

地下の還元条件下でのセレンの砂質泥岩への吸着分配係数[†]

飯田芳久*1 木村祐一郎*1, 2 山口徹治*1 上田正人*1, 3 田中忠夫*1 中山真一*1

放射性廃棄物の地層処分安全評価において、放射性核種の岩石への吸着は重要な評価因子である。深地層の還元環境におけるセレン(Se)の砂質泥岩への吸着分配係数(K_d)に対する、硝酸塩(NaNO_3)および塩水(NaCl)の影響をバッチ式吸着試験で調べた。試験は、日本原子力学会が定めた、「深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順」に準じて行った。深度 129-156 m から極力空気に触れさせないように工夫をして採取した砂質泥岩試料および地下水試料を用い、Se を還元性な溶液条件で安定な化学形(HSe^-)に調製したうえで試験液に添加し、添加後も還元性な溶液条件(E_h , pH)を維持した。得られた $\log K_d$ ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)は、塩濃度範囲 0.1~1.1 mol dm^{-3} において -1.84~-1.44 であり、Cs と同程度であった。

Keywords: 吸着分配係数, バッチ式吸着試験, 砂質泥岩, HSe^- , 還元条件, 塩水, 硝酸塩

Sorption of radionuclides on rocks is an important factor for safety assessments of geologic disposal of radioactive wastes. Batch sorption tests were conducted to investigate effects of concentrations of NaNO_3 and NaCl on sorption distribution coefficients (K_d) of selenium on a sandy mudstone under reducing environment of underground. The rock and groundwater used in the tests were sampled from depths of 129-156 m with special care minimizing contact with air. Selenium was spiked as HSe^- to the test solutions and kept reducing conditions (E_h , pH) of the solutions throughout the test periods. Obtained $\log K_d$ ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) values were in a range of -1.84 to -1.44, which were as high as those for Cs.

Keywords: sorption distribution coefficient, batch sorption test, sandy mudstone, HSe^- , reducing condition, NaCl, NaNO_3

1 はじめに

放射性廃棄物の地層処分安全評価において、処分場周辺の岩盤は、放射性廃棄物から移動した放射性核種を吸着することにより、放射性核種が人間の生活圏まで移行することを遅延する働きを期待されている。そのため、放射性核種の岩石への吸着現象は、放射性核種の生活圏に至る移行を評価するうえで重要な事象である。深地層は、酸素がほとんど存在せず還元環境になっているため、酸化還元敏感な元素の吸着現象は大気下と異なることが予想される。例えば、日本原子力研究所[1]は、既往のウランの結晶質岩に対する吸着分配係数(K_d)データについて調査した結果、還元性雰囲気での K_d は酸化性雰囲気での K_d に比べ 10~200 倍大きい値であると報告している。これは、ウランは酸化性の水溶液条件では VI 価で安定であるのに対し、強い還元性水溶液条件では吸着性の高い IV 価で安定であるため、条件の違いによって K_d に大きな差が生じたものである。したがって、地層処分の安全評価においては還元環境を考慮して K_d を設定する必要があるが、現状では還元性雰囲気において取得された K_d データは極

めて少なく、信頼性のあるデータの蓄積が必要である。

高レベル放射性廃棄物や長半減期低発熱放射性廃棄物に含まれるセレン-79(^{79}Se)は長寿命放射性核種であり(半減期 2.95×10^5 年[2])、安全評価上の重要核種の一つであるため、Se の岩石に対する K_d 取得試験がこれまで多くなされてきた。Se は地下水の酸化還元条件によって HSe^- , Se_4^{2-} , HSeO_3^- , SeO_4^{2-} などの異なる溶存化学形をとるため[3, 4]、地下水の酸化還元電位(E_h)により K_d が大きく影響される可能性がある元素である。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[5]のレファレンスケースでは、パイライト/マグネタイトの酸化還元対を考慮して地下水の E_h を -280 mV としており、このような還元条件下では Se は HSe^- の化学形で溶存する。したがって、処分場環境での Se の移行を評価するためには、Se が HSe^- の化学形で溶存する状態での K_d が必要である。

地層処分される長半減期低発熱放射性廃棄物には硝酸塩を含有するものがある。また、処分場は沿岸地域に立地される可能性があるため、処分場周辺の岩盤に硝酸塩や塩水が浸入する可能性がある。塩水の浸入においては、岩石表面の電気的特性の変化や共存イオンとの吸着サイトの競合による核種の岩石への吸着性の変化が考えられる。硝酸塩の浸入においては、これに加え NO_3^- イオンによる地下水中の酸化還元条件の変化、あるいは NO_3^- イオン由来のアンモニアとの錯形成などによる核種の溶解度および吸着性の変化が考えられる[6]。例えばセシウム(Cs)の凝灰岩に対する K_d について NaNO_3 の添加による大幅な低下が認められたとの報告があり[6]、塩濃度の影響は安全評価上考慮が必要と考えられる。しかし、Cs 以外の元素については、硝酸塩や塩水の浸入で処分場環境が変化した場合の核種の吸着性の変動に関して、定量的に評価するだけの知見が得られていない。

Sorption distribution coefficients of selenium on a sandy mudstone under reducing conditions of underground by Yoshihisa Iida (iida.yoshihisa@jaea.go.jp), Yuichiro Kimura, Tetsuji Yamaguchi, Masato Ueda, Tadao Tanaka, Shinichi Nakayama

*1 日本原子力研究開発機構 安全研究センター 廃棄物・廃止措置安全評価研究グループ

Japan Atomic Energy Agency, Nuclear Safety Research Center, Waste Disposal and Decommissioning Safety Research Group
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

*2 現所属 (株)IHI 原燃・環境システム部
IHI corporation

〒235-8501 神奈川県横浜市磯子区新中原町 1

*3 現所属 上田技術士事務所

Ueda Professional Engineer Office

〒359-1118 埼玉県所沢市けやき台 1-3-5-502

† 本研究は原子力安全・保安院からの受託事業で得られた成果の一部である。

(Received 17 September 2008; accepted 18 February 2009)

2 セレンの岩石への吸着に関する既往の研究

澁谷ら(1994)[7]は、花崗閃緑岩および凝灰岩を対象とした Se の吸着試験を実施し、表面錯体モデルによる吸着挙動の解析を行っている。試験液として pH を 4~12 に調整した 0.1 mol dm^{-3} NaCl 溶液を用い、 SeO_2 試薬を溶解して Se を添加した。試験液中の Se の初期濃度は $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、Ar ガスによる雰囲気制御グローブボックス ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) 内で、バッチ法にて試験を行っている。固液比は花崗閃緑岩の試験で 40 g dm^{-3} 、凝灰岩の試験で 400 g dm^{-3} であり、試験期間は 14 日間であった。試験の結果、花崗閃緑岩への吸着ほとんどみられなかった。一方、凝灰岩へは 90% の Se が吸着しており (pH < 8)、pH 8 以上の条件では pH の上昇に伴い吸着率が減少した。凝灰岩への Se の K_d は pH < 8 では $6 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 、pH 12 では $1 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ であった。凝灰岩中に存在し Se の吸着に寄与する鉱物を黒雲母、緑泥石およびパイライトと仮定し、表面電荷一定とした表面錯体モデルにより吸着挙動について解析を行ったが、試験結果との良い一致はみられなかった。また、高 pH 領域で Se が吸着された原因として炭質物の影響を示唆している。

Tachi *et al.* (1998)[8]は、凝灰岩を対象とした Se の吸着試験を実施した。試験液として pH を 2~13 に調整した 0.1 mol dm^{-3} NaCl 溶液を用い、 SeO_2 試薬を溶解して Se を添加した。試験液中の Se の初期濃度は $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、 N_2 ガスによる雰囲気制御グローブボックス ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) 内で、バッチ法及び拡散法にて試験を行っている。バッチ法による試験での固液比は 400 g dm^{-3} であった。得られた K_d は pH 8 においてバッチ法で $2.3 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 、拡散法では $1.6 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ であった。pH 11 では、バッチ法で $2.5 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 、拡散法では $1.8 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ であり、拡散法から得られた K_d はバッチ法に得られた値より 1 桁低かった。バッチ法での試験では、pH 8 以下の条件では 90% 以上の Se が吸着しており、それより高い pH 領域では pH の上昇に伴い吸着率が減少した。凝灰岩構成鉱物への Se 吸着率の pH 依存性から、支配的な吸着鉱物はパイライトおよび鉄酸化水酸化物等の鉄鉱物であり、高 pH 領域では亜炭(lignite)が支配的となるだろうと推定されている。

Fujikawa *et al.* (1997)[9]は、Se が SeO_3^{2-} あるいは SeO_4^{2-} として溶存する条件で、チャート、花崗閃緑岩および頁岩に対する吸着試験を実施した。試験液として pH を 5~10 に調整した $0.001, 0.01$ または 0.1 mol dm^{-3} の Na_2SO_4 , NaCl, Na_2CO_3 および NaHCO_3 溶液を用い、放射性の ^{75}Se (化学形は H_2SeO_3) を添加している。試験液中の Se の初期濃度は 0.39 GBq m^{-3} ($10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$ 相当) として、大気下においてバッチ法にて 9 ヶ月間の試験を実施した。薄層クロマトグラフにより分析された溶液中の Se(IV) および Se(VI) の存在率から、内圏錯体の形で吸着した Se(IV) が酸化されて、より吸着性の低い Se(VI) になることを指摘している。得ら

れた K_d はどの岩石でも $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ の範囲内であった。塩の違いにより K_d は $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaHCO}_3 < \text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4$ の順に大きくなったものの、イオン強度依存性より pH 依存性の方が顕著であることを報告している。

その他にも、酸化性条件で安定な Se(IV) および Se(VI) については比較的データが多く存在し、鉱物への吸着に関してはモデルによる解析まで実施され、吸着特性もほぼ同定されている[10, 11]。一方、還元性条件で取得されたデータは非常に少ない。五十嵐ら(1999)[12]は、泥岩および砂質泥岩を対象とした吸着試験を実施している。試験液として純水および人工海水を用い、pH を 3~9 に調整し、 $\text{Na}_2\text{Se}^{(IV)}\text{O}_3$ または $\text{Na}_2\text{Se}^{(VI)}\text{O}_4$ 試薬を溶解して Se を添加した。試験液中の Se の初期濃度は 1ppm ($1.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) としてバッチ法により試験を行っている。試験雰囲気は大気下/還元剤無添加、大気下/還元剤添加または Ar ガス雰囲気下/還元剤添加の 3 条件とし、還元剤として 0.01 mol dm^{-3} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を用いている。固液比 10 g dm^{-3} とし、試験期間は 1~28 日間であった。得られた Se(VI) の K_d は条件によらずほぼ 0 であった。Se(IV) の K_d は泥岩と砂質泥岩で大きな差はなく、純水系において、大気下/還元剤無添加の条件で $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (pH 8.2~8.7)、大気下/還元剤添加の条件で $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (pH 3.5~6.2) であり、負の pH 依存性を示した。本報告では還元剤を添加した試験で高い K_d が得られているものの、還元剤添加により試験液の pH が低下しており、化学形の同定を行っていないことから、 K_d の上昇が pH の低下によるものなのか化学形の違いによるものなのか不明である。

Ticknor *et al.* (1988)[13]は、大気下/還元剤無添加、 N_2 ガス雰囲気下/還元剤添加および N_2 ガス雰囲気下/還元剤添加の 3 種類の条件下で花崗岩、はんれい岩および玄武岩を対象とした Se の吸着試験を実施した。試験液として主成分が 2 mol dm^{-3} CaCl_2 である SCSSS (standard Canadian shield saline solution) 溶液、SCSSS 溶液をイオン交換水で 10 倍または 100 倍希釈した溶液の 3 種類を用いた。大気下試験での試験液の pH は 7.5~9.0 であった。還元条件では試験液に還元剤としてヒドラジン 0.08 mol dm^{-3} を添加し、pH は 10.0、 E_h は -370~-260 mV であった。Se の初期濃度が $1 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ となるように放射性の ^{75}Se (化学形は H_2SeO_3) を試験液に添加し、固液比 20 g dm^{-3} で 14 日間試験を実施した。なお、この試験では、吸着試験後の固相に 30% の H_2O_2 溶液 (pH 7.5) を 10 cm^3 添加し、吸着した Se を酸化して溶解することによる脱離試験も実施している。得られた K_d は岩石によらず同様の結果であり、またイオン強度依存性は顕著ではなかった。例えば玄武岩を用いた試験では、大気下で取得された K_d は $1.1 \times 10^2 \sim 1.6 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 、還元条件下で取得された K_d は $3.7 \times 10^3 \sim 7.9 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ であり、還元条件下で得られた K_d は大気下の値より若干低い値を示した。本報告において Se の化学形は試験

液の pH, Eh 条件と熱力学データを基に HSe⁻であると推定しているが、実験的な確認はされていないため定かではない。水溶液系でのオキソイオンの還元反応は一般に遅いことから[14]、彼らの試験条件下では Se(IV)が Se(-II)に還元されず、SeO₃²⁻として溶存した状態で吸着試験が行われた可能性がある。また、還元剤添加により試験液の pH が上昇しており、化学形の同定を行っていないことから、K_dの低下が pH の上昇によるものなのか化学形の違いによるものなのか不明である。

Xia *et al.*(2006)[15]は、幌延深地層研究センターにおいて採取した泥岩、頁岩と天然地下水を用いた吸着試験を実施している。K_dの pH 依存性を調べる試験では、pH を 4.0 ~ 9.0 に調整したイオン強度 0.41 mol dm⁻³ の合成地下水を用い、Se の初期濃度は 1×10⁻⁷ mol dm⁻³ であった。イオン強度依存性を調べる試験では、試験溶液としてイオン強度 0.31 mol dm⁻³ の天然地下水と 0.41 mol dm⁻³ の合成地下水およびイオン交換水(イオン強度は 0.003 mol dm⁻³ と計算されている)を用い、pH は 7.5~8.2、Se の初期濃度は 1×10⁻⁷ mol dm⁻³ であった。Se の濃度依存性を調べる試験では、天然地下水および合成地下水を用い、Se の初期濃度を 1×10⁻⁷ mol dm⁻³ および 1×10⁻⁵ mol dm⁻³ としている。Se(IV)溶液を白金触媒存在下において水素混合ガス(4.9% H₂ + 95% N₂)によりバブリングして Se(-II)または Se(0)に還元した後、試験液に添加している。試験は N₂ ガスによる雰囲気制御グローブボックス内で実施され、試験期間は 120 日以上であった。pH 依存性を調べる試験で得られた K_d は 6×10⁻³~8×10⁻² m³ kg⁻¹ であり、pH に対し負の依存性が認められた。一方、K_d のイオン強度影響はほとんどなかったと報告されている。また、Se 濃度依存性を調べる試験で得られた K_d は 6.4×10⁻³~2.5×10⁻¹ m³ kg⁻¹ であり、Se 濃度依存性は天然地下水で正、合成地下水では負であった。支配的な吸着鉱物は鉄鉱物、特にパイライトであると指摘しており、岩石に吸着した Se の化学形を X 線吸収端微細構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)によって Se(0)と同定し、Se(0)がパイライト(FeS(0)S(-II))中の S(0)と置換することが重要な吸着メカニズムであると報告している。本報告において、添加した Se の化学形は HSe⁻および Se(0)であると熱力学データから推定しているが、実験的に確認はされていない。

このように、還元性条件下での実験データは少ないながらも存在するものの、Se(-II)の化学形で溶存している状態で実測されたことと確認できる K_d データは見あたらない。

本研究では、Se を還元的な溶液条件下で安定な化学形(HSe⁻)に調製・確認したうえで試験液に添加し、還元環境下において岩石に対する Se のバッチ式吸着試験を実施した。対象とする岩石は、我が国の代表的な岩種の 1 つであり、堆積岩(軟岩系岩盤)に分類される[5]砂質泥岩とした。地下深部の還元環境を維持したままの条件下で吸着試験を実施するため、試験に用いた岩石・地下水試料は、極力

空気に触れさせないように工夫をして地下深部から採取した。硝酸塩、塩水の濃度を試験パラメータとし、共存する塩の影響による K_d の変動特性を求めた。

3 岩石・地下水試料

3.1 採取

地下の還元的な状態を維持したまま岩石・地下水試料を採取するため、極力空気に触れさせないように工夫をして掘削を実施した(詳細は文献[16]を参照)。掘削水として採掘場所付近の沢水を用い、清水掘りを行った。129-130 m 付近に湧水が認められたため、この地下水を採取することとした。浅層の地下水の流入防止処置を施した後に、水質検層器 MP TROLL 9000 (In Situ Inc.)を孔内に降ろし、孔内水の pH, 酸化還元電位(ORP), 溶存酸素濃度(DO)を測定した。水質検層器に装備されている pH, ORP および DO 電極は、付属の Quick-Cal ソリューション(In Situ Inc.)により較正を行った。ORP は Ag-AgCl 比較電極を基準とした Pt 電極により測定し、水素電極基準に換算して Eh (vs. N.H.E.)を求めた。電極指示値の再現性誤差は ± 20mV であった。孔内水を地下水で置換するため、ポンプを用いて 0.9 m³ h⁻¹ の流速で 5 時間孔内水を汲み上げた。孔内の水質を前述の水質検層器で測定し、pH, ORP, DO が掘削水のそれとは変化して安定したことから孔内水が地下水へと置換されたと判断し、密閉型採水器で地下水を採取した。採水後も水質検層器で水質を測定し、採水前と変化がないことを確認した(Table 1)。採取した地下水試料は、地下水に棲息している微生物の繁殖などを抑えるため、アルゴンガス雰囲気下でドライアイスにより凍結させた。

清水掘りを深度 148 m まで行い、それ以深は、脱気水にアルゴンガスを懸濁させ溶存酸素濃度 0.2 ppm 未満とした無酸素水を用いて掘削した。岩盤均質性、亀裂状況を確認しながら掘削を進め、深度 150-156 m にて良質コアが確認されたため岩石試料を採取することとした。コアの地上出口に無酸素水の水槽を設置し、採取したコアを無酸素水中で 15 cm に切り分けた後、無酸素袋に収納・密封し、アルゴンガスで加圧した三軸加圧容器に一時保管した。一時保管したコアをアルゴンガス循環グローブボックス内に搬入し、厚さ 5 mm のディスクに切り分けた。これをゴムス

Table 1 Averaged pH, DO and Eh of the borehole water monitored before and after sampling of groundwater respectively

	採水前平均値	採水後平均値
pH	8.07	8.06
DO (ppm)	0.21	0.24
Eh (mV)	-117.8	-118.0

リープ、アルミニウムラミネートからなる三重袋に包装し、三軸加圧容器中に無酸素水で加圧した状態で保管した。

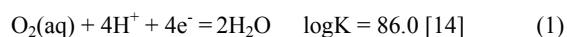
3.2 分析

採取した岩石試料に対し化学組成、鉱物組成の分析を行った。化学組成は、蛍光 X 線分析法により分析し酸化物換算して求めた。全体の半分以上にあたる 52.2% が SiO_2 であり、次いで Al_2O_3 が 20.0%、 FeO が 10.9%、 K_2O が 7.8% であった。その他の成分は、 CaO が 3.3%、 SO_3 が 2.3%、 TiO_2 が 1.3%、 Na_2O が 1.2%、 MgO が 1.0% であった。粉末 X 線回折法により岩石試料の鉱物組成を調べた結果、造岩鉱物として石英が卓越して存在し、その他には長石類の存在が示された。粘土鉱物としてはスメクタイト、緑泥石、カオリン鉱物、雲母などが極少量検出された。これらに加え、含水比、陽イオン交換容量、陰イオン交換容量、比表面積、細孔分布の測定・分析を行った[18-20](Table 2)。

地下水試料に対しては溶存イオン濃度の分析を行った[21](Table 3)。地下水の分析においては、地下水採取時に圧力解放に伴う溶存ガスの逸脱を防止していなかったため、硫化水素、メタン等地下の還元条件において存在する可能性があるガス成分の濃度分析は行わなかった。

3.3 還元性維持の確認および試料調整

採取した地下水試料について、原位置測定により求められた pH、DO および E_h の値から採取時の還元状態について検討した。孔内水の分析結果(Table 1)において、採水前後の pH の平均値(8.1)および DO の平均値(0.23 ppm)から評価される平衡電位は



により +718 mV と算出されるが、原位置で水質検層器によって実測された E_h はそれに比べてはるかに低い -118 mV であり、両者は整合しなかった。保管容器から三重袋に包装された岩石試料を取り出した際に強い硫化水素臭があったことから、原位置の環境は HS^- が安定に存在しうる酸化還元条件であり、 E_h は $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$ の標準電位(-290 mV at pH 8.1)程度あるいはそれ以下であったと推定される。原位置で測定された DO 値が高かった原因として、掘削水中に含まれていた溶存酸素が残留したものであると推定される。また、原位置測定より求められた -118 mV という地下水の E_h 値は、自然界で認められる大気下の酸化還元電位(+472mV)[5]に比べはるかに低い値であるものの、地下水試料は掘削水に含まれていた溶存酸素の影響を受けた可能性があるため、補助的に還元剤を添加して収着試験に供することとした。

採取した岩石試料については、粉碎による酸化の可能性について検討した。岩石試料を収着試験に供する際には粉碎することが一般的である[17]。しかし本試験では、地下の還元環境を維持した試料を用いて収着試験を実施する

Table 2 Properties of sandy mudstone employed in the sorption experiments

	分析結果	分析手法・規格
湿潤密度	$2.15 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	JIS A 1202-1990 [18]
比重	$2.67 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	JIS A 1202-1990 [18]
含水比	15.1 wt%	JIS A 1203-1995 [18]
間隙率	29 vol%	JIS A 1110 [18]
陽イオン交換容量	$2.34 \times 10^{-1} \text{ eq kg}^{-1}$	Schollenberger 改良法 [19]
陰イオン交換容量	$1.7 \times 10^{-2} \text{ eq kg}^{-1}$	土壌環境分析法 アルカリ溶液浸出法 [20]
比表面積	$2.0 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$	ガス吸着法 (BET 法)
全細孔容積	$5.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	N_2 ガス吸着法
平均細孔径	11.5 nm	N_2 ガス吸着法

Table 3 Composition of the groundwater as sampled

	分析結果	分析手法・規格
Na^+	$7.4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	フレイム光度法 (JIS K0102-1998 48.1) [21]
Ca^{2+}	$5.2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	フレイム原子吸光法 (JIS K0102-1998 50.2) [21]
Mg^{2+}	$1.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	フレイム原子吸光法 (JIS K0102-1998 51.2) [21]
K^+	$8.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	フレイム光度法 (JIS K0102-1998 49.1) [21]
Cl^-	$1.2 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$	硝酸銀滴定法 (JIS K0102-1998 35.1) [21]
HCO_3^-	$1.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	酸消費量 (pH 4.8) (JIS K0102-1998 13.1) [21]
I^-	$2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	誘導結合プラズマ質量分析法
SO_4^{2-}	$1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	クロム酸バリウム吸光光度法 (JIS K0102-1998 41.1) [21]
NO_3^-	$1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	イオンクロマトグラフ法 (JIS K0102-1998 43.2.5) [21]
PO_4^{3-}	$< 5.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$	モリブデン青吸光光度法 (JIS K0102-1998 46.1.1) [21]
有機体炭素	1.4 mg dm^{-3}	燃焼酸化-赤外線式 TOC 分析法 (JIS K 0102-1998 22.1) [21]
有機体窒素	$< 0.1 \text{ mg dm}^{-3}$	ケルダール分解-インドフェノール青吸光光度法 (JIS K 0102-1998 44.1 または 44.2) [21]

ことが目的であるため、岩石の粉碎による酸化の有無を確認した。窒素ガスによって酸素濃度を 1 ppm 以下に制御したグローブボックス内で保管容器から岩石試料を取り出し、0.5 mm のふるいを通過するまで乳鉢にて粉碎した。粉碎試料をほぼ均等に 3 バッチに分け、このうち 2 バッチをグローブボックスから搬出し、それぞれ大気に 1 時間暴露、24 時間暴露した後グローブボックス内に搬入した。大気に暴露させない試料 1 バッチも含めた合計 3 バッチの岩石試料から、それぞれ 20 g を 100 cm^3 容器内に分取し、窒素ガスをバブリングした蒸留水 20 cm^3 と接触させた。直ちに 100 回手振り振とうした後 1 時間静置した。上澄み液を採取し、フェナントロリン吸光光度法により Fe^{2+} 濃度、メチレンブルー吸光光度法により HS^- 濃度、イオンクロマ

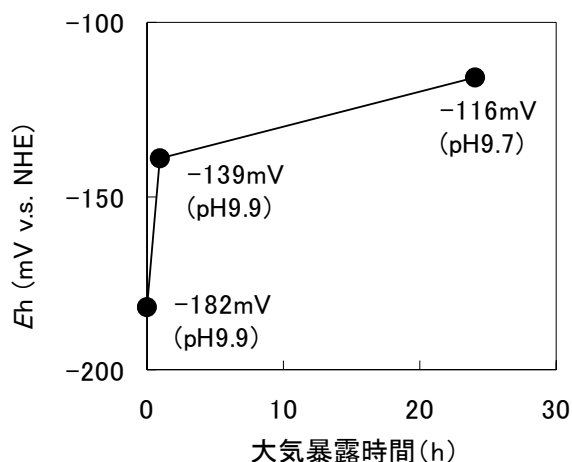


Fig. 1 The Eh of the water contacted with the crushed rocks exposed to the atmosphere for 0, 1 and 24 h

トグラフ法により SO_4^{2-} 濃度, 電極法により pH および ORP を測定した. pH の測定には標準液 (pH 4.01, 7.00, 10.01) で校正した pH 電極 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 Orion 8172BN) を用いた. ORP の測定には, 予めキンヒドロン飽和溶液で指示値の確認をした ORP 電極 (Pt/Ag-AgCl 複合電極: Orion 9678BN) を用いた. 測定した値を水素電極基準に換算して Eh (vs. N.H.E.) を求めた. 電極指示値の再現性誤差は $\pm 15\text{mV}$ であった.

測定の結果, 浸漬液中の Fe^{2+} 濃度および HS 濃度は測定下限値 (それぞれ $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ および $9.3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) 未満であった. SO_4^{2-} 濃度は大気暴露無しの場合 $8.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, 1 時間暴露では $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, 24 時間暴露では $7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ と大きな変化はなかった. pH も大気暴露時間によらずほぼ一定の値を示した. 一方, Eh は大気暴露する時間が長いほど高い値を示しており (Fig. 1), 岩石中の一部の鉱物は大气暴露により酸化された可能性があった. 雰囲気制御グローブボックス内にも微量ではあるが酸素が存在するため, 岩石試料は粉碎せずにディスク状のまま吸着試験に供することとした.

4 バッチ式吸着試験手順

バッチ式吸着試験における試験液の調製, 反応時間などの諸条件は, 日本原子力学会がまとめた「深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順」[17]を参考に設定した (Table 4). 地下深部の還元的な環境を模擬するため, 濃度分析を除くすべての工程は, アルゴンガスによって酸素濃度を 3 ppm 以下に制御した雰囲気制御グローブボックス [22] 内で実施した. なお, 本試験では地下の還元状態を極力維持するため岩石の粉碎を行わないこととしており, 学会の基本手順とは異なる手法を用いている. 粉碎を行わない場合, 吸着に寄与する鉱物表面積が小さいため K_d を低く見積もるおそれがある. しかし, 既往の知見に

おいて, 多孔質の岩石では粒内に存在する細孔表面積も表面積と測定されるため, 粒度による影響が見られない例があること [23], また, 粒径により平衡に至るまでの濃度経時変化が異なるものの, 反応時間が 1~2 週間とすることで粒度の影響が低下する [24] という知見もあることから, 試験期間を 2 週間以上とすることにより粉碎しない影響を無視できる可能性がある. 本試験では, 粉碎を行わないことによる顕著な K_d の低下が無いことを確認するため, まず泥岩に対する K_d の塩濃度依存の知見 [9, 25, 26] がある Cs について試験を実施し, 本試験手法により既往の知見と同様の結果が得られることを確認したうえで Se の K_d を取得することとした.

吸着試験における対象元素の初期濃度 (C_0) の 1000 倍の濃度の保存溶液をそれぞれ作製した. Cs の初期濃度 (C_0) は, 既往の知見 [9, 25, 26] から予測した吸着平衡後の Cs 濃度が分析機器の検出下限値 ($7.5 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$) 以上になるように, $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ に設定した. Se は分析機器の検出下限値 ($1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$) が高いため, Se の初期濃度を Cs より高い $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のオーダーに設定した. Cs 保存溶液は, ヨウ化セシウム (CsI) 試薬 0.13 g をイオン交換水 100 cm^3 に溶解して作製し, 濃度を $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ とした. Se 保存溶液は, 溶存 Se の酸化数が -II 価になるように調整した [27, 28]. Se 粉末試薬 (和光純薬株式会社) 0.20 g を 98% ヒドラジン溶液 6 cm^3 に溶解し, イオン交換水で希釈し全量を 50 cm^3 とした. 調製した溶液を $0.45 \mu\text{m}$ フィルタでろ過して不溶残渣を取り除き, Se 保存溶液とした. 紫外可視分光光度計 (日本分光社製 V-570 型) により Se 保存溶液に溶存する Se の化学形を同定した. なお, ヒドラジンはアンモニアと同様ルイス塩基性であるため [13], 同じくルイス塩基性である Se(-II) への錯生成の影響はないと考えられる.

凍結保管されている地下水をグローブボックス内で一昼夜放置して解凍し, $0.45 \mu\text{m}$ のフィルタにてろ過して土壌微細粒子を取り除いた. ろ過後の地下水を分取し, 硝酸ナトリウム (NaNO_3) および塩化ナトリウム (NaCl) 試薬を所定量加えて, Table 5 に示す組成の試験液を調製した. Se の吸着試験においては, 試験液中のヒドラジン濃度が 0.2 mol dm^{-3} になるように 20 mol dm^{-3} ヒドラジン溶液を試験液に添加し, 1 週間静置して Eh が -290 mV 以下になることを確認した. 試験液を円柱型, ねじ込み蓋付きのポリプロピレン製容器に 100 cm^3 分取し, Cs または Se 保存溶液を 0.1 cm^3 添加した. 添加後, 試験液の pH および ORP を測定した. 測定は 3.3 に示した岩石の還元性維持確認試験と同様の方法で行った. Se は難溶性元素であり, Se の初期濃度の設定値は熱力学データ [4, 27] から計算されるイオン強度 0 の時の $\text{Se}(\text{cr})$ の溶解度と同等~1 桁程度高い値であったため, 吸着試験を開始する前に試験液中の Se が安定に溶解していることを確認した. Se 保存溶液を試験液に添加し, 1 日以上静置した後 1 cm^3 ずつサンプリングし,

Table 4 Conditions of batch sorption experiments

項目		条件	学会標準 [17]
固体試料	形状	円盤状 (直径 50 mm, 厚さ 5 mm)	粒状 (<2000 μ m)
試験液	実験水	大気との接触を極力避けながら採取された地下水	同左
	前処理	土壌微細粒子除去(0.45 μ m)	標準化しない
	保管	冷凍保管	標準化しない
	液相 pH, Eh	初期 pH 調整, 還元剤により還元性維持	同左
	収着種濃度	Se: 3.4×10^{-5} または 1.2×10^{-5} mol \cdot dm $^{-3}$ Cs: 5.0×10^{-6} mol \cdot dm $^{-3}$	溶解度以下
	液量	100 cm 3	10~50 cm 3
容器	容器材質	ポリプロピレン製	同左
	容器容量	200 cm 3	標準化しない
反応条件	固体の乾燥重量	18.3 \pm 0.8 g	標準化しない
	液固比	5.5 cm 3 g $^{-1}$	10 cm 3 g $^{-1}$
	反応時間	1 週間以上 (収着種濃度に有意な経時変化が見られなくなるまで)	同左
	振とう	一日一回ハンドシェイク	同左
	温度	27 \pm 3 $^{\circ}$ C	25 $^{\circ}$ C
	固液分離	0.45 μ m メンブレンフィルタろ過	同左
	分析項目	pH, Eh, 共存イオン濃度, 収着種濃度, 収着種の化学形	同左
容器壁への収着		ブランクテストにより収着しないことを確認. 収着する場合は, 試験終了後に容器洗浄にて収着量の補正	同左
繰り返し	N 数	1 回	3 回
試験雰囲気		雰囲気制御グローブボックス 酸素濃度 \leq 3ppm	酸素濃度: 数 ppm 以下 (推奨)

Table 5 Concentrations of NaNO $_3$ and NaCl added in the sample solutions

収着種	添加濃度 (mol \cdot dm $^{-3}$)			試験 No
	NaNO $_3$	NaCl	N $_2$ H $_4$	
Cs $^+$	0.05	0.1	—	Cs-1
	0.5	0.1	—	Cs-2
	5	0.1	—	Cs-3
	—	0.1	—	Cs-4
	—	0.5	—	Cs-5
	—	5	—	Cs-6
HSe $^-$	0.05	0.1	0.02	Se-1
	0.5	0.1	0.02	Se-2
	1	0.1	0.02	Se-3
	—	0.1	0.02	Se-4
	—	0.5	0.02	Se-5
	—	1	0.02	Se-6

0.45 μ m のフィルタでろ過した後, 誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS, PLASMAX-2, 日本電子)により Se 濃度

を分析した. Se 濃度が低下しておらず, Se が安定に溶存していることおよび容器壁への収着量が無視できることを確認した. なお, Se 濃度を ICP-MS にて分析する際のような処理を施した. サンプルした試験液をグローブボックス外に搬出後, 直ちに 30%過酸化水素水を 1 cm 3 加えた. 過酸化水素水を加えた理由は, 溶存している Se(-II)を酸化させることにより Se(IV)または Se(VI)の酸溶液中で安定な化学形とし, H $_2$ Se(g)としての揮発や Se(s)の沈殿を防ぐためである. また, ICP-MS による Se の分析において Ar が質量対電荷比 81.94 の $^1\text{H}_2\text{Ar}_2^+$ の形で, さらに地下水中に存在する硫黄(S)が質量対電荷比 81.95 の $^{16}\text{O}_3\text{S}^+$ の形で測定対象としている質量対電荷比 81.92 の Se $^+$ に干渉するため, 高分解能条件にてピークを分離し, 干渉を除いたうえで Se を分析した. 試験液に 18.3 g のディスク状岩石を投入し, 1 日 1 回手振りにより試験容器を振とうした. 試験液のサンプリングは 1 週間ごとに実施した. 試験液 1 cm 3 をサンプリングし 0.45 μ m のフィルタでろ過した後, ICP-MS により Cs または Se 濃度を分析した.

Se 濃度の測定の際には、上述と同様の前処理を行った。連続した 3 回のサンプルの対象元素濃度がおよそ一致することにより吸着平衡が確認されるまで、試験を継続した。対象元素の添加前および吸着平衡確認後に、液相の pH, Eh を測定した。吸着平衡後、ポリプロピレン製容器を 3% 硝酸溶液にて洗浄し、洗浄液を分析することにより容器に吸着していると考えられる対象元素の量を求めた。Se の吸着試験においては、硝酸溶液で洗浄する前に過酸化水素水を加えて Se の揮発・沈殿を防いだ。

5 結果と考察

Cs の吸着試験における試験液の pH, Eh および Cs 濃度の分析結果を Table 6 に示す。試験前後で液相の pH に大きな変化は見られなかったが、Eh は若干上昇し -70mV 程度の値となった。Cs の吸着試験では試験液に還元剤を添加していないため、Eh は地下水中に存在する酸化還元種によって決定している。グローブボックスの酸素濃度 1 ppm と平衡にある水の Eh は、式(1)より +730mV(pH8.7 の時)と計算され、試験液の Eh よりはるかに高い値となる。即ち、グローブボックス内にごく微量であれ酸素が存在する限り、試験液の若干の Eh 上昇は起こりうると考えられる。15 日目～37 日目の連続した 3 回の濃度測定結果がほぼ一致したことから、15 日以内に吸着平衡に達したと考えられた。吸着後の液相中の濃度(吸着平衡濃度)は、この期間の 3 回の濃度を統計処理[29]して決定し、95%信頼区間の誤差を付与した。K_d を以下の様に計算した。

$$K_d = (C_{ini} V_{ini} - C_{eq} V - Q_R) / (C_{eq} M) \quad (2)$$

ここで、C_{ini}: 保存溶液中の元素濃度 (mol dm⁻³), V_{ini}: 保存溶液の添加量((1.000±0.006)×10⁻⁴ dm³), C_{eq}: 吸着平衡濃度 (mol dm⁻³), V: 試験液量 (100 cm³), Q_R: 容器壁への吸着量(mol), M: 岩石試料の乾燥質量((1.83±0.08)×10⁻² kg)である。また、K_d への誤差の伝播 σ_{Kd} は以下の式により計算した。

$$\sigma_{Kd} = [(V_{ini}^2 \sigma_{C_{ini}}^2 + C_{ini}^2 \sigma_{V_{ini}}^2 + V^2 \sigma_{C_{eq}}^2 + \sigma_{Q_R}^2) / (C_{eq}^2 M^2) + (M^2 \sigma_{C_{eq}}^2 + C_{eq}^2 \sigma_M^2)(C_{ini} V_{ini} - C_{eq} V - Q_R)^2 / (C_{eq}^4 M^4)]^{1/2} \quad (3)$$

ここで、σ_{C_{ini}}: 保存溶液の濃度測定に関わる誤差, σ_{V_{ini}}: 保存溶液の分取に関わる誤差, σ_{C_{eq}}: 吸着平衡濃度の測定に関わる誤差, σ_{Q_R}: 容器壁への吸着量測定に関わる誤差, σ_M: 岩石試料の乾燥質量に関わる誤差である。

得られた Cs の K_d を Table7 および Fig.2 に示す。本試験により得られた Cs の K_d は、イオン強度に対し両対数プロット上で傾き -0.6 の依存性を示した(Fig.2)。一般に Cs は主にイオン交換性サイトへ吸着すると考えられており、イオン強度が高くなるに従って他の陽イオンと競合するため K_d が低下するものと考えられている[30]。イオン強度依存性の値が単純な静電的吸着の場合に想定される傾き -1 より低い値を示した理由として、Cs⁺イオンと Na⁺イオンの水和特性の違いが考えられる。Cs⁺イオンは Na⁺イオンよりも弱く水和しているためイオン半径が小さく、より鉱物表面に近い位置に存在する[31]。一方、より強く水和している Na⁺イオンは鉱物表面から離れた

Table 6 Cs concentration, Eh and pH of solutions with time in the Cs sorption experiments, C_{eq}: equilibrium Cs concentrations, Q_R: amounts of Cs adsorbed on the wall of the containers

日数	Cs-1 (NaNO ₃ 0.05 mol·dm ⁻³)			Cs-2 (NaNO ₃ 0.5 mol·dm ⁻³)			Cs-3 (NaNO ₃ 5.0 mol·dm ⁻³)		
	pH	Eh (mV)	Cs 濃度 (mol·dm ⁻³)	pH	Eh (mV)	Cs 濃度 (mol·dm ⁻³)	pH	Eh (mV)	Cs 濃度 (mol·dm ⁻³)
0	8.1	-113	(5.0 ± 0.2)×10 ⁻⁶	8.0	-151	(5.0 ± 0.2)×10 ⁻⁶	8.0	-134	(5.0 ± 0.2)×10 ⁻⁶
15	-	-	(3.7 ± 2.7)×10 ⁻⁷	-	-	(7.9 ± 2.6)×10 ⁻⁷	-	-	(2.7 ± 0.2)×10 ⁻⁶
30	-	-	(5.8 ± 2.6)×10 ⁻⁷	-	-	(9.5 ± 2.5)×10 ⁻⁷	-	-	(2.2 ± 0.3)×10 ⁻⁶
37	8.7	-78	(6.9 ± 4.4)×10 ⁻⁷	8.6	-75	(9.1 ± 4.3)×10 ⁻⁷	8.3	-61	(2.4 ± 0.5)×10 ⁻⁷
C _{eq}	(5.1 ± 1.7)×10 ⁻⁷ mol·dm ⁻³			(8.8 ± 1.7)×10 ⁻⁷ mol·dm ⁻³			(2.5 ± 0.2)×10 ⁻⁶ mol·dm ⁻³		
Q _R	(1.6 ± 0.1)×10 ⁻¹⁰ mol			(1.1 ± 0.1)×10 ⁻¹⁰ mol			(3.3 ± 0.2)×10 ⁻¹⁰ mol		

日数	Cs-4 (NaCl 0.1 mol·dm ⁻³)			Cs-5 (NaCl 0.5 mol·dm ⁻³)			Cs-6 (NaCl 5.0 mol·dm ⁻³)		
	pH	Eh (mV)	Cs 濃度 (mol·dm ⁻³)	pH	Eh (mV)	Cs 濃度 (mol·dm ⁻³)	pH	Eh (mV)	Cs 濃度 (mol·dm ⁻³)
0	8.1	-103	(5.0 ± 0.2)×10 ⁻⁶	8.0	-169	(5.0 ± 0.2)×10 ⁻⁶	7.9	-114	(5.0 ± 0.2)×10 ⁻⁶
15	-	-	(2.7 ± 2.8)×10 ⁻⁷	-	-	(6.1 ± 2.7)×10 ⁻⁷	-	-	(1.9 ± 0.2)×10 ⁻⁶
30	-	-	(3.8 ± 2.7)×10 ⁻⁷	-	-	(8.1 ± 2.6)×10 ⁻⁷	-	-	(1.8 ± 0.3)×10 ⁻⁶
37	8.7	-83	(4.9 ± 4.6)×10 ⁻⁷	8.7	-65	(9.0 ± 4.3)×10 ⁻⁷	8.4	-66	(1.6 ± 0.4)×10 ⁻⁶
C _{eq}	(3.5 ± 1.8)×10 ⁻⁷ mol·dm ⁻³			(7.4 ± 1.7)×10 ⁻⁷ mol·dm ⁻³			(1.8 ± 0.2)×10 ⁻⁶ mol·dm ⁻³		
Q _R	(6.0 ± 1.3)×10 ⁻¹¹ mol			(8.0 ± 1.4)×10 ⁻¹¹ mol			(1.1 ± 0.1)×10 ⁻¹⁰ mol		

Table 7 Distribution coefficients of Cs for sandy mudstone

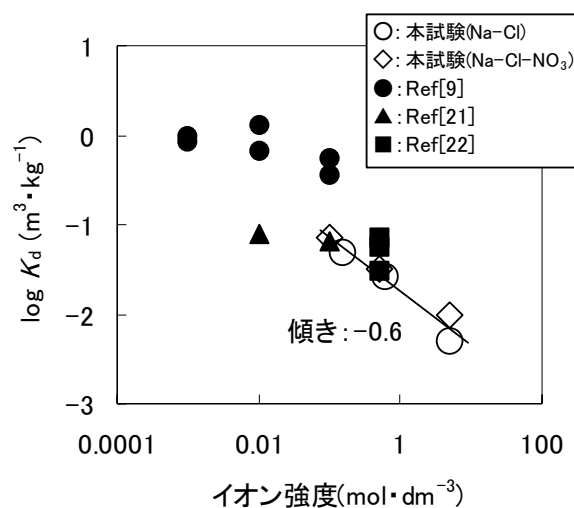
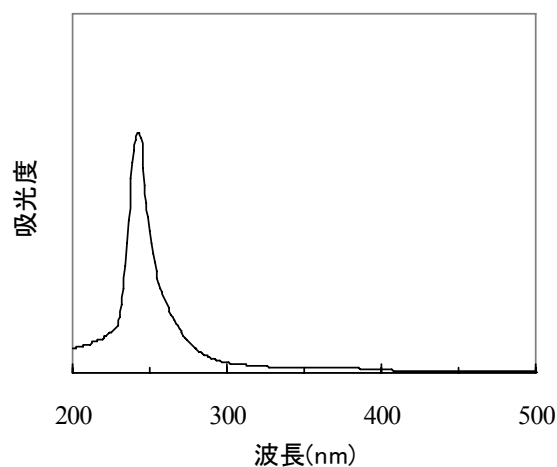
試験 No	I_s (mol · dm ⁻³)	[NaNO ₃] (mol · dm ⁻³)	[NaCl] (mol · dm ⁻³)	K_d (m ³ · kg ⁻¹)	log K_d
Cs-1	0.15	0.05	0.10	(4.9±1.7)×10 ⁻²	-1.31 ± 0.19
Cs-2	0.60	0.50	0.10	(2.6±0.5)×10 ⁻²	-1.59 ± 0.10
Cs-3	5.10	5.00	0.10	(5.5±1.0)×10 ⁻³	-2.26 ± 0.06
Cs-4	0.10	—	0.10	(7.3±3.7)×10 ⁻²	-1.14 ± 0.31
Cs-5	0.50	—	0.50	(3.2±0.8)×10 ⁻²	-1.50 ± 0.12
Cs-6	5.00	—	5.00	(1.0±0.1)×10 ⁻²	-2.01 ± 0.06

位置に存在する[31]. そのため, Csの吸着はNaとの単純な競合ではなく, より高イオン強度の条件でもCsが選択的に吸着するサイトが存在することにより, イオン強度依存性の傾きが-1より小さくなったと推定される. NaCl系で取得した泥岩に対するCsの K_d の既往のデータ[9, 25]においても, K_d のイオン強度依存性は傾き-1より小さな値となること示されている(Fig.2). また, 本試験で得られた結果は, 同程度の初期濃度(1×10⁻⁵ mol dm⁻³)で取得されたNaCl系での泥岩に対するCsの K_d データ[26]とほぼ一致している(Fig.2). 本試験では, 還元性を維持するために粉碎しない岩石試料を用いるなど既往の研究とは異なる手法を用いたが, 本試験手法により既往の研究と整合する結果が得られることが確認された.

Se保存溶液の吸収スペクトルをFig.3に示す. 245 nm近辺のHSe⁻に帰属される吸収ピーク[32]が示されており, SeはHSe⁻の化学形で溶存していたことが確認された. Seの吸着試験における試験液のpH, EhおよびSe濃度の分析結果をTable 8に示す. 試験前後で液相のpHに大きな変化は見られず, Ehも-300 mV程度を維持しており, 液相条件は安定していた. 2週目を以降はSe濃度測定結果がほぼ一致したことから, 2週間で吸着平衡に達したと考えられた. 吸着後の液相中の濃度(吸着平衡濃度)は, 2~5週間の3回の濃度を統計処理[29]して決定した(付与した誤差は95%の信頼区間). なお, 個々のSe濃度測定結果に, ICP-MS測定の繰り返し誤差(30%程度)よりもかなり大きな誤差(~96%)を付したケースがある. これは, Se濃度が検出下限濃度に近く, バックグラウンドとの差において相対誤差が大きくなったためである. Seの K_d はCsと同様に計算した. イオン強度が約0.1~1.0 mol dm⁻³の範囲におけるSeのlog K_d (m³ kg⁻¹)は, 硝酸塩系で-1.66~-1.44, 塩水系で-1.84~-1.51であった(Table 9). この値は既存のSeの K_d 値[12, 13]や本試験でのCsの K_d 値と同程度であった.

Fig.4はSeの K_d をイオン強度に対してプロットしたものである. Seの K_d のイオン強度依存性は, 塩の種類によらず両対数プロット上で約-0.3の傾きであった. 本研究で用いた砂質泥岩は, 陰イオン交換容量(17 meq kg⁻¹)を持っているものの, 試験液中の塩濃度がSe濃度に比べ3

桁以上高いこと, Seの K_d のイオン強度依存性は共存イオンとの単純な競合の場合に想定される傾き-1と明らかに異なる値であったことから, Seの吸着は静電的なイオン交換によるものではないと考えられる.

Fig. 2 Dependencies of K_d values of Cs on ionic strengthFig. 3 UV-visible spectra of the Se stock solution. The absorption peak of around 245 nm is attributed to HSe⁻ ions in the solution

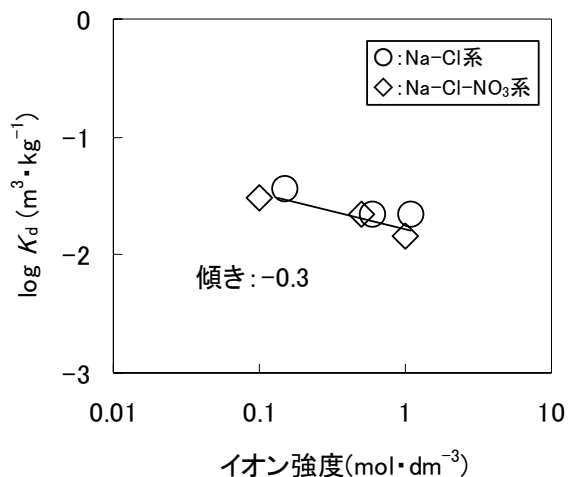


Fig. 4 Dependencies of K_d values of Se on ionic strength

HSe⁻についての吸着形態に関する研究報告は見あたらないが、IV 価の酸化数である亜セレン酸(SeO_3^{2-})の含水アルミニウム酸化物への吸着[33]および含水鉄酸化物への吸着[34]が内圏錯体形成によるものであるとの報告がある。内圏錯体形成により吸着する場合、表面電位(ψ_0)が強く吸着に影響する[7]。表面電位 ψ_0 は等電点以外ではイオン強度依存性を持つため(等電点では $\psi_0=0$ でありイオン

強度依存性は持たない)[14]、 K_d のイオン強度依存性は共存イオンとの競合に加え表面電位の変動も影響し、他の陰イオンとの単純な競合の場合に想定される傾き-1 とはならない。一方、VI 価の酸化数であるセレン酸(SeO_4^{2-})の含水アルミニウム酸化物や含水鉄酸化物への吸着は、主に AlOH 基や FeOH 基と外圏錯体形成をすることにより起こると報告されている[33, 34]。本試験の pH(10.2~11.4)は AlOH 基の等電点(9.5)[7]より若干高いものの、岩石表面は部分的には正に帯電しており、陰イオンである Se の外圏錯体形成が吸着に寄与した可能性がある。また、Fukushi *et al.* (2006)[11]は SeO_4^{2-} の FeOH 基への吸着を表面錯体モデルにより解析し、外圏錯体種と内圏錯体種の存在割合が pH、イオン強度により変化することを示しており、錯生成定数によっては、内圏および外圏錯体形成のどちらもが Se の吸着に寄与した可能性も考えられる。

さらに、吸着とはメカニズムが異なるが、鉱物への取り込みや鉱物表面での酸化還元反応による Se(0)の沈殿生成の可能性もある。鉱物への取り込みに関して、Xia *et al.*(2006)[15]は、天然系においては地下水に含まれる有機物による Se(IV)の還元により生成した Se(0)がパイライト(FeS(0)S(-II))中の S(0)と置換することが重要な吸着メカニズムであると報告している。また、Naveau *et al.*(2007)[36]が実施した試験でも合成パイライトへの Se

Table 8 Se concentration, Eh and pH of solutions with time in the Se sorption experiments, C_{eq} : equilibrium Se concentrations, Q_R : amounts of Se adsorbed on the wall of the containers

日数	Se-1 (NaNO_3 0.05 mol·dm ⁻³)			Se-2 (NaNO_3 0.5 mol·dm ⁻³)			Se-3 (NaNO_3 1.0 mol·dm ⁻³)		
	pH	Eh (mV)	Se 濃度 (mol·dm ⁻³)	pH	Eh (mV)	Se 濃度 (mol·dm ⁻³)	pH	Eh (mV)	Se 濃度 (mol·dm ⁻³)
0	10.2	-291	$(3.4 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	11.1	-318	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	11.0	-341	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
7	-	-	$(8.8 \pm 4.0) \times 10^{-6}$	-	-	$(4.6 \pm 2.3) \times 10^{-6}$	-	-	$(3.9 \pm 2.2) \times 10^{-6}$
14	-	-	$(5.0 \pm 2.0) \times 10^{-6}$	-	-	$(3.8 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	-	-	$(4.2 \pm 1.4) \times 10^{-6}$
21	-	-	$(6.1 \pm 1.7) \times 10^{-6}$	-	-	$(1.7 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	-	-	$(2.8 \pm 0.7) \times 10^{-6}$
28	10.6	-333	$(4.1 \pm 1.7) \times 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	11.4	-295	$(8.4 \pm 1.0) \times 10^{-7}$	11.0	-297	$(1.1 \pm 0.8) \times 10^{-6}$
C_{eq}	$(5.1 \pm 1.0) \times 10^{-6}$ mol·dm ⁻³			$(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ mol·dm ⁻³			$(2.3 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ mol·dm ⁻³		
Q_R	$(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ mol			$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-8}$ mol			$(6.8 \pm 1.3) \times 10^{-9}$ mol		

日数	Se-4 (NaCl 0.1 mol·dm ⁻³)			Se-5 (NaCl 0.5 mol·dm ⁻³)			Se-6 (NaCl 1.0 mol·dm ⁻³)		
	pH	Eh (mV)	Se 濃度 (mol·dm ⁻³)	pH	Eh (mV)	Se 濃度 (mol·dm ⁻³)	pH	Eh (mV)	Se 濃度 (mol·dm ⁻³)
0	11.2	-297	$(3.4 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	11.0	-302	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	11.0	-347	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
7	-	-	$(8.0 \pm 4.0) \times 10^{-6}$	-	-	$(3.0 \pm 1.8) \times 10^{-6}$	-	-	$(3.7 \pm 2.7) \times 10^{-6}$
14	-	-	$(5.0 \pm 2.0) \times 10^{-6}$	-	-	$(2.5 \pm 2.1) \times 10^{-6}$	-	-	$(3.0 \pm 2.9) \times 10^{-6}$
21	-	-	$(5.2 \pm 1.7) \times 10^{-6}$	-	-	$(2.6 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	-	-	$(3.6 \pm 0.9) \times 10^{-6}$
28	10.5	-352	$(3.1 \pm 1.8) \times 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	10.9	-295	$(2.0 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	11.1	-290	$(2.8 \pm 0.9) \times 10^{-6}$
C_{eq}	$(4.4 \pm 1.0) \times 10^{-6}$ mol·dm ⁻³			$(2.3 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ mol·dm ⁻³			$(3.2 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ mol·dm ⁻³		
Q_R	$(7.0 \pm 1.7) \times 10^{-9}$ mol			$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-8}$ mol			$(4.0 \pm 1.3) \times 10^{-9}$ mol		

Table 9 Distribution coefficients of Se for sandy mudstone

試験 No	I_s (mol · dm ⁻³)	[NaNO ₃] (mol · dm ⁻³)	[NaCl] (mol · dm ⁻³)	K_d (m ³ · kg ⁻¹)	log K_d (m ³ · kg ⁻¹)
Se-1	0.15	0.05	0.10	(3.7±1.0)×10 ⁻²	-1.44 ± 0.13
Se-2	0.60	0.50	0.10	(2.2±0.8)×10 ⁻²	-1.65 ± 0.18
Se-3	1.10	1.00	0.10	(2.2±0.7)×10 ⁻²	-1.66 ± 0.16
Se-4	0.10	—	0.10	(3.1±0.7)×10 ⁻²	-1.51 ± 0.12
Se-5	0.50	—	0.50	(2.2±0.8)×10 ⁻²	-1.66 ± 0.19
Se-6	1.00	—	1.00	(1.5±0.5)×10 ⁻²	-1.84 ± 0.17

の取り込みが観察されており、特に Fe²⁺ 溶解度の高い低 pH 領域でパイライトへの Se の取り込みが顕著となると報告されている。本試験に用いた岩石試料の XRD 分析ではパイライトは検出されなかった。しかし、蛍光 X 線分析法による化学組成分析から酸化物換算して求めた硫黄の含有率は、SO₃ として 2.3 % であり有意に存在すること、および保管容器から三重袋に包装された岩石試料を取り出した際に強い硫化水素臭があったことから、岩石中にパイライト等の硫化物鉱物が存在すると考えられ、本試験においてもパイライト中への Se の取り込みやフェロセライト(FeSe₂)の沈殿が生成していた可能性がある。また、本試験において初期 Se 濃度および収着試験後の Se 濃度は、熱力学データから算出されるイオン強度 0 の時の Se(cr)の溶解度以上であるため、鉱物表面での酸化によって Se(cr)沈殿が生成した可能性も否定はできない。

以上、Se の収着形態については複数の可能性があり、本試験から確定するのは困難であった。より詳細な考察を行うためには K_d の pH 依存性や Se 濃度依存性のデータが必要であると考えられる。今後、還元環境における Se の収着メカニズムを解明することが望まれる。

6 結論

セレン(Se)について、処分場周辺の岩盤に硝酸塩や塩水が浸入し処分環境が変化した場合の収着性の変動を定量的に評価するために、NaNO₃ および NaCl 濃度をパラメータとしたバッチ式収着試験を行い、Se の K_d に対する硝酸塩影響および塩水影響を調べた。Se 保存溶液中の Se の化学形が、処分場の還元環境で安定な化学形 HSe⁻であることを紫外可視分光スペクトルにより確認した後、Se 保存溶液を収着試験液に添加した。

硝酸塩及び塩水環境として塩濃度範囲をそれぞれ 0.05 ~ 1.0 mol dm⁻³, 0.1 ~ 1.0 mol dm⁻³ とした場合の砂質泥岩に対する Se の log K_d (m³ kg⁻¹) は、硝酸塩系で -1.66 ~ -1.44, 塩水系で -1.84 ~ -1.51 であった。この値は既存の Se の K_d 値および本試験での Cs の K_d 値同程度であった。また、Se の K_d はイオン強度の上昇に伴い低下する傾向が見られ、その傾きは両対数プロット上で約 -0.3 であった。本

研究では Se の収着機構の解明には至らなかったが、共存イオンとの単純な競合の場合に想定される傾き -1 と明らかに異なる値であったことから、表面錯生成や鉱物への取り込み等の特異的な収着であることが示唆された。より詳細に収着形態を考察するためには、 K_d の pH 依存性および Se 濃度依存性データが必要である。

謝辞

分析においては関田智氏に御協力頂きました。記して感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 日本原子力研究所: 平成 16 年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査 報告書(1/2) [確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査] 平成 17 年 3 月 (2005).
- [2] Jiang, S., He, M., Diao, L., Guo, J., Wu, S.: Remeasurement of the Half-Life of ⁷⁹Se with the Projectile X-Ray Detection Method. *Chinese Physics Letters*, **18**, 746-749 (2001)
- [3] Takeda, S., Shima, S., Kimura, H.: The Aqueous Solubility and Speciation Analysis for Uranium, Neptunium and Selenium by the Geochemical Code (EQ3/6). JAERI-Research 95-069 (1995).
- [4] Olin, Å., Nörlang, B., Osadchii, E. G., Öhman, L.-O., Rosén, E.: *Chemical Thermodynamics of Selenium: Chemical Thermodynamics 7*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, (2005).
- [5] 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—。JNC TN1400 99-023 (1999).
- [6] 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構: TRU 廃棄物処分技術検討書—第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ—, 平成 17 年 7 月。FEPC TRU-TR2-2005-01, JNC TY1400 2005-002 (2005).
- [7] 澁谷朝紀, 西川義朗, 乾真一, 内館信幸, 油井三和: Se の岩石および鉱物に対する吸着挙動に関する研究。

- PNC TN8410 94-395 (1994).
- [8] Tachi, Y., Shibutani, T., Sato, H., Yui, M.: Sorption and Diffusion Behavior of Selenium in Tuff. *Journal of Contaminant Hydrology*, **35**, 77-89 (1998).
- [9] Fujikawa, Y., Fukui, M.: Radionuclide Sorption to Rocks and Minerals: Effects of pH and Inorganic Anions. Part2. Sorption and Speciation of Selenium. *Radiochim. Acta*, **76**, 163-172 (1997).
- [10] Hayes, K. F., Papelis, C., Leckie, J. O.: Modeling Ionic Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces. *J. Coll. Int. Sci.*, **125**(2) 717-726 (1988).
- [11] Fukushi K., Sverjensky D. A.: A Surface Complexation Model for Sulfate and Selenate on Iron Oxides Consistent with Spectroscopic and Theoretical Molecular Evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 1-24 (2007).
- [12] 五十嵐敏文, 中澤俊之, 上田真三: 酸化還元雰囲気と分配係数. KURRI-KR-44, 京都大学原子炉実験所 (1999).
- [13] Ticknor, K. V., Harris, D. R., Vandergraaf, T. T.: Sorption/Desorption Studies of Selenium on Fracture-Filling Minerals under Aerobic and Anaerobic Conditions. AECL TR-453 (1988).
- [14] Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry*, 3rd edn. Wiley Interscience, New York (1996).
- [15] Xia, X., Kamei, G., Iijima, K., Shibata, M., Ohnuki, T., Kozaki, N.: Selenium Sorption in a Sedimentary rock/saline Groundwater System and Spectroscopic Evidence. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **932**, 933-942 (2006).
- [16] Ebashi, K., Yamaguchi, T., Tanaka, T., Araki, K., Saitou, M.: Sampling and Treatment of Rock Cores and Groundwater under Reducing Environments of Deep Underground. JAERI-Conf 2005-007, 242-247 (2005).
- [17] 日本原子力学会: 吸着分配係数の測定方法—深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順: 2006. AESJ-SC-F008:2006 (2006).
- [18] 日本規格協会: JIS ハンドブック 土木 (1997).
- [19] 土壌養分測定法委員会編: 土壌養分分析法, 養賢堂 (1970).
- [20] 土壌環境分析法編集委員会編: 土壌環境分析法, 博友社, 東京 (1997).
- [21] 日本規格協会: JIS ハンドブック 環境測定 II (2004).
- [22] 赤井政信, 伊藤信行, 山口徹治, 田中忠夫, 飯田芳久, 中山真一, 稲垣真吾: TRU 廃棄物試験設備の概要. JAERI-Tech 2004-058 (2004).
- [23] Tsukamoto, M., Ohe T.: Intraparticle Diffusion of Cesium and Strontium Cations into Rock Materials. *Chem. Geol.* **90** (1-2), 31-44 (1991).
- [24] 日本原子力学会: 吸着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順及び深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順—標準委員会技術レポート. AESJ-SC-TR001:2006 (2006).
- [25] 芦田敬, 澁谷朝紀, 佐藤治夫, 館幸男, 北村暁, 河村和廣: QUALITY 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).
- [26] Higgs, J. J. W., Rees, L. V. C., Coles, T. G., Cronan, D. S.: Distribution of radionuclides through deep-sea sediments. DOE-RW-87053 (1987).
- [27] Iida, Y., Yamaguchi, T., Nakayama, S., Nakajima, T., Sakamoto, Y.: The Solubility of Metallic Selenium under Anoxic Conditions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **663**, 1143-1149 (2001).
- [28] Syper, A. L., Meochowski, J.: The Convenient Syntheses of Organoselenium Reagents. *Synthesis*, 439 - 442 (1984).
- [29] Silva, J., Bidoglio, G., Rand, H., Robouch, B., Wanner, H., Puigdomenech, I.: *Chemical Thermodynamics of Americium: Chemical Thermodynamics 2*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 333-346 (1995).
- [30] 核燃料サイクル開発機構: 高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する知識基盤の構築—H17年度取りまとめ—分冊3 安全評価手法の開発. JNC TN1400 2005-016 (2005).
- [31] Molera, M., Eriksen, T.: Diffusion of $^{22}\text{Na}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$, $^{134}\text{Cs}^+$ and $^{57}\text{Co}^{2+}$ in Bentonite Clay Compacted to Different Densities: Experiments and Modeling. *Radiochim. Acta*, **90**, 753-760 (2002).
- [32] Licht, S., Forouzan, F.: Speciation Analysis of Aqueous Polyselenide Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1546-1551 (1995).
- [33] Peak, D.: Adsorption Mechanisms of Selenium Oxyanions at the Aluminum Oxide/Water Interface. *J. of Coll. Int. Sci.*, **303**, 337-345 (2006).
- [34] Hayes, K. F., Roe, A. L., Brown, G. E., Jr., Hodgson, K. O., Leckie, J. O., Parks, G. A.: In Situ X-ray Absorption Study of Surface Complexes: Selenium Oxyanions on α -FeOOH. *Science*, **238**, 783-786 (1987).
- [35] Schulthess, C. P., Hu, Z.: Impact of Chloride Anions on Proton and Selenium Adsorption by an Aluminum Oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 710-718 (2001).
- [36] Naveau, A., Rivera, F. M., Guillon, E., Dumonceau, J.: Interactions of Aqueous Selenium (-II) and (IV) with Metallic Sulfide Surfaces. *Environ. Sci. Technol. vol.* **41**(15), 5376-5382 (2007).