

京都大学工学部 正 井上鶴輝 学 O 森澤通輔

放射性廃棄物を地中処分する方法は、加速度的に増大していく廃棄物を安全且、経済的に最終処分する為の有望な方法の一つである。地中に処分された廃棄物中に含まれる放射性汚染種は、雨水浸透水、地下水等の影響を受けて地中に漏出し、最終的には再び人間の生活環境に戻ってくる。

放射性廃棄物を安全に地中処分できるかどうかを判断するためには、問題となる放射性汚染種の環境中、とりわけ地中での程度の速さで移動するのを把握することが必要である。放射性汚染種の地下水と土壌との間の分配係数は、汚染種の地中での移動速度と密接な関係にあり、従って分配係数の値を知ればその汚染種の地中での移動の容易さを知ることである。放射性汚染種の分配係数は、汚染種の種類、地下水の水質、温度、更には測定法等によっても異なる物理化学量である。分配係数は、問題とする系中に多くのイオン A, B, C, D, ... が存在する場合に、式(1)で与えられ、特に A, B 両イオン間の交換と支配的に起こると考えられる場合には式(2)で近似することできる。

$$k_{d,A} = \frac{q_A}{C_A} = (K_B^A \cdot K_C^A \cdot K_D^A \cdots)^{\frac{1}{b+c+d+\cdots}} \cdot \left\{ \frac{q_B \cdot q_C \cdot q_D \cdots}{C_B \cdot C_C \cdot C_D \cdots} \right\}^{\frac{a}{b+c+d+\cdots}} \quad \text{----- (1)}$$

$$k_{d,A} = K_B^{\frac{1}{b}} \cdot \left(\frac{q_B}{C_B} \right)^{\frac{a}{b}} \quad \text{----- (2)}$$

ここに $k_{d,A}$; Aイオンの分配係数。
 K_i^j ; $i > j$ 間の Mass action constant.
 q_i, C_i ; 各々 i イオンの土壌中 or 地下水中濃度。
 $a, b, \cdots$; 各々 A, B, ... イオンのイオン価数。

一般にイオン交換反応においては、2価のイオンは1価の1イオンより、3価のイオンは2価のイオンより、即ちイオン価の高いイオン程交換吸着しやすい。更に、地下水中に多量に存在する多価イオンとしては Ca^{++} イオンがあり、地下水中のカルシウム・イオン濃度は、



なる反応により土壌中の炭酸カルシウムと密接な関係にある。従来より、放射性汚染種の地中での挙動を論ずる場合には、放射性汚染種の地下水と土壌との間の分配係数値は一定であるとみなされてきた。しかしながら、実際には地下水の水質は必ずしも一定しておらず、例えばカルシウムについておれば(3)式の様な反応が起こりうる。放射性汚染種の分配係数値、従って地中での移動の速さは地中の炭酸カルシウムと反応する傾向にある場合と溶解する傾向にある場合とでは大きく異なるであろうことが容易に推定できる。本報告では、地下水中のカルシウムイオン濃度に注目し、主として原子力発電所より発生する廃棄物中に含まれる放射性汚染種、Sr, Cs, Co, Fe, Ag, Zn, Mn の分配係数値の変化を説明する

ことを試みた。

式(3)で表される反応は、いづれの方へ進行するかは、地下水中のカルシウムイオン濃度、Mアルカリ度、水素イオン濃度、温度によって定まる。¹⁾ 即ち、

$$I = pH - pH_s \quad \text{----- (4)}$$

$$pH_s = 8.313 - \log(Ca) - \log(M\text{-アルカリ度}) \quad \text{at } 25^\circ\text{C} \quad \text{----- (5)}$$

ここに pH_s は、式(3)の反応が平衡状態にある場合の pH 値を、 pH は実際の pH 値を表す。式(4)で定義される量 I は飽和指数(Saturation Index)と呼ばれ、 $I < 0$ であれば土壌中の炭酸カルシウムが溶解、即ち式(3)の反応が右向きに進行し、 $I > 0$ であれば地下水中のカルシウムが沈殿、即ち式(3)の反応が左向きに進行する。

図1は試料砂を充填したガラス・カラムに $Zn-65$ を含む地下水を通水して得た $Zn-65$ の溶出曲線を図示したものである。尚本実験で用いた試料砂は、笹砂と主とする細砂で密度 $2.49 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、標準炭酸アンモニウム法で測定した交換容量は平均 $24.33 \text{ (}\mu\text{eq/gr-sand)}$ 、 $Ca-45$ を用いて測定した交換容量は平均 $18.32 \text{ (}\mu\text{eq/gr-sand)}$ であった。2 実験には試料砂を採取したと同じ場所の地下水を使用した。

図-1 中の Curve no.-1 は $I = pH - pH_s < 0$ の場合の溶出曲線と、Curve no.-2 は $I = pH - pH_s \approx 0$ の場合の溶出曲線を示したものである。Curve no.-3 は最初 $I = pH - pH_s = 0.340 > 0$ 、即ち地下水中の炭酸カルシウムが沈殿する状態で通水していたが、 $Zn-65$ の溶出が検知されないため通水量が 4 (liter) を越える位置で $I = pH - pH_s = -0.509 < 0$ の地下水を通水した場合の $Zn-65$ の溶出曲線である。Curve no.-1 の立ち上がりは Curve no.-3 の立ち上がりとはほぼ同一である。

図2～図5は、代表的に $Co-60$ 、 $Ag-110m$ の分配係数値の変化と、地下水中のカルシウム・マグネシウムイオン濃度、 pH 値、を変化させバッチ法により求め、各指標に対してプロットしたものである。

図-2 はカルシウムイオン濃度が低い程、水素イオン濃度が低い程 (pH 値が大きくなる程)、即ち地下水中の陽イオン濃度が低い程 $Co-60$ の分配係数値が大きくなることを示している。この様な傾向は式(2)によっても推定することができる。一方、分配係数値の値 k_d, Co を飽和指数 I に対してプロットした図-4 は、分配係数 k_d, Co が $I = 0$ の前後で大きく

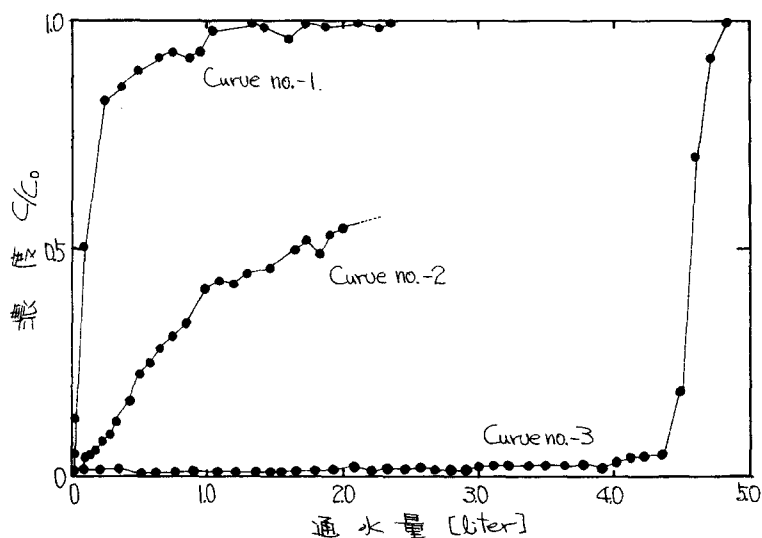


図-1 $Zn-65$ の溶出曲線の比較

変化しており、従って飽和指数 I が分配係数値の変化を表す、カルシウムイオン濃度、 pH 値、等を含むしる効果を表す優れた指標となりうることを示している。

一方、図-3、図-5は $Ag-110m$ と $Co-60$ とは異なる型の挙動をすること示している。 $Ag-110m$ のこの様な挙動は、イオン交換現象について展開された理論によつては説明することはできず、従って実験条件下では $Ag-110m$ がイオン交換現象に対して不活性な状態で存在すると思われるのが妥当である。図-6は、この推論を検証するために、カラムに陽イオン交換樹脂 Amberlite IR-120B を充填し、

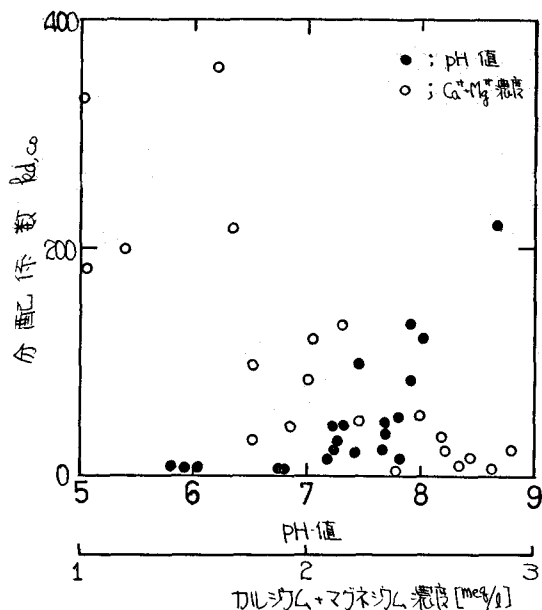


図-2. $Co-60$ の分配係数の変化

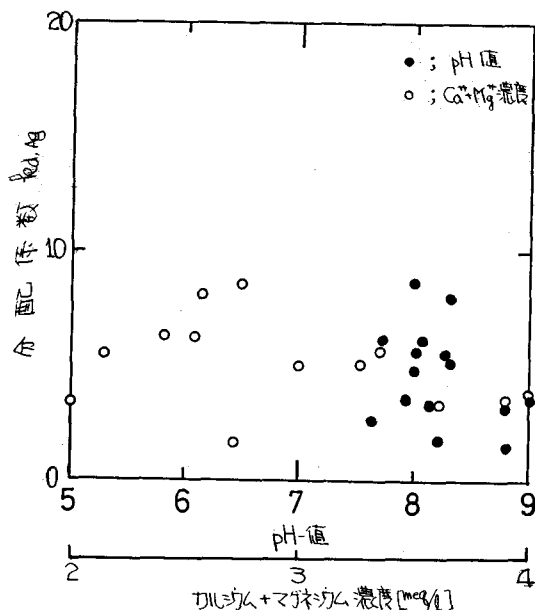


図-3. $Ag-110m$ の分配係数の変化

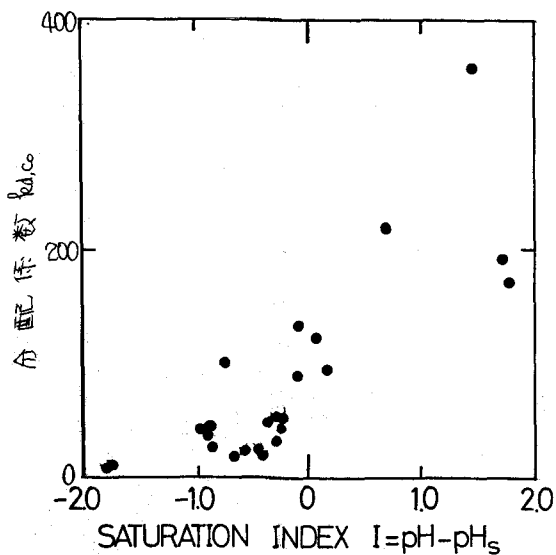


図-4. $Co-60$ の分配係数の変化

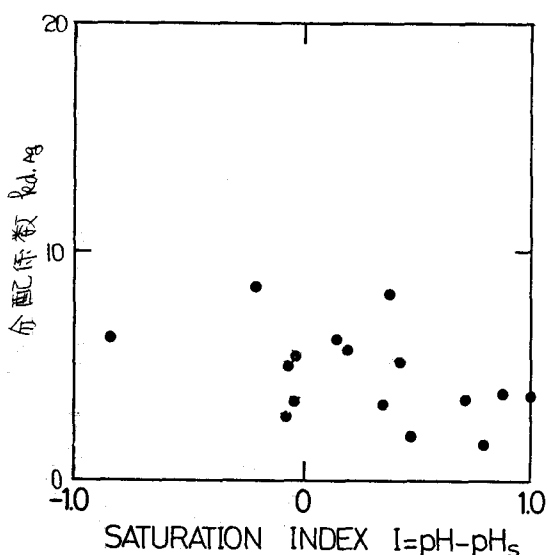


図-5. $Ag-110m$ の分配係数の変化

Ag-110m を含む地下水を
 通水して得た、Ag-110m
 の溶出曲線である。同図
 から解る様に、Ag-110m
 はそのほぼ 50 [%] が地下
 水と同速度で地中を移動
 する。こうした現象が起
 る場合には、たとえ汚染
 の半減期が短くても、環
 境に与える効果は大きく
 、その汚染により地中
 分の安全性が決定される
 場合がある。²⁾文献に依
 て考察すれば、Ag-110m
 は地下水中でラジオコロ

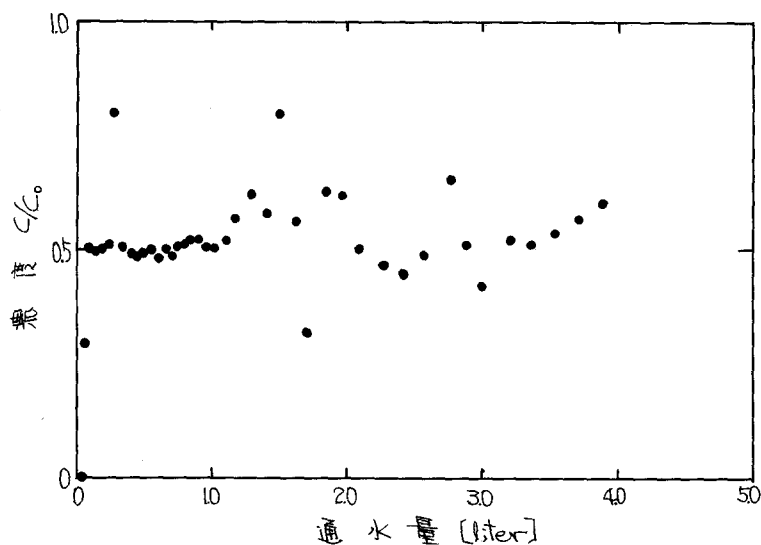


図-6. Ag-110m の溶出曲線

Amberlite IR-120B 使用

イドを形成していると推定できる。Fe-54 もほぼ Ag-110m と同じ挙動を示し、その他の汚染物質、Sr-90、Cs-137、Mn-54、Zn-65 はほぼ Co-60 と同様の挙動を示す。

本研究によつて得られた結論を整理して示すと次の様になる。

1. 放射性汚染種の分配係数は一定値ではなく、特に地下水中のカルシウムイオン濃度により大きく変化する。
2. その変化の度合いを表す指標としては、飽和指数 (Saturation Index) $I = pH - pH_s$ を用いることができる。
3. 放射性汚染種によつては Ag-110m、Fe-54 の様にラジオコロイド、水酸化物の様なイオン交換反応に対して不活性な状態で存在する場合もあり、この場合には汚染種が地中と地下水と同速度で移動する事に注意を要する。放射性汚染種の地下水での存在形態と分配係数との関係と更に定量的に把握する研究が必要である。

参考文献

- 1) Fair and Gayer, "Water supply and waste-water disposal." John Wiley and Sons. (1956)
- 2) 井上純輝・森澤真輔, "放射性廃棄物地中処分に関する一試論" 本講演会予稿集
- 3) 例え、市川 衛士夫他訳 "放射化学の基礎" 南江堂 (1962).