

セシウムイオンの土壌への分配現象に及ぼす同伴陰イオンの影響

京都大学原子炉実験所 ○堀田 尚哉

京都大学原子炉実験所 西牧 研社

1 はじめに

放射性廃棄物を地中処分した場合の環境への影響を評価するためには、放射性物質の地中での挙動を正確に予測することが不可欠である。放射性物質の地中における挙動を左右する要因の一つに分配係数があり、その値は核種、土壌、地下水等構成する系の諸要因が定まれば、一定値として求められる。しかし、実際の地層においてこれら諸因子が均質かつ一様であるとは考えられない。また、実地層における放射性核種を用いた実験が現在では不可能であるので、安定元素を用いた実験により放射性核種の挙動を推定しなくてはならない。これらのことから、安定元素を用いた基礎的な実験は不可欠である。

本報では、保健物理上問題となることの多いセシウムの安定元素を用いてバッチ系におけるCs⁺の分配係数を測定し、その係数値変動の特徴と従来より検討されることの少ない同伴陰イオンの影響を観察した。

2 実験方法

Table 1 Characteristics of sample soils

2.1 試料土壌及び試料溶液

京都大学原子炉実験所構内から採取し、

2mmのふるいを通過させた風乾細土3種

類(A,B,C)と市販の京都産白川砂1種類

を風乾させたもの(D)の計4種を試料土

壌として用いた。Table 1に各々の土壌の基本的性質を示す。各項

目の測定法は文献^{1), 2)}によった。土壌とイオンとの反応を考える上で重要な土壌中の各イオン成分をTable 2~4に示す。溶解性陽イオン、交換性陽イオンともに原子吸光法¹⁾により測定した値である。

試料溶液は4種類の同伴陰イオン(Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)をもつセシウム試薬(和光純薬工業製)をイオン交換水にそれぞれ溶解させ、ほぼ1.0meq/lと成るように調整した。Cs₂SO₄試薬については、2.0 meq/l溶液も調整した。

2.2 実験操作

50mlのサンプル瓶に土壌10.0gをとり、試料溶液50.0mlを加えよく混合したのち水温25度の恒温水槽中に静置する。所定の期間経過後に上澄み液をメンブランフィルター(0.45μ)で濾過し、主要な陰イオン、陽イオン(一価、二価)についてイオンクロマトグラフアナライザを用いてその濃度を測定した。

2.3 実験結果

分配係数値(kd)は、水溶液中のセシウム濃度(C)と土壌中のセシウム濃度(Q)とが平衡状態にある場合の両者の比として次式で定義される。

$$kd = Q / C \quad (1)$$

本報告では、実測した液相濃度を平衡濃度として、(1)式により分配係数(kd)を算定した。イオンクロマトグラフ法によって検出可能な濃度範囲では、土壌溶液中Cs⁺濃度が平衡に達するまで時間を要するので、1時間

soil	Density (g/cm ³)	Effective diameter (mm)	Uniformity coeff.	Soil type	CEC (meq/100gsoil)	EC (mS/cm)	Ph
A	2.48	0.16	2.25	Sand	5.84	0.04	3.7
B	2.48	0.22	2.36	Sand	4.83	0.04	3.9
C	2.51	0.12	1.83	Sand	3.32	0.09	4.4
D	2.64	1.20	2.17	Sand	1.31	0.02	5.2

Table 2 Amount of soluble cation in soil (meq/100gsoil)

ion	A	B	C	D
Na ⁺	0.096	0.103	0.100	0.041
K ⁺	0.024	0.041	0.036	0.013
Mg ²⁺	0.083	0.085	0.060	0.018
Ca ²⁺	0.058	0.060	0.171	0.037
total	0.261	0.289	0.367	0.109

Table 3 Amount of exchangeable cation in soil (meq/100gsoil)

ion	A	B	C	D
Na ⁺	0.213	0.195	0.268	0.139
K ⁺	0.617	0.451	0.441	0.228
Mg ²⁺	3.240	2.900	0.424	0.281
Ca ²⁺	1.340	1.150	1.750	0.811
total	5.41	4.655	2.883	1.459

Table 4 Amount of soluble anion in soil (meq/100gsoil)

ion	A	B	C	D
Cl ⁻	0.109	0.125	0.051	0.045
NO ₃ ⁻	0.010	0.018	0.012	0.009
SO ₄ ²⁻	0.089	0.069	0.264	0.010
total	0.208	0.215	0.327	0.064

後、1日後、3日後、7日後の k_d を測定した。バッチ法で測定した各試料土A~Dについての分配係数値の時間変化をFig.1~4にそれぞれ示す。本実験では、 Cs^+ 以外の陽イオンも測定しており、それぞれの陽イオン濃度から土壌100g当りの溶脱イオン量を、また SO_4^{2-} についても土壌100g当りの溶脱量を計算し、その時間変化の一部（1日後、7日後）をTable 5に示した。

4 考察

4.1 分配係数の時間変化

供試した4種類の土壌のセシウムイオンの分配係数は時間につれて大きくなることが、Fig.1~4よりわかる。A,Bの土壌では3日目以降増大しにくくなり、Cでは1日程度でほぼ一定値となると考えられるほどの微増である。Dでは1週間経てもほぼ直線的に増加している。従って、Dを除いて1週間程度でセシウムイオン濃度は平衡に達すると考えられる。しかし、Table 5より、土壌A,Bでは溶液中に脱離する Mg^{2+} の量が、土壌Cでは Ca^{2+} の量が時間とともに増加する傾向にあり、土壌A,B,Cについてもイオン交換反応は厳密には平衡状態とはいえないようである。なお、 Cs^+ の濃度が2倍になると分配係数は当然1/2程度になるが、時間変化の様子はほぼ等しい。

4.2 分配係数に与える同伴陰イオンの影響

土壌溶液中における陽イオンの挙動に同伴陰イオンが与える影響について調べた例として、岡島⁴⁾のフスマ肥料による実験がある。これによれば、 NH_4^+ のみでなく Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ などの各陽イオンも $\text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ の順に同伴陰イオンに支配されて土壌溶液中濃度が変化すると報告されている。本実験は Cs^+ の場合について観察したのであり、岡島の実験系に比べ希薄な溶液濃度条件となっている。Fig.1~4に示すように、分配係数の値にややバラつきはみられるが、 Cs^+ の同伴陰イオンが SO_4^{2-} の場合には k_d は大きめの値を示す傾向があることが推定される。特にDの場合は、時間とともにこの傾向が大きくなっている。 k_d が大きいことは溶液濃度が小さいことであり、同一の土壌でも同伴陰イオンが SO_4^{2-} の場合には、他の同伴陰イオンの場合より Cs^+ がより多く土壌に収着される傾向がある。今後より多くの土壌について、このような傾向があるかどうか確かめる必要がある。

4.3 共存陽イオンの特徴

分配係数値は試料土が同じであっても、溶液中に存在する陽イオンの影響を受けること³⁾が知られている。本実験系では原液中には Cs^+ 以外の陽イオンは存在しないため検出された陽イオンは、溶解またはイオン交換によって土壌から脱離されたものと考えらる。これら溶脱した陽イオンは、当然セシウムの分配現象に影響を与えたと考えられるが、それらの考察は今後の課題とし、ここでは溶脱したイオンの特徴を述べる。

Na^+ の場合、溶脱量はどの土壌もTable 2に示す溶解成分量の範囲内の小さな値であり、 Cs^+ のイオン交換反応の影響を受けたとは考えにくい。 Cs^+ の濃度が2倍の場合でも溶脱量はBの土でわずかに多くなる程度であり、これからイオン交換との関連は小さいと予測できる。同伴陰イオンによる差も、殆ど無いと考えられる。

K^+ の場合、全ての土壌において溶解性成分量より多くの K^+ が溶脱しており、

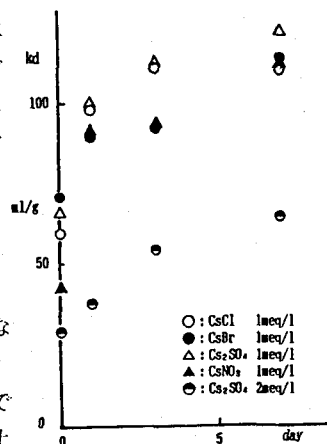


Fig.1 Correlation of distribution factor k_d with time for A soil

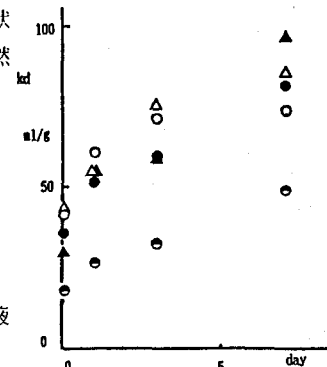


Fig.2 Correlation of distribution factor k_d with time for B soil k_d

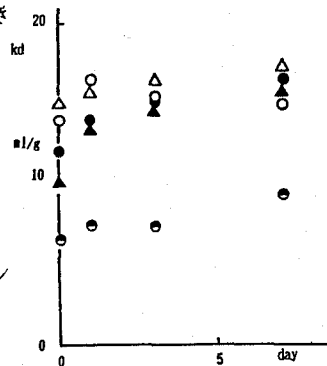


Fig.3 Correlation of distribution factor k_d with time for C soil

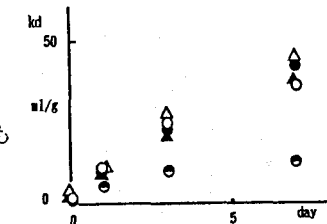


Fig.4 Correlation of distribution factor k_d with time for D soil

K⁺はイオン交換によって溶脱したと考えられる。但し、溶脱量は後述するMg²⁺、Ca²⁺の溶脱量の和の1割程度である。接触時間による変動は小さい。A,Bでは、A
同伴陰イオンがSO₄²⁻の場合に溶脱量が小さくなるが、C,Dではそのような差は明確でない。

Mg²⁺の場合、土壌A,B,Dにおいて、時間と共に溶脱量が増加する傾向にあり、Dでは増加率が特に大きい。どの土壌も溶解性成分量の数倍の量が溶脱しており、Cs⁺とのイオン交換により溶出されたと推定できる。同伴陰イオンがSO₄²⁻

Table 5 Amount of leached ion in soil (meq/100gsoil)

Soil	Chemical form	Concentration	Na ⁺		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺		SO ₄ ²⁻	
			1 day	7 day	1 day	7 day	1 day	7 day	1 day	7 day	1 day	7 day
A	CsCl	1meq/l	0.0505	0.0529	0.0500	0.0508	0.3798	0.3703	0.1265	0.1497	0.0457	0.0552
	CsBr	1meq/l	0.0481	0.0536	0.0497	0.0499	0.3600	0.3913	0.1168	0.1178	0.0415	0.0455
	CsNO ₃	1meq/l	0.0502	0.0508	0.0490	0.0498	0.3604	0.3943	0.1175	0.1191	0.0404	0.0438
	Cs ₂ SO ₄	1meq/l	0.0444	0.0458	0.0478	0.0461	0.3308	0.3502	0.1120	0.1074	0.2660	0.2615
	Cs ₂ SO ₄	2meq/l	0.0505	0.0513	0.0657	0.0615	0.6221	0.6945	0.2261	0.2334	0.5244	0.5168
B	CsCl	1meq/l	0.0661	0.0694	0.0409	0.0403	0.4143	0.4295	0.1517	0.1442	0.0630	0.0809
	CsBr	1meq/l	0.0718	0.0686	0.0407	0.0392	0.3781	0.4160	0.1243	0.1235	0.0611	0.0710
	CsNO ₃	1meq/l	0.0613	0.0629	0.0380	0.0367	0.3695	0.4123	0.1148	0.1208	0.0555	0.0700
	Cs ₂ SO ₄	1meq/l	0.0637	0.0637	0.0425	0.0363	0.3448	0.3573	0.1138	0.1046	0.2711	0.2662
	Cs ₂ SO ₄	2meq/l	0.0726	0.0733	0.0537	0.0478	0.6649	0.6919	0.1148	0.1208	0.5294	0.5328
C	CsCl	1meq/l	0.0891	0.1079	0.0444	0.0522	0.1234	0.1255	0.5295	0.5786	0.3057	0.4220
	CsBr	1meq/l	0.0963	0.0986	0.0455	0.0474	0.1123	0.1249	0.4986	0.5736	0.2957	0.3882
	CsNO ₃	1meq/l	0.0874	0.0932	0.0458	0.0484	0.1238	0.1261	0.5265	0.5672	0.2865	0.3789
	Cs ₂ SO ₄	1meq/l	0.0933	0.0973	0.0608	0.0529	0.1292	0.1272	0.5205	0.5691	0.8304	0.9468
	Cs ₂ SO ₄	2meq/l	0.0972	0.0981	0.0568	0.0552	0.1708	0.1704	0.7121	0.7914	1.4171	1.5372
D	CsCl	1meq/l	0.0383	0.0483	0.0192	0.0219	0.1366	0.1683	0.2662	0.3216	0.0098	0.0095
	CsBr	1meq/l	0.0348	0.0385	0.0165	0.0154	0.1259	0.1605	0.2459	0.3072	0.0087	0.0049
	CsNO ₃	1meq/l	0.0311	0.0375	0.0143	0.0170	0.1173	0.1507	0.2298	0.3029	0.0081	0.0050
	Cs ₂ SO ₄	1meq/l	0.0407	0.0407	0.0248	0.0192	0.1292	0.1664	0.2625	0.3289	0.2550	0.2686
	Cs ₂ SO ₄	2meq/l	0.0394	0.0391	0.0242	0.0243	0.2016	0.2464	0.4334	0.5394	0.5407	0.5332

の場合、A,Bでは溶脱量はやや小さい値をとり、C,Dでは同伴陰イオンによる差はあまり明確ではない。

Ca²⁺の場合、土壌A,C,Dにおいて、溶脱量は時間と共に増加する傾向にあり、Dでは特にその傾向が強い。どの土壌についても溶解性成分量の数倍の量が溶脱しており、Cs⁺と交換されたと推定できる。Cs⁺の濃度が2倍になると、Aではマグネシウムと同様に溶脱するCa²⁺がほぼ2倍になるのに対して、Bでは殆ど変化が無く、C,Dでは数割の増加を示しており、土壌により交換挙動に差があるようである。同伴陰イオンがSO₄²⁻の場合、A,Bでは溶脱量はやや小さい値をとるが、C,Dでは同伴陰イオンによる差はあまり明確でない。

4.4 共存陰イオンの特徴

Cl⁻の溶脱量は、溶解性成分の範囲内であった。NO₃⁻の溶脱量は、溶解成分そのものが少ないことから、検出限界ぎりぎりでありB,Dでは殆ど検出されなかった。SO₄²⁻は、Dを除いて時間と共に溶脱量が増加する傾向にある。Aでは溶解性成分の5割程度だがBでは溶解性成分のほぼ全量であり、土壌Cでは溶解成分よりはるかに多くのSO₄²⁻が溶脱している。また、どの土壌についても同伴陰イオンの顕著な減少は見られず、供試した土壌については陰イオン交換反応は無視できる程度に小さいと考えられる。

5 まとめ

- 1) 原液濃度数meq/l程度の濃度範囲では、セシウムイオンの分配現象が平衡に到達する時間は土壌によりかなり差がある。7日程度経過してもまだ平衡に到達しない土壌もあった。
- 2) Cs⁺と土壌との分配現象の結果土壌から溶脱する陽イオンは、2価のMg²⁺、Ca²⁺が主なものであり、1価の陽イオンではK⁺が溶脱する。
- 3) 原液中の同伴陰イオンがSO₄²⁻の場合、Cs⁺の分配係数は他の陰イオンの場合に比べ大きな値を持つ傾向がある。土壌A,Bでは、Mg²⁺、Ca²⁺の溶脱量も他の同伴陰イオンの場合に比べ小さく、SO₄²⁻はCs⁺と土壌との分配現象に影響を及ぼす可能性がある。
- 4) 土壌Cは溶解成分以上のSO₄²⁻が溶出し、Ca²⁺濃度が増加する際にはCs⁺濃度の変化は小さく、CaSO₄等の硫酸塩の溶解が進んでいる可能性も考えられ、この原因究明は今後の検討課題である。

文献

- 1) 土壌標準分析・測定法委員会編：土壌標準分析測定法、博友社 1986
- 2) 土質工学会：土の試験自習書、土質工学会 1983
- 3) 筒井天尊、西牧 研壯：放射性廃棄物地中処分の安全性評価に関する研究（Ⅰ）、保健物理 10 79-85 1975
- 4) 岡島秀夫：土壌肥沃度論、農山漁村文化協会 1976

図中記号

- ：CsCl 1meq/l
- ：CsBr 1meq/l
- △：Cs₂SO₄ 1meq/l
- ▲：CsNO₃ 1meq/l
- ◎：Cs₂SO₄ 2meq/l