

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 (I)

——底質砂層内におけるイオンの拡散係数について——

福井正美^{*1}, 桂山幸典^{*1}

(1975年8月18日受理, 1976年2月23日再受理)

Studies on the Behavior of Radionuclides in a Saturated Sandy Layer (I)

——Apparent Diffusion Coefficients of Ions in a Sandy Sediment——

Masami FUKUI^{*1} and Kosuke KATSURAYAMA^{*1}

Recently, the pollution of water and soil due to industrial or radioactive wastes has been discussed, and it becomes important to forecast the behavior of pollutants in environmental hydro-system, such as substratum layer near the coast of nuclear power plant site.

The degree of mobility of radionuclides can be represented by the apparent diffusion coefficients in a bottom layer.

So, these work presented a mathematical model with non-steady boundary condition which could determine this coefficients, and examined the validity of this model by laboratory experiments, where many long-lived radionuclides diffused into a sandy sediment.

The values of apparent diffusion coefficient were approximately obtained as follows,

$(3\sim4)\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ for Sr, $(1\sim2)\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ for Mn and $(3\sim8)\times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{sec}$ for Cd, Co and Zn.

The theoretical models for Ru, Ce, Hg and Zr were not suited for description of their behavior owing to the complex sorption model.

I 緒 言

原子力施設周辺の河川, 湖沼あるいは海底など, 水圏に放出された長寿命の放射性核種の挙動を把握することは, モニタリングや, 事故時の環境汚染予測を行なう場合にも欠くことのできないことであり, 保健物理や衛生工学の研究分野の重要な課題である。このような環境水圏における汚染を想定する場合は, 当然のことながらそ

の汚染対象は環境水だけでなく, 著積現象により土壌や動, 植物にも及ぶものである。ここでは, 上述したような環境水圏に長寿命放射性核種が放出された場合に, 機械的な攪拌を除いては, 底質土層内への核種の移行は, おもに拡散現象によると想定し, 底質土層内における挙動のパラメーターとなるみかけの拡散係数を求める実験方法と理論を述べ, 砂層中における核種の挙動を検討した。

多孔性媒質内での拡散係数は, 液中の拡散係数よりも, その細孔構造や空隙率により小さくなる。媒質中での拡散フラックスに, $F = -D_e \partial C / \partial z$ のようなフィックの第1法則が適用できると仮定する¹⁾と, 多孔性媒質

^{*1} 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-fu.

間隙水中における濃度勾配に比例する拡散フラックスの比例定数に相当する有効拡散係数 D_e は、細孔構造や空隙の影響をも包含したものである。いい換えれば、 D_e は、多孔性媒質とその間隙水を単なる液媒質よりも拡散しにくい均一な媒質と考えた場合のみかけの拡散係数に相当する。さらに、実際の現象としては、間隙水中のイオンまたは分子は底質土と物理的もしくは化学的な反応を伴う。このような媒質との反応性に富み、強く吸着されるイオンほど深層への移動距離は小さい。この場合、その反応性により、上述した反応を伴わない有効拡散係数よりも、さらに小さなみかけの拡散係数でイオンの移動度が表わされる。

本研究では、多くの長寿命放射性核種を混合した模擬放射性廃液を用いて拡散実験を行ない、砂層内における相対的な放射性核種の移動性を、みかけの拡散係数を求めることにより検討した。

II みかけの拡散係数の測定法と理論

拡散に基づく物質の移動は、無機イオンの場合は一般に遅く、拡散係数は通常の希薄溶液中では $(1\sim 3) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}^{2)}$ である。この係数は、多孔性媒質内ではセメントのようなもので $1\sim 2$ けた³⁾、アスファルトのような膠質で $3\sim 4$ けたほど小さくなる⁴⁾。砂層内においても有効拡散係数は小さくなり、そのうえ吸着を伴うためみかけの拡散係数はより小さくなることが予想される。このように、媒質間隙水中でのイオンの移動が拡散に律速されて遅く、その濃度が希薄な場合には、媒質内の固相と液相の間の反応は通常ヘンリー型の吸着式が適用できる⁵⁾。

いま、単位断面積の微少な媒質 dz 内における微少時間 dt での崩壊定数 λ を有する放射性核種の、拡散フラックスによる物質収支の関係から(1)式を得る。

$$\begin{aligned} & p \cdot dz \cdot dC + (1-p) \cdot \gamma \cdot dz \cdot dQ \\ &= (F_z - F_{z+dz}) \cdot dt - p \cdot dz \cdot \lambda \cdot C \cdot dt \\ & - (1-p) \gamma \cdot dz \cdot \lambda \cdot Q \cdot dt \end{aligned} \quad (1)$$

ここで p : 空隙率, γ : 媒質密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$

C, Q : 液, 固相濃度 $[\text{unit}/\text{cm}^3], [\text{unit}/\text{g}]$

z, t : 拡散方向距離 $[\text{cm}]$ と時間 $[\text{sec}]$

F_z : 媒質単位断面積あたりの深さ z における
拡散速度 $(-D_e \partial C / \partial z)$ $[\text{unit}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}]$

D_e : 有効拡散係数 $[\text{cm}^2/\text{sec}]$

(1) 式の微小時間、微小距離の微少変化から (2) 式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{p} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{(1-p)\gamma}{p} \cdot \frac{\partial Q}{\partial t} \\ - \lambda C - \frac{(1-p)\gamma \cdot \lambda Q}{p} \end{aligned} \quad (2)$$

固、液相の等温吸着式である(3)式と、液相濃度 C を変換関数 w で表わした(4)式を(2)式に代入すると、(5)式を得る。

$$Q = KC \quad (3)$$

K : 分配係数

$$C = w \cdot e^{-\lambda t} \quad (4)$$

$$\partial w / \partial t = \alpha \cdot \partial^2 w / \partial z^2 \quad (5)$$

$$\text{ここで} \quad \alpha = \frac{D_e}{p + (1-p) \cdot \gamma \cdot K} \quad (6)$$

いま、拡散現象が遅いため砂層深さを半無限と考え、砂表面上層を崩壊定数 λ をもち、 $t=0$ において C_{u0} なる一定濃度の放射性溶液で更新し、砂層への浸入量を補うような条件を考える。

初期条件 $C(z, 0) = 0, \quad 0 < z; \quad w(z, 0) = 0$

境界条件 1. $C(0, t) = C_{u0} \cdot e^{-\lambda t}; \quad w(0, t) = C_{u0}$

2. $C(\infty, t) = 0, \quad 0 < t; \quad w(\infty, t) = 0$

以上のような条件のもとでの(5)式の解が、(7)式で表わされることは、よく知られている⁶⁾。

$$C/C_{u0} = \exp(-\lambda t) \cdot \text{erfc}(z/2\sqrt{\alpha t}) \quad (7)$$

結局、(7)式の理論曲線を用いてみかけの拡散係数 α を求めるわけであるが、この方法では直接、間隙水中におけるイオンの濃度分布を実験的に得ることが必要となる。しかしながら、上記のような方法で理論曲線と比較し得るほどの間隙水中濃度分布を得るには非常に多量の放射性溶液が必要で、かつ長時間にわたる実験が行なわれなければならない。さらに、実験終了後の間隙水濃度の測定法にも問題があり、理論的には簡単であるが、室内実験上、種々の制約がある。そこで、砂層上部の液を一定濃度 C_{u0} に設定するのではなく、上層液を閉鎖系にし、非定常な境界条件とすることにより、上層液濃度変化からみかけの拡散係数を求めた。

このような非定常境界条件を用いた研究には、媒質との反応を考慮したものでは、同様のヘンリー型吸着式を用い、境界での条件を $z=0$ での拡散フラックスの時間積分としてではなく、距離方向の積分としたもの⁷⁾、反応を考慮していない場合 ($K=0$) では、同様の境界条件から有効拡散係数を求めたもの¹⁾、あるいは拡散物質の1次反応に基づく減衰のみを考慮した場合⁸⁾ などがあ

る。(4)式において $\lambda=0$ とすると、境界面での条件は、上層液中の濃度減少量が、表層界面の間隙から砂層内へ浸

入した全量に等しいとする(8)式が成り立つ。

$$w(0, t) = v(t)$$

$$S \cdot H \{C_{u0} - v(t)\} = - \int_0^t D_e \frac{\partial w}{\partial z} \Big|_{z=0} \cdot S \cdot dt \quad (8)$$

$v(t)$: 上層液濃度 (unit/cm³)

S : 断面積 (cm²)

H : 砂上層液深 (cm)

結局, (2), (8)式の条件での(5)式の解である間隙水中の濃度分布は, (4)式を考慮すると(9)式のようになる。

$$\frac{C}{C_{u0}} = \exp \left(\frac{D_e \cdot z}{\alpha H} + \frac{D_e^2 \cdot t}{\alpha \cdot H^2} - \lambda t \right) \times \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha \cdot t}} + \frac{D_e}{H} \cdot \sqrt{\frac{t}{\alpha}} \right) \quad (9)$$

(9)式において, 汚染の推定上, 安全側を考慮して $\lambda = 0$ とし, つぎのような距離および時間の無次元パラメータ ξ, η を用いると, (12)式が得られる。

$$\xi = D_e \cdot z / \alpha \cdot H \quad (10)$$

$$\eta = \sqrt{t/\alpha} \cdot D_e / H \quad (11)$$

$$C/C_{u0} = \exp(\xi + \eta^2) \cdot \operatorname{erfc}(\xi/2\eta + \eta) \quad (12)$$

(12)式に基づいて無次元距離 ξ をパラメータにして計算した結果を Fig. 1 に示す。これは移流が存在しない場合の, カラム法によく用いられる破過曲線に相当するものであり, 境界面から遠ざかるほど, すなわち ξ が大きくなるほど濃度の立ち上がりは当然のことながら遅くなり, ピーク高さも低くなる。Fig. 2 は無次元時間 η をパラメータにして計算した間隙水中の濃度分布である。同一のみかけの拡散係数 α に対しては, 時間が経つにつれて深層へ移動する濃度フロントの様子が表わされている。

(12)式はみかけの拡散係数を求めるための非定常境界条件下の解であるが, 放射性物質が潮沼あるいは最終貯留池等へ放出された場合の底質土層の汚染予測にも同様の境界条件が考えられるため, そのまま近似的には用いることが可能である。なお数値計算は OKITAC 5090H で行ない, Fig. 1, Fig. 2 に示される結果は多目的データ処理装置により X-Y プロッターを用いて自動的に描かれたものである。(12)式を用いて実際にみかけの拡散係数 α を求める方法には, 2つの方法が考えられる。第1は, D_e, K をあらかじめ測定しておき, (6)式を用いて求める方法(以下 α_1 と記す)である。この場合には, K の測定が問題となる。従来, パッチ法により, 分配係数を求める場合には, 固-液両相間における濃度比であるこの値が, 実験条件によりかなり変動することを筆者は経験している。それで, パッチ法による方法を採らず, ここでは一連の拡散実験が終了した後の表層約 2 mm 厚の平均

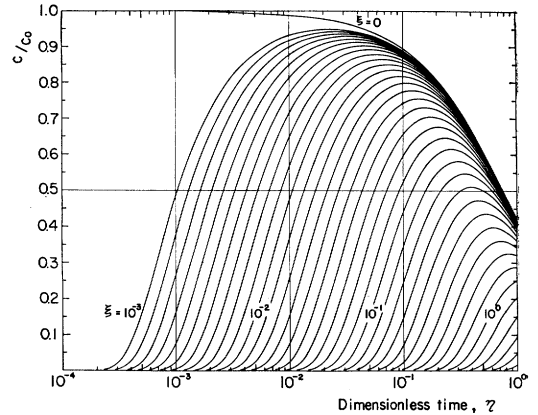


Fig. 1 Calculated concentration of ion in interstitial water at the dimensionless depth ξ .

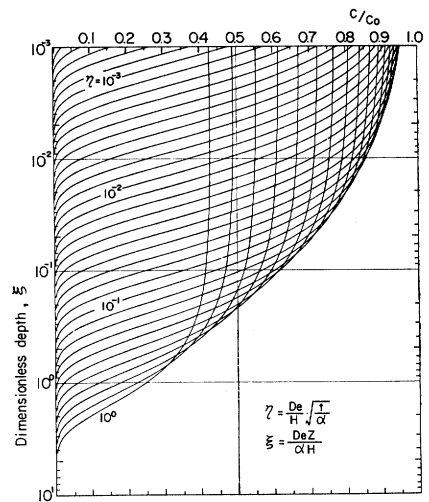


Fig. 2 Concentration profile in semi-infinite sandy layer along the dimensionless depth ξ .

固相濃度と, これに接している上層液濃度との比を直接測定することにより K を求めた。この場合, 固, 液相間での吸着速度が大きい⁹⁾ ため, 7 日間の接触では十分な平衡状態が想定できる。

第2の方法は, (12)式において $\xi = 0$, すなわち上層液での濃度変化 C/C_{u0} に相当する η を求め, (11)式を用いて, 既知の定数である拡散経過時間 t , 有効拡散係数 D_e , 上層液水深 H から求める方法(以下 α_2 と記す)である。以上, どちらの方法から α を求めるにしても, 着目する核種が, 媒質と反応をしないでその中を移動する場合の拡散係数 D_e の値が必要となる。この場合は, (6)式

において $K=0$ とすれば $\alpha=D_e/p$ の関係があるから、これを(11)式に代入すればつぎの式を得る。

$$\eta = \sqrt{D_e \cdot p \cdot t} / H \quad (13)$$

したがって、前述した上層液濃度変化 ($\xi=0$) を表わす理論曲線 (12) 式を用いて実験的に η を求め、(13)式から D_e を求めることができる。

III 実験方法

1. 実験材料

実験材料としては、まず媒質との反応を行わない場合の D_e を求める目的で、0.1 mm, 0.6 mm, 1 mm, 3 mm, 5 mm の球径を有するガラスビーズを用い、媒質との反応を伴う場合については、豊浦産の標準石英砂を用いた。ガラスビーズの空隙率は実測によると、0.1 mm, 0.6 mm, 1 mm の球径のものはほぼ同じで、0.47, 3 mm の場合が 0.44, 5 mm の場合が 0.43 であり、充填材粒子径が大きくなるほど空隙率は小さくなる傾向を示した。これは充填材が均一な球形であり、同じ幾何学的な配列であれば、理論的には同一の空隙率を示すはずである¹⁰⁾が、粒径の小さくなる場合ほど、充填条件が疎になったためであろう。また豊浦標準砂の場合は、長さ 7 cm, 内径 5 cm のカラムに 225 g を充填した場合の空隙率は 0.42 であり、密度は 2.82 g/cm³ であった。標準砂は、使用前によく水洗し、コンディショニングのため CaCl₂ 1 meq/ml の液中に 3 日間浸漬し、さらに蒸留水で水洗したものを蒸留水中に 3 日間静置した後、乾燥したものをを用いた。 D_e を求める場合に拡散物質としては、上記のガラスビーズと標準砂に対しては ³H₂O を用い、他に、標準砂に対しては 10, 100, 1000 (μ eq/ml) の 3 種類の NaCl 溶液を ³⁶Cl でラベルして用いた。これらのトレーサー溶液の放射能は、その原液 (C_{u0}) でほぼ $5 \times 10^{-2} \mu$ Ci/ml のものを用い、液体シンチレーションカウンターで測定した。

拡散物質が底質砂層に吸着される場合の、みかけの拡散係数を測定する実験では、Table 1 に示した 10 核種を混合した拡散カラムを用いた。使用した核種の多くは無担体状であるが、その分離製造過程において安定同位元素が混入しているものもあるので、この場合の砂上層液の初期の元素濃度も Table 1 に示す。溶液の放射性物質濃度は、それぞれの核種が $5 \times 10^{-3} \mu$ Ci/ml に調整されている。

事故時に、燃料再処理施設などから環境中に放出される放射性物質は、使用済燃料中に蓄積される核分裂生成物の生成量¹¹⁾を参考にしても、必ずしも Table 1 に示したような希薄な濃度のものではないと考えられる。そこで、上述した 10 種類の核種を含む溶液に、それぞれ安定同位元素を担体として加え、 10^{-3} , 10^{-2} , $10^{-1} \mu$ eq/ml の 3 段階の濃度に調整した場合についても拡散実験を行った。Table 1 には、添加した塩に含まれる着目する元素の $10^{-1} \mu$ eq/ml に相当する濃度 (ppm) を掲げる。以上の 4 種類の濃度に対する拡散実験は、pH 4 と pH 7 において行なった。

2. 実験装置

非定常境界面を有する拡散装置本体を Fig. 3 に示す。

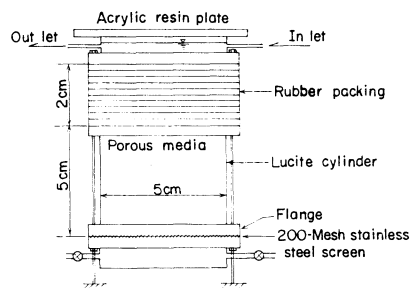


Fig. 3 Schematic diagram of the apparatus for diffusion experiments.

Table 1 Ionic concentration and γ -ray energy of tracer nuclides.

Tracer nuclides	¹⁰⁹ Cd	¹⁴⁴ Ce	²⁰³ Hg	⁸⁵ Sr	¹⁰⁶ Ru	¹³⁷ Cs	⁹⁵ Zr	⁵⁴ Mn	⁶⁵ Zn	⁶⁰ Co
γ Ray energy (MeV)	0.088	0.134	0.279	0.514	0.616	0.662	0.722	0.835	1.115	1.332
Concentration of tracer solution (ppm as element)	<0.001	<0.001	0.007	0.022	0.050	<0.001	<0.001	<0.001	0.024	0.001
Added salts	CdCl ₂	CeCl ₃	HgCl ₂	SrCl ₂	RuCl ₃	CsCl	ZrO (NO ₃) ₂	MnCl ₂	ZnCl ₂	CoCl ₂
Salt concentration (ppm as element) equal to 0.1 μ eq/ml	5.6	4.7	10.0	4.4	3.4	13.3	3.0	2.8	3.3	3.0

本体の出口側には、タイゴンチューブを取り付けた圧縮吸引式ポンプが配置してあり、これから入口側の貯留槽にユニチューブで連結されている。溶液はポンプの負圧により本体の入口側に流入し、砂層上面を薄層で流れる。

水溶液の蒸発、液の混合効果、空気との接触による pH 変化を防ぐため、上層部はアクリル樹脂板で密閉した。

装置の底部には 200 メッシュのステンレススチール製金網が用いられ、その下には砂利が敷かれている。またこの部分には、空気抜き効果も兼ねた給排水口が取り付けられている。さらに本装置の特色としては、両側にフランジを有する長さ 5cm、内径 5cm のカラム上に、厚さ 2mm のゴムパッキングを 10 枚重ねたものを用いたことである。これは一連の拡散実験終了後に、その吸着分布を測定するためのものである。カラム本体は、6 本の 5mmφ のねじで締めつけられている。

3. 実験方法

一連の拡散実験の期間は 1 週間であり、その間に、循環液 10ml から濃度測定のために適当な時間間隔で貯留槽から採水する。採水量は 5ml とし、それを 1cmφ、5cm 高さのポリエチレン製試験管に入れ、測定後再び貯留槽へ返した。また実験終了後吸着分布をみるために、豊浦砂の場合は循環液を砂層上から取り除き、下部のステンレススチール製金網下の液も排水した。この場合、間隙水の下部への移動は考えられるが、豊浦砂が細砂であるため、その最大容水量は飽和含水量に近く、また核種の移動は水の移動よりも小さいため、その影響は少ないと考えた。そして上述した拡散装置本体を分解し 2mm 厚の砂をゴムパッキンを 1 枚ずつはがしながら 10 個の試料を採取した。各々の試料砂は 80°C で乾燥し、均一に混合したあと約 5g をポリエチレン製試験管に採り 10 分間測定した。採取した砂はそのまま乾燥して測定したが、これはカラム充填砂を水洗することにより物理的に吸着された核種の流失があり、またその程度が核種により異なるため、このような操作による誤差が大きいと判断したためである。

測定は Ortec 社製の Model 8101-0720 58.5cc Ge (Li) 検出器と Canberra 社製 Model 8100 の 4K 波高分析器を用い、濃度測定に関してはコンプトン成分を差し引いたピーク面積を計算する方法と、同じくピーク高さによる方法で原液に対する相対濃度を比較したが、著しい差はなかったため後者の方法によった。

各核種の測定に用いられた γ 線エネルギーは、Table 1 に示してある。

IV 実験結果および考察

1. グラスビーズおよび豊浦標準砂中における $^3\text{H}_2\text{O}$ 、 ^{36}Cl の有効拡散係数 (D_e)

(12)式において $\xi=0$ とした、すなわち砂層上液中における濃度変化式を用い、実測した C/C_{∞} に対する η から、(13)式を用いて D_e を求めた。グラスビーズ中 $^3\text{H}_2\text{O}$ の D_e は、0.1, 0.6, 1mm の粒径充填材に対し、その空隙率は 0.47 で、ほぼ同じであるが、それぞれ 5.7×10^{-6} , 7.8×10^{-6} , $9.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり、粒径が大きくなるにつれて大きくなっている。この傾向の原因は、小さな粒子ほど比表面積が大きく、 $^3\text{H}_2\text{O}$ 分子との衝突の確率が高いため、拡散性が小さくなるものと考えられる。3mm, 5mm の粒径のグラスビーズ充填材については、それぞれの平均値は 3.7×10^{-5} , $7.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であったが、測定された値の変動が大きく、信頼性に乏しい。 $^3\text{H}_2\text{O}$ のグラスビーズに対する吸着は、カラム実験の結果から無視できることが明らかになっている¹²⁾。

豊浦砂層内での $^3\text{H}_2\text{O}$ の D_e は $4.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、また ^{36}Cl をトレーサーに用いて、NaCl 10, 100, 1000 $\mu\text{eq/ml}$ を担体として拡散させた場合の D_e は、それぞれ 9.4×10^{-7} , 1.3×10^{-6} , $5.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であったが、NaCl 1000 $\mu\text{eq/ml}$ の場合は、Na 濃度で 23,000 ppm と高濃度になり密度流が生じたため、 D_e が大きくなったものと思われる。また、 ^{36}Cl の D_e より $^3\text{H}_2\text{O}$ の方が、約 5 倍ほど大きい値が得られた。

2. 砂層内における無機陽イオンの、みかけの拡散係数

(6)式もしくは(11)式から、みかけの拡散係数 α を求める場合に、その媒質内において着目するイオンが、反応を伴わないで移動する場合の D_e を知る必要がある。しかしながら、実際上は $^3\text{H}_2\text{O}$ および、ほとんど陰イオン交換されない ^{36}Cl と同様に、無機陽イオンの D_e を求めることは不可能である。そこで、前項で求めた 10, 100 $\mu\text{eq/ml}$ の Cl イオンの平均値 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を、反応を伴わない場合の陽イオンの D_e 値として用いることにした。これは、みかけの拡散係数 α が個々のイオンの拡散係数の値の違いよりも多孔性媒質が異なる場合の屈曲度や、吸着の程度を支配する分配係数のような化学的因子により大きな影響を受けると考えられるためである。

Table 2 に、拡散期間が 1 週間の場合について、(6)式から得た α_1 と、拡散期間中に、上層液濃度変化から求めた α_2 、およびその比 α_1/α_2 を、4 種類の濃度について示す。この表から、 α の値は、おおむね測定法にはよ

Table 2 Apparent diffusion coefficients of inorganic ions obtained according to two methods in a sandy sediment (pH 4).

pH $\approx 4.0 \pm 0.2$ ($\alpha_1, \alpha_2; \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$)

		Cd	Ce	Hg	Sr	Ru	Cs	Zr	Mn	Zn	Co
C.F	α_1	7.9	0.9	3.9	32	5.1	0.5	4.3	16	3.3	4.3
	α_2	4.2	0.5	0.7	27	2.0	0.6	1.9	14	3.7	3.0
	α_1/α_2	1.9	1.8	6.5	1.2	2.6	0.86	2.3	1.1	0.89	1.4
$10^{-3} (\mu\text{eq/ml})$	α_1	14	0.9	3.8	43	4.1	2.4	4.3	28	6.0	7.7
	α_2	14	1.7	0.7	39	4.5	1.9	1.2	17	9.0	6.5
	α_1/α_2	1.0	0.53	5.4	1.1	0.91	1.3	3.6	1.7	0.67	1.2
$10^{-2} (\mu\text{eq/ml})$	α_1	7.5	0.6	1.8	42	3.3	7.7	3.3	21	2.7	3.3
	α_2	3.4	4.6	0.5	42	0.4	1.6	4.3	17	2.6	3.9
	α_1/α_2	2.2	0.13	3.6	1.0	8.3	4.8	0.77	1.2	1.0	0.85
$10^{-1} (\mu\text{eq/ml})$	α_1	20	1.4	0.2	64	0.6	13	0.4	42	7.3	7.9
	α_2	7.5	2.1	0.7	24	2.8	2.3	2.9	30	9.9	6.7
	α_1/α_2	2.7	0.67	0.29	2.7	0.21	5.7	0.14	1.4	0.74	1.2

$$\alpha_1 = \frac{D_e}{p + (1-p)\gamma \cdot K} \quad \alpha_2 = \frac{\frac{I}{\sum_i} \frac{D_e^2 \cdot t_i}{H^2 \eta^2 i}}{I}$$

らないことがわかる。

得られた α 値は媒質内における核種の移動性を示しているが、実際の砂層内の分布に対応しているかどうかをみるために、分配係数 K をパラメーターにとり、(9)式に実験条件を代入して計算した結果を **Fig. 4** に示す。ここで吸着率を示す縦軸 $\{(1-p)\gamma Q\}/(1-p)\gamma C_0$ は、つぎのような意味をもつ。いま、砂層内の ΔV なる体積を採取、測定するとき、固相には $\Delta V \times (1-p)\gamma Q$ 、液相には $\Delta V \times pC$ なる放射エネルギーが存在していることになる。この ΔV の乾燥重量を ag とすると、 $a = (1-p)\gamma \cdot \Delta V$ の関係から、 ΔV の単位砂重量当りの放射能は(14)式で表わされる。

$$\{(1-p)\gamma \cdot Q + pC\} \Delta V / a = \{(1-p)\gamma Q + pC\} / (1-p)\gamma \tag{14}$$

(14)式の値としては、原液濃度 C_0 が高いほど大きいため、これを C_0 で除することにより、相対的な吸着率で示したものである。いま、 $Q = KC$ なる関係が成り立つとすると、上述した吸着率は、 $\{K + p/(1-p)\gamma\} C/C_0$ となり、第1項は固相、第2項は液相に存在している放射能濃度の、原液上層濃度に対する比率であることが明らかである。

つぎに、得られた α_2 値から逆算して K 値を(5)式から

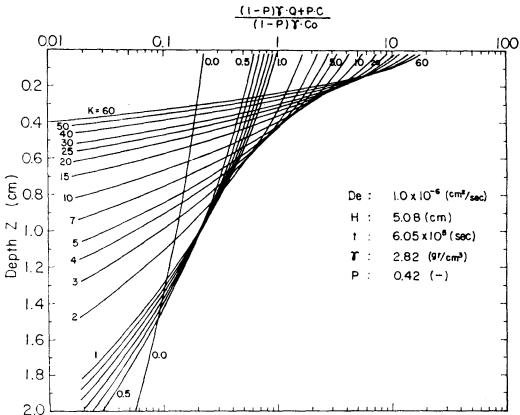


Fig. 4 Calculated distribution of ion in Toyoura sand after a week of diffusion experiment.

求め、これに近い値を **Fig. 4** から選び、その理論曲線と吸着分布を比較する。Mn を例にして、4 種類の前液上層濃度で行なった結果を **Fig. 5** に示す。この場合、逆算した K 値は希薄溶液および 10^{-3} , 10^{-2} , $10^{-1} \mu\text{eq/ml}$ の各濃度の溶液に対して、それぞれ 4.1, 3.3, 3.2, 1.8

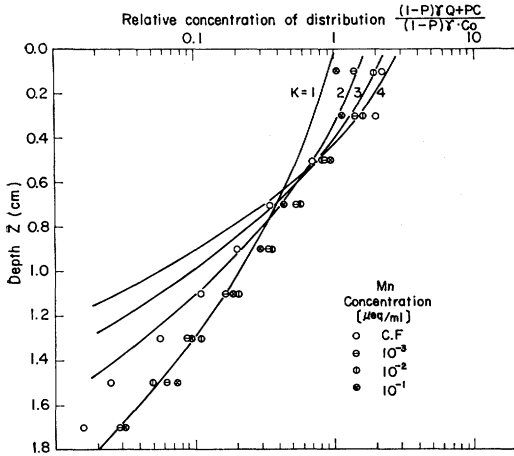


Fig. 5 Obtained and calculated distributions of Mn in Toyoura sand obtained for various carrier concentrations.

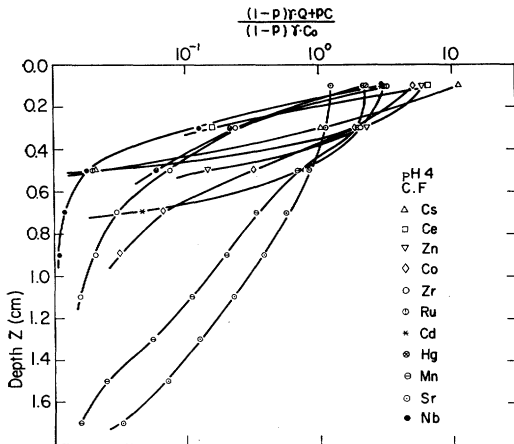


Fig. 6 Concentration distributions of various radionuclides in a sandy layer after a week of diffusion experiment.

cm³/g であった。この結果をみれば、担体濃度がオーダーで変化しても K 値の変化は少なく、したがって、吸着率分布の変化も小さい。このことは、10 種類のイオンが、数十 ppm の濃度においても、イオン間の競合作用による影響を受けないということを意味している。また分布の形状の特徴としては、表層付近以外では、理論値よりも大きい吸着量が測定されている。このような例は、他の 2 価イオンについてもみられたが、これは前述したような間隙水の移動が、若干生じたためと思われる。しかしながら、Mn 以外にも Sr, Co, Zn など 2 価

イオンについては、Fig. 5 に類似した結果が得られ、それらの拡散吸着分布は、理論曲線で予測されと考えられる。そして、Table 2 に記された α の値から、砂層内におけるイオンの移動性は、いずれの初期上層液濃度を変化させた実験でも、Sr と Mn が 10^{-7} cm²/sec で最も動きやすく、Cd, Co, Zn などは 10^{-8} cm²/sec で、これについている。実際 10 核種を混合して同時拡散させた希薄濃度での吸着分布を示した Fig. 6 をみれば、7 日間の拡散期間で、濃度先端は Sr と Mn が 2 cm, Cd, Co, Zn が 0.5~1 cm であり、得られた α 値のオーダーでは一致している。また Ce と Cs は、希薄濃度の場合、Table 2 に示したように 10^{-9} cm²/sec のオーダーで最も小さく、また Fig. 6 にみられる分布の濃度も 0.5 cm より深層には拡散されておらず、移動性の小さな核種であることがわかる。ただし、Ce の場合は pH 値が高くなると、水酸化物となり特異な挙動を示すし、Cs では担体濃度が高くなると砂層内の分布は深層まで達し、Sr や Mn と同様に移動性は大きくなる。すなわち、液相濃度が高くなると、分配係数値が小さくなり、したがって α 値が大きくなるため、移動性も大きくなる。このように、Cs イオンの濃度依存性が大きいのは、吸着機構が 2 価イオンのように、主としてイオン交換だけによるのではなく、物理的な砂粒子内への吸着機構も存在するためである。したがって、Cs イオンについて、ヘンリー型の吸着式はあてはまらないことが確かめられた。また、Zr, Nb などについては、Fig. 4 と Fig. 6 の比較から明らかなように、吸着分布の形状が理論曲線と明らかに異なる。しかしながら、その α 値はオーダーが 10^{-8} cm²/sec で、Co, Zn とほぼ同程度であり、Fig. 6 にみられるように近似的には移動度の難易が値により表わされている。

つぎに、pH 7 ± 0.3 に調整した 4 種類の担体濃度につき、求めた α の値を Table 3 に示す。Ce, Hg, Ru, Zr などの上層液濃度は早く減少し、しかも実験終了後の砂層内吸着分布が明確に現われなかった。このように、どちらの方法からも α 値が求められなかったものについては、表中で空欄にしてある。Ce の場合は、pH 値が大きくなるにつれて、 $\text{Ce}^{2+}(\text{OH})$, $\text{Ce}^{+}(\text{OH})_2$ のような多核錯体が形成され¹³⁾、液相中におけるイオンの移動度が小さくなる。さらに、このような逐次加水分解物は重合し、コロイド状になることが知られている。そして砂層内を移動する場合は、一種のろ過効果により内部への拡散が阻止されたり、液相中における凝集作用により沈降などの現象を伴う。これらの原因が、 α 値の測定を困難にしている。しかしながら、2 価イオンについては、pH

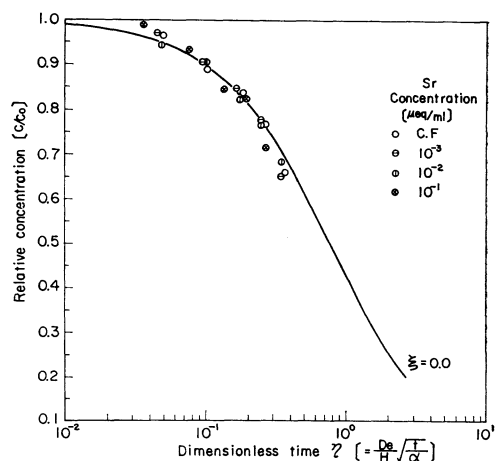
Table 3 Apparent diffusion coefficients of inorganic ions obtained according to two methods in a sandy sediment (pH 7).pH $\approx 7.0 \pm 0.3$ ($\alpha_1, \alpha_2; \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$)

		Cd	Ce	Hg	Sr	Ru	Cs	Zr	Mn	Zn	Co
C.F	α_1	6.6	1.9	1.9	50	4.0	0.6	2.0	23	1.6	4.1
	α_2	2.8	3.8	—	18	3.2	0.9	1.3	13	1.8	3.0
	α_1/α_2	2.4	0.5		2.8	1.3	0.67	1.5	1.8	0.89	1.4
$10^{-3} (\mu\text{eq/ml})$	α_1	5.7	0.7	3.9	49	2.6	1.9	3.3	20	1.1	2.9
	α_2	2.6	5.8	—	21	—	0.8	0.5	8.7	2.0	3.1
	α_1/α_2	2.2	0.12		2.3		2.4	6.6	2.3	0.55	0.94
$10^{-2} (\mu\text{eq/ml})$	α_1	4.5	—	—	20	—	1.9	—	22	1.9	4.3
	α_2	10	0.5	1.6	50	—	7.9	—	32	2.2	6.6
	α_1/α_2	0.45			0.4		0.24		0.69	0.86	0.65
$10^{-1} (\mu\text{eq/ml})$	α_1	16	0.5	2.0	34	—	3.9	—	51	8.7	3.1
	α_2	18	1.2	4.7	60	7.1	18	—	53	5.2	1.4
	α_1/α_2	0.89	0.42	0.43	0.57		0.22		0.96	1.7	2.2

$$\alpha_1 = \frac{D_e}{p + (1-p)\gamma \cdot K} \quad \alpha_2 = \frac{\sum_i \frac{D_e^2 \cdot i i}{H^2 \eta^2 i}}{I}$$

4の場合と同様に, α_1 と α_2 の値が, その測定法の違いにより大きな誤差を伴うことはない。そしてそれらの移動性は, 大きい順に Sr, Mn, Cd, Co, Zn となり, pH 4の場合と変わらない。ただし, Cd, Co, Zn については, **Table 2**の結果に比べると, オーダーは変わらないが, α 値の係数が若干, 小さくなっている。

pH 4の場合については砂層の吸着分布により, 前述した理論の妥当性をみたが, つぎに, 上層液の濃度変化の理論式と実験結果を比較検討する。すなわち, 数回の上層液の濃度変化から求めた α_2 値の平均値から無次元時間 $\eta (\sqrt{t/\alpha_2} \cdot D_e/H)$ を算出し, 各拡散時間 t に対して濃度変化 C/C_0 をプロットする方法であり, この場合, α_2 の平均値の変動が大きくなると, 理論式からのずれが大きくなる。Sr, Co, Ce を例にして図示した結果を **Fig. 7**, **Fig. 8**, **Fig. 9** に示す。pH 7の場合も, 2価イオンに対しては理論式との適合性はよいが, Ru, Hg, Zr については **Fig. 9** に示した Ce の場合と同様に, 上層液濃度変化理論式からのずれが大きく, ヘンリー型の吸着式が適用できないことが明らかになった。

**Fig. 7** The concentration history of Sr in surface water vs. dimensionless time η obtained from mean values of apparent diffusion coefficients.

V あとがき

環境土壌水, とくに湖沼や海底の底質中における汚染物質の挙動を考える場合, そのような底質中での拡散係

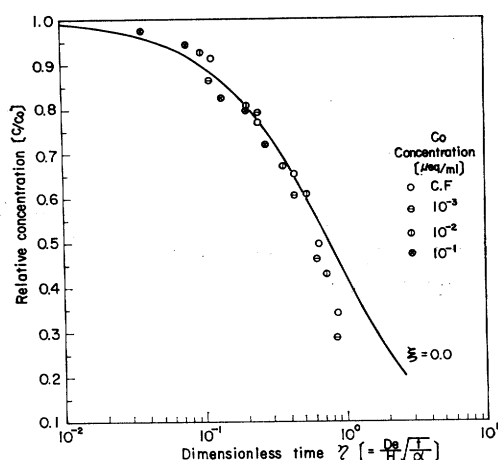


Fig. 8 The concentration history of Co in surface water vs. dimensionless time η obtained from mean values of apparent diffusion coefficients.

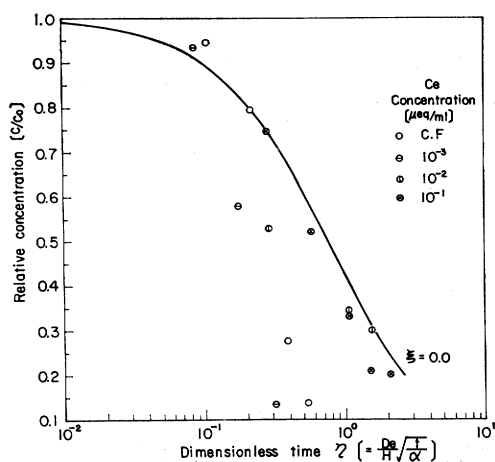


Fig. 9 The concentration history of Ce in surface water vs. dimensionless time η obtained from mean values of apparent diffusion coefficients.

数を知ることが必要となる。本報では、室内実験により比較的短期間に拡散係数を求める手法を示し、アルカリおよびアルカリ土類金属イオン、さらに遷移金属イオンなどを同時拡散させ、個々の核種の吸着式およびそれらの拡散係数を求める手法の妥当性を検討した。その結果、2価イオンについては、その妥当性が裏づけられ、このような方法により他の底質に対する汚染の予測も可

能であると考えられる。しかし吸着性の強い多価イオンに対しては、より確かな拡散係数値を得るためには、拡散装置を一部改良する必要があると、また多核錯体を形成して高分子状になるイオンあるいは吸着機構の異なるイオンについては、別の吸着モデル式により、挙動の予測を再検討する余地があるものと考えられる。

本研究を行なうにあたり、適切な助言とご教示をいただいた京都大学工学部、寺島泰助教授に謝意を表します。

参考文献

- 1) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島 泰; 保健物理, 3, 261 (1968).
- 2) 外島 忍; “電気化学”, p.261 (1965), 朝倉書店, 東京.
- 3) 寺島 泰, 岩井重久, 井上頼輝, 福井正美; 保健物理, 5, 20 (1970).
- 4) 寺島 泰; “放射性廃棄物の固化処理と海洋投棄処分とに関する研究”, 京都大学学位論文, p.148 (1969).
- 5) 井上頼輝, 森澤真輔, 馬原保典; 日本原子力学会誌, 17, 376 (1975).
- 6) H.S. Carslaw and J.C. Jaeger; “Conduction of Heat in Solid,” (1959), Oxford Univ. Press, London.
- 7) F.T. Lindstrom, L. Boersma and H. Gerdinar; *Soil Sci.*, 106, 107 (1968).
- 8) S.K. Choi, L.T. Fan, L.E. Ericson and R.I. Lipper; *Water, Air and Soil Pollution*, 1, 390 (1972).
- 9) R.L. Malcolm and V.C. Kennedy; *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33, 247 (1969).
- 10) A.E. Scheidegger; “The Physics of Flow through Porous Media,” (1960), Univ. Toronto Press, Canada.
- 11) 核分裂生成物の放出に関する小委員会; “核分裂生成物の放出と移行”, p.83 (1967), 原子力安全研究協会.
- 12) M. Fukui and K. Katsurayama; *Health Phys.*, 28, 717 (1975).
- 13) 木曾義之; “ゾーン電気泳動”, p.32 (1972), 南江堂, 東京.