

## 黒雲母粒子の選択配向による放射性セシウム移行の評価 Evaluation of Radiocesium Migration by Preferred Orientation of Biotite Particles

○ 橋井 一樹 \*, 登尾浩助 \*\*, 藤田 優樹 \*\*\*

Kazuki Hashii, Kosuke Noborio, and Yuki Fujita

### ■ 背景

2011 年の福島第一原子力発電所事故に伴って放出された放射性核種である  $^{137}\text{Cs}$  は、放出量が多く広範囲に拡散した。半減期が約 30 年と長く、体内や土壤中で K とよく似た物理化学挙動をみせることから、その動態について 1950 年代より多くの研究や報告がなされてきた。

土中の溶質( $^{137}\text{Cs}$ )移動を評価するために移流分散方程式 (CDE)を使ったモデルが使われる。

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

(1)式は理化学特性が一様な土壤中における一次元 CDE で、深度方向の溶質濃度分布の解析に広く用いられている (Bossew and Kirchner, 2004)。ここに、 $v$ は間隙流速、 $D$ は分散係数、 $R$ は遅延係数である。 $R$ は(2)式のように、体積含水率 $\theta$ 、乾燥嵩密度  $\rho_b$ 、そして分配係数  $K_d$ で表される。

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (2)$$

これらの定数を室内において得るためにバッチ試験またはカラム試験がよく用いられる。しかし、バッチ試験はカラム試験に対して固液相がよく混合され、溶質と吸着サイトの接触回数が増加するため、 $\text{Cs}^+$ の  $K_d$ を高く評価することが指摘されている (Kaplan and Serne, 1995)。さらに、高  $\text{Cs}^+$ 選択性サイト (FES) が 2:1 型粘土鉱物の端面に形成されるため、全表面で等価である仮定は満たされない。バッチ試験においては、FES と溶質の接触確率が全表面に対する FES の存在割合に近づくことで理論式に適合していると考えられるが、カラム試験においては溶質の輸送エリアに接する FES のみが吸着対象となる可能性がある。

本研究では、吸着サイトとの接触回数が増加すると、より高い  $K_d$  値を得られる点に着目した。鉛直方向の溶質移動を考えるとき、粒子端面を鉛直流れに面するよう配向させた場合、接触面積に対する FES の割合が増加することでより高い  $K_d$  が得られると仮説を立て、検証した。

### ■ 手法

福島県石川町の黒雲母に富んだ土壤を採取し、実験室で風乾して、黒雲母粒子を抽出した。得られた試料を粉碎して 2 - 0.075 mm の粒径に篩別したものを XRD に供試し、圧力に依存した配向性があることを確認した。次に、2023 年 12 月に同県飯館村で採取した落葉の乾燥粉末から  $^{137}\text{Cs}$  溶液を作成し、これと黒雲母試料を用いてバッチ試験とカラム試験を行った。 $^{137}\text{Cs}$  濃度測定には Ge 半導体検出器を用いた。

\* 京都府立大学生命環境科学研究科 Graduate School of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University

\*\* 明治大学農学部 School of Agriculture, Meiji University

\*\*\* 株式会社オリエンタルコンサルタンツグローバル Oriental Consultants Global

キーワード: 溶質移動、雲母鉱物、土粒子

バッチ試験は固液比 1:10 として、120 rpm で振とうして規定時間ごとに上澄み液を回収し、液相の  $^{137}\text{Cs}$  濃度を測定した。初期  $^{137}\text{Cs}$  濃度との差分から固相濃度を求め、固液比を乗じて  $K_d$  を求めた。その後、1M 酢酸アンモニウム溶液 25 ml を加えて 120 rpm で 1 時間振とうし、上澄みの  $^{137}\text{Cs}$  濃度を交換態濃度として測定した。

カラム試験は、 $\Phi 49.5\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  のカラムに、 $\rho_b$  が  $1000\text{ kg m}^{-3}$  (無配向条件) または  $1500\text{ kg m}^{-3}$  (配向条件) となるように試料を充填し、上下に # 0.45  $\mu\text{m}$  のメッシュを挟んで密閉した。13mM  $\text{CaSO}_4$  溶液で飽和したあと、固液比 1:5 となるまで  $10.0\text{ ml/h}$  で上端から  $^{137}\text{Cs}$  溶液を通水し、下端の排液を一定時間ごとに回収した。通水後  $0.5\text{ cm}$  ごとに試料を回収し、その  $^{137}\text{Cs}$  総量と交換態濃度を測定した。交換態の抽出はバッチ試験と同様にした。イオン分析計で排液の  $\text{Cl}^-$  濃度を測定し、その流出濃度曲線から  $v$  と  $D$  を求め、(1)式に代入して  $K_d$  を逆解析した。

## ■ 結果と考察

バッチ試験から得た  $K_d$  の経時変化を Fig. 1 に示す。単一材質である雲母は接触開始から 6.0 h まで急激に反応が進み、以降緩やかになることが報告されている (Akemoto et al. 2021) が、粗粒である本研究ではさらに短時間で緩やかな増加に移行した。0.5 h 時点で、時間依存性収着 (Liu et al., 2019) に移行したと考えられる。また、擬二次モデルを用いて平衡時の  $K_d$  を  $315\text{ L/kg}$  と定めた。

配向条件の異なるカラム試験について、 $^{137}\text{Cs}$  濃度分布に対して一次元 CDE をフィッティングした図を、それぞれ Fig. 2 (a), (b) に示す。 $K_d$  は、無配向条件では  $180.4\text{ L kg}^{-1}$  ( $r^2 = 0.927$ )、配向条件では  $497.3\text{ L kg}^{-1}$  ( $r^2 = 0.846$ ) であった。無配向条件では仮説に従ったが、配向条件ではバッチ試験を上回った。バッチ試験の結果から、3.0 h 以降は時間依存性収着が支配的であったため、固定態への移行が急速に進んだとは考えにくい。配向に伴う  $K_d$  の増大は、FES の接触回数増加に起因する可能性を十分に支持すると考えられる。

## ■ 引用文献

Kaplan, D. I., Serne, R. J. 1995. Distribution coefficient values describing iodine, neptunium, selenium, technetium, and uranium sorption to Hanford sediments. Supplement 1. United States.

Akemoto, Y., Satya Candra Wibawa Sakti, Kan, M., Tanaka, S. 2021. Interpretation of the interaction between caesium ion and some clay minerals based on their structural features. Environmental Science and Pollution Research. 28; pp.14121-14130.

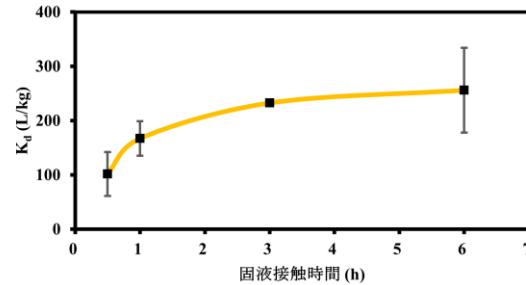


Fig. 1 バッチ試験における短時間での  $K_d$  の経時変化  
■は実測値の平均値、バーは標準誤差を示す (n = 3)。

Short-term variation of  $K_d$  with time in batch tests.

Squares (■) show the mean of the measured values  
and the bars show the standard error (n = 3).

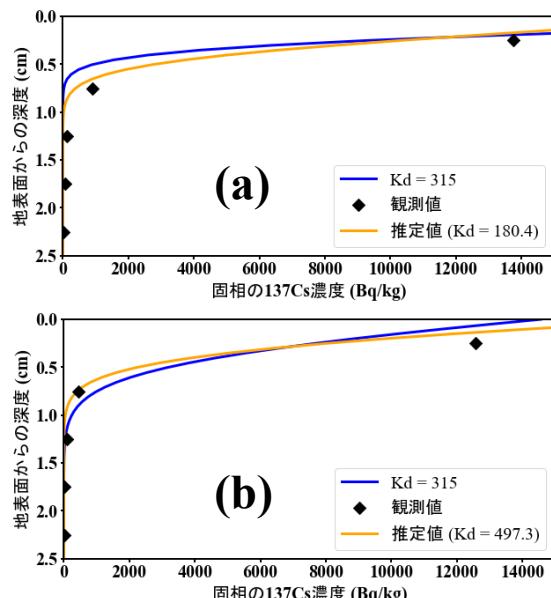


Fig. 2  $^{137}\text{Cs}$  濃度分布の実測値と推定曲線

◆は各深度における実測値 (n=1)。

(a) 無配向条件 (b) 配向条件

Measured values and estimated curve of  $^{137}\text{Cs}$  Conc. Distribution

◆ are the measured values at the each depth (n=1).

(a) Non-Orientation condition (b) Orientation condition