

一般論文
------

## 飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究 (III)

石英砂層カラム内における長寿命放射性核種の  
移動におよぼす pH の影響

福井正美\*<sup>1</sup>, 桂山幸典\*<sup>1</sup>

(1977年8月15日受理)  
(1978年2月15日再受理)

Studies on the Behavior of Radionuclides in a Saturated Sandy Layer (III)  
The Effect of pH on the Transportation of Long-lived Radionuclides  
through a Quartz Sand Column

Masami FUKUI\*<sup>1</sup> and Kousuke KATSURAYAMA\*<sup>1</sup>

The movement of radionuclides through a sandy layer was studied by mainly using the miscible displacement technique. The adsorption distributions along a quartz sandy layer were obtained under the control of pH, the concentration of diffusing substances, the volume of leaching solution and so on. The main results obtained are as follows:

- (1) the mobility of divalent radionuclides is influenced by the carrier concentration over the region of  $10^{-1}$   $\mu\text{eq/ml}$ , total ion concentration.
- (2) the higher the pH of raw solution is, the smaller the mobility of the divalent radionuclides becomes, and the magnitude of the mobility is in the order,  $^{85}\text{Sr} (\approx ^{54}\text{Mn}) > ^{60}\text{Co} > ^{109}\text{Cd} > ^{65}\text{Zn}$ ,
- (3) though the mobility of radionuclides such as  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  and  $^{106}\text{Ru}$  which are adsorbed extremely on the sand is not so influenced by the concentration of carrier and the pH of raw solution, some quantity of the soluble radionuclides is convected by the same velocity as the interstitial water in the sandy layer.

KEY WORDS: radionuclides behavior, saturated sandy layer, pH effect, quartz sand, miscible displacement technique, adsorption distribution, radionuclides, mobility, carrier concentration.

## I 緒 論

近年, 低レベル放射性廃液が地下水へ漏洩し, 環境を汚染させる現象が報告されている<sup>1,2)</sup>。また, 原子力発

電所の地下立地に関する種々の問題点も検討されており, ヨーロッパではすでに4基の原子炉が地下に設置されている<sup>3)</sup>。他方, 日本原子力委員会(放射性廃棄物対策技術専門部会)は昭和51年度に高レベル放射性廃棄物処分の基本方針として地下1,000メートル以深への地層処分を提案した。このような現状から地中における放射性物質の挙動を十分に把握することが必要である。

地中における放射性物質の挙動はその濃度, 共存イオン種, pH および土壌に含まれている粘土鉱物や腐植

\*<sup>1</sup> 京都大学原子炉実験所放射線管理部門; 大阪府泉南郡熊取町 (〒590-04)  
Division of Radiation Control, Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Sen-nan-gun, Osaka.

質などにより異なる。従来、このような研究にはひじょうに強い酸性 (pH 2 以下) の硝酸模擬廃液を用いたもの<sup>9)</sup>、非イオン状放射性核種の 1 つを対象としたもの<sup>9)</sup>などがある。しかしながら、実際の放射性廃水のように多くの放射性核種が混合された模擬廃液を用い、同一の実験条件 (砂充填法, 前処理, 使用する砂, 流入方法, 測定方法など) のもとで、担体濃度, pH および溶離条件の変化に伴う吸着分布の移動を観察, 検討したものはない。

筆者らは前々報<sup>6)</sup>で石英砂層カラムを用いて種々の無機陰イオン状放射性核種の吸着機構とその挙動を検討した。また、前報<sup>7)</sup>では種々の土壌および共存陰イオン条件下で多くの陽イオン状放射性核種の挙動を検討し、その相対的移動を観察した。そして土壌中に流入する模擬廃液の pH が放射性核種の挙動にもっとも著しい影響をおよぼすことを認めたので、本報では主として pH 条件をパラメーターにした場合の挙動を検討した。また、担体濃度が移動におよぼす程度ならびに流出条件に伴う吸着分布帯の易動性についても検討した。さらに、吸着分布の移動に際してその易動性の目安となる放射性核種の砂への吸着量や、吸着機構を検討するためにカラム実験に使用する放射性模擬廃液を用いてバッチ実験および有機溶媒抽出実験も行なった。

地中における放射性核種の挙動に関する研究は野外で行なうのが望ましいが、環境汚染の観点から現状では不可能に近い。他方、室内での中～大型のモデル系による実験では発生する放射性廃棄物量が多く、系の取り扱いが困難である。さらに、降雨や地下水流動の現象を自然環境条件の状態に模擬する場合に、モデル系では装置の大きさ、形状などの影響がありその特殊性により実験結果が左右される。したがって、上述したようなバッチ法やカラム法による実験により、単純化した系内で放射性核種の挙動に影響をおよぼす因子を種々の条件下で検討し、その後、実際の対象とする環境における因子 (土壌, 地下水水質, 水流動など) による変動を評価する方

法により研究を進める方向が有効であると考えられる。

## II 実験の概要

### 1. 有機溶媒抽出実験

有機溶媒と水溶液を混合した時、非電離性溶質は有機溶媒層へ移行しやすい。この傾向を知ることにより放射性核種の水溶液中における存在形態がイオン状であるか、もしくは分子状であるかを類推することが可能である。そしてこのような実験は、砂層内における吸着機構がイオン交換吸着であるか、もしくは分子吸着であるかを推定するために有効であると考えられる。そこで、有機溶媒として四塩化炭素を用いて、水溶液からの放射性核種の移行を検討した。ここで用いた模擬廃液には放射性トレーサーとして <sup>144</sup>Ce, <sup>85</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>65</sup>Zn, <sup>60</sup>Co, <sup>106</sup>Ru, <sup>95</sup>Zr, <sup>95</sup>Nb, <sup>110m</sup>Ag および <sup>54</sup>Mn を混合して用いた。

実験方法はつぎのとおりである。

(1) 等量 (10 ml) の四塩化炭素および模擬廃液を分液ポート内で 5 分間激しく振とうする。

(2) 10 分間静置させ、分離した水溶液を 5 ml 採取し、初期濃度 ( $C_0$ ) に対する残留濃度 ( $C$ ) の変化率 (以下  $C/C_0$  と記す) を求めた。水溶液中の放射性物質濃度の測定には 4K 波高分析器と 58.5 cc Ge(Li) 検出器を用い、自然計数を除いたピークカウント数より求めた。

### 2. バッチ吸着実験

Table 1 に掲げた放射性核種を混合した模擬廃液を用いて、細砂への吸着におよぼす pH の影響を検討した。その方法は豊浦標準砂 1 g を 6 種類の pH (2, 3, 4, 6, 8, 11) に調整した模擬廃液 100 ml に添加し、7 日間接触させた後、その上澄液 5 ml を採取し、II, 1. (2) に述べた測定器により同じ方法で初期濃度 ( $C_0$ ) に対する残留濃度 ( $C$ ) の変化率 ( $C/C_0$ ) を求めた。

### 3. カラム実験

カラム実験により破過曲線と砂層内吸着分布を得る手順、実験装置および実験方法は前々報<sup>6)</sup>に述べたものと同じである。

Table 1 The tracer radionuclides and the concentration of raw solution.

Tracer nuclides	<sup>54</sup> Mn	<sup>85</sup> Sr	<sup>65</sup> Zn	<sup>60</sup> Co	<sup>137</sup> Cs	<sup>144</sup> Ce	<sup>109</sup> Cd	<sup>203</sup> Hg	<sup>106</sup> Ru	<sup>95</sup> Zr	<sup>95</sup> Nb
Chemical form	MnCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	CsCl	CeCl <sub>3</sub>	CdCl <sub>2</sub>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	chloro-complex	oxalate	oxalate
The concentration of raw solution (ppm)	C.F.	0.022	0.024	0.012	C.F.	C.F.	0.046	0.007	0.001	C.F.	C.F.

## 1) 前処理

内径 2 cm, 長さ 22 cm のカラムに豊浦標準砂 100 g を砂層 (飽和水状態) が 20 cm となるように充填し, この時に生じる間隙水の濁りを除くためおよび未飽和イオン交換吸着座をカルシウムイオンにより飽和させるため,  $5 \times 10^{-4}$  M 塩化カルシウム水溶液を約 1 l 通水した。充填する豊浦標準砂は数回水洗し,  $60^\circ\text{C}$  で乾燥したものを使用した。

## 2) 拡散物質

カラム実験に用いた模擬廃液中の放射性核種は Table 1 に掲げたものと同じであり, 同表にはカラムに流入させる溶液のうちでもっとも希薄な濃度が掲げられている。以後, この溶液を希薄溶液という。実験には, この希薄溶液以外に, 同じく Table 1 に掲げた各放射性核種の担体を,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  および  $10^{-1}$   $\mu\text{eq/ml}$  に相当する量だけ添加した模擬廃液 (以後  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  および  $10^{-1}$   $\mu\text{eq/ml}$  溶液と記す) も使用した。

## 3) 実験条件の概要

はじめに担体を添加した三種類の溶液を砂層内間隙水量 (22.4 ml) に等しい量 (1  $\tau$ ) だけ流入させ, 担体が吸着分布におよぼす影響を観察した。つぎに希薄溶液を 1, 2 および 4  $\tau$  流入させ, 流入量の増加に伴う吸着分布の変化を検討した。再吸着分布については希薄溶液 1  $\tau$  を脱離液である  $5 \times 10^{-4}$  M 塩化カルシウム溶液の流入量を変えて溶離させ, 放射性核種の砂層内での移動を観察した。以上は模擬廃液の pH を中性に調整した場合であったが, 希薄溶液の流入量を 10  $\tau$  と増加させ, pH を 3, 4 および 6 とした場合の破過曲線および吸着分布を求めた。この場合, 濃度フロントはカラムより流出するので流入量を 2  $\tau$  とし, 吸着分布の形状におよぼす pH の影響をよりくわしく検討するために pH を 6 種類 (2, 3, 4, 6, 8, 11) に調整した希薄溶液を用いて, 砂層内の吸着分布を観察した。

## III 実験結果および考察

## 1. 溶媒抽出実験結果

II, 1. に掲げた核種を混合した模擬廃液を HCl により pH 2.9 に調整し, 四塩化炭素と混合して水-溶媒相間の分配を検討した。その結果, Ce, Sr, Ru, Cs, Mn, Zn および Co については, 模擬廃液中の  $C/C_0$  が 0.95 ~ 1.0 と高く, これらの核種の四塩化炭素溶液への分配は低かった。しかしながら Zr, Nb および Ag の  $C/C_0$  はそれぞれ 0.64, 0.79 および 0.29 であった。さらに, Ce, Cs, Sr, Co および Zn については模擬廃液の pH を変えた場合についても  $C/C_0$  を求めた。その結果

を Fig. 1 に示す。Fig. 1 および上述した結果から, pH が 4 以下では  $C/C_0$  が 1 に近い値を示し, 多くの核種は溶存形態がイオン状であるため水溶液から有機溶媒層へ移行し難いものと考えられる。そして pH が 6 以上では通常 2価イオンと考えられている Sr, Co および Zn でも  $C/C_0$  が小さくなり, 加水分解作用により非電離状態にあることが推定される。この傾向の順位は Fig. 1 から  $\text{Zn} > \text{Co} > \text{Sr}$  である。

## 2. バッチ吸着実験結果

II, 2. に述べた方法によりバッチ内水溶液中の  $C/C_0$  を求めた結果を Fig. 2 に示す。水溶液中イオンの砂への吸着は, 粘土鉱物の有するイオン交換吸着座に基づくことは古くから知られている。したがって, 水溶液の pH が高く, III, 1. に述べたように 2 価状のイオンが加水分解され, 非電離状態に移行するならば砂に吸着される放射性核種の量は少なく, したがって  $C/C_0$  も大きいはずである。しかしながら Fig. 2 に示されるように高

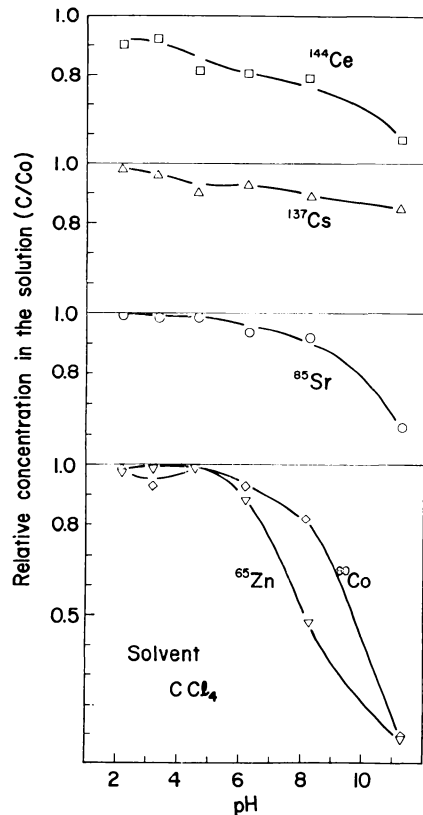


Fig. 1 The residual ratio of concentration in the radioactive solution by the  $\text{CCl}_4$  solvent extraction method.

pH 域において  $C/C_0$  値が小さいことから、砂への吸着がイオン交換のみに基づくものではなく、物理的な吸着現象も著しいことが推察できる。低 pH 領域において  $C/C_0$  値が大きいことは共存する  $H^+$  による吸着阻害作用である。2 価状イオン以外の Ce, Ru, Zr, Nb および Cs の  $C/C_0$  値は全般的に小さいが、 $H^+$  との単調な変動の関係はない。 $H^+$  が砂への吸着におよぼす影響はカラム法によって、よりくわしく検討した。

3. カラム実験結果

(1) 担体濃度が吸着分布におよぼす影響

はじめに  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  および  $10^{-1}$   $\mu\text{eq/ml}$  溶液を  $1\tau$  だけ流入させた場合の吸着分布を求めた。その結果、2 価状イオンの吸着分布形状は類似しており、それらの易動性は  $\text{Sr} \approx \text{Mn} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Zn}$  の順序であった。Fig. 3 には一例として Sr の吸着分布を示す。この結果によれば  $10^{-3}$  および  $10^{-2}$   $\mu\text{eq/ml}$  溶液に対する吸着分布の形状には差異がなく、 $10^{-1}$   $\mu\text{eq/ml}$  溶液の分布ではフロントの進行がそれらにくらべて大きくなっている。一般

に、等温吸着線がヘンリー型 ( $Q=KC$ ) であれば分配係数  $K$  は一定である。この時、Fig. 3 に示した縦軸の相対的吸着量 (以下吸着量と記す) は

$$\{K + p/(1-p)r\} C/C_0$$

となり、吸着分布は間隙水中濃度分布と相似した形状となる。Fig. 3 に示された  $10^{-1}$   $\mu\text{eq/ml}$  溶液の吸着分布ではカラムに流入する原液濃度  $C_0$  が大きくなり、分配係数  $K$  が小さくなったために  $10^{-2}$  もしくは  $10^{-3}$   $\mu\text{eq/ml}$  溶液の場合の吸着分布とは同一にならず、吸着分布のフロントの移動が大きくなったものである。したがって石英細砂については溶液中の総イオン濃度がほぼ  $10^{-1}$   $\mu\text{eq/ml}$  以下であれば 2 価イオンの分配係数はほぼ一定であるといえる。したがって、Table 1 に掲げた希薄溶液の総イオン濃度は約  $2.5 \times 10^{-3}$   $\mu\text{eq/ml}$  であるため、砂層への吸着に際して混合した放射性核種の相互作用は少ないものと考えられる。2 価状イオン以外では、Zr, Nb および Ce が砂層に強く吸着され、単調減少的な吸着分布が得られたが、被吸着能が大きく流入量も  $1\tau$  と少ないため濃度差による分布の違いが明らかにされなかった。Cs もまた無担体状溶液を用いた場合は砂に対する被吸着能が大きく明確な分布が得られないが、担体を

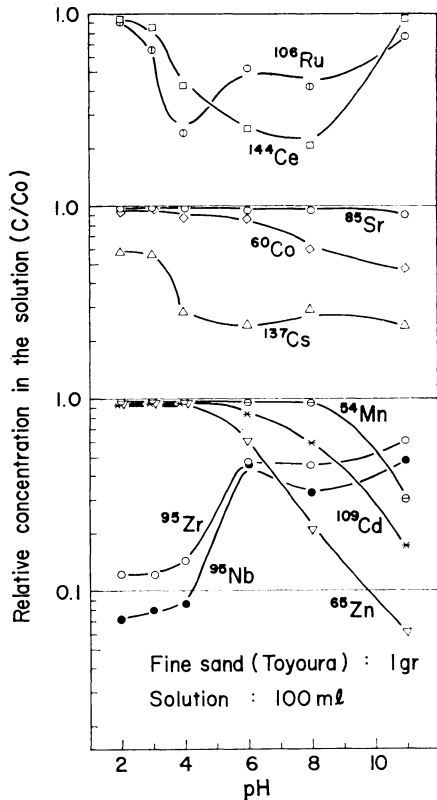


Fig. 2 The residual ratio of concentration in the radioactive solution by the batchwise adsorption experiment.

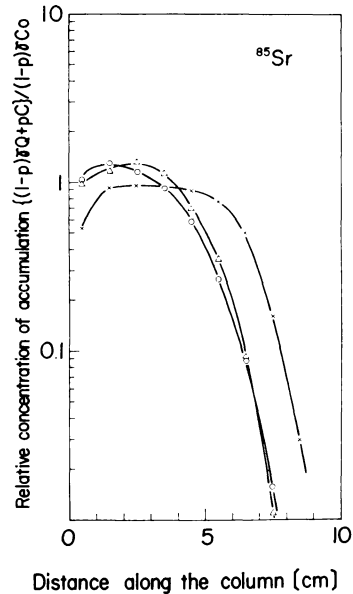


Fig. 3 The effect of carrier concentration on the adsorption distribution of strontium along the sand column, where one pore volume of the raw solution was introduced.

添加した場合は固・液相間の分配係数が小さくなり<sup>8)</sup>、液相濃度が高くなるにつれてフロントの移動が大きくなる。そして  $10^{-1}$   $\mu\text{eq/ml}$  溶液の場合は、フロントの移動が2価イオンでもっとも易動性の小さい Zn と同程度になった。

(2) 流入流量の増加に伴う吸着分布の変化

流入流量の増加による吸着分布の変化を検討するために、前述した希薄溶液の模擬廃液を 1, 2 および 4 $\tau$  流入させた場合の吸着分布を求めた。この場合も Sr についての分布例を Fig. 4 に掲げるが、2価状イオンの吸着分布は類似した形状を示している。しかしながら、Mn が Sr とほぼ同じ形状であるのに対し、フロントの移動が小さい Co, Cd および Zn については、流入端近辺における吸着量が流入量の増加とともに大きくなる傾向が得られた。このことから固・液相間の濃度平衡が瞬間的には達成されないことが明らかである。Zr, Nb, Ce および Ru などの吸着分布もここでは省略するが、これらの場合、流入する溶液量の増加は流入端での吸着量の増加として現われ、分布形状が単調減少的であることと相まって明確なフロント部の移動としては現われない。このように連続的に一定濃度の模擬廃液を流入させてもプラトーとフロント部が明確に識別できるような理想的な吸着分布を得ることは困難であるが、模擬廃液を 4 $\tau$  (非吸着性拡散物質ではカラム長の4倍、すなわち 80 cm のフロント移動距離に相当する量) 流入させた場合、相対的吸着量が 0.1 となる点のカラム流入端からの距離は、間隙水の移動距離との比で次のような値となっ

た。

Sr 1/4, Mn 1/4, Co 1/6.7, Cd 1/10, Zn 1/13, Zr 1/11, Nb 1/16, Ru 1/13, Ce 1/20, Hg 1/5, Cs 1/40

(3) 脱離による再吸着分布の形状

前項(1), (2)では模擬廃液を連続的に流入させた場合の吸着分布を求めたが、分布帯の変化をよりくわしく検討するために、一たん吸着させた分布帯を  $5 \times 10^{-4}$  M 塩化カルシウム溶液により脱離させ、分布の変化を求めた。はじめに希薄溶液の模擬廃液 1 $\tau$  を流入させ、これを上述した脱離液 1 $\tau$  により溶離した場合、同じく脱離液 3 $\tau$  により溶離した場合、さらに前者の手順を2回繰り返した場合に得られた再吸着分布を模擬廃液 1 $\tau$  だけの場合の吸着分布と併せて求めた。得られた分布の一例としては Fig. 3, Fig. 4 の分布と比較するために Sr の結果を Fig. 5 として掲げる。これによれば脱離液量が多いほど流入端近辺では吸着量が少なくなり、フロント部は流下方向に移動している。しかしながら、模擬廃液量 1 $\tau$  および脱離液量 3 $\tau$  を流入させた場合の吸着量が 0.1 に相当するフロント部の移動は、Fig. 4 に示された連続的に模擬廃液量を 4 $\tau$  流入させた分布にくらべて間隙水移動距離の比率が 1/5.7 と小さくなっている。これは一たん吸着された核種がすみやかに脱離、移送され

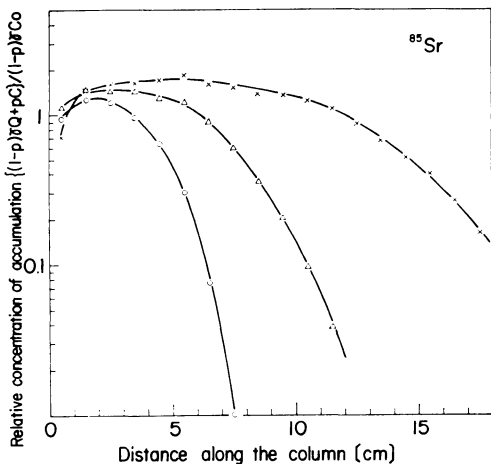


Fig. 4 The change of adsorption distributions according to the increase of inflow volume.

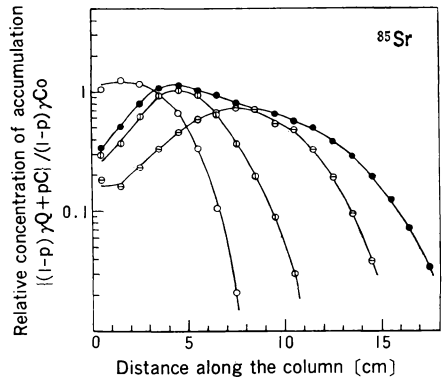


Fig. 5 The redistributions of adsorption bands of strontium by using the leaching solution of  $5 \times 10^{-4}$  M  $\text{CaCl}_2$ .

Carrier concentration,  $10^{-2}$   $\mu\text{eq/ml}$ .  
Inflow volume ;

	Tracer solution,	Leaching solution
○	1 $\tau$	—
⊙	1 $\tau$	1 $\tau$
⊖	1 $\tau$	3 $\tau$
●	2 $\tau$	2 $\tau$

ないことを意味しており、この現象は砂層内の吸着分布がピーク値を中心とした対称形ではないことから明らかである。このような傾向は同じ2価イオン状のもでも、SrやMnよりも易動性の小さいCo、CdおよびZnについてはより大きかった。

2価イオン以外のものでは脱離液により分布が流下方向へ移動する様相は明確には現われず、吸着量のピークはつねに流入端に存在した。しかしながら、完全な不可逆反応によりこれらの核種が砂層に吸着されたのではなく、流入端から1 cm までの砂層の吸着量は流入する脱離液量が増加するにつれて、わずかではあるが減少する傾向を示した。

#### (4) pH をパラメーターにした吸着分布と破過曲線

上述した(1)~(3)における模擬廃液のpHは中性に調整したものであったが、Fig. 6にはpHが約3, 4および6の模擬廃液を10 $\tau$ 流入させた場合の吸着分布を示す。この実験では流入液量が多いために分布のフロントが20 cmの砂層から流出する場合が多いため、流出液を10 $\tau$ まで採取して濃度を測定し、破過曲線をも求めた。その結果をFig. 7に示す。

pHが3の場合、Sr、Mn、CoおよびZnの砂層内吸着分布はほぼ一定であり、これらの核種は固、液兩相間において平衡状態にあると考えられる。しかしながらFig. 7に示されるこれらの破過曲線は流入原液濃度以上( $C/C_0=1\sim 2$ )のフロント部を示している。これはH<sup>+</sup>の化学作用により、一たん砂層に吸着されたものが脱離され、間隙水中に濃縮されたためである。Zr、Nb、Ru、CeおよびCsはpHが3の場合でも上記2価状イ

オンにくらべて被吸着能が大きい。このうちCsおよびCeは流入端から5 cm までにしか分布せず、破過曲線には現われない。また、Ruは吸着分布がZrに類似しているものの、Fig. 7の破過曲線には2価イオンにみられたH<sup>+</sup>による高濃度フロント部が現われ、溶存形態が単一ではないことが類推される。

Fig. 6をみれば、pHが4の場合、前述した吸着2価イオンの分布量は全般的にpH3の場合よりも多いが、流入端近辺(5 cm 以内)ではH<sup>+</sup>による吸着量の低下がみられる。このうち、ZnおよびCoの砂層内における分布は、H<sup>+</sup>の影響が少ない5 cm 以上ではpH3の場合にくらべて濃度が高くなり、その結果フロント部が砂層内に現われている。したがって、Fig. 7の破過曲線では立ち上り部が流出量8~10 $\tau$ に遅れて検出されているにすぎない。

pH6の場合、H<sup>+</sup>の影響が少ないため、吸着された2価イオンの濃度により、核種特有の親和性が示されている。その大きさの順位はZn>Co>Mn>Srであり、これは核種が水酸化イオンと結合しやすい順位<sup>9,10)</sup>と一致する。そして、Znの吸着分布に代表されるように、pHが高くなるにつれて流入端での吸着量が多くなり、フロント部の移動が小さくなる。Fig. 1に示されたZnおよびCoの分配結果をみれば、pH6以上では四塩化炭素へ抽出される量が多く、ZnおよびCoが水酸化物状として存在する量の増加が認められるが、pH6以下では分配効果が小さいため主としてイオン状としてZnおよびCoが水溶液中に存在していると考えられる。したがって、Sr、Mn、CoおよびZnなどの砂層への吸着機

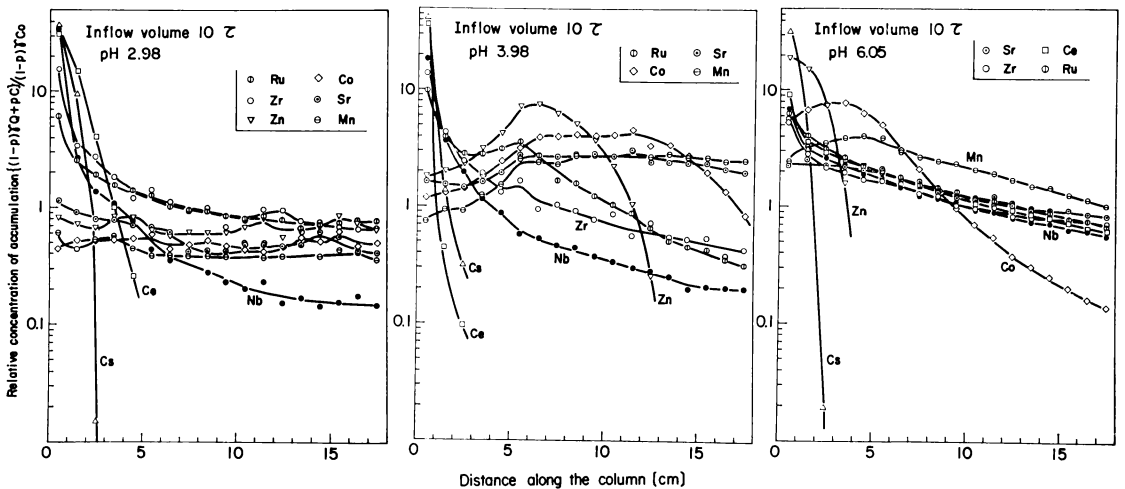


Fig. 6 The adsorption distributions along the sand column, where the pH of raw solution was about 3, 4 and 6, and the inflow volume was 10 $\tau$  respectively.

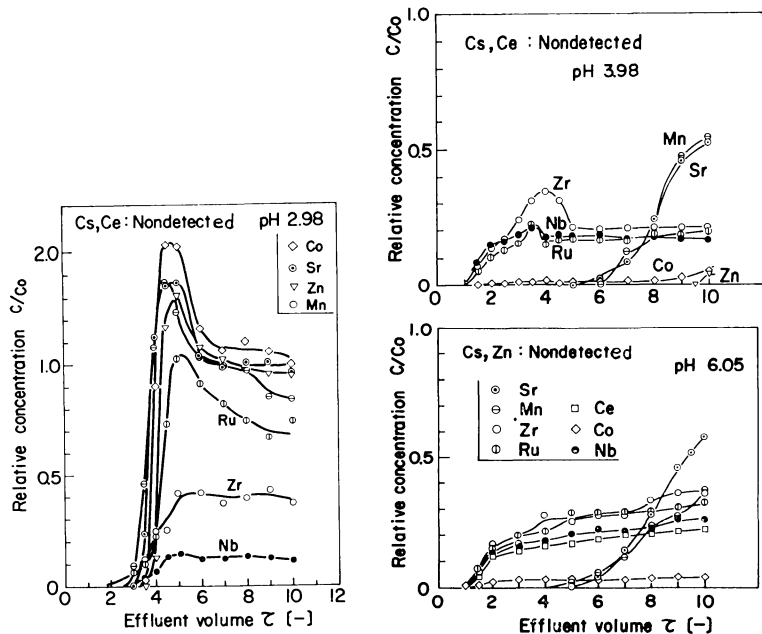


Fig. 7 The breakthrough curves which corresponded to the each adsorption distribution of the Fig. 6.

構は pH が中性領域よりも低い場合イオン交換に基づくものといえる。

Fig. 6 から2価イオン以外のもののうち、Zr および Nb の流入端近辺における吸着量は pH が高くなるにつれて小さくなる。これは pH が高くなるほど Zr および Nb の非イオン化が促進され、イオン交換による吸着量が小さくなるためである。Ce は pH が4以下では Zr や Nb と同様に被吸着能が大きく、フロントの移動は小さい。そして、吸着量の少ない分布帯が検出される Zr や Nb の形状とは異なっている。しかしながら、pH 6 の場合には Zr, Nb, Ce および Ru の分布が類似していること、また Fig. 7 にみられる破過曲線の形状が同形でそれらの立ち上がり点が2価イオンとは異なりほぼ  $1\tau$  であることなどから、これらの核種の溶存状態が類似しており、かつ非イオン状成分の多いことが推定できる。Ce については pH が高い水溶液中ではその多核錯体が形成される<sup>11)</sup>ことが知られているが、このような成分が砂層とイオン交換吸着され難いため易動性が大きくなると考えられる。

Fig. 6 および Fig. 7 の結果から、吸着分布の形状が pH 3 付近で著しく変化することが明らかのため、フロント部を含む分布の形状を pH をパラメーターにしてさらにくわしく検討する。このために流入流量を  $2\tau$  と

し、pH を 2, 3, 4, 6, 8 および 11 とした場合の吸着分布を求めた。Fig. 8 には Table 1 に掲げた核種のうち、代表的なものとして Sr, Co, Ru, Ce および Hg の吸着分布を示す。

2価イオン状核種は pH 2 の場合、Sr および Co の分布にみられるように砂層にはほとんど吸着されていない。このことは、実験的に得られた吸着量が約 0.3 であり、砂層の間隙水濃度が流入原液濃度にはほぼ等しく ( $C/C_0 \approx 1$ )、吸着濃度 ( $Q$ ) がゼロの場合の計算値  $[p/(1-p)\tau]$  が 0.28 であることから明らかである。そして、 $H^+$  が2価イオンの吸着分布に及ぼす影響は pH 2 から pH 4 の範囲においてもっとも著しいことが明らかになった。pH 4 以上の場合、吸着分布のフロントの移動が、pH の増加とともに小さくなり、この pH の影響を受ける程度の傾向は Fig. 2 に示したバッチ法による  $C/C_0$  の減少傾向の順位と一致している。2価イオン状以外の核種の場合、その分布は被吸着能が大きいため、すべて流下方向に単調に減少する形状となるが、分布曲線の勾配は単調に pH には対応していない。たとえば Ce の場合、pH 2 では  $H^+$  の吸着阻害作用が強いため吸着分布帯の移動距離は大きい、pH 3~4 ではそれに打ち勝つイオン交換力によりそれは小さくなる。そして pH 4 以上では  $OH^-$  との結合による錯イオンの形成により吸着

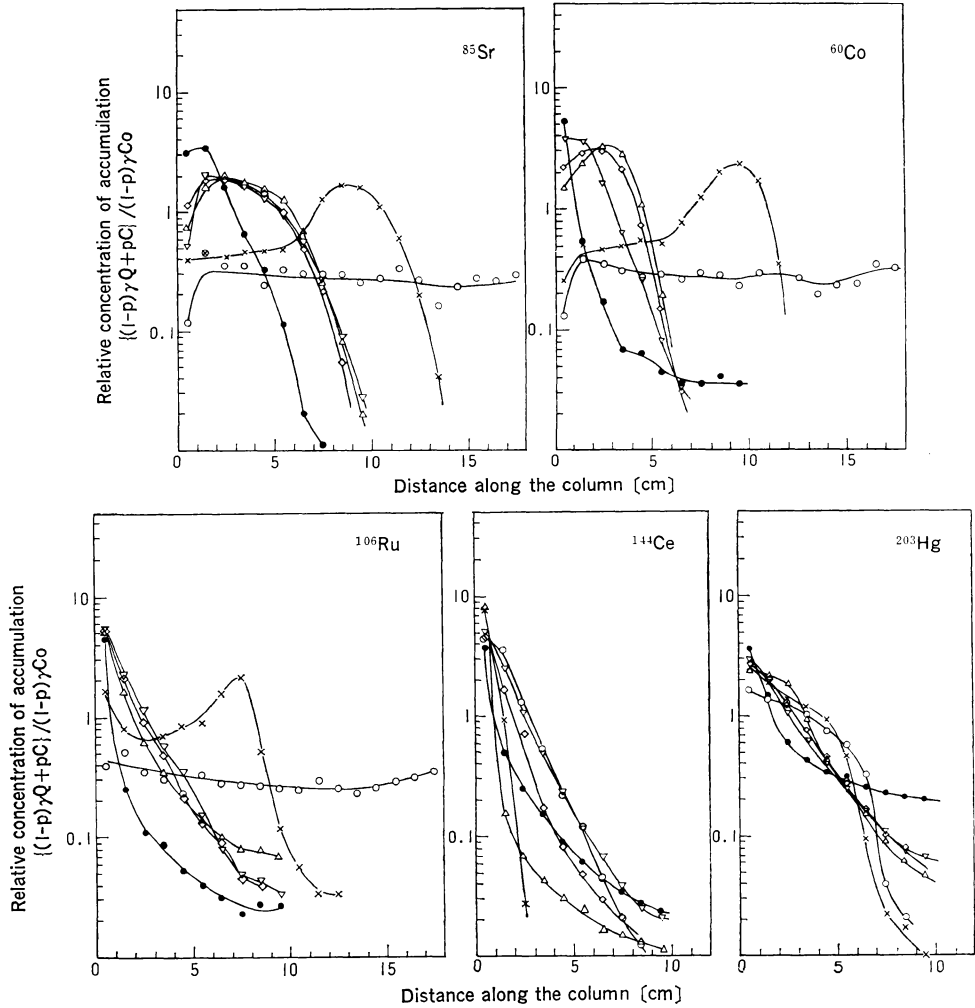


Fig. 8 The effect of pH on the adsorption distribution along the sand column, where the inflow volume was  $2\tau$  respectively.

Inflow volume  $2\tau$ . The pH of inflow solution: ○, 2.0; ×, 3.0; △, 4.1; ◇, 6.1; ▽, 8.1; ●, 11.1

力が弱くなり、その移動距離は再び大きくなる。Ru の場合は pH 2 では 2 価イオンと同様の吸着分布を示すが pH 3 では  $H^+$  の脱離作用による高濃度ピークを示す分布と、非イオン成分の分布にみられる流入端での吸着量が大きい分布とが重ね合わされた形状が示されている。しかしながら pH 4 以上では他の非イオン性核種と同様に単調に減少する形状を示している。Hg は 2 価イオン核種の pH に対する傾向と逆である。すなわち、低

pH 域において分布帯の移動が小さく、高 pH 域では大きい。これは Hg が水溶液中において  $Cl^-$  もしくは  $OH^-$  と結合して分子状となり<sup>11)</sup>、溶存形態や粒径分布が異なるためと考えられる。以上のように 2 価イオン以外の核種は種々の溶存形態をとることから砂層内では複雑な挙動を示すが、地下水中に存在する通常のカルシウム濃度の水溶液中では脱離され難い成分と移送されやすい成分とが混在している。



## IV 結 語

本研究では多くの放射性核種を混合した模擬廃液を用い、濃度、流入原液量、脱離液量および pH などをパラメーターとした場合の砂層内における核種の挙動を検討した。溶液中の総イオン濃度が  $1 \times 10^{-1} \mu\text{eq/ml}$  以下では濃度にはほぼ比例して吸着されるため吸着分布におよぼす濃度の影響は少ないが、それ以上の濃度では相互に吸着阻害作用をおよぼし、易動性が大きくなった。流入液 pH の影響は、2価イオン状核種については pH が 2~11 と大きくなるにつれて吸着分布フロントの移動は小さくなるが、とくに pH 2~4 の範囲においてはその変化が大きく、pH 4~8 の範囲では吸着分布におよぼす pH の影響が小さい。そして pH 変化に伴うフロントの移動の変化の大きさの順位は、 $^{65}\text{Zn} > ^{109}\text{Cd} > ^{60}\text{Co} > ^{54}\text{Mn} \approx ^{85}\text{Sr}$  であった。また 2価イオン状以外の核種についてはイオン状および非イオン状核種が混在し、その挙動は pH により影響されるが、全般的には 2価イオンに比べて被吸着能は大きい。今後は、このような核種の砂層内における吸着機構や挙動をさらにくわしく検討することが必要である。

## 参 考 文 献

1) M. WINTER, L.A. KÖNIG and H. SCHÜLER;

Proceedings of International Radiation Protection Association, Vol. 2, 621 (1977).

- 2) 和達嘉樹; “原子炉一次冷却水中放射性物質の砂層による捕集”, 京都大学原子炉実験所昭和52年度放射性廃棄物管理専門研究会, p. 10 (1977).
- 3) M.B. WATSON, W.A. LANGLEY, N.P. SELZER, L.A. and R.L. BECK; *Nucl. Eng. Des.*, **33**, 269 (1975).
- 4) 岩井重久, 井上頼輝, 西牧研壯; 原子力学会誌, **10**, 435 (1968).
- 5) 井上頼輝, 森沢真輔, 宮武法善; 原子力学会誌, **18**, 445 (1976).
- 6) 福井正美, 桂山幸典; 保健物理, **11**, 193 (1976).
- 7) 福井正美, 桂山幸典; 保健物理, **11**, 275 (1976).
- 8) M. FUKUI and K. KATSURAYAMA; Proceedings of International Radiation Protection Association, Vol. 2, 637 (1977).
- 9) 飯村康二; “近代農業における土壌肥料の研究”, p. 47 (1973), 養賢堂, 東京.
- 10) 長島弘三, 富田 功; “分析化学”, p. 110 (1969), 裳華房, 東京.
- 11) L. ポーリング (関ほか訳); “一般化学”, p. 501 (1962), 岩波書店, 東京.