土木学会第44回年次学術講演会（平成元年10月）

# II-450　頁岩、チャート、花崗閃緑岩への$^{60}$Co、$^{137}$Csの収着の動力学的解析

京都大学原子炉実験所　正会員　藤川陽子
京都大学原子炉実験所　正会員　福井正美

## 1　はじめに

放射性廃棄物の地中処分のアセスメントにおいては、処分場からの放射性物質漏出を想定し、処分場周辺の地層への核種の収着特性およびその地域の地下水理特性から、核種の地中移行速度を推定することが基本となる。

飽和帯水層中の放射性物質の地中移行速度$v_n$は、放射性物質と収着相間の瞬間収着平衡を仮定して、次のような式であらわされることが多い。

$$v_n = v_w / R \qquad (1)$$

$$R = 1 + K_d \rho_b / \theta \qquad (2)$$

ここに$v_w$は地下水流速、Rは遅延係数、$\theta$は土壌間隙率、$\rho_b$は土壌のかさ密度、$K_d$は放射性物質の収着係数である。収着現象の生じる機構には、イオン交換反応、沈澱形成、鉱物化など様々なものがあり、どの機構が支配的であるかにより収着反応の速度は異なってくる。また、岩石マトリックスの間隙への拡散等の収着の前段階の事象により、収着速度が律速されることもある。そのため、地下水の流速によっては瞬間収着平衡の仮定が成立しない場合も考えられる。従って、収着反応の時間スケールをおさえることは、放射性物質の地中移行速度のモデル化において重要であると考えられる。

本研究では若狭湾菅浜で採取した頁岩のホルンフェルス、チャートのホルンフェルス、花崗閃緑岩のホルンフェルス計６種を、150メッシュ以下の岩粉、2-3mmの岩片、50×50×10mmの岩板の３通りに加工し、それぞれの試料に対する$^{60}$Ｃｏ，$^{137}$Ｃｓの収着反応の時間スケールをバッチ実験により測定した。測定結果は瞬間吸着サイトと動力学的に吸着するサイトを考えたtwo site modelでフィッティングし、パラメータを算定した。また、収着反応がどのような機構で生じたかを調べるために種々の抽出剤を用いた抽出実験を行なった。

## 2　実験方法および実験結果

若狭湾沿岸海水について、$^{60}$Ｃｏ，$^{137}$Ｃｓをそれぞれ0.04，0.06mCi/lの濃度となるように調整したものを、岩粉1gに40ml・岩片10gに100ml・岩板約66gに100mlの割合で加え、15℃・暗所でガラス容器内に静置し、バッチ吸着実験を行なった。溶液のpHは7.5から8.0で吸着期間中大きな変化はなかった。岩粉はほぼ２から６０日で、岩片は２０から５００日で、岩板は１００から８００日で、収着平衡に到達した。どの試料においても$^{137}$Ｃｓの方が$^{60}$Ｃｏに比べ収着速度が大きかった。岩粉への収着速度は、$^{60}$Ｃｏ、$^{137}$Ｃｓのいずれについても、岩石の種類による差はあまりなかったが、岩片・岩板への収着速度はいずれの核種でも花崗閃緑岩の方が堆積岩に比べて大きかった。

収着平衡に到達した岩片について、沈澱した成分、イオン交換性成分、マンガン酸化物との結合成分、非晶質鉄酸化物との結合成分を調べるために、それぞれ純水、1N酢酸アンモン（pH7）、0.2M塩酸ヒドロキシルアミン(pH2)、0.2Mシュウ酸アンモン＋0.2Mシュウ酸（pH3)を抽出試薬として加え、逐次抽出を行なった。$^{60}$Ｃｏの場合、バッチ実験開始後約８カ月を経過した堆積岩試料（岩片）では、吸着成分中約60-70％はイオン交換性であったが、約２年を経過した同試料（岩片）ではその割合は10％前後に減少した。イオン交換性の$^{60}$Ｃｏの大部分はMn酸化物に吸着していた。$^{137}$Ｃｓ の場合、バッチ実験開始後８カ月の堆積岩試料（岩片）では、約20-35％がイオン交換性、約２年を経過した同試料では7-17％がイオン交換性で、若干減少した。堆積岩（岩片）では非イオン交換性の$^{137}$Ｃｓの吸着成分の大部分は鉄酸化物と結合しており、螢光X線分析の結果、鉄分の含有量の多かった岩石種ほど、岩粉・岩片・岩板のい

ずれについても、$^{137}$Csの収着係数が高かった。なお、バッチ実験開始後約２年の堆積岩と火成岩の岩片試料でイオン交換性成分の割合を比較すると、$^{60}$Coでは、火成岩（花崗閃緑岩）で5%と堆積岩の10%に比べ低かったが、$^{137}$Csについては火成岩で30%と堆積岩の7-17%にくらべ高かった。

## 3　two site modelによるバッチ実験結果の解析

バッチ系のtwo site modelの式(3)の初期条件(4)の下での解析解(5)を求めた。解析解と$^{60}$Coの堆積岩への収着のバッチ実験結果のフィッティングの例を図１に示す。$^{60}$Co、$^{137}$Csの動力学的反応定数は試料粒径（岩粉・岩板・岩片）により、１から２オーダーの大きな差があった。

$$s_1 = K_d{}^* c,\quad ds_2/dt = k_1 c - k_2 s_2,\quad Vc + Ms = Vc_0 \qquad (3)$$

初期条件：$c(0) = c_0 V / (K_d{}^* M + V)$　(4)

ここにcは液中放射性物質濃度［unit/ml］、$s_1$は瞬間的に収着する成分[unit/g-rock]、$s_2$は動力学的に収着する成分[unit/g-rock]、$K_d{}^*$は$s_1$成分の収着係数[ml/g]、$k_1$[ml/(g.day)],$k_2$[$day^{-1}$]は動力学的反応定数、Mはバッチ実験に用いた固相質量(g)，Vはバッチ実験の液量[ml],$c_0$はバッチ実験に用いた液の当初の放射性物質濃度［unit/ml］である。上式の解は次式のようになる。

$$c/c_0 = 1/(2a\beta)\ \{(2\beta + k_2)\ \exp(2\beta t) - k_2\} \qquad (5)$$

$$a = 1 + MK_d/V,\qquad \beta = -0.5\ (k_2 + Mk_1/(aV)) \qquad (6)$$

## 4　考察

堆積岩と火成岩（花崗閃緑岩）では抽出実験の結果から推定して収着機構がかなり異なっている可能性があるにもかかわらず、岩粉のバッチ実験結果から見る限り、同一核種では岩石の種類による収着速度の差は小さい。従って岩片および岩板で岩石の種類（堆積岩・火成岩）による収着速度差が大きい原因としては、収着機構の違いよりも、岩石によって組織構造すなわち鉱物粒の粗さが違うため、放射性物質の岩マトリックスへの拡散速度が異なってくることが考えられる。試料粒径による$k_1$、$k_2$の差は、岩石の粒径が大きいほど岩マトリックスへの放射性物質の拡散に時間がかかるためであると考えられる。また抽出実験の結果から$^{60}$Coは、いったん大部分がイオン交換で収着した後、非イオン交換性の結合形態に変化していくと考えられる。一方、$^{137}$Csは非イオン交換性収着が収着期間８カ月以上の試料では大部分をしめており、最初からほとんどが非イオン交換性収着をするか、もしくは収着後のイオン交換性から非イオン交換性への結合形態の変化が$^{60}$Coにくらべて速いと考えられる。

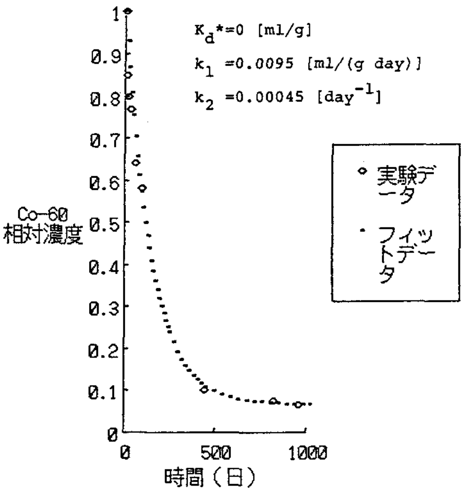


図１　実験データとのフィッティング
（チャート質ホルンフェルス岩板のバッチ実験）

## 5　結論

$^{60}$Co、$^{137}$Csともに、一定以上の大きさの岩石への収着に要する時間は、主として岩石マトリックスへの拡散速度に律速され、核種および岩石の組織構造（細粒か粗粒か）による差が大きい。岩石の大きいほど平衡到達に要する時間は大きくなり、たとえば10×50×50mmの岩板で収着平衡到達に２０から５００日程度を要する。従って、岩盤－帯水層系で核種の移行速度を評価する場合、核種・岩盤の母岩の質や風化の程度と地下水流速等を考慮し、動力学的収着モデルを適用したり、考慮対象期間に応じて異なった$K_d$を用いることが必要となる。