

II-225 ^{60}Co の地下水中での移動 (II)

京都大学原子炉実験所 正員 宮井天尊

京都大学原子炉実験所 正員 西牧研社

前回 ^{60}Co が硝酸性廃液中に含まれて地下帯水層中を移動する場合は、帯水層中の土砂に対する ^{60}Co のイオン交換は、 H^+ が大量にあるため H^+ に支配されると考えて実験を行ない、その結果、 ^{60}Co の移動速度が地下水の移動速度の $1/K_f$ になる K_f 値、として次式を発表した。

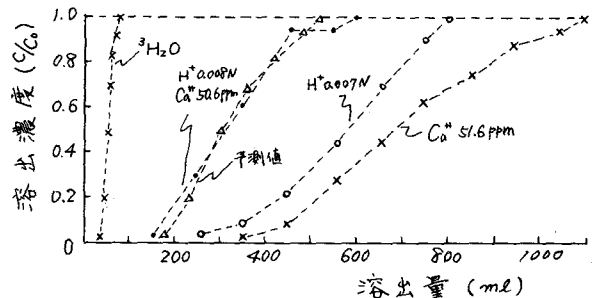
$$K_f = 1 + \{(1-f)/f\} \cdot f \cdot K_{\text{Co-H}^+} \cdot (\rho_{\text{so}}/C_{\text{H}^+}) \dots (1)$$

1) 式において f は土砂の空げき率、

ρ は土砂の密度、 $K_{\text{Co-H}^+}$ は ^{60}Co と H^+ との間の Mass Action Constant を補正した一定値、 ρ_{so} は土砂の交換容量、 C_{H} は廃液中に含まれる H^+ の濃度である。

そこで今回は、硝酸性廃液がさらに地下水でうすめられて、 H^+ と地下水と主として含まれる Ca^{++} とが同時に ^{60}Co のイオン交換に影響を与えた場合に、 ^{60}Co の帯水層中での移動状態はどのように表わされるかを調べた。

そこでまず、カラムに密度 2.47 g/ml 、イオン交換容量 0.032 meq/g の砂を 50 g 、空げき率 0.45 をつくる。つぎに純水に、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ とおとして Ca^{++} が 51.6 ppm (as CaCO_3) をしめす溶液、 HNO_3 を混入して H^+ が 0.007 N をしめす溶液、2 方を同

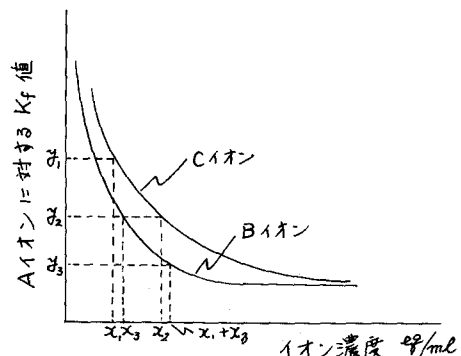


第1図 ^{60}Co の溶出曲線

時に混入して、 Ca^{++} が 50.6 ppm (as CaCO_3) と、 H^+ が 0.008 N をしめす溶液の3種の溶液を作成してそれぞれに ^{60}Co と原水のトレーサーとしての $^3\text{H}_2\text{O}$ とを混入したものも原液とした。

これらの原液をカラムに順番に通水して溶出曲線を描くと第1図のようになる。第1図より明らかに Ca^{++} と H^+ とが ^{60}Co の K_f 値をほぼ同じにする程度の濃度で共存した場合に ^{60}Co の移動は両イオンの影響でさらに早められていることがわかった。

そこで一つの考え方として次の様な解析を行なっている。第2図に示す様に放射性イオンAに対する K_f 値をも、それを支配するイオンB、Cの水中濃度 x について列々に理論的予測値、または実験値を描いてみる。ただしB、C両イオンの濃度の単位はイオン交換の基準となるのは当量単位であると考えて当量単位で示す。



第2図 K_f 値とイオン濃度

いまBイオンの濃度が $x_1 \text{ eq/ml}$ 、Cイオンの濃度が $x_2 \text{ eq/ml}$ で共存している場合について考える。Bイオンの濃度が x の時、 $K_f = y$ 、とする。

Cイオンの濃度が x_2 の時、 $K_f = \beta_2$ とする。そこで $K_f = \beta_2$ の時のBイオンの濃度を x_3 とすると、放射性イオンAのイオン交換に与える影響力が K_f で示されていると考え、第2図のようにCイオンの濃度 x_2 はBイオンの濃度 x_3 に置きかわると思える。

したがって、濃度 x_1 のBイオンと濃度 x_2 のCイオンが共存しているということは、Bイオンが $x_1 + x_3$ の濃度で単独で存在するのと同じ意味であると思える。したがって、Bイオン $x_1 + x_3$ に対応する K_f 値がB、C両イオンの共存の影響によって定まった K_f 値であると思える。

さらに、B、Cイオンが Ca^{++} 、 H^+ などで、Aイオンが ^{60}Co 、 ^{90}Sr などの場合のように K_f 値がそれぞれ $\beta_1 = 1 + (x_1/x_2)$ 、 $\beta_2 = 1 + (x_2/x_2)$ (x_1, x_2 は定数) で表わされると仮定すると、 $\beta_2 = 1 + (x_2/x_2) = 1 + (x_1/x_3)$ の関係より $1/(\beta_2 - 1) = \{1/(\beta_1 - 1) + 1/(\beta_2 - 1)\} \dots (2)$ がえられる。

したがって、これらの場合は、B、C両イオンの濃度に対応する K_f 値 β_1, β_2 がわかれば、即座にB、C両イオンが共存する場合の K_f 値 β_3 を求めることができると思える。

ここで再び、第1図にもとじて実験結果の検討を行なってみる。 ^{60}Co と Ca^{++} とは両イオンとも2価のためMass Action Constantもわりあい良く一定値を示し、 K_f 値は次のように書くことができる。 $K_f = 1 + \{(1-f)/f\} \cdot f \cdot (K_{\text{Co-Ca}^{++}})^{1/2} \cdot (f_{\text{Co}}/\text{Ca}^{++}) \dots (3)$

(3)式において $K_{\text{Co-Ca}^{++}}$ は ^{60}Co と Ca^{++} との間のMass Action Constantでほぼ一定、 Ca^{++} は Ca^{++} の水中濃度である。第1図の Ca^{++} 51.6 ppm (as CaCO_3) の場合の溶出曲線と水のトレーサーの $^3\text{H}_2\text{O}$ の溶出曲線より K_f 値を求めてMass Action Constantを求めると $K_{\text{Co-Ca}^{++}} = 2.07 \times 10^{-2}$ となったのでこれを一定値として以下に使用する。

そこで第2図を用いて説明した方法で Ca^{++} が50.6 ppm (as CaCO_3)、 H^+ が0.008 Nで共存する場合の溶出曲線について考えてみると、(1)式より $K_f = 1 + (7.44 \times 10^{-5}/\text{CH}^+)$ 、(2)式より $K_f = 1 + (1.37 \times 10^{-4}/\text{Ca}^{++})$ となるので、同じ K_f 値の場合は常に $\text{Ca}^{++} \leftrightarrow 1/5.42 \cdot \text{CH}^+$ という置きかえが成り立つはずである。すると H^+ 濃度0.008 N = $8 \times 10^{-6} \text{ eq/ml}$ は Ca^{++} 濃度 $8/5.42 \times 10^{-6} \text{ eq/ml} = 1.49 \text{ eq/ml}$ におきかわる。また、もとの Ca^{++} 濃度 = 50.6 ppm (as CaCO_3) = 1.01 eq/ml であるから結果的に Ca^{++} 濃度が、 $(1.01 + 1.49) \text{ eq/ml} = 2.50 \text{ eq/ml}$ になったとして(3)式に代入して K_f 値を求めると $K_f = 6.56$ になった。 $^3\text{H}_2\text{O}$ を横へ6.56倍ひきのした曲線を第1図に描いてみるとこれは Ca^{++} が50.6 ppm、 H^+ が0.008 Nの時の実験溶出曲線とじょうに良く一致していることがわかる。したがって共存イオンの影響を考えた場合にこのような置きかえの考え方も有効であると思える。

また実験結果で(2)式をたしかめてみると、すこし各イオンの濃度差はあるが実験溶出曲線より、 Ca^{++} が51.6 ppm (as CaCO_3)の時 K_f 値が14.6、 H^+ が0.007 Nの時 K_f 値が12.0となったので(3)式より $1/(\beta_2 - 1) = 1/3.6 + 1/11.0 = 1/6.3$ となり $\beta_3 = 7.3$ が求められる。これは Ca^{++} が50.6 ppm、 H^+ が0.008 Nの時の溶出曲線とはすこしずれるが、その原因が主として、実験溶出曲線における単独の時の H^+ が0.007 Nで、共存する時の H^+ が0.008 Nという差によるものと考えられ、(3)式による方法はこの場合大ざっぱな目安として有効であると思える。