

## 一般論文

## 土壌水中における長寿命放射性核種の移動

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

(1976年5月4日受理, 1976年10月18日再受理)

## Transportation of Long-lived Radionuclides in Soil Water

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

The movements of 10 radionuclides in the water-saturated soil were studied. Clay loam or sand obtained from reactor sites, and Toyoura standard quartz sand were used as a soil sample. Break-through curves and sorption distributions of radionuclides along soil columns were observed under various conditions such as pH, coexisted ions and the kinds of leaching solution.

The results obtained are as follows:

- (1) the divalent ions such as  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{65}\text{Zn}$  were not adsorbed so intensively, and high mobilities were observed,
- (2) the radionuclides of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{144}\text{Ce}$  were extremely adsorbed on soil surface, and their mobilities were not so high as to the divalent ions described above,
- (3) the radionuclides of  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  and  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  were retained largely in the soils, but some parts of their radionuclide moved as easy as to the divalent ions in soil water system.

## I 緒 論

再処理廃液あるいは一般の放射性廃液の貯蔵, 保管施設の不備や自然災害などにより, 長寿命放射性核種が環境水圏に漏洩する事故が想定される。また原子炉地下立地などに際しても, 地中に放出される放射性核種の挙動に関する知見を得ておく必要がある。このような研究は, 実際の自然環境下で行なわれることが望ましいが, 反面, 放射性物質による環境汚染を生じさせる結果になり, 短寿命の核種をトレーサーに用いるにしても, 現状では不可能に近い。そこで比較的, 局所的な地域を対象として, 数式モデルにより汚染の予測を行なう場合, 自然現象をいくつかの単純な現象システムに分割し, それらの系内でのモデル化を行ない, それらを総合する方向

での研究手法が必要となる<sup>1)</sup>。

本研究では以上の観点から, 種々の長寿命放射性核種の帯水砂層における汚染を想定して, それらの挙動をカラム法により検討した。

放射性核種の挙動は, 共存する陽イオンや陰イオン, pH, 土壌の種類など, 種々の実験条件により異なると考えられる。しかし, 従来, 多くの研究が行なわれているストロンチウムやセシウムに関してでも, 同一条件で互いに比較, 検討を行なった例<sup>2,3)</sup>は少ない。したがって, 本研究では多くの無担体状放射性核種を混合した模擬廃液を用い, 同じ実験条件にすることにより, 各核種の挙動を比較し, その違いを明らかにすることを主目的とした。

## II 実験方法

## 1. 実験材料

カラム法に用いた充填土壌は, 美浜原子力発電所敷地内における表層土および 30 cm 深さから採取された粗

<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)  
Div., of Radiation Control, Res. Reactor Inst.  
Kyoto Univ.; Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka.

**Table 1** Natures and properties of samples of soil.

| Locality          | Soil class                                     | Texture (%)    |                     |                     |                    |               | Bulk density<br>(g/cm) <sup>3</sup> |
|-------------------|------------------------------------------------|----------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------|-------------------------------------|
|                   |                                                | <0.105<br>(mm) | 0.105~0.125<br>(mm) | 0.125~0.250<br>(mm) | 0.250~0.50<br>(mm) | 0.50<<br>(mm) |                                     |
| Mihama            | clayey loam<br>(surface soil)                  | 65             | 28                  | 7                   | —                  | —             | 1.27                                |
| Mihama            | coarse sand<br>(30 cm depth sand)              | 5              | 16                  | 29                  | 41                 | 9             | 1.59                                |
| Kumatori<br>(KUR) | sandy loam<br>(deep layer soil<br>about 200 m) | 15             | 39                  | 34                  | 11                 | —             | 1.38                                |
| Toyoura           | fine sand<br>(standard sand)                   | —              | 1                   | 79                  | 20                 | —             | 1.59                                |

**Table 2** The carrier concentration of tracer nuclides introduced to the column as 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>110m</sup> Ag | <sup>106</sup> Ru   | <sup>95</sup> Zr | <sup>95</sup> Nb |
|------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|------------------|------------------|
| Chemical form                            | MnCl <sub>2</sub> | SrCl <sub>3</sub> | ZnCl <sub>2</sub> | CoCl <sub>2</sub> | CsCl              | CeCl <sub>3</sub> | AgNO <sub>3</sub>  | chloro-<br>complexs | oxalate          | oxalate          |
| The concentration<br>of carrier (p.p.m.) | C.F.              | 0.022             | 0.024             | 0.001             | C.F.              | C.F.              | 0.001              | 0.001               | C.F.             | C.F.             |

砂, 京都大学原子炉実験所内の深層地下帯水層から採取された細砂 (以下 KUR 砂と記す), および豊浦標準砂の4種類である。これらの試料の物理的特性は, **Table 1** に示す。表層土および粗砂については, カラムに充填する前に 2 mm 径以上の土塊や植物根をふるい分けて除いた。これらの土砂 10 g を内径 2 cm のカラムに飽和水状態で充填すると, その層長は表層土 2.5 cm, 粗砂 2 cm, KUR 砂 2.3 cm, 豊浦標準砂 2 cm であり, みかけの密度はそれぞれ 1.27, 1.59, 1.38, 1.59 g/cm<sup>3</sup> である。

## 2. 拡散物質

土砂中の吸着や易動性を検討するために, <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>110m</sup>Ag, <sup>106</sup>Ru, <sup>95</sup>Zr, <sup>95</sup>Nb の10種類の放射性核種を拡散物質として用いた。これらの核種は日本アイソトープ協会から購入されたものであり, その化学形および純度を **Table 2** に示す。

## 3. 実験装置と実験方法

天然の土壌は, 一般的に, 微少な粘土鉱物を多く含むためイオン交換容量が大きいのと考えられる。したがって, 実験に用いるトレーサー量を少なくするため, 土砂

試料 10 g を充填した内径 2 cm, 長さ 3 cm 程度の小カラムを用いた。また豊浦標準砂については, 砂層内分布をみるため, 100 g を長さ 20 cm に充填したものについても実験を行なった。

充填したカラムは, 模擬廃液を通水する前に, 1 μeq/ml の塩化カルシウム溶液でコンディショニングし, 充填時の濁りや, 不純物を流出させてから用いた。

以上のように作成したカラムを, 前報<sup>4)</sup>で述べたような実験系に配置し, カラム内の流向を上方にして, 規定量の廃液を通水し, その流出液もしくは充填砂の放射性物質濃度を測定した。小カラムによる流出液濃度の測定に際しては, 豊浦標準砂 10 g を 2 cm に充填したときのカラム間隙水量 (以下  $\tau$  と記す) 2.64 ml を基準にして, この2倍量 (2 $\tau$ ) に相当する 5.28 ml ごとをフラクションコレクターに分取し, その 5.00 ml を採水して測定した。また, 20 cm カラムの場合は, そのカラム間隙水量 (26.4 ml) の 0.5 $\tau$  (13.2 ml) ごとを分取して 5.00 ml を採水, 測定した。

砂層内吸着分布の測定は, つぎのようにして行なった。まず, ポンプによる廃液の送水を停止し, カラム下

方のコックを閉じカラムの上層液を排除する。ついでカラムを倒置させ、砂の自重による落下を、コックの吸気量により調節しながら液の流出端側から飽和含水状の砂層を 1cm ごとに分割して取り出す。そして、1 日放置して風乾させたものを約 5g 採取し、砂に吸着された放射性物質濃度を測定した。砂の採取量の変化に対する放射能測定の幾何効率の変化を検討した結果では、2g から 6g 程度の砂量を内径 1cm のポリエチレン試験管に入れて測定した場合、その効率はほぼ一定とみなすことができた。このようにして測定されるのは、砂層 1cm ごとに存在していた固、液両相の全放射能量 (cpm/g) の分布であり、この量は流入する液濃度により、その絶対値が変動するため、これを流入原液濃度で除して各核種の相対的な移動分布を観察した。採取した 1cm 区分の砂に対して水洗処理および化学処理による脱離操作を加えなかったのは、イオン交換吸着機構だけではなく、物理的に付着しているような核種の分布をも知るためであり、また脱離操作による誤差を除くためである。

Table 2 に掲げた拡散物質と共存させた陰イオンは、通常  $\text{Cl}^-$  であるが、再処理廃液を想定して一部  $\text{NO}_3^-$  として用いた場合もある。

実験は  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  で行ない、カラム内の間隙内平均流速は  $1.8 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$  に設定した。

#### 4. 放射能測定法

カラムに流入させる溶液の放射性物質濃度は、約  $1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci/ml}$  に調整した。カラムからの流出液および砂の放射能測定には、Ortec 社 Model 8101, 58.5 cc Ge(Li) 検出器と、Canberra 社 Model 8100 の 4K 波高分析器を用い、濃度測定に際しては、コンプトン成分を差し引いたピーク高さによった。

### III 実験結果および考察

#### 1. 各種土壌に対する長寿命放射性核種の破過曲線

微量金属元素の水溶液中における存在形態を厳密に同定し、それらの土壌水中における種々の挙動を予測することは非常に困難なことである。前章で述べたカラム実験法によって、カラムからの放射性核種の流出パターンを知ることは、この挙動を解明する 1 つの手がかりとなる。本研究においては、まずはじめに小カラムを用い、前述の 10 種の放射性核種の流出パターンについて予備実験を行なった。実験に用いた模擬溶液は、塩化カルシウム  $1 \mu\text{eq/ml}$  にこれらの核種を加えたものであって、pH はおよそ 4 であった。50  $\tau$  を流入させたのち、同濃度の塩化カルシウム溶液で流出させた。この結果を、まずはじめに表層土の場合につき、Fig. 1 にしめす。

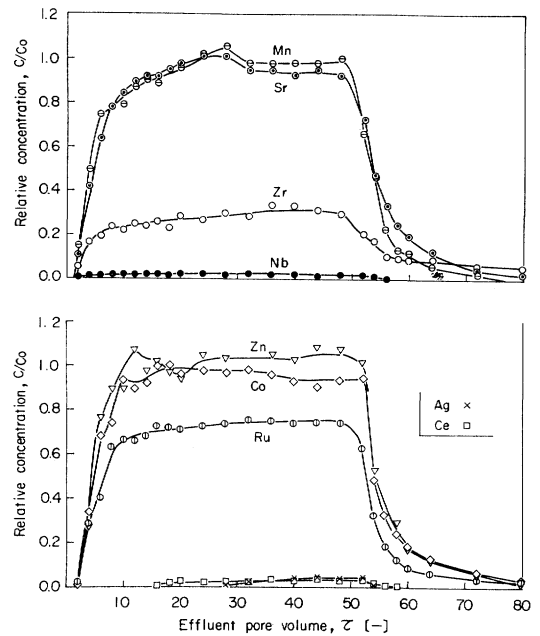


Fig. 1 Breakthrough curves of radionuclides raw solution.

Column:  $2 \text{ cm} \phi \times 2.5 \text{ cm}$ , packed material: surface soil (Mihama power site), inflow pore volume of raw solution: 50  $\tau$ , leaching solution: 0.001 N  $\text{CaCl}_2$  (pH 6.5).

この場合、 $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  は約 20  $\tau$  の流入量があれば、流出液濃度はほぼ流入原液濃度に等しくなり ( $C/C_0 \approx 1$ )、カラム内での固、液両相間において、吸着の平衡関係が成り立っているものと考えられる。

$^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  の 3 核種については、破過曲線 (以下 B.T.C. と記す) の立ち上り点は前述した 4 核種と変わらないが、 $^{106}\text{Ru}$  では  $C/C_0$  が 0.7,  $^{95}\text{Zr}$  では 0.2~0.3,  $^{95}\text{Nb}$  では 0.05 以下の濃度比で流出液濃度がほぼプラトー状になり、流入量が増加しても流出液濃度は上昇しない。また、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  についても  $C/C_0$  が 0.05 以上の増加はみられないが、これらの場合の特徴は立ち上り点の遅いことである。なお、 $^{137}\text{Cs}$  は強く土砂に吸着されて、流出液中には検出されなかった。50  $\tau$  以上の塩化カルシウム溶液による脱離過程では、 $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  などの脱離量は他の核種に比べて大きく、それらが土壌水中を移動しやすいことがわかる。したがって、2価イオン以外の核種については、表層土のような粘土鉱物の多い微粒子構造の充填材に非常に強く吸着され、しかもカルシウムイオンと交換脱離されに

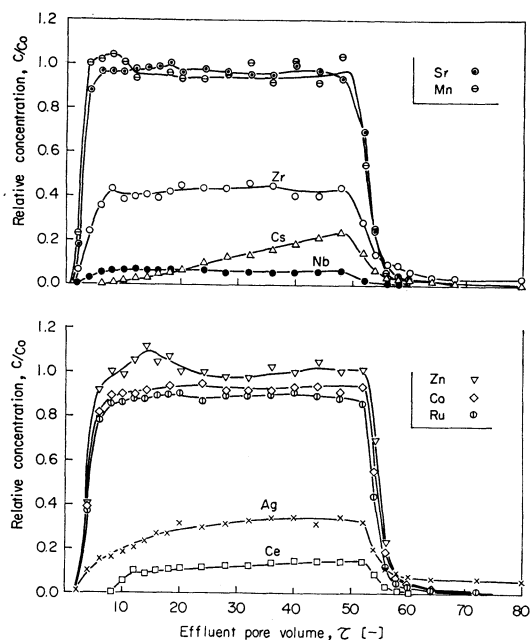


Fig. 2 Breakthrough curves of radionuclides raw solution.

Column:  $2\text{ cm}\phi \times 2.0\text{ cm}$ , packed material: coarse sand (Mihama power site), inflow pore volume of raw solution:  $50\tau$ , leaching solution:  $0.001\text{ N CaCl}_2$  (pH 6.5).

く。また強く吸着される物質でも、立ち上りの早いものの存在形態は、単純なイオン状ではないことが予想される。

Fig. 2 は、地表から 30cm 深さにおいて採取した粗砂を充填した小カラムの B.T.C. である。Fig. 1 に比べると  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  については立ち上りの勾配は急になっており、 $10\tau$  以下で  $C/C_0$  が 1 に近づいているが、 $50\tau$  以上での脱離過程でも、後フロントの勾配は急激に減少している。B.T.C. の立ち上り点がこれら 2 価イオンの核種と同程度で、かつ  $C/C_0$  が 1 に漸近せずに台形状になるのは  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  である。これらの核種の流出形状と類似しているのが  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  である。以上のようなプラトー状にある核種の流出濃度比は、立ち上り点の遅れる  $^{144}\text{Ce}$  も含めて、Fig. 1 に示した表層土に対する結果に比べれば大きくなっている。また、 $^{137}\text{Cs}$  は  $50\tau$  付近において  $C/C_0$  が 0.2 程度まで流出したが、その B.T.C. の形状は他の核種とは類似していない。脱離過程の tailing 現象については、 $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  が他の核種に比べて著しい。

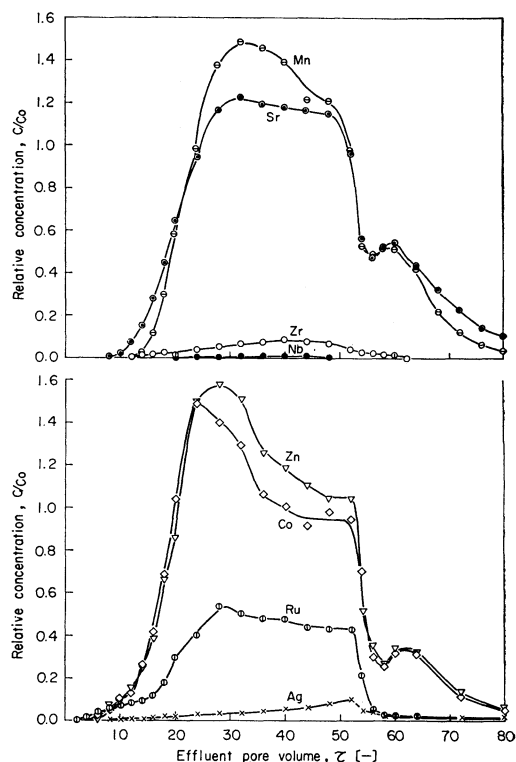


Fig. 3 Breakthrough curves of radionuclides raw solution.

Column:  $2\text{ cm}\phi \times 2.3\text{ cm}$ , packed material: fine sand (KUR site), inflow pore volume of raw solution:  $50\tau$ , leaching solution  $0.001\text{ N CaCl}_2$  (pH 6.5).

以上のことから、粗砂の場合はその幾何学的形状が表層土壌に比べれば単純であるため、砂粒子表面での吸着平衡が早く達成されることが示され、また、単位砂量あたりの吸着容量が少なく、さらに比表面積が小さいことから、収着量も少ないことなどが明らかにされた。

KUR 砂の外観は赤褐色状であり、鉄分が多く含まれているのが認められる。粒径は、大部分が  $250\mu$  以下の均等質のものである。Fig. 3 は、この細砂を用いた B.T.C. の結果である。ここで、 $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{60}\text{Co}$  の 4 核種については、前述した表層土、粗砂での結果と同じく、程度の差はあるが、類似した挙動を示す。これらの B.T.C. の特徴としては、立ち上り点の遅れは少ないが、その立ち上りフロントの平均的な位置は、Fig. 1 と Fig. 2 の場合が  $2\sim 5\tau$  であったのに比べて  $20\tau$  付近にあり、かなり遅れている。このことは、KUR 砂の 2 価イオンに対する吸着効果が大いことを意味してい

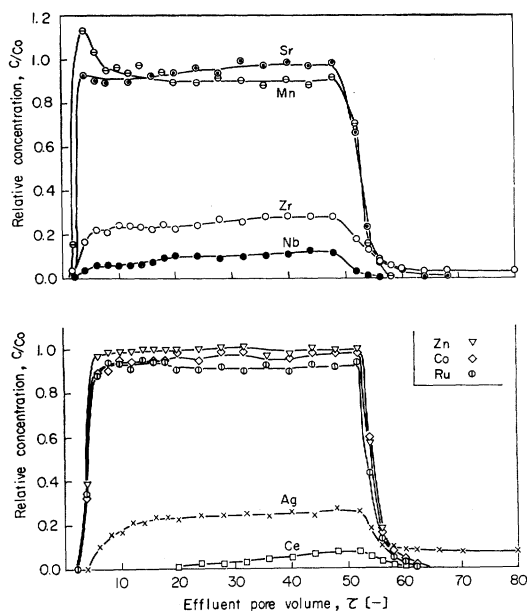
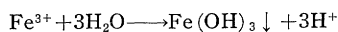


Fig. 4 Breakthrough curves of radionuclides raw solution.

Column: 2 cm  $\phi$   $\times$  2.0 cm, packed material: Toyoura standard sand, inflow pore volume of raw solution: 50  $\tau$ , leaching solution: 0.001 N CaCl<sub>2</sub> (pH 6.5).

る。また、流出濃度比  $C/C_0$  が1以上になって、いったん固相に吸着されたものが脱離して、液相濃度を高めている現象がみられる。これは、廃液中の水素イオンもしくは、土壤に吸着していた Fe の溶離または交換反応のために、間隙水中につきのような式にしたがう加水分解反応により遊離される水素イオンの影響<sup>5)</sup>で、<sup>85</sup>Sr, <sup>54</sup>Mn, <sup>60</sup>Co, <sup>65</sup>Zn などが脱離されたためと考えられる。



60 $\tau$  付近にみられる脱離過程での小さなピークについては、50 $\tau$  付近で間隙水が流出した後、固相に吸着していたものがカルシウムイオンと交換されたために遅れて流出するものと考えられる。

<sup>95</sup>Zr, <sup>95</sup>Nb, <sup>106</sup>Ru, <sup>110m</sup>Ag に対する B.T.C. に示されるように、これらの流入量に対する流出量の比が小さく、また <sup>137</sup>Cs, <sup>144</sup>Ce が流出液中に検出されなかったことから、KUR 砂の場合は2価イオン以外の核種についても吸着作用が強く、不可逆的な反応に従うような様相であることが明らかになった。いずれにしても、このように砂粒子に過剰の鉄分が吸着もしくは付着している場合は、粒子表面での化学反応や、その結果として生成さ

れる化学物質の影響が大きく、カルシウムイオンとの単純なイオン交換現象だけではないことが認知された。

Fig. 4 は、豊浦標準砂を用いた B.T.C. の結果である。この砂は、均等度の大きい石英細砂である。この結果をみれば、<sup>137</sup>Cs が流出液中に検出されず、<sup>144</sup>Ce と <sup>95</sup>Zr の流出濃度プラトーが小さいことを除けば、多くの核種の B.T.C. は粗砂の結果と類似している。

以上、4 種類の土壤について得られた放射性核種の矩形波流入境界濃度による B.T.C. から共通して定性的にいえることは、つぎのようなことである。

i) <sup>85</sup>Sr, <sup>54</sup>Mn, <sup>60</sup>Co, <sup>65</sup>Zn など、2 価のイオン状として存在している核種については、可逆的にカルシウムイオンとの交換平衡がすみやかに保たれ、それらの土壤水中における移動の程度は大きい。

ii) <sup>106</sup>Ru, <sup>95</sup>Zr, <sup>95</sup>Nb, <sup>110m</sup>Ag については、程度の差はあるが、不可逆的に吸着されるか、もしくは脱離反応の非常に遅い成分が存在するが、<sup>85</sup>Sr などと同程度の移動度を示す溶存成分もある。

iii) <sup>137</sup>Cs, <sup>144</sup>Ce は土壤に最も強く吸着される、移動度の小さな核種に属する。

つぎに、<sup>65</sup>Zn, <sup>60</sup>Co, <sup>106</sup>Ru, <sup>110m</sup>Ag, <sup>144</sup>Ce を含む廃液を用いて、脱離条件の異なる実験を豊浦砂につき行なった。すなわち、50 $\tau$  まで原液を流入させた同じ条件の2つの小カラムを、一方は蒸留水、他方は 1  $\mu\text{eq/ml}$  の塩化カルシウム溶液で、それぞれ 70 $\tau$  まで脱離させ、流出液濃度を比較した。その結果を Fig. 5 に示す。これによれば、いずれの核種も塩化カルシウム溶液により脱離させた場合のほうが、その濃度は大きい、<sup>110m</sup>Ag の場合は特にそれが著しい tailing 効果となっている。<sup>144</sup>Ce の場合は、<sup>110m</sup>Ag より以上にその被吸着能が大きく、吸着されている量が多いにもかかわらず、2つの流出条件のどちらについても流出液濃度は小さく、不可逆的な吸着反応に近いことが明らかである。これらのことから、<sup>110m</sup>Ag はコロイド状より、むしろイオン状に近い形状で水溶液中に存在すると考えられる。しかし共存陰イオンが塩素イオンであるため、固、液相中でも一部解離していない不溶性の塩化銀が鎖状に連なり、高分子に近い状態<sup>6)</sup>で存在していることも考えられる。また <sup>144</sup>Ce の場合は、水中への溶離やイオン交換作用による脱離現象が少ないことから、OH<sup>-</sup> との結合による多核錯体を形成<sup>7)</sup>し、これがろ過作用のような形で砂層に捕捉されるため、流出されにくいのではないかと推定される。

以上、種々の土壤に対する小カラムの破過曲線から、放射性核種の定性的な挙動の検討を行なったが、立ち上

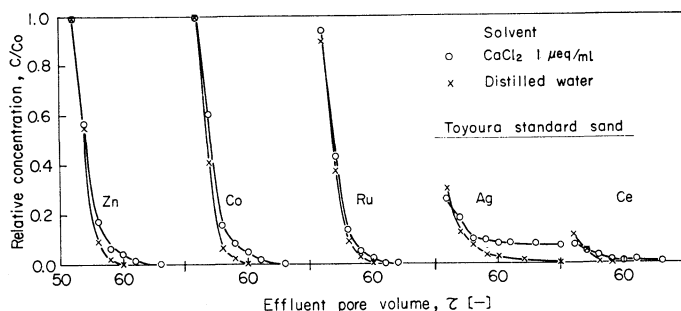


Fig. 5 The comparison of backfront concentration in out-flowing solution washed with 0.001 N  $\text{CaCl}_2$  and distilled water, where 50  $\tau$  of radionuclides raw solution was previously introduced into the columns.

り点やフロント勾配において、より正確な情報を得ること、および実際の再処理廃液においては低 pH であることなどを考慮し、長さ 20 cm の豊浦標準砂充填カラムを用い、pH 2.8 の塩酸および pH 2.6 の硝酸酸性にした模擬廃液を使用して求めた破過曲線の結果を Fig. 6, 7 に示す。これらは、1  $\mu\text{eq/ml}$  の塩化カルシウム溶液でそれぞれコンディショニングした後、矩形波状に模擬廃液を 10  $\tau$  (264 ml) 流入させ、コンディショニングに用いた溶液と同じ液で流出させたものである。模擬廃液は、塩酸酸性の場合が Table 2 に示した 10 核種、硝酸酸性の場合が  $^{54}\text{Mn}$  を除く 9 核種を混合したものである。これらの結果を比較すれば、全般的な B.T.C. の形状の傾向としては類似しているが、立ち上がり点やフロント位置およびプラトー高さなどにおいて、共存する陰イオンの違いによると思われる若干の差異がみられる。

Fig. 6 によれば、 $^{54}\text{Mn}$ 、 $^{85}\text{Sr}$ 、 $^{60}\text{Co}$  など、易動性の大きいイオンのフロントの勾配は急で、その位置は 3  $\tau$  付近であるが、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{95}\text{Zr}$  でもこれらの被吸着能が大きいにもかかわらず、立ち上がり点はさらに早い。それは、核種の溶存状態が必ずしも陽イオン状ではなく、錯イオンや酸化物状で存在する成分もあるため、これらにはイオン交換吸着作用による移動遅れが生じないものと考えられる。また、pH が低いいため、フロント濃度が急激に上昇し、流出液濃度が流入原液濃度よりも大きくなる現象がみられる。そして、 $C/C_0$  が 1 に漸近しないでプラトー状になる  $^{106}\text{Ru}$  の場合でも、フロントの通過直後に、水素イオンの砂表面の脱離現象の結果と考えられるピーク濃度が現われている。

Fig. 7 によれば、易動性の大きい 2 価イオンのフロント位置は 2  $\tau$  程度であり、間隙水の平均流速に比べて、ほぼ 1/2 ほどの移動遅れにすぎない。また、共存

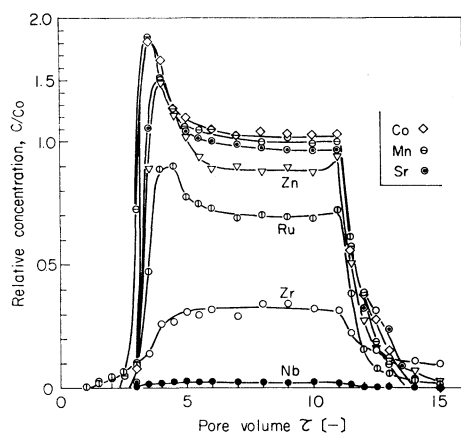


Fig. 6 Breakthrough curves of radionuclides raw solution (10  $\tau$ ) leached with 0.001 N  $\text{CaCl}_2$ , where raw solution was adjusted to pH 2.8 by HCl.

Column: 2 cm  $\phi$   $\times$  20 cm, packed material: Toyoura standard sand.

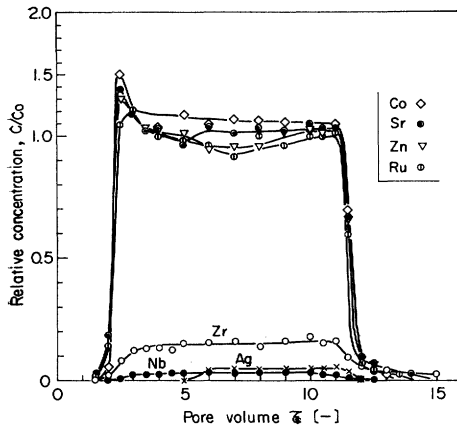
する 3 陰イオンが塩素イオンの場合には流出されなかった  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  が、この硝酸イオンの場合には流出液中に検出された。

$^{137}\text{Cs}$  と  $^{144}\text{Ce}$  については、小カラムで観察したように、10  $\tau$  程度の流入量では、どちらの共存陰イオン溶液でも流出されなかった。

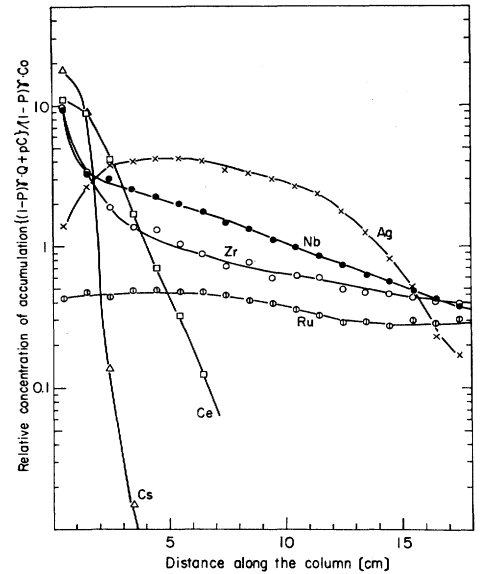
以上は、破過曲線の特徴だけから種々の核種の挙動をみたが、このような破過曲線の形状のモデル化に関する研究のためには、砂層内の拡散物質の吸着分布も検討する必要がある。

## 2. 飽和砂層内における放射性核種の移流分布

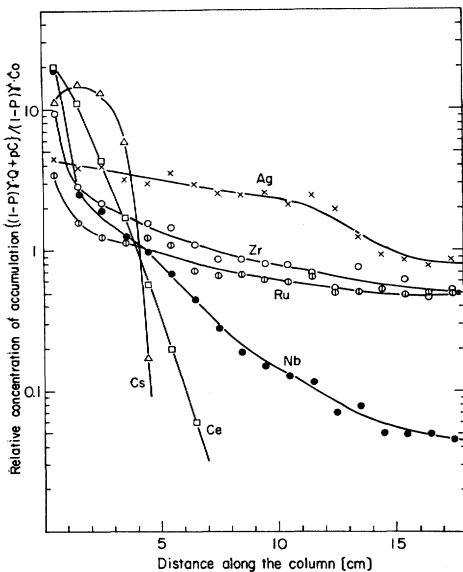
前項で述べた塩酸および硝酸酸性廃液を用いて、2 価



**Fig. 7** Breakthrough curves of radionuclides raw solution (10  $\tau$ ) leached with 0.001 N  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , where raw solution was adjusted to pH 2.6 by  $\text{HNO}_3$ .  
Column: 2 cm  $\phi$   $\times$  20 cm, packed material: Toyoura standard sand.



**Fig. 9** Sorption distribution of radionuclides along the sand column after inflow of the raw solution of 10  $\tau$  and successively washing with 25  $\tau$  of 0.001 N  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .  
pH of solution: 2.6, packed material: Toyoura standard sand.



**Fig. 8** Sorption distribution of radionuclides along the sand column after inflow of the raw solution of 10  $\tau$  and successively washing with 25  $\tau$  of 0.001 N  $\text{CaCl}_2$ .  
pH of raw solution: 2.8, packed material: Toyoura standard sand.

イオン以外の易動性の小さい核種の分布の結果を **Fig. 8** と **Fig. 9** に示す。これらは、それぞれ 1  $\mu\text{eq/ml}$  の塩化カルシウムおよび硝酸カルシウム溶液でコンディショニングしたあと、20 cm カラムの 10  $\tau$  量の模擬廃液を流入させ、同じコンディショニング液の 25  $\tau$  量により流動させた場合の砂層内分布である。縦軸は、流れ方向の単位長さあたりの砂層に存在する放射性物質量を流入源液濃度で除したものである。これらの結果によると、どちらの陰イオン溶液の場合も 2 価イオンはカルシウムイオンとの交換脱離作用により流出しており、吸着分布には現われていない。また、易動性の小さい核種で、共存する陰イオン種にかかわらず分布が類似しているのは  $^{144}\text{Ce}$  と  $^{95}\text{Zr}$  だけであり、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ 、 $^{106}\text{Ru}$  の核種については塩素イオンと硝酸イオンの違いによる分布の差がみられる。

$^{137}\text{Cs}$  は塩素イオン溶液の中では、カルシウムイオンとの交換反応により脱離されて流入端における濃度が低くなっており、わずかではあるが流下方向に分布帯が移動している様相がみられる。このような脱離の傾向は、担体を加えた実験により顕著にみられる<sup>8)</sup>。

$^{110\text{m}}\text{Ag}$  については硝酸イオン溶液系の場合に、流入

端で明らかな脱離現象がみられるが、塩素イオン溶液系の流入端では観察されていない。しかしながら、Fig. 5 の小カラムによる実験結果にみられるように、 $^{110m}\text{Ag}$  がカルシウムイオンにより脱離される現象がみられるため、塩素イオン溶液系での  $^{110m}\text{Ag}$  の脱離反応は砂層分布の形状から、 $^{110m}\text{Ag}$  の吸着濃度に比例すると考えられる。一方、硝酸イオン溶液系では流入端での濃度減少がみられるから、この場合は、 $^{110m}\text{Ag}$  がカルシウムとの交換反応により脱離されると考えられる。このような挙動の違いは、 $^{110m}\text{Ag}$  が硝酸イオン溶液系ではイオン状で存在するのに対し、塩素イオン溶液系では塩素イオンとの共有結合に近い状態で存在するような性質にも関連しているものと考えられる。

$^{95}\text{Nb}$  については、分布の形状に関しては共存陰イオンの違いによる大きな変化はみられないが、塩素イオン溶液系での分布に比べて硝酸イオン溶液系では流れ軸方向の分布の勾配が小さく、脱離しにくい状態であることが判明した。そして、どちらの溶液系でも、 $^{110m}\text{Ag}$  の塩素イオン溶液系での分布のように、脱離速度が吸着濃度に比例したような分布形状になっている。

塩素イオン溶液系での  $^{106}\text{Ru}$  の分布は  $^{95}\text{Zr}$  と類似しているが、硝酸イオン溶液系では他の核種の分布と異なり、脱離されにくい低濃度の成分がほぼ一様に残存している。

以上のように、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{110m}\text{Ag}$ 、 $^{95}\text{Nb}$  など、共存する陰イオン種によりその挙動が異なるものは、それらの溶存形態、吸着機構などが単純ではないことがわかる。

つぎに、易動性の大きい核種の砂層内分布を観察するために、豊浦標準砂を 20cm に充填したカラムに、2.5 $\tau$  の塩酸性模擬廃水を流入させた。その結果を Fig. 10 に示す。これによれば、 $^{54}\text{Mn}$ 、 $^{85}\text{Sr}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{65}\text{Zn}$  については、この順序に易動性が大きく、またそれらの分布形は類似している。そして流入端付近では、固、液兩相間の平衡が達成されていて、分布濃度は一定になっている。しかしながら、フロント位置から少し遅れた部分の砂層に、一定濃度の流入境界条件であるにもかかわらず、分布のピークがみられる。これは前述したように、水素イオンの作用によるものである。また、これらの 2 価の易動性の大きい核種以外にも、 $^{106}\text{Ru}$  や  $^{95}\text{Nb}$  については水素イオンによる影響はみられる。特に  $^{106}\text{Ru}$  の場合は、流入、流出端近辺およびピーク分布の形状から、それが  $^{95}\text{Zr}$  と 2 価イオンの分布形を重ね合わせたような、溶存形態が単一でないとい推定できる形状になっている。

以上のような種々の放射性核種の挙動は、従来用いら

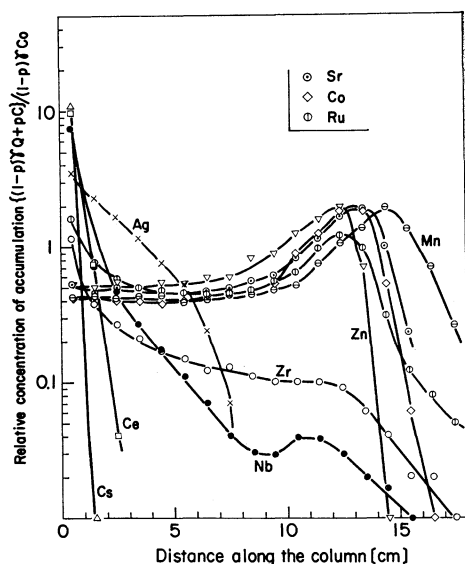


Fig. 10 Sorption distribution of radionuclides along the sand column after inflow of the radionuclides raw solution of 2.5  $\tau$ .

れている<sup>9,10)</sup>か、もしくは提案されたモデル<sup>11-13)</sup>を同一条件のもとで数値計算した結果からでは予測できない場合が多い。しかしながら、水素イオンによる脱離の影響がない土壌水中では、それらの吸着モデル式を単独、もしくは重ね合わせることでより予測することが可能であると考えられる。

#### IV 結 語

本研究では、無担体状の放射性核種  $^{85}\text{Sr}$ 、 $^{54}\text{Mn}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ 、 $^{110m}\text{Ag}$ 、 $^{114}\text{Ce}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  を混合した模擬放射性廃水を用いて、それらの破過曲線やカラム内分布から、土壌水中における挙動を検討した。その結果、2 価イオンについては、程度の差はあるが類似した挙動を示し、それらの易動性が大きいこと、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  は低 pH 領域でも一般に非常に強く土壌に捕捉されること、 $^{110m}\text{Ag}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{95}\text{Nb}$  などは共存する陰イオンにより捕捉の程度や機構が異なることなどが明らかにされた。

今後は、2 価イオン以外の複雑な挙動をする核種の吸着機構の検討および、化学反応、特に  $\text{H}^+$  の溶解作用に対するさらに詳しい実験研究と、そのモデル化に関する研究が必要であろう。

## 参 考 文 献

- 1) 福井正美; 地中における放射性物質の挙動, “環境被曝線量評価”, p. 124 (1975), 日本原子力学会, 東京
- 2) J.R. MILLER and R.F. REITEMEIR; The leaching of radiostrontium and radiocesium through soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **27**, 141 (1963)
- 3) C.W. THORNTHWAITTE, J.R. MATHER and J.K. NAKAMURA; Movement of radiostrontium in soil, *Science*, **131**, 1015 (1960)
- 4) 福井正美, 桂山幸典; 飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究(II), 保健物理, **11**, 193 (1976)
- 5) 半谷高久; “汚染水質構機”, p. 43 (1973), 共立出版, 東京
- 6) 長島弘三, 富田 功; “分析化学”, p. 32 (1969), 裳華房, 東京
- 7) 木曾義之; “ゾーン電気泳動”, p. 37 (1972), 南江堂, 東京
- 8) 福井正美, 桂山幸典; 飽和砂層内における Cs および Sr イオンの吸着モデルに関する研究, 土木学会論文報告集, 第 254 号, p. 51 (1976)
- 9) S. LAI and J.J. JURINAK; The transport of cations in soil columns at different pore velocities, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 730 (1972)
- 10) M.A. MARINO; Models of dispersion in a granular medium, *J. Hydrology*, **23**, 313 (1974)
- 11) B. RAPIDUS and N.R. AMUNDSON; Mathematics of adsorption in bed, VI, The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns, *J. Phys. Chem.*, **56**, 984 (1952)
- 12) N.K. HIESTER and T. VERMEULEN; Saturation performance of ion exchange and adsorption columns, *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 505 (1952)
- 13) F.T. LINDSTROM, R. HAQUE and W.R. COSHOW; Adsorption from solution, III, A new model for the kinetics of adsorption-desorption processes, *J. Phys. Chem.*, **74**, 495 (1970)