Cs 型のスメクタイトは 100% の相対湿度下において層間では 1 層の水和層を構成する一方、その他の陽イオンは 2 層の水和層を構成することを示した。この結果は水溶液中においても、層間陽イオンが K<sup>+</sup> で満たされた場合、スメクタイトの層間膨潤が難しいことを示唆している。K<sup>+</sup> の作用により微量の Cs<sup>+</sup> を保持したスメクタイトの膨潤を阻害されると、保持されていた Cs<sup>+</sup> の拡散が空間的制約を受けることで遅延され、脱離が抑制される可能性がある。一方、水溶液中に多量の K<sup>+</sup> と微量の Cs<sup>+</sup> が共存している吸着実験では、Cs<sup>+</sup> が層間に入り込む前に多量に存在する K<sup>+</sup> により層間の収縮が起こり、Cs<sup>+</sup> の吸着が阻害される可能性がある。以上の仮説に基づくならば、K<sup>+</sup> による Cs 吸着および脱離の抑制効果が説明で

きる。

$\text{NH}_4^+$  は価数および結晶学的イオン半径が  $\text{K}^+$  と類似しているため、スメクタイト中において  $\text{NH}_4^+$  は  $\text{K}^+$  と類似した挙動をとることが知られている<sup>3,5,8)</sup>。一方、本実験からは  $\text{NH}_4^+$  には Cs 脱離抑制効果は認められなかった (Fig.2)。筆者の知る限りにおいて、 $\text{NH}_4^+$  に飽和したモンモリロナイトの膨潤挙動を調査した研究はない。上記の仮説の検証には、 $\text{NH}_4^+$  に飽和したクニピア F の膨潤挙動の詳細な検討が必要であろう。

### 3-3. 主要陽イオンによる Cs 溶出挙動のパラメータ化

溶出挙動を適切な理論に基づいてパラメータ化できると、様々な条件における溶出挙動の予測が可能となる。ここでは単純なイオン交換平衡モデルに基づき、主要陽イオンによる Cs 溶出挙動のパラメータ化を試みた。

Fig.3 は系に添加した Na 濃度と溶液中の Cs 濃度の関係を示す。スメクタイトは Na 型であると仮定すると、層間における  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cs}^+$  のイオン交換反応は次式で記述できる：



ここで CsX および NaX はイオン交換サイトに保持された  $\text{Na}^+$  および  $\text{Cs}^+$  (以下層間種と記述) を示す。各層間種の濃度には以下の均衡式に基づく制約が成り立つ：

$$\text{CEC} = [\text{NaX}] + [\text{CsX}] \quad (2)$$

ここで CEC は単位体積における層間サイトの当量数を示す。陽イオン交換容量が 1.15 meq/g であり、固液比が 1g/L であるので、CEC は 1.15 meq/L に相当する。Gains-Thomas 式に基づく、層間における  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cs}^+$  のイオン交換の選択係数を次式で記述することができる<sup>14)</sup>：

$$K_{\text{Na/Cs}} = \frac{[\text{NaX}]a_{\text{Cs}^+}}{a_{\text{Na}^+}[\text{CsX}]} \quad (3)$$

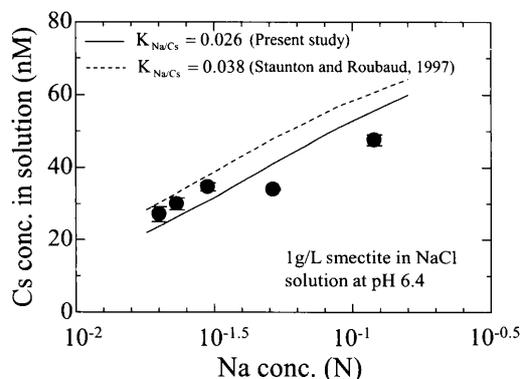


Fig.3 Dissolved Cs concentration as function of Na concentration. The solid line shows the calculated curve by using the estimated selectivity coefficient. The dotted line shows the calculated curve by using the selectivity coefficient compiled by Staunton and Roubaud<sup>5)</sup>.

ここで  $a_i$  は溶液中での種  $i$  の活量を示す。本研究では、測定された系に添加した  $\text{Na}^+$  濃度と溶液中の Cs 濃度の関係をベストフィットする選択係数 ( $K_{\text{Na/Cs}}$ ) を地球化学コード The Geochemist's Workbench<sup>15)</sup> (GWB) を用いて見積もった (Table 1)。Fig.3 での実線はベストフィット曲線を示し、本検討では選択係数は  $K_{\text{Na/Cs}}=0.026$  と見積もられた。Fig.4 の黒丸のプロットは Iijima et al<sup>4)</sup> により測定されたクニピア F による  $8.4 \times 10^{-4} \text{M}$  NaCl 溶液中での Cs 吸着等温線を示す。Iijima et al<sup>4)</sup> は吸着実験で得られた懸濁液を 9 倍の体積をもつ  $8.4 \times 10^{-4} \text{M}$  NaCl 溶液に添加することでスメクタイトからの Cs 脱離挙動の検討も行っている。Fig.4 中の白抜きのプロットは脱離実験で得られた結果を示しており、脱離実験で得られた分配係数は吸着実験で得られた分配係数よりもやや大きい<sup>4)</sup>。図中の線は本研究から見積もられた  $K_{\text{Na/Cs}}$  を用いて作成した Iijima et al の実験条件 (NaCl 濃度  $10^{-3} \text{M}$ , pH8) 下における理論等温線を示す。本研究から得られたパラメータは幅広い Cs 濃度条件で等温線をよく再現していることが確認できる。Staunton and Roubaud<sup>5)</sup> は、NaCl 溶液中におけるワイオミング産モンモリロナイトへの Cs 吸着実験から  $K_{\text{Na/Cs}}=0.038$  を見積もっている。Fig.3 中における破線は本実験と同一条件における Staunton and Roubaud<sup>5)</sup> により見積もられた分配係数を用いた理論曲線を示しており、理論曲線は本研究と比較的によく一致している。この一致から、対象とする粘土鉱物がモンモリロナイトである場合、産地を問わず本研究で見積もったパラメータが適用できる可能性がある。

Fig.5 は  $\text{Na}^+$  を 0.02N 含む系における、添加した  $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  濃度と溶液中の Cs 濃度の関係を示す。1 価の陽イオンの場合、系で考慮すべき化学反応は式 (1) に加えて、次式が必要となる：



ここで  $\text{Mv}^+$  は 1 価の陽イオンを示す。イオン交換の選択係数を次式で記述することができる：

$$K_{\text{Na/Mv}} = \frac{[\text{NaX}]a_{\text{Mv}^+}}{a_{\text{Na}^+}[\text{MvX}]} \quad (5)$$

各層間種には以下の均衡式が成り立つ：

$$\text{CEC} = [\text{NaX}] + [\text{CsX}] + [\text{MvX}] \quad (6)$$

2 価の陽イオン ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) の場合、系で考慮すべき化学反応は式 (1) に加えて次式が必要となる：



ここで  $\text{Dv}^{2+}$  は 2 価の陽イオンを示す。イオン交換の選択係数を次式で記述することができる：

$$K_{\text{Na/Dv}} = \frac{[\text{NaX}]^2 a_{\text{Dv}^{2+}}}{a_{\text{Na}^+}^2 [\text{DvX}_2]} \quad (8)$$

Table1 Selectivity coefficients relative to  $\text{Na}^+$  following the Gaines-Thomas convention, estimated from the present study and came from Staunton and Roubaud<sup>5)</sup>, Gaucher et al<sup>16)</sup> and Laudelout et al<sup>17)</sup>

Reaction	Gaines-Thomas convention	$K_{\text{Na}/I}$ (Present study)	$K_{\text{Na}/I}$
$\text{Na}^+ + \text{CsX} = \text{NaX} + \text{Cs}^+$	$K_{\text{Na}/\text{Cs}} = \frac{[\text{NaX}]a_{\text{Cs}^+}}{a_{\text{Na}^+}[\text{CsX}]}$	0.026	0.038 (Staunton and Roubaud, 1997)
$\text{Na}^+ + \text{KX} = \text{NaX} + \text{K}^+$	$K_{\text{Na}/\text{K}} = \frac{[\text{NaX}]a_{\text{K}^+}}{a_{\text{Na}^+}[\text{KX}]}$	N.A.	0.08 (Gaucher et al. 2009)
$\text{Na}^+ + \text{NH}_4\text{X} = \text{NaX} + \text{NH}_4^+$	$K_{\text{Na}/\text{NH}_4} = \frac{[\text{NaX}]a_{\text{NH}_4^+}}{a_{\text{Na}^+}[\text{NH}_4\text{X}]}$	0.3	0.25 (Laudelout et al. 1968)
$2\text{Na}^+ + \text{MgX}_2 = 2\text{NaX} + \text{Mg}^{2+}$	$K_{\text{Na}/\text{Mg}} = \frac{[\text{NaX}]^2 a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{Na}^+}^2 [\text{MgX}_2]}$	0.7	0.25 (Gaucher et al. 2009)
$2\text{Na}^+ + \text{CaX}_2 = 2\text{NaX} + \text{Ca}^{2+}$	$K_{\text{Na}/\text{Ca}} = \frac{[\text{NaX}]^2 a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Na}^+}^2 [\text{CaX}_2]}$	0.6	0.25 (Gaucher et al. 2009)

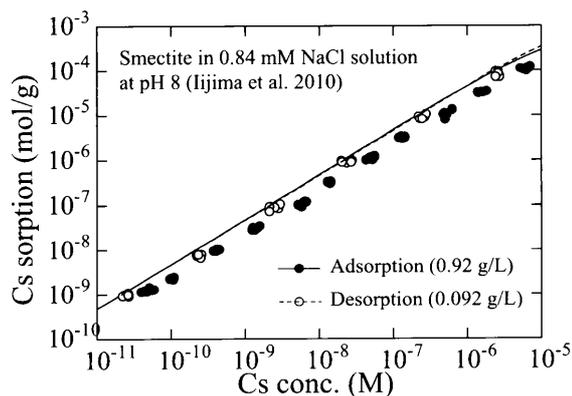


Fig4 Sorption isotherm from adsorption and desorption experiments of Cs on smectite obtained by Iijima et al.<sup>1)</sup>. The solid and dotted lines show the calculated curve by using the estimated selectivity coefficient for adsorption and desorption experiments, respectively.

各層間種には以下の均衡式が成り立つ：

$$\text{CEC} = [\text{NaX}] + [\text{CsX}] + \frac{[\text{DvX}]}{2} \quad (9)$$

先に見積もった  $K_{\text{Na}/\text{Cs}}$  を用いて、系に添加した陽イオン濃度と溶液中の Cs 濃度の関係をベストフィットする選択係数  $K_{\text{Mv}/\text{Cs}}$  および  $K_{\text{Dv}/\text{Cs}}$  を見積もった結果を Table1 に示す。なお  $\text{K}^+$  はスメクタイトからの Cs 脱離を抑制する効果を持つと推測される。その効果は前述のようにイオン交換反応により説明することはできないと考えられるため、ここでは  $\text{K}^+$  についての解析を行わなかった。Fig.5 における実線は選択係数に基づいて算出したベストフィット曲線を示す。曲線は比較的良好に実測値をフィットしていることが確認でき、適切にパラメータが見積もられていることを示している。図中の破線は

Gaucher et al<sup>16)</sup> および Laudelout et al<sup>17)</sup> に与えられるモンモリロナイトの各主要陽イオンの選択係数を用いて計算した結果を示す。なお  $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$  の陽イオン交換反応には本研究の実測値から見積もった  $K_{\text{Na}/\text{Cs}}$  を用いている。文献値を用いた結果は  $\text{K}^+$  以外では比較的良好に実測値と一致している。 $\text{K}^+$  で認められる実測値との不一致は、イオン交換反応によらない  $\text{K}^+$  による Cs 脱離抑制を反映している。文献に与えられる選択係数は対象陽イオンとモンモリロナイト中の  $\text{Na}^+$  とのイオン交換反応に基づいて見積もられている。文献値を用いたモデリングが Cs 脱離挙動をうまく説明できるということは、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{NH}_4^+$  による Cs の脱離はスメクタイトの層間サイトにおける可逆的なイオン交換反応と考えられることができる。

$\text{K}^+$  が重要な種として関与する系以外に関しては、本

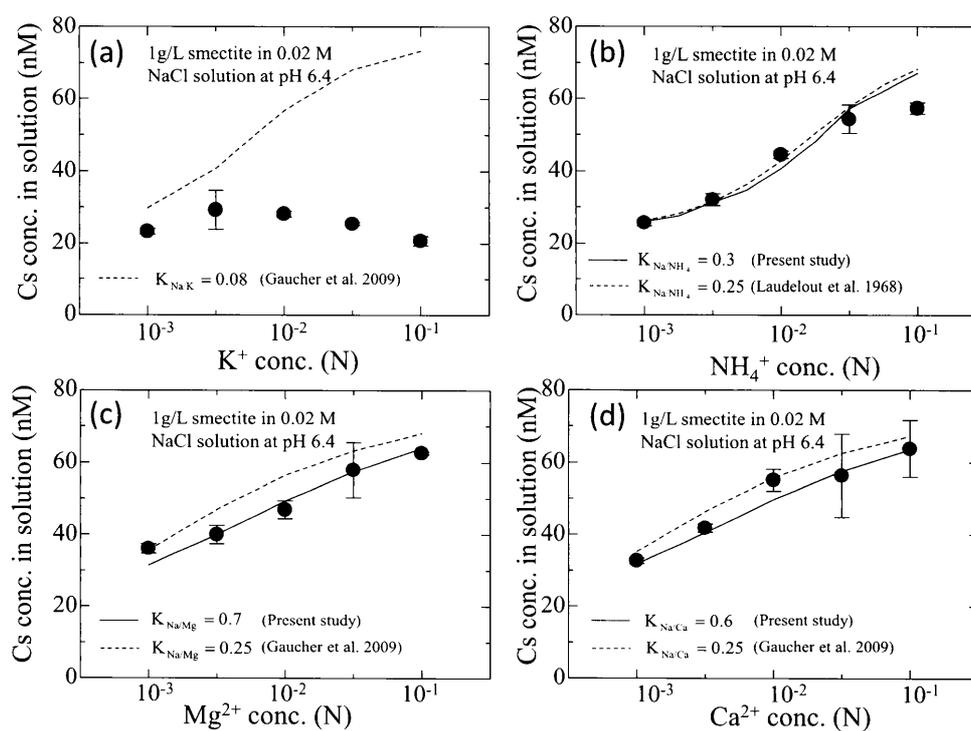


Fig.5 Dissolved Cs concentration as function of added K<sup>+</sup> (a), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (b), Ca<sup>2+</sup> (c) and Mg<sup>2+</sup> (d) concentration. The solid lines show the calculated curves by using the estimated selectivity coefficient. The dotted lines show the calculated curves by using the selectivity coefficients compiled by Gaucher et al.<sup>16)</sup> and Laudelout et al.<sup>17)</sup>.

研究から得られたパラメータを用いて様々な水質条件下でのモンモリロナイトによるCs脱離挙動を予測することが可能であると考えられる。K<sup>+</sup>が重要な種として関与する水溶液の場合、K<sup>+</sup>はCs脱離を抑制する効果を示すことが予想される。K<sup>+</sup>による脱離抑制効果のメカニズム解明と、その効果を含めた予測モデルの構築が今後の課題である。

#### 4. まとめ

微量のCsを含むスメクタイトから主要陽イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>)によるCsの溶出挙動を検討した。本研究から得られた知見は以下にまとめられる:

- (1) スメクタイトによる微量のCs取り込みは早い反応であり、2時間以内に完了することが示唆された。
- (2) K<sup>+</sup>の添加によって微量にスメクタイトに取り込まれたCsはほぼ溶出せず、K<sup>+</sup>はスメクタイトに保持された微量Csの脱離を抑制することが示唆された。
- (3) 各陽イオンのスメクタイトに保持された微量のCsを脱離させる能力の序列はCa<sup>2+</sup> ≅ Mg<sup>2+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>であった。
- (4) イオン交換平衡モデルにより、K<sup>+</sup>以外の主要陽イオンによるCs溶出挙動のパラメータ化を行うことができた。

#### 謝 辞

本研究をまとめるに当たり、北海道大学佐藤努教授、物質材料研究機構山田裕久博士、電力中央研究所横山信吾博士に有益なご助言をいただきました。また匿名の査読者からのコメントは大変参考になりました。金沢大学荒井章司教授にはICP-MSを使用させていただきました。ICP-MS測定にあたり金沢大学田村明弘博士にご協力いただきました。記して感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 佐藤努 (2011) 福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題, 粘土科学50, 26-32
- 2) Qin, H. Yokoyama, Y. Fan, Q. Iwatani, H. Tanaka, K. Sakaguchi, A. Kanai, Y. Zhu, J. Onda, Y. and Takahashi, Y. (2012) *Geochemical Journal*, 46, 297-302
- 3) Bohn, H.L. McNeal, B.R. and O'Connor, G.A. (2001) *Soil Chemistry*, 3rd edition, pp. 206-236, John Wiley and Sons, New York
- 4) Iijima, K. Tomura, T. and Shoji, Y. (2010) *Applied Clay Science*, 49, 262-268
- 5) Staunton, S. and Roubaud, M. (1997) *Clays and Clay Minerals*, 45, 251-260
- 6) Cornell, R.M. (1993) *Journal of Radioanalytical and*

- Nuclear Chemistry, 171, 251-260
- 7) Atun, G. Bilgin, B. and Mardinli, A. (1996) Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 211, 435-442
- 8) Atun, G. and Lilislioglu, A. (2003) Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 258, 605-611
- 9) Gutierrez, M. and Fuentes, H. R. (1996) Applied Clay Science, 11, 11-24
- 10) Davison, W. Spezzano, P. and Hilton, J. (1993) Journal of Environmental Radioactivity, 19, 109-124
- 11) Ito, H. Miyasaka, N. Kozaki, T. and Sato, S. (2010) Journal of Nuclear Science and Technology, 47, 1005-1010
- 12) Morodome, S. and Kawamura, K. (2009) Clays and Clay minerals, 57, 150-160
- 13) Morodome, S. and Kawamura, K. (2011) Clays and Clay minerals, 59, 165-175
- 14) Appelo, C.A.J. and Postma, D. (2005) Geochemistry, Groundwater and Pollution, 2nd edition, pp. 241-310, CRC Press, Boca Raton
- 15) Bethke, C. M. (1998) The Geochemist's Workbench Users Guide. University of Illinois.184pp
- 16) Gaucher, E.C. Tournassat, C. Pearson, F.J. Blanc, P. Crouzet, C. Lerouge, C. and Altmann, S. (2009) Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 6470-6487
- 17) Laudelout, H. Van Bladel, R. Bolt, G.H. and Page, A.L. (1968) Trans. Faraday Soc. 64, 1477-1488.